



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

SLEDOVÁNÍ ALKALICKO-KŘEMIČITÉ REAKCE

MONITORING OF ALKALI-SILICA REACTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Doležal

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1467/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Martin Doležal**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Sledování alkalicko–křemičité reakce

Zadání bakalářské práce:

Bakalářská práce se bude zabývat studiem průběhu alkalicko–křemičité reakce v materiálech s obsahem portlandského cementu. Hlavním cílem práce bude experimentálně ověřit vztah mezi druhem kameniva a množstvím alkálií obsažených v systému.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Martin Doležal
student(ka)

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Vlivem alkalicko-křemičité reakce (alkali-silica reaction, dále jenom ASR) dochází k porušení betonových konstrukcí, což může vést ke ztrátě jejich užitných vlastností. Aby reakce mohla proběhnout, je mimo jiné potřeba přítomnosti alkálií. V průběhu práce bylo sledováno uvolňování alkálií do pórového roztoku. V průběhu hydratace byly odebírány pórové roztoky na základě kalorimetrických křivek, u kterých byl pomocí ICP-OES analyzován obsah K^+ a Na^+ . Výsledkem jsou grafy vývoje obsahu alkálií a jejich vztah k hydrataci cementu. Je zde popsána nebezpečnost alkálií obsažených v testovaných vzorcích. Popis obsahu alkálií a jejich vývoje je důležitý pro pochopení průběhu ASR a návrhu schůdného řešení ochrany před tímto problémem.

ABSTRACT

Due to the alkali-silica reaction (ASR), concrete structures are damaged, which can lead to the loss of their useful properties. For the reaction to take place, the presence of alkalis is required. During the work, the release of alkalis into the pore solution was monitored. During hydration pore solutions were taken, on the basis of calorimetric curves. In pore solutions the K^+ and Na^+ content was analyzed by ICP-OES. The result is graphs of the development of alkali content and their relationship to cement hydration. The danger of the alkali in tested samples for the course of the reaction is described here. The description of the alkali content and its development is important for understanding the course of ASR and proposing a viable solution to protect against this problem.

KLÍČOVÁ SLOVA

Alkalicko-křemičitá reakce, mechanismus alkalicko-křemičité reakce, obsah alkálií, průběh reakce, pórový roztok, hydratační fáze.

KEYWORDS

Alkali-silica reaction, mechanism of alkali-silica reaction, alkali content, the course of the reaction, pore solution, hydration phase.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

DOLEŽAL, Martin. *Sledování alkalicko-křemičité reakce*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124279>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

ČESTNÉ PROHLAŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

V Brně dne 22. 7. 2020

.....

Martin Doležal

(autor práce)

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu práce doc. Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za vedení při zpracování bakalářské práce a odbornému konzultantovi Ing. Martinu Jančovi za trpělivost, konzultace, odborné rady a poskytnutí textů, které byly použity k vypracování této práce.

OBSAH

Úvod	6
1 Teoretická část	7
1.1 Alkalicko-křemičitá reakce (ASR)	7
1.1.1 Mechanismus	7
1.1.2 Vlivy ovlivňující ASR	9
1.1.3 Možnosti eliminace ASR	10
1.1.4 Projevy	12
1.1.5 Důsledky ASR	12
1.2 Hydratace cementu	13
1.2.1 Fáze a složky cementu	13
1.2.2 Průběh hydratace	14
1.2.3 Časové periody	15
1.2.4 Rozpouštění alkálií	17
1.3 Metody testování	18
1.3.1 Kalorimetrie	18
1.3.2 Vicatův přístroj	19
1.3.3 ICP-OES	20
2 Experimentální část	21
2.1 Kalorimetrické křivky	21
2.2 Stanovení normální konzistence	23
2.3 Odběry pórových roztoků	24
2.4 Analýza pórových roztoků	26
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	27
4 ZÁVĚR	35
5 Zdroje	36
6 Seznam použitých zkratk	40

ÚVOD

Pilíře, co nesou mosty, stěny, co podpírají domy, povrchy vozovek, po kterých projedou stovky aut. Je však ještě mnohem víc betonových staveb, kterým hrozí nebezpečí alkalicko-křemičité reakce. Mikroskopické, pouhým okem neviditelné počátky tohoto problému, které vedou k mnohem více problémovým makroskopickým následkům.

Opravy nebo výměny stavebních prvků napadených ASR stojí nemalé finanční prostředky, omezují okolí a pokud k opravám nedochází, mohou své okolí ohrožovat. Beton je jedním z nejčastěji využívaných stavebních materiálů a z toho důvodu je třeba důkladně prozkoumat rizika související s jeho životností.

Pro průběh reakce je třeba přítomnost reaktivní formy kameniva a alkálií distribuovaných z cementu, nebo okolního prostředí. Stanovení vývoje přítomných alkálií v různé fázi hydratace tak může pomoci k popsání celé této reakce a následně můžou tyto poznatky vést k alternativám řešení tohoto problému. Z toho důvodu je tato bakalářská práce věnována sledování alkalicko-křemičité reakce v závislosti na množství, typu a rychlosti vývoje alkálií při hydrataci portlandského cementu.

1 TEORETICKÁ ČÁST

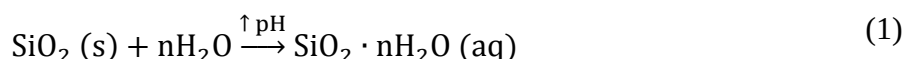
1.1 Alkalicko-křemičitá reakce (ASR)

Samotné historické pozadí objevení betonu jako stavebního prvku se datuje do dob starověkých Římanů. Pozůstatky památek z této antické doby jsou dochovány až dodnes. Už v těchto dobách docházelo k porušení betonových staveb hlavně v teplých a přímořských oblastech, ale problém byl lokalizovaný i mimo tato místa. To znamenalo, že na vině není pouze vnější prostředí, ale i jednotlivé složky použité pro výrobu betonu (kamenivo a cement) a reakce mezi nimi. Námi diskutovaný způsob porušení betonových konstrukcí byl prvně zkoumán na územích Ameriky ve 20. letech 20. století, kdy docházelo ke značnému praskání betonových povrchů silnic. Poprvé byl diskutován Stantonem v jeho práci z roku 1940. Pro přípravu studovaného vzorku použil cementy s vysokým obsahem alkálií a jako kamenivo velmi reaktivní opál. Ve zkoumání na něho navazovala celá řada vědců s výsledky v oblasti studia kameniva a reaktivnosti forem SiO_2 , obsahu alkálií v cementu i v oblastech samotného mechanismu reakce [3], [5], [6].

1.1.1 Mechanismus

Mechanismus alkalicko-křemičité reakce není dokonale prostudován a mnoho dosavadních poznatků jsou jenom předpoklady. Většina vědců se shoduje, že principem reakce je vytvoření gelu. Gel vzniká reakcí mezi alkáliemi, distribuovaných ze surovin použitých na přípravu betonu (popřípadě z vnějšího prostředí) a reaktivní formou oxidu křemičitého, který je přítomen v kamenivu a cementu. ASR je tedy výhradně způsobena rozpustností a mobilitou SiO_2 , ten je rozpouštěn OH^- ionty v alkalickém prostředí. Takto vzniklý gel dále absorbuje vlhkost (okolní, popřípadě ze záměsové vody) a tím zvětšuje svůj objem [6], [10], [18].

Rozpuštění oxidu křemičitého probíhá podle reakce uvedené v rovnici 1:

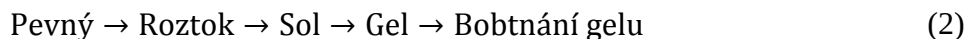


Při studiu ASR nás zajímají hlavně alkálie (Na, K). Dalším ovlivňujícím faktorem je teplota, která působí přímo na reakční kinetiku. Samotná přítomnost alkálií kladně ovlivňuje i pH, jelikož reakce probíhá nejlépe při pH vyšším než 9 s maximem v rozmezí mezi 11 až 13.

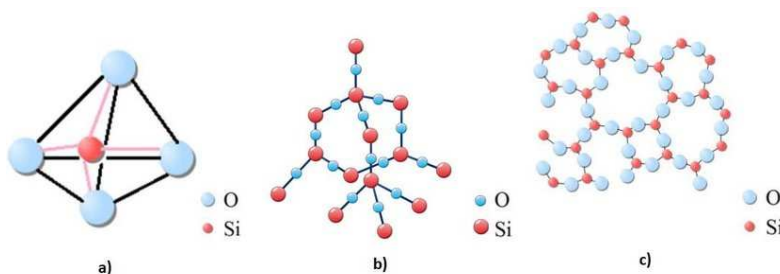
Mechanismus reakce je tedy složen ze 4 základních částí což vede k finálním následkům na celé konstrukci; jde vlastně o analogii sol-gel metody [3], [6]:

1. Rozpuštění SiO_2 (často nejpomalejší krok, určující rychlost celé reakce).
2. Vznik koloidní (nano) solu.
3. Gelace solu oxidu křemičitého.
4. Bobtnání gelu.

To lze shrnout do jednoduché rovnice (rovnice 2), která ilustruje, v jakých fázích se v průběhu reakce nachází SiO_2 :



Samotná struktura silikátových hornin (nejběžnější používané kamenivo z důvodu nízké ceny a rozšířeného výskytu) je tvořena sítí tetraedrů SiO_2 , kdy každý atom křemíku je obklopen 4 atomy kyslíku. Zapojení jednotlivých tetraedrů odpovídá struktuře ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$). Často se v síti vyskytují příměsi jako například kovy (Ca, K, Na), navázané na atomy kyslíku, při porušení sítě a následném vzniku „slepého“ řetězce. Vazba $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$ má stálý vazebný úhel daný prostorovým rozmístěním jednotlivých atomů, aby docházelo k co nejmenšímu vazebnému pnutí. Oproti tomu vazba spojení dvou tetraedrů $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ má proměnlivý vazebný úhel, daný vnějšími podmínkami a způsobem vzniku. Díky této rozdílnosti, rozlišujeme struktury amorfnní a ty s různým stupněm krystality uvedené na Obrázek 1. Tato struktura dále ovlivňuje rozpustnost [4], [5].



Obrázek 1: Struktura sítě SiO_2 : a) tetraedr SiO_2 , b) krystalická síť křemičitanů, c) amorfnní síť křemičitanů [17]

Rozpouštění je v tomto případě proces, kdy hydroxylové ionty napadají vazby $=\text{Si}-\text{O}-$, přesněji vazby $=\text{Si}-\text{OH}$ které se vyskytují na rozhraní fázi vody a kameniva. Postupně je rozpuštěn celý tetraedr stavebního prvku a vzniká roztok ($\text{Si}(\text{OH})_4$). Celý tento proces je kromě struktury ovlivněn samozřejmě také teplotou, na které je přímo závislý. Velkou roli zde hraje vliv pH, které je při přítomnosti alkálií z cementu (případně z okolí) značně vysoké. V takovémto prostředí dochází k rozpouštění hydroxylové skupiny tetraedru ($\text{Si}(\text{OH})_4$) a vzniku iontu [3], [4], [5].

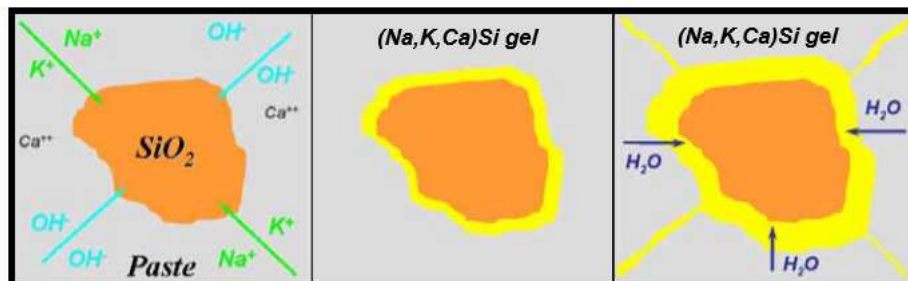
Z důvodu přítomnosti dvojmocného Ca^{2+} , distribuovaného z cementu, spojujícího ionty ($\text{Si}(\text{OH})_4$), vznikají poly-metalsilikáty ve formě solu (dle rovnice 3):



Vzniklá sloučenina je zkráceně nazývána CSH sol, tedy přesněji jeho jádro. To dalšími navazujícími kondenzacemi narůstá přibližně do velikosti 30 nm. Tyto koloidní částice agregují za vzniku gelu. Proces je dle rovnice viditelně náročný na spotřebu vápníku, je tedy zapotřebí jeho dostatečné množství. Nejvýznamnějším zdrojem vápníku pro průběh reakce je ve vodě rozpustný portlandit vznikající při hydrataci cementu [3].

Takto vzniklý gel, díky přítomnosti velkého množství hydrofilních skupin a pórovité struktuře, velmi ochotně přijímá do své struktury vodu. Ionty alkálií, molekuly vody a ostatní menší molekuly vstupují do struktury gelu díky osmotickému jevu (větší molekuly například

křemičitých iontů do struktury neproniknou). Tento osmotický jev a velikost látek, které jsou schopny proniknout, jsou silně ovlivněny samotnou strukturou gelu. Struktura může být proměnlivá v závislosti například na obsahu vápníku, což ovlivňuje jeho tuhost. Gel vlivem hydratace bobtná, zvyšuje se tlak gelu na okolí. Dochází k expanzi, praskání a vzniku projevů ASR. Tento průběh graficky znázorňuje Obrázek 2. [18]



Obrázek 2: Grafické znázornění AKR [18]

1.1.2 Vlivy ovlivňující ASR

Hlavními faktory, jimiž je ASR ovlivňováno, jsou [7], [12], [13]:

1. Obsah alkálií.

Hlavním měřítkem je obsah alkalických oxidů Na_2O a K_2O . Pro jejich obsah byla zavedena veličina nazývaná alkalický ekvivalent, která charakterizuje jejich obsah. Vypočítá se na základě procentuálního množství Na_2O a k němu přičtenému množství K_2O , vynásobeného molárním poměrem (0,658) dle rovnice 4.

$$\text{ekv} = \% \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \cdot \% \text{K}_2\text{O} \quad (4)$$

Z počátku byla za bezpečnou hranici považovaná hodnota 0,60 % (Stanton, 1940), postupem času byla korelována na hodnotu 0,40 % (Tuthill, 1980).

2. Přítomnost vody (vlhkosti).

Gel bobtná vlivem nasávání vody do struktury gelu. To vede ke zvětšování objemu gelu a praskání struktury dané betonové konstrukce (popř. odprýskávání částí). Bez přítomnosti vody reakce neprobíhá.

3. Přítomnost reaktivní formy SiO_2 .

Nejvíce reaktivní jsou amorfnní formy SiO_2 , která obsahují největší množství poruch ve struktuře (příkladem takového kameniva je například opál, nebo vulkanické sklo). Dále pórovitá kameniva, kde je větší reakční plocha a možnost rychlejšího transportu alkálií k reakčním centřům.

4. Vysoké pH.

pH značně roste při hydrataci cementu vlivem rozpouštění látek vznikem hydratačních produktů.

5. Teplota.

Závislost průběhu reakce na reakční kinetice endotermní reakce. Tvorba gelu a rozpouštění SiO_2 probíhá rychleji při vyšší teplotě.

1.1.3 Možnosti eliminace ASR

Samozřejmostí je snaha jevu ASR zabránit, a to eliminací jednoho nebo více rizikových faktorů. Je však problematické najít schůdnou formu řešení, která by byla jak finančně dostupná, tak nenáročná při aplikaci v praxi. Stále však dochází k působení vnějších vlivů, které mohou značně snižovat životnost námi navrhnutých řešení, popřípadě je mimo naše možnosti tyto faktory ovlivnit (teplota, voda).

1. Obsah reaktivních složek a pH

Významná je snaha o snížení množství alkálií v betonu. Je založen na přimíchání určitých látek, které mají vliv na omezení některého z dílčích dějů například tím, že sníží reaktivitu reagující složky (v některých případech dojde i ke snížení hodnoty pH). Mezi látky, které se k těmto účelům běžně používají jsou hlavně odpadní suroviny, popřípadě vedlejší produkty reakcí [2], [3]:

- Pucolány,
- popílek,
- struska,
- křemičitý úlet.

U těchto látek bylo zjištěno několik možných způsobů, jakým inhibují průběh ASR

- a) Pokud bude příměs do cementu obsahovat menší procento alkálií, sníží se celkový obsah alkálií ve studovaném betonu a tím se níží i riziko ASR.
- b) Latentně hydraulické příměsi – po reakci s Ca^{2+} tvrdnou ve vodním prostředí po aktivaci cementem.
- c) Nižší poměr C/S u reakce produktů pucolánů s cementem, tím pádem má vzniklý CSH gel schopnost lépe redukovat pH.
- d) Spotřeba vápníku při reakcích pucolánů snižuje procento vápníku, který se může účastnit ASR, a to snižuje riziko reakce.
- e) Po průběhu reakcí, ve kterých vystupují pucolány nebo struska, vzniká hutnější gel (nižší množství Ca^{2+}). To má za následek snížení pohyblivosti iontů, zpomalení reakce, i snížení propustnosti.

Případnou možností je přidat takové látky, která reagují s oxidem křemičitým stejně ochotně jako sodné nebo draselné sloučeniny, ovšem s ne tak velkými expanzními vlastnostmi (například lithné sloučeniny, které jsou předmětem zkoumání, ovšem je zde značně nevýhodná cena přísad v porovnání k ceně výstavby nové konstrukce).

Pokud dojde vlivem přidání přísady, omezující působení reaktivních složek, i ke snížení pH, tj. k přiblížení k neutrální hodnotě, vzniká zde nebezpečí koroze ocelové výztuže v následných aplikacích připraveného betonu. [7]

2. Přítomnost vody (vlhkosti)

Jako jedna z dalších metod se nabízí využít na povrch betonového prvku určitou úpravu, která zabráni vstupu vlhkosti do betonu. Společně se snížením obsahu záměsové vody na potřebné minimum, docílíme toho, že po určitou dobu bude přítomna záměsová voda potřebná pro hydrataci cementu jako takového a ASR tak bude probíhat jenom do doby, než se v betonu spotřebuje stechiometricky odpovídající množství alkálií (OH^- iontů) a SiO_2 a na ně připadající množství záměsové vody. Mezi látky, které by šli pro tuto povrchovou úpravu použít, řadíme například pryskyřice nebo speciální nátěry. Tyto úpravy mají však také svou životnost závislou na vnějších podmínkách, technika je navíc finančně náročná a musí být použita látka s nízkým obsahem alkálií [3], [7], [12], [13].

3. Reaktivnost kameniva

Změna typu kameniva použitého v betonu za vhodnější, znamená i snížení množství reaktivního kameniva (kamenivo s obsahem reaktivní formy SiO_2). Existují různá kameniva s malou ochotou reagovat s alkáliemi v betonu jako například krystalické formy křemene. Oproti tomu jsou známa kameniva jako například opál, který se řadí k těm nejreaktivnějším. Účinnost reaktivního kameniva na průběh reakce lze také zmírnit pomocí přidání méně reaktivního kameniva do směsi ke kamenivu reaktivnějšímu [2], [3], [4], [7].

4. Teplota

Vliv teploty většinou nelze ovlivnit. Betonové konstrukce jsou používány v různých podmínkách a prostředích, kde nemusí být vnější teploty stálé. Nelze betonové konstrukce v běžné praxi „chladit“ [8].

1.1.4 Projevy

Prvním vystupujícím problémem průběhu ASR je možný pokles mechanických vlastností. Pokud při testech vlastností betonového prvku dojde ke zjištění problému, mohou být na vině mikroskopické praskliny vzniklé kvůli probíhající ASR. Praskliny postupem času narůstají do makroskopických rozměrů. Hlavními vizuálními projevy jsou tedy především jevy na povrchu konstrukčních prvků (viz Obrázek 3). Tvorba takzvaných map (rozvětvených sítí trhlin po celém povrchu betonové konstrukce) je jedním z nejčastěji se vyskytujících projevů. Mezi další projevy následujícím těmto mapám se řadí odprýskávání povrchu, popřípadě transport funkčních prvků.

Mechanismus vzniku trhlin je zřetelný z principu alkalicko-křemičité reakce. Vše je způsobeno rozpínáním gelu vlivem absorbování vody. Pokud gel bobtná, zvětšuje svůj objem (ještě však není známo, jestli reakční centra expandují do všech směrů stejně a ve stejné míře v každém místě povrchu konstrukce) směrem nejmenšího odporu do prostoru vně konstrukce. Když dojde k propojení několika prasklin a bobtnání stále pokračuje, může dojít k odprýsknutí určité části povrchu.

Samotné praskání nebo odprýskávání však nemusí být způsobeno pouze námi diskutovaným problémem, ale například i jiným vlivem nebo jejich kombinací (mráz, koroze výztuže apod.) [3], [7], [8].



Obrázek 3: Praskliny na povrchu betonového krytu [19]

1.1.5 Důsledky ASR

Projevy ASR může dojít ke kritickému porušení betonových konstrukcí, která může vyústit v narušení stability konstrukce a následně k jejímu zhroucení. Například u mostních konstrukcí může dojít ke ztrátě mechanických vlastností, což může vést ke zhroucení celé stavby. V betonových krytech vozovek (panelů) může dojít k rozpadu celého prvku vlivem ASR a rozpínání vody za mrazu [3], [7], [8].

1.2 Hydratace cementu

1.2.1 Fáze a složky cementu

Suroviny pro výrobu slínku jsou zdrojem oxidů CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Pro charakterizaci jejich obsahu byly zavedeny takzvané cementářské moduly (například hydraulický (H_m , rovnice 5) nebo silikátový modul (S_m , rovnice 6)), které určují například hydratační tepla, nebo počáteční pevnosti.

$$H_m = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (5)$$

$$S_m = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (6)$$

Při vypalování pomleté suroviny vznikají reakcí mezi jednotlivými oxidy v řadě následných reakcí hlavní složky slínku uvedené v Tabulka 1. Tyto složky výrazně ovlivňují pevnosti betonu, jelikož se účastí hydratačních reakcí. Hrubost mletí slínku také výrazně ovlivňuje rychlost dosažení finálních pevností betonu, čím jemněji je slínek namletý tím rychleji dosáhne beton finální pevnosti [2], [9], [11], [29].

Tabulka 1: Hlavní složky cementového slínku

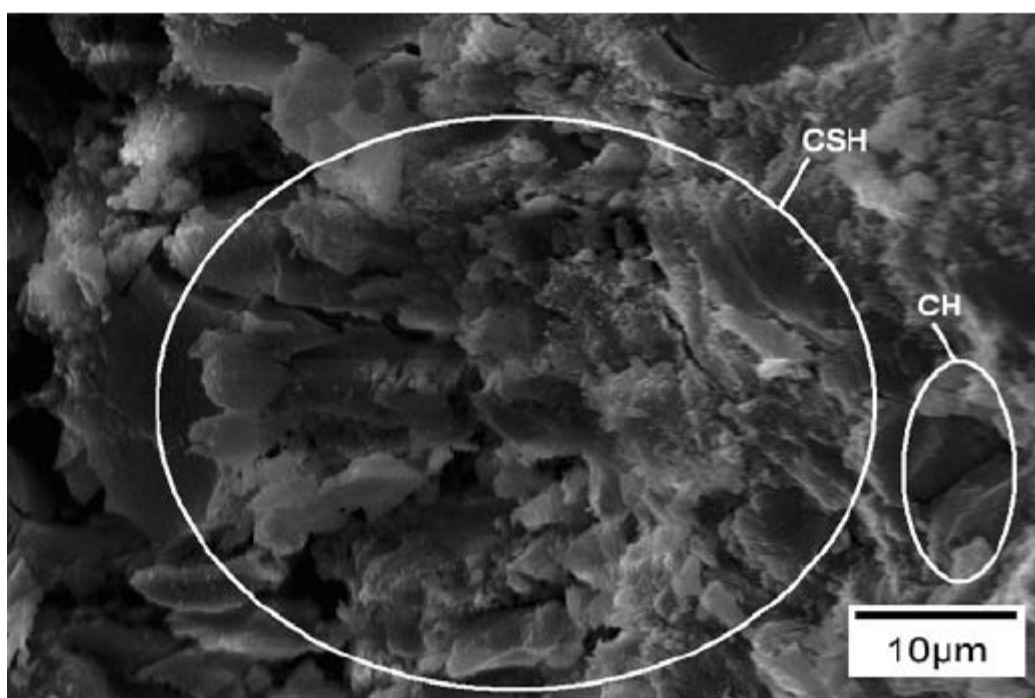
Název složky	Vzorec	Zkratka	Označení
trikalciumsilikát	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Alit
dikalciumsilikát	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Belit
trikalciumaluminát	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Celit
tetrakalciumaluminátferrit	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Brownmillerit

- Trikalciumsilikát – fáze postupně tuhne v prvních 28 dnech, rychle se slučující s vodou za uvolnění velkého množství hydratačního tepla, nejdůležitější fáze cementu,
- dikalciumsilikát – hydratuje výrazněji pomaleji než alit za uvolnění nižších hydratačních tepel a vyšších pevností začíná dosahovat až po 28 dnech,
- trikalciumaluminát – nejprudší hydratace za uvolnění téměř dvojnásobného reakčního tepla než alit, při kontaktu s vodou dochází k okamžité hydrataci.
- tetrakalciumaluminátferrit – po delší době přispívá ke vzrůstu pevností (v suchém prostředí), zajišťuje objemovou stálost.

Ke slínku se jako regulátor hydratace přidává energosádrovec (v rovnicích označovaný jako $\bar{\text{S}}$), případně další aditiva (popílek, pucolány, struska apod.), tím vzniká příslušný typ cementu (v případě směsného portlandského cementu CEM II/B-S je to až 35 % strusky) [11].

1.2.2 Průběh hydratace

Hydrataci cementových minerálů předchází smísením cementového prášku s vodou. Působením vody se veškeré minerální složky hydratují a následně hydrolyzují. Vznikají tak hydratační produkty s obsahem krystalicky vázané vody, tzv. cementový tmel. Produkty jsou nerozpustné a stabilní ve vodě. Jako hlavní produkty ztvrdlého cementového kamene lze považovat CSH gel a Ca(OH)_2 (označovaný jako CH) znázorněné na snímku na Obrázek 4 [2].



Obrázek 4: Mikroskopický snímek CSH gelu a CH fáze [20]

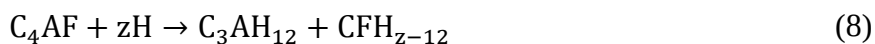
Fáze s vodou reagují v pořadí C_3A , C_4AF , C_3S a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [2], [3]:

1. Alumináty (C_3A) vytvářejí krystalické hydroalumináty. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je vznikajícím stálým produktem kubické struktury jako výsledek několika mezikroků. Souhrnnou reakci tvorby hydroaluminátu lze zapsat jako (rovnice 7):



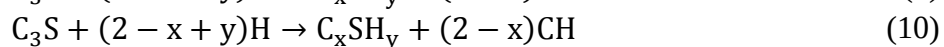
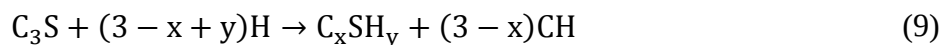
Kalciumhydroalumináty (C_4AH_{13}), vznikají při hydrataci C_3A za přítomnosti Ca(OH)_2

2. Hydratací C_4AF a feritů přes meziprodukt $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ vzniká $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (rovnice 8) (přebytek Al_2O_3 zapříčiní vznik hydroxidu amorfní struktury).



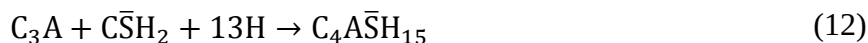
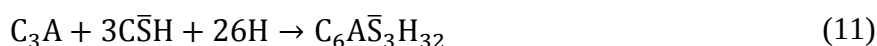
3. C_3S a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ hydratují a při přebytku vody vzniká z jednotlivých hydrolyzovaných fází CSH gel obecného vzorce $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (rovnice 9), při nedostatku vody

vznikají hydrosilikáty: minerály s nejasnou strukturou obsahující nejspíše fáze: tobermorit, afwillit, hillebrandit, xonotlit (rovnice 10). Poměrem CaO/SiO_2 hydrosilikátů je nižší než v počátečním minerálu.



Současně dochází k přesycování roztoku Ca(OH)_2 , z něj se následně vylučují destičkové krystalky. Tento hydroxid je příčinou alkalického pH v průběhu reakce.

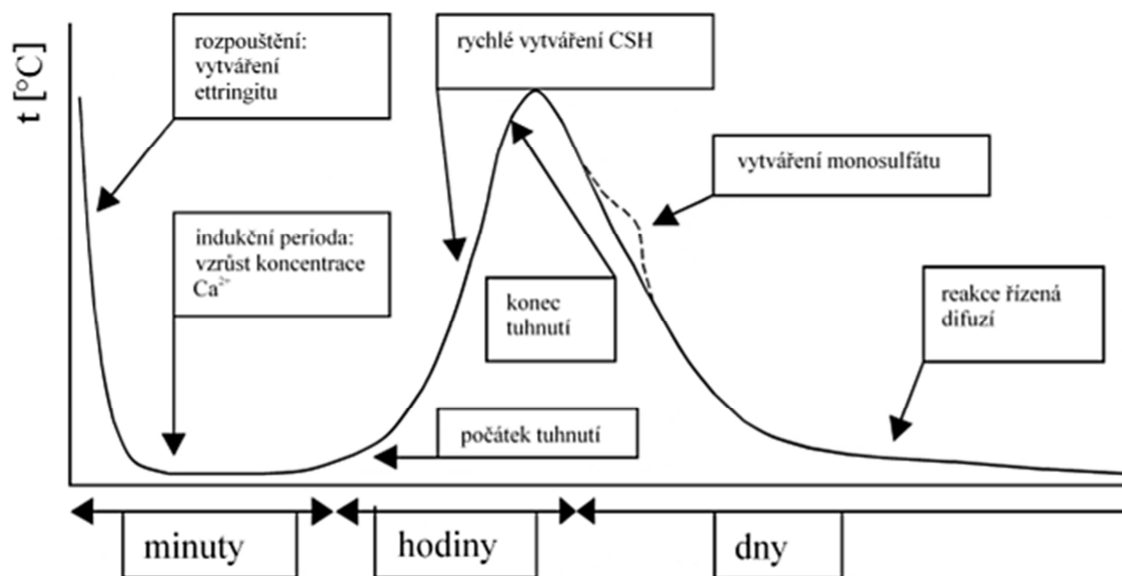
Sádrovec, přechází do roztoku přesycen Ca(OH)_2 kde reaguje s C_3A v závislosti na stechiometrii. Nejdříve dochází ke vzniku AFt fáze, která při poklesu množství sádrovece přechází na Afm reakcí s dalším C_3A dle rovnic 11 a 12



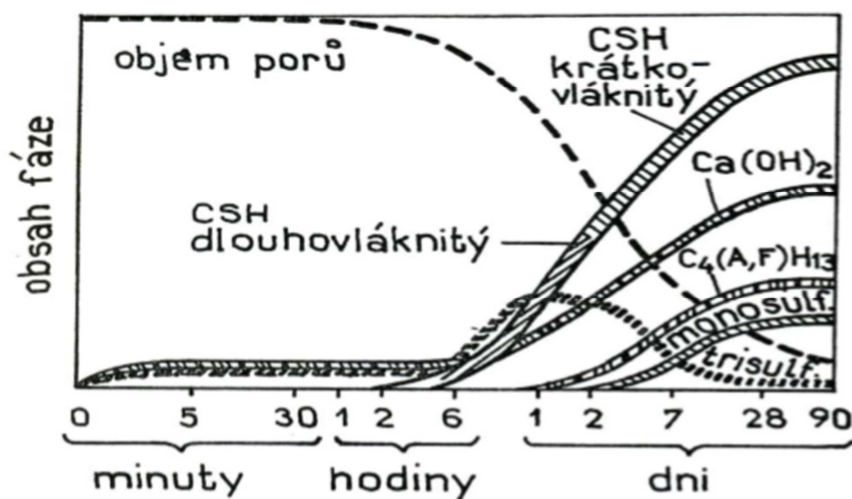
Vlastnosti výsledného ztvrdlého cementu jsou ovlivněny hlavně CSH gelem a Ca(OH)_2 , tj. produkty vznikajícími z C_3S a C_2S . Produkty reakcí C_3A a C_4AF jsou významné pro počáteční stádía tvrdnutí a výsledné vlastnosti neovlivňují. Vzniklý gel vytváří slupku okolo cementového zrna (Obrázek 4), postupujícím průběhem reakce dojde ke spojení jednotlivých vrstev a začnou se vytvářet jehlice expandující do mezičásticového prostoru, současně z roztoku krystalizují hydroalumináty a zároveň krystalizují destičky Ca(OH)_2 . Pokračuje další hydratace vedoucí k tuhnutí a tvrdnutí a zisku finálních pevností. Nezreagované slínkové minerály jsou i nadále v cementové hmotě přítomny [2], [4], [27].

1.2.3 Časové periody

Průběh hydratace a dílčí děje znázorňuje graf na Obrázek 5. Vývoj obsahu jednotlivých fází v průběhu hydratace znázorňuje graf na Obrázek 6: Vývin množství jednotlivých fází v průběhu hydratace [2], [3], [13], [21], [27].



Obrázek 5: Průběh hydratace slínku v závislosti na teplotě [27]



Obrázek 6: Vývin množství jednotlivých fází v průběhu hydratace [22]

1. Preindukční perioda

- 10–15 minut od přidání vody,
- smáčení zrn cementu,
- první reakce slínkových minerálů,
- uvolňování velkého množství hydratačního tepla,
- uvolňování iontů aluminátů a síranů do roztoků,
- vznik Ca(OH)_2 a AFt.

2. Indukční perioda

- Ukončeno asi po 1–2 hodinách,
- pomalé uvolňování hydratačního tepla,
- růst viskozity suspenze (počátek tuhnutí cementové kaše),
- úbytek silikátů,
- tvorba CSH gelu, dalšího Ca(OH)_2 a AFt,
- uvolnění Ca^{2+} iontů do roztoku.

3. Přechod do tuhého skupenství

- Od 1–2 hod do 12–24 hod od zamíchání,
- z C_3S vzniká dlouhovláknitý CSH gel a krystaly Ca(OH)_2 ,
- cementová zrna se vlivem hydratačních produktů přibližují,
- tvorba mikrostruktury cementového kamene.

4. Stupeň stabilní struktury

- Tvrdnutí,
- vznik drobnovláknitého CSH,
- přeměna AFt na AFm,
- hydratace C_2S ,
- snižuje se vývin tepla, hydratační reakce jsou řízeny difúzí.

5. Období klesající rychlosti hydratace (asi 28 dnů) a období „dozrávání“ (i několik let).

- Rekrytalizace fází v mezičásticovém prostoru,
- objem hydratovaného cementu je až 2,2krát větší než původní objem.

1.2.4 Rozpouštění alkálií

Alkalické kovy tvoří velké spektrum binárních sloučenin a solí. Sloučeniny alkálií jsou iontového typu. Jelikož samotné alkalické kovy nesou slabý kladný náboj (většinou +1), nejsou sloučeniny silně vázány, a proto snadno dochází k jejich disociaci. Soli s nízkou vazebnou energií (NaCl) jsou tedy snadno rozpustné ve vodě, oproti tomu soli s vyšším nábojem (BaSO_4) vlivem větší síly vazebné interakce, nevykazují ochotu disociovat ve vodě. Při disociaci jsou záporné ionty tvořící sůl snadno odtrženy vodou. Voda jako rozpouštědlo má velký dipólový moment a je polární, zároveň ji vzhledem k rozložení nábojů považovat za kvazi sůl. Voda proniká do iontové vazby alkalické soli, oddaluje ionty od sebe až do úplné separace interagujících iontů [27], [28].

1.3 Metody testování

1.3.1 Kalorimetrie

Kalorimetrie je fyzikální metoda, při které zjišťujeme tepelné efekty různých reakcí nebo procesů. Samotná hydratace cementu je silně termicky zabarvený proces a kalorimetrie je velmi používanou metodou pro charakterizaci hydratačního chování cementu. Následně toto teplo slouží k charakterizaci chování jednotlivých fází.

Pro zjištění teploty při použití normální kalorimetrie měříme teplotu na začátku a na konci procesu vhodné reference, k jejíž tepelným změnám dochází. Za pomoci tepelné kapacity a naměřeného rozdílu teplot jsme pak výpočtem schopni získat teplo vystupující při procesu. Měření probíhá za konstantního tlaku nebo objemu v dokonale izolované cele. Základní kalorimetrická rovnice sloužící k výpočtu reakčních tepel (dle rovnic 13 a 14) [15], [23]:

$$Q_{\text{přijaté}} = Q_{\text{odevzdané}} \quad (13)$$

$$c_1 \cdot m_1 \cdot (t_1 - t) = c_2 \cdot m_2 \cdot (t - t_2) \quad (14)$$

V této práci byla používána metoda izotermální kalorimetrie, při které je po dobu celého měření v cele udržována konstantní teplota, která je nastavena. Měřeno je teplo které je potřebné dodat, buď ohříváním nebo ochlazováním reakční cely, aby byla hodnota udržena. Mezi celou a zařízením se nachází Seebeckův teplotní senzor, který měří průchod tepla. Byl používán kalorimetr TAM AIR - TA Instruments [30].

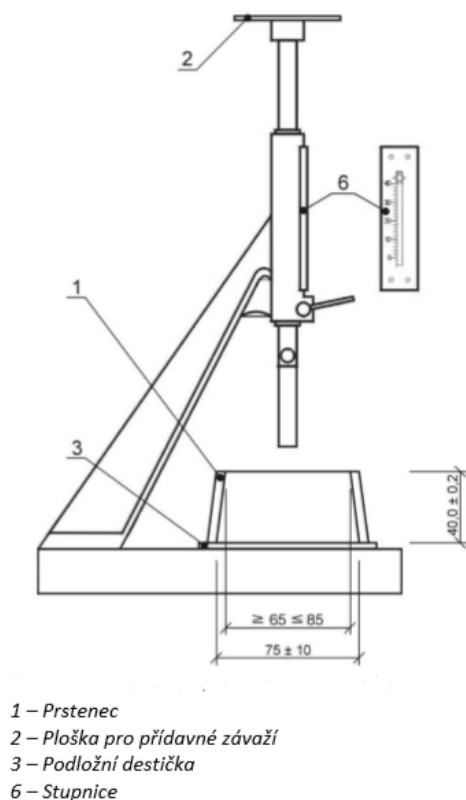


Obrázek 7 Fotografie cely kalorimetru TAM AIR [31]

1.3.2 Vicatův přístroj

Ruční Vicatův přístroj (Obrázek 8) je zařízení používané například k určování začátku a konce tuhnutí a v této práci jako způsob stanovení normální konzistence cementové kaše dle normy ČSN EN 196-3.

Jako cementová kaše je chápána směs cementu s vodou. Množství vody je určeno normální konzistencí daného cementu.



Obrázek 8: Schéma Vicatova přístroje s ručním ovládáním [26]

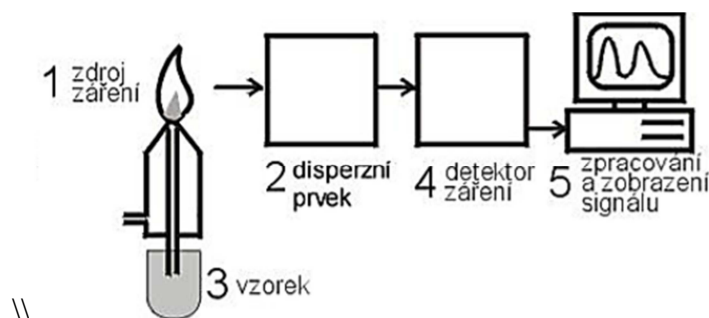
Základní principem funkce přístroje je pronikání penetračních nástavců do cementové kaše. Proti pronikání je kladen odpor v závislosti na množství vody použité na přípravu kaše. Čím vyšší vodní součinitel byl použit při přípravě kaše, tím snáze nástavec pronikne [26].

Při stanovení normální konzistence je jako nástavec používán normalizovaný váleček. Ten je dle normy pouštěn do cementové kaše, umístěné ve Vicatově prstenci. V normě je předepsána hloubka, do které smí váleček proniknout za daný čas. Pokud bude průnik ve stanoveném rozmezí, znamená to, že cementová kaše, je namíchaná v poměru cementu a vody odpovídajícímu normální konzistenci [26].

1.3.3 ICP-OES

Metoda založená na principu atomové emisní spektrometrie. Při které dochází k detekci spekter volných atomů. Atomy převedeme do volného stavu atomizací ve vysokoteplotním zdroji (zároveň dojde ke zplynění). Dojde k excitaci srážkovým mechanismem a následným návratem na původní energetickou hladinu (deexcitací) dojde k emisi záření příslušné vlnové délky. Zaznamenáváme čárové spektrum s velkou distribucí vlnových délek, ve kterém jsou pozorovatelná i spektra zakázaných přechodů [14].

Složení typického emisního spektrometru je ukázáno na Obrázek 9:



Obrázek 9: Schéma emisního spektrometru [24]

Při používání metodě ICP-OES je jako ionizátor využit plazmový hořák. Ten je typicky složen ze 3 koncentricky uložených trubic. Vnitřní přivádí argon fungující jako nosný plyn a samotný aerosol vzorku připravený ve zmlžovači. Prostřední trubicí je přiváděno další množství argonu tvořící inertní atmosféru a poslední, pod úhlem položenou trubicí, proudí argon způsobující cirkulaci a chlazení. Na vývodu trubic je pak umístěno střídavé elektrické pole, z cívky, způsobující radiofrekvenční napětí. Tím je způsobena ionizace argonu což způsobuje zvýšení teploty a postupnou atomizaci a ionizaci vzorku [14], [24].

Využívají se dva typy základní typy disperzních prvků:

- Monochromátor Czerny-Turner: Svazek paprsků vytvořený kolimátorem (optický prvek za budícím zdrojem) dopadá na mřížku. Zde dochází k rozkladu svazku na jednotlivé vlnové délky. Pomocí štěrbin je následně vybrán paprsek dopadající na fotocitlivý prvek [14].
- Polychromátor Pashen-Runge. Na nerovinnou mřížku dopadá svazek paprsků, získaný jako u monochromátoru, ten se následně rozkládá dle vlnových délek. V místě dopadu určitých charakteristických délek pro určité prvky jsou štěrbin a za nimi fotocitlivý prvek. Tímto způsobem se pak dá stanovit výskyt určitých prvků [14].
- Nejnovějším a nejdokonalejším je monochromátor Echelle. Využívá metodu dvojí disperze, první pomocí hranolu a druhou pomocí mřížky. Na výstupu je detekována soustava mnoha paprsků různých vlnových délek [14].

Vyhodnocení paprsků jednotlivých vlnových délek probíhá na fotocitlivém prvku. Prvek bývá pokryt vrstvou polovodiče transformující paprsek na slabou proudovou odezvu, která je po zesílení analyzována. V současnosti nachází uplatnění i detekce diodovým polem schopná pokrýt rozsáhlou škálu vlnových délek s velkým rozlišením [14], [24].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro analýzu bylo použito celkem 10 vzorků cementů několika různých cementáren označených A, B, C, D, E. Pro korektnost není přený název cementárny uveden. Cementy se lišili třídou pevnosti, náběhem pevnosti, popřípadě složením a druhem přísady. Všechny typy testovaných cementů jsou uvedeny v Tabulka 2.

Tabulka 2: Analyzované cementy

B CEM II/B-S 32,5
E CEM II/B-S 32,5 R
A CEM II/B-S 32,5 R
A CEM I 42,5 R
B CEM I 42,5 R
C CEM I 42,5 R (ra)
C CEM II/B-S 42,5 N
D CEM I 42,5 R
E CEM I 42,5 R
D CEM III/A 42,5 N

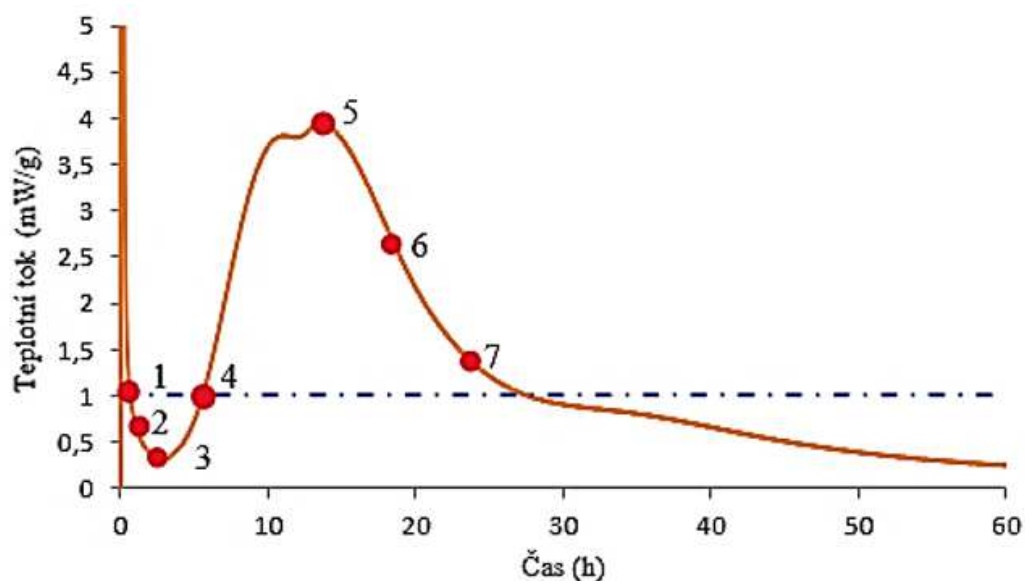
Na jednotlivých cementech byl pozorován průběh ASR pomocí sledování obsahu iontů K^+ a Na^+ v cementových kaších v určitých časech průběhu hydratace. Ionty byly v odebraných pórových roztocích stanoveny za použití ICP-OES.

2.1 Kalorimetrické křivky

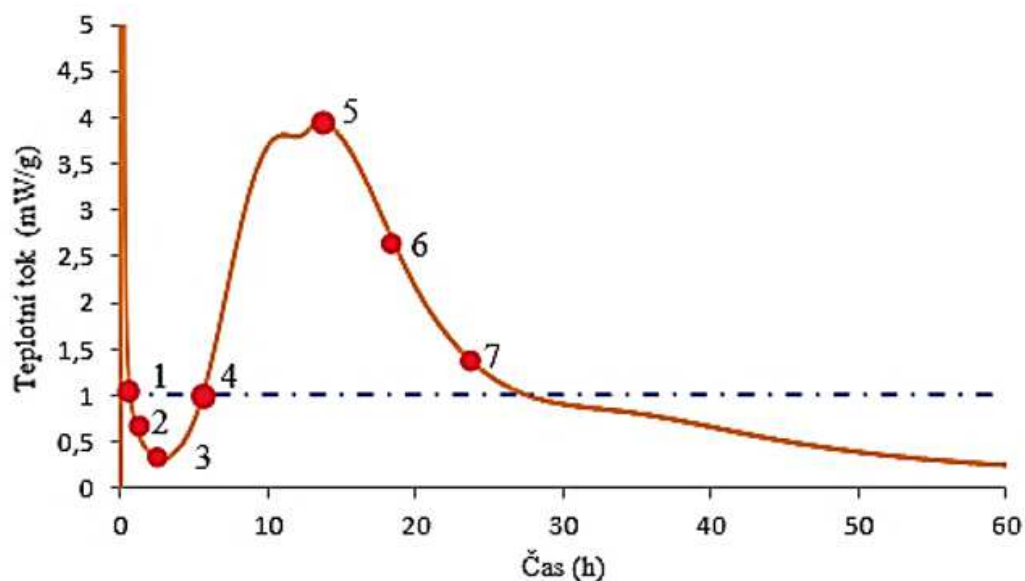
Při testování cementů byly nejdříve změřeny kalorimetrické křivky jednotlivých analyzovaných cementů. Z těchto křivek bylo odečteno dohromady 9 časů vhodných pro odběr pórových roztoků pro každý vzorek:

1. Odpovídající rozpouštění a vzniku ettringitu.
2. Počátek indukční periody a nárůstu koncentrace Ca^{2+} .
3. Počátek tuhnutí.
4. Vytváření CSH gelu.
5. Konec tuhnutí.
6. Tvorba monosulfátu.
7. Reakce řízená difuzí (odběr po 1 dni od zamíchání).
8. Odběr po 3 dnech od zamíchání.
9. Odběr po 7 dnech od zamíchání.

Jednotlivé časy odběru byly odečítány z křivek dle **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** Časy odběrů 1 a 4 byly z důvodu možnosti porovnání sjednoceny pro teplotní tok 1 mW/g (v grafu na



Obrázek 10 **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** zaznačeno modrou přerušovanou čarou). Odběr 7 byl vždy odebíráán po 1 dni z důvodu sjednocení časového rámce. Časy byly navrhnuty dle práce [13].



Obrázek 10: Změřená kalorimetrická křivka cementu E CEM I 42,5 R se zvýrazněnou rovinou teplotního toku 1 mW/g a časy odběrů

Jednotlivé časy odběrů (viz Tabulka 3) byly odečítány z kalorimetrických křivek v MS Excel. Časy odběrů byly měřeny od prvního kontaktu analyzovaného cementu s vodou.

Tabulka 3: Časy odběrů jednotlivých vzorů cementových kaší

Vzorek cementu	Zaokrouhlené časy pro daný odběr (h)						Následné
	1	2	3	4	5	6	

B CEM II/B-S 32,5 R	0:26	1:12	2:06	4:12	9:36	17:42	odběry po 1, 3 a 7 dnech
E CEM II/B-S 32,5 R	0:33	2:36	3:42	6:48	11:36	15:12	
A CEM II/B-S 32,5 R	0:20	1:24	2:24	5:54	10:12	15:06	
A CEM I 42,5 R	0:23	0:36	1:42	4:00	9:06	17:18	
B CEM I 42,5 R	0:29	1:06	1:30	3:42	8:48	14:00	
C CEM I 42,5 R (ra)	1:15	2:10	2:18	2:54	9:30	15:24	
C CEM II/B-S 42,5 N	0:31	1:00	1:54	3:24	9:12	13:06	
D CEM I 42,5 R	0:29	1:06	1:54	3:18	8:36	12:18	
E CEM I 42,5 R	0:34	1:36	2:48	5:42	10:42	13:24	
D CEM III/A 42,5 N	0:23	0:42	2:00	3:36	8:00	9:54	

2.2 Stanovení normální konzistence

Normální konzistence cementových kaší byla stanovena dle postupu popsaneho v normě ČSN EN 196-3. Předpokladem byl vodní součinitel pohybující se okolo hodnoty $w = 0,27$, ten byl použit jako výchozí hodnota. Pro přípravu kaše byla používána výhradně deionizovaná voda, aby se zabránilo kontaminaci ionty z vnějšího prostředí.

Bylo naváženo 500 ± 1 g cementu ke kterému bylo přidáno 135 g vody (odpovídající $w = 0,27$, pokud byl vodní součinitel jiný, bylo množství vody upraveno). Cement s vodou byly společně smíchány 90 sekund, směs byla následně půl minuty ponechána v klidu a poté znovu smíchána 90 sekund. Vzniklá cementová kaše byla naplněna do Vicatova prstence umístěném na podložním skle, na které byl Vicatův přístroj vynulován. Pod Vicatův přístroj byl umístěn prstenec. Na zarovnaný povrch naplněné cementové kaše byl umístěn normalizovaný váleček, který byl do kaše spuštěn.

Pokud se pronikání válečku po maximálně třiceti sekundách zastavilo 6 ± 2 mm nad podložním sklíčkem, byla stanovena normální konzistence pro daný cement. Jestli byl výsledek jiný, byl vodní součinitel upraven a měření bylo opakováno.

Zjištěný vodní součinitel jednotlivých vzorků (Tabulka 4) byl použit pro míchání cementových kaší, ze kterých byl následně získáván pórový roztok.

Tabulka 4: Stanovené vodní součinitele pro jednotlivé cementy (ra značí redukované alkálie)

Vzorek cementu	w/c
B CEM II/B-S 32,5	0,31
E CEM II/B-S 32,5 R	0,29
A CEM II/B-S 32,5 R	0,29
A CEM I 42,5 R	0,27
B CEM I 42,5 R	0,28
C CEM I 42,5 R (ra)	0,27
C CEM II/B-S 42,5 N	0,29
D CEM I 42,5 R	0,25
E CEM I 42,5 R	0,27

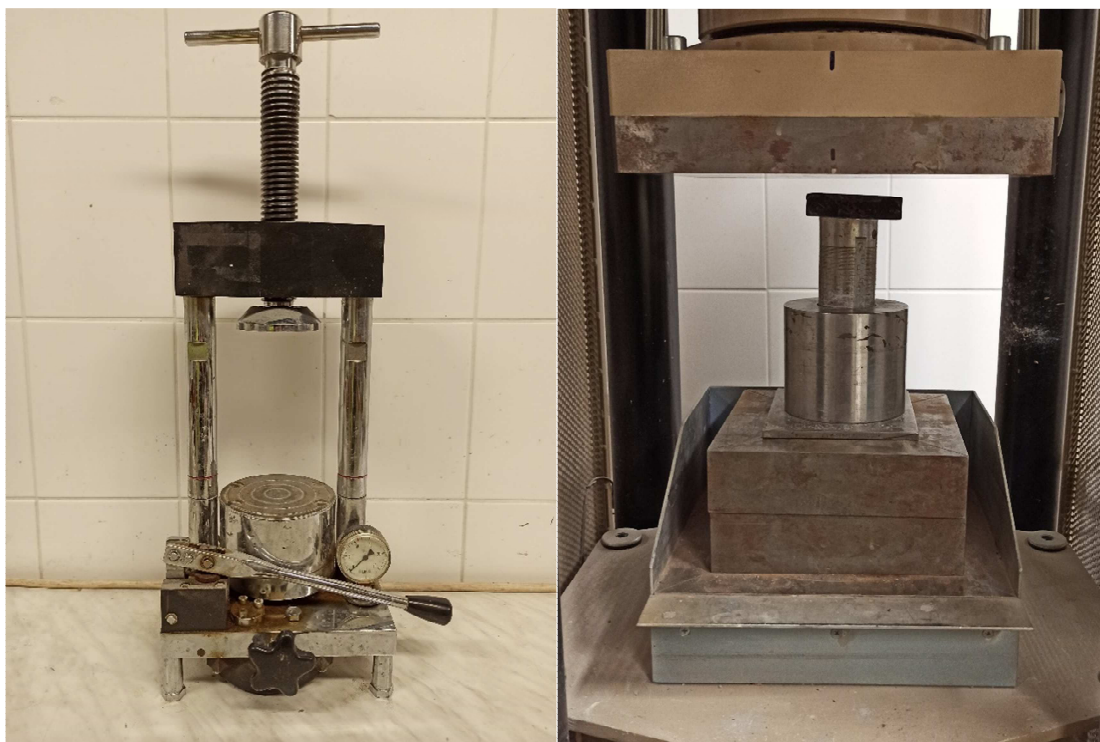
2.3 Odběry pórových roztoků

Pro jednotlivé cementové kaše byl stanoven vodní součinitel odpovídající jejich normální konzistenci metodou dle Vicata. Samotné časy odběrů vzorků pórových roztoků byly stanoveny z kalorimetrických křivek hydratačních tepel pro jednotlivé cementy, kdy jednotlivé odběry odpovídaly hranicím jednotlivých fází probíhajících při hydrataci cementu.

Na základě výsledků předchozích testů byla připravena cementová kaše smícháním cementu s vodou. Směs byla míchána v kuchyňském mixéru. Množství cementu pro jeden odběr odpovídalo přibližně 150 g vzorku cementu, celkové množství bylo zvoleno dle počtu plánovaných odběrů. Toto množství bylo smícháno s množstvím deionizované vody odpovídajícímu vodnímu součiniteli pro daný vzorek. Směs vody a cementu byla míchána stejným způsobem jako při stanovení normální konzistence: 90 sekund míchání při pomalé rychlosti, 30 sekund ponechána v klidu, a 90 sekund míchání pomalou rychlostí.

Vzniklá cementová kaše byla umístěna buďto do plastové uzavíratelné nádoby, nebo do válcových plastových forem odpovídajících tvaru lisovací objímky, vyložených potravinářskou fólií. Pórové roztoky byly odebírány třemi různými způsoby: odsáváním na Büchnerově nálevce, vytlačováním na ručním lisu a vytlačováním na hydraulickém lisu. Veškeré používané nádobí bylo dokonale vysušené a čisté.

- Odsávání na Büchnerově nálevce bylo používáno při odběrech 1, 2 a 3. Kaše byla v těchto odběrových časech dostatečně vlhká a umožnila rovnoměrné rozklepání po celé nálevce vyložené filtračním papírem (černá páska). Bylo používáno přibližně 150 g cementové kaše nanášené z uzavíratelné nádoby lžící na filtrační nálevku. Po rovnoměrném rozklepání (roztečení kaše) byl odsát pórový roztok. Rostok z odsávací baňky byl přelit na hodinové sklíčko odkud byl nasát injekční stříkačkou a přes filtr plněn do vialky.
- V pořadí 4. odběr již neobsahoval tolik vody (docházelo k hydrataci vznikajícího CSH gelu), aby bylo možno odebrat pórový roztok pomocí Büchnerovi nálevky. Cementová kaše tuto vodu při stlačení v lisu na hodnotu okolo 25 MPa uvolnila, vytvořila velice řídkou kaši a neumožnila tak vytlačení na velkém hydraulickém lisu. Místo vytlačení roztoku došlo k zanesení lisovacího přípravku a podtečení kaše pod trnem. Z tohoto důvodu byl pórový roztok tlačěn z kaše na malém ručním lisu (Obrázek 11 vlevo). Cementová kaše byla zabalena do čisté kuchyňské utěrky, vložena do lisovací objímky a na ručním lise byl vytlačen pórový roztok. Byl používán stejný lisovací přípravek jako u hydraulického lisu. Vytlačený pórový roztok vytékal z přípravku na podložní destičku, ze které byl odsáván injekční stříkačkou a přes filtr plněn do vialky.



Obrázek 11: Ruční lis (vlevo), hydraulický lis s lisovacím přípravkem obsahující vzorek (vpravo)

- Odběry 5 a 6 a následně odběry po 1, 3 a 7 dnech byly vytlačeny na hydraulickém lisu (Obrázek 11 vpravo). Pórový roztok se získával z cementové kaše, která byla namíchaná do plastových forem (Obrázek 12) vyložených potravinářskou fólií. Vzorek kaše byl vyjmut před lisováním z formy, byla odstraněna fólie a byl umístěn do lisovací objímky. Ze vzorku byl vytlačen pórový roztok. Roztok byl odsáván injekční stříkačkou v momentě, kdy při lisování začal vytékat zpod lisovacího přípravku na podložní destičku. Roztok z injekční stříkačky byl plněn přes filtr do vialky.



Obrázek 12: Plastové formy na cementovou kaši, injekční stříkačka s filtračním nástavcem

2.4 Analýza pórových roztoků

Roztoky odebrané během jednotlivých odběrů byly analyzovány na ICP-OES. Před samotnou detekcí byly vzorky ředěny. Jako rozpouštědlo byla použita deionizovaná voda. Vzorky byly ředěny v přibližném poměru 1 : 100 do plastových zkumavek. Celkový objem vzorku připraveného pro ICP analýzu byl přibližně 5 ml. Ředění probíhalo hmotnostně na analytických vahách.

Do čisté zkumavky bylo nadávkováno mikropipetou přibližně 0,05 g vzorku a doředěno přibližně 5 g deionizované vody. Z přesných navážených množství jednotlivých složek byl vypočítán celkový poměr ředění potřebný pro výsledný výpočet. Zároveň byl analyzován i referenční vzorek deionizované vody. Jednotlivé roztoky byly analyzovány na obsah iontů K^+ a Na^+ .

U výsledků ICP analýzy byl od výsledných obsahů iontů odečten výsledek vzorku reference a zohledněn faktor ředění. Byl získán výsledný obsah sledovaných iontů K^+ a Na^+ ve vzorku v mg/l.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Na základě získaných hodnot byla vytvořena grafická závislost obsahu jednotlivých iontů na čase odběru pro jednotlivé cementy znázorněná na Obrázek 13Obrázek 14Obrázek 15 aObrázek 16. Časy posledních odběrů byly dány přítomností pórového roztoku, proto u jednotlivých vzorků nekorespondují.

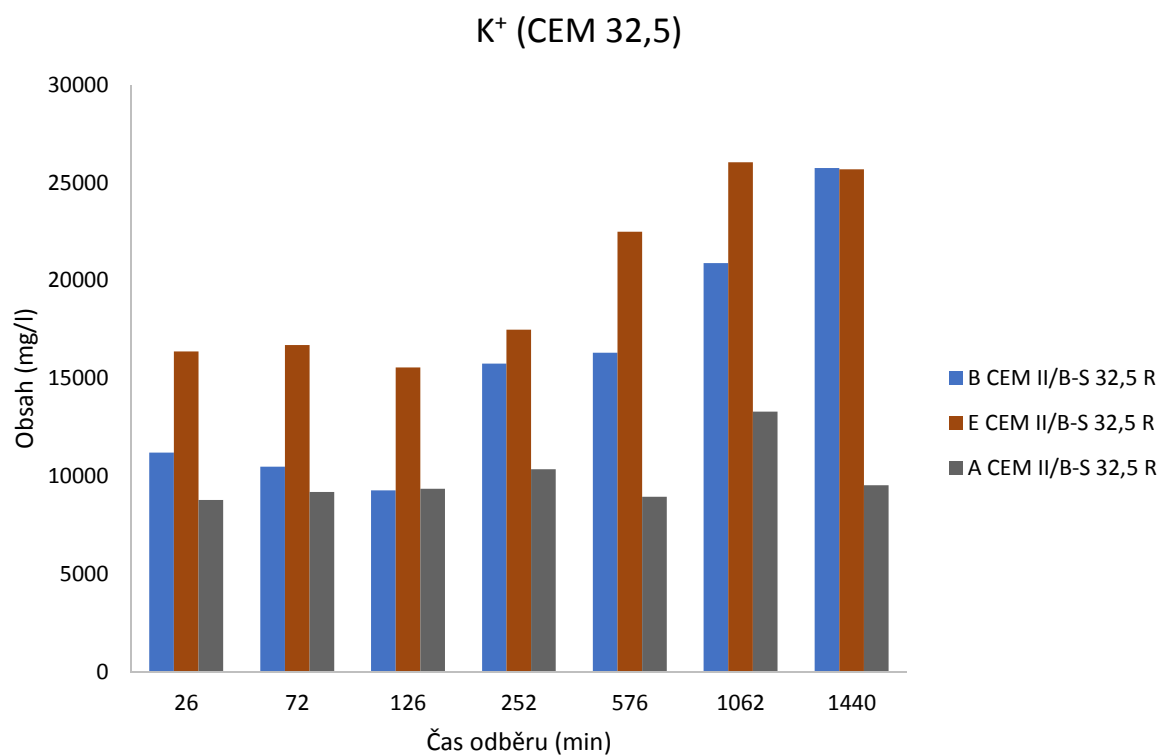
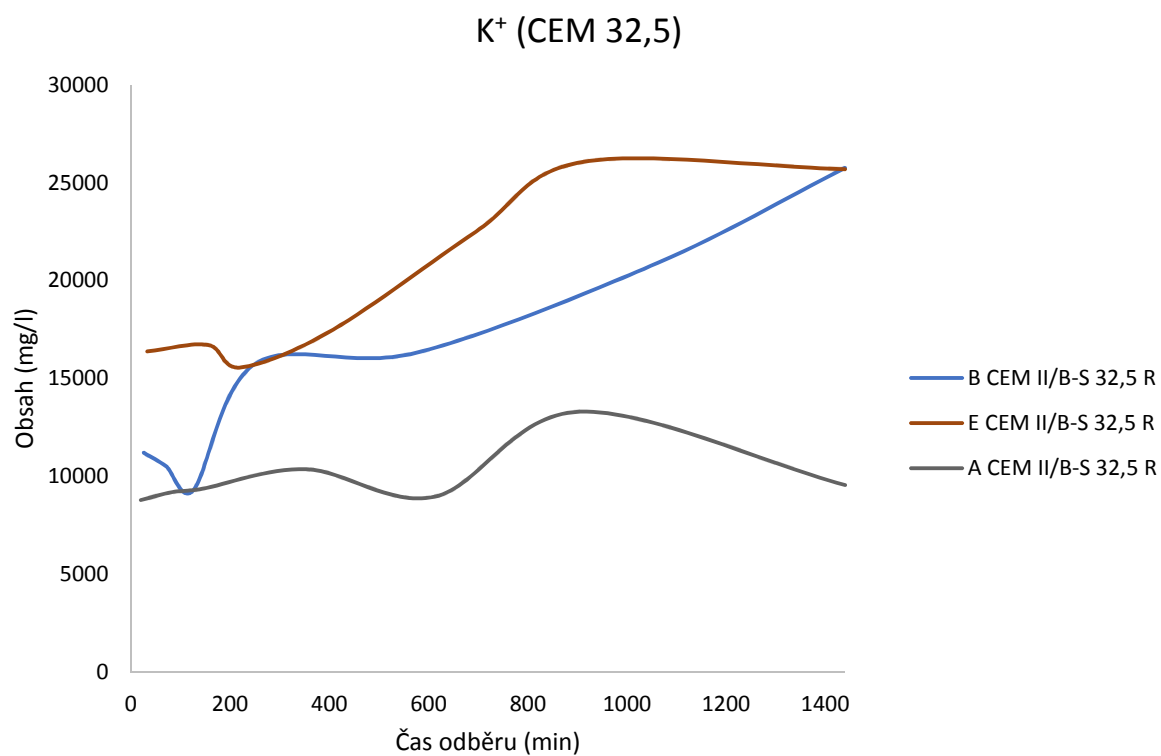
Grafy byly rozděleny pro cementy na základě jejich vazností (dosažení počátečních pevností). Hydratační rychlost a tím pádem i rychlost vylučování alkálií do roztoku je dána zrnitostí cementů. Čím jemnější cement, tím rychlejší hydratace.

Uvedené jsou grafy sloupcové, které lépe vystihují hodnoty obsahu při jednotlivých odběrech v porovnání s ostatními vzorky. Zatímco čárové grafy lépe zachycují uvolňování alkálií v čase

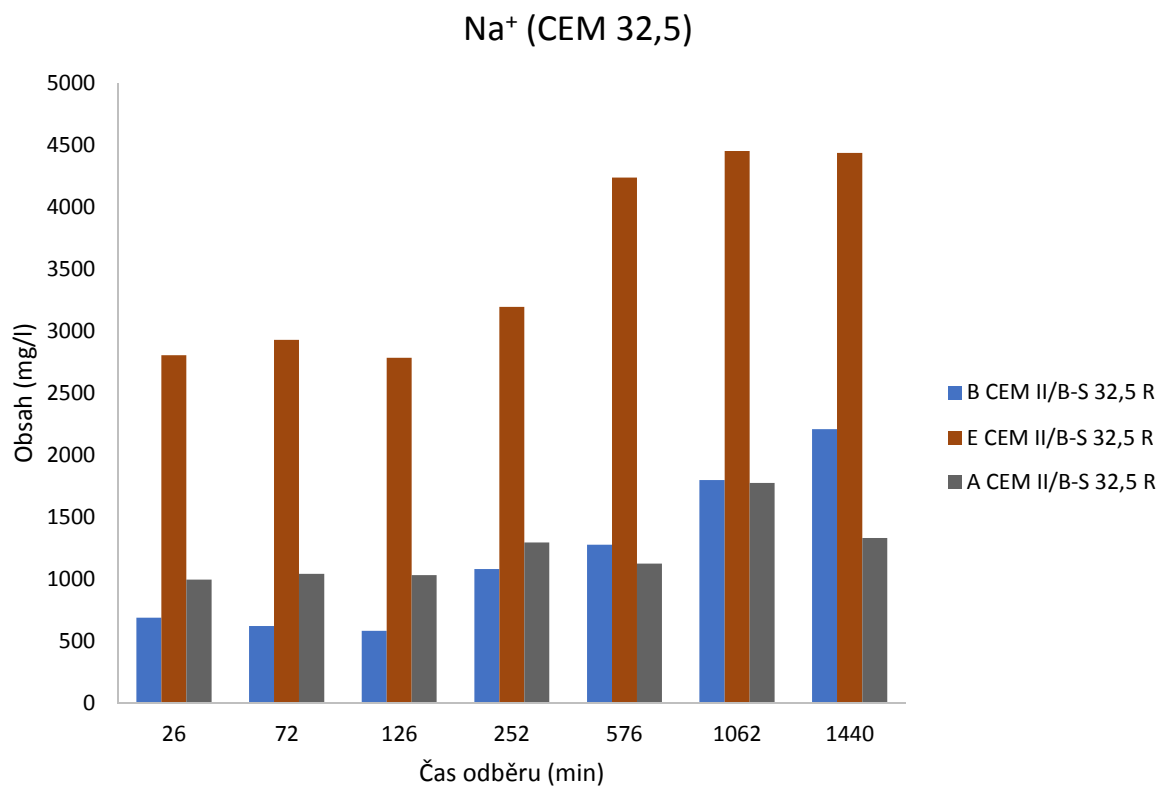
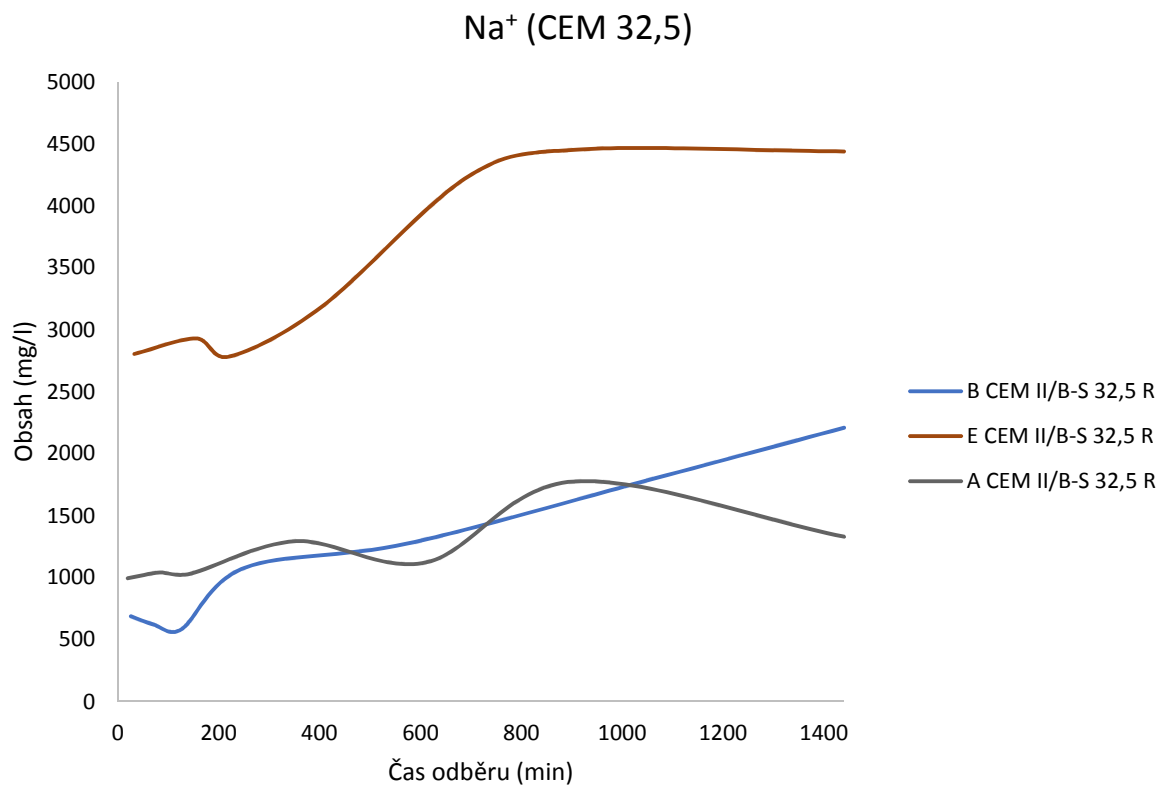
Tabulka 5 Alkalické ekvivalenty testovaných cementů uvedené v technických listech

Vzorek cementu	ekv
B CEM II/B-S 32,5 R	0,75
E CEM II/B-S 32,5 R	0,91
A CEM II/B-S 32,5 R	0,75
A CEM I 42,5 R	0,64
B CEM I 42,5 R	0,64
C CEM I 42,5 R (ra)	0,63-0,73
C CEM II/B-S 42,5 N	neuveden
D CEM I 42,5 R	neuveden
E CEM I 42,5 R	0,82
D CEM III/A 42,5 N	neuveden

Pro porovnání se získanými hodnotami obsahu alkálií jsou v Tabulka 5 uvedeny alkalické ekvivalenty testovaných cementů, dostupné z technických listů vybraných testovaných cementů, které užívá výrobce. Na alkalickém ekvivalentu se podílejí oxidy Na_2O a K_2O a nelze z této hodnoty určit jaký je podíl jednotlivých iontů.

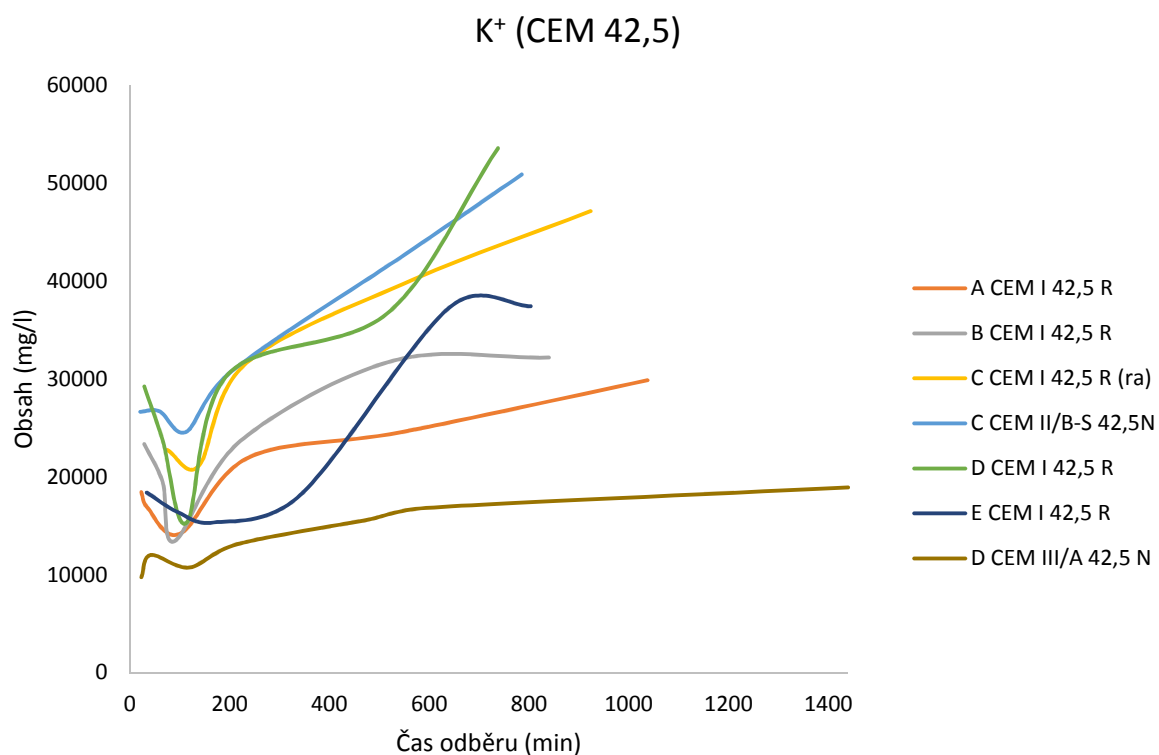


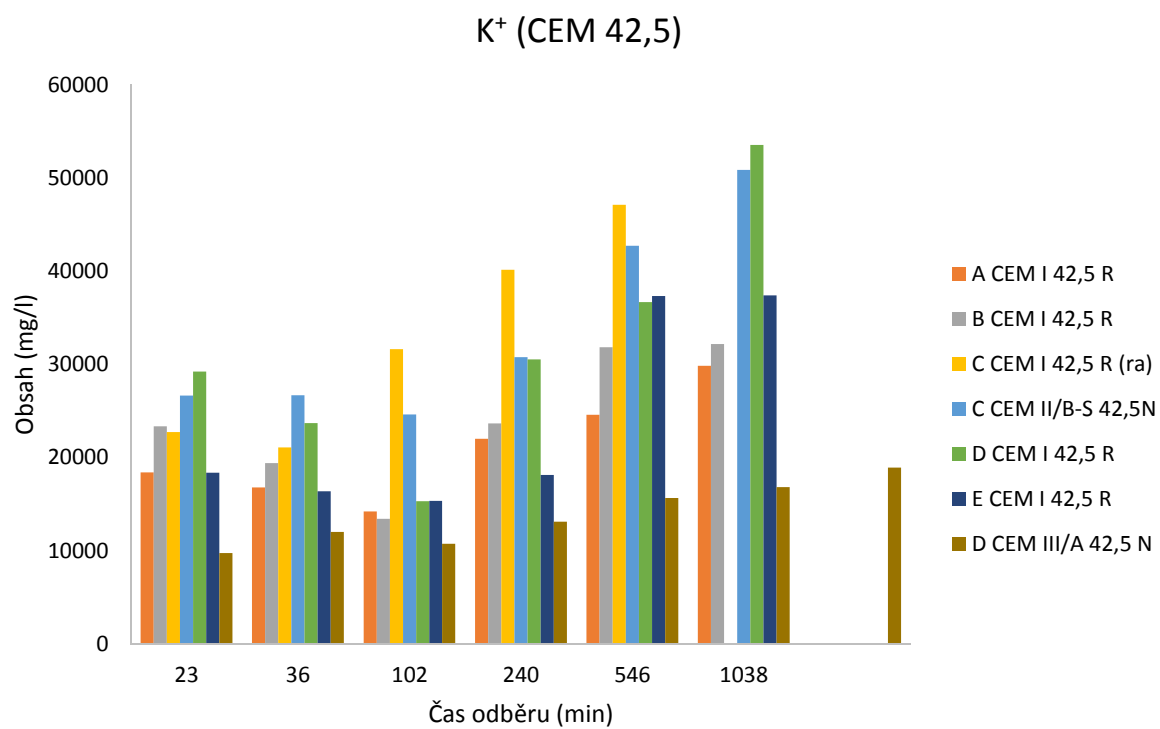
Obrázek 13 Graf vývoje obsahu draslíku pro cementy pevnostní třídy 32,5



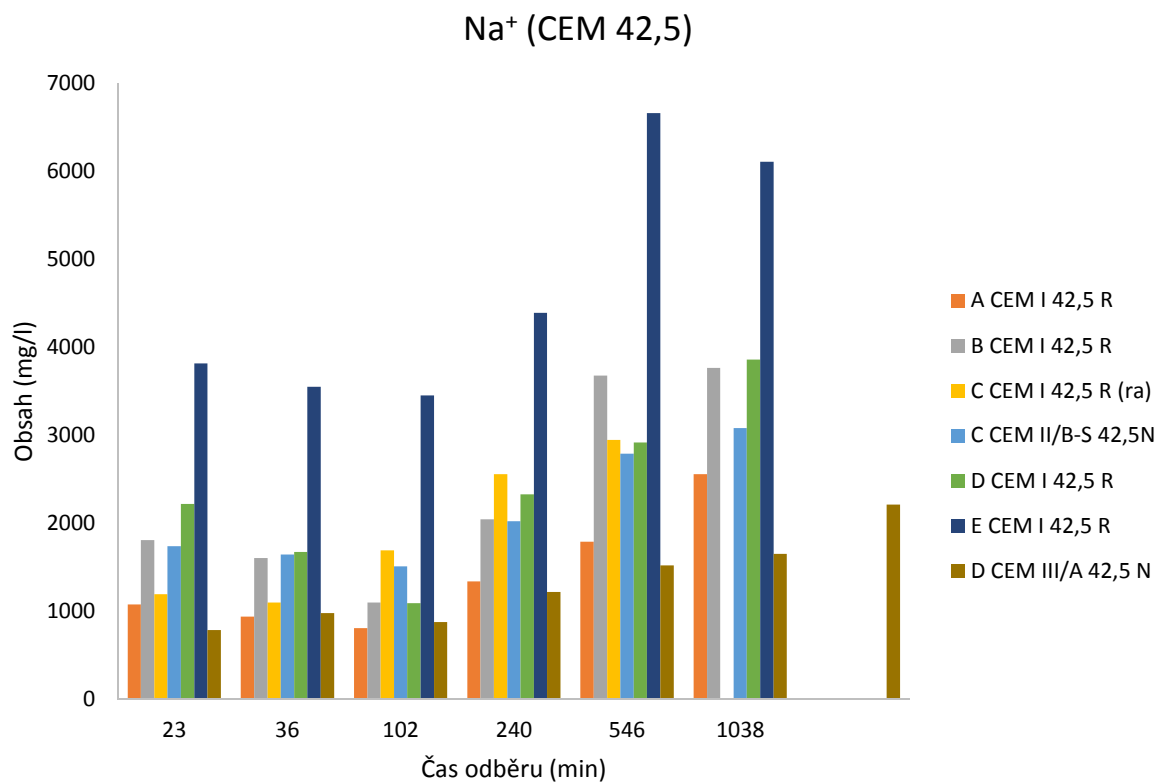
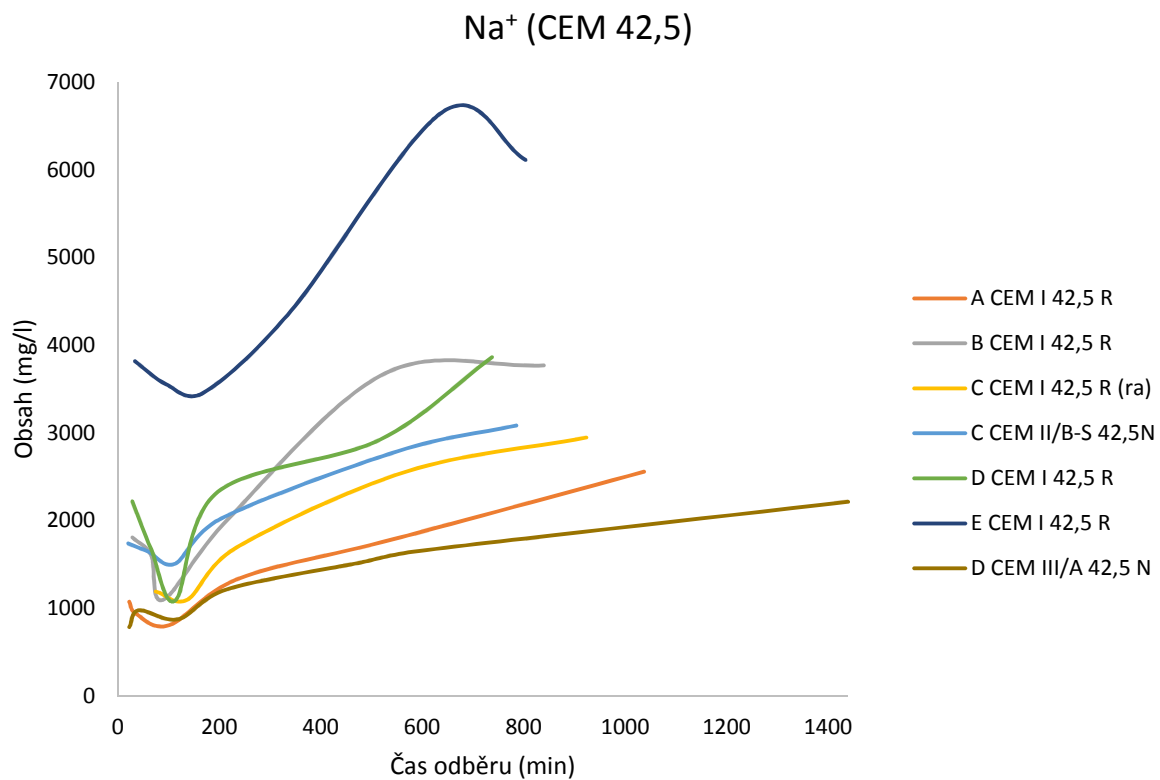
Obrázek 14 Graf vývoje obsahu sodíku pro cementy pevnostní třídy 32,5

Z Obrázek 13 a Obrázek 14 lze vidět, že cement E CEM II/B-S 32,5 R vykazuje nejvyšší obsah obou kationtů z testovaných cementů s vazností 32,5. Tato skutečnost odpovídá i nevyššímu alkalickému ekvivalentu z testovaných cementů. Obsah sodných iontů je přibližně dvakrát vyšší než u obou dalších vzorků z pevnostní třídy 32,5. Cementy z B a A mají uváděnou stejnou hodnotu alkalického ekvivalentu. Draselné i sodné ionty jsou u vzorku z B ve větším množství oproti cementu z cementárny A. Vývoj obsahu Na^+ a K^+ v cementu z A vykazuje výrazně kolísavý průběh v průběhu odběrů což oproti ostatním vzorkům neodpovídá trendu.





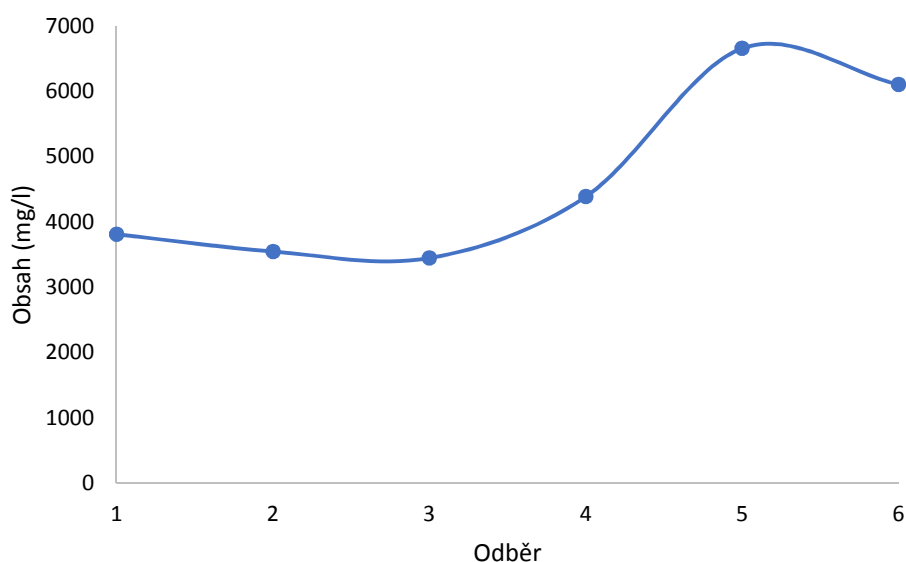
Obrázek 15 Graf vývoje obsahu draslíku pro cementy pevnostní třídy 42,5



Obrázek 16 Graf vývoje obsahu sodíku pro cementy pevnostní třídy 42,5

Grafické závislosti obsahu iontů v průběhu hydratace cementů pevnostní třídy 42,5 jsou znázorněny na Obrázek 15 a Obrázek 16. Nejnižší obsah sodíku a draslíku vyloučeného do roztoku v průběhu hydratace byl analyzován u vzorku D CEM III/A 42,5 N. To je způsobeno typem tohoto cementu a jeho složením. Jde o pomalu tuhnoucí cement, a proto byl pórový roztok přítomen nejdelší dobu. U cementů, které vykazují přibližně stejný obsah draselných iontů (tj. cementy z C a D), lze předpokládat i velmi podobnou hodnotu alkalického ekvivalentu. Ta ovšem nebyla v technickém listu uvedena. Tyto cementy vykazují také velmi podobnou hodnotu obsahu sodíku v pórovém roztoku. Tvary křivek vývoje obsahu alálií těchto cementů mají velmi podobný tvar a lze tak předpokládat velmi podobné chování a reaktivitu. Obsah sodíku u cementu E CEM I 42,5 R značně převyšuje ostatní analyzované cementy. Tato skutečnost je potvrzena vysokým alkalickým ekvivalentem, uvedeným pro tento cement. Obsah draslíku však koresponduje s trendem ostatních vzorků. U tohoto cementu je též pozorován pokles obsahu při posledním odběru oproti předchozímu vývoji obsahu iontů. Na porovnání dvou testovaných pomalu tuhoucích cementů C CEM II/B-S 42,5 N a D CEM III/A 42,5 N, lze z grafů na Obrázek 15 a Obrázek 16 vidět, jak množství a typ příměsí ovlivňují množství alkálií vyloučených do roztoku. Při větším množství příměsí je pozorován vyšší obsah alkálií u cementu z cementárny C.

Vývojové křivky obsahu sodných a draselných iontů pro jeden vzorek jsou tvarově stejné, liší se pouze v obsaženém množství. K^+ se nachází v cementech v přibližně desetkrát vyšším množství než Na^+ . Alkalické ionty jsou tak vylučovány ve stejnou chvíli do roztoku a vzájemně se kopírují.



Obrázek 17 Vývojová křivka obsahu sodných iontů cementu E CEM I 42,5 R v průběhu odběrů během hydratace

Tvar křivek vývoje obsahu alkálií v pórovém roztoku (viz příklad na Obrázek 17) odpovídá hydrataci cementu a kalorimetrickým křivkám (Obrázek 5). V počátku dochází k poklesu obsahu iontů obsažených v roztoku (1. a 2. odběr). Jak dochází k hydrataci cementového zrna a voda se zabudovává do struktury jsou spotřebovávány i alkalické ionty v záměsové vodě.

Následné zvolňování (oblast třetího odběru) probíhá v době, kdy z roztoku krystalizuje portlandit a dochází k snížení pH roztoku a tvorbě CSH gelu na povrchu. Jak v průběhu hydratace dochází k rozpadu sítě SiO_2 , jsou do roztoku uvolňovány intersticiální ionty alkálií a alkálie pocházející ze záměsové vody. To se na křivce projevuje jako nárůst obsahu alkálií v roztoku (4. a 5. odběr). Strmost růstové křivky je dána počtem reakčních center, tj hranicemi zrn, které jsou určeny hrubostí cementu. Pokud po růstové křivce dochází k poklesu obsahu alkálií, dochází k tvorbě NSH gelu (N značí sumu Na^+ a K^+ , oblast šestého odběru). Jednotlivé děje se mohou vzájemně překrývat v průběhu hydratace.

Získaná data alkalického obsahu přesně nepopisují, v jakých fázích jsou alkálie zabudovány a jaké vlivy na ně mohou při rozpadu těchto fází působit, znázorňují pouze vylučování alkálií do roztoku. ASR a s tím spojený vývoj alkálií je dlouhodobá reakce a může se projevovat i po několika letech od přípravy betonu. Je zde možnost, že všechny důležité milníky průběhu zde nebyly postihnuty. Také samotné vývojové křivky nemusejí být přímo spojeny a mezi odběry může docházet ke kolísání obsahu. Časy odběrů však byly voleny dle důležitých bodů hydratace na základě výsledků kalorimetrie.

Velmi podnětným výzkumem studia problematiky ASR by bylo pozorování vylučování vápenatých iontů do pórového roztoku v průběhu hydratace cementové kaše. Tento výzkum byl nejprve prováděn i v této práci a byl společně s alkáliemi detekován na ICP-OES. Ovšem po odebrání pórového roztoku do vialky docházelo k vysrážení vápníku na stěnách v podobě Ca(OH)_2 . Výsledky tak nebyly průkazné. Následným zkoumáním tohoto problému bylo zjištěno, že by se muselo pracovat v ochranné atmosféře a vzorek ihned analyzovat. Společně s vývojovými křivkami vápníku, by byl velice podnětným výzkumem experiment, založený na přípravě past se zvýšeným vodním součinitelem. V přípravě betonů v praxi není přesně dodržováno množství vody a vyšší vodní součinitel by ukázal vliv na vývoj alkálií v cementové kaši. Tento výzkum a opakování analýzy cementů na obsah vápníku nemohly být v této práci provedeny s ohledem na nastalé společenské situace.

4 ZÁVĚR

V práci bylo sledováno množství uvolňovaných alkálií do pórového roztoku v průběhu hydratace různých portlandských cementů (dle ČSN EN 197-1). Při hydrataci portlandských cementů, jsou v záměsové vodě alkálie vždy přítomny. To je dáno hydratačními reakcemi a jejich produkty. V průběhu hydratace dochází k uvolnění různého množství alkálií do roztoku. Alkálie tvoří prostředí s vysokým pH kde reakcí s reaktivním SiO_2 vzniká gel, který je zpravidla nebezpečný pro betonové konstrukce z důvodu svého expanzního charakteru.

Z toho důvodu byl vztah mezi reaktivním SiO_2 a alkáliemi studován. Sledována byla přítomnost alkálií, které by dále mohli reagovat. Cementy vyráběné v České republice vynikají oproti zahraničním cementům vysokým obsahem draselných iontů na úkor iontů sodných. To je dáno mineralogickým složením výchozí suroviny při výrobě cementu. Z toho důvodu, byly i při řešení této bakalářské práce draselné ionty dominantní.

Veškeré testované vzorky obsahovali tolik alkálií, že po jejich přepočtu, se alkalický ekvivalent pohyboval za bezpečnou hranicí stanovenou Stantonem. ASR tak může potenciálně probíhat, pokud nedojde k jejímu potlačení vhodnou metodou. Výhodné by tak bylo použít tyto cementy spolu s nereaktivním kamenivem (bez obsahu reaktivní formy SiO_2), čímž by došlo k odstranění jedné ze tří podmínek nutných pro průběh ASR, které by tvořili nebezpečný gel. Přidání složky reaktivnější než alkálie, a tvořící méně nebezpečné látky reakcí s SiO_2 , by i za použití reaktivního kameniva tento problém vyřešilo. Mezi takové látky patří například lithné sloučeniny. Nahradit pak část cementu, jinou, nereaktivní sloučeninou (jako například pucolány) je nejvýhodnější řešení z ekonomického hlediska a dojde tak ke snížení celkového množství alkálií v betonu. Je zde samozřejmě stále možnost, že nejvhodnější způsob eliminace tohoto problému stále nebyl nalezen a je zde prostor pro další zkoumání.

Testy provedené v rámci této bakalářské práce, ukázaly na podobnost uvolňování draselných a sodných iontů a jejich přímou na hydratačních procesech v čase. Výsledky práce ukazují množství alkálií, které jsou v hydratovaném cementu k dispozici pro případnou reakci s reaktivním SiO_2 . Tyto informace jsou zcela zásadní pro posouzení míry nebezpečí ASR a následné destrukce betonových krytů.

V případě, že je jsou tyto informace známy, je možné řešit problém s případnou ASR přidávkem pucolánu do betonu nebo použitím kameniva s minimálním obsahem reaktivního oxidu křemičitého.

5 ZDROJE

- [1] Jirásek, J., Vavro, M.: Nerostné suroviny a jejich využití. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3
- [2] Cement, 2010. VŠB [online]. Ostrava: vsb [cit. 2020-01-14]. Dostupné z: http://homel.vsb.cz/~khe0007/opory/opory.php?stranka=malty_cement
- [3] Josef Láznička Studium alkalicko-křemičité reakce v cementobetonových krytech. Brno, 2017. 56 s., 41 s. příl. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Rudolf Hela, CSc. <https://docplayer.cz/25519026-Alkalicko-kremicita-reakce-dusledky-pro-cementobetonove-kryty.html>
- [4] RAJABIPOUR, Farshad, Eric GIANNINI, Cyrille DUNANT, Jason IDEKER a Michael THOMAS. Cement and Concrete Research: Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps [online]. 2015, , 130-146 [cit. 2020-01-14]. DOI: 0008-8846.
- [5] LINDGÅRD, Jan, Özge ANDIÇ-ÇAKIR, Isabel FERNANDES, Terje F. RØNNING a Michael D.A. THOMAS. Alkali-silica reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing. Cement and Concrete Research [online]. 2012, 42(2), 223-243 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.10.004. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884611002687>
- [6] ED. BY R.N. SWAMY. The Alkali-silica reaction in concrete [online]. [OnlineAusg.]. Glasgow: Blackie [u.a.], 1992 [cit. 2020-01-14]. ISBN 02-030-36638. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=p8-3BiBbYMC&oi=fnd&pg=PP1&dq=historical+background+of+alkali+silica+reaction&ots=TENSgUSrIJ&sig=84CWOhp2vckaHE0XVaSBepmRxgA&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- [7] MODRÝ, S. Vyloučení alkalické reakce kameniva v betonu na stavbách pozemních komunikací: Etapa a) Rešeršní průzkum alkalické reakce s vyhodnocením. Kloknerův ústav ČVUT, 2003.
- [8] MINISTERSTVO DOPRAVY. Technické podmínky 137: Vyloučení alkalické reakce kameniva v betonu na stavbách pozemních komunikací. 3. Praha: Ministerstvo dopravy, 2013, 52 s.
- [9] DOVÁL, Martin. Alkalicko - křemičitá reakcia kameniva v betóne: Skúsenosti s ASR v Nemecku, nové urychlené metódy stanovenia kameniva citlivého na prítomnosť alkálií [CD]. Bratislava: Slovenská asociácia výrobcov transportbetónu, 2009 [cit. 2020-01-14]. Dostupné z: www.savt.sk

- [10] Cement, 2010. *EBeton* [online]. Praha: Svaz Výrobců Betonu [cit. 2020-01-14]. Dostupné z: <http://www.ebeton.cz/pojmy/cement>
- [11] Složky cementů: Chemické složení cementů, 2012. *Stavební komunita* [online]. Bratislava: Stavební komunita, 2012 [cit. 2020-01-14]. Dostupné z: <http://stavebnikomunita.cz/profiles/blogs/slozky-cementu>
- [12] Filip Kolaja Vliv teploty prostředí na průběh tuhnutí cementového kamene. Brno, 2017. 80 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [13] MONČEKOVÁ, M. Úloha síranu železnatého jako regulátoru tuhnutí a redukčního činidla portlandského slínku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 121 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc..
- [14] KLOUDA, Pavel, 2016. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko. ISBN 978-80-86369-22-8.
- [15] PEKAŘ, Miloslav, Martina KLUČÁKOVÁ, Michal VESELÝ a Michal ČEPPAN, 2003. *Fyzikální chemie a fotochemie: [praktikum]*. 1. Brno: Vysoké učení technické. ISBN 80-214-2470-2.
- [16] Alkali-Silica Reaction, 2016. *The Federal Highway Administration (FHWA)* [online]. WASHINGTON, DC: (FHWA), 2016 [cit. 2020-01-15]. Dostupné z: <https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/pccp/03047/02.cfm?fbclid=IwAR3AHGUen2wNzFxnCbFryp6SYFjFXzTe9FDSeB8RA-0T96HJvMGRw7kd7nI>
- [17] EL KHOURY, Diana El Khoury, 2018. Silicon dioxide chemical structure. In: *ResearchGate* [online]. Berlin: ResearchGate [cit. 2020-01-15]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/2-Silicon-dioxide-chemical-structure-of-a-tetrahedral-basic-unit-b-quartz-like_fig62_325249053
- [18] Sequence of alkali-silica reaction (ASR) in concrete, 2016. In: *Federal Highway Administration* [online]. Washington, DC: Federal Highway Administration [cit. 2020-01-15]. Dostupné z: <https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/concrete/06133/002.cfm>
- [19] *Extrusion of Joint-Sealing Material Triggered by Excessive Expansion from ASR.*, 2016. *The Federal Highway Administration (FHWA)* [online]. WASHINGTON, DC: (FHWA), 2016 [cit. 2020-01-15]. Dostupné z: <https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/pccp/03047/02.cfm>

- [20] SEM of CH and CSH, 2009. In: *Researchgate* [online]. Berlin: Researchgate [cit. 2020-01-15]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/SEM-of-CH-and-CSH-Mix-8_fig7_264882831
- [21] SIKOROVÁ, Věra. Způsoby využití by-passových cementářských odprašků v technologii stavebních hmot. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zavprace/detail/115691>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Lukáš Kalina.
- [22] Hydratace cementového betonu, 2010. In: VŠB – *Technická univerzita Ostrava* [online]. Ostrava: VŠB [cit. 2020-01-15]. Dostupné z: http://homel.vsb.cz/~khe0007/Predmety/Stavebni%20hmoty/Prednaska_c.6.pdf
- [23] NĚMCOVÁ, Milada, 2016. Kalorimetrická rovnice. In: *DocPlayer* [online]. Praha: DocPlayer, 2016 [cit. 2020-01-15]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/6889407-Kalorimetricka-rovnice.html>
- [24] Schematic view of an ICP-OES, 2015. In: *ResearchGate* [online]. Berlin: ResearchGate [cit. 2020-01-15]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-view-of-an-ICP-OES-54_fig26_303405520
- [25] Schéma AAS, 2008. In: *Ach UPOL* [online]. Olomouc: Katedra analytické chemie - UP Olomouc [cit. 2020-01-15]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/files/achzp-4.pdf>
- [26] HEŘMÁNKOVÁ, Věra, 2010. *Stavební látky: cvičebnice k předmětu Ai01*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta stavební, Ústav stavebního zkušebnictví. ISBN 978-80-214-4047-0.
- [27] BURIANOVÁ, Klára. Optimalizace technologických vlastností cementových formovacích směsí. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 136 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Karel Rusín, DrSc.
- [28] Rozpouštění: Roztoky, 2010. *Laboratorní technika* [online]. Hradec Králové: Vyšší odborná škola zdravotnická a Střední zdravotnická škola, 500 03 Hradec Králové [cit. 2020-03-01]. Dostupné z: <https://lat.zshk.cz/vyuka/rozpousteni.aspx>
- [29] BETON – VZTAH MEZI STRUKTUROU A VLASTNOSTMI, 2016. *DOCPlayer* [online]. Praha: ČVUT, Katedra materiálového inženýrství a chemie, 2016 [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/17577028-Katedra-materialoveho-inzenyrstvi-a-chemie-beton-vztah-mezi-strukturou-a-vlastnostmi.html>
- [30] TOMALA, L. *Vápenato-hlinité fáze - hydratace při různých počátečních podmínkách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 54 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Koplík, Ph.D.

- [31] TAM AIR brochure, 2013. In: TA instruments [online]. New Castle: TA instruments [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/TAM%20AIR%20brochure.pdf>
- [32] ŠAUMAN, Zdeněk, 1993. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR. ISBN 80-214-0509-0.
- [33] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL, 1981

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A	Al_2O_3
AFm	monosulfát, $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{15}$
AFt	ettringit, $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$
aq	vodný roztok, aqua
ASR	alkalicko-křemičitá reakce, z anglického alkali-silica reaction
C	CaO
CH	vápno, portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$
C_xSH_y	CSH gel, $m\text{CaO}.n\text{SiO}_2.p\text{H}_2\text{O}$
C_2S	belit, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C_3A	celit, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
C_3AH_6	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
C_3AH_{12}	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
C_4AF	brownmillerit, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
C_xFH_y	$x\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
C_3S	alit, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
ekv	alkalický ekvivalent
F	Fe_2O_3
H	H_2O
ICP-OES	optická emisní spektrofotometrie s indukčně vázaným plazmatem
S	SiO_2
$\bar{\text{S}}$	energósádovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$