

## THE EFFECT OF SILANIZED SiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES ON THE HYDRATION OF PORTLAND CEMENT PASTE

### STUDIUL EFECTELOR NANOPARTICULELOR DE SiO<sub>2</sub> SILANIZATE ASUPRA HIDRATĂRII PASTEI DE CIMENT PORTLAND

Andrea BEDE<sup>1</sup>, Alexandra POP<sup>1</sup>, Marioara MOLDOVAN<sup>2</sup>, Ioan ARDELEAN<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Technical University of Cluj-Napoca, Faculty of Materials and Environmental Engineering, Department of Physics and Chemistry, 103-105 Muncii Ave, 400114 Cluj-Napoca, Romania

<sup>2</sup>"Babes-Bolyai" University, "Raluca Ripan" Chemistry Research Institute, Department of Polymer Composites, 400294 Cluj-Napoca, Romania

**Abstract:** Adding silica nanoparticles is known to have a strong effect on the properties of hardened cement paste, as well as the rheology and hydration process of the fresh paste. In the present work the hydration process of cement pastes containing SiO<sub>2</sub> nanoparticles, both silanized and unmodified, was monitored. Two complementary techniques, the low-field nuclear magnetic resonance (NMR) relaxometry and temperature measurements were implemented and their results were compared. The samples were prepared using gray cement at a water-to-cement ratio of 0.4, and 5% addition of nanosilica, simple or functionalized with the A 174 silane. They were monitored during the first two days of hydration, revealing the different mechanisms and reactions within the samples. It was observed that whereas the addition of silica nanoparticles accelerated the hydration process, the addition of functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles extended the dormancy stage and decreased the heat of hydration.

**Keywords:** A 174, gray cement, nanoparticles, NMR, silane, SiO<sub>2</sub>, temperature

#### 1. Introduction

Hydraulic materials with added pozzolanic mineral admixtures have been at the basis of some of the most durable buildings in history, lasting for centuries. The first pozzolanic material ever used was volcanic ash, a natural material easily extracted from areas around dormant volcanoes in Europe. Nowadays, synthetic materials with similar properties and reactivity are being used as admixtures in concrete in order to create high strength and highly durable materials, all under the denomination of high performance concrete. The admixture is either an industrial waste, silica fume, or a synthetic material created through sol-gel

**Rezumat:** Adăugarea de nanoparticule pastei de ciment modifică proprietățile acesteia după întărire, dar și în stare proaspătă, prin afectarea lucrabilității și a vitezei reacțiilor. În studiul de față, procesul de hidratare a pastei de ciment Portland cu adaos de nanoparticule de SiO<sub>2</sub>, atât nemodificate, cât și silanizate, a fost monitorizat utilizând două tehnici complementare, relaxometrie prin rezonanță magnetică nucleară în câmpuri joase (RMN) și măsurători de temperatură. Probele au fost preparate utilizând ciment gri Portland la un raport apă/ciment de 0.4, cu adaos de 5% nanoparticule de SiO<sub>2</sub>, simple sau funcționalizate utilizând silanul A 174. Monitorizarea probelor a avut loc în decursul primelor două zile de hidratare, relevând diferite mecanisme și reacții în cadrul materialelor. Adăugarea de nanoparticule de SiO<sub>2</sub> a accelerat hidratarea, în timp ce adăugarea de nanoparticule silanizate a prelungit stadiul de preinducție și a redus semnificativ temperatura maximă în timpul hidratării.

**Cuvinte cheie:** A 174, ciment gri, nanoparticule, organosilan, RMN, SiO<sub>2</sub>, temperatura

#### 1. Introducere

Materialele cu proprietăți hidraulice și puzzolanice au fost utilizate în construcții timp de milenii. Primele materiale puzzolanice utilizate au provenit din cenușa vulcanică. În industria contemporană, materialele puzzolanice sintetice (nanoparticule de dioxid de siliciu) au revenit în atenția cercetătorilor prin proprietățile pe care le imprimă materialelor hidraulice atunci când sunt utilizate împreună pentru a crea betoane de înaltă performanță. Nanoparticulele sunt fie de origine industrială, sub formă de deșeu al industriei siliciului (nanosilice coloidală), fie un material sintetizat prin procedee sol-gel, anume nanoparticulele de SiO<sub>2</sub>. Aceste

processes, namely  $\text{SiO}_2$  nanoparticles, also known as colloidal silica. These two materials share chemical and physical properties, influencing the concrete in a similar manner. They do not only modify the concrete mixture in its hardened form, but also in the fresh state, increasing the rate of hydration [1].

The nanoparticles first act as a mineral filler and reduce the available water for hydration due to their smaller size (compared to cement grains), then act as pozzolans, increasing the strength of the concrete by consuming the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and creating more calcium silicate hydrate (C-S-H), the mineral that provides concrete its strength [2].

The tighter packing of particles can lead to decreased porosity and increased strength in the new material [3]. Liquid admixtures such as polycarboxylate based superplasticizers are used in order to keep the water-to-cement ratio low, while allowing the cement grains to hydrate. Organofunctional silanes have also been used for this purpose, either by functionalizing the nanoparticles [4] or as liquid admixtures [5].

Although some properties of these materials have been studied, some others are still the subject of research. The NMR methods used for studying simple cement pastes [6] or cement pastes with liquid additives [7] have not been yet applied, in our knowledge, to such new mixes.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sample preparation

The samples, were prepared using gray Portland cement (CEM I 52.5 R) with a high content of magnetic impurities ( $\approx 5\%$ ) according to the manufacturer (Holcim, Romania). The colloidal nanosilica was purchased from Evonik Industries AG, Germany. The particle dimensions range between 50 and 200 nm, with a specific surface area of around  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ , according to the manufacturer. The functionalization of the nanoparticles was carried out according to the technique presented in Ref. [8] by coating them with a layer of silane A 174 [3 (Methacryloyloxy)propyl] trimethoxysilane.

Three samples were prepared by first mixing the dry ingredients, then mixing them with water for 5 minutes with an electric mixer at 600 rotations/minute. The first sample (CP) consisted of a mixture of water and cement at a ratio of 0.4. The second sample (CPN) contained the same water-to-cement ratio (w/c), as well as an addition

două materiale au proprietăți fizice și chimice similare, influențând betonul în mod similar. Ele modifică materialele pe bază de ciment atât după întărire, cât și în stare proaspătă, având o influență importantă asupra ratei de hidratare [1].

Datorită dimensiunilor mult reduse ale nanoparticulelor (comparativ cu ale grăunților de ciment), acestea acționează inițial ca un agent de umplere și reduc cantitatea de apă disponibilă hidratării. Apoi acționează ca agenți puzzolanici, reacționând cu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , un produs de hidratare, contribuind la creșterea rezistențelor mecanice prin suplimentarea cantității de silicat de calciu hidratat (C-S-H) [2].

Ordonarea particulelor conduce la scăderea porozității și creșterea rezistențelor noului material [3]. În timpul preparării betoanelor de înaltă performanță, datorită tendinței silicei coloidale de a absorbi apa necesară reacțiilor, pentru a nu crește cantitatea de apă introdusă în amestec, aditivii lichizi cu proprietăți plastifiante sunt introduși în amestec. Organosilanii au fost utilizați cu același scop, prin modificarea suprafeței nanoparticulelor de dioxid siliciu [4] sau utilizarea ca aditiv lichid [5].

Deși anumite proprietăți ale acestor materiale au fost studiate, altele încă sunt în curs de cercetare. Metodele RMN au fost utilizate pentru studierea pastei simple de ciment [6] sau a pastelor de ciment cu aditivi lichizi [7], însă nu au fost aplicate, conform literaturii actuale, asupra acestor noi materiale.

## 2. Materiale și metode

### 2.1. Prepararea probelor

Probele au fost preparate utilizând ciment Portland, CEM I 52.5R, cu un conținut ridicat în oxid de fier ( $5\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ), conform specificațiilor producătorului (Holcim, România). Nanoparticulele coloidale de  $\text{SiO}_2$  utilizate au fost produse de Evonik Industries, AG, Germania, având dimensiuni ale particulelor ce variază între 50 și 200 nm și o suprafață specifică de  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ , conform specificațiilor producătorului. Silanizarea nanoparticulelor s-a realizat conform tehnicii descrise în Ref. [8] prin atașarea la suprafața lor a organosilanului A 174 [3 (Metacriloiloxi)propil] trimetoxisilan.

Trei probe au fost preparate prin amestecarea preliminară a părții uscate și apoi amestecarea cu apă timp de 5 minute cu un mixer cu frecvența de 600 de rotații pe minut. Cele trei probe au fost preparate la același raport apă/ciment de 0.4, prima fiind proba de control (CP). A doua probă (CPN) a fost preparată cu un adaos de

of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in a silica/cement ratio of 0.05, while the third sample (CPS) was prepared with the same w/c ratio and an addition of silanized SiO<sub>2</sub> nanoparticles at a silica-to-cement ratio of 0.05. After mixing, the samples were poured either in NMR tubes with an interior of 8.5 mm for the NMR measurements, or in sealed containers of 5x5x10 cm inside a thermally insulated chamber for the temperature measurements.

For NMR investigations the samples were cured inside the NMR magnet at a constant temperature of 25°C, while being monitored for the first 24 hours after mixing (CP), 24 hours after mixing (CPN) or 40 hours after mixing (CPS), according to the changes observed in the signal amplitude within the samples. The signal was acquired once every 30 minutes for each sample.

For temperature monitoring the samples from the same mixture were cured inside the insulated chamber kept at a constant temperature of 21°C. Their temperature was monitored using a temperature sensor introduced inside the cement mix.

## 2.2. The NMR investigations

The Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) technique is the most reliable for transverse relaxation measurements of fluids confined inside porous media, having been used in numerous studies concerned with hydrating cement. [9] The CPMG technique is best suitable for porous materials with magnetic best suitable for porous materials with magnetic impurities, such as the Portland cement paste and was used in our studies as well. To reduce the effects of internal gradients on CPMG echo train attenuation, the measurements were performed using a low field instrument operating at a 20 MHz proton resonance frequency (MINISPEC MQ20, Bruker, Germany). Each experiment consisted of acquiring 1000 echoes, at an echo time of  $2\tau=100\mu\text{s}$ . The duration of  $90^\circ$  and  $180^\circ$  radiofrequency pulse was 2.5  $\mu\text{s}$  and 5  $\mu\text{s}$ , respectively.

After acquiring the CPMG echo train for each sample, the relaxation time distribution was extracted using a numerical inverse Laplace transform [10]. The results were plotted on a 3D matrix with a logarithmic scale along the relaxation time axis, showing the evolution of the distribution of the T<sub>2</sub> relaxation times as the paste hardens. The distribution was represented in Fig. 2 as a function of hydration time.

nanoparticule de dioxid de siliciu la un raport de 0.05 față de masa cimentului, iar a treia probă cu nanoparticule silanizate la același raport față de masa cimentului de 0.05 (CPS). După amestecare, materialele au fost turnate în eprubete RMN cu diametrul interior de 8.5 mm și în câte un recipient de 5x5x10 cm, în interiorul unei incinte izolate termic în care a fost introdus senzorul de temperatură.

Pentru măsurătorile RMN, fiecare probă a fost monitorizată pe parcursul primelor ore de hidratare, prin păstrarea eprubetelor în interiorul instrumentului RMN, la temperatură constantă de 25°C. Semnalul RMN a fost măsurat la un interval de 30 de minute, după cum urmează: pasta de ciment simplă (CP) a fost monitorizată în primele 24 de ore după amestecare, pasta de ciment cu nanoparticule de SiO<sub>2</sub> (CPN) a fost monitorizată pentru 24 ore după amestecare, iar pasta de ciment cu nanoparticule silanizate a fost monitorizată pentru 40 de ore după amestecare.

Măsurătorile de temperatură au avut loc din minut în minut timp de 20 de ore după amestecare, în interiorul incintei izolate termic, la o temperatură ambientală de 21°C. Senzorul a fost introdus în recipient, în contact direct cu pasta de ciment.

## 2.2. Măsurătorile RMN

Tehnica Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) este cea mai precisă pentru măsurătorile de relaxare transversală a fluidelor aflate în interiorul porilor materialelor poroase, fiind utilizată în cadrul a numeroase studii privind hidratarea și proprietățile cimentului [9]. Pentru a reduce efectele gradientilor interni asupra atenuării seriei de ecouri, instrumentul MINISPEC MQ20 (Bruker, Germania) funcționează la un câmp de joasă frecvență de 20 MHz. Instrumentul a fost utilizat pentru toate măsurătorile de rezonanță magnetică nucleară, aplicând tehnica CPMG. În cadrul fiecărui experiment au fost înregistrate 1000 de ecouri, la un timp de ecou de  $2\tau=100\mu\text{s}$ . Impulsurile de radiofrecvență de  $90^\circ$  și  $180^\circ$  au durat 2.5  $\mu\text{s}$  și respectiv 5  $\mu\text{s}$ .

După înregistrarea datelor pentru fiecare serie de ecouri, distribuția timpilor de relaxare a fost extrasă prin utilizarea transformantei Laplace numerice [10]. Rezultatele au fost reprezentate pe un grafic tridimensional, cu o scară logaritmică pe axa timpului de relaxare, relevând evoluția distribuției timpilor de relaxare transversală T<sub>2</sub> în timpul întăririi probelor (Fig. 1). Poziția (valoarea (Fig. 1). The position (T<sub>2</sub> value) of the peak maximum for the largest contribution to the T<sub>2</sub>) a vârfului picului pentru contribuția cea mai importantă a fost reprezentată în Fig. 2 în funcție de timpul de hidratare, alături de măsurătorile de temperatură.

### 2.3. The temperature measurements

A simple temperature acquisition technique was employed for monitoring the temperature inside the hydrating samples, for the first 20 hours in the case of CP and CPN samples and for 40 hours in the case of the CPS sample, with automatic temperature readings every minute during the chosen interval. The sensor was placed inside the samples in order to measure the maximum temperature within the samples. The measured temperatures were plotted in Fig. 2 along with the  $T_2$  values obtained from the NMR measurements, up to 20 hours for each sample.

### 2.3. Măsurătorile de temperatură

Temperatura fiecărei probe a fost monitorizată prin intermediul unui senzor de temperatura. Măsurătorile au fost realizate din minut în minut, timp de 20 de ore pentru proba CP și proba CPN și timp de 40 de ore pentru proba CPS, în concordanță cu tendința observată a nanoparticulelor silanizate de  $\text{SiO}_2$  de a prelungi procesul de hidratare. Temperaturile măsurate au fost reprezentate pe o scară liniară, în Fig. 2, alături de măsurătorile RMN, pentru primele 20 de ore după amestecare.

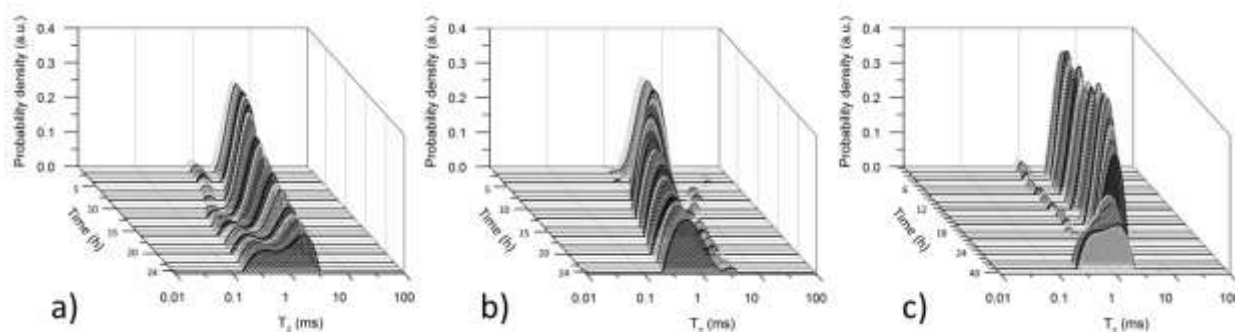


Figure 1.  $T_2$  distribution of the three samples during the first hours of hydration: a) CP, b) CPN, c) CPS

## 3. Results and discussion

There are noticeable differences between the studied samples, easily observed both from the 3D representation of each sample (Fig. 1) and the final representation of all samples, including both methods (Fig. 2).

The rate of hydration for the three samples can be compared through both methods, revealing that the addition of silica nanoparticles to simple cement paste (CPN sample) increased the rate of hydration, while reducing the maximum temperature of the paste during the most intense reactions, at around 5 hours of hydration, corresponding to the middle of the hardening stage of the cement (Fig. 1b). In the case of the sample with modified nanosilica (CPS), the rate of hydration is expanded due to the silane coating on the silica nanoparticles, that prevents the hydration reactions from continuing until 20 hours after the mixing (Fig. 1c). The maximum temperature reached by the CPS sample at around 30 hours is much lower compared to the other two samples, reaching a maximum value of  $32^\circ\text{C}$ , compared to  $58.5^\circ\text{C}$  in the case of CP and  $54.4^\circ\text{C}$  in the case of CPN.

The evolution of the  $T_2$  on a linear scale (Fig. 2) also reveals the same progression of the hydration process, with the hardening stage represented through an rapid decrease in the

## 3. Rezultate și discuții

Diferențe pronunțate între cele trei materiale studiate au fost observate atât din reprezentarea tridimensională a distribuțiilor timpilor de relaxare transversală provenite din măsurătorile de rezonanță magnetică nucleară (Fig. 1), cât și din reprezentarea finală a evoluției hidratării fiecărei probe (Fig. 2).

Rata de reacție a celor trei materiale poate fi comparată prin ambele metode utilizate, relevând că adăugarea de nanoparticule de  $\text{SiO}_2$  pastei de ciment Portland (proba CPN) accelerează reacțiile de hidratare comparativ cu pasta de ciment simplă (proba CP), în timp ce reduce temperatura maximă atinsă de pasta de ciment. Această temperatură maximă a fost atinsă după aproximativ cinci ore de hidratare, corespunzând celor mai intense reacții, specifice stadiului de inducție (Fig. 1b).

În cazul pastei de ciment cu adaos de nanoparticule silanizate de  $\text{SiO}_2$  (proba CPS), rata reacțiilor a fost încetinită, fiind extins al doilea stadiu de hidratare, de preinducție, până la 20 de ore după amestecare (Fig. 1c). Temperatura maximă atinsă de acest material la 30 de ore după amestecare a fost comparabil mai scăzută decât a celorlalte două probe,  $58.5^\circ\text{C}$  în cazul probei CP și  $54.4^\circ\text{C}$  în cazul probei CPN.

Reprezentarea timpului de relaxare  $T_2$  pe o scară liniară (Fig. 2) evidențiază aceeași evoluție a stadiilor de hidratare, stadiul de întărire fiind

contribution of the capillary water (with relaxation times around 5 ms), and an increasing contribution of the capillary water (with relaxation times around 5 ms), and an increasing contribution of water confined in smaller pores, with a  $T_2$  of around 1 ms or less. In the case of CPS, the decrease in  $T_2$  is slow and continuous, while in the case of CPN it is much more rapid than even the case of simple cement paste (CP, Fig. 1a).

reprezentat printr-o descreștere rapidă a timpilor de relaxare corespunzători porilor capilari (cu valori de 5 ms) și o creștere a contribuției apei confinate în pori mici în special intra-C-S-H, cu un timp de relaxare  $T_2$  de 1 ms sau mai puțin. În cazul probei CPS, această descreștere este lentă și continuă pe întreaga durată a primelor 20 de ore, iar în cazul probei CPN este mai rapidă decât în cazul probei CP (Fig. 1a).

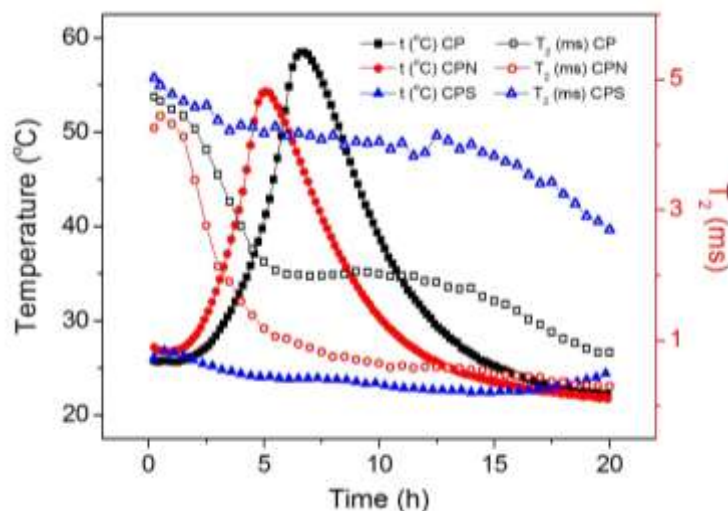


Figure 2.  $T_2$  and temperature for all three samples, as a function of time, for the first 20 hours after mixing.

At 20 hours after mixing, in the case of CP and CPN, a shift towards shorter relaxation times reveals the first hydration products with water confined between the newly formed pores between the C-S-H crystals and the original pores that are decreasing in size due to the deposition of hydrated crystals (calcium silicate hydrate, ettringite, calcium hydroxide and hydrated iron and aluminum hydroxides).

In the case of CPS, this shift is only noticed at 40 hours after hydration, due to the slow reaction rate and the long dormancy stage (up to 20 hours, as revealed by both methods) - Fig. 1c. This effect is related to the properties of the silane used to functionalize the  $\text{SiO}_2$  nanoparticles. The A 174 silane has a low water affinity after attaching to the surface of the nanoparticles through a condensation process. The mechanism through which this particular silane is attached to the surface of the nanoparticles is detailed in Ref. [11]. The silane coated nanoparticles spread through the mix, increasing the workability and preventing the cement grains from reacting with the mixing water.

#### 4. Conclusions

Even at the microscopic level, the differences between the three studied cement pastes revealed a contrasting behavior on the macroscopic level.

După 20 de ore de la amestecare, în cazul probelor CP și CPN, timpii de relaxare tind spre valori mai scăzute, relevând produșii de hidratare din interiorul pastelor de ciment (silicat de calciu hidratat, anume C-S-H, etringită, hidroxid de calciu și hidroxizi hidratați de fier și aluminiu) care ocupă spațiul dintre grăunții de ciment, formând noi sisteme de pori capilari, intra-C-S-H și inter-C-S-H.

În cazul probei CPS, această evoluție către valori mai mici este evidentă numai în jurul a 40 de ore de la amestecare, datorită prelungirii stadiului de preinducție (până la 20 de ore de la amestecare, evidențiată prin ambele metode, Fig. 2) și a reacțiilor încetinite în timpul stadiului de inducție (Fig. 1c). Acest efect se datorează proprietăților organosilanului utilizat la funcționalizarea nanoparticulelor de  $\text{SiO}_2$ . Mecanismul prin care silanul a fost atașat suprafeței nanoparticulelor de  $\text{SiO}_2$  și influența acestuia asupra interacțiunilor nanoparticulelor cu apa și grăunții de ciment a fost discutată mai pe larg în Ref. [11]. Nanoparticulele silanizate ajută la împrăștierea grăunților de ciment în amestec, îmbunătățind lucrabilitatea.

#### 4. Concluzii

Chiar și la nivel microscopic, diferențele între cele trei materiale studiate relevă un comportament contrastant la nivel macroscopic.

The simple silica nanoparticles act mainly as a mineral nanofiller and hydration accelerator. In contrast, the silane coated nanoparticles act similarly to a combination of nanofiller and superplasticizer, providing higher workability and longer setting times while creating a higher particle size distribution within the sample.

The properties of this material are desirable especially in the case of high performance concretes for tall or massive constructions, by removing the required superplasticizer from the mix and retaining the high workability and long dormancy stage at a low water-to-cement ratio. In such cases, the concrete must be prepared in a mixing facility and then transported and placed on the site several hours after mixing, due to traffic and other logistical impediments. The low maximum temperature is also beneficial for massive buildings, by preventing high heat accumulation and thermal damage.

A tight packing of the components by breaking up the cement grain agglomerations and nanoparticle colloids also has an influence on the mechanical strength of the new material.

All these techniques will complement each other in the process of understanding of the microscopic and macroscopic effects of silica nanoparticles on the properties of cement paste and will contribute to the designing of a new, high performance materials for durable and environmentally responsible constructions.

## 5. Acknowledgments

This work has been supported by a grant of the Romanian National Authority for Scientific Research, CNCS – UEFISCDI, project number PN-II-ID-PCE-2011-3-0238.

## References

- [1] Land G., Stephan D., *The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement*, J. Mater. Sci. 47 (2012) 1011–1017.
- [2] Taylor P.C., Kosmatka S.H., Voigt G.F., et al, *Integrated Materials and Construction Practices for Concrete Pavement: A State-of-the-Practice Manual*, National Concrete Pavement Technology Center, Iowa State University, 2006.
- [3] Jo B.W., Kim C.H., Tae G.H., Park J.B., Lim J.H., **Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles**, Constr. Build. Mater. 21 (2007) 1351–1355.
- [4] Xu Y., Chung D.D., *Improving the workability and strength of silica fume concrete by using silane-treated silica fume*, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 451–453.
- [5] Pop A., Bede A., Dudescu M.C., Popa F., Ardelean I., *Monitoring the Influence of Aminosilane on Cement Hydration Via Low-field NMR Relaxometry*, Appl. Magn. Reson. (2015).
- [6] Pop A., Badea C., Ardelean I., *Monitoring the ettringite formation in cement paste using low field T<sub>2</sub>-NMR*, Process. Isot. Mol. 144 (2013) 141–144.
- [7] Pop A., Badea C., Ardelean I., *The Effects of Different Superplasticizers and Water-to-Cement Ratios on the Hydration of Gray Cement Using T<sub>2</sub>-NMR*, Appl. Magn. Reson. 44 (2013) 1223–1234.
- [8] Moldovan M., Prejmearan C., Colceriu A., Tamas C., Furtos G., Prodan D., et al., *Effect of coupling agents on the local mechanical properties of bioactive dental composites*, J. Optoelectron. Adv. Mater. 99 (2007) 3415–3418.
- [9] Muncaci S., Boboia S., Ardelean I., *The effect of diffusion in internal gradients on nuclear magnetic resonance transverse relaxation measurements*, AIP Conf. Proc. 1565, 141-144 (2013).
- [10] Provencher, S. W., *Contin: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations*, Comput. Phys. Commun. 35 (1982) C–818–C–819.
- [11] Bede A., Pop A., Moldovan M., Ardelean I., *The Influence of Silanized Nano-SiO<sub>2</sub> on the Hydration of Cement Paste: NMR Investigations*, AIP Conf. Proc., 2015 (in press).

Nanoparticulele nemodificate de SiO<sub>2</sub> acționează în primă fază ca un aditiv mineral accelerator de priză, în timp ce nanoparticulele silanizate de SiO<sub>2</sub> acționează în pasta de ciment ca plastifiant și întârziator de priză, îmbunătățind lucrabilitatea și prelungind procesele de hidratare.

Aceste proprietăți ale materialului preparat pentru proba CPS sunt benefice în special în cazul betoanelor de înaltă performanță utilizate în construcții masive. Întârzierea prizei este de asemenea o proprietate dorită, permițând transportul de la stația de preparare până la șantier și punerea în operă indiferent de dificultățile logistice întâmpinate. O altă proprietate favorabilă construcțiilor masive este temperatura maximă scăzută. Ordonarea particulelor într-o rețea strânsă, cu pori de dimensiuni mai reduse și cu o conectivitate scăzută influențează pozitiv rezistențele mecanice ale materialului.

Studiile noastre RMN completează spectrul de cunoștințe privind aceste noi materiale, contribuind la înțelegerea mecanismelor prin care nanoparticulele de SiO<sub>2</sub> modifică proprietățile materialelor pe bază de ciment, permițând producerea unor noi materiale de înaltă performanță potrivite pentru construcții durabile și responsabile cu privire la mediul înconjurător.

## 5. Mulțumiri

Aceste studii au fost finanțate printr-un grant al Autorității Naționale Române pentru Cercetare Științifică și Inovare, CNCS - UEFISCDI, proiectul PN-II-ID-PCE-2011-3-0238.