

Influencia de los iones Ba^{2+} y Sr^{2+} en el proceso de hidratación del cemento portland y de los cementos con adiciones activas

Influence of Ba^{2+} and Sr^{2+} ions on the hydration process of portland cement and blended cements

ŽIVANOVIĆ B. M. and PETRAŠINOVIĆ Lj.
Institute for Testing of Materials, Beograd

MILOVANOVIĆ T.

Cement Plant "Poovac", Popovac

KARANOVIĆ Lj. and KRSTANOVIĆ I.

Facult. for Geology and Mining, Beograd, Yugoslavia

Fecha de Recepción: 3-VIII-87

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la influencia de la concentración de los iones Sr^{2+} y Ba^{2+} en las aguas de amasado sobre el proceso de hidratación de varios cementos portland y de adición.

Se comprueba un incremento de las resistencias mecánicas de dichos cementos, a los 28 días, cuando aumenta la concentración de los iones Ba^{2+} y Sr^{2+} en las aguas de amasado, lo cual sugiere una posible explicación microestructural a dicho fenómeno.

SUMMARY

This study concerns the influence of the concentration of Sr^{2+} and Ba^{2+} ions in mortar batch waters upon the hydration process of various Portland and additive cements.

An increase in the mechanical resistance of said cements is observed, after 28 days, when the concentration of Ba^{2+} and Sr^{2+} ions in the mortar batch waters increases. This suggests a possible microstructural explanation of said phenomenon.

INTRODUCCION

La fabricación de los cementos con adiciones activas responde inicialmente a razones de tipo económico. Las adiciones activas, como es bien conocido, son materiales inorgánicos que poseen propiedades hidráulicas. Estos materiales se utilizan en la producción de cementos con adiciones, con el objeto de sustituir parcialmente al cemento portland. Las adiciones son, en su mayoría, escorias de alto horno y cenizas volantes —ambas productos artificiales— y puzolanas naturales de origen volcánico.

Las adiciones modifican las propiedades del cemento portland ordinario, dependiendo del tipo que sean, así como de sus características y de la proporción en que se añaden. Estos cambios son notables, lo que supone que los cementos con adiciones activas formen un tipo especial de cementos, recogidos en las normativas de cada país.

INTRODUCTION

Production of blended cements is influenced primarily by economic reasons. Mineral additives, as it is well known, are inorganic materials with hydraulic properties. These materials are used in the production of blended cements in order to substitute a part of portland cement. Blending materials are mostly blast furnace slag and fly ash (artificial) and volcanic tuff (natural pozzolan).

Blended materials do change some of the ordinary portland cement properties, depending on their type, quality and quantity. These changes are noticeable and this is a reason that blended cements are special type of cement with special sign according to national standards.

También es conocido que las puzolanas naturales y artificiales disminuyen la resistencia a primeras edades, en los correspondientes cementos y las aumentan a edades superiores a 90 días, aunque su influencia después de 1 año es despreciable. Generalmente los cementos con adiciones activas tienen un tiempo de fraguado algo mayor que los portland "normales" y además aumentan el contenido de agua para el mortero fresco y el hormigón, a consistencia normal.

Las puzolanas naturales y artificiales utilizadas como adiciones activas en cementos normalmente incrementan la impermeabilidad y la resistencia a la corrosión de los hormigones (1). Por otra parte los cementos con adiciones activas, por ejemplo adicionados con el 30 % de escoria, o los cementos metalúrgicos, tienen propiedades similares a las del cemento normal, pero el consumo de energía necesario para su formación es más bajo (2).

PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSION

A pesar de ser conocidas las llamadas reacciones puzolánicas durante el proceso de hidratación de cementos con adición de escoria o cementos metalúrgicos, es un hecho que nuestro conocimiento sobre la influencia de los componentes minoritarios procedentes de la escoria en el proceso de hidratación del cemento es limitado, y especialmente en aquellos componentes de la escoria que se disuelven en agua tales como el Ba^{2+} y el Sr^{2+} .

Los microanálisis del agua embebida y del agua, con la cual fue amasada la escoria durante 2 horas, se dan en la Tabla I. (La proporción de escoria en agua corresponde al 30 % de escoria en cementos de adición).

Utilizando esos dos tipos de agua para la preparación de mortero de cemento portland estándar y de cemento con adiciones activas, de fabricación normal en Yugoslavia, se observa que la resistencia aumenta en el caso de utilizar agua mezclada con escoria. Se considera que es debido a un proceso de activación en la hidratación del cemento (4, 5).

En el trabajo experimental se ha utilizado un cemento portland ordinario (producido por la planta cementera "Novi Popovac"), cementos con adiciones de escoria, puzolana natural y humo de sílice. En la tabla 2 se da la composición del clínker y de la escoria. La puzolana "Katalenac" procede de Vranje y el humo de sílice es un subproducto de la producción de criolita de la Industria Química

It is also well known that natural and artificial pozzolanic materials make early strength of blended cements smaller, after 90 days higher, but their influence after one year is neglectable. Usually blended cements have setting time a bit longer and also increased water content for fresh mortar and concrete with standard consistency.

Natural and artificial pozzolans as blending materials for cements, usually increase waterproof and corrosion resistivity of concrete (1). On the other side, blended cements, for example cement blended with 30 % of blast furnace slag or metallurgical cement have properties similar to ordinary portland cement, but energy consumption for their production is lower (2).

EXPERIMENTS, RESULTS AND DISCUSSION

In spite of the fact that so called pozzolanic reactions which procede during hydration of blended cements with addition of blast furnace slag or metallurgical cements are understood (3,4), it is a fact that our knowledge about the influence of minor components from slag, on the hydration of cement is limited. Especially it is true for the minor components in slag which are dissolve in water such as Ba^{2+} and Sr^{2+} ions.

Microanalyses of drinking water and water in which we stirred slag for 2 hours (slag amount in water corresponds to 30 % of slag in blended cement) gave results presented in Table 1.

Using these two types of water for preparation of standard cement mortar specimens with ordinary portland cement as well as blended cements usually produced in our country, we noticed strength increament in the case we used water mixed with slag. We think that it is one sort of cement hydration process activation (4,5).

In the experimental we used ordinary portland cement (produced by Cement Plant "Novi Popovac"), as well as a group of blended cements with addition of slag, volcanic tuff and silica fume. In Table 2, there are presented chemical composition of portland cement clinker and slag we used in our experimental. Volcanic tuff "Katalenac" is from Vranje and silica fume is by-product from criolitte

TABLA 1
Contenido de iones en el agua embebida y del amasado en la escoria

TABLE 1
Content of ions in drinking water and water mixed with blast furnace slag

Contenido de iones Contents of ions	Agua embebida (mg/l) Drinking water (mg/liter)	Agua mezclada con la escoria Water mixed with slag
B	0.0077	0.0055
Cr	0.0038	0.0341
Mo	?	0.0210
Ni	0.0023	0.0018
Cu	0.0203	0.0070
Zn	0.596	0.0173
Mn	0.0020	0.0173
Sr	0.1710	0.8400
Pb	0.1830	0.3150
Ba	0.0725	1.3125
Ag	0.0004	0.0003
Ca	2.5896	2.6250
Mg	2.5890	0.2625
Fe	0.0570	0.0709
Al	0.2330	1.3125
Ti	0.0202	0.0084
Residuo seco (180°) Dry residue (180° C)	0.2880	0.3250

TABLA 2
Composición química del clínker del cemento portland a la escoria

TABLE 2
Chemical composition of portland cement clinker and blast furnace slag

	Clínker (% peso) Clinker (% wgt.)	Escoria* (% peso) Slag* (% wei.)
Pérdida al fuego Ignit. loss	0.48	0.35
SiO ₂	21.96	28.31
Al ₂ O ₃	5.55	10.20
Fe ₂ O ₃	2.55	0.71
CaO	64.09	46.21
MgO	3.38	7.05
BaO	—	3.84
SrO	—	1.96
K ₂ O	0.90	1.20
Na ₂ O	0.45	0.70
SO ₃	0.65	0.94

* Según los resultados de la tabla 2 la relación $CaO + MgO + Mn_2O_3/SiO_2 = 2,26$, lo que significa que la escoria puede ser adicionada como un material artificial de adición durante la producción de cementos con adiciones activas.

* According to the results in Table 2, the ratio $CaO + MgO + Mn_2O_3/SiO_2 = 2,26$, which means the slag can be added as artificial blending material during production of blended cements.

“Prahovo”, de Prahovo.

Estudiando los resultados dados en la Tabla 1 puede decirse que la concentración de Ba^{2+} y Sr^{2+} en el agua mezclada con la escoria, aumenta casi en 18 y 5 veces, respectivamente.

Con el fin de investigar la influencia del Ba^{2+} y del Sr^{2+} sobre los procesos de hidratación tanto en los cementos portland ordinarios, como de los que llevan adiciones activas, se prepararon muestras de mortero estándar con agua embebida (procedimiento E), con agua mezclada con escoria que correspondería a cementos con el 30 % de adición activa (Procedimiento A) y con agua mezclada con escoria que corresponde a un cemento con adición activa al 50 % (procedimiento B). La relación agua/cemento en todos los casos fue de 0,50.

Las resistencias a flexión y compresión a 3 y 28 días se dan en la Tabla 3. En esta Tabla la notación es la siguiente:

- I. Cemento portland ordinario (con 4 % de yeso) - PC.
- II. Cemento con adiciones del 10 % de puzolana natural + 5 % de caliza natural - PC 15 p.
- III. Cemento con adición del 30 % de puzolana natural - PC 30 Dt.
- IV. Cemento con adición del 15 % de escoria + 15 % de puzolana natural - PC. 15Z 15 Dt.
- V. Cemento con adición del 25 % de puzolana natural + 5 % de humo de sílice - PC 25 Dt 5p.

Todos estos cementos provienen de la planta “Novi Popovac”.

Los resultados experimentales presentados en la Tabla 3, muestran que el agua mezclada con escoria (con incremento en el contenido de iones Ba^{2+} y Sr^{2+}) aumenta la resistencia mecánica de los cementos. Esta es más pronunciada en el caso de los cementos con adiciones activas. Por ejemplo, con el cemento II, a los 28 días, la resistencia a compresión es un 14 % más elevada; con el cemento IV el 25,2 %; con el cemento V el 18,2 %, y con el cemento III alrededor del 10 %.

Para encontrar una explicación razonable a esos hechos, se estudió la composición mineralógica de los cementos hidratados, a

production in Chemical Industry “Prahovo”, Prahovo.

Analysing the results presented in Table 1 one can notice that concentration of Ba^{2+} and Sr^{2+} in the water mixed with slag, increase for almost 18 and 5 times, respectively.

In order to investigate the influence of Ba^{2+} and Sr^{2+} on the hydration process of ordinary portland cement and blended cements, we prepared standardised cement mortar specimens with drinking water (procedure E), with water mixed with slag which correspond to blended cement with 30 % (procedure A) and with water mixed with slag which correspond to blended cement with 50 % (procedure B). Water/cement ratio in all experimental was $w/c = 0.50$.

Results of bend and compression strength of cements under investigation after 3 and 28 days are presented in Table 3. In the Table 3, notation is as following:

- I. Ordinary portland cement (with 4 % of gypsum) - PC.
- II. Blended cement with addition of 10 % tuff + 5 % of natural carbonate - PC 15p.
- III. Blended cement with 30 % of tuff - PC 30Dt.
- IV. Blended cement with 15 % slag + 15 % tuff - PC 15z 15 Dt.
- V. Blended cement with 25 % tuff + 5 % of silica fume - PC 25 Dt 5p.

All these cements are from ordinary production of Cement Plant “Novi Popovac”.

The experimental results presented in Table 3, show that water mixed with slag (with increased content of Ba and Sr - ions), increase the mechanical strength of cements under investigation: The strength increment is pronounced in case of blended cements: For example with cement II we achieved (after 28 days age) 14 % higher compression strength, with cement IV even 25.2 % with cement V 18,2 % and with cement III about 10 % higher compression strength.

In order to find out resonable explanation for such a behaviour, we investigated the mineralogical composition of hydrated cements

28 días, preparados con agua de amasado y con agua previamente mezclada con escoria. En la Fig. 1 se dan los difractogramas de rayos X de la muestra de cemento IV (en el que se comprobó un mayor incremento de resistencia) después de 28 días de su hidratación.

Estudiando difractogramas similares a los dados en la Fig. 1, no se encuentra respuesta a aquellas cuestiones. Se observa, en todo caso, que la cantidad de Ca(OH)_2 es más elevada y la de C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF es más baja, en los casos en los cuales se utilizó mezcla previa de agua con la escoria.

Utilizando técnicas microanalíticas se ve una distribución homogénea de Ba^{2+} y Sr^{2+} en los cementos hidratados preparados con agua mezclada con la escoria (en muestras preparadas con agua de amasado no se observaban los iones Ba^{2+} y Sr^{2+}). Utilizando microscopía electrónica de barrido, se encuentra la contestación a las mayores resistencias mecánicas de los cementos investigados, cuando se utilizó el agua

under investigation in age of 28 days, prepared with drinking water and water previously mixed with slag. In Fig. 1, are shown x-ray diagrams for specimens of cement IV (where we noticed highest increase of mechanical strength) after 28 days of hydration. Analysing similar diagrams by x-ray analysis such as one presented in Fig. 1, we couldn't find the proper answer. One can see only that amount of Ca(OH)_2 is higher and of C_3S , C_2S , C_3A and C_4AF is lower, when the water mixed previously with slag was used. Using microprobe analyser (Fig. 2), we found homogenous distribution of Ba^{2+} and Sr^{2+} within hydrated cements prepared with water mixed with slag (in specimens prepared with drinking water we didn't notice barium and strontium ions at all). Using scanning electron-microscope (Fig. 3), we also found the answer for higher mechanical strength of cements under investigation, when we used water mixed previously with slag: in the case one can see very nice developed crystals of silicohydrates.

TABLA 3
Propiedades mecánicas de los cementos estudiados

TABLE 3
Mechanical properties of cements under investigation

ON.º	Tipo de cemento (Type of cement)	Procedimiento de preparación (Preparation procedure)	Resistencia (MPa) (Strength, MPa)				Tipo de cemento (Cement mark)
			Flexo. (Bend)		Com. (Compression)		
			3 d	28 d	3 d	28 d	
1.	PC	E	4,7	24,4	7,0	36,5	I
2.	"	A	5,1	26,3	7,4	38,7	
3.	"	B	5,2	26,8	7,6	39,3	
4.	PC 15p	E	4,6	21,8	7,8	38,5	II
5.	"	A	5,9	29,3	7,7	43,7	
6.	"	B	5,7	27,3	7,6	43,8	
7.	PC 30 Dt	E	4,2	15,3	5,4	30,3	III
8.	"	A	4,8	17,7	5,8	29,6	
9.	"	B	4,4	16,0	5,2	33,0	
10.	PC 15z 15Dt	E	4,1	15,9	7,2	35,7	IV
11.	"	A	4,8	20,3	7,5	44,7	
12.	"	B	4,6	21,0	6,5	39,5	
13.	PC 25Dt 5p	E	2,0	4,9	5,5	28,0	V
14.	"	A	4,0	15,3	4,9	30,5	
15.	"	B	4,7	15,6	5,2	33,1	

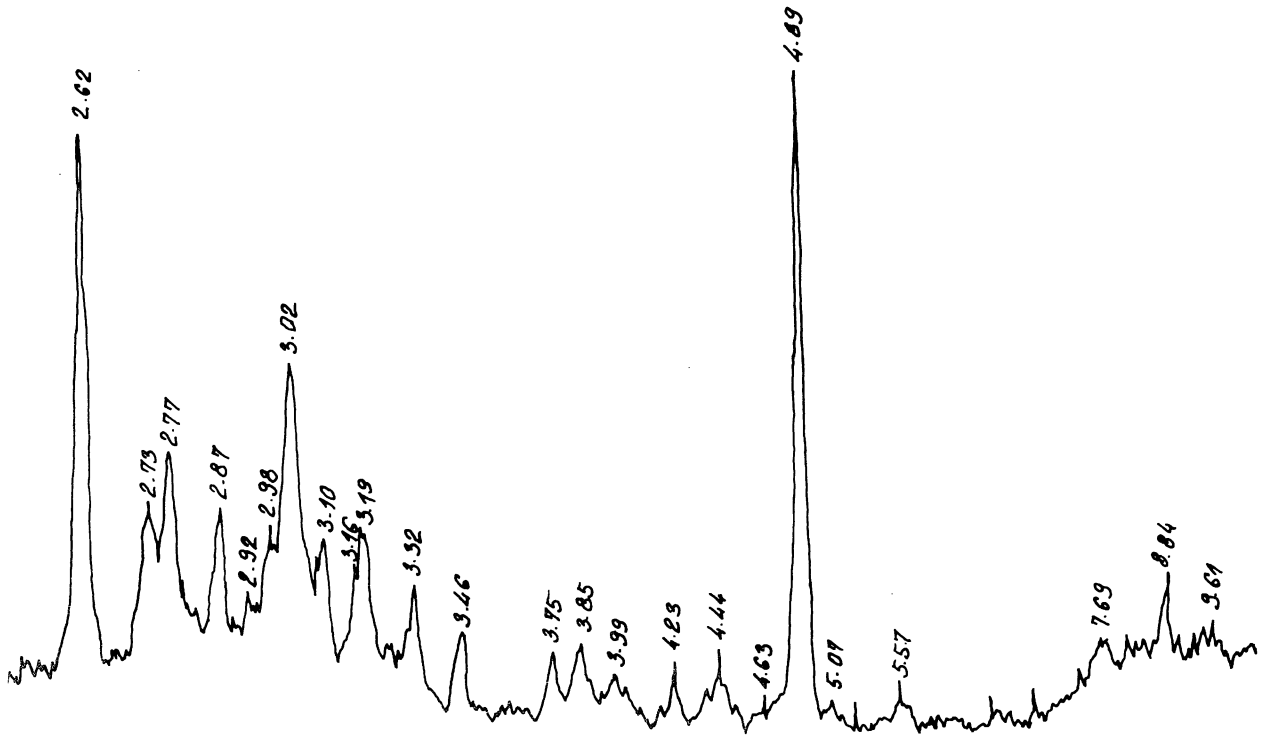


Fig. 1a.—Difractogramas de rayos X de una muestra de cemento IV, después de 28 días de hidratación, con agua embebida.

Fig. 1a.—X-ray diagram of cement IV-specimen after 28 days of hydration with drinking water.

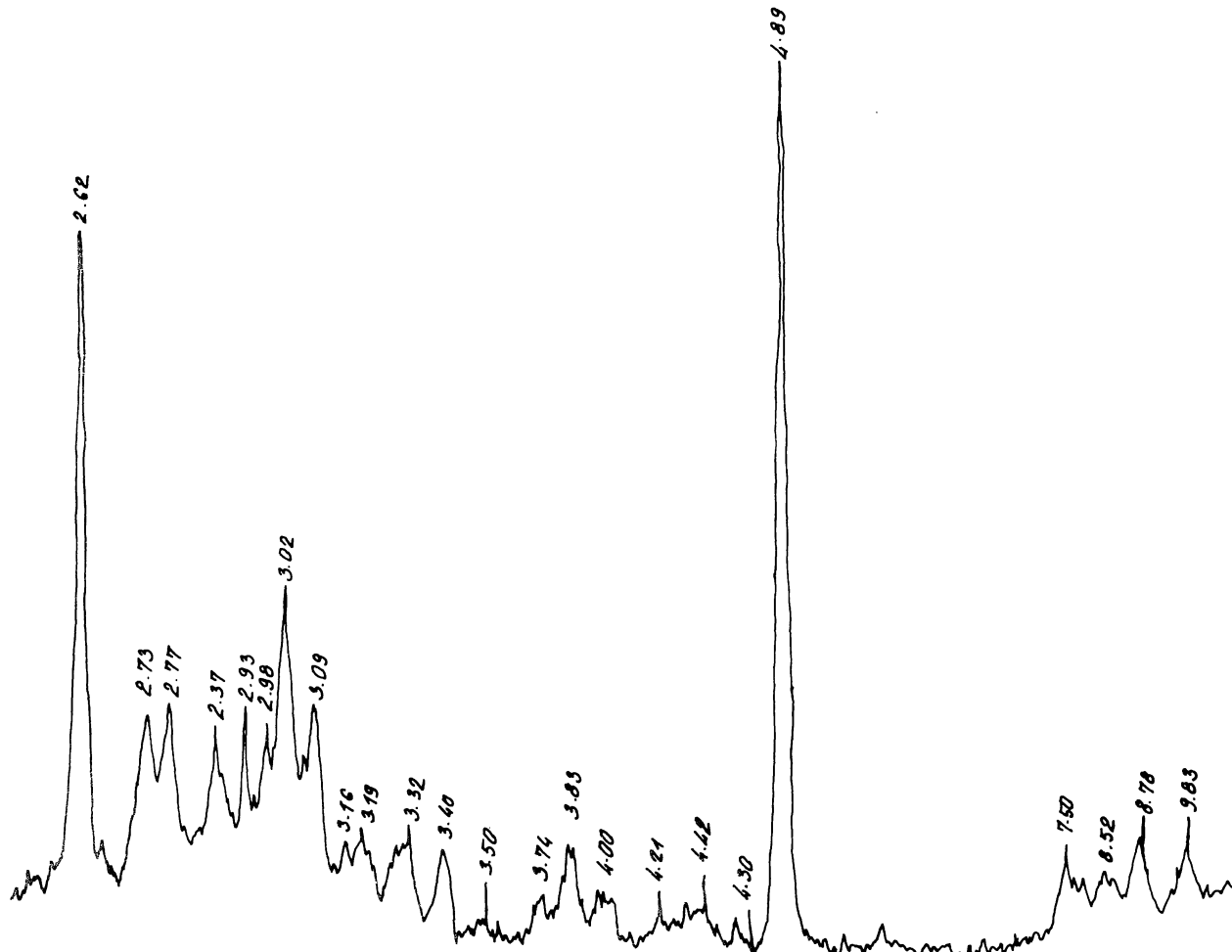


Fig. 1b.—Difractogramas de rayos X de una muestra de cemento IV, después de 28 días de hidratación, con agua previamente mezclada con escoria.

Fig.1b.—X-ray diagram of cement IV-specimen after 28 days of hydration with water previously mixed with slag.

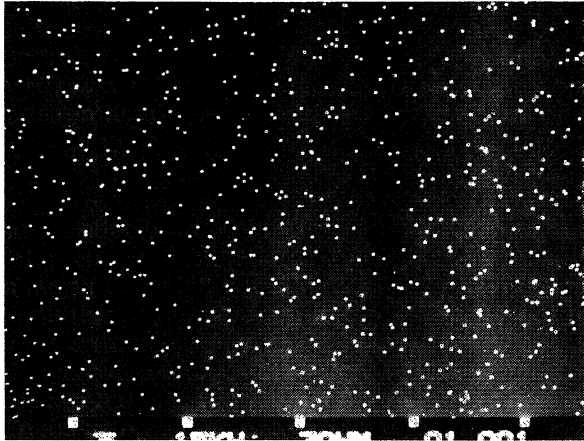
mezclándola previamente con la escoria: pueden verse muchos cristales bien formados y desarrollados de silicohidratos.

De todas formas, estos resultados no explican el mecanismo mediante el cual los iones Ba^{2+} y Sr^{2+} influyen positivamente sobre las propiedades mecánicas de los cementos hidratados.

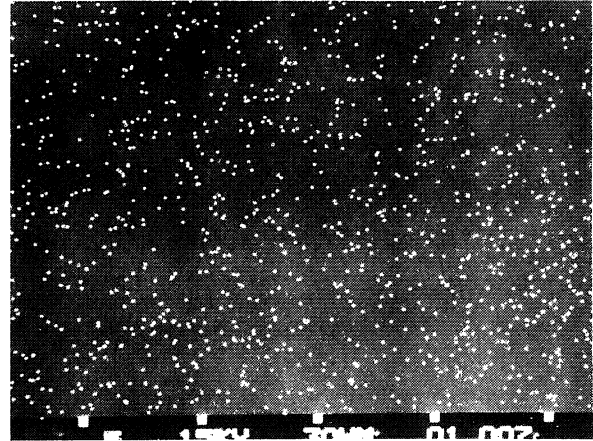
Una explicación posible es que los iones Ba^{2+}

But, anyhow, these results can not explain the mechanism by which Ba^{2+} and Sr^{2+} ions influence positively on the mechanical properties of hydrated cements under investigation.

One possible explanation is that Ba^{2+} ions



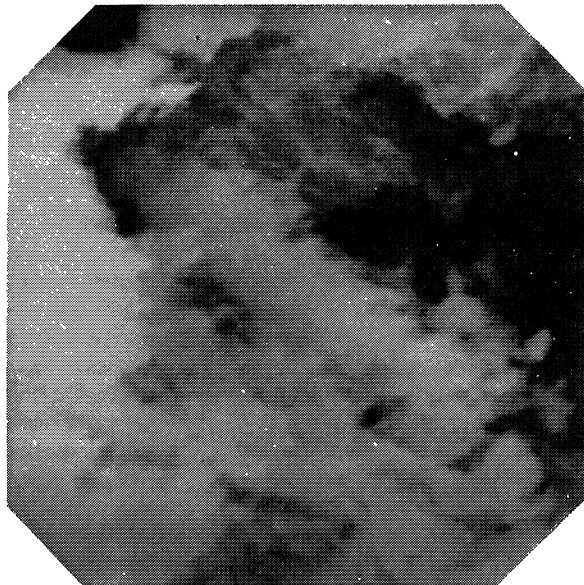
(a)



(b)

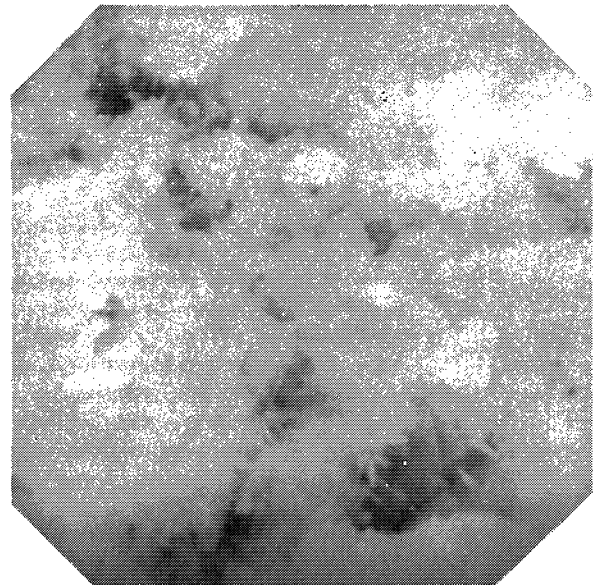
Fig. 2.—Análisis con microsonda de la distribución de los iones Ba^{2+} y Sr^{2+} (b) en la muestra de pasta de cemento (IV) a la edad de 28 días.

Fig. 2.—Electron microprobe analysis of Ba^{2+} (a) and Sr^{2+} -ion (b) distribution within cement (IV) paste specimen (age 28 days).



(a)

× 10.000



(b)

Fig. 3.—Micrografías de muestras de pasta de cemento (IV) preparadas con agua de amasado (a) y con agua mezclada con escoria de alto horno (b).

Fig. 3.—SEM micrographs of cement (IV) paste specimens prepared with drinking water (a) and water mixed with blast furnace slag (b).

crean una membrana más permeable alrededor de los granos de cemento anhidro (hecha con silicatos de bario hidratados), aumentando la vía de penetración del agua a través de la membrana, en la interfase entre el grano de cemento y la propia membrana (6). Es sabido que los materiales amorfos, como son la escoria, la puzolana, el humo de sílice, etc... (que son adiciones activas del cemento) reaccionan con agua mucho más rápidamente que los materiales cristalinos.

Por otra parte, la actividad de aquellos materiales vítreos, aumenta mucho en presencia de componentes minoritarios, tales como MgO, TiO₂ y BaO (7). Esos componentes minoritarios actúan como "destructores" de complejos en estructuras vítreas desordenadas, aumentando así la actividad de la fase amorfa.

CONCLUSIONES

1. Se comprueba que el aumento de la concentración de iones Ba²⁺ y Sr²⁺ (por encima de 1.000 pp ur) en el agua mezclada con escorias utilizadas en la fabricación de cemento portland y cementos con adiciones activas, aumenta su resistencia mecánica en el 10-25 % (después de 28 días de su hidratación).
2. Se da una posible explicación de ello, por el comportamiento de cementos portland ordinarios y cementos con adiciones activas preparados con agua que contenía concentraciones elevadas de Ba²⁺ y Sr²⁺.

create more permable membrane around unhydrated cement grains (made with barium silicate hydrates), increasing in that way water transfer through the membrane in the gap between cement grain and membrane (6). It is also well known that amorphous materials such as slag, volcanic tuff, silica fume etc. (which are additions during blended cement production), react with water much faster than crystalline materials. On the other had, the activity of these glassy materials increase very much in the presence of minor-components such as MgO, TiO₂ and BaO (7). These minor-components act as a "destroyer" of complexes in disordered glassy structure, increasing in that way the activity of amorphous phase.

CONCLUSIONS

1. *It was found that increased concentration Ba²⁺ and Sr²⁺-ions, (over 1.000 ppm) in the water mixed with blast furnace slag and used for preparation of portland cement and blended cements specimens, increase their mechanical strength for 10-25 % (after 28 days of hardening).*
2. *It was given a possible explanation for such a behaviour of ordinary portland cement and blended cements prepared with water with increased concentration of Ba²⁺ and Sr²⁺ and Sr²⁺-ions.*

BIBLIOGRAFIA (REFERENCES)

- (1) MILADINOVIĆ, Ž.: "Concrete-properties and technology". Izgradnja Beograd-Noví Sad., 1985.
- (2) MILETIĆ, S., STOJKANOVIĆ, Lj.: "Cement, 1, 1986, 12.
- (3) M. VON EUW.: Proc. of 7th Inter. Conf. on Chem. Of Cements, 1980, Paris, Vol. IV, p. 63.
- (4) SYČEV, M., SVATOVSKAJA, M. B., SVATOVSKAJA, L. B.: Cement, 11, 1980.
- (5) SVATOVSKAJA, L. B., SYČEV M. and ASTAHOVA, L. S.: Cement, 2, 1982.
- (6) TAYLOR H. F. W.: Proc. of 8th Inter. Conf. on Chem. of Cements, Rio de Janeiro, Brasil, 1986, Vol. I, p. 83.
- (7) TIMAŠSEV, V. V.: Chemical Technology of Cementitious Materials, (in Russian), "Visšaja škola", Moskva, 1980.

Traducido al español por A. PALOMO
IETCC/CSIC