

VLIV TYPU A MNOŽSTVÍ PŘÍMĚSI NA PRŮBĚH KARBONATACE

Markéta CHROMÁ, Pavla ROVNANÍKOVÁ, Břetislav TEPLÝ
Vysoké učení technické, Brno

1. Úvod

Potřeba snížení produkce oxidu uhličitého je nepochybná. Jednou z možností, jak k tomu přispět, je náhrada portlandského slínku pucolánově nebo hydraulicky reagujícími příměsmi (Supplementary Cementing Materials – SCM), jako jsou popílky, strusky, zeolity, popely, pálené jíly apod. Současně nabývá na významu také navrhování stavebních konstrukcí s ohledem na jejich užité vlastnosti, zejména trvanlivost a spolehlivost s ohledem na ekonomickou a ekologickou šetrnost.

V případě betonových konstrukcí je použití SCM úzce spojeno se specifikací betonu, tedy s příslušnými ustanoveními normy ČSN EN 206-1 [1]. V této v normě doporučený základní postup neumožňuje efektivně navrhovat či specifikovat beton z hlediska trvanlivosti, zejména v případech betonů s příměsmi. V normě je zavedena koncepce k -hodnoty, která umožňuje vzít v úvahu příměsi druhu II při náhradě klasického vodního součinitele voda/cement tzv. ekvivalentním vodním součinitelem voda/(cement + k ×příměs). Přitom jsou uvedeny pouze k -hodnoty pro popílek a křemičitý úlet, ale ani ty nejsou pro vlastnosti popisující trvanlivost použitelné, protože byly odvozeny specificky pro pevnosti betonu.

Odtud tedy plynou důvody, proč jsou vlastnosti betonů s SCM v posledních letech zkoumány i z hlediska jejich odolnosti vůči degradačním procesům. Nedostatky Eurokódu EN 206-1 jsou také v některých státech odstraňovány v rámci národních variant této normy – viz např. belgické úpravy, o kterých bylo nedávno referováno v [2]. Problematikou výpočetního modelování postupu karbonatce betonů s SCM a koncepcí k -hodnoty se zabývají práce [3], [4] a [5]. Je zřejmé, že experimentální podpora těchto zkoumání je nezastupitelná.

Předkládaný příspěvek se zabývá experimentálním vyšetřováním průběhu karbonatce betonů s popílkem, struskou a metakaolinem.

2. Experiment

Zkušební tělesa o rozměrech 40×40×160 mm byla zhotovena z malt (M) obsahujících cement CEM I 42,5 R z Cementárny Mokrý (REF), písek s granulometrií 0/2 mm, **popílek** z Třineckých železáren, a.s. (POP), vysokopecní granulovanou **strusku** o měrném povrchu 420 m²/kg z Arcelormittal Ostrava, která byla mleta v Kotouč Štramberk, a.s. (STR) a

metakaolin MEFISTO K05 z ČLUZ, a.s., Nové Strašecí s velikostí zrna $D_{50} = 5 \mu\text{m}$ (MK) a vodu.

Tabulka 1. Receptura směsí pro cementové malty s popílkem

Označení	Cement (g)	Popílek (g)	Kamenivo (g)	Voda (ml)
ref - M	420	–	1260	210
POP10 - M	420	46,6	1260	234
POP15 - M	420	73,9	1260	247
POP25 - M	420	139,9	1260	280
POP30 - M	420	180,2	1260	300

Směsi byly připraveny se stoupajícím množstvím příměsí, a to 10, 15, 25 a 30 %, která byla přidána ke konstantnímu množství cementu. Obsah vody pak odpovídal poměru $\text{voda}/(\text{cement} + \text{příměs}) = 0,50$ (nebyla respektována k -hodnota z ČSN EN 206 [1] z důvodu, že pro metakaolin není stanovena). Poměr a/c , tj. poměr kameniva k cementu byl u všech vyšetřovaných malt 3. Složení jednotlivých směsí pro případ popílku je shrnuto v tabulce 1. Stejně receptury byly použity i v případě ostatních příměsí, v označení je pak použita vždy příslušná zkratka pro danou příměs. Celkem tedy bylo zkoumáno 13 vzorků. V tabulce 2 je uvedeno, jakému typu cementu dle ČSN EN 197-1 [6] odpovídá použité množství cementu a příměsí u zvolených směsí.

Tabulka 2. Typ cementu dle ČSN EN 197-1 [6] odpovídající použitému množství cementu a příměsí

Příměs	Množství příměsí	Název cementu	Označení cementu
Popílek	10 a 15 %	Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V
	25 a 30 %		CEM II/B-V
Struska	10 a 15 %	Portlandský struskový cement	CEM II/A-S
	25 a 30 %		CEM II/B-S
Metakaolin	10 a 15 %	Portlandský pucolánový cement	CEM II/A-Q
	25 a 30 %		CEM II/B-Q

Zkušební tělesa byla ponechána jeden den ve formách a po odformování uložena do vodní lázně na dobu 27 dní. Následně byla podrobena stanovení objemové hmotnosti a pevností v tahu za ohybu a v tlaku. Pro stanovení pevností byl použit hydraulický lis s rozsahem do 200 kN, stanovení pevností bylo prováděno podle ČSN EN 196-1 [3]. U vzorků byla studována rovněž pórová struktura vysokotlakou rtuťovou porozimetrií na přístroji Micromeritic PoreSizer 9310.

Následná karbonatace zkušebních těles byla prováděna za zrychlených podmínek v exsikátoru se zvýšeným obsahem oxidu uhličitého ($65 \pm 5 \text{ obj. } \% \text{ CO}_2$). Jelikož bylo zjištěno [7], že karbonatace postupuje mnohem rychleji při okolní relativní vlhkosti (RH) v rozmezí 70 – 90 %, byla v exsikátoru přítomností nasyceného roztoku KCl udržována $\text{RH} = 84 \pm 5 \%$. Teplota se během průběhu karbonatace pohybovala v rozmezí $22 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$. Po 2, 4, 8 a 12 týdnech uložení v exsikátoru byla u zkušebních vzorků stanovována dosažená hloubka karbonatace. Po uplynutí daného časového intervalu byla vždy část každého vzorku odříznuta a pomocí ethanolického roztoku fenolftaleinu stanovena hloubka karbonatace.

3. Výsledky a diskuse

U zkušebních těles byla před karbonatační zkouškou stanovena objemová hmotnost, pevnost v tahu ohybem R_f a pevnost v tlaku R_c . Výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3. Stanovení objemové hmotnosti, pevnosti v tahu ohybem a pevnosti v tlaku

Označení	Objemová hmotnost (kg/m^3)	R_f (MPa)	R_c (MPa)
ref - M	2214	8,27	54,37
POP10 - M	2210	8,55	53,65
POP15 - M	2184	9,00	49,03
POP25 - M	2174	9,21	52,94
POP30 - M	2146	9,28	44,26
STR10 - M	2254	10,49	67,31
STR15 - M	2252	9,86	65,38
STR25 - M	2245	9,25	65,69
STR30 - M	2222	7,65	64,77
MK10 - M	2199	9,32	67,18
MK15 - M	2174	8,87	64,28
MK25 - M	2163	8,32	70,11
MK30 - M	2131	8,26	71,81

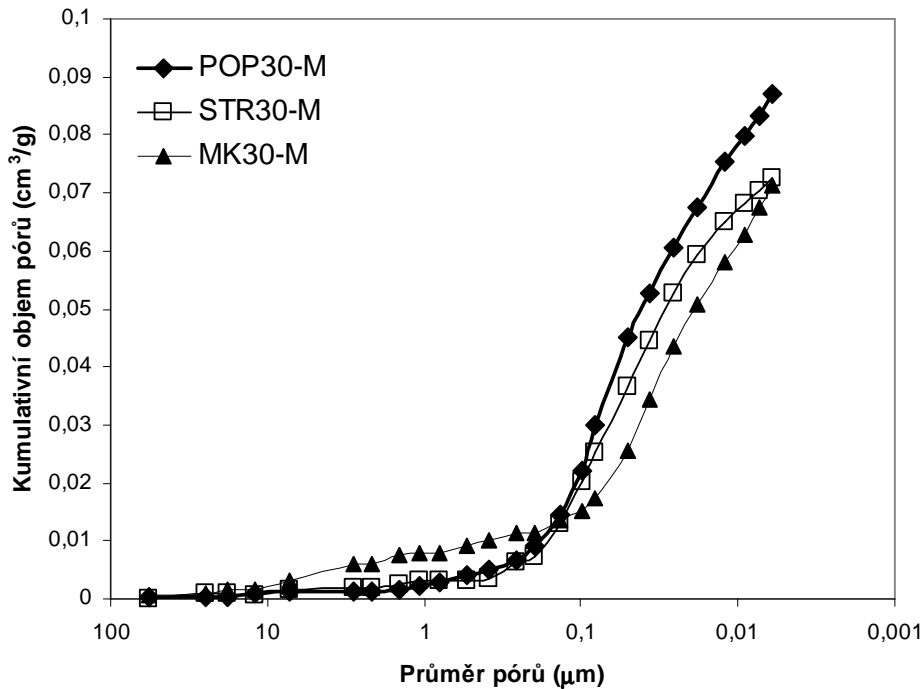
Z výsledků stanovení objemové hmotnosti v tabulce 3 vyplývá, že se zvyšujícím se obsahem příměsi dochází k postupnému snižování objemové hmotnosti, přičemž cementové malty s přídavkem metakaolinu (MK-M) dosahují nejnižších hodnot a cementové malty s přídavkem strusky (STR-M) nejvyšších hodnot objemové hmotnosti. Vzorky obsahující jako příměs popílek (POP-M) a metakaolin (MK-M) dosahují nižších hodnot objemové hmotnosti než referenční vzorky bez přídavku příměsi (ref-M), naopak vzorky s obsahem strusky (STR-M) mají hodnoty objemové hmotnosti vyšší pro všechna množství příměsi.

V případě stanovení pevnosti v tahu ohybem dochází u strusky a metakaolinu k postupnému snižování pevnosti s rostoucím množstvím příměsi, zatímco u popílku k postupnému zvyšování pevnosti s rostoucím množstvím příměsi. Hodnoty pevnosti v tahu ohybem jsou u všech vzorků podobné, nejvyšší hodnoty je dosaženo u vzorku s obsahem 10 % strusky (STR10-M), nejnižší hodnoty pak u vzorku s obsahem 30 % strusky (STR30-M). Vzorky STR30-M a MK30-M mají nižší hodnoty pevnosti ve srovnání s referenční cementovou maltou (ref-M), ostatní malty dosahují vyšších hodnot.

Pevnosti v tlaku u malt s popílkem a struskou se postupně snižovaly s rostoucím množstvím příměsi, zatímco u malty s metakaolinem došlo k postupnému zvyšování pevnosti s rostoucím množstvím příměsi. Nejvyšších hodnot bylo dosaženo v případě použití metakaolinu jako příměsi, nejnižších pak v případě popílku. Při srovnání s referenční cementovou maltou dosahují vyšších hodnot vzorky obsahující metakaolin a strusku, cementové malty obsahující popílek pak mají hodnotu pevnosti v tlaku nižší.

Dále byla u jednotlivých cementových malt studována pórová struktura vysokotlakou rtuťovou porozimetrií. U malt s popílkem je patrné, že celkový objem pórů se zvyšuje s rostoucím množstvím popílku ve vzorku. Nejmenší celkový objem pórů má tedy vzorek referenční malty bez přídavku popílku a největší celkový objem pórů pak vzorek s obsahem

30 % popílku. Výrazně odlišný objem pórů mají vzorky v oblasti průměru pórů $< 0.1 \mu\text{m}$. V oblasti průměru pórů mezi $1,5$ a $0,2 \mu\text{m}$ má pak mírně vyšší kumulativní objem pórů vzorek s obsahem 15 % popílku. Malty s obsahem strusky a metakaolinu mají celkový objem pórů vyšší než referenční malta. U vzorků se struskou se stoupajícím množstvím příměsi se zvyšuje objem větších pórů. Malty s metakaolinem mají v případě 15, 25 a 30 % příměsi velmi podobný kumulativní objem pórů jako referenční malta.



Obr. 1 Kumulativní objem pórů u vzorků s obsahem 30 % popílku (POP30-M), strusky (STR30-M) a metakaolinu (MK30-M)

Fig.1 Cumulative pore volume for sample with 30 % fly ash (POP30-M), blast furnace slag (STR30-M) and metakaolin (MK30-M)

Na obrázku 1 je znázorněno srovnání závislosti kumulativního objemu pórů na průměru pórů pro vzorky malt s obsahem 30 % příměsi. Nejvyšší celkový objem pórů má vzorek s obsahem popílku, nejnižší pak vzorek s obsahem metakaolinu. V oblasti průměru pórů mezi 7 a $0,15 \mu\text{m}$ má mírně vyšší kumulativní objem pórů malta s obsahem 30 % metakaolinu.

Dosažená hloubka karbonatace byla stanovována po 2, 4, 8 a 12 týdnech uložení v exsikátoru. Zjištěné hloubky karbonatace jsou shrnuty v tabulce 4. Ze získaných výsledků je patrné, že u všech příměsí dochází s jejím rostoucím množstvím k rychlejšímu postupu karbonatace, tj. k vyšším hodnotám hloubky karbonatace. To je u malt s popílkem v souladu s výsledky studia pórové struktury a potvrzuje to skutečnost, že postup karbonatace je velmi ovlivněn pórovou strukturou použité cementové malty. Nejnižší celkový objem pórů byl stanoven u vzorku s obsahem 10 % popílku (POP10), z čehož vyplývá, že propustnost cementové malty pro CO_2 je u tohoto vzorku nejnižší, a tudíž

i stanovená hloubka karbonatace je u tohoto vzorku nejnižší (karbonatace probíhá nejpomaleji). Naopak u malty s obsahem 30 % popílku (POP30) byl stanoven nejvyšší celkový objem pórů a karbonatace zde probíhá nejrychleji. Vyšší porozita malt s vyšším obsahem příměsí je dána vyšším množstvím záměsové vody, kdy nebyl brán ohled na reaktivitu příměsí, a tedy korekci vodního součinitele.

Tabulka 4. Hloubka karbonatace pro vzorky s různým typem a množstvím příměsí

Typ příměsí	Označení	Hloubka karbonatace (mm)			
		2 týdny	4 týdny	8 týdnů	12 týdnů
-	ref-M	0	0 – 1	0 – 1	0 – 1
Popílek	POP10-M	0	0	1 – 2	1 – 2
	POP15-M	0	0 – 1	2	2
	POP25-M	1 – 2	2	3	3 – 4
	POP30-M	3 – 4	4 – 5	6 – 7	7 – 8
Struska	STR10-M	0	0	0	0 – 1
	STR15-M	0	0 – 1	1	1 – 2
	STR25-M	0 – 1	1	1 – 2	1 – 2
	STR30-M	1	1 – 2	2	2
Metakaolin	MK10-M	0	0	0	0
	MK15-M	0	0	0	0
	MK25-M	0	0 – 1	0 – 1	0 – 1
	MK30-M	0	1	1	1

U cementových malt s rostoucím obsahem příměsí dochází k rychlejšímu postupu karbonatace rovněž z důvodu nižšího obsahu OH^- iontů. Použité příměsí jsou pucolánově aktivní látky, resp. latentně hydraulická struska, které v přítomnosti vody reagují s hydroxidem vápenatým za vzniku produktů s pojivými vlastnostmi. Zvýšení množství příměsí tedy vede k vyšší spotřebě hydroxidu vápenatého, vzniklého při hydrataci cementu. To se projeví rychlejším snížením koncentrace hydroxidových iontů, což bylo identifikováno fenolftaleinovou zkouškou.

Rovněž vzájemné srovnání průběhu karbonatace v přítomnosti různých příměsí je v souladu s výsledky studia pórové struktury daných vzorků. Nejvyšší celkový objem pórů má vzorek s obsahem popílku. Celkový objem pórů u malt s metakaolinem je nejnižší, ale velmi podobný celkovému objemu pórů u strusky. Podobné výsledky byly dosaženy u naměřených hloubek karbonatace (viz tab. 4). Množství zbytkového hydroxidu vápenatého je v přítomnosti metakaolinu nejnižší [8], což by se tedy mělo projevit rychlejším snížením koncentrace hydroxidových iontů. Důvodem, proč malty s příměsí metakaolinu karbonatují nejpomaleji je ve velikosti jeho zrn ($5 \mu\text{m}$), která zcela zreagují a vzniklé produkty zaplní možné kapilární póry ve struktuře cementového tmelu. Propustnost cementové malty pro CO_2 je pak u tohoto vzorku nízká a karbonatace neprobíhá.

4. Závěr

Snižování emisí oxidu uhličitého při výrobě cementu a následně betonu je nezbytné. Jednou z možností je využívání reaktivních příměsí (SCM), které mají pucolánové nebo hydraulické vlastnosti. Při výběru příměsí a skladbě směsi pro výrobu betonu je nutno zohlednit zbytkovou koncentraci hydroxidu vápenatého po reakci s příměsí a pórovou strukturu cementového tmelu v betonu. Jak ukázaly výsledky uvedené v článku,

karbonatace je závislá na druhu a množství příměsi, reaktivitě příměsi, velikosti zrna příměsi, vodním součiniteli a z toho vyplývající pórové struktuře cementového tmelu v betonu.

Tento výsledek byl získán za finančního přispění MŠMT ČR, projekt 1M0579, v rámci činnosti výzkumného centra CIDEAS.

Literatura

- [1] ČSN EN 206-1 Beton – Část 1: Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda, Česká technická norma, ČNI, 2001 (vč. změny Z3).
- [2] Sutter G.: Belgičan Implementation of the ECPC-Concept Following EN 206-1, XII DBMC Conference, Porto, Portugal, 2011, Proc. Vol. III, p. 1593-1600.
- [3] Papadakis V.G., Tsimas S.: Supplementary cementing materials in concrete. PartI: efficiency and design, Cement and Concrete Research, 2002, p. 1-8.
- [4] Chromá M., Rovnaník P. a Teplý B.: Carbonation Modelling and reliability analysis of RC structures made from blended cements, International RILEM Workshop on Performance Based Evaluation and Indicators for Concrete Durability, 2006, Madrid, Spain; Proc. edit by V.Baroghel-Bouny, et al., RILEM, 2007, p. 319-325.
- [5] Stora E., Albert B., Barbarulo R.: A benchmark of carbonation models on carbonation of concretes with and without mineral admixtures, 2nd Internat. Sympos. Service Life Design for Infrastructure, Delft, 2010, p. 73-82.
- [6] ČSN EN 197-1 Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití, 2001.
- [7] ČSN EN 196-1 (722100) Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti, 2005.
- [8] Chromá M.: Vliv relativní vlhkosti na průběh karbonatace betonu, ChemZi, 57. zjazd chemických spoločností, Tatranské Matliare: Slovenská chemická spoločnosť, 2005, p. 173-174.
- [9] Chromá M., Rovnaníková P.: Stanovení obsahu hydroxidu vápenatého v přítomnosti alternativních silikátových příměsí, In Sborník 16. medzinárodnej konferencie Contrumat 2010 – Conference about structural materials, Kočovce, Slovensko, 2010, pp. 8-14.

EFFECT OF TYPE AND AMOUNT OF CEMENTITIOUS SUPPLEMENTS ON CARBONATION

Summary

Utilizing the accelerated laboratory method the effect of three different types of supplementary cementing material on carbonation progress in cement mortars is studied. The addition of supplements (the fly ash, blast furnace slag and metakaolin) is scaled in four steps; the strength and pore structure are investigated and compared as well.