

Odporność uwodnionych siarczanoglinianów wapnia na karbonatyzację

Resistance of the calcium sulphoaluminate phases to carbonation

1. Wstęp

Odporność produktów hydratacji cementu na działanie dwutlenku węgla z powietrza, a raczej na działanie jonów z dysocjacji kwasu węglowego w roztworze w porach betonu, jest obecnie ważnym zagadnieniem. Wiadomo, że dwutlenek węgla z powietrza, po rozpuszczeniu w tym roztworze, będzie reagował z uwodnionymi fazami cementu (1, 2). Panuje opinia, że $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jako pierwszy ulega procesowi karbonatyzacji. Zgodnie z analizami termodynamicznymi reakcja wodorotlenku wapnia z dwutlenkiem węgla z utworzeniem CaCO_3 jest samorzutna, a ciśnienie równowagowe CO_2 węglanu wapnia jest niższe niż ciśnienie parcjalne CO_2 w powietrzu.

W celu określenia trwałości faz AFt i AFm, powstałych podczas hydratacji siarczanoglinianu wapnia, prowadzono badania w powietrzu, zawierającym ogólnie spotykane zawartości dwutlenku węgla i w wodzie zawierającej jony z dysocjacji kwasu węglowego. Zbadano także wpływ tych warunków na morfologię kryształów fazy AFt i AFm.

2. Doświadczenia

2.1. Materiały i metody

Fazy $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, AFt i AFm, które wykorzystano do badań, przygotowano według metod jednego z autorów (3). Składy chemiczne tych faz podano w tablicy 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY FAZ SIARCZANOGLINIANOWYCH, %

CHEMICAL COMPOSITION OF THE SULPHO-ALUMINATE PHASES, %

Faza/Phase	CaO	Al_2O_3	SO_3	Strata prażenia/L.O.I.
$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	36.55	50.32	13.08	0.20
$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{C}}\bar{\text{S}}\text{H}_{31}$ (AFt)	27.2	8.2	19.4	45.2
$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ (AFm)	36.1	16.1	12.9	34.9

1. Introduction

The formation and stability of cement hydrated phases under the effect of carbon dioxide from the air or rather the carbon acid ions in the concrete pore solution is the actual problem. It is well known that carbon dioxide from the air, after the dissolution in this solution, will react with hydrated phases of cement (1, 2). It is an opinion that $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is the first phase to underwent the carbonation process. According to thermodynamic analysis the reaction of calcium hydroxide and carbon dioxide with the formation of CaCO_3 is spontaneous and the equilibrium pressure of CO_2 of calcium carbonate is lower than the partial pressure of CO_2 in the air.

To verify the stability of AFt and AFm phases, formed during the hydration of calcium sulphoaluminate phase, in the air with common percentage of carbon dioxide and in water containing carbon acid ions, was studied. Their influence on the crystals of AFt and AFm phases morphology was investigated too.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

Using the methods presented by one of the authors (3) $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, AFt and AFm were prepared for this study. Chemical compositions of these phases are presented in Table 1.

For the studies of hydration and carbonation the following methods were used: XRD, FTIR, SEM and chemical analysis.

2.2. Carbonation of AFt and AFm phases

AFt and AFm samples were stored in air, during one year. The changes of hydrates were studied by IR-spectroscopy. Infrared absorption spectra of AFm show strong bands at 1420 and 1480 cm^{-1} belonging to carbonate groups, after 9 month of the samples storage. However, on AFt spectra the bands in the aforementioned wave number were visible, only after one year of maturing in air [Fig. 1].

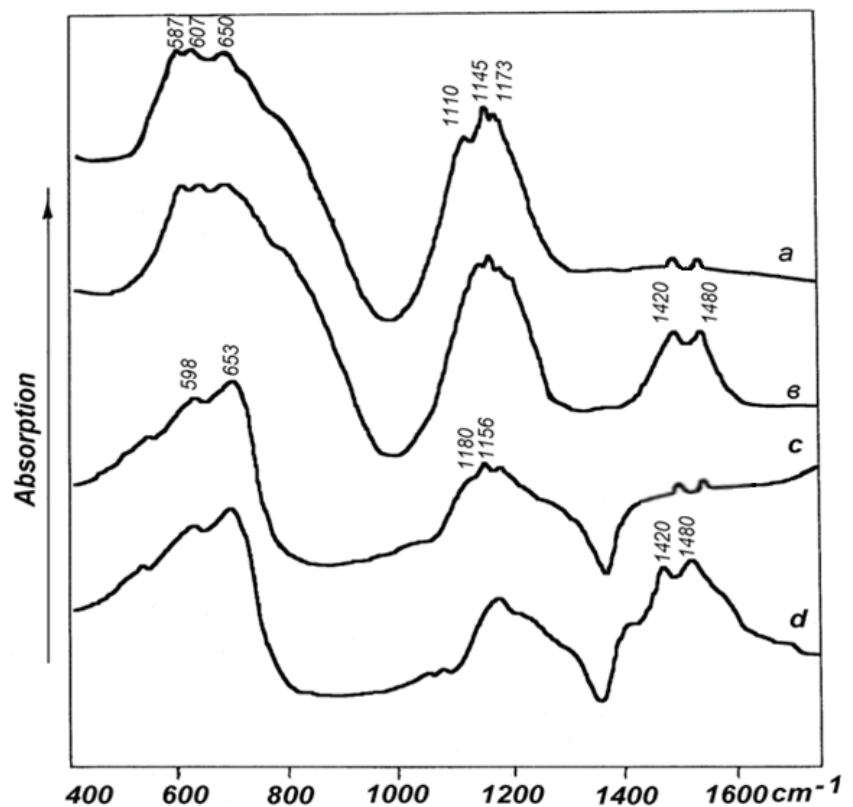
Do badań zmian fazowych próbek w procesach hydratacji i karbonatyzacji użyto następujących metod: XRD, FTIR, SEM oraz analizę chemiczną.

2.2. Karbonatyzacja faz AFt i AFm

Próbki faz AFt i AFm były przechowywane w powietrzu przez rok. Zmiany tych hydratów badano za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Widmo w podczerwieni fazy AFm wykazało silne pasmo w 1420 oraz 1480 cm^{-1} należące do grup węglanowych, po 9 miesiącach przechowywania próbek. W przypadku fazy AFt, pasma te ukazały się znacznie później [rysunek 1].

Faza AFt zanurzona w wodzie zawierającej jony HCO_3^- i CO_3^{2-} była trwała przez 6 miesięcy. Po dłuższym czasie, brzegi kryształów zaczęły się zaokrąglać, co spowodowane było ich rozpuszczaniem, w związku z tym do roztworu przechodziły jony siarczanowe, wapnia i glinianu. Do 9 miesiąca postępowało zniszczenie kryształów. Pojawiły się także bezbarwne heksagonalne płytki uwodnionego węglanoglinianu, o współczynnikach załamania światła $n_o = 1,554$ i $n_e = 1,538$. Po jednym roku zanurzenia fazy AFt w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla wykryto rentgenograficznie uwodniony węglanoglinian wapnia $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ oraz niewielką ilość gibbsytu [rysunek 2].

Faza AFm jest mniej trwała w wodzie zawierającej jony kwasu węglowego. Właściwie już po jednym miesiącu zanurzenia rozpoczyna się jej destrukcja. Procesowi temu towarzyszy powstawanie uwodnionych węglanoglinianów wapnia oraz gibbsytu [rysunek 3]. Po dłuższym okresie, poza tymi fazami występuje



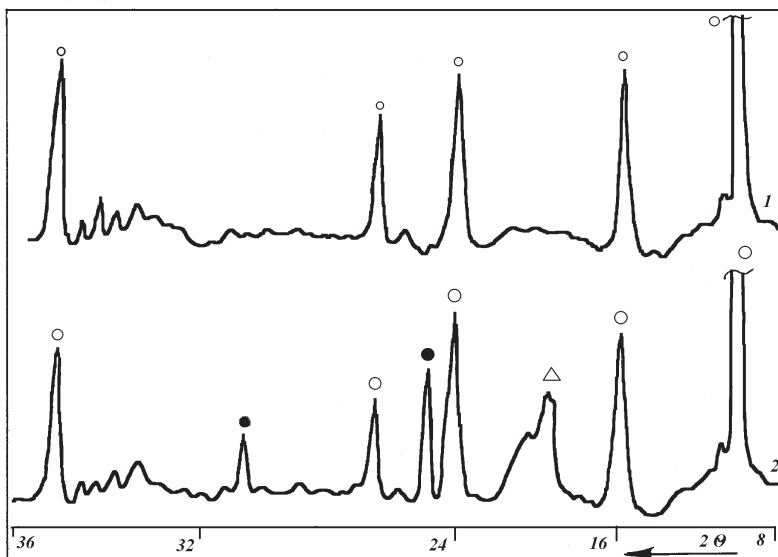
Rys. 1. Widma w podczerwieni faz AFt (a), AFm (c) oraz po dojrzewaniu w powietrzu po: AFt – 1 roku (b), AFm – 9 miesiącach (d), 1420 i 1480 – grupy węglanowe

Fig. 1. Infrared spectra of AFt (a), AFm (c) and after maturing in air during: AFt – 1 year (b), AFm – 9 month (d), 1420 and 1480 carbonate groups

AFt immersed in water containing HCO_3^- and CO_3^{2-} ions was stable during 6 month. After longer period the crystals begin to have the rounded corners, due to their dissolution, with the release of sulphate, calcium and aluminate ions into the liquid phase. Up to 9 month the partial crystal destruction was observed. Colorless hexagonal plates of carboaluminate hydrate crystals, with the refractive indices $n_o = 1.554$ and $n_e = 1.538$ were appearing. After one year of AFt maturing in water saturated with carbon dioxide calcium carboaluminate $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ and a small amount of gibbsite are found by XRD [Fig. 2].

AFm is less stable in water containing carbon acid ions. Already after one month of immersion the destruction of this phase begins. This process is accompanied by the formation of calcium carboaluminate hydrates and gibbsite [Fig. 3]. After longer period apart of these phases calcium carbonate and gypsum are formed. After 3 months of exposure AFm is destroyed fully and, besides the aforementioned phases, the crystallization of ettringite is beginning.

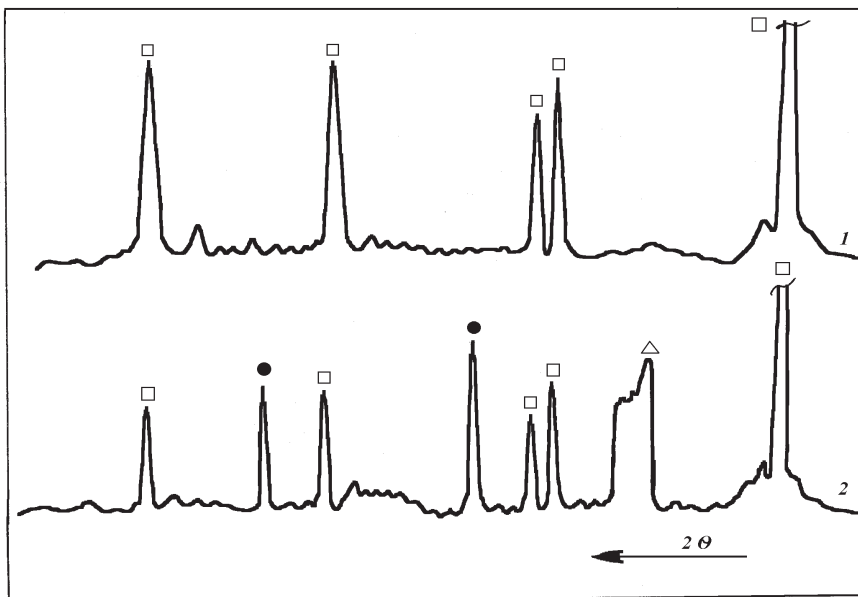
The crystallization of AFt and AFm from solution saturated with HCO_3^- ions was also studied. It was found that the crystallization of these phases is



Rys. 2. XRD [Cu Kα] fazy AFt przed [1] i po karbonatyzacji [2]

Fig. 2. XRD powder diffraction [Cu Kα] of AFt before [1] and after carbonation [2]

o – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$, Δ – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, \bullet – $\text{Al}[\text{OH}]_3$



Rys. 3. Rentgenogramy fazy AFm przed [1] i po zanurzeniu w wodzie zawierającej jony kwasu węglowego [2]

Fig. 3. XRD patterns of AFm before [1] and after the immersion in water containing carbon acid ions [2]; □ - $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, △ - $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, ● - $\text{Al}(\text{OH})_3$

także węglan wapnia oraz gips. Po 3 miesiącach zanurzenia, faza AFm ulega już całkowitemu zniszczeniu, a poza fazami wymienionymi wyżej rozpoczyna się także krystalizacja ettringitu, co jest uzależnione od pH.

Rozpatrzono także krystalizację faz AFt i AFm z roztworu nasyconego jonami HCO_3^- . Wykazano, że krystalizacja tych faz jest praktycznie niemożliwa, gdyż jony glinianowe strącają się w postaci żelu $\text{Al}(\text{OH})_3$ a jony wapniowe tworzą CaCO_3 . W obecności jonów z dysocjacji kwasu węglowego, pH fazy ciekłej ulega zmniejszeniu z 12 do 10,9, a w takim przypadku krystalizacja ettringitu jest wykluczona. W rezultacie utworzone fazy stałe składają się z uwodnionego węglanoglinianu wapnia oraz gipsu. Gdy jony kwasu węglowego zostaną w całości związane w CaCO_3 , który wytrąca się z roztworu, uwodnione gliniany wapnia reagują z gipsem tworząc ettringit. Ten sam proces obserwowany jest w przypadku fazy AFm.

Część badań obejmowała hydratację siarczanoglinianu wapnia $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, w wodnej zawieszynie. Stosunek fazy stałej do wody wynosił 1:50. Zawiesinę mieszano przez 24 h. Po tym czasie część zawiesiny poddano działaniu CO_2 , poprzez mieszanie jej z tym gazem. Drugą część zawiesiny wykorzystano jako próbkę kontrolną, która była chroniona przed dostępem CO_2 w zamkniętej kolbie. Próbkę pobierano po 6, 12 i 24 h, a fazę stałą badano po odsączeniu roztworu.

W pierwszym stadium następowało rozpuszczanie siarczanoglinianu wapnia w wodzie, a strącanie ettringitu postępowało bardzo szybko. Stężenie jonów $[\text{SO}_4]^{2-}$ w fazie ciekłej szybko malało już w pierwszej godzinie, a po 24 h wynosiło 38 mg/l. Stosunek $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ był bliski 1, a stężenie jonów Ca^{2+} malało bardzo szybko. Stężenia $\text{Al}[\text{OH}]_4^-$ i jonów siarczanowych tworzą plateau, po czym po około 3 godzinach szybko następuje ich spadek [rysunek 4].

praktycznie niemożliwe, ponieważ jony aluminatowe osadzają się jako żel $\text{Al}(\text{OH})_3$ i jony wapniowe tworzą CaCO_3 . W obecności jonów HCO_3^- pH fazy ciekłej ulega zmniejszeniu z 12 do 10,9 i w tym pH formacja ettringitu jest wykluczona. W rezultacie fazy stałe składają się z uwodnionego węglanoglinianu wapnia oraz gipsu. Gdy jony kwasu węglowego zostaną w całości związane w CaCO_3 , który wytrąca się z roztworu, uwodnione gliniany wapnia reagują z gipsem tworząc ettringit. Ten sam proces obserwowany jest w przypadku fazy AFm.

W niektórych doświadczeniach, w celu badania hydratacji siarczanoglinianu wapnia $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ w wodnej zawieszynie, przygotowano zawieszynę o stosunku fazy stałej do wody równym 1:50. Zawieszynę mieszano przez 24 h. Po tym czasie część zawiesiny poddano działaniu CO_2 , poprzez mieszanie jej z tym gazem. Drugą część zawiesiny wykorzystano jako próbkę kontrolną, która była chroniona przed dostępem CO_2 w zamkniętej kolbie. Próbkę pobierano po 6, 12 i 24 h, a fazę stałą badano po odsączeniu roztworu.

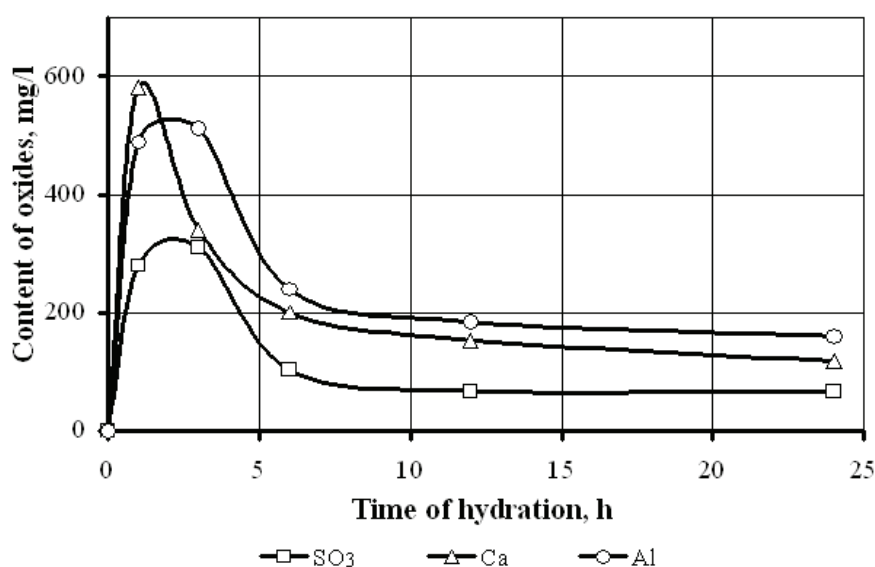
At first stage calcium sulphoaluminate was dissolving in water, and the precipitation of ettringite was occurring very quickly. The $[\text{SO}_4]^{2-}$ ions concentration was decreasing rapidly in the liquid phase, already in the first hour and after 24 h was equal to 38 mg/l. The $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio was close to 1 and the concentrations of Ca^{2+} ions were decreasing very quickly. The concentration of $\text{Al}[\text{OH}]_4^-$ and sulphate ions are forming a plateau and after about 3 hours were decreased quickly [Fig. 4].

In the suspension mixed with CO_2 the dissolution of calcium sulphoaluminate was also quick, however, the notable decreasing of sulphate ions during first 6 hours was not found [Fig. 5]. In this period the concentration of Ca^{2+} and Al^{3+} ions was reduced rapidly, and the C/A ratio was in the range from 1.8 to 2.

Solid phases examination has shown that on the XRD patterns the intensity of calcium sulphoaluminate peaks were decreasing more quickly and were of lower intensity than in the control samples. The XRD examination showed additionally the formation of calcite and $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, with the reduction of Ca^{2+} ions in the solution during 6–8 h, as a result of CO_2 attack [Fig. 6].

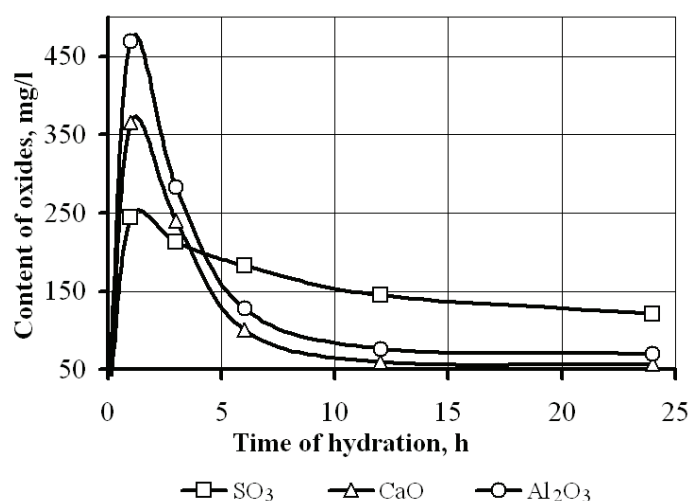
The found peaks of calcite were mainly the following: 3.03, 2.06, 1.87, 1.59 and $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ peaks, of lower intensity, were the following: 4.33, 2.84, 2.48. Ettringite was also found and its peaks intensity was practically the same as in the solution does not subjected to the CO_2 action [Fig. 7]. The remaining phase was gibbsite.

Infrared spectra of the same sample show the bands in the regions 1420 and 1480 cm^{-1} linked with carbonate groups formation [Fig.



Rys. 4. Skład chemiczny fazy ciekłej podczas hydratacji siarczanoglinianu wapnia. Jony Ca^{2+} jako CaO, $\text{Al}[\text{OH}]_4^-$ jako Al_2O_3

Fig. 4. Chemical composition of the liquid phase during the hydration of calcium sulphoaluminate Ca^{2+} as CaO; $\text{Al}[\text{OH}]_4^-$ as Al_2O_3



Rys. 5. Skład chemiczny fazy ciekłej podczas hydratacji siarczanoglinianu wapnia w wodzie zawierającej jony z dysocjacji kwasu węglowego. Jony w roztworze przeliczone jak na rys. 4

Fig. 5. Chemical composition of the liquid phase during the hydration of calcium sulphoaluminate in water containing carbon acid ions. Ions recalculated as in Fig. 4

W zawieszynie, przez którą przepuszczano CO_2 rozpuszczanie siarczanoglinianu wapnia było również szybkie, jednakże, nie zaobserwowano zauważalnego spadku jonów siarczanowych podczas pierwszych sześciu godzin [rysunek 5].

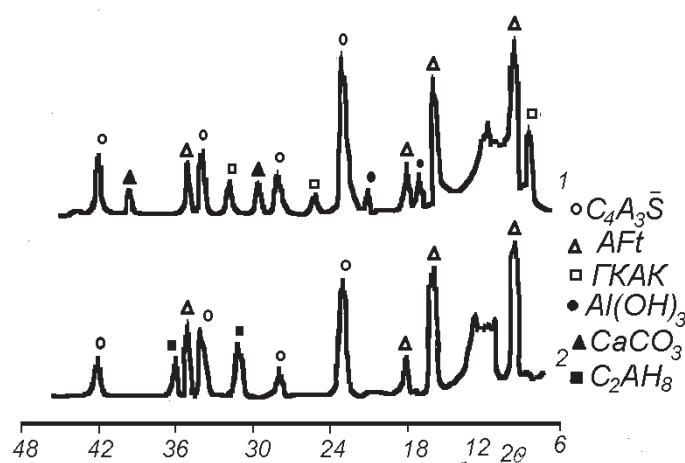
W tym okresie stężenie jonów Ca^{2+} i $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ szybko malało, a stosunek C/A utrzymywał się pomiędzy 1,8 a 2.

Badania fazy stałej wykazały, że intensywność pików siarczanoglinianu wapnia na rentgenogramach malała znacznie szybciej i była mniejsza niż w przypadku próbek kontrolnych. Dodatkowo, analiza rentgenowska wykazała tworzenie się kalcytu oraz $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ze

8]. Liquid phase at hydration of calcium sulphoaluminate in the presence of CO_2 has a low concentration of $\text{Al}[\text{OH}]_4^-$ ions because, apart of gibbsite and ettringite, the calcium carboaluminate hydrates are formed. The final products of the hydrates hydrolysis in the suspension, mixed with CO_2 are: calcium carbonate, calcium carboaluminate hydrates, gibbsite and gypsum.

3. Conclusion

The results of experiments have shown that in the reference samples, protected against CO_2 , the ettringite is formed very quickly. However, in the suspensions mixed with gaseous CO_2 the hydration of calcium sulphoaluminate is also quick, but the decrease of the sulphate ions concentration is very slow and in solid phase, apart of ettringite, the calcium carboaluminate hydrate, calcium carbonate and gibbsite are formed.



Rys. 6. Rentgenogramy produktów hydratacji fazy $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ w wodzie bogatej w CO_2 [1] i w czystej wodzie [2]; ΓKAK – uwodniony węglanoglinian wapnia

Fig. 6. XRD patterns of $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ hydration products in water rich in CO_2 [1] and in pure water [2]; ΓKAK – calcium carboaluminate hydrate

It can be stated on the end that the absence of carbon acid ions in water causes the quick ettringite formation, being the main product of calcium sulphoaluminate hydration. The change of the liquid phase composition by carbon acid ions introduction will hamper the ettringite formation. In the case of solid phase composed of ettringite the CO_2 attack from the air has low influence on this phase destruction. On the contrary the AFm phase became quickly decomposed by carbonization, with the formation of calcium carboaluminate hydrates, gibbsite, calcium carbonate and gypsum.

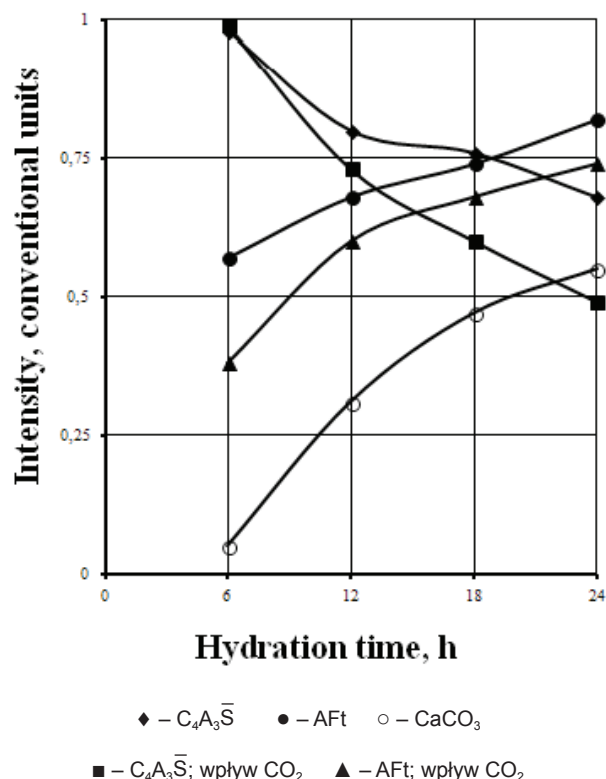
spadkiem stężenia jonów Ca^{2+} w roztworze pomiędzy 6 a 18 h, jako skutek działania CO_2 [rysunek 6].

Znalezione piki kalcytu to głównie: 3,03, 2,06, 1,87, 1,59, a piki $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ o niższej intensywności to: 4,33, 2,84, 2,48. Występował także ettringit, którego piki miały intensywność praktycznie taką samą jak w przypadku roztworu, który nie zawierał CO_2 [rysunek 7]. Ostatnią fazą na rentgenogramie był gibbsyt.

Spektroskopia w podczerwieni tych samych próbek wykazała pojawienie się pasm w obszarach 1420 i 1480 cm^{-1} , powiązanych z tworzeniem się grup węglanowych [rysunek 8]. W fazie ciekłej podczas hydratacji siarczanoglinianu wapnia w obecności CO_2 występuje jedynie niskie stężenie jonów $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, ponieważ, oprócz gibbsytu i ettringitu, tworzą się także uwodnione węglanogliniany wapnia. Końcowymi produktami hydrolizy w zawieszynie mieszanej z gazowym CO_2 są: węglan wapnia, uwodnione węglanogliniany wapnia, gibbsyt oraz gips.

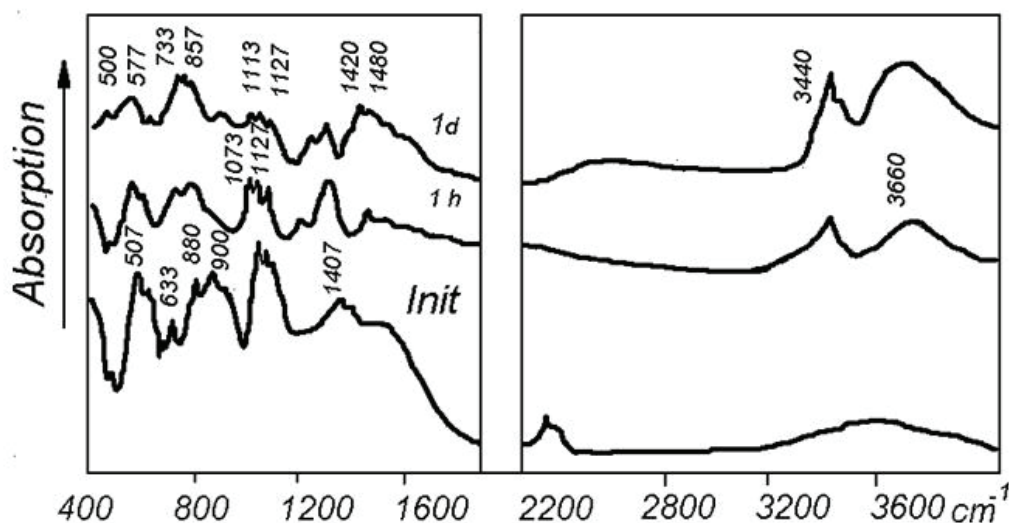
3. Wnioski

Wyniki wykazały, że w próbkach chronionych przed dostępem CO_2 , ettringit tworzy się bardzo szybko. W zawiesinach mieszanych z gazowym CO_2 , hydratacja siarczanoglinianu wapnia jest także szybka, ale spadek stężenia jonów siarczanowych jest bardzo mały i w fazie stałej, oprócz ettringitu, powstają również uwodnione węglanogliniany wapnia, węglan wapnia oraz gibbsyt.



Rys. 7. Intensywności głównych linii produktów hydratacji $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ w wodzie bogatej w CO_2 oraz w czystej wodzie.

Fig. 7. Intensities of main peaks of $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ hydration products in water rich in CO_2 and in pure water.



Rys. 8. Spektroskopia w podczerwieni fazy $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ po hydratacji w wodzie bogatej w CO_2

Fig. 8. IR-spectra of $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ hydrated in water rich in CO_2

Na koniec należy podkreślić, że brak jonów kwasu węglowego w wodzie powoduje szybkie tworzenie się ettringitu, będącego głównym produktem hydratacji siarczanoglinianu wapnia. Zmiana składu fazy ciekłej przez wprowadzenie jonów z dysocjacji kwasu węglowego utrudnia tworzenie się ettringitu. W przypadku fazy ettringitu, działanie CO_2 z powietrza ma bardzo powolny wpływ na destrukcję tej fazy. Odwrotnie jest z fazą AFm, w przypadku

Acknowledgments

This paper is elaborated with the financial support of Science Analytical Center of JSC "Podolsk – Cement".

której następuje szybki rozkład spowodowany karbonatyzacją, z utworzeniem uwodnionych węglanoglinianów wapnia, gibbsytu, węglanu wapnia oraz gipsu.

Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków Science Analytical Center of JSC "Podolsk –Cement"

Literatura / References

1. A. K. Mullick, Why concrete is not always durable, Plen 1, 31 pp, vol 1, 10th ICCI, Goeeborg 1997.
2. S. Samchenko, Corrosion resistance of special cement in carbonate-sulphate medium. In: 15 International Baustofftagung. Band 2: 2-1109-2-1114, 2003.
3. T. V. Kouznetsova, Alumina and sulphoalumina cements, Strojizdat in Russian, Moscow 1986.