

Raport științific

privind implementarea proiectului PN-II-IDEI 305/2011 în perioada

ianuarie – septembrie 2016

Tema proiectului:

Efectul suprafeței asupra dinamicii moleculelor confinate în medii poroase cu impurități magnetice

Obiectivul etapei 2016:

Aplicarea cunoștințelor dobândite în studiul dinamicii de rotație a moleculelor de apă confinate în pasta de ciment

Activități asociate:

A1. Extragerea ratelor de relaxare nucleară în funcție de temperatura și frecvența câmpului extern aplicat pentru diferiți timpi de hidratare;

A2. Compararea rezultatelor pe pasta de ciment cu cele extrase pe probele ceramice cu aceeași cantitate de impurități magnetice și dimensiuni apropiate ale porilor;

Obiectivul etapei 2016 a fost utilizarea cunoștințelor dobândite în etapele anterioare pe materialele cu impurități magnetice controlate în studiul dinamicii de rotație a moleculelor de apă confinate în pasta de ciment. S-a considerat pasta de ciment pur și în prezența unor nanoparticule de SiO₂ introduse în general în scopul creșterii rezistențelor mecanice ale produselor pe baza de ciment. Pentru îndeplinirea acestui obiectiv au fost stabilite două activități principale: A1) Extragerea ratelor de relaxare nucleară în funcție de temperatură și frecvența câmpului extern aplicat pentru diferiți timpi de hidratare; A2) Compararea rezultatelor pe pasta de ciment cu cele extrase pe probele ceramice cu aceeași cantitate de impurități magnetice și dimensiuni apropiate ale porilor. În cele ce urmează vor fi descrise pe scurt activitățile asociate îndeplinirii obiectivului etapei 2016 și principalele rezultate obținute.

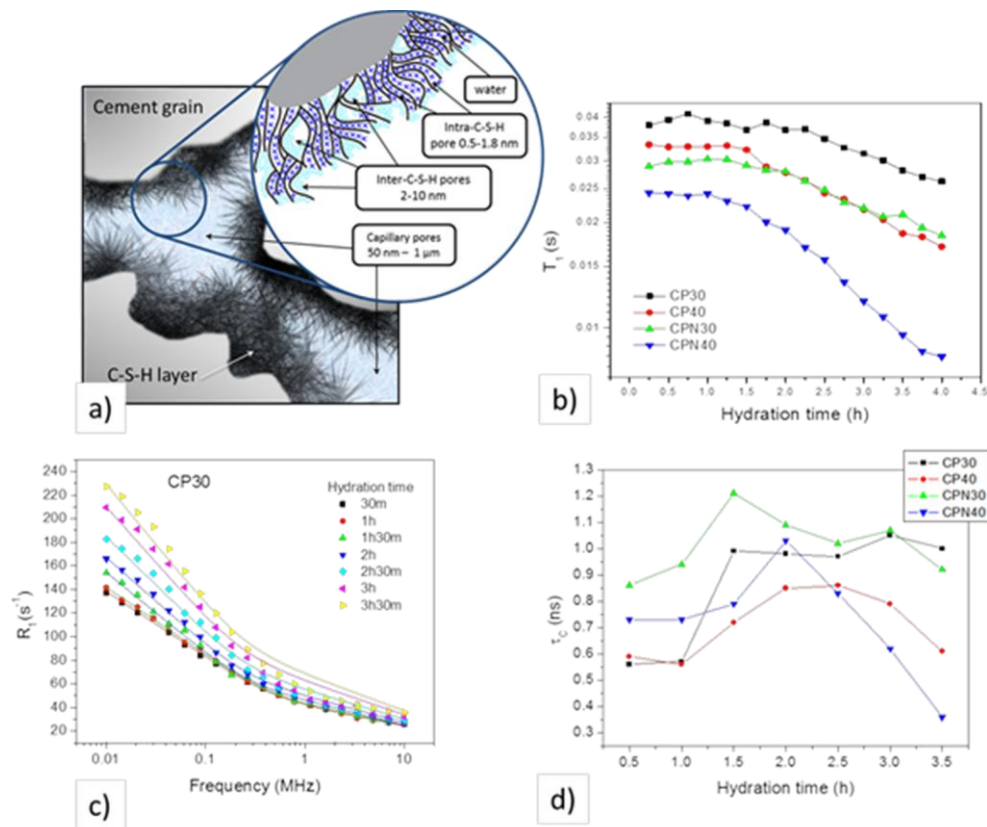


Fig.1. a) Structura poroasa a pastei de ciment dupa hidratare (vezi Ref. [1]). b) Evoluția timpului de relaxare longitudinala a componentei capilare a porilor pastei de ciment la doua temperaturi diferite (CP30, CP40) in prezenta nanoparticulelor de oxid de silice (CPN30, CPN40). c) Curbele de dispersia ale relaxarii in cazul pastei de ciment simple la temperatura de 30 C. d) Dependenta timpilor de corelatie de timpul de hidratare si temperatura.

A1. Extragerea ratelor de relaxare nucleara in funcție de temperatura si frecventa câmpului extern aplicat pentru diferiți timpi de hidratare

Pasta de ciment este un material cu o structură poroasă complexă conținând pori cu dimensiuni variind de la nanometri până la micrometri (vezi Fig.1a) și reprezintă principalul constituent al tuturor materialelor pe bază de ciment (beton, mortare) [1,2]. Pasta de ciment se obține prin hidratarea grăunților de ciment Portland în prezența apei. Materialul rezultat din reacția de hidratare este un amestec rigid și complex de diferite minerale, atât cristaline, cum ar fi ettringita și portlandita, precum și minerale cu o structură slab cristalină, și anume C-S-H (aici folosim prescurtările utilizate in chimia cimentului) [2]. Structura din pasta de ciment cunoscuta ca stare de gel sau C-S-H este un material eterogen nano-poros, care conține straturi de calciu, atomi de oxigen și tetraedre de silice separate prin straturi de apă. Împreună cu graunțele de ciment ramase ne-hidratate și adaosurile introduse se creează în interiorul materialelor pe bază de ciment o rețea poroasă în care pot fi distinse trei tipuri de pori: pori intra-CSH, pori inter-C-S-H și pori capilari (vezi Fig. 1a)[1].

In cadru etapei 2016 pastele de ciment au fost preparate utilizând un ciment alb CEM I 52,5 N (Holcim, România). Cimentul alb a fost ales pentru că conține o cantitate relativ mică de Fe_2O_3 (0.5 %), așa cum este prevăzut de către producător. Probele au fost preparate la temperatura camerei, cu o apă-ciment (w/c) raportul de 0.6 folosind apă distilată produsă în laboratorul nostru. Amestecul a fost omogenizat timp de 6 minute folosind un mixer electric cu o frecvență de rotație de 500 rpm. Imediat după amestecare, probele obținute au fost turnate în tuburi RMN cu diametrul exterior de 10 mm, care se potrivesc în interiorul bobinei de radiofrecvență a instrumentele RMN utilizate in măsurători (Bruker minispec MQ20, Bruker, Germania și Stelar SMARTracer, Italia). Procesul de hidratare a

tuturor probelor a avut loc în interiorul tubului RMN menținut deschis în interiorul bobinei de radiofrecvență la temperaturile controlate de 30°C și respectiv 40°C. Aceste temperaturi au fost alese pentru că sunt apropiate de temperaturile la care se produce hidratarea în condiții de șantier vara și datorită faptului că experimentele RMN de tipul FFC (fast field cycling) [3] sunt mari consumatoare de timp iar o hidratare mai rapidă (ratele de hidratare cresc cu temperatura) este de preferat. Pe de altă parte temperaturile mari de hidratare (>40 C) produc reacții prea rapide și sunt daunătoare structurii poroase formate. În plus, pentru temperaturi mari hidratarea este prea rapidă ca să poată fi monitorizată direct printr-un experiment FFC [2]. Doar CPMG poate fi utilizat în acest caz dar această tehnică oferă informații incomplete și este afectată de gradientii interni [3-8].

Studiul ratelor de relaxare nucleară poate oferi informații asupra dinamicii moleculelor confinate în porii pastei de ciment chiar în timpul procesului de hidratare. Totuși acest lucru nu este ușor de realizat cu tehnica CPMG datorită prezenței impurităților magnetice care introduc asupra măsurătorilor efecte de difuzie moleculară în prezența gradientilor interni [3-8]. În plus tehnica CPMG operează la o singură frecvență de rezonanță iar informațiile extrase sunt incomplete. Din această cauză, în cadrul etapei 2016 a proiectului, studiile pe pasta de ciment se vor referi la componenta longitudinală a timpului (ratei) de relaxare iar experimentele vor fi efectuate la mai multe frecvențe utilizând relaxometrul RMN de tip Fast Field Cycling achiziționat în etapa 2012 a proiectului. Primele măsurători RMN au fost efectuate întotdeauna la 15 minute numărând de la inițierea procesului de amestecare, iar ultimele, după 5 ore de hidratare.

Curbele de dispersie a ratelor de relaxare la diferite momente de timp și la diferite temperaturi de hidratare pentru pasta de ciment preparată cu un conținut de nanoparticule de oxid de silice (dimensiuni 200 nm) reprezentând 5% din masa de ciment (vezi Figura 1b pentru un exemplu) arată că prezența nanoparticulelor are o influență semnificativă în reducerea perioadei latente, la fel ca și creșterea de temperatură. În plus, se produce și o reducere semnificativă a porilor chiar de la începutul perioadei latente. Observații similare au fost făcute și în cazul probelor preparate cu rapoarte intermediare de particule. S-a observat de asemenea o dependență clară a scurtării perioadei latente de hidratare și trecerea în stadiul de acceleare prin creșterea conținutului de nanoparticule, în concordanță cu studiile realizate prin metode alternative [2]. Același efect de reducere al perioadei latente îl are și temperatura, însă în acest caz porii rămân mai mari [2] așa cum se poate observa din timpul de relaxare corespunzător. Să notăm totuși că aceste concluzii nu sunt deloc triviale dacă ținem seama de complexitatea suprafeței porilor și că același efect ca și introducerea de nanoparticule îl poate produce și o saturare parțială a probei [1]. De aceea pentru concluziile de mai sus datele experimentale prezentate în Fig.1c și altele, ne-indicate aici, au fost comparate cu un model teoretic de relaxare elaborat în etapele anterioare ale proiectului [7]. De asemenea acestea au fost comparate și cu datele obținute pe probele ceramice cu un conținut scăzut de Fe₂O₃ (dimensiune medie a porilor de aproximativ 13 μm) preparate prin metoda descrisă în etapele anterioare ale proiectului.

A2. Compararea rezultatelor pe pasta de ciment cu cele extrase pe probele ceramice cu aceeași cantitate de impurități magnetice și dimensiuni apropiate ale porilor

În cadrul etapelor anterioare ale proiectului nostru am arătat că rata de relaxare nucleară longitudinală efectivă a moleculelor confinate în medii poroase satisface o relație de forma [1]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{bulk}} + \rho_1 \frac{S}{V_0} \frac{1}{f^k}. \quad (1)$$

In ecuația de mai sus $1/T_1^{bulk}$ este rata de relaxare longitudinală a moleculelor în condiții volumice (depinde de temperatura), S/V_0 -raportul suprafață volum al porilor, f -gradul de saturație al porilor iar k o constanta empirică ce caracterizează modul in care sunt distribuite moleculele pe suprafața porilor. Constanta ρ_1 reprezintă relaxivitatea suprafeței și depinde de natura suprafeței, caracterul polar sau apolar al moleculelor confinate, conținutul de impurități magnetice de pe suprafață, temperatură și mărimea câmpului magnetic la care se efectuează experimentul (frecvența Larmor a spinilor nucleari). In cazul materialelor cu impurități magnetice cum este și cazul pastei de ciment relaxivitatea este data de relația [7,9]

$$\rho_1 = C_{dip} \tau_m \left[3 \ln \left(1 + \frac{1}{\omega_I^2 \tau_m^2} \right) + 7 \ln \left(1 + \frac{1}{\omega_S^2 \tau_m^2} \right) \right] \quad (2)$$

în care C_{dip} este o constantă ce caracterizează tăria interacțiunii dipolare dintre spinul nuclear și cel electronic aparținând impurităților magnetice de pe suprafață, τ_m reprezintă timpul de corelație al moleculelor pe suprafață [3,7,9]. Din fitarea datelor experimentale cu ecuația (1) in care se ține seama de (2) se obțin o serie de informații cu privire la dinamica moleculară la suprafață.

Pentru a înțelege modul in care temperatura și polaritatea influențează interacțiunea moleculelor cu suprafața porilor capilari din pasta de ciment in timpul procesului de hidratare ce conțin atât grupări hidroxil pe suprafață cât și impurități magnetice au fost realizate și măsurători comparative pe probe ceramice sau sticle poroase. Acestea au fost alese cu dimensiuni aproximative ale porilor ca in cazul pastei de ciment. S-a observat că in intervalul de temperatură investigat dependența timului de corelație cu temperatura poate fi neglijată, așa că modificările observate in curbele de dispersie (vezi Fig. 1c ca un exemplu) obținute in experimentele FFC pe pasta de ciment (cu sau fără nanoparticule) vor fi determinate numai de natura suprafeței porilor.

Din compararea datelor experimentale (Fig.1c este un exemplu) cu rata de relaxare teoretică descrisă de ecuația (1), in care se tine seama de ecuația (2), se pot extrage timpicii de corelație ai mișcării moleculare pe suprafața porilor capilari (Fig.1d). Să notăm că fitarea datelor experimentale poate fi realizată doar pentru perioada latentă de hidratare și începutul perioadei de accelerare (<3h) când porii capilari sunt încă destul de mari și timpul de relaxare este suficient de lung pentru a permite măsurători corecte ale ratelor de relaxare prin tehnica FFC. De asemenea in cursul acestui interval de timp structura poroasă nu este încă complet formată și semnalul RMN dominant provine din porii capilari. După perioada latentă timpul de relaxare este foarte scurt iar tehnica FFC nu mai poate fi aplicată cu succes in cazul apei confinate. Cercetările noastre au mai aratat că pentru perioade mai târzii de hidratare (după 28 zile) este bine să se folosească etanolul (ca reprezentant al moleculelor polare) sau ciclohexanul (ca reprezentant al moleculelor apolare). Aceste două molecule au timpi de relaxare mai lungi decât apa și in plus sunt mai bine absorbite in porii capilari.

Timpicii de corelație τ_m ce caracterizează mișcarea moleculelor pe suprafață sunt reprezentați pentru cele 4 probe in Fig.1d. Comparând pasta de ciment pură (CP30 și CP40), in timpul perioadei latente, se observă că timpul de corelație nu este influențat de temperatura de hidratare (30 sau 40 °C). Diferențe apar între cele două probe doar de la începutul perioadei de hidratare când

temperaturile diferite determină proprietăți diferite ale suprafeței porilor capilari. In cazul probelor ce conțin nanoparticule (CPN30 și CPN40) dependența de temperatură se manifestă deja de la începutul perioadei de hidratare și se datorează accelerării formării anumitor compuși de hidratare în prezența temperaturilor mai mari. Diferența dintre prezența anumitor compuși de hidratare în cazul probelor cu nanoparticule față de cele fără s-a pus în evidență și prin difractometrie de raze X dar doar după ce hidratarea este completă (după 28 zile). Valorile timpilor de corelație extrase în măsurătorile noastre sunt ceva mai scăzute decât cele obținute în cazul ceramicilor poroase ceea ce indică o afinitate mai mică a moleculelor de apă la suprafața porilor capilari ai pastei de ciment.

Concluzii

În cadrul perioadei raportate au fost studiate efectele interacțiunii moleculă-suprafață asupra dinamicii de rotație a moleculelor confinate în pasta de ciment preparată cu diferite cantități de nanoparticule de silice și hidratate la diferite temperaturi. Scopul acestor investigații a fost de a înțelege dinamica moleculară din interiorul structurii poroase complexe specifice pastei de ciment. Studiile noastre s-au bazat atât pe tehnici de relaxometrie RMN clasice (seria CPMG) dar mai ales pe tehnica Fast Field Cycling care permite observarea spinilor nucleari la diferite frecvențe. Avantajul tehnicii FFC este sensibilitatea pe un spectru mai larg de mișcări moleculare și faptul că nu este influențată de difuzia în gradientii interni. Dezavantajul tehnicii FFC în comparație cu CPMG la o anumită frecvență este raportul semnal/zgomot mai mic al acestuia și o durată mult mai mare a experimentelor.

Datele experimentale pe pasta de ciment au fost comparate cu cele pe probe model și a fost verificată aplicabilitatea modelului teoretic de relaxare prin interacțiuni cu centrul paramagnetic propus în cadrul fazelor anterioare ale proiectului. S-a observat că acest model se aplică doar stadiului latent și începutului stadiului de accelerare de hidratare când faza de gel C-S-H încă nu este dominantă. După acel moment trebuie considerat și interschimbul molecular dintre porii inter-C-S-H și capilari ca un posibil mecanism de relaxare. Investigațiile noastre au demonstrat o creștere a ratei de relaxare cu creșterea temperaturii în ciuda scăderii timpului de corelație rotațională. Această creștere ca și în cazul probelor ceramice cu conținut controlat de impurități magnetice poate fi atribuită desaturării parțiale a porilor la temperaturi ridicate și astfel creșterii rolului suprafeței în procesul de interschimb molecular ce determină rata de relaxare efectiv măsurată.

Rezultatele studiilor noastre au fost diseminate prin publicarea a **3** articole ISI, **1** capitol de carte, **1** articol în ISI în pregătire sau au fost prezentate în cadrul unor conferințe internaționale, așa cum rezultă din lista publicațiilor de mai jos. De asemenea, rezultatele au fost incluse în referatele de doctorat ale D-nei Andrea Bede, membra în echipa proiectului.

Bibliografie selectivă

1. A. Bede, A. Scurtu, I. Ardelean, Cem. Conc. Res. 89, 56-62 (2016)
2. S. H. Kosmatka, B. Kerkhoff, and W. C. Panarese, Design and Control of Concrete Mixtures (EB001, 14th edition, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2003).
3. S. Muncaci, C. Mattea, S. Stapf, and I. Ardelean, Magn. Reson. Chem. 51, 123 (2013).
4. S. Muncaci and I. Ardelean, Appl. Magn. Reson. 44, 837 (2013).
5. S. Muncaci, S. Boboia, and I. Ardelean, AIP Conf. Proc. 1565, 133 (2013).
6. A. Pop and I. Ardelean, Cem. Concr. Res. 77, 76 (2015).
7. C. Badea, A. Pop, C. Mattea, S. Stapf, and I. Ardelean, Appl. Magn. Reson. 45, 1299 (2014)
8. P. Fantazzini and R. J. S. Brown, J. Magn. Reson. **177**, 228 (2005).
9. J. P. Korb, L. Monteilhet, P. J. McDonald, and J. Mitchell, Cem. Concr. Res. 37, 295 (2007)

Publicatii si conferinte în cursul anului 2016

Articole în reviste clasificate ISI

- Pop, A. Bede, M.C. Dudescu, F. Popa, I. Ardelean, Monitoring the Influence of Aminosilane on Cement Hydration Via Low-field NMR Relaxometry, Appl. Magn. Reson. 47, 191-199 (2016).
- Bede, A. Scurtu, I. Ardelean, NMR relaxation of molecules confined inside the cement paste pores under partially saturated conditions, Cem. Conc. Res. 89, 56-62 (2016) (5 Year IF=4.07);
- J. Stepisnik, I. Ardelean, Usage of internal magnetic fields to study the early hydration process of cement paste by MGSE method, J. Magn. Reson. 2016 (accepted, in press)
- A. Bede, C. Badea, I. Ardelean, Monitoring the effect of water-to-cement ratio on pore size distribution of hydrated cement paste via NMR relaxation of cyclohexane molecules, Cement and Concrete Research 2016 (in preparation)

Capitole in carti

- Ardelean and R. Kimmich, Beyond the Limits of Conventional Pulsed Gradient Spin Echo (PGSE) Diffusometry: Generalization of the Magnetization-grating Principle, in „Diffusion NMR of Confined Systems: Fluid Transport in Porous Solids and Heterogeneous Materials”, (Ed. R. Valiullin), Publisher: Royal Society of Chemistry (in press, corrected proof, 35 pages.)

Prezentări la conferinte

- I. Ardelean, A. Bede, A. Scurtu, Probing into the porous structure of hydrated cement paste with the NMR relaxometry of cyclohexane and ethanol molecules under partially saturated conditions, 13th International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media (MRPM13), Bologna, September 3-8, 2016 (oral presentation).
- A. Bede, C. Badea, I. Ardelean, Revealing the porous structure of cement materials via the NMR relaxometry and diffusometry of cyclohexane molecules, 13th International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media (MRPM13), Bologna, September 3-8, 2016 (poster)
- I. Ardelean, A. Bede and C. Badea, NMR relaxation under partially saturated conditions: applications to cement paste, Alpine NMR Workshop, Cluj-Napoca, Sep 23-25, 2016 (oral presentation).
- A. Bede, I. Ardelean and C. Badea, The effect of silanized nanoparticles on the hydration and the properties of cement materials, Alpine NMR Workshop, Cluj-Napoca, Sep 23-25, 2016 (oral presentation).

Director proiect
Prof.dr. Ioan Ardelean