

Přehledný referát

MECHANISMUS ROZPÍNÁNÍ SULFOALUMINÁTŮ V EXPANZÍVNÍCH CEMENTECH

VÁCLAV PUMPR

*Dental O.Z., n. p., Léčiva, Výzkumné a vývojové středisko,
Přístavní 3, 170 00 Praha 7*

ÚVOD

Tuhnutí a tvrdnutí nejmasovějšího anorganického pojiva, portlandského cementu, je doprovázeno zmenšováním celkového objemu. To je vyvoláno jednak migrací vody z tuhneoucího pojiva (vysychání), jednak chemickými pochody, které v systému pojivo-voda probíhají. Negativními důsledky smršťování jsou pak celková rozměrová nestálost, popřípadě vznik trhlinek v cementovém kameni. Tato skutečnost ve svém důsledku vede ke snížení mechanické pevnosti a odolnosti vůči korozi, v některých speciálních případech (tamponování vrtů apod.) smršťování znemožňuje použití portlandských cementů úplně.

Od 40. let tohoto století se proto postupně zavádějí do výroby cementy rozpínavé, expanzivní [1], které buď umožňují smrštění potlačit (shrinkage-compensating cements) nebo během tuhnutí zvětšují svůj objem natolik, že jich lze použít pro výrobu předpjatých betonových konstrukcí nebo prefabrikátů (self-stressing cements). Vlastnosti a použití těchto cementů byly podrobně shrnuty Mehtou a Polivkou na kongresu v Moskvě v roce 1974 [2] a o nejnovější poznatky z této oblasti byly rozšířeny Kurdowskim na pařížském kongresu v roce 1980 [3]. Objem výroby expanzivních cementů dosáhl na konci 70. let v USA, SSSR a Japonsku úhrnem 900 000 tun ročně [3]. Z hlediska technologie výroby bývají děleny do několika skupin, jde však převážně o směs portlandského cementu a rozpínavých přísad.

Největšího uplatnění dosáhly doposud ty cementy, u nichž je rozpínání vyvoláno vznikem hydratovaných sulfoaluminátů vápenatých, zejména ettringitu. Těm byla také věnována z hlediska výzkumu největší pozornost.

Příprava cementového pojiva s požadovaným objemovým chováním vyžaduje pro efektivní použití či cílevědomý zásah do technologie výroby znalost mechanismu pochodů, které rozpínání vyvolávají. U sulfoaluminátů k tomu navíc přistupuje i možnost eliminace nebo zvýšení odolnosti vůči sulfoaluminátové korozi. Přes značný nárůst experimentálních poznatků zůstává však řada otázek této problematiky dosud otevřena. Práce si klade za cíl shrnout současný stav názorů na tuto oblast cementářského výzkumu.

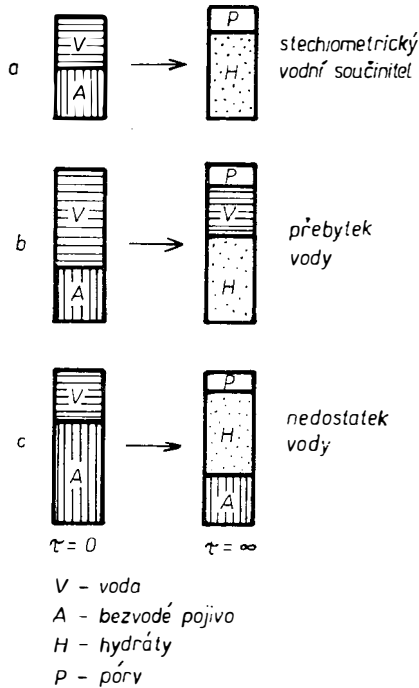
VNITŘNÍ A VNĚJŠÍ CHEMICKÉ ZMĚNY OBJEMU

Než přistoupíme k vlastnímu rozboru navrhovaných mechanismů expanze, všimněme si blíže tzv. chemických objemových změn, které obecně doprovázejí hydrataci jakéhokoli anorganického pojiva či jeho složek, tedy i těch, které reakcí s vodou poskytují hydrosulfoalumináty vápenaté. Na schematickém diagramu (obr. 1), kde jsou znázorněny změny objemu pevné fáze, vody a porů v průběhu

hydratace při různém poměru pojiva a vody, jsou demonstrovány dvě obecně platné skutečnosti:

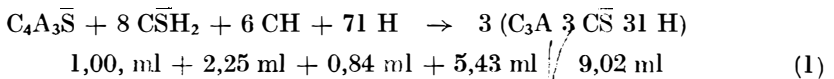
1. Objem hydrátů je vždy větší než objem bezvodých složek, z nichž vznikají; zvětšení objemu pevné fáze je přímo úměrné stupni hydratace.

2. Objem hydrátů je vždy menší než součet objemu vody a bezvodých složek, z nichž vznikají [4], [5].



Obr. 1. Změny objemu doprovázející hydrataci při různém poměru vody a pojiva [6].

Rozdíl objemů $(V + A) - H$ za předpokladu stechiometrického poměru bezvodého pojiva a vody (obr. 1a) bývá v literatuře označován jako vnitřní chemické smrštění [7]. Hodnotu tohoto smrštění jednoznačně získáme z objemové bilance příslušné reakce. Pro případ hydratace expanzivní přísady cementu typu K [8] $C_4A_3\bar{S}^*$), které v přítomnosti vápna a sádrovce poskytuje ettringit, je bilance objemů [9]:



V průběhu reakce klesá celkový objem o 8 % a nárůstá objem pevné fáze o 107 %. Podobné výpočty provedl Volženskij [4] pro některé jiné hydratační reakce a hodnoty, které našel pro vnitřní chemické smrštění; jsou shrnuty ve druhém sloupci tabulky I.

*) V práci je používáno standardní cementářské nomenklatury $CaO=C$, $SiO_2=S$, $SO_3=\bar{S}$, $Al_2O_3=A$, $H_2O=H$.

Tabulka I

Změny objemu doprovázející některé významnější hydratační reakce [4]

Reakce	Vnitřní chemické smrštění %	Vnější změna objemu %
$C_3A + 6 H C_3AH_6$	23,8	37,2
$-CSH_{0,5} + 1,5 H = \overline{CSH}_2$	8,6	5,0—7,0
$C + H = CH$	4,8	57,4
$C_4A_3\overline{S} + 8 \overline{CSH}_2 + 6 CH + 71 H = 3 C_6A\overline{S}_3H_{31}$	8,0	45,2
$M + H = MH$	12,2	—

U portlandského cementu je podobný výpočet vnitřního chemického smrštění prakticky znemožněn tím, že nelze jednoznačně definovat z hlediska hustot a objemů ani výchozí bezvodé pojivo, ani vznikající hydráty. Chceme-li jeho hodnotu stanovit, musíme se uchýlit k empirickým vztahům, kterým je např. podle Settera [7] vztah Powersův [10], ve kterém je úbytek specifického objemu vody v průběhu hydratace vyjádřen jako funkce hmotnosti neodpařitelné vody

$$V_t = 1 - 0,279 W_n/W_t, \quad (2)$$

kde V_t — průměrný specifický objem veškeré vody v $cm^3 g^{-1}$,

W_n — hmotnost neodpařitelné vody v g,

W_t — hmotnost celkového množství vody v nasyceném ztvrdlém těstě v g.

Pro „kontranci“ vody V_w v cm^3 pak plyne

$$V_w = 0,279 W_n. \quad (3)$$

Na základě měření hustoty a objemu cementových past Czernina [11] a Junga [12] činí tato kontrakce pro zcela zhydratovaný cement přibližně $6 cm^3$ na 100 g cementu.

Reálná hydratace anorganických pojiv však nevede ke vzniku „ideální“ nepórovité hmoty, jejíž celkový objem by bylo možno určit z takto jednoduché bilance, ale je vždy spojena se vznikem pórů, jejichž objem je závislý na druhu pojiva a na podmínkách, za kterých hydratace probíhá. Rozšíříme-li objemovou bilanci o objem vznikajících pórů, dojdeme pro případ stechiometrické hydratace k tzv. vnější či objemové změně objemu [7]. Tato změna je definována jako rozdíl objemů $(V + A) - (P + H)$ (obr. 1a). O tom, zda bude hydratace probíhat za zvětšování celkového objemu, rozhoduje tedy objem pórů, které vzniknou jako důsledek chemických reakcí a následujícího formování mikrostruktury zhydratovaného pojiva. V tabulce I jsou uvedeny hodnoty vnější změny objemu, kterou by vykazovala úplně zhydratovaná pojiva za podmínek volné expanze při stechiometrickém vodním součiniteli. Údaje uvedené v tabulce jsou extrapolovány z experimentálních měření, která provedl Volženskij [4]. Z tabulky je vidět, že největší nárůst objemu vykazují z uvedených hydratačních reakcí hydroxid vápenatý a ettringit. Právě těchto reakcí se také při výrobě expanzivních cementů využívá k největší míře.

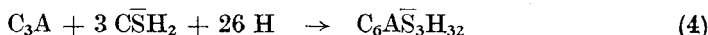
Jak už bylo řečeno, hodnoty vnějších změn objemu uvedené v tabulce I jsou extrapolovány na základě experimentálních dat. Snaha určit exaktně velikost pórovitosti (jinými slovy určit, jak se z hlediska vnějších změn objemu bude pojivo chovat) doposud selhává. Příčinu je zapotřebí hledat v tom, že mechanismus

utváření struktury tuhnutího a tvrdnutího pojiva není v detailech znám ani u tak zdánlivě jednoduchého systému, jakým je systém sádra—voda. U cementů, ať již expanzivních či klasických, je situace ještě komplikovanější, a to pro značnou variabilitu chemického a fázového složení těchto pojiv a experimentální potíže, se kterými se studium hydratace doposud potýká. Literární údaje týkající se této problematiky mnohdy postrádají obecnější charakter, často si protičeí a předpovídat na jejich základě výslednou změnu objemu či její vývoj v průběhu hydratace cementů je obtížné. Vliv různých faktorů na smršťování portlandských cementů byl shrnut např. v práci Settera a Royové [7] nebo v práci [13]. Podrobný přehled vlivu rozmanitých faktorů na chování expanzivních cementů je uveden např. ve zprávě příslušného výboru ACI [14]. Pokud jde o expanzivní cementy na bázi sulfoaluminátů, bylo zjištěno [14], že průběh expanze je v podstatě shodný pro všechny komerčně vyráběné typy cementů a (i) závisí na množství reaktivních aluminátů do té doby, dokud je k dispozici nezreagovaný síran vápenatý, (ii) pro dané množství aluminátů doba, po kterou dochází k expanzi, závisí pouze na množství přítomného sádrovce. Dále obecně platí, že k expanzi dochází teprve po té, kdy tuhnutí cementové pojivo nabude takové konzistence, že je schopno odolávat kontrakci, vyvolané vnitřním chemickým smršťováním. Na druhé straně nesmí k expanzi docházet v zatvrdlém pojivu, kdy by vznikající tlaky mohly překročit pevnost materiálu a rozrušit jej podobně jako při sulfoaluminátové korozi. Z dalších faktorů se literární údaje shodují v tom, že klesající vodní součinitel expanzi ovlivňuje příznivě [14], [15], zatímco vzrůstající měrný povrch pojiva míru expanze snižuje velmi výrazně [3], [15]. Příznivý vliv bývá přičítán přítomnosti volného CaO v sulfoaluminátových expanzivních cementech [3], [16]. Názory na jeho roli v cementech se však rozcházejí. Vliv dalších faktorů, jako je teplota hydratace, vliv plniva, fázové a chemické složení, tvar a velikost vzorků a přísad, byl studován buď v omezené míře nebo se dostupné literární údaje rozcházejí do té míry, že není na jejich podkladě možno vliv některých faktorů (teplota, přísady) jednoznačně posoudit [3], [7], [14], [17], [18].

Z toho, co bylo v předchozím řečeno, vyplývá, že příčiny expanze je třeba hledat ne v chemických, ale spíše ve fyzikálních pochodech, které hydrataci bezvodých složek doprovázejí a podmiňují vznik struktury natolik pórovité, že je nejen schopna vnitřní smršťování omezit, ale může vyústit do celkové vnější expanze pojiva.

MECHANISMUS EXPANZE

Rozrušení cementového kamene vlivem vznikajícího ettringitu pozoroval již v roce 1982 Michaelis. Prvým, kdo se pokusil vysvětlit expanzi vyvolanou vznikem tohoto hydrosulfoaluminátu vápenatého úhrnného vzorce $C_6\bar{A}S_3H_{31-32}$, byl v roce 1929 Lafuma [19]. Ve své hypotéze předpokládal, že pravděpodobný mechanismus spočívá v topochemické reakci C_3A na ettringit v roztoku nasyceném hydroxidem vápenatým; ettringit, vzniklý reakcí „přes roztok“, podle Lafuma expanzi nevyvolá. Je-li měrná hmotnost C_3A $3,04 \text{ gem}^{-3}$ a ettringitu $1,73 \text{ gem}^{-3}$ [4], pak z objemové bilance rovnice



vyplývá, že topochemicky vzniklý ettringit by zaujímal objem 8,19krát větší nežli výchozí C_3A a byl by schopen lokálně vyvolávat značné pnutí v zatuhlém pojivu. Přestože se k této hypotéze přiklonil např. Schwiete se spoluprac. [20], [21],

zdá se pravděpodobné, že tímto způsobem lze dobře vysvětlit pouze sulfoaluminátovou korozi, kdy jsou sírany dopravovány roztokem k hydroaluminátům vápenatým z vnějšího prostředí. V roce 1976 uveřejnil Mehta [22] obsáhlou experimentální studii morfologie ettringitu vzniklého za různých podmínek, kde možnost vzniku ettringitu topochemickou reakcí popírá. Na snímcích pořízených pomocí SEM nenalezl v žádném případě tvarovou ani rozměrovou podobnost mezi bezvodými složkami a vnikajícím ettringitem a tento fakt pokládá za důkaz toho, že ke vzniku ettringitu dochází mechanismem „přes roztok“ a nikoli topochemicky. Tato otázka zůstává však doposud otevřena a zejména v poslední době, jak uvidíme dále, se k původní Lafumově teorii přiklonilo několik badatelů. Ve čtyřicátých letech Hansen [23] a Thorvaldson [24] vyslovili předpoklad, že objemové změny jsou vyvolány osmotickými tlaky, podobnými těm, které zapříčiňují botnáni některých přírodních křemičitanů. Tuto hypotézu dále rozpracovali Mědlov-Petrosjan s Babuškinem. [25], Šejkin a Jakub [26] a Babuškin se spoluprac. [27]. Svoji představu založili na předpokladu, že mezi fázemi o různém stupni disperzity, které při hydrataci cementu vznikají, dochází k nehomogennímu rozdělení elektrolytů přítomných v pórovém roztoku. Částice koloidních velikostí s nábojem na svém povrchu poutají ionty opačného znaménka, v roztoku přítomné, a vytvářejí kolem sebe solvatovanou vrstvu iontů. Protože jsou tyto ionty v elektrických dvojrstvách z části pevně vázány, předpokládají tito badatelé, že celý systém lze pomyslně nahradit představou membrány, která by ionty poutané k povrchu částic nepropouštěla. Na takové membráně by se vytvářel Donanův potenciál, daný rozdílem aktivit iontů v roztoku uvnitř koloidního systému a v roztoku vnějším. Ze vztahů uvedených v práci Mědlov-Petrosjana a Babuškina [25] vyplývá, že hodnota tohoto potenciálu je vždy kladná, tj. potenciál micelárního roztoku je kladný vůči vnějšímu roztoku. Tento fakt má podle těchto autorů za následek, že povrchy těch fází, které se nabíjejí kladně, zvyšují svůj ζ potenciál (sulfoalumináty, C_2S , CH) a osmotickým nasátím vody se zvětšuje tloušťka solvatované elektrické dvojrstvy, což vede k expanzi celého systému koloidních částic. Povrchy nabitě záporně svůj ζ potenciál zmenšují ($\text{C}-\text{S}-\text{H}$ fáze) a to je podle názoru těchto badatelů příčinou jejich smršťování.

Pomineme-li otázku, do jaké míry je oprávněná náhrada systému koloidních částic obklopených krystalickou fází představou polopropustné membrány, z práce [25] nevyplývá, jakým způsobem byly autory uvedené rovnice odvozeny. Moor [28] pro výpočet Donanova potenciálu pro případ, kdy membrána nepropouští např. kation P_z^+ , ale pro ionty M^+ a R^- je propustná, uvádí zjednodušený vztah

$$-\Delta\varphi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a'(M^+)}{a(M^+)} = \frac{a(R^-)}{a'(R^-)}, \quad (5)$$

kde $\Delta\varphi$ — potenciální rozdíl,

R — plynová konstanta,

T — teplota v K,

F — Faradayova konstanta,

a, a' — aktivity iontů v roztoku s kationtem P_z^+ , resp. aktivity iontů na opačné straně membrány,

V případě zředěných roztoků můžeme nahradit aktivity koncentracemi a z podmínek elektroneutality pak plyne vztah mezi koncentracemi kationtů P_z^+ a M^+

$$\frac{c'(M^+)}{c(M^+)} = 1 + \frac{zc(P^{2+})}{2c(M^+)} \quad (6)$$

Po dosazení do rovnice (5) vyplývá, že membrána se nabije kladně na straně styku s roztokem s kationtem P_z^+ vůči roztoku na opačné straně membrány. Bude-li membrána nepropustná pro aniont (označme jej např. L_z^-), získáme však obdobný vztah pro koncentrace aniontů v roztocích na obou stranách membrány

$$\frac{c'(R^-)}{c(R^-)} = 1 + \frac{zc(L_z^-)}{2c(R^-)}. \quad (7)$$

Po dosazení do rovnice (5) vyplývá, že membrána se bude pro případ nepropustnosti aniontu nabíjet opačně než v případě prvním. Je-li tedy povrch koloidní fáze nabit záporně (nepohyblivými ionty jsou anionty), dojde v duchu představ Mědlov-Petrosjana a Babuškina i v tomto případě ke zvětšení ζ potenciálu jednotlivých částic, což by mělo následně vést k jejich expanzi. Tato skutečnost však neodpovídá experimentálně zjištěným skutečnostem.

Jinou alternativou pro vysvětlení expanze je krystalizační tlak vyvolaný anizotropickým růstem ettringitových krystalů. Tato hypotéza, která získala řadu zastánců (Benton a Kalousek [29] aj. [30], [31]) je v podstatě zvláštním případem Rebinděrovy teorie tuhnutí anorganických pojiv, která byla zformulována na počátku šedesátých let [32], [33]. Rebinděr ve své obecné teorii tvorby struktury anorganických pojiv vychází z klasického principu tuhnutí „přes roztok“ navrženého v minulém století Le Chatelierem, tj. z předpokladu, že ke vzniku hydratačních produktů dochází rozpouštěním výchozí bezvodé fáze, reakcí s vodou vznikají hydráty spontánně krystalizující z roztoku, který je vzhledem k nim značně přesycen. Další rozvoj tvrdnoucí struktury probíhá podle Rebinděra ve dvou etapách. V první dochází k formování krystalické kostry, což je doprovázeno vzájemným srůstáním krystalků hydrátů, při čemž srostlé krystalky mohou dále růst. V druhé etapě nedochází k další tvorbě srůstů, ale pouze k obrůstání již vzniklé krystalické kostry. Toto obrůstání má na jedné straně za následek zpevnění celé kostry, na druhé straně jako důsledek orientovaného (anizotropního) růstu krystalů dochází v kostře ke vzniku vnitřních rozpínavých napětí, což se projeví vnější expanzí systému. Napětí mají na následek snížení pevnosti celé struktury vlivem částečného rozrušení nejslabších kontaktů.

Rebinděrova teorie v této podobě po kvalitativní stránce dobře vystihuje určité jevy, které byly především při tuhnutí sádry a při hydrataci CaO , MgO pozorovány. Jde jednak o skutečnost, která byla potvrzena v celé řadě prací [34], [35], [36], [37], [38], [39], že fakticky neexistuje časová shoda mezi ukončením hydratace a vytvářením struktury. Dále jde o to, že bylo zjištěno [40], [41], [42], že pevnost tvrdnoucích pojiv dosahuje před ukončením hydratace více či méně výrazného maxima, které závisí mimo jiné na disperzi a koncentraci pojiva v pastě, teplotě hydratace, přísadách elektrolytů [43] apod. Rebinděrova teorie byla dále rozvíjena a částečně modifikována zejména Polakem [44], [45], [46], který se Rebinděrovým schématem zabýval z termodynamického hlediska a odvodil teoretické vztahy pro určení podmínek vzniku kontaktů ve struktuře, velikost krystalizačního tlaku a rychlost srůstání krystalů pojiva [46]. Polak modifikuje Rebinděrovo schéma zejména předpokladem, že ke vzniku rozpínavých tlaků dochází před srůstem krystalů v momentě, kdy se dotknou a počnou se vzájemně odtlačovat.

Do současné doby se však nepodařilo experimentálně jednoznačně potvrdit ani teoreticky předpovězené podmínky vzniku kontaktů v struktuře pojiva [47], [48], [49], [50], ani existenci napětí vyvolaného anizotropickým růstem krystalů [51], [52], [41], jež by se mělo projevit rozšířením příslušných čar v roentgenových

difraktogramech [53] eventuálně tzv. asterismem na transmisních laueogramech [54]. Proti teorii krystalizačního tlaku hovoří i např. zjištění Midgleye a Pettifera [55], kteří našli značnou množství dobře vyvinutých lištovitých krystalů ettringitu v maltách a betonech, které nevykazovaly patrnou expanzi.

Na základě experimentální práce v roce 1973 zformuloval Mehta [56] alternativní hypotézu mechanismu expanze vyvolané vznikem ettringitu. Mehtova hypotéza se opírá o tyto dva předpoklady:

a) Pouze ettringit koloidních rozměrů je schopen vyvolat značnou expanzi. V přítomnosti vápna je charakter vznikajícího ettringitu koloidní a netvoří se lištovité či jehlicovité krystaly.

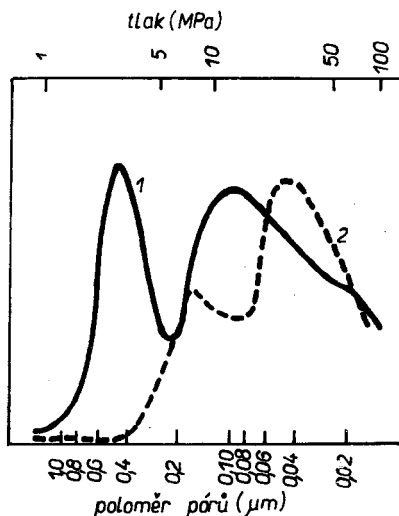
b) Aby mohl ettringit vyvolat expanzi, je nezbytný jeho kontakt se zdrojem vody. Velký měrný povrch koloidního ettringitu a jeho zvláštní krystalická struktura (Moor, Taylor [57]) jsou s největší pravděpodobností příčinou jeho schopnosti přitahovat velké množství vody, která jej obklopuje. Toto pak má za následek vzájemné odpuzování koloidních krystalků ettringitu, což vyvolá expanzi celého systému, aniž by došlo k jakýmkoli změnám v krystalické mřížce.

Experimenty, na základě kterých Mehta svou hypotézu zformuloval, spočívaly v hydrataci směsí $C_4A_3\bar{S}$, sádrovce a měkce páleného vápna v stechiometrickém poměru a směsí, v nichž bylo nahrazeno vápno sádrovcem. V přítomnosti vápna obsahovaly vzorky po 24 hodinách hydratace krystalky ettringitu dlouhé $1\ \mu\text{m}$ a široké $0,25\ \mu\text{m}$. Ve směsích bez vápna měly krystalky délku 6 až $8\ \mu\text{m}$ a šířku $0,5-1\ \mu\text{m}$. Stejně výsledky Mehta získal i s jinými alumináty, kterými nahradil $C_4A_3\bar{S}$. V druhé řadě pokusů umístil směsi $C_4A_3\bar{S}$, $C_2\bar{S}H_2$ a CH_s velkým vodním součinitelem ($V/S = 0,8$) do expanzivních formiček (Le Chatelierových kleští). Po 6 hodinách hydratace jednu z forem zapečetil parafínem, aby zamezil vnějšímu přístupu vody, a druhou umístil do vlhkého prostředí. Zapečetěný vzorek ani po 7 dnech nevykazoval měřitelnou expanzi, zatímco vzorek ve vlhkém prostředí expandoval velmi výrazně.

Na podporu své hypotézy Mehta dále uvádí, že s expanzí, popř. korozí vlivem tvorby ettringitu se takřka bez výjimky setkáváme u betonů z klasického portlandského cementu, kdežto cementy vysoce hlinité, struskoportlandské či puzzolánové, které po hydrataci obsahují málo nebo žádný $Ca(OH)_2$, expanzi nevykazují a jsou vůči sulfoaluminátové korozi odolnější. Navíc k této korozi dochází vždy ve vlhkém prostředí, kde je vnější zdroj vody zaručen. Je však zřejmé, že bez přítomnosti vody jako média, kterým mohou být z vnějšího prostředí dopraveny síranové ionty, si lze sulfoaluminátovou korozi jen ztěžít představit. Mechanismus botnáni způsobuje podle Mehty i expanzi jiných koloidních hydrátů, jako je $Ca(OH)_2$ a $Mg(OH)_2$, popřípadě alkalicích silikátů. K Mehtově teorii se v podstatě přiklonil Collepardi [58], který studoval hydrataci C_3A za různých podmínek. Protože zjistil expanzi, i když omezenou, u vzorků obsahujících ettringit bez vnějšího zdroje vody, rozšířil tuto teorii o předpoklad, že v takovém případě mohou krystaly ettringitu adsorbovat vodu z kapilárního systému vzorku. Jde tedy o jakousi formu autogenního vysušování, kdy voda z kapalně fáze, obsažená v pórech, může přejít do adsorpčních vrstev na povrchu krystalky ettringitu, čímž by mohla podle Collepardiho vyvolat expanzi celého systému.

Ani Mehtova hypotéza není všeobecně přijímána. Krasilnikov se spolupracovníky [59] připisují přítomnosti vápna v expandujícím pojivu jinou roli. V duchu Rebindérovoy teorie předpokládají, že přítomnost $Ca(OH)_2$ v systému má za následek topochemickou reakci C_3A se sádrovcem, za níž následuje orientovaný růst

ettringitu. O správnosti Mehtova zobecnění pochybují i jiní badatelé [60], [61], kteří zastávají názor, že příčina expanze tkví v topochemické reakci, tak jak byla navržena původně Lafumou [19]. Nedávno uveřejněná práce Kurdowského a Thieleho [62], zkoumající vliv volného CaO na expanzi cementu typu K, Mehtou zjištěné skutečnosti nepotvrdila. Výše uvedení autoři sice zjistili u cementu s vyšším obsahem volného CaO výraznější expanzi, ale rozdíl v morfologii či ve velikosti ettringitových krystalků pomocí SEM nenalezli. Podle nich zvýšený obsah volného vápna pozitivně ovlivňuje tvorbu ettringitu v první fázi hydratace, a tím příznivě



Obr. 2. Distribuční křivka velikosti pórů (1) expanzivního a (2) neexpanzivního cementu [3].

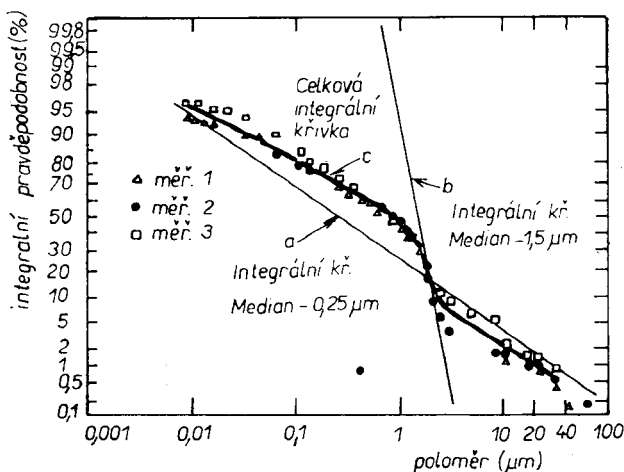
působí na velikost i rychlost expanze. Rovněž Matouškoví se Šaumanem [63] se nepodařilo potvrdit Mehtou pozorované rozdíly v morfologii ettringitu. V expandujících pastách cementu na bázi metakaolínu našli pomocí SEM velká množství tyčinkovitých krystalů ettringitu, které se po 7 až 10 dnech hydratace počaly přeměňovat na krystaly lístkovité či destičkovité. Autoři připouštějí, že příčinu je možné hledat v odlišných experimentálních podmínkách.

Zastánci původní Lafumovy teorie se opírají o experimentální údaje Okušimy a Konda [64], kteří pozorovali tvorbu slupek $C_4\overline{ASH}_{12}$ na zrnech $C_4A_3\overline{S}$. Rovněž Kurdowski [3] uvádí, že Gaspar pozoroval kompaktní slupky ettringitu na zrnech C_3A . Ettringitovým slupkám bývá připisováno i maximum pórovitosti v oblasti 0,2 až 0,8 μm typické pro expanzivní cementy [62]. Předpokládá se, že póry této velikosti jsou obsaženy uvnitř ettringitových slupek, objevují se v maltách po prvním dnu hydratace a mezi 7. a 28. dnem tvrdnutí postupně mizí. Pro neexpanzivní cementy žádné takové maximum v distribuční křivce pórů pozorováno nebylo (obr. 2) [3].

Z prací, jejichž autoři se ve více či méně modifikované podobě přiklání k lokální přeměně nehydratované fáze na ettringit topochemickou reakcí, se zmiňme alespoň o práci Isogaiho [65] a Regourda se spolupracovníky [66]. Isogai předpokládá, že ettringit vzniká topochemickou reakcí v případě uložení vzorků ve vodě, zatímco při uložení na vzduchu se tvoří převážně mechanismem „přes roztok“.

Tuto skutečnost Isogai přičítá vlivu koncentrace vápenatých iontů v pórovém roztoku, která je v případě vodního uložení podle Isogaiho vysoká, zatímco při uložení na vzduchu koncentrace Ca^{2+} klesá. Při studiu expanze portlandského cementu s přidávkou oxidu vápenatého a $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ Isogai zjistil, že množství krystalického ettringitu vzniklého v počátečních stádiích hydratace se prakticky nemění, kdežto rychle vzrůstá obsah roentgenograficky „amorfního“ ettringitu, zejména prvních 7 dnů hydratace ve vodním prostředí. Rovněž v případě krystalického $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Isogai zjistil, že jeho množství rychle roste v případě vodního uložení, kdežto při uložení na vzduchu se ho tvořilo mnohem méně. Isogai z toho usuzuje, že expanzi vyvolává jednak vznikající koloidní ettringit, jednak růst krystalků portlanditu. Rovněž Regourd se spolupracovníky [66] referuje o kompaktním „amorfním“ ettringitu, který nebylo možno identifikovat roentgenograficky. Vedle tohoto koloidního ettringitu našli však ve vzorcích korodovaných betonů i velké dobře vyvinuté krystalky. Regourd usoudil, že spíše než charakter a velikost ettringitových krystalků má na expanzi vliv celkové množství této fáze, které se v průběhu hydratace tvoří.

Do současné doby zřejmě nejdůsledněji rozpracovaný a také vlastně jediný model, vysvětlující expanzi vyvolanou tvorbou hydratovaných sulfoaluminátů vápenatých, publikovali v roce 1974 Ish-Shalom a Bentur [9], [67]. Na čistých expanzivních komponentách cementu typu K ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ a CH) studovali vliv teploty na expanzi, pórovitost a stupeň hydratace. Zjistili, že pro každou teplotu existuje tzv. „kritický“ stupeň hydratace α_{cr} , po jehož dosažení dochází k expanzi vzorku. S kritickým stupněm hydratace je spojeno ostré minimum celkové pórovitosti (TP). Pevnost v tlaku narůstá od počátku hydratace do α_{cr} , poté nastává určitý pokles pevnosti, která v dalším stadiu hydratace opět narůstá. Hodnota α_{cr} sama pak klesá se vzrůstající teplotou. Zajímavé je zjištění, že u studovaných vzorků docházelo jen k malému poklesu pevnosti, přestože lineární expanze přesahovala 10 % a nebyla doprovázena viditelnými trhlinkami ve vzorcích. Autoři dále našli určité odchylky od lognormálního rozdělení velikosti pórů a v souladu s Iranim a Callisem [68] předpokládají bimodální rozdělení pórů ve vzorcích (obr. 3), jedno s mediánem cca 1,5 μm a druhé méně výrazné mezi 0,2–0,3 μm . Prostřed-

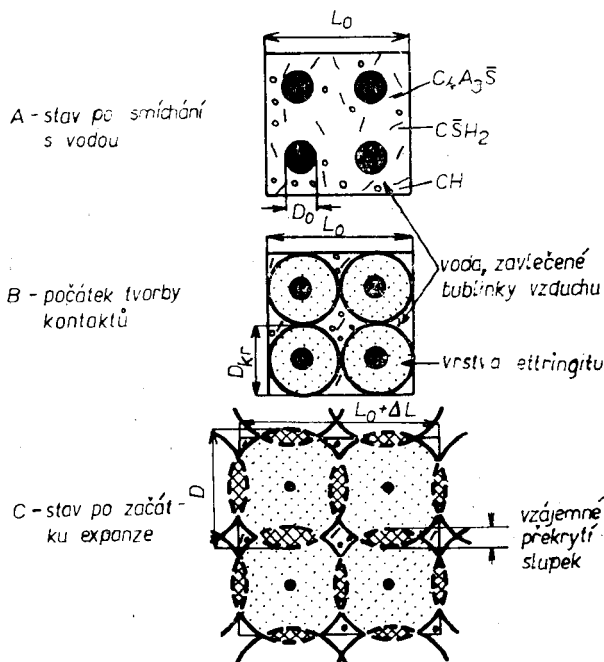


Obr. 3. Integrální rozdělení velikosti pórů ve volně expandující hydratované pastě [9].

nictvím SEM zjistili, že na zrnech $C_4A_3\bar{S}$ se usazuje vrstva reakčních produktů podobná té, o které referoval Okušima a Kondo [64].

Přestože Ish-Shalom a Bentur dále předpokládají, že dochází k topochemické reakci na povrchu aluminátu, připouštějí, že vrstvička reakčních produktů může být tvořena krystalky koloidních rozměrů tak, jak publikoval Mehta, a tedy že vzniká reakcí „přes roztok“, a ponechávají tuto otázku do určité míry otevřenou.

Na základě zjištěných dat navrhli autoři zjednodušený model, který je založen na růstu kulovité ettringitové slupky na zrnech $C_4A_3\bar{S}$ (obr. 4). Vznikající vrstva



Obr. 4. Model hydratace expandujících koulí [67].

má jemnou vnitřní pórovitost a celý systém je složen ze stejně velkých kulových zrn. Po dosažení α_{cr} (stav B obr. 4) dochází mezi expandujícími koulemi k prvnímu kontaktu a zrna se začínají odtlačovat. Zároveň dochází k určitému překrývání či prorůstání kulových slupek (stav C obr. 4).

Na základě tohoto modelu a jednoduchých geometrických úvah autoři odvodili kvantitativní vztahy pro lineární expanzi l/l_0 a pro celkovou pórovitost TP

$$l/l_0 = 0,72X, \quad (8)$$

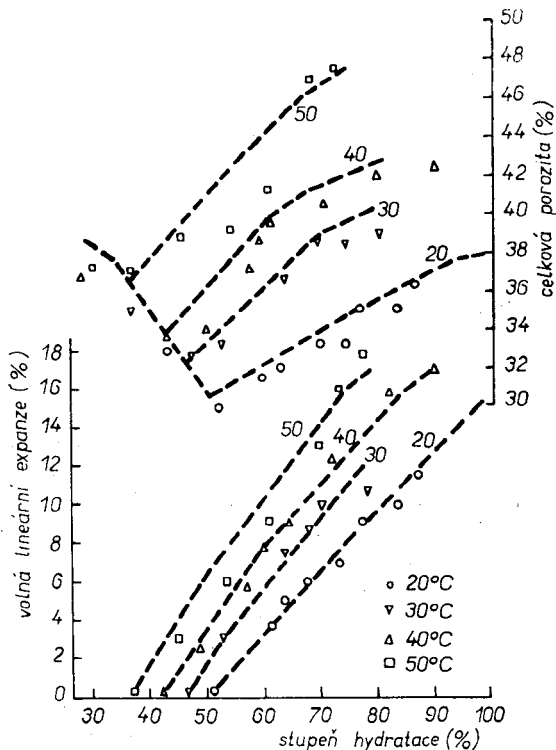
$$TP = 1 - \frac{0,0966(4,65\alpha + 4,37)}{(W_0 + 0,421) \cdot (1 + a) 0,72(X + 1,28)}, \quad (9)$$

kde

$$X = \left[\frac{\alpha}{\alpha_{cr}} - \frac{(\alpha - \alpha_{cr}) \cdot 0,0966}{(PF)_0 \cdot (W_0 + 0,421) (1 + a) \alpha_{cr}} \right]^{1/3} - 1, \quad (10)$$

kde α — stupeň hydratace,
 α_{cr} — kritický stupeň hydratace,
 $(PF)_0$ — faktor uložení zrn (pohybuje se v rozmezí 0,52 až 0,74),
 W_0 — vodní součinitel dané směsi,
 a — objemová frakce zavlečeného vzduchu.

Až na faktor uložení zrn $(PF)_0$ jde o experimentálně měřitelné veličiny. Hodnota $(PF)_0$ představuje objemovou frakci zaujímanou pevnou fází v počátečním stádiu hydratace a může kolísat od 0,52 pro jednoduché kubické uspořádání či náhodné uložení sedimentujících zrn stejného rozměru [69] do 0,74 pro nejtěsnější uspořádání stejných kulových zrn (plošné centr. kubická nebo hexagonální mřížka).



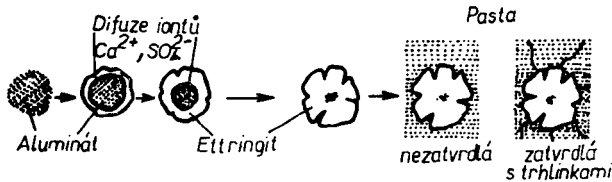
Obr. 5. Porovnání experimentálně nalezených hodnot s vypočtenými křivkami pro teploty 20, 30, 40 a 50 °C [67]

Přestože navržený model je značným zjednodušením, z porovnání experimentálně nalezených a teoreticky vypočtených hodnot (obr. 5) vyplývá, že zejména při nižších teplotách hydratace postihuje pozorované skutečnosti velmi dobře. Vysvětluje α_{cr} , minimum celkové pórovitosti, bimodální rozdělení velikosti pórů a jak ukázali Ish-Shalom a Bentur v dalších pracích [70], [71], lze jej aplikovat i na případy jednosměrně i vícesměrně omezené expanze a rovněž na chování pojiva, složeného z expanzivní komponenty a C_3S .

Poněkud spekulativní je pouze vysvětlení nárůstu pevnosti vzorků před dosažením α_{cr} , které model nijak nevysvětluje. Autoři jej připisují působení krystalků

sádrovce a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, které mohou zarůstat do ettringitových slupek a působit jako zpevňující „můstky“ mezi zrna. Pokles pevnosti při α_{cr} je pak způsoben oddálením jednotlivých zrn a konečné zpevnění způsobí vzájemné srůsty ettringitových slupek. Důležitý chybějící článek celého modelu, totiž vlastní mechanismus vzniku ettringitových slupek, řeší v nedávno publikované práci Cottin [6]. Na základě vlastních experimentálních prací Cottin došel k závěru, že ettringit vznikající mechanismem „přes roztok“ se usazuje v podobě slupky na zrnek dosud nezhydratovaného C_3A (či jiného aluminátu). Další ettringit může podle Cottina vznikat jen pod touto slupkou v omezeném prostoru díky určité propustnosti slupky pro vodu se síranovými a vápenatými ionty. Reakce pod slupkou vede k jejímu rozpraskání a zároveň vyvolává v tuhnoucí pastě lokální expanzi následkem transportu hmoty z jiných částí pasty. Celý pochod je schematicky znázorněn v obr. 6.

Rychlost celého pochodu (praskání slupky) závisí na propustnosti slupky, která je tím propustnější, čím je ettringit lépe vykryštalován, jinými slovy pochod bude ovlivňován koncentračními poměry v tuhnoucí pastě. Zreagují-li přítomné sírany a alumináty na ettringit dříve, než dojde k zatuhnutí pasty, lokální expanze budou absorbovány pružností pasty. Dojde-li však ke zpomalení přeměny aluminátů na ettringit, tyto lokální expanze vyústí v expanzi celého systému.



Obr. 6. Přeměna nezhydratovaného aluminátu na hydrát o větším objemu [6].

Cottinova hypotéza představuje snahu o jakési překlenutí rozporů mezi teorií Mehtovou (hydratace „přes roztok“) a teorií topochemické přeměny. Cottin připojí dokonce, že na praskání ettringitové slupky se mohou podílet i krystalizační i osmotický tlak. Tohoto modelu bylo sice již použito pro vysvětlení inkubační periody při hydrataci portlandského cementu a např. Schwiete se spolupracovníky [21] jej publikovali jen v nepatrně modifikované podobě jako příčinu pasivace povrchů aluminátů v přítomnosti sádrovce vrstvou ettringitu. I když pasivace aluminátů bývá připisována vlivu intenzivního elektrického pole síranových iontů (Feldmann [72]) nebo rapidním snížením rozpustnosti aluminátů (Mehta [22]) faktem zůstává, že se Cottinovi podařilo tímto modelem doplnit model Ish-Shaloma a Bentura a sjednotit logickým způsobem experimentálně nashromážděné údaje.

ZÁVĚR

Intenzivnější studium chování jak portlandského, tak expanzivních cementů z hlediska objemových změn přineslo v posledních letech celou řadu experimentálních poznatků, na základě kterých bylo možno přejít k technologicky zvládnuté produkci cementů s požadovanými vlastnostmi, pokud jde o expanzi. Na druhé straně, jak ukázal stručný přehled hypotéz mechanismu expanze, zobecnit lze jen malou část experimentálně nashromážděných údajů. Příčiny toho, proč závěry jednotlivých badatelů se rozcházejí a mnohdy se i vzájemně popírají, musíme hledat především ve skutečnosti, že na objemové chování pojiv má vliv současně celá

řada faktorů, jejichž vzájemné působení lze mnohdy jen kvalitativně odhadnout, u některých na základě dostupné literatury nelze ani to. Svou roli hraje i různý experimentální přístup jednotlivých badatelů (práce s komerčními cementy, s čistými látkami, práce zkoumající korozi a expanzi při hydrataci apod.) a do značné míry subjektivní interpretace mikroskopických pozorování, která však dosud zůstávají jediným účinným nástrojem studia vnitřní struktury hydratovaných pojiv. Nejperspektivnější z hlediska hledání odpovědi na dosud nerozřešené základní otázky se jeví práce na modelových směsích, které by mohly přinést definitivní odpověď na otázku mechanismu hydratace aluminátů v přítomnosti sádrovce a volného vápna, jejich vlivu na morfologii vznikajících sulfoaluminátů apod.

Literatura

- [1] Michajlov V. V.: *Proc. 4th Int. Symp. Chem. Washington D. C., 1960*, Monograph N^o. 43, Vol. II, str. 927. National Bureau of Standards, Washington 1962.
- [2] Mehta P. K., Polivka M.: *Šestoj meždunarodnyj kongress po chemii cementa* (red. Boldyrev A. S.), Tom III, str. 158. Strojizdat, Moskva 1976.
- [3] Kurdowski W.: *Proc. 7th Int. Symp. Chem. Cem. Paris 1980*, Vol. 1, V-2/1—V-2/11.
- [4] Volženskij A. V., Rožkova K. N.: *Stroit. Materi.* 14, 30 (1973).
- [5] Kalousek G. L., Benton E. J.: *J. Amer. Concr. Inst.* 67, 647 (1970).
- [6] Cottin B.: *Ann. Chim. Paris* 4, 139 (1979).
- [7] Setter N., Roy D. M.: *Cem. Concr. Res.* 8, 623 (1978).
- [8] Klein A., Troxell G. E.: *Proc. Amer. Soc. Test. Mater.* 58, 986 (1958).
- [9] Ish-Shalom M., Bentur A.: *Cem. Concr. Res.* 4, 519 (1974).
- [10] Powers T. C., Brownyard T. L.: *J. Amer. Concr. Inst.* 44, 971 (1947).
- [11] Czernin V.: *Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers*, Lockwood, London 1962.
- [12] Jung F.: *Zem. Bet.* 85—86, 17 (1975).
- [13] Pumpr V.: *Objemové změny při tuhnutí anorganických pojiv, Práce ke kandidátskému minimu VŠCHT, Praha 1980.*
- [14] Report ACI Committee 223: *J. Amer. Concr. Inst.* 67, 583 (1970).
- [15] de Haas G. D., Kriegjer P. C., Niel E. M. M. G., Slagter J. C., Stein H. N., Theissing E. M., van Wallelael M.: *Cem. Concr. Res.* 5, 295 (1975).
- [16] Okushima M., Kondo R.: *Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem. Tokyo 1968*, The Cement Ass. of Japan, Vol. IV, str. 419.
- [17] Bertero V. V.: *J. Amer. Concr. Inst.* 64, 84 (1967).
- [18] Gustafero A. H., Greening N., Klieger P.: *J. PCA Res. Develop. Labor.* 8, 10 (1966).
- [19] Lafuma H.: *Rev. Mat. Constr. Trav. Publ.* N^o. 243, 441, N^o. 244, 4 (1929).
- [20] Schwiete H. E., Ludwig U., Jaeger P.: *Symp. Struct. Portland Cem. Paste Concr.*, Spec. Rep. N^o. 90, str. 353, Highway Research Board 1966.
- [21] Schwiete H. E., Ludwig U., Jaeger P.: *Zement-Kalk-Gips* 53, 229 (1964).
- [22] Mehta P. K.: *Cem. Concr. Res.* 6, 169 (1976).
- [23] Hansen W. C.: *J. Amer. Concr. Inst.* 15, 213 (1944).
- [24] Thorvaldson T.: *Proc. 3rd Int. Symp. Chem. Cem. London*, str. 463. Cement and Concrete Association, London 1952.
- [25] Mědlov-Petrošjan O. P., Babuskin V. I.: *Šestoj meždunarodnyj kongress po chemii cementa* (red. Boldyrev A. S.), Tom II, str. 6. Strojizdat, Moskva 1976.
- [26] Šejkin A. E., Jakub T. Ju.: *Bezusadočnyje portlandcementy*. Strojizdat, Moskva 1966.
- [27] Babuškina V. I., Mokrickaja L. P., Novikova S. P., Zinov V. G.: *Šestoj meždunarodnyj kongress po chemii cementa* (red. Boldyrev A. S.), Tom III, str. 187, Strojizdat, Moskva 1976.
- [28] Moore W. J.: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1979.
- [29] Kalousek G. L., Benton E. J.: *J. Amer. Concr. Inst.* 67, 187 (1970).
- [30] Mehta P. K.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 52, 521 (1969).
- [31] Volženskij A. V.: *Stroit. Materi.* 20, 22 (1979).
- [32] Segalova E. E., Rebindér P. A.: *Novoje v chemii i technologii cementa*. Gosstrojizdat, Moskva 1962.
- [33] Rebindér P. A., Segalova E. E., Amelina E. A., Andreeva E. P., Kontorovič S. I., Ljukjanova E. S., Solovjeva E. S., Ščukin E. D.: *Šestoj meždunarodnyj kongress po chemii cementa* (red. Boldyrev A. S.), Tom II, str. 58. Strojizdat, Moskva 1976.

- [34] Markina Z. N., Stoklosa E.: Kolloid. Ž. 21, 725 (1959).
- [35] Segalova E. E., Kontorovič S. I., Rebinděr P. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 129, 847 (1959).
- [36] Segalova E. E., Rebinděr P. A., Kontorovič S. I.: Kolloid. Ž. 22, 74 (1960).
- [37] Kontorovič S. I., Segalova E. E., Rebinděr P. A.: Kolloid. Ž. 25, 561 (1963).
- [38] Segalova E. E., Amelina E. A., Rebinděr P. A.: Kolloid. Ž. 25, 229 (1963).
- [39] Šabanova E. A., Segalova E. E., Rebinděr P. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 161, 403 (1965).
- [40] Markina Z. N., Segalova E. E., Stoklosa E.: Kolloid. Ž. 22, 211 (1960).
- [41] Amelina E. A., Kontorovič S. I., Ščukin E. D., Rebinděr P. A.: Tonind. Ztg. 95, 35 (1971).
- [42] Segalova E. E., Izmajlova V. I.: Kolloid. Ž. 20, 601 (1958).
- [43] Amelina E. A., Segalova E. E., Rebinděr P. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 131, 1123 (1960).
- [44] Polak A. F.: Kolloid. Ž. 24, 206 (1962).
- [45] Polak A. F.: Kolloid. Ž. 25, 359 (1963).
- [46] Polak A. F.: Tverđenije monomineralnych vjažušičich vješčestv. Strojizdat, Moskva 1966.
- [47] Ščukin E. D., Jusupov R. K., Amelina E. K., Rebinděr P. A.: Kolloid. Ž. 31, 913 (1966).
- [48] Vaganov V. P., Amelina E. A., Jusupov R. K., Ščukin E. D., Rebinděr P. A.: Kolloid. Ž. 36, 436 (1974).
- [49] Ščukin E. D., Amelina E. A., Jusupov R. K., Rebinděr P. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 191, 1037 (1970).
- [50] Volmer N.: Kinetik der Phasenbildung. Steinkopff, Dresden—Leipzig 1939.
- [51] Sereda P. J., Gillot J. E.: Nature London 209, 34 (1966).
- [52] Ščukin E. D., Kontorovič S. I., Malikova Ž. G., Rybakova L. M., Rovinskij B. V., Rebinděr P. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 173, 139 (1967).
- [53] Mirkin L. I.: Spravočnik po rentgenostrukturnom analizu, 1. vyd., str. 795. Gosudarstvennoje izdatelstvo fiziko-matematičeskoj literatury, Moskva 1961.
- [54] Taylor A.: X-ray Metallography. John Wiley, New York 1961.
- [55] Midgley H. C., Pettifer K.: Cem. Concr. Res. 1, 101 (1971).
- [56] Mehta P. K.: Cem. Concr. Res. 3, 1 (1973).
- [57] Moore A. E., Taylor H. F. W.: Nature London 218, 1048 (1968).
- [58] Collepardi M., Corradi M., Baldini G., Paresi M.: Cem. Concr. Res. 8, 571 (1978).
- [59] Krasilnikov K. G., Nikitina L. V., Skoblinskaja N. N.: Šestoj međunarodnyj kongress po chimii cementa (red. Boldyrev A. S.), Tom III, str. 173. Strojizdat, Moskva 1976.
- [60] Mather B.: Cem. Concr. Res. 3, 651 (1973).
- [61] Hansen W. C.: Cem. Concr. Res. 3, 655 (1973).
- [62] Kurdowski W., Thiel A.: Cem. Concr. Res. 11, 29 (1981).
- [63] Matoušek M., Šauman Z.: Cem. Concr. Res. 4, 113 (1974).
- [64] Okushima M., Kondo R., Mugusuma H., Ono Y.: Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem. Tokyo 1968. The Cement Ass. of Japan, Vol. IV, str. 419.
- [65] Isogai I.: Rev. 29th Gen. Meet. Cem. Ass. of Japan, str. 85, 1975.
- [66] Regourd M., Hornain H., Mortureux B.: 1st Int. Conf. Durab. Build. Mater. and Comp. Amer. Soc. Test. Mater., Ottawa 1978.
- [67] Ish-Shalom M., Bentur A.: Cem. Concr. Res. 4, 709 (1974).
- [68] Irani R. R., Callis C. F.: Particle Size, Measurement, Interpretation and Application. John Wiley and Sons, New York 1963.
- [69] Steinour H. R.: Ind. Eng. Chem. 36, 618 (1944).
- [70] Ish-Shalom M., Bentur A.: Cem. Concr. Res. 5, 139 (1975).
- [71] Ish-Shalom M., Bentur A.: Centr um. Concr. Res. 5, 597 (1975).
- [72] Feldman R. F.: Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem. Tokyo 1968. The Cement Ass. of Japan, Vol. IV, str. 252.