

## VPLIV VEZIVA NA FAZNO SESTAVO STRJENEGA BETONA

Andrej Ipavec<sup>1</sup>, Tomaž Vuk<sup>2</sup>

**Ključne besede:** hidratacija cementa, hidratizirane aluminatne faze, mehanizmi korozije, apnenec

**Povzetek:** Kljub relativno dolgi zgodovini uporabe hidravličnih veziv je razvoj na področju proizvodnje cementov in betonov še vedno aktualen. Pretekle izkušnje iz prakse sicer dajejo številne uporabne kvalitativne informacije, ki pa imajo, zaradi spreminjajoče se narave veziv, omejeno vrednost. Boljše obvladovanje uporabnih lastnosti in razvoj novih trajnostnih veziv sta zato v veliki meri pogojena tudi s celovitejšim razumevanjem, sicer kompleksne, sestave cementne matrice.

V prispevku je sistematično prikazan potek hidratacije običajnega portlandskega cementa, ki vodi v nastanek cementnega kamna. Predstavljene so najpomembnejše komponente, ki cementno matrico sestavljajo, pri čemer so poudarjene njihove vloge pri obstojnosti betona. Posebna pozornost je namenjena različnim vrstam hidratiziranih aluminatnih faz, ki nastopajo v betonu. Povzeti so principi trenutno aktualnega termodinamskega pristopa pri obravnavi mineraloške fazne sestave v kompleksnem sistemu hidratiziranega cementa. Podrobno so predstavljeni tudi rezultati naše raziskave o vplivu dodatka apnenca na spremembe v mineraloški sestavi cementnega kamna ter njihovih posledicah.

**Keywords:** cement hydration, hydrated aluminate phases, corrosion mechanisms, limestone

**Abstract:** Despite the long history of the use of hydraulic binders the development of research activities in the field of cement and concrete production is still in progress. Empirical experience from the past yields numerous qualitative information but the knowledge is still somewhat limited due to the changing nature of cement composition. Improved control of durability properties and the development of new sustainable cementitious materials are therefore related to better understanding of complex cement matrix composition.

In the paper a systematic presentation of hydration of ordinary Portland cement is given. Relevant components forming cement matrix are described and their roles in the corrosion mechanisms are explained. Particular emphasis is given to various hydrated aluminate phases which are formed in ordinary concrete. Recent thermodynamic approach to cement hydration is briefly presented and some applications of this method are shown. Finally, the detailed results of our investigation on the influence and consequences of limestone addition to cement matrix composition are presented.

---

<sup>1</sup>univ.dipl.inž.kem.inž., SALONIT ANHOVO d.d., Anhovo 1, Deskle, [andrej.ipavec@salonit.si](mailto:andrej.ipavec@salonit.si)

<sup>2</sup>dr., univ.dipl.kem., SALONIT ANHOVO d.d., Anhovo 1, Deskle, [tomaz.vuk@salonit.si](mailto:tomaz.vuk@salonit.si)

## UVOD

Portlandski cement je glavna vezivna komponenta betona, ki predstavlja enega najpomembnejših ter najbolj pogosto uporabljenih gradbenih materialov moderne dobe. Predvsem zaradi svojih nenadomestljivih lastnosti in cenovne dostopnosti nam beton omogoča nenehen razvoj družbene infrastrukture.

Eden izmed zaenkrat še nerešenih problemov pri uporabi cementa je zanesljiva kvantifikacija življenjske dobe objektov iz betonskih konstrukcij. V skoraj dvestoletni zgodovini uporabe cementa lahko sicer najdemo mnogo empiričnih dokazov o obnašanju različnih betonov pri različnih pogojih, vendar imajo te kvalitativne informacije omejeno vrednost in večinoma služijo zgolj za prepoznavanje agresivnosti določenih pogojev. Obstajajo številni standardizirani testi in preizkuševalne metode za ugotavljanje obstojnosti betonov, ki pa ne temeljijo na ugotavljanju vzročno-posledičnih zvez in zato z njimi ni mogoče priti do generičnih zaključkov. Prav tako imajo te metode omejeno možnost napovedovanja obnašanja materialov pri nekoliko spremenjenih pogojih. Obvladovanje in napovedovanje trajnosti betonskih objektov, poleg naštetega, otežuje tudi spreminjajoča se narava materialov za proizvodnjo betona. Uporaba teh materialov je namreč vedno pogojena z lokalno razpoložljivostjo materialov, novimi vrstami kemijskih dodatkov, uporabo sekundarnih surovin in z različnimi vrstami cementa.

Omenjeni problemi pri obvladovanju in izboljšavi zelenih lastnosti cementa in betona so glavni razlog za razmah znanstvenega pristopa na področju gradbenih materialov. Možnost znanstvene obravnave na tem področju je v veliki meri omogočil napredek v aplikaciji modernih tehnik za karakterizacijo materialov. Številne raziskave so tako danes usmerjene k globljemu razumevanju sestave in fizikalno-kemijskih lastnosti veziva v betonu. V pričujočem članku je predstavljeno trenutno stanje znanosti na področju hidratacije cementa, mineraloške sestave cementne matrice in mehanizmov kemijskih reakcij, ki vodijo v degradacijo tovrstnih materialov. Predstavljeni so tudi rezultati raziskave o vplivu dodatka apnenca na fazno sestavo cementnega veziva.

## KLINKERSKE FAZE V OBIČAJNEM PORTLAND CEMENTU

Proces proizvodnje cementa se začne s pripravo primerne zmesi karbonatnih ter glinenih mineralnih surovin, ki jo zmeljemo, dobljeno mešanico pa uvajamo v peč. V rotacijski peči pri temperaturah do 1500 °C nastaja klinker, ki ga ohlajenega, skupaj s sadro in drugimi mineralnimi dodatki zmeljemo ter tako dobimo končni produkt, cement. Kemijska sestava tipičnega klinkerja znaša 67 % CaO, 22 % SiO<sub>2</sub>, 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ter približno 3 % drugih komponent, med katere sodijo Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaF<sub>2</sub>. Te komponente večinoma niso prisotne v obliki elementnih oksidov, ampak so porazdeljene v štirih fazah cementnega klinkerja. Glavne faze cementnega klinkerja so alit - trikalcijev silikat (C<sub>3</sub>S), belit – dikalcijev silikat (C<sub>2</sub>S), trikalcijev aluminat (C<sub>3</sub>A) ter ferit (C<sub>4</sub>AF). Najbolj pomembna komponenta, alit, predstavlja od 50 do 70 % klinkerja in z vodo reagira relativno hitro, v obdobju prvih 28 dni hidratacije največ prispeva k razvoju trdnosti cementne paste. Druga silikatna faza, belit, predstavlja od 15 do 30 % klinkerja in v primerjavi z alitom znatno počasneje reagira z vodo. K tlačni trdnosti prispeva predvsem šele po osemindvajsetih dneh hidratacije. Običajna vsebnost aluminatne faze je okrog 5 do 10 %. Med vsemi minerali v cementu je ta najbolj reaktiven, v zgodnji fazi hidratacije v veliki meri vpliva na reološke

lastnosti tako cementne paste, kot tudi betona. Kemijska sestava zadnje feritne komponente,  $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ , ni povsem definirana. Poleg vgradnje drugih kovinskih ionov prihaja tudi do različnih razmerij Al/Fe. Hitrost hidrationskih reakcij feritne faze je v primerjavi z aluminatno komponento manjša.

Z dodajanjem mineralnih dodatkov cementu ali betonu se v sistemu pojavijo še druge reaktivne komponente, od katerih so nekatere podobne klinkerjevim mineralom, druge pa se od njih bistveno razlikujejo. Z uvedbo teh dodatnih komponent lahko bistveno spremenimo končno fazno sestavo cementne matrice v betonu, s tem pa tudi njene mehanske in kemijske lastnosti.

## HIDRATACIJA CEMENTA

V cementni terminologiji pojem hidratacija označuje proces, ki nastopi, ko cement ali eno izmed njegovih komponent zmešamo z vodo. Pri tem ne pride samo do prehodov brezvodnih komponent v ustrezne hidrate, ampak potekajo mnogo bolj kompleksne kemijske reakcije. Najpreprostejši model hidratacijo cementa opisuje kot proces raztapljanja ionov cementnih mineralov v vodi, ki mu nato sledi obarjanje slabo topnih hidratov iz prenasočene raztopine. Po drugem, bolj zapletenem, t.i. topološkem modelu pa hidrationske reakcije v celoti potekajo na površini zrn cementnih mineralov. Študije s pomočjo elektronskega mikroskopa so pokazale, da v prvi fazi hidratacija v glavnem poteka po prvem, enostavnejšem modelu. Kasneje, ko se gibljivost ionov zmanjša pa pride do spremembe mehanizma hidratacije, produkti takrat večinoma nastajajo preko difuzijskih procesov skozi hidratizirane silikatno-aluminatne plasti, ki prekrivajo zrna še nezreagiranih cementnih mineralov.

Ker je cement heterogena mešanica številnih komponent, proces hidratacije sestavljajo simultane reakcije brezvodnih klinkerjevih mineralov z vodo. Vse reakcije nikoli ne potekajo enako hitro. Hidratacija aluminatnih faz je vedno mnogo hitrejša od hidratacije silikatnih faz. Karakteristike cementa, kot so pričetek vezanja in izguba konsistence, so zato povezane s hidrationskimi reakcijami aluminatov. Silikati pa imajo prevladujočo vlogo predvsem v fazi pridobivanja trdnosti. Z namenom lažjega razumevanja kemijskih ter fizikalnih sprememb, ki pri tem nastajajo, je smiselna ločena obravnava reakcij posameznih cementnih faz.

### 1.1 Hidrationska silikatnih faz (alita in belita)

Produkti hidratacije  $\text{C}_3\text{S}$  ter  $\text{C}_2\text{S}$  v cementu so kalcijevi silikat hidrati in kalcijev hidroksid, pogosto imenovan kot naravni mineral portlandit. Za kalcijeve silikat hidrate se je v kemiji cementa uveljavil izraz C-S-H gel. Ta v popolnoma hidratizirani cementni pasti predstavlja od 50 do 60 vol. % in je glavna komponenta, ki betonu daje vezivne lastnosti. C-S-H gel ni povsem definirana spojina, razmerje Ca/Si se giblje med 1,5 in 2, prav tako se zelo spreminja vsebnost kemijsko vezane vode. Tudi morfologija tega gela je nedefinirana, prisoten je tako v obliki delno kristaliziranih vlaken, kot tudi v obliki prepletenih, amorfnih mrežastih struktur. Še vedno ostaja nepojasnjena njegova osnovna struktura, ki so jo v preteklosti primerjali s strukturo naravnega minerala tobermorita. Postavljeni so bili številni modeli, ki naj bi razložili vezivne lastnosti tega materiala. Večina teh C-S-H gel razlaga kot plastno strukturo z veliko specifično površino (od 100 do 700  $\text{m}^2/\text{g}$ ), oziroma kot nepravilno prepletene plasti, ki so naključno postavljene, tako da ustvarjajo medprostore različnih oblik in velikosti. Kot nasprotje temu je kalcijev hidroksid spojina s točno določeno stehiometrijo. V cementni pasti

predstavlja 20 do 25 vol. % trdne faze in se pojavlja v kristalih z značilno morfologijo heksagonalnih lamel. Prispevek portlandita k tlačni trdnosti je zaradi majhne specifične površine zanemarljiv. Njegova pomembna vloga je pri vzdrževanju alkalnosti v cementni matrici. Kalcijev hidroksid s sproščanjem hidroksidnih ( $\text{OH}^-$ ) ionov v raztopino znotraj por namreč nenehno skrbi za ohranjanje visoke bazičnosti. Običajna pH vrednost v tej raztopini se giblje okoli 12,5, v prisotnosti ionov alkalijskih kovin pa tudi preko 13. Ti pogoji stabilizirajo hidratacijske produkte cementa in so ključni pri zagotavljanju obstojnosti cementne matrice.

Pucolansko aktivni dodatki kot so elektrofiltrski pepel, žindra in mikrosilika se tudi vključujejo v nastanek hidratiziranih silikatnih faz. Ti dodatki vsebujejo amorfne alumosilikate, ki reagirajo s  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pri tem pa nastaja vezivo C-S-H gel. Z dodajanjem pucolanskih materialov lahko bistveno spremenimo Ca/Si razmerje C-S-H gela in delež kalcijevega hidroksida v matrici. Po eni strani lahko tako izboljšamo mehanske lastnosti, po drugi strani pa lahko znižamo pH. S tem pa znižamo stabilnost veziva in posredno vplivamo na zaščito kovinske armature betona.

## **1.2 Hidratacija aluminatnih faz (aluminata in ferita)**

Z vidika hidratacijskih reakcij v cementu je skupna obravnava  $\text{C}_3\text{A}$  ter  $\text{C}_4\text{AF}$  smiselna, ker v večini primerov nastajajo, kemijsko sicer različni, vendar po lastnostih in strukturi zelo podobni hidratizirani produkti. V nadaljevanju se bomo zato omejili na hidratacijo trikalcijevega aluminata, pri čemer se je potrebno zavedati, da zelo podobne reakcije veljajo tudi za ferit.

Reakcije  $\text{C}_3\text{A}$  z vodo so tako burne, da pride v pasti do vezanja v trenutku. V tem primeru govorimo o napačnem, prehitrem vezanju. To je pojav, ko pride kmalu po dodatku vode k cementu do izgube plastičnosti, pri čemer se sprosti velika količina toplote. Plastičnosti ni mogoče ponovno pridobiti tudi ob nadaljnjem mešanju, takšna pasta pa v procesu hidratacije slabše pridobiva na trdnosti. Za uporabo cementa v gradbene namene moramo doseči kontroliran razvoj vezivnih lastnosti, zato je potrebna uvedba dodatka, ki regulira vezanje. V cement s tem namenom dodajamo sadro ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ki deluje kot zaviralec hidratacije aluminatnih faz. Mnenja o vzrokih za upočasnitev hidratacije ob dodatku sadre so si še vedno deljena. Prevladuje razlaga, da ob prisotnosti sulfatnih ionov na površini zrn  $\text{C}_3\text{A}$  nastane zaščitna plast etringita, ki upočasnjuje difuzijo ionov. Hidratacija je upočasnjena vse dokler ne pride, zaradi pomanjkanja  $\text{Ca}^{2+}$  ter  $\text{SO}_4^{2-}$  ionov, do tako velikega osmotskega tlaka, da se nastala zaščitna plast predre.

Kot prvi stabilen produkt pri hidrataciji  $\text{C}_3\text{A}$  z dodanim sulfatom nastane že omenjeni etringit ( $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ ), ki nastaja toliko časa, dokler so za reakcijo še na razpolago  $\text{SO}_4^{2-}$  ioni. Etringit in njemu strukturno podobne spojine uvrščamo k družini AFt faz. Ko se dodana sadra porabi ter koncentracija sulfatnih ionov pade pod neko kritično vrednost, postane etringit nestabilen. Nadaljnja hidratacije teče v smeri prehoda etringita v tetrakalcijev monosulfoaluminat hidrat, oziroma monosulfat ( $\text{C}_4\text{AS}_2\text{H}_{12}$ ), ki ga uvrščamo med t.i. AFm faze. Nastajanje aluminatnih hidratov regulira pričetek vezanja, k nadaljnjem razvoju vezivnih lastnosti pa te faze ne prispevajo veliko. Za razliko od silikatnih faz so aluminatne faze veliko bolj variabilne v sestavi. Pri betonskih konstrukcijah v naravnem okolju pride vedno do difuzije potencialno škodljivih substanc (npr.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  ionov) v cementno matrico. Pri tem lahko potečejo kemijske reakcije, kjer pride do vezave teh specij in s tem do modifikacije v sestavi

hidratiziranih faz. Prehode med različnimi tipi faz spremljajo volumske spremembe, ki so lahko posebej škodljive za obstojnost cementne matrice. Nabrekanje namreč povzroči napetosti, pojavijo se razpoke, ki še dodatno povečajo vnos škodljivih snovi v material. V tovrstne reakcije so zelo pogosto vključene predvsem aluminatne faze, zato so pri študiju korozije cementne matrice posebej zanimive. Sistematično jih lahko razdelimo v dve družini strukturno podobnih spojin, na t.i. AFt in na AFm faze.

Za AFt ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri-substituirane}$ ) faze so značilne stolpičaste strukture, ki so sestavljene iz kolon ter kanalov. Kanali vsebujejo molekule vode in sulfatne anione, ki kompenzirajo naboj pozitivno nabitih kolonskih plasti. Sestava AFt faz v betonu je ob običajnih pogojih zelo podobna idealni strukturi etringita,  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . Za etringit je značilna morfologija paličastih struktur, po kateri je prepoznaven na mikroskopskih slikah. K družini AFt spojin ponavadi štejemo tudi taumasit,  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , ki je poznan predvsem v povezavi s sulfatno korozijo betonov. Struktura taumasita je zelo podobna kolonsko-kanalni strukturi etringita, pri čemer je del sulfatnih ionov v kanalih zamenjan s karbonatnimi, aluminij v kolonah pa je zamenjan s silicijem. Mineral je že dolgo časa predmet številnih raziskav, še vedno pa ni dognan celovit mehanizem njegovega nastanka.

AFm ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono-substituirane}$ ) je okrajšava za družino hidratiziranih kalcijevih aluminatnih faz, ki se pojavljajo v cementni pasti. Njihova splošna formula je  $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]\cdot \text{X}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , kjer X predstavlja izmenljiv medplastni ion. Za AFm spojine je značilna plastovita struktura, sestavljene so iz pozitivno nabitih glavnih plasti in medplastnih prostorov, ki omogočajo vrivanje anionov. Na ta način se vzpostavi električna nevtralnost strukture. Variabilna je predvsem medplastna sestava. Vsebnost molekul vode je zelo različna, med plasti pa se lahko vgradijo številni anioni. V običajnem cementu so pomembni predvsem  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , ki povzročajo nastanek hidroksi-AFm faze ( $\text{C}_4\text{AH}_x$ ), monosulfoaluminata (monosulfata), kalcijevega hemikarboaluminata ter kalcijevega monokarboaluminata. Znano je, da se lahko v strukturo vgradijo tudi kloridni ioni. V primeru dodatkov alumosilikatov k cementu (s pucolanskimi dodatki) pa se lahko v strukturo vgradi alumosilikatni anion. Za vse AFm faze je tipična morfologija šesterokotnih lamel, ki se nalagajo v plasti.

Tabela 1: Najpogostejše AFm spojine, ki se pojavljajo v hidratiziranem cementu

Značilni anion	Formula spojine	Poimenovanje
$\text{OH}^-$	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$	Hidroksi-AFm
$\text{OH}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}[(\text{OH})\cdot(\text{CO}_3)_{0.5}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Kalcijev hemikarboaluminat
$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Kalcijev monokarboaluminat
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Monosulfoaluminat (monosulfat)
$[\text{AlSi}(\text{OH})_8]^-$	$\text{C}_2\text{ASH}_8$	Gelenit hidrat, stretlingit
$\text{Cl}^-$	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$	Friedlova sol

Z uporabo mineralnih dodatkov, kot so različni pepeli in žindre, med drugim v sistem vnesemo tudi amorfne aluminatne specije. Te se vključujejo v hidratacijske reakcije AFm faz, ki nastajajo glede na razpoložljive anione, ki so prisotni v sistemu. Znano je, da v določenih primerih lahko pride do vgradnje alumosilikatnega aninona v strukturo AFm faz, in s tem do nastanka stretlingita. Dodatek apnenca se je v preteklosti dolgo časa obravnaval kot inertno komponento, ki deluje zgolj kot polnilo. Danes je znano, da je apnenec tudi aktivna

komponenta, ki se vključuje v hidratacijski proces nastajanja karboaluminatnih AFm faz. Vpliv ima tudi na ravnotežno razmerje med AFt in AFm, ki se ob prisotnosti karbonata v takem sistemu vzpostavi.

Reakcije, ki vključujejo spremembe v sestavi hidratiziranih aluminatnih faz, so direktno povezane s korozijskimi procesi. Študij nastanka, stabilnosti in prehodov med različnimi AFm fazami je zato posebej zanimiv. Poznana je agresivnost sulfatnih ionov, ki so eni izmed najbolj problematičnih pri povzročanju škode na betonskih konstrukcijah. Sulfatni ioni, ki penetrirajo v beton, lahko povzročijo prehod monosulfata ( $\text{SO}_4\text{-AFm}$ ) v etringit ( $\text{SO}_4\text{-AFt}$ ). Reakcija je poznana kot zapoznel nastanek etringita (t.i. "delayed ettringite formation"), spremlja jo povečanje volumna, nabrekanje in nastanek razpok. Interakcije sulfatnih ionov pri visokih koncentracijah vodijo v nastanek sadre ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), reakcija je ravno tako ekspanzivna in tudi povzročča delen propad veziva. Najbolj škodljiv izmed vseh pojavov pri sulfatni koroziji betona pa je nastanek taumasita, ki povzroči popolno izgubo vseh kohezivnih lastnosti. Za njegov nastanek je poleg vira sulfata nujno potreben tudi vir karbonata. Številne praktične primere degradacije betonov zaradi nastanka taumasita se je v preteklosti povezovalo predvsem z nizkimi temperaturami ( $< 10\text{ }^\circ\text{C}$ ). Danes je znano, da nizke temperature sicer nekoliko povečajo potencial za njegov nastanek, niso pa nujen pogoj. Predlagana sta bila dva mehanizma za nastanek taumasita. Po prvem naj bi ta nastajal z ionsko zamenjavo silicija v etringitu z aluminijem, po drugem pa pri interakciji sulfatnih ionov s C-S-H gelom. V obeh primerih more biti zagotovljen dostop vode in karbonata, ki je v vseh betonih vedno prisoten kot posledica karbonatizacije z ogljikovim dioksidom iz zraka. Vsi vplivni parametri in njihove vrednosti, ki so potrebni za nastanek taumasita še vedno niso povsem znani.

Velikokrat je spregledano dejstvo, da se del kloridov, ki v beton penetrirajo, vedno kemijsko veže na aluminatne hidrate v cementni matrici. Pri tem z izmenjavo ionov nastaja t.i. Friedlova sol ( $\text{Cl-AFm}$ ). Njen nastanek je odvisen od ravnotežja med različnimi AFm fazami in lahko vpliva na hitrost prodora kloridov v notranjost cementnega kamna.

Pogoji nastanka posameznih hidratiziranih aluminatnih faz v betonu so odvisni od številnih faktorjev kot so npr. temperatura, pH, vrsta prisotnih ionov, koncentracija ionov v porni raztopini in razmerje med njimi. Natančnih eksperimentalnih podatkov o stabilnosti posameznih faz je zaenkrat še relativno malo. Znano je, da je pri pogojih, ki običajno vladajo v cementni matrici, kalcijev monokarboaluminat med AFm fazami najbolj stabilen.

### **1.3 Termodinamski pristop k napovedi fazne sestave cementne matrice**

Fizikalno-kemijski procesi, ki potekajo pri hidrataciji cementa, so zelo kompleksni. Uspešno modeliranje poteka teh interakcij je ključno pri kvantifikaciji obstojnosti cementnih materialov in pri obvladovanju lastnosti nasploh. Glavna ideja tovrstnega modeliranja je v generičnem pristopu, ki omogoča spreminjanje preiskovanih parametrov in hitro napovedovanje razvoja faz pri različnih pogojih. Modeli prav tako omogočajo ekstrapolacijo v območja pogojev, ki so z eksperimenti težko dosegljivi.

Proces termodinamskega modeliranja temelji na izračunavanju ter minimiziranju Gibbsove proste energije določenega sistema. Parcialna molska Gibbsova prosta energija pri tem predstavlja kemijski potencial, ki določa potek vseh kemijskih reakcij. V splošnem je za tako modeliranje potrebna baza termodinamskih lastnosti spojin raziskovanega sistema, formalni

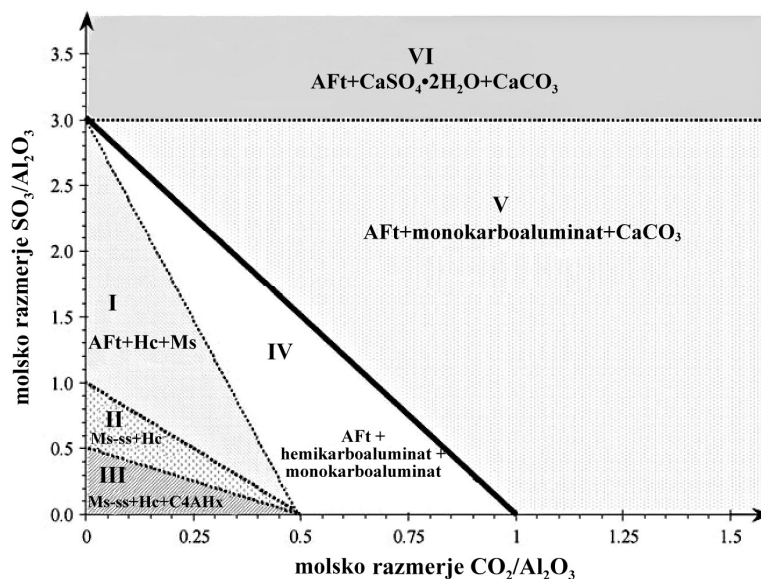
zapis procesa, ki ga modeliramo in algoritem, ki proces modeliranja izvede. V preteklosti je bilo več poizkusov vzpostavitve simulacij hidratacije, ki pa, predvsem zaradi nepopolnih baz podatkov, niso bili najbolj uspešni. Veliko truda je bilo zato vloženo v sistematično karakterizacijo in pridobivanje termodinamskih lastnosti vseh spojin, ki so relevantne za sistem hidratiziranega cementa. Na podlagi izpopolnjene baze podatkov je bilo nedavno objavljenih nekaj obetavnih simulacij razvoja faz pri hidrataciji cementa.

Kot ena izmed glavnih omejitev te metode pa je neupoštevanje kinetičnih parametrov. V konkretnem sistemu je kinetika procesa hidratacije zelo zapletena in zaenkrat še ni dovolj raziskana. Glavni problem je v tem, da hidratacija ni zgolj kemijsko pogojena, temveč je odvisna tudi od vrste fizikalnih spremenljivk, kot sta npr. granulometrija in mikrostruktura posameznih zrn, ki niso vedno homogena. Mineralogija nastajajočih hidratov je tako odvisna od časovno spremenljivih frakcij, ki se iz zrn klinkerja raztapljajo, in ni določena samo s celokupno kemijsko sestavo, na kateri temeljijo termodinamski modeli. Ti so v primeru hidratacije cementa zato zaenkrat lahko dobri pripomočki, ki nakazujejo medsebojne vplive ter razkrivajo odločujoče parametre, težko pa natančno opišejo in predstavijo dejansko dogajanje v tako kompleksnem sistemu. Zaradi neupoštevanja prezapletenih kinetičnih vidikov hidratacije, z njimi tudi ni mogoče kvantitativno napovedati vsebnosti posameznih faz.

## **VPLIV DODATKA APNENCA NA SESTAVO HIDRATIZIRANE CEMENTNE PASTE**

Apnenec je pogosta sestavina sodobnih cementov. Iz prakse je znano, da ima ta v cementu številne pozitivne učinke. Apnenec igra v betonu vlogo polnila, kar omogoča boljše pakiranje delcev v strjeni cementni pasti. Posledično je hidratizirana matrica gostejša in manj permeabilna. Drugi fizikalen vpliv tega dodatka je pospešitev hidratacije zaradi dodatnih finih delcev v sistemu, ki služijo kot dodatna nukleacijska zrna. Veliko manj je podatkov o tem, kako apnenec vpliva na sestavo hidratiziranega cementa, ki je neposredno povezana z obstojnostjo. V literaturi je moč najti mnogo nasprotujočih izsledkov raziskav o vplivu apnenca na potek hidratacije cementa. Obstajajo izsledki, da apnenec preprečuje prehod AFt faze v  $SO_4$ -AFm. Prav tako pa je bila opažena celo pospešitev prej omenjenega prehoda. V cementni pasti z dodatkom kalcijevega karbonata je bil odkrit nastanek stabilne AFm faze, in sicer kalcijevega monokarboaluminata. Kot možno spojino se je omenjalo tudi kalcijev hemikarboaluminat. Zelo malo pa je eksperimentalnih podatkov o nastajanju, stabilnosti in vsebnosti teh karboaluminatnih v hidratizirani cementni matrici.

Pred kratkim je bila v literaturi objavljena obširna teoretična obravnava vpliva dodatka apnenca na razvoj hidratacijskih faz. Z uporabo termodinamskega modela je bila simulirana hidratacija aluminatne komponente klinkerja v prisotnosti kalcijevega karbonata. Rezultati kažejo, da v odvisnosti od razmerij  $SO_3/Al_2O_3$  in  $CO_3/Al_2O_3$  v sistemu obstaja več področij stabilnosti posameznih faz. Izračun različnih področij stabilnosti posameznih spojin prikazuje spodnji diagram.



Slika 1: Izračunana področja stabilnosti posameznih faz, kot jih termodinamski model predvidi pri hidrataciji  $C_3A$ , Vir: prirejeno po T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, *The role of calcium carbonate in cement hydration*, *Cem. Concr. Res.*, 37, 2007, 551-558

Diagram kaže, da je v odvisnosti od aktivnosti karbonata možnih več stabilnih področij. Za aplikacijo izračuna v realnem sistemu cementa, kjer je del apnenca vedno prisoten kot polnilo, je posebej pomembno področje V, ki je prikazano desno od odebeljene črte. V cementu z dodatkom apnenca model predvideva nastanek etringita (AFt) in kalcijevega monokarboaluminata. Njihova stabilnost pa je kemijsko pogojena s sulfatnim ter karbonatnim razmerjem. Pri nižjih aktivnostih karbonata model poleg etringita in monokarboaluminata predvideva tudi nastanek hemikarboaluminata. Ta ob prisotnosti kalcijevega karbonata (desno od poudarjene črte) ni več stabilen.

#### 1.4 Rezultati raziskav

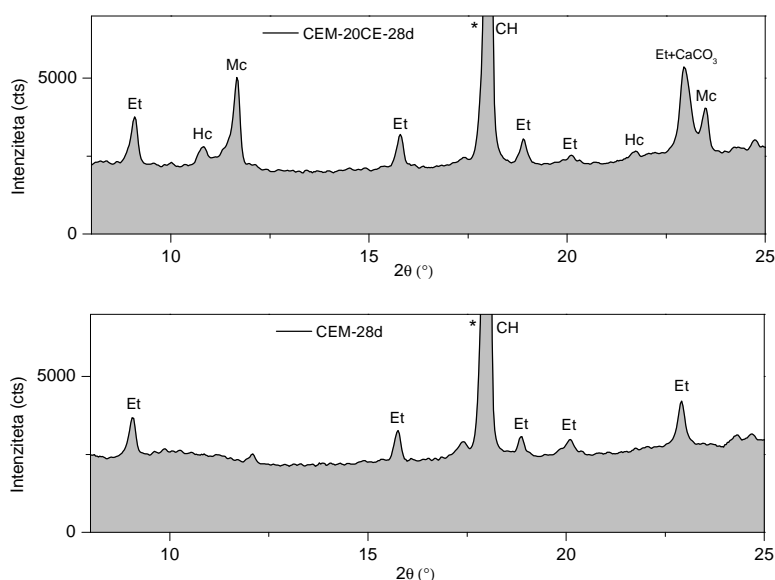
Namen raziskav, ki smo jih opravili, je bil v časovni odvisnosti spremljati nastanek karboaluminatnih faz pri hidrataciji portlandskega cementa z dodatkom apnenca. Ker v literaturi ni eksplicitnih podatkov o vsebnosti teh faz v hidratiziranem cementu, je bil dodaten namen raziskav tudi kvantitativno določiti vsebnost kalcijevega monokarboaluminata v cementnem kamnu z Rietveldovo metodo.

V eksperimente smo vključili običajen portlandski cement (CEM I 42,5R). Kot nadomestek za apnenec smo uporabili zelo fin, mlet apnenec, Calplex Extra (Calcit, 98 %  $CaCO_3$ ,  $d_{50} = 0,75 \mu m - 0,90 \mu m$ ). Hidratizirane vzorce cementa z dodatkom kalcijevega karbonata smo pripravljali tako, da smo v lonček zatehtali 8 g cementa ter 2 g  $CaCO_3$  (Calplex Extra), kar predstavlja 20 % dodatek. Suho zmes smo 4 minute homogeniziral z mešanjem, nato smo dodali 5 g demineralizirane vode, tako da je bilo razmerje  $v/t = 0,5$ . Nastalo cementno pasto smo 4 minute intenzivno mešal, nato pa smo vanjo za 2 minuti potopili ultrazvočno sondo (Hielscher UP200S). Tako pripravljen vzorec smo s pokrovčkom zrakotesno zaprli ter lonček postavil v komoro, kjer je bila temperatura regulirana na 25 °C. Kot referenco smo poleg vsakega vzorca z dodanim  $CaCO_3$  pripravili tudi vzorec čistega cementa (10 g cementa + 5 g demineralizirane vode). Hidratacijo smo nato spremljali ob različnih časovnih intervalih, pri



čemer so bili referenčni časi 1 dan, 3 dni, 7 dni, 15 dni, 28 dni ter 100 dni. Po pretečenem času smo hidratacijo v eksperimentih zaustavili tako, da smo cementni kamen v terilnici najprej zdrobili ter ga nato strli v zelo fin prah ter ga še vlažnega nemudoma analizirali. To je bil edini način, s katerim je bilo moč ohraniti dejansko sestavo cementnega kamna ter preprečiti karbonatizacijo faz, ki smo jih spremljali. Kot karakterizacijske metode smo uporabili rentgensko praškovo difrakcijo, Rietveldovo analizo, termogravimetrično analizo in vrstično elektronsko mikroskopijo.

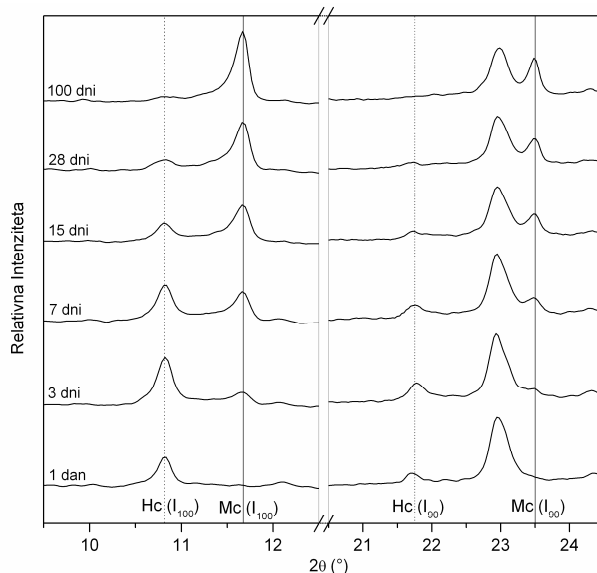
Kvalitativna analiza rentenskega praškovega difraktograma 28 dni hidratiziranega vzorca cementa je pokazala prisotnost petih kristaliničnih faz. Etringit je bil prisoten kot produkt hidratacije aluminatne faze z dodanim virom sulfata, portlandit pa je nastal pri hidrataciji silikatnih faz alita ter belita. Po 28 dneh smo še vedno zaznali deloma nezreagirane klinkerjeve faze  $C_3S$ ,  $C_2S$  ter  $C_4AF$ . V primeru vzorca z dodanim kalcijevim karbonatom smo na difraktogramu opazili prisotnost vseh petih že omenjenih faz. Poleg razumljivo prisotnih uklonov kalcita pa smo zaznali tudi nastanek dveh novih faz. Pojavila sta se kalcijev hemikarboaluminat ter kalcijev monokarboaluminat.



Slika 2: Primerjava izsekov praškovega difraktogramov vzorca CEM-28d (hidratiziran cement) ter CEM-20CE-28d (hidratiziran cement z dodanim apnencem).

(Oznake vrhov: Et = etringit, Mc = kalcijev monokarboaluminat, Hc = kalcijev hemikarboaluminat, CH = kalcijev hidroksid)

Podrobnejše informacije o časovnem poteku nastajanja karboaluminatnih faz smo dobili pri XRD analizah vzorcev z dodanim  $CaCO_3$ , ki so bili 15, 28 ter 100 dni.

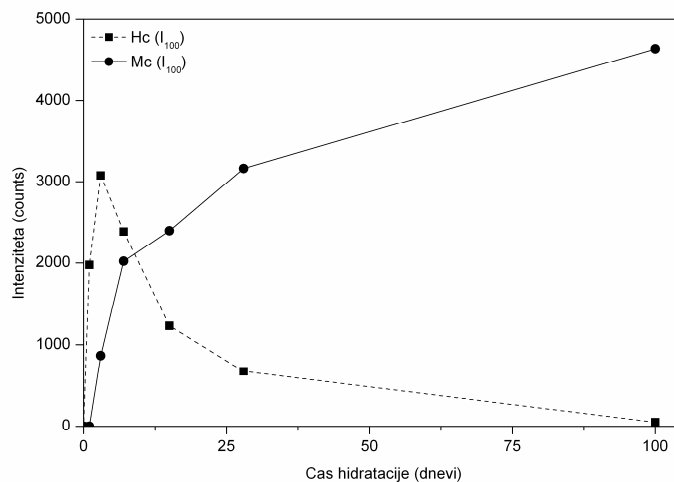


vzorcev z dodanim hidratizirani 1, 3, 7,

Slika 3: Primerjava difraktogramov vzorcev cementa z dodanim  $\text{CaCO}_3$ , ki so bili hidratizirani 1, 3, 7, 15, 28 ter 100 dni.

Iz gornje slike lahko razberemo veliko podatkov o nastanku karboaluminatnih faz. Prekinjeni črti kažeta uklone kalcijevega hemikarboaluminata (Hc), polni pa uklone kalcijevega monokarboaluminata (Mc). Spodnji difraktogram (čas hidratacije 1 dan) kaže na to, da se Hc pojavi že v prvem dnevu hidratacije, medtem ko v tem času Mc še ni prisoten. Po treh dneh lahko opazimo dvig glavne intenzitete Hc, ki ob tem času doseže maksimum, poleg tega lahko opazimo že tudi nastanek Mc. Po sedmih dneh pride do zmanjšanja vsebnosti Hc, ki začne prehajati v Mc. Intenziteta slednjega ponovno naraste, jasno se pojavi tudi drugi najmočnejši uklon pri  $23,5^\circ 2\theta$ . Po 7 dneh je sodeč po intenzitetah količina Hc še vedno večja od količine Mc. Po 15 dneh hidratacije lahko vidimo, da se prehod Hc v Mc nadaljuje, vrh prve faze pri  $21,7^\circ 2\theta$  pa pri tem skoraj izgine. Po 28 dneh so v vzorcu prisotni samo še sledovi Hc, kot glavna stabilna AFm faza je prisoten Mc. Po zadnjem časovnem intervalu lahko vidimo, da vrhova Hc povsem izgineta, pri tem pa ponovno pride do naraščanja višine obeh vrhov Mc.

Spodnja slika nazorno prikazuje kako intenzitete uklonov Hc do tretjega dneva naraščajo, nato pa se začne prehod v Mc. Posledično tako vsebnost kalcijevega monokarboaluminata s časom vseskozi narašča, kar nakazujejo njegove intenzitete.



Slika 4: Intenzitete uklonov obeh karboaluminatnih faz v odvisnosti od časa hidratacije.

## 1.5 Zaključek

Fino zmlat apnenec v betonu ne opravlja samo funkcije polnila ampak povzroči tudi spremembo v sestavi veziva. Pri hidrataciji cementa se vključuje v reakcije nastanka karboaluminatnih faz. V zgodnji fazi hidratacije nastane kalcijev hemikarboaluminat, ki začne s časom postopoma prehajati v kalcijev monokarboaluminat. V končnem stabilnem stanju je v cementnem kamnu kot edina AFm faza prisoten kalcijev monokarboaluminat. Njegova absolutna vsebnost je bila v izbranem sistemu okoli 7 %, kar kaže na to, da gre za eno izmed pomembnejših kristaliničnih faz. Prisotnost apnenca povzroči tudi stabilizacijo etringita, ki

posledično ne prehaja v monosulfat. Potencialno je takšna matrica manj dovzetna za sulfatno korozijo, čeprav obširnih študij na to temo še ni.

Termodinamska obravnava mineraloške sestave cementne matrice je zaenkrat še v začetni fazi, vendar se je pokazala kot razmeroma obetavna. Omogoča napoved fazne sestave, ki je pri določenih pogojih najbolj stabilna. Glavna omejitev te metode je neupoštevanje kinetičnih faktorjev hidratacije, ki še niso dovolj raziskani. Dejanski potek hidratacije namreč vedno kontrolira tudi časovno odvisna razpoložljivost posameznih specij, ki so na voljo za reakcijo. V eksperimentih smo ugotovili, da karboaluminatne faze, ne glede na delež dodanega karbonata, vedno nastajajo preko kalcijevega hemikarboaluminata. V realnem sistemu je v zgodnji fazi hidratacije razpoložljivost aluminija mnogo višja od razpoložljivosti karbonata. Efektivno karbonatno razmerje ( $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) je posledično tako nizko, da je kalcijev hemikarboaluminat prehodno vedno stabilen. Šele po določenem času pride do eliminacije teh kinetičnih omejitev in vzpostavitve stanja, ki ga na osnovi celokupne kemijske sestave predvideva termodinamski model.

## LITERATURA

- P.K. Mehta, P.J.M Monteiro, Concrete: Microstructure, Properties and Materials, 3rd Ed., The McGraw Hill Companies, New York, 2006
- H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, New York, 1990
- T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , Cem. Concr. Res., 37, 2007, 1379-1410
- T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The role of calcium carbonate in cement hydration, Cem. Concr. Res., 37, 2007, 551-558
- A. Ipavec, Vpliv dodatka finih delcev apnenca na hidratacijo Portland cementa, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2009