

Az alkáliák és a cement

Talabér József

Az alkáliák fontosságát és kapcsolatát a cement és adalékanyagok alkáli-tartalmával csak a múlt század negyvenes éveiben kezdték el vizsgálni. Fontosságára csak akkor figyeltek fel igazán, mikor az angol Sfontow arról számolt be, hogy a betonok erősen duzzadnak abban az esetben, ha kémiai reakció megy végbe a cement viszonylag nagy alkáli-tartalma és az adalékanyagok között.

Ettől kezdve intenzíven foglalkoztak az alkáli-szilikát reakciókkal és azok káros következményeivel. Minden esetre szembeűnő, hogy a portlandcementek egyéb alkotóihoz képest kevesebbet törődtek a cement nyersanyagaiból származó alkáli-vegyületekkel, a K_2O -val és az Na_2O -val. Szerencsére a hazai cementek ezekből a gyártástechnológiai szempontból is kellemetlen, a korszerű klinkergyártó kemencékben feldúsuló kísérő anyagokból nem tartalmaznak veszélyes mennyiségeket [1, 2, 3]. Veszedelemesek azok az alkáli-vegyületek is, amelyek a betonkészítéskor kerülnek a rendszerbe. Ezen a téren is szerencsések vagyunk, mert a magyar beton-adalékanyagok általában kevés alkáliát tartalmaznak [1, 2, 3]. Veszélyessé válhat azonban ez a kérdés akkor, ha betonkészítéskor (esetleg takarékosági okokból) olyan nyersanyagokat használnak fel, amelyekben sok az alkáli. Az agyagtartalmú beton-adalékanyagok és alkáli-tartalmú homokok (pl. Pécs környéki homokok) okozta veszélyekre kell itt felhívni a figyelmet.

A kérdés rendkívül összetett, ugyanis az alkáli-tartalom szoros összefüggésben van a cement és a beton más alkotórészeivel és tulajdonságaival.

A beton káros duzzadását elsősorban az alkáli-kovász-víz rendszerben végbemenő reakciók okozzák. Ezekkel a reakciókkal a hetvenes évekig alig foglalkoztak. A cement- és betontechnológusok akkor kezdtek ezekre a folyamatokra felfigyelni, amikor Észak-Európában és különösen Észak-Amerikában tömegesen jelentkeztek az ilyen jellegű, sok esetben igen súlyos betonkárosodások (pl. autópályák vasbeton hídjainál).

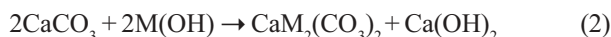
E cikk szerzője még az 1990-es években a Műegyetem Építőanyagok Tanszékén foglalkozott az alkáli-klorid reakciókkal [4]. Talán nem lesz érdektelen, ha a nem publikált munkának a cementekkel foglalkozó néhány gondolatát felelevenítjük és kiegészítjük.

Az alkáli-kovász reakciók sebessége és mértéke jelentősen függ az SiO_2 kristályosodási fokától, diszperzitásától, a hőmérséklettől és sok más tényezőtől. A kristályos kvarc csak igen kis mértékben reakcióképes. A betonban lévő alkáli ez esetben csak felületileg reagál a nem reakcióképes kovászval, és az adalékanyag felületén alkáli-szilikát-hidrátok keletkeznek [5].

A fontosabb reakciók a következők [2]:



Az alkáliérzékeny karbonátokat tartalmazó beton-adalékanyagok karbonátjaival mennek végbe az ún. alkáli-karbonát reakciók. Ilyen anyagok az Egyesült Államokban, Németországban, Lengyelországban gyakoriak, de nálunk is számolni lehet velük. A reakciók a következők:



Dolomittartalmú adalékanyagoknál pedig:



A keletkezett alkáli-karbonát pedig a következőképpen reagál a rendelkezésre álló $Ca(OH)_2$ -dal:

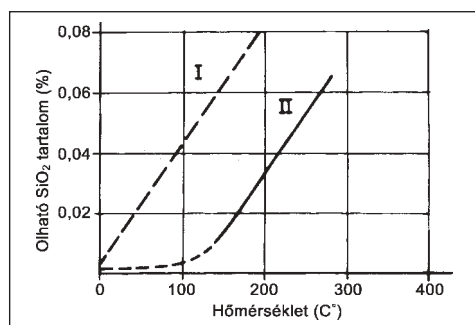


Az alkáli-kovász reakciók csak akkor mehetnek végbe, ha a beton-adalékanyagban lévő reakcióképes kovász az oldatba menő alkáliakkal érintkezik. Döntő kérdés tehát az oldható alkáliák mennyisége, amely nem egyenlő a teljes alkáli-tartalommal.

A portlandcementklinker alkáli-tartalma különböző formákban fordulhat elő. Mennyisége természetesen függ a felhasznált nyersanyag alkáli-tartalmától, az égetési feltételektől (pl. by pass alkalmazásától), és nagymértékben függ a hűtés sebességétől.

Az égetés után az alkáliákból gyakran szulfátvegyületek képződnek, de beépülhetnek az aluminátokba vagy a szilikátokba is. Az Na_2O főleg az aluminátokhoz, a K_2O pedig főleg a szilikátokhoz kötődik.

A kristályos kvarc és az amorf kovász oldhatóságát az 1. ábrán szemléltetjük

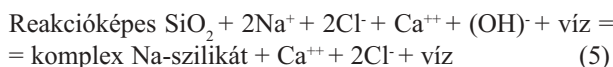


1. ábra. Az I. jelű görbe az amorf SiO_2 , a II. jelű görbe a kvarc oldhatóságát mutatja a különböző hőmérsékleten [1]. Alkáli-szilika reakciók

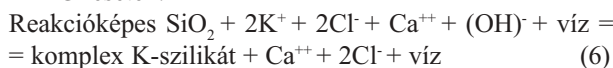
A vízzel érintkező cementben az alkáli-vegyületek viszonylag gyorsan oldódnak, azonban az oldhatóság a klinker összetételétől függően erősen változhat. A vízoldható alkáliák mennyisége a hidratáció első órájában a teljes alkáli-tartalom 20-60%-át érheti el.

A megkötő cement $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -tartalma és az alkáliák (pl. NaCl) közti reakciók vizsgálatánál feltételezték, hogy a hidroxilionok reakcióba lépnek a kovasavval, a kalcium- és kloridionok pedig oldatban maradnak. Ezért fontos a cement hidratációja során keletkező folyadék fázisvizsgálata. A reakció az alábbi hipotetikus egyenlettel fejezhető ki

NaCl esetén:

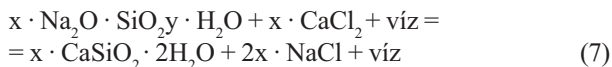


KCl esetén:



A folyamatokat befolyásolja a részt vevő ionok mérete [5].

Ha az alkáliérzékeny adalékanyag kalcium-hidroxid jelenlétében alkáli-oldatokkal érintkezik, a $\text{Ca}^{++}/(\text{OH})^-$ mólarány alapvetően befolyásolja a reakciót. Ha a reakció a fenti egyenlet értelmében megy végbe, a $\text{Ca}^{++}/\text{OH}^-$ mólarány 0,5-nél, vagyis a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mólarányánál nagyobb lesz. Ennek következtében alkáli-szilikát komplexek képződnek. Ha a mólarány 0,5-nél kisebb, kalcium-szilikát-hidrát komplexek képződnek a következő egyenlet szerint:



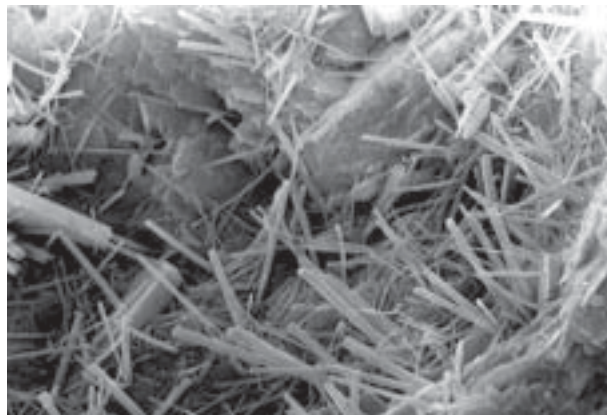
A folyamatot Idorn és munkatársai [6] munkásságát is figyelembe véve a következőkben foglalhatjuk össze:

- a $\text{Ca}^{++}/\text{OH}^-$ mólarány annál kisebb, minél kevésbé reakcióképes a homokos kavics;
- az alkáli-kovasav reakció sebessége függ az alkáli-koncentrációtól;
- a K^+ és Na^+ ionok behatolása a reakcióképes kovasavszemcsékbe függ az ionok méretétől, így a káliumionok behatolása a reakcióképes kovasavba gyorsabb, mint a nátriumionoké. Ez magyarázhatja, hogy a nagyobb káliumtartalmú portlandcement érzékenyebb, mint a nátriumtartalmú cement. Ez azonban nem jelenti azt, hogy a káliumtartalmú vegyületek okozta duzzadás nagyobb, mint a nátriumot tartalmazó cementeké;
- a K-szilikát komplex jobban oldható vagy/és mozgékonyabb, mint a megfelelő Na-szilikát komplex;
- az alkáli-kovasav reakciók függenek a hőmérséklettől.

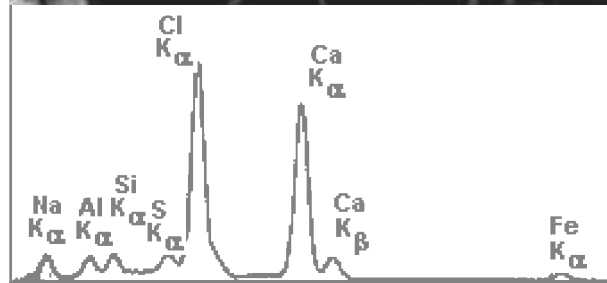
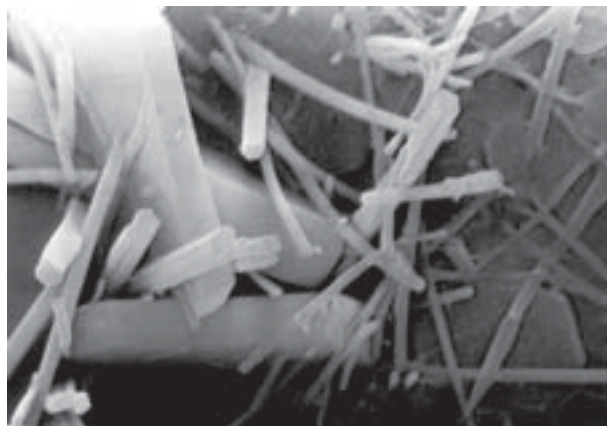
Betonban az alkáli-kovasav reakciók amorf fázisokat és néhány kristályos fázist eredményeznek. A kristályok közötti gél és a kristályos fázisok mennyiségét a sziliká-

tok, az alkáliák és a kalcium mennyisége határozza meg. Mikroszkópi, de még elektronmikroszkópi képen sem lehetett ilyen kristályos fázisokat azonosítani a tobermorithoz való hasonlóságuk miatt.

A 2-3. ábrák a váci CEM I 42,5 R cement elektronmikroszkópi képét mutatják be 28 napos szilárdulást követően, 1,5 évig telített NaCl-ban való tárolás után ($v/c = 0,3$). A tobermoritszerű kristályok némi alkáliát és jelentős mennyiségű kloridot tartalmaznak (l. 3. képhez tartozó röntgenspektrum).



2. ábra (1 cm = 5,2 μm)
(A felvételeket a SZIKKTI Szilikátkémiai Osztályán készítették)



3. ábra (1 cm = 1,6 μm)

Az alkáliák jelentős hatást gyakorolnak a klinker és a klinkerásványok kialakulására. A modulusok és a mésztelítettség szerepével nem kell foglalkoznunk. Kevésbé

ismert a szulfatizációs fok szerepe. Ez a klinker szulfát- és alkáli-tartalmának hányadosa és azt fejezi ki, hogy az SO_3 hány százaléka van alkáli-szulfát alakjában lekötve:

$$\text{SzF} = \frac{100 \cdot m(\text{SO}_3)}{m\text{Na}_2\text{O} + m\text{K}_2\text{O}} \% \quad (8)$$

A képletben az m a zárójelben lévő oxid mólszázalékában kifejezett mennyiségét jelenti.

A másik jellemző az Na_2O ekvivalens:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{ekv.}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{K}_2\text{O} \% \quad (9)$$

Ennek bevezetése azért indokolt, mert az Na_2O és K_2O moláris tömegük arányában mutatnak hasonló duzzadási jelenségeket.

Az alkáliák mindenekelőtt a belitbe és az aluminátokba épülnek be, és csak kisebb mértékben az alit és a ferrit kristályrácsába. Az alkáliák beépülése stabilizálja a belitet és az aluminátokat.

A reakciók során képződő fontosabb vegyület a $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$, amely a K_2O és a C_2S reakciója során képződik. Ez stabilis vegyület, amely az égetés során nem alakul át C_3S -tá még akkor sem, ha a rendszerben esetleg mészfőlősleg jelentkezik. Az azonban lehetséges, hogy 1%-nál kisebb K_2O esetén annak teljes mennyisége beépül a belitbe.

A sztöchiometrikusnál nagyobb K_2O -tartalomnál a klinker C_3S -tartalmának egy része elbomolhat $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ és szabad mész keletkezés kíséretében, így a K_2O -tartalom növekedése az alittartalom csökkenését eredményezheti. Ez független az aluminátmodulustól és a szulfatizációs foktól, de kis AM esetén a klinker ferrittartalmának növekedésével csökken az olvadék viszkozitása. Ez viszont kismértékben javítja a C_3S -képződés feltételeit.

Az alkáli-beépülés hatására gyors hűtés esetén a nagy hőmérsékleten képződő módosulatok és a C_2S stabilizálódnak. Ezzel a belit hidraulikus tulajdonságai annyira javulhatnak, hogy 28 nap után az alittal csaknem azonos szilárdság érhető el. Ez teszi lehetővé az ún. ABC cement („aktivált belitcement”) gyártását.

Az alkáliák beépülése a klinkerbe a szulfatizációs foktól függ. Alacsony szulfatizációs fok mellett (60%) a káliumnak mintegy 20%-a van lekötve a klinkerben. Ugyanilyen feltételek mellett az Na_2O beépülése 50-60%.

A szulfatizációs fok növekedése (100-120%) a K_2O beépülését nagyobb, az Na_2O beépülését kisebb mértékben csökkenti.

A klinkerfázisba be nem épült alkáliák szulfátokat képeznek. 140%-nál nagyobb szulfatizációs foknál a szulfátfőlősleg már CaSO_4 -képződést eredményez.

Többen vizsgálták az alkáliák és a szulfatizációs fok hatását a klinkerásványokra, különösen az alitra. Skalny rámutatott, hogy a klinkerben előforduló alkáliák a klinker SO_3 -tartalmától függően vagy szulfátok (Na_2SO_4 , K_2SO_4) alakjában vannak megkötve, vagy beépülnek a

szilikátokba (pl. $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$), illetve az aluminátokba. Ez befolyásolja a klinkerásványok szerkezetét és ezen keresztül a hidraulikus reakciókat is [8].

Boykova az aluminátokba való alkália-beépülést vizsgálta. Megállapította, hogy a C_3A struktúráját lényegesen befolyásolják az alkáliák, és ezek mennyiségétől függően négy modifikációt különböztetett meg. Azt is megállapította, hogy a K_2O a C_3A hidratációját meggyorsítja, az Na_2O pedig lassítja [9].

Mint érdekességet említem meg, hogy több szerző megkérdőjelezi a $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ összetételű fázis létezését, mert ennek sztöchiometrikus K_2O -tartalma 4,47%. Ezzel szemben a mi klinkerjeinkben a K_2O -tartalom 0,5-2,0% között változik. Ezért szerintük inkább egy káliummal stabilizált C_2S -ről kellene beszélni [10].

Végül meg kell jegyezni, hogy a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és a reakcióképes kovasav közötti reakció bonyolult, melynek mechanizmusa ma sem teljesen ismert.

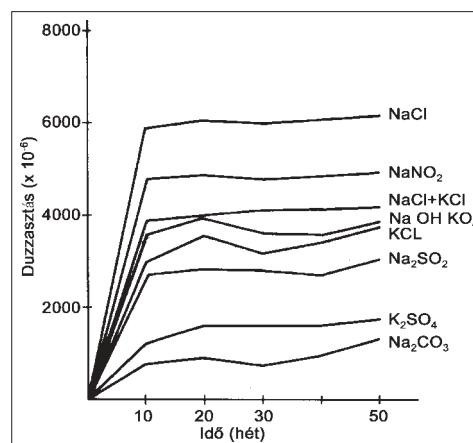
A közölt elektronmikroszkopos felvétel is tanúsítja, hogy nem kerülhető meg a cement-alkália-klorid rendszer vizsgálata. E téren a hazai kutatók közül Balázs és Tamás munkásságát kell kiemelni.

Alkáli-vegyületek hatása az alkáli-szilika reakciók okozta duzzadásokra

Az alkáli-kovasav reakciók mindig okozhatnak káros duzzadást. A termodinamikailag instabil szilikátfázis reagál a cementből és az adalékanyagokból vagy más anyagokból származó (sózás) alkáliákkal. Ilyenkor gél keletkezik, amely a hidratáció során képződő kristályok között helyezkedik el.

Sokkal fontosabb azonban a hozzáadott alkáliák hatása. Ezzel kapcsolatban érdekes kísérleteket végeztek el japán kutatók [11]. Kis alkáli-tartalmú cementet ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{ekv.}} = 0,60$) és andezitet használtak a vizsgálathoz. A rendszer teljes alkáli-tartalmát 2,0% Na_2O ekvivalens értékre állították be, néhány alkáli-vegyület hozzáadásával.

A duzzadás mértékét a 4. ábrán láthatjuk.



4. ábra

Az ábráról látható, hogy az adagolt alkáli-vegyületek duzzadásra gyakorolt hatása nagy. Rá kell mutatni arra is, hogy az NaCl által okozott duzzadás jóval nagyobb, mint a KCl esetében.

A kísérleteink során tanulmányoztuk az alkáli-karbonátok β - C_2S hidratációjára gyakorolt hatását. Megállapítottuk, hogy az első 24 órában gyorsítják a hidratációt. A N-karbonát hatása erősebb, különösen a hidratáció elején.

A folyamat hatásmechanizmusa azzal magyarázható, hogy a kevéssé oldható $CaCO_3$ képződik, amely kicsapódva csökkenti az oldat kalciumion-telítettségét, melynek hatására a β - C_2S hidrolízise meggyorsul. Valószínű, hogy hasonló a mechanizmus a C_3S , valamint a cement esetében is.

Az alkáliák okozta káros duzzadás mellett szólni kell ezek szilárdulásra gyakorolt hatásáról is. A kérdéssel e lap hasábjain egy korábbi közleményben [5] már volt szó, ezért a témával csak érintőlegesen foglalkozunk. E hatás szorosan összefügg a szulfatizációs fokkal is. Alkáli- és szulfát-szegény klinkerek felhasználásával készült cementek kötése és szilárdulása a szilikát- és alumínátmodulus növekedésével csak kisebb mértékben gyorsul. K_2O jelenlétében 100-140%-os szulfatizációs fok esetén a szilárdulás kismértékben gyorsul, 60%-nál viszont e folyamatok jelentősen elhúzódnak. Hasonló körülmények között Na_2O -tartalom esetén jelentős, a szulfatizációs fokkal jelentősen növekvő mértékű kezdőszilárdság-növekedés mutatkozik.

Mindezekkel arra szeretnénk volna felhívni a figyelmet, hogy az alkálinak a cement tulajdonságaira gyakorolt

befolyását nem szabad egyoldalúan megítélni, ugyanis kedvező és kedvezőtlen jelenségeket felölelő komplex hatásról van szó.

Irodalom

- [1] Révay, M.– Péntek, L.: A cementek alkáli-tartalma és a felhasználásukkal készült betonok közötti összefüggések. SZIKKTI 1-126-I/N 1989. sz. jelentés.
- [2] Kausay, T.: Beton-adalékanyagok alkáli reakciója...
- [3] Révay, M.– Jankó, A.: Alkáli-betonadalék reakció kutatása a hazai cementek és betonadalékok felhasználásával. CEMKUT Kft. 8/98 K sz. Zárójelentés, 1998.
- [4] Talabér, J.: A cementek klór, alkáli és nehézfém oxidjainak hatása a cement, illetve a beton minőségére és tartósságára. Budapesti Műszaki Egyetem, Építőanyagok Tanszék, 1991.
- [5] Knöfel, Dietlert, J. Strunge, Joseph Dreizler, Ingo: Alkáli- és kénvegyületek hatása a cement tulajdonságaira. Építőanyag, 1990. 2. sz. Zement-Kalk-Gips: 1985-3-150.
- [6] Gunnar M. Idorn: „Alkalis in cements” Technical University of Denmark, Copenhagen, 1983.
- [7] S. Chatterji – N. Thaulow – A. D. Jensen: Studies of alkali-silika reakcion. Cement and Concrete Research (1986, 1987).
- [8] Jawed, I. et Skolny, J.: Alkalies in cement: a review, Cement and Concrete (1977).
- [9] Boikova, A. J.: Ordered and disordered structures of tricalcium silicate solid solutions. Proc. 9th Conf. Silicate Ind. Budapest, 1968.
- [10] Svendsen, J.: Alkalianner Zement aus hochalkali Rohstoffen, mit energiewirtschaftlich günstige Krföhrenstechnik, Z.K.G 19.89.380.
- [11] Kin-ichi Nakano – Shigehiro Kohayasi – Seiichi Nagaoka: Influence of Reactive Aggregate and Alkali Compounds on Expansion of Alkali-Silika Reaction. Rio de Janeiro, Nemzetközi Cementkémiai Kong. 1986.

Ipari Formatervezési Nívódíj

Az Ipari Formatervezési Nívódíj elnyerésére a nyilvános pályázatot a Gazdasági és Közlekedési Minisztérium, az Oktatási Minisztérium és a Magyar Formatervezési Tanács hirdették meg. A kiírásban az alábbi fontosabb követelményeket határozták meg.

A pályázat célja: az új és példaértékű magyar termékek bemutatása; a hazai termékek nemzetközi versenyképességének javítása a formatervezés eszközeivel; a kiemelkedő színvonalú formatervezés elismerése.

A pályázaton olyan gyártott vagy kereskedelmi forgalomra érett, formatervezett, 3 évnél nem régebbi termékkel lehetett részt venni, amely a Magyar Köztársaság területén készült és döntő részben hazai alkotók munkája.

Az idei versenyre összesen benyújtott 121 pályázat közül 11 pályázat érkezett a szilikátipar (üveg, porcelán, kerámia) területéről.

Formatervezési Nívódíjban részesült: Gesztus porcelánkészlet. Tervező: Tamás Ákos. Gyártó: Herendi Porcelánmanufaktúra.

Az elért eredményhez gratulálunk!

Az „Építőanyag” c. folyóirat 2002. évi megjelenését támogatta:
• PRO RENOVANDA CULTURA HUNGARIAE ALAPÍTVÁNY
• IPAR MŰSZAKI FEJLESZTÉSÉÉRT ALAPÍTVÁNY
• AZ ÉPÍTÉS FEJLŐDÉSÉÉRT ALAPÍTVÁNY