

VLASTNOSTI PORTLANDSKÉHO CEMENTU MODIFIKOVANÉHO PŘÍDAVKEM HLINITANOVÉHO CEMENTU

H. Szklorzová, T. Staněk

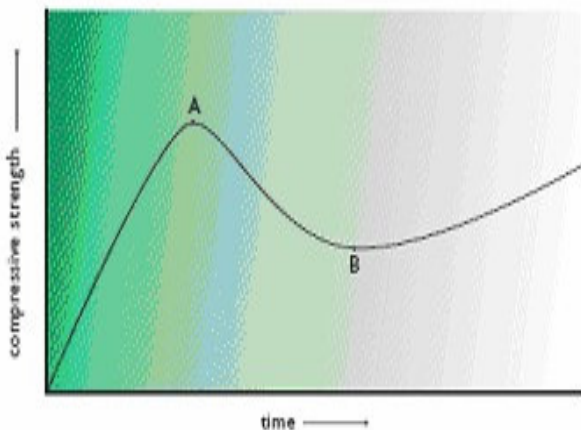
Abstrakt:

Práce je zaměřena na sledování vlivu účinku hlinitanového cementu na průběh hydratace, vývoj pevností a další charakteristické vlastnosti portlandského cementu ve směsích těchto dvou cementů. Z předběžných výsledků vyplývá, že hlinitanový cement do obsahu 3% v portlandském cementu může plnit funkci anorganického urychlovače tuhnutí a tvrdnutí, aniž by ovlivňoval jiné vlastnosti portlandského cementu.

Úvod:

Hlinitanové cementy nacházejí v současné době velmi omezené uplatnění, zejména pro speciální účely. Využívají se například pro žárobetony pro monolitické vyzdívkové peci. Ve stavebnictví pro konstrukční účely bylo používání těchto betonů v ČR zakázáno, a to z toho důvodu, že pod vlivem konverze (přeměna metastabilních fází CAH_{10} a C_2AH_8 při teplotách nad $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ na stabilní kubickou formu C_3AH_6), v závislosti na teplotě okolí trvajících i několik let, dochází k zvýšení porozity a poklesu pevností.

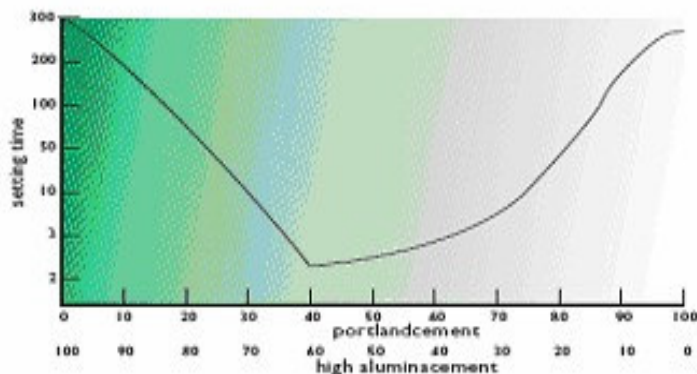
Pro zamezení negativního jevu konverze by v betonu vyrobeném z hlinitanového cementu měl být obsah cementu alespoň 400 kg/m^3 a vodní součinitel nemá překročit hodnotu 0,40 (Obr. 1). Takto získaná cementová matrice je pak natolik hutná, že vykompenzuje zvýšenou porozitu typickou pro vysocahlinitanové cementy při teplotě nad $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ a navíc v ní vznikají stabilní kubické hydráty C_3AH_6 . I přes nepřítomnost hydroxidu vápenatého je zajištěna dostatečně vysoká ochrana kovových výztuží před korozí [1].



Obr. 1 Vývoj pevností betonu obsahujícího vysokohlinitanový cement s vodním součinitelem pod 0,4 a s obsahem cementu nad 400 kg/m^3 . Hodnota v bodu A závisí na teplotě, při nízkých teplotách ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$) bude trvat léta než bude tato hodnota dosažena. Pokud teplota vzroste nad $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ pevnost rapidně klesne do bodu B. Od tohoto bodu voda uvolňovaná ze systému reaguje dále s nehydratovaným cementem, což má za následek další růst pevnosti a trvanlivosti [1].

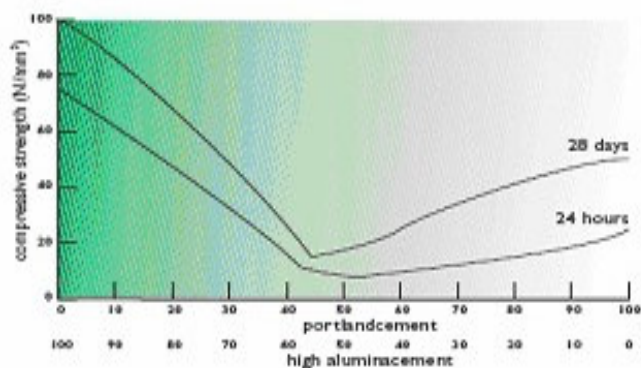
Zatímco doba zpracovatelnosti je u vysocehlinitanového cementu přibližně stejná jako u běžných cementů, tvrdnutí tohoto cementu probíhá podstatně rychleji. Po jednom dni dosahuje pevnost v tlaku přibližně 60 MPa. Ve zcela zatvrdlém stavu dosahují konečné pevnosti v tlaku správkových malt nebo zátěžových betonů 80 - 100 MPa.

Rovněž mísení hlinitanového a portlandského cementu je obecně zakázáno. Důvodem je vznik portlanditu v portlandském cementu (ze 100 kg portlandského cementu může vzniknout hydratací až 30 kg portlanditu), který v kombinaci s hlinitanovým cementem vyvolá příliš rychlé tuhnutí směsi (Obr. 2 – průběh tuhnutí směsi obsahující mezi 30 – 75 % hlinitanového cementu může trvat pouhé 3 min.) [1].



Obr. 2 Počátek tuhnutí směsi portlandského a hlinitanového cementu

Ač by se zdálo, že pro mnoho aplikací je urychlení tuhnutí a zvýšení počátečních pevností žádoucí, má tento jev i stinné stránky v podobě snížení dlouhodobých pevností, čili kratší tuhnutí vede k nižším pevnostem (obr. 3).



Obr. 3 Pevnost v tlaku portlandského a hlinitanového cementu

Navíc je rovnováha chemických reakcí v systému portlandského a hlinitanového cementu natolik citlivá, že i jiná šarže stejného cementu může vést k podstatným rozdílům v konečných pevnostech. Proto je mísení těchto dvou cementů výhradou pouze specializovaných firem. Mísí se převážně portlandský cement s malým množstvím vysocehlinitanového cementu, zejména z důvodu vysoké ceny hlinitanového cementu a podstatou je najít vhodný kompromis mezi urychlením tuhnutí a přijatelnou ztrátou pevností.

Příkladem je směs hlinitanového a portlandského cementu, která se používá jako rychle tuhnoucí a rychle tvrdnoucí správková malta. Dále se na trhu objevují kalcium sulfo- aluminátové cementy, které je možné použít s portlandským cementem až do dávky 1:2 a slouží jako např. speciální expanzivní cementy nebo pro kompenzaci expanze a smrštění cementu, viz tabulka 1. [2]

Caltra Nederlands BV, AH Mijdrecht - http://www.caltra.com/sub_calight.htm

Parametr	Vysocelhlinitanové cementy			kalcium-sulfo hlinitanové cementy, směsi s PC				
	CALIGHT 40	CALIGHT 50	CALIGHT 70	CALUMEX C.S.A.	CALUMEX QUICK	CALUMEX E.A.	CALUMEX EXTRA RAPID	CALUMEX G.R.C.
Charakt. vlastnosti	-žáruvzdorný -velmi vysoké počáteční pevnosti -vysoká odolnost vůči otěru, chemické agresí -tmavě hnědý až černý -urychluje tuhnutí port. cem.	-žáruvzdorný -světlá barva -vysoké počáteční pevnosti -rychlé tuhnutí -vysoká chemická odol. -vysoká odolnost vůči otěru -urychluje tuhnutí port. cem.	-žáruvzdornost -velmi světlá (bílá) barva -urychluje tuhnutí port. cem.	-pomalý průběh tuhnutí, ale aktivován přidáním vápna (cementu) a CaSO ₄ , pak rapidní průběh – tvorba ettringitu -kompenzace roztažnosti a smrštění cementu -vysoké počáteční pevnosti -vysoká síranová odolnost -výborná odolnost v rozmrazovacím a roztav. cyklu	Směs CALUMEX CSA a 25 hm% anhydritu Použití 1:2 PC -rapidní tuhnutí -vysoké počáteční pevnosti -urychlení nárůstu pevnosti -kompenzace smrštění a expanze cementu	Směs CALUMEX CSA a 50 hm% anhydritu Použití 5 – 15 % náhrada PC - expanzivní přísada	Směs CALUMEX QUICK a PC CEM I 52,5R -rychlé tuhnutí a tvrdnutí (cca 15 min) -vysoké počáteční pevnosti -minimální smrštění -síranová odolnost -nízká permeabilita	Směs CALUMEX E.A. bílého cementu a metakaolínu -nízká alkalinita -použití zejména pro sklovláknobeton -rychlé tuhnutí -možnost použití organických pigmentů
Mineralogické složení (%)	-	-	-	C ₄ A ₃ ' = 58 CA = 17 C ₁₂ A ₇ = 1 C ₂ AS = 16 C ₄ AF = 4 CT = 4	-	-	-	-
Chemické složení (%)	Al ₂ O ₃ = 40	Al ₂ O ₃ = 52	Al ₂ O ₃ = 70	SiO ₂ = 3,6 Al ₂ O ₃ = 47,4 Fe ₂ O ₃ = 1,4 CaO = 38,0 MgO = 0,3 SO ₃ = 7,5 TiO ₂ = 2,2 K ₂ O = 0,16 Ztr. žíh. = 0,3	-	-	-	-
Žáruvzdornost (°C)	Nad 1000	1300	1600	-	-	-	-	-
Měrná hmotnost (g/cm ³)	-	-	-	2,7	-	-	-	-
Měrný povrch (cm ² /g)	-	-	-	4500	-	-	-	-

Experimentální část:

Technologie výroby prefabrikátů často klade speciální požadavky na reologické a hydratační vlastnosti čerstvých záměsí. Jednak musí být dodržena patřičná doba zpracovatelnosti potřebná pro zaformování kompozitu, jednak by měla být tato doba následována prudkým průběhem hydratace a tuhnutí pro možnost brzkého odformování výrobku pro udržení efektivity výroby. Zejména v zimních měsících však často narážíme na problém zpomalení tuhnutí cementu v matrici vlivem nízkých teplot. Práce je proto zaměřena na sledování účinku hlinitanového cementu na teplotní průběh hydratace, na vývoj pevností a na další charakteristické vlastnosti portlandského cementu ve směsích těchto dvou cementů.

Pro vlastní experimentální práce byly připraveny směsi dvou portlandských od různých výrobců (CEM I 52,5 N a CEM I 52,5 R) a pěti hlinitanových (obsah Al_2O_3 40, 50 a 70 %) cementů s dávkou 3, 8 a 12 hm. % hlinitanového cementu k portlandskému cementu.

Označení připravených směsí

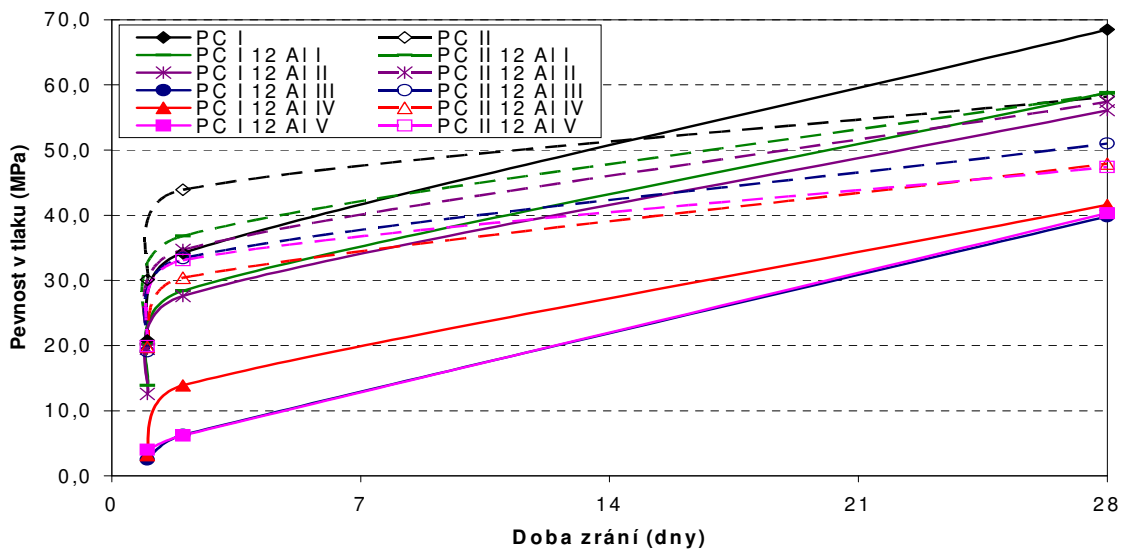
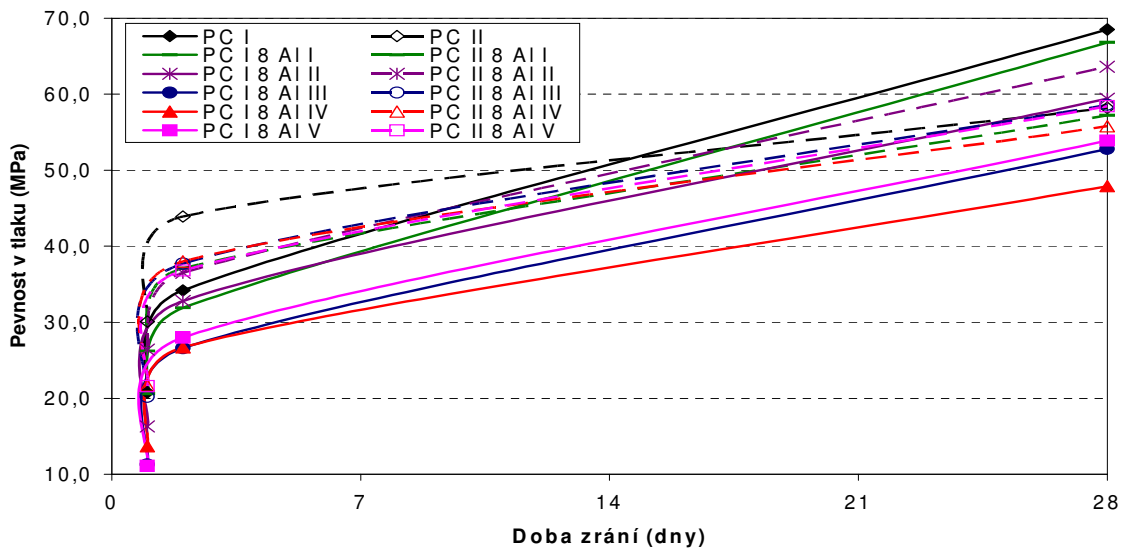
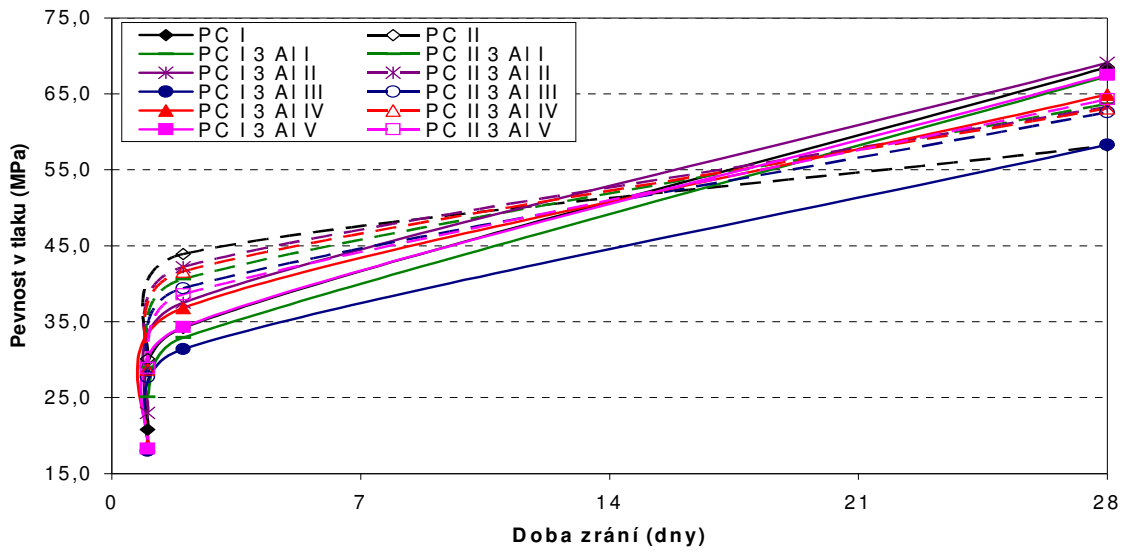
Označení připravených směsí portlandsko-hlinitanového cementu včetně složení uvádí tabulka 2.

Tab. 2: Označení portlandsko-hlinitanových směsí

Portlandský cement	Hlinitanový cement	Směs s 3 % hlinit. cementu	Směs s 8 % hlinit. cementu	Směs s 12 % hlinit. cementu
CEM I 52,5 N (PC I)	AI I (min. 40 %)	PC I 3 AI I	PC I 8 AI I	PC I 12 AI I
	AI II (min. 40 %)	PC I 3 AI II	PC I 8 AI II	PC I 12 AI II
	AI III (min. 50 %)	PC I 3 AI III	PC I 8 AI III	PC I 12 AI III
	AI IV (min. 70 %)	PC I 3 AI IV	PC I 8 AI IV	PC I 12 AI IV
	AI V (min. 70 %)	PC I 3 AI V	PC I 8 AI V	PC I 12 AI V
CEM I 52,5 R (PC II)	AI I (min. 40 %)	PC II 3 AI I	PC II 8 AI I	PC II 12 AI I
	AI II (min. 40 %)	PC II 3 AI II	PC II 8 AI II	PC II 12 AI II
	AI III (min. 50 %)	PC II 3 AI III	PC II 8 AI III	PC II 12 AI III
	AI IV (min. 70 %)	PC II 3 AI IV	PC II 8 AI IV	PC II 12 AI IV
	AI V (min. 70 %)	PC II 3 AI V	PC II 8 AI V	PC II 12 AI V

Pevnosti v tlaku

Pevnosti v tlaku byly stanovovány na standardních trámečcích dle ČSN EN 196-1 po 2, 7 a 28 dnech zrání. Výsledky jsou uvedeny v grafech č. 1a – c.



Grafy č. 1a,b,c: Pevnosti v tlaku vzorků cementových směsí obsahujících 3, 8 a 12 hm. % hlinitanového cementu

Stanovení normální konzistence, počátku a doby tuhnutí

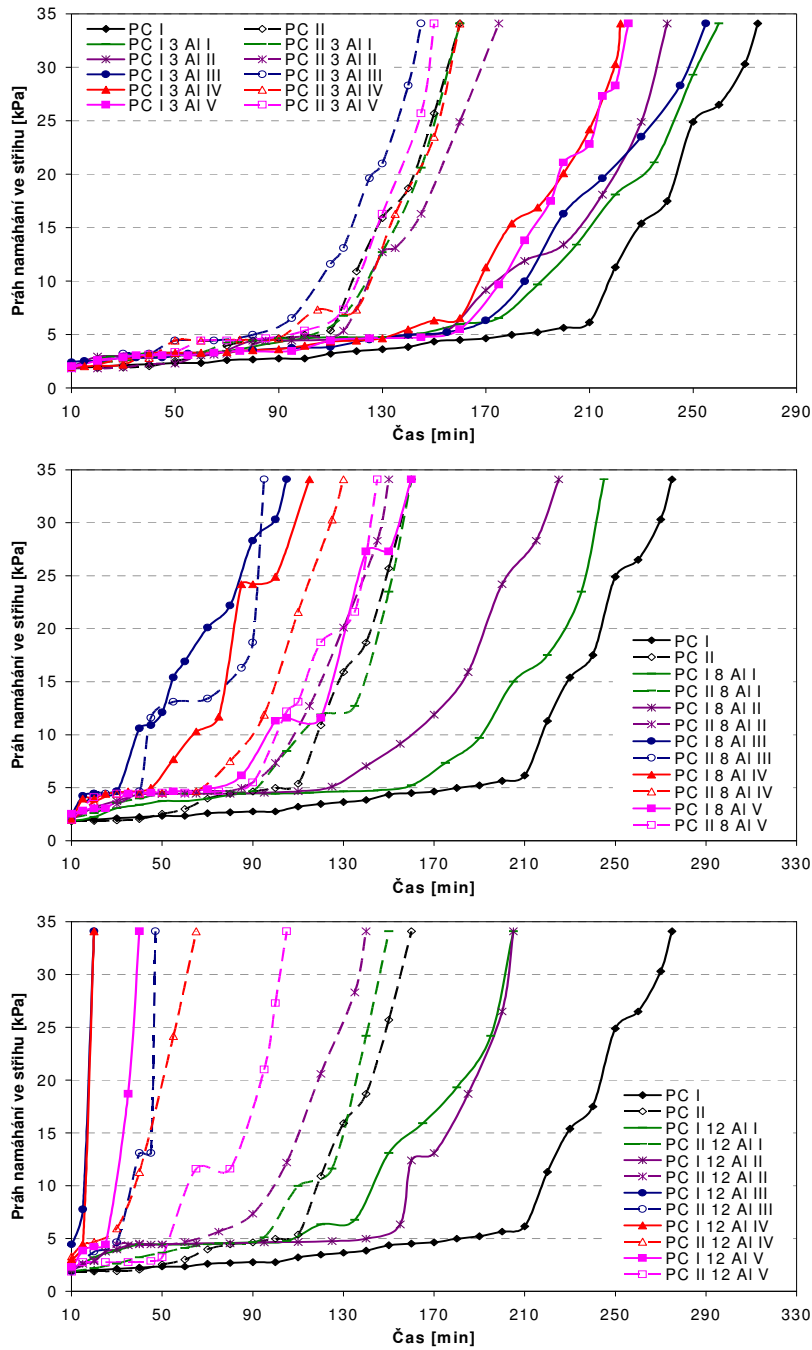
Stanovení bylo provedeno na Vicatově přístroji dle ČSN EN 196-3. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3: Stanovení normální konzistence a počátku a doby tuhnutí připravených vzorků

Vzorek	w/c (%)	Poč. tuh. (hod:min)	Celk.tuh. (hod. min)	Vzorek	w/c (%)	Poč. tuh. (hod:min)	Celk.tuh. (hod. min)
CEM I 52,5 N	32,7	3:40	4:40	CEM I 52,5 R	30,7	1:50	3:20
PCI 3AI I	32,3	3:00	3:50	PCII 3AI I	29,7	1:40	2:50
PCI 8AI I	32,3	2:50	3:50	PCII 8AI I	29,0	2:00	3:00
PCI 12AI I	31,7	2:20	3:20	PCII 12AI I	29,3	2:00	3:50
PCI 3AI II	31,7	4:10	5:10	PCII 3AI II	30,7	1:40	3:00
PCI 8AI II	31,3	3:30	4:30	PCII 8AI II	29,3	1:10	2:40
PCI 12AI II	31,7	2:30	3:30	PCII 12AI II	29,3	1:20	3:30
PCI 3AI III	31,7	3:10	4:10	PCII 3AI III	30,3	1:40	2:30
PCI 8AI III	31,3	1:20	2:30	PCII 8AI III	30,0	1:10	2:20
PCI 12AI III	32,7	0:20	0:30	PCII 12AI III	30,3	0:30	0:50
PCI 3AI IV	31,7	2:50	4:00	PCII 3AI IV	30,3	1:50	2:50
PCI 8AI IV	31,7	1:20	2:20	PCII 8AI IV	30,0	1:30	3:00
PCI 12AI IV	32,7	0:20	0:40	PCII 12AI IV	30,7	0:40	1:20
PCI 3AI V	31,7	2:50	3:40	PCII 3AI V	30,0	1:30	2:10
PCI 8AI V	32,0	1:40	2:20	PCII 8AI V	30,7	1:40	2:20
PCI 12AI V	31,7	0:40	0:50	PCII 12AI V	30,7	1:00	2:00

Průběh tuhnutí dle Tussenbrocka

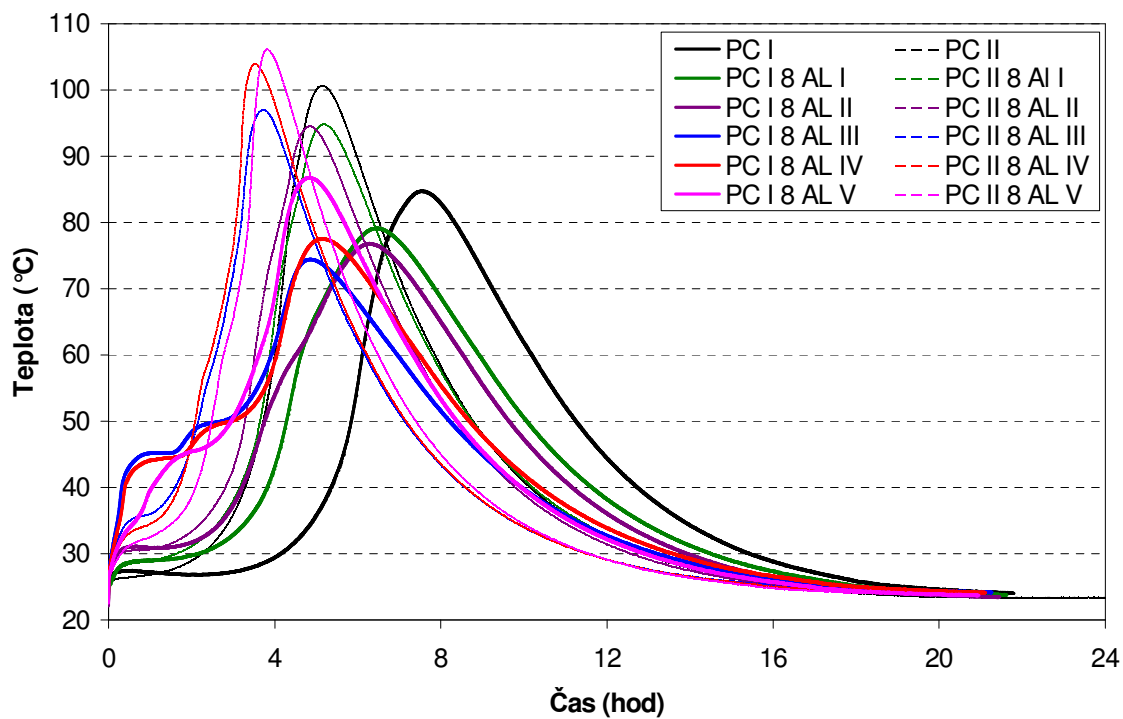
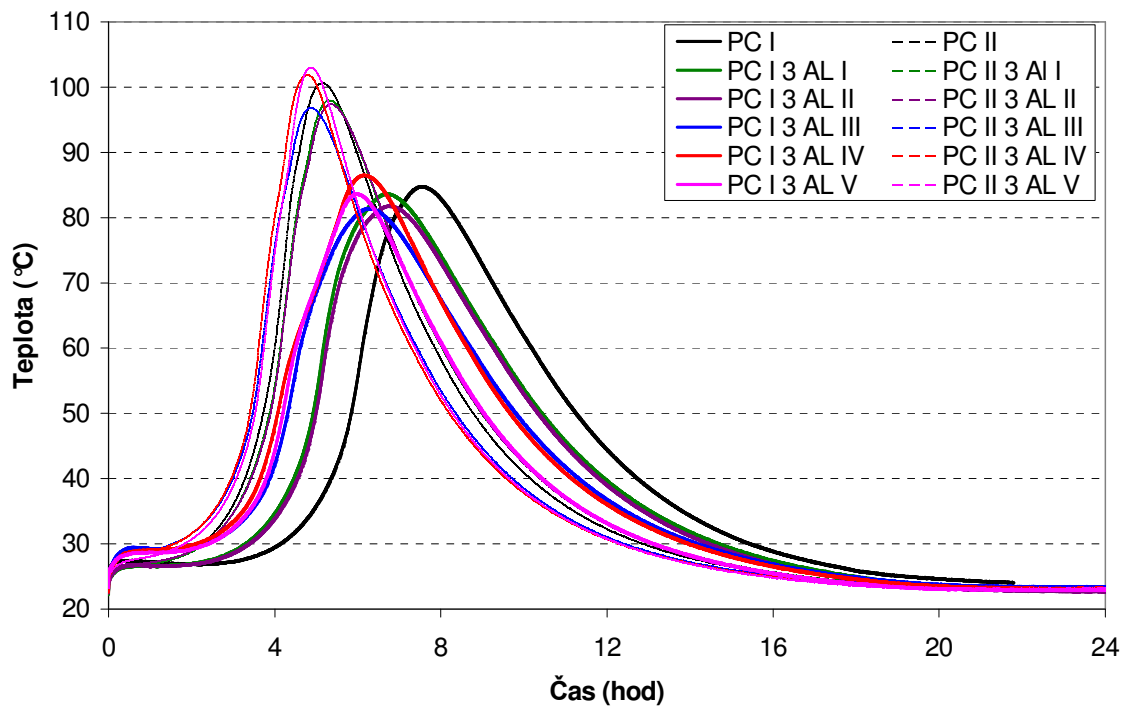
Touto metodou se na zařízení podobném Vicatovu sleduje hloubka vpichu 6 sond (válečků) různého (zmenšujícího se) průměru do tuhnoucí cementové pasty v průběhu času. Hloubka proniknutí (vpichu) umožňuje určit práh namáhání ve stíhu (v dyn/cm² nebo kPa), který odpovídá dosažené konzistenci v okamžiku měření. Na rozdíl od stanovení tuhnutí podle ČSN EN tato metoda umožňuje postihnout i různé anomálie při tuhnutí, např. falešné tuhnutí, opožděný účinek plastifikátoru apod. Výsledky jsou znázorněny v grafech č. 2a – c.



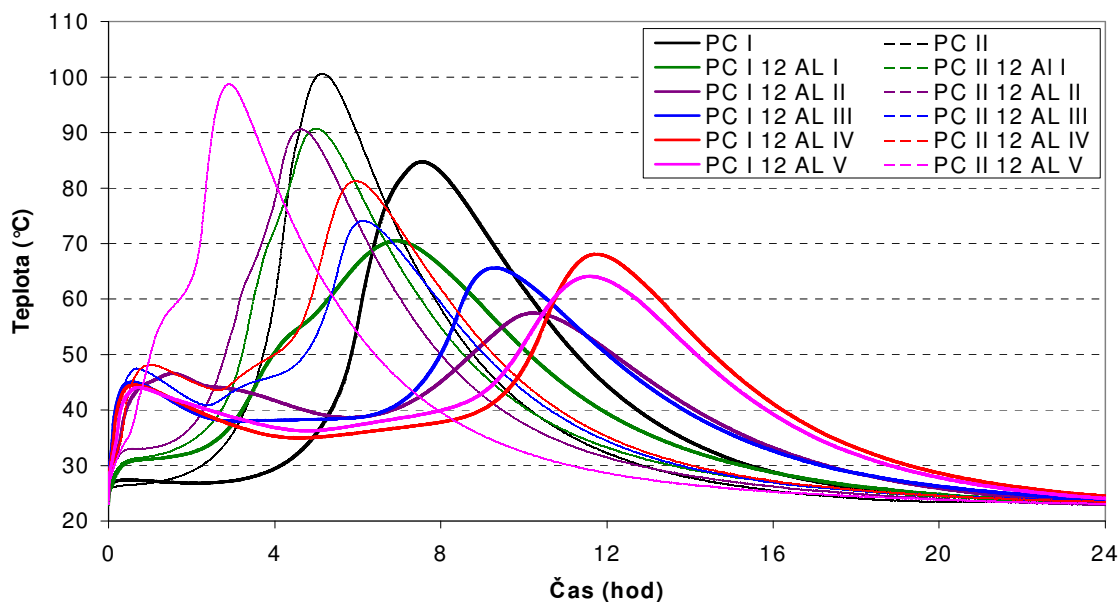
Grafy č. 2a,b,c: Průběhy tuhnutí vzorků cementových směsí obsahujících 3, 8 a 12 hm. % hlinitanového cementu

Teplotní průběh hydratace

Použitá kalorimetrická metoda umožňuje sledovat teplotní změny při probíhajících chemických reakcích v suspenzích cementů a jiných maltovin v závislosti na čase. Měření probíhalo v izoperibolickém režimu při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin. Výsledky měření jsou uvedeny v grafech č. 3a – c.



Grafy č. 3a, b: Teplotní průběh hydratace vzorků cementových směsí obsahujících 3 a 8 hm.% hlinitanového cementu



Graf č. 3c: Teplotní průběh hydratace vzorků cementových směsí obsahujících 12 hm.% hlinitanového cementu

Závěr:

Dosažené výsledky ukazují na velmi rozdílné chování dvou portlandských cementů po jejich ovlivnění hlinitanovými cementy. Zatímco CEM I 52,5 R modifikovaný hlinitanovými cementy měl teplotní průběh hydratace jen málo pozměněný ve srovnání s referenčním vzorkem i při nejvyšší použité dávce hlinitanového cementu (12 %), u CEM I 52,5 N se rozdělení hydratačního píku na dva a více vrcholů projevuje velmi zřetelně již při přidávku 8 % hlinitanového cementu. Tuhnutí pak probíhá extrémně rychle, již při prvním teplotním vrcholu hydratace, avšak dosažené počáteční pevnosti jsou nízké. Přídavek 3 % hlinitanového cementu nijak zvlášť tvar hydratačních píků cementů nezměnil, v případě CEM I 52,5 N však píky posouval kupředu (urychloval počátek tuhnutí cementových směsí) o asi 1 – 1,5 hodiny.

Dosažené pevnosti po 28 dnech zrání byly v případě CEM I 52,5 N srovnatelné (přídavek 3 %) nebo spíše snížené (přídavek 8 a 12 %) oproti referenčnímu vzorku, u CEM I 52,5 R však při dávce 3 % hlinitanového cementu došlo k překročení pevnosti referenčního vzorku po asi 18 dnech zrání. Počáteční (1 denní) pevnosti nebyly při dávce 3 % nijak zvlášť ovlivněny, při vyšších dávkách poklesly.

Pro získání přesnějšího pohledu na průběh hydratace takto připravených vzorků bude třeba v budoucnu získané výsledky podložit DTA analýzami hydratovaného cementového kamene po době zrání odpovídající vrcholům na hydratační křivce a posoudit ovlivnění vývoje fázového složení hlinitanovým cementem a následně technologické parametry připravených portlandsko-hlinitanových cementů.

Tento příspěvek byl vypracován v rámci řešení projektu MŠMT ČR č. 1M06005.

Literatura:

- [1] Betoniek – High Alumina Cement, Betoniek IX/1998
- [2] Calumex® - a new cement technology, The use and application of Calcium Sulpho Aluminate Cement – Manual for formulators of building products, http://www.caltra.com/sub_calight.htm