

HYDRATACE CEMENTU S PŘÍMĚSÍ CIHELNÉ KERAMIKY ■

HYDRATION OF CEMENT WITH ADMIXTURE OF BRICK CERAMIC

Vratislav Tydlitát, Jan Zákoutský, Robert Černý

V článku je studován vývoj hydratačního tepla směsného pojiva složeného z cementu CEM I 42,5 R a mleté cihelné keramiky. Výsledky experimentů ukazují, že nahrazením části portlandského cementu mletou keramikou významně klesá hydratační teplo směsného pojiva. Pro obsah keramiky vyšší než 20 % hmotnosti cementu se však její podstatná část již nezapojuje do hydratační reakce a chová se jako plnivo. ■ *Development of hydration heat of blended binder consisting of cement CEM I 42,5 R and ground brick ceramics is studied. Experimental results show that partial replacement of Portland cement by ground ceramics leads to a decrease of hydration heat of the blended binder. However, for higher ceramics amount than 20 % of mass of cement its substantial part does not take part in the hydration reaction and acts as filler.*

Tradiční údaje z doby starého Říma hovoří o užití cihelné moučky ke zvýšení pevnosti vápenných malt. O negativním výsledku zkoušek nahradit část vápna mletou cihlou u současných staveb v Berlíně referuje Schiebl a kol. [1]. Potvrzuje reakci suspenze mleté nízko pálené cihly s roztokem hydroxidu vápenatého provedené dle DIN EN 196-5. Moučka z plných cihel a z tašek s hydroxidem vápenatým nereagovala. Silva a kol. [2] referují o mechanických vlastnostech malt, kde část cementu byla nahrazena mletou keramikou se zrny mezi 0,15 až 1 mm. Naceri a kol. [3] popisují vlastnosti cementové malty s částečnou náhradou cementu mletou cihelnou keramikou. Později Naceri a Hamina [4] změřili vodní součinitel při normální konzistenci malt s pojivem z cementu s mletou keramikou (pro 0 až 20 % keramiky v cementu vzrostla hodnota vodního součinitele z 0,274 na 0,292). Autoři [4] uvádí, že doby tuhnutí (počátek i konec) se mírně zkracovaly s obsahem mleté keramiky v pojivu. Sedmi- a dvacetiosmidenní pevnosti v tlaku malt klesaly rovnoměrně s obsahem mleté cihelné keramiky. Devadesátidenní pevnosti s obsahem 5 % mleté keramiky mírně vzrostly proti maltě bez příměsí, s obsahem 10 % zůstaly na hodnotě referenční a s vyšším obsahem cihelné keramiky prudce klesaly. To autoři vysvětlují reakcí přítomného pucolánového materiálu s portlanditem, který se uvolňuje při hydrataci cementu. Debieb a Kenai [5] pozorovali pokles pevnosti v tlaku u betonových směsí s obsahem jemné cihelné keramiky zrnitosti 0,3 až 3 mm. Použitá zrnitost keramiky nebyla pravděpodobně dostatečně jemná, aby se výrazně uplatnila pucolánová reakce. Ay a Únal [6] zkoušeli směs portlandského cementu s 25 až 40 % jemné mleté keramiky z glazovaných tašek smíchané půlhodinovým mletím v kulovém mlýně s povrchem 350 až 380 m²/kg výsledného pojiva. U malty v poměru 1 : 3 s pískem a vodním součinitelem 0,5 dosáhli pevnosti v tlaku po 28 dnech od 38,4 do 32,2 MPa a doporučují používat příměs této mleté keramiky do 35 % hmotnosti cementu. Wild a kol. [7] zkoušeli pucolánovou aktivitu a pevnost v tlaku normových malt osmi cihelných keramik. Země původu jsou Velká Británie, Dánsko, Litva a Polsko. Uvádí podmínky pálení, zrnitost, chemické rozborů a mineralogické složení krystalických fází. Byla zkoušena pevnost tlaku malt s pojivy s 10, 20 a 30 % keramiky a portlandským cementem v poměru 1 : 2,5 s normovým pískem. Pevnost dosažená po 28 a 90 dnech je porovnána s pevností malty bez pucolánu. Devadesátidenní pevnosti s 10 % keramiky v polovi-

ně případů dosahují hodnot o 2 až 4 % větších než referenční malta. Nejistota stanovení pevnosti v tlaku podle EN 196-1 je vyšší než uváděné zvýšení pevnosti. Ke zvýšení došlo přibližně v polovině případů, což odpovídá spíše náhodným odchylkám než prokazatelnému nárůstu pevností. Nejnižší devadesátidenní pevnost zkoušených malt s 30 % keramiky nabývá 74 % z referenční pevnosti. Všechny zkoušené materiály přes velké difference ve složení jsou pucolánově aktivní a umožňují částečnou náhradu cementu. Za základní faktor pucolánové aktivity považují autoři [7] obsah SiO₂ a rozdělení velikosti částic. Upozorňují, že nebyl sledován vliv obsahu amorfni skelné fáze na pucolánovou aktivitu. Vejmelková a kol. [8] určili u betonové směsi pro vysoce pevný beton se směsným pojivem z mleté keramiky a cementu mimo jiné pevnost v tlaku a tahu za ohybu po 28 dnech. Použili stejnou keramikou, cement a zrnitost, jaká je v dalších odstavech popsána autory. Dosáhli pevnosti v tlaku ve srovnání s referenční směsí při obsahu 10 % keramiky o 6 % vyšší a při 20 % keramiky o 2,9 % nižší.

Z uvedených prací vyplývá, že dosud není zmiňováno sledování hydratace cementu s příměsí jemné mleté cihelné keramiky jinou metodou než měření pucolánové aktivity, doby tvrdnutí, měření smrštění a měření mechanických vlastností ztvrdlých malt. Sledováním časového průběhu hydratačního tepelného výkonu cementových past s příměsí mleté cihelné keramiky jsme se pokusili rozšířit znalosti o průběhu jejich hydratace.

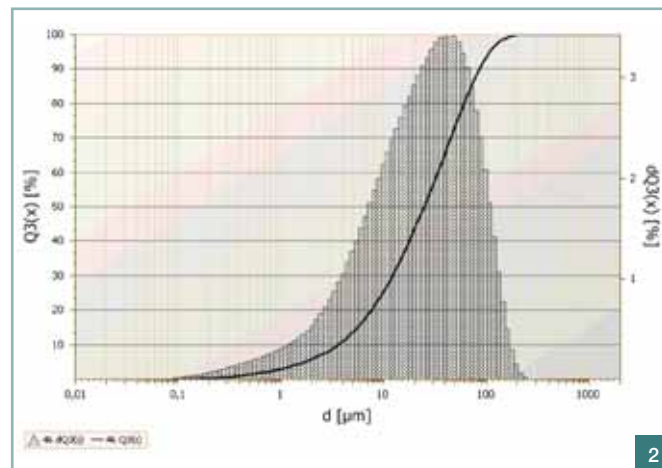
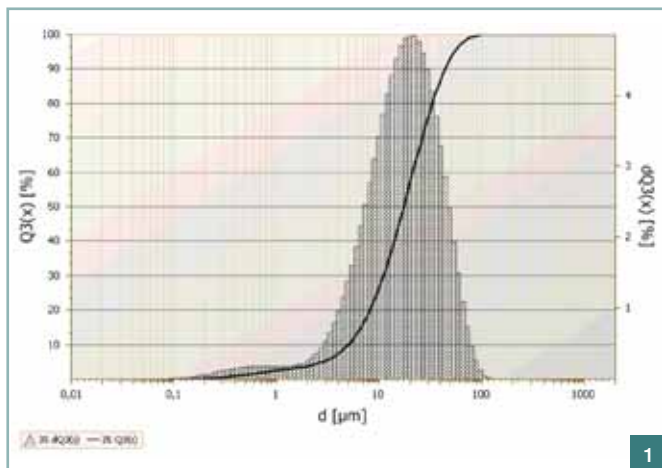
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K měření byl použit cement CEM I 42,5 R z cementárny Mokrá. Jedná se o cement se zvýšenou počáteční pevností. Jeho složení je uvedeno v tab. 1. Mletá cihelná keramika měla složení uvedené v tab. 2. Zrnitost cementu i mleté cihelné keramiky byla změřena laserovým přístrojem Analysette 22 Micro Tec plus od firmy Fritsch. Charakteristiky zrnitosti cementu jsou uvedeny na obr. 1 a zrnitosti keramiky na obr. 2. Z grafů je patrné, že v rozdělení zrnitosti keramika nepřesahuje svojí velikostí největšího zrna příliš velikost největšího zrna v rozdělení cementu.

Přímé sledování okamžitého vývoje hydratačního tepla cementových pojiv při jediné teplotě umožňuje metoda izotermního měření časového průběhu hydratačního tepelného výkonu. Hydratační tepelný výkon je významem totéž co intenzita vývoje hydratačního tepla vztažená na jeden gram cementu. Ze změřeného časového průběhu hydratačního tepelného výkonu $N(t)$ [mW.g⁻¹ cementu] se vypočte integrační průběh hydratačního tepla $Q(t)$ [J.g⁻¹] v čase podle vztahu (1):

$$Q(t) = \int_0^t N(t).dt \cdot 1000 \quad (1)$$

Konstanta 1 000 ve vzorci (1) respektuje integrál ze změřených dat výkonu N v miliwattech na gram na teplo Q v Joulech na gram. K měření hydratačního tepelného výkonu N byl použit izotermický vodivostní kalorimetr KB01. Přístroj je popsán autory v [9], stejně jako metodika provádění a vyhodnocování měření. Naměřené soubory v programu Excel obsahovaly data úměrná výkonu N zaznamenaná každých 15 s. Soubory byly k zobrazení grafů převedeny na periodu

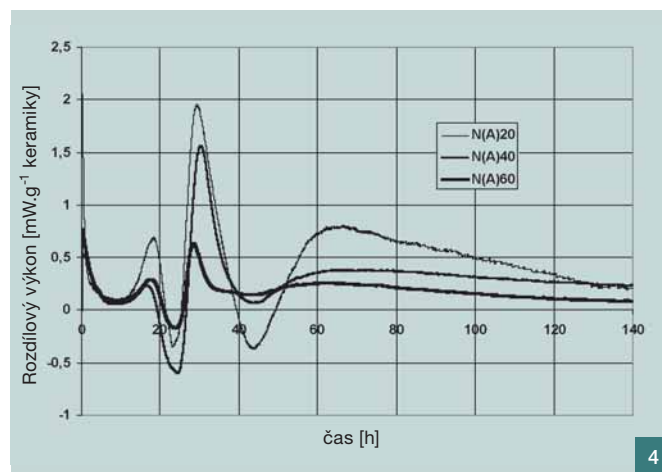
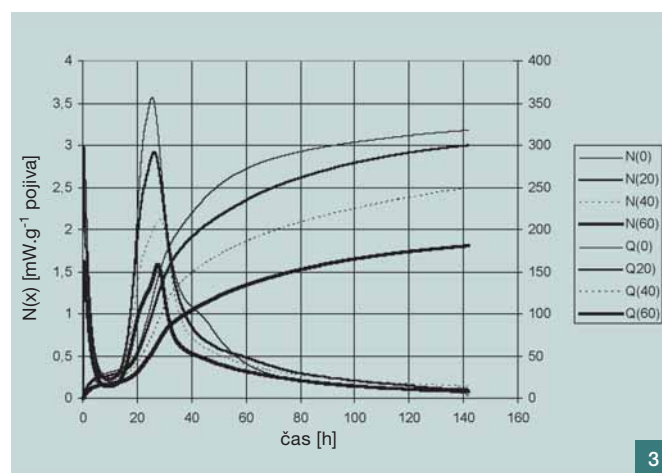


Tab. 1 Cement – CEM I 42,5 R (Cementárna Mokrá) chemická analýza ■ Tab. 1 Cement – CEM I 42.5 R (Cement plant Mokrá) chemical analysis

Parametr	obsah [%]
ztr. ž.	1,52
SiO ₂	18,89
Al ₂ O ₃	4,24
Fe ₂ O ₃	3,83
CaO	62,37
MgO	0,99
sírany jako SO ₃	2,31
nerozl. podíl	3,81

Tab. 2 Cihelný střep – mletá keramika, chemická analýza ■ Tab. 2 Brick body – ground ceramics, chemical analysis

Parametr	obsah [%]
ztr. ž.	1,13
SiO ₂	63,45
Al ₂ O ₃	13,98
Fe ₂ O ₃	5,39
TiO ₂	0,77
CaO	8,18
K ₂ O	2,43
Na ₂ O	0,90
sírany jako SO ₃	0,10



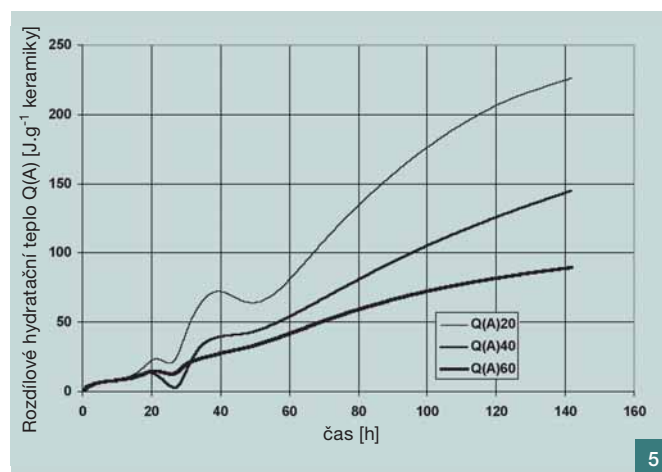
Obr. 1 Zrnitost cementu CEM I 42,5 R ■ Fig. 1 Grain size distribution of CEM I 42.5 R cement

Obr. 2 Zrnitost mleté keramiky ■ Fig. 2 Grain size distribution of ground ceramics

Obr. 3 Hydratační výkony N a hydratační tepla Q směsí s x % mleté cihelné keramiky a (100 – x) % cementu vztažené na 1 g pojiva při 20 °C, x = 20, 40, 60 % ■ Fig. 3 Hydration powers N and hydration heats Q with x % of grand brick ceramics and (100 – x) % of cement related to 1 g of binder at 20 °C, x = 20, 40, 60 %

Obr. 4 Rozdílový hydratační výkon směsného pojiva vztažený na 1 g mleté keramiky s x % keramiky a (100 – x) % cementu, x = 20, 40, 60 % ■ Fig. 4 Difference hydration power of blended binder related to 1 g of ground ceramics with x % of ceramics and (100 – x) % of cement, x = 20, 40, 60 %

Obr. 5 Rozdílové hydratační teplo směsného pojiva vztažené na 1 g mleté keramiky s x % keramiky a (100 – x) % cementu, x = 20, 40, 60 % ■ Fig. 5 Difference hydration heat of blended binder related to 1 g of ground ceramics with x % of ceramics and (100 – x) % of cement, x = 20, 40, 60 %



Tab. 3 Složení pasty pojiva – cementu s mletou keramikou, vodou a plastifikátorem ■ Tab. 3 Composition of binder paste – cement and ground ceramics with water and plasticizer

Složení	Množství [kg]			
	RC	RC20	RC40	RC60
Cement CEM I 42,5 Mokrý	484	387,2	290,4	193,6
Mletá keramika	-	96,8 (20 %)	193,6 (40 %)	290,4 (60 %)
Superplastifikátor Mapei Dynamon SX	5,3	5,3	5,3	5,3
Voda	160	160	160	160

(voda + plastifikátor) / pojivo = 0,34

(water + plasticizer) / binder = 0,34

120 s (mají osmkrát méně dat). Měření hydratačního výkonu probíhalo vždy více než 140 h při teplotě 20 °C.

VÝSLEDKY

Na obr. 3 je zobrazen průběh hydratačních tepelných výkonů a hydratačních tepel pro cementové pasty ve složení dle tab. 3 (tj. cement s obsahem 0, 20, 40, 60 % mleté cihelné keramiky). Hydratační tepla pojiv klesají s obsahem mleté keramiky. Při obsahu 20 % mleté keramiky v pojivu je hydratační teplo po 140 h o 6 % nižší než u samotného cementu, při vyšším obsahu keramiky je pokles hydratačního tepla strmější.

Abychom postihli účinek mleté keramiky na průběh hydratačního výkonu, odečetli jsme v grafu na obr. 4 od výkonu pasty se směsným pojivem hydratační výkon samotného cementu. Zobrazovaný rozdílový výkon $N(A)$ lze popsat vztahem (2)

$$N(A) = [(N(RCx) - (x/100) * N(RC)] / (x/100), \quad (2)$$

kde x je obsah mleté keramiky v pojivu [hm. %]. Výkon je vztažen na 1 g keramiky.

Obdobně platí pro zobrazení rozdílového hydratačního tepla $Q(A)$ vztaženého na 1 g keramiky v grafu na obr. 5 vztah (3):

$$Q(A) = [(Q(RCx) - (x/100) * Q(RC)] / (x/100). \quad (3)$$

$N(RC)$ resp. $Q(RC)$ jsou hydratační tepelný výkon resp. hydratační teplo čistého cementu s vodou a plastifikátorem (tab. 3).

DISKUSE

Na obr. 4 vidíme zvládnutý průběh hydratačního výkonu, který doprovází tvorbu pucolánových hydratačních produktů při reakci cementu, mleté keramiky a vody. Ta zahrnuje reakci mezi portlanditem uvolněným hydratací cementu ve vodním prostředí a keramikou. Z ubývajících amplitud rozdílového výkonu v závislosti na obsahu keramiky vidíme, že při poměru keramiky k cementu 40 : 60 již nestačí vzniklý portlandit reagovat s veškerou pucolánovou hmotou a ještě výraznější je pokles amplitudy při poměru keramiky k cementu 60 : 40. Poklesy amplitud rozdílového hydratačního výkonu jsou v souladu s nalezeným poklesem pevnosti v tlaku při koncentracích jemné keramiky nad 10 % cementu, které našli Naceri a Hamina [4] a Wild a kol. [7] u cementových malt i Vejmelková [8] u vysoce pevného betonu.

ZÁVĚR

Experimentální výsledky prezentované v článku ukázaly, že nahrazením části portlandského cementu mletou keramikou významně klesal vývin hydratačního tepla v závislosti na obsahu pucolánu. Toto zjištění naznačuje možnosti použití

Literatura:

- [1] Schiebl P., Müller Ch.: Verwendungsmöglichkeiten von Materialien, die bei der Aufbereitung von Altbeton/Bauschutt anfallen und nicht wiederverwendbar sind. BiM-Projekt-Nr. B/04 Baustoffkreislauf im Massivbau (BiM), Darmstadt, Institut für Massivbau, Statusseminar 19. 02. 1998
- [2] Silva J., de Brito J., Veiga R.: Fine ceramics replacing cement in mortars. Partial replacement of cement with fine ceramics. *Materials and Structures* (2008) **41**, pp. 1333–1344
- [3] Naceri A., Hamina C.M., Grosseau P.: Physico-Chemical Characteristics of Cement Manufactured with Artificial Pozzolan (Waste Brick). *World Academy of Science, Engineering and Technology* (2009) **52**, pp. 41–43
- [4] Naceri A., Hamina C. M.: Use of waste brick as partial replacement of cement in mortar. *Waste Management* (2009) **29**, pp. 2378–2384
- [5] Debieb F., Kenai S.: The use of coarse and fine crushed bricks as aggregate in concrete. *Construction and Building Materials* (2008) **22**, pp. 886–893
- [6] Ay N., Únal M.: The use of waste ceramic tile in cement production. *Cement and Concrete Research* (2000) **30**, pp. 497–499
- [7] Wild S., Gallius A., Hansen H., Pederson L., Szwabowski J.: Pozzolanic properties of a variety of European clay bricks, *Building Research and Information* (1997) **25**, pp. 170–175
- [8] Vejmelková E., Černý R., Ondáček M., Sedlmajer M.: Fine-Ground Ceramics as Alternative Binder in High Performance Concrete In: *High Performance Structures and Materials* Southampton: WIT Press, 2010, p. 91–98. ISBN 978-1-84564-464-2
- [9] Zakoutský J., Tydlitát V., Černý R.: Studium hydratace rychlovazného cementu měřením hydratačního tepla cementové pasty, malty a betonové směsi. *Stavební obzor* (2011) v tisku

směsného pojiva složeného z portlandského cementu a jemně mleté keramiky pro velkoobjemové betonové konstrukce. Při vyšším obsahu keramiky než 20 % hmotnosti cementu se však již podstatná část keramiky nezapojovala do hydratační reakce a část keramiky se tedy chovala jako plnivo. Tyto výsledky vysvětlují předchozí měření mechanických vlastností betonů, u nichž náhrada části cementu mletou keramikou se ukázala jako efektivní jen do 10 až 20 % hmotnosti cementu [4, 7, 8].

Článek vznikl za podpory grantu GAČR „Chemické a fyzikální aspekty užití jemně mleté keramiky jako alternativního pojiva v cementových kompozitech“ č. P104/10/0355.



Ing. Jan Zakoutský

RNDr. Vratislav Tydlitát, CSc.
e-mail: tydlitat@fsv.cvut.cz



Prof. Ing. Robert Černý, DrSc.

všichni: Stavební fakulta ČVUT v Praze
Katedra stavebních materiálů a chemie
Thakurova 7, 166 29 Praha 6



Text článku byl posouzen odbornými lektory.