

HLINITANOVÝ CEMENT JAKO POJIVO KONSTRUKČNÍHO BETONU – STAV BETONU Z KONSTRUKCE MOSTU PO PADESÁTI LETECH

CALCIUM ALUMINATE CEMENT AS A BINDER FOR CONSTRUCTION CONCRETE – CONDITION OF THE CONCRETE FROM THE BRIDGE AFTER FIFTY YEARS

PAVLA ROVNANÍKOVÁ,
PATRIK BAYER,
LUBOMÍR VÍTEK

Hydratovaný hlinitanový cement mění svoje mechanické vlastnosti v průběhu let v závislosti na okolních podmínkách. Změny jsou důsledkem přeměny (konverze) hydratovaných slinkových minerálů, z hlediska termodynamiky, na stálejší formy, které se vyznačují menším molárním objemem, a to vede k vyšší porositě betonu. Důsledek této konverze je ukázán na příkladu nosné konstrukce mostu z hlinitanového betonu na konci jeho životního cyklu.

Hydrated calcium aluminate cement changes its mechanical properties depending on environmental conditions. The thermodynamically stable compounds with smaller molar volume are formed. This process causes a higher porosity of concrete. The illustrative example of conversion process of calcium aluminate concrete is presented on the bridge deck.

Hlinitanový cement byl objeven ve Francii v roce 1865, kdy byla roztavena a po zchlazení pomleta směs vápna a oxidu hlinitého. V roce 1888 byl udělen UK patent na vápencovo-bauxitový cement (tepelným rozkladem vzniká z vápence oxid vápenatý a z bauxitu oxid hlinitý). První komerční výroba byla realizována v roce 1913 v Lafarge ve Francii.

Hlinitanový cement (CAC) má některé přednosti před portlandským cementem (PC):

- jednodenní pevnosti CAC jsou vyšší než dvacetiosmidenní pevnosti PC
- beton vyrobený z CAC je odolný proti působení síranů
- vyvíjí značné množství hydratačního tepla, je vhodný pro zimní betonáž
- je odolný působení vysokých teplot. CAC má však dvě zásadní nevýhody.
- vysokou cenu
- konverzi hydratačních produktů na termodynamicky stálejší formy, které se vyznačují menším molárním objemem;

z toho vyplývá zákaz použití CAC na výrobu konstrukčního betonu.

Důsledky konverze CAC se začaly projevovat od 50. let 20. století, u některých konstrukcí z hlinitanového betonu došlo k výraznému snížení pevností, které vedlo až jejich kolapsu.

Po havárii konstrukce v roce 1985 v naší republice bylo vydáno Usnesení vlády ČSFR č. 163/85 k řešení problémů železobetonových konstrukcí, které nepovoluje používání hlinitanových cementů ke konstrukčním účelům.

I v dnešní době ještě existují v České republice konstrukce, které byly postaveny do poloviny 20. století a jsou z hlinitanového betonu. Takovými konstrukcemi jsou také dva mosty v obci Vojkovičky v Moravskoslezském kraji. Při prohlídce mostů v roce 2000 vzniklo podezření, že pravé poloviny nosných konstrukcí jsou z hlinitanového betonu, což následně potvrdil chemický rozbor betonu. V roce 2002 byla nalezena původní projektová dokumentace z roku 1950, včetně protokolu o zkouškách pevností na betonových krychlicích, která potvrdila, že pro přípravu betonu byl použit hlinitanový cement s názvem Bauximent. V roce 2002 byl proveden diagnostický průzkum, který ukázal na podstatné snížení pevností betonu. Průzkum v roce 2006 vykázal jejich další pokles. Při posledním průzkumu bylo provedeno kompletní vyšetření stavu betonu z hlediska chemického a mineralogického složení a z hlediska mikrostruktury.

DRUHY A SLOŽENÍ CAC

Vlastnosti hlinitanových cementů jsou určeny obsahem hliníku. CAC lze rozdělit na dva základní typy: cementy, které mají 36 až 58 % Al_2O_3 a cementy s obsahem oxidu hlinitého vyšším než 68 %. První druh cementu se obvykle používal, v některých státech dosud používá, pro konstrukční betony, uložené při běžných teplotách, druhý druh se používá pro vysoko-temperатурní aplikace.

Z chemického hlediska jsou hlavními složkami hlinitanových cementů oxidy

Chemické složení [% hmot.]		
Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
36 až 45	3 až 8	8 až 16
48 až 58	5 až 7	1,5 až 3,5
68 až 73	0,5	0,4 až 0,2
78 až 90	0,3	0,2

Tab. 1 Chemické složení CAC

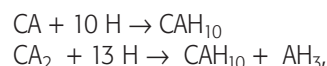
Tab. 1 Chemical composition of CAC

hlinitý a vápenatý, v malém množství se vyskytuje oxid železitý, křemičitý, hořečnatý, titanitý, sodný, draselný, chromitý a fosforečný. Cementy s obsahem Al_2O_3 v rozmezí 36 až 58 % mají vyšší obsah křemičitanových a železitých sloučenin, zatímco cementy s vysokým obsahem Al_2O_3 je obsahují v nepatrném množství. Obsah základních složek CAC v závislosti na obsahu Al_2O_3 je uveden v tab. 1.

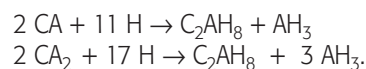
V CAC jsou obsaženy jako hlavní minerály hlinitan vápenatý, CA a dihlitan vápenatý, CA_2 , v menší míře mayenit, C_{12}A_7 . Kromě těchto fází může CAC obsahovat korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, aluminoforit C_4AF , gehlenit C_2AS , belit $\beta\text{-C}_2\text{S}$, pleochorit $\text{C}_6\text{FA}_4\text{S}$, případně další minerály.

HYDRATAČNÍ A KONVERZE

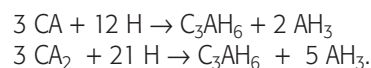
Hydratační hlinitanového cementu vznikají v závislosti na teplotě, na molárním poměru $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a na koncentraci Ca^{2+} a Al^{3+} v kapalně fázi, různé druhy hydratovaných hlinitanů vápenatých. Při teplotě pod 20 °C vzniká z obou hlinitanů vápenatých termodynamicky nestálý CAH_{10}



a při teplotě mezi 20 a 30 °C se tvoří termodynamicky nestálý C_2AH_8



Hydratuje-li CAC při teplotě nad 30 °C, pak se tvoří termodynamicky stálý C_3AH_6

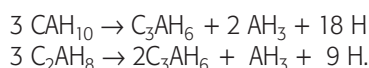


Složka	Měrná hmotnost [kg m ⁻³]
CAH ₁₀	1,72
C ₂ AH ₈	1,95
C ₃ AH ₆	2,52
AH ₃	2,40

Tab. 2 Měrné hmotnosti hydratačních produktů CAC

Tab. 2 Density of hydration products of CAC

Většina hydratačních produktů se tvoří během 24 h. Výsledkem je pevná a velmi hutná cementová matrice. Existuje však problém nestability hexagonálních hydratovaných hlinitanů vápenatých CAH₁₀ a C₂AH₈, které se při teplotách nad 30 °C přeměňují na kubickou, termodynamicky stálou fázi C₃AH₆ a AH₃. Reakce lze popsat rovnicemi:



Uvedená přeměna, zvaná konverze, probíhá pomalu (mnoho roků) i při teplotě 20 °C, ale s rostoucí teplotou rychlost reakce roste. Při teplotě 50 °C proběhne přeměna fází během několika hodin. Během konverzního procesu existující hydráty CAH₁₀ a C₂AH₈ uvolní vodu, která zaplní volné místo, vzniklé tvorbou produktů s menším molárním objemem a s vyšší měrnou hmotností (tab. 2). V důsledku zmenšení molárního objemu vzroste značně porozita a propustnost, které vedou ke značnému snížení pevností.

Stupeň konverze lze zjistit na základě rozboru průběhu křivek termické analýzy. Rozkladné teploty hydratovaných hlinitanů vápenatých jsou uvedeny v tabulce 3.

Počátek tuhnutí nastává u cementů s nižším obsahem Al₂O₃ zpravidla po 1 až 1,5 h po smísení cementu s vodou, doba tuhnutí je mezi 4 a 6 h, u vysoce hlinitanových cementů je počátek doby tuhnutí v rozmezí 3 až 6 h a doba tuhnutí 3 až 8 h.

Beton z hlinitanového cementu se vyznačuje rezavou barvou pojiva. Ukázka betonu z vývrtu z mostu je na obr. 1.

Tab. 3 Dehydratace hydrátů

Tab. 3 Dehydration of hydrates

Hydrát	CAH ₁₀	C ₂ AH ₈	C ₃ AH ₆	AH ₃
Teplota dehydratace [°C]	100 až 130	170 až 195	300 až 360	210 až 300



Obr. 1 Hlinitanový beton

Fig. 1 Calcium aluminate concrete

NORMATIVNÍ DOKUMENT

Přesto, že v mnohých státech je pro konstrukční účely používání hlinitanového cementu zakázáno, byla vydána norma pod číslem ČSN EN 14647, která je platná v České republice od 1. června 2006. V normě je v požadavcích na chemické složení CAC uveden obsah Al₂O₃ v rozmezí 36 až 58 %. Z této koncentrace vyplývá, že norma je vytvořena pro cementy s nižším obsahem Al₂O₃ a uvažuje přítomnost dalších složek v cementu v nezanedbatelném množství, takových jako aluminoforit C₄AF, gehlenit C₂AS, belit β-C₂S. V normě jsou uvedeny pokyny pro používání hlinitanového cementu v betonu a v maltě a rychlá zkouška pro odhad nejmenší dlouhodobé pevnosti betonu z hlinitanového cementu, kterou se zjišťuje snížení pevnosti vlivem konverze.

POPIS KONSTRUKCE MOSTU

Most (obr. 2) byl postaven v letech 1950 až 1951 na místě dřevěných mostů, které nahradily válkou zničené betonové mosty. Nosnou konstrukci tvoří monolitická železobetonová deska tloušťky 0,54 m, délka přemostění je 9,5 m, šířka nosné konstrukce je 11,38 m. Most má podélnou spáru, která svědčí o tom, že most byl budován po polovinách. Jedna polovina mostu byla vystavěna z betonu z hlinitanového cementu Bauximent. Z dochovaného protokolu o zkouškách z roku 1950 bylo zjištěno, že beton



Obr. 2 Most z CAC betonu

Fig. 2 Bridge from CAC concrete

vykazoval průměrnou pevnost v tlaku 43,6 MPa.

DIAGNOSTIKA MOSTU

Diagnostika mostu byla provedena v roce 2002 a 2006. V roce 2002 byly stanoveny pevnosti v tlaku na vývrtech z opěr a nosné konstrukce, objemová hmotnost, modul pružnosti UZ metodou, hloubka karbonatace fenoltaleinovým testem, obsah chloridů a obsah Al₂O₃. Výsledky jsou shrnuté v tab. 4.

Na základě zjištěných hodnot byl učiněn závěr, že hloubka karbonatace ani obsah chloridů nejsou pro konstrukci nebezpečné. Zjištěná pevnost v tlaku oproti původní pevnosti z roku 1951 však ukázala na její výrazné snížení, a to z průměrné hodnoty 43,6 MPa na hodnoty, které odpovídají betonu třídy C 16/20.

V roce 2006 byly provedeny další mechanické zkoušky na vývrtech z konstrukce. Po čtyřech letech od posledního stanovení pevnosti v tlaku se průměrná pevnost snížila na hodnoty, odpovídající zařazení betonu konstrukce mostu do třídy C 12/15. Současně byla provedena analýza stavu betonu z hlediska chemického a mineralogického složení a porozity cementového tmelu v betonu.

Tab. 4 Výsledky diagnostického průzkumu v roce 2002

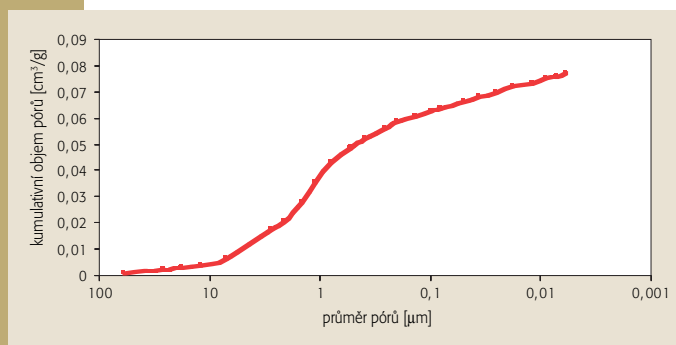
Tab. 4 Results of diagnostic investigation in year 2002

Vlastnosti	Hodnota
Objemová hmotnost [kg m ⁻³]	2190 až 2820
Pevnost v tlaku [MPa]	25,3
Modul pružnosti [GPa]	25,852
Hloubka karbonatace [mm]	3 až 5
Obsah chloridů [% hmot.]	0,004 až 0,04
Obsah Al ₂ O ₃ [% hmot. na hmot. betonu]	12,1 až 13,4

Vzorek	Ztr. ž. [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	MgO [%]	SiO ₂ [%]	SO ₃ [%]	CO ₂ [%]
beton	5,57	6,52	3,6	7,46	0,24	0,07	0,49	0,42
pojivo	–	36,44	20,12	41,7	1,34	0,39	–	–

Tab. 5 Složení CAC betonů

Fig. 5 Composition of CAC concrete



Obr. 4 Kumulativní objem pórů

Fig. 4 Cumulative volume of pores

Byla provedena chemická analýza, RTG difrakční analýza, termická analýza a porozimetrická analýza.

Chemická analýza

Chemická analýza betonu byla provedena po rozkladu vzorku v kyselině chlorovodíkové. Byl stanoven obsah nerozpustného podílu, který činil 75,53 %. V rozpustném podílu byl stanoven obsah Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, SiO₂ a síranů jako SO₃. U vzorku byla stanovena ztráta žíháním a obsah uhličitánů formou CO₂. Z výsledků analýzy bylo vypočteno složení pojiva. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tab. 5. Z chemické analýzy vyplývá poměr misení betonu pojivo : plnivu = 1 : 3,1.

RTG difrakční analýza

Analýzou výsledků spektra píků byla zjištěna přítomnost krystalických fází, byla potvrzena přítomnost křemene, a hydratovaných hlinitanů vápenatých, C₃AH₆ a AH₃, které vznikly konverzí z termodynamicky nestálých hydratovaných hlinitanů vápenatých, CAH₁₀ a C₂AH₈. Tyto fáze již nebyly v betonu RTG difrakční analýzou identifikovány.

Termická analýza (DTA)

Záznam z termické analýzy betonu je na obr. 3. V tab. 3 jsou uvedena teplotní rozmezí rozkladu jednotlivých hydratovaných fází. Endotermní píky na DTA křivce ukazují na dominantní přítomnost C₃AH₆,

AH₃ a nepatrné množství fáze CAH₁₀. Nestabilní fáze C₂AH₈ nebyla již ve vzorku betonu termickou analýzou identifikována.

V betonu došlo k přeměně (konverzi) termodynamicky nestabilních produktů hydratace C₂AH₈ a CAH₁₀ na stabilní hexagonální C₃AH₆ a AH₃. Ztráta hmotnosti při teplotě 800 °C odpovídá rozkladu CaCO₃, resp. karbonátového komplexu, který vznikl karbonatácí betonu.

Porozimetrie

V oblasti pórů velikosti 1 až 100 μm se nachází minimálně třetina přítomných pórů (obr. 4). Kumulativní objem pórů studovaného betonu odpovídá objemu pórů v betonu z portlandského cementu s vodním součinitelem $v/c = 0,7$. Pro betony z hlinitanového cementu je doporučován vodní součinitel do hodnoty $v/c = 0,4$. Je tedy zřejmé, že vysoká porozita je způsobena konverzí, při níž vznikají fáze s menším molárním objemem.

Elektronová rastrovací mikroskopie

Snímky z elektronového mikroskopu ukazují stav pojivového tmelu v betonu a potvrzují jeho vysokou porozitu. Na snímcích je zřetelné porušení cementového tmelu a je pozorovatelná vysoká porozita. Stav cementového tmelu v betonu z mostu je dokumentován na obr. 5 až 7, na obr. 8 až 10 je dokumentována mikrostruktura cementové pasty z cementu FONDU ve stáří 28 dnů, uložené při teplotě 22±2 °C. Tento druh cementu je ze skupiny CAC s nižším obsahem Al₂O₃.



Obr. 3 Termická analýza vzorku betonu

Fig. 3 Thermal analysis of concrete

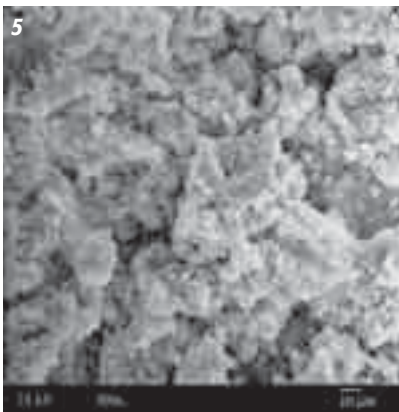
SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR

Chemická analýza ukázala, že se jedná o beton z hlinitanového cementu s obsahem Al₂O₃ 36 % hmot. Použitý cement patří do první skupiny hlinitanových cementů s nižším obsahem Al₂O₃.

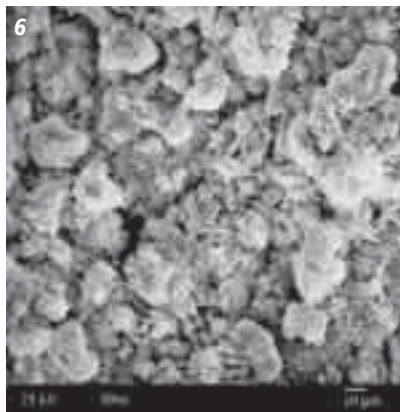
Z RTG difrakční a termické analýzy vyplynulo, že termodynamicky nestálé sloučeniny, C₂AH₈ a CAH₁₀, vzniklé při hydrataci hlinitanového cementu jsou již zcela konvertovány na termodynamicky stálé sloučeniny, C₃AH₆ a AH₃.

Porozimetrická analýza ukázala na vysokou porozitu cementového tmelu v betonu. Cementový tmel má vysoký podíl pórů velikosti od 1 do 100 μm. Snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu potvrzují porozimetrická měření. Porovnávali se snímky z CAC betonu starého 55 roku se snímky z CAC pasty z cementu obdobného složení ve stáří 28 dnů, lze u starého betonu konstatovat destrukci cementového tmelu a přítomnost pórů vzniklých při konverzi hydratovaných fází.

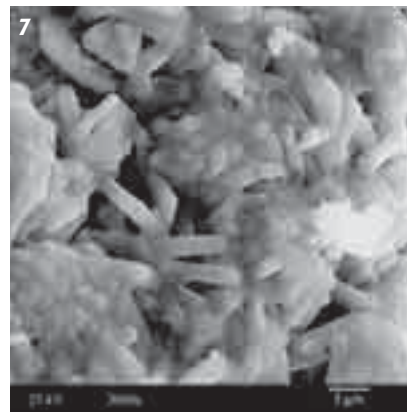
Z výsledků uvedených analýz vyplývá, že beton nosné konstrukce mostu je poškozen ve své podstatě. Tato změna je nevratná, protože vznikly produkty, které jsou termodynamicky stářejší než původní hydráty. Toto poškození není pouze v povrchových částech betonu konstrukce, ale v celé hmotě. Pevnosti v tlaku jsou dramaticky sníženy na třetinovou hodnotu původních pevností. U takových konstrukcí končí jejich životní cyklus. Na základě provedených analýz bylo rozhod-



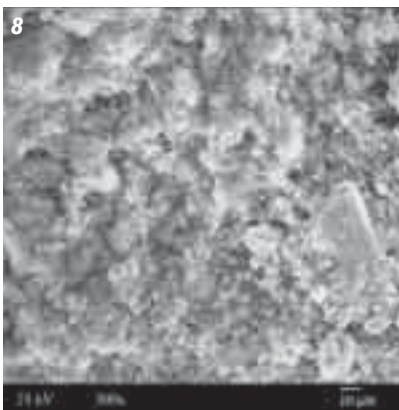
Obr. 5 Beton z mostu, zvětšeno 500x
Fig. 5 Concrete from the bridge, magnification 500x



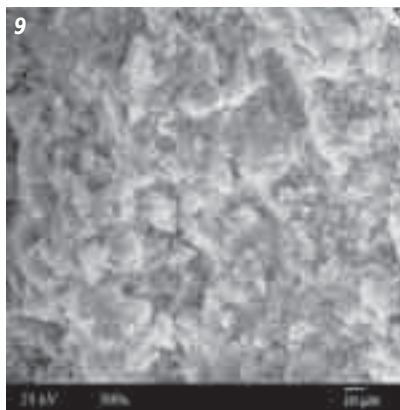
Obr. 6 Porézní mikrostruktura betonu z mostu, zvětšeno 500x
Fig. 6 Porous microstructure of concrete of the bridge, magnification 500x



Obr. 7 Póry v cementovém tmelu v betonu z mostu, zvětšeno 2000x
Fig. 7 Pores in cement paste in concrete of the bridge, magnification 2000x

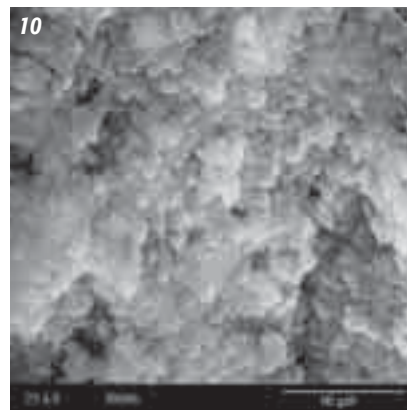


Obr. 8 Kompaktní cementová pasta z cementu FONDU, zvětšeno 500x
Fig. 8 Compact cement paste (FONDU), magnification 500x



Obr. 9 Kompaktní cementová pasta bez viditelných pórů z cementu FONDU, zvětšeno 500x
Fig. 9 Compact cement paste (FONDU) without visible pores, magnification 500x

Obr. 10 Jemná struktura cementové pasty z cementu FONDU, zvětšeno 3000x
Fig. 10 Fine structure of cement paste (FONDU), magnification 3000x



nuto o vyřazení pravé poloviny mostu z provozu.

Nabízí se otázka relevantnosti vydání normy ČSN EN 14647, když v České republice došlo v minulosti ke kolapsu konstrukce a řada konstrukcí z CAC byla odstraněna z důvodu výrazného snížení pevností a následných mechanických poškození.

Tento výsledek byl získán za finančního příspěví MŠMT ČR, projekt 1M0579, v rámci činnosti výzkumného centra CIDEAS a částečně byl podporován z grantu GA ČR 103/07/0034.

Prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.
tel.: 541 147 633
e-mail: rovnanikova.p@fce.vutbr.cz
Ing. Patrik Bayer, Ph. D.
tel.: 541 147 641
e-mail: bayer.p@fce.vutbr.cz
oba: Ústav chemie
Fakulta stavební VUT v Brně
Žitkova 17, 602 00 Brno

Ing. Lubomír Vítek
tel.: 541 147 825
e-mail: vitek.l@fce.vutbr.cz
Ústav stavebního zkušebnictví
Fakulta stavební VUT v Brně
Veveří 95, 602 00 Brno

Literatura:

- [1] High Alumina Cement. *Betoniek*, Sept., 1998, pp. 1–8
- [2] O'Driscoll M.: Alumina. cements. *Industrial Minerals*, December, 2000, pp. 35–46
- [3] Jensen T. R. et al.: Hydrothermal transformation of the calcium aluminum oxide hydrates $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ to $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ investigated by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, pp. 2300–2309
- [4] García del Cura et al.: Petrographical analysis of calcium aluminate cement mortars. Scanning electron microscopy and transmitted light microscopy. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, pp. 1881–1885
- [5] Soro J.: Thermomechanical characteristic of calcium aluminate cement and sand tapes prepared by tape casting. *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 26, 2006, pp. 3799–3807
- [6] Škvára F.: *Hydraulické maltoviny*, Nakladatelství VŠCHT Praha, 1993
- [7] <http://www.mct.cz/zarobeton.htm>