

HYDRATACE CEMENTOVÉ PASTY A MODEL CEMHYD3D HYDRATION OF CEMENT PASTE AND MODEL CEMHYD3D

VÍT ŠMILAUER, ZDENĚK BITTNAR

Celulární automata v kombinaci se základními chemickými rovnicemi jsou základem 3D modelu hydratace portlandského cementu. Mikrostruktura cementové pasty zahrnuje změny během tvrdnutí. Chování modelu je demonstrováno na praktických příkladech.

Cellular automata in combination with basic chemical reactions are the background of 3D portland cement hydration model. Microstructure of cement paste is transformed during hardening. Model performance is demonstrated on practical examples.

Hydratace cementové pasty je proces reakce s vodou, ve kterém se uplatňují

chemické, fyzikální i mechanické jevy. Pokud by se uvažovala většina známých mechanismů, vlastní model by se stal složitým s mnoha neznámými parametry. Navíc modelování hydratace, které by zachytilo chování látek od nanoúrovně až po velikost kameniva je daleko za možnostmi dnešních počítačů. Lze buď zanedbat minoritní pochody, které jsou za určitých podmínek stálé, nebo použít model na jedné úrovni, který explicitně uvažuje změny na úrovni nižší.

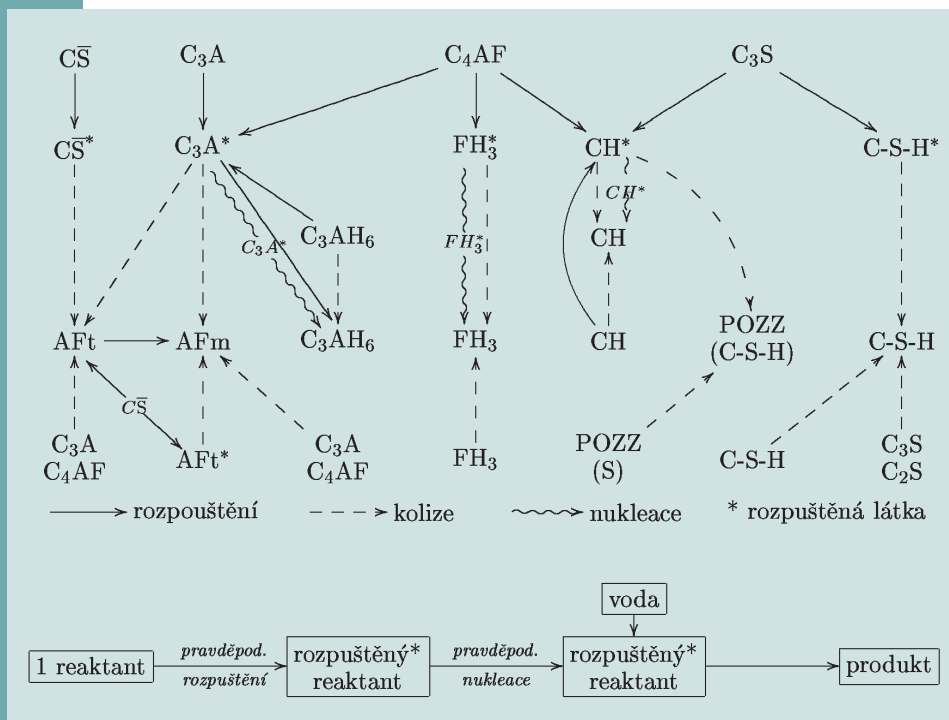
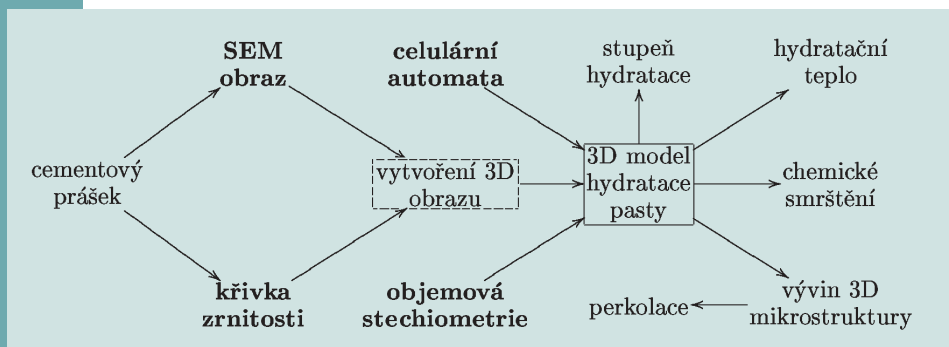
Modely známé z historie spadají do dvou kategorií: teorie ochranné obálky rozlišující morfologické formy C-S-H a teorie opožděné nukleace vycházející z osmotických tlaků. Použití modelů je omezeno právě uvažovanými předpoklady. Mnoho autorů soudí, že pro modelování

hydratace jsou klíčové 4 faktory: zastoupení slínekových minerálů v cementu, křivka zrnitosti cementu, vodní součinitel (w/c) a teplota. Vlhkost prostředí, přísady a alkálie rovněž zasahují do procesu hydratace.

Během posledních čtrnácti let byl vyvíjen model CEMHYD3D pro prostorovou simulaci hydratace cementových materiálů v NIST [4]. Na počátku byla zkoumána suspenze C_3S ve vodním roztoku a porovnávala s 2D digitálními obrazy získaných simulací. Vznikl předpoklad, že produkty hydratace vznikají na kontaktu cementu s vodou, difundují a nukleují v pórech roztoku. Rozpuštění, transport a chemické reakce probíhají na souboru dostatečně malých objemových jednotek. Tím jsou zde voxely (volume elements) představující chemickou látku homogenizovanou na úroveň $1 \mu m^3$. Model je postaven na 4 fázích: slínekové minerály, C-S-H gel, hydroxid vápenatý a porozita. Další fáze v modelu nehrají během hydratace podstatnou roli.

Všechny jevy řídí celulární automata, což jsou obecné algoritmy, které operují na diskretním prostoru a čase. Zkoumáním hydratace dalších slínekových minerálů byl model rozšířen až na úroveň portlandských a směsných cementů, dále byl doplněn o rovinu kameniva představující kontaktní zónu na styku s cementovou pastou. Pro reálné aplikace se předpokládá, že písek a kamenivo v betonu ovlivňují pouze pevnost, nikoli kinetiku hydratace a tvrdnutí závisí na hydrataci samotné cementové pasty.

Základní schéma modelu je na obr. 1. Vstupem je rekonstruovaná prostorová mikrostruktura cementové pasty (obr. 7), na které celulární automata řídí konverzi chemických látek. Nad úrovní $1 \mu m$ lze zkoumat jevy dané prostorovým stavem mikrostruktury a jejím vznikem: stupeň hydratace, uvolněné hydratační teplo, difuzivitu, perkolaci atd. Prostředí během ošetřování cementové pasty je uvažováno vodounasyčené nebo uzavřené. Ztrátu



Obr. 1 Schéma modelu CEMHYD3D

Fig. 1 CEMHYD3D flowing chart

Obr. 2 Chemické reakce a nukleace

Fig. 2 Chemical reaction and nucleation

vody do okolního prostředí lze definovat explicitně.

VYTVOŘENÍ POČÁTEČNÍ MIKROSTRUKTURY

Počáteční mikrostruktura ovlivňuje zásadním způsobem výsledky modelu a pro zachycení transportních procesů musí být trojrozměrná. Prostorový obraz mikrostruktury je extrapolací dvojrozměrných snímků získaných na řezech cementů. Elektronovým mikroskopem SEM lze získat velikost a rozmístění zrn cementu na řezu, přibližně se takto dá určit i křivka zmitosti cementových zrn. Stejný řez je také analyzován roentgenem a digitalizací obrazu se určí rozložení nejméně 4 základních fází cementu: C_2S , C_3S , C_3A a C_4AF . Překrytím obou obrazů dojde k rekonstrukci řezu včetně fází. Pro zjištění pravděpodobnosti vzdálenosti výskytu fází je obraz kvantifikován pomocí autokorelační funkce. Při rekonstrukci obrazu se místo opravdových tvarů zrn zjednodušeně uvažují digitální koule s distribucí dle křivky zmitosti cementu. Trojrozměrný obraz se vytvoří překrytím monofázového obrazu koulí a autokorelační funkce. Na větších zrnkách cementu lze vidět slinutí fází. Do počátečního obrazu lze dále vložit 3 formy hydrátů sádrovice, siliku, inertní materiál nebo rovinu kameniva. Předpokládá se, že na počátku je porozita mezi pevnými fázemi vyplněna vodou. Mnohé studie ukazují vliv shluknutí částic cementu na zpomalený průběh hydratace a vysvětlují tak fyzikálně účinek plastifikátorů.

CELULÁRNÍ AUTOMATA

Celulární automata jsou obecně algoritmy, které operují na diskretním prostoru a čase. Zde v kombinaci s pravděpodobností určují pravidla rozpouštění, nukleace, difúze a pohybu voxelů. Voxel reprezentují celkem 38 chemických látek, které se vyskytují během hydratace. Celulární automata splňují implementované chemické reakce cementu (obr. 2). S výhodou se dají použít na modelování komplexních dějů, kde podmínky jsou dle Coveneye a Highfielda [1] dvě: nevratnost časové osy a nelineární chování. V případě cementu je to například nevratnost hydratace, uvolňování tepla nebo vliv teploty. Předpokládá se, že komplexita je způsobená jednoduchostí na nižší úrovni, makroskopická neuspořádanost hydrata-

ce má příčinu v jednoduchém chování na mikroúrovni.

Na počátku hydratace jsou zvýrazněny všechny voxel, které jsou v kontaktu s porozitou naplněnou vodou. Tyto voxel mohou být s určitou pravděpodobností rozpouštěny, nebo jsou nerozpustné, například ettringit se začne rozpouštět až po vymizení volných síranů (obr. 3). Pravděpodobnost rozpouštění slíkových minerálů je dle teorie ochranné obálky funkcí množství C-S-H gelů. Parametry těchto funkcí byly získány studiem hydratací čistých slíkových minerálů a v širokém rozmezí cementů se ukazují být konstantami.

Slíkové minerály, které se rozpustí, se mohou v každém časovém cyklu náhodně pohybovat ve vodním prostředí o jeden krok – 1 μm . Dle okolních voxelů a pravděpodobnosti nukleace mohou reagovat s vodou, nebo cestovat jako rozpouštěná látka ve vodě a reagovat s dalšími látkami (obr. 2 a 3). Při přeměně voxelů je zachována stochiometrie implementovaných reakcí, může vzniknout jeden či více rozpouštěných voxelů, které mohou dále nukleovat. S velmi malou pravděpodobností je umožněn i transport C-S-H gelů. Pro mapování cyklů na čas se ukázala vhodná parabolická závislost dle teorie Knudseny [3], která dobře popisuje difúzní procesy v pozdějším stadiu hydratace.

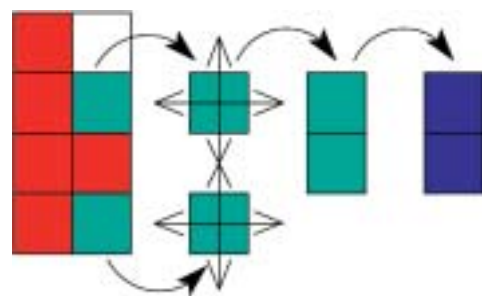
STUPEŇ HYDRATACE A PEVNOST MATERIÁLU

Stupeň hydratace α je dle definice poměr zreagovaného cementu k počátečnímu. Se stupněm hydratace souvisí další makroskopické hodnoty jako pevnost materiálu, množství uvolněného tepla, obsah hydroxidu vápenatého nebo množství C-S-H gelu. Pro předpověď pevnosti v závislosti na stupni hydratace existuje několik téměř lineárních vztahů (Powers, Fagerlund, Nielsen). Fagerlund [2] vychází z teorie, že pevnost materiálu je nepřímo úměrná porozitě, tzn. úměrná stupni hydratace. Pro cementové pasty uvádí empirický vztah kritického stupně hydratace, kterému odpovídá nulová pevnost:

$$\alpha_{CR} = 0,4 w_{CR} + 0,06 \quad (1)$$

Pevnost materiálu f se předpokládá lineárně závislá na stupni hydratace α :

$$f = f_{max} \frac{\alpha - \alpha_{CR}}{1 - \alpha_{CR}} \quad (2)$$



Obr. 3 Celulární automata

Fig. 3 Cellular automata

kde f_{max} je pevnost materiálu při kompletní hydrataci a závisí na vnějších podmínkách. Cementové pasty s nízkým vodním součinitelem nikdy celé nezhydratují, protože je omezen prostor pro tvorbu produktů. Obsahují rezervu ve formě nezhydratovaného materiálu, který se může při přístupu vody opět účastnit hydratace. Pro maximální stupeň hydratace při dostatku vody lze použít empirický vztah s omezením:

$$\alpha_{max} = \frac{w_{CR}}{0,36} \leq 1 \quad (3)$$

VLIV VODNÍHO SOUČiniteLE

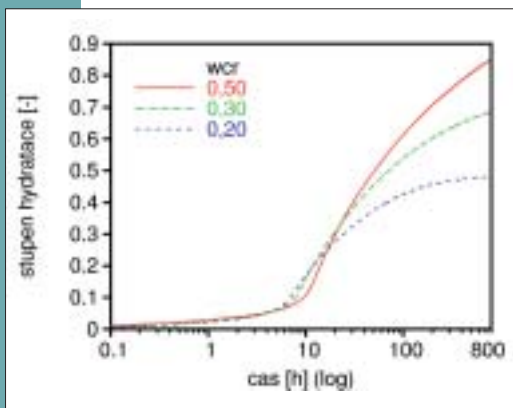
Pro simulaci vlivu vodního součinitele byl vybrán CEM I 42,5 R Prachovice [6]. Pro zajištění zpracovatelnosti byl k cementovým pastám o vodních součinitelích 0,2 až 0,5 přidán superplastifikátor 0,4 % hm. Při ošetřování měly krychle o hraně 20 mm dostatek vlhkosti, teplota okolí byla 20 °C. Na krychlích byla měřena pevnost v tlaku po 24 hodinách a 28 dnech.

Pro počítačovou simulaci byla použita jako vzorek cementové pasty reprezentativní krychle o hraně 50 μm . Autokorelační funkce a ostatní neznámé hodnoty cementu byly převzaty z podobného ce-

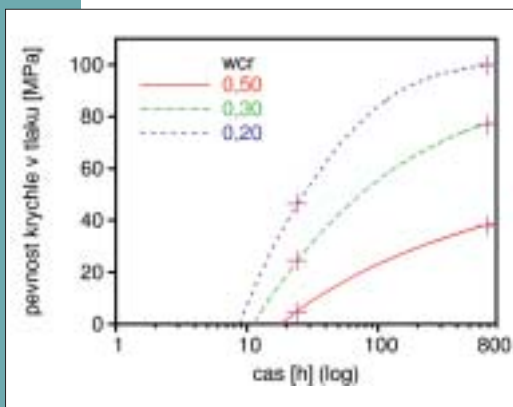
Tab. 1 Hodnoty experimentu a simulace

Tab. 1 Model and experimental values

w_{CR}	0,20	0,30	0,50
$f_{24\text{ h}}$ [MPa]	46,5	24,5	4,5
$f_{28\text{ dní}}$ [MPa]	100	77	38
α_{CR} (1)	0,14	0,18	0,26
α_{CR}	0,144	0,186	0,263
α_{max} (3)	0,55	0,83	1,00
$\alpha_{24\text{ h}}$	0,30	0,34	0,33
$\alpha_{28\text{ dní}}$	0,48	0,67	0,83



Obr. 4 Stupeň hydratace
Fig. 4 Degree of hydration



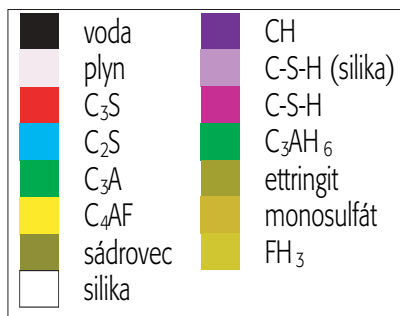
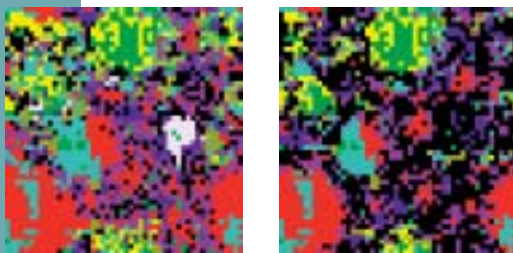
Obr. 5 Nárůst pevnosti
Fig. 5 Strength evolution

mentu z databáze NIST [4], křivka zmitosti byla odhadnuta z měrného povrchu. Propojením naměřených pevností a simulace byl extrapolací získán kritický stupeň hydratace α_{cr} , který dobře souhlasí s empirickým vztahem (1), tab. 1. Podobně stupeň hydratace po 28 dnech se asymptoticky blíží k hodnotě α_{max} z rovnice (3).

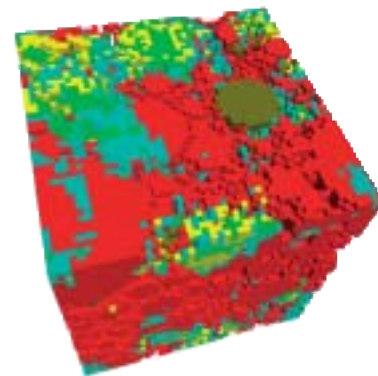
Stupeň hydratace a nárůst pevnosti v závislosti na čase je na obr. 4 a 5. Pasta 0,2 obsahuje nejvíce malých zrn cementu a to se projeví vyšším stupněm hydratace na počátku. Malá zrnka cementu jsou díky

Obr. 8 $wcr=0,2, 24 h, \alpha=0,3$

Obr. 9 $wcr=0,5, 24 h, \alpha=0,33$



Obr. 6 Legenda barev
Fig. 6 Legend of colors



Obr. 7 Počáteční mikrostruktura
50 x 50 x 50 μm , $wcr=0,2$
Fig. 7 Initial microstructure

svému velkému povrchu odpovídá právě za nárůst počátečních pevností. Po přibližně 20 hodinách se projeví účinek omezeného prostoru pro tvorbu produktů a hydratace je nejvíce zpomalena právě u pasty 0,2. Stupeň hydratace je u pasty 0,5 dále nejvyšší, ale velká vzdálenost částic cementu způsobuje její malou pevnost. Na obr. 6 je legenda použitých barev pro chemické fáze, obr. 7 ukazuje pohled na počáteční mikrostrukturu pasty 0,2. Horní povrch krychle past 0,2 a 0,5 po 24 hodinách hydratace je na obr. 8 a 9. Porovnáním těchto mikrostruktur je zřejmá rozdílná pevnost past, která je důsledkem různé pórovitosti.

ÚČINEK SILIKY

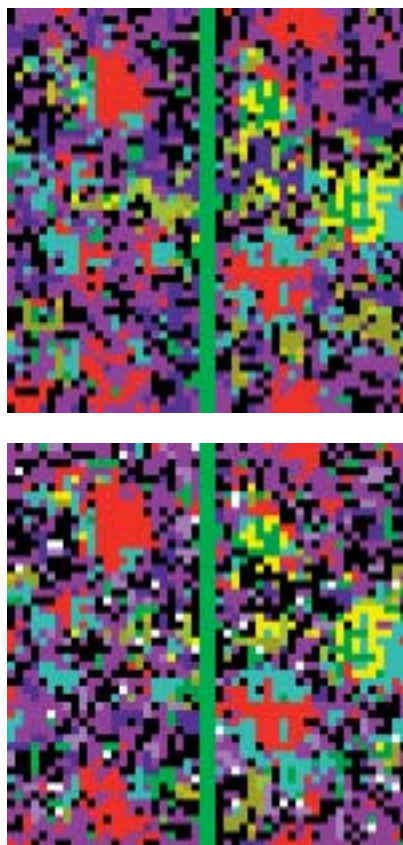
Pro vysokohodnotné betony se kromě superplastifikátoru používá silika. Její reakce je v modelu implementována jako reakce s hydroxidem vápenatým, kdy vzniká C-S-H gel, ovšem jiné stochiometrie než při hydrataci slínkových minerálů. Silika je do počáteční mikrostruktury přidána jako 1 μm^3 voxely, tzn. má okamžitou připravenost k reakci. Vliv na stupeň hydratace je malý, protože ovlivněny jsou až druhotně reakce hydroxidu vápenatého, který vzniká hydratací silikátové fáze.

Zatímco účinek siliky v cementových pastách má malý efekt na pevnost, v cementových maltách a betonu významně přispívá ke zlepšení kompaktnosti při rozhraní kameniva. Příčinou je omezení zvýšené porozity cementových zrn u styku s kamenivem a umožnění reakcí na přilehlých stranách ke kamenivu.

Porovnání proběhlo na dvou cementových pastách ze stejného cementu CEM I [6] s rovinnou kameniva ve vodounasytném prostředí při 20 °C. První pasta má $wcr=0,3$, druhá pasta má záměnu 5 % hm. za siliku, $wcr=0,32$. Pasta 0,32 bude hydratovat pomaleji, protože se vytvoří více C-S-H gelu ze siliky. Na obr. 10 a 11 je stav mikrostruktury po 48 hodinách hydratace, obsah hydroxidu vápenatého je o polovinu vyšší v pastě bez siliky a tento poměr se dále v čase výrazně nemění. Po 2 dnech chemicky zreagovala dle simulace necelá polovina obsahu siliky.

Obr. 10 $wcr=0,30, 48 h, \alpha=0,44$

Obr. 11 Silika 5 %, $wcr=0,32, 48 h, \alpha=0,42$



UVOLNĚNÉ TEPLA A PERKOLACE

Teplota během hydratace může mít zcela libovolný průběh, extrémní jsou izotermální a adiabatický průběh. Lze zjistit, kolik reakčního tepla je uvolněno v každém časovém kroku a o kolik se betonová směs zahřeje. Účinek teploty na stupeň hydratace je patrný zejména na počátku, kdy hydratační pochody mají největší kinetiku reakce. Pro pozdější období, kdy začíná rozhodovat volný prostor pro hydratační produkty přechází reakce na difúzní procesy. Teplota T dále ovlivňuje stochiometrii C-S-H gelů, kde s rostoucí teplotou klesá jejich molární objem, je tak zohledněna změna na nižší úrovni než 1 μm . Pro změnu kinetiky všech reakcí vzhledem k referenční teplotě $T_{ref} = 298,1 \text{ K}$ je použita Arrheniova rovnice ve tvaru:

$$k_{rate} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (4)$$

Aktivační energie E_a se pro CEM I pohybuje okolo hodnoty 40 kJ/mol, $R = 8,3144 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Portlandský cement CEMI 52,5 R [5] s měrným povrchem Blaine 530 m^2/kg byl použit pro výpočet uvolňování hydratačního tepla. Slínkové minerály cementu dle výpočtu Bogua a po převedení na objemové zastoupení jsou v tab. 2. K pastě s vodním součinitelem 0,37 byl přidán plastifikátor a dále silika 5 % hm. cementu.

Uvolněné teplo bylo měřeno izotermální kalorimetrií při 20 °C, ze složení cementu bylo spočteno potenciální uvolněné teplo při celkové hydrataci $Q_{pot} = 535 \text{ J/g}$. Uvolněné teplo vztažené na g cementu, které bylo měřeno kalorimetrem, dobře odpovídá vypočtenému teplu, obr.

Minerál	Obj. %
C ₃ S	58,5
C ₂ S	19
C ₃ A	9,1
C ₄ AF	8,3
sádrovec	5,1

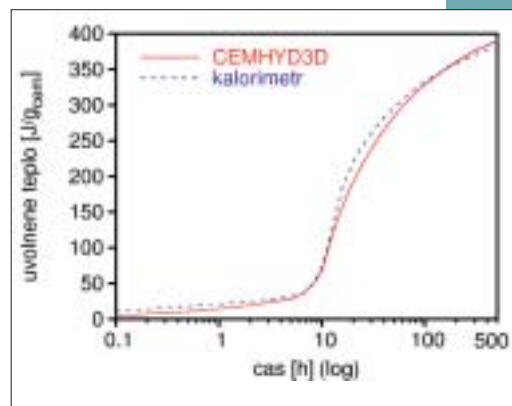
Tab. 2 Složení cementu
Tab. 2 Cement composition

12. První významné teplo je uvolněno během několika minut ihned při rozpouštění cementu, další po indukční periodě. Kalorimetrie sloužila pro přesnější nastavení délky indukční periody, která činila 3,5 h. Bez této kalibrace vzniká v modelu posun periody u mladých past, vliv této chyby se ovšem v průběhu tvrdnutí zmenšuje.

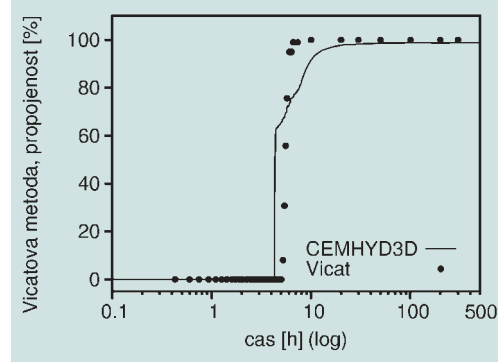
V počáteční mikrostruktuře jsou pevné fáze odděleny porozitou s vodou a reprezentativní krychle není spojena pevnými fázemi z jedné strany na protější. Při hydrataci dojde v určitém okamžiku k propojení pevných fází ve 3 směrech a tato změna topologie je označena jako perkolací práh. Perkolace, neboli propojenost, má vliv na transport látek a na reologické vlastnosti, počátek tuhnutí nastává obecně při zformování skeletu v rozmezí stupně hydratace 0,02 až 0,08. Po kalibraci modelu s uvažováním indukční periody je průběh perkolace a Vicatovy zkoušky relativně na obr. 13. Počátek tuhnutí nastává přibližně při 50 % perkolace, stupeň hydratace je v tomto okamžiku 0,028. Po 10 hodinách hydratace jsou již téměř všechny hydratační produkty vzájemně propojeny.

ZÁVĚR

Na několika příkladech bylo demonstrováno použití modelu hydratace cementové



Obr. 12 Izotermální kalorimetrie
Fig. 12 Isothermal calorimetry



Obr. 13 Vicatova zkouška
Fig. 13 Vicat penetration test

pasty v praxi. Mezi přednosti patří komplexní modelování hydratačních dějů při zachování jednoduchosti a malém množství neznámých parametrů. Zdrojový kód je pro nekomerční účely volně k dispozici [4]. CEMHYD3D je základem virtuální cementové a betonové laboratoře dostupné na adrese <http://ciks.cbt.nist.gov/vclt>.

Výzkum byl částečně podporován MŠMT v rámci výzkumného záměru MSM 210000003 a GAČR v rámci projektu 106/02/1321.

Literatura:

- [1] Coveney P., Highfield R.: Mezi chaosem a řádem. Mladá fronta, Praha 2003.
- [2] Fagerlund G.: Relations between the strength and degree of hydration on porosity of cement paste, cement mortar and concrete, Seminar on hydration of cement, Copenhagen, 1987
- [3] Knudsen T.: The dispersion model for hydration of portland cement I. general concept. Cement and Concrete Research 14, 1984

- [4] NIST, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA, <http://ciks.cbt.nist.gov/>
- [5] Princigallo A. et al.: Early development of properties in a cement paste: A numerical and experimental study. Cement and Concrete Research, July 2003
- [6] Slamečka T., Škvára F.: The effect of water ratio on microstructure and composition of the hydration products of portland cement pastes. Ceramics-Silikáty 46 (4) 152–158, 2002

Ing. Vít Šmilauer
FSv ČVUT v Praze
Thákurova 7, 166 29 Praha 6
tel.: 224 355 417
e-mail: smilauer@cml.fsv.cvut.cz

Prof. Ing. Zdeněk Bittnar, DrSc.
FSv ČVUT v Praze
Thákurova 7, 166 29 Praha 6
tel.: 224 353 869, fax: 224 310 775
e-mail: bittnar@fsv.cvut.cz