

JAK JE MOŽNÉ ZVÝŠIT PEVNOST BETONU SE SMĚSNÝMI CEMENTY ■ INCREASING THE STRENGTH OF CONCRETE MADE WITH BLENDED CEMENTS

Pierre-Claude Aïtcin, William Wilson, Sidney Mindess

Používání směsných cementů má vzrůstající tendenci, protože umožňuje snížit emise CO_2 . Materiál, kterým je portlandský cement ve směsném cementu nahrazen, je však ve srovnání se slinkem obvykle méně reaktivní, a proto vykazují směsné cementy pomalejší nárůst pevností než „čisté“ portlandské cementy. Překonání tento problém je možné dvěma způsoby. Ten první, řekněme chemický, spočívá ve zvýšení jemnosti cementu a růstu obsahu C_3S a C_3A ve slinku, naproti tomu druhý přístup, fyzikální, spočívá ve zvýšení hutnosti uspořádání částic ve směsné pastě, a to snížením součinitele w/b . S použitím velmi jednoduchého geometrického modelu je možné ukázat, že fyzikální přístup může fungovat bez jakéhokoli zásahu do chemie cementu. Je také ilustrováno, jak může rostoucí náhrada portlandského cementu nakonec vyústit v růst počáteční pevnosti betonu při zvolené hodnotě součinitele w/b . (V překladu jsou použity termíny: součinitel voda/cement (vodní součinitel) zkráceně jako součinitel w/c a součinitel voda/pojivo zkráceně jako součinitel w/b , pozn. red.) ■ Blended cements are increasingly being used to decrease the carbon footprint of concrete structures. However, since the materials used to replace Portland cement clinker in blended cements are generally less reactive than the clinker, blended cements display lower rates of early strength gain than “pure” Portland cement. In order to overcome this problem, two different approaches can be taken. The “chemical” approach consists of increasing the fineness of the cement and the C_3S and C_3A contents of the clinker. The “physical” approach consists of increasing the packing density of the particles in the binder paste by reducing the water-to-binder ratio (w/b). Using a very simple geometrical model, it is shown that the physical approach can work without any need to change the Portland cement chemistry. It is also illustrated how an increase of the substitution rate of Portland cement can result in an increase of both the early and the final strengths of the concrete, given an educated choice of w/b .

Cesta ke snížení uhlíkové stopy při výrobě betonu vede v Severní Americe přes použití směsných cementů, kterými je stále více nahrazován portlandský cement. Environmentální dopady jsou výrazné. Náhrada 1 kg portlandského cementu znamená pokles emisí CO_2 spojených s výrobou cementu asi o 0,8 kg,

Směsné cementy obsahují neaktivní příměsi (fillery) nebo aktivní příměsi, které jsou ale méně reaktivní než portlandský cement. Proto mění průběh hydratace, a tak i snižují počáteční pevnosti. K vyřešení poklesu pevností vedou dva přístupy:

První přístup je založen na zvyšování obsahu C_3S a C_3A (dvou nejreaktivnějších fází) ve slinku a v mletí cementu na vyšší jemnost. To je však pouze krátkodobé opatření, které zlepšuje počáteční, nikoli dlouhodobé pevnosti betonu. Kromě toho není výhodné z ekologického hlediska, neboť rostoucí obsah C_3S ve slinku znamená větší obsah vápence v surovinové moučce, a tím i větší emise CO_2 během produkce slinku. A navíc – jemnějším mletím také roste spotřeba energie. Z hlediska technologie betonu je při použití těchto cementů obtížnější udržet zpracovatelnost čerstvého betonu po delší dobu. Z hlediska trvanlivosti betonu se rovněž nejedná o vhodné opatření, protože zvýšený obsah C_3A znamená vyšší obsah síranů v cementu a následně sulfoaluminátů (zejména ettringitu) v ztvrdlé cementové pastě. Tím se beton stává náchylnější k síranové korozi.

Druhý přístup, kterému se věnuje tento článek, je čistě fyzikální a spočívá ve zvýšení hutnosti částic pojiva v cementové pastě díky použití superplastifikátoru a snížení součinitele w/b bez změny chemie slinku.

JEDNODUCHÝ KVANTITATIVNÍ 3D MODEL

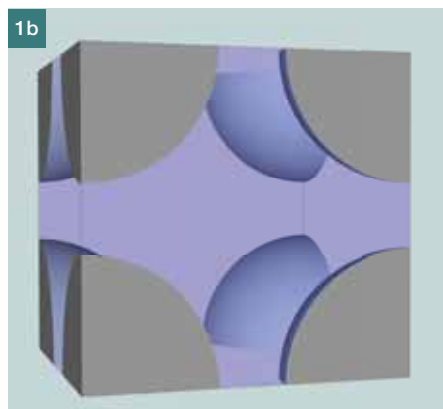
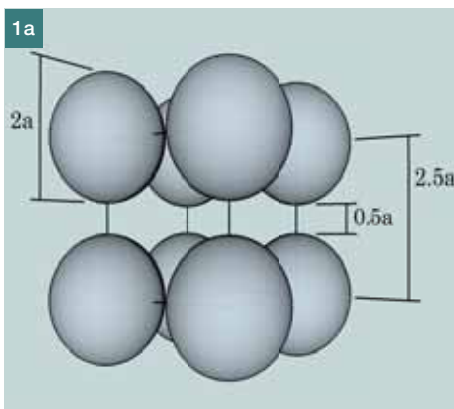
V literatuře lze nalézt řadu více či méně sofistikovaných matematických modelů hydratace cementu [1], [2], [3]. Bentz

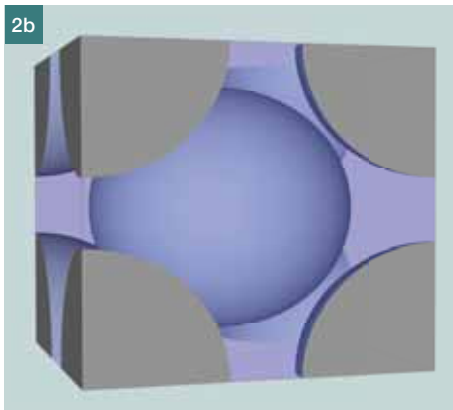
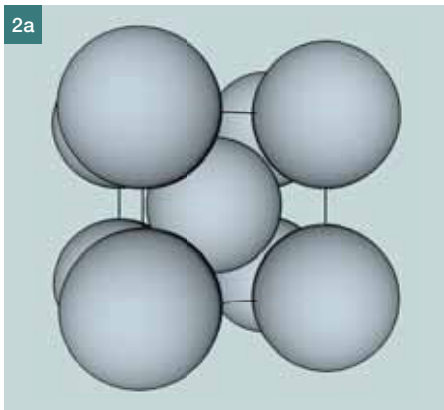
a Aïtcin [4] použili jeden z těchto modelů, aby ukázali, že součinitel w/c je přímo úměrný průměrné vzdálenosti mezi částicemi cementu v cementové pastě před začátkem hydratace. Nižší součinitel w/c znamená těsnější uspořádání cementových zrn, a tím i pevnější beton. Na velmi jednoduchém kvantitativním geometrickém 3D modelu je ukázáno, jak dosáhnout toho, aby cementová pasta ze směsného cementu byla stejně pevná, nebo dokonce pevnější než cementová pasta z „čistého“ portlandského cementu.

PASTA Z PORTLANDSKÉHO CEMENTU

V tomto jednoduchém modelu je cementová pasta uvažována jako síť kulových částic o poloměru a , které jsou uspořádány v jednoduché krychlové mřížce. Předpokládá se, že vzdálenost středů sousedních zrn je $2,5a$ (obr. 1a). Takový systém může být reprezentován základní buňkou, která má v každém rohu $1/8$ cementového zrna, takže buňka obsahuje celkem jedno zrno cementu (obr. 1b). Minimální vzdálenost mezi dvěma cementovými zrny je na hranách krychle a je rovna $0,5a$.

Hmotnost základní buňky vypočítáme za předpokladu, že hustota cementu je $3,14 \text{ kg/dm}^3$, a zjednodušíme výpočet ještě tím, že $3,14 \pi \approx 10$ (místo 9,86). Základní buňka obsahuje jedno zrno cementu, které má objem $4/3 \pi a^3$ a hmotnost $3,14 \cdot 4/3 \pi a^3 = 40/3 a^3 = 13,33 a^3$. Objem vody uvnitř buňky je roven objemu buňky zmenšenému o objem jednoho zrna cementu, tedy $(2,5a)^3 - 4/3 \pi a^3 = 11,45 a^3$. Hmotnostní součinitel tohoto systému je tedy $w/c = 11,45 a^3 / 13,33 a^3 = 0,87$.





Tento součinitel je charakteristický pro beton s nízkou pevností, menší než 20 MPa. Protože minimální vzdálenost mezi zrny cementu je $0,5a$, znamená to, že hydratační produkty musí zvětšit poloměr hydratujícího zrna alespoň o $0,25a$, než dojde ke kontaktu s hydratačními produkty sousedního zrna.

Nyní si představme cementové zrno se stejným poloměrem, které se nachází uprostřed základní buňky (obr. 2). Tento typ uspořádání se nazývá prostorově centrováná krychlová mřížka.

Základní jednotka nyní obsahuje dvě cementová zrna. Hmotnost cementu se v této nové buňce zdvojnásobila a je rovna $26,6a^3$. Objem vody poklesl na $7,25a^3$. V tomto systému má diagonála délku $2,5a\sqrt{3}$ a nejkratší vzdálenost mezi zrny je $0,165a$. Při hydrataci musejí hydratační produkty překonat alespoň polovinu této vzdálenosti, aby se setkaly s hydráty od sousedních zrn, tedy $0,083a$. Toto uspořádání cementových zrn vede jak k vysoké počáteční pevnosti, tak k vysoké dlouhodobé pevnosti. Vodní součinitel je nyní $0,27$, což je vodní součinitel vysokohodnotného betonu s pevností kolem 100 MPa. Jinými slovy, pokles vzdálenosti sousedních zrn z $0,5a$ na $0,165a$ představuje nárůst pevnosti asi pětinašobný. To je ve shodě s výsledky daleko sofistikovanějšího modelu, který navrhli Bentz a Aitcin [4].

Obr. 1a,b Krychlové uspořádání cementových zrn | Fig. 1a,b A cubic system of cement particles

Obr. 2a,b Cementová zrna uspořádaná do prostorově centrováné krychlové mřížky | Fig. 2a,b A body-centered cubic arrangement of cement particles

Obr. 3 Pasta se smíšeným cementem, obsahujícím 12,5 % filleru | Fig. 3 Blended cement containing 12,5 % of filler

Obr. 4 Pasta ze smíšeného cementu, který obsahuje 50 % filleru | Fig. 4 Blended cement containing 50 % of filler

Dobrym příkladem efektu snížení součinitele w/b na pevnost je třeba lávka pro pěší v Sherbrooke [5]. U této stavby byl použit poměrně hrubě mletý portlandský cement s měrným povrchem asi $350 \text{ m}^2/\text{kg}$, obsah C_3A byl menší než 3,5 % a obsah C_3S kolem 50 % [5]. S takovým cementem bylo možné redukcí součinitele w/b na 0,2 připravit ultra vysokohodnotný beton s 24hodinovou pevností 55 MPa.

PASTA ZE SMÍŠENÉHO CEMENTU

Nyní nahradíme cementové zrno v jednom rohu základní buňky nereaktivním zrnem filleru (obr. 3). Objemová náhrada portlandského cementu je $1/8$, nebo 12,5 %. Odpovídající pasta může být charakterizována jak součinitelem w/b , tak w/c .

Objemový součinitel W/B této pasty se smíšeným cementem je roven objemovému součiniteli W/C předešlého systému. Hmotnostní součinitele jsou ovšem jiní – $w/b = 0,92$ a $w/c = 0,98$ (místo $w/c = 0,87$ v předešlé pastě obsahující jen portlandský cement). Portlandský cement byl vlastně „naředěn“. Jakmile začne tento systém hydratovat, musí hydratační produkty růst do vzdálenosti $0,5a$, aby dosáhly povrchu inertního zrna. To je dvakrát více, než tomu bylo v pastě z portlandského cementu, protože z inertní částice nebude růst žádný hydratační produkt. Takže bude

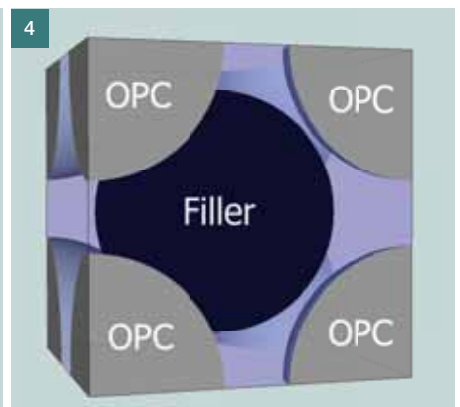
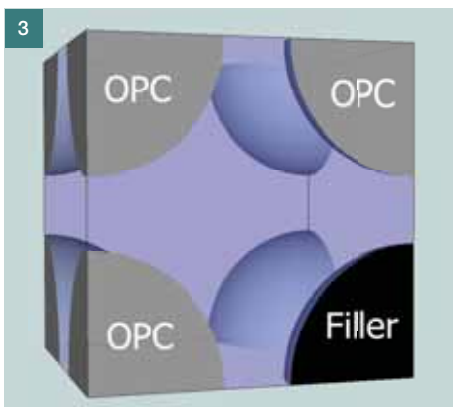
velmi dlouho trvat, než bude dosaženo dané počáteční pevnosti a dlouhodobá pevnost poklesne.

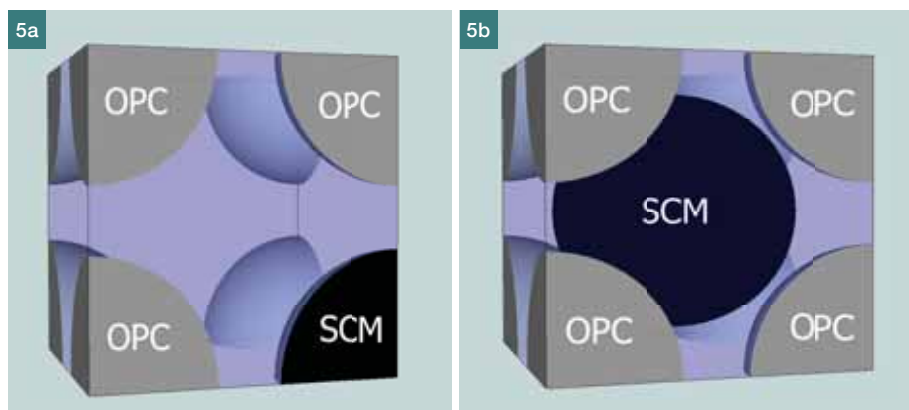
Nyní místo substitute zrna v rohu jednoduché krychlové mřížky umístíme zrno filleru doprostřed tělesově centrováné mřížky, v jejíž rozích jsou cementová zrna (obr. 4).

Objemová náhrada cementových zrn v tomto smíšeném cementu je 50 %. Objemový součinitel W/B této pasty je roven W/C pasty znázorněné na obr. 2, která ovšem obsahuje uprostřed buňky cementové zrno. Pokud má filler hustotu $2,72 \text{ kg}/\text{dm}^3$, pak w/b této smíšené pasty je 0,3 místo 0,27 pro cementovou pastu pouze z portlandského cementu, protože hustota filleru je menší než hustota cementu. Když potom cement začne hydratovat, hydratační produkty, rostoucí ve směru diagonály, musí urazit $0,165a$, aby se dostaly k centrálnímu neaktivnímu zrně. Až bude toto centrální zrno zcela obaleno hydratačními produkty od osmi okolních cementových zrn, bude působit jako pevná inkluze, která se podílí na přenosu napětí, a proto přispívá k počáteční i konečné pevnosti cementové pasty ze smíšeného cementu.

Je třeba si však uvědomit, že všechny fillery nejsou zcela neaktivní. Např. zrna mletého vápence mohou pomalu reagovat s C_3A za vzniku carboaluminátů, které mají pojivé vlastnosti [6], [7]. Kromě toho může vhodná povrchová struktura vápencových zrn sloužit jako nukleační jádra pro hydratační produkty, čímž se dá vysvětlit akcelerační efekt mletého vápence.

Nyní přidejme zrno aktivní příměsi do základní buňky místo inertního zrna (supplementary cementitious material – SCM), jako je třeba popílek (obr. 5). V krátkodobém měřítku, než začne probíhat pucolánová reakce mezi popílkem a portlanditem, který se uvolňuje při hydrataci silikátové fáze, se systém bude chovat podobně jako v předchozích





Obr. 5 Směsný cement obsahující: a) 12,5 %, b) 50 % aktivní příměsi
 Fig. 5 Blended cement containing: a) 12,5 %, b) 50 % of supplementary cementitious material.

případech, když bylo v základní buňce zrno inertní příměsi.

Jakmile však začne popílek reagovat s portlanditem, bude výsledná matrice pevnější než v případě pasty s inertní příměsí. Tato matrice může být stejně pevná, nebo dokonce pevnější než je matrice pasty z čistého portlandského cementu [9], protože portlanditové krystaly (obsahující mnoho slabých štěpných rovin a představující 30 % objemu hydratované cementové pasty) jsou nahrazeny sekundárním C-S-H gelem. Portlanditové krystaly, považované za slabé inkluze v pastě z čistého portlandského cementu, byly pucolánovou reakcí přeměněny na C-S-H pojivou fázi. Proto je pro tlakovou pevnost rozhodující hodnota součinitele w/b a nikoli obsah příměsi, kterou

je cement nahrazen. Malhotra a Mehta [10] experimentovali s náhradou více než 50 % portlandského cementu popílkem, pro který zavedli název „high-performance, high-volume fly ash concrete“, který je nyní široce využíván pro eliminaci uhlíkové stopy betonových konstrukcí [11], [12].

Musí se vzít v úvahu, že směsný cement s méně reaktivní příměsí může prodloužit dobu tuhnutí o několik hodin, což může být výhodné při betonáži za vysokých teplot. Za nízkých teplot je možné použít urychlovače [10]. Navíc je třeba si uvědomit, že součinitel w/c dramaticky mění podmínky hydratace cementu. Pokud má součinitel w/c vysokou hodnotu, hydratace nastává jako proces rozpouštění a precipitace, při kterém vzniká tak-

zvaný vnější produkt. Pokud je součinitel w/c nízký, má hydratace charakter topochemického procesu, který vede ke vzniku velmi hutných hydrátů skelného charakteru. V úvahu je třeba vzít i tu skutečnost, že průmyslové prachové příměsi míchané s portlandským cementem mohou obsahovat nečistoty (např. uhlíková zrna v popílku), které mohou pozměnit proces hydratace cementu nebo účinek použitých přísad.

ZÁVĚRY

Existují dva způsoby jak zvýšit počáteční tlakové pevnosti betonů vyrobených se směsnými cementy. Chemický způsob je založen na zvýšení jemnosti cementu a zvýšení obsahu C_3S a C_3A ve slinku. Tím se dá vyřešit problém krátkodobých pevností, ale nepřispěje se k dlouhodobým pevnostem a může dokonce dojít ke snížení trvanlivosti betonu. Fyzikální způsob, jak byl ilustrován v tomto článku s použitím velmi jednoduchého geometrického modelu, přináší výhody jak z hlediska krátkodobých, tak dlouhodobých pevností betonů se směsnými cementy. Pokud je snižován součinitel w/b pasty se směsným cementem, roste důležitost vodního ošetřování, aby byl eliminován vliv autogenního smrštění.

Pierre-Claude Aïtcin
 emeritní profesor na Universitě
 de Sherbrooke, Kanada
 e-mail: pcaïtcin@yahoo.ca



William Wilson
 doktorand na Universitě
 de Sherbrooke, Kanada
 e-mail: william.wilson@usherbrooke.ca



Sidney Mindess
 emeritní profesor na University
 of British Columbia, Kanada



Tento článek byl poprvé uveřejněn v časopise Concrete International, Vol. 38, Issue 8 v srpnu 2016.

Redakce děkuje Ing. Vlastimilu Bílkovi za překlad a spolupráci při přípravě článku.

Literatura:

- [1] VAN BREUGEL, K. A Computer-Based Simulation Model for Hydration and Formation of Structure in Cement-Based Materials. In NONAT, A., MUTIN, J. C., eds. *Hydration and Setting of Concrete*. London: E and FN Spon, 1991, p. 361–368.
- [2] BENTZ, D. P. Three dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997, Vol. 80, No. 1, p. 3–21.
- [3] JENNINGS, H. M. Model for the Microstructure of Calcium Silicate Hydrate in Cement Paste. *Cement and Concrete Research*. 2000, Vol. 30, No. 1, p. 101–116.
- [4] BENTZ, D. P., AÏTCIN, P.-C. The Hidden Meaning of the Water-to-Cement Ratio. *Concrete International*. 2008, Vol. 30, No. 5, p. 51–54.
- [5] AÏTCIN, P.-C., LACHEMI, M., ADELIN, P., RICHARD, P. The Sherbrooke Reactive Powder Concrete Footbridge. *Structural Engineering International*. 1998, Vol. 8, No. 2, p. 140–144.
- [6] MORTUREUX B., HORNAIN, H., REGOURD, M. Liaison pâte de ciment-filler dans les ciments composés. *Colloque International Liaison Pâtes de Ciment-Matériaux Associés*. RILEM-
- Laboratoire de Génie civil de Toulouse, Thème A, Formation et Structure des Liaisons, 1982, p. 64–72.
- [7] BONAVETTI, V. L., RAHHAL, V. F., IRASSAR, E. F. Studies on the carboalumination formation in limestone filler-blended cements. *Cement and Concrete Research*. 2001, Vol. 31, p. 853–859.
- [8] BERODIER, E., SCRIVENER, K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014, Vol. 10, p. 1–10.
- [9] AREZOUMANDI, M., VOLZ, J. S., MYERS, J. J. Shear Behavior of High-Volume Fly Ash Concrete versus Conventional Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2013, Vol. 25, No. 10, p. 1506–1513.
- [10] MALHOTRA, V. M., MEHTA, P. K. *High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete*. Ottawa, Canada: Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, Inc., 2008.
- [11] ACI Committee 232. *232.3R-14 Report on High-Volume Fly Ash Concrete for Structural Applications*. 2014, 19 p.
- [12] MEHTA, P. K., MAHMODAN, R. Sustainable High Performance Concrete Structures. *Concrete International*. 2006, Vol. 28, No. 7, p. 32–42.