

**ISTRAŽIVANJE UTICAJA TEMPERATURE NA REAKCIJE
VEZIVANJA HLORIDA ZA ALUMINATE**

**INVESTIGATION EFFECTS OF TEMPERATURE ON REACTIONS OF
CHLORIDES BINDING TO ALUMINATES**

**Farzet Bikić, vanredni profesor, Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i
materijale u Zenici**

**Mirsada Rizvanović, redovni profesor, Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i
materijale u Zenici**

Kategorizacija rada: Originalni naučni rad

SAŽETAK

U ovom radu su prikazani rezultati koji dokazuju postojanje reakcija vezivanja hlorida za aluminat, analizirajući prisustvo monohloraluminat-hidrata produkta navedenih reakcija. Takođe je dokazano da se s povećanjem temperature ravnoteža navedenih reakcija pomijera udesno. Dobiveni rezultati su značajni s obzirom na aspekt sprečavanja korozije čelične armature u betonu. Poznato je da samo slobodni hloridi aktiviraju korozione procese na čeličnoj armaturi u betonu. Za navedena istraživanja su pripremani uzorci cementne paste u koje su u toku pripreme dodavani hloridi, preko CaCl_2 . Vezivanje hlorida za aluminat je praćeno rendgenskom difraktometrijskom analizom (XRD).

Ključne riječi: aluminati, hloridi, reakcije vezivanja, cementna pasta, temperatura, monohloraluminat-hidrat, XRD.

ABSTRACT

This paper presents results that prove the existence reactions of chlorides binding to aluminates, analyzing monochloroaluminate-hydrate product of these reactions. It is also proven to increase the temperature been moving the balance of this reactions to the right. The obtained results are significant, considering the aspect of preventing corrosion of the steel reinforcement into the concrete. It is known that only free chlorides activate corrosion processes in the steel reinforcement in concrete. For the above studies were prepared samples of the cement paste. Chlorides from CaCl_2 were added within the stage of the preparation of samples. The process of chloride binding to aluminates is followed by X-ray diffraction (XRD).

Keywords: aluminates, chlorides, reactions of binding, cement paste, temperature, monochloroaluminate hydrates, XRD.

1. UVOD

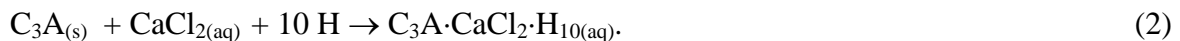
U određenoj optimalnoj koncentraciji u svježem betonu hloridi su djelotvorni kao dodatak-ubrzivač hidratacije trikalcijum-silikata, C_3S , alita, a prekoračenjem kritične koncentracije hloridi djeluju agresivno na cementni kompozit i njegovu čeličnu armaturu. Osim ubrzavanja hidratacije C_3S uz dodatak CaCl_2 , ubrzava se i hidratacija C_3A . Taj nalaz potvrđuju i rezultati istraživanja primjenom kondukcijskog kalorimetra iz kojih slijedi da je reakcija C_3A i gipsa uz CaCl_2 ubrzana [1]. Konverzija etringita u monosulfat (AF_m) događa se tek nakon što je izreagovao sav CaCl_2 . Kubične forme aluminat hidrata (C_3AH_6) također reaguju s CaCl_2 formirajući hloraluminat hidrate, ali je reakcija sporija od one u kojoj je C_3A kao polazni

materijal. U novije vrijeme se došlo do spoznaje da se hloridi hemijski vežu za aluminat cementnog klinkera, pri čemu kao produkti nastaju nove faze poznate kao hloraluminat hidrati [1-4]. Poznate su dvije forme hloraluminat hidrata. Niža forma $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_x$ (monohloraluminat-hidrat) i viša forma $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot H_y$ (trihloraluminat-hidrat) [1]. U gornjim formulama vrijednosti "x i y" variraju od 8 do 16, zavisno od vrste aniona. Smatra se da u praktičnim uslovima, što bi vrijedilo i za primjenu hloridnog ubrzivača, uglavnom nastaje niži hloraluminat hidrat [1]. Niža forma kristalizira u obliku heksagonalnih pločica, a viša forma u obliku igličastih kristala. Sugerise se da igličasta forma hloraluminat hidrata ne predstavlja efikasnu barijeru za hidrataciju C_3A [1].

Iako je raspoloživih literaturnih podataka manje nego za uticaj kalcij hlorida na hidrataciju C_3A , čini se da nema razlike između djelovanja $CaCl_2$ na feritnu fazu i C_3A [1].

Hloraluminat-hidrati su važan produkt vezivanja hlorida jer zadržavaju hloride u svojoj strukturi sprečavajući njihov prodor ka čeličnoj armaturi, odnosno sprečavaju izazivanje korozije na čeličnoj armaturi uslovljenu dejstvom slobodnih hlorida. Koncentracija nevezanih «slobodnih» hlorida je relevantna za ugrožavanje čelika korozivskim procesom.

Ukoliko se hloridi dodaju u beton u fazi njegove pripreme, vezivanje za aluminat se odvija prema sljedećim jednačinama [2]:



Treba istaći da je dokazano nastajanje kristalne faze monohloraluminat-hidrata i reakcijama hlorida s hidratima aluminata penetriranjem hlorida iz okoline u već očvrslu beton [1, 5].

Položaji tri najintenzivnije difrakcione linije monohloraluminat-hidrata, koristeći literaturne podatke i vlastite rezultate istraživanja, nalaze se na sljedećim uglovima difrakcije 2Θ : 11,2, 22,6 i 30,9 [1, 5, 6].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za ispitivanje uticaja temperature na reakcije vezivanja hlorida za aluminat korišteni su uzorci cementne paste pripremane od cementa koji je proizvod Tvornice cementa Kakanj, čija je mineraloška analiza data u tabeli 1. Pripremani su cilindrični uzorci od cementne paste, dimenzija 80x40 mm, pri čemu je korišten vodocementni faktor $W = 0,39$. U uzorke su za vrijeme pripreme dodavani hloridi, preko $CaCl_2$, u količini 2,6 % u odnosu na masu cementa.

Tabela1. Mineraloška rendgenska analiza cementa

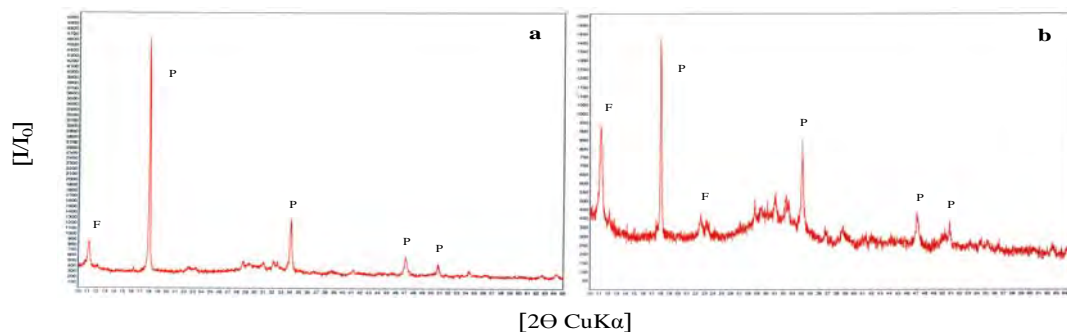
Klasa cementa	Sadržaj osnovnih cementnih minerala, mas. %			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
PC 45	60,5	18,9	4,5	13,7

Uzorci su termostatirani na 5 i 35 °C i to od momenta miješanja vode i cementa. Uzorci pripremljeni u kalupu, odmah su stavljeni u termostatirani prostor u kojem relativna vlažnost iznosi najmanje 90 %. U toj sredini kalupi su držani 24 sata do otvaranja. Nakon vađenja uzoraka iz kalupa potapani su u zasićenu otopinu kalcij-hidroksida $Ca(OH)_2$, koncentracije 2 gdm^{-3} , u kojoj su termostatirani na navedene temperature držani narednih 59 dana. Nakon vremena predviđenog za hidrataciju, uzorci su vađeni iz otopina $Ca(OH)_2$, sušeni u sušnici na 105 °C do konstantne mase, hlađeni u eksikatoru, te mljeveni.

Uzorci pripremljeni po gore opisanom postupku, nakon mljevenja su analizirani, koristeći XRD metodu, s ciljem da se prvo potvrde teoretska saznanja o postojanju kristalne faze monohloraluminat hidrata formule $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_x$, a zatim vidi da li temperatura ima uticaj na reakcije vezivanja hlorida za aluminate. Minerološka rendgenska analiza ispitivanih uzoraka je urađena u Fabrici cementa "Lukavac" na uređaju "X-Ray Diffractometer SIEMENS D 5000".

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja uticaja temperature na reakcije vezivanja hlorida za aluminate su prikazani na slici 1. Intenzitet difrakcionih linija je u funkciji količine određene mineralne vrste u uzorku koji se ispituje [7].



Slika 1. Difraktogrami uzoraka cementne paste, gdje je:
a - uzorak termostatiran na 5 °C, *b* - uzorak termostatiran na 35 °C

Na slici 1 (a i b) je identifikovana difrakciona linija kod ugla 2θ 11,2°, linija oznake F. To je po intenzitetu ($I/I_0 = 100\%$) najizraženija difrakciona linija monohloraluminat-hidrata [1, 8, 9]. Osim navedene difrakcione linije, na slici 1 se mogu identifikovati još dvije difrakcione linije slabijih intenziteta čiji se uglovi 2θ poklapaju s uglovima koji pripadaju monohloraluminat-hidratu, datim u uvodnom dijelu rada. Pored difrakcionih linija koje pripadaju monohloraluminat-hidratu, ostale identificirane difrakcione linije na slici 1. pripadaju portlanditu $Ca(OH)_2$, oznaka P.

Sa slike 1 se vidi da je intenzitet difrakcione linije kod ugla 2θ 11,2°, veći za uzorak termostatiran na 35 °C nego za uzorak termostatiran na 5 °C. Kako je aproksimativno intenzitet difrakcione linije direktno proporcionalan količini posmatrane kristalne faze, dolazi se do zaključka da je prinos monohloraluminat-hidrata veći na 35 nego na 5 °C.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 1 može se zaključiti da su reakcije hlorida i aluminate ravnotežne reakcije, čija se ravnoteža pomijera udesno u smislu nastajanja većih količina monohloraluminat-hidrata s porastom temperature. Kako se radi o ravnotežnim reakcijama čija konstanta ravnoteže očigledno raste s porastom temperature, može se očekivati da će, porastom temperature uzoraka termostatiranih 60 dana na 5 °C, doći do aktiviranja reakcija slobodnih hlorida zaostalih u hidratiranoj cementnoj pasti i produkata hidratacije aluminate. Ovaj zaključak je interesantan sa stanovišta korozije armature u betonu. Naime, u zimskim uslovima, posipanjem solju putnih prometnica, postoje uslovi za difuziono prodiranje slobodnih hloridnih jona u betonske konstrukcije. Kako je dokazano da su reakcije hlorida i aluminate usporene na niskim temperaturama, to znači da u zimskim uslovima postoje veće šanse da slobodni hloridi dođu na armaturu nego u ljetnim. Da se to ne bi desilo, debljina sloja betona igra bitnu ulogu. Zbog toga postoje normativi kolika minimalno treba da je debljina betona da bi se spriječio prodor agenasa korozije do armature. Kako zima odmiče, porastom okolnih temperatura doći će do aktiviranja reakcija slobodnih hlorida difundiranih u

beton i produkata hidratacije aluminata, do određene mjere koju diktira ravnoteža. To znači da će jedan dio slobodnih hlorida difundiran u beton zimi, izreagovati s produktima hidratacije aluminata ljeti, te time onemogućiti njihov daljnji put ka čeličnoj armaturi.

Ovdje se ne želi isticati potreba za korištenjem cemenata s visokim sadržajem aluminata. Razlog je njihova po beton pogubna reakcija sa sulfatima (sulfatna korozija betona), pri čemu kao produkt nastaje ekspanzivni etringit ($C_6A\hat{S}_3H_{32}$). Želi se istaći da aluminati prisutni u portland-cementu, u količini definisanoj vrstom cementa, kao produkti hidratacije, u betonu reagujući s hloridima sprječavaju njihov put ka čeličnoj armaturi.

4. ZAKLJUČAK

Ispitujući uticaj temperature na reakcije vezivanja hlorida za aluminat, dodavajući hloride u fazi pripreme uzoraka cementne paste, dokazano je postojanje reakcija vezivanja hlorida za aluminat, detektujući XRD analizom kristalnu fazu monohloraluminat-hidrat, produkt navedenih reakcija vezivanja. Dokazano je takođe da su navedene reakcije vezivanja ravnotežne, prateći prinos monohloraluminat-hidrata na dvije različite temperature. Ravnoteža navedenih reakcija se pomijera udesno s porastom temperature u smislu nastajanja većih količina monohloraluminat hidrata.

5. LITERATURA

- [1] A. Đureković: Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, Institut građevinarstva hrvatske, Školska knjiga Zagreb, 1996.
- [2] Hiroshi Hirao, Kazuo Yamada, Haruka Takahashi and Hassan Zibara: Chloride Binding of Cement Estimated by Isotherms of Hydrates, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.3, NO. 1, 77-84, February 2005.
- [3] T. Sumranwanich, S. Tangtermsirikul, Sci. Asia 30 (2004) 127-134.
- [4] Peter C. Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th Ed., Arnold, Great Britain, 1998, p. 756.
- [5] F. Bikić, Doktorska disertacija, Fakultet za metalurgiju i materijale, Univerzitet u Zenici, 2008.
- [6] H. Pöllmann, Results of X-ray investigations on hydration products of cementitious materials using special holders and preparation techniques, Cop. (C) JCPDS, 1999, 668-675.
- [7] Petar Petrovski: Uvod u rentgensku difraktometriju i mineralna rentgenska analiza cementa, Hijatus, Zenica, 2006.
- [8] Csizmadia, G. Balázs and F.D. Tamás: Chloride Ion Binding Capacity of Tetracalcium Aluminoferrite, Periodica Polytechnica Ser. Civ. Eng. Vol. 44. NO. 2, PP. 135-150, 2000.
- [9] Mineral Data, webmineral.com.