

Studii privind rolul și mecanismul de acțiune al aditivilor reținători de apă din mortarele uscate

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul Ingineria Materialelor
de către

ing. Ciobanu Cristina

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.dr.ing. Ioan LAZĂU
prof.dr.ing. Alina BĂDĂNOIU
prof.dr.ing. Adrian VOLCEANOV
conf.dr.ing. Titus VLASE

Ziua susținerii tezei: 28.09.2012

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului al Universității „Politehnica” Timișoara.

Dezvoltarea accelerată a industriei materialelor de construcții și necesitatea utilizării unor materiale tot mai specializate a căror calitate să fie constantă și reproductibilă, a dus la apariția mortarelor uscate performante. Proprietățile deosebite ale acestor mortare nu pot fi atinse fără utilizarea aditivilor chimici.

O clasă de aditivi foarte importantă și care este prezentă în majoritatea mortarelor uscate, o reprezintă cea a reținătorilor de apă, îngroșătorilor, modificatorilor de vâscozitate, dintre aceștia remarcându-se eterii de celuloză.

Datorită multitudinii aditivilor comerciali din această categorie, au apărut multe întrebări referitoare la alegerea celui mai potrivit pentru o anumită aplicație.

Numeroase studii au fost efectuate pentru a elucida modul în care eterii de celuloză influențează hidratarea cimentului Portland și a compușilor mineralogici individuali ai acestuia, retenția de apă, consistența și transportul de apă ale mortarelor proaspete. Cu toate acestea lipsește un studiu sistematic referitor la efectele eterilor de celuloză și a celorlalți reținători de apă, îngroșători, modificatori de vâscozitate asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor, pentru a ușura alegerea aditivului cel mai potrivit pentru un anumit tip de mortar, ceea ce justifică tema abordată în prezenta teză.

Timișoara, Septembrie 2012

Ciobanu Cristina

Mulțumiri

Doresc să mulțumesc conducătorului de doctorat Prof. Dr. Ing. Ioan Lazău pentru încrederea, sfaturile și îndrumarea științifică deosebită acordată de-a-lungul întregii mele cariere universitare.

De asemenea mulțumesc doamnei Prof. Dr. Ing. Cornelia Păcurariu pentru suportul moral și științific acordat de-a-lungul întregului stagiul de doctorat.

Mulțumesc și domnilor Gheorghe Fernea și Titus Nicoară pentru bunăvoința și sprijinul acordat în realizarea părții experimentale a acestei teze.

Nu în ultimul rând mulțumesc mamei soacre și soțului meu fără ajutorul cărora nu aș fi putut urma acest stagiul doctoral și tuturor celor ce mi-au acordat sprijinul pentru realizarea cercetărilor necesare tezei.

Cristina, Ciobanu

Studii privind rolul și mecanismul de acțiune al aditivilor reținători de apă din mortarele uscate

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 2012, 207 pagini, 87 figuri, 66 tabele.

Cuvinte cheie:

Mortare uscate, ciment Portland, eteri de celuloză, aditivi modificatori de vâscozitate, reținători de apă, analize termice, proprietăți fizico-mecanice.

Rezumat,

Teza elaborată are un accentuat caracter practic și răspunde unei necesități a industriei materialelor de construcții și anume oferă un studiu sistematic privind efectul aditivilor reținători de apă, îngroșători și/sau modificatori de vâscozitate asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate și asupra proceselor de hidratare ale cimentului Portland.

Aditivii utilizați au fost metilhidroxietil celuloza (MHEC), metilhidroxipropil celuloza (MHPC), metil etil hidroxietil celuloza (MEHEC), etil hidroxietil celuloza (EHEC), fibre celulozice naturale, guma diutan, guma welan, eteri poligalactomani, poliacrilamide, aditivi pe bază de amidon, polizaharide modificate, copolimer sintetic cu masă moleculară mare, sepiolit modificat, metacaolin și bentonită activată.

Cuprins

Cuvânt înainte	3
Introducere	11
1. Mortare uscate	13
1.1. Materii prime	13
1.1.1. Lianți minerali	13
1.1.2. Lianți organici	15
1.1.3. Agregate	15
1.1.4. Aditivi	16
1.2. Clasificarea mortarelor	16
1.3. Proprietățile mortarelor	22
1.4. Prepararea mortarelor	24
2. Cimentul Portland	26
2.1. Clasificarea cimenturilor	28
2.2. Compoziția oxidică și mineralogică	31
2.2.1. Alitul	32
2.2.2. Belitul	32
2.2.3. Celitul	33
2.2.4. Faza aluminatică	34
2.2.5. Alți componenți ai clincherului	34
2.3. Hidratarea cimentului Portland	35
2.3.1. Hidratarea silicaților de calciu	39
2.3.2. Hidratarea aluminaților și feritaluminaților de calciu	40
2.3.3. Formarea structurii de întărire a pietrei de ciment	42
2.4. Proprietățile cimentului Portland	44
2.4.1. Rezistența mecanică	44
2.4.2. Căldura de hidratare	47
2.4.3. Constanța de volum	48
2.4.4. Timpul de priză	48
2.4.5. Densitatea și greutatea volumică	50
2.4.6. Rezistența la medii agresive	51
3. Aditivii utilizați la prepararea mortarelor uscate	52
3.1. Clasificarea aditivilor	52
3.2. Aditivi reținători de apă, îngroșători, modificatori de vâscozitate	53
3.2.1. Eterii de celuloză	55
3.2.2. Amidonul	64

3.2.3. Guma welan și guma diutan.....	65
3.2.4. Poliacrilamidele	66
3.2.5. Minerale argiloase	66
3.3. Aditivi modificatori ai proceselor de priză și întărire	68
3.3.1. Aditivi întârzietori de priză	69
3.3.2. Aditivii acceleratori de priză	70
3.3.3. Aditivi acceleratori de priză și de întărire	71
3.3.4. Aditivii acceleratori de întărire.....	71
3.4. Aditivi hidrofobizanți.....	72
3.5. Antrenori de aer	73
3.6. Aditivi plastifianți și superplastifianți.....	75
3.6.1. Plastifianți	75
3.6.2. Superplastifianții	79
3.7. Alți aditivi	82
3.7.1. Aditivi pentru protecția betoanelor contra înghețului	82
3.7.2. Aditivi care îmbunătățesc rezistența betoanelor la acțiuni agresive chimice și biologice	82
3.7.3. Dispersii și emulsii polimerice.....	82
3.7.4. Agenți de spumare	83
3.7.5. Agenți de expandare.....	83
3.7.6. Inhibitori de coroziune	83
4. Materiale utilizate în studiile experimentale, prepararea probelor și metode de investigație	84
4.1. Materiale	84
4.1.1. Cimentul Portland.....	84
4.1.2. Eterii de celuloză	85
4.1.3. Fibre celulozice naturale	90
4.1.4. Gume diutan și welan	90
4.1.5. Minerale argiloase	91
4.1.6. Eteri poligalacotomani.....	92
4.1.7. Poliacrilamide.....	92
4.1.8. Aditivi pe bază de amidon.....	92
4.1.9. Polizaharidă modificată	93
4.1.10. Copolimer sintetic.....	93
4.2. Prepararea probelor	93
4.3. Metode de investigație.....	94
4.3.1. Determinarea consistenței mortarului proaspăt	94
4.3.2. Determinarea densității aparente a mortarului proaspăt	94
4.3.3. Determinarea densității aparente a mortarului întărit	95
4.3.4. Determinarea timpului de priză	95

4.3.5. Determinarea rezistenței la încovoiere și la compresiune a mortarului întărit.....	95
4.3.6. Determinarea coeficientului de absorbție a apei datorată acțiunii capilare a mortarului întărit.....	96
4.3.7. Analize termice	96
4.3.8. Analiza fazală prin difracție RX, spectroscopie IR și porozimetrie cu mercur	97
5. Efectul metilhidroxietil celulozei (MHEC) asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate	98
5.1. MHEC de la Dow Chemical Company.....	98
5.1.1. Consistența mortarului proaspăt.....	99
5.1.2. Lucrabilitatea	100
5.1.3. Începutul de priză	101
5.1.4. Densitatea aparentă în stare întărită	102
5.1.5. Rezistențele mecanice.....	102
5.1.6. Analize termice	104
5.1.7. Difracție RX	111
5.2. MHEC de la DOWWOLF Cellulosics	114
5.2.1. Consistența	114
5.2.2. Densitatea aparentă în stare proaspătă și întărită	115
5.2.3. Timpii de priză	116
5.2.4. Rezistențele mecanice la 7 zile	117
5.2.5. Rezistențele mecanice la 28 zile	117
5.2.6. Rezistențele mecanice după ciclurile îngheț-dezghet	118
5.2.7. Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate	119
5.2.8. Analize termice	119
5.2.9. Analiza porozimetrică.....	125
5.3. MHEC de la SE Tylose GmbH&Co.KG.....	129
5.3.1. Consistența	129
5.3.2. Densitatea aparentă în stare proaspătă și întărită	130
5.3.3. Timpii de priză	131
5.3.4. Rezistențele mecanice la 7 și 28 de zile	131
5.3.5. Rezistențele mecanice după ciclurile îngheț-dezghet	132
5.3.6. Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate	132
Concluzii	133
6. Efectul metil etil hidroxietil celulozei (MEHEC) și etil hidroxietil celulozei (EHEC) asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate.....	135
6.1. Influența masei moleculare a eterilor de celuloză asupra proprietăților mortarelor	136
6.2. Influența MS, DS și a compoziției chimice asupra proprietăților mortarelor	138
6.3. Influența gradului de modificare al CE asupra proprietăților mortarelor	140

Concluzii	142
7. Efectul metilhidroxipropil celulozei (MHPC) asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate	143
7.1. Consistența mortarului proaspăt	144
7.2. Densitatea aparentă în stare proaspătă și în stare întărită	145
7.3. Timpul de priză	145
7.4. Rezistențele mecanice la 7 și 28 de zile	146
7.5. Rezistențele mecanice după ciclurile îngheț-dezghet	147
7.6. Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate	147
7.7. Analize termice	148
7.8. Difracție RX	153
Concluzii	156
8. Influența altor modificatori de vâscozitate asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate	157
8.1. Fibre celulozice naturale	157
8.1.1. Proprietăți fizico-mecanice	157
8.1.2. Analize termice	158
8.2. Gume diutan și welan	162
8.2.1. Proprietăți fizico-mecanice	163
8.2.2. Analize termice	164
8.3. Eteri poligalactomani	167
8.3.1. Proprietățile fizico-mecanice	167
8.3.2. Analize termice	168
8.4. Poliacrilamide	171
8.4.1. Proprietăți fizico-mecanice	171
8.4.2. Analize termice	173
8.5. Aditivi pe bază de amidon	176
8.5.1. Proprietăți fizico-mecanice	176
8.5.2. Analize termice	177
8.6. Alți aditivi modificatori de vâscozitate organici	180
8.6.1. Proprietățile fizico-mecanice	180
8.6.2. Analize termice	181
8.7. Minerale argiloase	183
8.7.1. Proprietățile fizico-mecanice	183
8.7.2. Difracție RX	185
8.7.3. Analize termice	188
8.7.4. Spectroscopie IR	189

8.8. Efectul unui eter de celuloză modificat cu unii aditivi modificatori de vâscozitate asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate	191
Concluzii	193
9. Concluzii generale.....	195
Bibliografie	199

Listă abrevieri

CE – eterii de celuloză
AHG – unitate de anhidroglucoză
MHEC – metilhidroxietil celuloza
MEHEC – metil etil hidroxietil celuloza
EHEC – etil hidroxietil celuloza
MHPC – metilhidroxipropil celuloza
HEC – hidroxietil celuloza
VMA – modificatorii de vâscozitate
MS – gradul molar de substituție
DS – gradul mediu de substituție
DP – gradul de polimerizare
C₃S – silicatul tricalcic ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)
C₂S – silicatul bicalcic ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)
C₃A – aluminatul tricalcic ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)
C₄AF – feritaluminatul tetracalcic ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)
C-S-H – hidrosilicații de calciu
CH – hidroxidul de calciu (portlanditul)
MK - metacaolin

Introducere

Mortarele uscate sunt materiale de construcții alcătuite din lianții minerali (ciment, var, ipsos), agregate și diverși aditivi chimici. Aceste amestecuri pulverulente sunt produse în fabrici specializate și sunt ambalate în saci sau în silozuri mobile pentru mortare uscate, urmând a fi amestecate cu apa la locul de punere în operă.

Avantajele mortarelor uscate sunt numeroase. Prin producerea automatizată se elimină erorile umane care ar apărea la dozarea manuală pe șantier, crește foarte mult productivitatea iar mortarele au o calitate constantă. Datorită posibilităților tehnologice de dozare a unor cantități determinate de aditivi chimici, au apărut mortare de calitate superioară care răspund cerințelor industriei moderne de construcții și tind să substituie tot mai mult celelalte materiale de construcții [1].

Utilizarea aditivilor chimici în mortarele uscate este de dată relativ recentă. Problemele care nu sunt pe deplin elucidate și care constituie obiectul a numeroase studii actuale țin de interacțiunile aditivilor cu lianții minerali. De asemenea sunt cercetate și efectele secundare ale aditivilor și modul în care aceștia se pot influența reciproc în mortare.

Se poate aprecia că în prezent majoritatea mortarelor uscate conțin aditivi reținători de apă. Rolul lor principal este de a reține apa în mortar, evitându-se astfel pierderea prea rapidă a acesteia, datorată absorbției suportului și evaporării, ceea ce ar putea duce la alterarea tuturor proprietăților mortarului.

Datorită dezvoltării deosebite a materialelor de construcții, pe piață există o mare varietate de aditivi reținători de apă, ceea ce a determinat apariția a numeroase întrebări privind alegerea celui potrivit pentru o anumită aplicație.

Aditivii reținători de apă cei mai des întâlniți în mortarele uscate sunt eterii de celuloză. Majoritatea eterilor de celuloză comerciali sunt amestecuri fizice cu alți aditivi (de aceea se numesc eteri de celuloză modificați) care se introduc în scopul de a îmbunătăți unele proprietăți precum rezistența la alunecare, să reducă aderența la uneltele de lucru, să crească retenția de apă, să controleze conținutul de aer, timpul de priză, să crească solubilitatea în apă rece, sau chiar să le confere noi proprietăți, cum ar fi hidrofobicitate [2]. Dintre aditivii utilizați în amestec cu eterii de celuloză se amintesc: poliacrilamidele, eterii de amidon, alcoolul polivinilic, derivați ai guarului, montmorilonit, bentonită, sepiolit, atapulgite, wolastonit, lignosulfonați, laurilsulfat de sodiu, oxid de polietilenă, glicoli, antispumant, guma xantan [2].

În literatura de specialitate sunt prezente puține lucrări care descriu sistematic efectul aditivilor reținători de apă asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate.

Scopul prezentului studiu este evidențierea și aprofundarea rolului și a efectelor aditivilor reținători de apă comerciali în mortarele uscate, o atenție deosebită acordându-se eterilor de celuloză. Această tematică prezintă interes datorită gamei variate de aditivi reținători de apă comerciali a căror compoziție și efecte secundare nu sunt precizate de producători și datorită lipsei datelor

sistematice privind efectul acestor aditivi asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor care îi conțin. Studiul are un accentuat caracter practic și este îndreptat spre industrie.

Determinarea influenței acestor aditivi asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate s-a urmărit pe mortare alcătuite din 30% ciment Portland CEM I 42,5 R, 10% filer de calcar și 60% nisip cuarțos. Alături de aceste componente au fost adăugate diverse proporții din aditivii studiați. Rețeta de bază de la care s-a plecat este asemănătoare cu cea a mortarului CEReM (Consortium for study and Research on Mortars) [3] recomandată pentru realizarea cercetărilor de laborator referitoare la efectul eterilor de celuloză asupra proprietăților mortarelor, și care este des întâlnită în literatura de specialitate. De asemenea majoritatea mortarelor uscate comerciale pe bază de ciment au în compoziție ciment Portland, nisip cuarțos și filer de calcar, ceea ce justifică încă o dată alegerea făcută.

Probele au fost realizate în laboratorul unui producător local de mortare uscate, utilizând materiale produse la scară industrială și efectuând încercările uzuale într-un asemenea laborator.

1. Mortare uscate

Mortarele sunt amestecuri bine omogenizate de liant, apă și nisip, care se întăresc în aer sau în apă în funcție de natura liantului utilizat. Mortarele pe bază de lianți minerali precum var, ciment sau ipsos, au fost utilizate din cele mai vechi timpuri pentru realizarea zidărilor din piatră sau cărămidă și pentru finisarea acestora. Până în anii 1950 mortarele minerale pe bază de ciment au fost produse exclusiv la locul de punere în operă, pe șantier. Această operațiune presupunea transportul individual al materiilor prime la locul unde se realiza lucrarea și amestecarea lor în proporțiile potrivite. În anii 1950-1960 în Europa de Vest și în USA, se construia din ce în ce mai mult și prin urmare a apărut necesitatea găsirii unei soluții pentru reducerea timpului de realizare a unei construcții, pentru reducerea costurilor și obținerea mortarelor cu o calitate superioară și constantă. De asemenea se simțea nevoia de noi materiale de construcție care să răspundă unor cerințe din ce în ce mai diversificate. În acest context au apărut mortarele uscate. Ele presupun amestecarea materiilor prime în fabrici specializate obținându-se astfel mortarele sub formă de pulbere care se amestecă direct cu apa la locul de punere în operă [1].

Avantajele mortarelor uscate sunt numeroase. Datorită faptului că se produc în fabrici specializate prin amestecarea materiilor prime în proporții bine stabilite, calitatea lor este constantă și reproductibilă. De asemenea se pot obține mortare cu proprietăți speciale datorită posibilității tehnologice de a doza cantitățile necesare de aditivi, care în general sunt foarte mici (0,1-4%).

1.1. Materii prime

Mortarele se folosesc cu scopul de a lega elementele de construcții între ele (mortare de zidărie), pentru lucrări de finisare (mortare de tençuală), pentru decorarea pereților clădirilor (mortare colorate), pentru izolare fonică, pentru izolare termică, impermeabilizare (mortare impermeabile), rezistente la acizi (mortare antiacide) etc.[4].

Materiile prime care se folosesc la obținerea mortarelor uscate sunt:

- lianți minerali: ciment Portland, ciment aluminos, var, ipsos, etc.;
- lianți organici: pulberi polimerice redispersabile;
- agregate: nisip cuarțos, calcare, perlit, polistiren expandat, etc.;
- aditivi chimici: eteri de celuloză, plastifianți, superplastifianți, întârziatori de priză, acceleratori de priză, antrenori de aer, antispumanți etc.

1.1.1. Lianți minerali

Lianții minerali sunt materiale pulverulente care în contact cu apa formează paste care se întăresc în aer (var, ipsos) sau în prezența apei (ciment). Aceste paste au rolul de a lega agregatele și de a adera la suportul pe care este aplicat mortarul.

Cimentul Portland este un liant hidraulic care se obține prin măcinarea fină a clincherului Portland cu un adaos mic de gips introdus cu scopul de a regla timpul de priză al cimentului. Clincherul Portland se obține prin arderea până la topirea parțială a unui amestec de calcar, argilă și eventual alte adaosuri de corecție (nisip cuarțos, cenușă de pirită, bauxită).

Compușii mineralogici principali ai cimentului sunt: silicatul tricalcic (C_3S), silicatul bicalcic (C_2S), aluminatul tricalcic (C_3A) și aluminoferitul tetracalcic (C_4AF). În contact cu apa aceștia formează hidrosilicații respectiv hidroaluminatii de calciu care sunt responsabili de întărirea cimentului.

În funcție de destinația finală a mortarelor uscate se folosesc diverse tipuri de ciment Portland. Astfel pentru mortare de zidărie și tencuieli, un ciment de calitate de tip CEM I 32,5 R [1] este suficient, pe când pentru mortarele cu proprietăți speciale (adezivi pentru plăci ceramice de calitate superioară) trebuie să se folosească cimenturi de calitate superioară cum ar fi CEM I 42,5 R sau CEM I 52,5 R.

Cimenturile folosite la prepararea mortarelor se caracterizează prin finețe de măcinare, timp de priză, rezistențe mecanice, constanța de volum [5].

Cimentul Portland este descris pe larg în capitolul 2.

Cimentul aluminos este un liant hidraulic care se obține prin arderea până la vitrifiere a unui amestec de calcar și bauxită. El este format în general din aluminatii de calciu și se introduce în mortarele uscate cu scopul de a accelera timpul de priză sau pentru a asigura mortarelor stabilitate în medii agresive și la temperaturi ridicate [1].

Lianții pe bază de sulfat de calciu – în general se introduc în mortare sub formă de sulfat de calciu hemihidrat (ipsos) sau anhidrit care în urma reacției cu apa formează gipsul – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Sulfatul de calciu hemihidrat se găsește în două forme cristaline: forma α care prezintă cristale mai mari și are rezistențe mecanice și aderențe mai mari; și forma β care este mai slab cristalină, are o porozitate mai mare și rezistențe mecanice și aderențe mai mici și necesită până la de trei ori mai multă apă decât forma α [1].

Pentru realizarea mortarelor uscate (în special pentru șape și tencuieli) se folosesc anhidritul III și anhidritul II.

Varul hidratat se întărește în urma reacției cu dioxidul de carbon din aer cu formare de carbonat de calciu. În mortarele moderne varul este înlocuit în general cu lianții hidraulici, dar se mai folosește mai ales pentru proprietățile lui plastice. Lucrabilitatea mortarelor pe bază de ciment este mult îmbunătățită dacă se adaugă o porțiune mică de var [1].

Varul industrial pentru construcții se prezintă sub forma de bulgări, pulbere, pastă, constituite în principal din CaO și MgO sau hidroxizii de Ca , respectiv Mg [5].

Proprietățile plastifiante ale pastei de var sunt determinate de forma și dimensiunea particulelor de $Ca(OH)_2$. Forma acestor particule poate varia de la plăcuțe la acicular, iar dimensiunile de la submicronice la 20-30 μm , particulele mici sub formă de plăcuțe conferind mortarelor proprietăți superioare [5].

Varul își modifică proprietățile în cazul unei depozitări mai îndelungate înainte de utilizare sau dacă se păstrează în condiții necorespunzătoare (medii cu umiditate mare) [5].

1.1.2. Lianți organici

Mortarele pe bază de ciment sunt rigide, inflexibile și nu aderă la suporturi neporoase, neabsorbante cum ar fi plăcile de polistiren, panourile de lemn tip OSB, plăcile ceramice vitrificate complet etc., care sunt utilizate tot mai des în construcțiile moderne. O soluție pentru această problemă este utilizarea lianților organici sub formă de pulberi polimerice redispersabile. Acestea conferă mortarului flexibilitate și deformabilitate, îmbunătățesc aderența la toate tipurile de suporturi, cresc rezistența la încovoiere și rezistența la abraziune, îmbunătățesc coeziunea, impermeabilitatea, durabilitatea și lucrabilitatea [1].

Pulberile polimerice redispersabile se obțin prin pulverizarea și uscarea unor dispersii apoase bazate în special pe copolimeri vinilacetat-etilenă. Ele se numesc redispersabile datorită faptului că după amestecarea lor sub formă de pulberi cu apa are loc o redispersie cu formarea dispersiei inițiale de la care s-a pornit. Filmul polimeric care are rol de liant se formează prin unirea particulelor individuale de polimer după evaporarea apei [1].

1.1.3. Agregate

Agregatele folosite la prepararea mortarelor pot fi naturale (nisip de râu, de carieră, de mare, calcar), artificiale (perlit, polistiren), speciale (piatra de mozaic, sticla măcinată, mică etc.) [5].

Nisipul este agregatul care are dimensiunea granulelor de maxim 7 mm.

Clasificarea nisipurilor utilizate la realizarea mortarelor se poate face după mai multe criterii [4]:

a) După proveniență:

- naturale: de carieră, de râu, din lacuri, dune, de mare;
- artificiale – obținute prin concasare;

b) După forma și natura suprafeței: granule rotunde, granule colțuroase;

c) După granulozitate: nisipuri monogranulare și nisipuri poligranulare.

Dacă nisipul utilizat la confecționarea mortarelor nu are o curba granulometrică potrivită atunci proprietățile lor sunt mult influențate. Astfel dacă lipsește sau este foarte puțină parte fină, golurile dintre granulele mari nu sunt umplute iar mortarul este puțin lucrabil și are rezistențe mici. Din contră, dacă nisipul are prea multă fracție fină atunci este necesară o cantitate mai mare de liant pentru a acoperi întreaga suprafață a agregatului [4].

În general la prepararea mortarelor se folosesc nisipurile de râu sau cele de carieră, iar proporția în care se introduc trebuie să fie de minim 50% [5].

Agregatele trebuie să îndeplinească anumite condiții în ceea ce privește conținutul de părți levigabile (trebuie să fie mai mic de 3%), de granulație, să fie curat, fără substanțe organice, mică, să provină din roci stabile, nealterabile de apă sau îngheț [5].

Pentru a ajusta curba granulometrică se folosesc diverse fracțiuni de agregate.

Dacă se dorește obținerea unui mortar termoizolator atunci sunt folosite agregate ușoare precum perlit, polistiren, vermiculit, argilă expandată etc. [1].

Un alt agregat des folosit în mortarele uscate este calcarul. Acesta se introduce sub formă de pulberi fin măcinate (cu dimensiunea granulelor de până la 63 μm) sau ca nisip calcaros.

1.1.4. Aditivi

Fără aditivi nu ar exista mortarele moderne și multe proprietăți tehnice nu ar putea fi atinse. Proporția în care se introduc variază între 0,1-10% raportat la liantul mineral [1].

Aditivii pot fi organici, anorganici sau chiar polimerici [1]. Ei îmbunătățesc amestecarea mortarului cu apa, lucrabilitatea și comportamentul reologic al acestuia, dar și proprietățile mortarului întărit [1].

Principalele grupe de aditivi sunt: reținători de apă, reducători de apă, plastifianți, superplastifianți, acceleratori de priză, întârziatori de priză, antrenori de aer, anti-îngheț, impermeabilizatori.

Efectul aditivilor asupra mortarelor este unul complex, pe lângă efectul principal existând și efecte secundare mai mult sau mai puțin pronunțate.

Aditivii utilizați în mortarele uscate vor fi prezentați în capitolul 3.

1.2. Clasificarea mortarelor

Pentru a scoate în evidență varietatea mortarelor, în cele ce urmează este prezentată o clasificare întâlnită într-un standard mai vechi și care acum nu mai este în uz [4,6]:

- a) După domeniul de utilizare: mortare de zidărie, mortare de tencuială, alte utilizări;
- b) După natura lianților:
 - mortare pe bază de var: de var, de var-ciment, de var-ipsos, var-ciment-cenușă de termocentrală;
 - mortare pe bază de ciment: de ciment, de ciment-var, de ciment-argilă, ciment-cenușă de termocentrală, ciment-var-cenușă de termocentrală;
 - mortare pe bază de ipsos: de ipsos, de ipsos-var;
 - mortare pe bază de pământuri argiloase;
- c) După rezistența la compresiune: M4, M10, M25, M100 (daN/cm²);
- d) După densitatea aparentă:
 - mortare grele: $\rho_a > 1800 \text{ kg/m}^3$;
 - mortare semigrele: $\rho_a = 1500 - 1800 \text{ kg/m}^3$;
 - mortare ușoare: $\rho_a = 1000 - 1500 \text{ kg/m}^3$;
 - mortare foarte ușoare: $\rho_a < 1000 \text{ kg/m}^3$;
- e) După consistență: mortare fluide, plastice, vârhoase.

Standardul SR EN 998-1 [7] clasifică mortarele pentru tencuire și gletuire astfel:

Tabel 1.1. Clasificarea mortarelor pentru tencuire și gletuire [7]

Caracteristica	Categorii	Valori
Rezistența la compresiune la 28 de zile	CS I	0,4-2,5 N/mm ²
	CS II	1,5-5,0 N/mm ²
	CS III	3,5-7,5 N/mm ²
	CS IV	≥ 6 N/mm ²
Absorbție de apă prin capilaritate	W 0	Nespecificat
	W 1	≤ 0,40 kg/m ² ·min ^{0,5}
	W 2	≤ 0,20 kg/m ² ·min ^{0,5}
Conductivitate termică	T 1	≤ 0,1 W/m·K
	T 2	≤ 0,2 W/m·K

Mortarele de tencuială se aleg de către proiectantul lucrării în funcție de umiditatea mediului exterior sau interior, de suportul pe care se aplică și de categoria mortarelor.

Tencuielile sunt alcătuite de obicei din mai multe straturi astfel:

- a) șprîțul, necesar pentru îmbunătățirea aderenței dintre stratul suport și straturile următoare ale tencuielii. Acesta este un mortar fluid care se aplică într-un strat de 2-3 mm grosime.
- b) grundul, stratul intermediar cu grosimi de 8-15 mm, executat din mortar vâscos plastic cu nisip 0-3,15 mm.
- c) tinciul sau stratul vizibil, de maxim 5 mm grosime, executat dintr-un mortar vârtos cu nisip fin 0-1 mm [5].
- d) șmirul- primul strat la tencuielile pe rabiț (rabiț = plasă din împletitură de sârmă subțire sau mase plastice) alcătuit din mortar de ipsos care la mărirea de volum din timpul prizei se ancorează bine în ochiurile plasei de rabiț [4].

Mortarele pentru tencuieli exterioare, supuse la acțiunea intemperiilor (umiditate, vânt, etc) trebuie să aibă o rezistență bună și prin urmare se execută folosind ca liant cimentul și varul [4].

Mortarele pentru tencuieli interioare trebuie să aibă o aderență bună la suport, tendință de fisurare redusă, lucrabilitate bună. Se folosesc mortare pe bază de var, var-ciment sau var-ipsos [4].

În funcție de elementul de construcție care se tencuiește și de condițiile de funcționare, există mai multe tipuri de tencuieli [4]:

- a) tencuiala brută este folosită ca tencuială pe poduri sau construcții agrozootehnice; se execută într-un singur strat de circa 2 cm grosime, cu mortar cu nisip 0,8 mm;
- b) tencuiala sclivisită și gletuită se aplică pe elemente de zidărie și se execută cu 2 straturi: grundul și tinciul; asigură o bună compactitate și impermeabilitate. La tencuielile sclivisite stratul vizibil este netezit cu "drișca" de oțel.

Stratul vizibil de la tencuielile gletuite se execută cu un strat subțire de ipsos sau de var și se netezesc cu "drișca" de glet. Gletul se aplică pe acele tencuieli ce urmează să fie tratate mai deosebit sau care urmează a fi vopsite în ulei.

- c) tencuiala pe beton se aplică în trei straturi: șprîț, grund, tinci.
- d) tencuiala pe rabiț se aplică atunci când se dorește obținerea unor suprafețe plane, cum sunt tavanele la planșeele cu nervuri din beton armat sau în cazurile când se tencuiesc suprafețe din materiale diferite (exemplu: stâlpi de lemn și zidărie de cărămidă); se execută în trei straturi: șmirul, grundul, tinciul.

Se folosește și la tehnologia tavanelor suspendate din plăci de ipsos armat sau ghips-carton sau placarea cu aceste materiale a pereților (uneori pereții sunt doar din aceste plăci și atunci se numesc pereți de compartimentare).

- e) tencuiala impermeabilă se folosește la protecția suprafeței elementelor de construcții care vin în contact permanent sau îndelungat cu umiditatea mediului ambiant, cum ar fi: zidurile subsolurilor, socluri, pereții canalelor sau tuburilor de scurgere, interiorul rezervoarelor sau bazinelor de apă, etc. Se folosesc ca lianți: cimentul Portland, cimentul cu zgură, cu cenușă, tras.

- f) tencuielile decorative se execută cu var gras stins în praf, cimenturi albe sau colorate și cu agregate din roci colorate (deșeuri de marmură, cenușă etc). Cele mai obișnuite tencuieli decorative sunt [4]:

- cu praf de piatră obținute prin aplicarea peste grund a unui strat drișuit sau stropit din mortar de var gras cu praf de piatră și adaos de pigmenți colorați;

- din piatră artificială executate pe un grund din mortar de ciment. Stratul vizibil este format din mortar de ciment cu piatră mărunță (griș de piatră) și

eventual pigmenti. Se aplică peste grundul stropit cu apă înainte de întărirea completă a acestuia.

- tencuielile cu terasit se execută pe un grund din mortar de var cu adaos de ciment, pe suprafața căruia se fac striuri crestate cu mistria în două direcții sau prin periere. Amestecul pentru stratul vizibil se aduce pe șantier gata preparat, în stare uscată, în sac.

- alte amestecuri în stare uscată, în saci, inclusiv cu granule din polimeri și adaosuri.

În tencuieli pot să apară defecte datorită folosirii necorespunzătoare a materialelor componente sau datorită punerii greșite în operă [4]. Acestea se pot împărți astfel:

a) Defecte datorate folosirii necorespunzătoare a materialelor de construcție:

- împușcăturile sunt produse de granule de var nestinse și se manifestă prin apariția de crăpături și desprinderea bucăților de tencuială în jurul granulelor de var care se sting în apă și își măresc volumul.

- petele și eflorescențele se produc dacă nisipul conține multă argilă, pirită sau săruri solubile.

b) Defecte datorate unei puneri greșite în operă. Tencuirea zidărilor înainte ca mortarul din rosturi să se fi uscat - în dreptul rosturilor apar pete, deoarece umiditatea migrează prin tencuială. Prin urmare elementele de construcție nu se tencuiesc decât după ce mortarul din rosturi s-a uscat.

Tencuielile pe bază de ciment fisurează datorită contracțiilor, prin urmare este indicat a se menține umede în primele șapte zile de la confecționare.

Tencuielile trebuie ferite de scurgerile de ape din precipitații și de cele care pătrund prin capilarele din terenul de fundație. Aceste ape pătează tencuielile dându-le un aspect inestetic [4].

Mortarele de zidărie se aleg în funcție de solicitările la care sunt supuse părțile de construcție respective, de materialul și de grosimea zidăriei, umiditatea mediului exterior sau interior, vârsta la care urmează a fi supus la diferite solicitări, condițiile specifice regiunii și construcției (seismicitate, mod de exploatare), precum și de prescripțiile tehnice specifice diferitelor materiale etc.

Pentru mortarele obișnuite în zidăria de cărămidă se folosește ca liant varul gras și nisip 0-7 mm, în care fracțiunea mai mare de 3 mm nu trebuie să depășească 20 % din greutatea nisipului [5].

Datorită adeziunii slabe a mortarului de var gras la cărămizi, pot apărea fisuri de-a lungul acestora, ceea ce determină infiltrarea apei în zid și scăderea stabilității zidului la solicitări orizontale (explozii, cutremure).

Cea mai bună adeziune se obține cu mortarele cu un dozaj 1:3 și 1:4 (nisip uscat), mortarele mai grase se dezlipesc de cărămidă din cauza contracției lor mari la uscare [5].

Pentru mortare speciale precum cele folosite la realizarea unor construcții destinate reținerii lichidelor (bazine, rezervoare, canale etc.) este necesară utilizarea unor mortare care au permeabilitate redusă. Aceste mortare trebuie să satisfacă următoarele condiții [5]:

- a) mortarul se prepară cu ciment tip II/A-S 32,5 sau II/B-S 32,5 (SR EN 1500-96);
- b) nisipul trebuie să fie curat, fără părți levigabile sau alte corpuri străine. Se vor folosi numai nisipuri silicioase cu maxim 10% părți fine;
- c) conținutul de var nu trebuie să depășească 5-10 % din cantitatea de ciment;
- d) apa folosită trebuie să fie curată fără impurități;
- e) suprafața de tencuit trebuie să fie curată, înăsprită dacă este netedă;

- f) șprîțul se realizează din mortar de ciment – nisip (1:1 și consistența 13-15 cm), granulozitatea nisipului fiind cuprinsă între 0-1 mm;
- g) grundul se aplică în 3-4 straturi succesive, de grosime 0,5-0,7 cm; straturile vor fi netezite alternativ (vertical-orizontal) și aplicate numai după ce stratul exterior s-a uscat (adică „a tras”);
- h) stratul vizibil format din pastă de ciment – nisip (dozaj 1:1 și consistența 11-13) se aplică numai după ce grundul „a tras”, folosind drișca de oțel cu ajutorul căreia se face și netezirea;
- i) sclivisirea tencuiei se va face numai dacă este indicată în proiect;
- j) pe timpul întăririi tencuiala trebuie protejată de acțiunea soarelui și a vântului și va fi menținută umedă cel puțin 7 zile (prin stropire cu apă) [5].

Multe din mortarele prezentate anterior, inițial au fost preparate la locul de punere în operă. În prezent o bună parte din ele sunt înlocuite cu mortare produse în fabrici specializate și numite mortare uscate.

Cele mai importante clase de mortare uscate sunt următoarele:

- mortare pentru tencuire și gletuire (SR EN 998-1 [7]);
- mortare pentru zidărie (SR EN 998-2 [8]);
- adezivi pentru plăci ceramice (SR EN 12004 [9]);
- mortare de rosturi pentru plăci și dale ceramice (SR EN 13888 [10]);
- mortare pentru realizarea sistemului pentru izolația termică a clădirilor - ETICS (External Thermal Insulation Composite Systems) (ETAG 004 [11]);
- materiale pentru șape și pardoseli (SR EN 13813 [12]);
- lianți adezivi pe bază de ipsos pentru plăci de ipsos (SR EN 12860 [13]);
- materiale de rosturi pentru îmbinarea panourilor de ipsos (SR EN 13963 [14]);
- tencuiei pe bază de ipsos (SR EN 13279-1 [15]).

Mortarele pentru tencuire și gletuire

Mortarele pentru tencuire/gletuire sunt amestecuri formate din unul sau mai mulți lianți minerali, agregate, apă și uneori adaosuri și/sau aditivi, folosit la tencuierile exterioare sau gletuirile interioare [7].

Ele se clasifică [7]:

a) conform concepției alese în :

- mortare performante – mortare a căror compoziție și metodă de obținere este aleasă de producător în vederea obținerii caracteristicilor specificate (concept de performanță);

- mortare de rețetă – mortare produse conform unor proporții predeterminate și ale căror caracteristici rezultate depind de proporțiile constituenților declarați (concept de rețetă);

b) conform modului de obținere în:

- mortare industriale – mortare dozate și amestecate în fabrică care pot fi livrate sub formă de „mortare uscate” fiind gata pregătite pentru amestecare cu apă sau sub formă de „mortare proaspete” care sunt gata pregătite pentru utilizare;

- mortare industriale semifabricate se împart în: mortare predozate pentru tencuire/gletuire (mortare a căror compoziție sunt dozați în fabrică și apoi livrați pe șantier unde sunt amestecați conform recomandărilor producătorului) și mortare preamestecate var-nisip pentru tencuire/gletuire (mortare ale căror constituenți sunt dozați și amestecați în fabrică și apoi livrați pe șantier unde se mai adaugă alți constituenți precizați de producător);

- mortare preparate pe șantier – mortare compuse din constituenți individuali dozați și amestecați pe șantier;

c) conform caracteristicilor și/sau domeniului de utilizare ca:

- mortar de uz general pentru tencuire/gletuire – mortar care nu are caracteristici specifice;
- mortar ușor pentru tencuire/gletuire – mortar cu densitate în stare întărită mai mică de 1300 kg/m^3 ;
- mortar colorat pentru tencuire;
- mortar monostrat pentru tencuire pentru utilizare exterioară – mortar aplicat într-un singur strat care îndeplinește aceleași funcții ca un sistem de tencuire multistrat exterior și care este în mod obișnuit colorat special. Mortarele monostrat pentru tencuire pot fi fabricate cu agregate obișnuite și/sau ușoare;
- mortar pentru renovare – mortar utilizat pentru realizarea de tencuieli pe pereți de zidărie umezi care conțin săruri solubile în apă. Aceste mortare prezintă o porozitate și o permeabilitate la vapori de apă ridicate și o absorbție de apă prin capilaritate redusă;
- mortar termoizolator pentru tencuire/gletuire.

Mortarele prezentate își ating caracteristicile finale doar după aplicare pe suport și întărire. Proprietățile mortarelor de tencuire/gletuire depind de materialele folosite, de grosimea straturilor și de tipul de aplicare. Aceste mortare influențează aspectul estetic al construcției [7].

Mortare pentru zidărie

În funcție de caracteristici și/sau utilizări se disting următoarele tipuri de mortare pentru zidărie [8]:

- a) mortar pentru utilizare generală care este un mortar fără caracteristici speciale;
- b) mortar performant pentru zidărie, care are dimensiunea maximă a agregatelor mai mică sau egală cu o valoare indicată (2 mm);
- c) mortar ușor - este un mortar performant pentru zidărie cu densitatea în stare uscată mai mică sau egală cu o valoare indicată.

Conform concepției se disting următoarele tipuri de mortare pentru zidărie [8]:

- a) mortar performant - mortar a cărui compoziție și metodă de obținere este aleasă de producător în vederea obținerii caracteristicilor specificate (concept de performanță);
- b) mortar de rețetă – mortar produs conform proporțiilor predeterminate, a cărui caracteristici rezultate sunt în funcție de proporțiile stabilite ale constituenților (concept de rețetă).

După modul de obținere sunt [8]:

- a) mortar industrial – mortar dozat și amestecat în uzină. Acesta poate fi „mortar uscat” gata pregătit pentru amestecare cu apa sau „mortar proaspăt” gata pregătit pentru utilizare;
- b) mortar semifabricat industrial;
- c) mortar predozat – mortar ai cărui constituenți sunt dozați în întregime în uzină și livrați pe șantier unde sunt amestecați conform rețetei indicate de producător și condițiilor de aplicare;
- d) mortar preamestecat de var-nisip – mortar ai cărui constituenți sunt dozați și amestecați în uzină și livrați pe șantier unde sunt adăugați alți constituenți definiți și furnizați de producător (de exemplu ciment);
- e) mortar preparat pe șantier – mortar compus din constituenți individuali dozați și amestecați pe șantier [8].

Adezivi pentru plăci ceramice

Pentru placarea pereților la interiorul și exteriorul clădirilor cu plăci ceramice se folosesc următoarele tipuri de adezivi [9]:

- a) adezivi pe bază de lianți minerali care reprezintă un amestec de lianți hidraulici, agregate și aditivi organici (notați C);
 b) adezivi în dispersie - un amestec de liant organic sub forma unei dispersii apoase de polimeri, aditivi organici și umpluturi minerale (notați D);
 c) adezivi pe bază de rășini reactive care reprezintă un amestec de rășină sintetică, umpluturi minerale și aditivi organici în care întărirea are loc printr-o reacție chimică (notați R).

Adezivii pe bază de lianți minerali se pot împărți în adezivi cu întărire normală și adezivi cu întărire rapidă.

Pentru fiecare tip de adeziv este posibil să avem clase diferite. Aceste clase sunt notate cu abrevierile următoare:

- 1 – adeziv normal;
- 2 – adeziv îmbunătățit (alunecare redusă, timp deschis extins, adeziv deformabil, adeziv înalt deformabil);
- F – adeziv cu întărire rapidă;
- T – adeziv cu alunecare redusă;
- E – adeziv cu timp deschis extins;
- S1 – adeziv deformabil;
- S2 – adeziv înalt deformabil.

În tabelul 1.2 sunt prezentate principale clase de adezivi pentru plăci ceramice.

Tabelul 1.2. Adezivi pentru plăci ceramice [9]

Simbol		Descriere
Tip	Clasă	
C	1	Adeziv pe bază de lianți minerali cu întărire normală
C	1E	Adeziv pe bază de lianți minerali cu întărire normală cu timp deschis extins
C	1F	Adeziv pe bază de lianți minerali cu întărire rapidă
C	1FT	Adeziv pe bază de lianți minerali cu întărire rapidă cu alunecare redusă
C	2	Adeziv pe bază de lianți minerali îmbunătățit
C	2E	Adeziv pe bază de lianți minerali îmbunătățit cu timp deschis extins
C	2F	Adeziv pe bază de lianți minerali îmbunătățit cu întărire rapidă
C	2S1	Adeziv pe bază de lianți minerali îmbunătățit deformabil
C	2S2	Adeziv pe bază de lianți minerali îmbunătățit înalt deformabil
C	2FT	Adeziv pe bază de lianți minerali îmbunătățit cu întărire rapidă cu alunecare redusă
C	2FTS1	Adeziv pe bază de lianți minerali îmbunătățit cu întărire rapidă deformabil cu alunecare redusă
D	1	Adeziv în dispersie normal
D	1E	Adeziv în dispersie normal cu timp deschis extins
D	1T	Adeziv în dispersie normal cu alunecare redusă
D	2	Adeziv în dispersie îmbunătățit
D	2T	Adeziv în dispersie îmbunătățit cu alunecare redusă
D	2TE	Adeziv în dispersie îmbunătățit cu alunecare redusă cu timp deschis extins
R	1	Adeziv pe bază de rășini reactive normal
R	1T	Adeziv pe bază de rășini reactive normal cu alunecare redusă
R	2	Adeziv pe bază de rășini reactive îmbunătățit
R	2T	Adeziv pe bază de rășini reactive îmbunătățit cu alunecare redusă

Mortare de rosturi pentru plăci și dale ceramice

Mortarele de rosturi pentru plăci și dale ceramice reprezintă orice produs care poate fi utilizat la umplerea rosturilor dintre plăcile și dalele ceramice de toate tipurile [10].

Sunt două clase principale de mortare de rosturi și anume: mortare de rosturi pe bază de lianți minerali (CG) și mortare de rosturi pe bază de rășini reactive (RG).

Mortarele CG reprezintă un amestec de lianți hidraulici, agregate, aditivi anorganici și organici. Mortarul de rosturi trebuie amestecat numai cu apă sau alt lichid chiar înainte de utilizare.

Mortarele RG reprezintă un amestec de rășină sintetică, agregate, aditivi anorganici și organici care se întăresc prin reacție chimică.

În tabelul 1.3 sunt prezentate clasele de mortare de rosturi.

Tabelul 1.3. Clasele principale de mortare de rosturi [10]

Simbol		Descriere
Tip	Clasă	
CG	1	Mortar de rosturi normal pe bază de lianți minerali
CG	2	Mortar de rosturi îmbunătățit pe bază de lianți minerali
RG		Mortar de rosturi pe bază de rășini reactive

Mortarele de rosturi îmbunătățite au rezistență mare la abraziune, absorbție redusă de apă după 30 min și absorbție redusă de apă după 240 min.

Material pentru șape

Șapele sunt materiale de construcții destinate realizării pardoselilor. Ele se aplică direct pe un strat de bază, un strat intermediar sau un strat izolator cu scopul de a obține un anumit nivel al pardoselii, de a purta pardoseala finală sau pentru a crea un strat de rezistență.

Standardul [12] împarte materialele pentru șape în:

- CT – șape pe bază de ciment
- CA – șape pe bază de sulfat de calciu
- MA – șape pe bază de magnezit
- AS – șape pe bază de asfalt turnat
- SR – șape pe bază de rășină sintetică.

Sisteme de izolație termică

Datorită faptului că prin pereții clădirilor se pierde cea mai mare parte de căldură în timpul iernii, se folosesc diverse sisteme pentru izolarea termică a acestora.

Un sistem pentru izolare termică este alcătuit în principal din: un adeziv pentru fixarea materialului izolator pe perete, materialul izolator (polistiren expandat, vată minerală), dibluri, adeziv pentru lipire și armare, plasă din fibră de sticlă, grund de amorsaj, tencuială decorativă [16]

1.3. Proprietățile mortarelor

Consistența este proprietatea mortarului proaspăt de a se opune tendinței de deformare [5]. Pentru a aplica mortarul pe un suport este necesară obținerea unei consistențe potrivite, în caz contrar utilizarea unei cantități prea mari sau prea mici de apă alterează proprietățile mortarului. Cantitatea de apă necesară pentru prepararea mortarului se exprimă de obicei prin raportul apă/solid [4].

Consistența tencuielilor poate fi măsurată cu ajutorul mesei de împrăștiere prin măsurarea diametrului mediu de curgere a unei cantități bine definite de mortar după aplicarea unei serii de lovituri verticale. Consistența mortarelor fluide se determină cu ajutorul unui cilindru de dimensiuni date prin măsurarea diametrului de curgere în urma înlăturării cilindrului. Consistența adezivilor pentru plăci ceramice poate fi controlată cu ajutorul vâscozității [1].

Densitatea aparentă a mortarelor obișnuite în stare proaspătă trebuie să fie cuprinsă între 1950-2200 kg/m³, iar pentru mortarele preparate cu agregate ușoare sau cu antrenori de aer, densitatea aparentă se stabilește cu ajutorul normativelor în vigoare [5].

Tendința de segregare este fenomenul de separare a părților fine ale nisipului de cele grosiere. Mortarele pot avea a tendință accentuată de segregare datorită calității necorespunzătoare a materialelor componente [5].

Capacitatea de reținere a apei este proprietatea mortarului de a nu pierde apa la punerea în operă [5]. Absorbția de apă a suportului pe care este aplicat mortarul se poate simula cu ajutorul hârtiei de filtru. Testul se face pe un mortar cu consistența apropiată de cea utilizată în practică. Se aplică mortarul pe o hârtie de filtru, după un timp se cântărește hârtia și se calculează apa reținută [1].

Plasticitatea (lucrabilitatea) este proprietatea mortarului de a lua forma dorită, de a putea fi întins ușor într-un strat subțire și depinde de natura liantului și de compoziția granulometrică a nisipului [5].

Cu cât mortarul conține mai multe părți fine cu atât plasticitatea este mai mare. Mărirea plasticității nu se obține prin creșterea cantității de apă ci prin introducerea în mortare a unor adaosuri plastifiante [5].

Timpul de întărire este perioada după care mortarul capătă rezistență și depinde de natura liantului (ipsos, ciment, var), de temperatura mediului ambiant (la temperaturi joase se întărește încet iar la temperaturi ridicate repede) și de consistența mortarului (mortarele fluide se întăresc mai greu decât cele vâscoase). Timpul de întărire determină și modul de lucru și ritmul de execuție al lucrărilor [5].

Rezistența la îngheț-dezgeț reprezintă proprietatea mortarelor de a nu se degrada la acțiuni repetate de îngheț-dezgeț [5].

Rezistența la umezeală este proprietatea mortarelor de a nu își micșora sensibil rezistența la compresiune după înmuiere. Mortarele pe bază de ipsos și argilă își pierd, la înmuiere, o parte din rezistența la compresiune, de aceea nu sunt recomandate pentru tencuielile exterioare [5].

Timp de maturare – intervalul între momentul în care adezivul pe bază de lianți minerali este amestecat și momentul în care este gata de utilizare [9].

Durata de lucrabilitate – interval de timp maxim în care adezivul poate fi utilizat după amestecare [9].

Timp deschis – interval maxim după aplicarea adezivului pe suport în care plăcile pot fi fixate în adezivul aplicat și îndeplinesc cerințele specificate pentru aderența prin tracțiune [9].

Capacitate de umezire – capacitatea unui strat de adeziv striat de a umezi o placă [9].

Alunecare – deplasare în jos a plăcii aplicate pe un strat de adeziv striat pe o suprafață verticală sau înclinată [9].

Corecție – interval maxim de timp în care poziția plăcii în stratul de adeziv poate fi corectată fără o pierdere semnificativă a aderenței [9].

Aderență – solicitarea maximă pe unitatea de suprafață care poate fi măsurată prin încercarea la forfecare sau tracțiune [9].

Deformabilitate – capacitatea unui adeziv întărit de a fi deformat de tensiunile dintre placă și suprafața de fixare, fără deteriorarea suprafeței suport [9].

Capilaritate – capacitatea unui mortar de a absorbi apă în condiții naturale. Cu cât capilaritatea este mai mică, cu atât materialul adsoarbe mai puțină apă [16].

Contractje – reducerea volumului materialului în timpul maturizării lui [16] și se manifestă prin apariția crăpăturilor în tencuială. La mortarele cu un liant care se întărește încet și cu dozajul și compoziția granulometrică corespunzătoare nu se produce fenomenul de contractje [5].

Flexibilitate – capacitatea materialelor de a suporta deformări fără să prezinte fisuri sau să se rupă [9].

Impermeabilitate – capacitatea unui material de a opri penetrarea apei [16].

Rezistența la compresiune – rezistența maximă pe unitatea de suprafață a unui material întărit când este supus unei forțe perpendiculare pe suprafața sa [16].

Timp de priză – intervalul de timp de la prepararea materialului și până când acesta capătă rezistența specifică (prin întărire) [16].

Transferul – proprietatea unui adeziv de a se deforma sub placă, astfel încât să obțină o suprafață de contact maxim între suport/adeziv/placă. Depinde de grosimea în care este aplicat adezivul, de presiunea exercitată asupra plăcii și de timpul deschis [16].

1.4. Prepararea mortarelor

Prepararea mortarului se poate face mecanizat sau manual. Prepararea mecanizată se impune în cazul unor volume mari de tencuieli și zidării și are ca avantaj reducerea timpului de lucru, a pierderilor de materiale și creșterea calității tencuielilor [5].

În cazul preparării mecanizate a mortarului în malaxoare pe șantier, ordinea de introducere a componentelor în malaxor este următoarea [5]:

- pentru mortarele cu var pastă, șlam de carbid sau argilă pastă se introduce la început apa, apoi pasta de var, sau șlamul de carbid sau pasta de argilă, se pune tamburul malaxorului în mișcare până ce se obține un lapte omogen și numai după aceea se introduc agregatele și cimentul;
- pentru mortarele cu var hidratat se introduce la început apa și apoi componentele solide;
- pentru mortarele de ciment, cenușă de termocentrală și var, ordinea de introducere a componentelor este următoarea: o parte din apa de amestec, apoi componentele solide și după malaxarea acestora se adaugă apa necesară obținerii unei anumite consistențe dorite.

Procedeul tehnologic de preparare a mortarelor uscate are următoarele operații tehnologice: depozitarea lianților și nisipului, uscarea nisipului, sortarea și însilozarea nisipului uscat, malaxarea primară (uscată), containerizarea mortarului uscat [5].

Containerele se transportă pe șantier, apoi se amestecă mortarele cu apa în malaxoare sau betoniere și se pun în operă. Punerea în operă se poate realiza mecanizat sau manual [5].

Pentru executarea tencuielilor se verifică în prealabil planeitatea, verticalitatea, orizontalitatea cu dreptarul sau bolobocul, apoi se curăță și se trasează nivelul tencuielilor cu repere de mortar [5].

Tencuiala manuală se execută astfel [5]:

- șprîțul se aplică manual prin aruncarea puternică a mortarului cu canciocul astfel încât să formeze un strat subțire; pe suprafețele de rabiț se aplică înainte de executarea grundului un strat numit șmir, de aceeași compoziție dar de consistență mai vârtoasă (5-7 mm);
- după întărirea șprîțului sau a șmirului se aplică grundul prin aruncarea cu putere a mortarului cu canciocul sau cu mistria. Nivelarea se face între două repere cu drișca dreptar;
- stratul vizibil se execută cu mortar mai gras, preparat cu nisip fin până la 1 mm, numit tinci; acesta se aplică după întărirea grundului prin azvârlire cu canciocul sau mistria și se întinde după zvîntare cu drișca dreptar într-un strat uniform și cât mai subțire; pentru a se putea netezi stratul se stopește cu apă în timpul drișcuitului;
- gletuirea constă în executarea unui strat de acoperire (glet) peste tencuiială, pentru obținerea unei suprafețe netede pe care să se poată aplica zugrăvelile sau vopselele [5].

Gletuirea se face cu pastă de var, ipsos sau var amestecat cu ipsos, ciment, ciment-var, prin întindere pe suprafața drișcuită cu drișca de oțel sau cu șpaclul, în grosime de 1-2 mm [5].

Tencuielile sclivisite se realizează prin aplicarea pe grundul din mortarul de ciment a stratului vizibil din lapte de ciment, care se netezește cu drișca de oțel înainte de uscare, ca și la tencuielile gletuite; suprafața se umezește prin stropire cu apă, se presară cu ciment curat și se netezește din nou cu drișca până se obține o suprafață netedă și lucioasă [5].

Aplicarea mecanizată a tencuielii se execută cu utilaje speciale, care asigură transportul mortarului pe verticală și orizontală, cât și aplicarea lui pe suprafețele de tencuit, în straturi uniforme ca grosime [5].

Sucesiunea operațiilor în tencuirea mecanizată este următoarea: aplicarea mortarului de șprîț; aplicarea mortarului de grund – primul strat – în grosime de 0,6-0,7 cm; aplicarea celui de al doilea strat de grund până la nivelul fâșiilor de ghidaj; nivelarea grundului (se execută manual) și aplicarea stratului vizibil și finisarea lui [5].

2. Cimentul Portland

Standardul SR EN 197-1 [17] definește cimentul ca un material anorganic fin măcinat, care în prezența apei face priză și se întărește ca urmare a reacțiilor și proceselor de hidratare.

În anul 1824, Joseph Aspdin a patentat „cimentul Portland”. Cimentul obținut de el era un amestec fin măcinat de argilă și calcar care era calcinat într-un cuptor, până la eliminarea CO_2 , deci la o temperatură mai mică decât cea de clincherizare [18]. El a folosit denumirea de „ciment Portland” datorită faptului că la acea vreme, piatra de Portland era renumită prin calitate și durabilitate, și astfel a atras atenția asupra asemănării dintre cimentul lui și piatra de Portland (un calcar exploatat din Dorset) [19]. Cimentul lui Aspdin nu a fost altceva decât un var hidrolic, dar patentul din 1824 i-a permis să folosească denumirea de *ciment Portland*, chiar dacă produsul lui nu a fost cimentul Portland pe care îl cunoaștem astăzi [19].

Fiul lui, William Aspdin a observat că materialul clincherizat sau supraars crește semnificativ rezistența cimentului [19].

În anul 1845, Isaac Johnson, a supus arderii până la clincherizare, un amestec de argilă și cretă, obținându-se astfel compuși cu proprietăți liante [18]. Acesta a fost prototipul pentru cimentul Portland modern.

Dacă se face o retrospectivă, din punct de vedere al compoziției mineralogice, în evoluția cimentului Portland se observă trei perioade și anume: proto-cimentul Portland, mezo-cimentul Portland și cimentul Portland normal [19].

Proto-cimentul Portland reprezintă un amestec calcinat de calcar și argilă, în care nu s-au pus în evidență interacțiuni CaO-SiO_2 datorită temperaturii prea mici de calcinare (cimentul lui Joseph Aspdin) [19].

Mezo-cimentul Portland a fost un material heterogen, dar în care s-au pus în evidență interacțiuni CaO-SiO_2 (conține $\beta\text{-2CaO-SiO}_2$ și o cantitate mică de 3CaO-SiO_2) și diverse faze de pe flux (soluții solide de temperatură joasă din sistemul ternar, granule nereacționate de silice din bilele de măcinare, fulgi de fier din barele din cuptor) (cimentul lui William Aspdin și I.C. Johnson). Datorită vitezei mici de răcire, timpul de priză al mezo-cimentului Portland a fost lung și prin urmare nu necesita utilizarea unui întăzietor de priză [19].

Cimentul Portland normal, așa cum îl știm astăzi, este constituit în principal din silicați de calciu formați dintr-un amestec bine definit și omogenizat de componente argiloase și calcaroase [19]. Perioada de calcinare, temperatura de reacție și timpul de staționare din zona de ardere din cuptorul rotativ trebuie astfel aleși încât să minimizeze cantitatea de var nereacționat și să maximizeze conținutul de silicați de calciu din produsul final. Cimentul este apoi măcinat și, spre deosebire de tipurile anterioare, este amestecat cu sulfat de calciu ca întăzietor de priză [19].

De la dezvoltarea mezo-cimentului Portland, principala proprietate care a fost îmbunătățită în mod continuu, a fost capacitatea cimenturilor de a dezvolta rezistențe mecanice. Pentru aceasta tehnologia de producere a cimenturilor a evoluat în mod continuu [3]. Se remarcă astfel introducerea în procesul de fabricație al cimenturilor a morilor cu bile, înlocuirea cuptorului vertical cu cel rotativ aproape

orizontal, ca mai apoi să se treacă la conducerea computerizată a procesului de fabricație.

SR EN 197-1 [17] arată că în compoziția cimenturilor Portland intră componente principale, componente auxiliare minore, sulfat de calciu și aditivi.

Componentele principale sunt clincherul de ciment Portland, zgura granulată de furnal, materialele puzzolanice, cenușă zburătoare, șistul calcic, calcarul și silicea ultrafină [17].

Componentele auxiliare minore sunt materiale naturale anorganice, sau materiale minerale anorganice derivate din procesul de fabricare a clincherului, sau componente cum sunt cele principale, dacă nu au fost deja incluse în ciment [17].

Componentele auxiliare minore îmbunătățesc proprietățile fizice ale cimentului (lucrabilitatea, retenția de apă), nu trebuie să mărească necesarul de apă, să nu afecteze rezistența betonului sau mortarului în care se folosesc și să nu corodeze armătura [17]. Ele pot fi inerte sau cu proprietăți hidraulice, hidraulic latente sau puzzolanice [17].

Sulfatul de calciu se folosește la fabricarea cimentului pentru reglarea timpului de priză. Se introduce sub formă de gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) sau anhidrit (CaSO_4).

Procesul tehnologic de fabricare a cimentului cuprinde următoarele faze principale: producerea clincherului și producerea cimentului.

Clincherul se formează prin arderea până la vitrifiere a unui amestec brut de materii prime constituit din argile, marne și calcare și eventual materiale de corecție, fondante sau mineralizatoare. Materiile prime sunt măcinate fin, amestecate intim și astfel omogenizate [17]. Ele aduc în masa de reacție, în principal, oxizii CaO , SiO_2 , Al_2O_3 și Fe_2O_3 , din care se vor forma constituenții mineralogici ai cimentului [20].

Producerea cimentului constă în măcinarea clincherului și a eventualelor adaosuri cu un regulator de priză - gipsul.

Procedeele de fabricare a cimentului se deosebesc prin tehnologiile diferite de realizare a etapelor procesului de obținere a clincherului.

Există două categorii de procedee de fabricare a clincherului în funcție de modul de preparare a amestecului brut, și anume, procedeul umed și procedeul uscat [21].

În cazul procedeei umede, amestecul brut se obține sub forma unei paste având 30-45% apă și care se introduce în cuptor fie ca atare, fie sub formă de tăiței după ce pasta este supusă filtrării. În acest din urmă caz se vorbește de procedeul semiumed [22].

În cazul procedeei uscate, amestecul brut corectat se prezintă sub forma unei pulberi fine, care se introduce în cuptor ca atare sau granulat. Datorită faptului că la granulare se folosește o anumită cantitate de apă, procedeul se mai numește și semiuscat [22].

85-90% din cimentul fabricat pe plan mondial se obține prin procedeul uscat datorită faptului că în acest procedeu consumul de căldură este mult mai mic decât în cel umed, consumul de energie electrică este doar cu 10-20% mai mare iar consumul de metal (zona cu lanțuri) este cu 15% mai mic. De asemenea, în procedeul uscat instalațiile sunt mai performante: au capacități mai mari, automatizare mai sigură, ocupă spații mai mici iar cuptoarele sunt mai scurte datorită faptului că o parte din procesele fizice și chimice se desfășoară înaintea cuptorului. Urmarea acestor avantaje este faptul că procedeul uscat se detașează net față de cel umed.

2.1. Clasificarea cimenturilor

SR EN 197-1 [17] împarte cimenturile Portland în 5 clase principale, și anume: CEM I - ciment Portland; CEM II - ciment Portland compozit; CEM III - ciment de furnal; CEM IV - ciment puzzolanice; CEM V - ciment compozit.

În tabelul 2.1 sunt prezentate principalele tipuri de cimenturi conform SR EN 197-1 [17].

Caracteristicile compuşilor principali care intră în compoziția cimenturilor prezentate în tabelul 2.1, alături de clicherul Portland, sunt prezentate în cele ce urmează.

Zgura granulată de furnal (S) rezultă prin răcirea rapidă a unei topituri cum este cea obținută prin topirea minereului de fier într-un furnal și conține minim două treimi din masă zgură vitroasă. Suma maselor oxizilor CaO, MgO și SiO₂ trebuie să fie de minim două treimi din masă. Restul este reprezentat de Al₂O₃ și catiții mici din alți compuși [17].

Materialele puzzolanice (P, Q) sunt substanțe silicioase sau silico-aluminoase. În prezența apei reacționează cu Ca(OH)₂ formând silicați și aluminați de calciu similari cu cei rezultați la hidratarea clincherului Portland. Puzzolanele constau în principal din SiO₂ reactiv (cel puțin 25% din masă) și Al₂O₃. Restul conține Fe₂O₃ și alți oxizi [17].

Puzzolanele naturale (P) sunt materiale de origine vulcanică sau roci sedimentare cu compoziție chimică și mineralogică adecvată, iar puzzolanele naturale activate (Q) sunt materiale de origine vulcanică, argile, șisturi sau roci sedimentare activate prin tratament termic [17].

Cenușa zburătoare (V, W) care se introduce în cimenturile Portland, se obține prin depunerea electrostatică sau mecanică a particulelor pulverulente conținute în gazele de ardere de la focarele cazanelor alimentate cu praf de cărbune [17].

Cenușa zburătoare poate fi de natură silicioasă (V) sau calcică (W). Prima are proprietăți puzzolanice iar cealaltă poate avea în plus și proprietăți hidraulice [17].

Cenușa zburătoare silicioasă (V) este o pulbere fină de particule sferice, care conține în principal SiO₂ reactiv (minim 25% din masă) și Al₂O₃ și care are proprietăți puzzolanice. Alături de acești oxizi mai sunt prezenți Fe₂O₃ și alți compuși [17]. Proportia de CaO reactiv trebuie să fie mai mică de 10% din masă iar cea de CaO liber de maxim 1% [17].

Cenușa zburătoare calcică (W) este o pulbere fină cu proprietăți hidraulice și/sau puzzolanice. Ea conține în principal CaO reactiv (minim 10% din masă), SiO₂ reactiv (minim 25% din masă) și Al₂O₃. Alături de aceștia mai conține Fe₂O₃ și alți compuși [17].

Șistul calcinat, în special șistul bituminos calcinat, se obține la 800°C și conține faze de clincher, în special silicat dicalcic și monocalcic. Alături de aceștia mai conține CaO liber, CaSO₄ și oxizi cu reactivitate puzzolanică, în special SiO₂. Prin urmare, în stare fin măcinată, șistul prezintă proprietăți hidraulice pronunțate și proprietăți puzzolanice [17].

Silicea ultrafină provine de la reducerea cuarțului de puritate ridicată în cuptoarele cu arc electric, de la producerea siliciului și a aliajelor de ferosiliciu. Ea se prezintă sub formă de particule sferice, foarte fine, cu un conținut de minim 85% din masă SiO₂ amorf [17].

Tabelul 2.1. Tipurile uzuale de cimenturi [17]

Tipuri de cimenturi uzuale		Componente principale (% masă)										Compo- nente auxiliare minore
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL	
CP	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CP cu S	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CP cu D	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CP cu puzzo- lană	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
CP 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
CP cu T	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
CP 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
CP compo- zit	CEM II/A-M	80-94	← 6-20 →									0-5
	CEM II/B-M	65-79	← 21-35 →									0-5
Ciment de furnal	CEM 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
Ciment puzzo- lanic	CEM IV/A	65-89	-	← 11-35 →					-	-	-	0-5
	CEM IV/B	45-64	-	← 36-55 →					-	-	-	0-5
Ciment compo- zit	CEM V/A	40-64	18-30	-	← 18-30 →			-	-	-	-	0-5
	CEM V/B	20-38	31-50	-	← 31-50 →			-	-	-	-	0-5

Simbolurile din tabelul anterior reprezintă: CP - ciment Portland; K - clincher; S - zgură de furnal; D - silice ultrafină; P - puzzolană naturală; Q -

puzzolană naturală calcinată; V - cenușă zburătoare silicioasă; W - cenușă zburătoare calcică; T - șist calcinat; L, LL - calcar.

Caracteristicile compuşilor principali care intră în compoziția cimenturilor prezentate în tabelul 2.1, alături de clicherul Portland, sunt prezentate în cele ce urmează.

Zgura granulată de furnal (S) rezultă prin răcirea rapidă a unei topituri cum este cea obținută prin topirea minereului de fier într-un furnal și conține minim două treimi din masă zgură vitroasă. Suma maselor oxizilor CaO, MgO și SiO₂ trebuie să fie de minim două treimi din masă. Restul este reprezentat de Al₂O₃ și cantități mici din alți compuși [17].

Materialele puzzolanice (P, Q) sunt substanțe silicioase sau silico-alumioase. În prezența apei reacționează cu Ca(OH)₂ formând silicați și aluminați de calciu similari cu cei rezultați la hidratarea clincherului Portland. Puzzolanele constau în principal din SiO₂ reactiv (cel puțin 25% din masă) și Al₂O₃. Restul conține Fe₂O₃ și alți oxizi [17].

Puzzolanele naturale (P) sunt materiale de origine vulcanică sau roci sedimentare cu compoziție chimică și mineralogică adecvată, iar puzzolanele naturale activate (Q) sunt materiale de origine vulcanică, argile, șisturi sau roci sedimentare activate prin tratament termic [17].

Cenușa zburătoare (V, W) care se introduce în cimenturile Portland, se obține prin depunerea electrostatică sau mecanică a particulelor pulverulente conținute în gazele de ardere de la focarele cazanelor alimentate cu praf de cărbune [17].

Cenușa zburătoare poate fi de natură silicioasă (V) sau calcică (W). Prima are proprietăți puzzolanice iar cealaltă poate avea în plus și proprietăți hidraulice [17].

Cenușa zburătoare silicioasă (V) este o pulbere fină de particule sferice, care conține în principal SiO₂ reactiv (minim 25% din masă) și Al₂O₃ și care are proprietăți puzzolanice. Alături de acești oxizi mai sunt prezenți Fe₂O₃ și alți compuși [17]. Proporția de CaO reactiv trebuie să fie mai mică de 10% din masă iar cea de CaO liber de maxim 1% [17].

Cenușa zburătoare calcică (W) este o pulbere fină cu proprietăți hidraulice și/sau puzzolanice. Ea conține în principal CaO reactiv (minim 10% din masă), SiO₂ reactiv (minim 25% din masă) și Al₂O₃. Alături de aceștia mai conține Fe₂O₃ și alți compuși [17].

Șistul calcinat, în special șistul bituminos calcinat, se obține la 800°C și conține faze de clincher, în special silicat dicalcic și monocalcic. Alături de aceștia mai conține CaO liber, CaSO₄ și oxizi cu reactivitate puzzolanică, în special SiO₂. Prin urmare, în stare fin măcinată, șistul prezintă proprietăți hidraulice pronunțate și proprietăți puzzolanice [17].

Silicea ultrafină provine de la reducerea cuarțului de puritate ridicată în cuptoarele cu arc electric, de la producerea siliciului și a aliajelor de ferosiliciu. Ea se prezintă sub formă de particule sferice, foarte fine, cu un conținut de minim 85% din masă SiO₂ amorf [17].

Calcarul folosit ca adaos la măcinarea cimentului Portland trebuie să aibe un conținut de CaCO₃ de minim 75% din masă, conținutul de argilă să nu depășească 1,20 g/100 g calcar, iar conținutul total de carbon organic nu trebuie să depășească 0,20% din masă în cimenturile LL, respectiv 0,50% din masă în cimenturile L [17].

2.2. Compoziția oxidică și mineralogică

Compoziția oxidică a cimentului Portland se încadrează în următoarele limite:

Tabelul 2.2. Compoziția oxidică a clincherelor de ciment Portland alb și gri [23]

Componenti (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	R ₂ O	P ₂ O ₅	Alții
Clincher Portland normal	60-67	19-24	4-7	2-6	≤5	≤1	≤0,5	urme
Clincher Portland alb	64-69	23-26	4-7,5	≤1,3	≤2	≤1	≤0,5	urme

În cimenturile Portland albe, oxizii care au un efect colorant (crom, fier, mangan) trebuie menținuți sub o limită mai mică decât în cazul cimentului Portland gri.

Pentru a obține compoziția arătată pentru cimentul gri, materia primă folosită trebuie să conțină circa 75-80% CaCO₃, 20-25% SiO₂, Al₂O₃ și Fe₂O₃ [22].

Principalii constituenți mineralogici ai cimentului Portland sunt silicatul tricalcic 3CaO·SiO₂ (C₃S), silicatul dicalcic 2CaO·SiO₂ (C₂S), aluminatul tricalcic 3CaO·Al₂O₃ (C₃A) și feritaluminatul tetracalcic 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ (C₄AF), unde C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃ și F = Fe₂O₃ [18].

Pe lângă acești compuși mineralogici principali, în ciment există și o serie de constituenți minori, precum MgO, TiO₂, K₂O și Na₂O a căror conținut nu depășește câteva procente din masa cimentului. O atenție deosebită se acordă alcaliilor, K₂O și Na₂O, datorită faptului că acestea afectează rezistențele mecanice ale cimentului și, de asemenea, reacționează cu unele agregate, iar produșii de reacție rezultați provoacă dezintegrarea betonului [18].

Cimentul Portland poate fi considerat un material într-o stare de echilibru „înghețat”, adică produsul răcit reproduce echilibrul care există la temperatura de clincherizare [18].

Clincherizarea amestecului brut cuprinde următoarele faze: deshidratare, preîncălzire, decarbonatare, încălzirea materialului în vederea sinterizării lui, sinterizare (proces exoterm care se desfășoară la o temperatură de până la 1450°C) și răcirea.

La temperatura de clincherizare doar alitul, belitul și uneori CaO liber se mai găsesc în stare solidă, restul componentilor trecând în topitură. La răcire acest lichid cristalizează producând C₃A și C₄AF alături de alți compuși formați din componenții oxidici minoritari [24].

Faza lichidă are un rol important la obținerea cimentului Portland, atât din punct de vedere al formării noilor constituenți cât și din cel al arderii. Topirea parțială a clincherului accelerează simțitor reacțiile de formare a diferiților compuși mineralogici [24].

Se consideră că formarea C₃S are loc doar în prezența fazei lichide în mai multe etape, și anume: la început se formează C₂S în urma reacțiilor în fază solidă iar apoi pe măsură ce se ridică temperatura, cristalele de C₂S și CaO trec în fază lichidă și se separă cristalele de C₃S [24].

Această reacție depinde și de vâscozitatea topiturii. Oxizii alcalini și alcalino-pământoși din amestecul de materii prime, determină o ușoară scădere a vâscozității, pe când Fe₂O₃, MnO și CaF₂ determină o scădere mai accentuată. CaF₂ reacționează mai energic decât ceilalți, dar în cantitate mai mare are efectul invers datorită faptului că determină o cristalizare puternică [24].

Cercetări mai recente [25] au demonstrat că C_3S se poate obține și la temperaturi mai mici (1000-1300°C) și în absența topiturii sau în prezența unor cantități foarte mici de topitură.

Mineralele clincherului nu sunt combinații pure, ci faze cristaline mixte care conțin, în cantități mici, și componentii altor faze. Principalele faze cristaline ale clincherelor Portland sunt: alit, belit, celit. Ele au fost denumite după literele alfabetului deoarece compoziția lor chimică era încă necunoscută [26]. Alături de acestea, coexistă în proporție mai redusă mai multe faze.

2.2.1. Alitul

Alitul este mineralul principal al clincherului Portland putând ajunge până la o proporție de 70% [23] și se prezintă sub formă de cristale incolore [18]. Acesta determină în principal proprietățile de rezistență ale cimentului.

Asupra determinării compoziției chimice a cristalelor de alit au existat diverse controverse, dar cu ajutorul cercetărilor microscopice, roentgenografice și de structură s-a ajuns la concluzia că acesta este silicat tricalcic $3CaO \cdot SiO_2$ [23].

Alitul din cimentul Portland diferă de silicatul tricalcic simplu. El este o soluție solidă și conține și alți oxizi în afară de CaO și SiO_2 dar în cantități mici. O compoziție tipică este următoarea: 25,2% SiO_2 , 1,0% Al_2O_3 , 0,7% Fe_2O_3 , 71,6% CaO , 1,1% MgO , 0,1% Na_2O , 0,1% K_2O , 0,2% P_2O_5 [27].

Pe măsură ce temperatura se schimbă, silicatul tricalcic trece prin câteva stări polimorfe:

Tabelul 2.3. Stările polimorfe ale silicatlui tricalcic [27]

Temperatura (°C)	Nume	Sistem de cristalizare
>1070	R	Romboedric
1060-1070	M_3	Monoclinic
990-1060	M_2	Monoclinic
980-990	M_1	Monoclinic
920-980	T_3	Triclinic
620-920	T_2	Triclinic
<620	T_1	Triclinic

2.2.2. Belitul

Belitul se prezintă sub forma unor cristale rotunjite de culoare gălbuie, destul de mari, a căror compoziție de bază este ortosilicatul de calciu ($2CaO \cdot SiO_2$) [26].

Belitul din cimentul Portland diferă în compoziție de silicatul dicalcic simplu. El este o soluție solidă și conține cantități minore de alți oxizi în afară de CaO și SiO_2 , având incluși în rețea, sub formă de soluții solide, aluminați, feriți, alcalii, compuși ai manganului, etc. [26]. O compoziție tipică este următoarea: 31,5% SiO_2 , 2,1% Al_2O_3 , 0,9% Fe_2O_3 , 63,5% CaO , 0,5% MgO , 0,1% SO_3 , 0,1% Na_2O , 0,9% K_2O , 0,2% TiO_2 , 0,2% P_2O_5 [28].

Pe măsură ce crește temperatura, belitul trece prin câteva forme polimorfe:

Tabelul 2.4. Stările polimorfe ale belitului [23,28]

Temperatura °C	Modificația polimorfă	Sistem de cristalizare [28]	Sistem de cristalizare [23]
>1425	α	Hexagonal	Trigonal
1160-1425	α'_H	Monoclinic	Rombic
680-1160	α'_L	Monoclinic	Rombic
500-680	β	Monoclinic	Monoclinic
<500	γ	Ortorombic	Rombic

Transformările polimorfe se pot prezenta astfel:

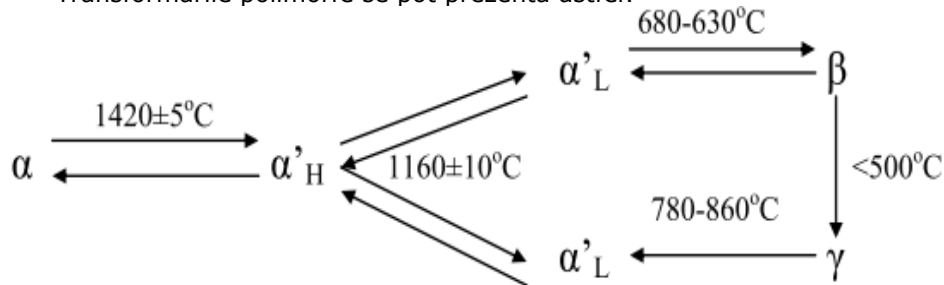


Fig. 2.1. Transformările polimorfe ale belitului [22].

Forma de temperatură înaltă (α) se transformă ușor în forma β . Un interes practic îl are stabilizarea sa la temperatură normală, întrucât forma γ (de temperatură joasă) nu are proprietăți liante [29].

Transformarea formei β în γ este însoțită de o creștere importantă de volum, ceea ce duce la pulverizarea materialului [23].

Belitul se întâlnește în clincher sub trei aspecte diferite [26]:

Belitul I - se găsește de obicei la clincherele arse la temperatură mai mare de 1450°C și răcite rapid și corespunde compoziției $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$;

Belitul II - este prezent în cantitate semnificativă în clincherele arse la temperaturi joase și răcite lent, este format prin cristalizare din fază lichidă la temperaturi sub 1450°C și are compoziția $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$;

Belitul III - are compoziția $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ care provine din transformarea $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Belitul conține în principal modificațiile α și β ale silicatului dicalcic [26].

2.2.3. Celitul

Faza feritică (celitul) reprezintă faza feritaluminică a cimentului. În cazul clincherelor răcite rapid, celitul nu mai cristalizează, umplând, alături de faza vitroasă, interstițiile dintre cristale.

Compoziția celitului poate varia între limitele $8\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ și $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. În clincherele bogate în oxid de fier, compoziția celitului tinde către C_2F , în cele normale către C_4AF , iar în cele care au un conținut ridicat de Al_2O_3 către $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ sau $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$. Faza feritaluminică se poate considera ca o serie de soluții solide în care termenii individuali sunt: $\text{C}_6\text{A}_2\text{F} - \text{C}_4\text{AF} - \text{C}_6\text{AF}_2 - \text{C}_2\text{F}$ [23].

În faza feritică sunt încorporați și ioni străini, iar aceasta este faza care contribuie în mod special la culoarea cimentului [22].

Celitul I - corespunde compușilor cu conținut de $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, dar nu este vorba de un compus pur ci de compoziții izomorfe între $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ și $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ [22].

Celitul II - este prezent în clincherele mai sărace în oxizi de fier, în care predomină soluții solide cu un caracter aluminatic mai pronunțat. El apare exclusiv în clincherul răcit lent, reprezentând forma cristalină a soluțiilor solide formate de aluminatul tricalcic cu trialuminatul calco-sodic $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ [22].

Datorită faptului că celitul înconjoară particulele de alit și belit, interacțiunea alitului cu apa în timpul procesului de întărire este frânată. Această influență este cu atât mai pronunțată cu cât cantitatea de celit este mai mare și mai puțin activă [22].

S-a observat experimental că, cu cât raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ din ferit aluminați este mai mare cu atât activitatea este mai mare. Interacțiunea cu apa descrește astfel: $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}\rightarrow\text{C}_4\text{AF}\rightarrow\text{C}_6\text{AF}_2\rightarrow\text{C}_2\text{F}$ [22].

2.2.4. Faza aluminatică

Faza aluminatică din clincherul Portland este reprezentată de doi compuși: C_3A și C_{12}A_7 , dar încorporează și ioni străini cum sunt alcaliile în proporții care depășesc uneori 5% [23].

Aluminatul tricalcic pur cristalizează în sistemul cubic și nu prezintă forme polimorfe [23].

Compusul C_{12}A_7 cristalizează în sistem cubic; păstrat în aer preia vapori de apă din atmosferă, rezultând o fază $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$ [21].

Caracteristică pentru faza aluminatică este reactivitatea mare la hidratare ceea ce justifică utilizarea întârzierilor de priză la fabricarea cimentului. Ea suferă contracții apreciabile la hidratare, iar în urma reacției cu sulfații suferă mărimi de volum [21].

Proprietățile hidraulice ale fazei aluminatice sunt slabe, dar, împreună cu alitul face să crească rezistențele inițiale ale cimentului ca o consecință a căldurii mari de hidratare pe care o degajă [21].

2.2.5. Alți componenți ai clincherului

Masa vitroasă (sticla) reprezintă resturile de topitură eutectică, din care s-au format ceilalți componenți minerali. Cantitatea de masă vitroasă variază după condițiile de tratament termic: în clincherele răcite rapid sticla se găsește până la 22%, iar în clincherele răcite foarte lent numai 3% [30].

Masa vitroasă umple spațiile dintre cristalele de alit și belit, alături de faza celitică. Ea reprezintă resturile de topitură care nu au apucat să cristalizeze datorită răcirii rapide a clincherului [21].

Calcea liberă - se regăsește în majoritatea clincherelor în cantități de până la 2% și prezența sa se explică prin prepararea necorespunzătoare a făinei, arderea incompletă, răcirea prea lentă a clincherului sau conținutul prea mare de CaO în amestecul de materii prime. Peste 2,5% calcea liberă determină fenomenul de expansiune al cimentului [23].

Periclazul - este nedorit în clinchere deoarece poate determina o expansiune similară cu cea a calcei libere, dar în unele cazuri poate rămâne nedescoperită pe o perioadă de ani de zile.

Alcaliile - reacționează cu unele agregate, produșii de reacție rezultați provocând dezintegrarea betonului și scăderea rezistențelor mecanice [18].

Prezența unei cantități mari de alcalii în clincher necesită adăugarea unui procent mai mare de gips [19].

Prezența alcaliilor în clincher se poate evidenția ca sulfați, iar când cantitatea de SO_3 adusă în sistem de amestecul brut și combustibil nu poate asigura legarea lor integrală, ele se pot regăsi ca soluții solide sau combinații duble cu constituenții clincherului. Sodiu se poate găsi sub forma compusului ternar $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ dar și sub forma soluțiilor solide cu compușii silicatici din clincher. În cantități mari, peste 0,71%, în soluția solidă cu C_3S , Na_2O determină descompunerea C_3S cu formarea de C_2S și CaO [22].

În ceea ce privește K_2O păreri sunt împărțite: unii spun că se găsește sub formă de $\text{K}_2\text{O}\cdot 23\text{CaO}\cdot 12\text{SiO}_2$, alții sub formă de $\text{K}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, respectiv sub forma soluțiilor solide între K_2O - a C_2S [22].

Sulfații alcalini accelerează în general rata de hidratare și conferă rezistențe timpurii mari. Gradul de hidratare al C_3A scade cu creșterea cantității de Na_2O [19].

K_2O se manifestă negativ mai tare decât Na_2O , influența sa fiind mai evidentă în cazul amestecurilor brute cu grad de saturare ridicat. În aceste condiții nu numai că blochează o cantitate mare de ortosilicat de calciu, împiedicând saturarea sa în CaO cu formarea de C_3S , dar la un conținut mai ridicat descompune și C_3S format anterior. Ca urmare influența negativă a K_2O se manifestă: prin scăderea conținutului de C_3S în clincher și creșterea CaO liber [22].

2.3. Hidratarea cimentului Portland

În prezența apei, componenții mineralogici ai cimentului sunt supuși proceselor de hidratare (adiția moleculelor de apă la suprafața granulelor de ciment, combinarea cu apa) și hidroliză (de descompunere), în urma cărora iau naștere compuși noi hidratați (hidrosilicați, hidroalumiinați, hidroferiți de calciu și hidroxid de calciu) de natură gelică și cristalină.

Mecanismele elementare de acțiune a apei în procesul de hidratare cuprind absorbția fizică și chimică, hidroliza, dizolvarea, solvatarea și cristalizarea. Se utilizează în general termenul de hidratare pentru toate reacțiile ce au loc între ciment și apă [31].

Produșii de hidratare ai cimentului sunt identici din punct de vedere chimic cu produșii de hidratare ai constituenților individuali, dar produșii de reacție se pot influența reciproc sau pot să interacționeze cu alți constituenți din ciment [18].

Produșii de hidratare ai cimentului sunt puțin solubili în apă. Aceștia liază puternic granulele de ciment nehidratat. Există mai multe teorii care încearcă să explice modul în care are loc hidratarea. Una presupune că produșii de hidratare formați alcătuiesc un înveliș la suprafața granulei care crește din interior datorită acțiunii apei care pătrunde în interior prin pelicula de hidrocompuși. Alta prevede trecerea silicaților solubilizati prin peliculă și precipitarea lor ca un strat hidratat exterior. O a treia variantă prevede că după ce se ajunge la saturare, are loc precipitarea unei soluții coloidale în toată masa, hidratarea ulterioară continuând în interiorul acestei structuri [18].

Viteza de hidratare se diminuează în timp rămânând o cantitate apreciabilă de ciment nehidratat (după 28 de zile de contact cu apa, granulele de ciment s-au hidratat pe o grosime de 4 μm iar după un an 8 μm) [18].

Participanții la acest proces sunt: alitul, belitul, aluminatul tricalcic, aluminoferiții de calciu, oxidul de calciu liber, sulfații alcalini, sulfatul de calciu în formă de dihidrat, hemihidrat sau anhidrit și apa de amestecare.

Fazele hidratate care se formează sunt: hidrosilicații de calciu C-S-H, hidroxidul de calciu CH, fazele hidroaluminatice AF_m și de tip etringit AF_t .

Fazele hidrosilicite C-S-H

Datorită faptului că silicații de calciu sunt majoritari în ciment (65-80%), principalii produși de hidratare sunt hidrosilicații de calciu C-S-H [23]. Termenul C-S-H se folosește pentru a arăta hidrosilicatul de calciu amorf sau aproape amorf cu formula generală $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$, unde x și y poate varia într-o gamă largă de valori [19].

Se consideră că se formează două tipuri de C-S-H: primul tip apare la suprafața granulelor de C_3S și C_2S și sunt considerați faze pure a căror compoziție nu este influențată de cea a cimentului, de raportul apă/ciment, de durata de întărire și au un raport Ca/Si de 1,7-2. Al doilea tip se formează în afara granulei, în locul ocupat inițial de apă, au un raport Ca/Si de 2,6-2,7 și un grad mai mare de impurificare cu ioni străini (Ca^{2+} se poate substitui cu Mg^{2+} iar Si^{4+} cu Al^{3+} , S^{2+} , Fe^{3+}) [23].

C-S-H format în perioada de preinducție diferă de cea formată ulterior: are un raport CaO/SiO_2 mai mic și o structură anionică diferită de cea a silicatulului [19].

Hidrosilicații de calciu sunt inițial foarte slab cristalizați, fiind considerați ca având un caracter gelic.

C-S-H încep treptat să cristalizeze, dar suferă și procese de policondensare.

Structura acceptată pentru C-S-H este una stratificată formată din lanțuri de policondensare de tip tobermorit $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ și jennit $\text{C}_9\text{S}_6\text{H}_{11}$ în care o parte din tetraedrele de silice lipsesc și apar ca lanțuri de $(3n-1)$ tetraedre [23].

Fazele AF_m

Acestea sunt soluții solide hidroaluminatice $\text{C}_4\text{AH}_x\text{-C}_2\text{AH}_8$ și soluții solide cu sulfatul de calciu $\text{C}_4\text{AH}_{13}\text{-C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [23].

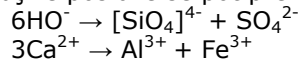
Fazele AF_t și hidrogranați

Studii mai recente au arătat că acestea au o compoziție mult diferită de cea a etringitului și se caracterizează prin prezența relativ semnificativă a Si.

Fazele de tip hidrogranat au fost identificate sub formă de hidroaluminat/feriți de calciu în pastele de ciment după perioade mari de întărire (23 ani). Compoziția lor generală este $3\text{CaO}(\text{Al}_{1,2}\text{Fe}_{0,8})\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ înglobând și anumite cantități de MgO [23].

Hidroxidul de calciu

CaO reprezintă unul din hidrocompușii principali care se formează la hidratarea cimentului. El poate îngloba cantități mici de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, SO_4^{2-} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Substituțiile posibile se pot prezenta astfel [23]:



Imediat după contactul cimentului cu apa începe reacția de hidratare care are loc în mai multe perioade:

- perioada de preinducție (primele minute). Imediat după contactul cu apa speciile ionice se dizolvă în faza lichidă și începe formarea hidraților. Sulfații alcalini se dizolvă complet, în câteva secunde eliberând ionii K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} . Sulfatul de calciu se dizolvă până la saturare aducând și el Ca^{2+} și SO_4^{2-} [19].

C_3S se dizolvă congruent și un strat de C-S-H se depune la suprafața particulelor de ciment. Datorită faptului că raportul CaO/SiO_2 este mai mic în hidrați decât în C_3S , hidratarea acestuia din urmă este însoțită de creșterea concentrației de Ca^{2+} și OH^- în faza lichidă. Ionii silicat trec de asemenea în soluție dar concentrația lor rămâne scăzută. În această perioadă se hidratează aproximativ 2-10% din C_3S [19]

C_3A se dizolvă și reacționează cu Ca^{2+} și SO_4^{2-} prezenți în faza lichidă formând etringit (AF_t) care de asemenea precipită la suprafața particulelor. Cantitatea de C_3A care se hidratează în această perioadă variază în diverse cimenturi între 5-25%. Concentrația Al^{3+} în faza lichidă rămâne foarte joasă.

Faza feritică reacționează similar cu C_3A formând de asemenea faza AF_t .

Doar o mică parte din $\beta - C_2S$ reacționează în perioada preinducției formând C-S-H și contribuind la creșterea concentrației de Ca^{2+} și OH^- în faza lichidă.

Reacția de hidratare timpurie pare a fi încetinită datorită depunerii produșilor de hidratare la suprafața particulelor de ciment. Astfel se formează o barieră între materialul nehidratat și soluție, determinând o creștere a concentrației de ioni dizolvați în faza lichidă în imediata apropiere a materialului nehidratat până la valori apropiate de solubilitatea teoretică a compușilor anhidrii [19].

- perioada de inducție (primele 2 ore). După perioada inițială de hidratare rapidă, reacția scade semnificativ în următoarele ore. Acum viteza de hidratare a tuturor mineralelor clincherului progresează foarte încet. Concentrația de CH în faza lichidă ajunge în această perioadă la maxim și începe apoi să scadă. Concentrația SO_4^{2-} rămâne constantă – fracția consumată de formarea fazelor AF_t este înlocuită de dizolvarea cantităților suplimentare de sulfat de calciu. Sunt indicații cum că sfârșitul perioadei de inducție și începerea reacției principale este datorată în principal nucleerii fazelor secundare de C-S-H din soluție [19].

- faza de hidratare accelerată (3-12 ore după amestecare). În această perioadă hidratarea accelerează din nou și este controlată de nucleerea și creșterea produșilor de hidratare rezultați. Reacția de hidratare a C_3S accelerează și începe să se formeze C-S-H secundar. O hidratare semnificativă a C_2S începe de asemenea. CH cristalin precipită din faza lichidă și împreună cu el începe să scadă și concentrația Ca^{2+} . Sulfatul de calciu se dizolvă complet și concentrația SO_4^{2-} în faza lichidă începe să scadă datorită formării fazelor AF_t (etringit) precum și datorită adsorbției acestora la suprafața fazei C-S-H [19].

- perioada postacceleratorie. În aceasta reacția de hidratare se reduce treptat pe măsură ce cantitatea de material nereacționat începe să scadă și procesul devine controlat de difuzie [19].

Evoluția procesului depinde de:

- viteza de dizolvare a fazelor implicate;
- viteza de nucleere și creștere a cristalelor hidraților ce se formează;
- viteza de difuzie a apei și a ionilor dizolvați prin materialul hidratat

format [19].

La începutul hidratării procesul tinde să fie controlat de viteza de dizolvare a fazelor clincherului și a gipsului. Pe măsură ce reacția avansează ea va fi controlată din ce în ce mai mult de gradul de nucleere și creștere a cristalelor hidraților formați și în final de difuzia apei și a ionilor dizolvați [19].

Factorii care determină cinetica procesului de hidratare sunt [19,23]:

- compoziția fazală a clincherului, calitatea și cantitatea ionilor străini încorporați în rețelele cristaline ale mineralelor clincherului. Viteza de hidratare crește cu creșterea proporției de C_3S și C_3A din ciment datorită reactivității ridicate a

acestora. Scăderea raportului C_3A/C_4AF determină creșterea semnificativă a vitezei de hidratare a alitului;

- modul de obținere al clincherului (modul de încălzire, temperatura maximă de ardere și modul de răcire). La o viteză mare de răcire se formează microcristale de alit care este mai reactiv decât cel care se formează la o viteză mai mică de răcire;

- cantitatea și forma sulfatului de calciu prezent în ciment. Sulfatul de calciu adăugat are un efect întârziator cu atât mai pronunțat cu cât cantitatea de C_3A este mai mare datorită formării unor pelicule de hidrocompusi la suprafața granulelor de ciment;

- faza lichidă din sistemul ciment – apă influențează cinetica hidratării și formării structurii de întărire. Sărurile anorganice (electroliti) accelerează hidratarea cimentului, efect ce depinde de solubilitatea acestora și se manifestă în stadiile inițiale ale reacției cimentului cu apa. Disocierea electrolitului în ioni pozitivi și negativi determină înconjurarea lor de către dipolii de apă și transportul mai ușor al acestora la granulele de ciment ceea ce determină accentuarea hidratării;

- caracteristicile mediului de întărire. Creșterea temperaturii determină accentuarea vitezei de hidratare, în special a $\beta - C_2S$ comparativ cu C_3S . Dacă se ridică temperatura până la $70^\circ C$ crește cantitatea de apă legată chimic și de CH format ceea ce arată o bună hidratare. Dacă se depășește această temperatură scade cantitatea de apă legată chimic și cea de CH formată, iar etringitul se transformă în hidroaluminat monosulfat. La temperaturi scăzute reacția de hidratare scade semnificativ. O influență importantă asupra hidratării o are și umiditatea mediului. Astfel hidratarea are loc într-o măsură mai mare în medii cu umiditate mai ridicată decât în cele cu o umiditate mică (efect care se observă mult mai bine în cazul belitului);

- finețea cimentului;
- tehnologia utilizată pentru măcinarea cimentului;
- raportul apă/ciment;
- condițiile de conservare;
- temperatura de hidratare;
- prezența amestecurilor chimice.

C_3A și C_3S reacționează mai intens cu apa decât C_4AF și C_2S . Gipsul se consumă practic integral în primele 24 de ore.

Formarea C-S-H continuă datorită hidratării continue a C_3S și $\beta - C_2S$. Contribuția $\beta - C_2S$ la acest proces crește cu timpul și în consecință rata la care se formează CH suplimentar scade.

După ce sulfatul de calciu adăugat s-a consumat, concentrația SO_4^{2-} în lichid începe să scadă, iar fazele AF_t formate în primele stadii încep să reacționeze în soluție cu cantități suplimentare de C_3A și $C_2(A,F)$ formând monosulfat.

La un raport apă/ciment inițial suficient de mare hidratarea continuă până ce se consumă tot cimentul. Oricum particulele mari de ciment nehidratat persistă și în pasta matură. La rapoarte mici reacția se poate opri chiar dacă rămâne o cantitate mare de ciment nereacționat.

După ce procesul de hidratare s-a încheiat începe îmbătrânirea materialului hidratat care este caracterizat de policondensarea tetraedrilor SiO_4 prezenți și creșterea lanțurilor SiO_4 în faza C-S-H formată [19].

2.3.1. Hidratarea silicaților de calciu

C_3S și C_2S sunt constituenții principali ai cimentului Portland, iar procesele lor de hidratare-hidroliză joacă un rol hotărâtor în întărirea cimentului.

Solubilitatea în apă a silicaților de calciu este mai mică decât cea a celorlalți componenți ai clincherului.

Silicatul tricalcic este cel mai important constituent al cimentului Portland care controlează priza și întărirea acestuia. Hidratarea C_3S este un procedeu complex care nu este pe deplin cunoscut. La temperatura ambiantă, produsul de hidratare este un hidrosilicat de calciu amorf cu un raport molar CaO/SiO_2 mai mic de 3, denumit C-S-H și $Ca(OH)_2$ (abreviat CH și numit Portlandit) [19].

Dintre modificările C_2S cea mai importantă este β - C_2S datorită faptului că este un constituent care se găsește în toate cimenturile Portland.

C_3S interacționează mai repede cu apa decât β - C_2S datorită bazicității sale mai ridicate și datorită instabilității termodinamice mai mari a C_3S în raport cu β - C_2S [32].

Reactivitatea C_3S depinde de calitatea și cantitatea ionilor străini încorporați în rețeaua cristalină și de condițiile de ardere. Ea este accelerată de creșterea procentului de SO_3 în ciment și este redusă de creșterea raportului $\beta - C_2S/C_3S$ în clincher [19]. Dacă se introduc ioni străini în rețeaua silicatului tricalcic reactivitatea acestuia crește. Același efect îl au și defectele structurale ale rețelei.

Variații moderate ale suprafeței specifice nu au un efect semnificativ asupra duratei perioadei de inducție, dar activarea mecanică a suprafeței C_3S prin măcinare prelungită o poate scurta. Acest efect este doar temporar și dispărește treptat în timpul depozitării materialului înainte de amestecarea cu apa [19].

Substanțele chimice dizolvate în apa de amestecare pot de asemenea modifica cinetica hidratării C_3S . Printre ele $CaCl_2$ și alte cloruri au un efect accelerator asupra acestui proces, pe când fosfații, borații și sărurile de Zn^{2+} și Pb^{2+} le întârzie. De asemenea unii compuși organici (în special zaharidele) pot întârzia semnificativ hidratarea C_3S . Datele privind efectul CH dizolvat în apa de amestecare asupra hidratării C_3S sunt contradictorii.

$\beta - C_2S$ se hidratează mult mai încet, fracțiunea hidratată în primele 28 de zile fiind mult mai scăzută decât cea de C_3S [3].

Viteza de hidratare a $\beta - C_2S$ poate fi crescută prin creșterea fineții de măcinare, prin creșterea temperaturii de hidratare sau mărirea raportului apă/solid [19].

La început rata de dizolvare a C_3S este mai rapidă decât pot difuza ionii de la suprafață ceea ce determină un gradient de concentrație în vecinătatea suprafeței. Aici faza lichidă este imediat suprasaturată cu hidrosilicat de calciu și un strat de C-S-H începe să precipite la suprafața C_3S [19].

Pe măsură ce hidratarea înaintează, spațiul liber este ocupat de produșii de hidratare și volumul fazei lichide scade. În aceste condiții hidratarea devine dependentă de difuzie și scade treptat pe măsură ce abilitatea ionilor de a migra scade și cantitatea de C_3S nereacționat devine mai mică. Reacția se termină când C_3S este consumat sau la rapoarte apă/ciment mici.

Procesul de hidratare al C_2S este similar cu cel al C_3S chiar dacă progresa mai lent. Produșii de hidratare formați sunt similari cu cei de la hidratarea C_3S . Alături de C-S-H se formează și CH, totuși cantitatea este semnificativ mai mică decât cea formată la hidratarea C_3S la același grad de hidratare [19].

Cercetările experimentale efectuate pe sistemul silicați de calciu-apă au pus în evidență formarea de hidrosilicați care se separă ca microcristale și apariția unor cristale hexagonale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

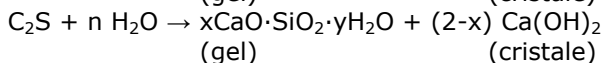
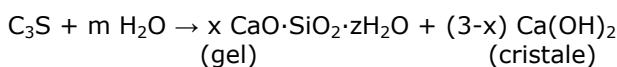
Raportul CaO/SiO_2 din hidrosilicați este dependent de concentrația în CaO a soluțiilor din care se formează. În funcție de acest raport, ei au fost definiți de Taylor astfel:

CSH (I) pentru raportul $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$;

CSH (II) pentru raportul $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$2.

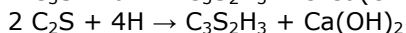
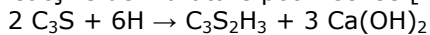
Aceștia sunt asemănători cu mineralul natural tobermonit, de aceea sunt denumiți și hidrosilicați de calciu tobermoritici [33].

Reacțiile de hidratare pot fi scrise astfel [31]:



$x < 2$ și $2,4 < y < 4$

Dacă presupunem că produsul final al hidratării silicaților C_3S și C_2S este $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ reacțiile de hidratare pot fi scrise [18]:



Faza C-S-H poate avea diverse morfologii. Ea poate apărea sub formă de fibre, fulgi, fagure de miere, granule mici sau asemănătoare cu un viitor material dens [19]. Faza C-S-H nu este egal distribuită în pasta matură.

CH precipită sub formă de particule cristaline cu diametrul de câțiva micrometrii în spațiile umplute inițial cu apă [19].

Formarea fazei C-S-H poate fi sintetizată astfel: după formarea inițială a unor cantități mici ce însoțesc hidratarea C_3S în perioada de preinducție, procentul de C-S-H crește încet în perioada de inducție, crește rapid în etapa accelerată și scade treptat în perioada post accelerată, dar poate continua luni în șir în special în cimenturile cu un conținut ridicat de $\beta - \text{C}_2\text{S}$ [19].

Cristalele de CH încep să se formeze la sfârșitul perioadei de inducție și cresc pe măsură ce avansează hidratarea C_3S și C_2S . Formarea fazelor AF_t , $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ este asociată cu consumarea CH format [19].

2.3.2. Hidratarea alumiinaților și feritalumiinaților de calciu

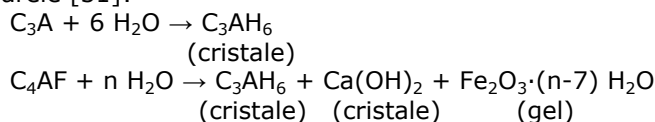
Dintre alumiinații de calciu, în clincher găsim în primul rând C_3A și cantități mici de C_{12}A_7 .

Cantitatea de C_3A este relativ mică, dar comportarea lui și relațiile structurale cu alte faze din ciment fac ca acest compus să prezinte interes.

C_3A reacționează violent cu apa și duce la întărirea instantanee a pastei, cunoscută sub numele de priză instantanee. Pentru a prevenii acest fenomen, la măcinarea clincherului se adaugă gips. Acesta reacționează cu C_3A formând $3\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ și probabil un hidroaluminat tricalcic, deși acesta este precedat de un compus metastabil $3\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [31].

Compoziția aluminiferiților de calciu poate varia între $\text{C}_2(\text{A}_{0,7}\text{F}_{0,3})$ și $\text{C}_2(\text{A}_{0,3}\text{F}_{0,7})$. În condiții comparabile produșii de hidratare formați sunt similari în multe aspecte cu cei formați din C_3A chiar dacă reacțiile diferă [19].

Reacțiile de hidratare ale alumiinaților și feritalumiinaților de calciu sunt următoarele [31]:



Hidratarea C_3A este întârziată de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eliberat prin hidroliza C_3S , datorită faptului că se formează C_4AH_{12} care este o peliculă protectoare la suprafața granulelor de C_3A nehidratate. Este posibil ca $\text{Ca}(\text{OH})_2$ să diminueze concentrația aluminatului din soluție ceea ce micșorează viteza de hidratare a C_3A [18].

Hidratarea C_3A este încetinită de prezența sulfatului de calciu în ciment. De asemenea reactivitatea lui depinde de calitatea și cantitatea de alcalii încorporați în rețeaua cristalină. Ionii K^+ tind să crească reactivitatea pe când ionii Na^+ să o scadă. Gradul inițial de hidratare depinde și de gradul de dizolvare a CaSO_4 prezent [19].

Forma stabilă a hidroaluminatului de calciu care există în final în pasta de ciment este probabil C_3AH_6 cristalizat cubic, dar nu se exclude formarea inițială a C_4AH_{12} cristalizat hexagonal, care ulterior trece în forma cubică [18].

Dacă piatra de ciment este atacată de sulfați, C_3A reacționează cu aceștia formînd hidrosulfat aluminat de calciu a cărui expansiune poate duce la distrugerea pietrei de ciment.

C_3A reacționează ca fondant scăzând temperatura de ardere a clincherului, favorizează reacția calcei cu silicea de aceea formarea lui în ciment este importantă.

Un conținut mare de C_3A duce la creșterea necesarului de energie pentru măcinarea clincherului [18].

C_4AF acționează și acesta ca un fondant. La hidratarea lui apar diferențe esențiale în compoziția produșilor de hidratare, în funcție de raportul apă/solid. În cazul folosirii unui exces de apă se formează îndeosebi hidroalumiinați hexagonali și foarte puțini cubici, formarea de hidroferiți fiind mai puțin semnificativă [19].

Reactivitatea feriților variază în limite largi și depinde de raportul Al/Fe. În general aceasta scade cu creșterea conținutului de fier. $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ pur are o viteză inițială de hidratare mare care scade după un timp scurt, dar totuși continuă încet până la hidratare completă. În general se hidratează mai repede decât C_3A [19].

Reacția încetinește în prezența CH dar mai accentuat în prezența CaSO_4 și cel mai mult în prezența ambilor. Această întârziere pare a fi datorată formării unui strat de hidrat la suprafața $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$. Reacția este accelerată de finețea de măcinare și temperatura ridicată [19].

În absența gipsului produșii inițiali de hidratare sunt $\text{C}_2(\text{A},\text{F})\text{H}_8$ și/sau $\text{C}_4(\text{A},\text{F})\text{H}_x$. În prezența varului se formează doar $\text{C}_4(\text{A},\text{F})\text{H}_x$. Fazele hexagonale $\text{C}_2(\text{A},\text{F})\text{H}_8$ și $\text{C}_4(\text{A},\text{F})\text{H}_x$ sunt convertite $\text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{H}_6$ [19].

C_3A și C_4AF reacționează cu gipsul formînd etringitul respectiv hidrosulfatferit și hidrosulfataluminat de calciu, a căror prezență poate accelera hidratarea silicaților de calciu.

Un conținut optim de gips asigură o viteză optimă a reacțiilor inițiale și previne concentrarea locală a unor cantități mari de produși de hidratare, prin urmare se reduc dimensiunile porilor din pasta de ciment hidratată și rezistența mecanică crește [18].

CaSO_4 este folosit parțial pentru formarea fazelor AF_t și parțial adsorbit la suprafața fazelor C-S-H. O parte a SO_4^{2-} se poate desorbi pe măsură ce hidratarea avansează și participă la formarea unor cantități suplimentare de AF_t [19].

Cantitatea de gips adăugată la clincherul de ciment se exprimă ca SO_3 % gravimetrice și este limitată la maxim 3,5% de standardul EN 197-1 [17].

Rezistența la compresiune determinată pe paste pure pentru cei patru componente mineralogici principali ai cimentului arată că C_3S are rezistență inițială mare, care continuă să crească în timp până la 90-180 de zile. C_2S are rezistență inițială mică, iar creșterea acesteia în timp este redusă. C_4AF prezintă rezistență inițială acceptabilă și înregistrează o creștere importantă a rezistenței în timp. C_3A asigură numai în primele 90 de zile o rezistență mai mare decât C_2S , care în timp nu mai crește și în anumite condiții de mediu poate chiar să regreseze.

Sub aspectul rezistențelor mecanice C_3A nu are vre-un aport asupra proprietăților mortarelor.

Rezistențele la îngheț-dezghet se manifestă aproximativ la fel ca cele mecanice, adică C_3S dă cele mai bune rezistențe mecanice iar C_3A cele mai slabe [31].

Formarea AF_t depinde de reactivitatea C_3A și $C_2(A,F)$ și de forma sulfatului de calciu prezent. Are loc mult mai încet în prezența anhidritului decât a dihidratului sau hemihidratului. La un conținut normal, tot sulfatul de calciu este consumat și formarea AF_t este terminată în primele 24 de ore de la amestecare. După aceea cantități suplimentare de C_3A și $C_4(A,F)$ reacționează cu AF_t formând AF_m . Gradul de transformare al AF_t în AF_m depinde de compoziția cimentului și scade cu creșterea raportului $C_4(A,F)/C_3A$ [19]

2.3.3. Formarea structurii de întărire a pietrei de ciment

În urma contactului cimentului Portland cu apa se formează o structură care constituie un sistem evolutiv și care este formată din hidrocompuși, granule de ciment nereacționate și un anumit volum de pori. Formarea acestei structuri are loc în mai multe etape [23]:

- etapa inițială – cuprinde etapele de preinducție și inducție ale procesului de hidratare. La suprafața granulelor de ciment se formează un strat coloidal care este considerat a fi alcătuit din Al_2O_3 și SiO_2 dar și CaO și SO_4^{2-} . Apoi se formează la o anumită distanță de granula de ciment nanocristale de AF_t (100-250 nm) ceea ce demonstrează nucleerea lor în soluție sau la suprafața exterioară a stratului de gel.

- etapa intermediară – corespunde perioadei de 3-24 ore de hidratare. În această etapă se formează cantități semnificative de C-S-H și CH. C-S-H se prezintă sub formă de folii care acoperă granulele de ciment, formându-se o „carcasă” între aceste folii și granula anhidră, carcasa care se va umple cu hidrocompuși pe măsură ce hidratarea avansează. CH se formează sub formă de cristale hexagonale în spațiul în care a fost inițial apă, ceea ce duce la densificarea structurii. După 16-18 ore cristalele de AF_t cresc sub formă de ace subțiri. Începutul de priză se consideră a fi în momentul în care se formează C-S-H, iar sfârșitul atunci când granulele de ciment sunt complet acoperite de aceștia.

- etapa finală – cuprinde perioada de la 20-30 ore până la 28 de zile de hidratare. În această perioadă continuă să se formeze C-S-H prin trei mecanisme: din soluție la exteriorul carcasei, din soluție în interiorul carcasei, în spațiul ocupat inițial de granula de ciment anhidră care se diminuează pe măsură ce hidratarea avansează, și nu în ultimul rând alitul și belitul continuă să se hidrateze la interfața lor cu hidrocompușii și avansează lent spre interior. Tot în această perioadă se formează cristale mari de CH, iar în interiorul carcasei apar fazele AF_m ca urmare a conversiei AF_t . Fazele AF_m se mai găsesc și în exteriorul carcasei amestecate cu fazele C-S-H.

Se poate considera deci că produșii de hidratare evoluează de la structuri gelice, de coagulare la cele de coagulare – condensare – cristalizare și apoi la structuri de cristalizare – policondensare [23].

Structurile de coagulare [23] apar în primele etape ale hidratării și presupun formarea de hidrosilicați gelici care se asociază determinând creșterea vâscozității sistemului. Asocierea lor se face prin intermediul forțelor Van der Waals, capilare, gravitaționale, electrostatice, dar apar și forțe de respingere între particulele încărcate cu sarcini de același fel. Inițial se formează structuri de coagulare afânate care pe măsură ce hidratarea avansează devin din ce în ce mai compacte.

Aceste structuri sunt caracteristice perioadei de început de priză a cimentului și au un caracter reversibil, adică dacă sunt distruse se refac dar din ce în ce mai compacte.

Structurile de coagulare – condensare – cristalizare [23] apar ca urmare a policondensării și cristalizării structurilor gelice formate anterior. Cristalizarea are loc în două etape: nucleerea (aparitia cristalelor mici și a unor contacte între ele) și creșterea cristalelor formate. Dacă viteza de creștere a cristalelor este mare atunci rezistențele mecanice sunt mici datorită tensiunilor interne care apar. Dacă procesul de nucleație se desfășoară cu viteză ridicată atunci se formează multe cristale mici care determină de asemenea scăderea rezistențelor mecanice ca urmare a unei structuri mai puțin consolidate.

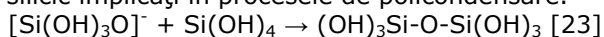
Structurile de cristalizare – policondensare [23] sunt caracteristice pentru stadiile mai avansate ale procesului de hidratare când se formează legături puternice între constituenți ceea ce determină și rezistențe mecanice ridicate.

Hidrosilicații de calciu policondensează, proces ce depinde de bazicitatea lor, de prezența unor adaosuri și de faza lichidă, în special pH-ul acesteia.

Procesul de policondensare presupune asocierea grupărilor de tip silanol (Si-OH) și formarea celor de tip siloxan (Si-O-Si).

Hidrosilicații mai slab bazici au un grad de policondensare mai mare decât cei mai bazici și prin urmare au și rezistențe mecanice mai ridicate, ceea ce se poate explica prin faptul că hidrosilicații mai bazici au un grad mai redus de asociere a elementelor structurale ca ceilalți [23].

Procesul de policondensare este favorizat de o bazicitate redusă a fazei lichide datorită creșterii fracțiunii de anioni silicatici cu sarcină mică ($[\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}]^-$) și de acid silicic implicați în procesele de policondensare.



Când pH-ul este mai mare de 10 procesele de policondensare se diminuează datorită reducerii grupărilor $\text{Si}(\text{OH})_4$ din soluție, prin urmare fazele hidrosilicice care se formează au un grad mai mic de policondensare [23].

Rezistențele mecanice depind de gradul de policondensare și ating un maxim în momentul în care fracțiunea cu un grad mare de policondensare ajunge la o anumită valoare [7]. Distrugerea acestor structuri de cristalizare – policondensare este ireversibilă [23].

Pasta de ciment hidratată întărită este constituită din hidrați foarte slab cristalizați ai diversilor compuși mineralogici, denumiți gel, din cristale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, din unii constituenți minori, ciment nehidratat și goluri. Golurile ramase în spațiile în care era inițial apă se numesc pori capilari, iar golurile din gel se numesc pori de gel. Porii de gel au dimensiuni de aproximativ 3 μm iar cei capilari sunt de unul sau două ordine de mărime mai mari [18].

Porii de gel sunt cei care apar în hidrosilicații de calciu gelici, au dimensiuni mici (2-3 nm) și volumul lor crește pe măsură ce hidratarea avansează. Ei ocupă aproape 28% din volumul total al gelului [18].

Porii capilari rezultă în urma evaporării apei care este în exces față de cea necesară hidratării cimentului [23]. Porozitatea capilară depinde de raportul apă/ciment și de gradul de hidratare [18]. Porii capilari sunt interconectați, într-o rețea distribuită neregulat în toată masa pietrei de ciment. Datorită acestei rețele, piatra de ciment este permeabilă și sensibilă la ciclurile de îngheț-dezghet [18]. Pe măsură ce hidratarea avansează, porii capilari pot fi blocați de gel și prin urmare porii capilari vor fi interconectați doar prin porii de gel [18].

Porii sferici sunt cei care rezultă în urma amestecării cimentului cu apa ca urmare a antrenării de aer. Aceștia sunt distribuiți aleatoriu în ciment iar volumul lor nu scade odată cu avansarea hidratării [23].

Formarea structurii de întărire și dezvoltarea rezistențelor mecanice are loc prin intermediul mai multor tipuri de legături: donor – acceptor (O este donor iar Ca și Si acceptori).

În perioadele inițiale de întărire legăturile de tip donor – acceptor au rolul principal în formarea structurii de întărire. La perioade mai lungi rolul principal îl au legăturile de tip siloxan Si-O-Si care se formează în procesul de policondensare al hidraților [23].

2.4. Proprietățile cimentului Portland

Proprietățile prezentate în cele ce urmează sunt: rezistența mecanică, căldura de hidratare, variația de volum, timpul de priză, densitatea și greutatea volumică. Acestea sunt determinate de constituenții mineralogici C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF etc.

2.4.1. Rezistența mecanică

Primele teorii care au încercat să explice modul în care are loc întărirea sau dezvoltarea rezistențelor mecanice ale cimentului sunt teoria lui Le Chatelier din 1882 și cea a lui Michaëlis din 1893.

Le Chatelier susținea că produșii de hidratare ai cimentului au o solubilitate mai mică decât cea a compușilor inițiali, prin urmare ei precipită dintr-o soluție suprasaturată. Precipitatul se prezintă sub formă de cristale alungite întrepesute, cu proprietăți de coeziune și adeziune ridicate [18].

Michaëlis susține în schimb că rezistența inițială este dată de hidroaluminatul, hidrosulfataluminatul și hidroxidul de calciu, toți fiind produși cristalini. Apa saturată cu hidroxidul de calciu atacă silicații și formează hidrosilicat de calciu care se prezintă sub formă gelatinoasă. Acesta se întărește treptat datorită pierderii apei fie prin uscare exterioară fie prin hidratarea miezului interior, nehidratat al granulelor de ciment, realizându-se astfel coeziunea [18].

Cercetări experimentale ulterioare au demonstrat că există elemente de adevăr în fiecare teorie. Astfel s-a observat că gelul rezultat la hidratarea cimentului este de fapt constituit din cristale foarte mici [18].

În prezent nu se cunoaște exact sursa rezistenței gelului dar ea rezultă probabil din două tipuri de legături coezive și anume: atracția fizică între suprafețele solide separate numai prin porii mici de gel (atracție datorată forțelor Van der Waals), respectiv legături chimice între particulele de gel [18]. Legăturile chimice se stabilesc numai pe o mică fracțiune din legăturile dintre particulele de gel [18].

Rezistența mecanică reprezintă proprietatea cea mai importantă a cimentului în funcție de care se apreciază și calitatea acestuia.

Rezistența cimentului este definită ca rezistența unor probe de mortar, preparate, condiționate și testate în concordanță cu standarde naționale sau internaționale pentru a elimina efectul altor factori perturbatori în afară de calitatea cimentului [19].

Standardul SR EN 197-1 [17] clasifică cimenturile Portland după rezistența la compresiune astfel:

Tabelul 2.5. Clasificarea cimenturilor Portland după rezistențele la compresiune [17]

Clasa de rezistență	Rezistența la compresiune [MPa]			
	Rezistența inițială		Rezistența standard	
	2 zile	7 zile	28 zile	
32,5 N	-	≥16,0	≥32,5	≤52,5
32,5 R	≥10,0	-		
42,5 N	≥10,0	-	≥42,5	≤62,5
42,5 R	≥20,0	-		
52,5 N	≥20,0	-	≥52,5	-
52,5 R	≥30,0	-		

Rezistența pastei întărite se datorează prezenței unei rețele continue tridimensionale de produși de hidratare care pot rezista forțelor externe fără a se rupe [19].

Dintre cele trei componente ale pastei întărite și anume: produșii de hidratare, materialul nehidratat și pori, primul determină rezistențele mecanice deoarece cimentul nehidratat acționează ca un filer, iar porii determină scăderea rezistențelor mecanice (cei mari într-o măsură mai mare ca cei fini) [19].

Factorii care influențează rezistența pastei întărite de ciment [19] sunt:

- natura liantului determină proprietățile intrinseci ale materialului hidratat;
- finețea de măcinare determină cinetica procesului de hidratare. În general rezistențele mecanice inițiale cresc cu procentul de particule fine;
- raportul apă/ciment determină porozitatea pastei întărite. La un grad de hidratare dat rezistențele cresc cu scăderea raportului apă/ciment;
- timpul de hidratare – cantitatea de material hidratat și rezistențele mecanice cresc odată cu avansarea hidratării;
- temperatura de hidratare afectează atât rata de hidratare cât și structura materialului hidratat format.

Rezistența la termene scurte este determinată în principal de finețea cimentului și crește cu creșterea cantității de particule fine și a suprafeței specifice (la raport apă/ciment constant). La termene lungi rezistența este influențată în mică măsură de finețea liantului și pentru un raport apă/ciment dat este determinată în principal de compoziția cimentului [19].

Constituenții mineralogici ai cimentului participă în mod diferit la obținerea rezistențelor mecanice, ordinea descrescătoare fiind: $C_3S \rightarrow C_2S \rightarrow C_3A \rightarrow C_4AF$ [21]. Pentru un grad de hidratare dat rezistențele mecanice cresc în ordinea: $C_3A < C_4AF < C_3S < C_2S$ [19].

Toate fazele contribuie la dezvoltarea rezistențelor mecanice, în grad diferit, depinzând de asemenea și de timpul de hidratare.

Alitul are rezistențele mecanice cele mai mari după o perioadă scurtă de timp, care cresc continuu cel puțin un an; belitul are rezistențe inițiale mici, dar care cresc un timp îndelungat ajungând la valori destul de mari, dar inferioare celor ale

alitudului. C_3A are rezistențe minime și nici nu cresc ulterior semnificativ, iar C_4AF prezintă rezistențe mari în primele 10 zile, dar apoi acestea nu mai cresc, ba pot chiar scădea [23].

Rezistența la orice timp de hidratare crește cu creșterea conținutului de C_3S până la 70% și tinde să scadă la procente mai mari.

Contribuția C_3A și C_4AF la dezvoltarea rezistențelor mecanice este mică dar complexă. Odată cu creșterea conținutului de C_3A sau C_4AF rezistența crește până la un anumit punct și tinde să scadă la un conținut mai ridicat. Există o interacțiune vizibilă între C_3A și C_4AF privind efectul asupra rezistențelor [19].

Prin urmare, un ciment bogat în alit și C_4AF va avea rezistențe inițiale mari, unul bogat în belit va avea rezistențe inițiale mici, mărindu-se după termene lungi de păstrare, iar un ciment bogat în C_3A va avea priză rapidă și rezistențe mici [24].

Pentru a obține maximul de rezistențe, cimenturile provenite dintr-un clincher Portland normal trebuie să aibe un conținut de C_3S de 55-65%, iar cele provenite dintr-un clincher feroportland unul de 47-55%.

Conținutul de SO_3 trebuie dozat în strânsă corelație cu conținutul de C_3A pentru că un supradozaj ar duce la scăderea rezistenței la compresiune după perioade scurte de întărire și determină creșterea acestora după perioade mai mari [21].

$CaSO_4$ adăugat la clincher afectează rezistențele mecanice la toți timpii de hidratare. Creșterea conținutului de SO_3 tinde să crească rezistențele până la o anumită valoare optimă a gipsului după care scade dacă se crește conținutul de SO_3 . Cantitatea exactă de $CaSO_4$ care determină cele mai mari rezistențe depinde de compoziția clincherului, finețea cimentului, forma sulfatului și timpul de hidratare [19].

În condiții hidrotermale de întărire, trebuie limitată cantitatea de C_3A și C_4AF din clincher datorită faptului că aceștia duc la o structură tensionată și deci la rezistențe mai slabe.

Se consideră că proporții mai mari de alcalii în clincher determină o creștere ușoară a rezistențelor mecanice la termene scurte și diminuarea celor la termene mari.

Sulfatii alcalini prezenți în clincher influențează negativ rezistențele mecanice atât cele inițiale cât și cele după perioade mai lungi, iar alcaliile prezente ca oxizi în mineralele din clincher practic nu influențează rezistența cimenturilor. Dacă se depășește totuși un procent de 1,5% R_2O rezistențele la compresiune scad la toate termenele de încercare [23].

Creșterea fineții de măcinare determină creșterea rezistențelor mecanice, se obține un maxim la o anumită suprafață specifică, după care rezistențele încep să scadă.

La o finețe de măcinare dată, rezistența mecanică este cu atât mai mare cu cât repartiția granulometrică a cimentului este mai îngustă, adică cu cât cimentul conține mai puține granule foarte fine și grosiere.

Rezultatele cercetărilor arată că un ciment cu suprafața specifică mai mică, dar cu o distribuție granulometrică mai îngustă, poate prezenta rezistențe mecanice mai mari decât un ciment cu finețe mai mare dar cu o repartiție granulometrică mai largă.

Se admite că fracțiunea mai mică de $3\mu m$ are un rol important în priza cimentului și în obținerea rezistențelor inițiale; fracțiunea 3-30 μm contribuie la realizarea rezistențelor finale ale cimentului, iar fracțiunea mai mare de 60 μm îndeplinește practic rolul de agregat [21].

Cimenturile realizate industrial de un combinat, cu caracteristici structural texturale, chimice și mineralogice uniforme, pot dezvolta rezistențe la compresiune diferite în aceleași condiții de finețe. În aceste cazuri, curba granulometrică a cimenturilor este diferită existând ponderi diferite pentru fracțiunile principale 0-10 μm , 10-50 μm și 50-120 μm . Rezistențele la compresiune la 28 de zile sunt influențate preponderent de fracțiunea 10-50 μm [34].

Stocarea cimentului duce la înrăutățirea proprietăților acestuia datorită faptului că se hidratează constituenții lui, se eliberează $\text{Ca}(\text{OH})_2$ care reacționează cu CO_2 atmosferic formând CaCO_3 . Acesta se depune pe suprafața particulelor de ciment în strat subțire încetinind procesul de interacțiune cu apa. Se admite faptul că scăderi mai mari de rezistențe suferă cimenturile mai bogate în constituenți activi (silicat și aluminat tricalcic).

Modul de punere în operă influențează de asemenea rezistențele mecanice ale pastelor, betoanelor și mortarelor.

Obținerea unor rezistențe mecanice maxime este determinată de distrugerea structurilor afânate și a defectelor structurale provocate de contracția plastică. Obținerea unor structuri mai compacte prin aplicarea corectă a procedurilor tehnologice conduce la o mărire importantă a rezistențelor mecanice, însoțită de mărirea impermeabilității și durabilității produselor din beton [21].

Cimenturile păstrate în apă vor avea rezistențe mecanice mai mari decât cele păstrate în aer.

Creșterea temperaturii până la o anumită limită determină creșterea rezistențelor mecanice, pe când o creștere exagerată a acesteia determină scăderea rezistențelor mecanice datorită evaporării apei.

Dacă se asociază creșterea temperaturii și cu umiditatea atunci se obțin rezistențe mecanice și mai mari în primele zile, dar rezistențele finale sunt mai mici decât cele ale cimenturilor întărite în condiții normale [24].

2.4.2. Căldura de hidratare

Căldura de hidratare reprezintă căldura degajată la hidratarea mineralelor din ciment ceea ce duce la încălzirea mortarelor respectiv a betoanelor. La răcire au loc fenomene de contracție ceea ce determină apariția microfisurilor și deci creșterea permeabilității betonului întărit [21].

Aceasta este foarte importantă atât din punct de vedere al valorii sale absolute cât și al vitezei cu care este eliberată. Căldura de hidratare este dependentă de compoziția mineralogică a cimentului.

Cea mai mare căldură de hidratare o are C_3A , urmează C_3S , pe ultimul loc situându-se $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [21].

Cimenturile Portland se vor caracteriza, deci, printr-o căldură de hidratare cu atât mai mare cu cât vor fi mai bogate în C_3A și mai sărace în $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

Creșterea fineții de măcinare (mai ales creșterea proporției de granule mici) determină creșterea căldurii de hidratare, influența sa manifestându-se mai ales la termene mici de întărire [21].

Căldura de hidratare este influențată de cantitatea de sulfat de calciu din ciment și de solubilitatea acestuia. Cu cât proporția de sulfat de calciu este mai mare cu atât are loc o deplasare a maximumului de căldură de hidratare la perioade mai mari și diminuarea efectului corespunzător, fără a fi modificată semnificativ cantitatea totală de căldură degajată până la 28 de zile [23].

Viteza de degajare a căldurii este diminuată și maximul de viteză este deplasat la perioade mai mari dacă se folosește un raport apă/ciment mai mare [23].

2.4.3. Constanța de volum

Variația de volum este datorată caracterului formațiunilor de hidratare. Piatra de ciment în curs de întărire prezintă fenomene de contracție la menținerea în mediu uscat, și fenomene de umflare în mediul umed. Păstrarea alternativă în aer și în apă, determină fenomene alternative de contracție – umflare, dar per total piatra de ciment prezintă o contracție remanentă [23].

Contracția la întărire este diminuată dacă cimentul are un conținut ridicat de silicat tricalcic, iar o proporție mare de C_2S o amplifică. O finețe mare de măcinare, un raport apă/ciment ridicat și prezența unor adaosuri hidraulic-active sau zgură determină creșterea contracției la întărire [23].

Finețea de măcinare influențează viteza de formare a formațiunilor hidratate cu structură gelică, care determină apariția contracției și a tensiunilor interne în masa cimentului.

Cea mai mare contracție o imprimă cimentului C_3A .

În cantități mai mari de 2,5% CaO liber din ciment determină fenomenul de expansiune. Același efect îl are și periclazul. Acest fenomen se datorează faptului că oxizii amintiți se hidratează în timp [21]

Datorită prezenței gipsului, se formează etringitul care determină de asemenea o mărire de volum. Formarea lui în prima etapă de hidratare nu dăunează ci doar dacă apare după întărirea pietrei de ciment [24].

2.4.4. Timpul de priză

După amestecarea cimentului Portland cu o cantitate adecvată de apă ($a/c=0,3-0,7$) granulele de ciment sunt inițial distribuite uniform în faza lichidă. După câteva minute de la amestecarea cu apa începe o floclare a particulelor de ciment asociată cu creșterea vâscozității pastei [19].

Înainte de priză, în timpul perioadei de inducție și la începutul perioadei accelerate floclarea este reversibilă.

Vâscozitatea crește și datorită formării produșilor de hidratare care duc la creșterea raportului solid/lichid și la o asprire a suprafeței particulelor de ciment datorată precipitării hidraților astfel formați.

În etapa accelerată cantitatea de material hidratat crește rapid. Se formează legături chimice la punctele de contact dintre particulele individuale de ciment acoperite cu materialul hidratat. Acestea sunt mai puternice ca forțele Van der Waals și forțele electrostatice care determină floclarea și nu se refac dacă sunt rupte de o amestecare energetică [19].

Pe măsură ce cantitatea de material hidratat crește numărul contactelor crește formându-se o rețea tridimensională în pastă, formare însoțită de o pierdere de deformabilitate, prin urmare pasta face priză. La timp scurt după priză, numărul contactelor este încă mic și rețeaua poate fi distrusă ușor de forțe externe. Oricum hidratarea avansează și cantitatea de material hidratat crește crescând și rezistența pastei [19].

Timpu de priză reprezintă intervalul de timp scurs de la amestecarea cimentului cu apă până la rigidizarea pastei.

Pentru caracterizarea timpului de priză se folosesc două mărimi: începutul și sfârșitul de priză.

Începutul de priză marchează începutul rigidizării pastei de ciment. Până în acest moment reamestecarea pastei nu afectează dezvoltarea ulterioară a rezistențelor mecanice.

Sfârșitul de priză reprezintă momentul în care pasta s-a rigidizat și orice reamestecare compromite dezvoltarea ulterioară a rezistențelor mecanice.

Priza normală pare a fi rezultatul hidratării C_3S și C_3A și formării fazelor C-S-H și AF_t . Unii cercetători consideră că priza este datorată în principal formării C-S-H, pe când alții o consideră o urmare a recristalizării etringitului microcristalin primar în cristale bine dezvoltate [19].

În prezența unor cantități suficiente de Ca^{2+} și SO_4^{2-} în faza lichidă, cantitatea de C_3A și C_4AF hidratat în perioada de preinducție este mică iar AF_t format este microcristalin și precipită la suprafața granulelor de ciment. În aceste condiții plasticitatea și capacitatea de curgere a pastei se păstrează până se mai formează hidrați, în special C-S-H care determină priza. Dacă lipsește $CaSO_4$ se formează plăcuțe de $C_4(AF)H_x$ (AF_m) care determină o priză instantanee cu o eliberare intensă de căldură. În acest caz rezistența mecanică este mică [19].

În general sulfații au un rol de accelerare a prizei (excepție gipsul). Același efect de accelerare a prizei îl mai au și hidroxizii alcalini.

Iung și Butt explică astfel efectul de întârziator de priză al gipsului: gipsul trece în soluție, reacționează cu aluminații de calciu formând etringitul care este puțin solubil în apă. În acest mod, aluminatul nu își mai poate exercita acțiunea de coagulare, astfel încât procesul de priză va decurge normal, începând în momentul în care începe coagularea hidrosilicaților de calciu.

La un conținut mai mare de gips, priza va fi accelerată, datorită faptului că aluminatul de calciu este anihilat rapid, iar gipsul fiind în exces, trece în soluție, disociază, formând ioni divalenți care au rol de coagulare, grăbind procesul de priză.

Datorită faptului că reactivitatea C_3A în cimenturi diferă, ionii liberi de SO_4^{4-} trebuie bine stabiliți în funcție de gradul în care Al^{3+} trec în faza lichidă. Acest lucru se poate obține prin combinarea anhidritului cu gips. Dacă raportul anhidrit/dihidrat nu este corect stabilit și rata de dizolvare a $CaSO_4$ este prea mică, datorită unei cantități insuficiente de hemihidrat prezent se formează hidroaluminat de calciu sub formă de plăcuțe sau monosulfat (AF_m) în loc de etringit și are loc o priză instantanee, chiar dacă, cantitatea totală de hemihidrat este corectă [19].

În cimenturile cu C_3A slab reactiv sau cele cu puțin C_3A sau chiar deloc, o parte din hemihidrat poate precipita formând cristale de „gips secundar” care poate determina priza falsă a pastei. În acest caz plasticitatea poate fi refăcută cu o amestecare intensă; procesul nu este însoțit de eliberare de căldură și nici nu sunt afectate rezistențele ulterioare [19].

Timpu de priză depinde de mai mulți factori. Cel mai important este compoziția mineralogică. C_3A , cantitatea sporită de fază vitroasă și un conținut ridicat de alit duc la accelerarea prizei pe când un conținut mai mare de belit determină încetinirea prizei. Creșterea proporției de gips determină creșterea timpului de priză [23].

O ardere mai înaintată determină un timp mai lung de priză, iar o ardere incompletă un timp mai scurt.

Ridicarea temperaturii la punerea în operă accelerează priză. Același efect îl au și creșterea fineții de măcinare (mai ales granulele mai mici de 5μ) și scăderea raportului apă/ciment [23].

Viteza de hidratare depinde de finețea particulelor de ciment și pentru a obține o hidratare rapidă este necesară o finețe avansată a cimentului.

Stocarea clincherului și a cimentului determină micșorarea vitezei de priză deoarece are loc o hidratare parțială a componentilor cimentului și carbonatarea lor.

Dacă proporția de gips adăugată la ciment este prea mică, apare fenomenul de priză instantanee, însoțită de o eliberare importantă de căldură. Acest fenomen se datorează hidratării rapide a fazelor aluminatice și feritaluminatice. Priza cimenturilor cu un conținut mic de faze aluminatice este mai puțin influențată de adăugarea unei cantități prea mici de gips la măcinare [23].

Uneori, la determinarea timpului de priză, se observă o rigidizare prematură, o priză falsă care nu este însoțită de degajare de căldură și prin urmare, la o reamestecare pasta devine din nou plastică, fără a fi afectate rezistențele ulterioare. Priza falsă poate fi determinată de mai mulți factori: încălzirea cimentului în timpul procesului de măcinare (ceea ce duce la formarea de semihidrat sau anhidrit solubil dacă umiditatea în moară este mică, iar în momentul amestecării cu apa se rehidratează semihidratul, respectiv anhidritul), expunerea la aerul atmosferic și prezența carbonaților alcalini în ciment [21]; procedeul de fabricație (umed sau uscat), arderea ineficientă a clincherului și prezența calcei libere, conținutul în C_3S ; reactivitatea C_3A și conținutul de $CaSO_4$; temperatura și umiditatea la măcinarea și depozitarea cimentului; stropirea în moară; suprafața specifică; distribuția granulometrică a cimentului; utilizarea aditivilor la măcinare; răcirea, aerarea, durata stocării cimentului [35].

Determinările de laborator din fabricile de ciment arată că în general acesta nu prezintă priză falsă. Dacă totuși fenomenul are loc atunci se reamestecă betonul fără a se mai adăuga apă [18].

Întărirea este etapa imediat următoare prizei cimentului, când cimentul atinge rezistențele mecanice care îl caracterizează.

La contactul cimentului cu apa are loc coagularea soluțiilor coloidale de silicați, urmată de compactizarea gelurilor. Compactizarea are loc datorită hidratării continue a granulelor de ciment. Acest proces are loc de la exterior la interior. Apa aflată în spațiile dintre granule, difuzează în interiorul particulelor de ciment determinând hidratarea în continuare a acestora. Astfel, datorită migrării apei în interior, gelul exterior își schimbă structura, întărindu-se treptat și devenind din ce în ce mai compact și mai dur [19].

2.4.5. Densitatea și greutatea volumică

Densitatea cimentului este cuprinsă între 3 și $3,2 \text{ g/cm}^3$. Prin ridicarea conținutului de C_4AF se obține o oarecare creștere a densității cimentului.

Datorită dependenței sale de tasare, greutatea volumică nu are o importanță deosebită. În stare afânată, greutatea volumică este cuprinsă între 9.000 și 13.000 N/m^3 , iar în stare tasată între 15.000 și 19.000 N/m^3 . Pentru dozări volumetrice sau calcule, se consideră greutatea volumică egală cu 14.500 N/m^3 [21].

2.4.6. Rezistența la medii agresive

Stabilitatea la medii agresive este condiționată de compoziția pietrei de ciment și de distribuția dimensiunii porilor acesteia.

Porii capilari constituie o rețea ramificată și continuă în pasta de ciment în curs de întărire și prin ei au loc toate procesele de difuzie în și din piatra de ciment și joacă un rol hotărâtor în stabilitatea la medii agresive [23].

La punerea în operă a cimentului, apa de amestecare sau agregatele, pot conține substanțe capabile să reacționeze cu constituenții cimentului modificându-i proprietățile.

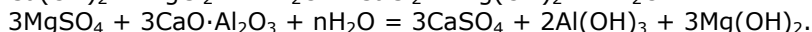
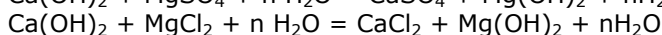
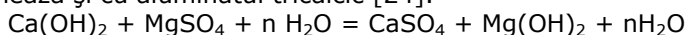
Apa de amestecare poate conține sulfați, azotați, carbonați alcalini, hidroxizi alcalini, cloruri, care afectează într-un mod sau altul priza cimentului.

Astfel sulfații (excepție gipsul), hidroxizii alcalini, CaCl_2 dacă se găsește în cantitate mai mare, carbonații alcalini, clorurile de Al și cele de Mg, clorurile de amoniu, fero, feri și de cobalt dacă se găsesc în proporție de peste 2%, accelerează priza, pe când gipsul, CaCl_2 sub 1%, clorurile de amoniu, fero, feri și de cobalt dacă se găsesc în proporție de sub 2%, bicarbonații, zaharul etc. o întârzie.

Apele sulfatice determină formarea în piatra de ciment a etringitului, reacție care are loc cu mărire de volum, ceea ce va duce la distrugerea acesteia.

Acțiunea de distrugere a sulfaților este mai redusă în cazul cimenturilor care conțin hidroaluminat dicalcic ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) deoarece separarea sulfataluminatului de calciu va avea loc din soluție, prin urmare tensiunile interne care se formează sunt mici.

Apele marine conțin alături de sulfat de calciu și sulfat de magneziu și clorură de magneziu care au și ele o acțiune distrugătoare asupra pietrei de ciment întărit, datorită faptului că înlocuiesc $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cu o masă nelegată de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ și mai reacționează și cu aluminatul tricalcic [24].



Ultima reacție arată că dacă cimentul este bogat în SiO_2 atunci va fi stabil la agresiune apelor care conțin săruri de magneziu [24]. De asemenea se poate concluziona că stabilitatea în timp a cimentului este cu atât mai mare cu cât conținutul de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ va fi mai mic.

Soluțiile acide reacționează cu piatra de ciment formând compuși solubili care sunt levigați, ceea ce duce la creșterea porozității și deci la avansarea procesului de coroziune.

Cimentul reacționează și cu CO_2 atmosferic. Carbonatarea $\text{Ca}(\text{OH})_2$ determină solubilizarea continuă a cristalelor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ din piatra de ciment iar formarea de carbonat de calciu este însoțită de o ușoară creștere de volum ceea ce determină densificarea pietrei de ciment prin reducerea porozității, fenomen ce duce și la creșterea rezistențelor mecanice [23].

3. Aditivii utilizați la prepararea mortarelor uscate

Mortarele uscate sunt compuse în principal dintr-unul sau mai mulți lianți minerali, agregate și aditivi.

Mortarele uscate moderne au mai multe componente decât cele preparate direct pe șantier. Unele mortare mai deosebite, cum ar fi șapele autonivelante, pot conține până la 20 de ingrediente [1].

Fără aditivii moderni, mortarele uscate nu ar exista și multe dintre proprietățile tehnice ale acestora nu ar putea fi atinse. Aditivii utilizați în mortarele uscate sunt de natură organică, anorganică sau polimerică [1]. Ei pot îmbunătăți amestecarea mortarelor cu apa, proprietățile în stare proaspătă a acestora, cum ar fi proprietățile reologice sau lucrabilitatea, dar și proprietățile în stare întărită [1]. Cantitatea uzuală în care se introduc în mortare este de 0,1-10% din componenta minerală [1].

3.1. Clasificarea aditivilor

Aditivii se pot împărți în aditivi activi, interactivi și pasivi [19].

Aditivii activi reacționează cu un component solubil al cimentului, precum Ca(OH)_2 , formând un produs care are același efect ca aditivul respectiv (ex. acceleratori, întârziatori și impermeabilizatori).

Aditivii interactivi sunt de obicei surfactanți și se asociază interfețelor lichid-aer și solid-lichid. În această clasă intră plastifianții, superplastifianții și antrenorii de aer.

Aditivii pasivi nu își schimbă forma prin trecere în soluție sau rămânând în suspensie. Contribuția lor este în general fizică putând forma rețele moleculare sau se pot asocia cu solventul (modificatori de vâscozitate), sau se pot adsorbi ușor ca în cazul pigmentilor.

Principalele grupe de aditivi sunt: reținători de apă, reducători de apă, plastifianți, superplastifianți, acceleratori de priză, întârziatori de priză, antrenori de aer, anti-îngheț, impermeabilizatori.

Efectul aditivilor asupra mortarelor este unul complex, pe lângă efectul principal existând și efecte secundare mai mult sau mai puțin pronunțate.

Efectele principale și secundare ale aditivilor curent utilizați în practică sunt prezentate în tabelul 3.1.

În cazul în care se folosesc concomitent două sau mai multe tipuri de aditivi ale căror compatibilitate și comportare împreună nu sunt cunoscute este obligatorie efectuarea de încercări preliminare de laborator.

Dacă aditivii sunt folosiți sub formă de soluție atunci ei se adaugă în apa de amestecare, iar dacă se folosesc sub formă de pulbere se amestecă în paralel cu cantitatea de ciment [5].

Tabelul 3.1. Efecte principale ale aditivilor asupra proprietăților betonului și mortarului [5]

Efectul	Tip de aditiv						
	Reducători de apă și mari reducători de apă	Îngroșători	Superplastifianți	Acceleratori de priză	Întâzieri de priză	Acceleratori de întărire	Antrenori de aer
Reducerea de apă	xx		x				x
Reținerea apei în mortar		xx					
Creșterea lucrabilității	x	x	xx				x
Mărirea/micșorarea timpilor de priză	x	x	x	xx	xx	x	
Antrenarea de aer	x	x					xx
Creșterea rezistenței	xx		x		xx (la perioade lungi)	x	
Creșterea durabilității	x		x				xx

Notă: xx – efect principal; x – efect secundar

3.2. Aditivi reținători de apă, îngroșători, modificatori de vâscozitate

Când mortarul este aplicat pe un suport, apa poate fi absorbită de către acesta, ceea ce face ca cimentul să nu aibe suficientă apă pentru a se hidrata și prin urmare scad proprietățile mecanice ale mortarelor. Prin urmare capacitatea mortarului de a reține apa este un element cheie în alegerea rețetei potrivite în funcție de substrat, condițiile climatice și aplicabilitatea industrială a mortarului [36].

Retenția de apă este proprietatea mortarelor care previne pierderea prea rapidă a apei în elementele de zidărie și „sângerarea” mortarului când acesta este în contact cu o suprafață permeabilă [36-38]. Retenția de apă este o proprietate importantă care afectează lucrabilitatea și legătura dintre mortar și elementul de zidărie [36-38]. Aditivii reținători de apă, cunoscuți și sub denumirea de îngroșători sau aditivi modificatori de vâscozitate, sunt componente esențiale în rețeta mortarelor datorită faptului că ei reduc segregarea și îmbunătățesc lucrabilitatea [36]. Acest comportament este deosebit de important mai ales când mortarele sunt aplicate în strat subțire pe un suport absorbant (situație în care apa este pierdută prin evaporare și prin absorbție) [39].

Această clasă de aditivi conține un număr de polimeri solubili în apă cu masă moleculară mare care modifică reologia compozițiilor pe bază de ciment. Exemple de astfel de aditivi: eteri de celuloză, gume naturale și oxizi de polietilenă [19].

Acești polimeri au lanțuri lungi cu grupări hidrofile care interacționează puternic cu apa și între ele prin intermediul legăturilor de hidrogen [19].

Creșterea masei moleculare determină creșterea vâscozității datorită interacției cu solventul apos.

Astfel de molecule au o afinitate față de suprafața polară a cimentului și a agregatelor și în acest mod crește vâscozitatea pastelor de ciment și scade tendința apei de a se separa din sistem [19].

Lignosulfonații care sunt tot polimeri cu masă moleculară mare, nu determină creșterea vâscozității soluției datorită faptului că în apă ei interacționează între ei formând sfere mici și reacționează mai puțin cu solventul [19].

Mailvaganam [40] împarte aditivii modificatori de vâscozitate în cinci clase:

1) polimeri sintetici și naturali solubili în apă care cresc vâscozitatea apei de amestecare (eterii de celuloză, oxizii de polietilenă, poliacrilamidele, alcoolul polivinilic);

2) floculanți organici solubili în apă care se adsorb la suprafața granulelor de ciment și care cresc vâscozitatea datorită atracției crescute dintre particulele de ciment (copolimeri stirenici cu grupări carboxilice, polielectroliți sintetici și gume naturale);

3) emulsii variate de materiale organice care cresc atracția dintre particule și aduc un plus de particule fine în pasta de ciment (emulsii acrilice și dispersii apoase de argile);

4) materiale anorganice care se umflă în apă și care cresc capacitatea de reținere a apei în pasta de ciment (bentonite, silice ultrafină);

5) materiale anorganice cu suprafața specifică mare care cresc conținutul de particule fine al pastei și prin urmare tixotropia (cenușa zburătoare, varul hidratat, caolin etc.).

Kawai [41] clasifică polimerii solubili în apă în naturali, semi sintetici și sintetici. Polimerii naturali includ amidonul, guma guar, guma welan, guma arabică, guma xantan, precum și proteine din plante. Polimerii semi sintetici cuprind derivați ai amidonului, eterii de celuloză, dar și electroliți precum alginat de sodiu și alginat de propilen glicol. În clasa polimerilor sintetici, Kawai include polimerii pe bază de etilenă precum oxidul de polietilenă, poliacrilamidele, poliacrilat, dar și polimeri pe bază de vinil (de exemplu alcoolul polivinilic).

Modul de acțiune al aditivilor modificatori de vâscozitate depinde de tipul și de concentrația polimerului [42]. În cazul gumei welan și a derivaților celulozei, modul de acțiune poate fi clasificat în trei categorii [42]:

Adsorbția – moleculele lungi de polimer aderă la moleculele de apă, adsorbând astfel și fixând o parte din apa de amestecare și deci mărindu-și volumul. Acest fapt duce la creșterea vâscozității produsului pe bază de ciment.

Asocierea – între moleculele din lanțurile polimerice adiacente pot apărea forțe de atracție, blocând astfel mișcarea apei și ducând la formarea gelurilor și la creșterea vâscozității.

Împletirea – la eforturi mici, și în special la concentrații mari, lanțurile de polimeri se pot împleti și încâlci, rezultând o creștere a vâscozității. La eforturi mari, aceste împletituri se desfac și lanțurile de polimeri se așează pe direcția de curgere.

Aditivii modificatori de vâscozitate utilizați în mod curent în mortarele uscate sunt eterii de celuloză, poliacrilamidele, derivați ai amidonului, guma welan, fibrele celulozice naturale etc.

Datorită faptului că această clasă de aditivi a fost utilizată în cadrul studiilor efectuate, în continuare vor fi prezentate pe larg caracteristicile și modul lor de acțiune asupra hidratării cimentului și asupra proprietăților mortarelor uscate.

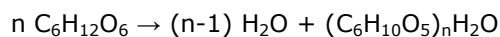
3.2.1. Eterii de celuloză

Eterii de celuloză (CE) se folosesc ca agenți de reținere a apei și ca îngroșători în mortarele uscate [1]. Ei se obțin prin eterificarea celulozei.

Celuloza este polimerul cel mai răspândit în natură [36,38,39] și face parte din familia polizaharidelor.

Celuloza este componentul de bază al unor materiale naturale precum lemn, în sau bambac și este formată din fibre lungi neramificate. O singură fibră de celuloză poate avea până la 10.000 de unități anhidroglucoză individuale [43].

Formula empirică a celulozei este $(C_6H_{10}O_5)_n$. Molecula de celuloză rezultă din împreunarea unui număr mare de molecule de glucoză, prin eliminare de apă [44]:



Fiecare unitate structurală $C_6H_{10}O_5$ a moleculei de celuloză, provenit dintr-o glucoză (pe care îl vom numi rest anhidroglucoză, AHG), conține trei grupe OH alcoolice care se pot transforma în diverși eteri și esteri [44].

Se admite că toate resturile de glucoză, din macromolecula celulozei, sunt unite între ele în pozițiile 1,4 prin legături β -glicozidice prin atomi de oxigen, și sunt deci rotite, unul față de altul, cu 180° [44]. Macromoleculele de celuloză sunt filiforme și sunt unite între ele prin legături de hidrogen între grupările OH. Aceste legături sunt slabe dar numeroase, așa că acțiunea lor se însumează ceea ce conferă rezistențe mecanice mari fibrelor de celuloză [44].

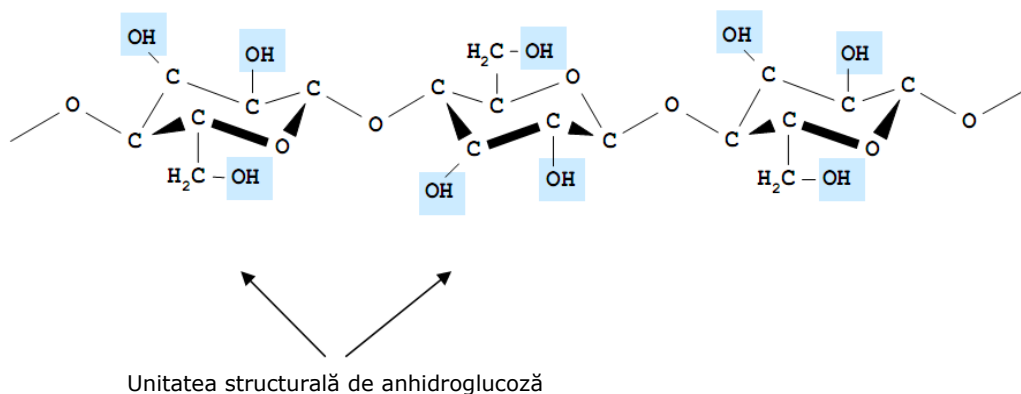


Fig.3.1. Structura moleculară a celulozei [43].

Macromoleculele de celuloză nu sunt așezate paralel pe toată lungimea lor, ci numai în anumite regiuni numite cristalite. În alte regiuni macromoleculele au o așezare neregulată, amorfă, lăsând goluri între ele. Mai multe cristalite (numite și microfibrile sau miceli) formează o fibrilă; aceasta este componenta vizibilă la microscop a fibrei [44].

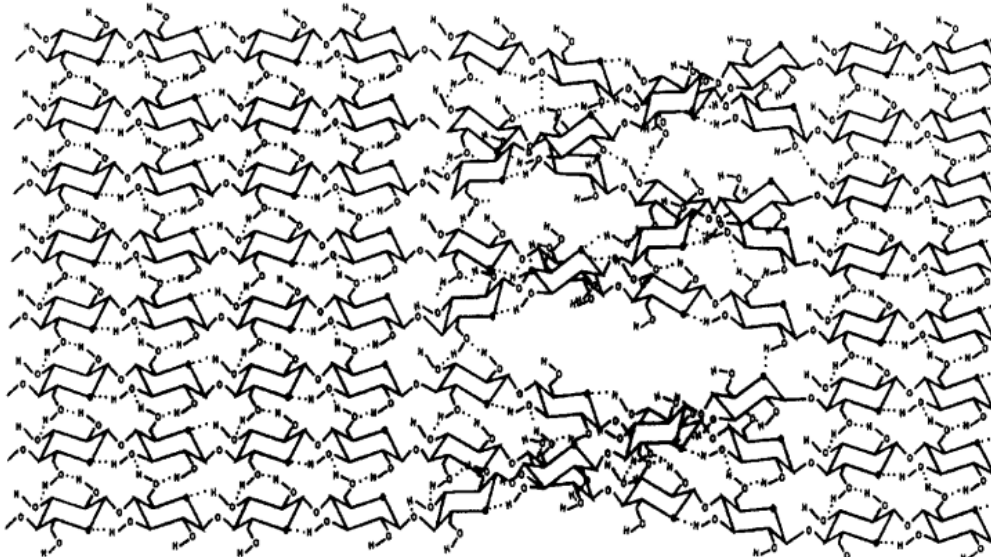


Fig.3.2. Aranjamentul moleculelor de celuloză într-o rețea fibroasă microcristalină densă [43].

Celuloza este insolubilă în apă datorită numărului mare de legături de hidrogen dintre molecule. Apa nu este capabilă să rupă aceste legături și să solvateze macromoleculele. Ea produce numai o îmbibare limitată a celulozei care determină creșterea diametrului fibrei, lungimea ei rămânând neschimbată. Apa se fixează numai la partea exterioară a cristalitelor ajungând cel mult până la regiunile amorfe mai puțin compacte, ale fibrei [44].

Soluțiile de hidroxid de sodiu produc o îmbibare a fibrei de celuloză mai puternică decât apa, dar tot limitată, soluțiile cu concentrații mai mari de 10% pătrunzând și în interiorul cristalitelor [44]. Pe această proprietate a celulozei de a se umfla se bazează și procesul de obținere a eterilor de celuloză. Eterii de celuloză (CE) sunt polimeri solubili în apă obținuți prin alcalinizarea și alchilarea celulozei [37,38]

Obținerea eterilor de celuloză este un proces complex. Materialul de bază utilizat la fabricarea eterilor de celuloză este o celuloză cu puritate ridicată care este insolubilă în apă. Pentru a putea reacționa cu agenții de eterificare, celuloza este mai întâi măcinată fin și apoi tratată cu soluție de hidroxid de sodiu pentru a forma așa numita alcali celuloză. În funcție de tipul de CE dorit, alcali celuloza umflată este eterificată cu diverși agenți, obținându-se astfel un eter de celuloză solubil în apă [43].

În timpul reacției dintre alcali celuloză și agentul de eterificare și în cursul etapelor ulterioare de prelucrare se formează clorură de sodiu și alți produși secundari, care sunt înlăturați prin extracție. În timpul întregului proces, CE se prezintă sub formă de suspensie. Eterii de celuloză uscați sunt aduși sub formă de granule sau pulbere, în funcție de aplicații, și pot fi în final modificați cu diverși aditivi [43].

Prin urmare eterii de celuloză diferă între ei prin eterificare (tipul de substituent și gradul de eterificare), rafinarea ulterioară, dimensiunea particulelor și modificarea cu alți aditivi [43].

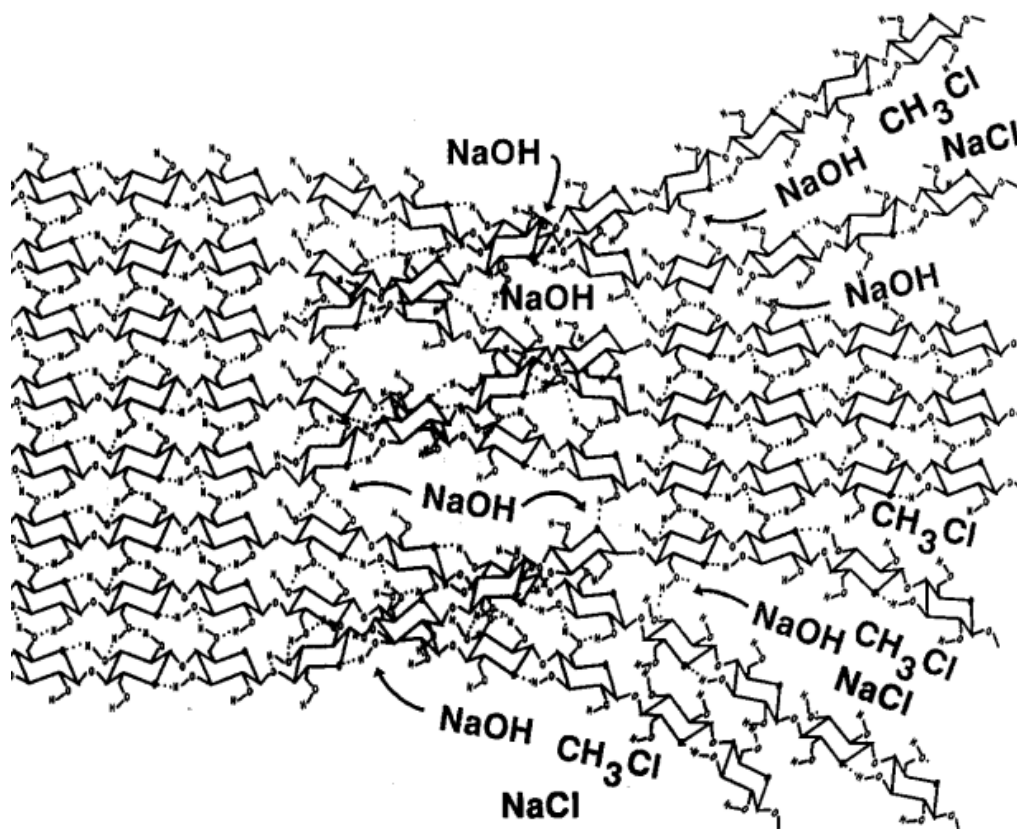


Fig. 3.3. Pătrunderea NaOH în rețeaua celulozei și eterificarea cu CH₃Cl [43].

Structura chimică a eterilor de celuloză este similară cu cea a celulozei. În timpul eterificării grupările OH libere din fiecare unitate de anhidroglucoză (AHG) sunt substituie, ceea ce duce la slăbirea coeziunii puternice dintre moleculele de celuloză ceea ce face ca eterii de celuloză să fie solubili în apă [43].

Pot fi folosite diverse substanțe pentru a eterifica celuloza: oxid de etilenă, oxid de propilenă, clorură de metil.

Eterii de celuloză predominanți pe piață sunt metil celuloza (MC), metilhidroxietil celuloza (MHEC sau HEMC) și metilhidroxipropil celuloza (MHPC sau HPMC) [2]. Alături de aceștia se mai întâlnesc: hidroxietil celuloza (HEC), hidroxipropil celuloza (HPC), etil-HEC (EHEC), metil-etil-HEC (MEHEC), sodiu carboximetil celuloza (Na-CMC) [2].

Mulți dintre eterii de celuloză utilizați în industria materialelor de construcții sunt amestecuri cu alți aditivi [2,45]. Ei se mai numesc și eteri de celuloză modificați. Funcția aditivilor cu care se amestecă este de a îmbunătăți proprietățile dorite, de a reduce efectele nedorite sau de a adăuga noi proprietăți: îmbunătățesc rezistența la alunecare, reduc aderența la uneltele de lucru, cresc retenția de apă, controlează conținutul de aer, îmbunătățesc capacitatea de umectare sau solubilitatea în apă rece, adaugă hidrofobicitate, controlează comportamentul la întărire [2]. CE pot conține aditivi care le controlează comportamentul la dizolvare precum și procesul de dispersie [43]. Componentii se pot amesteca fizic sau lega chimic [2].

Exemple de aditivi cu care CE se pot amesteca: poliacrilamide, eteri de amidon, alcooli polivinilici, derivați de guar, montmorilonit, bentonită, talc, sepiolit, atapulgit, lignină sulfonată, oxid de polietilenă etc. [2,45]. În principiu eterii de celuloză modificați pot conține orice aditiv pentru mortare, dar în practică se limitează doar la cei a căror acțiune este aproape independentă de liantul din sistem. Întârzietorii și acceleratorii de priză sunt exemple de aditivi mai puțin potriviți de a fi amestecați cu CE datorită interacției lor individuale cu diverși lianți [2].

Aditivii care se leagă chimic de molecula CE sunt poliacrilamidele, acrilamide și etilacrilatul [2].

Mai există un grup care include eteri de celuloză tratați superficial și soluții solide: CE tratați cu parafine, CE tratați cu stearat de calciu, CE tratați cu dimetilsiloxan, soluții solide de CE și alcool polivinilic, soluții solide de CE și surfactant [2].

Alți aditivi nu au nici o acțiune în mortar dar se introduc pentru a îmbunătăți proprietăți precum durata de depozitare, mânuirea și/sau transportabilitatea: parafine sau uleiuri minerale (previn separarea componentelor), polietilen glicoli și EO/PO copolimeri (previn separarea componentelor), conservanți [2].

În afară de tipul de substituție (tipul de agent de eterificare folosit), gradul de substituție influențează considerabil proprietățile eterilor de celuloză și este caracterizat de doi parametri [43]:

Gradul mediu de substituție (DS) care indică numărul mediu de grupări hidroxil eterificate pe o unitate de anhidroglucoză. DS are valori cuprinse între 0 și 3 iar indicele specifică la care substituent se referă. De exemplu DS_{ME} unde ME înseamnă metil [43].

Gradul molar de substituție (MS). În timpul hidroxietilării sau hidroxipropilării, rezultă o substituție multiplă cu apariția ramificărilor laterale. MS cuantifică numărul mediu al grupărilor hidroxietil sau hidroxipropil de pe unitatea de anhidroglucoză. Spre deosebire de DS, MS poate lua valori mai mari de 3. De asemenea indicele arată la ce substituent se face referire. De exemplu MS_{HE} unde HE este hidroxietil sau MS_{HP} unde HP este hidroxipropil [43].

Reacția dintre o moleculă de oxid de etilenă cu o grupare hidroxil din AHG duce la formarea unei noi grupări hidroxil care este de asemenea reactivă. Deci pe lângă faptul că reacționează cele trei grupări OH de pe AHG, mai are loc și o reacție în lanț a noilor grupări hidroxil formate ceea ce duce la formarea unor lanțuri scurte de oxid de etilenă. Din motive practice, limita superioară pentru MS_{EO} este de aproximativ 2,5-3 deoarece eficiența reacției scade dramatic peste acest nivel datorită reacțiilor secundare [46].

Prođușii secundari care se pot forma, în funcție de agentul de eterificare folosit sunt: metanol, dimetil eter (agentul e clorura de metil), etanol, dietil eter (agentul este clorura de etil), etilen glicol și polimerii acestuia (agentul este oxidul de etilenă), propilen glicol și polimerii acestuia (agentul este oxidul de propilenă) [47].

Gradul de polimerizare (DP) reprezintă numărul de unități anhidroglucoză care formează lanțul polimeric.

Pentru ca eterii de celuloză să-și realizeze numeroasele proprietăți avantajoase, ei trebuie să se dizolve într-un solvent. În funcție de tipul și gradul de eterificare, CE sunt solubili într-o serie de solvenți într-o gamă largă de temperaturi [43].

Solubilitatea CE într-un anumit solvent depinde de eterificare (tipul substituentului și gradul de eterificare), gradul de polimerizare (DP), concentrația sărurilor dizolvate (inclusiv valoarea pH-ului), temperatură [43].

O proprietate caracteristică metil celulozei și a eterilor de celuloză cu eterificare mixtă (MHEC și MHPC) este aceea de a flocula și coagula când sunt încălziți. Sub așa numita temperatură de floclare sau coagulare eterii de celuloză sunt total sau parțial solubili în apă. Din această cauză solubilitatea eterilor de celuloză este caracterizată prin temperatura la care CE floculează sau coagulează. În cazul unor soluții mai concentrate se formează un gel în loc de o coagulare. Ambele fenomene sunt reversibile. În timpul procesului de răcire CE se redizolvă [43].

Din punct de vedere tehnic, cea mai importantă proprietate a CE este capacitatea lor de a crește vâscozitatea lichidelor și astfel, de a acționa, ca un îngroșător. Efectul de îngroșare depinde de gradul de polimerizare (DP), de concentrație, de viteza de rotație, de temperatură și de concentrația sărurilor dizolvate [43].

Activitatea superficială a CE este datorată structurii chimice a moleculelor de CE și în special datorită existenței simultane a grupărilor hidrofile și hidrofobe. Activitatea superficială a moleculelor de CE crește cu creșterea numărului de grupări hidrofobe [43].

Un efect special datorat activității superficiale a metil celulozei este acela de a spuma. Stabilizarea bulelor de aer în sistemul de mortar mineral este adesea dorit și garantează o aplicare ușoară [43].

Eterii de celuloză se introduc în mod uzual în rețetele mortarelor uscate cu scopul de a îmbunătăți finisarea și caracteristicile mortarelor, tencuielilor sau adezivilor pentru plăci ceramice [48,49]. În materialele de construcții, CE se folosesc ca modificatori de vâscozitate, îngroșători, formatori de film [50] și reținători de apă [51,52]. CE cresc capacitatea mortarelor de a reține apa [37,38,48,49,53-56] și vâscozitatea pastelor [54] și îmbunătățesc lucrabilitatea materialului proaspăt [37,38,49,54,55]. Eterii de celuloză împiedică trecerea prea rapidă a apei din mortar în substrat [48,53,55,56] îmbunătățind astfel aderența la substrat [49,54,55] și comportarea mecanică a mortarului întărit datorită faptului că cimentul are suficientă apă la dispoziție pentru a se hidrata [48,49,53,55]. Această comportare este rezultatul hidratării corespunzătoare a cimentului din mortar, în imediata vecinătate a substratului; sau altfel spus este evitată pierderea apei din mortar prin absorbția de către substrat, ceea ce ar deteriora grav rezistențele mecanice ale mortarului la interfața cu substratul.

Se impune o precizare, și anume, comportarea mecanică îmbunătățită a mortarelor aditivate în raport cu cele neaditivate este o realitate în măsura în care ne referim la mortarele întărite care au fost aplicate în strat subțire pe un suport absorbant. Această comportare superioară este strict rezultatul efectelor pozitive ale aditivilor asupra stratului aflat la interfața suport/mortar. În cazul determinării rezistențelor mecanice efectuate în laborator pe epruvete prismatice (40x40x160 mm) conform SR EN 1015-11 [57] este demonstrată o scădere accentuată a rezistențelor mecanice ale mortarelor cu conținut de CE față de cel etalon, fără CE [59-62].

Unul dintre efectele secundare ale CE care nu poate fi controlat și care este nedorit îl reprezintă întârzierea hidratării cimentului Portland [49,53-55,63-65].

Mecanismul prin care CE determină întârzierea cimentului Portland nu este pe deplin cunoscut, multe studii încercând să îl explice.

De-a lungul timpului au fost vehiculate diverse teorii privind modul în care CE întârzie hidratarea cimentului.

Teoria general acceptată este aceea care spune că întârzierea hidratării are loc datorită adsorbției aditivilor la suprafața fazelor hidratate și/sau anhidre [66].

O altă teorie pornea de la faptul că zaharurile au un puternic efect întârziator asupra hidratării cimentului, datorită faptului că produșii lor de degradare au o capacitate de întârziere mai mare decât zaharurile în sine [53]. Întrucât zaharurile sunt supuse degradării alcaline cu formare de acizi hidroxicarboxilici [67,68], care sunt bine cunoscuți ca agenți de chelatizare și întârziere, un posibil impact al acestei degradării are o importanță mai mare pentru o înțelegere mai bună a modului de acțiune al eterilor de celuloză asupra hidratării cimentului [53].

Cu ajutorul HEC și MHPC, Pourchez [53] a demonstrat stabilitatea CE în mediu alcalin și capacitatea neglijabilă a acestora de a lega calciul, prin urmare, întârzierea hidratării cimentului Portland nu se poate atribui impactului acizilor hidroxicarboxilici generați în timpul degradării alcaline a CE, la fel ca în cazul zaharurilor.

O altă teorie explică întârzierea hidratării CE prin scăderea mobilității ionilor [69] datorită creșterii vâscozității apei care asigură mișcarea ionilor, reducând viteza de dizolvare a fazelor anhidre și precipitării hidraților.

Prin intermediul măsurătorilor conductometrice în apă și în suspensii cu var, Pourchez [54] a studiat impactul HEC asupra hidratării cimentului. Datorită faptului că gradul de întârziere al hidratării a fost același și în suspensiile diluate ca și în pastele de ciment, legătura dintre vâscozitate și întârziere nu a fost evidentă, prin urmare, presupunerea că eterii de celuloză întârzie hidratarea cimentului datorită creșterii vâscozității apei și scăderii mobilității ionilor a fost infirmată [54].

Pourchez [48] a încercat să identifice parametrii structurali ai MHPC și HEMC care influențează întârzierea hidratării cimentului utilizând măsurători conductometrice în apă și suspensii de var. Influența masei moleculare a fost urmărită cu ajutorul probelor cu structură chimică identică și mase moleculare diferite. Influența gradului de substituție s-a determinat cu ajutorul probelor cu aceeași masă moleculară dar conținut diferit de hidroxietyl, hidroxiopropil sau metoxil. Pourchez a observat că principala influență asupra întârzierii precipitării portlanditului o are conținutul de grupări metoxil, pe când masa moleculară și conținutul de hidroxiopropil au un efect minor asupra procesului de hidratare al cimentului.

În cazul HEC [54], gradul de substituție a fost parametrul principal care a influențat hidratarea cimentului pe când masa moleculară a avut un impact neglijabil.

Impactul HEC și MHPC asupra C_3S a fost de asemenea studiat de Pourchez și colaboratorii [55].

O primă observație făcută de aceștia a fost că eterii de celuloză utilizați au fost consumați total după câteva ore de hidratare a cimentului în mediu diluat. Două mecanisme au fost propuse pentru a explica această comportare: creșterea constantă a suprafeței specifice (datorită precipitării continue a produșilor de hidratare) accesibilă adsorbției CE, și/sau încorporarea moleculelor de CE adsorbite în structura hidraților în timpul procesului de creștere a acestora [55].

O altă observație este aceea că CE sunt puternic adsorbiți la suprafața fazelor hidratate C-S-H și CH și slab la fazele anhidre precum C_3S . Betioli [52] a observat că HEMC a fost parțial adsorbit la suprafața particulelor de ciment, la punțile gelice și la contactul dintre particule. Capacitatea de adsorbție depinde foarte mult de gradul de substituție al eterilor de celuloză. Pourchez a observat că cu cât a fost mai mic conținutul de grupări hidroxietyl sau hidroxiopropil cu atât a fost mai mare afinitatea la C-S-H și CH [24]. De asemenea cu cât capacitatea de adsorbție a

CE la C-S-H și CH a fost mai mare cu atât procesul de hidratare al C_3S a fost mai întârziat [55].

Influența CE asupra precipitării C-S-H s-a manifestat prin: scăderea numărului inițial de nucleii C-S-H, întârzierea formării unui înveliș de C-S-H în jurul granulelor de C_3S și formarea unui strat mai gros și mai permeabil de C-S-H [55]. Când condițiile de hidratare sunt favorabile unei nucleeri încete a C-S-H și unei durate scurte a cineticii de creștere a C-S-H limitată de difuzia speciilor ionice prin învelișul de C-S-H (mediu cu o concentrație crescută de var similar condițiilor din pastele de ciment), eterii de celuloză întârzie precipitarea masivă a CH. Din contră, când condițiile de hidratare sunt favorabile unei nucleeri rapide a C-S-H și o durată lungă a cineticii de creștere a C-S-H limitată de difuzia speciilor ionice prin stratul de C-S-H (mediu cu o concentrație scăzută de var), CE accelerează precipitarea masivă a CH [55].

Pourchez a studiat și influența parametrilor structurali ai MHPC și HEC asupra hidratării C_3A [49] crescând treptat complexitatea sistemului mineral (C_3A pur, aditivat sau nu, și apoi sistemul C_3A -sulfat, aditivat sau nu). CE cu masă moleculară mică întârzie puternic hidratarea C_3A chiar dacă nu a crescut vâscozitatea, prin urmare este infirmată încă o dată ipoteza conform căreia CE ar întârzi hidratarea cimentului datorită scăderii mobilității ionilor.

A fost de asemenea demonstrată dependența adsorbției CE de fazele prezente. S-a observat o adsorbție puternică a CE la hidroaluminării de calciu și nesemnificativă la etringit [49]. Compoziția chimică a CE influențează foarte mult adsorbția la hidroaluminării de calciu. Astfel, HEC se adsoarbe de patru ori mai mult decât MHPC [49] și întârzie hidratarea mai mult ca MHPC. Prin urmare se poate afirma că natura și conținutul grupelor de substituție a CE au un rol mai important asupra hidratării cimentului decât masa moleculară [49]. În absența sulfaților, CE reduc atât dizolvarea C_3A cât și precipitarea hidroaluminării de calciu [49]. Cu cât adsorbția la hidroaluminării de calciu este mai mare cu atât întârzierea precipitării acestora este mai importantă [49].

În sistemul C_3A – 2% gips, Pourchez a observat următoarele stagii [49]:

Primul corespunde precipitării etringitului din ionii sulfat ai soluției fără dizolvarea gipsului. El a observat că timpul necesar consumării tuturor ionilor sulfat a fost de 10 ori mai mare comparativ cu sistemul neaditivat ceea ce înseamnă că CE pot induce o ușoară încetinire a dizolvării C_3A și a precipitării etringitului când tot sulfatul de calciu este dizolvat. În prezența CE, sistemul are nevoie de un nivel critic de suprasaturație mai mare pentru a precipita hidroaluminării de calciu.

Al doilea stadiu corespunde dizolvării C_3A pentru a atinge un nivel critic de suprasaturație referitor la hidroaluminării de calciu.

Al treilea stadiu, când suprasaturația fazei lichide este destul de ridicată, hidroaluminării de calciu încep să precipite.

În prezența sulfatului de calciu rezultatele au demonstrat că CE încetinesc semnificativ ritmul de dizolvare al C_3A și al precipitării etringitului în funcție de compoziția chimică a CE [49]. Această întârziere are loc indiferent de cantitatea de CE adăugată, dar CE acționează doar în timpul celui de al doilea pas al precipitării etringitului (când gipsul solid este complet dizolvat) [49]. Cu toate că nu a fost observată o adsorbție semnificativă a CE la etringit precipitarea acestuia a fost încetinită [49].

Efectul întârziator al MHPC asupra hidratării C_3S și C_3A a fost observat și de către Silva [70].

Studiind efectul HEMC și MHPC asupra hidratării cimentului prin intermediul analizelor FT-IR, analize termice și SEM, Bouguo [56] a observat că în pastele

aditivate sunt aceiași produși de hidratare ca în cele neaditivate dar produșii de hidratare precum CH, etringit, C-S-H apar mai târziu în pastele aditivate cu CE comparativ cu cele neaditivate. Faptul că nu apar faze noi în pastele de ciment aditivate cu MC și HEC comparativ cu cele neaditivate, a fost observat și de către Knapen [63].

Cu ajutorul calorimetriei izotermale, Betioli [52] a observat că HMEC nu a schimbat profilul curbei variației căldurii cu timpul de hidratare, dar a scăzut viteza de evoluție a căldurii în timpul perioadei de accelerare și a scăzut picul maxim, iar perioada de inducție a fost mult prelungită, confirmând încă o dată efectul CE de întârziere a hidratării cimentului.

Un alt efect al eterilor de celuloză este de a stabiliza aerul antrenat în timpul amestecării mortarului [42,62,71,72]. Conținutul de aer a unui mortar aditivat cu CE este de aproximativ 20% pe când al celui fără CE este de doar câteva procente [72]. Jenni [72] a observat o îmbogățire a interfeței golurilor de aer/mortar proaspăt cu un film de CE. Acest lucru este posibil datorită activității superficiale a CE cu o afinitate puternică la interfața gaz-apă.

Pourchez [71] a studiat influența MHPC și HEC asupra structurii poroase și a transferului hidric în materialele pe bază de ciment. În prima oră de hidratare, volumul porilor mici a scăzut semnificativ iar cel al bulelor mari de aer a crescut. Volumul total al porilor mai mari de 500 μm a crescut cu timpul de hidratare, prin urmare în evoluția porilor s-a observat un fenomen de coalescență. Au fost observate două mecanisme prin care a avut loc acest fenomen. Primul corespunde creșterii progresive a dimensiunii porilor și păstrarea constantă a numărului acestora, iar al doilea corespunde scăderii numărului porilor și creșterea dimensiunii acestora prin unirea porilor mici [71].

Pourchez a mai arătat că CE au redus absorbția apei prin capilaritate și permeabilitatea la apă lichidă dar au crescut permeabilitatea la vapori, comparativ cu pastele de ciment neaditivate întărite [71].

Concluzia generală a studiului lui Pourchez [71] a fost că natura grupărilor de substituție și parametrii structurali ai eterilor de celuloză (masa moleculară și conținutul de grăpări de substituție) au fost parametrii cei mai importanți care au influențat transportul apei și structura poroasă a materialelor pe bază de ciment atât în stare proaspătă cât și întărită.

O explicație a acestui comportament poate fi următoarea: formarea unei structuri poroase cauzate de CE, care poate avea o acțiune specifică mecanismului de transfer hidric în funcție de numărul de goluri de aer (în gama de diametre 50-250 micrometri) și pori capilari (în gama de diametre 100-700 nm) [71]. O scădere a dimensiunii porilor poate induce o încetinire a transferului în fază lichidă, din cauza legii fluidelor vâscoase [71]. Porii cu dimensiunea mai mică de 1 micrometru sunt foarte sensibili la condensare capilară și pot fi umpluți cu apă în stare lichidă [71]. Deci, structura poroasă poate fi parțial umplută cu apă lichidă, și marile spații poroase nesaturate pot izola unele zone de apă în stare lichidă [71]. Într-o primă abordare, trei cazuri de transferuri hidrice ar putea fi distinse în materialele pe bază de ciment: difuzia vaporilor, difuzia vaporilor asistată de fluxul de lichid, și în cele din urmă fluxul de lichid în capilare [71].

Când pasta de ciment nu conține CE, permeabilitatea lichidului are loc printr-un regim rapid de curgere în capilare. În plus, structura poroasă cauzată de CE impune o parte din transportul apei prin intermediul difuziei lente a vaporilor de apă datorită prezenței unui număr mare de goluri de aer cu diametrul cuprins între 50-250 micrometri, care joacă rolul de "scurt-circuit" [71]. În acest sens, compoziția chimică a CE, ca urmare a caracteristicilor mediului poros generat, poate (cel puțin

parțial) explica permeabilitate mai mică de apă lichidă, măsurată în prezența CE [71].

Influența eterilor de celuloză asupra mobilității apei în pastele proaspete de ciment a fost studiată de Patural [39] utilizând MHPC, HEMC și HEC. Ea a observat că, la concentrațiile folosite în practică și chiar peste acestea, eterii de celuloză nu modifică semnificativ coeficientul de autodifuzie al apei [39]. Efectul reținător de apă al pastelor de ciment aditivat cu eteri de celuloză nu se manifestă în cazul mortarelor aplicate pe un suport saturat cu apă. Mobilitatea apei este puternic modificată chiar și de mici cantități de CE doar la interfața mortar/substrat nesaturat. Principala observație a acestui studiu a fost că aditivii organici pot fi agenți de reținere a apei foarte eficienți fără să modifice mobilitatea apei atât în soluții cât și în paste.

Datele din literatură [36-39,71] au demonstrat că retenția de apă a mortarelor cu conținut de CE este superioară mortarelor neaditate. Referitor la parametri structurali ai CE care influențează retenția de apă s-a demonstrat că creșterea masei moleculare a CE determină creșterea retenției de apă și a consistenței mortarelor [37]. Pentru eteri de celuloză cu mase moleculare mici, cu cât dimensiunea particulelor este mai mică cu atât retenția de apă este mai puternică [38]. Acest comportament a fost explicat prin diferența dintre viteza de dizolvare a fiecărei fracții dimensionale (scăderea dimensiunii particulelor determină creșterea ratei de dizolvare și prin urmare retenția de apă) [38]. Din contră, pentru eterii de celuloză cu mase moleculare mari, impactul dimensiunii particulelor asupra retenției de apă a fost mic sau nesemnificativ [38]. În acest caz retenția de apă nu a fost afectată de acest parametru datorită faptului că, cantitatea de polimer a putut fi atinsă indiferent de dimensiunea particulelor iar retenția de apă nu s-a schimbat (dacă soluția conține o cantitate suficientă de polimer solubil, retenția de apă nu se schimbă, indiferent de dimensiunea particulelor) [38].

În [36] a fost de asemenea arătat că masa moleculară a CE este cel mai important parametru care influențează retenția de apă, pe când substituția molară (MS) are un impact mai scăzut asupra acestei proprietăți a mortarelor (totuși retenția de apă a fost îmbunătățită în cazul CE cu MS mic).

La un raport apă/ciment constant retenția de apă a evoluat în același sens cu consistența acestuia, dar nu întotdeauna variațiile de consistență au fost responsabile pentru evoluția retenției de apă (cum este cazul eterilor de amidon care cresc vâscozitatea dar nu și retenția de apă) [36].

În continuare sunt prezentate date din literatură referitoare la efectele eterilor de celuloză asupra proprietăților mortarelor.

Carboximetil celuloza (CMC) este de asemenea un alt eter de celuloză utilizat în mortarele uscate. Yuli [73] a observat că CMC îmbunătățește retenția de apă a mortarelor dar scade rezistențele mecanice. CMC reacționează cu CH cu formarea de carboximetil celuloză de calciu care întârzie formarea etringitului și scade rezistențele finale ale mortarului întărit [73].

Studiind efectul MHPC asupra proprietăților unei tencuieli, Paiva [74] a observat un procent mai mare de aer antrenat în mortarul cu 0,08% MHPC și un început de priză dublu comparativ cu mortarul de referință fără CE. Densitatea aparentă în stare proaspătă a tencuielii studiate a fost mai mică decât a etalonului, rezistențele mecanice mai mici și coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate mai mare [62]. Acest comportament a fost pus pe seama aerului antrenat în timpul amestecării, care a creat pori care au slăbit materialul, dar au și întrerupt structura capilară ceea ce a determinat scăderea absorbției de apă [62].

Izaguirre [75] a arătat că mortarele pe bază de var, aditivat cu MHPC, au nevoie de o cantitate mai mare de apă pentru a obține aceeași consistență cu cea a etalonului (fără MHPC). Cantitatea ridicată de apă de amestecare a dus la creșterea porozității mortarelor și scăderea rezistențelor mecanice. Timpul de priză al mortarului cu MHPC a fost mai lung decât cel al etalonului, densitatea aparentă în stare proaspătă și întărită mai mică, contracția, absorbția de apă prin capilaritate și permeabilitatea la vapori de apă mai mare, iar durabilitatea după ciclurile îngheț-dezgeț mai bună [75].

Modul în care eterii de celuloză influențează contracția timpurie a mortarelor a fost studiat de către Messan în [76]. În funcție de proporția de CE din probă, contracția a avut loc în două sau trei etape. Astfel, la 0,38% CE curba contracției a prezentat două etape: o etapă tranzițională în care viteza contracției a scăzut gradual, urmată de o etapă asimptotică. Depresiunea capilară a fost compensată de priza cimentului. La 0,20% CE contracția a avut loc în trei etape: în prima etapă contracția s-a redus cu o treime datorită reducerii interacțiilor inițiale dintre granule în mortarul proaspăt; a urmat o creștere bruscă a contracției și apoi stabilizarea ei, iar a treia etapă a fost cea asimptotică [76].

Efectul unui CE asupra proprietăților mortarelor pe bază de var hidraulic a fost studiat de Seabra în [77]. Introducerea CE a determinat scăderea diametrului de împrăștiere măsurat cu masa de împrăștiere conform SR EN 1015-3 [78] și a crescut vâscozitatea plastică odată cu proporția de CE.

3.2.2. Amidonul

Amidonul și derivații acestuia sunt utilizați în industria materialelor de construcții pentru a îmbunătăți lucrabilitatea și aplicarea mortarului proaspăt [36,51]. Aceștia cresc mai puțin retenția de apă comparativ cu eterii de celuloză, dar conferă mortarului o consistență foarte bună [51].

Amidonul este un carbohidrat natural format din unități de glucopiranoză unite prin legături α -glucozidice [36,51]. Amidonul se prezintă sub formă de granule albe formate de obicei dintr-un polimer linear (amiloza) și un polimer ramificat (amilopectina) [36,51].

Eterii de amidon se obțin prin reacția grupelor hidroxil cu agenți de eterificare [51].

Amidonul și derivații acestuia sunt aditivi modificatori ai reologiei mortarelor [79]. Rolul lor în mortare nu este ușor de prevăzut datorită multitudinii factorilor care le influențează modul de acțiune, și anume: tipul și proprietățile liantului, cantitatea de apă de amestecare, procesul de amestecare al mortarului, modul de lucru și prezența și proprietățile aditivilor [79].

Masa moleculară a amidonului pare a fi principalul parametru care afectează comportamentul acestuia. Polimerii cu masă moleculară mare tind să se aglomereze și să aibe un efect îngroșător în mortare, pe când polimerii cu masă moleculară mică pot fi ușor adsorbiți la suprafața particulelor de liant făcându-le să se respingă (au deci un efect dispersant), ceea ce duce la scăderea vâscozității [79].

Utilizând carboximetil hidroxipropil amidon și patru tipuri de hidroxipropil amidon, Patural [36] a studiat influența acestora asupra proprietăților și retenției de apă a mortarelor pe bază de ciment. A observat că, spre deosebire de CE, retenția de apă și consistența mortarelor variază în sens opus eterilor de celuloză: când a crescut consistența, retenția de apă a scăzut [36]. Concluzia principală a

acestui studiu a fost că retenția de apă a mortarului proaspăt nu este datorată doar vâscozității [36].

Izaguirre [79] a studiat efectul unui amidon comercial obținut din cartofi asupra diverselor proprietăți a mortarelor pe bază de var. A fost demonstrat în această lucrare comportamentul dependent de dozaj al acestui amidon. Astfel, până la 0,3% din cantitatea de var, amidonul a acționat ca un agent de floclare care a determinat interacții între particulele de var și moleculele de polimer, ceea ce a dus la creșterea vâscozității și scăderea lucrabilității și a aderenței mortarului [79]. Adsorbția moleculelor de amidon la suprafața particulelor de var poate fi cauzată de grupările funcționale hidrofiele care acționează ca grupări care ancorează varul.

Dacă amidonul a fost adăugat într-o proporție mai mare de 0,3% din cantitatea de var, polimerul a început să se comporte ca un plastifiant [79]. Respingerea electrostatică dintre lanțuri s-ar putea datora cantității mari de polimer adăugată, rezultând dispersia particulelor și ca o consecință efectul plastifiant. Mortarul a devenit mai fluid, iar aderența acestuia a crescut [79]. În plus, capacitatea de a reține apa a crescut, ceea ce se poate corela cu dispersia varului și ruperea legăturilor dintre lanțurile de aditiv și particulele de var, ceea ce ar genera multe locuri libere în care apa se poate fixa [79]. A mai fost observat un conținut ridicat de aer și o densitate scăzută a acestor mortare.

Mortarele cu conținut de amidon obținut din cartofi au avut o capacitate mare de a reține apa, mai ales la dozaje ridicate. Acest comportament ar putea fi explicat prin faptul că structura acestui amidon este asemănătoare cu cea a eterilor de celuloză [79]. Grupările funcționale hidrofiele în molecula de amidon ar putea fi capabile să lege moleculele de apă prin intermediul legăturilor de hidrogen. Oricum, doar la cantități mari de amidon retenția de apă a fost mai mare comparativ cu mortarul de referință, ceea ce a demonstrat că polimerul se comportă diferit în funcție de dozaj [79].

Capacitatea mare de reținere a apei poate fi legată și de întârzierea timpului de priză, datorită faptului că mortarele pe bază de var trebuie prima dată să piardă excesul de apă pentru a putea face priză [79].

Leeman [80] a observat că 0,2% aditiv pe bază de amidon a crescut mult necesarul de apă pentru obținerea unui anumit nivel de curgere a mortarului, nu a influențat semnificativ hidratarea timpurie a cimentului, iar rezistențele mecanice la 28 de zile nu au fost afectate, în limita dozajului utilizat.

Pescard [64,65] a arătat că eterii de amidon întârzie puternic hidratarea cimentului, încetinesc formarea etringitului și consumarea gipsului și întârzie semnificativ formarea C-S-H și CH, iar un raport aditiv/ciment mai mare întârzie și mai mult hidratarea.

3.2.3. Guma welan și guma diutan

Gumele diutan și welan sunt polizaharide cu masă moleculară mare produse prin fermentație aerobă [81]. Structura lanțului gumei diutan este diferită de cea a gumei welan. Guma diutan are două unități de ramnoză pe o parte a lanțului comparativ cu cea welan care are doar o unitate ramnoză și una manoză [81]. Masa moleculară a gumei diutan este de până la 3 ori mai mare decât cea a gumei welan [81].

Acești polimeri pot fi folosiți pentru a stabili mortarul [45], pentru a controla „sângerarea” mortarului și pentru a preveni segregarea acestuia, datorită faptului că moleculele lungi de polimer aderă la moleculele de apă, adsorbind și

fixând o parte din apa de amestecare [81]. Ca urmare a acestui fapt, retenția de apă și vâscozitatea materialelor pe bază de ciment cresc [81]. Marele avantaj al acestor gume este faptul că pot stabiliza sistemul pe bază de ciment fără a-i afecta fluiditatea [45].

Studiind efectele gumelor diutan și welan asupra unor chituri, Sonebi [81] a observat următoarele: comportamentul pseudoplastic al chiturilor care conțin aceste gume a crescut cu dozajul lor datorită încălzirii lanțurilor de polimeri și acaparării apei dintre lanțurile adiacente, ceea ce a dus la vâscozități ridicate la viteze mici de rotație. La viteze mari, lanțurile de polimeri se desfac și se așează pe direcția de curgere crescând fluiditatea sistemului. În general gumele welan și diutan se folosesc alături de superplastifianți [81].

În prezența superplastifianților, guma diutan a conferit mortarului o fluiditate mai bună decât cea welan, comportamentul pseudoplastic al acesteia a fost mai accentuat și vâscozitatea mai mare la viteze de rotație de până la $5s^{-1}$ decât cea welan [81].

Alt studiu [42] arată că guma welan întârzie timpul de priză al mortarelor, antrenează aer în timpul amestecării mortarului și reduce rezistențele mecanice.

3.2.4. Poliacrilamidele

Poliacrilamidele (PAA) au grupările funcționale $-CH_2$ și $-NH_2$ dintre care $-NH_2$ poate interacționa la hidroliză cu fazele cimentului formând produși care rămân dispersați uniform în material modificând proprietățile fizice și mecanice ale acestuia [82].

Studiind efectele poliacrilamidei asupra proprietăților cimentului Portland, Rai [82] a observat următoarele: PAA a crescut timpul de priză cu atât mai mult cu cât cantitatea acesteia în ciment a fost mai mare, rezistențele mecanice au fost superioare cimentului neaditivat, absorbția de apă a fost mai mică datorită faptului că porii mari au fost izolați cu polimer (efect cu atât mai pronunțat cu cât cantitatea de PAA a fost mai mare). S-a observat de asemenea că cimentul cu PAA a fost mai rezistent la coroziune comparativ cu cimentul neaditivat [82].

Mortarele pe bază de ciment modificate cu PAA au o structură poroasă în care porii sunt umpluți de polimer sau izolați de materiale compozite polimer-ciment [82]. Aceste caracteristici sunt reflectate printr-o absorbție de apă redusă în produsele modificate cu PAA comparativ cu cimentul simplu [82]. Un strat protector poate fi de asemenea creat de producții rezultate la interacția polimer-ciment hidratat, ceea ce duce la o îmbunătățire a rezistenței la coroziune a mortarelor modificate cu PAA [82].

3.2.5. Minerale argiloase

Din considerente economice și de mediu se practică înlocuirea parțială a cimentului Portland cu diverse adaosuri care au o influență favorabilă asupra caracteristicilor de performanță a lianților rezultați [83]. Materialele frecvent utilizate pentru substituirea parțială a cimentului Portland sunt cenușile de termocentrală, silicea ultrafină [83], argile calcinate și alte materiale puzzolanice (de tip caolin, ilit, montmorilonit, vermiculit, zeolit și oxizi de aluminiu hidratați [84]. Este încurajată și folosirea de argile activate datorită efectelor lor puzzolanice [85].

SiO₂ furnizat de adaosurile puzzolanice reacționează cu Ca(OH)₂ rezultat la hidratarea silicaților de calciu din ciment (C₃S și C₂S), formând cantități suplimentare de hidrosilicați de calciu [86]. Formarea cantităților suplimentare de hidrosilicați de calciu determină creșterea rezistențelor mecanice, reducerea permeabilității, creșterea rezistenței la atac chimic, creșterea durabilității, reducerea contracției și îmbunătățirea lucrabilității [86].

Metacaolinul (Al₂O₃·2SiO₂) (notat MK) este un material puzzolanic, care se obține prin tratarea controlată a caolinului la temperaturi cuprinse între 500-800°C [86], 600-900°C [87], 700-800° [84,88]. El este utilizat pentru substituția cimentului [83,87,88] datorită faptului că are o activitate puzzolanică mai mare decât alte argile activate [85]. Reactivitatea ridicată a acestuia este datorată dezordinii structurale, naturii amorfe [83] și suprafeței specifice mari [87].

Urmărind efectul substituției cimentului Portland cu 5-30% metacaolin reactiv, Petre [83] a observat creșterea necesarului de apă pentru obținerea pastei de consistență standard și a rezistențelor mecanice comparativ cu cimentul etalon. S-a scos în evidență că adaosul de 10% metacaolin dezvoltă cele mai bune proprietăți mecanice, fapt ce a fost arătat și de către Singh în [84]. O rezistență bună la atacul sulfatic la 10-15% MK a fost observată și de Al-Akhras în [88].

Prin înlocuirea a 10% ciment cu MK, Singh a obținut cea mai mică porozitate și cel mai mic diametru al porilor [84].

Timpii de priză ai mortarelor cu conținut de metacaolin sunt mai lungi decât cei ai mortarelor fără metacaolin [84].

Utilizând analizele termice, Cherem da Cunha [85], a urmărit efectul substituției cimentului Portland cu 0-40% metacaolin în primele trei zile de hidratare a unor paste și mortare. El a observat că activitatea puzzolanică a MK este diferită în paste și mortare. A demonstrat de asemenea că formarea etringitului crește odată cu gradul de substituție al cimentului cu metacaolin. Formarea tobermoritului este mai ridicată în mortare decât în paste și atinge maximum la 30% metacaolin [85].

Cu ajutorul calorimetriei izotermale, Lagier [89] a urmărit căldura de hidratare la perioade timpurii ale unor paste de ciment fără MK și cu 8% ciment înlocuit cu metacaolin. El a observat că metacaolinurile studiate au un efect catalizator asupra proceselor de hidratare, accelerându-le și crescând cantitatea de căldură degajată în primele etape de hidratare, fapt ce a fost evidențiat și de către Frias în [90]. Suprafața specifică a MK influențează procesele de hidratare și anume, cu cât aceasta este mai mare cu atât cantitatea de căldură degajată este mai mare în primele etape ale hidratării [89]. Reacția metacaolinurilor în primele etape ale hidratării depinde de compoziția cimentului [89].

Habert afirmă în [91] că rezistențele mecanice ale mortarelor care conțin ciment și puzzolane reprezintă cel mai important parametru pentru evaluarea materialului puzzolanic. Studiind efectul înlocuirii a 30% ciment cu argile pe bază de caolinit, ilit, montmorilonit calcic, Habert a observat că și celelalte minerale argiloase, în afară de caolinit, au un efect puzzolanic important când sunt activate termic. A mai demonstrat de asemenea că rezistențele mecanice sunt dependente mai degrabă de procentul de mineral argilos din mortar decât de tipul acestuia [91].

Sepiolitul este un silicat de magneziu hidratat microcristalin care are formula structurală Si₁₂Mg₈O₃₀(OH)₄(H₂O)₄·8H₂O. El are o morfologie microfibrasă cu o lungime a particulelor de 2-10 μm [92]. Lungimea fibrelor de sepiolit variază în funcție de sursa din care provine [92].

Structura fibroasă a sepiolitului și dimensiunile particulelor de ordin coloidal induc proprietăți reologice și catalitice care își găsesc diverse aplicații [92].

Kavas [92] a urmărit proprietățile unor probe de ciment amestecate cu 3-30% sepiolit. El a observat că necesarul de apă rămâne același chiar la procente ridicate de sepiolit iar umflarea probelor scade cu adăugarea de sepiolit. Până la 10% timpul de priză a fost întârziat datorită faptului că fibrele de sepiolit au pătruns în porii pastei de ciment și au absorbit apa. De asemenea până la 10% sepiolit rezistențele mecanice și aderențele mortarelor cresc cu creșterea procentului datorită efectului de puzzolană iar peste această valoare scade datorită efectului de diluție [92]. S-a observat că efectul de puzzolană nu se manifestă înainte de 28 de zile [92].

Montmorilonitul are formula $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$. Rețeaua lui structurală este formată dintr-un singur tip de foaie elementară trimorfică constituită din două straturi de tetraedrii $[SiO_4]$ legată prin intermediul unui strat de octaedrii $[AlO_4(OH)_2]$. Legăturile dintre foi sunt slabe și manifestă un clivaj accentuat. Montmorilonitul are capacitatea de a adsorbi cationi la suprafața foilor elementare datorită substituțiilor izomorfe care determină apariția unui exces de sarcini negative. Forțele care fixează cationii sunt slabe, prin urmare aceștia pot fi ușor substituiți. Între foile elementare ale montmorilonitului apar straturi de apă zeolitică ca urmare a hidratării cationilor absorbiți și a forțelor slabe dintre foi, ceea ce duce la umflarea materialului și la o creștere în volum chiar de 16 ori față de dimensiunea inițială [93]. Datorită faptului că bentonitele sunt constituite în general din montmorilonit, ele se caracterizează de asemenea printr-o capacitate mare de adsorbție de cationi și de hidratare. Fenomenul de umflare este reversibil.

Utilizând un montmorilonit modificat cu un agent de umflare organic, Kuo [94] a urmărit efectul acestuia asupra rezistenței la încovoiere și compresiune și a coeficientului de permeabilitate a mortarelor de ciment. Atât rezistențele mecanice la compresiune cât și cele la încovoiere cresc inițial apoi descresc dramatic după ce ating o valoare maximă pe măsură ce dozajul de montmorilonit crește [94]. În schimb, coeficientul de permeabilitate scade inițial până la un minim după care începe să crească rapid [94].

Rezistența la compresiune este influențată de porozitatea finală a mortarelor de ciment pe când rezistența la încovoiere este afectată de dimensiunea critică a porilor precum și de porozitatea totală. Kuo a observat că în mortarele cu un conținut redus de montmorilonit porozitatea totală este redusă dar dimensiunea critică a porilor crește. Prin urmare creșterea rezistenței la compresiune a fost mai mare decât cea a rezistenței la încovoiere [94].

Kuo [94] a ajuns la concluzia că dozajul optim de montmorilonit pentru îmbunătățirea rezistențelor mecanice și a permeabilității depinde de raportul apă/ciment. Se poate spune că dozajul optim crește odată cu creșterea acestui raport.

3.3. Aditivi modificatori ai proceselor de priză și întărire

Aditivii modificatori ai proceselor de priză și întărire intervin în hidratarea și hidroliza cimentului. Aceștia influențează viteza de întărire și timpul de priză în sensul dorit.

Aditivii întârziatori de priză au proprietatea de a reduce viteza reacțiilor de hidratare și hidroliză din ciment. Ei nu micșorează rezistențele mecanice ale cimentului decât în primele ore, pentru ca după 2-3 zile să aibă aceleași valori ca cele ale mortarului fără aditivi. La 28 de zile și în cazul unor consistențe egale, se

constată rezistențe mecanice mai mari la mortarele cu aditivi. Dacă se înregistrează o creștere a rezistențelor mecanice la 28 de zile cu peste 15-25 % ca urmare a folosirii aditivilor, atunci se poate reduce necesarul de apă din mortar și beton. În acest caz, aditivii au un rol de fluidizant-întârzietor [5].

Modul de acțiune al întârzietorilor de priză și întărire se bazează pe micșorarea vitezei de hidratare și hidroliză a constituenților mineralogici din ciment și formarea unor straturi protectoare la suprafața granulelor de ciment în urma unor fenomene de adsorbție sau prin precipitarea unor substanțe în urma unor reacții chimice.

Aditivii acceleratori de priză și întărire determină priza rapidă a cimenturilor și intensifică întărirea mortarelor ducând la obținerea unor rezistențe inițiale ridicate [5].

3.3.1. Aditivi întârzietori de priză

În general aditivii întârzietori de priză reduc solubilitatea diversilor compuși de hidratare ai cimentului (ex. gipsul întârzie dizolvarea, trecerea în soluție a aluminatului de calciu întârziind astfel priza cimentului) [19].

După modul lor de acțiune, întârzietorii de priză se grupează în: aditivi care reduc viteza de hidratare și hidroliză a cimentului, aditivi care formează prin reacții chimice săruri insolubile care se depun la suprafața particulelor de ciment și aditivi care întârzie priza datorită formării unor pelicule cu permeabilitate redusă la suprafața granulelor de ciment în urma unor fenomene de adsorbție încetinind astfel hidratarea [5].

În prima grupă intră substanțele care neutralizează acțiunea alcaliilor, formează complecși solubili care întârzie dizolvarea și cristalizarea hidroxidului de calciu, frânează coagularea sau au un rol de catalizatori în formarea unor săruri complexe.

În a doua grupă intră substanțe care formează săruri de calciu insolubile care formează straturi care împiedică difuzia (ex. acidul fosforic și fosfații alcalini, acizii carboxilici și sărurile lor alcaline, acidul boric și tetraboratii alcalini, zahărul).

În a treia categorie intră substanțe care, datorită adsorbției pe suprafața particulelor de ciment reduc difuzia apei și întârzie astfel priza. Acestea au rol de coloizi protectori și dintre cele mai utilizate sunt sărurile de calciu ale acizilor organici (ex. lignosulfonatul de calciu).

Alături de rolul principal pe care îl posedă, și anume de întârziere a prizei și de micșorare a vitezei de hidratare și hidroliză, aditivii întârzietori de priză modifică și viteza de degajare a căldurii [5].

La contactul cu apa cimentul eliberează ioni de calciu în jur și orice substanță capabilă să imobilizeze sau să întârzie acest proces va întârzi de asemenea și procesul de hidratare. Stratul de aditivi precipită în principal pe suprafața constituenților cimentului care se hidratează cel mai rapid (C_3A , C_4AF și C_3S) [19].

Materialele care pot încetini hidratarea cimentului determină de obicei creșterea peliculei de produși de hidratare timpurii care înconjoară granulele de ciment. Acest fenomen are loc datorită complexării lor cu calciu care este eliberat la hidratare [19].

Zaharurile întârzie mult hidratarea cimentului chiar și la dozaje scăzute dar acțiunea lor este imprevizibilă pentru că la dozaje ridicate pot determina priza instantanee [19].

În cazul compușilor organici din aceeași clasă, creșterea catenei hidrocarbonate duce și la creșterea efectului întârziator. De exemplu tartrații sunt întârziatori mai puternici decât oxalații [19].

Substanțele tipice din această clasă sunt cele derivate din mono și polizaharide precum glucoza și sucroza cu formula generală $C_nH_{2n}O_n$. Substanțele care nu au grupările CHOH nu reacționează ca întârziatori de priză [19].

Uneori zaharidele menționate se pot găsi ca impurități în alți aditivi (ex. lignosulfonații de calciu) ceea ce determină ca și aceștia din urmă să manifeste un efect de întârziere a prizei [19].

Grupările CHOH duc la apariția filmelor. De exemplu gluconatul de sodiu este un bun întârziator datorită bunei lui capacități de a forma filme [19].

Glucozele aparțin familiei de carbohidrați iar în prezența calciului formează săruri care acoperă particulele de ciment îngreunând accesul apei și întârziind astfel priza. Sucroza și celuloza sunt polizaharide, cu formula $(C_6H_{10}O_5)_n$, care reacționează cu calciul, determinând de asemenea și creșterea vâscozității și prin urmare scăderea vitezei de reacție [19].

Sărurile de magneziu și cele ale unor metale grele întârzie și ele hidratarea prin formarea, în prezența varului, a unor hidroxizi insolubili. Nu se recomandă utilizarea acestora pentru că modul lor de acțiune nu e previzibil și depinde mult de conținutul de alcalii solubile [19].

Adsorbția materialelor precipitate pe suprafața particulelor de ciment sau pe produșii de hidratare timpurii întârzie procesul de hidratare care devine controlat de difuzie. Filmul format nu este complet impermeabil și hidratarea nu este complet blocată [19].

Alți întârziatori: acid salicilic, ortofosfat trisodic, pirofosfat de sodiu. Primul se adsoarbe în special pe C_3A iar ceilalți doi întârzie hidratarea C_3S (priza este întârziată dar rezistențele mecanice pot crește – avantajul: timpul de priză poate fi ajustat fără a afecta lucrabilitatea) [19].

3.3.2. Aditivii acceleratori de priză

Sunt utilizați pentru o priză mai rapidă a cimentului și realizează o rigidizare imediată a pastelor și a mortarelor, obturând astfel fisurile și găurile și oprind infiltrația apei [5].

Se pot împărți în două clase cu toate că această delimitare nu este strictă [19]:

- Acceleratori de priză care afectează în special faza aluminatică (C_3A) a cimentului Portland. Ei influențează în general dizolvarea silicei și aluminei și intervin în reacția C_3A -gips.

- Acceleratori de priză și întărire care afectează mai ales alitul pentru a ajuta dezvoltarea rezistențelor mecanice timpurii. Aceste materiale sunt acizi sau săruri de acizi care ajută la dizolvarea $Ca(OH)_2$.

Din prima categorie fac parte în special compuși alcalini: hidroxizi, carbonați, aluminați și silicați. Ei accelerează hidratarea C_3A , rezultând astfel o evoluție considerabilă a căldurii și precipitarea sărurilor de calciu insolubile. Creșterea temperaturii poate stimula hidratarea C_3S ceea ce contribuie la rezistențele timpurii dar aceasta nu înseamnă că dă rezistențe mari pe termen lung [19].

Unele săruri provenite din acizi tari și baze slabe accelerează hidratarea alitului crescând ușor rezistențele mecanice după ce priza are loc. La dozaje ridicate acestea pot duce de asemenea la priză instantanee [19].

Rezistența mecanică a mortarelor aplicate mecanizat scade semnificativ dacă se utilizează acceleratori de priză [19].

Din a doua categorie de acceleratori fac parte clorura de calciu, formiatul de calciu, săruri solubile ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase în care și anionul și cationul contribuie la efectul de accelerare a hidratării C_3S însoțită de o creștere a căldurii de hidratare și de formare a gelului C-S-H la perioade scurte [19].

Anionii care determină o accelerare semnificativă sunt halogenii, nitrații, nitriții, formiatul, tiosulfatul și tiocianatul. Cationii divalenți și trivalenți precum Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} și Al^{3+} par a fi mult mai eficienți decât cei monovalenți precum Na^+ , K^+ și NH_4^+ [19].

O cerință esențială este ca acceleratorul să fie solubil în apă și să ionizeze. Pentru a accelera dizolvarea varului, acizii trebuie să fie suficient de mobili pentru a ajunge în interiorul particulelor de silicați [19].

Trietanolamina accelerează hidratarea inițială a cimentului Portland prin perturbarea reacției dintre C_3A și gips. Accelerarea hidratării C_3A are loc prin intensificarea formării hidroaluminatului hexagonal și promovarea conversiei lui în hidroaluminat cubic. Ea accentuează de asemenea și formarea etringitului [19]. Trietanolamina poate întârzia hidratarea C_3S . Cei mai tari acizi accelerează hidratarea cimenturilor cele mai bazice (exemplu clorurile pentru cimenturile Portland). Cele mai tari baze accelerează cimenturile puțin bazice (exemplu alcaliile, oxalații și aluminații pentru puzzolane, zgură și ciment înalt aluminos) [19].

Alți acceleratori: formiatul de calciu, nitritul de calciu, aluminatul de sodiu și trietanolamina [19], aluminatul de sodiu (puternic accelerator pentru cimenturile Portland și zguri), hidroxizii de potasiu și de sodiu (aceștia determină și scăderea rezistențelor mecanice la 28 de zile), carbonatul de amoniu și oxalatul de amoniu (aceștia degajă amoniac care duce la corodarea armăturii) [5].

Sărurile de calciu au o reactivitate superioară multor altor săruri metalice dar sunt puțin solubile în apă [19].

3.3.3. Aditivi acceleratori de priză și de întărire

Aceștia intensifică procesele de priză și de creștere a rezistențelor inițiale ale mortarelor și betoanelor, dar duc la degajări mari de căldură și la deformații, fenomene care se manifestă încă de la amestecare.

Cele mai utilizate substanțe în acest sens sunt: clorura de sodiu, sărurile de fier (sulfatul de fier, azotatul de fier, clorura ferică), fluoroaluminatul de calciu (determină rezistențe inițiale mari și priză accelerată) [5].

3.3.4. Aditivii acceleratori de întărire

Au rolul de a accelera procesul de întărire al betonului în faza inițială prin creșterea rezistențelor mecanice. Ei nu micșorează rezistențele finale și nu influențează priza.

Se folosesc în lucrări de prefabricate, decofrare rapidă a elementelor de beton monolit, betoane în cofraje glisante, betoane pe timp răcoros, betoane la care este necesară reducerea timpului de menținere în cofraj.

Accelerarea procesului de întărire se poate realiza prin tratamente hidrotermice și printr-o finețe de măcinare ridicată a cimentului. Aditivii acceleratori de întărire influențează pozitiv aceste operații, în sensul că reduc timpul de tratament termic și sunt folosiți mai ales în cazul cimenturilor de calitate. Au de multe ori și un efect de reducere a cantității de apă de amestecare de aceea se și numesc fluidifianți.

Cei mai cunoscuți aditivi din această categorie sunt: clorura de aluminiu, clorura de bariu, azotatul și azotitul de calciu, clorura de sodiu, fluorura de sodiu, silicatul de sodiu, acidul oxalic, etilenglicolul, rășinile melaminice.

Aceste substanțe sporesc rezistențele mecanice în prima perioadă a întăririi și nu le afectează pe cele la 28 de zile. Pot avea însă și efecte negative (coroziunea armăturii), dar și proprietăți nespecifice lor (ex. impermeabilitate) [5].

3.4. Aditivi hidrofobizanți

Aceștia au rolul de a reduce permeabilitatea sub presiune a betonului și de a reduce ascensiunea capilară în beton imprimând astfel proprietăți hidrofobe suprafețelor. Se folosesc pentru lucrări hidrotehnice și la turnarea mortarelor impermeabile pentru terase și pardoseli, la tencuieli impermeabile etc. [5].

Substanțele care impermeabilizează betonul sunt pulberi minerale care apar în trei variante și anume: pulberi minerale inerte care nu reacționează chimic și sunt folosite în betoane cu un dozaj redus de ciment; pulberi minerale silicioase care reacționează chimic și care, în proporție de până la 10% nu măresc necesarul de apă și pulberi minerale cu proprietăți coloidale (argilă bentonitică, calcar fin măcinat) care determină creșterea impermeabilității betoanelor prin umflare în prezența apei [5].

O altă clasificare a aditivilor, prezentată în literatură [19] este următoarea:

- a) Reducători de permeabilitate
 - Materiale cu particule foarte fine: bentonite, calcar, zgură, silice ultrafină;
 - Antrenori de aer: lignosulfonați, surfactanți, naftaline sulfonate;
 - Acceleratori: clorura de calciu, formiatul de calciu, azotitul de sodiu;
- b) Respingători de apă sau hidrofobizanți:
 - Săpunuri: stearați sau oleați de calciu, de sodiu și amoniu;
 - Butilstearați;
 - Produși petrolieri: uleiuri minerale, ceară, asfalt;
- c) Alți aditivi: naftalină, celuloză, silicați de sodiu, pulberi de aluminiu.

Apa trece prin beton sau mortar prin golurile interconectate din piatra de ciment sau la interfața pastă-agregat.

Neluând în seamă golurile grosiere, crepăturile sau imbinările deschise, porozitatea interconectată poate fi de două feluri: micropori în gelul C-S-H cu diametre de 2-8 nm și pori capilari dintre produșii de hidratare ai cimentului care sunt tot ce a rămas din spațiul inițial dintre particule și au 1-3 μm [19].

Microporii apar în toate pastele de ciment și contribuie puțin la trecerea apei prin beton. Aceștia sunt independenți de raportul inițial apă/ciment [19].

Porii capilari au dimensiuni variabile în funcție de raportul apă/ciment și de maturitatea betonului sau mortarului [19].

Unii aditivi reacționează chimic cu produșii de hidratare ai cimentului formând compuși coloizi. În acest mod se mărește volumul produșilor de hidratare și se colmatează golurile și fisurile din beton ceea ce duce la creșterea gradului de impermeabilitate al betonului. Sunt utilizate în acest sens sărurile de fier și de aluminiu [5].

Alți aditivi măresc gradul de impermeabilitate al betonului prin reducerea raportului a/c (aditivi fluidizanți), prin modificare a porozității (antrenori de aer) și prin micșorarea ascensiunii capilare (aditivi tensioactivi hidrofobizanți) [5].

Reducătorii de permeabilitate sunt pulberi inerte foarte fine care adăugate în compoziția betonului proaspăt reduc volumul de pori. Se introduc uneori împreună cu un plastifiant sau superplastifiant pentru a menține lucrabilitatea sau chiar pentru a reduce raportul apă/ciment. Pulberile reactive se combină cu hidroxidul de calciu în pori formând gelul C-S-H. Înlocuirea cristalelor colțuroase de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cu gelul C-S-H determină reducerea sistemului de pori ceea ce poate duce la scăderea permeabilității hidraulice [19].

Stearații și oleații reacționează cu ionii de calciu formând săruri de calciu insolubile care precipită și care imprimă proprietăți hidrofobe capilarelor și chiar le blochează pe unele în betonul proaspăt. Sistemul de pori care se formează după 24 de ore nu este afectat de acest precipitat, deci nu se reduce permeabilitatea. Stearații și oleații antrenează și aer, probabil datorită proprietăților de surfactant și prin urmare nu se recomandă utilizarea unui dozaj mai mare de 0,2% din cantitatea de ciment pentru a nu duce la scăderea rezistențelor mecanice. Pe de altă parte utilizarea stearaților și oleaților poate duce la îmbunătățirea lucrabilității ceea ce determină reducerea golurilor mari [19].

Există substanțe macromoleculare organice și mixte de tipul polimerilor organici care se introduc în masa betonului și care fac să crească gradul de impermeabilitate al acestuia [5].

3.5. Antrenori de aer

Aceștia sunt aditivi care antrenează și stabilizează bulele de aer într-o proporție de 5-6% din volumul lor. Ei sunt folosiți pentru îmbunătățirea lucrabilității betonului și pentru creșterea rezistenței acestuia la îngheț. Alte efecte: îmbunătățirea coeziunii betonului, creșterea vâscozității și a limitei de curgere a pastelor, reducerea apei necesare pentru obținerea consistenței standard a pastelor și scăderea fenomenului de separare a apei, creșterea rezistențelor la acțiuni chimice, creșterea durabilității [5].

Antrenorii de aer sunt surfactanți care acționează la interfața aer-apă în pasta de ciment stabilizând aerul inclus în procesul de amestecare sub formă de bule mici discrete. Aceștia sunt formați dintr-un lanț de hidrocarburi sau un schelet care se termină cu o grupare polară de obicei carboxilică sau sulfonică [19].

În general antrenorii de aer se folosesc sub formă de săruri de sodiu. Gruparea polară ionizată se orientează în apă iar lanțul de hidrocarburi se orientează în aerul din bule. Tensiunea superficială a apei se reduce ușurând formarea de bule de aer la amestecarea mortarului. Capătul negativ al lanțurilor înconjoară suprafața bulei încărcând-o. Astfel acestea nu se mai pot apropia unele de altele și prin urmare bulele de aer sunt stabilizate [19].

În beton și mortar această suprafață încărcată face ca bulele să adere la suprafața particulelor de ciment (încărcate pozitiv) și agregate (nisipul este încărcat

negativ datorită disocierii superficiale a grupărilor silanol, fenomen care are loc în cazul agregatelor silicioase). Efectul total este o punte agregat-aer-ciment-aer-agregat care îmbunătățește coeziunea amestecului, lucrabilitatea, stabilizând aerul în sistem și îmbunătățind durabilitatea la îngheț-dezghet [19].

Substanțele cele mai potrivite pentru a antrena aer sunt [19]:

- Rășina vinsol din lemnul de pin care are ca și component activ abietatul de sodiu, sarea de sodiu a acidului abietic.
- Săpunuri ale acizilor oleic și capronic – acestea au fost folosite în trecut dar nu sunt foarte performante.
- Substanțe chimice sintetice: anionice: alchilarilsulfonați și alchilsulfați, dodecilbensensulfonat de sodiu, oleil sulfat de sodiu, oleat de sodiu; și neionice – nonilfenoletoxilat - nu dă rezistență bună la îngheț-dezghet probabil datorită lipsei „cozii” hidrofobe orientate spre interiorul bulelor de aer care previne pătrunderea apei la creștere presiunii în timpul înghețului.

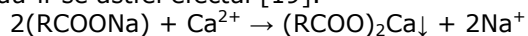
Conținutul de aer este influențat de [19]:

- natura și cantitatea antrenorului de aer folosit;
- volumul de aer antrenat scade odată cu mărirea cantității de ciment și a fineții acestuia. Creșterea conținutului de alcalii din ciment și a procentului de nisip determină mărirea volumului de aer antrenat. În acest sens acționează și reducerea fracțiunii mai mică de 150 μm din nisip;
- temperaturile ridicate scad conținutul de aer din mortar;
- dacă este prezent carbon în amestec, aditivul se adsoarbe la suprafața lui crescând necesarul de antrenor de aer de 3-4 ori;
- agitarea prelungită determină scăderea conținutului de aer iar odată cu creșterea durității apei, scade și eficiența amestecării;
- combinarea cu alți aditivi (ex. plastifianți și superplastifianți) poate afecta volumul și stabilitatea aerului antrenat: lignosulfonații par a nu influența conținutul de aer, ba dimpotrivă îl pot mări, iar melamina sulfonată și naftalina sulfonată-formaldehida condensate pot duce la o scădere a conținutului de aer;
- dacă se folosesc cantități mari de surfactanți anionici hidratarea C₃S poate fi întârziată iar cea a C₃A accelerată. Oleatul de sodiu nu are nici un efect asupra hidratării C₃S dar o accelerează pe cea a C₃A.

Un conținut de 3-6% aer influențează foarte mult lucrabilitatea mortarului determinând creșterea mobilității și a coezivității [19].

Pentru ca antrenorul de aer să fie eficient trebuie să aibe minim 12 atomi de carbon, optim 16-18 [19].

Mulți compuși carboxilați cu lanț lung sunt precipitați în prezența calciului limitându-li-se astfel efectul [19].



Cu toate că surfactanții neionici sunt mai puțin eficienți comparativ cu cei anionici, ei sunt mai stabili în prezența ionilor de calciu [19].

Vâscozitatea pastelor crește, ca o consecință a adsorbției agenților antrenori de aer la suprafața particulelor de ciment determinând respingerea apei și crescând atracția între particule. Inițial bulele de aer determină formarea de punți între particulele de ciment rezultând astfel creșterea vâscozității și reducerea sângerării mortarului [19].

3.6. Aditivi plastifianți și superplastifianți

Cu ajutorul acestora se scade necesarul de apă ceea ce duce la creșterea rezistențelor mecanice, scade permeabilitatea și contracția. De asemenea ei îmbunătățesc lucrabilitatea mortarelor și betoanelor, separarea apei scade în prezența lor, crește injectabilitatea, limita de curgere și vâscozitatea plastică au valori superioare iar contracția plastică se micșorează [5].

În betonul întărit prezența aditivilor fluidifianți duce la creșterea densității aparente, a rezistențelor mecanice, la menținerea aceluiași valori ale deformațiilor plastice, la micșorarea permeabilității și la creșterea rezistențelor la îngheț-dezgeț repetat și la acțiuni corosive [5].

3.6.1. Plastifianți

Plastifianții sunt surfactanți hidrofilii care atunci când se dizolvă în apă, defloculează și dispersează particulele de ciment. Acest efect se datorează adsorbției la suprafața cimentului a anionilor cu masă moleculară mare care compun acești aditivi, ducând la respingerea particulelor individuale și reducerea frecării dintre ele [19].

Plastifianții formează pe suprafața particulelor de ciment straturi coloidale care le acoperă parțial sau integral. Straturile de adsorbție fiind hidrofili, rețin în apropierea suprafețelor particulelor de ciment un număr mare de molecule de apă care sunt parțial legate de suprafață prin forțe moleculare, parțial incluse în stratul de adsorbție între moleculele de adaos hidrofil. Aceste straturi hidratate asigură o curgere hidrodinamică între particule micșorând frecarea și forțele de adeziune dintre acestea [24].

Stratul format îngreuiază accesul apei la particulele de ciment încetinind astfel procesul de hidratare [24].

Adaosurile plastifiante au o și o acțiune de peptizare. Datorită forțelor de respingere a straturilor de adsorbție se desfac aglomerările de particule, ceea ce face ca mai multe granule de ciment să se hidrateze [24].

Plastifianții încetinesc creșterea germeilor de cristalizare care apar după amestecarea cimentului cu apa. Această încetinire duce la creșterea numărului total de germeni, crește deci gradul de dispersie a produselor de hidroliză și hidratare, ceea ce poate influența pozitiv gradul de compactare al pietrei de ciment [24].

Acțiunea de plastifiere depinde de tipul de plastifiant utilizat, de raportul a/c, de finețea de măcinare a cimentului, de prezența gipsului, de compoziția mineralogică etc. [24].

Proprietățile peliculei de adaosuri de pe suprafața particulelor de ciment au o importanță primordială pentru mersul reacției de hidratare a mineralelor de ciment. Sub acest aspect, o importanță deosebită o prezintă permeabilitatea pentru diferiți ioni. Astfel, peliculele hidrofili permit ca procesul de hidratare a cimentului să se dezvolte treptat și constant [24].

Adaosurile de plastifianți influențează priza cimenturilor – măbind timpul de priză, degajarea de căldură – hidratarea se face lent; în principal ele îmbunătățesc toate proprietățile mortarelor și betoanelor [24].

În ceea ce privește activitatea de surfactant plastifianții și antrenorii de aer se comportă la fel. Totuși datorită diverselor grupe funcționale de pe scheletul care le conține acesta este adsorbit diferențial determinând capătul negativ să se orienteze în soluție [19].

Efectul plastifiant al acestor aditivi poate fi folosit în trei feluri [19]:

- 1) Reducerea cantității de apă necesară pentru a obține un mortar cu o lucrabilitate dată, ceea ce determină creșterea densității și întărirea compoziției;
- 2) Creșterea lucrabilității poate fi obținută pentru o anumită cantitate de apă dată conferindu-i o punere în operă și compactare ușoară;
- 3) Atât cimentul cât și apa pot fi reduși cantitativ cu scopul de a obține un produs economic cu lucrabilitate și rezistențe neschimbate.

Acești aditivi pot fi împărțiți mai departe în reducători de apă normali, acceleratori sau întârziatori, diferențele dintre ei fiind modul în care acționează asupra prizei și întâririi compozițiilor pe bază de ciment [19].

Reducători normali de apă

Când sunt adăugați în mortar în proporția prescrisă nu modifică semnificativ timpul de hidratare al cimentului. Totuși dispersia îmbunătățită a granulelor de ciment poate duce la o scurtare a timpului de întărire și la creșterea rezistențelor timpurii la un raport apă/ciment dat [19].

La procente mari, unii aditivi în combinații cu anumite tipuri de cimenturi (în special acelea cu un conținut scăzut de C₃A) pot determina întârzierea prizei. Acest efect poate fi contracarat prin introducerea unui accelerator precum clorura de calciu, formiatul de calciu sau trietanolamina [19].

Principalele materii prime folosite pentru obținerea acestora sunt săruri ale acidului lignosulfonic și acizii hidroxicarboxilici [19].

Dr Markus Maier prezintă sugestiv cele mai folosite categorii de reducători de apă în mortarele uscate (fig.3.4) și evoluția lor în timp (fig. 3.5).

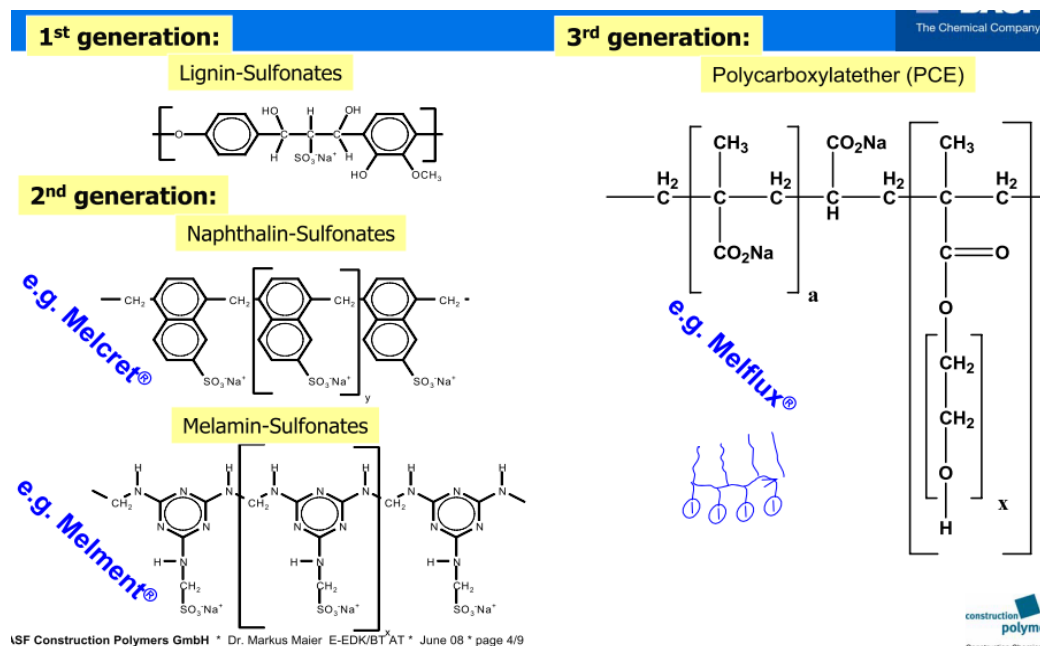


Fig.3.4. Cele mai uzuale tipuri de reducători de apă utilizați în mortarele uscate [95].

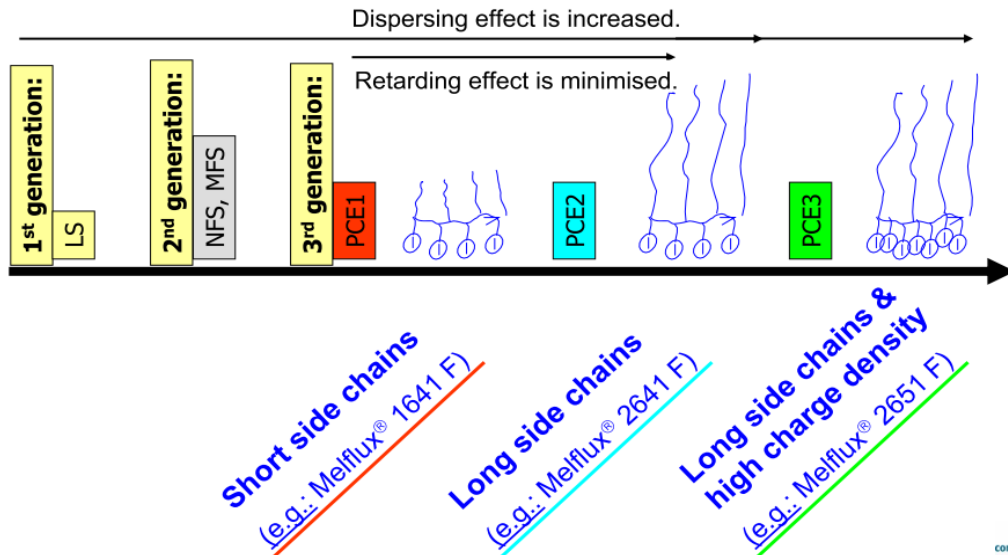


Fig. 3.5. Evoluția reducătorilor de apă sintetici [96].

Din fig. 3.5 se observă că eterii policarboxilați cu lanțuri lungi și densitate de sarcină mare sunt cei mai eficienți reducători de apă comparativ cu lignosulfonații și melaminele și naftalinele sulfonate.

Modul de acțiune al eterilor policarboxilați asupra cimentului este prezentat în fig. 3.6.

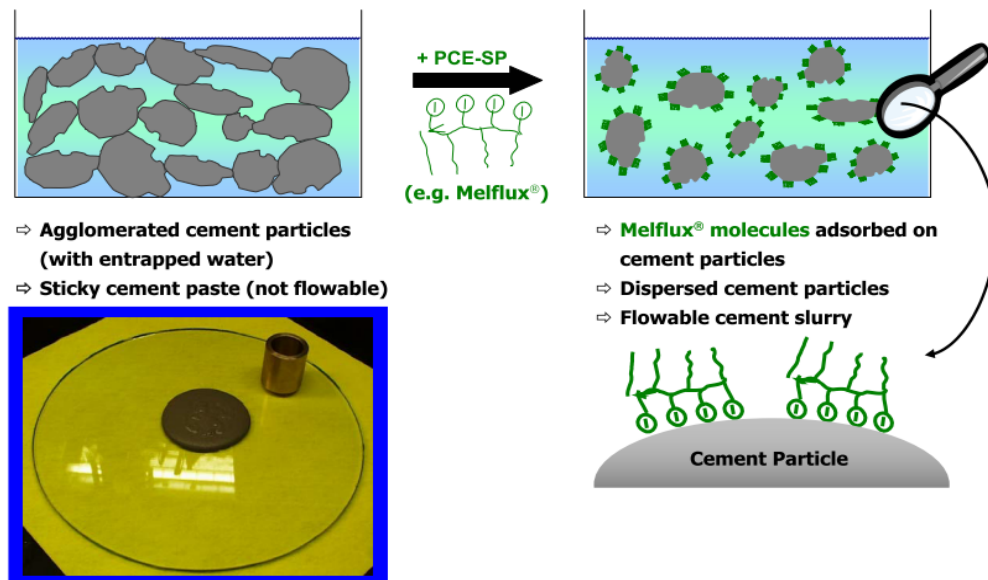


Fig. 3.6. Modul de acțiune al eterilor policarboxilați asupra cimentului [96].

Se observă că eterii policarboxilați sunt adsorbiți la suprafața particulelor de ciment cu capătul încărcat electric negativ al moleculei, ceea ce determină dispersia granulelor de ciment. În acest mod se obține o suspensie care în timp va segrega. Pentru a preveni acest fenomen se folosesc așa numiții stabilizatori. Aceștia sunt substanțe chimice care cresc vâscozitatea suspensiei nemulțumind particulele de ciment să se depună (fig.3.7).

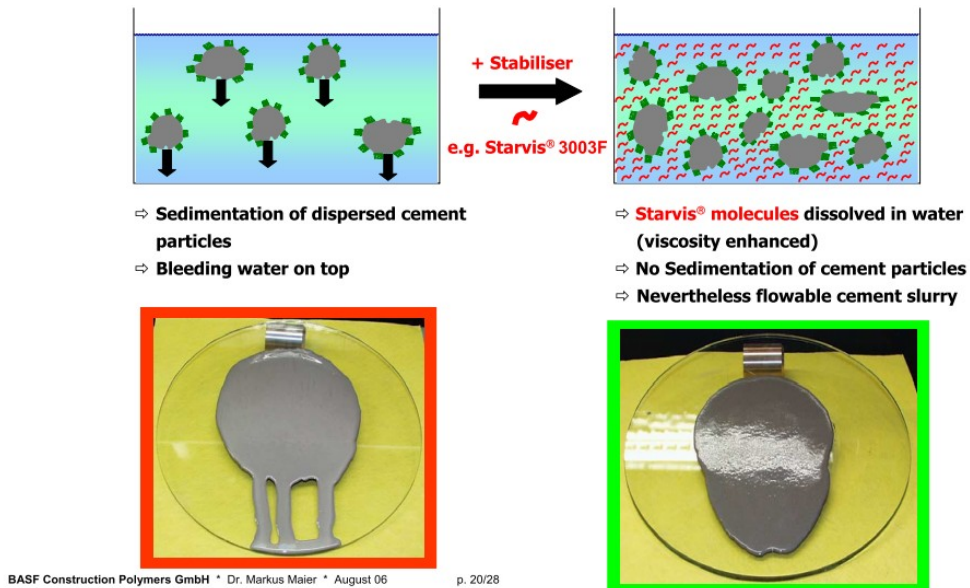


Fig. 3.7. Modul de acțiune al stabilizatorilor [96].

Sărurile de calciu și sodiu sunt cele mai des folosite, primele fiind mai ieftine dar mai puțin eficiente iar celelalte fiind mai solubile și mai puțin predispuse la precipitare când sunt păstrate la temperatură joasă. Sărurile de sodiu au un grad de ionizare mai ridicat decât cele de calciu [19].

Sunt dovezi care arată că la creșterea masei moleculare și scăderea conținutului de carbohidrat duce la creșterea capacității de reducere a apei [19].

Lignosulfonații pot determina o antrenare de aer semnificativă mai ales la dozaje mari. Pentru a contracara acest efect se pot introduce tributilstearat sau dibutilftalat [19].

Acizii hidroxicarboxilici constituie alt grup important de reducători de apă utilizați de obicei sub formă de săruri solubile de sodiu. Cu toate că acizii cu masă moleculară mică sunt tensioactivi, cei cu lanțuri mai lungi, precum acidul mucic, gluconic și heptonic sunt preferați datorită acțiunii lor plastifiante [19].

La dozaje scăzute heptonitul de sodiu și gluconatul de sodiu se comportă ca reducători de apă iar la dozaje ridicate au tendința să întârzie hidratarea cimentului. Acest efect poate fi contracarat cu ajutorul lignosulfonaților de sodiu, a derivaților dextrinelor și trietanolamină [19].

Reducători de apă acceleratori

Aceștia combină efectul de reducere de apă cu cel de accelerare a hidratării cimentului. Cei mai simpli sunt constituiți dintr-un amestec de lignosulfonat de

calciu și clorură de calciu sau când se cere un conținut redus de clor cu format de calciu sau nitrit de sodiu [19].

Reducători de apă întârziatori

Această clasă include cei mai importanți întârziatori pe bază de acizi hidroxicarboxilici. Rolul lor principal este să întârzie timpul de priză fără a afecta dezvoltarea rezistențelor permițând în același timp o reducere substanțială a raportului apă/ciment [19].

Efectul general al reducătorilor de apă asupra mortarului matur este benefic cu toate că, dacă este utilizat pentru a îmbunătăți lucrabilitatea, tipul accelerator poate determina o ușoară creștere a contracției la uscare [19].

Când sunt folosiți pentru a reduce necesarul de apă toate tipurile duc la o creștere a rezistențelor, la scăderea permeabilității și la o durabilitate mai bună la îngheț-dezghet [19].

Eficacitatea plastifiantului depinde de compoziția cimentului Portland.

Plastifianții și superplastifianții acționează similar – determină dispersarea aglomerărilor granulelor de ciment. Lignosulfonații ating eficacitatea maximă la un dozaj mai mic decât superplastifianții (aceștia din urmă sunt tot mai eficiente odată cu creșterea proporției) [19].

3.6.2. Superplastifianții

Sunt un grup relativ nou de aditivi cu toate că substanțele componente sunt cunoscute ca având proprietăți dispersante încă din 1930 [19].

Aceștia se pot folosi la dozaje mult mai mari decât plastifianții obișnuiți fără efecte secundare precum întârzierea prizei [19].

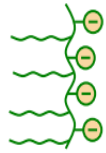
Superplastifianții modifică proprietățile superficiale ale particulelor de ciment și modul de interacțiune cu faza lichidă și cu celelalte particule solide. Prin urmare ei modifică reologia în stare proaspătă [97].

Toți superplastifianții sunt polimeri cu masă moleculară mare și sunt solubili în apă. Solubilitatea este datorată prezenței grupărilor hidroxil, sulfonat sau carboxilat atașate unității principale care se repetă și care este în general anionică [19].

Aceștia se pot împărți în patru categorii [19]:

- Condensați de melamină sulfonată-formaldehidă;
- Condensați de naftalină sulfonată-formaldehidă;
- Lignosulfonați modificați;
- Alții precum polistiren sulfonat, polimeri hidroxilați, eteri policarboxilați și copolimeri.

În figurile 3.8-3.10 sunt prezentate câteva tipuri de superplastifianți, de tip eteri policarboxilați, clasificați în funcție de lungimea lanțului și de încărcătura energetică (fig. 3.8 și 3.9) și este arătat de asemenea și modul lor de acțiune asupra hidratării cimentului (fig.3.10) [98].



Short side chains

(Example.: **MELFLUX® 1641 F**)



Long side chains

(Example: **MELFLUX® 2641 F**)

Fig. 3.8. Superplastifianți cu lanțuri scurte și lungi [98].



Low charge density

(Example: **MELFLUX® 2641 F**)



High charge density

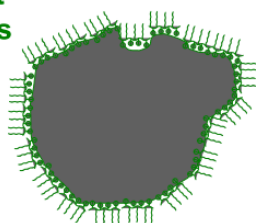
(Example: **MELFLUX® 2651 F**)

Fig. 3.9. Superplastifianți cu lanțuri lungi și încărcătură energetică diferită [98].

MELFLUX® 1641 F

- Surface of the cement particles will be more or less completely covered by adsorbed PCE molecules
- Retardation of the cement hydration

short
side chains



BASF Construction Polymers GmbH * Dr. Werner Strauß * September 2006

MELFLUX® 2641 F and MELFLUX® 2651 F, resp.

- PCE molecules adsorb away from each other (because of steric repulsion between flexible side chains).
- A lot of free cement surface
 - ▶ Fast cement hydration

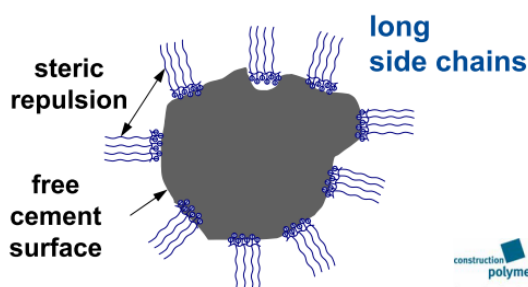


Fig. 3.10. Modul de acțiune al diversilor superplastifianți asupra hidratării cimentului [98].

Din fig. 3.10 se observă că superplastifianții cu lanțuri moleculare scurte se adsorb aproape pe toată suprafața granulei de ciment determinând astfel, pe lângă efectul principal de reducere a necesarului de apă de amestecare și întârzierea hidratării cimentului. Superplastifianții cu lanțuri lungi nu se pot adsorbi la întreaga suprafață a particulelor de ciment datorită respingerii sterice dintre lanțurile hidrocarbonate. Din această cauză rămâne o suprafață mare de contact ciment-apă, are loc o dispersie mai bună și prin urmare, hidratarea cimentului este mai rapidă.

Toți superplastifianții sunt puternic adsorbiți la suprafața cimentului formând deseori mai multe straturi pe granule individuale [19].

Respingerea dintre particule determină un grad avansat de dispersie, dar polimerii utilizați nu îndepărtează apa de la suprafața cimentului și hidratarea decurge în mod normal [19].

Acțiunea superplastifianților depinde și de modul în care se găsește gipsul în ciment. Astfel s-a demonstrat că efectul reducător de apă a fost mult mai eficient la dozaj standard în cimenturile în care gipsul era sub formă de dihidrat decât în unul în care era sub formă de hemihidrat [19].

Superplastifianții îmbunătățesc și lucrabilitatea cimentului aluminos dar în general reduc rezistențele. Un dozaj crescut determină o pierdere mai mare a rezistenței timpurii probabil datorită conversiei accelerate a CAH_{10} și C_2AH_8 în C_3AH_6 [19].

Superplastifianții reduc timpul de priză datorită încărcării particulelor de ciment cu sarcini de același fel, ceea ce determină respingerea granulelor de ciment, o dispersie mai bună și deci o interacție mai bună cu apa [19].

Efectul superplastifianților asupra hidratării cimentului este datorat mai mult unor factori fizici decât chimici. Dispersia mai bună a granulelor de ciment duce la o hidratare mai eficientă și rezistențe timpurii mai bune acolo unde nu se face o reducere a conținutului de apă [19].

Superplastifianții determină un sistem de pori capilari mai fini, dimensiunea medie a cristalelor de hidroxid de calciu este redusă, dar se formează cristale mai mari de etringit [19].

În general durabilitatea pe termen lung este îmbunătățită de superplastifianți dar celelalte proprietăți, precum contracția la uscare, sunt doar puțin afectate de acești aditivi [19].

3.7. Alți aditivi

3.7.1. Aditivi pentru protecția betoanelor contra înghețului

Aceștia se introduc în compoziția mortarelor și a betoanelor pentru a coborî temperatura de îngheț a apei. Acțiunea lor se bazează pe coborârea punctului de îngheț și intensificarea proceselor de hidratare și hidroliză a cimentului [5].

Aditivii din această categorie sunt amestecuri de substanțe formate din antigel, acceleratori de întărire, antrenori de aer etc., și se prezintă sub formă de soluție care coboară punctul de îngheț sub -10°C . [5]

3.7.2. Aditivi care îmbunătățesc rezistența betoanelor la acțiuni agresive chimice și biologice

Împotriva agresiunii chimice se pot utiliza aditivi fluidifianți, antrenori de aer, micști și cei care măresc gradul de impermeabilitate al betonului. Se pot utiliza și polimeri sintetici (poliacetat de vinil, emulsi apoase de cauciuc, policlorura de vinil), polimeri epoxidici, polimeri melaminici, siliconi și rășini (naturale, artificiale și sintetice) [5].

Substanțele care măresc rezistența betoanelor la acțiuni biologice au rolul de a conferi elementelor de construcții proprietăți fungicide, bactericide și insecticide. Astfel de aditivi sunt alcoolii polihalogenati [5].

3.7.3. Dispersii și emulsii polimerice

Acestea îmbunătățesc aderențele și rezistențele la încovoiere, aderența la oțel și suprafața betonului matur, scad modulul de elasticitate și reduc tendința de a forma crăpături, scad permeabilitatea la apă, reduc difuzia clorurilor, îmbunătățesc durabilitatea [19].

Inițial s-a folosit polivinil acetatul (PVA) dar acesta se deteriorează la pH-ul ridicat din mortar. Din această cauză s-au dezvoltat alți copolimeri: vinilacetat etilenă, stiren butil acrilat, butil acrilat metacrilat și stiren butadiena [19].

Modul lor de acțiune constă în general în formarea unei rețele polimerice în matricea cimentului. Această formare de film are loc doar la uscare la o temperatură apropiată de cea ambiantă [19].

Majoritatea rețelelor sintetice au un efect mic asupra hidratării cimentului cu toate că pot determina o accelerare modestă a prizei și a rezistențelor mecanice timpurii. Alegerea polimerilor se face în funcție de anumiți parametri precum: tăria

filmului, alungația la rupere, dimensiunea particulelor în dispersia apoasă și temperatura de formare a filmului [19].

Deseori se folosesc pentru a îmbunătăți aderențele mortarelor și betoanelor și pentru a reduce permeabilitatea [19].

3.7.4. Agenți de spumare

Uneori este necesară introducerea în beton sau mortar a unor cantități mai mari de aer decât pot introduce agenții antrenori de aer. Ex. de agenți de spumare: proteine hidrolizate și alți surfactanți sintetici (de tip alchilarisulfonați) utilizați împreună cu un stabilizator [19].

3.7.5. Agenți de expandare

Se folosesc în general în mortare pentru a contracara contracția care are loc după aplicare. Mulți se bazează pe pulberi foarte fine de aluminiu, cum se folosesc la fabricarea BCA, dar dozajul folosit produce o expansiune suficient de mare pentru a înlocui orice sângerare sau pierdere de lichid înainte de priză. De obicei 0,01% din cantitatea de ciment va produce 1% expansiune la temperatura ambiantă [19].

Alte tipuri de aditivi se folosesc pentru a controla expansiunea după priză pentru a compensa contracția la uscare (ex. sulfoaluminat de calciu) [19].

3.7.6. Inhibitori de coroziune

Coroziunea este datorată clorurilor din beton, din agregatele contaminate accidental sau cele care vin din exterior (ex. din apa de mare) [19].

Ex. nitriți, cromat de potasiu, benzoat de sodiu și clorura de staniu au fost studiați dar doar nitritul de sodiu a fost suficient pentru a limita coroziunea oțelului în prezența clorurilor [19].

Nitritul de sodiu împiedică coroziunea prin fixarea ionilor de fier formați inițial sub acțiunea clorurilor în oxidul stabil $\gamma\text{FeO}\cdot\text{OH}$ formând un film protector [19].

Prezența aditivilor în pastele de ciment se poate analiza prin determinarea apei de consistență normală, a căldurii de hidratare și a caracteristicilor reologice ale acesteia [5].

4. Materiale utilizate în studiile experimentale, prepararea probelor și metode de investigație

4.1. Materiale

Influența aditivilor reținători de apă, îngroșători și modificatori de vâscozitate asupra proprietăților fizico-mecanice a fost determinată pe mortare alcătuite din ciment Portland CEM I 42,5 R, filer calcar ($<90 \mu\text{m}$), nisip cuarțos (0,1-0,4 mm) și un spectru larg de aditivi: eteri de celuloză, fibre celulozice naturale, gumă diutan, gumă welan, sepiolit modificat chimic, metacaolin, bentonită activată, eteri poligalactomani, poliacrilamide, hidroxipropil amidon, un amidon modificat chimic, polizaharide modificate și un copolimer sintetic cu masă moleculară mare.

Influența acestor aditivi asupra proceselor de hidratare ale cimentului s-a urmărit pe paste alcătuite din ciment, aditiv și un raport apă/ciment de 0,32.

Caracteristicile principale ale cimentului Portland și ale aditivilor utilizați sunt prezentate în cele ce urmează.

4.1.1. Cimentul Portland

Cimentul Portland utilizat este cel de tip CEM I 42,5 R produs de Holcim Aleșd. Caracteristicile acestuia, furnizate de producător în fișa tehnică, sunt prezentate în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Caracteristicile cimentului CEM I 42,5 R utilizat

<i>Compoziția chimică (%)</i>	CaO	64,5	<i>Caracteristici fizice</i>	
	SiO ₂	19,8		
	SO ₃	2,84	Suprafața specifică (Blaine)	3700
	Al ₂ O ₃	4,3	(cm ² /g)	
	Fe ₂ O ₃	2,9	Densitatea cimentului (g/cm ³)	3,0
	MgO	1,24	Consistența standard (%)	26,2
	Na ₂ O	0,19	Început de priză (min)	145
	K ₂ O	0,73	Stabilitate (mm)	0
	Na ₂ O eq	0,67	Căldura de hidratare (J/g)	330
	Cl ⁻	0,01111		
	LOI (PC)	3,02	<i>Compoziția cimentului</i>	
	IR	0,33	%)	
				Clincher Portland
			Calcar	4
			Gips	4

4.1.2. Eterii de celuloză

În cadrul studiilor experimentale s-au folosit următoarele clase de eteri de celuloză comerciali: metilhidroxipropil celuloza (MHPC) produsă de Ter Hell CE Distribution GMBH, metilhidroxietil celuloza (HEMC) produsă de Dow Chemical Company, DOW WOLFF Cellulosics, respectiv SE Tylose GmbH & Co.KG, metiletilhidroxietil celuloză (MEHEC) și etilhidroxietil celuloză (EHEC) de la Akzo Nobel.

Metilhidroxipropil celuloza (MHPC)

Eterii de celuloză de tip MHPC utilizați în acest studiu au fost: Ter Cell MHPC BCF 30 M SPF, Ter Cell MHPC BCF 50 M SPF, Ter Cell MHPC BCF C 75000 SPF și Ter Cell MHPC BCF C 100000 SPF.

Semnificația denumirii este următoarea: Ter Cell = denumirea comercială; MHPC = metilhidroxipropil celuloză; BCF = specificație internă; C = arată că este vorba de un MHPC modificat; 30 M, 50 M, 75.000, 100.000 - vâscozitatea Brookfield; S = cu tratament de suprafață, PF = pulbere fină.

Conform fișei tehnice [99] furnizată de către producător odată cu mostrele de eteri de celuloză, proprietățile tipice ale acestor MHPC-uri sunt:

Tabelul 4.2. Proprietățile tipice ale MHPC [99]

Denumire chimică	Hidroxiopropilmetil celuloză (MHPC)
Gradul de substituție (OCH ₃)	1,1-1,55
Conținutul de grupări metoxi (%OCH ₃)	19-24
Substituția moleculară medie (POOH)	0,12-0,33
Conținutul grupărilor hidroxipropoxil (%POOH)	4-12
Umiditate (% masă)	Max.5
Cenușă (%masă) (ca sulfat)	Max.1
pH	5,5-8,0
Aspect	Pulbere albă
Dimensiunea particulelor (trecere 100%)	0,150 mm

Ter Cell BCF C 75000 SPF și Ter Cell MHPC BCF C 100000 SPF sunt eteri de celuloză modificați. Ei sunt amestecuri fizice formate din 84% MHPC nemodificat, 11% eter de amidon și 5% poliacrilamidă [100].

Vâscozitățile determinate cu ajutorul vâscozimetruului Brookfield la 20°C, la o concentrație a soluției apoase de 2% și o viteză de rotație de 20 min⁻¹, sunt prezentate în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3. Vâscozitățile MHPC-urilor utilizate [99,100]

Eterul de celuloză	Vâscozitatea (mPa·s)
Ter Cell MHPC BCF 30 M SPF	30.000
Ter Cell MHPC BCF 50 M SPF	50.000
Ter Cell MHPC BCF C 75000 SPF	30.000
Ter Cell MHPC BCF C 100000 SPF	50.000

Acești eteri de celuloză se folosesc în mortarele uscate pe bază de ciment cu aplicare manuală.

Metilhidroxietil celuloza (MHEC)

În acest studiu au fost utilizate trei grupe de MHEC: una furnizată de DOW Chemical Company, una de DOWWOLFF Cellulosics și una de Tylose GmbH & Co.KG.

De la DOW Chemical Company s-au folosit următorii eteri de celuloză, recomandați în special pentru mortarele pe bază de ciment:

Walocel MKX 25.000 PF 50 L

Walocel MKX 25.000 PF 25 L

Walocel MKX 45.000 PP 10

Walocel MKX 70.000 PP 01.

Semnificația denumirii este următoarea: Walocel = denumirea comercială, M = tipul de substituție (metilceluloză), K = grad înalt de eterificare, X = eterificare specială, 25.000-70.000 = vâscozitatea medie determinată pe o soluție apoasă de 2% cu ajutorul reometrului Haake la 20°C și o viteză de 2,55 s⁻¹, PF = pulbere fină, PP = pulbere foarte fină, 01-50 = gradul de modificare (01- nemodificat, 10 modificare mică, 25 modificare medie, 50 modificare mare), L = cu o rezistență mare la alunecare a adezivilor.

Walocel MKX 25.000 PF 50 L este un MHEC modificat care a fost special creat pentru mortarele pe bază de ciment precum adezivii pentru plăci ceramice și sisteme externe de izolare termic [101]. El îmbunătățește timpul deschis, alunecarea, aderența în diverse medii de condiționare și o rezistență bună la impact [101].

Walocel MKX 25.000 PF 25 L este un MHEC modificat recomandat pentru mortarele sistemului de izolare și finisare exterioară EIFS, pentru mortarele de reparații și adezivii pentru plăci ceramice [102]. Avantajele utilizării acestui eter de celuloză sunt: îmbunătățirea timpului deschis, a alunecării, a rezistenței la impact, a aderenței, lucrabilității, crește retenția de apă, reduce aderența la uneltele de lucru și conferă mortarului o consistență optimă [102].

Walocel MKX 45.000 PP 10 este un MHEC modificat recomandat în special pentru tencuieli de finisaj [103]. El conferă materialului o consistență optimă, îmbunătățește timpul deschis, aderența, lucrabilitatea și crește retenția de apă [103].

Walocel MKX 70.000 PP 01 este un MHEC nemodificat recomandat în special pentru adezivii pentru plăci ceramice datorită lucrabilității ușoare pe care o conferă materialului, datorită retenției de apă, a îmbunătățirii timpului de priză și a aderențelor [104].

În tabelul 4.4 sunt prezentate vâscozitățile acestor eteri de celuloză, determinate la 20°C cu reometrul Haake pe soluții apoase cu concentrația de 2% și o viteză de 2,55 s⁻¹.

Tabelul 4.4. Vâscozitățile eterilor de celuloză de la DOW Chemical Company [101-104]

Denumire eter de celuloză	Vâscozitatea (mPa·s)
Walocel MKX 25.000 PF 50 L	22.000-28.000
Walocel MKX 25.000 PF 25 L	22.000-28.000
Walocel MKX 45.000 PP 10	45.000-52.000
Walocel MKX 70.000 PP 01	8.400-11.400

De la DOWWOLF Cellulosics s-au folosit următorii eteri de celuloză de tip MHEC:

Walocel MKX 15.000 PF 01

Walocel MKX 30.000 PF 01

Walocel MKX 60.000 PF 01
 Walocel MKW 20.000 PP 01
 Walocel MKW 20.000 PP 20
 Walocel MKW 20.000 PP 40.

Semnificația denumirii este următoarea: Walocel = denumirea comercială, M = tipul de substituție (metilceluloză), W = grad mediu de eterificare, K = grad înalt de eterificare, X = eterificare specială, 15.000-60.000 = vâscozitatea medie determinată pe o soluție apoasă de 2% cu ajutorul reometrului Haake la 20°C și o viteză de 2,55 s⁻¹, PF = pulbere fină, PP = pulbere foarte fină, 01-40 = gradul de modificare (cu cât este mai mare numărul cu atât este mai mare efectul îngroșător și necesarul de apă) [105].

Walocel MKX 15.000 PF 01 este un MHEC destinat utilizării în mortarele pe bază de ciment precum tencuieli de finisaj, mortare de reparație, adezivi pentru plăci ceramice și mortare de rosturi. El se dizolvă rapid îmbunătățește proprietăți precum timp deschis, aderență, lucrabilitate, retenție de apă [106].

Walocel MKX 30.000 PF 01 este destinat utilizării în mortarele pe bază de ciment precum adezivi pentru plăci ceramice. Se dizolvă rapid și îmbunătățește proprietăți precum timp deschis, aderență, lucrabilitate și crește retenția de apă [107].

Walocel MKX 60.000 PF 01 oferă o foarte bună retenție de apă la dozaj scăzut și se recomandă utilizarea lui în mortarele aplicabile în strat subțire și în adezivii pentru plăci ceramice. El se dizolvă rapid, îmbunătățește timpul deschis, aderența, lucrabilitatea și crește retenția de apă [108].

Walocel MKW 20.000 PP 01 este destinat utilizării în tencuielile mecanizate precum tencuieli pe bază de ciment aplicabile în unul sau două straturi, tencuieli pe bază de ciment cu agregate ușoare și mortarele pe bază de ciment care fac parte din sistemele de izolare și finisare exterioară (EIFS). El se dizolvă rapid, îmbunătățește lucrabilitatea, crește retenția de apă, rezistențele mecanice și stabilizează bulele de aer [109].

Walocel MKW 20.000 PP 20 este un MHEC modificat destinat tencuielilor mecanizate aplicabile în unul sau două straturi, tencuielilor pe bază de ciment și agregate ușoare și mortarelor pe bază de ciment din sistemele de izolare și finisare exterioară (EIFS). Îmbunătățește rezistențele, stabilizează bulele de aer, crește rezistența la impact, lucrabilitatea și retenția de apă. Se dizolvă și crește vâscozitatea rapid [110].

Walocel MKW 20.000 PP 40 este un MHEC modificat recomandat pentru tencuielile mecanizate aplicabile în unul sau două straturi și în mortarele pe bază de ciment și agregate ușoare. Conferă mortarelor stabilitate ridicată la aplicare, stabilizează bulele de aer, îmbunătățește lucrabilitatea și crește retenția de apă și se dizolvă rapid [111].

Conform certificatelor de analiză [112-117] vâscozitățile acestor eteri de celuloză, determinate cu ajutorul reometrului Haake Rotovisko determinate la 20°C, pe o soluție apoasă 2%, cu o viteză de 2,55 s⁻¹, sunt prezentate în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5. Vâscozitățile eterilor de celuloză de la DOWWOLF Cellulosics [112-117]

Denumire eter de celuloză	Vâscozitatea mPa·s
Walocel MKX 15.000 PF 01	14.680
Walocel MKX 30.000 PF 01	32.710
Walocel MKX 60.000 PF 01	58.150
Walocel MKW 20.000 PP 01	23.600
Walocel MKW 20.000 PP 20	23.200
Walocel MKW 20.000 PP 40	23.890

De la SE Tylose GmbH&Co.KG s-au folosit următorii eteri de celuloză de tip MHEC:

Tylose MH 2.000 YP2
Tylose MH 15.000 P6
Tylose MHS 300.000 P6
Tylose MB 60.000 P2
Tylose MH 60.000 P6
Tylose MHS 60.000 YP4.

Semnificația denumirilor este următoarea: Tylose = denumirea comercială, MH = metilhidroxietil celuloză, B, S = nivel înalt de eterificare, 2.000-300.000 vâscozitatea în mPa·s determinată cu reometrul Hoeppler [118], Y = solubilitate întârziată, P2= pulbere (< 180 μm), P4 = pulbere fină (<125 μm), P6 = pulbere foarte fină (<100 μm) [119].

Tylose MH 2.000 YP2 este un MHEC cu solubilitate întârziată recomandat pentru mortarele de reparație și pentru mortarele pe bază de ciment utilizate la umplerea rosturilor sau a altor crăpături din zidărie [120]. Mortarele care conțin acest produs necesită o cantitate mică de apă de amestecare, au o consistență finală scăzută, o retenție de apă și o rezistență la alunecare mici, iar influența asupra hidratării cimentului este minimă [120].

Tylose MH 15.000 P6 este recomandată pentru mortarele decorative, tencuieli de finisaj și adezivi pe bază de ciment pentru plăci ceramice. Mortarele cu conținut de Tylose MH 15.000 P6 dezvoltă rapid consistența, au o retenție mare de apă dar necesarul de apă și rezistența la alunecare sunt mici iar influența asupra hidratării cimentului este mică [121].

Tylose MHS 300.000 P6 este recomandată pentru adezivii pentru plăci ceramice, pentru tencuieli pe baza de ciment-var și tencuieli pe bază de ipsos [122]. Mortarele care o conțin au o retenție mare de apă, își dezvoltă rapid consistența, necesarul de apă este moderat. Consistența finală este moderată, rezistența la alunecare mică, iar influența asupra hidratării cimentului este moderată [122].

Tylose MH 60.000 P6 se introduce în adezivii pentru plăci ceramice, în adezivi pentru blocuri ceramice, în mortarele pe bază de ciment și în mortarele decorative [123]. Ea conferă mortarelor o retenție mare de apă și o dezvoltare rapidă a consistenței. Consistența finală este scăzută, necesarul de apă și rezistența la alunecare mici, iar influența asupra hidratării cimentului este mică [123].

Tylose MB 60.000 P2 este recomandată pentru tencuielile aplicate manual [124]. Necesarul de apă al mortarelor care o conține este scăzut, dezvoltarea consistenței este înceată, retenția de apă este foarte mare, rezistența la alunecare scăzută iar influența asupra hidratării cimentului foarte mică [124].

Tylose MHS 60.000 YP4 este recomandat pentru mortarele de zidărie, mortarele de rosturi gata preparate și pentru adezivii pentru plăci ceramice pe bază de emulsii [125]. Mortarele care o conțin au nevoie de o cantitate mică de apă, își dezvoltă rapid consistența și au o retenție mare de apă, o rezistență scăzută la alunecare și o influență moderată asupra hidratării cimentului [125].

Nici unul din acești eteri de celuloză nu sunt modificați.

Alte proprietăți ale acestor eteri de celuloză sunt prezentate în tabelul 4.6. Dintre acestea vâscozitatea a fost determinată cu vâscozimetru Höppler, la 20 °C, pe soluții apoase 1,9% și 20 °GH.

Tabelul 4.6. Proprietățile HEMC de la SE Tylose GmbH&Co.KG [120-125].

Denumire eter	Vâscozitatea [mPa·s]	MS	DS	Dimensiunea particulelor	
Tylose MH 2000 YP2	2.000	0,15	1,70	<0,180 mm - min 85%	<0,100 mm - min 25%
Tylose MH 15000 P6	15.000	0,15	1,70	<0,100 mm - min 90%	<0,063 mm - min 65%
Tylose MHS 300000 P6	300.000	0,30	1,70	<0,100 mm - min 90%	<0,063 mm - min 65%
Tylose MB 60000 P2	60.000	0,05	1,90	<0,180 mm - min 90%	<0,100 mm - min 30%
Tylose MH 60000 P6	60.000	0,15	1,70	<0,100 mm - min 90%	<0,063 mm - min 65%
Tylose MHS 60000 YP4	60.000	0,30	1,70	<0,125 mm - min 85%	<0,100 mm - min 70%

Metil etil hidroxietyl celuloză (MEHEC) și etil hidroxietyl celuloză (EHEC)

Acest tip de eteri de celuloză a fost furnizat de către Akzo Nobel. Ei sunt:

Bermocoll M 10
 Bermocoll M 30
 Bermocoll M 70
 Bermocoll M 800 X
 Bermocoll EM 7.000 FQ
 Bermocoll EBS 481 FQ
 Bermocoll CCM 885
 Bermocoll CCM 894

Bermocoll se introduce în mortarele uscate pentru a crește retenția de apă, a conferi acestora consistență uniformă, lucrabilitate ușoară, stabilitate bună, timp deschis extins, aderență mai bună și rezistențe mecanice mai ridicate [126].

Bermocoll M 10 este MEHEC nemodificat, recomandat pentru utilizarea în tencuielile pe bază de ciment [127], în adezivii pe bază de ciment pentru plăci ceramice și în mortarele de rosturi cu scopul de a îmbunătăți lucrabilitatea, consistența, retenția de apă și aderența [128].

Bermocoll M 30 este MEHEC nemodificat, se introduce în tencuielile [127], adezivii pentru plăci ceramice și mortarele de rosturi pe bază de ciment pentru a îmbunătăți lucrabilitatea, consistența, retenția de apă și aderența [129].

Bermocoll M 70 este MEHEC nemodificat, utilizat în tencuieli de finisaj, ETICS (external thermal insulation composite system) [127], adezivi pe bază de ciment pentru plăci ceramice și în tencuieli pentru a îmbunătăți lucrabilitatea, consistența, retenția de apă și aderența [130].

Bermocoll M 800 X este MEHEC nemodificat care se introduce în tencuieli [131], adezivii pentru plăci ceramice pe bază de ciment și în mortarele de rosturi pentru a îmbunătăți lucrabilitatea, consistența, retenția de apă și aderența [132].

Bermocoll EM 7.000 FQ este MEHEC recomandat pentru utilizarea în vopselele pe bază de latex ca îngroșători și stabilizatori [133].

Bermocoll EBS 481 FQ este EHEC recomandat pentru vopselele pe bază de latex cu efect de îngroșător și stabilizator [134].

Bermocoll CCM 885 este MEHEC înalt modificat [131] cu poliacrilamidă, recomandat pentru utilizarea în tencuielile pe bază de ciment și gips pentru

îmbunătățirea lucrabilității, consistenței, retenției de apă ducând la un timp deschis prelungit [135].

Bermocoll CCM 894 este MEHEC mediu modificat [131] cu poliacrilamidă, utilizat în mortarele pe bază de gips cu scopul de a îmbunătăți lucrabilitatea, consistența, retenția de apă și timpul deschis [136].

Vâscozitățile acestor eteri de celuloză, determinate cu vâscozimetru Brookfield la 20°C pe o soluție de 1%, 12 rpm, sunt prezentate în tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Vâscozitățile MEHEC și EHEC [128-130,132-136]

Denumire eter de celuloză	Vâscozitatea Brookfield [mPa·s]	Dimensiunea particulelor 98% < ... μm	MS _{EO}	DSetil	DSmetil
Bermocoll M 10	750-1.200	300	0,3	0,2	1,2-1,3
Bermocoll M 30	2.500-3.500	300	0,3	0,2	1,2-1,3
Bermocoll M 70	6.000-9.000	300	0,3	0,2	1,2-1,3
Bermocoll M 800 X	10.000-14.000	200	1,0-1,2	0,3	0,7-0,8
Bermocoll EM 7000 FQ	6.000-8.000	350	1,6-1,8	0,4-0,5	0,4-0,5
Bermocoll EBS 481 FQ	4.000-6.000	350	2,5-2,9	0,8-0,9	-
Bermocoll CCM 825	10.000-14.000	-	-	-	-
Bermocoll CCM 894	10.000-14.000	-	-	-	-

4.1.3. Fibre celulozice naturale

De la J.Rettenmaier & Söhne GmbH + CO (JRS) s-au folosit următoarele fibre celulozice naturale: Arbocel ZCC 500 și Arbocel FD 40.

Arbocel ZCC 500 este recomandat pentru adezivii pe bază de ciment pentru plăci ceramice, pentru adezivi și compuși de ranforsare pentru izolații termice composite (EIFS), pentru mortare de zidărie pe bază de ciment, pentru mortare termoizolatoare și pentru tencuieli.

Arbocel FD 40 se introduce în adezivii pe bază de ciment pentru plăci ceramice, chituri pentru plăci de regips, pentru plăci ceramice și alte materiale de construcții, gleturi, șape autonivelante.

Ei se introduc în mortare pentru a îmbunătăți lucrabilitatea și stabilitatea pe suport, aderența, prelungesc timpul de punere în operă, reduc riscul apariției crăpăturilor, scad contracția, reduc alunecarea, rețin apa în masa mortarului și cresc vâscozitatea dar într-o mai mică măsură decât eterii de celuloză. Datorită rețelei tridimensionale pe care o dezvoltă în mortare, fibrele celulozice naturale au și un efect de ranforsare.

Caracteristicile acestor fibre sunt prezentate în tabelul 4.8.

Tabelul 4.8. Caracteristicile fibrelor celulozice naturale utilizate [137,138]

Proprietate	Arbocel FD 40	Arbocel ZCC 500
Conținut de celuloză (%)	90	80
Lungimea medie a fibrelor (μm)	250	400
Grosimea medie a fibrelor (μm)	35	45

4.1.4. Gume diutan și welan

De la CPKelco s-a folosit guma diutan Kelco-Crete DG-F și guma welan Kelco-Crete K1C376.

Gumele diutan și welan aparțin unei clase de modificatori reologici cu comportament pseudoplastic. Materialele pseudoplastice se caracterizează prin creșterea sau scăderea vâscozității aproape instantaneu cu creșterea sau scăderea efortului [139]. Astfel, în repaos au o vâscozitate foarte mare, iar la agitare au o vâscozitate mică. Această comportare le face ideale pentru aplicarea mecanizată.

Kelco-Crete DG-F este recomandat pentru șapele pe bază de gips, pentru șapele autonivelante, betoanelor autocompactante [140]. Beneficiile utilizării acestui aditiv sunt multiple: asigură o excelentă suspensie și stabilitate la vâscozități scăzute, îmbunătățește pompabilitatea, controlează sângerarea, asigură o excelentă retenție de apă [140].

Kelco-Crete K1C376 se utilizează în special în mortare de reparații, șape autonivelante, pentru injectarea chiturilor, betoanelor subacvatice, betoanelor autocompactante [141]. Avantajele introducerii acestui aditiv în masa mortarelor sunt: previne sedimentarea solidelor în suspensie, amestecurile care îl conțin curg liber și sunt foarte lucrabile, amestecurile sunt coezive, previne alunecarea pe verticală a mortarelor [141].

Proprietățile lor sunt prezentate în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9. Proprietățile gumei diutan și welan [140,141]

Guma	Vâscozitatea [mPa·s]	Dimensiunea particulelor	
		<180μm [%]	<75μm [%]
Kelco-Crete DG-F	3.000-6.000	Min 98	Min 92
Kelco-Crete K1C376	1.000-2.000	Min 99	Min 95

Pentru determinarea vâscozității s-a folosit vâscozimetru Brookfield pe o soluție formată din 0,25% gumă în apă deionizată și polietilen glicol, cu viteza de 3 rpm [140,141].

4.1.5. Minerale argiloase

Mineralele argiloase folosite ca modificatori de vâscozitate în acest studiu sunt: bentonita activată Liabent AR de la SC Bentoflux SA, metacaolin Metastar 501 de la Imerys Performance Minerals, și un silicat de magneziu hidratat (sepiolit) modificat cu polimeri organici Cimsil R1 de la Tolsa.

Liabent AR este o bentonită calcică în care mineralul principal este montmorilonitul, cu cifra bentonică minim 50, rezistența la compresiune de minim 5 N/cm² și rest pe sita de 0,063 mm de maxim 25% [142].

Metastar 501 este un metacaolin cu o înaltă reactivitate puzzolanică recomandat pentru betoane, tencuieli și mortare pe bază de ciment. El determină creșterea rezistenței chimice, a rezistenței la încovoiere și la compresiune și reduce permeabilitatea produselor care îl conțin [143]. Dintre caracteristicile Metastar 501 se amintesc: reactivitatea puzzolanică 1.000 mg Ca(OH)₂/g, dimensiunea particulelor 58-70 % mai mică de 2 μm [143].

Cimsil R1 are o mare capacitate de a reține apa și de a controla consistența datorită proprietăților lui de îngroșător, tixotropice și pseudoplastice [144]. El reține apa prin două metode: fizic datorită suprafeței specifice mari și chimic datorită activității grupelor lui funcționale [144].

Cimsil R1 este recomandat a se introduce în mortarele de tencuială, în mortarele aplicabile mecanizat și în mortarele monostrat [145]. El reacționează atât ca agent reținător de apă cât și ca aditiv antialunecare.

Cimsil R1 conferă mortarelor care îl conțin următoarele proprietăți: retenție de apă, lucrabilitate, tixotropie, pompabilitate, alunecare foarte redusă, omogenitate, aderență bună la suport, impermeabilitate, finisare de calitate [145]. El poate înlocui eterul de celuloză astfel eter de celuloză: Cimsil R1 = 1:1,5 [47].

4.1.6. Eteri poligalactotomani

De la CHT R. Beitlich GmbH s-au testat următorii eteri poligalactotomani: Agocel T6 și Agocel T9. Aceștia sunt agenți de îngroșare și reținere de apă destinați materialelor de construcții. Se recomandă utilizarea acestora în tencuielile de var-ciment și în adezivii pentru gresie și faianță datorită efectelor lor pozitive, și anume: retenție bună de apă, timp lung de punere în operă, aderență bună la suport, alunecare redusă, comportament pseudoplastic [146,147].

Aceștia se pot utiliza alături de eterii de celuloză sau îi pot înlocui.

Agocel T6 este un eter poligalactotoman cu retenție mare de apă și un necesar ridicat de apă de amestecare cu vâscozitatea cuprinsă între 4.000-6.000 mPa·s iar Agocel T9 este un eter poligalactotoman modificat cu retenție mare de apă și cu vâscozitatea cuprinsă între 3.500-5.500 mPa·s [146,147].

Vâscozitatea este determinată cu ajutorul vâscozimetrului Brookfield pe soluții apoase 2%, la 20°C și 20 rpm.

4.1.7. Poliacrilamide

Poliacrilamidele utilizate în acest studiu sunt: Agocel S 2.000 și Agocel S 5.000 de la CHT R. Beitlich GmbH și Starvis T 51 F de la BASF.

Conform fișelor tehnice ale producătorului [148,149], Agocel S 2.000 și Agocel S 5.000 au o putere mare de îngroșare, comportament pseudoplastic, stabilitate foarte bună la alcalii și o solubilitate rapidă. Se folosesc în combinație cu eterii de celuloză sau cu eterii poligalactotomani. Sunt recomandați pentru tencuielile pe bază de gips, var-gips, var-ciment și ciment [148,149].

Agocel S 2.000 are o vâscozitate de 1.250-1.800 mPa·s (5 g/l, 20°C, Brookfield RTV, 20 rpm) [148].

Agocel S 5.000 are o vâscozitate de 100-200 mPa·s (5 g/l, 20°C, Brookfield RTV, 20 rpm) [149].

Starvis T 51 F este recomandat pentru adezivii pe bază de ciment pentru plăci ceramice și mortarele de rosturi, tencuieli, EIFS și mortare de reparații [150]. Are un efect de îngroșare întârziat pentru a asigura o amestecare ușoară.

4.1.8. Aditivi pe bază de amidon

Norstar E 7 de la NRC Nordmann Rassmann, este hidroxipropil amidon recomandat pentru adezivi pentru plăci ceramice, mortare, tencuieli pe bază de ciment.

Eloset 542 este un amidon modificat chimic recomandat pentru mortare pe bază de ciment și gips aplicabile în strat subțire, tencuieli pe bază de ciment și gips

aplicabile manual sau mecanizat, mortare de zidărie, mortare de rosturi pe bază de gips, adezivi sau mortare compozite pentru sistemele de izolare termică [151].

Eloset 542 oferă produsului final lucrabilitate foarte bună, timp deschis lung, rigiditate mare și reduce aderența la uneltele de lucru [151]. El se folosește de regulă, în combinație cu eterii de celuloză [151].

4.1.9. Polizaharidă modificată

De la CHT R. Beitlich GmbH a fost testat, de asemenea și Agocel TH 1.200. Acesta este o polizaharidă modificată, recomandat pentru tencuieli pe bază de var-ciment și pentru adezivii pentru plăci ceramice cărora le conferă o retenție bună de apă, timp lung de punere în operă, aderență bună, alunecare redusă și un comportament pseudoplastic [152].

Agocel TH 1.200 are o vâscozitate cuprinsă între 20.000-25.000 mPa·s (2%, 20°C, Brookfield RTV, 20 rpm) [152].

4.1.10. Copolimer sintetic

Starvis 308 F (BASF Construction Polimers) este un copolimer sintetic cu masă moleculară mare. Este recomandat pentru adezivii pe bază de ciment pentru plăci ceramice și mortare de rosturi, tencuieli, EIFS, cu scopul de a reține apa și de a conferi mortarelor rezistență la alunecare [153].

4.2. Prepararea probelor

Influența eterilor de celuloză și a celorlalți aditivi modificatori de vâscozitate prezentați anterior, asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor, s-a urmărit utilizând amestecuri preparate în laborator. Aceste amestecuri erau formate din 30% masă ciment Portland CEM I 42,5 R, 10% masă filer calcar (< 90 μm) și 60% masă nisip cuarțos 0,1-0,4 mm și diferite proporții de aditiv. Rețeta de bază de la care s-a plecat este asemănătoare cu cea a mortarului CEReM (Consortium for study and Research on Mortars) [3] recomandată pentru realizarea cercetărilor de laborator referitoare la efectul eterilor de celuloză asupra proprietăților mortarelor și care este des întâlnită în literatura de specialitate. De asemenea majoritatea mortarelor uscate comerciale pe bază de ciment au în compoziție ciment Portland, nisip cuarțos și filer de calcar, ceea ce justifică încă o dată alegerea făcută.

Au fost determinate următoarele proprietăți fizico-mecanice: cantitatea de apă necesară pentru atingerea unui diametru de împrăștiere de (175±10) mm (conform SR EN 1015-2 [154]), determinat cu masa de împrăștiere, diametrul de împrăștiere la un conținut constant de apă, densitatea aparentă în stare proaspătă și întărită, rezistența la încovoiere și cea la compresiune la 7 respectiv 28 de zile și după ciclurile de îngheț-dezghet și coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate.

Influența acestor aditivi asupra proceselor de hidratare ale cimentului Portland au fost urmărite cu ajutorul analizelor termice (curbele DTA și TG), a difracției RX și a spectrometriei IR, pe paste formate din ciment și proporții diferite

de aditivi, după anumite perioade de hidratare (1,3,7,28 de zile). Tot pe paste de ciment întărite au fost efectuate și analize porozimetrice.

Pentru prepararea mortarului s-a folosit un malaxor cu paletă conform cu SR EN 196-1 [155].

Materiile prime au fost dozate și omogenizate în stare uscată iar apoi s-a preparat mortarul proaspăt.

Cantitățile de material uscat folosite au fost următoarele:

Pentru determinarea consistenței mortarului proaspăt s-a folosit 700 g material uscat pentru fiecare încercare, pentru începutul și sfârșitul de priză 500 g. Din 2.700 g material s-au determinat densitatea în stare proaspătă și rezistențele mecanice la diverse termene. Pentru coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate s-au folosit 900 g material uscat.

Cantitatea de apă necesară obținerii unui diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm, a fost introdusă în malaxor, s-au presărat apoi materiile prime și s-au amestecat timp de 90 s la viteza mică a malaxorului.

4.3. Metode de investigație

4.3.1. Determinarea consistenței mortarului proaspăt

Conform standardului SR EN 1015-2 [154] mortarul proaspăt utilizat pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice care îl caracterizează, trebuie să aibă, pe cât posibil, consistența potrivită pentru destinația lui. În lipsa altor specificații, mortarul proaspăt trebuie adus la un diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm (pentru mortarele care au o densitate aparentă mai mare de 1200 kg/m^3) determinat cu masa de împrăștiere conform SR EN 1015-3 [78].

Consistența este o măsură a fluidității mortarului proaspăt și prezintă deformabilitatea mortarului proaspăt supus unui anumit tip de stres [78].

Diametrul de împrăștiere s-a măsurat prin diametrul mediu de curgere a unei probe de mortar proaspăt, plasat pe masa de împrăștiere (Matest E090-KIT) cu ajutorul unei matrițe și căruia i s-a aplicat 15 lovituri verticale, prin ridicarea mesei de împrăștiere și lăsarea ei să cadă liber. Diametrul se măsoară în două direcții perpendiculare cu ajutorul unui șubler.

4.3.2. Determinarea densității aparente a mortarului proaspăt

Conform SR EN 1015-6 [156], densitatea aparentă a mortarului proaspăt reprezintă raportul dintre masa și volumul pe care îl ocupă atunci când este introdus și compactat într-un anumit mod, într-un vas cu o anumită capacitate.

Pentru determinarea densității aparente în stare proaspătă s-a folosit o cană metalică cu un volum de 243 ml. Mortarul a fost introdus în cană în două straturi, fiecare strat fiind compactat prin aplicarea a 10 lovituri verticale, prin ridicarea căzii la aproximativ 30 mm și lovirea ei de un suport rigid. Excesul de mortar a fost îndepărtat cu ajutorul unui cuțit, lasând suprafața mortarului plană și la nivel cu marginea superioară a căzii. Densitatea aparentă în stare proaspătă s-a determinat prin raportarea masei mortarului din cană la volumul acesteia.

4.3.3. Determinarea densității aparente a mortarului întărit

Densitatea aparentă a mortarului întărit s-a determinat utilizând epruvetele prismatice (40x40x160 mm) confecționate pentru determinarea rezistențelor mecanice. Pentru aceasta, a fost măsurată și cântărită fiecare epruvetă. Densitatea aparentă s-a determinat prin raportarea masei epruvetei la volumul acesteia.

4.3.4. Determinarea timpului de priză

Timpul de priză se determină prin măsurarea penetrării unui ac, într-o pastă de mortar de consistență standard până când atinge o anumită valoare conform cu SR EN 196-3 [157].

După amestecare, pasta de mortar a fost transferată în tiparul Vicat aflat pe o placă de sticlă [157], și scuturată ușor pentru a înlătura golurile de aer. Excesul de mortar s-a îndepărtat astfel încât pasta a rămas netedă la nivel cu marginea superioară a tiparului.

Matrița cu mortar a fost păstrată în baia Marshall digitală Matest B 052-02 la $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ și minim 90% umiditate, apoi s-a plasat sub acul aparatului Vicat (Matest E054), acul s-a adus la suprafața pastei și apoi a fost lăsat să pătrundă vertical în pastă. Această operațiune s-a repetat până în momentul în care distanța dintre ac și placa de bază a fost de (6 ± 3) mm corespunzător începutului de priză. Între determinări, matrița cu mortar a fost păstrată în baia Marshall.

Pentru determinarea sfârșitului de priză s-a folosit fața mortarului care a fost în contact cu placa de sticlă, utilizând un ac dotat cu un accesoriu inelar. Între determinări tiparul a fost păstrat în baia Marshall. Sfârșitul de priză s-a considerat în momentul în care accesoriul inelar nu a mai lăsat nici o urmă în mortar.

4.3.5. Determinarea rezistenței la încovoiere și la compresiune a mortarului întărit

Conform SR EN 1015-11 [57], rezistența la încovoiere a unui mortar se determină prin aplicarea unei sarcini în trei puncte, până la rupere, pe epruvete prismatice turnate de mortar întărit. Rezistența la compresiune se determină pe cele două jumătăți rezultate în urma determinării rezistenței la încovoiere.

Rezistențele mecanice au fost determinate după 7 și 28 de zile de hidratare și după ciclurile de îngheț-dezghet utilizând presa hidraulică Matest E 160. Pentru acesta s-au confecționat câte două epruvete prismatice de 40x40x160 mm, pentru fiecare termen.

Au fost confecționate câte două epruvete pentru fiecare termen utilizând matrițe metalice conforme cu SR EN 1015-11 [57].

Matrițele se umplu în două straturi aproximativ egale, fiecare strat fiind compactat prin aplicarea a 25 de lovituri cu mașina de șoc Matest E130. Excesul de mortar a fost îndepărtat pentru a se obține o suprafață plană la nivel cu marginea superioară a matriței.

După confecționare epruvetele au fost condiționate astfel: după umplere, matrițele au fost introduse în pungi de polietilenă. După 24 de ore s-au decofrat, iar

epruvetele utilizate la determinarea rezistențelor mecanice la 7, respectiv 28 de zile au fost păstrate în pungi închise pînă la momentul la care s-au făcut determinările.

Pentru determinarea rezistențelor mecanice după ciclurile de îngheț-dezghet, după decofrare, epruvetele prismatice au fost menținute 6 zile în atmosfera din laborator, $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ și $(50\pm 5)\%$ umiditate, iar apoi 21 de zile în apă. După aceste termene, epruvetele au fost supuse la 6 cicluri de îngheț-dezghet astfel: 9 ore au fost păstrate în apă la $(20\pm 1)^{\circ}\text{C}$ și 15 ore în lada frigorifică la $(-15\pm 1)^{\circ}\text{C}$.

După cele 6 cicluri îngheț-dezghet, epruvetele au fost păstrate 2 zile în atmosfera din laborator, $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ și $(50\pm 5)\%$ umiditate, iar a treia zi au fost determinate rezistențele mecanice.

4.3.6. Determinarea coeficientului de absorbție a apei datorată acțiunii capilare a mortarului întărit

Conform SR EN 1015-18 [158] coeficientul de absorbție a apei datorată acțiunii capilare se măsoară pe epruvete prismatice de mortar confecționate similar cu cele pentru determinarea rezistențelor mecanice, cu deosebirea că la baza matriței și la suprafața mortarului se așează hârtie de filtru care va fi înlăturată la decofrarea prismelor.

După confecționare, epruvetele au fost păstrate 24 de ore în matriță în pungă de polietilenă. După decofrare au fost menținute 6 zile în pungă și apoi timp de 21 de zile în atmosfera din laborator la $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ și $(50\pm 5)\%$ umiditate.

După cele 28 de zile de condiționare, epruvetele au fost izolate cu parafină, s-au rupt în două și s-a determinat coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate pe fiecare jumătate, prin introducerea suprafeței rezultate în urma ruperii 5-10 mm în apă timp. După 10 minute au fost scoase, șterse și cântărite (masa obținută s-a notat cu M1) și introduse din nou în apă pentru 80 minute după care au fost cântărite din nou (M2).

Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate, pentru fiecare jumătate de prismă, s-a determinat cu formula:

$$C = 0,1 (M2-M1) \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}) \text{ [158].}$$

4.3.7. Analize termice

Întărirea pastelor de ciment Portland se bazează pe hidratarea constituenților mineralogici ai cimentului (C_3S , C_2S , C_3A și C_4AF). Contribuția principală la dezvoltarea rezistențelor mecanice în timp, revine silicaților de calciu (C_3S și C_2S) cu formarea unor hidrosilicați de calciu ($m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$) mai puțin bazici decât silicații din care s-au format ($m/n \leq 2$). Ca urmare, alături de hidrosilicații formați la hidratarea C_3S și C_2S , rezultă un exces corespunzător de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH, portlandit).

Urmărirea evoluției procesului de hidratare în timp, pe seama proporției de hidrosilicați formați este dificilă datorită caracterului lor pronunțat gelic în primele stadii, complexității acestora și a unei evoluții treptate privind gradul de cristalizare. În aceste condiții urmărirea în timp a proporției de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reprezintă o soluție indirectă de apreciere a gradului de hidratare, chiar dacă nu trebuie neglijat efectul raportului m/n din hidrosilicați, care suferă de asemenea o variație în timp.

În mod uzual proporția de Ca(OH)_2 din pastele de ciment în curs de hidratare se urmărește prin difracție RX. Această metodă are neajunsul că intensitatea maximelor de difracție caracteristice Ca(OH)_2 este influențată nu numai de proporția în care acesta este prezent ci și de caracteristicile sale structurale (care pot varia în timp) și mai ales de caracteristicile structurale (absorbția razelor RX) ale celorlalte faze din probă (majoritare) și care suferă modificări esențiale în timp.

Proporția de portlandit format la hidratarea cimentului s-a urmărit cu ajutorul analizelor termice asupra probelor, fără aditivi, respectiv cu diverse proporții de aditivi, după 1, 3, 7 respectiv 28 de zile de hidratare. Pentru stoparea hidratării cimentului, după fiecare din aceste termene, probele au fost mojarate, spălate cu alcool metilic absolut și apoi cu eter etilic, după care au fost uscate în etuvă la 60°C timp de o oră. Analizele termice au fost efectuate cu un aparat NETZSCH STA 449. Curbele TG/DTA au fost înregistrate în intervalul $25\text{-}1200^\circ$, cu o viteză de încălzire de 10 K min^{-1} , utilizând creuzete de platină, în aer sintetic (amestec de O_2 și N_2), cu o viteză de curgere de 20 ml min^{-1} .

4.3.8. Analiza fazală prin difracție RX, spectroscopie IR și porozimetrie cu mercur

Analiza fazală prin difracție RX a fost realizată cu difractometru DRON 3 cu radiație CuK_α pe paste de ciment întărite diverse termene.

Unele paste cu conținut de aditivi au fost caracterizate și prin spectroscopie IR. Spectrele IR au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru Shimadzu Prestige-21, în domeniul $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, prin pastilare cu KBr și o rezoluție de 4 cm^{-1} .

Caracterizarea porozimetrică a pastelor cu conținut de aditivi s-a făcut prin intermediul porozimetriei cu mercur utilizând un porozimetru Pascal 140-240.

5. Efectul metilhidroxietil celulozei (MHEC) asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate

În acest capitol sunt prezentate efectele eterilor de celuloză comerciali de tipul metilhidroxietil celuloză (MHEC) asupra proprietăților fizico-mecanice ale unor mortare pe bază de ciment Portland, filer calcar și nisip cuarțos.

Au fost aleși eteri de celuloză provenind de la trei producători și anume: Dow Chemical Company, Dowwolf Cellulosics și SE Tylose GmbH&Co.KG. S-a urmărit efectul vâscozității, a gradului de modificare, a MS și DS asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor dar și asupra proceselor de hidratare ale cimentului Portland.

5.1. MHEC de la Dow Chemical Company

De la Dow Chemical Company au fost aleși patru eteri de celuloză de tip metilhidroxietil celuloză (MHEC), și anume: Walocel MKX 25.000 PF 50L, Walocel MKX 25.000 PF 25L, Walocel MKX 45.000 PP 10 și Walocel MKX 70.000 PP 01. Caracteristicile acestora au fost prezentate în capitolul 4.

Efectul acestor aditivi asupra unor proprietăți în stare proaspătă și întărită ale mortarelor a fost determinat pe amestecuri preparate în laborator alcătuite din ciment Portland, filer de calcar, nisip cuarțos și diverse proporții de CE. Rețetele mortarelor studiate sunt prezentate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Rețetele mortarelor studiate

<i>Proba</i>	<i>CEM I 42,5 R</i>	<i>Filer calcar</i>	<i>Nisip cuarțos</i>	<i>Walocel MKX 25.000 PF 50L</i>	<i>Walocel MKX 25.000 PF 25L</i>	<i>Walocel MKX 45.000 PP 10</i>	<i>Walocel MKX 70.000 PP 01</i>
R1	30	10	60	-	-	-	-
R2	30	10	60	0,1	-	-	-
R3	30	10	60	-	0,1	-	-
R4	30	10	60	-	-	0,1	-
R5	30	10	60	-	-	-	0,1
R6	30	10	60	0,3	-	-	-
R7	30	10	60	-	0,3	-	-
R8	30	10	60	-	-	0,3	-
R9	30	10	60	-	-	-	0,3
R10	30	10	60	0,5	-	-	-
R11	30	10	60	-	0,5	-	-
R12	30	10	60	-	-	0,5	-
R13	30	10	60	-	-	-	0,5

Rezultatele obținute [59, 159] sunt prezentate în cele ce urmează.

5.1.1. Consistența mortarului proaspăt

Cantitățile de apă necesare pentru obținerea nivelului de consistență corespunzător unui diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm sunt prezentate în figura 5.1 [59].

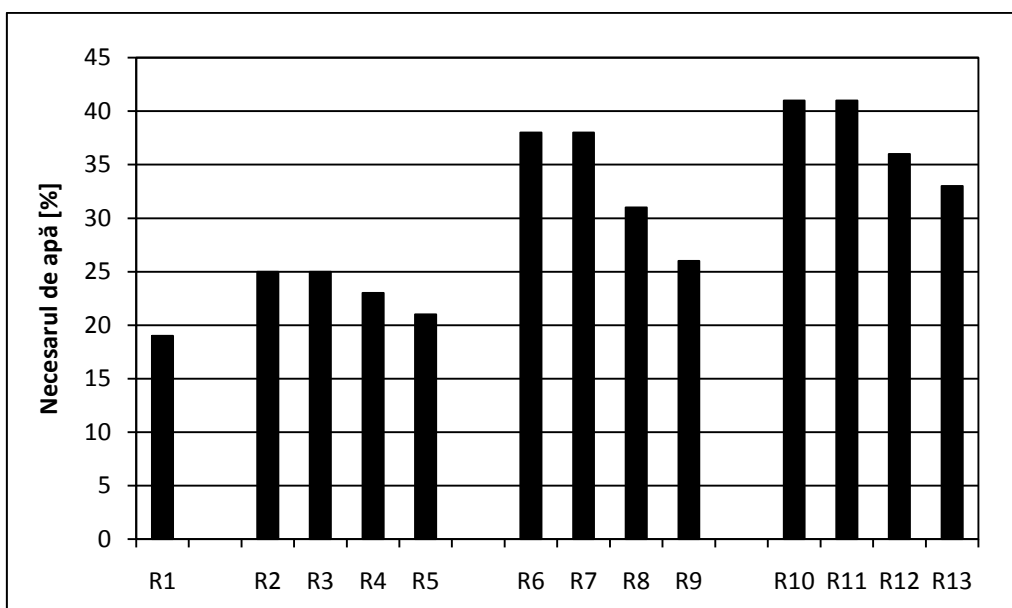


Fig.5.1. Cantitatea de apă necesară obținerii unui diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm.

Se observă că utilizarea eterilor de celuloză mărește cantitatea de apă necesară obținerii nivelului de consistență definit (175 ± 10) mm. Proporția în care se mărește necesarul de apă crește mult pentru un adaos de 0,3% și 0,5% eter de celuloză. Pe de altă parte, pentru aceeași proporție de eter de celuloză, cantitatea de apă necesară pentru obținerea unei împrăștieri de (175 ± 10) mm variază în funcție de natura eterului. Se remarcă faptul că pentru adaos de 0,3% și 0,5% Walocel 25.000 PF 50L și Walocel 25.000 PF 25 L (care se disting printr-un grad de modificare mare și respectiv mediu) creșterea necesarului de apă este mai pronunțată decât în cazul celorlalți doi eteri Walocel 45.000 PP 10 și Walocel 70.000 PP 01 (al căror grad de modificare este scăzut și respectiv nemodificat).

Pentru compozițiile R10-R13 s-a urmărit și efectul aceleiași proporții de eteri de celuloză (0,5%) asupra consistenței mortarelor realizate cu un conținut fix de apă (27%). Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 5.2. Pentru eterii de celuloză Walocel 25.000 PF 50L și Walocel 25.000 PF 25L, se observă că scăderea gradului de modificare din „mare” în „mediu” a dus la micșorarea diametrului de împrăștiere cu 4 mm, deci dacă se dorește obținerea aceleiași împrăștieri (128 mm în cazul R10) este necesară creșterea cantității de apă, fenomen care nu se observă în cazul aceluiași mortar dar preparate cu un necesar de apă ce conferă o răspândire impusă de (175 ± 10) mm.

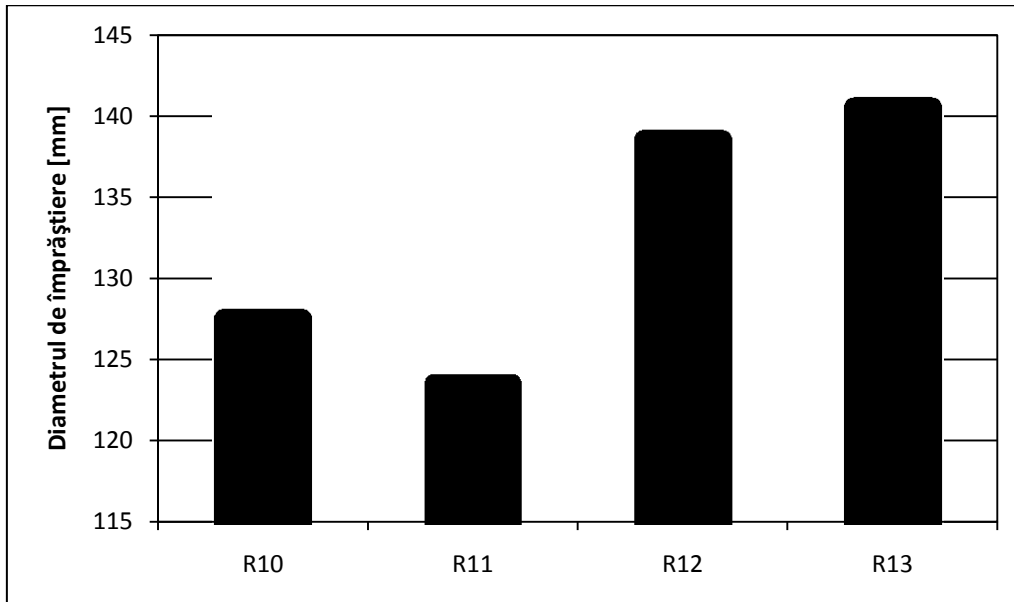


Fig. 2. Diametrul de împrăștiere al mortarelor cu 27% apă și 0,5% CE.

Din figura 5.2 se observă de asemenea, că eterii de celuloză Walocel 25.000 PF 50L și Walocel 25.000 PF 25L au nevoie de o cantitate mai mare de apă pentru obținerea unui diametru de împrăștiere de 140 mm comparabilă cu a celorlalți doi.

5.1.2. Lucrabilitatea

În figura 5.3 sunt prezentate imagini ale mortarelor fără CE – R1 (Fig.5.3 a) și cu 0,5% Walocel MKX 70.000 PP 01 – R13 (Fig.5.3 b) [59]. Se observă că practic, CE îmbunătățește semnificativ lucrabilitatea mortarelor.

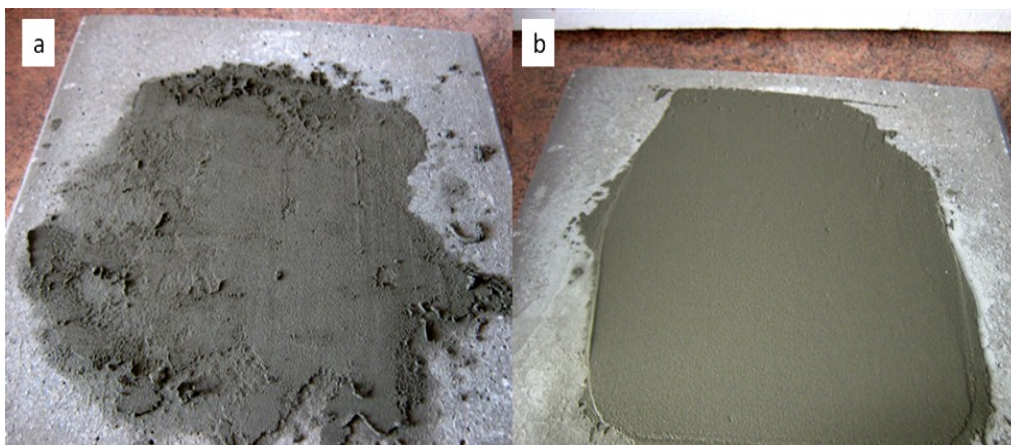


Fig.5.3. Imagini care indică lucrabilitatea mortarelor fără CE-R1 (a) și cu 0,5% Walocel MKX 70.000 PP 01 (b) aplicate pe o placă de beton.

Pe parcursul derulării experimentelor s-a constatat că deși s-au folosit cantități ridicate de apă de amestecare, mortarele care conțin 0,3% și 0,5% CE au ajuns cu greu la un diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm. Este foarte dificil să se pună în operă aceste mortare datorită faptului că, fiind foarte moi, alunecă de pe mistrie. Din această cauză, pentru determinarea proprietăților prezentate în continuare – timp de început de priză, densitate, rezistențe mecanice, s-a folosit o cantitate mai mică de apă de amestecare (27% apă de amestecare în cazul compozițiilor cu 0,3% și 0,5% CE, respectiv 23% apă de amestecare în cazul probelor cu 0,1% CE) decât cea necesară obținerii nivelului de consistență definit de standard (175 ± 10 mm). Se apreciază că aceste cantități mai mici de apă conferă mortarelor o lucrabilitate normală din punct de vedere practic (diametrul de împrăștiere a fost de circa 140 mm).

5.1.3. Începutul de priză

În figura 5.4 sunt prezentați timpii de început de priză obținuți pe mortarele încercate [59].

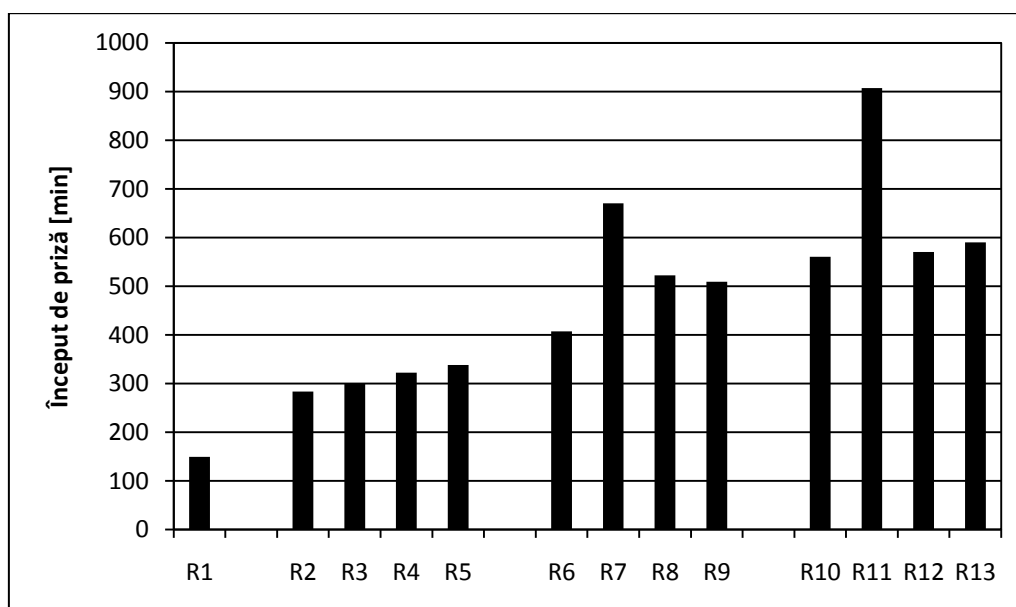


Fig.5.4. Începutul de priză pentru mortarele fără CE – R1 (19% apă), cu 0,1% CE – R2-R5 (23% apă), cu 0,3% CE – R6-R9 (27% apă) și cu 0,5% CE – R10-R13 (27% apă).

Se observă că introducerea eterului de celuloză în mortar duce la creșterea semnificativă a timpului de priză, creștere care este cu atât mai accentuată cu cât proporția de eter de celuloză este mai mare (de la 149 min pentru R1 la maxim 907 min pentru R11).

Pentru mortarele cu un conținut de 0,3% CE, dar mai ales 0,5% CE, pe lângă faptul că timpul de început de priză se prelungeste mult, din cercetările experimentale nu a rezultat o dependență regulată a timpului de priză în funcție de gradul de modificare al eterului de celuloză. Între cei 4 eteri de celuloză luați în

lucru, se distinge eterul Walocel MKX 25.000 PF 25 L (mortarele cu 0,3% – R7 și cu 0,5% – R11) printr-un efect întârziator asupra prizei mai pronunțat comparativ cu cel exercitat de ceilalți trei.

5.1.4. Densitatea aparentă în stare întărită

Utilizarea eterilor de celuloză duce la o scădere ușoară a densității aparente a mortarelor întărite (figura 5.5) [59].

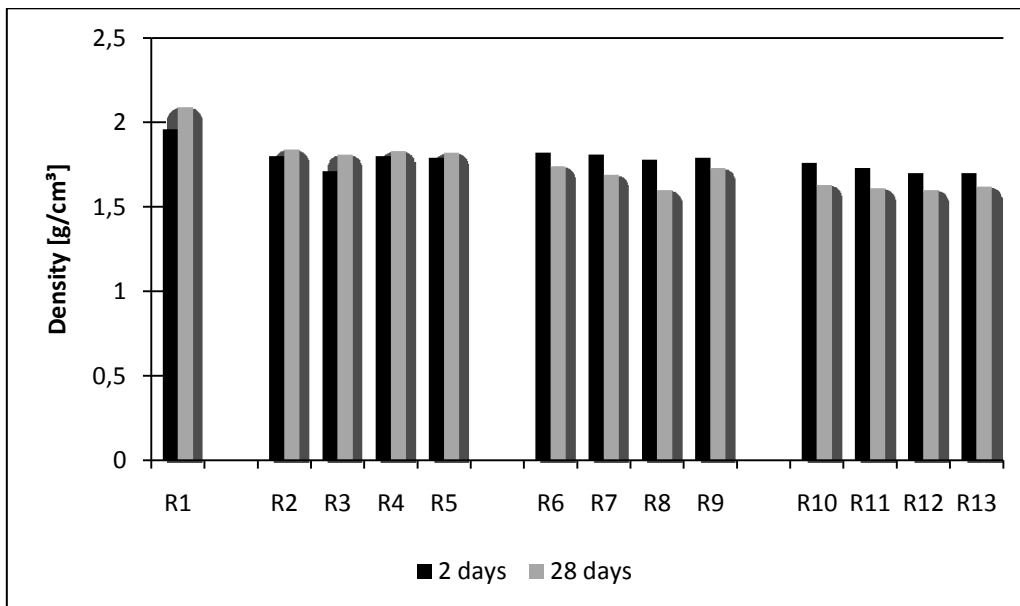


Fig.5.5. Densitățile la 2 și la 28 de zile ale mortarelor fără CE – R1 (19% apă), cu 0,1% CE – R2-R5 (23% apă), cu 0,3% CE – R6-R9 (27% apă) și cu 0,5% CE – R10-R13 (27% apă).

5.1.5. Rezistențele mecanice

Rezistențele mecanice la încovoiere și la compresiune după 2 și 28 de zile de întărire sunt prezentate în figurile 5.6 și 5.7 [59].

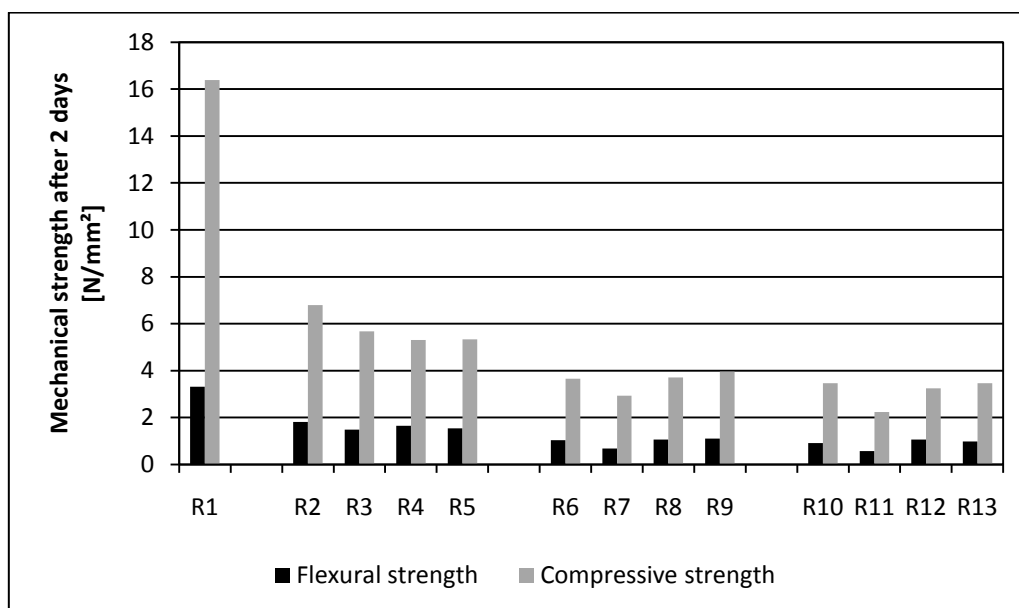


Fig. 5.6. Rezistențele mecanice la 2 zile ale mortarelor fără CE – R1 (19% apă), cu 0,1% CE – R2-R5 (23% apă), cu 0,3% CE – R6-R9 (27% apă) și cu 0,5% CE – R10-R13 (27% apă).

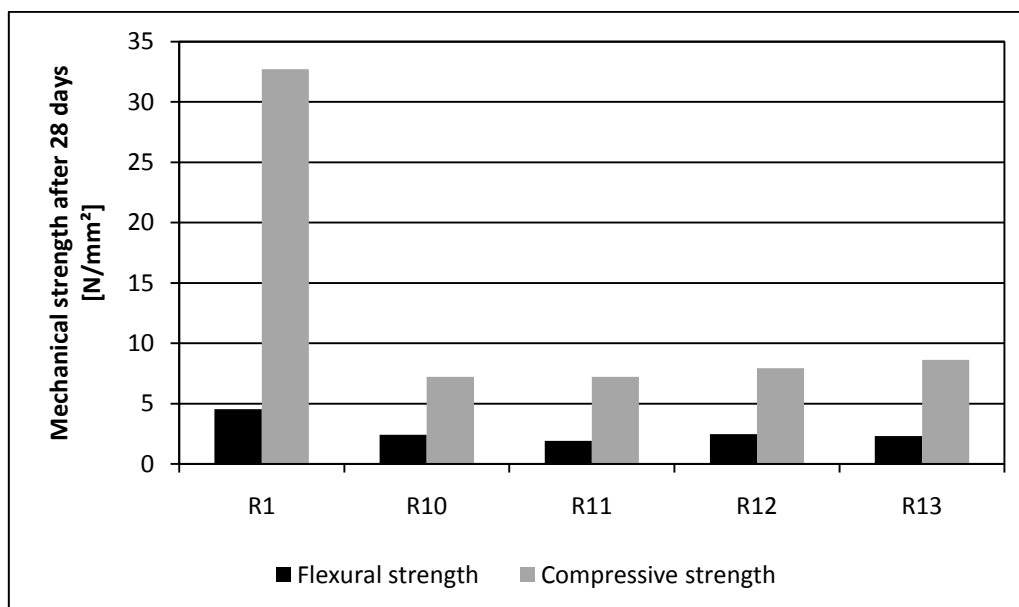


Fig.5.7. Rezistențele mecanice la 28 de zile ale mortarelor fără CE- R1 (19% apă) și cu 0,5% CE – R10-R13 (27% apă).

Se observă că după 2 zile de întărire, prezența eterilor de celuloză în probe determină o scădere accentuată a rezistențelor mecanice (figura 5.6). Scăderea este cu atât mai pronunțată cu cât adaosul de CE este în proporție mai mare. Se distinge

eterul Walocel MKX 25.000 PF 25L, adăugat în proporții de 0,3% (R7) și 0,5% (R11), care conduce la cele mai mici rezistențe mecanice ale mortarelor.

Vâscozitatea mai mare a eterului și un grad de modificare mai mic al lui afectează mai puțin rezistențele mecanice.

După 28 de zile de întărire, se observă (figura 5.7) practic aceleași efecte ale CE ca și la 2 zile, în sensul diminuării importante a rezistențelor mecanice ale probelor de mortar cu adaos de CE, comparativ cu mortarul fără CE.

Pentru a urmări și influența proporției de apă de amestecare, s-au determinat rezistențele mecanice inclusiv pe mortare preparate cu o proporție mai ridicată de apă și anume apa necesară obținerii nivelului de consistență definit – corespunzător unui diametru de împrăștiere impus la valoarea de (175 ± 10) mm pentru fiecare dintre rețete.

Rezultatele obținute în acest caz privind rezistențele mecanice după 28 de zile sunt prezentate în figura 5.8 [59].

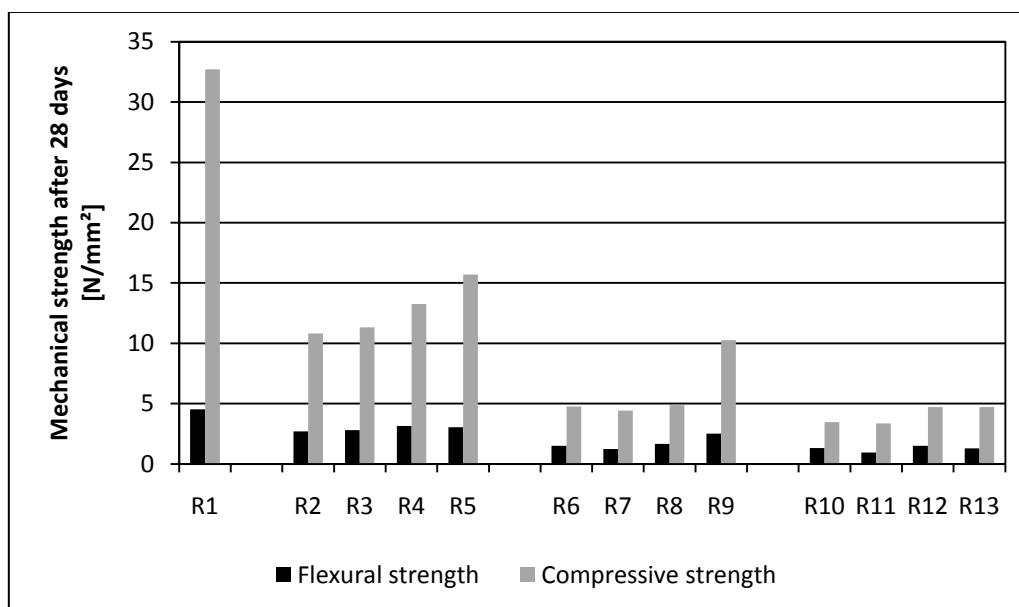


Fig.5.8. Rezistențele mecanice la 28 de zile ale mortarelor cu nivel de consistență definit – corespunzător răspândirii de (175 ± 10) mm.

Rezistențele mecanice la 28 de zile, determinate pe mortarele aduse la nivelul de consistență definit de standard, sunt sensibil mai mici decât cele obținute la 28 de zile pe mortarele preparate cu o cantitate mai mică de apă. Scăderea rezistențelor la 28 zile este mai evidentă pentru mortarele cu un conținut de 0,5% și respectiv 0,3% eter de celuloză și cu un grad de modificare mai ridicat (Walocel 25.000 PF 50L și Walocel 25.000 PF 25L).

5.1.6. Analize termice

În încercarea de a explica influența CE asupra rezistențelor mecanice ale mortarelor, respectiv asupra proceselor de hidratare ale cimentului din compoziția

acestora, au fost realizate analize termice pe mortar fără CE (R1) – figura 5.9 (preparat cu 19% apă) și cu adaos de 0,5% Walocel MKX 70.000 PP 01 (R13) – figura 5.10 (preparat cu 27% apă), după termene mai lungi de hidratare (4 luni) [59].

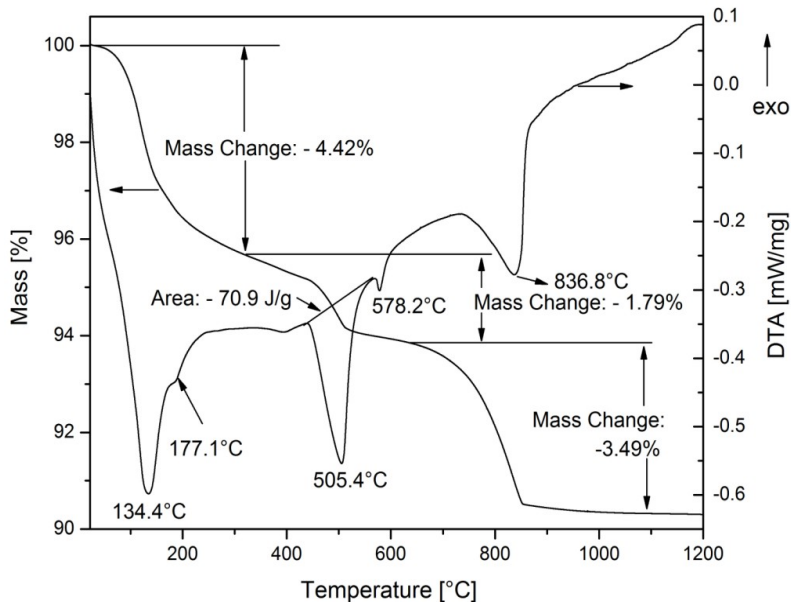


Fig.5.9. Curbele DTA și TG ale mortarului fără eter de celuloză (R1 - 19% apă, termen 4 luni).

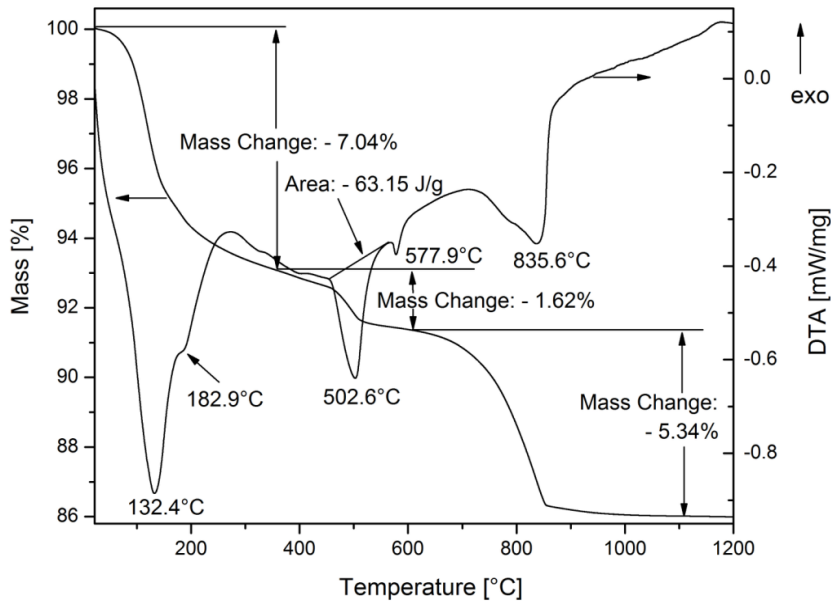


Fig.5.10. Curbele DTA și TG ale mortarului cu 0,5% eter de celuloză Walocel MKX 70.000 PP 01 (R13 - 27% apă, termen 4 luni).

Analizele termice prezentate în figurile 5.9 și 5.10 reflectă o asemănare pronunțată între mortarul fără adaos (figura 5.9) de CE și cel cu adaos de CE (figura

5.10) [59]; efectul endoterm însoțit de scădere de masă, cu maxim la 132(134)°C și un umăr la 177(178)°C este atribuit eliminării apei din porozitatea mortarului, peste care se suprapun procese de eliminare a apei de constituție din produșii de hidratare ai cimentului. Efectul endoterm însoțit de pierdere de masă, cu maxim la 505(502)°C este atribuit descompunerii portlanditului, Ca(OH)_2 format la hidratarea cimentului.

Efectul endoterm, fără variație de masă, de la 578°C este datorat transformării polimorfe a cuarțului din compoziția mortarelor.

Efectul endoterm, însoțit de pierdere de masă, cu maxim la 836°C, este atribuit decarbonatării calcitului (CaCO_3) din compoziția mortarului, la care se poate eventual adăuga o parte de CaCO_3 , foarte fin și reactiv, format prin carbonatarea parțială a portlanditului.

Compararea celor două analize termice, pe mortarul fără adaos de CE (R1) și pe mortarul cu 0,5% adaos de Walocel MKX 70.000 PP 01 (R13) reflectă un conținut de apă mai mare în rețeta 13 (7,04%) decât în compoziția R1 (4,42%) și o valoare a pierderii de masă atribuită portlanditului mai mică în R13 (1,62%) decât în R1 (1,79%). Ambele diferențe se pot corela cu necesarul mai ridicat de apă pentru obținerea nivelului de consistență definit – corespunzător răspândirii de (175±10) mm în mortarul 13 și efectul întârziator asupra proceselor de hidratare manifestat de CE.

Efectul întârziator manifestat de CE este și mai clar dovedit pe curbele DTA de suprafața efectului endoterm de la 505 (502)°C, specific descompunerii portlanditului, format la hidratarea cimentului, care evidențiază un conținut mai redus în proba cu CE - R13 (aria: 63,15 J/g) față de proba fără adaos de eter de celuloză R1 (aria: 70,9 J/g).

Efectul Walocel MKX 25.000 PF 50 L, Walocel MKX 45.000 PP10 și Walocel MKX 70.000 PP 01 asupra hidratării cimentului Portland a fost urmărit de asemenea prin intermediul analizelor termice efectuate pe paste formate din ciment și CE, întărite 1 respectiv 28 de zile [160].

În tabelul 5.2 sunt prezentate rețetele pastelor studiate [160].

Tabelul 5.2. Pastele de ciment utilizate pentru efectuarea analizelor termice

Materia primă	1	2	3	4	5	6	7
CEM I 42,5 R [%]	100	100	100	100	100	100	100
Walocel MKX 25.000 PF 50 L [%]	-	0,1	-	-	0,3	-	-
Walocel MKX 45.000 PP 10 [%]	-	-	0,1	-	-	0,3	-
Walocel MKX 70.000 PP 01 [%]	-	-	-	0,1	-	-	0,3
Apă [%]	26	30,5	28	27,5	35	33	29

În figurile 5.11-5.18 sunt prezentate curbele TG și DTA ale pastelor 1-7 după diverse termene de hidratare.

În toate aceste analize termice se remarcă un efect puternic endoterm și cu scădere de masă la temperaturi între 100-200°C. Acesta este datorat îndepărtării apei libere din probe dar și o parte din apa de constituție a produșilor de hidratare ai cimentului. Un al doilea efect endoterm cu scădere de masă și viteza maximă de desfășurare în jur de 500°C este atribuit deshidratării portlanditului. Efectul endoterm însoțit de scădere de masă, care are loc între 750-800°C este atribuit îndepărtării apei de constituție din unii hidrosilicați de calciu cu rezistență termică mai ridicată.

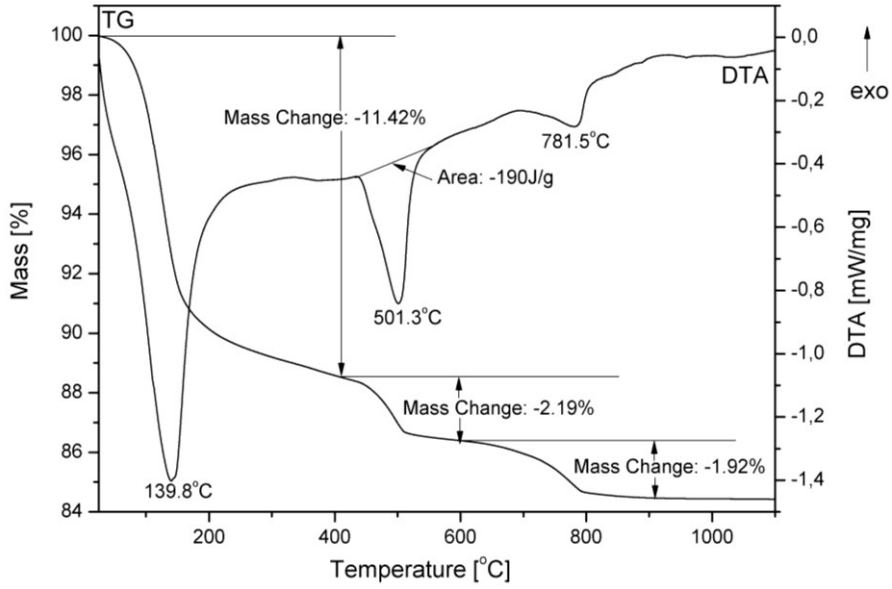


Fig.5.11. Analizele termice ale probei 1 (fără CE) la 24 h.

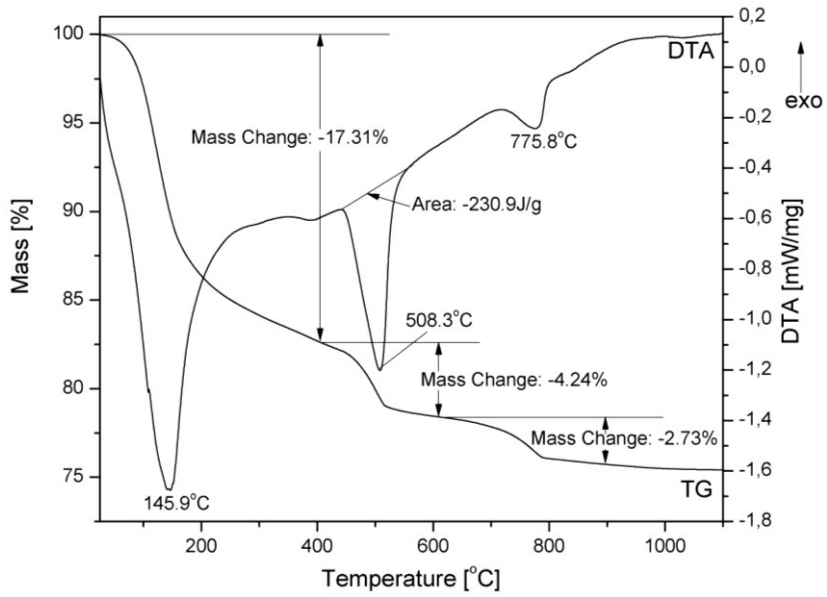


Fig.5.12. Analizele termice ale probei 1 (fără CE) la 28 zile.

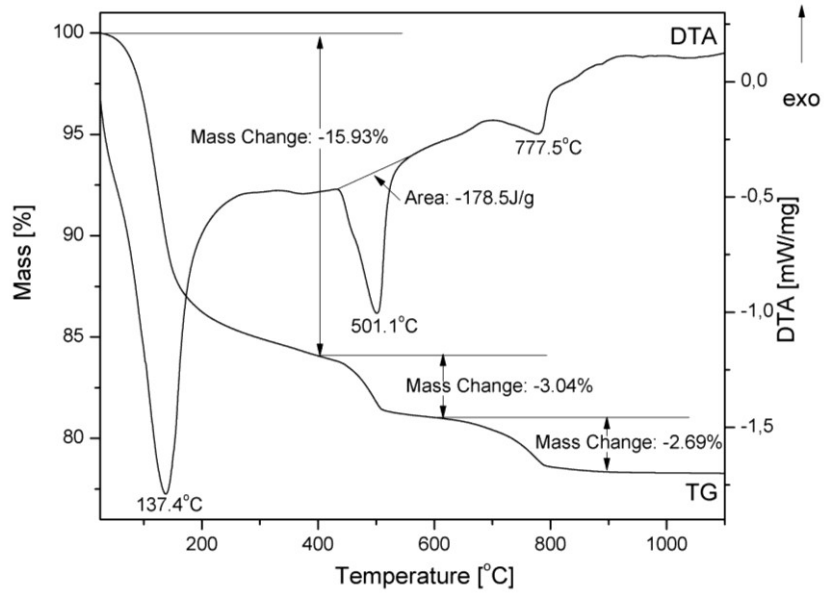


Fig.5.13. Analizele termice ale probei 3 (0.1% Walocel 45.000 PP 10) la 24 h.

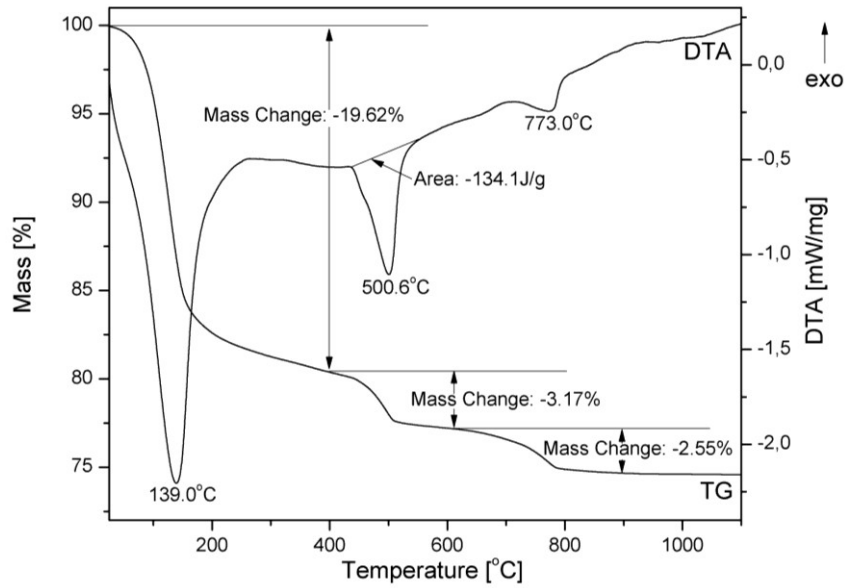


Fig.5.14. Analizele termice ale probei 5 (0.3% Walocel 25.000 PF 50 L) la 24 h.

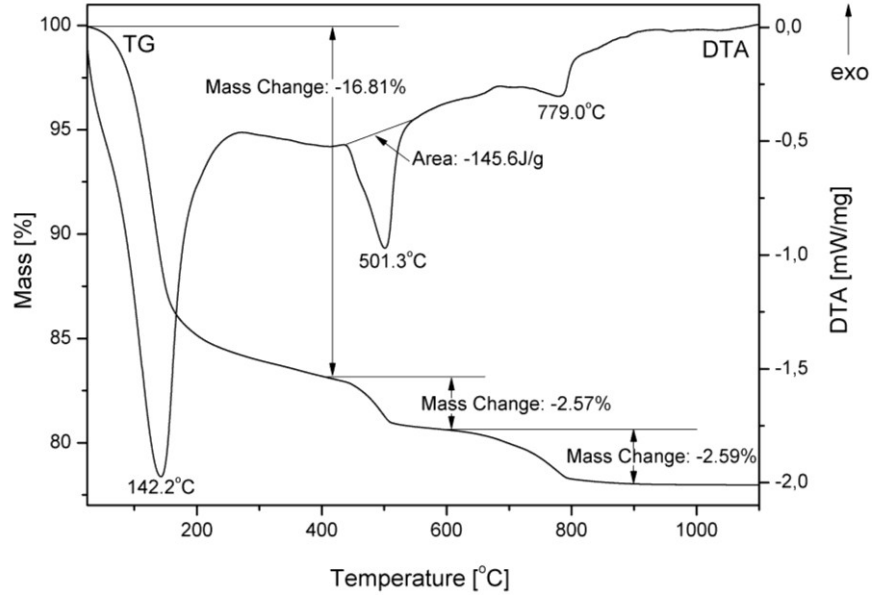


Fig.5.15. Analizele termice ale probei 6 (0.3% Walocel 45.000 PP 10) la 24 h.

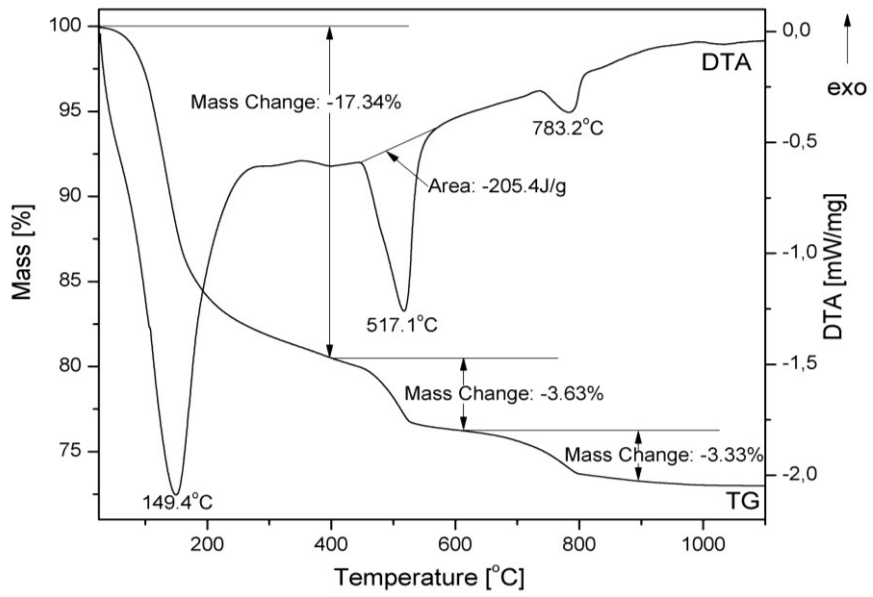


Fig.5.16. Analizele termice ale probei 6 (0.3% Walocel 45.000 PP 10) la 120 h.

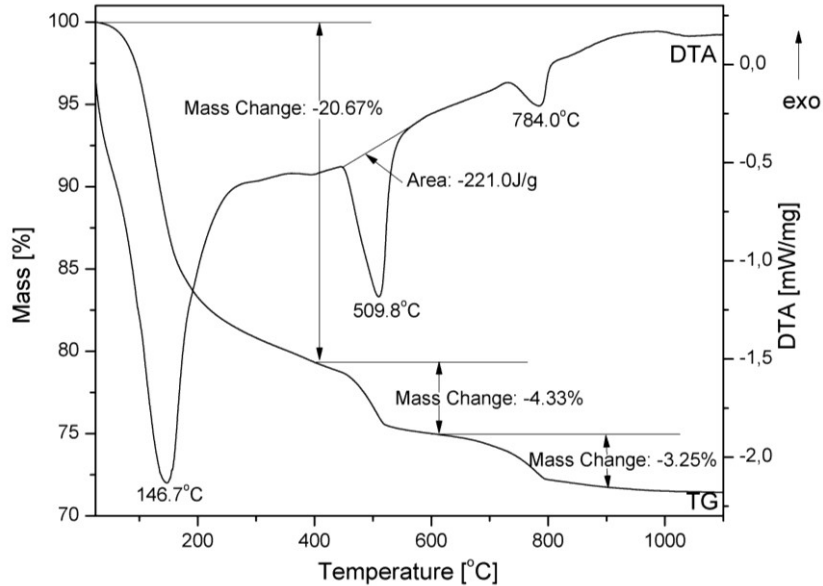


Fig.5.17. Analizele termice ale probei 6 (0.3% Walocel 45.000 PP 10) la 28 zile.

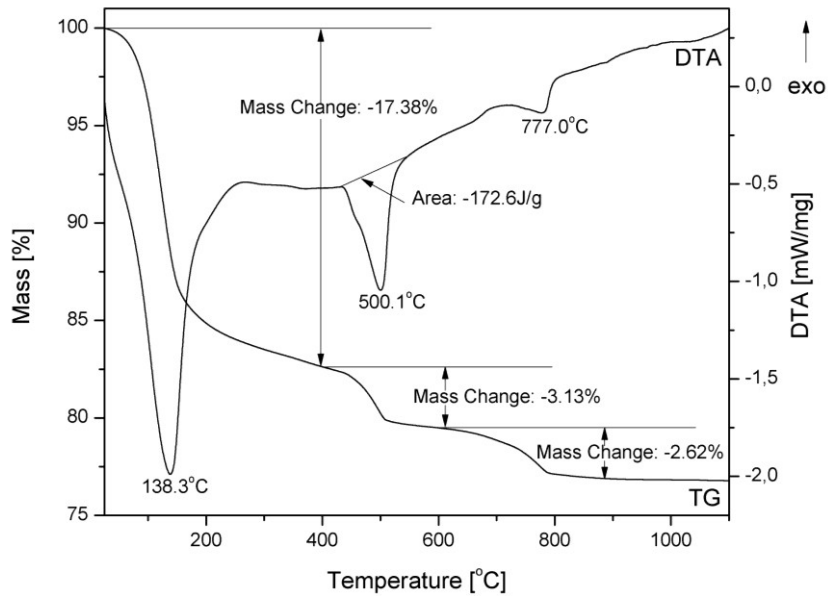


Fig.5.18. Analizele termice ale probei 7 (0.3% Walocel 70.000 PP 01) la 24 h.

Realizarea unor aprecieri cantitative asupra gradului de hidratare al cimentului, pe baza proporției de portlandit din probe, respectiv pe baza procesului endoterm de descompunere a acestuia, este dificilă din cel puțin două cauze:

a). efectul endoterm al deshidratării portlanditului este exprimat în J/g, raportat la masa de probă luată în lucru, iar în aceste probe proporția inițială de apă variază tocmai ca urmare a efectului reținător de apă datorat eterilor de celuloză;

b). pentru același grad de hidratare a cimentului proporția de portlandit poate varia ca urmare a variației raportului CaO/SiO₂ din hidrosilicații de calciu formați. O astfel de variație în timp este bine știută și nu este exclusă chiar și după aceleași termene de hidratare în cazul probelor cu adaos de eteri de celuloză diferiți.

Cu toate acestea însă este evident efectul întârziator al proceselor de hidratare a cimentului, manifestat de eterii de celuloză. Valorile variațiilor entalpiilor asociate procesului de deshidratare al portlanditului, prezentate în tabelul 5.3 reflectă proporția mai redusă de Ca(OH)₂ în probele cu adaos de eteri de celuloză, după 24 de ore de hidratare. În cazul probelor 1 și 6 se observă că aceste valori cresc odată cu durata procesului de hidratare, lucru absolut normal.

Tabelul 5.3. Intensitatea picurilor de difracție RX și a entalpiei de descompunere a Ca(OH)₂ [160]

Rețeta	Raportul $(I_x/I_0) \cdot 100$ pentru $2\theta=18.089^\circ$	Entalpia de deshidratare a CH – raportată la masa de probă [J/g]		
	După 24 ore	După 24 ore	După 120 ore	După 28 zile
1	100	190	-	230,9
2	91	-	-	-
3	94	178,5	-	-
4	96	-	-	-
5	79	134,1	-	-
6	84	145,6	205,4	221
7	87	172,6	-	-

5.1.7. Difracție RX

Hidrosilicații de calciu formați la hidratarea silicaților de calciu (C₃S și C₂S) au caracter preponderent gelic în primele faze ale hidratării, și din acest motiv urmărirea modului în care evoluează procesele de hidratare este dificilă pe seama proporției de hidrosilicați formați. Portlanditul format odată cu acești hidrosilicați este însă bine cristalizat și maximele caracteristice acestuia de pe spectrele de difracție RX sunt clare.

Pentru comparația între gradul de hidratare, după 24 de ore, al cimentului fără adaos de eteri de celuloză, respectivi cu diverși eteri de celuloză s-a ales maximumul de difracție RX al portlanditului de la $2\theta=18.089^\circ$ ($\lambda_{CuK\alpha}$).

În acest scop s-au înregistrat spectrele de difracție RX (în condiții identice de lucru) al probelor 1-7 hidratate, după care s-au măsurat înălțimile maximumului de difracție de la $2\theta=18.089^\circ$ pentru toate probele și apoi s-a calculat raportul $(I_x/I_0) \cdot 100$, unde:

I_0 reprezintă înălțimea maximumului de difracție RX corespunzător portlanditului ($2\theta=18.089^\circ$) în proba fără adaos de eter de celuloză.

I_x reprezintă înălțimea maximumului de difracție RX corespunzător portlanditului ($2\theta=18.089^\circ$) în proba cu adaos de eter de celuloză.

Valorile acestor rapoarte sunt prezentate în tabelul 5.3. Cu cât aceste valori sunt mai mici cu atât gradul de hidratare al cimentului este mai redus în proba respectivă, sau altfel spus, acțiunea întârziatoare asupra procesului de hidratare, manifestată de eterul de celuloză este mai pronunțată.

Desigur că această afirmație este valabilă în condițiile în care se admite că produșii de hidratare sunt aceiași în probă fără eteri de celuloză ca și în probele cu eteri și doar gradul de hidratare al cimentului este diferit.

Pentru exemplificare în figura 5.19 [160] sunt date spectrele de difracție RX ale probelor 2 (fără CE) și 6 (cu 0.3% Walocel 45.000 PP 10).

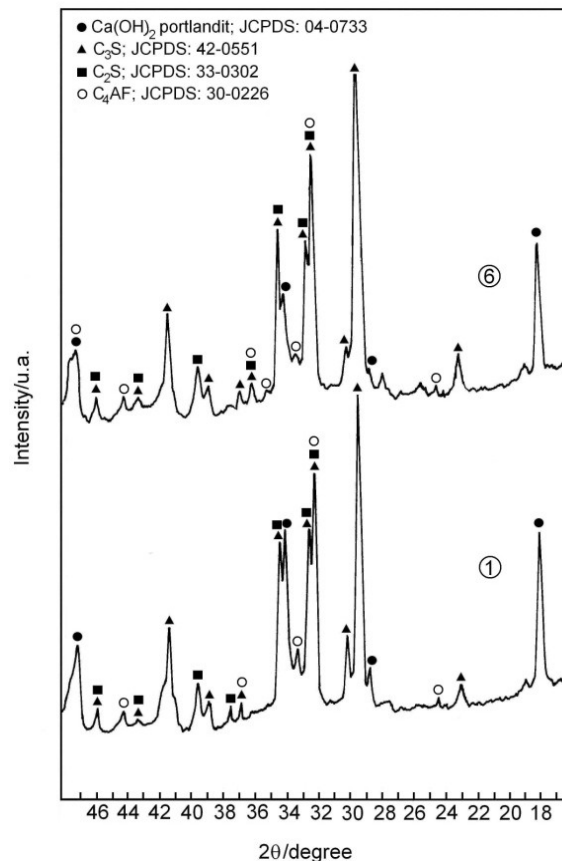


Fig.5.19. Spectrele de difracție RX ale probei 1 și 6 după o zi de hidratare.

Se poate aprecia chiar că aceste valori sunt într-o bună concordanță cu rezultatele oferite de analizele termice, privind proporția de portlandit din probe

Din datele prezentate anterior se remarcă următoarele:

În stare proaspătă, cu cât se folosește o proporție mai ridicată de eter de celuloză și cu cât gradul de modificare al acestuia este mai mare, cu atât necesarul de apă este mai mare (a se vedea figura 5.1) și timpul de priză este mai lung (a se vedea figura 5.4). Această observație este în concordanță cu datele obținute de J. Pourchez și colaboratorii [48,49,54,55] care au ajuns la concluzia că gradul de substituție al eterului de celuloză este cel mai relevant factor care influențează cinetica hidratării cimentului; pe când masa moleculară (indicată de vâscozitate) are o influență minoră.

În literatură [55,64,65,161,162] se arată că efectul întârziator asupra proceselor de hidratare ale cimentului, manifestat de polizaharide în general,

respectiv de eterii de celuloză în mod particular, crește odată cu creșterea proporției acestora. Rezultatele obținute de noi confirmă aceste date, dar mai mult, arată că pentru eterii de celuloză utilizați, efectul întârzierii este puțin influențat de natura acestora atunci când sunt adăugați în proporție redusă (0,1%) și mult mai puternic dependent de natura lor atunci când se introduc în proporție mai ridicată (0,3% și 0,5%). Altfel spus, intensificarea efectului întârzierii odată cu creșterea proporției de CE variază mult în funcție de natura CE exprimată prin gradul de substituție.

Scăderea semnificativă a rezistențelor mecanice ale mortarelor, cu adaos de eter de celuloză, poate avea mai multe cauze, și anume:

- ❖ Scăderea densității mortarului cu conținut de CE ca urmare a stabilizării de către MHEC a aerului antrenat în timpul amestecării. J. Pourchez și colaboratorii [71] susțin că eterii de celuloză stabilizează aerul antrenat în funcție de compoziția lor chimică, iar A.Jeni și colaboratorii [72] arată că aerul antrenat în timpul amestecării este stabilizat de CE datorită îmbogățirii cu CE a interfeței dintre golurile de aer și pasta umedă de ciment. Această îmbogățire poate fi atribuită proprietăților de agent tensioactiv al eterilor de celuloză cu o afinitate mare la interfața aer-apă [72]. În timpul amestecării mecanice, bulele de aer sunt împrăștiate în tot mortarul și deci CE dizolvat în soluția din pori se atașează de acestea.
- ❖ Mortarul cu eteri de celuloză se compactează mai puțin bine decât cel fără CE. Conform [72] mortarele care conțin eteri de celuloză au un volum de aer antrenat de circa 20% pe când cele fără eteri de celuloză au un conținut de aer de doar câteva procente.
- ❖ Aducerea la nivelul de consistență definit de standard corespunzător unei răspândiri de (175 ± 10) mm necesită o cantitate de apă mai mare pentru atingerea consistenței impuse, iar pierderea ei prin hidratare și evaporare determină formarea unei rețele de pori capilari care este responsabilă de această micșorare a rezistențelor.

Toate efectele prezentate sunt mai accentuate pentru un conținut mai ridicat de eter de celuloză (0,5% și 0,3%) decât pentru un adaos de 0,1%.

Prin urmare putem afirma următoarele:

Rezultatele obținute arată că alegerea eterului de celuloză potrivit pentru realizarea unui mortar uscat trebuie făcută ținând cont de gradul de modificare al acestuia și mai puțin de vâscozitatea declarată de producător. Proporția de eter de celuloză utilizată influențează semnificativ proprietățile mortarelor investigate: consistența, lucrabilitatea, timpul de început de priză, densitatea și rezistențele mecanice.

Lucrabilitatea mortarelor poate fi mult îmbunătățită dacă se utilizează tipul și cantitatea potrivită de eter de celuloză.

Creșterea conținutului de eter de celuloză de la 0,1% la 0,5% nu modifică esențial lucrabilitatea, dar mărește necesarul de apă, cu efecte negative asupra rezistențelor mecanice.

Efectele secundare (exemplu întârzierea prizei) pot fi semnificative și depind foarte mult de gradul de modificare al CE și de proporția lui în mortar. Timpul de priză al mortarelor variază în limite largi în funcție de natura și proporția de CE folosit, putând depăși chiar 15 ore.

Se poate afirma că efectul gradului de modificare al MHEC, este în general mai mare decât cel al vâscozității dar depinde de gradul de modificare.

5.2. MHEC de la DOWWOLF Cellulosics

De la DOWWOLF Cellulosics au fost aleși șase eteri de celuloză din care trei sunt nemodificați și au vâscozități diferite (Walocel MKX 15.000 PF 01, Walocel MKX 30.000 PF 01 și Walocel MKX 60.000 PF 01), iar trei dintre ei au aceeași vâscozitate (20.000 mPa·s) dar grade diferite de modificare și anume: nemodificat (Walocel MKW 20.000 PP01), modificare medie (Walocel MKW 20.000 PP 20) și modificare înaltă (Walocel MKW 20.000 PP 40). Conform producătorului acestora, gradul de modificare înseamnă prezența în compoziția eterului de celuloză a altor tipuri de aditivi.

Proprietățile fizico-mecanice au fost determinate pe mortare alcătuite din ciment Portland, filer calcar, nisip cuarțos și 0,1-0,5% CE. Rețetele mortarelor studiate sunt prezentate în tabelul 5.4 [61].

Au fost determinate următoarele proprietăți fizico-mecanice: consistența la un conținut fix de apă, apa necesară obținerii unui diametru de împrăștiere de (175±10) mm (măsurat cu masa de împrăștiere), densitatea aparentă în stare proaspătă și întărită, începutul și sfârșitul de priză, rezistențele mecanice după 7 și 28 de zile și după ciclurile îngheț-dezghet și coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [61].

Tabelul 5.4 Rețetele mortarelor studiate

Proba nr.	CEM I 42,5R	Filer calcar	Nisip 0,1-0,4 mm	Walocel 15.000 PF01	Walocel 30.000 PF01	Walocel 60.000 PF01	Walocel 20.000 PP01	Walocel 20.000 PP20	Walocel 20.000 PP40
E	30	10	60	-	-	-	-	-	-
W1	30	10	60	0,1	-	-	-	-	-
W3	30	10	60	-	0,1	-	-	-	-
W4	30	10	60	-	-	0,1	-	-	-
W7	30	10	60	0,3	-	-	-	-	-
W9	30	10	60	-	0,3	-	-	-	-
W10	30	10	60	-	-	0,3	-	-	-
W13	30	10	60	0,5	-	-	-	-	-
W15	30	10	60	-	0,5	-	-	-	-
W16	30	10	60	-	-	0,5	-	-	-
W2	30	10	60	-	-	-	0,1	-	-
W5	30	10	60	-	-	-	-	0,1	-
W6	30	10	60	-	-	-	-	-	0,1
W8	30	10	60	-	-	-	0,3	-	-
W11	30	10	60	-	-	-	-	0,3	-
W12	30	10	60	-	-	-	-	-	0,3
W14	30	10	60	-	-	-	0,5	-	-
W17	30	10	60	-	-	-	-	0,5	-
W18	30	10	60	-	-	-	-	-	0,5

5.2.1. Consistența

În tabelul 5.5 este prezentat diametrul de împrăștiere a mortarelor preparate cu un conținut fix de apă (27%) și cantitatea de apă necesară mortarelor

pentru a atinge un diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm. Acestea au fost măsurate cu ajutorul mesei de împrăștiere [61].

Tabel 5.5. Consistența mortarelor proaspete la 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Consistența la 27% apă [mm]			Apa pentru o împrăștiere de (175 ± 10) mm [%]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Walocel MKX 15.000 PF 01	202	176	155	24	27	30
Walocel MKX 30.000 PF 01	198	166	139	24	27	33
Walocel MKX 60.000 PF 01	189	158	129	25	30	37
Walocel MKW 20.000 PP01	199	175	150	24	27	32
Walocel MKW 20.000 PP20	183	152	132	27	32	36
Walocel MKW 20.000 PP 40	174	143	120	27	34	41
Etalon	-	-	-	20		

Walocel 15.000, 30.000 și 60.000 diferă între ei prin vâscozitate. La un conținut de 27% apă se observă că diametrul de împrăștiere, determinat cu ajutorul mesei de împrăștiere scade pe de o parte cu creșterea vâscozității și pe de altă parte cu creșterea procentului de CE. El variază de la 202 mm pentru 0,1% Walocel 15.000 la 189 mm pentru 0,1% Walocel 60.000, respectiv de la 155 mm pentru 0,5% Walocel 15.000 la 129 mm ptr 0,5% Walocel 60.000.

Referitor la necesarul de apă pentru obținerea unui diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm, tabelul 5.5 arată că acest parametru crește de la 20% pentru proba etalon fără CE la 25% pentru 0,1% Walocel 60.000 și 37% pentru 0,5% Walocel 60.000. Aceasta înseamnă că necesarul de apă pentru obținerea diametrului de împrăștiere dorit crește odată cu creșterea vâscozității eterului de celuloză dar și cu creșterea proporției de CE.

Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele prezentate în literatură [36]. S-a observat că creșterea masei moleculare a MHPC și prin urmare a vâscozității acestuia, crește retenția de apă și consistența.

Efectul gradului de modificare al CE asupra acestor proprietăți a fost studiat cu Walocel 20.000 PP 01, Walocel 20.000 PP 20 și Walocel 20.000 PP 40. Aceștia au aceeași vâscozitate (20.000 mPa·s) dar grade diferite de modificare: nemodificat (Walocel 20.000 PP 01), modificare medie (Walocel 20.000 PP 20) și modificare înaltă (Walocel 20.000 PP 40).

Creșterea gradului de modificare de la nemodificat la înalt modificat determină scăderea diametrului de împrăștiere a mortarului la același conținut de apă odată cu creșterea modifiției și a conținutului de CE (de la 199 mm pentru 0,1% Walocel 20.000 PP 01 la 174 mm pentru 0,1% Walocel 20.000 PP 40, respectiv de la 150 mm pentru 0,5% Walocel 20.000 PP 01 la 120 mm la 0,5% Walocel 20.000 PP 40).

De asemenea crește și necesarul de apă pentru obținerea unui diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm de la 20% pentru proba etalon la 41% pentru 0,5% Walocel 20.000 PP 40.

Se observă deci că gradul de modificare al eterului de celuloză are un efect mai pronunțat asupra consistenței comparativ cu vâscozitatea acestuia.

5.2.2. Densitatea aparentă în stare proaspătă și întărită

Densitățile aparente în stare proaspătă și întărită ale mortarelor cu conținut de 0,1-0,5% CE sunt prezentate în tabelul 5.6 [61].

Tabel 5.6. Densitatea aparentă în stare proaspătă și întărită a mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Densitatea aparentă în stare proaspătă [kg/m ³]			Densitatea aparentă în stare întărită [kg/m ³]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Walocel MKX 15.000 PF 01	1909	1810	1667	1904	1777	1666
Walocel MKX 30.000 PF 01	1893	1740	1670	1865	1748	1673
Walocel MKX 60.000 PF 01	1880	1716	1576	1875	1714	1609
Walocel MKW 20.000 PP 01	1872	1716	1596	1855	1722	1634
Walocel MKW 20.000 PP 20	1905	1794	1556	1902	1870	1798
Walocel MKW 20.000 PP 40	1831	1724	1683	1839	1726	1673
Etalon	2111			2136		

Se observă o scădere cu 9,5-26% a densității în stare proaspătă, respectiv 11-23,5% în stare întărită a mortarelor cu conținut de CE comparativ cu mortarul etalon, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură. Paiva [62] atribuie scăderea densității aerului antrenat în timpul procesului de amestecare, fenomen observat de asemenea și de Pourchez în [71], la care contribuie de asemenea și cantitatea de apă de amestecare mai mare utilizată la prepararea mortarului [75].

5.2.3. Timpii de priză

Începutul și sfârșitul de priză a mortarelor studiate sunt prezentate în tabelul 5.7 [61].

Tabel 5.7. Timpii de priză ai mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Început de priză [min]			Sfârșit de priză [min]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Walocel MKX 15.000 PF 01	284	423	635	348	535	692
Walocel MKX 30.000 PF 01	306	444	710	355	580	896
Walocel MKX 60.000 PF 01	318	520	715	398	625	901
Walocel MKW 20.000 PP01	284	435	670	348	543	750
Walocel MKW 20.000 PP 20	336	516	688	425	610	877
Walocel MKW 20.000 PP 40	320	513	724	386	590	915
Etalon	171			221		

O primă observație care se poate face este că toate mortarele cu conținut de eteri de celuloză au timpii de priză mai lungi decât mortarul etalon, ceea ce demonstrează efectul întârziator de priză manifestat de aceștia asupra hidratării cimentului. Această întârziere a prizei este accentuată și de o cantitate de apă mai ridicată utilizată la prepararea mortarului.

Urmărind influența vâscozității eterilor de celuloză nemodificați studiați (Walocel:15.000, 30.000, 60.000) asupra timpilor de priză, se observă creșterea atât a începutului cât și a sfârșitului de priză odată cu creșterea vâscozității. Astfel începutul de priză variază de la 171 min pentru mortarul de referință, la 318 min pentru 0,1% Walocel 60.000. Și procentul de CE are un rol important asupra timpului de priză. Începutul de priză variază de la 171 min pentru mortarul etalon, la 715 min pentru 0,5% Walocel 60.000.

Efectul modificaliiei CE asupra timpului de priză a fost urmărit cu ajutorul Walocelului 20.000 PP 01, 20.000 PP 20 și 20.000 PP 40. Se observă că creșterea modificaliie de la nemodificaliie la modificaliie înaltă determină creșterea începutului de

priză de la 284 min la 320 min pentru 0,1% CE respectiv de la 670 min la 724 min pentru 0,5% CE. Se remarcă și aici importanța proporției de CE din probă.

5.2.4. Rezistențele mecanice la 7 zile

În tabelul 5.8 sunt prezentate rezistențele mecanice ale mortarelor studiate după 7 zile de hidratare [61].

Tabel 5.8. Rezistențele mecanice la 7 zile ale mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Rezistența la încovoiere [N/mm ²]			Rezistența la compresiune [N/mm ²]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Walocel MKX 15.000 PF 01	3,5	2,7	2,2	13,5	9,3	6,5
Walocel MKX 30.000 PF 01	3,6	3,1	1,8	12,4	8,8	5,6
Walocel MKX 60.000 PF 01	3,8	3,1	1,7	12,6	9,8	4,4
Walocel MKW 20.000 PP 01	3,7	2,6	2,0	12,5	8,9	5,7
Walocel MKW 20.000 PP 20	3,1	2,4	1,5	11,0	6,8	3,7
Walocel MKW 20.000 PP 40	2,9	2,1	1,4	9,6	5,4	3,4
Etalon	4,5			27,7		

Se observă scăderea rezistențelor mecanice ale mortarelor aditivat cu eteri de celuloză comparativ cu mortarul de referință fără eter de celuloză.

Și Paiva [62] a observat scăderea rezistențelor mecanice ale unei tencuieli cu conținut de MHPC comparativ cu etalonul, și a pus această scădere pe seama aerului antrenat în timpul amestecării mortarului și a conținutului mai ridicat de apă ceea ce a dus la formarea porilor care au slăbit materialul. Această explicație este susținută și de densitatea mai scăzută.

Scăderea rezistențelor mecanice este cu atât mai importantă cu cât modificarea și vâscozitatea eterului de celuloză sunt mai mari și cu cât proporția de CE din probă este mai ridicată.

În cazul mortarelor care conțin eteri de celuloză nemodificați dar cu vâscozități diferite, se observă că rezistența la încovoiere scade cu 17-22% (pentru 0,1% CE) respectiv 51-63% (la 0,5% CE) odată cu creșterea vâscozității, iar rezistența la compresiune se reduce cu 51-55% (la 0,1% CE) și 76-84% (pentru 0,5% CE), comparativ cu mortarul etalon, fără CE.

Creșterea gradului de modificare al CE determină o scădere mai accentuată a rezistențelor mecanice. Astfel rezistența la încovoiere se reduce cu 18-36% (0,1% CE) și 56-69% (0,5% CE), iar cea la compresiune cu 55-65% (0,1% CE) și 79-88% (0,5% CE).

5.2.5. Rezistențele mecanice la 28 zile

După 28 de zile de hidratare rezistențele mecanice ale mortarelor cu conținut de CE sunt mai mici decât cele ale mortarului etalon, fără CE (tabelul 5.9) [61]. Ele variază în același sens ca la 7 zile, și anume scad odată cu creșterea vâscozității, a gradului de modificare al CE dar și cu creșterea proporției de CE.

Tabel 5.9 Rezistențele mecanice la 28 zile ale mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Rezistența la încovoiere [N/mm ²]			Rezistența la compresiune [N/mm ²]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Walocel MKX 15.000 PF 01	4,8	3,8	3,1	18,3	12,4	8,6
Walocel MKX 30.000 PF 01	4,5	3,4	2,6	16,4	11,3	7,5
Walocel MKX 60.000 PF 01	4,0	3,0	1,7	14,9	9,5	5,2
Walocel MKW 20.000 PP 01	4,4	3,3	2,5	16,0	10,6	7,0
Walocel MKW 20.000 PP 20	3,6	1,9	2,8	14,4	4,4	8,9
Walocel MKW 20.000 PP 40	3,5	2,5	1,7	11,8	6,9	4,3
Etalon	6,3			37,0		

Se observă că rezistența la încovoiere scade cu 23-36% (pentru 0,1% CE) respectiv 51-73% (la 0,5% CE) odată cu creșterea vâscozității, iar rezistența la compresiune se reduce cu 51-60% (la 0,1% CE) și 77-86% (pentru 0,5% CE), comparativ cu mortarul etalon, fără CE.

La fel ca la 7 zile, creșterea gradului de modificare al CE determină o scădere mai accentuată a rezistențelor mecanice. Dacă rezistența la încovoiere se reduce cu 29-43% (0,1% CE) și 55-73% (0,5% CE), cea la compresiune scade cu 57-68% (0,1% CE) și 76-88% (0,5% CE).

5.2.6. Rezistențele mecanice după ciclurile îngheț-dezghet

Rezistențele mecanice după 6 cicluri îngheț-dezghet, sunt prezentate în tabelul 5.10.

Tabel 5.10. Rezistențele mecanice după ciclurile îngheț-dezghet ale mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Rezistența la încovoiere [N/mm ²]			Rezistența la compresiune [N/mm ²]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Walocel MKX 15.000 PF 01	2,0	2,5	1,9	17,0	11,6	8,5
Walocel MKX 30.000 PF 01	2,9	2,7	2,3	15,7	11,1	6,8
Walocel MKX 60.000 PF 01	2,9	2,8	1,4	15,9	9,9	6,0
Walocel MKW 20.000 PP 01	2,9	2,9	2,3	16,1	10,9	6,3
Walocel MKW 20.000 PP 20	2,5	2,8	1,9	12,7	8,8	5,0
Walocel MKW 20.000 PP 40	3,0	2,1	1,6	11,1	6,7	4,1
Etalon	3,4			37,2		

Se poate observa că toate mortarele cu conținut de CE au rezistențe mecanice după ciclurile de îngheț-dezghet mai mici decât cele ale mortarului etalon.

În cazul eterilor de celuloză nemodificați (Walocel 15.000, 30.000 și 60.000), se remarcă faptul că rezistențele mecanice scad pe de o parte cu creșterea vâscozității și pe de altă parte cu mărirea proporției de CE. Rezistența la compresiune variază de la 17,0 N/mm² (0,1% Walocel 15.000) la 15,9 N/mm² (0,1% Walocel 60.000), respectiv de la 8,5 N/mm² (0,5% Walocel 15.000) la 6,0 N/mm² (0,5% Walocel 60.000).

Creșterea gradului de modificare de la nemodificat la modificare înaltă determină de asemenea, scăderea rezistențelor mecanice. Se remarcă rezistența la compresiune care variază de la 16,1 N/mm² (0,1% Walocel 20.000 PP 01) la 4,1 N/mm² (0,5% Walocel 20.000 PP 40).

5.2.7. Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate

Tabel 5.11. Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate al mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [$\text{kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$]		
	0,1%	0,3%	0,5%
Walocel MKX 15.000 PF 01	0,07	0,06	0,05
Walocel MKX 30.000 PF 01	0,09	0,09	0,10
Walocel MKX 60.000 PF 01	0,10	0,10	0,12
Walocel MKW 20.000 PP 01	0,07	0,08	0,07
Walocel MKW 20.000 PP 20	0,17	0,15	0,14
Walocel MKW 20.000 PP 40	0,17	0,26	0,21
Etalon	0,05		

Se observă creșterea coeficientului de absorbție de apă prin capilaritate pentru mortarele cu conținut de CE comparativ cu mortarul etalon.

În cazul eterilor nemodificați dar care au vâscozități diferite, el variază de la $0.05 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$ pentru etalon la $0.12 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$ pentru 0,5% Walocel 60.000. Se observă, că spre deosebire de proprietățile prezentate anterior, coeficientul de absorbție de apă nu este influențat de procentul de CE în domeniul studiat.

Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate crește semnificativ odată cu gradul de modificare dar și cu procentul de CE, fapt ce nu a fost observat anterior pe probele cu conținut de eteri de celuloză nemodificați dar cu vâscozități diferite. Astfel el este cuprins între $0.07 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$ pentru 0.1% Walocel 20.000 PP 01 și $0.26 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$ pentru 0.3% Walocel 20.000 PP 40.

5.2.8. Analize termice

Pentru interpretarea analizelor termice trebuie să ținem cont că principalii produși rezultați la hidratarea cimentului Portland sunt hidrosilicații de calciu (notați C-S-H) care se prezintă sub formă gelică și hidroxidul de calciu Ca(OH)_2 cristalin. Gelul C-S-H este amorf și se descompune progresiv până la aproximativ 1000°C , pe când CH se descompune între $450\text{-}550^\circ\text{C}$ [163]. De asemenea se mai poate forma carbonat de calciu ca urmare a carbonatării portlanditului [163]. Aceste procese pot fi cuantificate simultan cu ajutorul analizei termice diferențiale și a analizei termogravimetrice [163].

Hidrosilicații de calciu formați la hidratarea C_3S respectiv a C_2S , care reprezintă compușii majoritari ai cimentului, au un caracter gelic și sunt greu de determinat și cuantificat, mai ales prin intermediul analizelor fazale prin difracție RX. În schimb, hidroxidul de calciu care se formează alături de aceștia, este cristalin. Datorită faptului că efectul endoterm de pe curba DTA, corespunzător descompunerii acestuia, este foarte intens și bine individualizat, utilizarea analizelor termice pentru determinarea proporției de CH rezultat la hidratare și deci a aprecierii gradului de hidratare al cimentului s-au dovedit a fi foarte potrivite [58,59].

În figura 5.20 sunt prezentate curbele TG și DTA ale probei EW fără eter de celuloză [60]. Hidratarea cimentului a fost stopată prin spălare cu metanol și eter etilic și uscare în etuvă la 60°C timp de o oră.

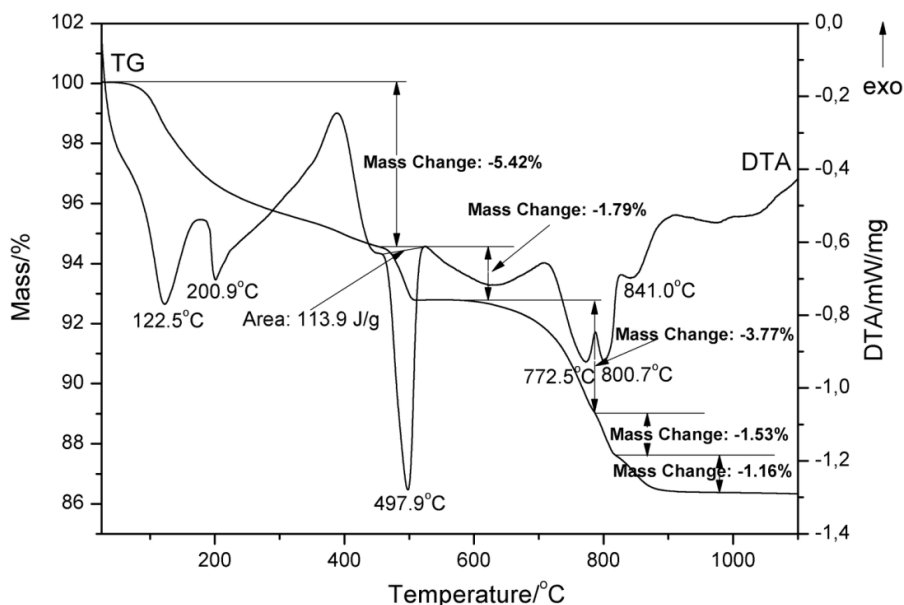


Fig.5.20. Curbele DTA și TG ale probei etalon (fără CE) după 1 zi de hidratare.

Efectele endoterme însoțite de pierderi de masă care au loc până la 350°C corespund eliminării apei din gelul C-S-H [164,165] și a hidroaluminosilicaților de calciu [166], hidroaluminatului de calciu și sulfoaluminatului (și etringitului) [167].

În literatura de specialitate sunt prezentate efectele termice care au loc până la 350°C, existând anumite diferențe între temperaturile la care au loc aceste fenomene.

Deshidratarea gipsului are loc între 90-140°C [168], mai precis la ~125°C [63] dar peste efectul corespunzător acestui proces se suprapune și cel al deshidratării hidrosilicaților de calciu C-S-H [63].

În intervalul 50-200°C are loc eliminarea apei din gelul tobermoritic și etringit [168, 169], acesta din urmă, mai precis între 76-84°C [166].

Referitor la intervalul de temperaturi între care are loc deshidratarea hidrosilicaților de calciu C-S-H și a gehlenitului (C_2ASH_8) există, de asemenea, păreri diferite. Astfel Chaipanich [166] menționează temperaturile 104-114°C pentru C-S-H și 157-163°C pentru gehlenit, iar Bakolas [170] 120-145°C pentru C-S-H și 180-200°C pentru gehlenit.

Conform Kuliffayová [171] între 300-440°C se deshidratează hidrogarnetul C_3AH_6 .

Deshidratarea Portlanditului are loc la 497,9°C iar efectele endoterme cu maximele la 772,5°C, 800,7°C și 841,0°C pot fi atribuite descompunerii carbonatului de calciu care se poate prezenta sub diverse forme conform [172], peste care se pot suprapune efectele datorate eliminării apei de constituție din hidrosilicații de calciu formați.

Portlanditul, $Ca(OH)_2$, se deshidratează la temperaturi cuprinse între 450-550°C [163], în funcție de gradul de cristalizare al probei, cantitatea de probă și viteza de încălzire. În figura 5.20 efectul endoterm cu maxim la 497,9°C este atribuit deshidratării portlanditului. Se remarcă faptul că acest efect este intens,

reacția fiind puternic endotermă și ce este foarte important, este faptul că se poate admite că în acest domeniu de temperatură nu se suprapun alte efecte.

Referitor la deshidratarea portlanditului există de asemenea păreri diferite asupra temperaturilor la care are loc. Astfel în [164] se menționează intervalul 350-450° iar în [163] 450-550°C.

Între 600-1050°C pierderile de masă corespund descompunerii CaCO_3 din ciment precum și a celui rezultat la o posibilă carbonatare a probelor [19,24]. În [163] este menționat intervalul 700-850°C.

Stepkowska spune în [172] că există mai multe tipuri de carbonat: calcita care se descompune peste 800°C, carbonatul de calciu hidroxihidrat și carbonatul de calciu hidrat, ultimii formându-se ca urmare a îmbătrânirii probelor.

Între 800-1000°C are loc cristalizarea gelului C-S-H amorf și anhidru în principal la belit, alit și posibil wolastonit CaSiO_3 [173].

În figura 5.21 sunt prezentate curbele TG și DTA ale probei W13 (care conține 0.5% Walocel 15.000) după o zi de hidratare. Alura curbelor este asemănătoare cu cea a probei etalon cu deosebirea că pe curba DTA apare un efect endoterm în plus care este însoțit de pierdere de masă, la 311°C.

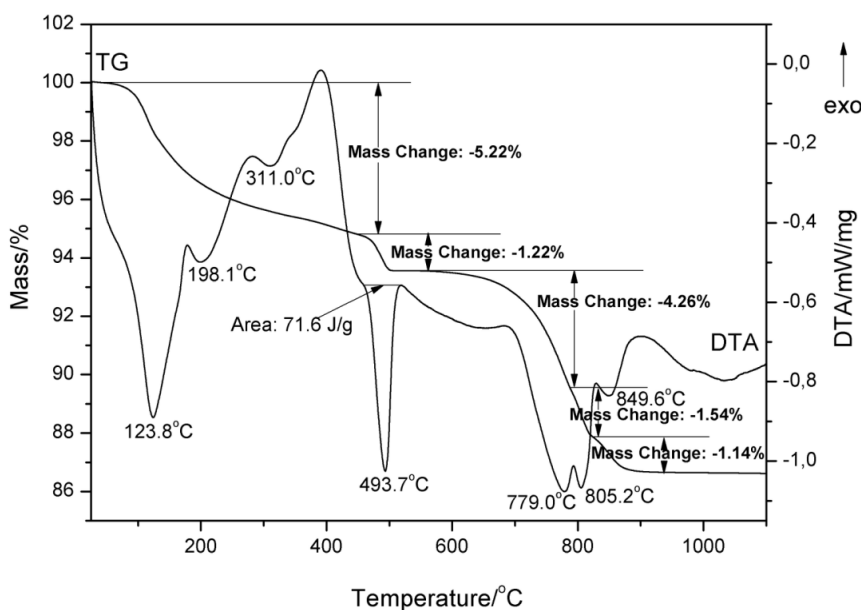


Fig.5.21. Curbele DTA și TG ale probei W13 (0,5% Walocel 15.000 PF 01) după 1 zi de hidratare.

Conform [165] orice schimbare în conținutul de apă în produșii de hidratare indică faptul că tipul sau stoechiometria acestor compuși s-a schimbat.

Stepkowska [173] a observat între 200-400°C 2-3 picuri corespunzătoare deshidratării gelului C-S-H (la 250, 290-300 și 385-400°C).

Analizele termice prezentate în figurile 5.20 și 5.21 reflectă o comportare complexă a probelor de ciment hidratate. Esențial este faptul că în ansamblu, curbele DTA și TG pentru proba EW fără adaos de CE (etalon) și proba W13 cu adaos de CE evidențiază aceeași succesiune de efecte. Același lucru se poate spune și despre analizele termice ale celorlalte probe, motiv pentru care, în continuare

sunt prezentate numai curbele DTA (fig. 5.22-5.24) ale probelor hidratate 1, 3 și respectiv 7 zile [60].

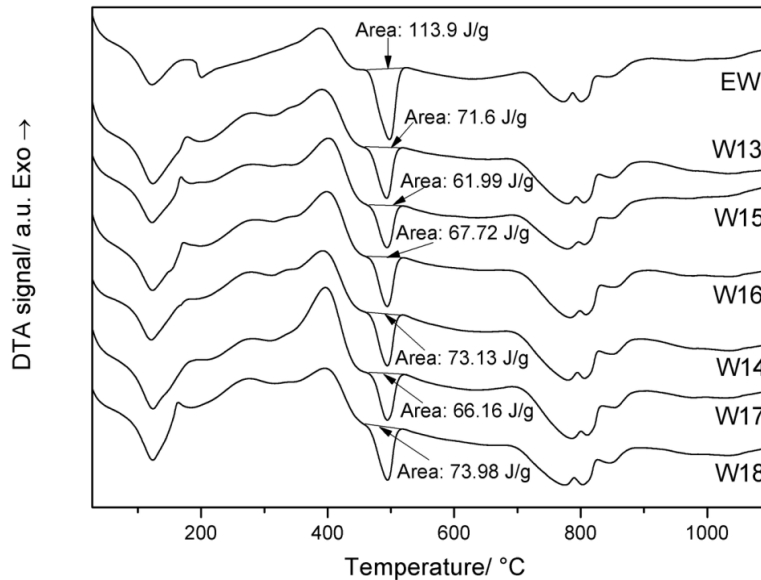


Fig.5.22. Curbele DTA ale probei etalon și W13-W18 după 1 zi de hidratare.

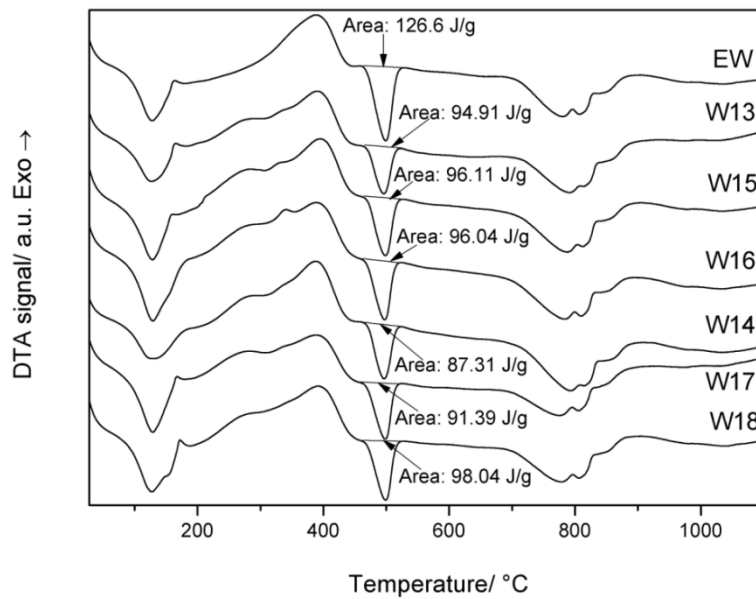


Fig.5.23. Curbele DTA ale probei etalon și W13-W18 după 3 zile de hidratare.

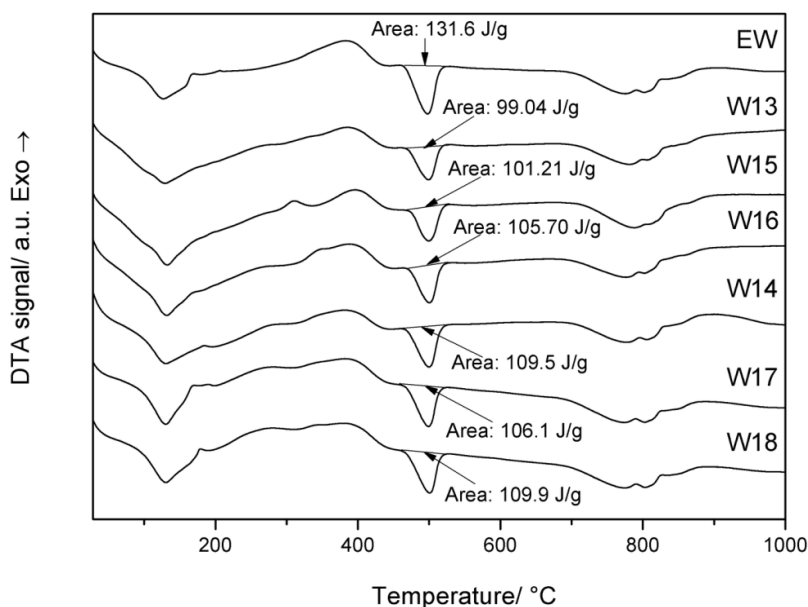


Fig.5.24. Curbele DTA ale probei etalon și W13-W18 după 7 zile de hidratare.

Se remarcă faptul că toate probele cu conținut de CE au o arie corespunzătoare efectului endoterm datorat deshidratării portlanditului mai mică decât cea a probei etalon EW fără CE, ceea ce demonstrează un conținut mai scăzut de portlandit în probe, confirmând astfel efectul întârziator al hidratării cimentului, ceea ce este în concordanță cu studiile anterioare [58,59].

Pentru calculul proporției de Ca(OH)_2 din probele hidratate s-a raportat aria efectului endoterm din fiecare probă la aria efectului endoterm corespunzător deshidratării Ca(OH)_2 pur (2028 J/g) (fig. 5.25), obținut din $\text{Ca(NO}_3)_2$ prin calcinare la 900°C timp de 1 oră [58].

Precizăm că proporția de CH poate fi calculată și pe baza curbei TG. Se observă însă că este relativ dificil de făcut demarcația între procesul însoțit de pierdere de masă datorat descompunerii CH și procesele precedente datorate prelungirii proceselor de descompunere a produșilor de hidratare. O precizie mult mai bună este oferită în cazul determinării proporției de CH pe baza efectului puternic endoterm datorat descompunerii acestuia.

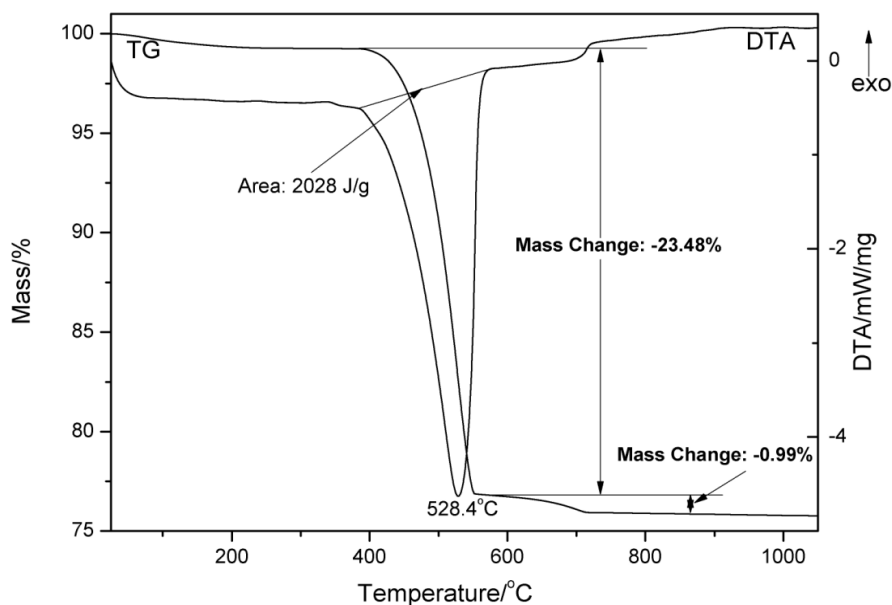


Fig.5.25. Curbele DTA și TG ale $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obținut din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Referitor la maximul efectului endoterm de la 528,4°C datorat descompunerii $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pur, se impune precizarea că această temperatură mai ridicată decât în cazul aceluiași proces în probele de ciment hidratate este absolut normală; cauza este masa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mai mare și o cristalizare mai bună în cazul probei de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pur decât în cazul hidroxidului de calciu din proba de ciment hidratată. Se impune și precizarea că analiza termică a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pur, realizată în condiții identice cu analizele termice a pastelor de ciment hidratate, nu evidențiază pe curba ATD efecte endoterme similare în intervalul 760-800°C, ci doar o ușoară pierdere de masă pe curba TG. Această pierdere de masă este datorată unei proporții foarte reduse de CaCO_3 .

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.12 unde este precizată și temperatura la care procesul de deshidratare decurge cu viteză maximă [60].

Table 5.12. Temperatura de descompunere a CH și proporția de CH din probe

Proba	1 zi		3 zile		7 zile	
	Temp [°C]	% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Temp [°C]	% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Temp [°C]	% $\text{Ca}(\text{OH})_2$
EW	497.9	5.62	498.9	6.24	500.7	6.49
W13	493.7	3.53	495.9	4.68	499.4	4.88
W15	494.0	3.06	498.7	4.74	499.5	4.99
W16	494.4	3.34	497.7	4.736	500.4	5.21
W14	494.0	3.61	496.7	4.31	500.1	5.40
W17	494.9	3.26	498.5	4.51	499.0	5.23
W18	494.9	3.65	498.9	4.83	500.7	5.42

Se observă că în toate probele cu CE proporția de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ după 1, 3, respectiv 7 zile de hidratare este inferioară în raport cu proba etalon, ceea ce reflectă efectul întârziator al CE asupra proceselor de hidratare a cimentului.

Diferențele între proba etalon și probele cu CE sunt cele mai mari după 1 zi de hidratare și se diminuează după termene mai lungi.

Rezistențele mecanice mai slabe ale probelor cu adaos de CE, în raport cu proba etalon, sunt în acord cu proporția mai redusă de Ca(OH)_2 care reflectă un grad de hidratare mai redus al cimentului. Hidratarea mai lentă a cimentului în probele cu CE este dovedită și de timpul de priză mai lung. Rezistența la compresiune scade odată cu creșterea vâscozității.

Proporția de Ca(OH)_2 în probele hidratate 1 zi variază în limite înguste odată cu creșterea vâscozității CE (probele W13, W15 și W16) dar este sensibil mai mică (cu 30-40%) decât în proba etalon. După 3 zile de hidratare și termene mai lungi, proporția de Ca(OH)_2 din probele cu CE se apropie de cea din proba etalon. Rezistențele mecanice ale probelor cu CE sunt inferioare probei etalon, sugerând că diferențele dintre probe, privind gradul de hidratare după 1 zi sunt esențiale asupra evoluției rezistențelor mecanice.

Probele cu aceeași vâscozitate, dar grad diferit de modificare (W14, W17 și W18), arată că proporția de Ca(OH)_2 nu este influențată prea mult de gradul de modificare. Pentru aceeași vâscozitate (20.000 mPa·s) rezistența mecanică scade cu creșterea gradului de modificare.

La acest mod de evoluție al timpilor de priză și al rezistențelor mecanice contribuie și cantitatea de apă utilizată la prepararea mortarelor. Dacă pentru pastele de ciment utilizate la efectuarea analizelor termice a fost folosită aceeași cantitate de apă (raportul apă/ciment de 0.32), mortarele au fost preparate cu o cantitate de apă necesară obținerii unui diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm determinat cu masa de împrăștiere conform SR EN 1015-3 [78].

Trebuie precizat că proporția de adaos de CE a fost aceeași în toate probele (0.5%) aflată la limita superioară recomandată de producători tocmai pentru a sesiza mai bine efectele produse. Din punct de vedere practic este important de reținut că efectul asupra proceselor de hidratare a cimentului și implicit a rezistențelor mecanice dezvoltate este dependent de vâscozitatea și gradul de modificare al CE. Chiar dacă proprietățile reologice și aderența acestor mortare este urmărită în primul rând, nu trebuie neglijate nici rezistențele mecanice. Alegerea naturii și proporției de CE utilizat trebuie să țină cont, pe lângă efectele asupra proceselor reologice a mortarului și de efectele asupra proceselor de hidratare a cimentului.

5.2.9. Analiza porozimetrică

În figurile 5.26-5.29 sunt prezentate analizele porozimetrice ale pastelor de ciment întărite 28 de zile fără CE, respectiv 0,5% CE (probele W14, W17 și W18) [61].

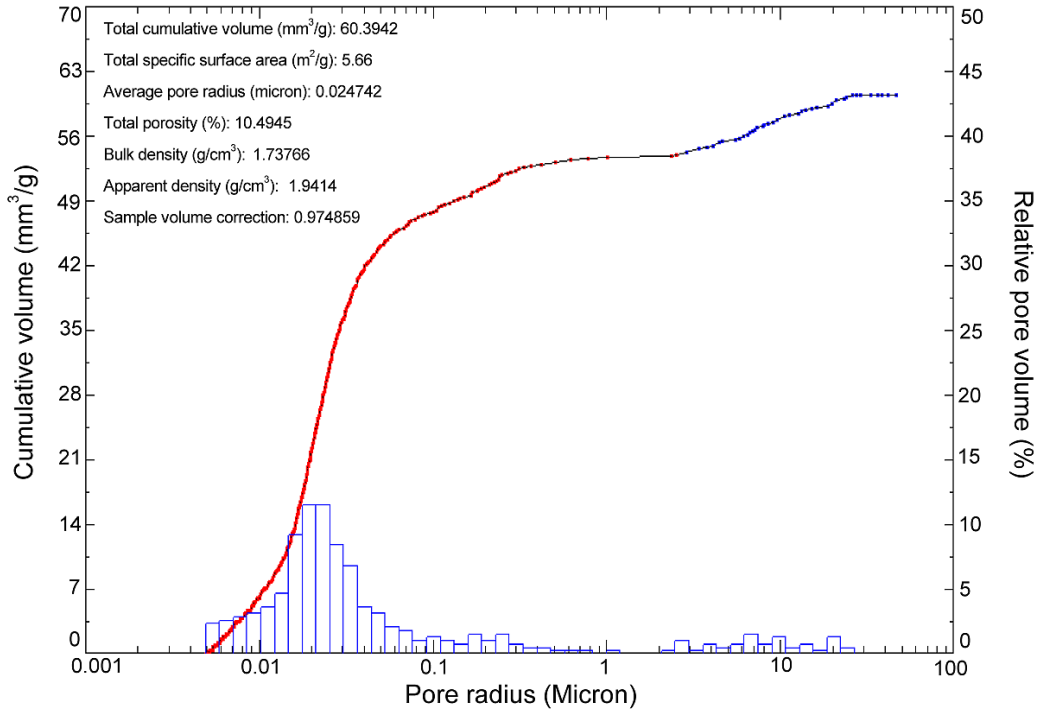


Fig. 5.26. Analiza porozimetrică a probei etalon (EW).

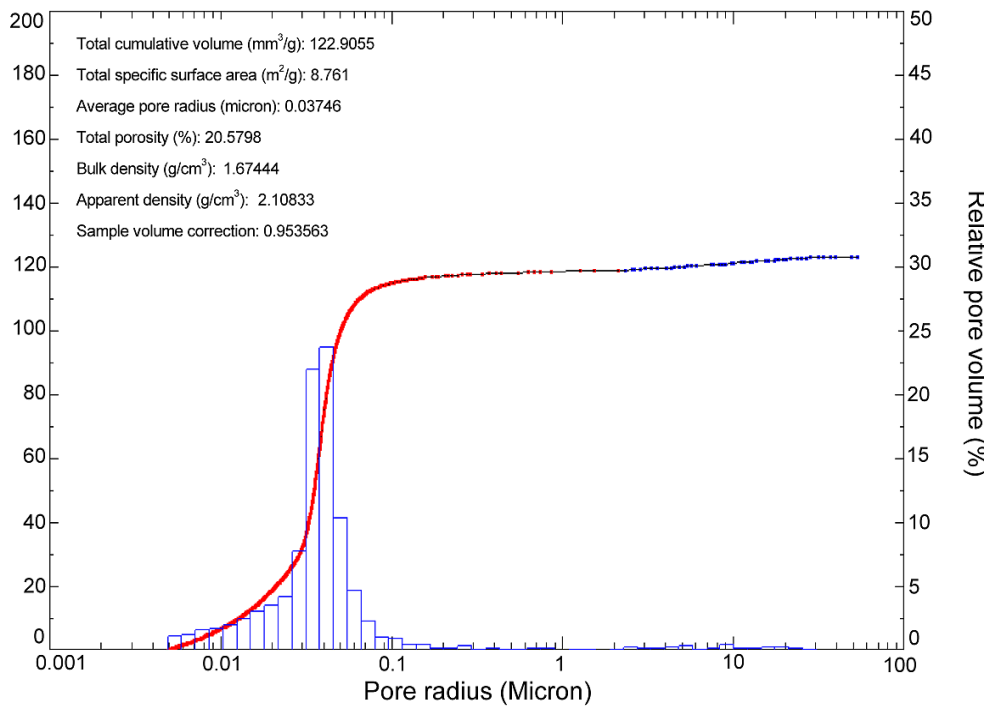


Fig. 5.27. Analiza porozimetrică a probei W14 (0,5% Walocel 20.000 PP 01).

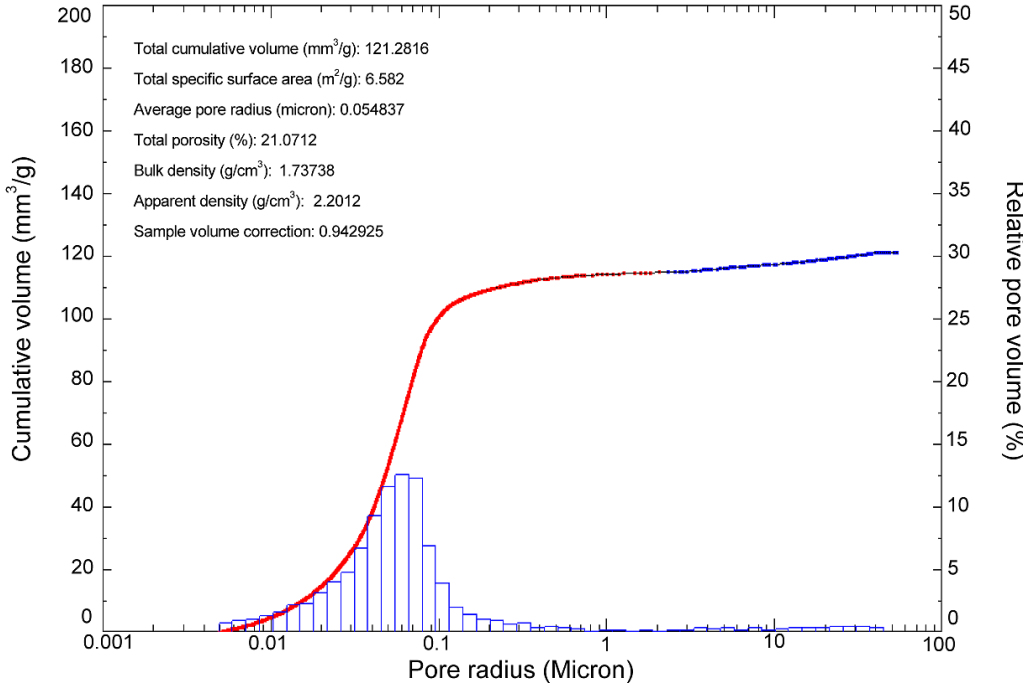


Fig. 5.28. Analiza porozimetrică a probei W17 (0,5% Walocel 20.000 PP 20).

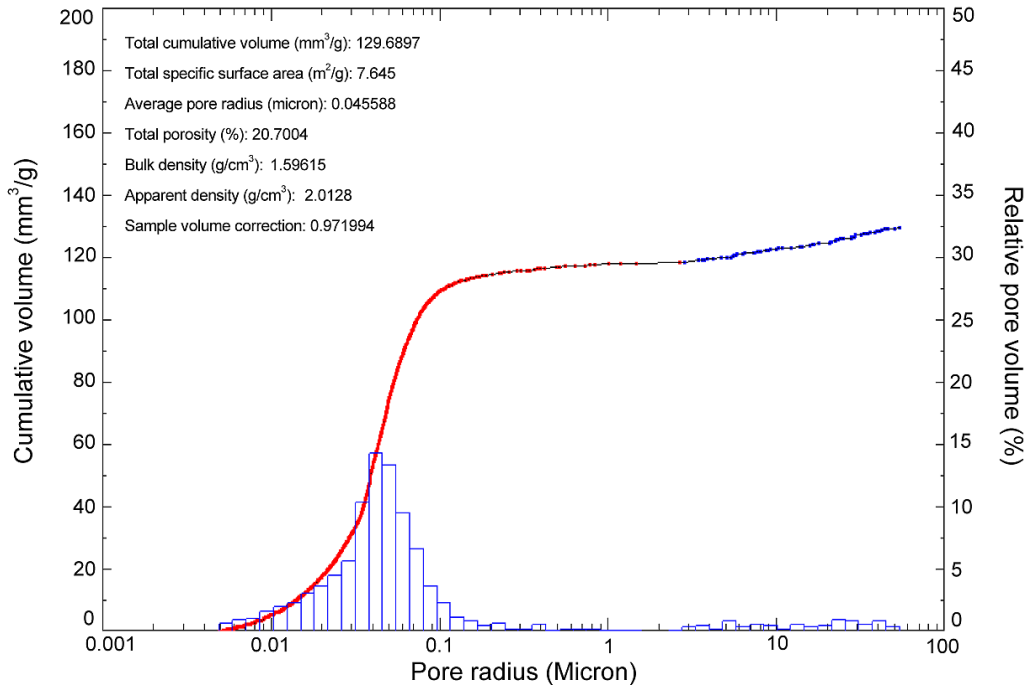


Fig. 5.29. Analiza porozimetrică a probei W18 (0,5% Walocel 20.000 PP40).

Se observă că probele cu conținut de CE (Walocel 20.000 PP 01, Walocel 20.000 PP 20 și Walocel 20.000 PP40) prezintă porozitate totală aproximativ dublă față de proba etalon (EW). Probele cu adaos de CE cu grade diferite de modificare, au porozități totale foarte apropiate (20,5; 21,07; 20,7%) dar o distribuție diferită a dimensiunii porilor și implicit suprafețe specifice diferite (8,76; 6,58; 7,64 m²/g); se distinge proba W14 (Walocel 20.000 PP 01 nemodificat) în care porii au o distribuție dimensională îngustă, cu diametrul median 0,0374 micrometri și suprafața specifică cea mai ridicată (8,76 m²/g). CE modificate (Walocel 20.000 PP 20 și Walocel 20.000 PP 40) conduc la probe cu pori având o distribuție dimensională mai largă și diametru median mai mare, respectiv suprafața specifică mai mică.

Comparând porozitatea probelor cu coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate (tabel 5.11) se poate spune că porozitatea dublă a probei W14 față de etalon, dar un coeficient de absorbție de apă de 0,07 față de 0,05 se explică prin existența porilor preponderent închiși în proba W14. Creșterea gradului de modificare al eterilor (Walocel 20.000 PP 20 și Walocel 20.000 PP 40) deși nu modifică mult porozitatea, determină creșterea dimensiunii porilor și comunicarea acestora, ceea ce conduce la dublarea, respectiv triplarea coeficientului de absorbție de apă.

Din proprietățile prezentate anterior se remarcă următoarele:

Toate mortarele cu conținut de CE necesită o cantitate de apă pentru obținerea unui diametru de (175±10) mm mai mare decât mortarul de referință, fără CE și au un coeficient de absorbție de apă prin capilaritate mai mare decât etalonul. Necesarul de apă crește odată cu creșterea vâscozității și a proporției de CE.

Mortarele aditivat cu eteri de celuloză au timp de priză mai lung decât mortarul de referință ceea ce confirmă efectul acestora de întârziere a hidratării cimentului Portland.

Efectul întârziator al CE asupra proceselor de hidratare a cimentului Portland a fost evidențiat cu ajutorul analizelor termice pe baza efectului endoterm corespunzător deshidratării portlanditului. Dacă timpul de priză mai lung al mortarelor cu adaos de CE poate fi pus și pe seama conținutului de apă mai ridicat, proporția mai redusă de Ca(OH)₂ în pastele cu CE arată clar efectul încetinitor asupra proceselor de hidratare a cimentului.

Forma curbelor TG și DTA a tuturor probelor hidratate este similară cu cea a etalonului ceea ce sugerează că adaosul de CE nu determină formarea unor produși noi de hidratare.

Rezistențele mecanice ale mortarelor cu CE întărite diferite termene sunt mai mici decât a mortarului etalon; creșterea proporției de CE de la 0,1% la 0,5% este însoțită de o diminuare semnificativă a rezistențelor mecanice.

La același conținut de CE efectul asupra rezistențelor mecanice variază în limite largi în funcție de tipul și caracteristicile CE: creșterea vâscozității CE determină o scădere moderată a rezistențelor mecanice, în timp ce creșterea gradului de modificare determină o scădere puternică a rezistențelor mecanice.

Porozitatea probelor cu adaos de CE este aproximativ dublă față de cea a probei etalon, reflectând efectul de antrenori de aer a acestor aditivi. Creșterea gradului de modificare al CE (la vâscozitate constantă) nu modifică esențial porozitatea totală dar conduc la probe cu o distribuție dimensională mai largă a porilor și un diametru median mai mare. Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate al acestor probe este sensibil mai ridicat.

5.3. MHEC de la SE Tylose GmbH&Co.KG

De la SE Tylose GmbH&Co.KG au fost testați șase eteri de celuloză de tip MHEC, și anume: Tylose MH 2.000 YP2, Tylose MH 15.000 P6, Tylose MHS 300.000 P6, Tylose MB 60.000 P2, Tylose MH 60.000 P6 și Tylose MHS 60.000 YP4 [61].

În tabelul 5.13 sunt prezentate rețetele mortarelor pe care s-au determinat proprietățile fizico-mecanice.

Tabelul 5.13. Rețetele mortarelor studiate

Proba nr.	CEM I 42,5 R [%]	Filer calcar [%]	Nisip cuarțos [%]	Tylose 2.000 YP2	Tylose 15.000 P6	Tylose 60.000 P2	Tylose 60.000 YP4	Tylose 60.000 P6	Tylose 300.000 P6
E	30	10	60	-	-	-	-	-	-
T1	30	10	60	0,1	-	-	-	-	-
T2	30	10	60	-	0,1	-	-	-	-
T3	30	10	60	-	-	-	0,1	-	-
T4	30	10	60	-	-	0,1	-	-	-
T5	30	10	60	-	-	-	-	0,1	-
T6	30	10	60	-	-	-	-	-	0,1
T7	30	10	60	0,3	-	-	-	-	-
T8	30	10	60	-	0,3	-	-	-	-
T9	30	10	60	-	-	-	0,3	-	-
T10	30	10	60	-	-	0,3	-	-	-
T11	30	10	60	-	-	-	-	0,3	-
T12	30	10	60	-	-	-	-	-	0,3
T13	30	10	60	0,5	-	-	-	-	-
T14	30	10	60	-	0,5	-	-	-	-
T15	30	10	60	-	-	-	0,5	-	-
T16	30	10	60	-	-	0,5	-	-	-
T17	30	10	60	-	-	-	-	0,5	-
T18	30	10	60	-	-	-	-	-	0,5

5.3.1. Consistența

În tabelul 5.14 este prezentat diametrul de împrăștiere a mortarelor preparate cu un conținut fix de apă (27%) și cantitatea de apă necesară mortarelor pentru a atinge un diametru de împrăștiere de (175±10) mm [61]. Acestea au fost măsurate cu ajutorul mesei de împrăștiere.

Tabel 5.14. Consistența mortarelor proaspete la 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Consistența la 27% apă [mm]			Apa pentru o împrăștiere de (175±10 mm) [%]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Tylose MH 2.000 YP2	220	194	176	21	23	27
Tylose MH 15.000 P6	213	178	157	23	27	30
Tylose MB 60.000 P2	193	164	137	24	29	35
Tylose MHS 60.000 YP4	205	171	146	23	27	33
Tylose MH 60.000 P6	194	164	140	24	29	35
Tylose MHS 300.000 P6	194	154	123	24	31	39
Etalon	-	-	-	20		

Se observă că toate mortarele cu conținut de eteri de celuloză necesită o cantitate mai mare de apă de amestecare pentru obținerea diametrului de împrăștiere de (175 ± 10) mm comparativ cu mortarul de referință fără CE.

Tylose MH 2.000 YP2, Tylose MH 15.000 P6 și Tylose MH 60.000 P6 au același MS (0,15) și DS (1,70) dar diferă între ei prin vâscozitate. De asemenea Tylose MHS 60.000 YP4 și Tylose MHS 300.000 P6 au același MS (0,30) și DS (1,70) și vâscozități diferite.

Creșterea vâscozității de la 2.000 mPa·s la 60.000 mPa·s a dus la scăderea diametrului de împrăștiere a mortarului de la 220 mm (0,1% Tylose 2.000) la 140 mm (0,5% Tylose 60.000 P6), respectiv la creșterea necesarului de apă pentru obținerea diametrului impus inițial, de la 21% la 35%.

Influența MS și DS asupra consistenței a fost studiată cu ajutorul Tylosei 60.000 P2, Tylosei 60.000 YP4 și a Tylosei 60.000 P6. Aceștia au aceeași vâscozitate (60.000 mPa·s) dar MS și DS diferiți. Se poate observa o variație în limite foarte înguste a diametrului de împrăștiere și a necesarului de apă pentru obținerea curgerii impuse inițial, odată cu variația MS și DS. Astfel la DS constant (1,70) creșterea MS de la 0,15 la 0,30 (Tylose 60.000 P6 și Tylose 60.000 YP4) duce la creșterea diametrului de împrăștiere cu 5,67% și deci la un necesar de apă pentru obținerea unui diametru de (175 ± 10) mm, cu 4,34% mai mic. Această observație este în concordanță cu cea a lui Patural [36] care a observat că substituția molară (MS) pare a avea un efect mai slab asupra retenției de apă a mortarelor aditivat comparativ cu efectul masei moleculare.

5.3.2. Densitatea aparentă în stare proaspătă și întărită

Densitățile aparente în stare proaspătă și întărită ale mortarelor cu 0,1-0,5% CE, sunt prezentate în tabelul 5.15 [61].

Tabel 5.15. Densitatea aparentă în stare proaspătă și întărită a mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Densitatea aparentă în stare proaspătă [kg/m^3]			Densitatea aparentă în stare întărită [kg/m^3]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Tylose MH 2.000 YP2	1872	1703	1662	1869	1682	1650
Tylose MH 15.000 P6	1876	1699	1526	1865	1678	1539
Tylose MB 60.000 P2	1868	1761	1695	1849	1756	1689
Tylose MHS 60.000 YP4	1860	1703	1637	1855	1693	1625
Tylose MH 60.000 P6	1921	1757	1580	1898	1744	1602
Tylose MHS 300.000 P6	1818	1695	1551	1809	1688	1563
Etalon	2111			2136		

La fel ca și în cazul eterilor de celuloză sudiați anterior se observă scăderea densității aparente a mortarelor cu conținut de CE atât în stare proaspătă cât și în stare întărită. Această scădere este cu atât mai importantă cu cât proporția de CE este mai mare.

La un conținut de 0,1-0,3% CE densitățile variază în limite înguste odată cu creșterea vâscozității și a MS și DS.

5.3.3. Timpii de priză

În tabelul 5.16 sunt prezentați timpii de priză ai mortarelor studiate [61].

Toate mortarele cu conținut de CE au timpii de priză mai lungi decât mortarul etalon, ceea ce demonstrează efectul întârziator de priză manifestat de aceștia asupra hidratării cimentului.

Se observă că creșterea vâscozității eterilor determină prelungirea atât a începutului cât și a sfârșitului de priză. Astfel începutul de priză variază de la 171 min pentru mortarul etalon la 310 min pentru mortarul cu 0,1% Tylose 300.000 P6. Și procentul de CE are un rol important asupra timpilor de priză. Se remarcă Tylose 300.000 P6 a cărui început de priză variază de la 310 min la 0,1% la 712 min la 0,5%.

Tabel 5.16. Timpii de priză ai mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Început de priză [min]			Sfârșit de priză [min]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Tylose MH 2.000 YP2	272	400	600	337	492	724
Tylose MH 15.000 P6	283	442	600	360	559	725
Tylose MB 60.000 P2	293	370	575	362	518	666
Tylose MHS 60.000 YP4	265	390	585	332	534	715
Tylose MH 60.000 P6	302	438	618	370	558	760
Tylose MHS 300.000 P6	310	490	712	364	635	790
Etalon	171			221		

Cu ajutorul Tylosei 60.000 P2, Tylosei 60.000 YP4 și a Tylosei 60.000 P6 se poate aprecia influența MS și DS asupra timpilor de priză. Pentru același DS (1.70) dublarea MS de la 0,15 (Tylosei 60.000 P6) la 0,30 (Tylosei 60.000 YP4) determină o scădere a începutului de priză de la 302 min la 265 min la 0,1% CE, respectiv de la 618 min la 585 la 0,5% CE.

5.3.4. Rezistențele mecanice la 7 și 28 de zile

În tabelele 5.17 și 5.18 sunt prezentate rezistențele mecanice ale mortarelor studiate după 7 și 28 de zile de hidratare [61].

Tabel 5.17. Rezistențele mecanice la 7 zile ale mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Rezistența la încovoiere [N/mm ²]			Rezistența la compresiune [N/mm ²]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Tylose MH 2.000 YP2	3,7	3,3	2,4	15,9	9,9	7,2
Tylose MH 15.000 P6	3,8	3,1	1,9	14,2	9,5	4,9
Tylose MB 60.000 P2	4,0	2,8	2,0	13,2	9,4	5,1
Tylose MHS 60.000 YP4	3,7	2,4	1,8	13,9	8,6	5,6
Tylose MH 60.000 P6	3,6	2,6	1,6	12,8	8,3	4,5
Tylose MHS 300.000 P6	3,6	2,3	1,7	13,5	7,4	4,4
Etalon	4,5			27,7		

Tabel 5.18. Rezistențele mecanice la 28 zile ale mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Rezistența la încovoiere [N/mm ²]			Rezistența la compresiune [N/mm ²]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Tylose MH 2.000 YP2	4,1	3,5	3,1	20,0	12,7	8,9
Tylose MH 15.000 P6	4,2	3,1	2,1	17,2	9,7	6,3
Tylose MB 60.000 P2	4,1	3,4	2,6	16,5	10,7	6,9
Tylose MHS 60.000 YP4	4,3	3,3	2,5	16,9	10,6	6,9
Tylose MH 60.000 P6	4,4	3,4	2,3	17,5	10,8	6,1
Tylose MHS 300.000 P6	3,9	2,5	1,5	15,0	8,1	4,3
Etalon	6,3			37,0		

Toate mortarele care conțin acești eteri de celuloză au rezistențe mecanice mai mici decât cele ale mortarului etalon atât la 7 cât și la 28 de zile.

Creșterea vâscozității CE de la 2.000 mPa·s la 60.000 mPa·s nu modifică semnificativ rezistențele mecanice, acestea variind în limite înguste atât cu vâscozitatea cât și cu MS și DS.

Se remarcă mortarul cu conținut de Tylose MHS 300.000 P6 care are cele mai mici rezistențe mecanice atât la 7 cât și la 28 de zile.

5.3.5. Rezistențele mecanice după ciclurile îngheț-dezghet

Rezistențele mecanice după ciclurile îngheț-dezghet ale mortarelor cu conținut de Tylose sunt prezentate în tabelul 5.19.

Tabel 5.19. Rezistențele mecanice după ciclurile îngheț-dezghet ale mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Rezistența la încovoiere [N/mm ²]			Rezistența la compresiune [N/mm ²]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
Tylose MH 2.000 YP2	4,0	2,5	2,2	21,7	12,6	9,5
Tylose MH 15.000 P6	2,6	2,1	2,5	18,3	10,6	7,7
Tylose MB 60.000 P2	2,6	2,1	2,1	16,4	10,9	7,2
Tylose MHS 60.000 YP4	2,8	2,3	1,7	17,1	10,5	7,1
Tylose MH 60.000 P6	2,7	2,4	1,8	15,2	10,3	6,3
Tylose MHS 300.000 P6	2,6	2,0	1,7	17,4	9,2	4,6
Etalon	3,4			37,2		

Se remarcă faptul că atât rezistența la încovoiere cât și cea la compresiune a mortarelor cu conținut de CE sunt mai mici decât cele ale etalonului. Rezistența la încovoiere scade cu 27-50% iar cea la compresiune cu 73-88% la 0,5% CE.

5.3.6. Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate

Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate al mortarelor cu conținut de 0,1-0,5% Tylose este prezentat în tabelul 5.20 [61].

Tabel 5.20. Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate al mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [kg/m ² ·min ^{0,5}]		
	0,1%	0,3%	0,5%
Tylose MH 2.000 YP2	0,04	0,05	0,04
Tylose MH 15.000 P6	0,07	0,08	0,06
Tylose MB 60.000 P2	0,07	0,05	0,04
Tylose MHS 60.000 YP4	0,08	0,05	0,06
Tylose MH 60.000 P6	0,10	0,12	0,15
Tylose MHS 300.000 P6	0,09	0,16	0,18
Etalon	0,05		

La fel ca în cazul Walocel 15.000, 30.000 și 60.000 nemodificați, coeficientul de absorbție de apă al mortarelor cu conținut de Tylose MH 2.000 YP2, Tylose MH 15.000 P6 și Tylose MH 60.000 P6, a crescut odată cu creșterea vâscozității și mai puțin cu creșterea proporției de CE din mortar.

Se remarcă mortarul care conține Tylose MHS 300.000 P6 care are cel mai mare coeficient de absorbție de apă prin capilaritate (0,18 la 0,5% CE).

Din proprietățile fizico-mecanice prezentate anterior se pot remarca următoarele:

Toate mortarele care conțin cei șase eteri de tip Tylose necesită o cantitatea mai mare de apă de amestecare pentru obținerea unui diametru de împrăștiere de (175±10) mm comparativ cu mortarul etalon, au densitățile aparente în stare proaspătă mai mici, timpi de priză mai lungi, rezistențe mecanice mai mici.

MS și DS influențează mai puțin aceste proprietăți decât vâscozitatea eterilor și proporția de CE din probă.

Concluzii

Toți eterii de tip MHEC studiați permit obținerea unor mortare cu proprietăți reologice îmbunătățite și realizarea unor lucrări de calitate superioară.

De asemenea toți eterii de tip MHEC studiați determină creșterea proporției de apă necesară pentru atingerea consistenței standard; implicit porozitatea mortarelor întărite crește și rezistențele mecanice scad.

Acești eteri MHEC determină încetinirea proceselor de hidratare a cimentului și scăderea gradului de hidratare după același termen, comparativ cu probele fără CE.

Intensitatea efectelor secundare ale MHEC crește cu proporția în care se adaugă.

La aceeași proporție, gradul de modificare al eterilor de celuloză este parametrul cel mai important care influențează proprietățile studiate, iar vâscozitatea are un efect mai puțin accentuat. Cu cât acesta este mai mare, cu atât efectele sunt mai accentuate (necesar de apă mai mare, timp de priză mai lung, rezistențe mecanice mai mici, porozitate și coeficient de absorbție de apă prin capilaritate mai mari).

În cazul MHEC nemodificați (Tylose), efectul cel mai important asupra proprietăților fizico-mecanice studiate îl are vâscozitatea eterilor și mai puțin gradul de substituție (DS) și substituția molară (MS).

134 Efectul MHEC asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate - 5

Forma curbelor TG și DTA a tuturor probelor hidratate este similară cu cea a etalonului ceea ce sugerează că adaosul de CE nu determină formarea unor produși noi de hidratare, ceea ce este în acord cu datele similare din literatură.

6. Efectul metil etil hidroxietyl celulozei (MEHEC) și etil hidroxietyl celulozei (EHEC) asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate

Clasele de eteri de celuloză mai puțin abordate în literatura de specialitate sunt reprezentate de metil etil hidroxietyl celuloza (MEHEC) și etil hidroxietyl celuloza (EHEC).

Următorii eteri de celuloză de tip MEHEC și EHEC, furnizați de firma Akzo Nobel, au fost testați în acest capitol: Bermocoll M10, Bermocoll M30, Bermocoll M70, Bermocoll M 800 X, Bermocoll EBS 481 FQ, Bermocoll CCM 885 și Bermocoll CCM 894.

Bermocoll M10, M30 și M70 au același MS și DS și mase moleculare diferite, deci vâscozități diferite, Bermocoll EBS 481 FQ, EM 7000 FQ și M 800 X au aceeași masă moleculară dar compoziție chimică și MS și DS foarte diferiți, iar Bermocoll CCM 894 și CCM 885 sunt modificați cu poliacrilamide.

În continuare se va urmări influența masei moleculare asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor studiate (utilizând Bermocoll M10, M30 și M70), influența compoziției chimice și a MS și DS (Bermocoll EBS 481 FQ, EM 7000 FQ și M 800 X) asupra acestor proprietăți, și nu în ultimul rând influența gradului de modificare al CE la vâscozitate constantă (Bermocoll M 800 X, CCM 894 și CCM 885) [61].

În tabelul 6.1 sunt prezentate rețetele mortarelor ale căror proprietăți fizico-mecanice au fost determinate.

Tabel 6.1. Rețetele mortarelor studiate

Proba nr.	CEM I 42,5R	Filer	Nisip 0,1-0,8 mm	M10	M30	M70	EBS 481 FQ	EM 7000 FQ	M 800 X	CCM 894	CCM 885
E	30	10	60	-	-	-	-	-	-	-	-
B1	30	10	60	0,1	-	-	-	-	-	-	-
B2	30	10	60	-	0,1	-	-	-	-	-	-
B3	30	10	60	-	-	0,1	-	-	-	-	-
B4	30	10	60	-	-	-	-	-	0,1	-	-
B5	30	10	60	-	-	-	-	0,1	-	-	-
B6	30	10	60	-	-	-	0,1	-	-	-	-
B7	30	10	60	-	-	-	-	-	-	0,1	-
B8	30	10	60	-	-	-	-	-	-	-	0,1
B9	30	10	60	0,3	-	-	-	-	-	-	-
B10	30	10	60	-	0,3	-	-	-	-	-	-
B11	30	10	60	-	-	0,3	-	-	-	-	-
B12	30	10	60	-	-	-	-	-	0,3	-	-
B13	30	10	60	-	-	-	-	0,3	-	-	-
B14	30	10	60	-	-	-	0,3	-	-	-	-
B15	30	10	60	-	-	-	-	-	-	0,3	-
B16	30	10	60	-	-	-	-	-	-	-	0,3
B17	30	10	60	0,5	-	-	-	-	-	-	-
B18	30	10	60	-	0,5	-	-	-	-	-	-
B19	30	10	60	-	-	0,5	-	-	-	-	-
B20	30	10	60	-	-	-	-	-	0,5	-	-
B21	30	10	60	-	-	-	-	0,5	-	-	-
B22	30	10	60	-	-	-	0,5	-	-	-	-
B23	30	10	60	-	-	-	-	-	-	0,5	-
B24	30	10	60	-	-	-	-	-	-	-	0,5

6.1. Influența masei moleculare a eterilor de celuloză asupra proprietăților mortarelor

Bermocol M10, M30 și M70 diferă între ei prin masa moleculară și deci prin vâscozitate. În tabelul 6.2 sunt prezentate proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu conținut de 0,1-0,5% CE [61].

6.1 – Influența masei moleculare a CE asupra proprietăților mortarelor 137

Tabel 6.2. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu conținut de CE cu mase moleculare diferite

Proprietatea urmărită	Etalon	M10			M30			M70			
		0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%	
Consistența la 27% apă [mm]	-	202	181	160	196	169	143	187	162	115	
Apă pentru un diametru de curgere de (175±10) mm [%]	20	23	27	30	24	27	33	25	30	37	
Densitatea în stare proaspătă [kg/m ³]	2091	1922	1802	1551	1741	1626	1531	1794	1642	1572	
Densitatea în stare întărită [kg/m ³]	2139	1754	1631	1541	1766	1609	1545	1793	1646	1549	
Timp de priză [min]	Început	180	299	434	640	325	440	720	346	609	800
	Sfârșit	233	360	544	777	393	572	859	435	745	950
Rezistențele mecanice la 7 zile [N/mm ²]	Încovoiere	5,5	3,5	2,3	2,0	3,0	2,6	1,5	3,4	2,3	1,4
	Com-presiune	33,8	11,5	7,2	5,5	10,9	7,2	4,2	11,6	6,6	3,7
Rezistențele mecanice la 28 zile [N/mm ²]	Încovoiere	6,1	4,3	3,1	2,5	3,8	3,1	1,9	3,9	2,5	1,7
	Com-presiune	39,2	14,3	9,4	6,8	13,8	9,2	5,4	13,6	8,5	4,3
Rezistențele mecanice după înghet-dezghet [N/mm ²]	Încovoiere	3,3	2,4	2,2	1,9	1,8	1,8	1,2	2,0	1,3	1,2
	Com-presiune	38,1	15,9	10,2	7,7	15,1	10,0	6,7	12,9	8,9	5,1
Coefficientul de absorbție de apă prin capilaritate [kg/m ² ·min ^{0,5}]		0,05	0,07	0,09	0,08	0,08	0,09	0,13	0,11	0,13	0,18

Din tabelul 6.2 se observă că creșterea masei moleculare a eterilor de celuloză, și prin urmare a vâscozității lor, de la 750-1.200 mPa·s (Bermocoll M10) la 6.000-9.000 mPa·s (Bermocoll M70) determină scăderea diametrului de împrăștiere (măsurat cu masa de împrăștiere) a mortarelor preparate cu un conținut fix de apă (27%). El variază între 202 mm (0,1% Bermocoll M10) și 187 mm (0,1% Bermocoll M70). Proporția CE din mortar influențează semnificativ diametrul de împrăștiere al mortarelor. Dacă la 0,1% Bermocoll M10 diametrul este de 187 mm, la 0,5% acesta ajunge doar la 115 mm.

Pentru a atinge o valoare de împrăștiere de (175±10) mm mortarele care conțin CE au nevoie de o cantitate de apă mai mare decât mortarul etalon. Aceasta crește odată cu creșterea vâscozității și a proporției de CE din probe. Dacă mortarul etalon are nevoie de 20% apă pentru a atinge diametrul de împrăștiere dorit, mortarul care conține 0,5% Bermocoll M70 necesită 37% apă pentru obținerea aceluiași diametru.

Cantitatea mai mare de apă de amestecare a mortarelor cu conținut de CE se observă și în densitățile aparente mai scăzute, atât în stare proaspătă cât și în stare întărită. Densitatea aparentă în stare proaspătă scade cu până la 26% față de mortarul etalon, în funcție de vâscozitatea CE și de proporția acestuia în mortar, iar cea în stare întărită cu până la 28%.

Timpii de priză ai mortarelor cu CE sunt mai lungi decât cei ai mortarului etalon ceea ce demonstrează efectul eterilor de celuloză de a întârzia hidratarea cimentului, efect menționat de numeroase ori în literatura de specialitate. Timpii de priză sunt cu atât mai lungi cu cât vâscozitatea eterului este mai mare și cu cât

proporția de CE din mortar este mai mare. Se poate observa că începutul de priză variază de la 180 min (pentru mortarul etalon) la 346 min la 0,1% Bermocoll M70 respectiv 800 min la 0,5% Bermocoll M 70.

Influența acestor eteri de celuloză asupra rezistențelor mecanice s-a urmărit pe mortare hidratate 7 respectiv 28 de zile.

Din tabelul 6.2 se observă cât rezistențele mecanice ale mortarelor cu CE sunt mult mai mici decât cele ale etalonului atât după 7 cât și după 28 de zile.

La 0,1% CE creșterea vâscozității acestuia determină o reducere a rezistenței la încovoiere cu până la 45% după 7 zile și cu până la 38% după 28 de zile, iar a rezistenței la compresiune cu până la 68% după 7 zile și 65% după 28 de zile.

Creșterea proporției de CE influențează semnificativ rezistențele mecanice. Astfel, rezistența la compresiune după 28 de zile scade de la 39,2 N/mm² pentru mortarul de referință la 13,6 N/mm² pentru mortarul care conține 0,1 % Bermocoll M70 respectiv 4,3 N/mm² pentru 0,5% Bermocoll M70.

Durabilitatea acestor mortare a fost apreciată prin intermediul rezistențelor mecanice după 6 cicluri îngheț-dezghet. Se observă că toate mortarelor cu conținut de CE au rezistențe mecanice după ciclurile de îngheț-dezghet mai mici decât cele ale mortarului etalon și ele scad odată cu creșterea vâscozității și a proporției de CE. Rezistența la compresiune scade de la 38,1 N/mm² pentru mortarul etalon, la 15,9 N/mm² pentru 0,1% Bermocoll M10 și 5,07% pentru mortarul care conține 0,5% Bermocoll M70.

Coefficientul de absorbție de apă prin capilaritate al mortarele care conțin CE este mai mare decât cel al mortarului etalon. El variază de la 0,05 kg/m²·min^{0,5} (mortarul etalon) la 0,18 kg/m²·min^{0,5} (0,5% Bermocoll M70).

Se observă că în cazul mortarelor care conțin CE cu vâscozități de până la 3.500 mPa·s (Bermocoll M10 și M30), coeficientul de absorbție de apă variază puțin cu creșterea vâscozității și a proporției de CE (între 0,07-0,09 kg/m²·min^{0,5}). În schimb, la vâscozități mai mari (6.000-9.000 mPa·s – Bermocoll M70) coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate este mai ridicat și este influențat și de proporția de CE din probă, creșterea proporției de CE determinând creșterea coeficientului de absorbție de apă prin capilaritate. Astfel el variază de la 0,11 kg/m²·min^{0,5} (0,1% Bermocoll M70) la 0,18 kg/m²·min^{0,5} (0,5% Bermocoll M70).

6.2. Influența MS, DS și a compoziției chimice asupra proprietăților mortarelor

Conform specificațiilor producătorului, Bermocoll EBS 481 FQ, EM 7000 FQ și M 800 X au mase moleculare apropiate dar MS și DS foarte diferiți. Bermocoll EBS 481 FQ face parte din clasa EHEC iar ceilalți doi din clasa MEHEC.

Bermocoll EBS 841 FQ are vâscozitatea cuprinsă între 4.000-6.000 mPa·s, Bermocoll EM 7.000 FQ între 6.000-8.000 mPa·s, iar Bermocoll M 800 X între 10.000-14.000 mPa·s.

Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor care conțin acești trei CE sunt prezentate în tabelul 6.3. Au fost folosite câte trei proporții din fiecare CE, și anume 0,1%, 0,3% și 0,5% [61].

6.2 - Influența MS, DS și a compoziției chimice asupra proprietăților mortarelor 139

Tabel 6.3. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu conținut de CE cu MS și DS diferiți

Proprietatea urmărită	Etalon	EBS 481 FQ			EM 7000 FQ			M 800 X			
		0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%	
Consistența la 27% apă [mm]	-	207	171	143	192	167	134	185	158	128	
Apă pentru un diametru de curgere de (175±10) mm [%]	20	21	27	33	24	27	34	26	30	35	
Densitatea în stare proaspătă [kg/m ³]	2091	1584	1543	1527	1683	1531	1449	1765	1539	1436	
Densitatea în stare întărită [kg/m ³]	2139	1631	1572	1568	1711	1537	1488	1781	1574	1455	
Timp de priză [min]	Început	180	213	330	468	304	428	700	372	624	810
	Sfârșit	233	292	414	607	385	565	911	453	776	1080
Rezistențele mecanice la 7 zile [N/mm ²]	Încovoiere	5,5	3,4	2,6	1,8	2,9	2,2	1,6	3,3	1,9	1,2
	Compresiune	33,8	11,1	6,7	4,4	9,4	5,9	4,0	9,9	5,3	3,3
Rezistențele mecanice la 28 zile [N/mm ²]	Încovoiere	6,1	3,3	2,8	2,2	3,4	2,3	1,6	3,5	2,1	1,4
	Compresiune	39,2	11,2	7,4	5,5	10,9	6,7	4,4	11,4	6,1	3,9
Rezistențele mecanice după îngheț-dezgeț [N/mm ²]	Încovoiere	3,3	2,3	1,8	1,5	2,2	1,9	1,3	1,7	1,6	1,0
	Compresiune	38,1	10,9	7,6	6,9	12,0	7,8	4,9	12,6	7,2	4,6
Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [kg/m ² ·min ^{0,5}]		0,05	0,07	0,03	0,05	0,16	0,14	0,12	0,16	0,19	0,29

La un conținut de 27% apă de amestecare se observă că creșterea vâscozității CE și a proporției acestuia în mortar determină scăderea diametrului de împrăștiere măsurat cu masa de împrăștiere. El variază de la 207 mm (0,1% Bermocoll EBS 481 FQ) la 128 mm (0,5% Bermocoll M 800 X).

Pentru obținerea unui diametru de împrăștiere de (175±10) mm care să asigure mortarelor aproximativ aceeași lucrabilitate, toate mortarele care conțin CE au nevoie de o cantitate de apă de amestecare mai mare decât mortarul etalon. Aceasta este cu atât mai mare cu cât vâscozitatea eterului este mai mare și cu cât proporția de CE este mai ridicată. Dacă pentru mortarul etalon este nevoie de 20% apă pentru obținerea diametrului de curgere dorit, pentru mortarul cu 0,5% Bermocoll M 800 X este necesară 35% apă de amestecare.

Din rezultatele obținute la determinarea consistenței cu masa de împrăștiere, nu se remarcă o diferență semnificativă între cele două clase de eteri. Diferențele care apar pot fi puse și pe seama vâscozității diferite a acestora nu doar pe compoziția chimică diferită.

Densitățile aparente în stare proaspătă și întărită ale mortarelor cu CE sunt mai mici decât cele ale etalonului. Acest lucru este datorat atât cantității mai mari de apă folosită la prepararea mortarelor cât și efectului eterilor de celuloză de a fixa aerul antrenat în timpul amestecării mortarului.

Timpul de priză al mortarelor aditivat cu eteri de celuloză este mai lung decât cel al mortarului etalon. Acesta este influențat atât de creșterea vâscozității CE cât și de proporția mai ridicată de CE din mortare. Dacă pentru mortarul etalon începutul de priză este de 180 min pentru 0,1% Bermocoll M 800 X este de 372 min

iar pentru 0,5% Bermocoll M 800 X este de 810 min. Este confirmat încă o dată efectul eterilor de celuloză de a întârzia procesele de hidratare ale cimentului.

Rezistențele mecanice după 7 și 28 de zile ale mortarelor care conțin CE sunt mai mici decât cele ale mortarului etalon. Creșterea vâscozității CE și a proporției acestuia din mortar determină o scădere mai accentuată atât a rezistenței la încovoiere cât și a rezistenței la compresiune.

Rezistența la încovoiere scade la 7 zile de la 5,5 N/mm² (etalon) la 3,4 N/mm² (0,1% Bermocoll EBS 481 FQ) și la 1,2 N/mm² (0,5% Bermocoll M 800 X), iar la 28 de zile de la 6,1 N/mm² (etalon) la 3,3 N/mm² (0,1% Bermocoll EBS 481 FQ) și la 1,4 N/mm² (0,5% Bermocoll M 800 X).

Rezistența la compresiune variază la 7 zile de la 33,8 N/mm² (etalon) la 11,1 N/mm² (0,1% Bermocoll EBS 481 FQ) și la 3,3 N/mm² (0,5% Bermocoll M 800 X), iar la 28 de zile de la 39,2 N/mm² (etalon) la 11,2 N/mm² (0,1% Bermocoll EBS 481 FQ) și la 3,9 N/mm² (0,5% Bermocoll M 800 X).

Durabilitatea mortarelor studiate a fost apreciată prin rezistențele mecanice după șase cicluri de îngheț-dezgheț. Mortarele aditivate cu CE au rezistențe mai mici decât etalonul iar creșterea vâscozității CE și a proporției acestuia din mortar accentuează diminuarea atât a rezistenței la încovoiere cât și a celei la compresiune. Astfel, rezistența la încovoiere scade cu 31-70% iar cea la compresiune cu 67-88%.

Coeficientul de absorbție de apă al mortarului cu conținut de Bermocoll EBS 481 FQ este apropiat de cel al mortarului etalon, ba chiar mai mic la un procent de 0,3% CE în mortar. Acesta variază puțin cu creșterea proporției de CE din mortar.

În cazul mortarelor care conțin Bermocoll EM 7.000 FQ și M 800 X coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate este de 2-6 ori mai mare decât cel al etalonului. Influența proporției crescute de CE asupra coeficientului de absorbție de apă este evidentă doar la vâscozități ridicate (10.000-14.000 mPa·s în acest caz), pe când la vâscozități scăzute, proporția de CE nu influențează semnificativ acest coeficient.

6.3. Influența gradului de modificare al CE asupra proprietăților mortarelor

Influența gradului de modificare al CE asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor, a fost urmărită cu ajutorul Bermocoll M 800 X, Bermocoll CCM 894 și Bermocoll CCM 885. Aceștia au aceeași vâscozitate (10.000-14.000 mPa·s) dar grade diferite de modificare. Bermocoll M 800 X este nemodificat, Bermocoll CCM 894 are o modificare medie iar Bermocoll CCM 885 are o modificare înaltă. Conform specificației producătorului, modificarea celor doi CE este realizată prin introducerea în compoziția eterului a diverselor proporții de poliacriamidă.

În tabelul 6.4 sunt prezentate proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu conținut de 0,1-0,5% CE cu grade diferite de modificare [61].

Se poate observa o scădere accentuată a diametrului de împrăștiere la același conținut de apă de amestecare, odată cu creșterea modificății CE. Astfel dacă pentru 0.1% Bermocoll M 800 X diametrul este de 185 mm, pentru 0.1% Bermocoll CCM 885 acesta este de 139 mm; iar pentru 0.5% Bermocoll M 800 X 128 mm și pentru 0.5% Bermocoll CCM 885 125 mm. Acest comportament este scos în evidență și de necesarul de apă pentru obținerea diametrului de împrăștiere impus (26% apă pentru 0.1% Bermocoll M 800 X respectiv 43% pentru 0.5% Bermocoll CCM 885).

6.3 - Influența gradului de modificare ale CE asupra proprietăților mortarelor 141

Densitățile aparente în stare proaspătă și întărită ale mortarelor cu CE sunt mai mici decât cele ale mortarului etalon. Valoarea lor este influențată atât de modificarea CE cât și de proporția de CE din mortar. Densitatea în stare proaspătă scade cu 16-31% iar cea întărită cu 17-32%.

Timpii de priză ai mortarelor cu conținut de CE sunt mai lungi decât cei ai etalonului. Ei depind de modificarea CE și de proporția acestuia în mortar. Începutul de priză variază între 180 min (etalon), 372 min (0,1% Bermocoll M 800 X) și 849 min (0,5% Bermocoll CCM 885).

Rezistențele mecanice după 7 și 28 de zile și după ciclurile de îngheț-dezghet ale mortarelor cu CE sunt mai mici decât cele ale mortarului etalon. Acestea sunt influențate foarte mult de gradul de modificare al CE dar și de proporția de CE din mortar.

Rezistența la încovoiere scade la 7 zile cu 40-84%, la 28 de zile cu 42-84% iar după ciclurile de îngheț-dezghet cu 50-81% comparativ cu mortarul etalon, iar cea la compresiune scade la 7 și 28 de zile cu 71-94%, iar după ciclurile de îngheț-dezghet cu 67-92%.

Coefficienții de absorbție de apă ai acestor mortare sunt mult mai mari decât ai etalonului, mai ales în cazul Bermocoll CCM 885 (modificare înaltă). Ei variază de la 0,05 kg/m²·min^{0,5} (etalon) la 0,88 kg/m²·min^{0,5} (0,1% Bermocoll CCM 885). Din cele arătate în tabelul 6.4 se observă că creșterea gradului de modificare crește semnificativ coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate iar proporția de CE are o influență mai mică asupra acestuia.

Tabel 6.4. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu conținut de CE cu diferite grade de modificare

Proprietatea urmărită	Etalon	M 800 X			CCM 894			CCM 885			
		0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%	
Consistența la 27% apă [mm]	-	185	158	128	172	136	116	139	137	125	
Apă pentru un diametru de curgere de (175±10) mm [%]	20	26	30	35	27	36	42	37	40	43	
Densitatea în stare proaspătă [kg/m ³]	2091	1765	1539	1436	1741	1650	1626	1737	1646	1477	
Densitatea în stare întărită [kg/m ³]	2139	1781	1574	1455	1764	1656	1449	1742	1645	1529	
Timp de priză [min]	Început	180	372	624	810	351	647	783	452	681	849
	Sfârșit	233	453	776	1080	458	827	1085	568	896	1168
Rezistențele mecanice la 7 zile [N/mm ²]	Încovoiere	5,5	3,3	1,9	1,2	2,6	1,6	0,9	1,4	1,4	1,0
	Com-presiune	33,8	9,9	5,3	3,3	8,2	3,7	2,1	4,2	3,3	2,2
Rezistențele mecanice la 28 zile [N/mm ²]	Încovoiere	6,1	3,5	2,1	1,4	3,2	1,9	1,0	1,6	1,7	1,2
	Com-presiune	39,2	11,4	6,1	3,9	9,2	4,9	2,6	5,4	4,1	3,3
Rezistențele mecanice după îngheț-dezghet [N/mm ²]	Încovoiere	3,3	1,7	1,6	1,0	1,2	0,8	0,6	1,1	1,3	1,1
	Com-presiune	38,1	12,6	7,2	4,6	10,9	6,0	3,0	6,5	4,8	3,8
Coefficientul de absorbție de apă prin capilaritate [kg/m ² ·min ^{0,5}]	0,05	0,16	0,19	0,29	0,22	0,41	0,43	0,88	0,76	0,74	

Concluzii

Toate mortarele care conțin eterii de celuloză de tip MEHEC și EHEC, au nevoie de o cantitate de apă de amestecare mai mare pentru atingerea diametrului de împrăștiere de (175 ± 10) mm comparativ cu etalonul, au densitățile și rezistențe mecanice mai scăzute și timpi de priză mai lungi. Aceste proprietăți sunt influențate de vâscozitatea CE, de gradul de modificare al acestora dar și de proporția de CE din mortar.

În cazul coeficientului de absorbție de apă o influență semnificativă asupra acestuia o are vâscozitatea și gradul ridicat de modificare și mai puțin proporția de CE din probă.

7. Efectul metilhidroxipropil celulozei (MHPC) asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate

MHPC este unul dintre cei mai răspândiți eteri de celuloză în industria materialelor de construcții.

Eterii de tip MHPC utilizați în acest studiu au fost cei produși de Ter Hell CE Distribution GMBH și anume: Ter Cell MHPC BCF 30 M SPF (notat MHPC 30), Ter Cell MHPC BCF 50 M SPF (notat MHPC 50), Ter Cell BCF C 75.000 SPF (notat MHPC 75) și Ter Cell MHPC BCF C 100.000 SPF (notat MHPC 100). Primii doi sunt nemodificați iar ultimii doi sunt amestecuri fizice formate din 84% MHPC nemodificat, 11% eter de amidon și 5% poliacrilamidă.

MHPC 30 și MHPC 75 au aceeași vâscozitate și anume 30.000 mPa·s, iar MHPC 50 și MHPC 100 au o vâscozitate de 50.000 mPa·s.

Aceștia au fost introduși în trei proporții diferite (0,1%, 0,3% și 0,5%) în amestecuri formate din ciment Portland, filer calcar și nisip cuarțos. În tabelul 7.1 sunt prezentate rețetele mortarelor ale căror proprietăți fizico-mecanice au fost determinate.

Tabel 7.1. Rețetele mortarelor studiate

Rețeta nr.	CEM I 42,5R	Filer	Nisip 0,1-0,4 mm	MHPC 30	MHPC 50	MHPC 75	MHPC 100
E	30	10	60	-	-	-	-
T1	30	10	60	0,1	-	-	-
T2	30	10	60	-	0,1	-	-
T3	30	10	60	-	-	0,1	-
T4	30	10	60	-	-	-	0,1
T5	30	10	60	0,3	-	-	-
T6	30	10	60	-	0,3	-	-
T7	30	10	60	-	-	0,3	-
T8	30	10	60	-	-	-	0,3
T9	30	10	60	0,5	-	-	-
T10	30	10	60	-	0,5	-	-
T11	30	10	60	-	-	0,5	-
T12	30	10	60	-	-	-	0,5

Pe aceste amestecuri au fost determinate: consistența la 25% apă, necesarul de apă pentru a atinge un diametru de împrăștiere de (175±10) mm, densitatea aparentă în stare proapătă și întărită, timpii de priză, rezistențele mecanice după 7, 28 de zile și după ciclurile de îngheț-dezghet și coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [174].

7.1. Consistența mortarului proaspăt

A fost determinat diametrul mediu de împrăștiere a mortarului cu conținut de 25% apă de amestecare și necesarul de apă pentru obținerea unui diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 7.2 [174].

Tabel 7.2. Consistența mortarelor proaspete la 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Consistența la 25% apă [mm]			Apa pentru o împrăștiere de (175 ± 10) mm [%]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
MHPC 30	195	177	150	22	25	28
MHPC 50	190	168	146	23	25	30
MHPC 75	171	140	119	25	30	37
MHPC 100	165	134	116	25	34	40
Etalon	-	-	-	20		

La un conținut de 25% apă se disting clar mortarele care conțin CE modificate, printr-un diametru de împrăștiere mai mic comparativ cu mortarele cu conținut de CE nemodificate. Mortarul care conține 0,1% MHPC 100 (modificare mare) are un diametru de împrăștiere de 165 mm comparativ cu mortarul cu 0,1% MHPC 30 (nemodificat) care se întinde 195 mm.

Diametrul de împrăștiere depinde de asemenea de proporția de CE din mortar. Astfel, pentru mortarele cu CE nemodificate se observă o scădere de la 195 mm (0,1% MHPC 30) la 150 mm (0,5% MHPC 30). Aceeași evoluție o observăm și la mortarele care conțin CE modificate (diametrul scade de la 165 mm la 0,1% MHPC 100 la 116 mm la 0,5% MHPC 100).

Împrăștierea este de asemenea dependentă și de vâscozitatea CE, dar efectul acesteia este mult mai slab comparativ cu cel al proporției de CE și al modității CE. Astfel, la un conținut de 0,1% CE nemodificate, împrăștierea scade de la 195 mm corespunzătoare mortarului cu CE cu vâscozitatea de 30.000 mPa·s (MHPC 30) la 190 mm pentru CE cu vâscozitatea de 50.000 mPa·s (MHPC 50).

Acest lucru se observă și la mortarele cu CE modificate. Diametrul de curgere scade de la 171 mm pentru mortarul cu CE cu vâscozitatea de 30,000 mPa·s (MHPC 75) la 165 mm pentru mortarul cu CE cu vâscozitatea de 50,000 mPa·s (MHPC 100).

Aceste observații sunt în concordanță cu cele obținute la determinarea conținutului de apă corespunzător unei împrăștieri de (175 ± 10) mm.

Se observă în plus că la 0,1% CE diferența dintre cantitățile de apă necesare obținerii împrăștierii dorite a mortarelor cu CE modificate respectiv nemodificate, este mică (22% la CE nemodificate și 25% la CE modificate). La 0,5% CE această diferență este mult mai importantă (28% la CE nemodificate, 40% la CE modificate).

Se remarcă de asemenea, că mortarul etalon, fără CE, are nevoie de o cantitate mai mică de apă (20%) pentru a atinge întinderea dorită comparativ cu mortarele modificate cu eteri care au nevoie de 22% apă la 0,1% MHPC 30 respectiv 40% la 0,5% MHPC 100.

7.2. Densitatea aparentă în stare proaspătă și în stare întărită

În tabelul 7.3 sunt prezentate densitățile în stare proaspătă și întărită ale mortarelor cu 0,1-0,5% eter de celuloză [174].

Tabel 7.3. Densitatea aparentă în stare proaspătă și întărită a mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Densitatea aparentă în stare proaspătă [kg/m ³]			Densitatea aparentă în stare întărită [kg/m ³]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
MHPC 30	1770	1691	1576	1741	1610	1520
MHPC 50	1782	1671	1588	1722	1602	1523
MHPC 75	1840	1935	1794	1791	1712	1712
MHPC 100	1852	1835	1761	1783	1742	1640
Etalon	2100			2136		

În general se observă aceeași evoluție ca la determinările anterioare, și anume creșterea procentului de CE de la 0,1% la 0,5% determină scăderea densității. În acest caz scăderea este mai importantă în mortarele care conțin CE nemodificați comparativ cu cele cu CE modificați.

În ceea ce privește densitatea aparentă în stare proaspătă, se observă o scădere a acesteia în mortarele cu CE comparativ cu cea a mortarului etalon de la 2.100 kg/m³ (etalon), la 1.852 kg/m³ (0,1% MHPC 100) respectiv 1.761kg/m³ (0,5% MHPC 100).

Și în cazul densității aparente în stare întărită se observă același lucru ca în stare proaspătă, și anume că mortarele care conțin CE modificați au o densitate mai mare decât cele cu CE nemodificați indiferent de % de CE care s-a introdus în mortar.

De asemenea, densitatea este dependentă și de proporția de CE și de vâscozitate. Mortarul etalon are o densitate mai mare decât a tuturor celor modificați. Se observă o scădere a densității odată cu creșterea proporției de CE. Ea variază de la 1741 kg/m³ pentru 0,1% MHPC 30 la 1520 kg/m³ la 0,5% MHPC 30.

Creșterea vâscozității CE de la 30.000 la 50.000 mPa·s determină scăderea densității indiferent de proporția și de tipul de CE.

7.3. Timpul de priză

Începutul și sfârșitul de priză ai mortarelor cu 0,1-0,5% CE sunt prezentați în tabelul 7.4 [58,174].

Tabel 7.4. Timpii de priză ai mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Început de priză [min]			Sfârșit de priză [min]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
MHPC 30	254	295	379	299	416	529
MHPC 50	263	329	395	317	433	520
MHPC 75	286	365	575	336	546	695
MHPC 100	306	541	699	401	669	879
Etalon	192			239		

În ceea ce privește timpul de priză, se observă că mortarul etalon face priză mult mai repede (192 min începutul de priză) comparativ cu mortarele modificate cu eteri de celuloză (de la 254 min la 0,1% CE nemodificat cu vâscozitatea de 30.000 mPa·s la 399 min la 0,5% CE modificat vâscozitatea de 50.000 mPa·s).

Creșterea proporției de CE de la 0,1% la 0,5% determină creșterea timpului de început de priză, creștere care depinde foarte mult de modificarea CE.

Dacă la 0,1% CE diferența dintre timpul de început de priză între mortarele cu CE nemodificat respectiv modificat este de aproximativ 32-43 min, la 0,5% această diferență crește la 196 min la vâscozitatea de 30.000 mPa·s respectiv 304 min la vâscozitatea de 50.000 mPa·s.

Se observă de asemenea că diferența dintre începutul și sfârșitul de priză crește de la 45 min la 0,1% CE vâscozitatea de 30.000 mPa·s nemodificat la 180 min la 0,5% CE vâscozitatea de 50.000 mPa·s modificat.

7.4. Rezistențele mecanice la 7 și 28 de zile

În tabelele 7.5 și 7.6 sunt prezentate rezistența la încovoiere și cea la compresiune după 7 respectiv 28 de zile de hidratare [58,174].

Tabel 7.5. Rezistențele mecanice la 7 zile ale mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Rezistența la încovoiere [N/mm ²]			Rezistența la compresiune [N/mm ²]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
MHPC 30	2,4	2,3	1,6	11,9	8,1	5,3
MHPC 50	2,8	2,3	1,5	10,4	7,3	4,5
MHPC 75	2,3	1,8	0,9	9,9	6,4	4,0
MHPC 100	2,4	1,4	0,7	8,6	5,2	2,6
Etalon	3,9			27,4		

Tabel 7.6. Rezistențele mecanice la 28 zile ale mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Rezistența la încovoiere [N/mm ²]			Rezistența la compresiune [N/mm ²]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
MHPC 30	3,1	2,3	2,0	12,7	9,0	6,4
MHPC 50	3,0	2,6	1,5	11,5	8,3	5,9
MHPC 75	2,7	2,3	1,8	11,0	7,4	5,2
MHPC 100	2,8	2,0	1,2	10,1	6,3	3,7
Etalon	4,3			30,1		

Din tabelele 7.5 și 7.6 se poate observa că toate mortarele care conțin eteri de celuloză au rezistențe mecanice mai mici decât etalonul atât la 7 cât și la 28 de zile. Rezistența la compresiune la 7 zile scade de la 27,43 N/mm² (etalon) la 2,65 N/mm² (0,5% MHPC 100) iar la 28 de zile de la 30,06 N/mm² (etalon) la 3,67 N/mm² (0,5% MHPC 100).

Rezistențele mecanice scad odată cu creșterea vâscozității și a proporției de CE din mortar. Astfel, la 28 de zile, rezistența la compresiune scade de la 12,69 N/mm² (0,1% MHPC 30) la 5,89 N/mm² (0,5% MHPC 50).

Gradul de modificare al eterilor influențează semnificativ rezistențele mecanice. Astfel, pentru aceeași vâscozitate (50.000 mPa·s), creșterea gradului de

modificare de la nemodificat (MHPC 50) la modificat (MHPC 100) determină o scădere a rezistenței la compresiune de la 5,89 N/mm² la 3,67 N/mm², la 0,5% CE.

7.5. Rezistențele mecanice după ciclurile îngheț-dezghet

Durabilitatea mortarelor aditivate cu MHPC a fost apreciată cu ajutorul rezistențelor mecanice după ciclurile de îngheț-dezghet. În tabelul 7.7 sunt prezentate rezultatele obținute [174].

Tabel 7.7. Rezistențele mecanice după ciclurile de îngheț-dezghet ale mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Rezistența la încovoiere [N/mm ²]			Rezistența la compresiune [N/mm ²]		
	0,1%	0,3%	0,5%	0,1%	0,3%	0,5%
MHPC 30	2,6	2,2	1,7	16,0	13,1	8,6
MHPC 50	2,3	1,5	1,5	14,6	11,7	8,4
MHPC 75	1,6	2,3	1,6	12,6	9,4	6,7
MHPC 100	2,0	1,6	1,6	11,3	7,4	5,1
Etalon	2,8			31,3		

Din tabelul 7.7 se observă că după ciclurile de îngheț-dezghet, rezistențele mecanice evoluează ca cele după 7 și 28 de zile. Atât rezistența la încovoiere cât și cea la compresiune a mortarelor aditivate cu MHPC sunt mai mici decât cele ale etalonului. Ele variază de la 31,29 N/mm² (rezistența la compresiune a mortarului etalon) la 5,12 N/mm² (rezistența la compresiune a mortarului cu 0,5% MHPC 100).

De asemenea rezistențele scad cu creșterea vâscozității, a proporției și a modifației eterilor de celuloză.

7.6. Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate

În tabelul 7.8 sunt prezentați coeficienții de absorbție de apă prin capilaritate ai mortarelor aditivate cu 0,1-0,5% MHPC [174].

Tabel 7.8. Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate al mortarelor cu 0,1%, 0,3% și 0,5% CE

Eterul de celuloză	Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [kg/m ² ·min ^{0,5}]		
	0,1%	0,3%	0,5%
MHPC 30	0,05	0,03	0,03
MHPC 50	0,06	0,04	0,04
MHPC 75	0,07	0,09	0,09
MHPC 100	0,10	0,12	0,21
Etalon	0,04		

Creșterea vâscozității și a gradului de modificare al MHPC determină creșterea coeficientului de absorbție de apă prin capilaritate. El avariază de la 0,03 kg/m²·min^{0,5} (0,5% MHPC 30) la 0,21 kg/m²·min^{0,5} (0,5% MHPC 100).

Coeficientul de absorbție de apă al mortarelor cu conținut de MHPC nemodificat (MHPC 30 și MHPC 50) nu este influențat semnificativ de creșterea proporției de CE din probă.

În cazul MHPC modificali (MHPC 75 și MHPC 100), efectul proporției de CE asupra coeficientului de absorbție de apă prin capilaritate își face simțită prezența doar la vâscozități ridicate (50.000 mPa·s). Astfel pentru MHPC 100 coeficientul de absorbție de apă crește de la 0,10 kg/m²·min^{0,5} (0,1%) la 0,21 kg/m²·min^{0,5} (0,5%).

7.7. Analize termice

Efectul acestor aditivi asupra hidratării cimentului Portland s-a urmărit cu ajutorul analizelor termice pe paste de ciment cu compoziția prezentată în tabelul 7.9. Proporția de portlandit format la hidratarea cimentului s-a urmărit asupra probelor, fără eter de celuloză, respectiv cu 0.5% eter după 1, 3, 7 respectiv 28 de zile de hidratare [58].

Tabel 7.9. Compoziția pastelor de ciment

Proba nr.	Componentul		(MHPC/CEM)·100	(Water/CEM)·100
1	CEM I 42.5 R	-	-	32
2	CEM I 42.5 R	MHPC 30	0.5	32
3	CEM I 42.5 R	MHPC 75	0.5	32
4	CEM I 42.5 R	MHPC 100	0.5	32

Analizele termice ale probelor 1 (fără CE) și 2, 3, 4 (cu 0.5% CE) după termene diferite de hidratare (1, 3, 7 și 28 zile) arată o comportare asemănătoare.

În figura 7.1 este prezentată analiza termică (DTA și TG) a probei 1 (etalon) după o zi de hidratare. Efectele endoterme însoțite de pierdere de masă, care sunt prezente sub 350°C sunt atribuite îndepărtării apei din porii formațiunilor gelice [164,165,173,175-179], a apei din hidroaluminații de calciu formați la hidratarea cimentului [167,180] și a sulfoaluminaților de calciu hidratați [167,180].

Efectul endoterm cu maxim la 493,4°C este datorat deshidratării portlanditului Ca(OH)₂ rezultat la hidratarea C₃S și C₂S din ciment. Acest efect este foarte clar și poate fi utilizat cu o bună precizie pentru aprecierea proporției de Ca(OH)₂ din probe prin intermediul ariei acestui efect, din care se calculează entalpia, raportată la masa de probă (J/g). Dacă admitem că prin hidratarea C₃S și C₂S din ciment rezultă aceiași produși de hidratare (hidrosilicați de calciu), cu punerea în libertate a unui exces de Ca(OH)₂, atunci proporția de Ca(OH)₂ din probă este în corelație directă cu gradul de hidratare al cimentului, în particular C₃S și C₂S.

Efectul atribuit deshidratării portlanditului este precedat de un slab efect endoterm, în unele probe sub forma unui umăr, atribuit îndepărtării apei din hidrosilicații de calciu formați la hidratarea cimentului (eventual afvilit).

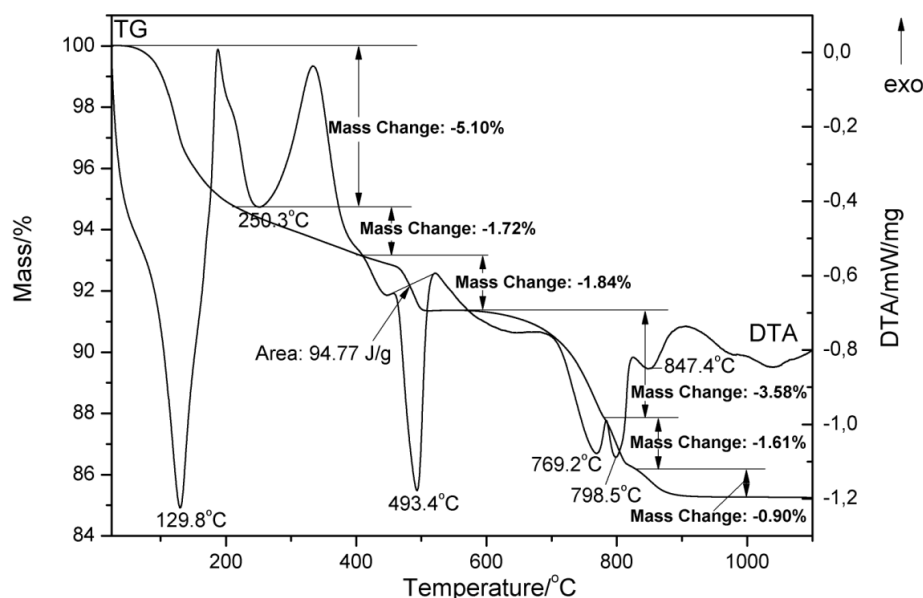


Fig. 7.1. Curbele DTA și TG ale probei 1 (fără eter de celuloză) după o zi de hidratare.

Efectele endoterme cu maxime la 769,2°C și 798,5°C pot fi atribuite îndepărtării succesive a apei de constituție din hidrosilicații de tip tobermoritic.

Conform datelor din literatură portlanditul format la hidratarea silicațiilor de calciu, respectiv CaO format, la încălzire peste 500-600°C, poate reacționa cu CO₂ din aer cu formarea carbonaților care se descompun la temperaturi mai mari de 700°C [173].

Formele sub care se prezintă carbonații sunt vaterit, aragonit și calcit [172,180].

Carbonatarea portlanditului are loc în trepte [177], și anume: portlandit hexagonal → carbonat de calciu hidroxi hidrat → carbonat de calciu hidrat → vaterit hexagonal și/sau aragonit ortorombic → calcită romboedrică [172].

Conform Stepkowska [180], în pastele de ciment particulele de carbonați sunt foarte fine, nanocristale, prin urmare temperatura lor de descompunere este mai mică de 898,6 °C.

Astfel, în literatură, se indică diverse temperaturi de descompunere a carbonaților: 600-800°C [175,178], 740-780°C [176], 600-700°C [180], 697-724°C [166], 550-1050°C [164]. Stepkowska arată în [172] că peste 800°C se descompune calcita, iar la temperaturi mai joase carbonatul de calciu hidroxi hidrat și carbonatul de calciu hidrat iar în [165] se precizează că între 600-700°C se descompune CaCO₃ format prin hidratarea portlanditului.

Ca urmare a datelor din literatură, putem presupune că efectele endoterme cu maxime la 769,2°C și 798,5°C pot fi atribuite, descompunerii carbonaților formați la carbonatarea portlanditului.

Deși analizele termice au fost realizate în aer sintetic, prezența CO₂ în probe poate fi explicată ca rezultat al degradării termice a CE – în cazul probelor 2-4. În cazul probei 1 însă lipsește CE și în consecință și proporția de CaCO₃ format prin mecanismul amintit poate fi neînsemnată. Pe de altă parte intensitatea și temperatura celor două efecte endoterme, cu maxime între 760-800°C este practic

identică în probele 1÷4. În aceste condiții trebuie să acceptăm că ele sunt datorate suprapunerii efectelor de deshidratare a unor silicați de calciu peste efectele de decarbonatare a CaCO_3 .

Efectul slab endoterm, cu maxim la $847,4^\circ\text{C}$ este atribuit decarbonării CaCO_3 , cu pierdere de masă de 0,90%; acest carbonat de calciu poate proveni în principal din cimentul utilizat, la care se poate adăuga o proporție redusă de carbonat rezultat prin carbonatarea parțială a $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Această succesiune de efecte endoterme se regăsește cu foarte mici diferențe pentru toate probele hidratate supuse analizelor termice. O diferență clară se remarcă în cazul intensității efectului endoterm datorat descompunerii $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pentru utilizarea acestui efect în scopul aprecierii proporției de portlandit din probele hidratate, s-a realizat analiza termică, în aceleași condiții, pe o probă de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, rezultată din hidratarea CaO proaspăt preparat prin descompunerea $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ p.a și calcinare la 900°C timp de 1 ora. Analiza termică este prezentată în figura 5.25.

Referitor la maximul efectului endoterm de la $528,4^\circ\text{C}$ datorat descompunerii $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pur, se impune precizarea că această temperatură mai ridicată decât în cazul aceluiași proces în probele de ciment hidratate este absolut normală; cauza este masa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mai mare și o cristalizare mai bună în cazul probei de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pur decât în cazul hidroxidului de calciu din proba de ciment hidratată. Se impune și precizarea că analiza termică a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pur, realizată în condiții identice cu anizele termice a pastelor de ciment hidratate, nu evidențiază pe curba ATD efecte endoterme similare în intervalul $760\text{-}800^\circ\text{C}$, ci doar o ușoară pierdere de masă pe curba TG. Aceasta pierdere de masă este datorată unei proporții foarte reduse de CaCO_3 .

În continuare sunt prezentate doar curbele DTA pentru probele 1, 2, 3 și 4 hidratate timp de o zi (figura 7.2.), timp de 3 zile (figura 7.3.), 7 zile (figura 7.4.) și 28 de zile (figura 7.5.) [58].

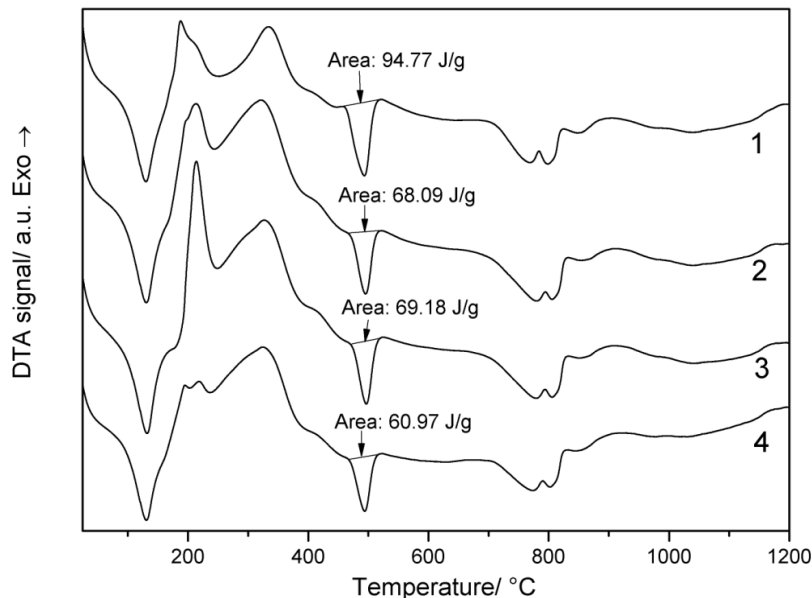


Fig. 7.2. Curbele DTA ale probelor 1 (fără CE), 2 (0,5% MHPC 30), 3 (0,5% MHPC 75), 4 (0,5% MHPC 100) după o zi de hidratare.

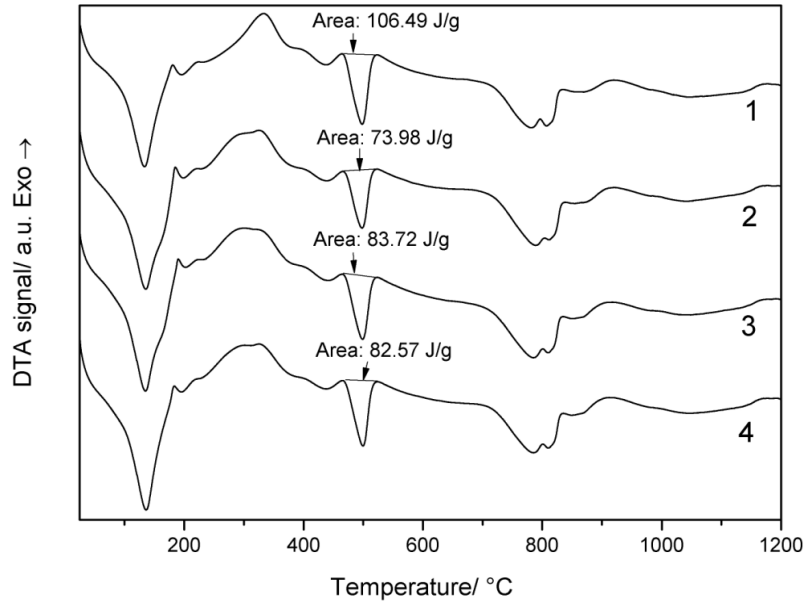


Fig.7.3. Curbele DTA ale probelor 1 (fără CE), 2 (0,5% MHPC 30), 3 (0,5% MHPC 75), 4 (0,5% MHPC 100) după 3 zile de hidratare.

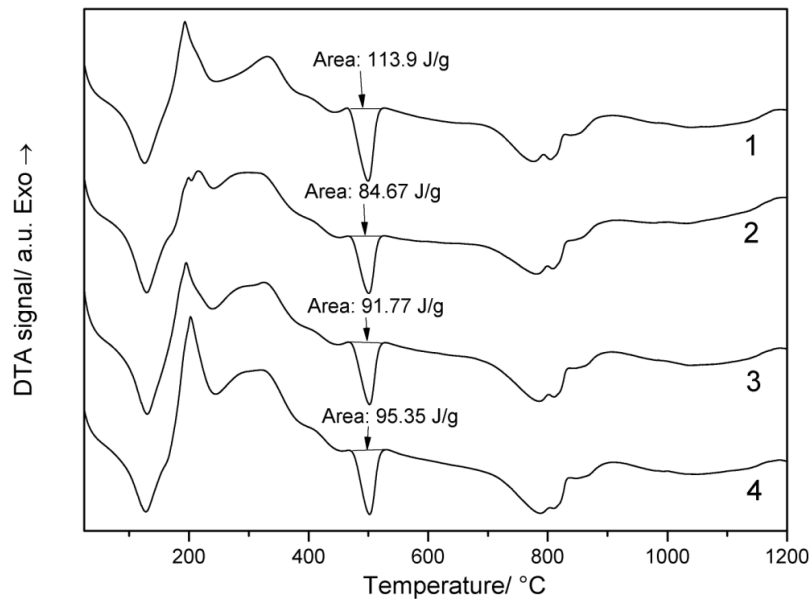


Fig.7.4. Curbele DTA ale probelor 1 (fără CE), 2 (0,5% MHPC 30), 3 (0,5% MHPC 75), 4 (0,5% MHPC 100) după 7 zile de hidratare.

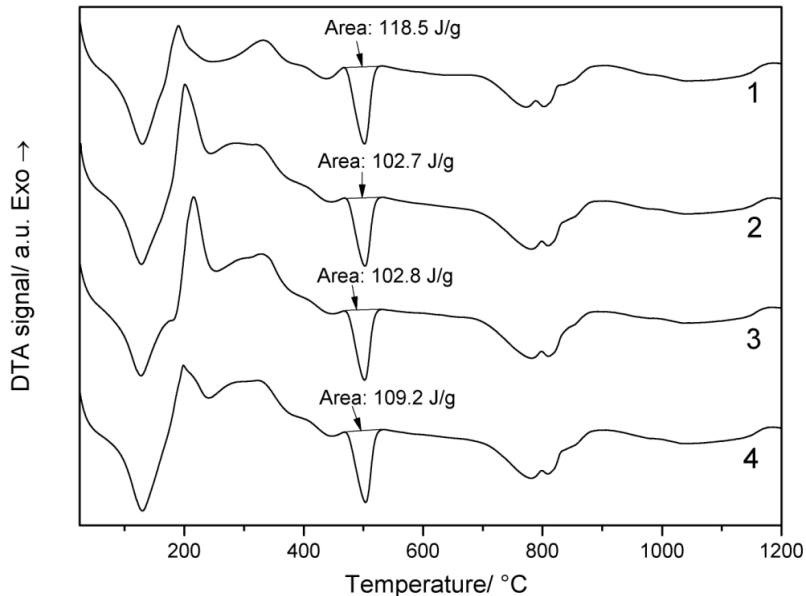


Fig.7.5. Curbele DTA ale probelor 1 (fără CE), 2 (0,5% MHPC 30), 3 (0,5% MHPC 75), 4 (0,5% MHPC 100) după 28 zile de hidratare.

Se remarcă o mare asemănare a curbelor DTA pentru toate aceste probe; aceasta sugerează că natura fazelor rezultate în urma hidratării cimentului în toate probele este practic aceeași, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură privind efectul CE asupra hidratării cimentului Portland [56].

Gradul de hidratare al cimentului și implicit proporția de Ca(OH)_2 din probe variază în funcție de durata proceselor de hidratare iar pentru aceeași durată variază ca efect al prezenței CE.

În tabelul 7.10 sunt prezentate sintetic temperaturile la care procesul de deshidratare al Ca(OH)_2 decurge cu viteză maximă și entalpia (J/g) corespunzătoare acestui proces, pentru toate probele [58].

Tabel 7.10. Temperatura și entalpia de descompunere a Ca(OH)_2 din probele hidratate.

Proba		1	2	3	4
1 zi	Temp. descomp. Ca(OH)_2 [°C]	493,4	495,3	496,7	493,9
	Entalpia [J/g]	94,77	68,09	69,18	60,97
3 zile	Temp. descomp. Ca(OH)_2 [°C]	498,2	497,9	498,9	499,7
	Entalpia [J/g]	106,49	73,98	83,72	82,57
7 zile	Temp. descomp. Ca(OH)_2 [°C]	499,7	500,7	501,9	502,1
	Entalpia [J/g]	113,9	84,67	91,77	95,35
28 zile	Temp. descomp. Ca(OH)_2 [°C]	501,4	502,4	501,9	503,4
	Entalpia [J/g]	118,5	102,7	102,8	109,2

Prin raportarea acestei entalpii la entalpia procesului de deshidratare a Ca(OH)_2 pur (figura 5.25) s-a calculat conținutul de Ca(OH)_2 în probele hidratate după diferite termene. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 7.11 [58].

Tabel 7.11. Procentul de Ca(OH)_2 din probele studiate

Proba	% de Ca(OH)_2 din probele studiate			
	1 zi	3 zile	7 zile	28 zile
1	4,67	5,25	5,62	5,84
2	3,36	3,65	4,18	5,06
3	3,41	4,13	4,53	5,07
4	3,01	4,07	4,70	5,38

Se observă că după o zi de hidratare conținutul de Ca(OH)_2 din proba etalon (1) este cel mai mare; probele cu conținut de CE prezintă un conținut de Ca(OH)_2 sensibil mai redus. Aceste rezultate reflectă efectul de încetinire a proceselor de hidratare ale cimentului, în deplin acord cu timpul de priză al pastelor (tabelul 7.4).

După 3 și 7 zile de hidratare probele cu adaos de CE prezintă de asemenea un conținut mai redus de Ca(OH)_2 decât proba etalon (1) similară. După 28 de zile de hidratare conținutul de Ca(OH)_2 din probele cu adaos de CE este încă mai mic, dar se apropie de cel din proba 1.

Referitor la natura CE utilizat se remarcă diferențe semnificative între probe: CE utilizat în proba 4 (MHPC 100, modificat cu eter de amidon și poliacrilamidă) are efectul întârziator cel mai pronunțat la termen de 1 zi, dar după 7 zile și mai ales 28 zile permite cel mai apropiat grad de hidratare față de proba 1; în schimb CE utilizat în proba 2 (MHPC 30 nemodificat) are un efect moderat de încetinire a proceselor de hidratare după o zi, dar după 3 și 7 zile de hidratare acest efect este cel mai intens.

Esențial este faptul că metoda utilizată pentru urmărirea gradului de hidratare a pastelor de ciment cu adaos de CE, bazată pe entalpia procesului de deshidratare a Ca(OH)_2 oferă posibilitatea unor aprecieri cantitative relativ riguroase pentru a cuantifica efectul CE utilizați astfel încât natura acestora să poată fi aleasă în funcție de scopul urmărit.

7.8. Difrakție RX

Procesele de hidratare ale cimentului Portland, fără și cu adaos de CE au fost urmărite și prin analiza fazală prin difrakție RX.

În figura 7.6 sunt prezentate spectrele de difrakție ale cimentului CEM I 42,5 R nehidratat și cele ale probelor studiate după o zi de hidratare, iar în figura 7.7 cele ale probelor hidratate 28 de zile [58].

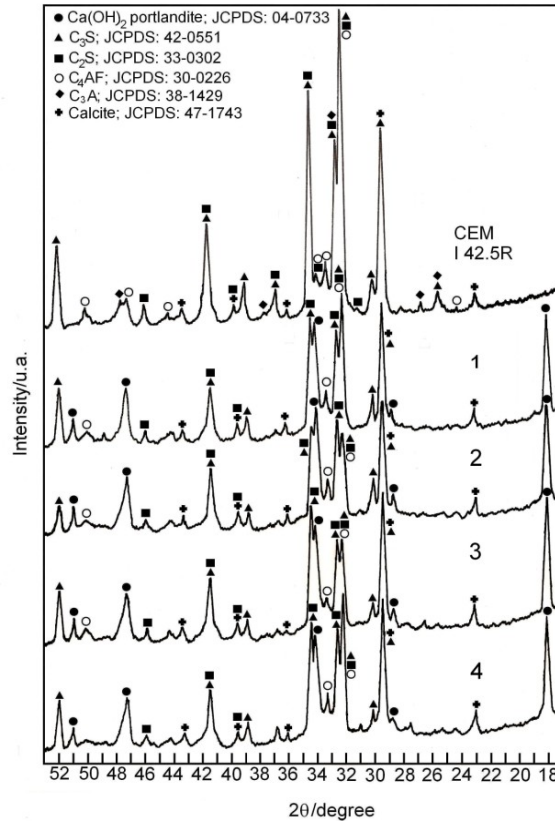


Fig.7.6. Spectrele de difracție RX ale CEM I 42,5 R și ale probelor 1, 2, 3, 4 după o zi de hidratare.

Din spectrul de difracție RX al cimentului nehidratat (CEM I 42,5 R) se observă compoziția mineralogică principală a acestuia, și anume C₃S, C₂S, C₃A și C₄AF. Alături de aceștia mai este prezentă și o mică cantitate de calcit.

Prin hidratarea cimentului se remarcă scăderea intensității maximelor de difracție ale compușilor mineralogici ai acestuia cu formarea unor produși de hidratare preponderent gelici în primele faze ale hidratării și eliberarea excesului de Ca(OH)₂ sub formă de portlandit; acesta apare clar pe toate spectrele de difracție RX ale probelor hidratate.

S-a încercat o apreciere a gradului de hidratare a probelor prin intermediul proporției de portlandit din probe apreciată prin intensitatea maximului de difracție RX al portlanditului de la $2\theta = 18,089^\circ$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$).

În acest scop s-a notat cu h înălțimea acestui maxim în spectrul RX al probei etalon (1) hidratată timp de o zi, și cu h' înălțimea aceluiași maxim în spectrul RX al probei etalon hidratată timp de 28 de zile.

În tabelul 7.12 sunt prezentate înălțimile relative în raport cu h pentru probele hidratate 1 zi respectiv h' ($h' > h$) ale probelor hidratate 28 de zile ale maximului de difracție al portlanditului.

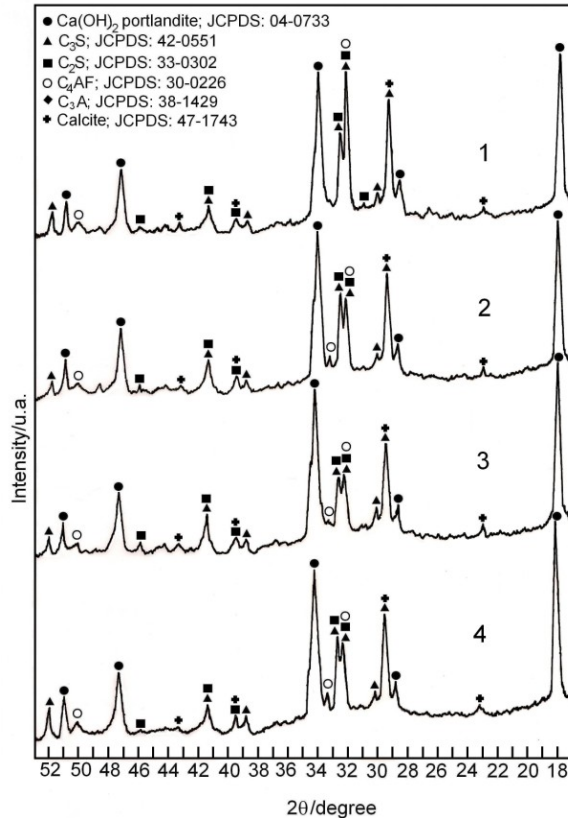


Fig.7.7. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2, 3, 4 după 28 de zile de hidratare.

Tabel 7.12. Înălțimea maximului de difracție RX al Ca(OH)_2 pentru $2\theta = 18,089^\circ$ în probele hidratate.

Proba	Înălțimea maximului de difracție RX al Ca(OH)_2 pentru $2\theta = 18,089^\circ$ în probele hidratate.	
	1 zi	28 zile
1	h	h'
2	0,86 h	1,01 h'
3	h	1,10 h'
4	0,88 h	1,27 h'

Se observă că valorile relative ale intensităților maximelor de difracție ale portlanditului nu reflectă efectul întârzierilor ale eterilor de celuloză asupra proceselor de hidratare ale cimentului Portland. Altfel spus unele din probele cu adaos de CE care au prezentat timp de priză mai lung și rezistențe mecanice mai reduse decât proba etalon prezintă maxime de difracție RX ale portlanditului egale sau chiar mai intense decât ale probei etalon. Această anomalie, la prima vedere, este explicabilă prin faptul că intensitatea acestor maxime este influențată nu numai de proporția în care acesta este prezent ci și de caracteristicile sale structurale (care pot varia în timp) și mai ales de caracteristicile structurale (absorbția razelor RX) ale celorlalte faze din probă (majoritare).

În aceste condiții este evident că rezultatele obținute pe baza analizelor termice privind efectele eterilor de celuloză asupra evoluției proceselor de hidratare a cimentului Portland oferă o imagine mult mai corectă în raport cu informațiile ce pot fi obținute pe baza spectrelor de difracție RX.

Concluzii

Toate mortarele care conțin MHPC au nevoie de o cantitate de apă de amestecare mai mare decât cea a etalonului pentru a obține diametrul de curgere de (175 ± 10) mm.

Timpii de priză și rezistențele mecanice ale mortarelor studiate sunt puternic dependente de gradul de modificare al eterilor de celuloză.

Mortarele cu CE au timpi de priză mult prelungiți și rezistențe mecanice semnificativ mai mici decât cele ale mortarului etalon. Aceste influențe sunt mult mai accentuate în cazul eterilor de celuloză modificați cu eter de amidon și poliacrilamidă și cu vâscozitatea mai ridicată (50.000 mP·s comparativ cu 30.000 Pa·s).

Aprecierea gradului de hidratare al cimentului Portland prin intermediul ariei efectului endoterm de la 493-503°C de pe curbele DTA, care este datorat descompunerii Ca(OH)_2 format la hidratarea silicaților de calciu s-a dovedit a fi o metodă foarte precisă.

S-a observat, astfel, că aria acestui efect este mai mică în probele cu conținut de CE decât în cea etalon (fără CE) ceea ce indică un grad de hidratare mai redus.

Alura curbelor DTA este asemănătoare pentru toate probele la toate termenele, ceea ce indică faptul că nu se formează faze noi la hidratare în probele cu adaos de CE comparativ cu cea etalon (fără CE).

Efectul întârziator al hidratării cimentului manifestat de către eterii de celuloză și scos în evidență prin intermediul analizelor termice, a timpilor de priză și a rezistențelor mecanice, este greu de evidențiat în cazul analizei fazale prin difracție RX. Prin urmare, utilizarea maximului de difracție caracteristic Ca(OH)_2 de la $2\theta = 18,089^\circ$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) nu constituie o metodă precisă de determinare a gradului de hidratare al cimentului Portland.

8. Influența altor modificatori de vâscozitate asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate

După cum am arătat în capitolele anterioare, modificatorii de vâscozitate care sunt cei mai des folosiți în industria materialelor de construcții și care acționează și ca reținători de apă sunt eterii de celuloză. Majoritatea eterilor de celuloză comerciali sunt amestecuri fizice cu alți aditivi (de aceea se numesc eteri de celuloză modificați) care se introduc în scopul de a îmbunătăți unele proprietăți sau chiar să le confere noi proprietăți [2].

Studiile efectuate anterior privind efectul eterilor de celuloză comerciali asupra hidratării cimentului [58-61] nu au putut să explice într-un total toate fenomenele observate, mai ales că unii din acești eteri de celuloză erau modificați cu poliacrilamide și amidon.

În acest capitol sunt prezentate efectele altor modificatori de vâscozitate comerciali asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor și asupra proceselor de hidratare ale cimentului Portland utilizat [182,183]. Aditivii modificatori de vâscozitate utilizați sunt: fibre celulozice naturale cu lungimi și grosimi diferite, gumă diutan, gumă welan, eteri poligalactomani, poliacrilamide, aditivi pe bază de amidon, o polizaharida modificată, un copolimer sintetic, metacaolin, bentonită activată și sepiolit modificat chimic.

Acești aditivi au fost introduși în proporțiile recomandate de producătorii lor în mortare formate din 30% ciment Portland CEM I 42,5 R, 10% filer calcar și 60% nisip cuarțos 0,1-0,4 mm.

8.1. Fibre celulozice naturale

Fibrele celulozice naturale utilizate au fost Arbocel ZCC 500 și Arbocel FD 40. Acestea diferă prin lungimea și grosimea medie a fibrelor. Proporția în care acestea au fost introduse în mortare a fost de 0,4%.

8.1.1. Proprietăți fizico-mecanice

În tabelul 8.1 sunt prezentate proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor aditivate cu fibrele celulozice naturale menționate.

Mortarele aditivate cu fibre celulozice naturale au nevoie de o cantitate de apă pentru obținerea unui diametru de (175 ± 10) mm cu 10% mai mare decât mortarul etalon. Acest lucru se datorează structurii fibroase a acestor fibre ceea ce le permite să absoarbă apa și să o rețină în structura lor. Se poate afirma că, lungimea și grosimea diferită a fibrelor nu influențează semnificativ necesarul de apă pentru obținerea diametrului de împrăștiere dorit la procentul de Arbocel utilizat.

Tabel 8.1. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu fibre celulozice naturale

Proprietatea urmărită	Etalon	0,4% Arbocel ZCC 500	0,4% Arbocel FD 40
Apă pentru un diametru de curgere de (175±10) mm [%]	20	22	22
Densitatea în stare proaspătă [kg/m ³]	2111	2021	2057
Densitatea în stare întărită [kg/m ³]	2136	2031	2087
Timp de priză [min]	Început	171	220
	Sfârșit	221	270
Rezistențele mecanice la 7 zile [N/mm ²]	Încovoiere	4,5	4,8
	Compresiune	27,7	21,2
Rezistențele mecanice la 28 zile [N/mm ²]	Încovoiere	6,3	4,8
	Compresiune	37,0	29,3
Rezistențele mecanice după îngheț-dezghet [N/mm ²]	Încovoiere	3,4	3,3
	Compresiune	37,2	29,4
Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [kg/m ² ·min ^{0,5}]	0,05	0,06	0,08

Densitatea aparentă în stare proaspătă este cu 2,5-4% mai mică decât cea a etalonului, iar în stare întărită cu 2,3-5% mai mică. Aceste densități mai scăzute decât cele ale mortarului etalon se pot pune pe seama unei cantități mai mari de apă folosită la prepararea mortarelor.

Timpii de priză ai mortarelor care conțin fibrele celulozice naturale sunt mai lungi decât cei ai mortarului etalon. Începutul de priză variază între 171 min (etalon), 215 min (Arbocel ZCC 500) și 220 min (Arbocel FD 40) [182].

Rezistențele mecanice după 7 și 28 de zile și după ciclurile de îngheț-dezghet, ale mortarelor cu Arbocel sunt mai mici decât cele ale etalonului. Astfel rezistențele la compresiune sunt cu 20-25% mai mici decât ale etalonului, în funcție de timpul de hidratare și de lungimea și grosimea fibrelor. Se observă că o lungime și o grosime mai mare a fibrelor (Arbocel ZCC 500), face ca rezistențele mecanice să fie mai scăzute [182].

Se remarcă faptul că după 7 zile de hidratare și după ciclurile de îngheț-dezghet rezistențele la încovoiere sunt foarte apropiate de cele ale etalonului. Acest lucru se poate explica prin faptul că aceste fibre celulozice armeză mortarul ceea ce îi conferă o rezistență mai bună la încovoiere.

Coeficienții de absorbție de apă prin capilaritate ai mortarelor cu Arbocel sunt ușor mai ridicați decât cei ai etalonului. Ei variază de la 0,05 kg/m²·min^{0,5} (etalon), la 0,06 kg/m²·min^{0,5} (Arbocel ZCC 500) și 0,08 kg/m²·min^{0,5} (Arbocel FD 40).

8.1.2. Analize termice

Compușii mineralogi principali ai cimentului Portland sunt silicatul tricalcic C₃S respectiv silicatul dicalcic C₂S. La hidratarea acestora rezultă hidrosilicați de calciu gelici C-S-H cu raportul molar CaO/SiO₂ mai mic de 2 și portlandit Ca(OH)₂ notat prescurtat CH.

Analizele termice au fost efectuate pe paste de ciment preparate cu un raport apă ciment 0,32, a căror hidratare a fost stopată după 1, 7 respectiv 28 de zile, prin spălare cu alcool metilic și eter etilic și uscate timp de 1 oră în etuvă la 60°C [182].

În figura 8.1 sunt prezentate curbele TG și DTA ale probei etalon fără nici un adaos de modificatori de vâscozitate după 1 zi de hidratare.

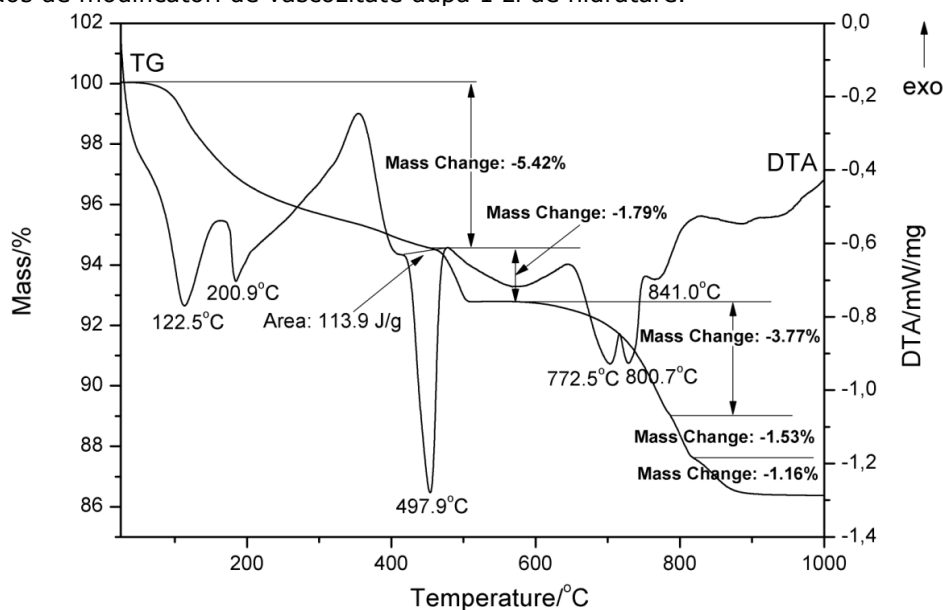


Fig.8.1. Curbele DTA și TG ale probei etalon după 1 zi de hidratare.

Efectele endoterme care au loc până la 350°C corespund următoarelor fenomene: deshidratării gipsului [168], eliminării apei din gelul tobermoritic și etringit [168,169], din hidrosilicații de calciu C-S-H, din C_2ASH_8 [166,170] și din C_3AH_6 [171].

Efectul endoterm însoțit de pierdere de masă care are loc cu viteza maximă la 497.9°C corespunde deshidratării portlanditului.

Efectele endoterme cu maximele la 772,5°C, 800,7°C și 841,0°C corespund decarbonatării $CaCO_3$ care se poate prezenta în diverse forme [172], peste care se pot suprapune efecte corespunzătoare cristalizării fazei amorfe rezultate la deshidratarea gelurilor C-S-H [173].

În figurile 8.2-8.3 sunt prezentate curbele TG și DTA ale pastelor de ciment cu conținut de fibre celulozice naturale după 1 zi de hidratare.

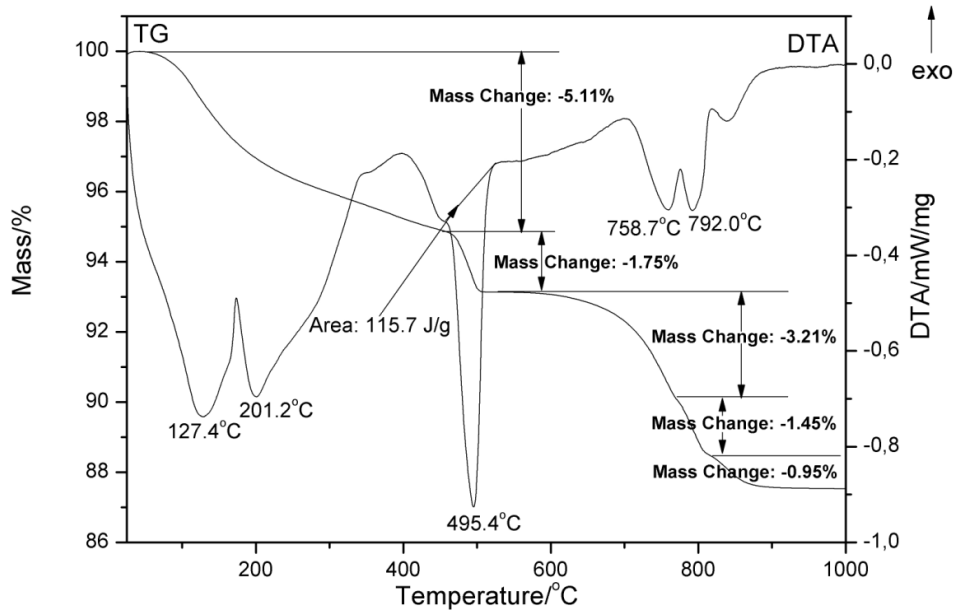


Fig.8.2. Curbele DTA și TG ale probei cu Arbocel ZCC 500 după 1 zi de hidratare.

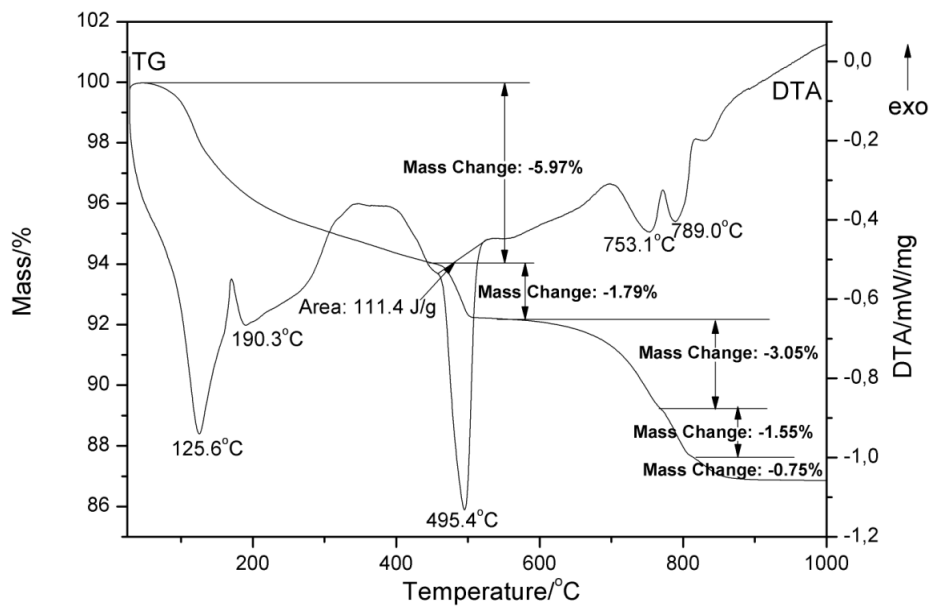


Fig.8.3. Curbele DTA și TG ale probei cu Arbocel FD după 1 zi de hidratare.

Se remarcă faptul că forma curbelor probelor cu conținut de Arbocel este asemănătoare cu cea a etalonului ceea ce sugerează că nu se formează produși noi de hidratare în mortarele cu fibre celulozice comparativ cu cel etalon.

Aria efectului corespunzător deshidratării portlanditului a probelor cu Arbocel este foarte apropiată de cea a etalonului, ceea ce înseamnă că gradul de hidratare al cimentului este asemănător în toate probele.

Datorită asemănării dintre curbe și la 7 și 28 de zile, în continuare se vor prezenta doar curbele DTA ale etalonului și ale probelor cu Arbocel ZCC 500 și Arbocel FD 40 (fig. 8.4-8.6).

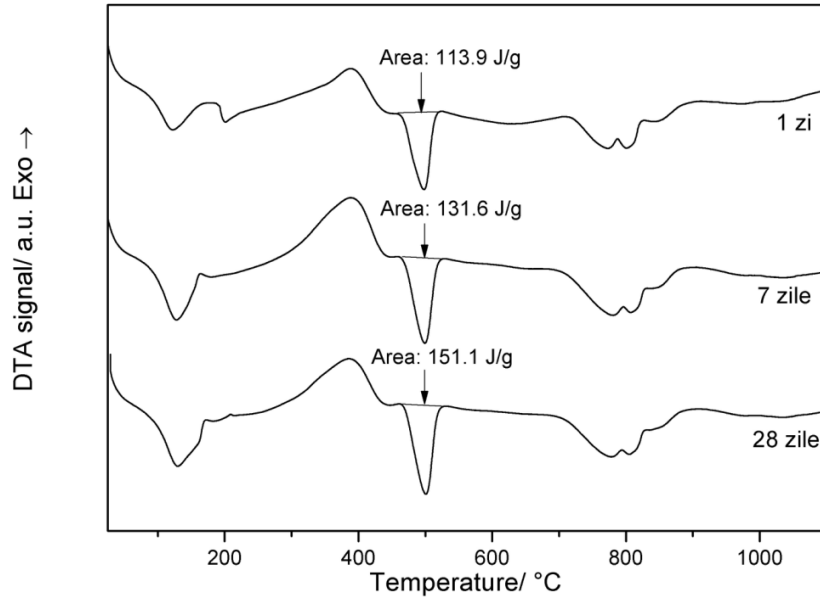


Fig. 8.4. Curbele DTA ale probei etalon.

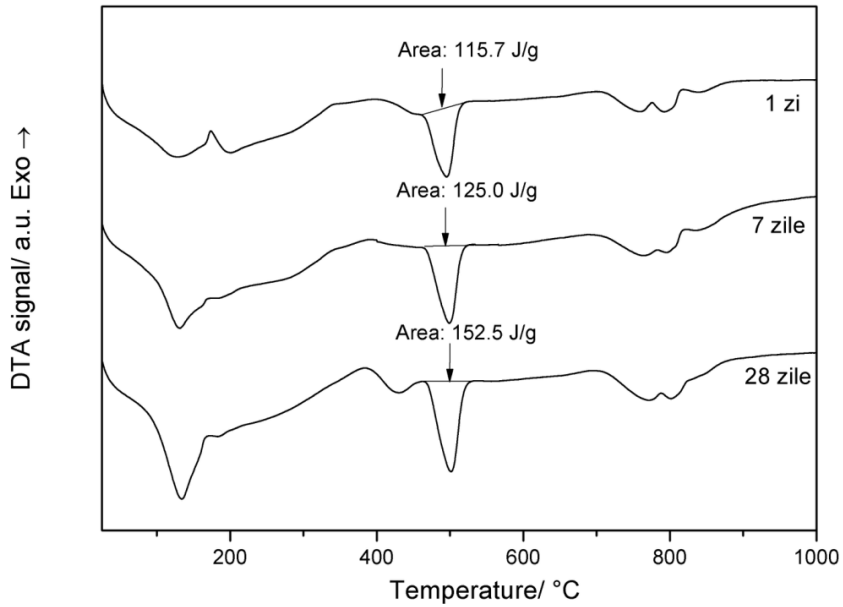


Fig. 8.5. Curbele DTA ale probei cu Arbocel ZCC 500.

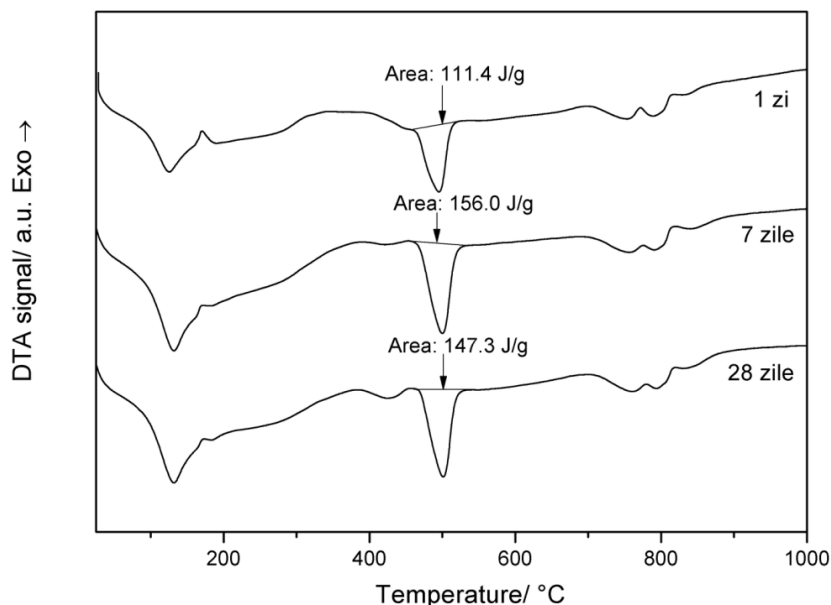


Fig. 8.6. Curbele DTA ale probei cu Arbocel FD 40.

Proportia de CH a fost calculată prin raportarea ariei efectului endoterm corespunzător deshidratării CH din probe, la aria efectului corespunzător deshidratării CH rezultat la hidratarea CaO pur obținut din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ prin calcinare la 900°C timp de 1 oră (fig. 5.25). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 8.2.

Tabel 8.2. Temperaturile de descompunere a CH și proporția de CH din probe

Proba	1 zi		7 zile		28 zile	
	Temp [$^\circ\text{C}$]	% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Temp [$^\circ\text{C}$]	% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Temp [$^\circ\text{C}$]	% $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Etalon	497.9	5.62	500.7	6.49	501.9	7.45
Arbocel ZZC 500	495.4	5.71	498.8	6.16	501.1	7.52
Arbocel FD 40	495.4	5.49	500.1	7.69	501.1	7.26

Se observă că proporția de CH din probele cu Arbocel este apropiată de cea din proba etalon, ba chiar mai mare uneori, ceea ce poate fi explicat printr-un grad mai bun de dispersie al probelor cu Arbocel și prin urmare o hidratare mai bună.

8.2. Gume diutan și welan

Gumele diutan și welan utilizate în acest studiu au fost furnizate de CP Kelco. Guma diutan are denumirea comercială Kelco-Crete DG-F iar cea welan Kelco-Crete K1C376. Influența acestor gume asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor a fost urmărită cu ajutorul unor amestecuri formate din 30% ciment Portland, 10% filer calcar, 60% nisip cuarțos și 0,2% gumă.

8.2.1. Proprietăți fizico-mecanice

În tabelul 8.3 sunt prezentate proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu gumele diutan și welan.

Tabel 8.3. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor aditivate cu gumele diutan și welan

Proprietatea urmărită	Etalon	0,2% Kelco Crete DGF	0,2% Kelco Crete K1C376
Apă pentru un diametru de curgere de (175±10) mm [%]	20	30	32
Densitatea în stare proaspătă [kg/m ³]	2111	1946	1934
Densitatea în stare întărită [kg/m ³]	2136	1933	1925
Timp de priză [min]	Început	171	420
	Sfârșit	221	620
Rezistențele mecanice la 7 zile [N/mm ²]	Încovoiere	4,5	2,6
	Compresiune	27,7	9,1
Rezistențele mecanice la 28 zile [N/mm ²]	Încovoiere	6,3	3,7
	Compresiune	37,0	12,9
Rezistențele mecanice după îngheț- dezgheț [N/mm ²]	Încovoiere	3,4	2,8
	Compresiune	37,2	10,6
Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [kg/m ² ·min ^{0,5}]	0,05	0,51	0,64

Introducerea gumelor diutan și welan în mortare determină creșterea necesarului de apă pentru obținerea unui diametru de împrăștiere de (175±10) mm pentru a obține o lucrabilitate asemănătoare a mortarelor. Necesarul de apă crește de la 20% (etalon), la 30% (guma diutan DGF) și 32% (guma welan K1C376).

Densitatea aparentă în stare proaspătă a mortarelor care conțin gumele diutan, respectiv welan este cu 7,8-8,4% mai mică decât cea a etalonului, iar densitatea aparentă în stare întărită cu 9,5-9,9% mai mică.

Timpii de priză cresc foarte mult comparativ cu etalonul, ceea ce demonstrează efectul acestor gume de a întârzia hidratarea cimentului. Astfel începutul de priză crește de la 171 min (etalon) la 420 min (guma diutan DGF) și 664 min în cazul mortarului care conține guma welan K1C376. Se remarcă faptul că guma welan are un efect întârziator mai pronunțat decât guma diutan [182].

Rezistențele mecanice după 7 și 28 de zile, dar și după ciclurile de îngheț-dezgheț sunt mai mici decât cele ale etalonului. Se observă că mortarele care conțin guma welan au rezistențele mecanice mai mici decât mortarele care conțin guma diutan. Rezistența la compresiune a mortarelor cu guma diutan scade cu 65-72% față de etalon în funcție de termenul la care s-a determinat, iar în cazul gumei welan rezistența la compresiune scade cu 75-79%. Scăderea cea mai accentuată a rezistenței la compresiune are loc după ciclurile îngheț-dezgheț [182].

Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate al mortarelor cu gume este mult mai mare decât cel al etalonului. El variază de la 0,05 kg/m²·min^{0,5} (etalon) la 0,51 kg/m²·min^{0,5} (guma diutan DGF) și 0,64 kg/m²·min^{0,5} (guma welan K1C376). Aceasta înseamnă că mortarele cu gume au o porozitate deschisă mai mare decât etalonul, ceea ce explică rezistențele scăzute după ciclurile de îngheț-dezgheț.

În figura 8.7 este prezentată analiza porozimetrică a unei paste de ciment cu 0,2% guma welan K1C376.

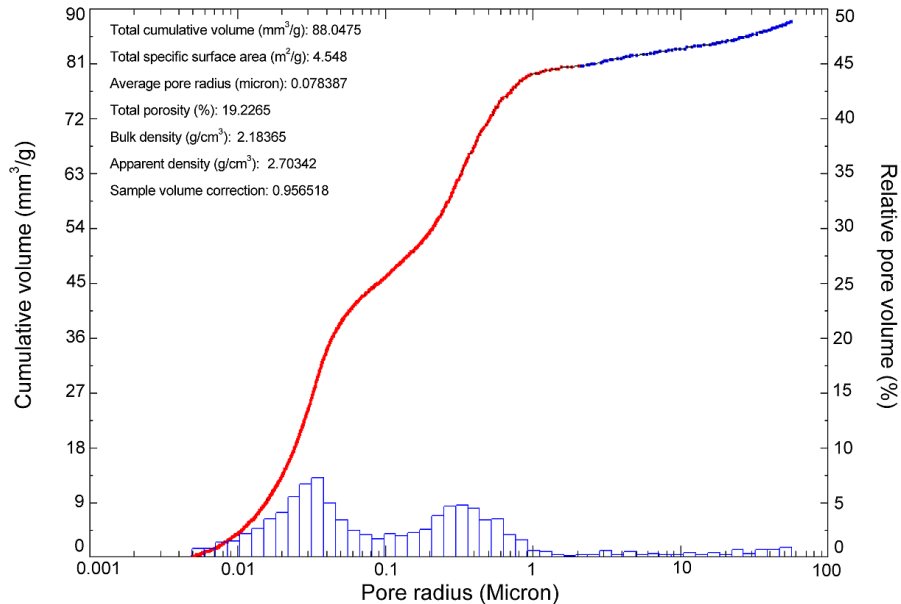


Fig. 8.7. Analiza porozimetrică a pastei de ciment cu 0,2% Kelco-Crete K1C376.

Comparând porozitatea pastei de ciment cu 0,2% Kelco-Crete K1C376 cu cea a probei etalon (fig. 5.26) se observă aproape dublarea porozității pastei cu guma welan (19,2265 %) față de etalon (10,4945%). Volumul total al porilor pastei aditivată este cu 46% față de etalon. Distribuția dimensională a porilor este mai largă decât în proba etalon, diametrul median al acestora fiind de 0,078387 micrometri comparativ cu 0,024742 micrometri în pasta etalon, iar suprafața specifică este mai mică (4,548 m²/g față de 5,66 m²/g în etalon) [182].

Comparând porozitatea probei cu gumă welan cu coeficientul de absorbție de apă se poate afirma că porozitatea este preponderent deschisă, ceea ce explică și rezistențele mecanice scăzute după ciclurile de îngheț-dezghet.

8.2.2. Analize termice

În figurile 8.8, 8.9 sunt prezentate curbele TG și DTA ale pastelor de ciment cu 0,2% gumă [182].

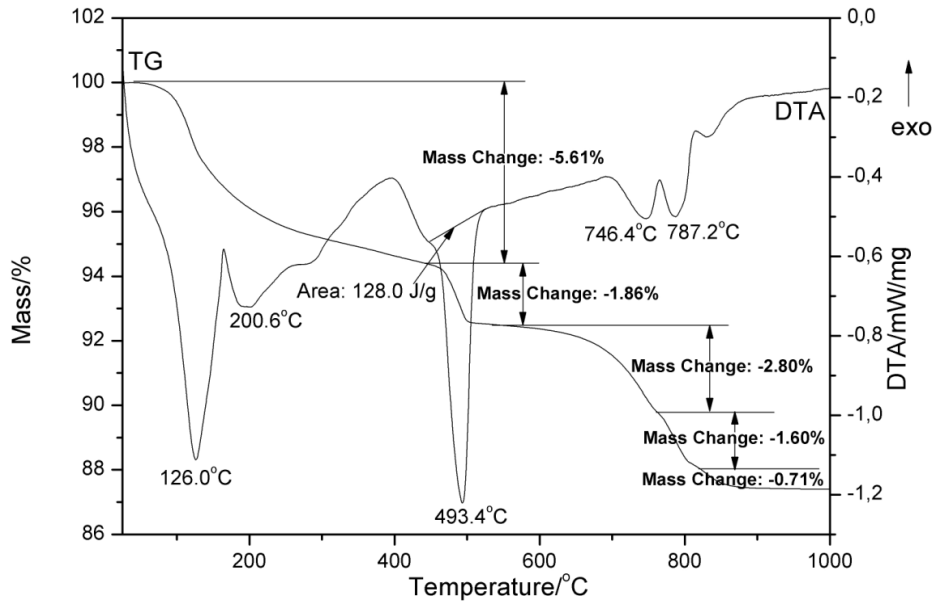


Fig.8.8. Curbele DTA și TG ale pastei cu 0,2% Kelco-Crete DG-F după 1 zi de hidratare.

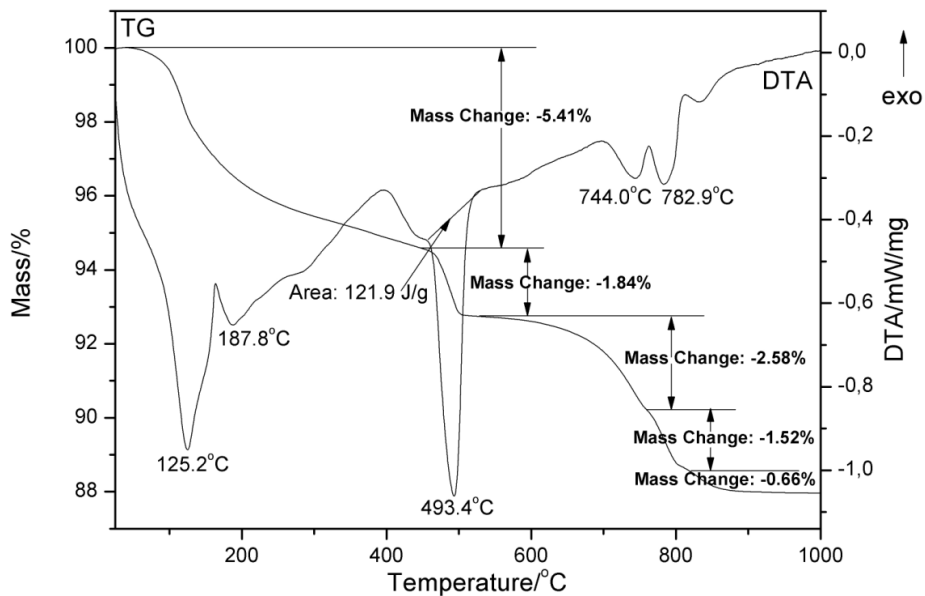


Fig.8.9. Curbele TG și DTA ale pastei cu 0,2% Kelco-Crete K1C376 după 1 zi de hidratare.

Se observă din nou asemănarea dintre curbele TG și DTA ale probelor cu cele două gume cu cele ale mortarului de referință (fig.8.1), ceea ce sugerează faptul că nu apar produși noi de hidratare în aceste paste.

În continuare vor fi prezentate doar curbele DTA (fig. 8.10, 8.11) ale probelor cu 0,2% gume, la diverse termene de hidratare (1,7,28 zile).

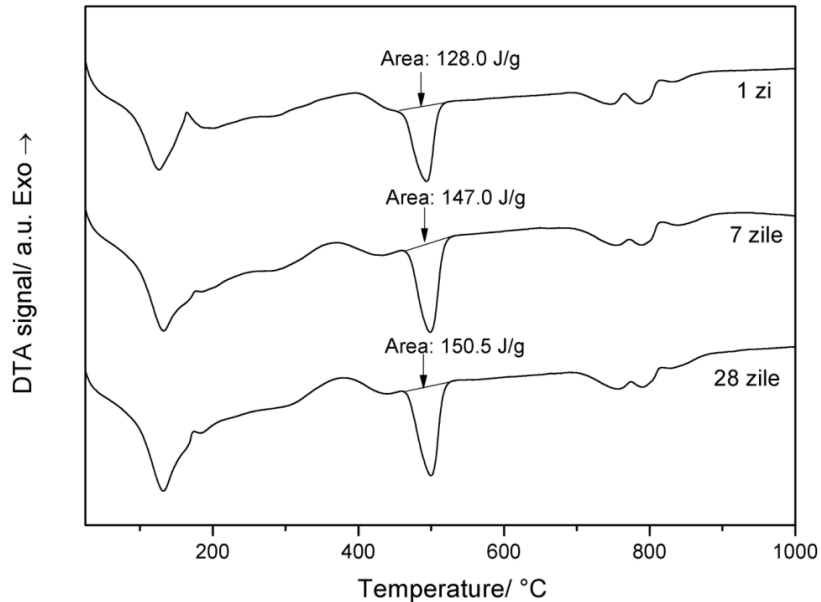


Fig. 8.10. Curbele DTA ale pastei de ciment cu 0,2% Kelco-Crete DG-F.

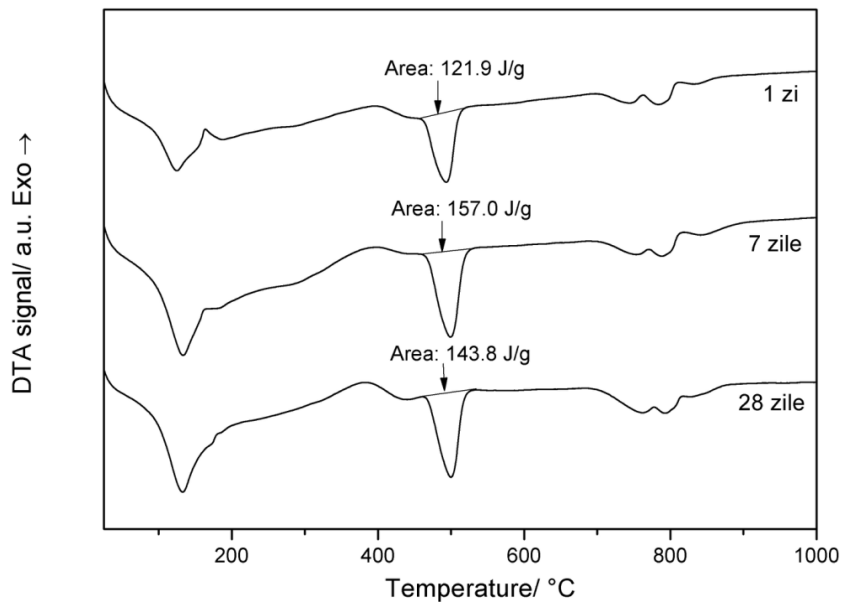


Fig. 8.11. Curbele DTA ale pastei de ciment cu 0,2% Kelco-Crete K1C376.

Comparând aria efectului endoterm corespunzător deshidratării portlanditului se observă că probele cu gume au o arie mai mare decât cea a etalonului ceea ce indică că gradul de hidratare al cimentului din aceste probe este mai ridicat decât în etalon. Acest lucru contrazice timpul de priză al mortarelor care conțin aceste gume. Prin urmare gumele studiate nu întârzie procesele de hidratare

ale cimentului iar timpul de priză mai lung poate fi explicat doar pe seama proporției de apă mult mai ridicate (50-60%) în probele cu aditiv față de etalon.

8.3. Eteri poligalactomani

O altă clasă de modificatori de vâscozitate este cea formată din eteri poligalactomani. Eterii poligalactomani utilizați în acest studiu au fost Agocel T6 și Agocel T9. Agocel T9 este un eter poligalactoman modificat. Efectul acestora asupra proprietăților fizico-mecanice a fost urmărit cu ajutorul unor mortare formate din 30% ciment Portland, 10% filer calcar, 60% nisip cuarțos și 0,5% eter poligalactoman.

8.3.1. Proprietățile fizico-mecanice

În tabelul 8.4 sunt prezentate proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor modificate cu eteri poligalactomani.

Tabel 8.4. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu 0,5% eteri poligalactomani

Proprietatea urmărită	Etalon	0,5% Agocel T6	0,5% Agocel T9
Apă pentru un diametru de curgere de (175±10) mm [%]	20	29	36
Densitatea în stare proaspătă [kg/m ³]	2111	1679	1559
Densitatea în stare întărită [kg/m ³]	2136	1724	1588
Timp de priză [min]	Început	171	941
	Sfârșit	221	1050
Rezistențele mecanice la 7 zile [N/mm ²]	Încovoiere	4,5	1,9
	Compresiune	27,7	5,7
Rezistențele mecanice la 28 zile [N/mm ²]	Încovoiere	6,3	2,6
	Compresiune	37,0	8,5
Rezistențele mecanice după înghet- dezgheț [N/mm ²]	Încovoiere	3,4	1,8
	Compresiune	37,2	7,5
Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [kg/m ² ·min ^{0,5}]	0,05	0,43	1,25

Se observă că pentru obținerea unui diametru mediu de împrăștiere de (175±10) mm, mortarele aditivat cu eteri poligalactomani au nevoie de o cantitate mai mare de apă de amestecare decât etalonul (29% respectiv 36% comparativ cu 20%). Se remarcă faptul că modificarea eterului determină o creștere mai însemnată a necesarului de apă pentru obținerea diametrului de împrăștiere dorit (36% față de 29%).

Densitățile aparente în stare proaspătă și întărite ale mortarelor cu eteri poligalactomani sunt mai mici decât cele ale etalonului. Cu cât cantitatea de apă utilizată la prepararea mortarului este mai mare cu atât densitatea este mai mică. În stare proaspătă densitatea aparentă variază între 2.111 kg/m³ (etalon), 1.679 kg/m³ (Agocel T6) și 1.559 kg/m³ (Agocel T9).

Timpul de priză al mortarelor care conțin eterii poligalactomani sunt mult mai lungi decât cei ai etalonului. Începutul de priză variază de la 171 min (etalon), la 941 min (Agocel T6) și 1018 min (Agocel T9), ceea ce scoate în evidență efectul acestor eteri de a întârzi hidratarea cimentului. Se observă din nou că eterul

poligalactoman modificat (Agocel T9) prelungește mai mult timpul de priză decât Agocel T6 [182].

Rezistențele mecanice ale mortarelor aditivate sunt mult mai mici decât cele ale etalonului. Rezistențele la compresiune scad cu 77-80% pentru mortarele cu Agocel T6 și cu 89-90% pentru mortarele cu Agocel T9, comparativ cu etalonul [182].

Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate al mortarelor care conțin eterii poligalactomani este mult mai mare decât cel al etalonului. El variază între $0,05 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$ (etalon), $0,43 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$ (Agocel T6) și $1,25 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$ (Agocel T9).

În figura 8.12 este prezentată analiza porozimetrică a pastei de ciment cu 0,5% Agocel T9 după 28 de zile.

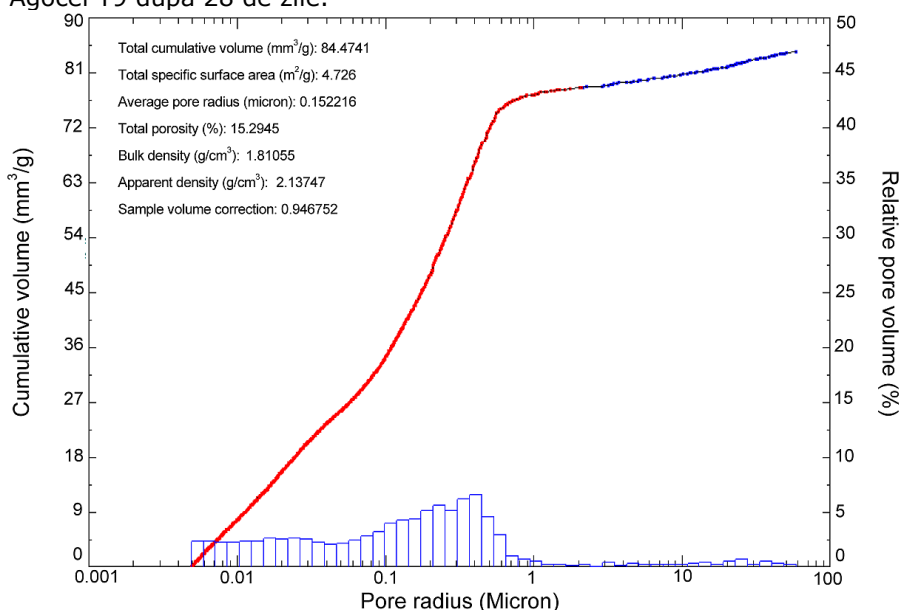


Fig.8.12. Analiza porozimetrică a pastei de ciment cu 0,5% Agocel T9.

Comparând cu analiza porozimetrică a etalonului (fig. 5.26) se remarcă o distribuție dimensională mai largă a porilor, o dimensiune mediană a acestora mult mai mare (0,152216 micrometri comparativ cu 0,024742 micrometri) și o porozitate totală cu 46% mai mare. Suprafața specifică a probei aditivate este mai mică decât cea a etalonului ($4,726 \text{ m}^2/\text{g}$ față de $5,66 \text{ m}^2/\text{g}$ [182]).

Comparând analiza porozimetrică cu coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate și cu rezistențele mecanice după ciclurile de îngheț-dezghet, putem afirma că porozitatea probei cu Agocel T9 este preponderent deschisă, astfel putând fi explicat și coeficientul mare de absorbție de apă și rezistențele mecanice scăzute.

8.3.2. Analize termice

Pentru a vedea efectul acestor aditivi asupra proceselor de hidratare ale cimentului, au fost efectuate analize termice pe paste de ciment și 0,5% aditiv,

hidratate 1, 7 și 28 de zile. În figurile 8.13, 8.14 sunt prezentate curbele TG și DTA după 1 zi de hidratare [182].

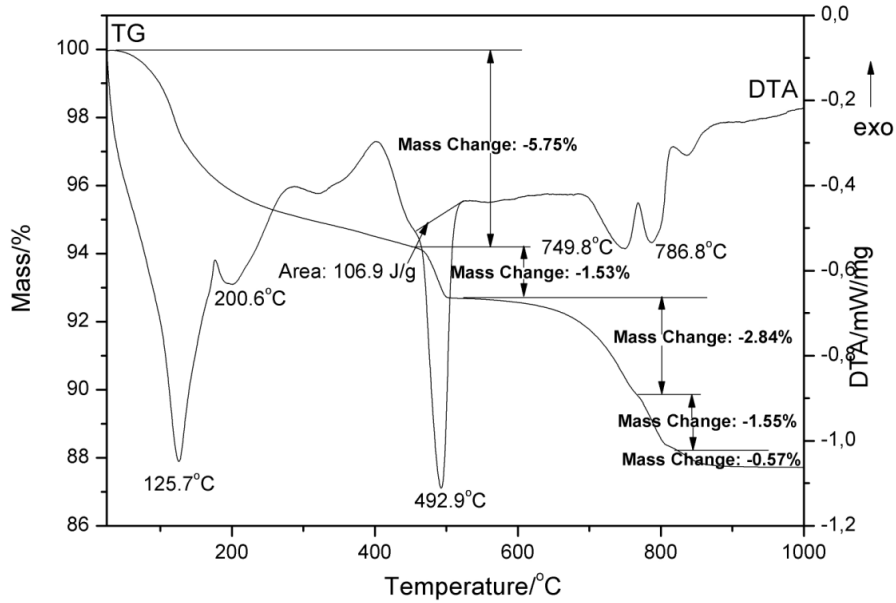


Fig.8.13. Curbele TG și DTA ale probei cu 0,5% Agocel T6 după 1 zi de hidratare.

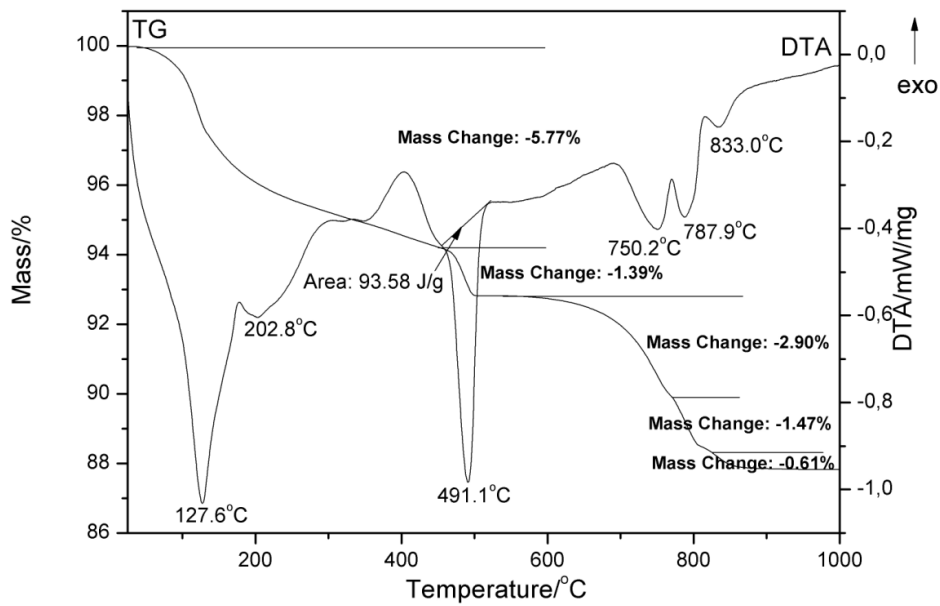


Fig.8.14. Curbele TG și DTA ale probei cu 0,5% Agocel T9 după 1 zi de hidratare.

Se observă asemănarea dintre curbele TG și DTA ale probelor cu Agocel cu cele ale probei etalon, ceea ce sugerează faptul că nici în cazul pastelor aditivate cu eteri poligalactomani nu se formează produși noi de hidratare.

În continuare sunt prezentate curbele DTA ale probelor după 1, 7 și 28 de zile (fig. 8.15, 8.16).

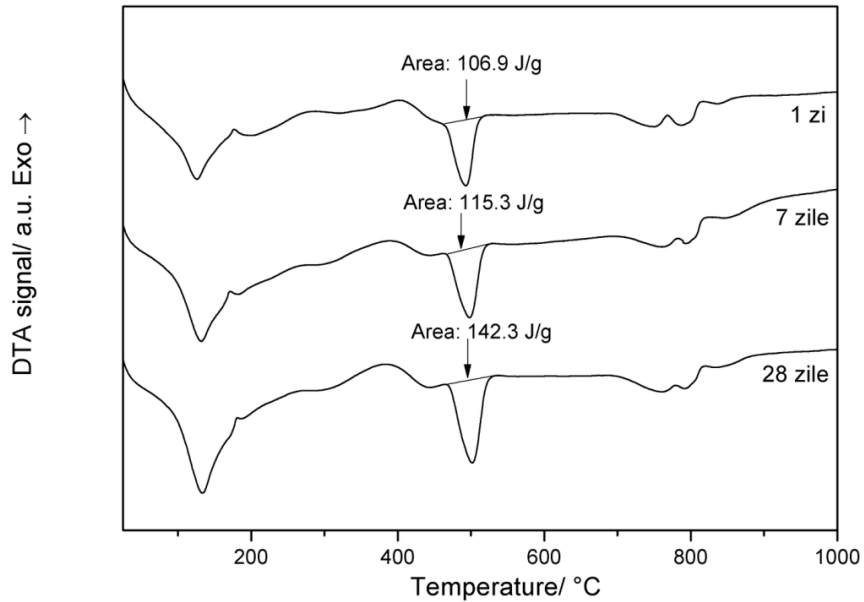


Fig.8.15. Curbele DTA ale probei cu 0,5% Agocel T6 după 1, 7 și 28 de zile de hidratare.

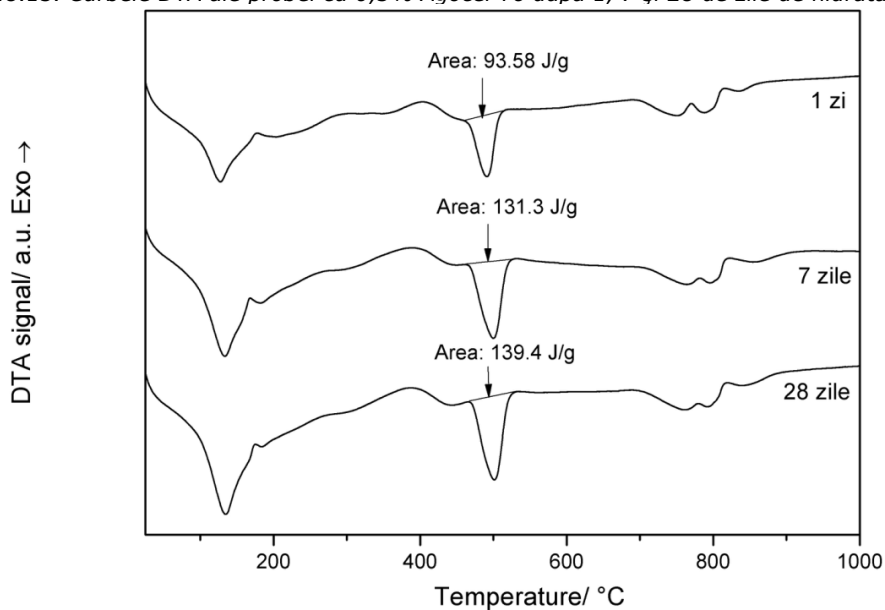


Fig.8.16. Curbele DTA ale probei cu 0,5% Agocel T9 după 1, 7 și 28 de zile de hidratare.

Comparând aria efectului endoterm corespunzător portlanditului din proba etalon (fig. 8.4) cu cea din probele cu Agocel T6 și T9 (fig. 8.15, 8.16), se observă că probele cu Agocel au o arie mai mică decât a etalonului la toate cele trei

termene, ceea ce demonstrează efectul întârziator al proceselor de hidratare a cimentului manifestat de acești aditivi.

8.4. Poliacrilamide

Poliacrilamidele constituie o clasă de modificatori de vâscozitate frecvent introdusă în compoziția eterilor de celuloză comerciali.

Poliacrilamidele folosite în acest studiu au fost: Agocel S2000, Agocel S5000 și Starvis T51 F.

Mortarele cu ajutorul cărora a fost urmărit efectul acestor poliacrilamide asupra proprietăților fizico-mecanice cuprind 30% ciment Portland CEM I 42,5 R, 10% filer calcar, 60% nisip cuarțos, 0,01% Agocel S2.000, Agocel S5.000, respectiv 0,05% Starvis T51 F.

8.4.1. Proprietăți fizico-mecanice

În tabelul 8.5 sunt prezentate proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor studiate.

Tabel 8.5. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor aditivate cu poliacrilamide

Proprietatea urmărită	Etalon	0,01% Agocel S2.000	0,01% Agocel S5.000	0,05% Starvis T51F
Apă pentru un diametru de curgere de (175 ± 10) mm [%]	20	32	32	48
Densitatea în stare proaspătă $[\text{kg}/\text{m}^3]$	2111	1942	1954	1786
Densitatea în stare întărită $[\text{kg}/\text{m}^3]$	2136	2052	2041	1883
Timp de priză [min]	Început	171	369	667
	Sfârșit	221	421	735
Rezistențele mecanice la 7 zile $[\text{N}/\text{mm}^2]$	Încovoiere	4,5	1,9	2,8
	Compresiune	27,7	7,8	11,6
Rezistențele mecanice la 28 zile $[\text{N}/\text{mm}^2]$	Încovoiere	6,3	4,0	4,1
	Compresiune	37,0	15,6	16,4
Rezistențele mecanice după înghet- dezgheț $[\text{N}/\text{mm}^2]$	Încovoiere	3,4	2,6	2,6
	Compresiune	37,2	12,3	14,0
Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate $[\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}]$	0,05	0,61	0,34	2,10

Necesarul de apă pentru atingerea unei consistențe corespunzătoare unui diametru mediu de împrăștiere de (175 ± 10) mm al mortarelor aditivate cu poliacrilamide este mai mare decât cel al etalonului. El variază între 20% (etalon), 32% (Agocel S2.000 și Agocel S5.000) și 48% (Starvis T51F).

Densitățile aparente în stare proaspătă și întărită ale mortarelor cu poliacrilamide sunt mai mici decât cele ale etalonului. Se remarcă Starvis T51 F care

are densitățile aparente cele mai mici atât în stare proaspătă (1.786 kg/m^3) cât și întărită (1.883 kg/m^3) comparativ cu 2.111 kg/m^3 respectiv 2.136 kg/m^3 (etalon).

Timpul de priză al mortarelor aditivate este mai mare decât cel al etalonului. Starvis T51 F prelungește mult mai mult timpul de priză comparativ cu ceilalți doi aditivi (667 min față de 369 min respectiv 310 min) [182].

Agocel S5.000 are o vâscozitate mai mică (100-200 mPa·s) decât Agocel S2.000 (1.250-1.800 mPa·s) ceea ce explică un efect de întârziere a timpului de priză mai mic decât Agocel S2.000 (310 min comparativ cu 369 min).

Rezistențele mecanice ale mortarelor cu poliacrilamide sunt mult mai mici decât cele ale etalonului. Dintre cei trei aditivi Starvis T51 F iese în evidență printr-o reducere a rezistențelor mecanice mai accentuată decât Agocel S2.000 și Agocel S5.000. El scade rezistența la compresiune cu 86-87%, pe când Agocel S2.000 cu 58-72% iar Agocel S5.000 cu 57-62% [182].

Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate este mult mai mare în cazul probelor cu poliacrilamide decât cel al etalonului. El variază de la 0,05 (etalon) la 0,61 (Agocel S2.000), 0,34 (Agocel S5.000) și $2,10 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$ (Starvis T 51F).

În figura 8.17 este prezentată analiza porozimetrică a pastei de ciment cu 0,05% Starvis T51 F.

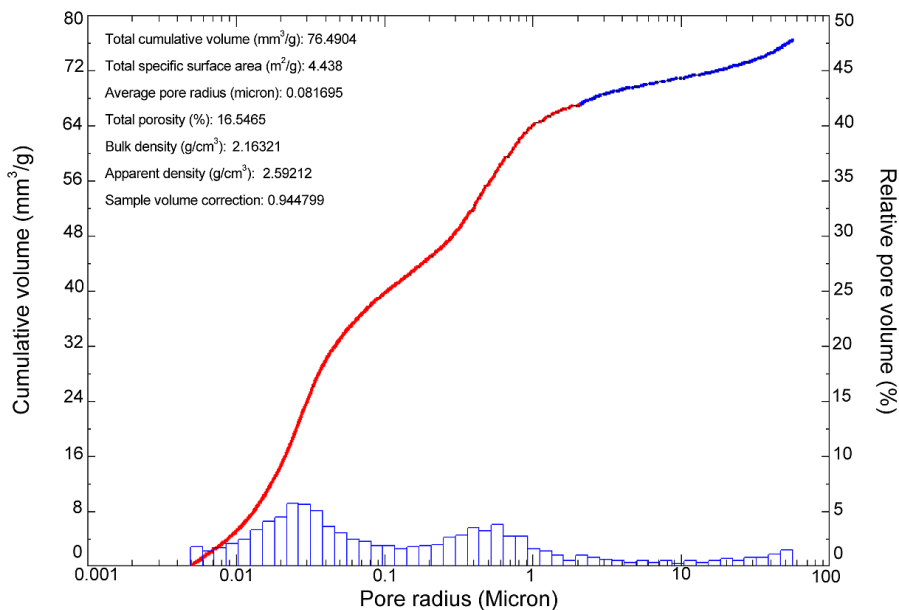


Fig.8.17. Analiza porozimetrică a probei cu 0,05% Starvis T51 F.

Comparând cu analiza porozimetrică a probei etalon (fig. 5.26) se observă o distribuție dimensională a porilor mai largă în proba cu Starvis T51 F, cu diametrul median al acestora mai mare (0,081695 microni față de 0,024742 microni) și o suprafață specifică mai mică ($4,438 \text{ m}^2/\text{g}$ comparativ cu $5,66 \text{ m}^2/\text{g}$). De asemenea proba aditivată cu poliacrilamidă are o porozitate cu 58% mai mare [182].

Din analiza porozimetrică și coeficientul de absorbție de apă foarte mare putem spune că porozitatea în proba cu Starvis T51 F este una predominant deschisă ceea ce explică și rezistențele mecanice mici după ciclurile de îngheț-dezghet.

8.4.2. Analize termice

Efectul celor trei poliacrilamide asupra proceselor de hidratare ale cimentului a fost urmărit cu ajutorul analizelor termice prin intermediul ariei efectului endoterm corespunzător deshidratării portlanditului, după 1, 7 și 28 zile de hidratare [182].

În figurile 8.18-8.20 sunt prezentate curbele TG și DTA ale probelor cu poliacrilamide după 1 zi de hidratare.

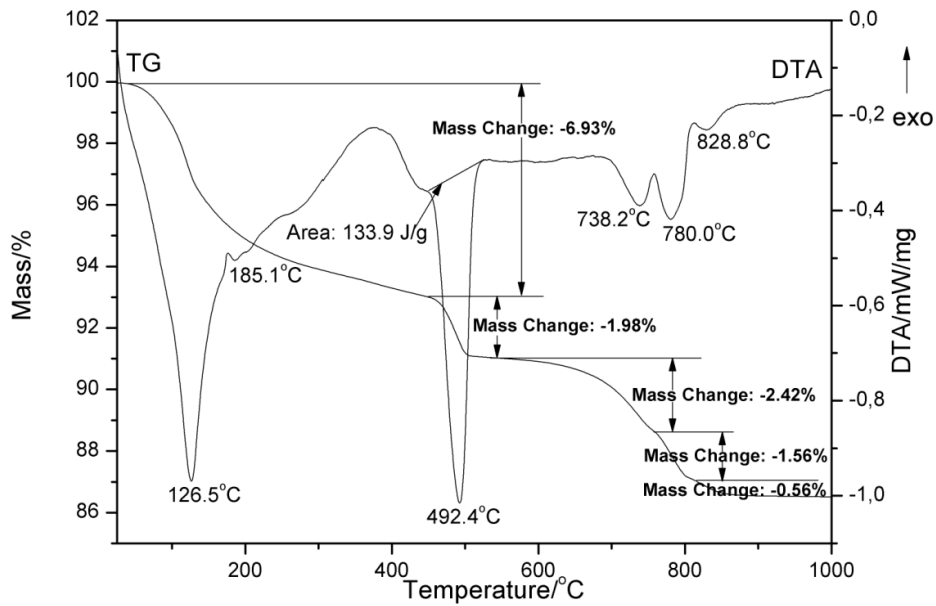


Fig.8.18. Curbele TG și DTA ale probei cu 0,01% Agocel S2.000 după 1 zi de hidratare.

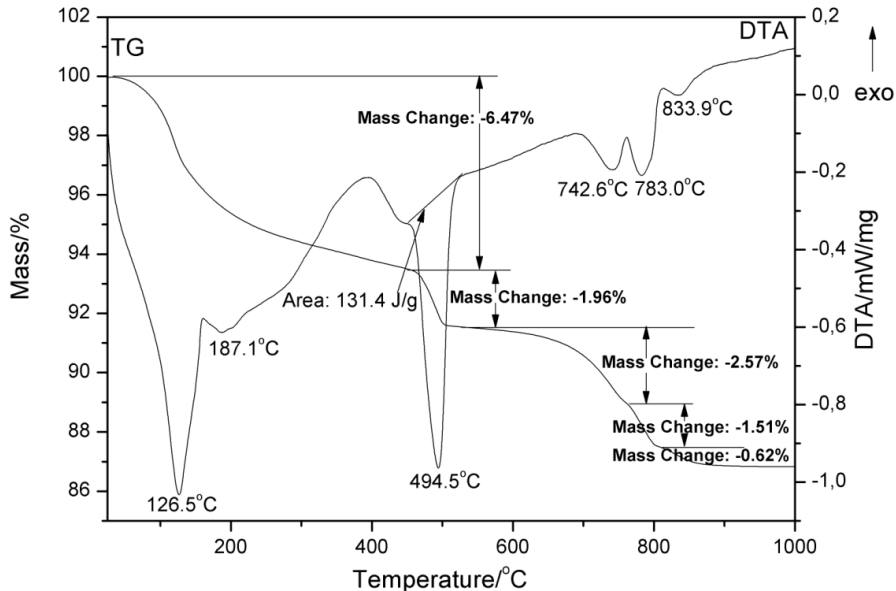


Fig.8.19. Curbele TG și DTA ale probei cu 0,01% Agocel S5.000 după 1 zi de hidratare.

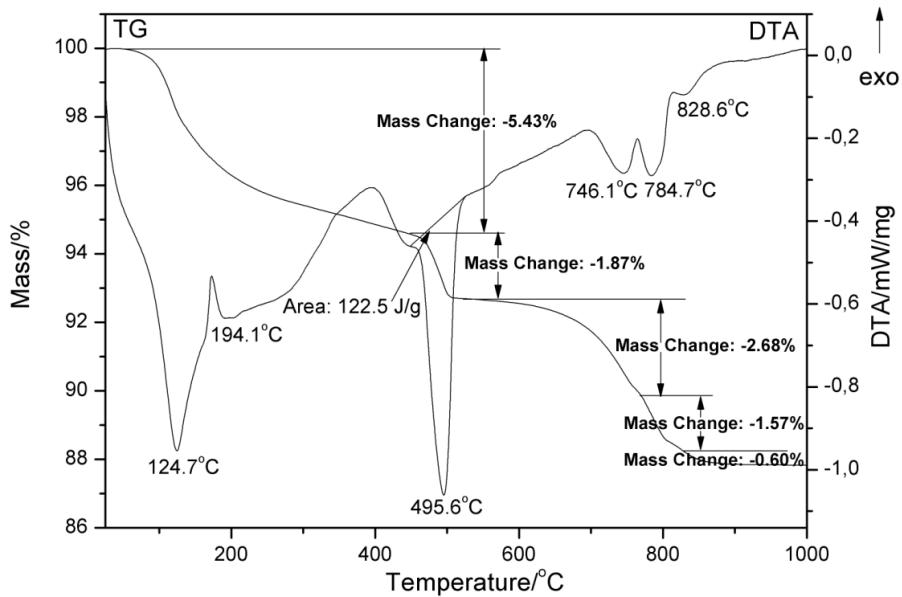


Fig.8.20. Curbele TG și DTA ale probei cu 0,05% Starvis T51 F după 1 zi de hidratare.

Datorită faptului că forma curbelor este asemănătoare cu cea a etalonului (fig.8.1), în continuare vor fi prezentate doar curbele DTA ale probelor hidratate 1, 7 și 28 de zile (fig. 8.21-8.23).

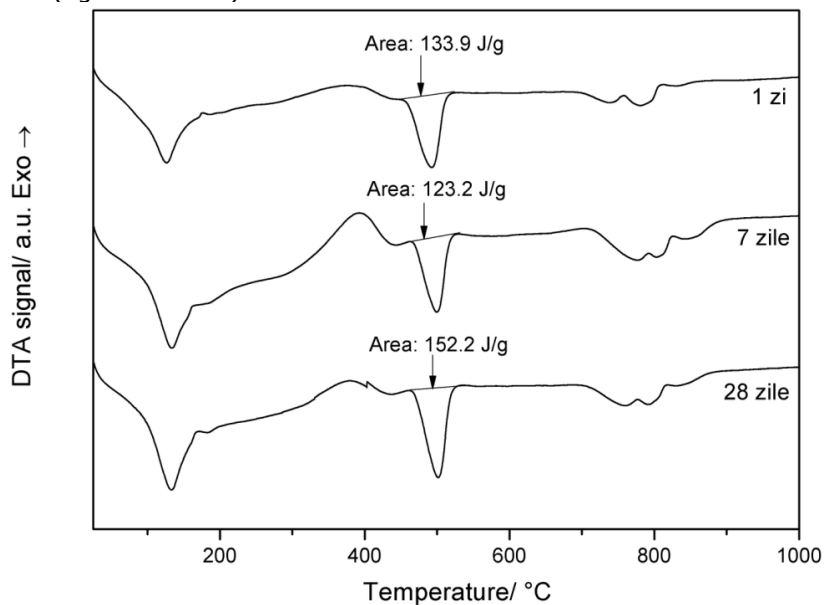


Fig.8.21. Curbele DTA ale probei cu 0,01% Agocel S2.000 după 1, 7 și 28 de zile de hidratare.

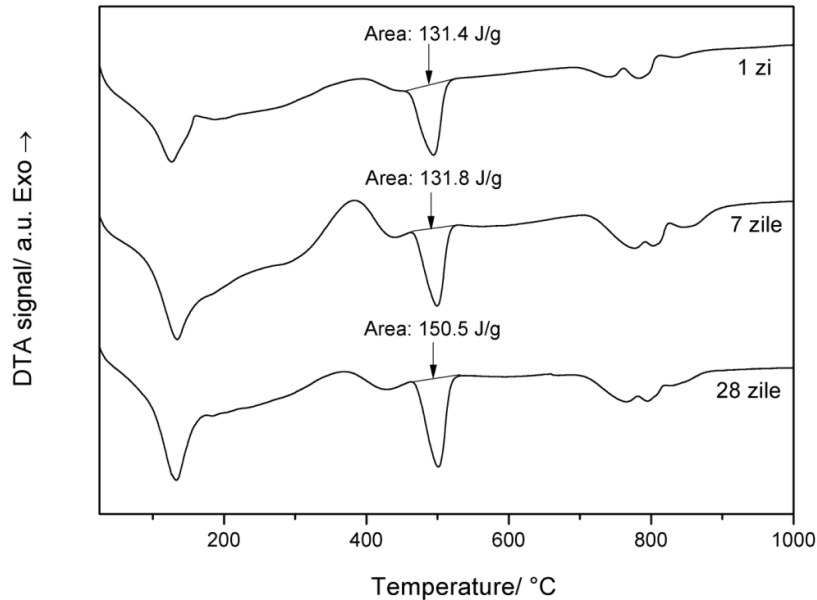


Fig.8.22. Curbele DTA ale probei cu 0,01% Agocel S5000 după 1, 7 și 28 de zile de hidratare.

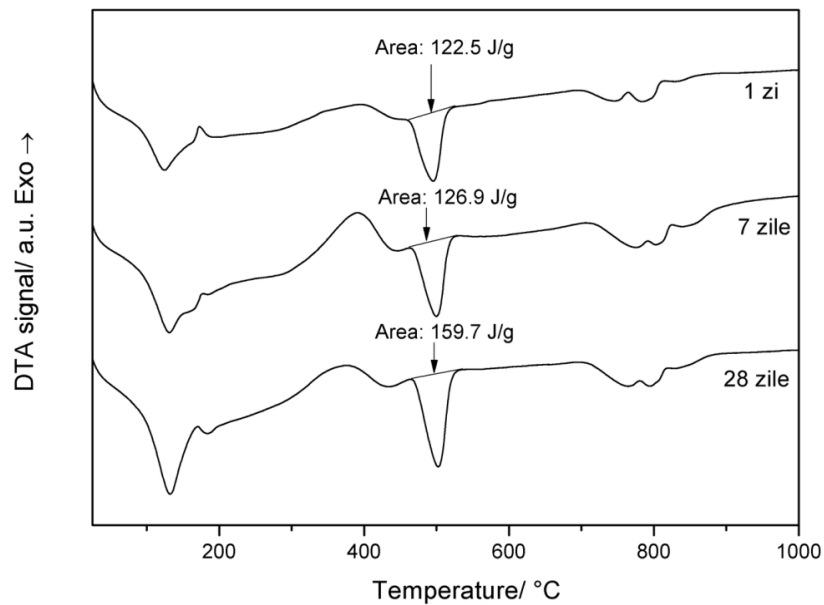


Fig.8.23. Curbele DTA ale probei cu 0,05% Starvis T51 F după 1, 7 și 28 de zile de hidratare.

După 1 și 28 de zile de hidratare probele cu poliacrilamide au o arie a efectului endoterm corespunzător deshidratării portlanditului mai mare decât în proba etalon ceea ce demonstrează că acești aditivi nu au un efect întârziator al proceselor de hidratare ale cimentului. Prin urmare timpii de priză mai lungi pot fi atribuiți cantității crescute de apă folosită la prepararea mortarelor. Este de remarcat faptul că analizele termice au fost determinate pe paste de ciment

preparate cu aceeași cantitate de apă, pe când proprietățile fizico-mecanice au fost determinate pe mortare preparate cu apa necesară atingerii unui diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm (mult mai mare decât cea folosită la prepararea pastelor de ciment).

8.5. Aditivi pe bază de amidon

O altă clasă de modificatori de vâscozitate de întâlnită în compoziția eterilor de celuloză modificați este cea care conține aditivii pe bază de amidon. Din această clasă au fost aleși doi aditivi comerciali, și anume Norstar E7 care este un hidroxipropil amidon și Eloset 542 care este un amidon modificat chimic.

Efectul acestora asupra proprietăților fizico-mecanice a fost determinat pe mortare formate din 30% ciment Portland CEM I 42,5 R, 10% filer calcar, 60% nisip cuarțos și 0,05% Norstar E7 respectiv 0,03% Eloset 542.

8.5.1. Proprietăți fizico-mecanice

În tabelul 8.6 sunt prezentate proprietățile fizico-mecanice ale mortarului etalon și a mortarelor cu aditivi pe bază de amidon.

Tabel 8.6. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu aditivi pe bază de amidon

Proprietatea urmărită	Etalon	0,05% Norstar E7	0,03% Eloset 542
Apă pentru un diametru de curgere de (175 ± 10) mm [%]	20	28	21
Densitatea în stare proaspătă [kg/m^3]	2111	2008	2090
Densitatea în stare întărită [kg/m^3]	2136	2131	2118
Timp de priză [min]	Început	171	205
	Sfârșit	221	290
Rezistențele mecanice la 7 zile [N/mm^2]	Încovoiere	4,52	4,69
	Compresiune	27,66	25,06
Rezistențele mecanice la 28 zile [N/mm^2]	Încovoiere	6,26	4,98
	Compresiune	36,99	30,43
Rezistențele mecanice după îngheț- dezgheț [N/mm^2]	Încovoiere	3,42	3,48
	Compresiune	37,16	31,55
Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$]	0,05	0,25	0,07

Se observă că mortarele care conțin aditivii pe bază de amidon au nevoie de o cantitate de apă pentru obținerea unui diametru de împrăștiere de (175 ± 10) mm, mai mare decât etalonul. Aceasta variază între 20% (etalon), 21% (Eloset 542) și 28% (Norstar E7).

Densitatea aparentă în stare proaspătă a mortarelor cu aditivi pe bază de amidon este mai mică decât cea a etalonului. O cantitate mai mare de apă de amestecare (28% față de 21%) duce la o densitate aparentă în stare proaspătă mai mică ($2008 \text{ kg}/\text{m}^3$ comparativ cu $2090 \text{ kg}/\text{m}^3$).

Timpul de priză al mortarelor aditivate este mai lung decât cel al etalonului. Începutul de priză variază de la 171 min (etalon) la 205 min (Eloset 542) și 410 min (Norstar E7) [182].

Rezistențele mecanice ale mortarului cu Norstar E7 sunt inferioare celor ale etalonului. Rezistența la compresiune este cu 51-54% mai mică după ciclurile de îngheț-dezgeț și după 7 și 28 de zile de hidratare [182].

Rezistența la compresiune a mortarului cu Eloset 542 este doar cu 9-18% mai mică decât cea a etalonului, iar rezistența la încovoiere după 7 zile de hidratare și după ciclurile de îngheț-dezgeț este superioară etalonului [182].

Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate al mortarului cu Eloset 542 este asemănător cu cel al etalonului (0,07 respectiv 0,05 kg/m²·min^{0,5}), pe când cel al mortarului cu Norstar E7 este de cinci ori mai mare ca cel al etalonului.

În figura 8.24 este prezentată analiza porozimetrică a pastei de ciment cu 0,03% Eloset 542.

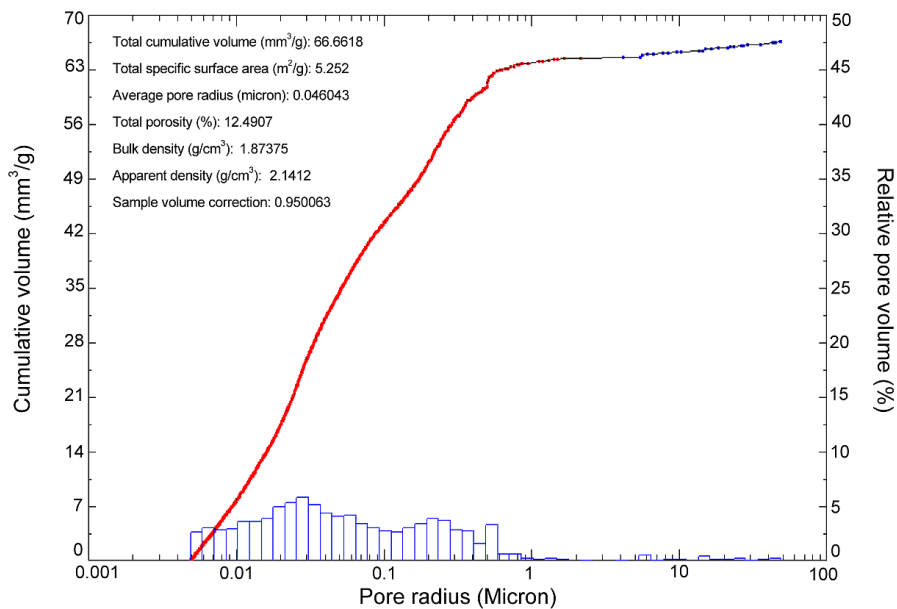


Fig. 8.24. Analiza porozimetrică a probei cu 0,03% Eloset 542.

Comparând această analiză porozimetrică cu cea a etalonului (fig. 5.26) se observă o distribuție dimensională a porilor probei cu Eloset 542 mai largă decât a etalonului, un diametru median al porilor mai mare (0,046043 micrometri comparativ cu 0,024742 micrometri). De asemenea porozitatea totală este mai mare cu 19% față de etalon, iar suprafața specifică cu 7% mai mică în acord cu diametrul median al porilor [182].

8.5.2. Analize termice

Efectul acestor aditivi pe bază de amidon asupra proceselor de hidratare ale cimentului portlan, a fost urmărit cu ajutorul analizelor termice efectuate pe paste

de ciment preparate cu un raport apă/ciment de 0,32, după 1, 7 și 28 de zile de hidratare.

În figurile 8.25 și 8.26 sunt prezentate curbele TG și DTA ale probelor după o zi de hidratare [182].

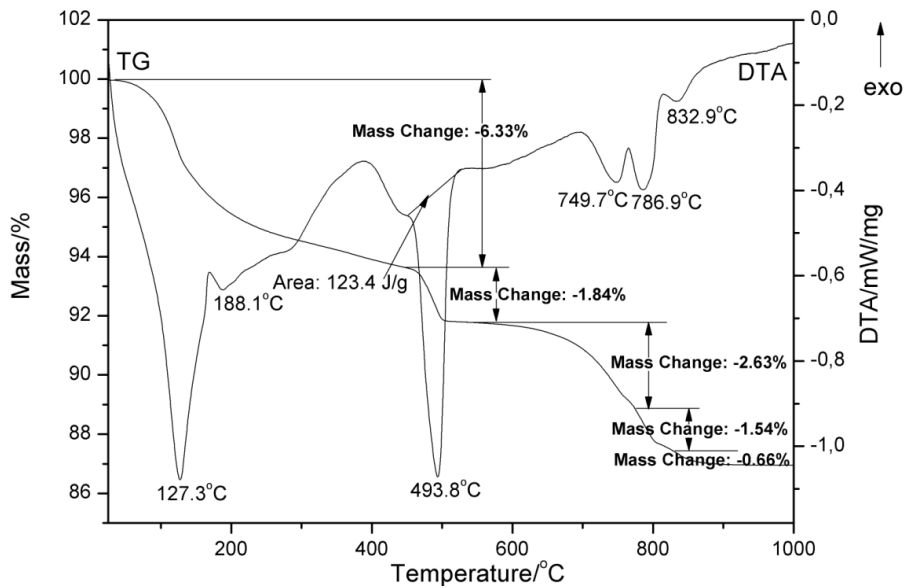


Fig. 8.25. Curbele TG și DTA ale probei cu Norstar E7 după 1 zi de hidratare.

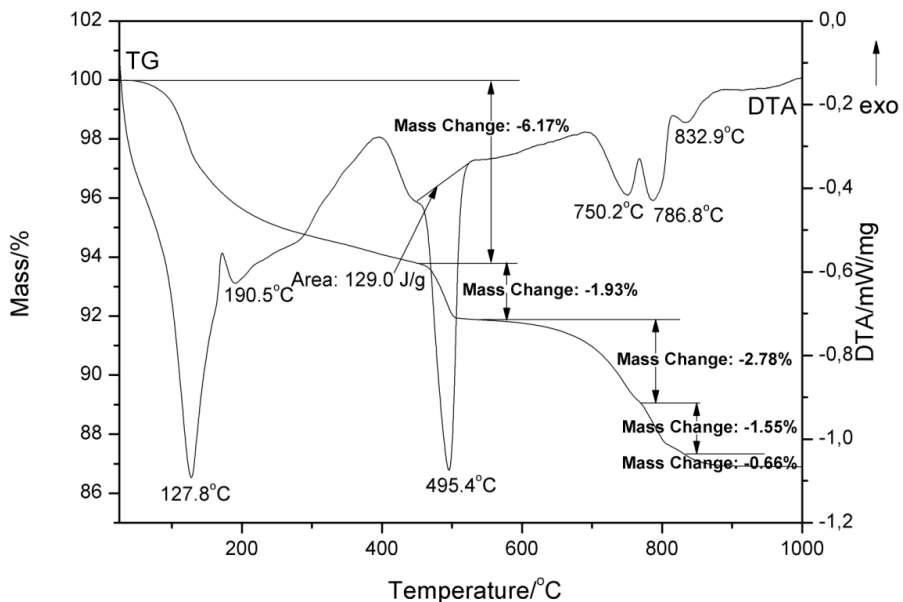


Fig. 8.26. Curbele TG și DTA ale probei cu Eloset 542 după 1 zi de hidratare.

Se observă asemănarea dintre curbele DTA și TG probelor cu aditivi pe bază de amidon cu cele ale etalonului (fig. 8.1).

În continuare sunt prezentate curbele DTA pastelor de ciment aditivate cu aditivi pe bază de amidon după 1, 7 și 28 de zile de hidratare.

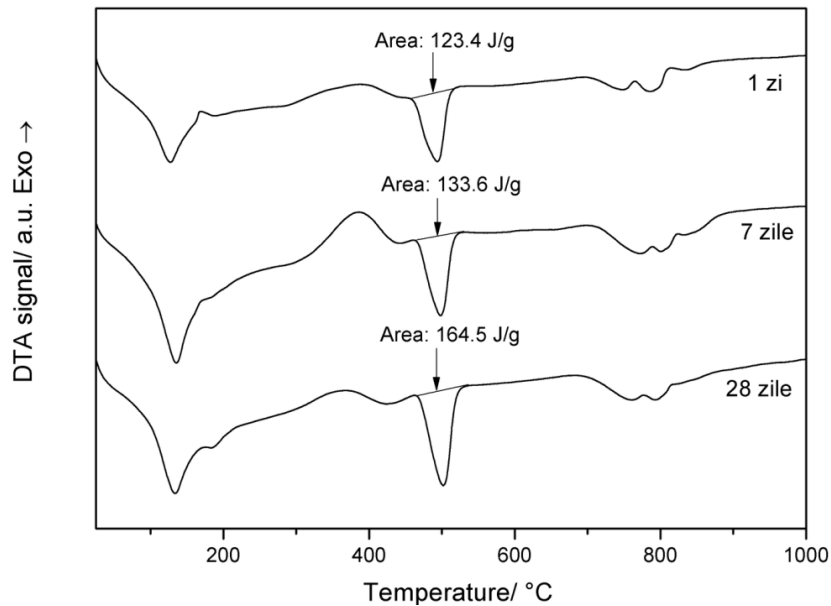


Fig. 8.27. Curbele DTA ale probei cu Norstar E7 după 1,7 și 28 de zile de hidratare.

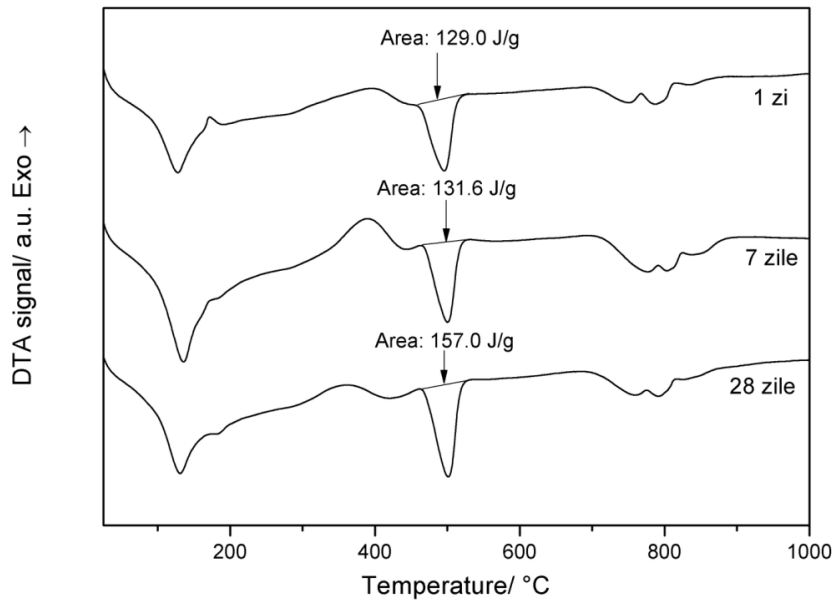


Fig. 8.28. Curbele DTA ale probei cu Eloset 542 după 1,7 și 28 de zile de hidratare.

Comparând aria efectului corespunzător deshidratării portlanditului din proba etalon după diverse termene de hidratare (fig. 8.4) cu cea din probele cu

aditivi pe bază de amidon, se observă că în acestea din urmă aria este mai mare la toate cele trei termene, deci și proporția de portlandit din probe. Aceasta înseamnă că aditivii pe bază de amidon nu au un efect întârziator asupra proceselor de hidratare ale cimentului, ba dimpotrivă ajută la hidratarea acestuia, cel mai probabil printr-un efect de dispersie mai bun al cimentului cu favorizarea proceselor de interacțiune cu apa.

8.6. Alți aditivi modificatori de vâscozitate organici

Agocel TH 1200 și Starvis 308 F sunt alți aditivi care sunt folosiți ca modificatori de vâscozitate în mortarele uscate. Primul este o polizaharidă modificată iar al doilea un copolimer sintetic cu masă moleculară mare.

Proprietățile fizico-mecanice au fost determinate pe mortare formate din 30% ciment Portland CEM I 42,5 R, 10% filer calcar, 60% nisip cuarțos și 0,5% Agocel TH 1200 respectiv 0,1% Starvis 308F. Proporțiile de aditivi au fost alese conform recomandării producătorilor acestora.

8.6.1. Proprietățile fizico-mecanice

În tabelul 8.7 sunt prezentate proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu Agocel TH 1200 și Starvis 308F.

Tabel 8.7. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu Agocel TH 1200 și Starvis 308F

Proprietatea urmărită	Etalon	0,5% Agocel TH 1200	0,1% Starvis 308F
Apă pentru un diametru de curgere de (175±10) mm [%]	20	34	27
Densitatea în stare proaspătă [kg/m ³]	2111	1802	1995
Densitatea în stare întărită [kg/m ³]	2136	1781	2035
Timp de priză [min]	Început	171	320
	Sfârșit	221	390
Rezistențele mecanice la 7 zile [N/mm ²]	Încovoiere	4,5	3,3
	Compresiune	27,7	12,6
Rezistențele mecanice la 28 zile [N/mm ²]	Încovoiere	6,3	4,4
	Compresiune	37,0	16,6
Rezistențele mecanice după înghet-dezghet [N/mm ²]	Încovoiere	3,4	2,2
	Compresiune	37,2	16,4
Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [kg/m ² ·min ^{0,5}]	0,05	0,43	0,18

Pentru obținerea unui diametru mediu de împrăștiere de (175±10) mm, mortarele care conțin acești aditivi au nevoie de o cantitate mai mare de apă de amestecare decât etalonul. Mortarul cu Agocel TH 1200 necesită 34% apă pentru obținerea acestui diametru pe când cel cu Starvis 308F doar 27%.

Densitățile aparente în stare proaspătă și întărită ale mortarelor cu polizaharida modificată și cu copolimerul sintetic sunt mai mici decât ale etalonului. Ele variază de la 1802 kg/m³ la 2111 kg/m³ în stare proaspătă, și de la 1781 kg/m³ la 2136 kg/m³ în stare întărită.

Mortarele care conțin acești aditivi au timpi de priză mai lungi decât etalonul. Se remarcă mortarul cu Agocel TH 1200 care are începutul de priză cu 357% mai lung decât etalonul, pe când mortarul cu Starvis 308F doar cu 87% mai lung [182].

Rezistențele mecanice ale mortarelor cu acești aditivi sunt mai mici decât cele ale etalonului. Din nou iese în evidență mortarul cu Agocel TH 1200 care reduce rezistența la compresiune cu 77-82% față de etalon iar Starvis 308F cu 55-56% [182].

Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate al mortarelor aditivat este mult mai mare decât cel al etalonului. El variază de la $0,05 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$ (etalon), la $0,18 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$ (Starvis 308F) și $0,43 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$ (Agocel TH 1200).

Coeficientul mare de absorbție de apă prin capilaritate al mortarului cu Agocel TH 1200 și rezistențele mecanice mici după ciclurile de îngheț-dezgeț sugerează o porozitate deschisă a acestui mortar.

8.6.2. Analize termice

Efectul acestor aditivi asupra proceselor de hidratare al cimentului a fost urmărit de asemenea prin intermediul analizelor termice efectuate la diverse termene de hidratare (1,7 și 28 de zile).

În figurile 8.29, 8.30 sunt prezentate curbele TG și DTA ale pastelor de ciment cu Agocel TH 1200, respectiv Starvis 308F, după o zi de hidratare, și datorită asemănării dintre aceste curbe, în figurile 8.31 și 8.32 sunt prezentate doar curbele DTA ale pastelor de ciment aditivat după cele trei termene de hidratare [182].

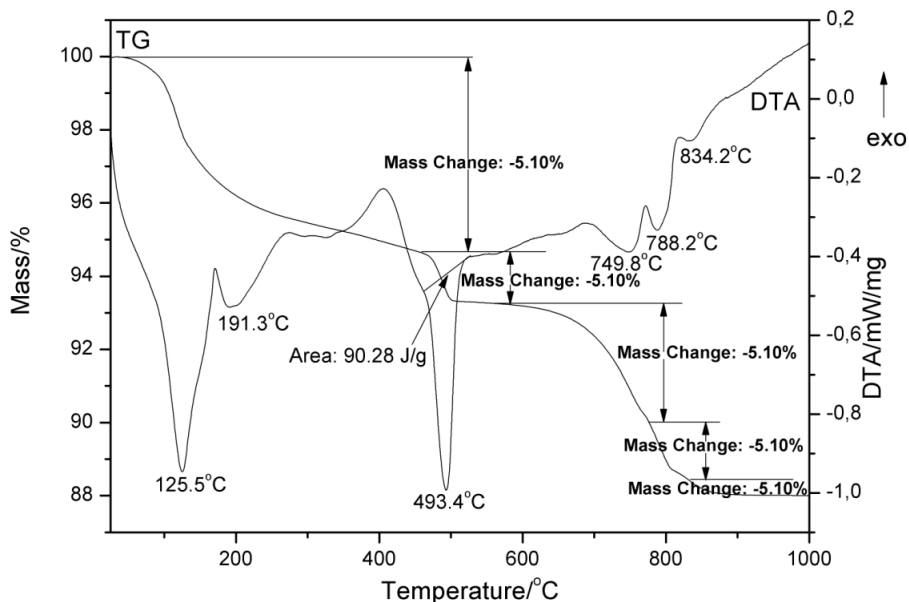


Fig.8.29. Curbele TG și DTA ale probei cu Agocel TH 1200 după 1 zi de hidratare.

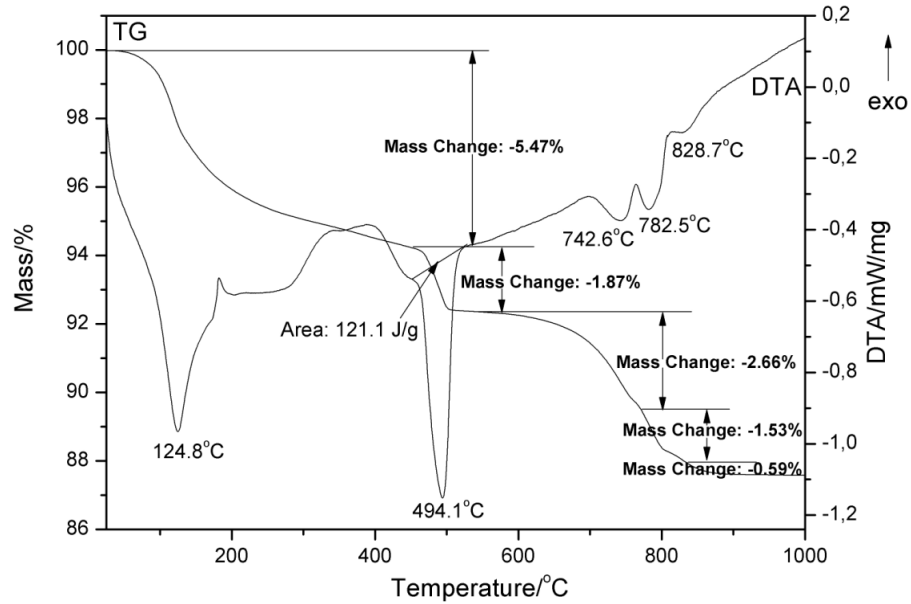


Fig.8.30. Curbele TG și DTA ale probei cu Starvis 308F după 1 zi de hidratare.

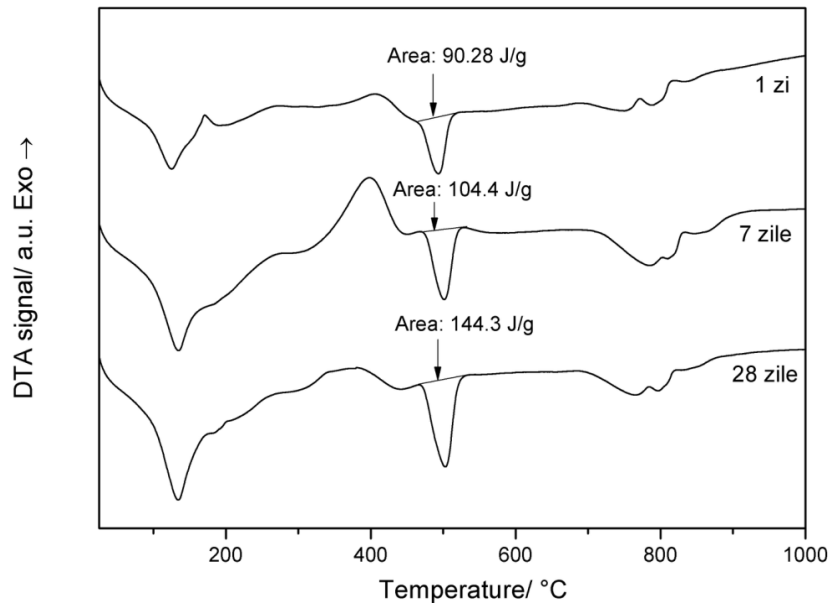


Fig.8.31. Curbele DTA ale pastelor de ciment cu Agocel TH 1200 după 1, 7 și 28 de zile de hidratare.

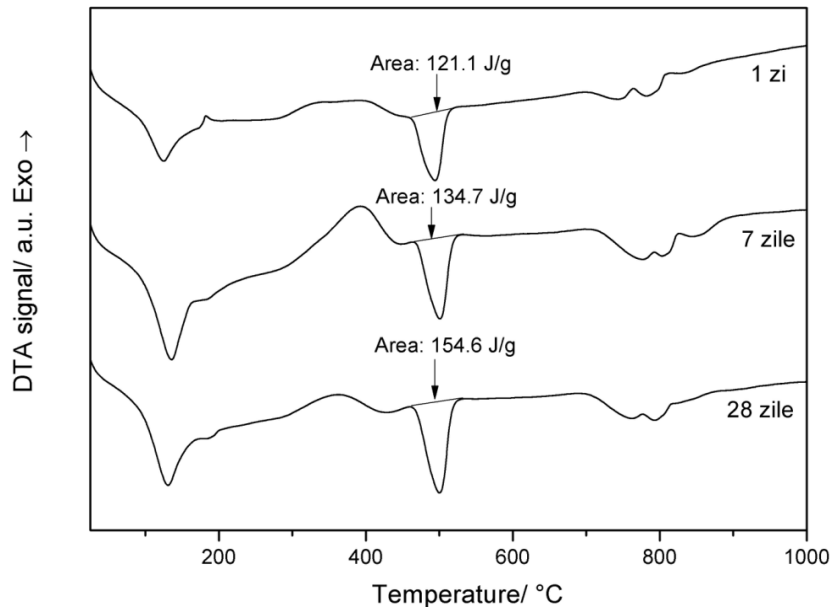


Fig.8.32. Curbele DTA ale pastelor de ciment cu Starvis 308F după 1, 7 și 28 de zile de hidratare.

Din figurile 8.1, 8.4, 8.29-8.32, se poate observa că pastele care conțin Agocel TH 1200 au o arie a efectului endoterm corespunzător descompunerii portlanditului mai mică decât etalonul iar pastele cu Starvis 308F au această arie mai mare decât cea a pastei de referință. Din acestea se poate concluziona că Agocel TH 1200 are un efect de întârziere a proceselor de hidratare a cimentului, pe când Starvis 308F favorizează hidratarea cimentului, cel mai probabil printr-un efect mai bun de dispersie a cimentului ceea ce favorizează procesele de interacțiune cu apa.

8.7. Minerale argiloase

Întru-cât în clasa aditivilor modificatori de vâscozitate intră și unele minerale argiloase, în cele ce urmează vor fi prezentate efectele unui sepiolit modificat cu polimeri organici (Cimsil R1), unui metacaolin (Metastar 501) și a unei bentonite activate (Liabent AR) asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor și asupra proceselor de hidratare ale cimentului [183].

Proprietățile fizico-mecanice au fost determinate pe mortare formate din 30% ciment Portland, 10% filer calcar, 60% nisip cuarțos și 0,12% Cimsil R1, 2% Metastar 501 respectiv 2% Liabent AR.

8.7.1. Proprietățile fizico-mecanice

În tabelul 8.8 sunt prezentate proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor care conțin aceste minerale argiloase [183].

Tabel 8.8. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu Cimsil R1, Metastar 501 și Liabent AR

Proprietatea urmărită	Etalon	0,12% Cimsil R1	2% Metastar 501	2% Liabent AR
Apă pentru un diametru de curgere de (175±10) mm [%]	20	23	22	23
Densitatea în stare proaspătă [kg/m ³]	2111	1954	2086	2086
Densitatea în stare întărită [kg/m ³]	2136	1947	2106	2127
Timp de priză [min]	Început	171	259	219
	Sfârșit	221	294	250
Rezistențele mecanice la 7 zile [N/mm ²]	Încovoiere	4,5	4,6	4,8
	Compresiune	27,7	17,6	30,6
Rezistențele mecanice la 28 zile [N/mm ²]	Încovoiere	6,3	4,5	7,2
	Compresiune	37,0	19,7	41,2
Rezistențele mecanice după îngheț-dezghet [N/mm ²]	Încovoiere	3,4	3,1	2,8
	Compresiune	37,2	19,0	37,5
Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [kg/m ² ·min ^{0,5}]	0,05	0,07	0,03	0,09

Mortarele cu sepiolit, metacaolin, respectiv bentonită au nevoie de puțin mai multă apă de amestecare pentru obținerea unui diametru de curgere de (175±10) mm comparativ cu mortarul etalon. Acest lucru se poate explica prin suprafețele specifice mari în cazul metacaolinului și a caracteristicilor structurale în cazul sepiolitului și bentonitei.

Densitățile în stare proaspătă și întărită sunt mai mici decât cele ale etalonului. Cimsil R1 se remarcă printr-o scădere mai accentuată comparativ cu Metastar 501 și Liabent AR.

Timpii de priză ai mortarelor cu conținut de aditivi sunt mai lungi decât cei ai mortarului etalon. Sepiolitul modificat cu polimeri prelungeste cu 88 de minute începutul de priză comparativ cu etalonul, bentonita activată cu 69 minute iar metacaolinul cu 48 minute.

După 7 zile de hidratare rezistențele la încovoiere ale mortarelor cu aditivi sunt cu 0,66% (Cimsil R1), 5,49% (Metastar 501), respectiv 6,59% (Liabent AR) mai mari decât cele ale etalonului. După 28 de zile doar mortarul care conține metacaolin are rezistența la încovoiere mai mare decât etalonul (cu 15.5%) iar restul mai mici.

Mortarul cu Metastar 501 are rezistențe la compresiune mai mari decât mortarul de referință atât la 7 cât și la 28 de zile iar cel cu Cimsil R1 le are pe cele mai mici.

După ciclurile de îngheț-dezghet rezistențele la încovoiere ale mortarelor aditivate sunt mai mici decât ale etalonului. Rezistența la compresiune a mortarului cu Metastar 501 este mai mare decât cea a mortarului de referință iar celelalte mai mici. Se remarcă din nou proba cu Cimsil R1 cu cea mai mică valoare a rezistenței la compresiune.

Mortarul cu Metastar 501 are cel mai mic coeficient de absorbție de apă prin capilaritate. Acest lucru se datorează reacțiilor puzzolanice care duc la formarea unor cantități suplimentare de hidrocompuși ceea ce determină reducerea porozității și creșterea compactității.

8.7.2. Difrakție RX

În figurile 8.33-8.36 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probei etalon și a celor cu Cimsil R1, Metastar 501 și Liabent AR după 1 și 28 de zile de hidratare [183].

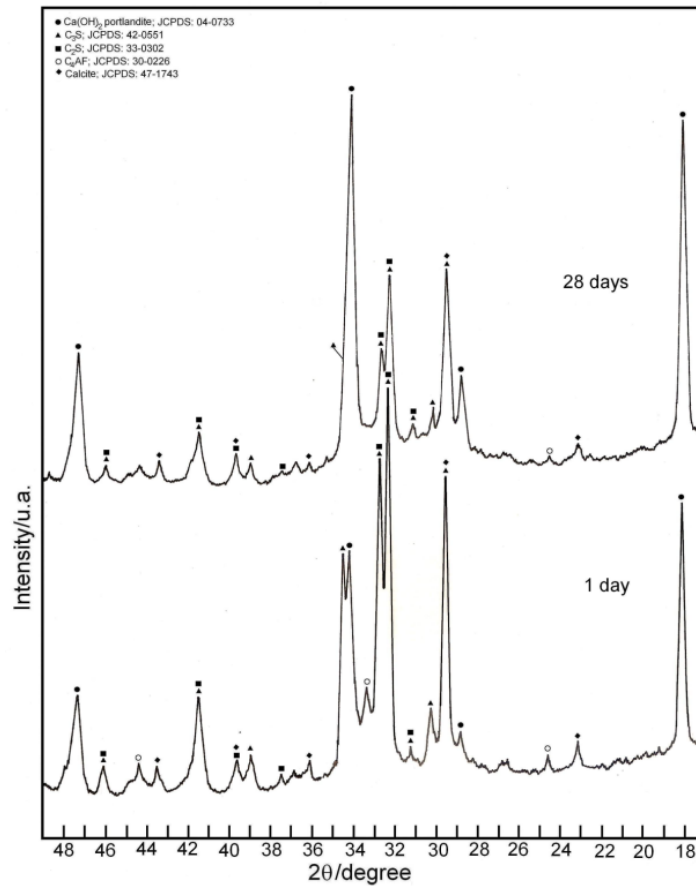


Fig. 8.33. Spectrele RX ale probei etalon după 1 și 28 de zile de hidratare.

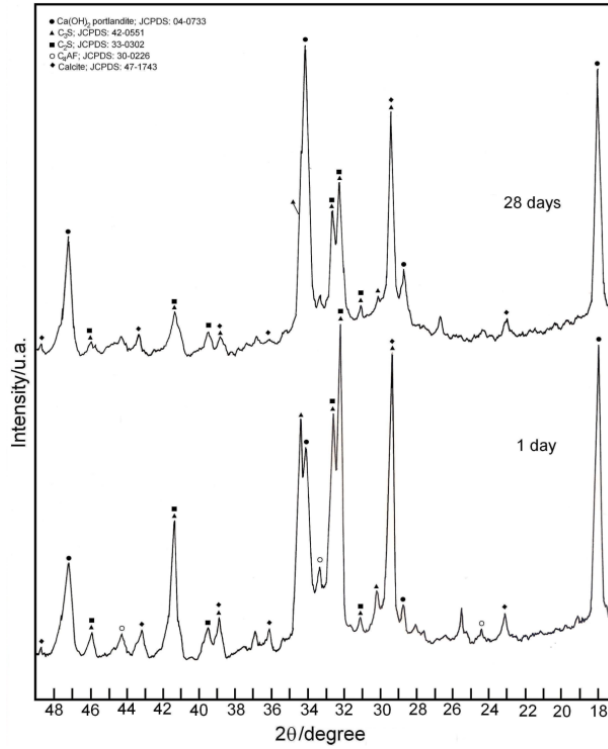


Fig. 8.34. Spectrele RX ale probei cu Cimsil R1 după 1 și 28 de zile de hidratare.

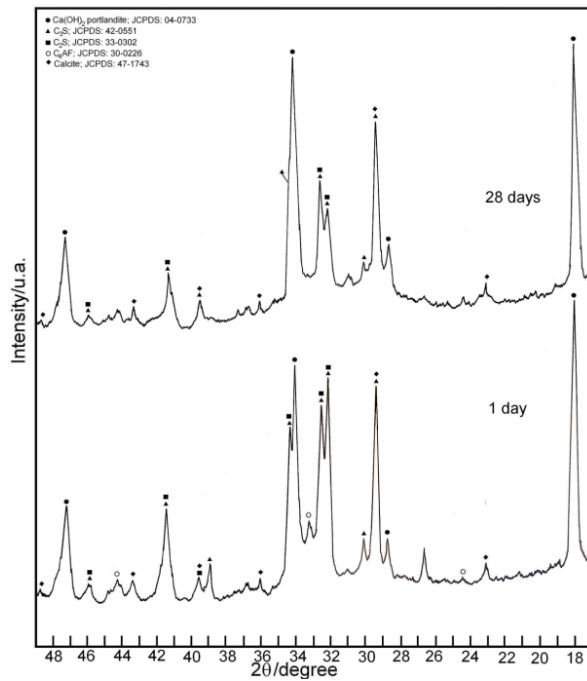


Fig. 8.35. Spectrele RX ale probei cu Metastar 501 după 1 și 28 de zile de hidratare.

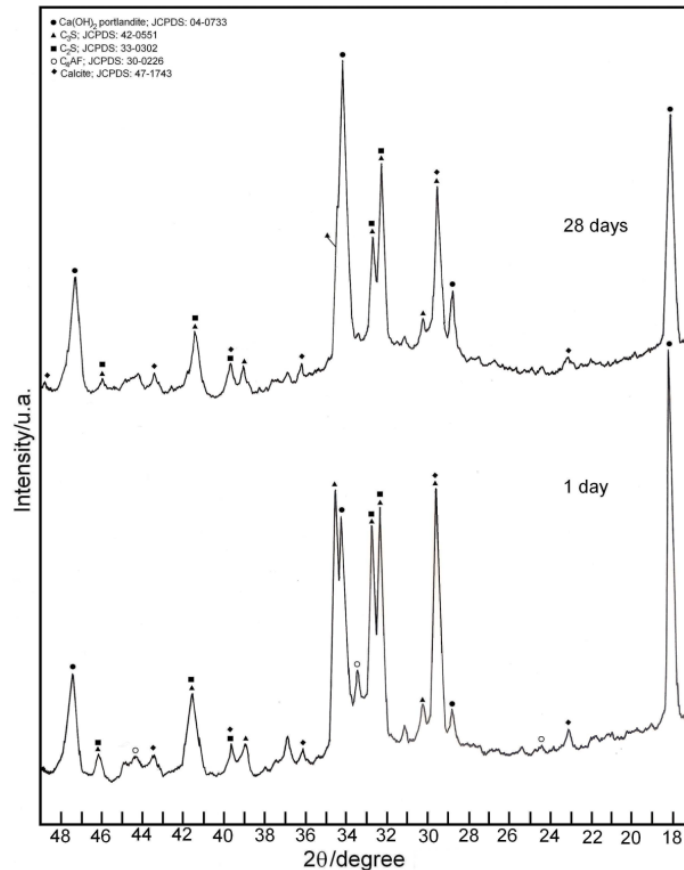


Fig. 8.36. Spectrele RX ale probei cu Metastar 501 după 1 și 28 de zile de hidratare.

În condiții identice de realizare a spectrelor de difracție RX s-a observat că atât în proba etalon cât și în probele cu adaosuri fazele prezente după o zi, precum și după 28 de zile de hidratare sunt aceleași: compușii mineralogici ai cimentului (încă nehidratați) și portlanditul. Alături de aceștia sunt prezente maxime de intensitate slabă ale calcitului prezent în proporție de 4% în cimentul utilizat.

Prođușii de hidratare ai cimentului, în principal hidrosilicații de calciu se află într-o formă gelică, și ca urmare, nu sunt prezente maxime caracteristice ale acestora.

Comparând intensitățile relative ale portlanditului din proba etalon după o zi și după 28 de zile, se observă creșterea intensității maximului caracteristic de la $2\theta=18,089$ care reflectă avansarea gradului de hidratare. În același timp maximele de difracție caracteristice pentru C_3S și C_2S scad în intensitate.

În cazul probelor cu adaosuri se remarcă faptul că intensitatea maximului de difracție corespunzător portlanditului ($2\theta=18,089$) este mai mică după 28 de zile decât după o zi, ceea ce reflectă un conținut de $Ca(OH)_2$ mai mic după 28 de zile. În condițiile în care intensitatea maximelor de difracție corespunzătoare pentru C_3S și C_2S este mai mică la 28 de zile, deci procesul de hidratare a avansat în timp, este clar că conținutul mai redus de $Ca(OH)_2$ reflectă legarea acestuia prin reacția cu SiO_2 furnizat de adaosul puzzolanic.

Se observă că efectul cel mai pronunțat privind scăderea proporției de Ca(OH)_2 după 28 de zile corespunde probei cu adaosul pe bază de bentonită.

Comparând spectrele de difracție RX ale probelor hidratate o zi, se observă că intensitatea cea mai mică a maximului de difracție corespunzător Ca(OH)_2 este în proba etalon. În plus maximele de difracție ale compușilor mineralogici nehidratați sunt cele mai intense în această probă. Aceasta reflectă un grad de hidratare mai scăzut decât în cazul probelor cu adaosurile utilizate.

Aceasta înseamnă ca adaosurile utilizate favorizează într-o primă fază hidratarea compușilor mineralogici ai cimentului pe baza unui mecanism de dispersare mai avansată și un mai bun contact cu apa.

8.7.3. Analize termice

Pentru urmărirea proceselor de hidratare a fost valorificat efectul endoterm datorat deshidratării portlanditului. Maximul acestui efect endoterm variază între 493,6-503,4°C [183].

Suprafața acestui maxim endoterm este proporțională cu conținutul de Ca(OH)_2 din probă.

Softul aparatului permite transformarea acestor suprafețe în entalpii (J/g). Valorile acestor entalpii sunt prezentate sintetic în tabelul 8.9. Raportând aceste entalpii la entalpia corespunzătoare procesului de deshidratare a Ca(OH)_2 pur (fig. 5.25), s-a calculat proporția de Ca(OH)_2 din probă (tabel 8.10).

Se observă că, după o zi de hidratare probele cu adaos de metacaolin și bentonită au un conținut de Ca(OH)_2 mai mare decât proba etalon. Aceasta este în concordanță cu rezultatele analizelor de difracție RX pus pe seama unui efect de dispersare accentuată a cimentului pe seama adaosurilor.

După trei zile, toate cele trei adaosuri studiate conduc la un conținut de Ca(OH)_2 mai ridicat decât în proba etalon.

La 7 și 28 de zile de hidratare se remarcă un conținut de Ca(OH)_2 mai redus în probele cu adaos decât în proba etalon. Această constatare este pusă pe seama legării Ca(OH)_2 prin reacție cu SiO_2 furnizat de adaosuri.

Scăderea conținutului de Ca(OH)_2 inclusiv din proba etalon între 7 și 28 de zile, poate fi pusă pe seama formării unor hidrosilicați de calciu mai bazici.

Tabel 8.9. Temperaturile și entalpia de descompunere a Ca(OH)_2 din probele hidratate

Proba		Etalon	0,12% Cimsil R1	2% Metastar 501	2% Liabent AR
1 zi	Temperatura de descompunere a Ca(OH)_2 [°C]	493.6	495.1	495.4	493.6
	Entalpia [J/g]	75.36	72.2	87.51	82.67
3 zile	Temperatura de descompunere a Ca(OH)_2 [°C]	500.1	500.4	495.6	498.9
	Entalpia [J/g]	100.4	107.7	145.7	149.3
7 zile	Temperatura de descompunere a Ca(OH)_2 [°C]	501.9	501.8	498.1	499.6
	Entalpia [J/g]	171.7	151.0	147.8	168.9
28 zile	Temperatura de descompunere a Ca(OH)_2 [°C]	503.4	499.6	497.1	499.0
	Entalpia [J/g]	144.3	119.5	112.2	127

Tabel 8.10. Proportia de Ca(OH)_2 din probe

Proba	% of Ca(OH)_2 din probe			
	1 zi	3 zile	7 zile	28 zile
Etalon	3.71	4.95	8.46	7.11
Cimsil R1	3.56	5.31	7.44	5.89
Metastar 501	4.31	7.18	7.28	5.53
Liabent AR	4.07	7.36	8.32	6.26

8.7.4. Spectroscopie IR

În figurile 8.37-8.40 sunt prezentate spectrele IR ale probei etalon (Et) și a probelor A5 (0,12% Cimsil R1), A6 (2% Metastar 501) și A15 (2% Liabent AR) după 1, 3, 7 și 28 de zile de hidratare.

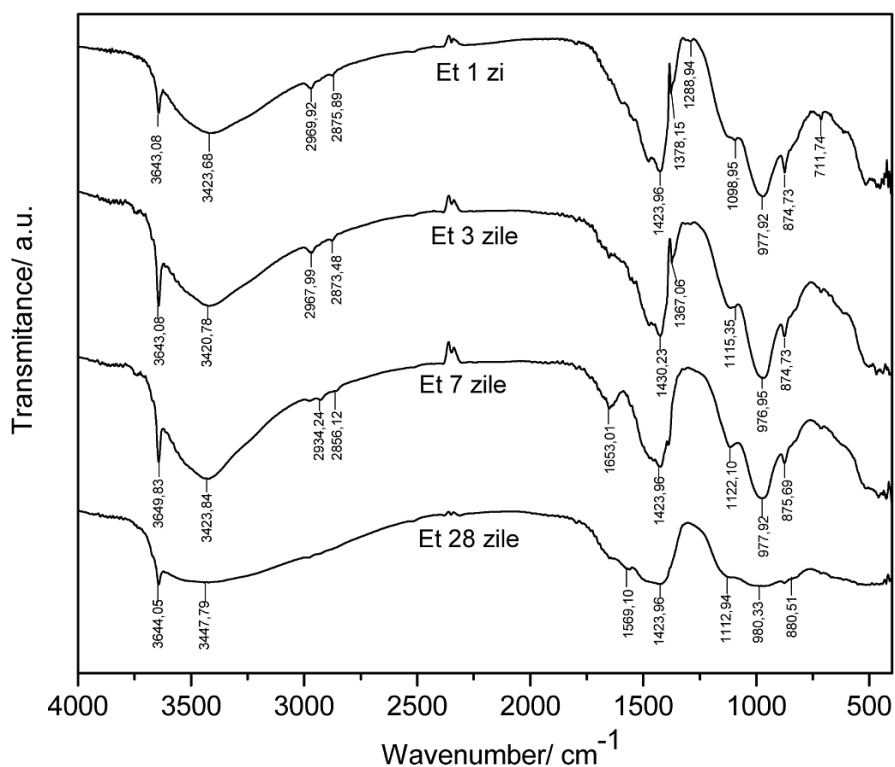


Fig. 8.37. Spectrele IR ale probei etalon.

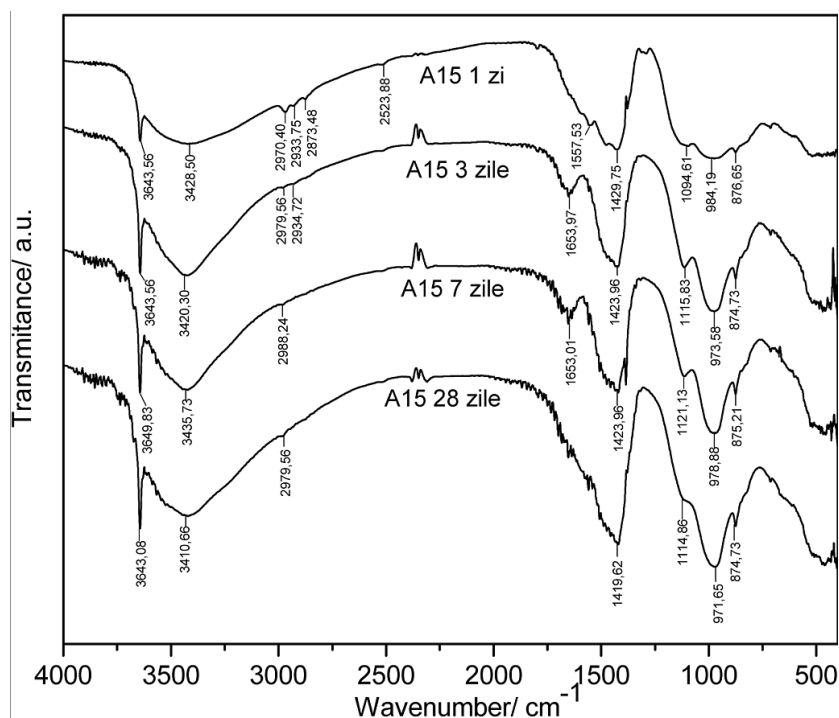


Fig. 8.40. Spectrele IR ale probei A15 cu 2% Liabent AR.

Toate probele prezintă benzi de absorbție în intervalul $870-1120\text{ cm}^{-1}$ atribuite oscilațiilor de valență a legăturii Si-O din tetraedrii de $[\text{SiO}_4]$ din C_3S și C_2S . Pe măsura hidratării silicaților de calciu (după 1, 3, 7 și 28 de zile) scade intensitatea acestor benzi și în același timp se deplasează ușor spre numere de undă mai mari (λ mai mic).

În toate probele este prezentă banda de la $3643-3644\text{ cm}^{-1}$ atribuită grupării OH din hidroxizi (mai exact din portlandit, fiindcă $\text{Al}(\text{OH})_3$ practic lipsește la hidratarea cimentului Portland). Din punct de vedere al intensității acestei benzi, nu se pot face aprecieri (diferențe) privind conținutul de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectiv gradul de hidratare al cimentului).

Banda largă de la aproximativ 3400 cm^{-1} este datorată apei libere.

Benzile în jur de 1420 cm^{-1} sunt atribuite hidrosilicaților de calciu rezultați la hidratarea C_3S și C_2S .

8.8. Efectul unui eter de celuloză modificat cu unii aditivi modificatori de vâscozitate asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate

Este cunoscut faptul că majoritatea eterilor de celuloză modificați comerciali sunt amestecuri fizice de eter de celuloză cu alți aditivi [13].

În vederea determinării efectului modificaliiei eterilor de celuloză cu alți aditivi modificaliiori de vâscozitate (VMA) asupra proprietăților fizico mecanice ale mortarelor uscate, s-a ales eterul de celuloză de tip MHEC, Tylose MH 2000 YP2 și s-a introdus în mortare alături de cele mai reprezentative clase de modificaliiori de vâscozitate care se pot găsi în compoziția eterilor de celuloză modificaliia comerciali. Aditivii aleși au fost: Agocel S2000 (poliacrilamidă), Norstar E7 (hidroxipropil amidon), Eloset 542 (amidon modificaliit chimic), Arbocel ZCC 500 (fibră celulozică naturală), Cimsil R1 (sepiolit modificaliit), Liabent AR (bentonită activată), Starvis 308 (copolimer sintetic cu masă moleculară mare), Metastar 501 (metacaolin) și Kelco-Crete K1C376 (guma welan). A fost ales Tylose MH 2000 YP2 pentru că este nemodificaliit și are cea mai mică vâscozitate din eterii de celuloză studiați.

În tabelul 8.11 sunt prezentate rețetele mortarelor studiate.

Agocel S2000, Norstar E7 și Eloset 542 înlocuiesc parțial eterul de celuloză (3,3-10%), iar ceilalți aditivi se introduc alături de eterul de celuloză.

Tabel 8.11. Rețetele mortarelor cu eteri de celuloză modificaliia cu alți VMA.

Componenta	Compoziția [%]									
	X0	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
CEM I 42,5R	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Filer calcar	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Nisip 0,1-0,4 mm	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Tylose MH2000YP2	0,3	0,29	0,27	0,27	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Agocel S2000	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Norstar E7	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-
Eloset 542	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-
Arbocel ZCC500	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-
Cimsil R1	-	-	-	-	-	0,12	-	-	-	-
Liabent AR	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
Starvis 308	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-
Metastar 501	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
Kelco Crete K1C376	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2

Pe aceste mortare au fost determinate următoarele proprietăți fizico-mecanice: consistența, densitatea aparentă în stare proaspătă, timpul de priză, rezistențele mecanice după 7 și 28 de zile și după ciclurile de îngheț-dezgeț și coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 8.12.

Mortarul X0 este considerat de referință, el conținând doar eterul de celuloză nemodificaliit Tylose MH 2000 YP2.

Se observă că introducerea aditivilor modificaliiori de vâscozitate determină creșterea necesarului de apă pentru obținerea unui diametru de împrăștiere de (175±10) mm. Aceasta variază de la 23% (etalon) la 34% (guma welan Kelco-Crete K1C376). Se remarcă faptul că poliacrilamida (Agocel S2.000), produșii pe bază de amidon (Norstar E7 și Starvis 308) și guma welan (Kelco-Crete K1C376) cresc cu 22-48% necesarul de apă de amestecare pentru obținerea diametrului de curgere dorit comparativ cu ceilalți aditivi care măresc acest necesar cu doar 9%.

Cu excepția mortarului X1, densitățile aparente în stare proaspătă ale mortarelor cu eter de celuloză și diverși modificaliiori de vâscozitate sunt apropiate

de cea a etalonului (X0), cantitatea mai mare de apă de amestecare influențând puțin această densitate.

Tabel 8.12. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cu eteri de celuloză modificați

Proprietatea urmărită	X0	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	
Apă pentru un diametru de curgere de (175±10) mm [%]	23	32	29	25	25	25	25	28	25	34	
Densitatea în stare proaspătă [kg/m ³]	1839	1773	1864	1872	1806	1823	1839	1827	1851	1806	
Timp de priză [min]	Început	400	537	733	462	451	449	432	442	391	981
	Sfârșit	492	629	830	532	537	566	507	560	498	1144
Rez. mec. la 7 zile [N/mm ²]	Încovoiere	2,5	1,6	2,3	2,9	2,3	2,3	2,5	1,9	3,2	1,6
	Compres.	7,4	3,9	6,2	8,2	6,2	6,7	7,5	5,4	10,8	4,3
Rez. mec. la 28 zile [N/mm ²]	Încovoiere	3,2	2,0	3,0	3,4	2,6	3,1	3,3	2,5	3,6	2,1
	Compres.	9,4	5,1	8,5	10,4	7,8	8,3	10,3	7,0	13,9	5,5
Rez. mec. după îngheț-dezgh. [N/mm ²]	Încovoiere	1,8	1,4	2,1	2,5	2,2	1,6	1,9	1,3	1,8	1,3
	Compres.	10,1	6,2	10,1	12,3	8,7	8,8	11,7	7,5	13,9	6,5
Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate [kg/m ² ·min ^{0,5}]	0,03	0,14	0,11	0,06	0,06	0,05	0,05	0,09	0,02	0,19	

Introducerea unor modificatori de vâscozitate în mortare alături de eterii de celuloză determină o prelungire suplimentară a timpului de priză, comparativ cu etalonul, în funcție de tipul de VMA utilizat. Se remarcă Norstar E7 (X2) și Kelco-Crete K1C376 (X9) care prelungesc foarte mult timpul de priză (de la 400 min – etalon, la 733 min – X2, respectiv 981 min – X9), și Metastar 501 (X8) care reduce puțin începutul de priză (391 min).

În ceea ce privește rezistențele mecanice după 7 și 28 de zile și după ciclurile de îngheț-dezghet se pot afirma următoarele:

Agocel S2.000 (X1), Arbocel ZCC 500 (X4), Cimsil R1 (X5), Starvis 308 (X7) și Kelco-Crete K1C376 (X9) determină scăderea rezistențelor mecanice comparativ cu etalonul (X0).

Eloset 542 (X3), Liabent Ar (X6) și Metastar 501 (X8) cresc rezistențele mecanice comparativ cu etalonul (X0).

Se remarcă mortarul X2 care conține alături de CE și Norstar E7, care deși necesită o cantitate de apă de amestecare mai mare decât etalonul și are un timp de priză foarte lung, rezistențele mecanice sunt apropiate de cele ale etalonului.

Coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate al mortarului cu conținut de CE și Metastar 501 este mai mic decât al etalonului, iar în cazul celorlalți VMA este mai mare. Mortarele X1, X2, X7 și X9 se remarcă printr-un coeficient de absorbție de apă prin capilaritate de 3-6 ori mai mare decât al etalonului.

Concluzii

Mortarele realizate cu modificatori de vâscozitate, necesită o cantitate mai mare de apă pentru obținerea consistenței standard. Aceasta justifică rezistențele mecanice cu atât mai mici cu cât cantitatea de apă este mai mare.

Dintre cei 16 aditivi îngroșători studiați s-a remarcat amidonul modificat (Eloset 542) și metacaolinul (Metastar 501) care conferă mortarelor o comportare foarte apropiată de cea a etalonului.

Forma curbelor TG și DTA a tuturor probelor cu aditivii studiați este asemănătoare cu cea a etalonului ceea ce dovedește că nu se formează produși noi de hidratare.

Gradul de hidratare a C_3S și C_2S din ciment, apreciat pe baza proporției de $Ca(OH)_2$, în pastele cu adaos de modificatori de vâscozitate este apropiat sau chiar mai ridicat decât în proba etalon (fără adaos), atât după 1 zi cât și după termene mai lungi. Excepție fac probele cu adaos de eteri poligalactomani (Agocel T6 și Agocel T9) și polizaharida modificata (Agocel TH 1200) care au un efect de încetinire a proceselor de hidratare a cimentului, și probele cu minerale argiloase (Cimsil R1, Metastar 501 și Liabent AR) care au un conținut mai mic de $Ca(OH)_2$ datorită efectului lor puzzolanic.

Porozitatea mai ridicată și dimensiunea mai mare a porilor în probele întărite, obținute cu VMA, reflectă efectul acestora de antrenor de aer; aceasta contribuie de asemenea la scăderea rezistențelor mecanice.

Se poate afirma că modificarea eterilor de celuloză cu diverse tipuri de VMA influențează semnificativ proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor. Astfel poliacrilamidele, copolimerii sintetici cu masă moleculară mare, gumele welan cresc necesarul de apă pentru obținerea diametrului de împrăștiere de (175 ± 10) mm, scad rezistențele mecanice și cresc coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate.

La capătul opus se află metacaolinul care reduce timpul de priză și coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate și crește rezistențele mecanice atât după 7 și 28 de zile cât și după ciclurile de îngheț-dezgheț.

Influențe minore asupra timpului de priză, a rezistențelor mecanice și a coeficientului de absorbție de apă prin capilaritate au: bentonita activată, sepiolitul modificat chimic, fibrele celulozice naturale și amidonul modificat.

9. Concluzii generale

Teza de doctorat cuprinde un studiu sistematic privind efectul celor mai cunoscuți și mai des întâlniți aditivi reținători de apă, îngroșători și/sau modificatori de vâscozitate în mortarele uscate cu scopul de a facilita utilizatorilor din domeniu alegerea celui mai potrivit aditiv pentru obținerea mortarului cu proprietățile specifice pentru o anumită aplicație dată.

Un accent deosebit a fost pus pe eterii de celuloză datorită faptului că majoritatea mortarelor uscate îi au în compoziție datorită efectului lor de a reține apa în masa mortarului îmbunătățindu-le astfel lucrabilitatea și comportarea mecanică. Pentru aceasta au fost alese patru clase de eteri de celuloză comerciali (MHEC, MHPC, MEHEC și EHEC) de la cei mai importanți producători din domeniu. S-a urmărit influența gradului de modificare, al gradului de substituție, al substituției molare, al vâscozității eterilor de celuloză și a proporției acestora asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate și asupra proceselor de hidratare ale cimentului Portland.

Un capitol aparte cuprinde influența altor aditivi reținători de apă, îngroșători și/sau modificatori de vâscozitate asupra aceluiași proprietăți. Aceștia au fost aleși din clasele cele mai cunoscute și mai frecvent utilizate în mortare, fie alături de eterii de celuloză fie în locul acestora. Aditivii studiați în acest capitol au fost: fibre celulozice naturale cu lungimi și grosimi diferite, gumă diutan, gumă welan, eteri poligalactomani, poliacrilamide, aditivi pe bază de amidon, o polizaharida modificată, un copolimer sintetic, metacaolin, bentonită activată și sepiolit modificat chimic.

Datorită faptului că majoritatea eterilor de celuloză comerciali sunt modificați cu alți aditivi, în ultima parte a acestei teze a fost prezentat efectul modifiției eterilor de celuloză cu alți aditivi modificatori de vâscozitate asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate. Pentru aceasta s-a ales eterul de celuloză de tip MHEC, Tylose MH 2000 YP2 care este nemodificat și are cea mai mică vâscozitate dintre eterii de celuloză studiați și s-a introdus în mortare alături de: poliacrilamidă, hidroxipropil amidon, amidon modificat chimic, fibră celulozică naturală, sepiolit modificat, bentonită activată, copolimer sintetic cu masă moleculară mare, metacaolin respectiv guma welan.

Rețeta mortarelor pe care s-au făcut determinările respective conține ciment Portland CEM I 42,5 R, fier calcar, nisip cuarțos și diverse proporții de aditivi.

Din studiul efectuat rezultă următoarele concluzii principale:

1. Introducerea eterilor de celuloză (CE) în compoziția mortarelor îmbunătățește semnificativ lucrabilitatea acestora.
2. Toate mortarele cu conținut de CE au nevoie de o cantitate mai mare de apă de amestecare pentru atingerea diametrului de împrăștiere de (175 ± 10) mm, necesar obținerii aceleiași lucrabilități, comparativ cu mortarul etalon fără aditivi.
3. Cantitatea de apă de amestecare necesară atingerii diametrului de împrăștiere dorit, depinde de proporția de CE, de gradul de modificare al acestora, de vâscozitatea CE și de MS și DS.

4. Cea mai mare influență asupra necesarului de apă îl are proporția de CE din mortar și gradul de modificare al CE cu alți aditivi.
5. O cantitate de apă mai mare utilizată la producerea mortarului duce la densități aparente mai mici, un timp de priză mai lung, rezistențe mecanice mai mici și o porozitate mai mare.
6. Creșterea necesarului de apă provocată de utilizarea acestor aditivi este un efect complementar care trebuie asumat dacă se dorește valorificarea efectelor pozitive ale acestor eteri de celuloză.
7. Timpul de priză al mortarelor aditate cu CE este mai lung decât cel al mortarului etalon, ceea ce demonstrează efectul acestora de a întârzia hidratarea cimentului Portland.
8. Timpul de priză crește cu proporția de CE din mortar, cu gradul de modificare și cu vâscozitatea CE.
9. Efectul întârziator a proceselor de hidratare manifestat de eterii de celuloză asupra cimentului Portland a fost pus în evidență și cu ajutorul analizelor termice prin intermediul ariei efectului endoterm corespunzător deshidratării Portlandului de pe curbele DTA din jurul temperaturii de 500°C. Această metodă a oferit posibilitatea aprecierii cantitative relativ riguroase pentru a cuantifica efectul CE asupra proceselor de hidratare ale cimentului Portland.
10. Forma cubelor DTA este asemănătoare atât pentru probele cu CE cât și pentru cea etalon ceea ce sugerează că nu se formează produși noi de hidratare în probele aditate comparativ cu cea neaditivată.
11. Rezistențele mecanice ale mortarelor cu conținut de CE sunt mai mici decât cele ale mortarului etalon la toate termenele studiate și după ciclurile de îngheț-dezghet.
12. Rezistențele mecanice scad odată cu creșterea proporției de CE, a gradului de modificare al CE și a vâscozității acestora.
13. Probele cu CE au o porozitate dublă față de cea a etalonului, fără CE, ceea ce reflectă efectul CE de a stabiliza aerul antrenat în timpul preparării mortarelor.
14. Porozitatea probelor cu CE este influențată de creșterea gradului de modificare al CE, în sensul obținerii unei distribuții dimensionale mai largi a porilor și a unui diametru median mai mare ceea ce dublează sau triplează coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate.
15. Creșterea gradului de modificare al CE determină creșterea coeficientului de absorbție de apă prin capilaritate.
16. În cazul MHEC și MHPC nemodificați, coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate crește cu vâscozitatea CE și mai puțin cu proporția acestuia, în domeniul studiat.
17. În cazul MHPC modificat și MEHEC nemodificat, coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate crește odată cu proporția de CE doar în cazul eterilor cu vâscozități ridicate (50.000 mPa·s în cazul MHPC, respectiv 6.000-9.000 mPa·s în cazul MEHEC).
18. Efectul întârziator al hidratării cimentului manifestat de către eterii de celuloză și scos în evidență prin intermediul analizelor termice, a timpilor de priză și a rezistențelor mecanice, este greu de evidențiat în cazul analizei fazale prin difracție RX. Prin urmare, utilizarea maximului de difracție caracteristic Ca(OH)_2 de la $2\theta = 18,089^\circ$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) nu constituie o metodă precisă de determinare a gradului de hidratare al cimentului Portland.

19. Ceilalți aditivi modificatori de vâscozitate (VMA) studiați necesită o cantitate de apă mai mare pentru a atinge diametrul de împrăștiere de (175 ± 10) mm, comparativ cu mortarul etalon.

20. Timpul de priză al mortarelor aditivate cu VMA este mai lung decât al etalonului. Fibrele celulozice naturale (Arbocel ZCC 500 și FD 40), metacaolinul (Metastar 501) și amidonul modificat (Eloset 542) prelungesc timpul de priză cu mai puțin de o oră. La capătul opus se află eterii poligalactomani (Agocel T6 și T9) care prelungesc timpul de priză cu până la 14 ore comparativ cu etalonul.

21. Se remarcă rezistențele mecanice ale mortarelor cu metacaolin (Metastar 501) sunt mai mari decât cele ale etalonului datorită efectului puzzolan al acestuia. Acest efect a fost pus în evidență și de analizele termice prin aria efectului endoterm corespunzătoare deshidratării portlanditului mai mică decât cea a etalonului, ceea ce a dovedit legarea $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de către SiO_2 din metacaolin.

22. Rezistențe mecanice apropiate de cele ale etalonului au și mortarele cu conținut de fibre celulozice naturale (Arbocel ZCC 500 și FD 40), bentonită activată (Liabent AR) și amidon modificat (Eloset 542).

23. Rezistențe mecanice mult mai mici decât ale etalonului au mortarele cu eteri poligalactomani (Agocel T6 și T9), cu poliacrilamida Starvis T 51 F, cu polizaharida modificată Agocel TH 1200 și cu guma welan Kelco Crete K1C376.

24. Cu excepția mortarului cu Metastar 501, coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate al mortarelor cu VMA este mai mare decât cel al etalonului. Se remarcă mortarele cu eter poligalactoman modificat (Agocel T9) și cu poliacrilamida Starvis T 51 F printr-un coeficient de absorbție de apă mult mai mare decât cel al etalonului. Acest fapt se datorează porozității predominant deschisă ceea ce explică și rezistențele mecanice mici.

25. Din analizele termice ale probelor cu VMA se observă că gradul de hidratare al cimentului, apreciat prin proporția de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ din paste este apropiat sau chiar mai mare decât în proba etalon, excepție făcând probele cu eteri poligalactomani (Agocel T6 și T9) și cu polizaharida modificată (Agocel TH 1200).

26. Modificarea eterilor de celuloză cu diverse tipuri de VMA influențează semnificativ proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor. Astfel poliacrilamidele, copolimerii sintetici cu masă moleculară mare, gumele welan cresc necesarul de apă pentru obținerea diametrului de împrăștiere de (175 ± 10) mm, scad rezistențele mecanice și cresc coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate. La capătul opus se află metacaolinul care reduce timpul de priză și coeficientul de absorbție de apă prin capilaritate și crește rezistențele mecanice atât după 7 și 28 de zile cât și după ciclurile de îngheț-dezghet.

27. La alegerea tipului de aditiv reținător de apă potrivit pentru o anumită aplicație trebuie să se țină cont de următoarele aspecte:

- o proporție ridicată de aditiv determină alterarea proprietăților fizico-mecanice ale mortarului și chiar și a lucrabilității, printr-o aderență excesivă la uneltele de lucru;
- pentru obținerea aceleiași lucrabilități, cu efecte minore asupra proprietăților fizico-mecanice, se poate folosi un procent mai mic dintr-un eter de celuloză cu vâscozitate mare în locul unui procent ridicat de CE cu vâscozitate mică;
- pentru o retenție mare de apă (cum ar fi în cazul mortarelor pentru BCA), se recomandă eterii de celuloză modificați în locul celor nemodificați, dacă nu sunt impuse anumite condiții privind rezistențele mecanice ale mortarelor;

- în cazul mortarelor aplicate pe un suport slab absorbant se recomandă utilizarea unei proporții mici de eter de celuloză cu vâscozitate mică pentru o lucrabilitate bună cu efecte minore asupra proprietăților fizico-mecanice;
- pentru obținerea unui mortar cu întărire rapidă se recomandă utilizarea unui procent mic de CE nemodificat și cu vâscozitate cât mai mică;
- pentru mortarele aplicabile mecanizat este recomandată utilizarea gumelor diutan sau welan datorită efectului lor pseudoplastic;
- datorită unui impact mic asupra proprietăților fizico-mecanice manifestat de unii VMA studiați (fibre celulozice naturale, bentonita activată, amidon modificat, etc.), se recomandă substituția parțială sau totală a eterilor de celuloză cu aceștia, dacă lucrabilitatea permite.

Principale contribuții originale ale acestei teze sunt:

- realizarea unui studiu sistematic privind efectul unei game largi de eteri de celuloză comerciali și a unor modificatori de vâscozitate asupra proprietăților fizico-mecanice ale mortarelor uscate;
- utilizarea unor aditivi chimici puțin prezenți în literatura de specialitate precum: metil etil hidroxietil celuloza, etil hidroxietil celuloza, fibrele celulozice naturale;
- utilizarea analizelor termice cu obținerea unor rezultate deosebite în cuantificarea efectelor aditivilor studiați asupra proceselor de hidratare ale cimentului Portland;
- demonstrarea faptului că unii VMA studiați nu influențează negativ procesele de hidratare ale cimentului Portland, ba din contră au un efect pozitiv, în sensul creșterii gradului de hidratare al acestuia;
- scoaterea în evidență a efectului gradului de modificare al eterilor de celuloză cu alți aditivi asupra proprietăților mortarelor și asupra hidratării cimentului Portland, fapt care nu este menționat în literatura de specialitate;
- demonstrarea faptului că aditivii studiați pot reduce semnificativ rezistențele mecanice.

Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat fac obiectul a 10 lucrări științifice din care 3 publicate în reviste ISI, 2 trimise spre publicare în reviste ISI, iar restul prezentate la manifestări științifice din țară și străinătate.

Bibliografie

1. Bayer R., Lutz H. - Dry mortars in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
2. <http://www.baustoffchemie.de/en/additives/cellulose-ether/modified.html>, accesat în 24.25.2012, ora 16.
3. <http://www.cstb.fr/fileadmin/documents/publicationsScientifiques/DOC00004560.pdf>, accesat în 24.08.2012, ora 16.00.
4. <http://www.scribube.com/stiinta/arhitectura-constructii/MORTARE-CU-LIANTI-MINERALI21587.php> accesat în 29 iulie 2010, ora 14.00.
5. Manualul inginerului din industria cimentului – Institutul Național de Ciment CEPROCI SA, Coordonator general ing. Silviu Opreș, Editura Tehnică, București 1999, vol II.
6. STAS 1030-85, Mortare obișnuite pentru zidărie și tencuială.
7. SR EN 998-1:2011, Specificație a mortarelor pentru zidărie. Partea 1: Mortare pentru tencuire și gletuire.
8. SR EN 998-2:2011, Specificație a mortarelor pentru zidărie. Partea 2: Mortare pentru zidărie.
9. SR EN 12004:2008, Adezivi pentru plăci ceramice. Cerințe, evaluarea conformității, clasificare și notare.
10. SR EN 13888:2009, Mortare de rosturi pentru plăci și dale ceramice. Specificații, evaluarea conformității, clasificare și notare.
11. Ghidul "European Technology Assessment Group (ETAG) 004" 2011.
12. SR EN 13813:2003, Materiale pentru șape și pardoseli. Materiale pentru șape. Caracteristici și cerințe.
13. SR EN 12860:2003, Lianți-adezivi pe bază de ipsos pentru plăci de ipsos. Definiții, caracteristici și metode de încercare.
14. SR EN 13963:2005/AC:2006, Materiale de rostuire pentru îmbinarea panourilor de gips-carton. Definiții, condiții și metode de încercare.
15. SR EN 13279-1:2009, Ipsos și tencuieli pe bază de ipsos. Partea 1: Definiții și condiții.
16. Ghidul Weber 2009, Saint-Gobain Weber România.
17. SR EN 197-1:2011, Ciment. Partea 1: Compoziție, specificații și criteriile de conformitate ale cimenturilor uzuale.
18. Neville A.M., Proprietățile betonului, Ediția a IV-a, Editura Tehnică, București, 2003.
19. Hewlett P.C., Lea's chemistry of cement and concrete, 4-th edition, Butterworth-Heinemann, 2003.
20. Lazău I., Cimenturi cu temperatură joasă de ardere, Institutul Politehnic Traian Vuia, Timișoara, 1986.

21. Manualul inginerului din industria cimentului – Institutul Național de Ciment CEPROCIM SA, Coordonator general ing. Silviu Opreș, Editura Tehnică, București 1994, vol I.
22. Teoreanu I., Bazele tehnologiei lianților, Editura Tehnică, București, 1975.
23. Bădănoiu A., Georgescu M., Puri A., Voicu G., Voinițchi D., Stoleriu Ș., Lianți ecologici complecși, Editura Politehnica Press, București, 2008.
24. Drăgoi I., Tehnologia lianților și betoanelor, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1963.
25. Lazău I., Jurca R.M., Bozdoc C., Influența condițiilor de sinteză asupra proprietăților hidraulice ale silicatului tricalcic, Materiale de construcții, vol. 21, nr. 4, p. 255, 1992.
26. Solacolu Ș., Chimia fizică a silicaților tehnici, Editura Tehnică, București, 1968.
27. <http://en.wikipedia.org/wiki/Alite>, accesat în 27.08.2012, ora 16.00.
28. <http://en.wikipedia.org/wiki/Belite>, accesat în 27.08.2012, ora 16.00.
29. Teoreanu I., Tehnologia lianților și a betoanelor, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1967.
30. Anghel S., Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, Facultatea de Inginerie Chimică Hunedoara, 1998.
31. Ionescu I., Ispas T., Proprietățile și tehnologia betoanelor, Editura Tehnică, București, 1997.
32. Teoreanu I., Moldovan V., Georgescu M., Muntean M., Puri A., Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972.
33. Georgescu M., Puri A., Thaler M., Lianți anorganici. Azbociment, Editura Tehnică, București, 1982.
34. Radu D., Toader A., Nedelescu E., Dragu L., Rădulescu E., Corelații între proprietățile cimentului și uniformitatea distribuțiilor granulometrice, Materiale de construcții, vol. 24, nr.4, 1994.
35. Guslicov G., Aramă E., Considerații privind posibilitatea reglării întăririi timpurii a cimentului, Materiale de construcții, vol. 25, nr. 3, 1995.
36. Patural L., Marchal P., Govin A., Grosseau P., Ruot B., Devès O., Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars, Cem.Concr.Res., vol. 41, p. 46, 2011.
37. Patural L., Govin A., Grosseau P., Ruot B., Devès O., The effect of cellulose ethers on water retention in freshly-mixed mortars, Proceedings of the 11th ECERS Conference, Krakow, 2009.
38. Patural L., Govin A., Grosseau P., Ruot B., Devès O., Influence of cellulose ether particle size on water retention of freshly-mixed mortars, Journal du CEREM, 2009.
39. Patural L., Porion P., Van Damme H., Govin A., Grosseau P., Ruot B., Devès O., A pulsed field gradient and NMR imaging investigations on water retention mechanism by cellulose ethers in mortars, Cem.Concr.Res., vol. 40, p. 1378, 2010.
40. Mailvaganam N., Miscellaneous admixtures. Concrete Admixtures Handbook, 2nd edition, Noyes Publications, Park Ridge, 1995.

41. Kawai T., Non-dispersible underwater concrete using polymers, marine concrete, International Congress on Polymers in Concrete, Brighton, UK, 1987.
42. Khayat K.H., Viscositz-enhancing admixtures for cement-based materials - an overview, *Cem.Concr.Compos.*, vol. 20, p. 171, 1998.
43. http://www.setylose.de/wEnglish/grundlagen/Chemie_v_Celluloseether/index.php accesat în 18.08.2011, ora 12.00.
44. Nenițescu C.D., Chimie organică, vol. 2, ediția a VI-a, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1968.
45. Plank J., Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials, *Appl.Microbiol.Biotechnol.*, vol. 66, p. 1, 2004.
46. Broșura "Bermocoll Cellulose Ethers", feb. 2009.
47. http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/ethers.pdf, accesat în 12.05.2010, ora 14.10.
48. Pourchez J., Pescard A., Grosseau P., Guyonnet R., Guilhot B., Vallée, HPMC and HEMC influence on cement hydration, *Cem.Concr.Res.*, vol. 36, p. 288, 2006.
49. Pourchez J., Grosseau P., Ruot B., Current understanding of cellulose ethers impact on the hydration of C₃A and C₃A-sulphate systems, *Cem.Concr.Res.*, vol. 39, p. 664, 2009.
50. De Gasparo A., Herwegh M., Zurbriggen R., Scrivener K., Quantitative distribution patterns of additives in self-leveling flooring compounds (underlayments) as function of application, formulation and climatic conditions, *Cem.Concr.Res.*, vol. 39, p. 313, 2009.
51. Patural L., Grosseau P., Govin A., Pourchez J., Ruot B., Water transport in freshly-mixed mortars containing cellulose ethers, *Journal du CEREM*, 2008.
52. Betioli A.M., Gleize P.J.P., Silva D.A., John V.M., Pileggi R.G., Effect of HEMC on the consolidation of cement pastes: isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry, *Cem.Concr.Res.*, vol. 39, p. 440, 2009.
53. Pourchez J., Govin A., Grosseau P., Guyonnet R., Guilhot B., Ruot B., Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration, *Cem.Concr.Res.*, vol. 36, p. 1252, 2006.
54. Pourchez J., Grosseau P., Guyonnet R., Ruot B., HEC influence on cement hydration measured by conductometry, *Cem.Concr.Res.*, vol. 36, p. 1777, 2006.
55. Pourchez J., Grosseau P., Ruot B., Changes in C₃S hydration in the presence of cellulose ethers, *Cem.Concr.Res.*, vol. 40, p. 179, 2010.
56. Baoguo M.A., Zhihua O.U., Shouwei J., Rulin X.U., Influence of cellulose ethers on hydration products of Portland cement, *Journal du Wuhan University of Technology-Mater*, vol. 26, p. 588, 2011.
57. SR EN 1015-11:2002/A1:2007, Metode de încercare a mortarelor pentru zidărie. Partea 11: Determinarea rezistenței la încovoiere a mortarului întărit.
58. Lazău I., Păcurariu C., **Ciobanu C.**, The use of thermal analysis to investigate the effects of cellulose ethers on the Portland cement hydration, *J.Therm.Anal.Calorim.*, doi: 10.1007/s10973-011-2091-7, 2011.
59. **Ciobanu C.**, Iluc S., Lazău I., Păcurariu C., Some physico-mechanical properties of dry mortars containing cellulose ethers, *Rom.J.Mater.*, vol. 41, pag. 30, 2011.

60. **Ciobanu C.**, Lazău I., Păcurariu C., Investigation by thermal analysis of the cellulose ethers effect upon the Portland cement hydration, XXXIV National Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics, pp. 33, iunie, Roma, 2012.
61. Lazău I., **Ciobanu C.**, Păcurariu C., The effect of some cellulose ethers on physico-mechanical properties of mortars, trimis spre publicare la Cem.Concr.Res. în iulie, 2012.
62. Paiva H., Esteves L.P., Cachim P.B., Ferreira V.M., Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agents, Constr.Build.Mater., vol. 23, p. 1141, 2009.
63. Knapen E., Van Gemert D., Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers, Cem.Concr.Res., vol. 39, p. 6, 2009.
64. Pescard A., Govin A., Grosseau P., Guilhot B., Guyonnet R., Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages, Cem.Concr.Res., vol. 34, p. 2153, 2004.
65. Pescard A., Govin A., Pourchez J., Fredon E., Bertrand L., Maximilien S., Guilhot B., Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension, J.Europ.Ceram.Soc., vol. 26, p. 1439, 2006.
66. Jolicoeur C., Simard M.A., Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts, Cem.Concr.Compos., vol. 20, p. 87, 1998.
67. Whistler R.L., Bemiller J.N., Alkaline degradation of polysaccharides, Adv.Carbohydr.Chem.Biochem., vol. 13, p. 289, 1958.
68. Knill C.J., Kennedy J.F., Degradation of cellulose under alkaline conditions, Carbohydr.Polym., vol. 51, nr. 3, p. 281, 2003.
69. Silva D.A., Roman H.R., John V.M., effects of EVA and HEC polymers on the Portland cement hydration, Proceeding of the 11th International Congress on Polymers in Concrete, p. 91, 2004.
70. Silva D.A., Monteiro P.J.M., The influence of polymers on the hydration of Portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy, Cem.Concr.Res., Vol. 36, p. 1501, 2006.
71. Pourchez J., Ruot B., Debayle J., Pourchey E., Grosseau P., Some aspects of cellulose ethers influence on water transport and porous structure of cement-based materials, Cem.Concr.Res., vol. 40, p. 242, 2010.
72. Jenni A., Holzer L., Zurbruggen R., Herwegh M., Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars, Cem.Concr.Res., vol. 35, p. 35, 2005.
73. Yuli W., Mingkai Z., Junhong S., Fang X., Yuhui Y., Influence of carboxyl methyl cellulose on performances of mortar, Journal of Wuhan University of Technology-Mater., vol. 22, p. 108, 2007.
74. Paiva H., Silva L.M., Labrincha J.A., Ferreira V.M., Effects of water-retaining agent on the rheological behaviour of single-coat mortar, Cem.Concr.Res., vol. 36, p. 1257, 2006.
75. Izzaguire A., Lanas J., Álvarez J.I., Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining agents, Cem.Concr.Compos., vol. 33, p. 309, 2011.
76. Messan A., Jenny P., Nectoux D., Free and restrained early-age shrinkage of mortar: Influence of glass fiber, cellulose ether and EVA (ethylene-vinyl acetate), Cem.Concr.Compos., vol. 33, p. 402, 2011.

77. Seabra M.P., Labrincha J.A., Ferreira V.M., Rheological behaviour of hydraulic lime-based mortars, *J.Europ.Ceram.Soc.*, vol. 27, p. 1735, 2007.
78. SR EN 1015-3:2001/A2:2007, Metode de încercare a mortarelor pentru zidărie. Partea 3: Determinarea consistenței mortarului proaspăt (cu masa de împrăștiere).
79. Izzaguire A., Lanas J., Álvarez J.I., Behaviour of starch as a viscosity modifier for aerial lime-based mortars, *Carbohydrate Polymers*, vol. 80, p. 222, 2010.
80. Leemann A., Winnefeld F. The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete, *Cem.Concr.Compos.*, vol. 29, p. 341, 2007.
81. Sonebi M., Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash, *Cem.Concr.Res.*, vol. 36, p. 1609, 2006.
82. Rai U.S., Singh R.K., Effect of polyacrylamide on the different properties of cement and mortar, *Mat.Sci.Eng.*, vol. 392, p. 42, 2005.
83. Petre I., Amzica F., Ilie G., Drăgănoaia C., High performance Portland metakaolin cement, *Rom.J.Mat.*, vol. 38, p. 255, 2008.
84. Singh M., Garg M., Reactive pozzolana from Indian clays - their use in cement mortars, *Cem.Concr.Res.*, vol. 36, p. 1903, 2006.
85. Cherem da Cunha A.L., Gonçalves J.P., Büchler P.M., Dweck J., Effect of metakaolin pozzolanic activity in the early stages of cement type II paste and mortar hydration, *J.Therm.Anal.Calor.*, vol. 92, p. 115, 2008.
86. Siddique R., Klaus J., Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review, *Appl.Clay Sci.*, vol. 43, p. 392, 2009.
87. Janotka I., Puertas F., Palacios M., Kuliffayova M., Varga C., Metakaolin sand-blended-cement pastes: rheology, hydration process and mechanical properties, *Constr.Build.Mat.*, vol. 24, p. 791, 2010.
88. Al-Akhras N.M., Durability of metakaolin concrete to sulfate attack, *Cem.Concr.Res.*, vol. 36, p. 1727, 2006.
89. Lagier F., Kurtis K.E., Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin, *Cem.Concr.Res.*, vol. 37, p. 1411, 2007.
90. Frias M., Sánchez de Rojas M.I., Cabrera J., The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars, *Cem.Concr.Res.*, vol. 30, p. 209, 2000.
91. Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillaume D, Montel J.M., Clay content of argillites: Influence on cement based mortars, *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, p. 322, 2009.
92. Kavas T., Sabah E., Çelik M.S., Structural properties of sepiolite-reinforced cement composite, *Cem.Concr.Res.*, vol. 34, p. 2135, 2004.
93. Abranovici R., Materii prime ceramice, Institutul Politehnic Traian Vuia, Timișoara, 1974.
94. Kuo W.Y., Huang J.S., Lin C.H., Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars, *Cem.Concr.Res.*, vol. 36, p. 886, 2006.
95. Maier M., BASF Construction Polymers GMBH, E-EDK-BT AT, Trotsberg, 2008.
96. Maier M., Product training SLU, BASF Construction Polymers GMBH, 2006.
97. Senff L., Berbetta P.A., Repette W.L., Hotza D., Paiva H., Ferreira V.M., Labrincha J.A., Mortar composition defined according to rheometer and flow table tests using factorial designed experiments, *Constr.Build.Mat.*, vol. 23, p. 3107, 2009.

98. Strauss W., Application technology construction polymers, BASF Construction Polymers GMBH, Trotsberg, 2006.
99. www.terhell.com/medien/pdfs/PDS_MHPC_BCF_Eng.pdf accesată în 23.04.2012 ora 17.
100. Ter Hell CE Distribution GMBH, Product data sheet Ter Cell MHPC BCF B or C, december 2009, www.terhellce.com.
101. www.dowconstructionchemicals.com/eu/en/pdf/840-56401.pdf, accesat în 23.04.2012, ora 17.30.
102. www.dowconstructionchemicals.com/na/en/pdfs/832-00067.pdf, accesat în 23.04.2012, ora 17.30.
103. www.dowconstructionchemicals.com/na/en/pdfs/832-00070.pdf, accesat în 23.04.2012, ora 17.30.
104. www.dowconstructionchemicals.com/na/en/pdfs/832-00151.pdf, accesat în 23.04.2012, ora 17.30.
105. dowwolf.custhelp.com, accesat în 02.05.2012, ora 11.00.
106. <http://www.dowconstructionchemicals.com/na/en/pdfs/832-00065.pdf>, accesat în 02.05.2012, ora 11.40.
107. <http://www.dowconstructionchemicals.com/eu/en/pdf/840-51201.pdf>, accesat în 02.05.2012, ora 11.40.
108. <http://www.dowconstructionchemicals.com/na/en/pdfs/832-00071.pdf>, accesat în 02.05.2012, ora 11.40.
109. <http://www.dowconstructionchemicals.com/na/en/pdfs/832-00059.pdf>, accesat în 02.05.2012, ora 11.40.
110. <http://www.dowconstructionchemicals.com/na/en/pdfs/832-00060.pdf>, accesat în 02.05.2012, ora 11.40.
111. <http://www.dowconstructionchemicals.com/eu/en/pdf/840-50701.pdf>, accesat în 02.05.2012, ora 11.40.
112. Certificatul de analiză 4257075 din 04.08.2009 pentru Walocel MKX 15000 PF 01, DOWWOLF Cellulosics.
113. Certificatul de analiză 4045252 din 23.02.2009 pentru Walocel MKX 30000 PF 01, DOWWOLF Cellulosics.
114. Certificatul de analiză 4068542 din 12.03.2009 pentru Walocel MKX 60000 PF 01, DOWWOLF Cellulosics.
115. Certificatul de analiză 4431379 din 11.12.2009 pentru Walocel MKW 20000 PP 01, DOWWOLF Cellulosics.
116. Certificatul de analiză 4605097 din 22.04.2010 pentru Walocel MKW 20000 PP 20, DOWWOLF Cellulosics.
117. Certificatul de analiză 4198710 din 19.06.2009 pentru Walocel MKW 20000 PP 40, DOWWOLF Cellulosics.
118. http://www.setylose.de/wEnglish/grundlagen/Nomenklatur_Tylose/index.php, accesat in 02.05.2012, ora 15.20.
119. http://www.setylose.de/wEnglish/grundlagen/Nomenklatur_Tylose/3_3_Nomenclature_Tylose_att_V03.pdf, accesat în 02.05.2012, ora 15.20.
120. http://www.setylose.de/z_tds/TDS_e/TDS_MH%202000%20YP2_B_e.pdf, accesat în 02.05.2012, ora 15.20.
121. Technical Data Sheet Tylose MH 15000 P6, SE Tylose GmbH&Co.KG, 06.2010.
122. http://www.setylose.de/z_TDS_2011/Englisch/MHS_300000_P6_Bau-en.pdf, accesat în 02.05.2012, ora 15.20.

123. http://www.setylose.de/z_TDS_2011/Englisch/MH_60000_P6_Bau-en.pdf, accesat în 02.05.2012, ora 15.20.
124. http://www.setylose.de/z_TDS_2011/Englisch/MB_60000_P2_Anstr-en.pdf, accesat în 02.05.2012, ora 15.20.
125. http://www.setylose.de/z_TDS_2011/Englisch/MHS_60000_YP4_Bau-en.pdf, accesat în 02.05.2012, ora 15.20.
126. www.akzonobel.com/cs/system/images/AkzoNobel_building_eng_tcm54-18192.pdf, accesat în 03.05.2012, ora 13.00.
127. http://www.akzonobel.com/cs/system/images/AkzoNobel_MEHEC%20overview%20CCD%201609_tcm54-21155.pdf, accesat în 03.05.2012, ora 13.00.
128. http://www.akzonobel.com/cs/system/images/AkzoNobel_Bermocoll_M_10_tcm54-16743.pdf, accesat în 03.05.2012, ora 13.00.
129. http://www.akzonobel.com/cs/system/images/AkzoNobel_%20Bermocoll_%20M_30_tcm54-16744.pdf, accesat în 03.05.2012, ora 13.00.
130. http://www.akzonobel.com/cs/system/images/AkzoNobel_Bermocoll_M_70_tcm54-16759.pdf, accesat în 03.05.2012, ora 13.00.
131. http://www.akzonobel.com/cs/system/images/AkzoNobel_M_800%20X_overview_tcm54-33852.pdf, accesat în 03.05.2012, ora 13.00.
132. http://www.akzonobel.com/cs/system/images/AkzoNobel_Bermocoll_%20BMC_800_%20X_tcm54-16750.pdf, accesat în 03.05.2012, ora 13.00
133. http://www.akzonobel.com/cs/system/images/AkzoNobel_Bermocoll_%20BMC_EM_7000_FQ_tcm54-16749.pdf, accesat în 03.05.2012, ora 13.00.
134. http://www.akzonobel.com/cs/system/images/AkzoNobel_EBS_481_FQ_tcm54-30339.pdf, accesat în 03.05.2012, ora 13.00.
135. http://www.akzonobel.com/cs/system/images/AkzoNobel_CCM_885_tcm54-32940.pdf, accesat în 03.05.2012, ora 15.00.
136. http://www.akzonobel.com/cs/system/images/AkzoNobel_Bermocoll_%20BMC_CCM_894_tcm54-16754.pdf, accesat în 03.05.2012, ora 13.00.
137. http://vento.com.vn/files/FD40_286.DOC, accesat în 29.11.2010, ora 12.15
138. http://vento.com.vn/files/ZZC500_289.rtf, accesat în 29.11.2010, ora 12.15.
139. www.cpkelco.com, accesat în 4.05.2012, ora 11.00.
140. Kelco-Crete DG-F Product Data Sheet, CP Kelco, 31.07.2009.
141. Kelco-Crete K1C376 Product Data Sheet, CP Kelco, 18.05.2010.
142. www.bentoflux.ro/produse.asp?Level_ID=5&Category_ID=227&Content=True, accesat în 1.12.2012, ora 11.40.
143. Metastar 501 Product Data Sheet, Inerys Performance & Filtration Minerals, mai 2010.
144. Cimsil R1 in rendering mortars, Technical Data, IT-000-00, Tolsa.
145. www.tolsa.com/userfiles/pdfs/CIMSIL%20R1%20ING.pdf?phpMyAdmin=0c080be6671979666b18f360df69d8d2, accesat în 4.05.2012, ora 12.20.
146. Agocel T6 Product Data Sheet, CHT R. Beitlich GmbH, august 2005.
147. Agocel T9 Product Data Sheet, CHT R. Beitlich GmbH, aprilie 2007.
148. Agocel S 2000 Product Data Sheet, CHT R. Beitlich GmbH, 09.08.2007.
149. Agocel S 5000 Product Data Sheet, CHT R. Beitlich GmbH, 09.08.2007.

150. Starvis T 51 F Technical Data Sheet, BASF Construction Polymers, martie 2010.
151. Eloset 542 Technical Datasheet, Elotex, 21.07.2006.
152. Agocel TH 1200 Product Data Sheet, CHT R. Beitlich GmbH, iunie 2007.
153. Starvis 308 F Technical Data Sheet, BASF Construction Polymers, martie 2010.
154. SR EN 1015-2:2001/A1:2007, Metode de încercare a mortarelor pentru zidărie. Partea 2: Eșantionare globală a mortarelor și pregătire mortare de încercat.
155. SR EN 196-1:2006, Metode de încercări ale cimenturilor. Partea 1: Determinarea rezistențelor mecanice.
156. SR EN 1015-6:2001/A1:2007, Metode de încercare a mortarelor pentru zidărie. Partea 6: Determinarea densității aparente a mortarului proaspăt.
157. SR EN 196-3+A1:2009, Metode de încercări ale cimenturilor. Partea 3: Determinarea timpului de priză și a stabilității.
158. SR EN 1015-18:2003, Metode de încercare a mortarelor pentru zidărie. Partea 18: Determinarea coeficientului de absorbție a apei datorată acțiunii capilare a mortarului întărit.
159. **Ciobanu C.**, Iluc. S, Lazău I., Study of some cellulose ethers influence on physico-mechanical properties of mortars, 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 27-29 May, Timișoara, 2010.
160. **Ciobanu C.**, Păcurariu C., Lazău I., The use of thermal analysis in the study of some cellulose ethers effect on hydration processes of Portland cements, Proceedings of the 7th International Conference of Chemical Societies from South East European Countries on "Chemistry - Beauty and Application", Bucharest, Romania, Politehnica Press, p. 256, 2010.
161. Coarnă M., Georgescu M., Puri A., Special binders based on Portland cement and methyl cellulose - hydration and properties, 15th IBAUSIL Conference, 2003.
162. Coarnă M., Georgescu M., Puri A., Organo-mineral binders, Editura Printech, București, 2008.
163. Menéndez E., Andrade C., Vega L., Study of dehydration and rehydration processes of Portlandite in mature and young cement pastes, J.Therm.Anal.Calorim., doi: 10.1007/s10973-011-2167-4, 2012.
164. Goñi S., Puertas F., Hernández M.S., Palacios M., Guerrero A., Dolado J.S., Zanga B., Baroni F., Quantitative study of hydration of C3S and C2S by thermal analysis. Evolution and composition of C-S-H gels formed, J.Therm.Anal.Calorim., vol. 102, p. 965, 2010.
165. Kontori E., Perraki T., Tsvilis S., Kakali G., Zeolite blended cements: evaluation of their hydration rate by means of thermal analysis, J.Therm.Anal.Calorim., vol. 96, p. 993, 2009.
166. Chaipanich A., Nochaiya T., Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume pastes, J.Therm.Anal.Calorim., vol. 99, p. 487, 2010.
167. Pacewska B., Blonkowski G., Wilińska I., Investigation of the influence of different fly ashes on cement hydration, J.Therm.Anal.Calorim., vol. 86, p. 179, 2006.
168. Neves A. Junior, Filho R.D.T., Fairbairn E.M.R., Dweck J., Early stages hydration of high initial strength Portland cement. Part I. Thermogravimetric

- analysis on calcined mass basis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 108, p. 725, 2012.
169. Dweck J., Buchler P.M., Cartledge F.K., The effect of different bentonites on cement hydration during solidification/stabilization of tannery wastes, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 64, p. 1011, 2001.
170. Bakolas A., Aggelakopoulou E., Moropoulou A., Anagnostopoulou S., Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in metakaolin-lime pastes, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 84, p. 157, 2006.
171. Kuliffayová M., Krajčí L., Janotka I., Šmatko V., Thermal behaviour and characterization of cement composites with burnt kaolin sand, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 108, p. 425, 2012.
172. Stepkowska E.T., Simultaneous IR/TG study of calcium carbonate in two aged cement pastes, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 84, p. 175, 2006.
173. Stepkowska E.T., Blanes J.M., Real C., Perez-Rodriguez J.L., Hydration products in two aged cement pastes, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 82, p. 731, 2005.
174. **Ciobanu C.**, Influence of hydroxypropyl methyl cellulose on dry mortars properties, *Annals of West University of Timișoara*, vol. 19, nr. 2, p. 35, 2010.
175. Tsvilis S., Kakali G., Chaniotakis E., Souvaridou A., A study on the hydration of Portland limestone cement by means of TG, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 52, p. 863, 1998.
176. Al-Noaimi K.Kh., El-Hosiny F.I., Abo-El-Nein S.A., Thermal and pore structural characteristics of polymer-impregnated and superplasticized cement pastes, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 61, p. 173, 2000.
177. Stepkowska E.T., Hypothetical transformation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ into CaCO_3 in solid-state reactions of Portland cement, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 80, p. 727, 2005.
178. Mitchell L.D., Margeson J.C., The effects of solvents on C-S-H as determined by thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 86, p. 591, 2006.
179. **Ciobanu C.**, Lazău I., Păcurariu C., Investigation by thermal analysis of the effect of some cellulose ethers with different viscosities and degree of modification upon the Portland cement hydration, *Trimitis spre publicare la J. Therm. Anal. Calorim.*, iunie, 2012.
180. Stepkowska E.T., Perez-Rodriguez J.L., Jimenez de Haro M.C., Sayagues M.J., Study of hydration of two cements of different strengths., *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 69, p. 187, 2002.
181. Stepkowska E.T., Aviles M.A., Blanes J.M., Perez-Rodriguez J.L., Gradual transformation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ into CaCO_3 on cement hydration. XRD study., *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 87, p. 189, 2007.
182. **Ciobanu C.**, Lazău I., Păcurariu C., Investigation regarding the effect of viscosity modifying admixtures upon the Portland cement hydration using thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, doi: 10.1007/s10973-012-2655-1, 2012.
183. **Ciobanu C.**, Lazău I., Păcurariu C., The influence of some additives containing SiO_2 on physico-mechanical properties of dry mortars, *The Ninth Students' Meeting „Processing and Application of Ceramics”*, pp.83, noiembrie, Novi Sad, 2011.