

# Efectul unui accelerator asupra hidratării și porozității pastei de ciment: investigații RMN

Ioan Ardelean

Departamentul de Fizică și Chimie, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

<http://nmr.utcluj.ro>

# Cuprins:

- I. Motivație
  - II. Relaxometria RMN a materialelor pe baza de ciment
  - III. Efectul acceleratorului asupra dinamicii hidratării și porozității
- Concluzii

# I. Motivatie

## Problema

Consum de beton per capita: **aprox. 1m<sup>3</sup>/an**



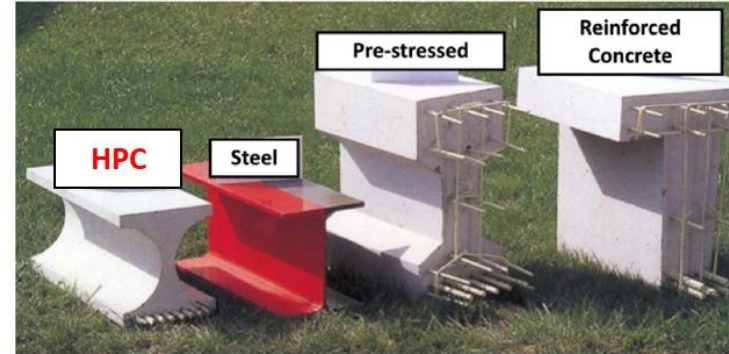
**1 Kg cement  $\Rightarrow$  1 kg CO<sub>2</sub>**

Consum asociat de oțel



## Soluția

**Beton de inaltă performanță (HPC)**



<http://www.asce-pgh.org/Blog/4468471>

Rezistența crescută:

*beton*  $\rightarrow$  20 ÷ 50 N/mm<sup>2</sup>

HPC  $\rightarrow$  200 ÷ 800 N/mm<sup>2</sup>

HPC se obține utilizând aditivi și adaosuri

**Printare 3D**



<https://www.ubergizmo.com/2021/02/house-in-new-york-3d-printing/>

Condiții:

- Rezistență în compresie crescută;
- Timpul de turnare controlabil

Prima casă printantă 3D în Germania  
(Septembrie 2020, 380m<sup>2</sup>)



<https://interestingengineering.com/>

Material: **i.tech 3D**

- HeidelbergCement AG, Germany;
- 'excellent pumping and extruding characteristics'

Printerul (COBOD, Denmark )



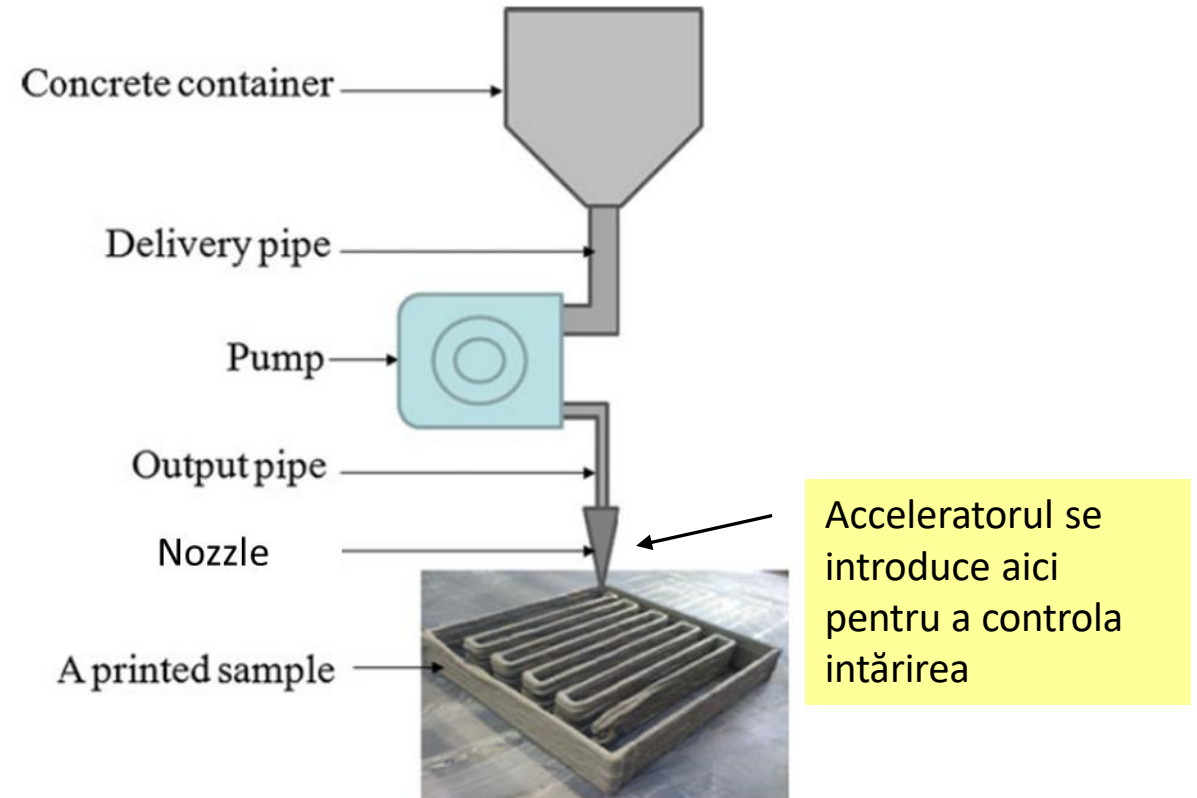
Structura 3D



## Material pentru printarea 3D

Nisip  
+  
Ciment  
+  
Cenusa zburătoare  
+  
Pulbere de silice  
+  
Apă  
+  
Plastifianți  
+  
**Acceleratori**

## Schema unui printer 3D cu mortar



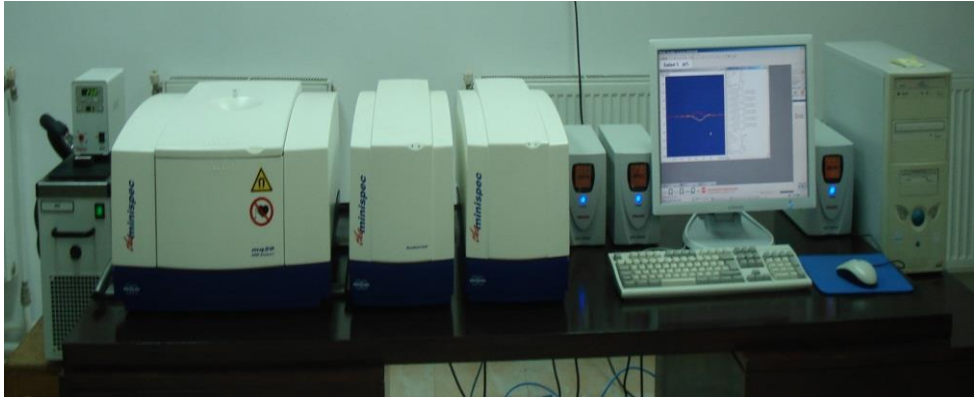
**II**

**Relaxometria RMN a materialelor pe  
bază de ciment**

# Echipamente RMN utilizate

(disponibile in Laboratorul de difuzometrie si relaxometrie RMN)

## Bruker MINISPEC MQ20



### Caracteristici:

$B=0.47\text{ T}$ ;  $G=5\text{ T/m}$ ;

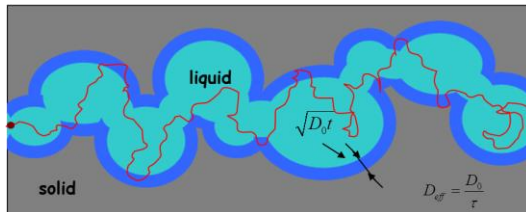
Temperatura:  $-20+120\text{ }^{\circ}\text{C}$

$90^{\circ}\text{ RF pulse} = 2.5\text{ }\mu\text{s}$

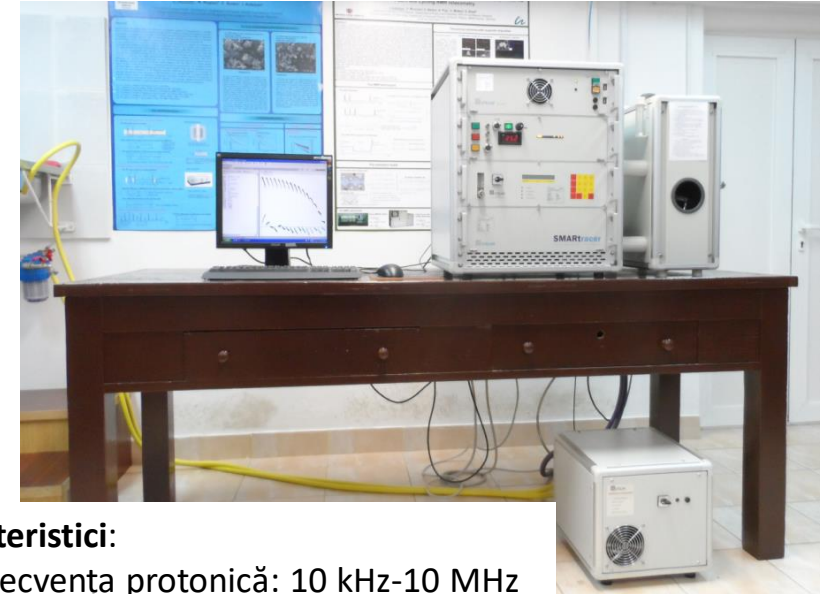
Frecvență:  $20\text{ MHz}$



Relaxare nucleară și difuzie moleculară  
(lichide și polimeri în medii poroase)



## Stelar SMARTracer FFC



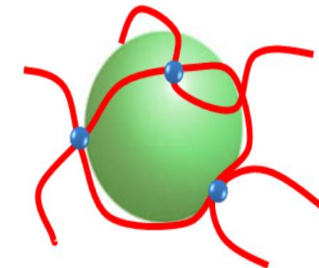
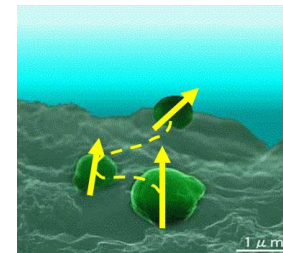
### Caracteristici:

- Frecvența protonică:  $10\text{ kHz}-10\text{ MHz}$

- Temperatură:  $-100+120\text{ }^{\circ}\text{C}$

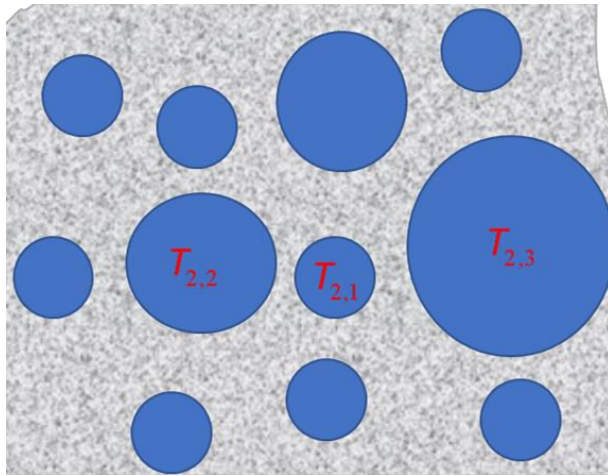


Dinamică moleculară la interfață



# Principiul metodei

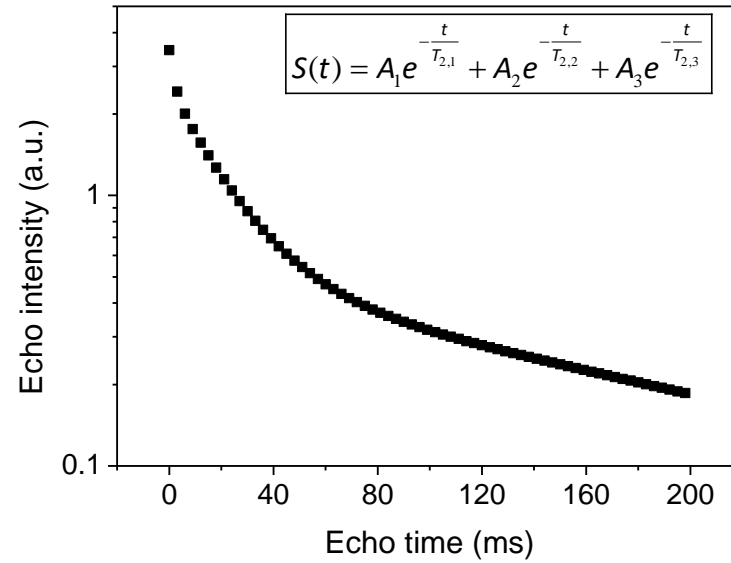
Distribuție de pori



$$T_{2,i} = \frac{1}{3\rho} R_i$$

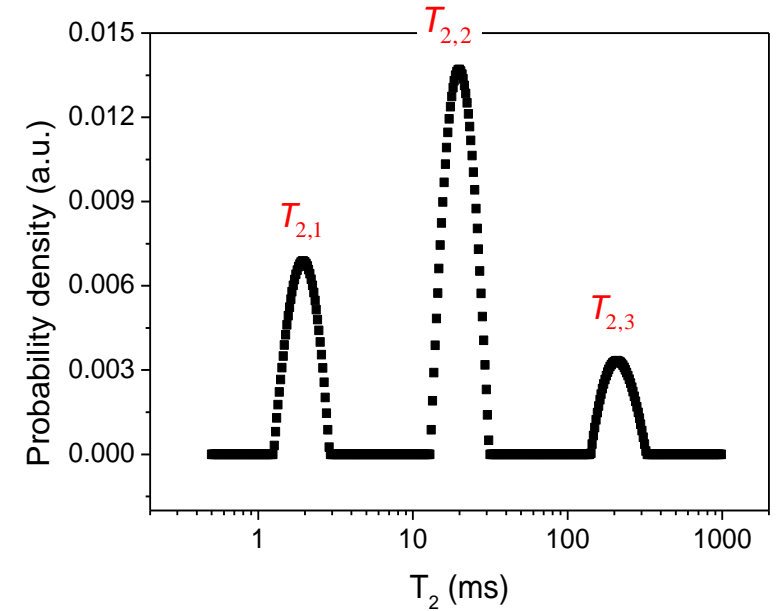
$T_{2,i}$  - timpul de relaxare transversală al componentei  $i$ ;  
 $R_i$  - raza porilor de tipul  $i$

Ecouri de spin multiple (tehnica CPMG)



➡  
Inverse  
Laplace

Distribuția timpului de relaxare





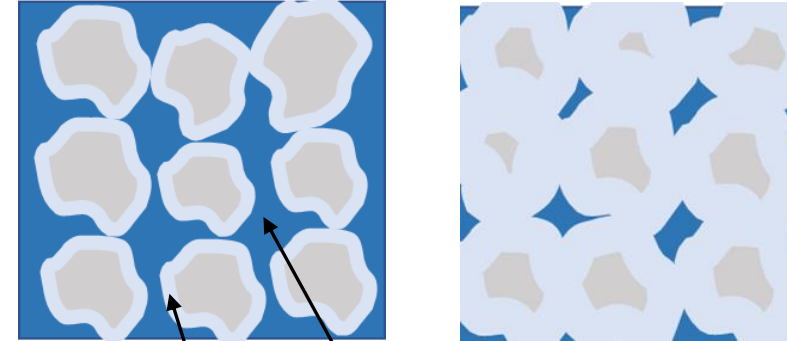
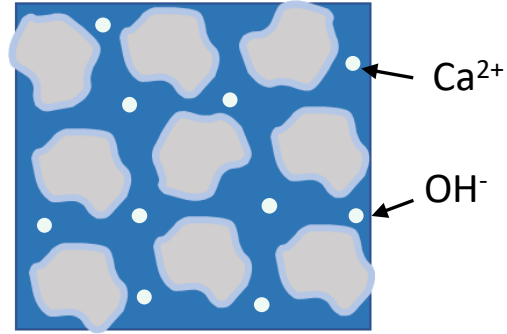
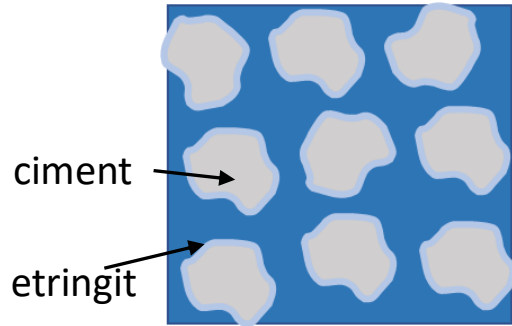
# Monitorizarea procesului de hidratare al pastei de ciment (PC=apa+ciment)

Evoluție proces hidratare

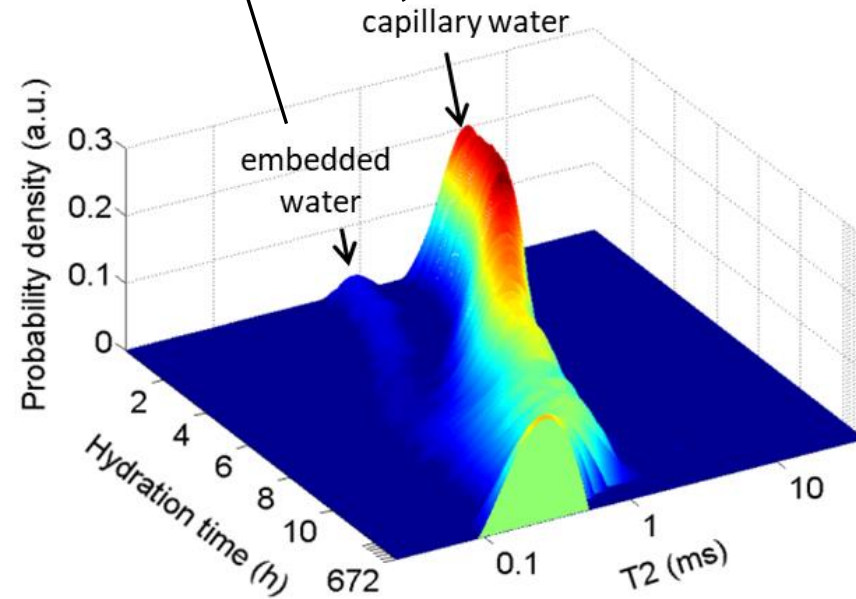
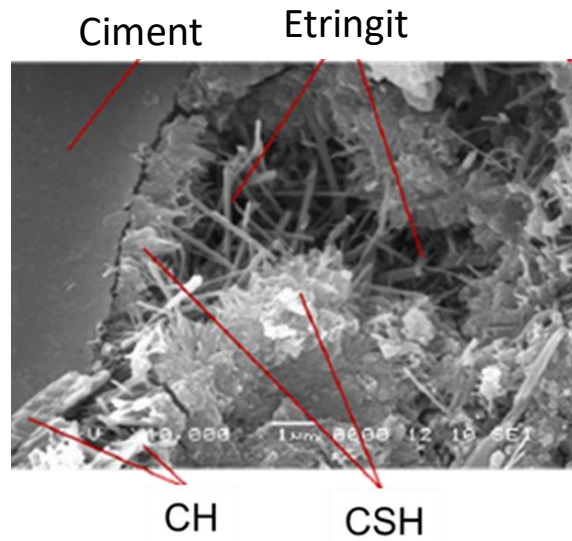
Amestecare (<15 min)

Stadiul latent (<15 min-2h)

Formare produși hidratare (>2h)



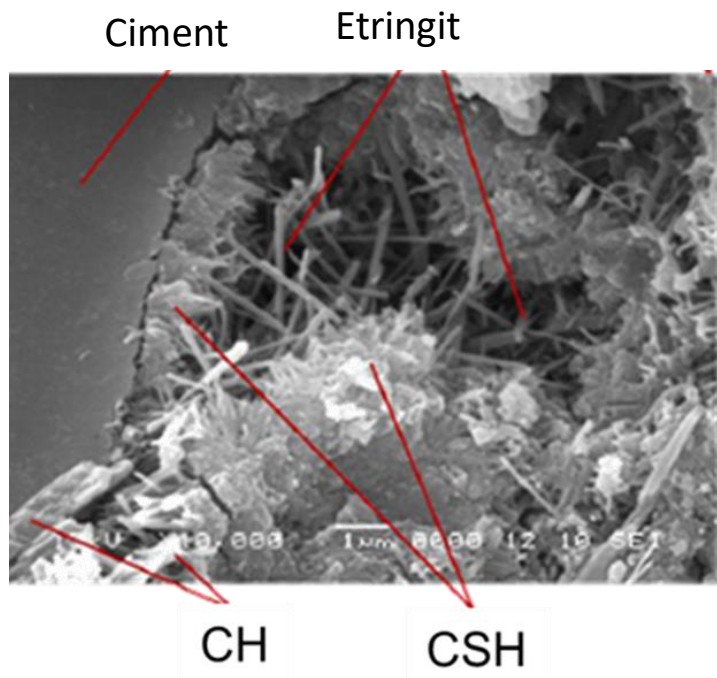
Etringitul  
C-S-H  
CH



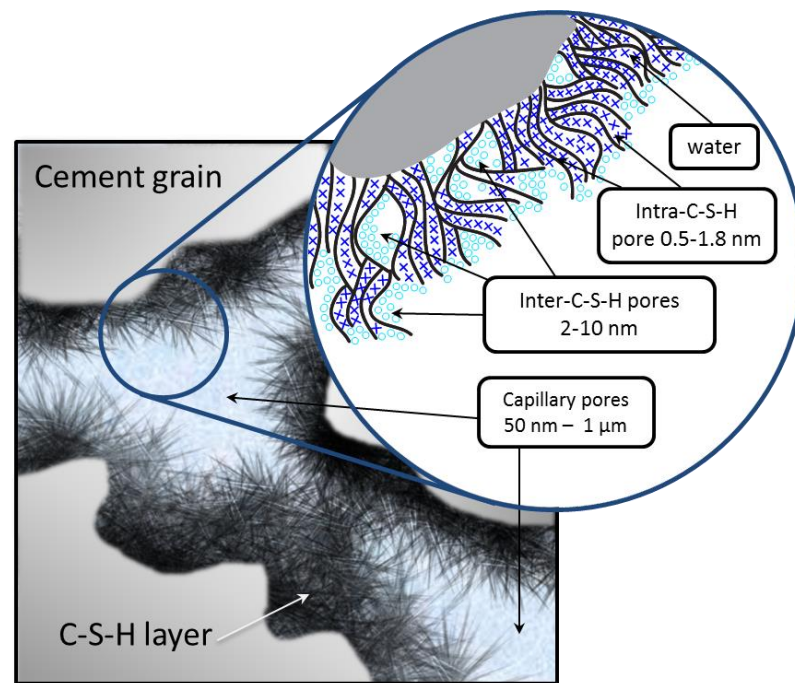
Distributie timp relaxare in timpul hidratarii

# Structura pastei de ciment dupa hidratare

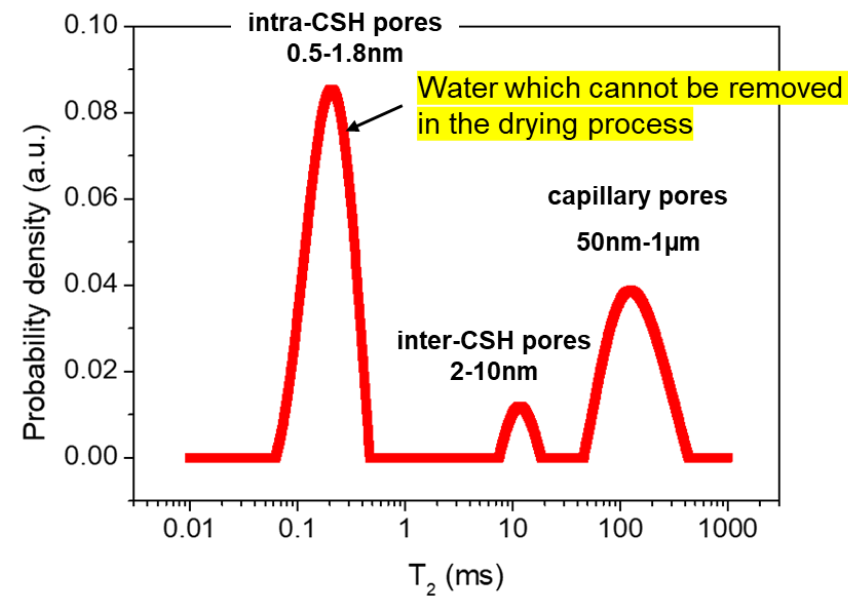
Imagine SEM



Modelul microstructurii poroase



Evidențiere microstructura prin relaxometrie RMN

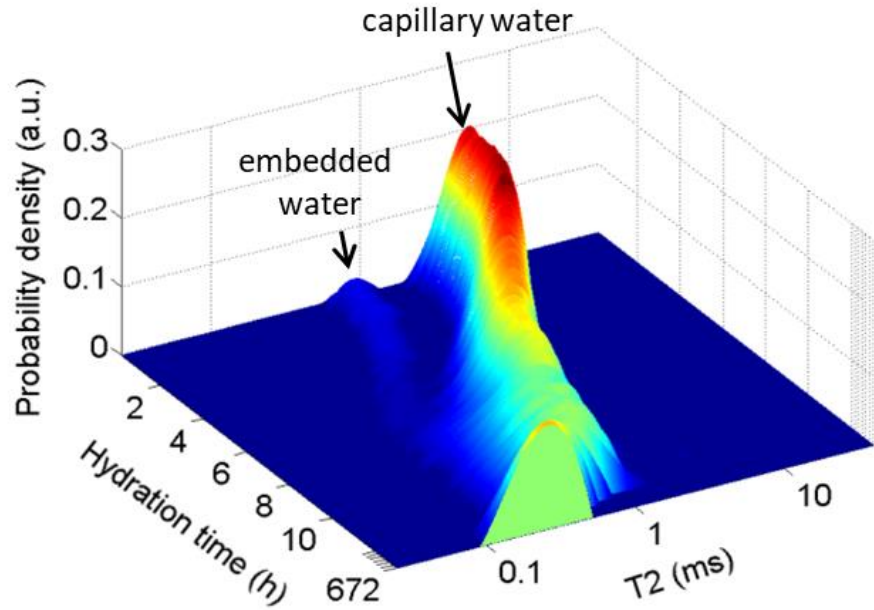


↑  
probă saturată cu ciclohexan

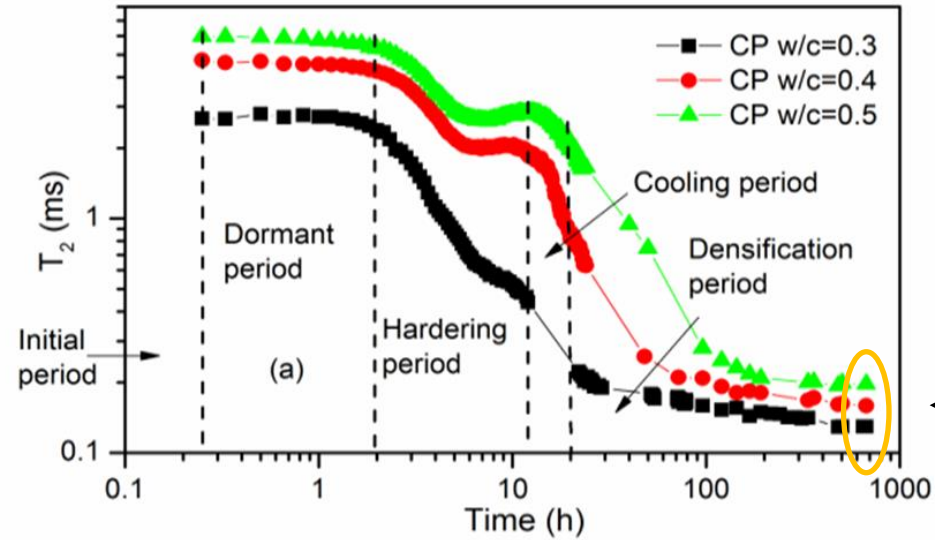
$C-S-H = 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$  este principalul produs de reacție al cimentului Portland cu apa (50% din volumul CP)

# Aplicatie: efectul raportului apă-ciment

## Evoluția distribuției timpului de relaxare



## Timpul de relaxare pentru diferite rapoarte apă-ciment



Rezistența descrește cu  
prin creșterea cantității  
de apă

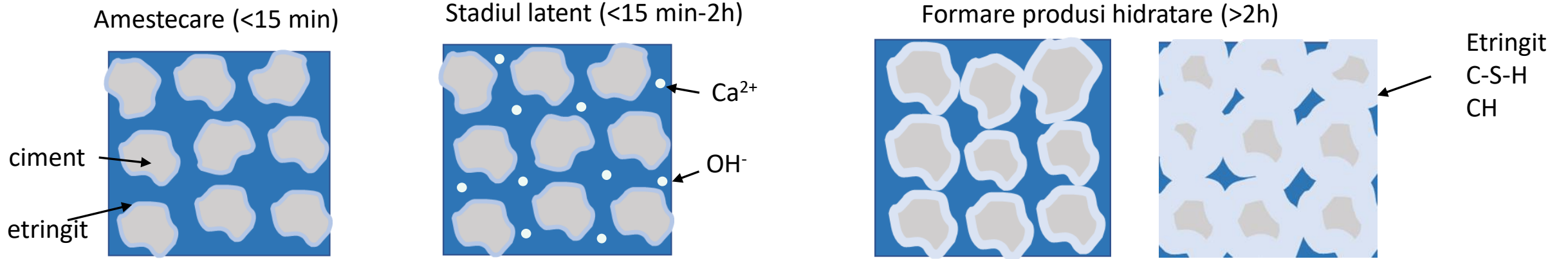
Pori mai mari pentru  
rapoarte w/c mari

$$T_2 = \frac{1}{3\rho} R_{pore}$$

### **III**

## **Efectul acceleratorului asupra dinamicii hidratării și porozității**

# Hidratarea cimentului in prezența unui accelerator



$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -crește concentrația de ioni de calciu producând o suprasaturare mai rapidă

Formare accelerată a produșilor de hidratare

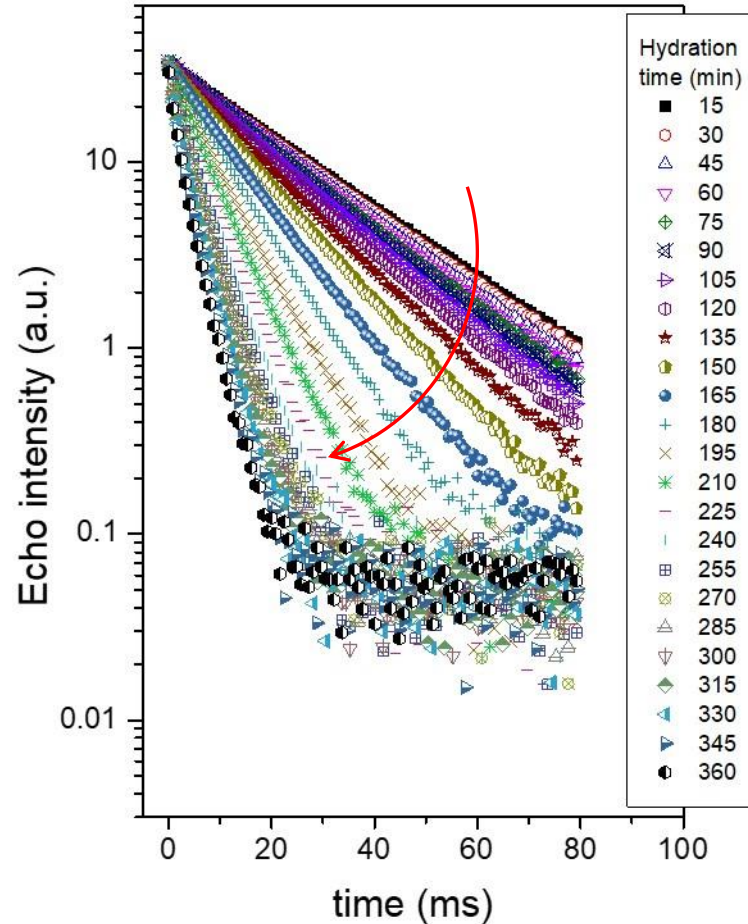
Scurtarea fazei latente?

# Atenuarea ecourilor de spin multiple

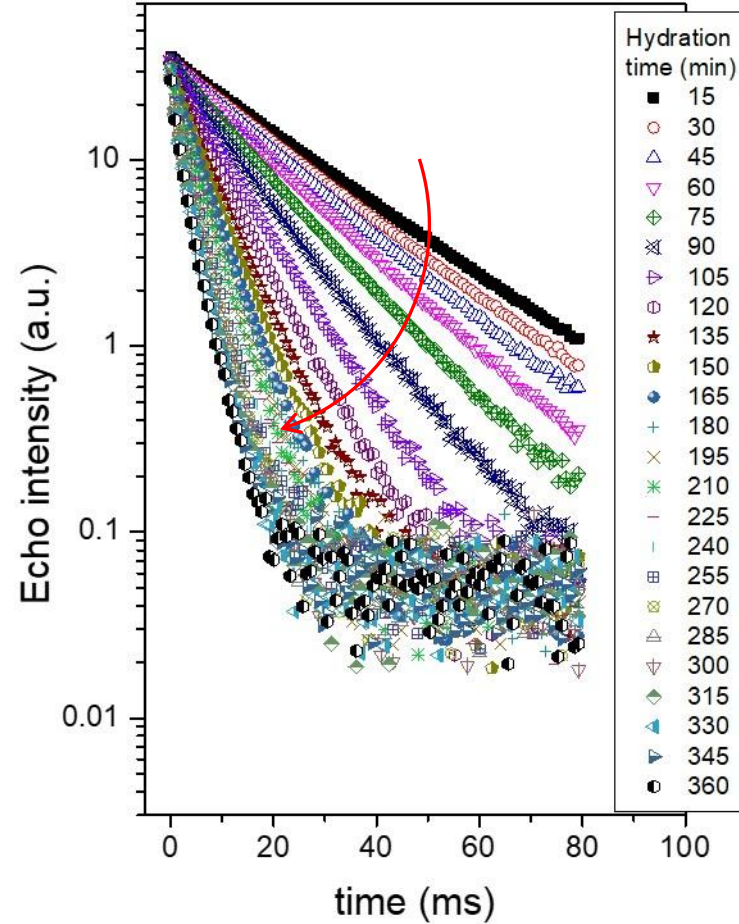
CP = ciment alb+ apă (w/c= 0.4)

Ciment Portland alb: CEM I 52.5 R (Holcim, Romania)

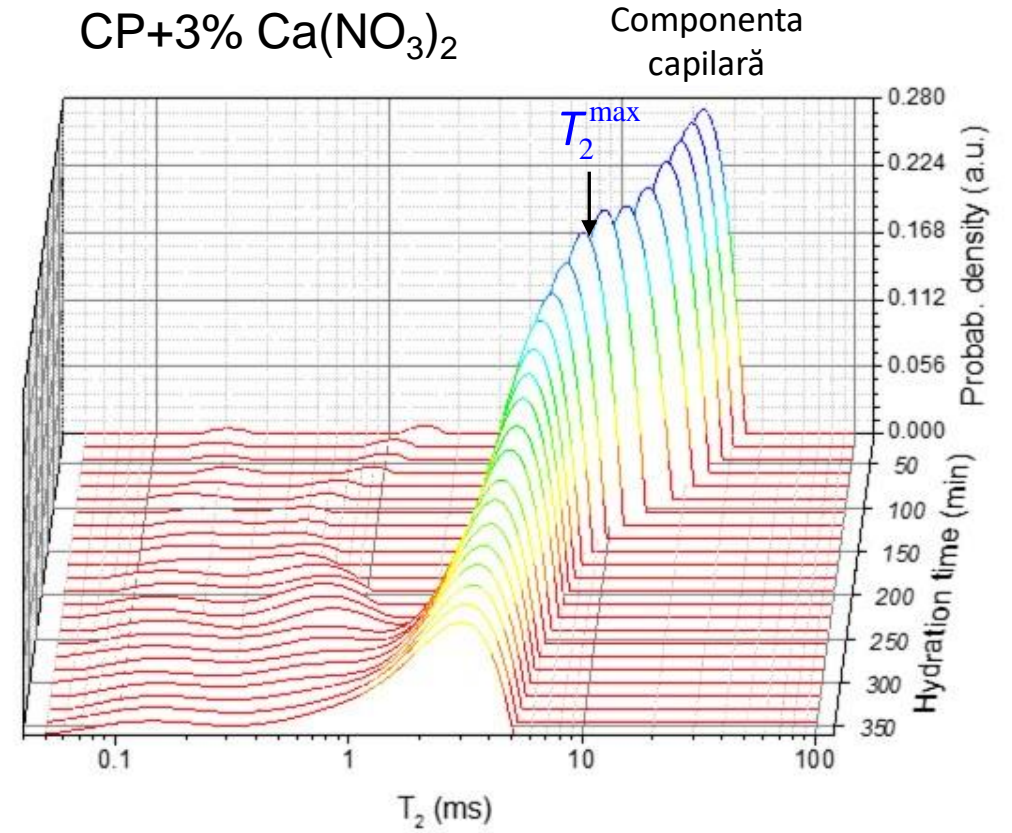
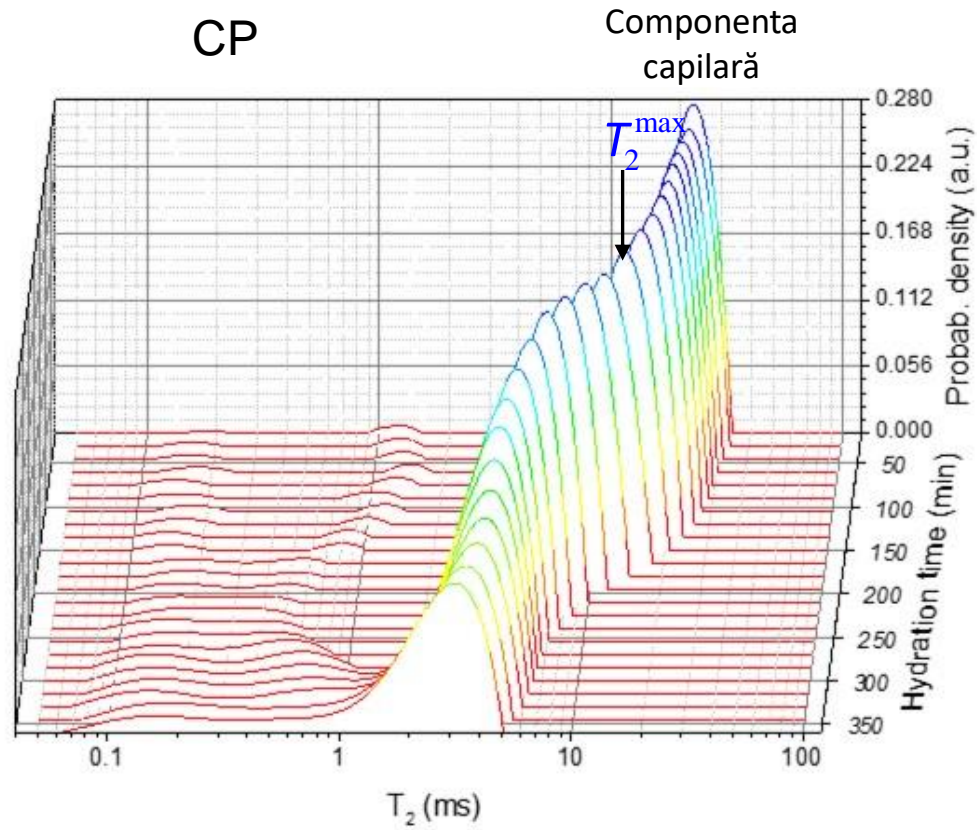
CP



CP+3%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

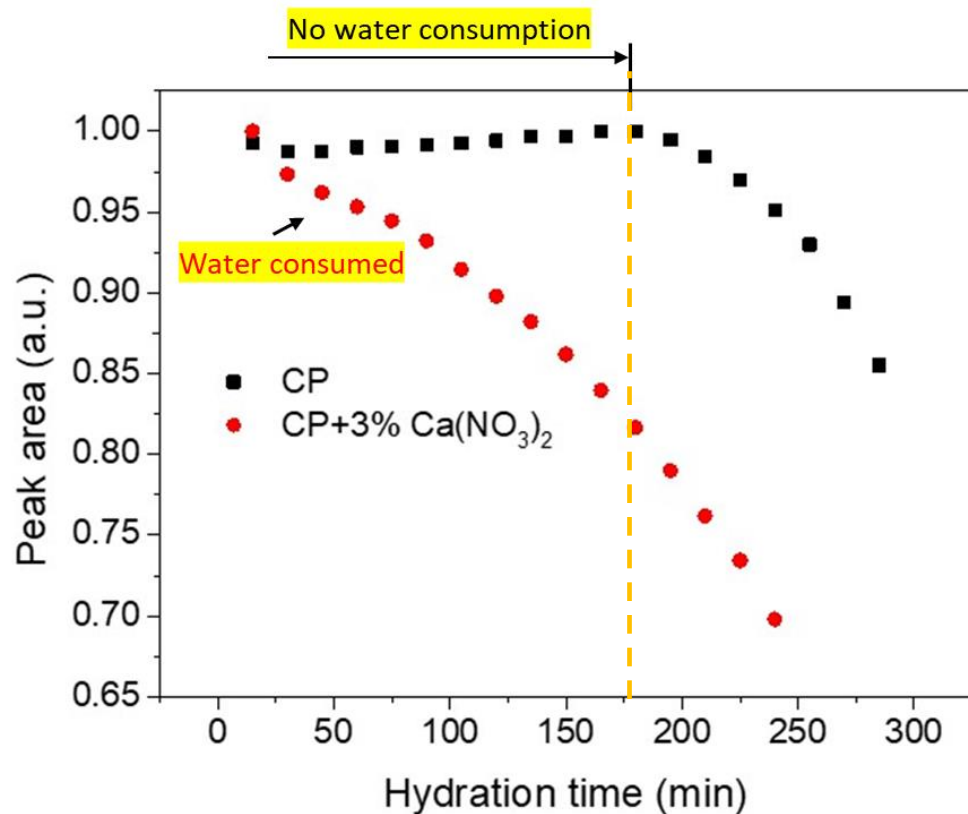


# Distribuția timpului de relaxare (<6h)

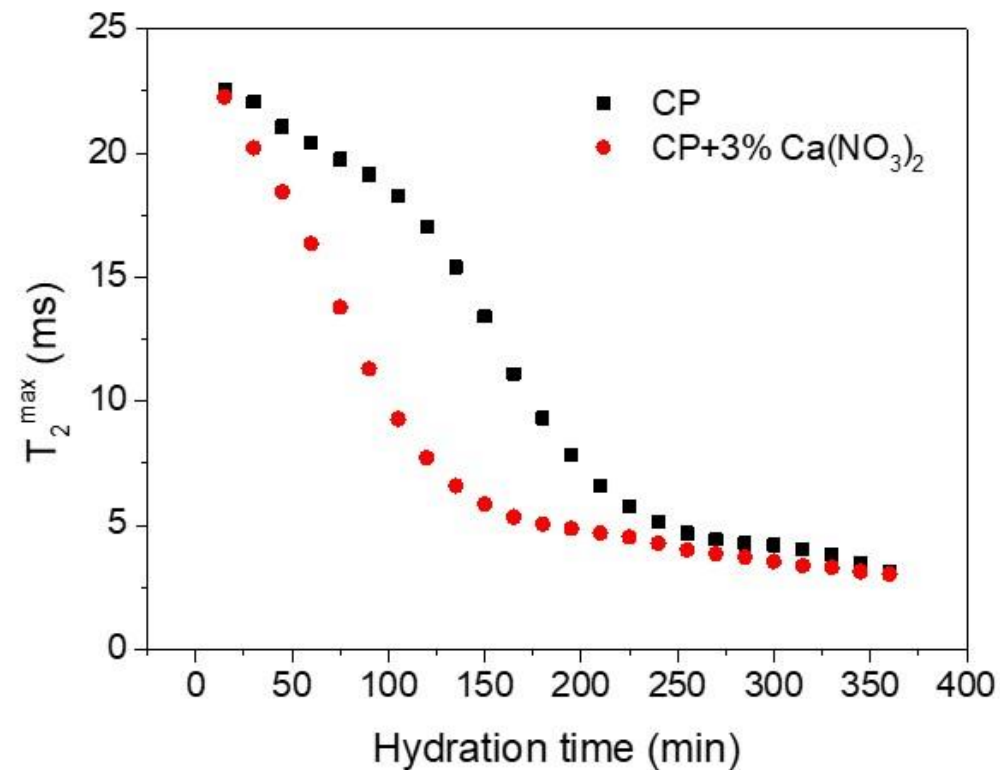


Consumul mai rapid de apă

## Evoluția ariei picului



## Evoluția poziției picului ( $T_2^{\max}$ )



- Descreștere mai rapidă a dimensiunii porilor
- Creștere mai rapidă a suprafeței interne a porilor

Cum influențează rezistența la compresiune?



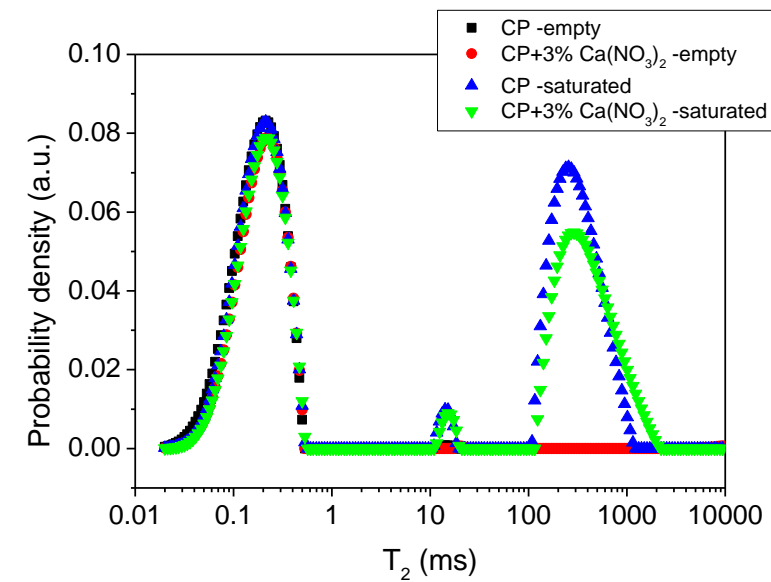
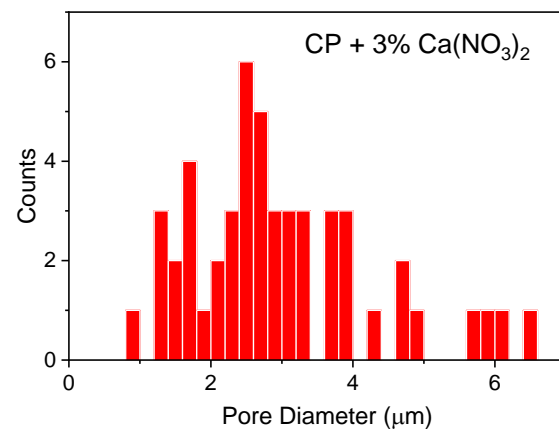
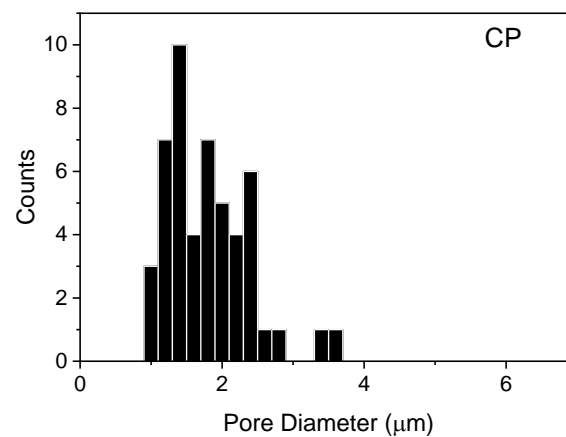
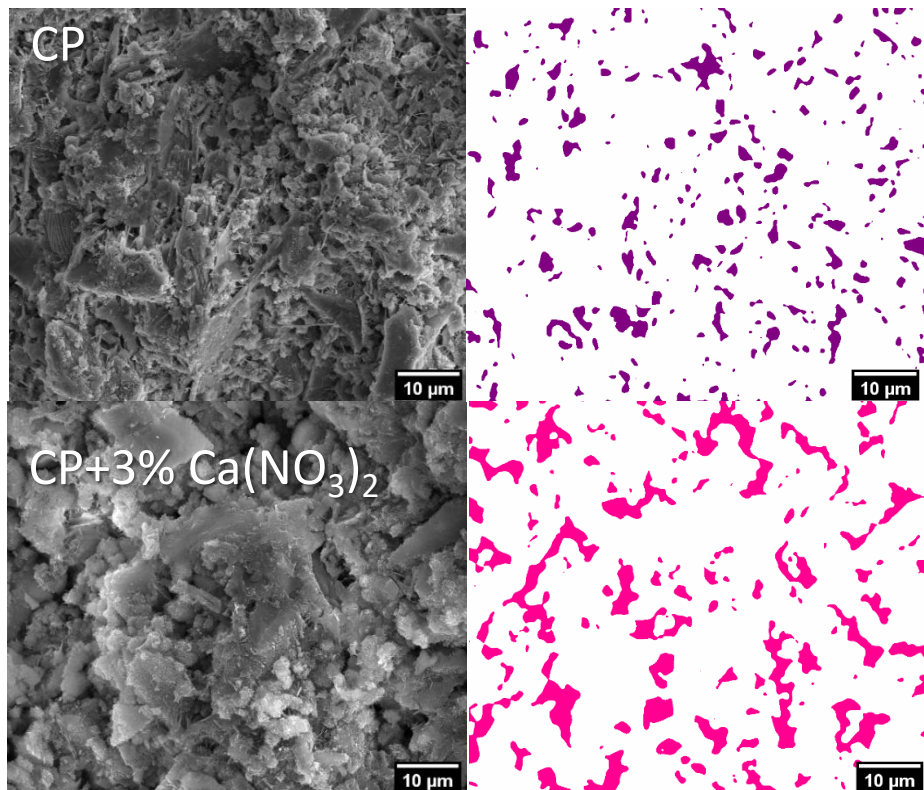
# Distribuția porilor la 28 zile

Imagini SEM (2000 x)

Macropori detectați  
(~1-10  $\mu\text{m}$ )

Distribuția estimată a  
macroporilor

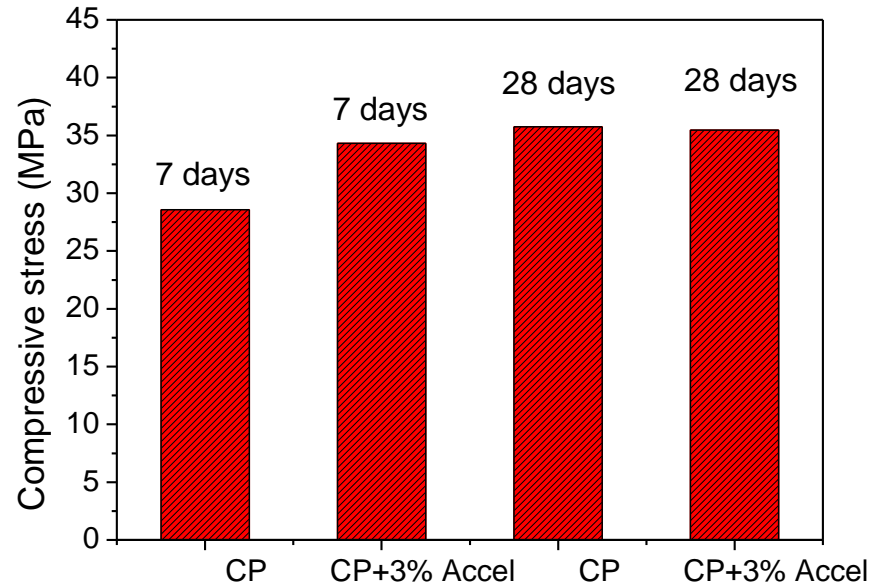
Distribuția timpului de relaxare



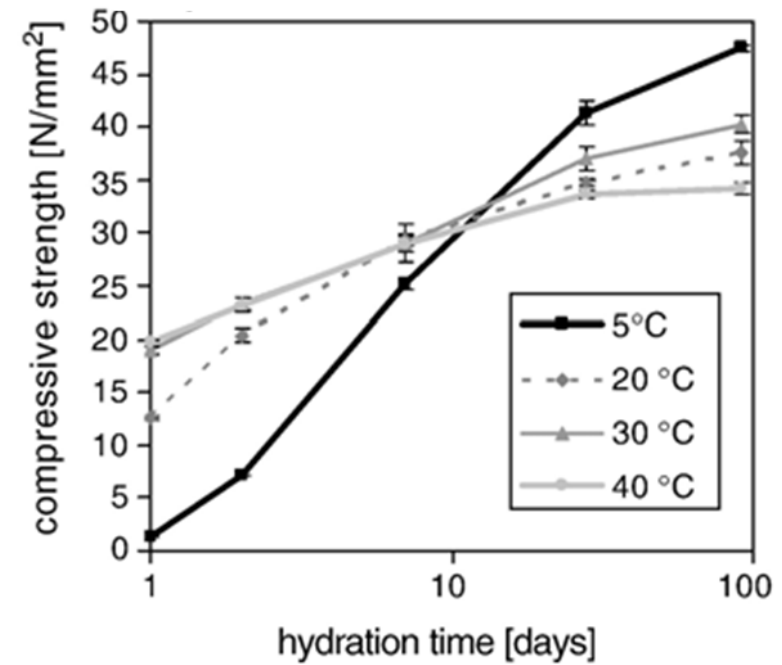
FEI Quanta 3D FEG dual beam – in high vacuum mode using EDT (Everhart Thornley Detector) Scanning Electron Microscope

# Evoluția rezistenței la compresiune

## Influenta acceleratorului asupra rezistenței



## Efectul temperaturii asupra rezistenței



B. Lothenbach, et al., Cem. Concr. Res. 37, 483–491 (2007).

# Concluzii

- RMN in câmpuri joase permite monitorizarea evoluției porilor in timpul hidratării;
- Formarea produsilor de hidratare incepe imediat dupa amestec in prezența acceleratorului;
- Stadiul latent este practic anulat de prezența acceleratorului;
- Probele saturate cu ciclohexan arată pori mai mari in prezența acceleratorului.
- Prezența porilor mai mari nu influențeaza in mod decisiv rezistența la compresiune

**Proiect: PCE 23/2021** (perioada: 2021-2023)



Tema: **Noi materiale nanocompozite pe bază de ciment utilizabile în printarea 3D**

**Echipa:**

Prof. Ioan Ardelean - director

Prof. Cristian Dudescu

Prof. Petru Pascuta

Dr. Cristian Vilau

Mihai Rusu

Mulțumesc pentru atenție!