

ISTRAŽIVANJE REAKCIJA VEZIVANJA HLORIDA ZA ALUMINATE KORISTEĆI XRD I DTA METODE

U ovom radu su istraživane reakcije vezivanja hlorida za aluminate analizirajući monohloraluminat hidrat, produkt tih reakcija. Rezultati pokazuju da navedeni produkt nastaje u svježem betonu dodavanjem hlorida u fazi pripreme betona, ali i penetriranjem hlorida iz okoline u već očvrslu beton. 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. Vezivanje hlorida za aluminate je praćeno rendgenskom difraktometrijskom analizom (XRD) i diferencijalno-termičkom analizom (DTA) uzoraka cementne paste, čiji je postupak pripreme i njegovanja detaljno opisan u ovom radu.

Hloridi prisutni u betonu stalni su predmet istraživanja zbog problema korozije čelične armature.

U određenoj optimalnoj koncentraciji u svježem betonu hloridi su djelotvorni kao dodatak-ubrzivač hidratacije trikalcijum-silikata ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), alita, a prekoračenjem kritične koncentracije hloridi djeluju agresivno na cementni kompozit i njegovu čeličnu armaturu. Prve spoznaje o ubrzavanju hidratacije alita u prisustvu CaCl_2 datiraju od početka tridesetih godina, a poslije su potvrđene nizom istraživanja. Ubrzavajući hidrataciju alita (pretpostavka je da CaCl_2 djeluje katalitički, ne ulazeći u hemijski sastav nastalih produkata), u novije vrijeme se došlo do spoznaje da se hloridi hemijski vežu za aluminate cementnog klinkera, pri čemu kao produkti nastaju nove faze poznate kao hloraluminat hidrati [1–4].

Formiranjem hloraluminat-hidrata, dio hlorida, bilo da su dodani u fazi pripreme betona ili penetrirali iz okoline u očvrslu beton, hemijski se veže za aluminate i produkte hidratacije aluminata [1,5]. 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 korozivnim procesom.

Zavisno o uslovima agresije, među hloraluminat hidratima drži se da mogu nastati dva produkta [1]. Uz niže koncentracije hlorida nastaje monohloraluminat-hidrat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$), a kod viših koncentracija nastaje trihloraluminat-hidrat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCl}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$) [2]. Smatra se da u praktičnim uslovima, što potvrđuju i ispitivanja provedena u ovom radu, uglavnom nastaje monohloraluminat-hidrat, u literaturi poznat kao Fridelova so (Friedel's salt) [1,5,6].

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° [1,5,7].

EKSPERIMENTALNI DIO

Za većinu ispitivanja reakcija vezivanja hlorida za aluminate upotrijebljen je čisti klinker sljedećeg mineraloškog sastava: C_3S – 59,8%, C_2S – 19,8%, C_3A – 7,5%, C_4AF – 11,9%. Uz čisti klinker, u dijelu ispitivanja reakcija vezivanja hlorida za aluminate, penetriranjem hlorida iz okoline u već očvrslu beton, korišten je i cement sljedećeg mineraloškog sastava: C_3S – 60,5%, C_2S – 18,9%, C_3A – 4,5%, C_4AF – 13,7%.

Ispitivanje reakcija vezivanja hlorida za aluminate analizirajući monohloraluminat-hidrat, produkt tih reakcija, praćeno je rendgenskom difraktometrijskom analizom (XRD) i diferencijalno-termičkom analizom (DTA) ispitivanih uzoraka. Mineraloške analize cementa i XRD analize ispitivanih uzoraka su urađene na uređaju X-Ray Diffractometer, SIEMENS D 5000. Diferencijalno-termičke analize ispitivanih uzoraka su urađene na uređaju Derivatograph MOM Budapest Q1500D, softverski paket Winder.

Za praćenje nastajanja kristalne faze monohloraluminat-hidrata, reakcijama hlorida i aluminata, dodatkom hlorida u fazi pripreme betona, pripremljeni su cilindrični uzorci od cementne paste, dimenzija 80 mm × 40 mm, pri čemu je korišten vodocementni faktor, $W = 0,39$. U toku pripreme ovih uzoraka u iste su dodavani hloridi, preko CaCl_2 , u količinama koje iznose 2,6 mas% po masi upotrijebljenog cementa. U ovim ispitivanjima su upotrijebljene relativno visoke koncentracije hlorida iz razloga što bi s nižim koncentracijama teško bilo uočiti difrakcione linije monohloraluminat-hidrata, što je primarni cilj ovih istraživanja. Uzorci su termostimirani na 21 °C, i to od momenta mešanja vode i cementa, pri čemu su i voda i cement prije mešanja termostimirani na 21 °C. Uzorci pripremljeni u kalupu odmah su stavljani u termostimirani 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 kalcijum-hidroksida, koncentracije 2 g dm⁻³, u kojoj su termostimirani na 21 °C, i držani narednih 59 dana. Nakon vremena predviđenog za hidrataciju, uzorci su vađeni iz otopina $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sušeni u sušnici na 105 °C do konstantne mase, hlađeni u eksikatoru, a zatim mljeveni.

Za praćenje nastajanja kristalne faze monohloraluminat-hidrata, penetriranjem hlorida iz okoline u već očvrslu beton, korišteni su gore navedeni uzorci, njegovani u istim uslovima, s jedinom razlikom što se u njih za vrijeme pripreme nisu dodavali hloridi. Nakon vremena predviđenog za hidrataciju (60 dana), uzorci su samljeveni i potopljeni u 3% rastvor hlorida (dodanih preko CaCl_2). Nastale suspenzije su termostahirane 15 dana na 35°C . Nakon 15 dana talozi su vakuum pumom odvajani od filtrata, sušeni u sušnici do konstantne mase, hlađeni u eksikatoru, usitnjavani u tarioniku, nakon čega im je urađena XRD analiza.

REZULTATI

Uzorci pripremljeni po gore opisanim postupcima su analizirani koristeći XRD i DTA metode, s ciljem da se potvrde teoretska saznanja o postojanju kristalne faze monohloraluminat-hidrata. Na slici 1 prikazani su difraktogrami uzoraka cementne paste, bez i sa dodatkom hlorida za vrijeme pripremanja iste.

Na slici 1b identifikovana je difrakciona linija kod ugla $2\theta = 11,2^\circ$, linija oznake F. To je po intenzitetu ($I/I_0 = 100\%$) najizraženija difrakciona linija monohloraluminat-hidrata [1,7]. Osim navedene difrakcione linije, na slici 1b mogu se identifikovati još dvije difrakcione linije slabijih intenziteta kod uglova 2θ 22,6 i $30,9^\circ$ koje prema literaturnim podacima takođe pripadaju monohloraluminat-hidratu [7]. Da navedene difrakcione linije pripadaju kristalnoj fazi koja nastaje u reakcijama hlorida i aluminata, dokaz je i nepostojanje istih na slici 1a, uzorku bez dodatka hlorida. Difrakcione linije oznake P pripadaju portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [8].

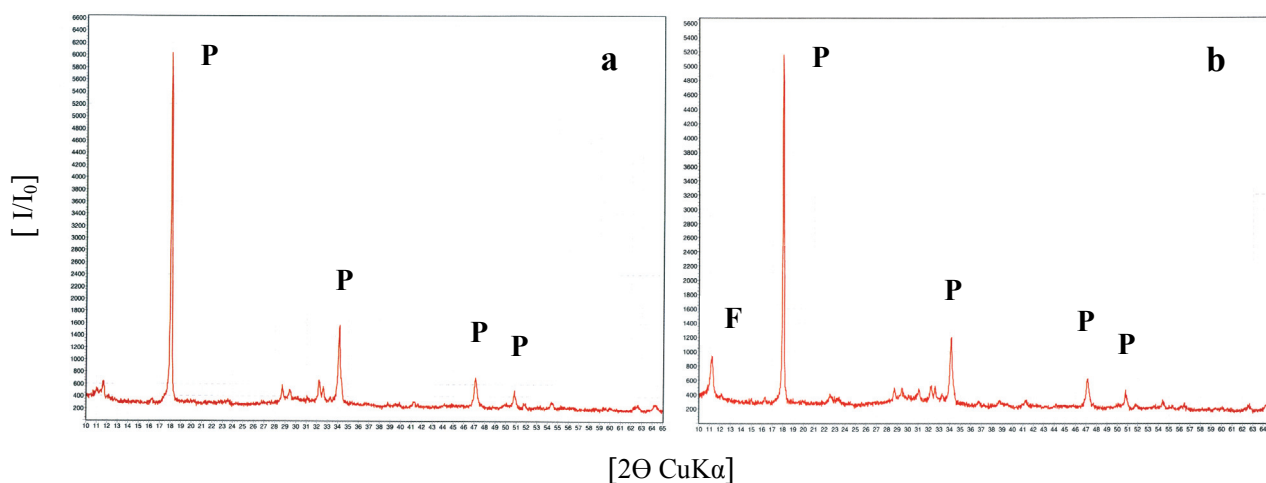
Kako je već rečeno, osim XRD analize, za praćenje nastajanja monohloraluminat-hidrata, reakcijama hlori-

da i aluminata, korištena je i DTA analiza ispitivanih uzoraka. Na slici 2 prikazani su rezultati DTA analize ispitivanih uzoraka cementne paste, u koje su u toku pripremanja dodavani hloridi.

Sa komparativnog termograma uzoraka oznaka 1, 2 i 3 (slika 2), koji su pripremani i tretirani na isti, opisan način, mogu se uočiti četiri endotermna pika. Za DTA krive sva tri uzorka karakterističan je jasno definisan endotermni pik s temperaturnim maksimumom na $532,1$, $537,0$ i $537,7^\circ\text{C}$, koji se, prema literaturnim podacima, pripisuje gubitku vode iz $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1]. Pored ovog pika, zapažaju se još tri endotermna prilično široka pika kod kojih je teško odrediti tačnu temperaturu. Temperature endotermnih pikova mogu varirati zavisno o režimu zagrijavanja i uslovima mjerenja. Endotermni pik s temperaturnim maksimumom na $342,3$, $344,0$ i $345,3^\circ\text{C}$ (slika 2) prema literaturnim izvorima pripisuje se gubitku vode iz monohloraluminat-hidrata [9]. Na slici 3 prikazane su DTA krive uzoraka koji se od uzoraka prikazanih na slici 2 razlikuju samo po tome što u njih, u fazi pripreme, nisu dodavani hloridi.

Za DTA krive uzoraka oznaka 4, 5 i 6, koji su pripremani i tretirani na isti način, karakteristična je pojava samo dva endotermna pika. Za razliku od uzoraka čije su DTA krive prikazane na slici 2, DTA krive uzoraka 4, 5 i 6 ne pokazuju endotermni pik u intervalu temperatura $342\text{--}345^\circ\text{C}$. To je još jedan od dokaza da endotermni pik koji se pojavljuje u navedenom intervalu temperatura (slika 2) pripada gubitku vode iz monohloraluminat-hidrata.

Ovo je, pored XRD analize, druga potvrda nastajanja kristalne faze monohloraluminat-hidrata reakcijama hlorida i aluminata, dodavanjem hlorida u fazi pripreme betona (cementne paste).

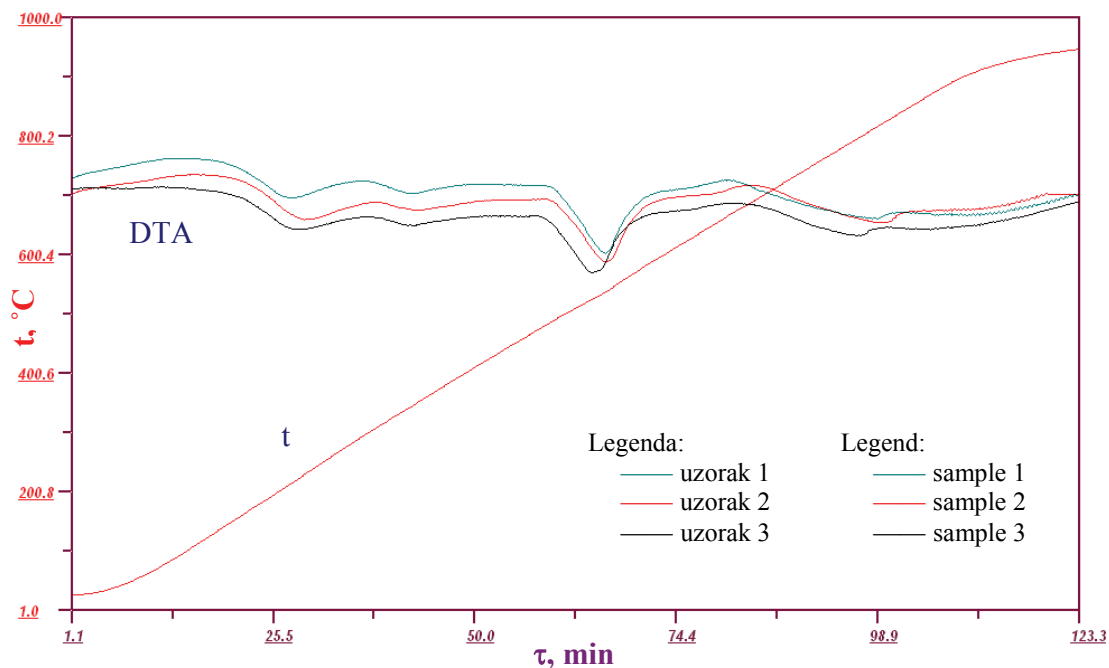


Slika 1. Difraktogrami uzoraka cementne paste pripremanih od klinkera: a) uzorak bez dodatka hlorida; b) uzorak s dodatkom hlorida.

Figure 1. X-ray diffractograms of the cement paste samples prepared from the clinker: a) sample without the add-chlorides; b) sample with the addition of chlorides.

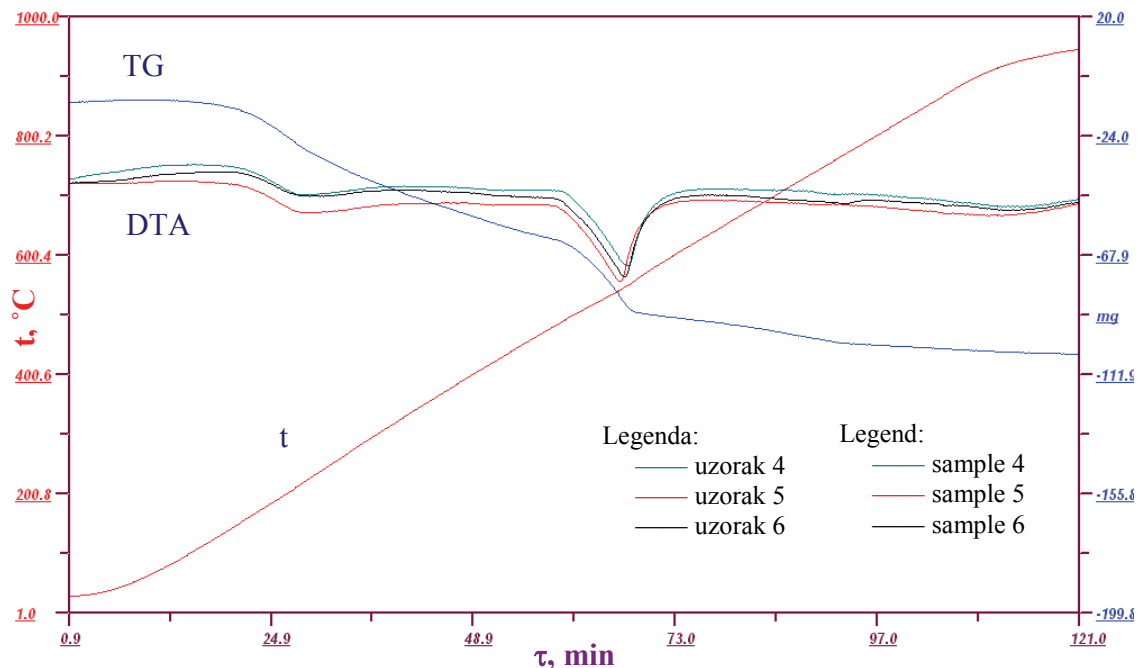
Prema literaturnim podacima, hloridi penetrirani iz okoline mogu u otvrdloj cementnoj pasti betona, u određenim uslovima, stupati u reakcije s produktima hidratacije aluminata [1]. Na slici 4a identifikovana je difrakciona linija kod ugla 2θ 11,2° o kojoj je već bilo govora. Identifikacija difrakcione linije kod ugla 2θ 11,2° dokaz

je nastajanja monohloraluminat-hidrata, reakcijom hlorida penetriranih iz okoline i kubičnih hidrata. Kubični hidrati ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) su hidrati aluminata nastali reakcijama hidratacije trikalcijum-aluminata ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) bez prisustva gipsa [1]. Kako u klinker nije dodavan gips, ostvareni su uslovi za navedenu reakciju.



Slika 2. DTA krive uzoraka cementne paste pripremanih od klinkera: 1, 2 i 3 – uzorci s dodatkom hlorida.

Figure 2. DTA curves of the cement paste samples prepared from the clinker: 1, 2 and 3 – samples with the add-chlorides.



Slika 3. DTA krive uzoraka cementne paste pripremanih od klinkera: 4, 5 i 6 – uzorci bez dodatka hlorida.

Figure 3. DTA curves of the cement paste samples prepared from the clinker: 4, 5 and 6 – samples without the add-chlorides.

Identifikacija difrakcionih linija kod uglova 2θ 11,2, 22,6 i 30,9° (slika 4b), dokaz je nastajanja monohloraluminat-hidrata, reakcijom hlorida penetriranih iz okoline i monosulfata. Monosulfati ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) nastaju reakcijama hidratacije trikalcijum-aluminata uz dodatak gipsa [1]. U ispitivani cement je dodavan gips u svojstvu regulatora «usporivača» vezivanja trikalcijum-aluminata i vode. Dakle, dobiveni rezultati pokazuju da monohloraluminat-hidrat nastaje penetriranjem hlorida u već očvršli beton, reakcijama hlorida s aluminatnim monosulfatima i kubičnim hidratima. Dobiveni rezultati su izuzetno značajni s obzirom na aspekt sprečavanja korozije čelične armature u betonu. Poznato je da samo slobodni (nevezani) hloridi aktiviraju korozione procese na čeličnoj armaturi u betonu.

DISKUSIJA

Ispitivanjima hemijskog vezivanja hlorida za aluminat cementnog klinkera dokazano je nastajanje kristalne faze monohloraluminat hidrata, formule $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, dodavanjem hlorida u fazi pripreme betona. Analizom cementne paste serije uzoraka u koje su prilikom pripremanja dodavani hloridi preko CaCl_2 , XRD metodom, izolirana je difrakciona linija kod ugla 2θ 11,2°, koja prema literaturnim podacima predstavlja najintenzivniju difrakcionu liniju ($I/I_0 = 100\%$) monohloraluminat-hidrata [1,7]. Osim navedene difrakcione linije, identifikovane su još dvije difrakcione linije slabijih intenziteta kod sljedećih uglova 2θ 22,6 ($I/I_0 = 60\%$) i 30,9° ($I/I_0 = 50\%$), koje se prema literaturnim podacima takođe pripisuju monohloraluminat-hidratu [7]. Navedene difrakcione linije nisu identifikovane u uzorcima u koje u toku pripremanja nisu dodavani hloridi, a koji su pripremani na isti način kao uzorci u koje su dodavani hloridi.

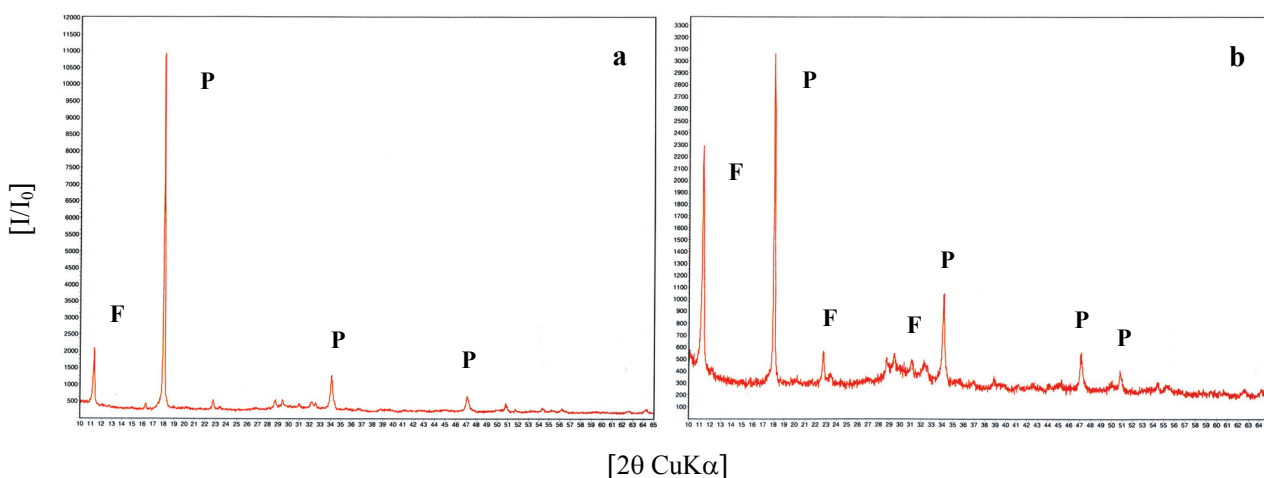
Analizom cementne paste tri uzorka, pripremana i tretirana na isti način, u koja su prilikom pripremanja dodavani hloridi, preko CaCl_2 , nakon 60 dana hidratacije i termostatiranja na 21 °C, DTA metodom, uočen je endotermni pik na temperaturama 342,3, 344,0 i 345,3 °C. Endotermni pik koji se javlja pri navedenim temperaturama prema literaturnim podacima pripisuje se gubitku vode iz monohloraluminat-hidrata [9]. Navedeni pik nije uočen analizom uzoraka u koje u toku pripreme nisu dodavni hloridi, a koji su pripremani na isti način kao uzorci u koje su dodavani hloridi. Ovo je, pored XRD metode, još jedna potvrda hemijskog vezivanja hlorida za aluminat, dodatkom hlorida u fazi pripreme betona.

Ispitivanjima hemijskog vezivanja hlorida za hidrate aluminata dokazano je nastajanje kristalne faze monohloraluminat hidrata, penetriranjem hlorida iz okoline u već očvršli beton. Analizom uzoraka cementne paste, posle tretiranja u 3% rastvoru hlorida dodanih preko CaCl_2 , 15 dana na 35 °C, XRD metodom, izolirane su difrakcione linije kod uglova 2θ 11,2, 22,6 i 30,9°. Navedene difrakcione linije, kako je već rečeno, pripadaju kristalnoj fazi monohloraluminat-hidrata. Za ova ispitivanja su korišteni uzorci cementne paste pripremljeni od čistog klinkera i komercijalnog cementa (koji sadrži gips), pa je shodno tome dokazano: nastajanje monohloraluminat-hidrata reakcijom hlorida i kubičnih hidrata (produkata hidratacije aluminata bez dodatka gipsa), nastajanje monohloraluminat hidrata reakcijom hlorida i monosulfata (produkata hidratacije aluminata uz dodatak gipsa).

ZAKLJUČAK

Ispitivanjima hemijskog vezivanja hlorida za aluminat cementnog klinkera, dokazano je sljedeće:

– nastajanje kristalne faze monohloraluminat-hid-



Slika 4. Difraktogrami uzoraka cementne paste tretirani u otopinama hlorida: a) uzorak pripreman od klinkera; b) uzorak pripreman od cementa.

Figure 4. X-ray diffractograms of the cement paste samples treated in chlorides solutions a) sample prepared from the clinker; b) sample prepared from the cement.

rata, formule $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, reakcijama hlorida i aluminata, dodavanjem hlorida u fazi pripreme betona;

– nastajanje kristalne faze monohloraluminat-hidrata, reakcijama hlorida i hidrata aluminata penetriranjem hlorida iz okoline u već očvršli beton.

LITERATURA

- [1] A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH, Školska knjiga, Zagreb, 1996, str. 31, 33, 115, 119, 126.
- [2] H. Hirao, K. Yamada, H. Takahashi, H. Zibara, J. Adv. Conc. Technol. **3** (2005) 77-84.
- [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, str. 20, 51, 53, 54, 55.
- [6] U. Nürnberger, K. Menzel, A. Löhr, R., Korrosion von Stahl, in: Beton (einschließlich Spannbeton), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1988, p. 71.
- [7] 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.
- [8] P. Petrovski, Uvod u rentgensku difraktometriju i mineralna rentgenska analiza cementa, Hijatus, Zenica, 2006, str. 83.
- [9] V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudom, A.H. Delgado, Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials, William Andrew Inc., New York, 2002, str. 133.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF CHLORIDES BINDING TO ALUMINATES USING XRD AND DTA METHODS

Farzet H. Bikić

University of Zenica, Faculty of Metallurgy and Materials, Zenica, Bosnia and Herzegovina

(Scientific paper)

The reactions of chlorides binding to aluminates were investigated by analyzing the monochloroaluminate hydrate, product of the reaction. The results show that the product is formed in the fresh concrete, after adding chloride within the stage of the preparation of concrete, as well as adding chlorides by penetration from the environment into the concrete. 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. The process of chloride bonding is followed by X-ray diffraction (XRD) and differential thermal (DTA) analysis of samples of the cement paste, which is the process of preparation and care is described in detail in this work.

Ključne reči: Hloridi • Aluminati • Monohloraluminat-hidrat • Rendgenska difraktometrija • Diferencijalno-termička analiza • Hidratacija • Cementna pasta

Key words: Chlorides • Aluminates • Monochloride aluminate • XRD • DTA • Hydration • Cement paste