Vlastnosti betonů modifikovaných minerálními příměsmi

Pavla Rovnaníková
Fakulta stavební VUT v Brně

Kalorimetrický seminář, 23. - 27. 5. 2011

Proč využívat příměsi v betonech

- Snížení emisí CO_2

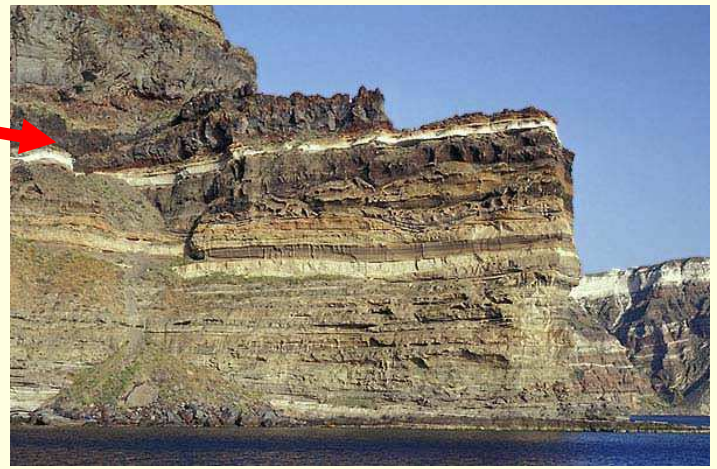
  1 t cementu ~ cca 1 t CO_2 - dnes cca 660 kg
- Snížení spotřeby energie
- Zlevnění ceny pojiva v betonu
- Zvýšení korozní odolnosti
- U některých příměsí - zvýšení pevnosti, vodonepropustnosti, porozity, mrazuvzdornosti
- Název: „low-CO_2“ cements, někdy také název „green cements“
- Využití druhotných surovin

Něco z historie

- Féničané v 10. století př. Kr. – použití pucolánově reagujících příměsí
- Starý Řím – pucolány od Puzzuoli ± 100 let kolem začátku letopočtu amorfní SiO_2, leucit- $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ a slída
- Řecko – pucolány

  z ostrova Santorini

  65 % SiO_2, 13 % Al_2O_3, 6 % Fe_2O_3, 3 % CaO, 19 % MgO, 7 % KNaO
- Rýnský tras – trachytový tuf



Příměsi – SCM (Supplementary Cementing Materials)

- Hydraulické příměsi
  - vysokopecní granulovaná struska
  - vysokoteplotní popílky typu C (17 až 35 % CaO)
- Pucolánové příměsi
  - přírodní
  - technogenní

Druhy pucolánů

- Přírodní
  - tufy
  - pemza
  - diatomitová zemina
  - spongility
  - perlit
- Technogenní – cíleně připravené nebo odpady
  - pálené jíly
  - cihelný prach a drť
  - metakaolin
  - popely z přírodních organických materiálů
  - popel ze slámy z cukrové třtiny
  - popel z pšeničné slámy
  - popel z dřevěných pilin
  - elektrárenské popílky

Pucolánová reakce

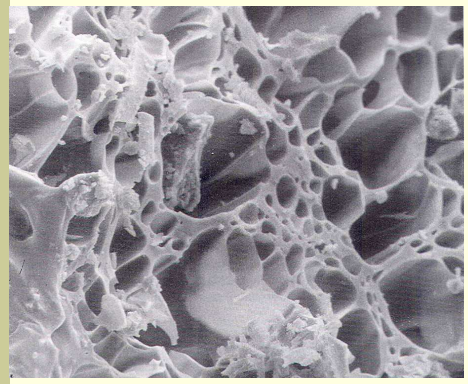
- Při reakci pucolánu s hydroxidem vápenatým $\Rightarrow$obdobné produkty jako hydratační produkty p-cementu CSH a hexagonální hlinitany C_4AH_{13}
- Poměr C/S v CSH je různý, závisí na typu pucolánu, době a teplotě ošetřování, poměru vápno/pucolán
- Obecné schéma reakce

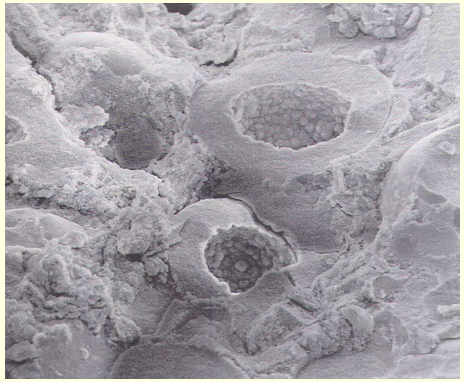
  $\equiv Si\text{-}O\text{-}Si \equiv + 8\ OH^- \rightarrow 2[SiO(OH)_3]^- + H_2O$

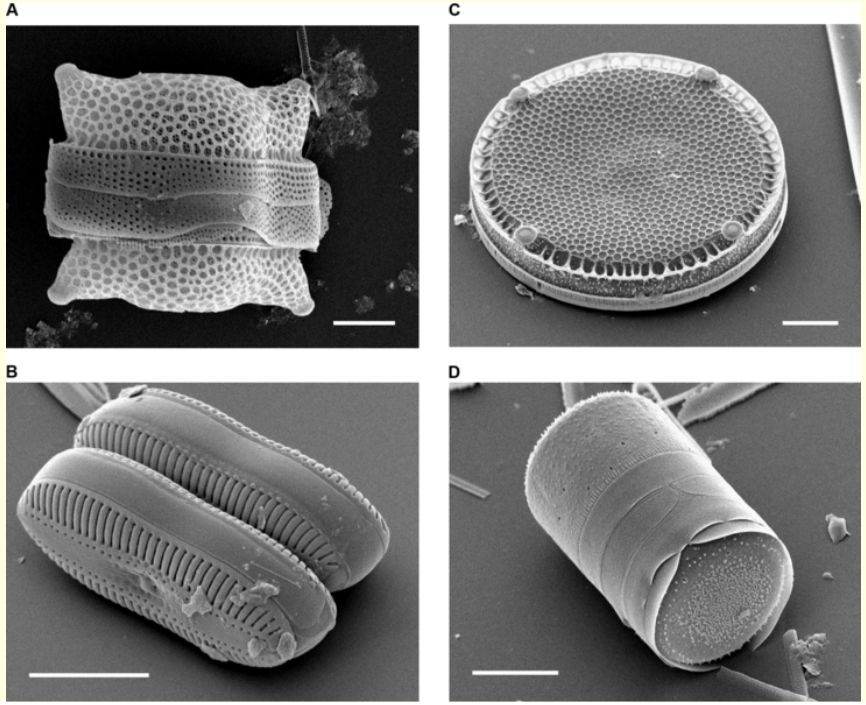
  $\equiv Si\text{-}O\text{-}Al \equiv + 7\ OH^- \rightarrow [SiO(OH)_3]^- + [Al(OH)_4]^-$

  další reakční produkty vznikají v průběhu delší doby: C_2ASH_8, $C_3A{\cdot}CaCO_3{\cdot}H_{12}$, C_3AS_3-C_3AH_6, $C_3AS_2H_2$

Mikrostruktura pucolánů





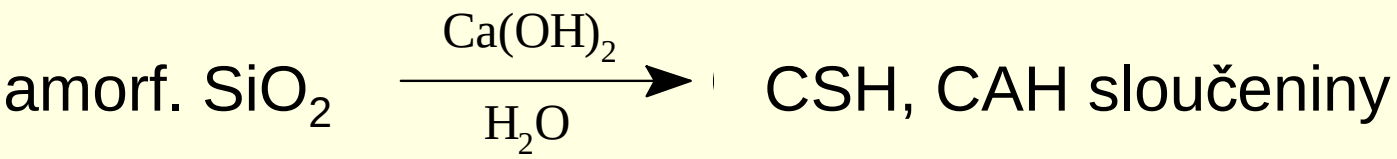


- Vyvřeliny - Itálie

- Sedimenty – diatomitová zemina – schánky rozsivek – amorfní SiO_2
- obsahuje amorfní SiO_2 v rozmezí 25 až 100%, zbytek tvoří křemen, jílové minerály a živce

Pucolánová aktivita

- Schopnost reakce amorfního SiO_2, silikátu nebo aluminosilikátu s $Ca(OH)_2$ za běžných podmínek
- Schéma procesu

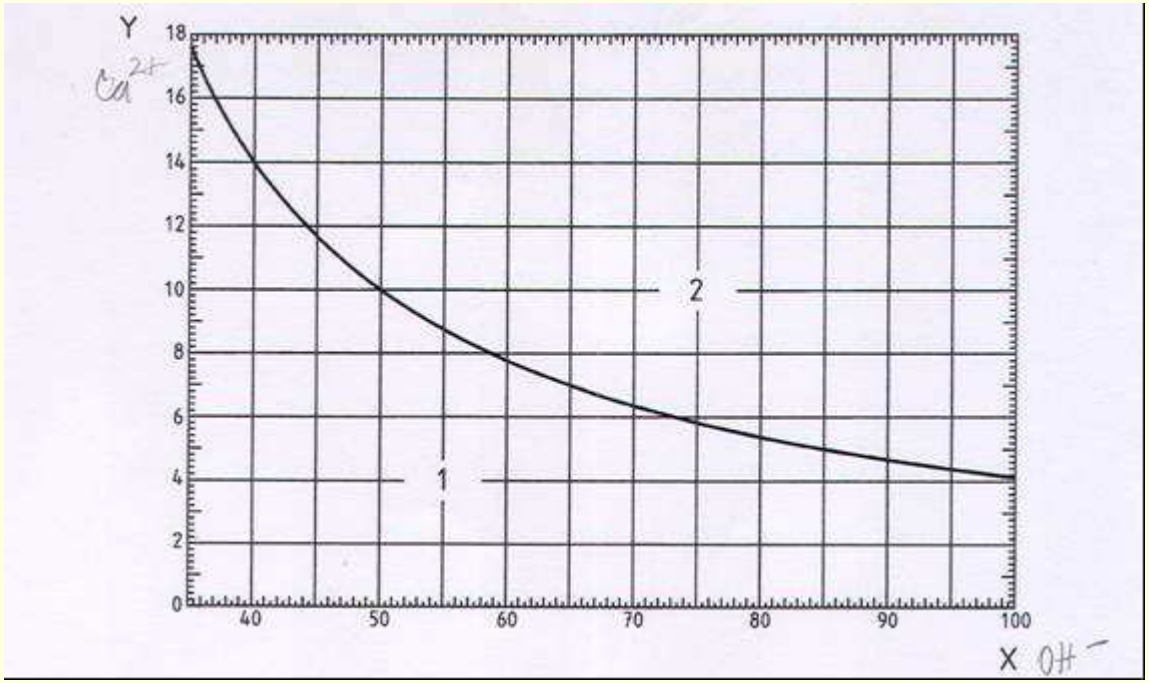


Stanovení pucolánové aktivity

- Reakce s $Ca(OH)_2$ v autoklávku při 93 °C po dobu 24 h a stanovení obsahu nezreagovaného hydroxidu sacharátovou metodou
- Zkouškami pevnosti – porovnání pevností v tlaku těles s cementem a pevnosti těles s částečnou náhradou cementu pucolánem

ČSN EN 196-5

- Porovnání koncentrace Ca^{2+}-iontů ve vodném roztoku, který je ve styku s hydratovaným cementem, s množstvím iontů vápníku v nasyceném roztoku stejné alkality

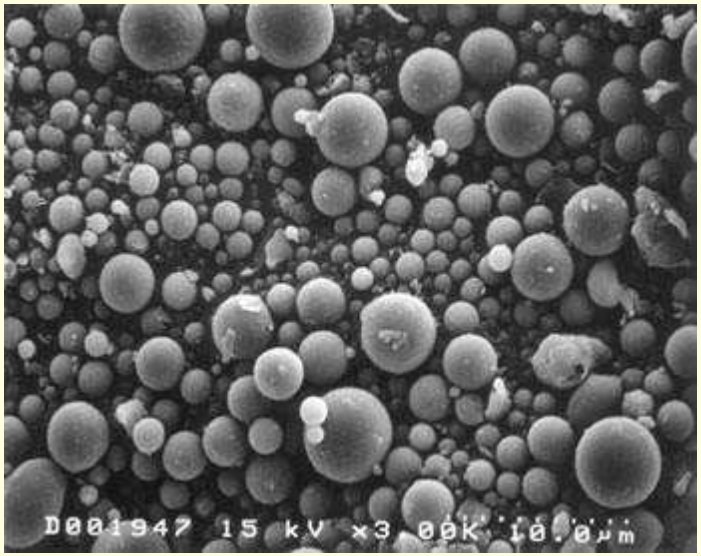


Popílky z vysokoteplotního spalování

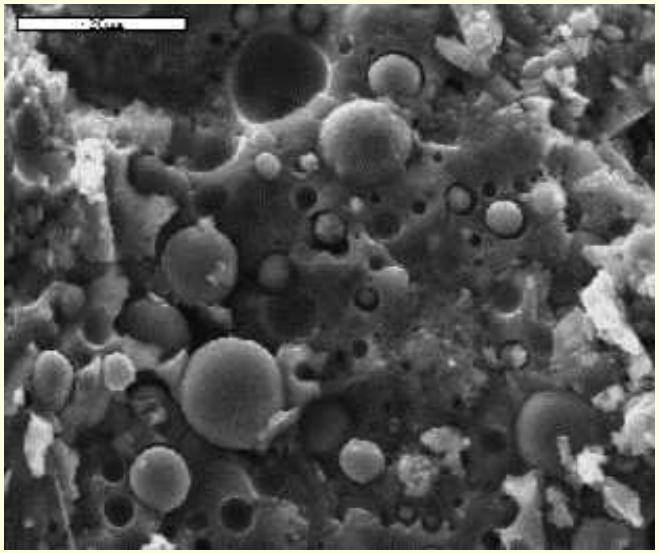
- částice popílku jsou typicky kulovité částice skelného charakteru – ∅ ~ 1–150 μm, spec. povrch ~ 200 až 800 $m^2 \cdot kg–1$
- mohou mít různý tvar, barvu, vzhled, velikost
- složení: SiO_2 (~ 45 %), Al_2O_3 + Fe_2O_3 (~ 35 %), CaO (~ 2 až 20 %)

Popílek

- Popílek



- Popílek v cementovém tmelu



Klasifikace popílků

- ČSN EN 197-1

  - popílek křemičito-hlinitý – aktivní SiO_2 a Al_2O_3 (obsah >25 %), CaO < 5 %

  - popílek křemičito-vápenatý – CaO > 5 %;

  při obsahu aktivního CaO 5 až 15 % musí být obsah aktivního SiO_2 >25 %;

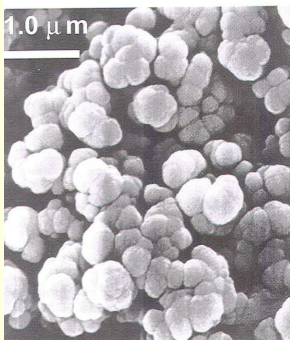
- ASTM C618

  - typ F – CaO < 10 %, $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ~ 70 %

  - typ C – CaO < 20 %, $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ~ 50 %

Křemičité úlety - mikrosilika

- amorfní SiO_2
- odpad při výrobě FeSi a Si
- obsahuje 85–97 % amorfního velmi reaktivního SiO_2
- velikost částic 0,2 až 2 μm – tvoří aglomeráty o ∅ 50μm
- spec. povrch ~ 20 000 $m^2 \cdot kg^{-1}$
- pucolánově aktivní ⇒ s $Ca(OH)_2$ tvoří CSH gely – ucpávají jemné póry ⇒ vodonepropustné betony
- >5% z hmotnosti cementu způsobuje smrštění betonu

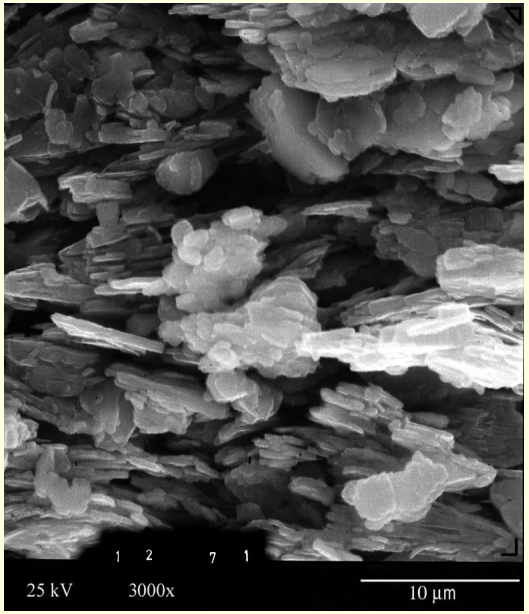


Metakaolin

- kaolinit je podstatnou součástí kaolínu $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (AS_2H_2)
- rozkládá se při 540℃ $\Rightarrow$metakaolinit
- $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$
- rentgenoamorfní fáze
  - pórovitá struktura
  - reaguje s $Ca(OH)_2$

Mikrostruktura

Kaolinit

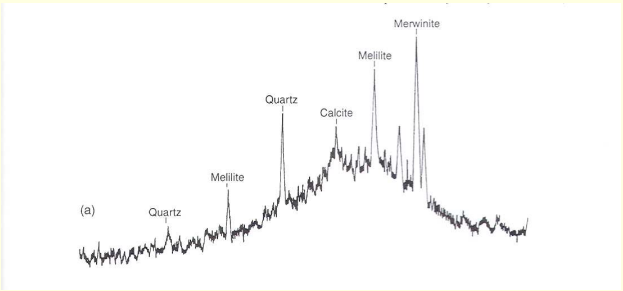


Metakaolinit

Struska vysokopecní

- Gehlenit – C_2AS, akermanit – C_2MS_2, merwinit – C_3MS_2, belit – β-C_2S, wollastonit - β-CS, rankinit – C_3S_2, monticelit – CMS aj.
- Granulace je nezbytná pro získání latentně hydraulických vlastností strusky - rentgenoamorfní stav
- Modul zásaditosti

$$M_s = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} > 1$$



- Působením vody na částice strusky vznikne nepatrné množství gelových složek (CSH)
- V roztoku $Ca(OH)_2$ nebo sádrovce, reaktivita vzrůstá
- Tento jev se označuje latentní (skrytou) hydraulicitou

Mikromletý vápenec

- Reaguje s aluminátovou fází
  - monocarboaluminátháthydrát –
    $Ca_4Al_2O_6CO_3 \cdot 11H_2O$
  - karbosilikáthydrdát –
    scawtite -$Ca_7(Si_6O_{18})(CO_3) \cdot 2H_2O$)
- Má také funkci krystalizačních center

Druhy cementů dle ČSN EN 197-1

- **Jednosložkový** – portlandský slínek + sádrovec
  - portlandský cement – CEM I 42,5; 42,5 R; 52,5; 52,5 R; 57,5, 57,5 R
- **Směsné cementy** – portlandský slínek + sádrovec + příměs
  - portlandský struskový CEM II/A-S, resp. B-S
  - portlandský s křemičitým úletem CEM II/A-D
  - portlandský pucolánový CEM II/A-P, B-P, A-Q, B-Q
  - portlandský popílkový CEM II A-V, B-V, A-W, B-W
  - portlandský s kalcinovanou břidlicí CEM II/A-T, B-T
  - portlandský s vápencem CEM II/A-L, B-L
  - portlandský směsný CEM II/A-M, B-M
  - vysokopecní cement – CEM IIIA, B, C
  - pucolánový cement CEM IV/A, B
  - směsný cement CEM V/A, B

Portlandský cement

21. 10. 1824 – patent na výrobu p-cementu J. Aspdin

- Složení cementu

  $3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S) – alit – nositel počátečních i konečných pevností (45 – 80 %)
- β-$2CaO \cdot SiO_2$ (β-C_2S) – belit nositel konečných pevností (5 – 32 %)
- $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A) – exterémně rychle reaguje s vodou, vysoké hydratační teplo, příčina korozního napadení (4 – 16 %)
- $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (C_4AF) – brownmillerit (3 – 12 %)
- Volný CaO (0,1 – 2 %)
- Volný MgO (0,5 – 4,5 %)

Hyratace cementu

Hydratační schéma

$C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF + n\ H_2O \rightarrow$

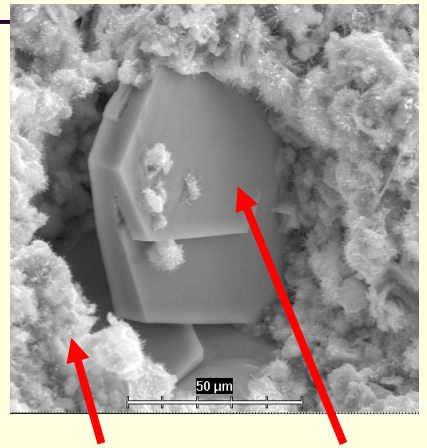
$\rightarrow CSH + CAH + CFH + Ca(OH)_2$

Hydratační reakce:

- $2\ (3CaO \cdot SiO_2) + 6\ H_2O \rightarrow$
  $\rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3\ Ca(OH)_2$
- $2\ (2CaO \cdot SiO_2) + 4\ H_2O \rightarrow$
  $\rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2$
- $3CaO \cdot Al_2O_3 + 6\ H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$
- $3CaO \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + 12\ H_2O \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$
- $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \rightarrow C_4(A,F)H_x + C_3AH_6$ a C_3FH_6

Nežádoucí reakce:

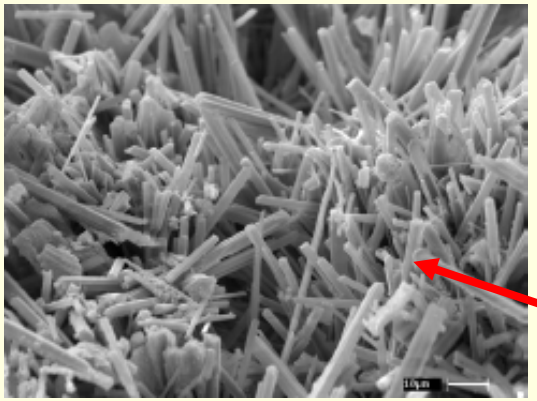
- $CaO + H_2O$ $Ca(OH)_2$
- $MgO + H_2O$ $Mg(OH)_2$

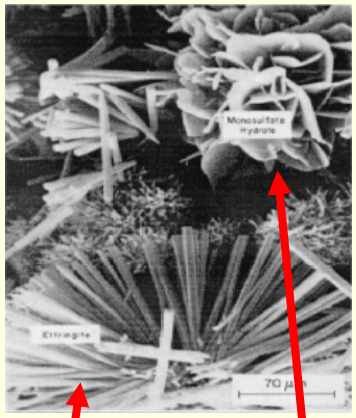


CSH portlandit

Hyratace cementu

- Hydratace aluminátové fáze v přítomnosti sádrovce
  – zpomalovač hydratace
- $3CaO \cdot Al_2O_3 + 3\ CaSO_4 \cdot 2H_2O + 25\ H_2O \rightarrow$
  $\rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O\ (AF_t)$
- $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O +$
  $+ 2\ (3CaO \cdot Al_2O_3) + 4\ H_2O \rightarrow$
  $\rightarrow 3\ (3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O)\ (AF_m)$

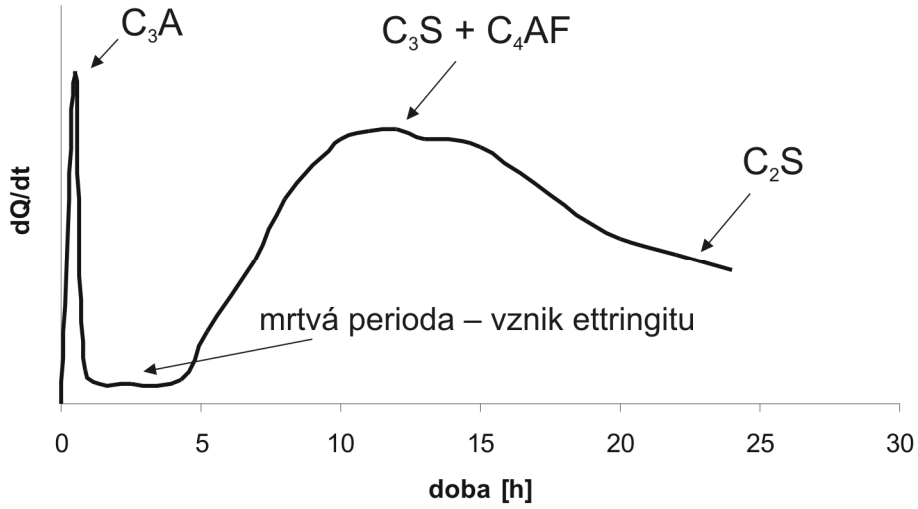




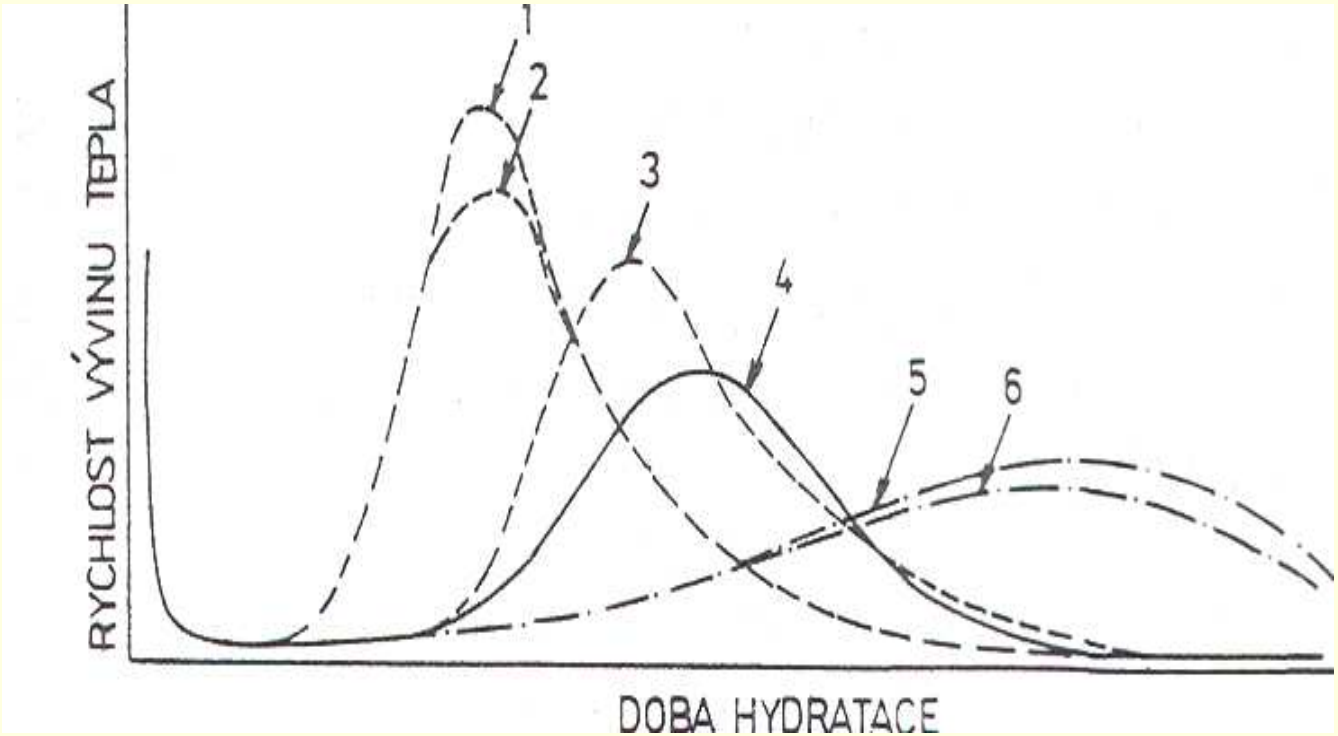
AFt AFm

Hydratační teplo cementu

Slínkový minerál	Hydratační teplo ΔH [$J \cdot g^{-1}$]
C_3A	1144
C_3S	517
C_4AF	418
β-C_2S	262
Volné vápno - CaO	1160



Průběh vývinu hydratačního tepla cementu



1- vyšší teplota, 2-$CaCl_2$, 3- NaCl, 4 -bez přísad za standardních podmínek, 5 – Na_2SiF_6, 6 - nízká teplota

Kinetika hydratace

- Teplota

  zvýšená teplota $\Rightarrow$ rychlejší průběh hydratace (prefabrikáty)

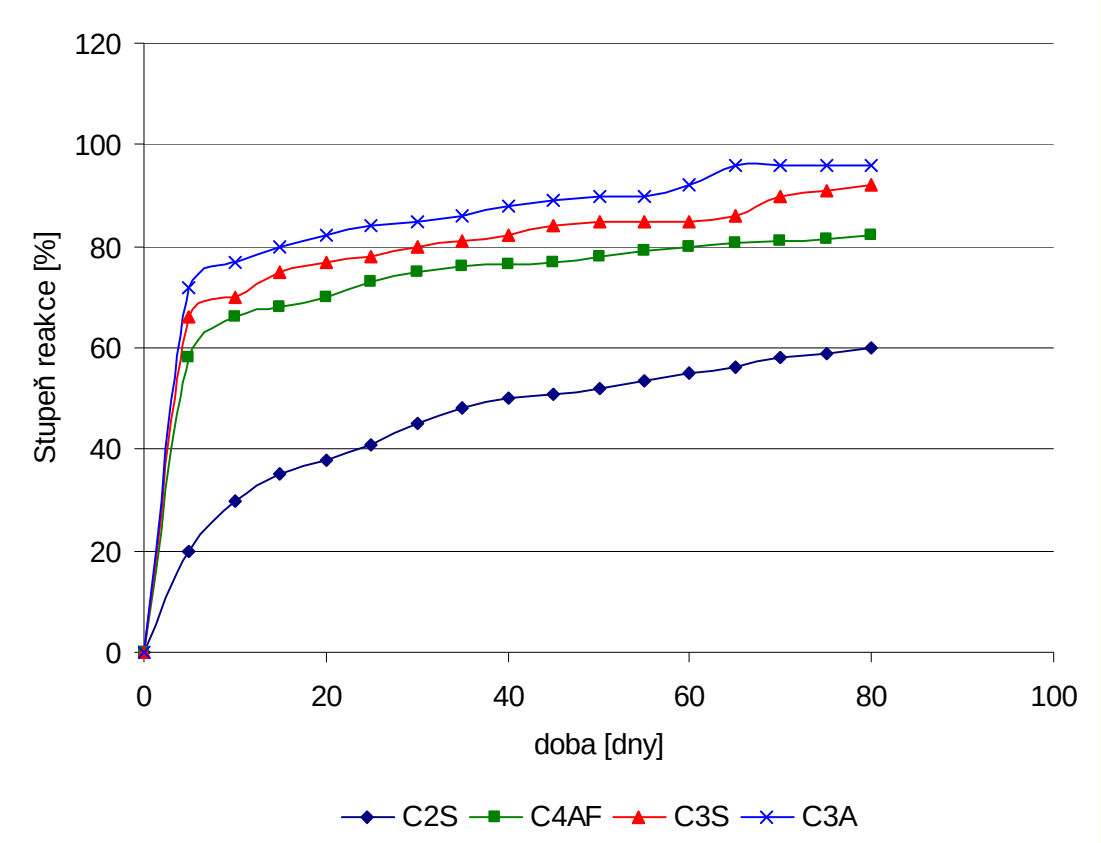
  snížení teploty pod 5 ℃ $\Rightarrow$ zastavení hydratace

  hydrotermální zpracování (autoklávování) $\Rightarrow$ jiné produkty hydratace
- Velikost zrn cementu ~ desítky μm

  měrný povrch ~ 350 $m^2 \cdot kg^{-1}$
- Urychlující přísady – $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, triethanolamin, močovina aj.
- Zpomalující přísady – většina organických látek

Kinetika hydratace

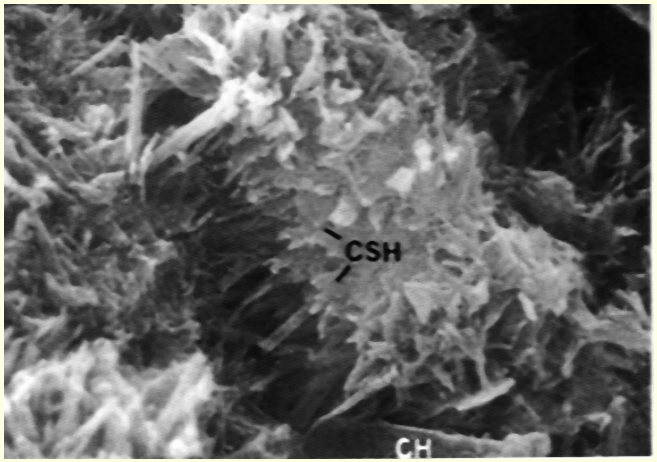
$C_3A > C_3S >$ alumoferitová fáze $> \beta\text{-}C_2S$

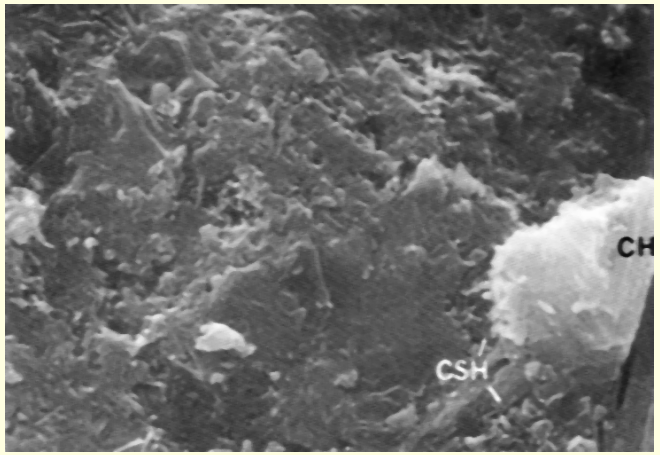


Vodní součinitel

- Poměr vody k cementu v/c
- Vliv na mikrostrukturu

w/c = 1,0 w/c = 0,3





- w/c ovlivňuje kapilární póry – 0,1 až 10 μm
  vliv na vodopropustnost betonu, korozní odolnost a pevnosti

Efektivní vodní součinitel

- Podle ČSN EN 206-1 Beton se zavádí *k*-hodnota – faktor korigující množství záměsové vody s ohledem na pevnosti – zavedená pouze pro popílky (0,2 a 0,4 podle druhu cementu) a křemičitý úlet (2,0)
- Současně je omezen obsah příměsi, a to na množství, které bude mít dostatek $Ca(OH)_2$ k reakci
- $(w/c)_{eff} = w/(c+k\times p)$

  c a *p* – množství cementu a příměsi
- Pro strusku není v normě definována *k*-hodnota – předpoklad, že struska je v pojivých vlastnostech rovna cementu

k-hodnota pro strusku

- Bylo odvozeno, že se *k*-hodnota se skládá z:

k_c- vztažená k latentně hydraulickým vlastnostem strusky

k_p – k množství příměsi

$$\left(\frac{w}{c}\right)_{eff} = \left[\frac{w}{c + k \times s}\right] = \left[\frac{w}{c + k_c \times s + k_p \times s}\right]$$

- Celková *k*-hodnota pro strusku je v rozmezí 0,70 až 1,29 pro náhradu cementu struskou 10 až 80 %

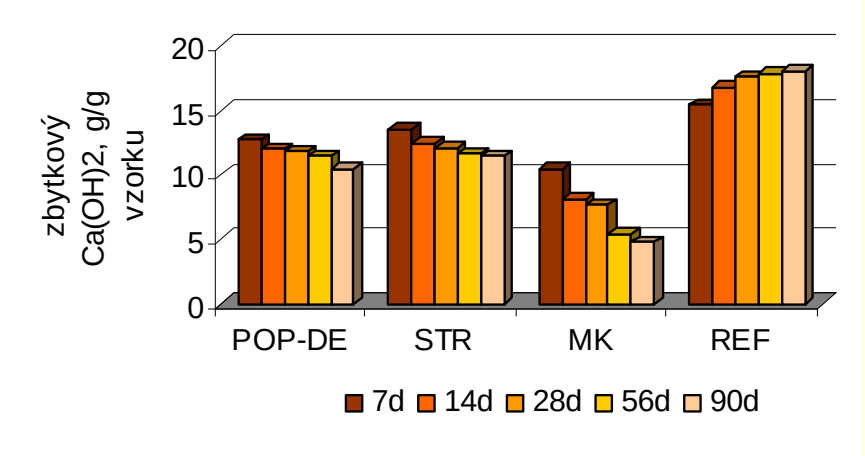
Vliv *k*-hodnoty na korozi betonu

- Se vzrůstající *k*-hodnotou klesá vodní součinitel ⇒ snížení porosity cementového tmelu ⇒ snížení rychlosti degradačních procesů v betonu
- Naopak:

  nižší *k*-hodnota ⇒ vyšší w/c ⇒ vyšší porozita ⇒ rychlejší působení agresivních látek z okolí ⇒ rychlejší snižování pH ⇒ dřívější depasivace ocelové výztuže ⇒ možný rychlejší nástup koroze výztuže ⇒ zkrácení životnosti konstrukce

Hydroxid vápenatý v betonu

- Vzniká při hydrataci silikátových slínkových minerálů
- Závisí:
  - na mineralogickém složení cementu
  - množství cementu v betonu
  - přítomnosti příměsí
  - reaktivitě příměsí s $Ca(OH)_2$
  - velikosti částic příměsi
  - množství příměsi

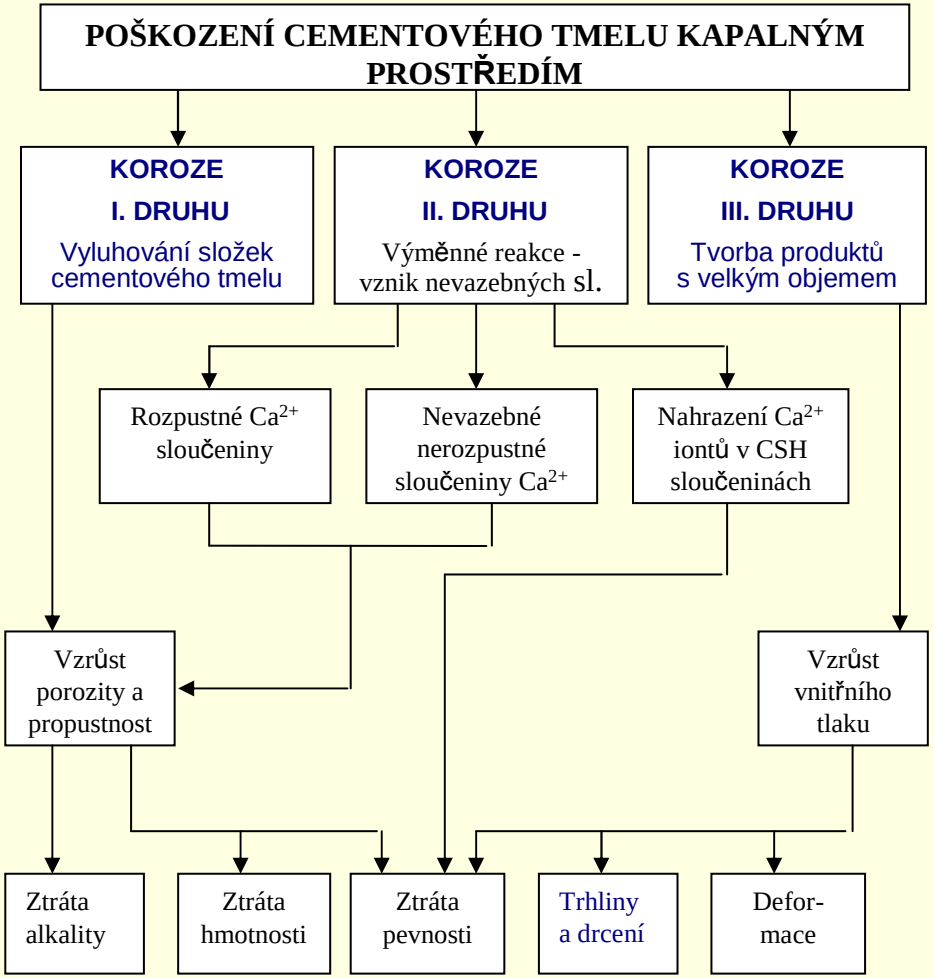


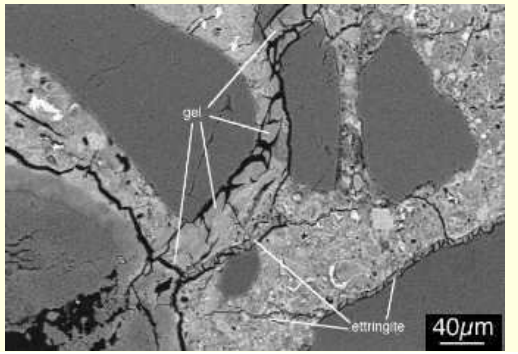
Koroze betonu

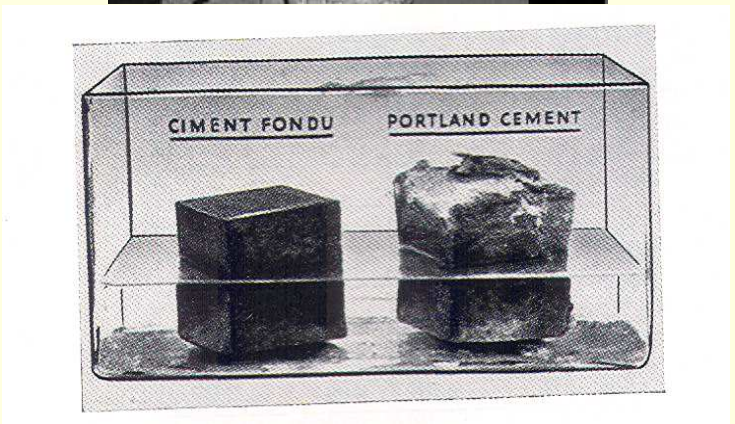
- Vodní součinitel a obsah **reaktivní** příměsi ovlivňuje korozní odolnost betonu
- Obsah $Ca(OH)_2$ v betonu
- Proto je pozornost věnována *k*-hodnotě ve vztahu k degradaci betonu, přestože to neřeší norma
- Součinitel korozní odolnosti = poměr pevnosti v tlaku nebo tahu ohybem betonu uloženého 60 dnů v korozním prostředí k pevnosti betonu uloženého za standardních podmínek

$$K_{corr} = \frac{R_c}{R_{cREF}}$$

Kapalné agresivní prostředí







Koroze III. druhu
Vznik sekundárního ettringitu

Beton poškozený chemickými vlivy

Plynné agresivní prostředí

- Karbonatace betonu - působení atmosférického CO_2

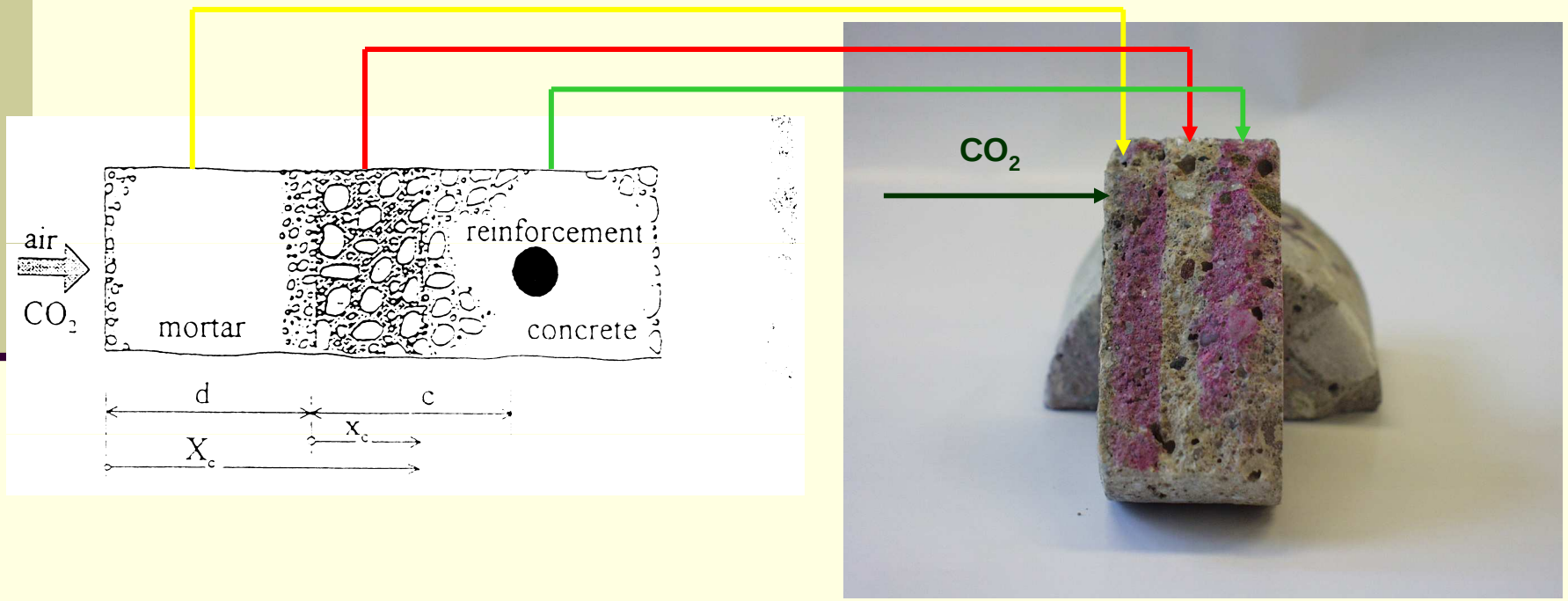
  $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

  vaterit, aragonit, kacit, gibsit, aluminátový komplex
- I. Stadium – karbonátuje hydroxid vápenatý, vzniká jemnozrnný $CaCO_3 \Rightarrow$ vyšší hutnost tmelu, vyšší odolnost proti působení agresivních látek, výhodnější mechanické vlastnosti
- II. Stadium – karbonátují hydratační produkty $\Rightarrow$ vlastnosti betonu se nemění
- III. Stadium – rekrystalizace jemnozrnného $CaCO_3$ na hrubozrnný $\Rightarrow$ krystalizační tlak na stěny pórů $\Rightarrow$ zhoršují se mechanické vlastnosti betonu
- IV. Stadium – úplná karbonatace, $CaCO_3$ prostupuje celou strukturou cementového tmelu $\Rightarrow$ ztráta pevnosti a rozpad betonu

Diagnostika karbonatace na konstrukcí

Oprava betonu cementovou maltou

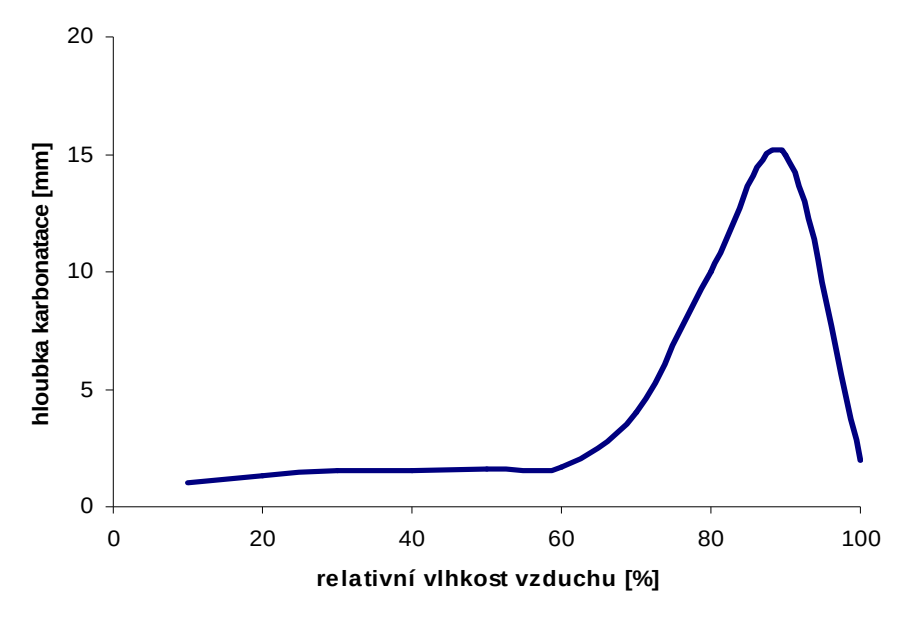
- Cementová malta nanesena na zkarbonátovaný beton



Karbonatace

- Závisí na:

  - obsahu CO_2 v okolním prostředí
  - na relativní vlhkosti vzduchu
  - na teplotě



Modely pro výpočet karbonatace betonu

- Odvozeny z Fickova zákona:

  - Schiessel

$$x_c = \sqrt{\frac{2 D_B c_{CO_2}}{\frac{m_c c_{CO_2,tot}}{100}} t}$$

  - Papadakis

$$x_c = 350 \frac{\rho_c}{\rho_w} \frac{\left(\frac{m_w}{m_c} - 0{,}3 \right)}{\left(1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \frac{m_w}{m_c} \right)} \left(1 + \frac{RH}{100} \right) \sqrt{\left(1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \frac{m_w}{m_c} + \frac{\rho_c}{\rho_a} \frac{m_a}{m_c} \right) c_{CO_2} t}$$

Program pro řešení karbonatace betonu

Děkuji za pozornost