



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV PŘÍDAVKU MLETÉHO VÁPENCE NA VLASTNOSTI CEMENTO-STRUSKOVÝCH POJIVOVÝCH SYSTÉMŮ

EFFECT OF GROUND LIMESTONE ADDITION ON PROPERTIES OF CEMENT-SLAG BINDER
SYSTEMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VLASTIMIL BÍLEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0611/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Vlastimil Bílek	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Vliv přídavku mletého vápence na vlastnosti cemento-struskových pojivových systémů

Zadání bakalářské práce:

V práci bude prostudován vliv přídavku mletého vápence na vlastnosti cemento-struskových pojivových systémů. Studovány budou jednak mechanické vlastnosti připravených směsí v závislosti na množství přidaného vápence, dále pak mechanismus, jakým se přidaný vápenec podílí na výsledných vlastnostech a zda se podílí přímo aktivně při hydratačních procesech jako "reaktant".

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Vlastimil Bílek
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá vlivem přísavku mletého vápence na vlastnosti cemento-struskových pojivových systémů. Byl zkoumán a vzájemně porovnáván vývoj pevností v tlaku a v tahu za ohybu u binárních a ternárních systémů (past), ve kterých bylo vždy 25 % hmotnosti cementu nahrazeno jednou či dvěma přísavmi v různém poměru. Těmito přísavmi byla granulovaná vysokopecní struska a tři různé vápence, z nichž dva byly přírodní a jeden připravený srážením. Pro porovnání byly připraveny též směsi, do kterých byl místo strusky přidáván popílek. Mechanismus, kterým se jemně mletý vápenec zapojuje do hydratačního procesu, byl studován jednak pomocí měření vodivosti systémů simulujících prostředí v čerstvých pastách a jednak metodou TG-DTA, kterou bylo zjišťováno, jaké množství přidaného vápence zůstalo ve své původní formě a jaké množství se aktivně zapojilo do tvorby hydratačních produktů.

ABSTRACT

This thesis deals with the effect of ground limestone addition on properties of cement-slag binder system. The evolution of compressive and flexural strength of binary and ternary systems (pastes), where 25 % of cement was substituted by one or two admixtures in different ratio, were determined and mutually compared. Granulated blast furnace slag and three different limestones were these admixtures. Two of that limestones were natural and one was prepared by a precipitation. For comparison, mixtures, where ash was added instead of slag, were prepared. The mechanism, by which finely ground limestone participates in hydration process, was studied by conductometric measurements of systems simulating conditions in fresh pastes, and by TG-DTA method, which was used to determination of added limestone amount which remains in its original form and the amount which participates in the formation of hydration products.

KLÍČOVÁ SLOVA

Třísložkový pojivový systém, minerální přísav, vápenec, granulovaná vysokopecní struska, hydratace, počáteční pevnost, synergický efekt.

KEYWORDS

Ternary blended binder, mineral admixtures, limestone, granulated blast-furnace slag, hydration, early age strength, synergic effect.

BÍLEK, V. *Vliv přídavku mletého vápence na vlastnosti cemento-struskových pojivových systémů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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.

.....
podpis studenta

Poděkování

Děkuji svému školiteli Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za cenné rady, čas a připomínky. Dále děkuji všem, kteří mi pomáhali s některými měřeními, svému otci za pomoc při obstarávání informačních zdrojů a v neposlední řadě také celé mé rodině a přítelkyni za poskytnutí optimálního zázemí potřebného pro vznik této práce.

OBSAH

1 Úvod	6
2 Teoretická část.....	7
2.1 Historie výroby a užití portlandského cementu.....	7
2.2 Portlandský cement	9
2.2.1 Surovinová základna a výroba portlandského cementu	9
2.2.2 Hydratace portlandského cementu	11
2.3 Vysokopecní struska	12
2.3.1 Chemické složení vysokopecní strusky.....	13
2.3.2 Vliv strusky na vlastnosti pojivových systémů na bázi portlandského cementu	14
2.3.3 Hydratace strusky v přítomnosti portlandského cementu	14
2.4 Vápenec	14
2.4.1 Vápenec jako inertní plnivo v pojivových systémech.....	14
2.4.2 Vápenec jako aktivní složka pojivových systémů.....	15
2.4.3 Vývoj hydratačního tepla směsí s obsahem vápence	16
3 Experimentální část	17
3.1 Použité experimentální metody	17
3.1.1 Stanovení pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu	17
3.1.2 Diferenční termická analýza (DTA).....	18
3.1.3 Termogravimetrie (TG).....	18
3.1.4 Příprava testovacích tělísek pro zkoušení pevností v tlaku a v tahu za ohybu....	19
3.1.5 Vodivostní měření	20
4 Výsledky a diskuze.....	22
4.1 Použité suroviny	22
4.2 Testování mechanických vlastností směsí s obsahem strusky	23
4.2.1 Směsi s přídavkem vápence Carneuse 7	23
4.2.2 Směsi s přídavkem vápence Vitošov.....	25
4.2.3 Směsi s přídavkem sráženého CaCO ₃	27
4.3 Testování mechanických vlastností směsí s obsahem popílku.....	30
4.3.1 Směsi s přídavkem vápence Carneuse 7	30
4.3.2 Směsi s přídavkem vápence Vitošov.....	32
4.3.3 Směsi s přídavkem sráženého CaCO ₃	34
4.4 Výsledky z měření vodivosti.....	37
4.4.1 Jednosložkové systémy	37
4.4.2 Binární a ternární systémy.....	39
4.5 Výsledky z měření TG-DTA	42
4.5.1 Vstupní suroviny	42
4.5.2 Směsi s obsahem cementu, popílku a sráženého CaCO ₃	43
4.5.3 Směsi s obsahem cementu, strusky a sráženého CaCO ₃	45
4.5.4 Vyhodnocení uvedených hmotnostních křivek	46
5 Závěr.....	49
6 Seznam použitých zdrojů	51

1 ÚVOD

Základní složkou většiny hydraulických pojiv je portlandský cement. Existují také další cementy, které vždy obsahují určité množství portlandského slinku. Jejich typ závisí na příměsi, která je k portlandskému slinku přidávána. Mezi tyto příměsi patří například granulovaná vysokopecní struska, popílky nebo vápenec. Výhodou produkce těchto cementů je především menší energetická náročnost, menší spotřeba neobnovitelných zdrojů a v neposlední řadě také snížení produkce skleníkových plynů ve srovnání s čistým portlandským cementem třídy I. Jsou tedy šetrnější k životnímu prostředí, betony s jejich obsahem jsou levnější, mohou mít lepší mechanické vlastnosti a bývají chemicky odolnější [1, 3, 4].

Zmíněné výhody mohou se mohou v ještě větším měřítku projevit u tříložkových pojivových systémů nebo směsných cementů, které ale cementárny například v České republice prakticky nenabízejí a je proto nutné nahradit část portlandského cementu dvěma příměsami až přímo při výrobě betonu. Množství a typ příměsí se volí s ohledem na požadované vlastnosti betonu. Samozřejmě lze tento způsob uplatnit i v případě binárních pojivových systémů. Výhodou tohoto způsobu výroby betonů (myšleno smíchání příměsí s portlandským cementem) je to, že množství příměsí je přesně definováno, zatímco u cementů, které nabízí cementárny, je znám pouze určitý procentuální rozsah náhrady slinku příměsí rozmezí „od – do“. Další výhodou náhrady části portlandského cementu přímo na místě výroby betonu je to, že lze snáze modifikovat složení pojiva právě díky tomu, že cement i jednotlivé příměsi jsou skladovány odděleně. To znamená, že ze společných zásob je možné vyrábět vedle sebe betony o různém zastoupení jednotlivých příměsí a podle konkrétních požadavků odběratele.

Směsné cementy mohou být vyrobeny buď společným pomletím slinku a příměsí, nebo lze každou složku pomlít zvlášť a následně složky promísit. První zmíněná metoda je technologicky jednodušší a homogenizace je provedena v mlecím zařízení. Ovšem distribuce velikosti částic zde závisí na melitelnosti jednotlivých komponent, respektive jejich tvrdosti. Druhá metoda spočívá v pomletí jednotlivých složek odděleně, jejich odděleném skladování a konečně jejich smíchání v určitém poměru, který je určený požadavky spotřebitele. Tento způsob má několik výhod, jako je například řízení distribuce velikosti částic jednotlivých složek mletím, výběrem vhodného technologického postupu při mletí a také možnost ekonomické produkce menšího množství různých typů cementu v závislosti na poptávce [3].

Konkrétním příkladem tříložkového pojivového systému je například systém, kde je částečně nahrazen portlandský cement jemně mletým vápencem a granulovanou vysokopecní struskou. Obě dvě tyto příměsi mají své nedostatky, které lze při jejich současném použití vykompenzovat díky synergickému efektu. Přídavky vápence k portlandskému cementu podporují jeho hydrataci a tím způsobují zvýšení počátečních pevností a také snižují smrštění, ale naopak redukuje pevnosti dlouhodobé. Na druhou stranu použitím vysokopecní strusky lze pozitivně ovlivnit právě dlouhodobé pevnosti a také trvanlivost v agresivním prostředí, zatímco ovlivnění počátečních pevností je negativní. Dalším problémem je například zvýšení smrštění. Vhodnou kombinací obou uvedených komponent lze dosáhnout podobného vývoje pevnosti betonu jako v případě použití portlandského cementu [3, 4, 6, 13]. A právě pojivovými systémy tvořenými portlandským cementem, granulovanou vysokopecní struskou a vápencem se zabývá tato práce, přičemž největší důraz je zde kladen na úlohu vápence v uvedeném systému.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie výroby a užití portlandského cementu

Označení cement má svůj původ v latinském slově „caementa“, kterým Římané označovali zdivo z lomového kamene a pojiva. Na začátku 18. století bylo slovo „caementa“, přeloženo do francouzštiny jako „ciment“, kterým se až dodnes nazývá maltovina tuhnoucí pod vodou [2]. Pokud jde o beton, ten byl lidmi používán ještě daleko dříve než cement. Archeologickými výzkumy bylo dokázáno, že jakýsi „prabeton“ byl známý lidem již od dob neolitu. Dalším příkladem možného využití betonů v dávných dobách je například teorie Josepha Davidovitse o tom, že pyramidy v Egyptě byly postaveny převážně z geopolymerního betonu [5].

Vznik a vývoj portlandského cementu byl velmi pozvolný a probíhal po mnohá staletí. Jeho počátky sahají až do dob řecké a římské říše. Staří Řekové získávali hydraulická pojiva ze směsi vápna a zeminy z ostrova Santorín. Zhruba 700 let před naším letopočtem prováděli Féničané betonáže pojivem, které se skládalo z vápna a moučky, která byla připravená z pálených cihel. Uvedené hydraulické maltoviny využívali ve velmi širokém měřítku Římané, kteří používali pojivo připravené z hašeného vápna a 25 až 75 % sopečného popela z okolí Puzzola – odtud název pucolán. Toto pojivo nacházelo své využití zejména při budování klenby budov, mostů a akvaduktů a dalších staveb. Konkrétním příkladem je například velký most Pont du Gard u Nimes v jižní Francii. Tento most byl postavený Římany v 1. století př.n.l., a to tak, že zpracované kamenné bloky jsou spojeny maltou připravenou ze směsi vápna a zeminy pucolánového charakteru pravděpodobně v hmotnostním poměru 1:2 až 1:3. V dobách středověku je jeho použití značně nižší, což je zapříčiněno pravděpodobně méně dokonalým zpracováním pojiva [2].

Až koncem 18. století nastal výrazný obrat. Tenkrát připravil John Smeaton v Anglii hydraulické vápno vypálením vápence obsahujícího jílovinu. Toto vápno bylo použito při stavbě Eddystonského majáku, jednoho z nejslavnějších majáků na světě. První hydraulické pojivo bylo patentováno v roce 1796 v Anglii Jamesem Parkerem, který ho nazval románským cementem. Pod tímto označením se skrýval přírodní cement získaný pálením rozmělněného vápence až téměř do slnutí, který obsahoval asi 30 % jílu. Výrobu anorganického pojiva na vyšší úroveň z empirických zkušeností pozvedl až L. J. Vicat, který rozdělil vybrané vápence ve Francii do několika skupin na základě jejich chemického rozboru podle obsahu hydraulických příměsí. Jeho hlavním poznatkem bylo zjištění, že je možné přidávat k čistému vápenci jisté množství jílu, tuto směs vypálit a připravit tak maltovinu, která tuhne pod vodou. Systém kontrolovaného přídavku jílu je nezbytný z hlediska dosažených stejnoměrných vlastností výrobku. Při nižším obsahu jílovin se vypálená látka ve srovnání s čistým vápnem hasí pomaleji, avšak tuhne pod vodou. Vicat ji nazval hydraulickým vápnem. V případě vyššího podílu jílovité substance v surovinové směsi vypálením získal produkt, který se sice pod vodou nehasil, ale po jemném mletí poměrně rychle ztuhnul. Tento produkt označil Vicat jako přírodní cement. První továrna na výrobu hydraulického vápna vznikla v roce 1818 ve Francii v Nemours [2, 5].

Autorské osvědčení na výrobu cementu však získal zedník z Leedsu jménem Joseph Aspdin. Tímto jeho britským patentem č. 5022 z 21.10.1824 je chráněna technologie látky označená jako portlandský cement. Název portlandský dostal podle toho, že beton z něho vyrobený se vzhledem (barvou) podobal oblíbenému šedobílému vápenci z ostrova Portlandu.

Výroba spočívala v homogenizaci surovinové směsi za mokra, jejím následným mletím a vypálením v tehdejších vápenických pecích pod teplotou slinutí, takže se spíše jednalo o cement románský. V průběhu let docházelo k postupnému zvyšování teploty výpalu, což vedlo k získávání slinku portlandského cementu, jímž byl románský cement nahrazován stále ve větší míře. V dalších desetiletích se jeho výroba zkvalitňovala a mimo jiné bylo zjištěno, že lze použít sádrovec jako regulátor tuhnutí. Tenkrát ovšem ještě nebylo známo fázové složení cementu a jeho vliv na základní, zejména fyzikálně-chemické vlastnosti. Teprve Le Chatelier díky světelnému mikroskopu identifikoval částice, kterým přisoudil složení $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Ne všichni s tímto tvrzením tenkrát souhlasili a přisuzovali základní vlastnosti cementu jiným sloučeninám. Ovšem až v roce 1917 potvrdili T. H. Bates a A. A. Klein správnost Le Chatelierových názorů spolu s G. A. Rankinem, který pomocí rovnoramenného trojúhelníku na základě ternárního systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ zdůvodnil možnost tvorby sloučeniny $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ a dalších minerálů. Díky zavedení nových fyzikálních a fyzikálně-chemických postupů, například rentgenové difrakční analýzy, elektronové difrakce a mikroskopie včetně kalorimetrických a dalších postupů, bylo postupně upřesňováno jednak složení portlandského slinku a jednak reakce, které vedou ke tvorbě slinkových minerálů při výpalu surovinové směsi [2, 5].

Cementářská surovina se po dlouhá léta vypalovala v jednoduchých pecích, většinou šachtových. Důležitým milníkem pro produkci portlandského cementu je počátek 20. století, kdy začaly vznikat první rotační pece. V té době se také začaly používat první kulové mlýny. Samozřejmě se ale tehdejší rotační pece nedaly srovnat s těmi současnými. Pro zajímavost v roce 1901 měla cementářská společnost Atlas v Pensylvánii v provozu 51 rotačních pecí o průměru 2 metry a délce 20 metrů. Každá pec tenkrát dokázala denně vyrobiť až 25 tun slinku. V současné době některé pece vyrábí denně i 10 000 tun slinku [2, 5].

Použití směsných cementů v betonových směsích má již také dlouholetou tradici. Struskové cementy byly vyráběny v Německu, Francii, Lucembursku a Belgii již před více než sty lety, pucolánový cement byl standardizován v Itálii v roce 1929 a cementy obsahující popílek se objevily ve Francii v roce 1950. Koncem 70. let 20. století se začaly používat křemičité úlety nejprve ve Skandinávii a začátkem 80. let také v Kanadě a USA. Křemičité úlety byly prodávány buď jako samostatná minerální komponenta, nebo jako komponenta ve směsném cementu. V 80. letech se také začalo rozvíjet použití jemně mletého vápence nejprve ve Francii a následně v dalších státech Evropy i v Kanadě, zatímco Američané k použití jemně mletého vápence stále zaujímají negativní postoj. Užití minerálních příměsí nabylo na významu během posledních desetiletí jak kvůli požadavkům cementářského průmyslu, tak kvůli potřebě větší životnosti betonových konstrukcí. Počátek nárůstu používání tříslučkových neboli kompozitních cementů se datuje do 90. let 20. století [3-5].

2.2 Portlandský cement

Portlandský cement je základní složkou všech moderních hydraulických pojiv, na která se vztahuje evropská norma EN 197-1. Jeho spotřeba stále stoupá a podle odhadů bude ještě více narůstat. Dvě hlavní složky, ze kterých se portlandský cement skládá, jsou portlandský slínek a síran vápenatý. Slínek vzniká pálením směsi přírodních nebo průmyslových surovin (vápenec, jíla, pyritové výpražky, atd.) a následně se mele v kulovém mlýně. Pomletý slínek však reaguje tak rychle s vodou, že nemůže být v praxi sám o sobě používán, protože by nebylo možné beton zpracovat. Tuhnutí je tedy potřeba regulovat, a proto se ke slínku přimílá vhodné množství (3,5–4 % SO_3 podle pevnostní třídy) síranu vápenatého ve formě sádrovců nebo anhydritu. Podrobněji bude výroba portlandského cementu rozebrána v následující kapitole [1].

2.2.1 Surovinová základna a výroba portlandského cementu

Výrobu portlandského cementu lze rozdělit do tří základních kroků. Prvním krokem je příprava surovinové moučky, druhým je produkce portlandského slínku a třetím je závěrečné mletí slínku s příměsmi a dalšími doplňujícími složkami [5].

Příprava surovinové moučky v sobě zahrnuje několik různých operací, mezi které patří těžba surovin, jejich úpravy, homogenizace, analýza, dávkování a mletí. Surovinami pro přípravu surovinové moučky a následně slínku jsou především horniny (a případně průmyslové odpady) o různém chemickém a mineralogickém složení, což znamená, že jsou různě vydatnými zdroji základních oxidů. Proto je nutné provádět pravidelné analýzy vstupních surovin, aby byl zabezpečen vznik slinkových minerálů ve vhodném poměru. Základními oxidy pro výrobu slínku a jejich zdroji jsou [5, 14, 15]:

- CaO – zdrojem jsou především vápence, které mohou obsahovat jako nečistoty i další oxidy, zejména SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 a některé stopové prvky.
- SiO_2 – zdrojem jsou břidlice, hlíny, jíly a křemičité horniny
- Al_2O_3 – zdrojem jsou především jíly, slíny a bauxit
- Fe_2O_3 – zdrojem jsou železné rudy a průmyslové odpady s obsahem železité složky

Po pomletí a zhomogenizování surovinové směsi následuje krok druhý, kterým je výpal slínku. Výpal slínku je realizován v cementářských pecích, nejčastěji rotačních. Tyto pece mají několik teplotních pásem (od sušícího a předehřívacího přes kalcinační až po slinovací a chladící), kterými surovinová moučka a později slínek prochází. V průběhu výpalu se uplatňuje celá řada fyzikálních a fyzikálně-chemických procesů, jejichž výsledkem je v ideálním případě kvalitní slínek. Slínek obsahuje velké množství slinkových minerálů, ovšem hlavní význam z hlediska výsledných vlastností cementu mají zejména čtyři hlavní sloučeniny, kterými jsou alit (trikalciumsilikát $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), belit (dikalciumsilikát $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), brownmillerit (tetrakalciumaluminoforit $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) a amorfní fáze (trikalciumaluminát $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) [14].

Závěrečným třetím krokem výroby slínku je jeho mletí se sádrovcem, který plní úlohu regulátoru tuhnutí, a případně dalšími příměsmi a doplňujícími složkami. Důležitým faktorem ovlivňujícím výsledné vlastnosti cementu je zejména jeho jemnost., protože tato ovlivňuje jeho reaktivitu a reologické vlastnosti. Čím je cement jemnější, tím je reaktivnější, ale tím obtížnější je regulování jeho reologie [5].

Jak již bylo uvedeno, portlandský slínek a sádrovec tvoří dohromady portlandský cement. Přimíláním nebo případně i přimícháváním dalších příměsí v určitém množství ke slínku (oba způsoby přidavku příměsí byly nastíněny již v úvodu práce) je možné získat další typy cementů. Tyto příměsi jsou minerální podstaty a zahrnují přírodní vulkanické pucolány, umělé pucolány, granulovanou vysokopecní strusku, popílky, křemičité úlety, vápenec a kalcinovanou břidlici. Zvolením typu a množství příměsí jsou pochopitelně ovlivněny nejen vlastnosti cementu, ale také ekonomické i ekologické aspekty jeho výroby a účely jeho použití. Zastoupení uvedených složek a rozdělení cementů podle evropské normy EN 197-1 lze vyčíst z Tabulky 1) [1].

Tabulka 1) Rozdělení cementů podle EN 197-1: Druhy a složení.

Druh cementu	Název	Označení	Slínek K	Příměs		Doplňující složka	
				Druh	Obsah v %		
I	Portlandský cement	I	95–100	–	–	0–5	
II	Portlandský struskový cement	II/A-S	80–94	Vysokopecní struska S	6–20	0–5	
		II/B-S	65–79		21–35	0–5	
	Portlandský cement s křemičitým úletem	II/A-D	90–94	Křemičitý úlet D	6–10	0–5	
	Portlandský pucolánový cement	II/A-P	80–94	Pucolán přírodní P; průmyslový Q	6–20	0–5	
			65–79		21–35	0–5	
			80–94		6–20	0–5	
			65–79		21–35	0–5	
	Portlandský popílkový cement	II/A-V	80–94	Popílek křemičitý V; vápenatý W	6–20	0–5	
			65–79		21–35	0–5	
			80–94		6–20	0–5	
			65–79		21–35	0–5	
	Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	II/A-T	80–94	Kalcinovaná břidlice T	6–20	0–5	
		II/B-T	65–79		21–35	0–5	
	Portlandský cement s vápenecem	II/A-L	80–94	Vápenec L*	6–20	0–5	
		II/B-L	65–79		21–35	0–5	
	Portlandský směsný cement	II/A-M	80–94	Směs výše uvedených příměsí M	6–20	0–5	
II/B-M		65–79	21–35		0–5		
III	Vysokopecní cement	III/A	35–64	Vysokopecní struska S	36–65	0–5	
		III/B	20–34		66–80	0–5	
		III/C	5–19		81–95	0–5	
IV	Pucolánový cement	IV/A	65–89	Pucolán P,Q; křemičitý úlet D; popílek křemičitý V	11–35	0–5	
		IV/B	45–64		36–55	0–5	
V	Směsný cement	V/A	40–64	S	P, Q, V	18–30	0–5
		V/B	20–39			31–50	0–5

Poznámka:
* Při obsahu organického uhlíku vyšším než 0,2 % se místo symbolu L používá symbol LL.

2.2.2 Hydratace portlandského cementu

Hydratace cementu představuje souhrn chemických reakcí mezi cementem a vodou, díky kterým beton přechází z plastické hmoty, která je snadno zpracovatelná, do materiálu pevného a mechanicky odolného, který je podobný hornině [1].

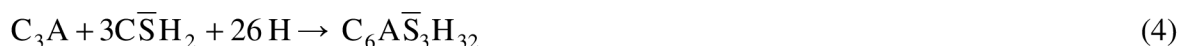
Během hydratace cementu dochází ke dvěma změnám. První změnou je tuhnutí, které je charakteristické postupným poklesem zpracovatelnosti betonu, až cementová pasta ztratí schopnost být tvarována. Za počátek tuhnutí je považován moment, kdy se mezi zrnky začnou objevovat krystalické můstky ettringitu (viz dále). Konec tuhnutí, resp. začátek tvrdnutí je charakterizován zhydratováním malého množství materiálu a začínajícím nárůstem pevnosti. Při dále probíhajícím tvrdnutí dochází postupnému růstu pevnosti betonu. V praxi přechází jeden proces plynule v druhý. Rozlišování mezi tuhnutím a tvrdnutím nemá svůj původ ani tak v rozdílné kinetice hydratace, ale spíše v praktických aspektech výrobního procesu. Pokud nastane tuhnutí, nemůže být beton ukládán a zhutňován, jakmile začne tvrdnutí, je možné odstranit bednění nebo se pohybovat po povrchu betonové konstrukce, a to i přesto, že beton navrhované pevnosti dosáhne až po 28 dnech zrání při 20 °C [1, 10].

Během procesu tuhnutí hrají důležitou roli zejména dva kalciumalumináty (C₃A a C₄AF). Ty reagují po smíchání s vodou (H) již během prvních minut a hodin za velkého vývinu tepla. Produktem je kalcium-aluminát-hydrát (C-A-H), který představuje celou škálu hydratačních produktů (1). Nejprve vznikají málo stálé C₄AH₁₃ a C₂AH₈, které pak přechází na C₃AH₆ (2) a (3). Označení C-A(F)-H je akronymem C₃A(F)H₆, C₂A(F)H₈ a C₄A(F)H₁₃, tedy složek, ve kterých je hliník částečně nahrazen železem. Reakce aluminátů s vodou souvisí s rychlou ztrátou plasticity (rychlým tuhnutím), avšak příliš nepřispívá k pevnosti, což je zapříčiněno lupínkovým charakterem C-A-H. Ploché krystaly působí jako můstky mezi cementovými zrny, čímž způsobují ztrátu plasticity cementové pasty [1, 5].

Proces tuhnutí (i tvrdnutí) je ovlivněn celou řadou vlastností tuhnoucí pasty a prostředí v jejím okolí, jako je například hodnota vodního součinitele w/c, typ cementu, ošetřovací teplota nebo například přítomnost minerálních nebo organických aditiv [10].



Pro zabránění příliš rychlého ztuhnutí cementu (beton by nebylo možné zpracovat), se ke slinku přimílá sádrovec (CaSO₄·2H₂O) nebo anhydrit (CaSO₄). Ten se přímo účastní chemických reakcí (4) a způsobuje, že místo C-A-H vzniká jiný reakční produkt, kterým je ettringit (C₆A $\bar{\text{S}}$ ₃H₃₂). Kromě tohoto primárního ettringitu existuje ještě ettringit sekundární, který může vznikat v pozdějších stádiích, například při síranové korozi. Primární ettringit zpomaluje rychlost hydratace tím, že ve formě malých jehliček pokrývá povrch C₃A a C₄AF, takže zabraňuje dalšímu kontaktu vody s kalciumalumináty. Množství přidávaného sádrovce (3,5–4 % SO₃) je daleko nižší než by odpovídalo stechiometrii reakce (přeměně veškerého C₃A na ettringit). Vyšší množství sádrovce by totiž mohlo způsobovat tvorbu sekundárního ettringitu ještě dlouho po tuhnutí betonu. Tento proces je spojen s expanzí, takže by v zatvrdlém betonu docházelo ke vzniku trhlin. Ettringit také přispívá ke zvýšení počátečních pevností díky své jehlicovité morfologii [1, 5].



Ettringit však není stabilní sloučenina, proto čím je ho v betonu méně, tím lépe. Před sto léty ho dokonce Michaëlis označil za „betonový bacil“. Pokud se veškerý přimletý síran vápenatý spotřebuje reakcí (4), rozkládá zbývající C_3A vzniklý ettringit za vzniku jiného sulfoaluminátu (5), který je více stálý a obsahuje méně síranu vápenatého. Nazývá se tetrakalcium monosulfoaluminát nebo zjednodušeně monosulfoaluminát [5].



Zásadní význam pro vývoj pevností má zejména hydratace trikalciumpilokátu C_3S a dikalciumpilokátu C_2S . C_3S reaguje s vodou rychleji než C_2S a také vývoj pevností je rychlejší. Pro oba je zanedbatelný vývoj pevností v prvních hodinách, avšak s postupujícím časem je jejich chování určující pro praktické aplikace. Pevnost po prvních dnech zraní určuje, kdy je možné beton odbednit, zatímco pevnost při 28 dnech je důležitá z konstrukčního hlediska. Proto bývá obsah C_3S v cementech zpravidla vyšší než obsah C_2S , zhruba v poměru 3:1. Svě uplatnění ale nalézají také belitické cementy, které se používají především tam, kde nejsou pevnosti v 1 nebo ve 28 dnech důležité. Kvůli vysokému obsahu C_2S rostou jejich pevnosti sice zvolna, ale zase daleko déle. Využívají se například při stavbě přehrad, kde je pevnost zkoušena při 90 nebo 180 dnech a kde navíc hovoří v jejich prospěch pomalý vývoj hydratačního tepla. Produkty hydratace obou kalciumpilokátů jsou C-S-H gel a portlandit ($Ca(OH)_2$ nebo zkráceně CH) (6). C-S-H gel je skupina produktů amorfního charakteru, jako jsou například $C_3S_2H_3$ nebo $C_5S_6H_5$. C-S-H gel mívá vláknitou strukturu, ale může se vyskytovat i v jiných formách a je nositelem pevnosti, naopak portlandit k ní přispívá jen nepatrně, protože jeho krystaly jsou ploché a nemají vláknitou strukturu. V průběhu hydratace se na povrchu zrn C_3S a C_2S začnou vytvářet vlákna C-S-H gelu, která se postupně začínají dotýkat a následně přemostují mezery mezi dalšími hydratujícími zrny a dochází k tvrdnutí. Mezi částicemi, které jsou porostlé vlákny, vznikají kapilární póry (mikropóry). Tyto póry snižují pevnost a trvanlivost hydratujícího materiálu. Čím vyšší pórovitost, tím vyšší možnost migrace agresivních médií ztvrdlou pastou. Snížení pórovitosti a tím současného zvýšení pevnosti a trvanlivosti lze dosáhnout snížením vodního součinitele w/c, protože se tím zmenší vzdálenost mezi hydratujícími zrny a zahustí se síť vláken a dalších forem C-S-H gelu [1, 5].



2.3 Vysokopecní struska

Vysokopecní struska je odpadem při výrobě železa ve vysokých pecích. Rychlým ochlazením (granulováním) se zabrání krystalizaci a struska zatvrdne ve skelném (amorfním) stavu, což je zásadní pro její reaktivitu. Sestává ze silikátů, aluminosilikátů oxidu vápenatého a dalších oxidů. Chová se jako latentní hydraulická látka a vykazuje některé pucolánové vlastnosti (reaguje s vápnem). Sama ve vodě prakticky netvrdne, ovšem v přítomnosti malého množství vápna ($Ca(OH)_2$) se její tvrdnutí podstatně zrychlí. Vápno tedy katalyzuje hydratační proces strusky. Díky tomu ji lze přidávat k portlandskému cementu v širokém spektru poměrů, protože k aktivaci strusky dochází díky $Ca(OH)_2$ uvolněnému při hydrataci portlandského cementu [1, 5, 7].

2.3.1 Chemické složení vysokopecní strusky

Chemické složení vysokopecních strusek, stejně jak je tomu u většiny druhotných surovin, je dosti proměnné. Jak lze vyčíst z Tabulky 2, chemické složení vysokopecní strusky se velmi podobá chemickému složení portlandského cementu [8].

Tabulka 2) Průměrné chemické složení vysokopecních strusek v hmotnostních procentech [8].

CaO	30–50 %
SiO ₂	30–43 %
Al ₂ O ₃	5–18 %
MgO	1–15 %
FeO + Fe ₂ O ₃	0,2–3 %
S (ve formě S ²⁻)	0,5–3 %
MnO	0,2–2 %

Z hlediska využití vysokopecních granulovaných strusek pro výrobu pojiv je rozhodující jejich chemické a fázové (mineralogické) složení. Tyto dva parametry významně ovlivňují jejich latentní hydraulické schopnosti.

Na základě obsahu jednotlivých sloučenin ve strusce lze její kvalitu hodnotit pomocí modulů, stejně jako je tomu u cementů.

Pro výrobu cementů se doporučují zásadité strusky. Proto je jedním ze základních hodnotících kritérií modul zásaditosti M_z (7). Pro zásadité strusky platí, že $M_z > 1$, naopak pro kyselé platí $M_z < 1$.

$$M_z = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (7)$$

Z hlediska mineralogického složení jsou hlavními minerály v kyselých struskách anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a diopsid ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$). Hlavní minerály v neutrálních a zásaditých struskách jsou minerály gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), akermanit ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), melilit (pevný roztok gehlenitu a akermanitu), merwininit ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), belit ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) a wollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$).

Dalším kritériem pro posuzování kvality vysokopecních granulovaných strusek je index F, který navrhl Keil (8). Tento zohledňuje i vliv obsahu CaS a MnO ve struskách. Podle tohoto kritéria se strusky dělí na 3 kategorie:

Pro $F < 1$ se jedná o strusku nevhodnou pro výrobu struskoportlandských cementů,

pro $F = 1,5 - 1,9$ o strusku dobré kvality,

pro $F > 1,9$ o strusku velmi dobré kvality.

$$F = \frac{\text{CaO} + \text{CaS} + 0,5 \cdot \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}} \quad (8)$$

K hodnocení vlastností vysokopecních strusek pro výrobu směsných cementů jsou v literatuře uváděny i další vztahy a kritéria, která mohou být odlišná pro různé státy. Obvykle jde zase o nejrůznější poměry součtu oněch základních oxidů, například zde hojně citovaný Irassar et al. používají modul $((C + M + A)/S)$ [3, 4, 8].

2.3.2 Vliv strusky na vlastnosti pojivových systémů na bázi portlandského cementu

Samozřejmě závisí vlastnosti pojivových systémů se struskou na různých faktorech, jako je například její přidané množství a také na jemnosti mletí. Obecně lze říci, že přídavky strusky [5]:

- snižují počáteční pevnosti, zvláště ve studeném počasí;
- snižují množství počátečně uvolněného hydratačního tepla, ovšem pro dosažení výrazného poklesu je hydratačního tepla je nutné dosáhnout stupně nahrazení struskou alespoň 50 %;
- zvyšují poměr pevnost v tahu/pevnost v tlaku;
- zvyšují odolnost betonů proti sulfátům;
- zvyšují odolnost betonů proti mořské vodě

2.3.3 Hydratace strusky v přítomnosti portlandského cementu

Při hydrataci portlandského cementu dochází mimo jiné ke vzniku portlanditu, který je schopný strusku aktivovat. Díky tomu pak dochází ke vzniku sekundárního C-S-H gelu (9). Tento je podobný C-S-H gelu vzniklého hydratací kalciumsilikátů, ale vytváří se později než zmíněný primární C-S-H gel a po dlouhou dobu. To má za následek nejprve snížení krátkodobých pevností (zhruba mezi 7 a 20 dny) a zvyšování dlouhodobých pevností [1, 13].



2.4 Vápenec

Vápence jsou běžné sedimentární horniny, které obsahují více než 90 % kalcitu (CaCO_3). Dolomitické vápence obsahují 10–50 % dolomitu ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Často vápence obsahují i nekarbonátové příměsi, například oxid křemičitý a další oxidy a soli kovů.

Čistý vápenec je zpracováván především ve vápenkách a nachází mnohá uplatnění v různých oblastech průmyslu. Samozřejmostí je použití vápence jako suroviny k výrobě vápna, ovšem v současné době zaujímá majoritní část produkce vápenek mletý vápenec. Tento se používá například v zemědělství pro výrobu krmných směsí a hnojiv, ale také jako plnivo při výrobě plastů, při výrobě skleněných vláken a v neposlední řadě k odsiřování kouřových plynů v tepelných elektrárnách a dalších energetických zařízeních s vysokoteplotním režimem spalování.

Mezi hlavní zpracovatele méně čistého vápence patří cementárny, které v současnosti věnují u nás i jinde ve světě velkou pozornost výrobě portlandských směsných cementů s obsahem vápence. Děje se tak jak z ekonomických důvodů, tak také díky snaze o snížení emisí, zejména skleníkových plynů.

Vápenec se může v pojivových systémech zapojit několika způsoby, a to buď jako plnivo, nebo se může v malé míře přímo účastnit hydratačních reakcí. A právě studování úlohy vápence v pojivových systémech je jedním z cílů této práce.

2.4.1 Vápenec jako inertní plnivo v pojivových systémech

Přídavkem plniv obecně lze dosáhnout doplnění granulometrické křivky cementu (získání jemné frakce), dále zlepšení přechodové zóny a zaplnění mezer mezi zrny cementu (kapilárních pórů). Navíc mohou jemné částice některých plniv urychlovat hydrataci silikátových a aluminátových fází ve slinku, protože zde působí jako nukleační centra pro krystaly portlanditu. Důsledkem těchto chemických a fyzikálních interakcí je pak zvýšení

počátečních pevností cementových směsí, ačkoli například jemně mletý vápenec nemá pucolánové vlastnosti [3].

Pevnost malty nebo betonu je také ovlivněná kvalitou přechodové (tranzitní) zóny mezi cementovou pastou a částicemi kameniva. Tato zóna obsahuje více prázdných míst kvůli nedokonalému obalování částic kameniva částicemi cementu a relativně více portlanditu než v jiných místech pasty. Krystaly portlanditu dorůstají do poměrně velkých rozměrů a mají tendenci být orientovány paralelně k povrchu částic kameniva. Z toho důvodu jsou méně pevné než C-S-H a snadněji rozštěpitelné. Začleněním minerálních příměsí, ať už aktivních či neaktivních, se zvyšuje pevnost přechodové zóny. Proto je patrné zlepšení pevností v ohybu u směsí obsahující kompozitní cementy, a to ze dvou důvodů. Oba byly již zmíněny v předchozím odstavci. Jedním z nich je urychlení hydratace cementových fází velmi jemnými částicemi minerálních příměsí a druhým je zjemnění krystalů portlanditu, které je umožněno nukleací jeho krystalů na jemných a dobře rozptýlených částicích minerálních příměsí. To znamená, že místo zmíněných velkých orientovaných krystalů vzniká velké množství malých a méně orientovaných krystalů portlanditu [3].

Příznivým účinkem na rychlost hydratace se vyznačuje například jemně mletý vápenec, ovšem podobný vliv, ale v menší míře, byl zaznamenán také u křemičitých úletů a aluminového prášku (Al_2O_3). V případě jemně mletého vápence jsou účinky nastíněné v předchozím odstavci poměrně značně významné. Jak již bylo uvedeno, přidávkem vápencového fileru lze zvýšit počáteční pevnosti cementových pojivových systémů, resp. betonu, což je žádoucí efekt, díky kterému lze například dříve odstranit bednění. Ovšem s přidávkem vápencového fileru jsou spojeny také některé nepříznivé jevy. Jedná se o tzv. ředící efekt, při kterém dochází ke snížení množství potenciálního pojivového materiálu. Důsledkem toho je pak pokles dlouhodobých pevností. Přídavek jemně mletého vápence může mít také negativní vliv na trvanlivost betonu, a to zejména v agresivním prostředí. V důsledku nedostatečné sulfátové odolnosti může docházet například k tvorbě thaumasitu, a to zejména při nízkých teplotách (pod $15\text{ }^\circ\text{C}$). V suchých horkých zemích (například v severní Africe nebo na středním východě), kde je průměrná teplota vyšší než $20\text{ }^\circ\text{C}$, je během posledních let patrný nárůst výroby cementu obsahujícího vápenec. Také může docházet například k difuzi chloridových iontů v zatuhlých cementových systémech. Tento jev je závislý na množství přidaného vápence [3, 4, 9, 12].

2.4.2 Vápenec jako aktivní složka pojivových systémů

V určité malé míře lze považovat jemně mletý vápenec za aktivní složku pojivových systémů, protože se přímo účastní hydratačních reakcí. Bohužel v některých případech jsou produkty těchto reakcí jen stěží identifikovatelné kvůli jejich semiamorfnímu charakteru, takže výzkum v této oblasti zdaleka není u konce. Vápenec reaguje s trikalciualuminátem C_3A za vzniku kalciumaluminátkarbonátů, a to zejména v cementech bohatých na C_3A . Karbonáty existují v nižší a vyšší formě se strukturou a vlastnostmi podobnými sulfátům (mono a trisulfoalumináty). Nejběžnějším typem karbonátů je monokarbonát, avšak v malé míře zde může vznikat i trikarbonát [11]. Předpokládá se, že tyto substituované sulfáty mohou podporovat hydrataci vysokopecní strusky [6].

V mechanismu tvorby karboaluminátů hraje důležitou úlohu pomalé rozpouštění CaCO_3 a jeho reakce s monosulfátem nebo kalciumaluminát-hydrátem za vzniku monokarboaluminátu, který je díky své nižší rozpustnosti více stabilní. Odhady ohledně množství vápence včleněného do cementového systému se liší, stejně jako charakter vlivu

uhličitanu vápenatého na rychlost přeměny ettringitu na monosulfát. V průběhu let bylo zaznamenáno jak urychlení, tak také zpomalení této reakce. Nyní se jako pravděpodobnější jeví potlačení přeměny ettringitu na monosulfát a upřednostnění náhrady monosulfátu monokarbonátem. Také bylo zaznamenáno začlenění vápence do kalcium-silikát-hydrátů a zrychlení hydratace C_3S . Maximální množství $CaCO_3$, které může reagovat, se pro většinu cementů jeví jako 2-3 %, avšak byly zaznamenány hodnoty až do 5,8 % [11].

2.4.3 Vývoj hydratačního tepla směsí s obsahem vápence

Částečná náhrada cementu minerálními příměsmi způsobuje snížení amplitudy píku tepelného toku při hydratačních procesech. Tento jev přímo souvisí s ředícím efektem minerálních příměsí a také s faktem, že pucolánové reakce uvolňují méně tepla, než kolik je ho uvolněno při hydrataci portlandského cementu. Vztah mezi množstvím uvolněného reakčního tepla, které je vlivem minerálních příměsí nižší, a mechanickými vlastnostmi není lineární. Tlakové pevnosti totiž rostou rychleji než množství uvolněného tepla, což je žádoucí efekt, protože ve směších nedochází k takovému namáhání vlivem tepelné roztažnosti a je zde tedy nižší riziko vzniku trhlin [19].

Ředící efekt je citlivý na celkové množství uvolněného hydratačního tepla zaznamenaného po dvou dnech od namíchání směsí. Zde Mounanga et al. [19] zjistili, že v případě binárních systémů cementu s vápencem se během prvních dvou dnů uvolní více tepla než v případě strusky a popílku. Tyto výsledky tedy dobře demonstrují fakt, že jemně mletý vápenec urychluje hydrataci cementu v jejích počátečních stádiích. S tím souvisí také to, že se v případě přídatku vápence objevil pík tepelného toku dříve než v ostatních případech (popílek naopak způsoboval opoždění vzniku píku i jeho amplitudy). Tento zjištěný aktivační vliv vápence na hydrataci cementu byl potvrzen také výsledky z měření doby tuhnutí Vicatovým přístrojem.

V případě ternárních systémů (cementu + struska + vápenec) je vývoj tepelného toku, který indikuje chemickou aktivitu pojiva, rychlejší než v případě systémů binárních (cement + vápenec nebo cement + struska). Tento jev lze vysvětlit tím, že částice jemně mletého vápence urychlují hydrataci cementu tím, že zde působí jako nukleační centra. Díky tomu je totiž produkováno více $Ca(OH)_2$, což má pozitivní vliv na průběh pucolánových reakcí [19].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité experimentální metody

3.1.1 Stanovení pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu

Připravená zkušební tělíska (trámečky 40 mm × 40 mm × 160 mm) byly zkoušeny na přístroji vyrobeném společností Beton System pod označením DESTTEST 4310 COMPACT A. Jedná se o komplexní zkušební pracoviště pro pevnostní zkoušky v oblasti stavebních hmot, které sestává z několika komponent (lisů, lamaček, trhačky, skříně s hydraulickým agregátem a řídicího počítače s ovládacím panelem), z nichž byl konkrétně použit pro zkoušení pevností v tlaku lis BS-300 a pro zkoušení pevností v tahu za ohybu lamačka BS-10 [17].

Tabulka 3) Parametry lisu BS-300 a lamačky BS-10.

	BS-300	BS-10
Jmenovitá zatěžovací síla [kN]	300	10
Minimální zatěžovací síla [kN]	6	0,2
Rychlost zatěžování [$\text{N} \cdot \text{s}^{-1}$]	0,3 ÷ 99,9k	5 ÷ 999
Přesnost měření * [%]	±1	±1
Výška pracovního prostoru [mm]	55	55
Zdvih tlakového válce [mm]	55	55

* od 5 % do 100 % jmenovité lisovací síly



Obrázek 1) Celkový pohled na pracoviště DESTTEST 4310 COMPACT A.

3.1.2 Diferenční termická analýza (DTA)

Principem diferenční termické analýzy je sledování exotermických nebo endotermických pochodů ve vzorku při plynulých změnách teploty vzorku a jeho okolí. Pokud v látce takové pochody probíhají, lze zaznamenat náhlý vzrůst nebo pokles teploty tohoto vzorku, na rozdíl od souběžně zahřívaného referenčního vzorku, u kterého tyto pochody neprobíhají. Měří se rozdíl teplot zkoumaného a referenčního vzorku při časově konstantním gradientu teploty, čímž lze získat závislost $\Delta T = f(T)$, resp. $\Delta T = f(t)$. Zmíněné exotermní a endotermní pochody se pak projeví jako maxima nebo minima na získané křivce. Kvalitativní charakteristikou látky je poloha píku, zatímco kvantitativní charakteristikou je plocha píku. Plocha píku je dána množstvím uvolněného nebo vázaného tepla a je ve vztahu k ostatním komponentám vzorku. Přesné kvantitativní vyhodnocení DTA křivek je poměrně složité. Závislost velikosti píku na množství látky je dána například vztahem $A = m \cdot \Delta H / (k \cdot \lambda)$, kde A je plocha píku, m je hmotnost vzorku, k je geometrický faktor (charakterizuje tvar vzorku), ΔH je enthalpie vzorku a λ je tepelná vodivost vzorku. Velikost píku závisí také na složení a na upěchování vzorku [16].

Pro účely DTA se používají elektrické odporové pece. Materiál pro konstrukci pece se volí podle teploty použití pece. Uvnitř jsou umístěny držáky na kelímky pro srovnávací a zkoumaný vzorek. Teplota se měří pomocí termočlánků. Na reprodukovatelnost výsledků má velký vliv také úprava vzorku. Referenční látka by měla mít tepelnou vodivost, specifické teplo a velikost částic stejnou jako zkoumaný vzorek [16].

3.1.3 Termogravimetrie (TG)

Metoda termogravimetrie spočívá ve sledování změn hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Vyhodnocuje se závislost $\Delta m = f(T)$, resp. $\Delta m = f(t)$ při konstantním teplotním gradientu. Díky hmotnostním změnám (nejčastěji úbytkům) lze studovat složení zkoumané látky nebo směsi látek. Konstantní hmotnost (složení) vzorku poukazuje na tepelnou stabilitu zkoumané látky v určitém rozsahu teplot. Podobně jako u DTA se i u TG pro studium uvedených závislostí používají elektrické odporové pece. Uvnitř je zasunut kelímek se zkoumaným vzorkem. Změny hmotnosti v kelímku jsou zaznamenávány pomocí analytických vah upravených pro tyto účely (tzv. termováhy) [16].



Obrázek 2) Přístroj (TG, DTA, DSC) TA Instruments Q 600 s horizontálním uspořádáním.

3.1.4 Příprava testovacích tělísek pro zkoušení pevností v tlaku a v tahu za ohybu

Pro zkoušení pevností v tlaku a v tahu za ohybu byly připraveny trámečky o rozměrech 40 mm × 40 mm × 160 mm. Pasty, ze kterých byly tyto trámečky připraveny, měly proměnlivé kvalitativní i kvantitativní složení (viz Tabulka 4).

Samotná příprava past probíhala tak, že bylo do 1080 g vody přimícháno 3004 g cementu CEM I 42,5 R Mokrý a po jedné minutě míchání bylo přidáno definované množství vysokopecní strusky Třinec 380 (nebo popílku Chvaletice 450) a vápenec, přičemž byly použity vždy samostatně tři druhy vápence, a to vápenec Carmeuse 7, vápenec Vitošov a CaCO₃ srážený p.a.

Tabulka 4) Kvalitativní a kvantitativní složení připravených past.

Složka	Označení jednotlivých směsí a množství složek v nich zastoupených				
	A	B	C	D	E
CEM I 42,5 R	3004 g	3004 g	3004 g	3004 g	3004 g
	75 %	75 %	75 %	75 %	75 %
Struska nebo popílek*	0 g	249 g	498 g	747 g	996 g
	0 %	6 %	12,5 %	19 %	25 %
Vápenec	996 g	747 g	498 g	249 g	0 g
	25 %	19 %	12,5 %	6 %	0 %
Voda	1080 g	1080 g	1080 g	1080 g	1080 g
w/c	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36

Poznámka:
* Ve směsích byla vždy použita buď struska nebo popílek (podle testované série směsí), nikdy nebyly použity obě tyto příměsi současně. Množství strusky a popílku přidané ke směsím bylo pro obě tyto příměsi ve stejných hmotnostních poměrech.



Obrázek 3) Forma pro přípravu tří trámečků o rozměrech 40 mm × 40 mm × 160 mm.

3.1.5 Vodivostní měření

Roztoky elektrolytů mohou být charakterizovány jejich vodivostí, tzn. schopností vést elektrický proud. Vodivost (převrácená hodnota odporu R) pevného vodiče s konstantním průřezem S , konduktivitou κ a délkou l je dána rovnicí (10) [18]:

$$G = \kappa \cdot \frac{S}{l} = \frac{1}{R} \quad (10)$$

Cílem těchto měření prostudovat vodivost směsi vzniklé rozmícháním definovaného množství použitých surovin v definovaném množství vody. Nejprve byla měřena vodivost suspenzí vzniklých smícháním vždy 10 g suroviny (CEM I 42,5 R Mokrý, vysokopeční struska Třinec 380, vápenec Vitošov, vápenec Carmeuse 7 a srážený CaCO_3 (o čistotě p.a.) a 300 ml destilované vody. Dále byla měřena vodivost dvousložkových směsí, a to tak, že v po 20 minutách od smíchání cementu s vodou byla ke vzniklé suspenzi přidána samostatně každá z uvedených příměsí. Měřena byla také vodivost tříložkových systémů tak, že obdobně jako v případě dvousložkových byl nejprve smíchán cement s vodou, po 20 minutách byla přidána buď struska, nebo popílek a po dalších 20 minutách byl přidán vždy jeden z použitých vápenců.

Pro experimenty byla použita duplikátorová kádinka, která společně s temperovanou lázní, umožňovala zajištění stálé teploty 25 °C. Směs v kádince byla neustále míchána magnetickým míchadlem. Hodnoty byly zaznamenávány pomocí konduktometru v μS nebo mS s krokem 2 s. Díky napojení konduktometru na počítač byly hodnoty vodivosti zaznamenávány programem GSOF Recorder a následně exportovány do programu MS Excel, kde byly vytvořeny zde uváděné grafy.



Obrázek 4) Celkový pohled na aparaturu pro měření vodivosti. Vlevo je vidět temperovaná vodní lázeň s termostatem, uprostřed je duplikátorová kádinka s měřenou směsí a ponořenou konduktometrickou elektrodou napojenou na konduktometr a vpravo je monitor od počítače se záznamem dat.



Obrázek 5) Detailní pohled na duplikátorovou kádinku s ponořenou konduktometrickou elektrodou napojenou na konduktometr. Pro zabránění kontaktu oxidu uhličitého ze vzduchu se zkoumaným roztokem je kádinka shora potažená parafilmem.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Použité suroviny

Pro přípravu past ke zkoušení mechanických vlastností i pro vodivostní měření byly použity tyto suroviny:

- Cement CEM I 42,5 R Mokrý
 - Dále označován zkráceně jako cement.
 - Měrný povrch 332 m²/kg.
 - Obsah síranů (jako SO₃) 2,96 %.
 - Obsah K₂O (0,79 %) a Na₂O (0,17 %).
- Vysokopecní struska Třinec 380
 - Dále označována zkráceně jako struska.
 - Obsah volného vápna 0,74 hm. %, vlhkost 0,17 %.
 - Měrný povrch 380 m²/kg.
 - Nejvíce zastoupenými fázemi jsou C₂S, C₃A, mayenit, akermanit, volné vápno, křemen, živce, periklas, kalcit, brucit, magnezit, hematit, wustit, SiC, gehlenit, granit a amorfní fáze.
 - Nejvíce zastoupenými oxidy jsou CaO (37,0 %), SiO₂ (30,1 %), MgO (6,3 %), Al₂O₃ (5,7 %), Fe₂O₃ (1,0 %), K₂O (0,6 %), Na₂O (0,4 %), SO₃ (1,7 %), MnO (0,6 %).
- Popílek Chvaletice 450
 - Dále označován zkráceně jako popílek.
 - Měrný povrch 450 m²/kg.
 - Hlavními oxidy jsou: SiO₂ (49,7 %), Al₂O₃ (24,9 %), Fe₂O₃ (14,7 %), CaO (3,62 %), Na₂O (0,62 %), K₂O (1,91 %), MgO (1,15 %), SO₃ (1,26 %), TiO₂ (1,39 %), P₂O₅ (0,2 %).
 - Z hlediska zastoupení jednotlivých fází jsou nejvýznamnějšími křemen, mullit, hematit, magnetit a také amorfní fáze.
- Vápenec Vitošov
 - Splňuje normu ČSN 72 1210-20.
 - Hlavními nečistotami jsou MgCO₃, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃.
- Vápenec Carmeuse 7
 - Splňuje normu ČSN 72 1210-20.
 - Obdobná granulometrie jako pro předchozí uvedený použitý vápenec (Vitošov).
 - Hlavními nečistotami jsou SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgCO₃.
- CaCO₃ srážený p. a.
 - Dodávaný společností Penta.
 - Čistota 99,0–99,8 %.

4.2 Testování mechanických vlastností směsí s obsahem strusky

V této kapitole budou postupně uvedeny charakteristiky past, přičemž dvěma základními složkami jsou cement CEM I 42,5 R Mokrý a vysokopecní struska Třinec 380, třetí komponentou vždy jeden z uvedených vápenců. Kromě ternárních systémů byly připraveny také binární systémy, které sestávají vždy z cementu a jedné příměsi (strusky nebo vápence). Konkrétní hmotnostní a procentuální zastoupení všech složek v jednotlivých pastách již bylo uvedeno v Tabulce 4) v kapitole 3.1.4.

Poznámky k tabulkám:

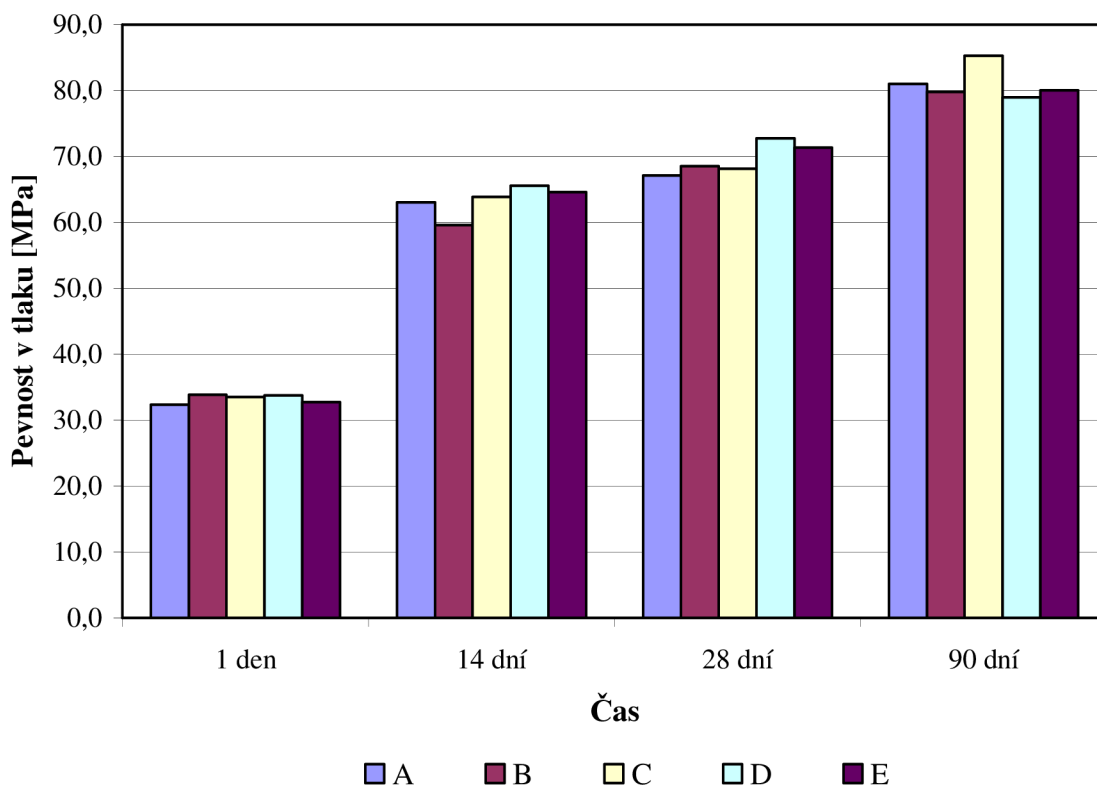
- $\rho_{\text{obj.}}$ – objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
- poměr účinnosti = $\frac{\text{pevnost v tlaku [MPa]}}{\rho_{\text{obj.}}} \cdot 100$

4.2.1 Směsi s přídavkem vápence Carmeuse 7

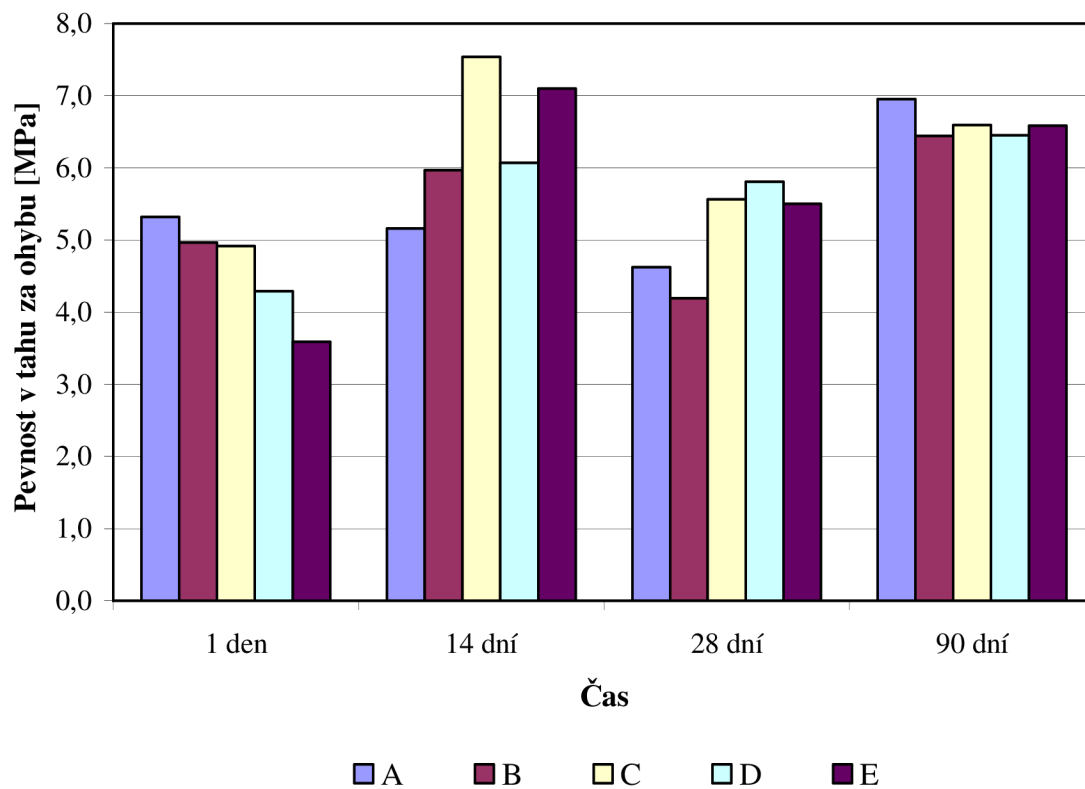
Pevnosti v tlaku a v tahu ohybem pro pasty z cementu, strusky a vápence Carmeuse 7 jsou zaznamenány v následující tabulce a grafech (Tabulka 5, Obrázek 6 a 7).

Tabulka 5) Vlastnosti past připravených s vápencem Carmeuse 7.

Směs	Stáří [dny]	$\rho_{\text{obj.}}$ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Pevnost v tlaku [MPa]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Poměr účinnosti
A	1	2070	32,4	5,3	1,6
	14	2012	63,1	5,2	3,1
	28	2031	67,1	4,6	3,3
	90	2084	81,0	7,0	3,9
B	1	2063	33,9	5,0	1,6
	14	2051	59,6	6,0	2,9
	28	2036	68,6	4,2	3,4
	90	2069	79,8	7,0	3,9
C	1	2050	33,5	4,9	1,6
	14	2074	63,9	5,6	3,1
	28	2033	68,1	5,8	3,4
	90	2075	85,3	6,6	4,1
D	1	2040	33,8	4,3	1,7
	14	2059	65,6	6,1	3,2
	28	2056	72,7	5,8	3,5
	90	2063	79,0	6,5	3,8
E	1	2023	32,8	3,6	1,6
	14	1992	64,6	7,1	3,2
	28	2028	71,4	5,5	3,5
	90	2046	80,1	6,6	3,9



Obrázek 6) Porovnání pevností v tlaku pro směsi s vápencem Carmeuse 7.



Obrázek 7) Porovnání pevností v tahu za ohybu pro směsi s vápencem Carmeuse 7.

K mírné synergii došlo v případě jednodenních pevností, kde dosahují všechny pevnosti ternárních systémů vyšších hodnot než v případě systémů binárních. S rostoucím časem pak nejrychleji rostou pevnosti směsí D (6 % vápence a 19 % strusky) a E (25 % strusky). Tento rozdíl je nevíce patrný po 28 dnech. Výsledky po 90 dnech jsou poměrně překvapivé, protože zde dosahují relativně vysokých pevností i směsi s vyšším obsahem vápence. Jak půjde vidět dále z grafů, ve kterých jsou zachyceny hodnoty pevností v tlaku pro směsi se struskou a dvěma zbývajícimi vápenci (Obrázek 8 a 10), hodnoty pevností v tlaku jsou pro vápenc Carmeuse 7 výrazně vyšší než v případě vápence Vitošov a sráženého CaCO₃.

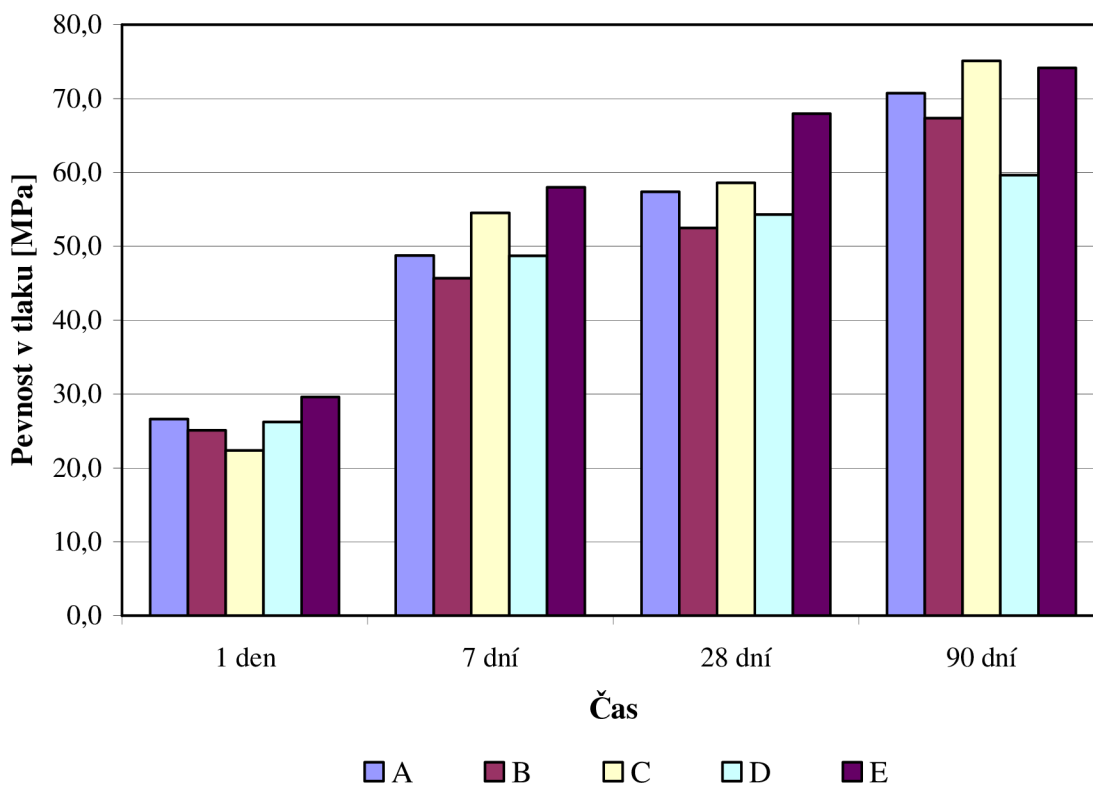
Co se týká pevností v tahu za ohybu, je zřejmé, že podobně jako u ostatních výše uvedených směsí, jsou velice proměnlivé v čase i při různém složení. Tento jev je opět pravděpodobně způsoben přítomností trhlinek, které vznikly jako důsledek smrštění. Pro relevantnější prozkoumání vývoje pevností v tahu za ohybu by tedy bylo vhodné namíchat místo past malty, protože přítomný písek by smrštění mohl potlačovat.

4.2.2 Směsi s přídavkem vápence Vitošov

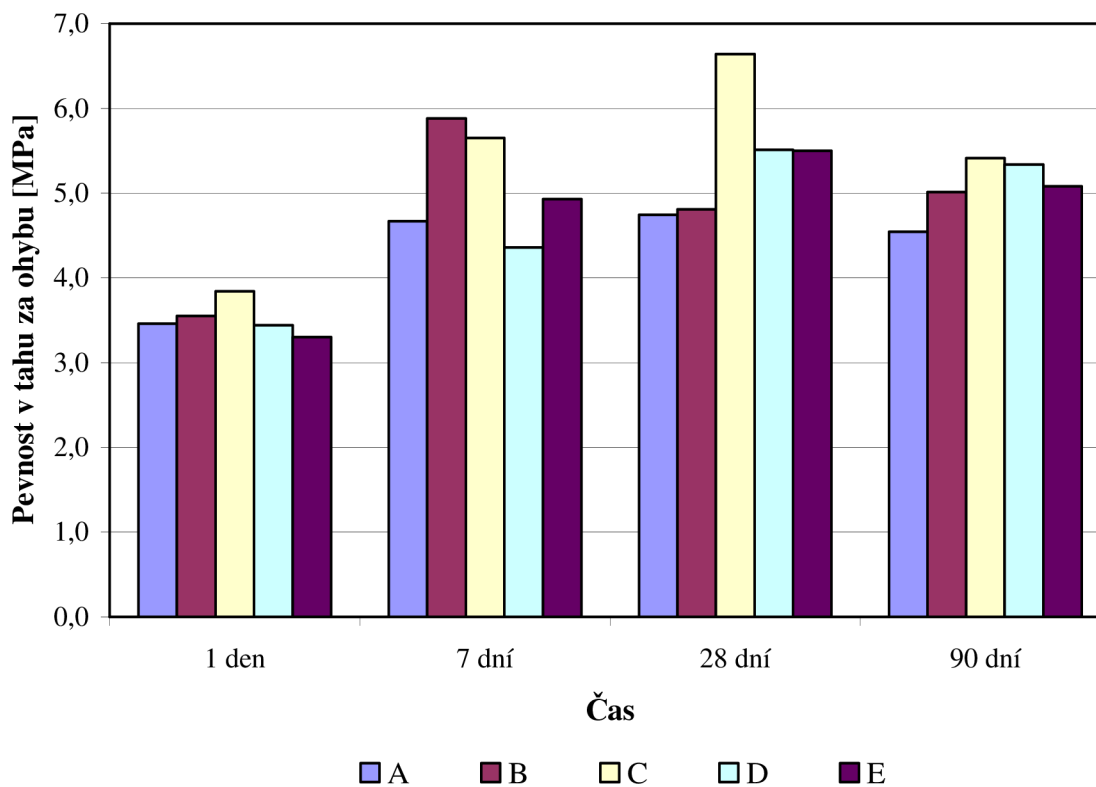
Tlakové a ohybové pevnosti past z cementu, strusky a vápence Vitošov jsou zaznamenány v následující tabulce a grafech (Tabulka 6, Obrázek 8 a 9).

Tabulka 6) Vlastnosti past připravených s vápencem Vitošov.

Směs	Stáří [dny]	$\rho_{obj.}$ [kg·m ⁻³]	Pevnost v tlaku [MPa]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Poměr účinnosti
A	1	2055	25,6	3,5	1,3
	7	2033	48,8	4,7	2,4
	28	2016	57,4	4,7	2,8
	90	2062	70,7	4,5	3,4
B	1	2053	25,1	3,6	1,2
	7	2033	45,7	5,9	2,2
	28	2042	52,5	4,8	2,6
	90	2063	67,3	5,0	3,3
C	1	2037	22,4	3,8	1,1
	7	2033	54,5	5,7	2,7
	28	2035	58,6	6,6	2,9
	90	2059	75,1	5,4	3,6
D	1	2035	26,2	3,4	1,3
	7	2004	48,7	4,4	2,4
	28	2035	54,3	5,5	2,7
	90	2047	59,6	5,3	2,9
E	1	2062	29,6	3,3	1,4
	7	2025	58,0	4,9	2,9
	28	2047	68,0	5,5	3,3
	90	2052	74,1	5,1	3,6



Obrázek 8) Porovnání pevností v tlaku pro směsi s vápencem Vitošov.



Obrázek 9) Porovnání pevností v tahu za ohybu pro směsi s vápencem Vitošov.

Prakticky ve celém časovém rozsahu dosahují směsi A, C a E vyšších pevností než směsi B a D. Zejména nízké hodnoty pevností směsi D jsou přinejmenším poněkud překvapivé.

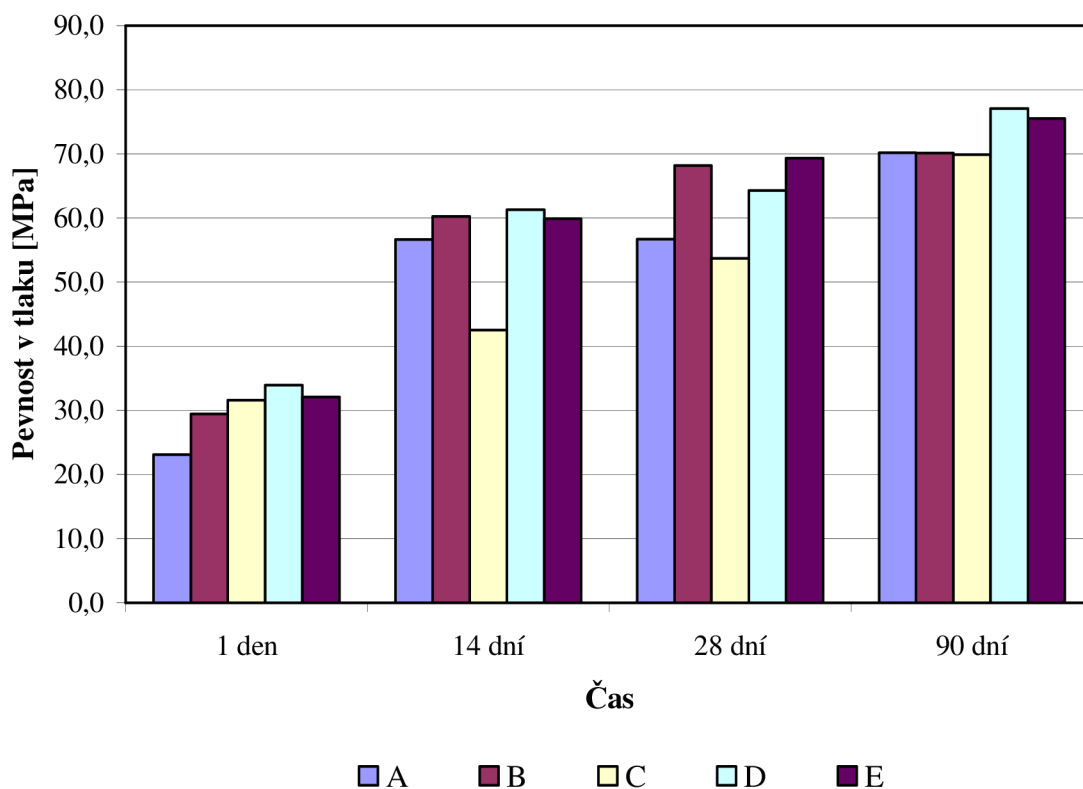
U pevností v tahu za ohybu je opět patrný podobný problém, jaký byl pozorován u pevností v tahu za ohybu u vápence Carmeuse 7. Opět jsou hodnoty pevností v tahu za ohybu velice proměnlivé v čase i při různém složení. Tento jev je opět pravděpodobně způsoben přítomností trhlinek, které vznikly jako důsledek smrštění. Celkově nejvyšších hodnot ohybových pevností zde dosahuje směs C (12,5 % strusky a 12,5 % vápence Vitošov).

4.2.3 Směsi s přidavkem sráženého CaCO₃

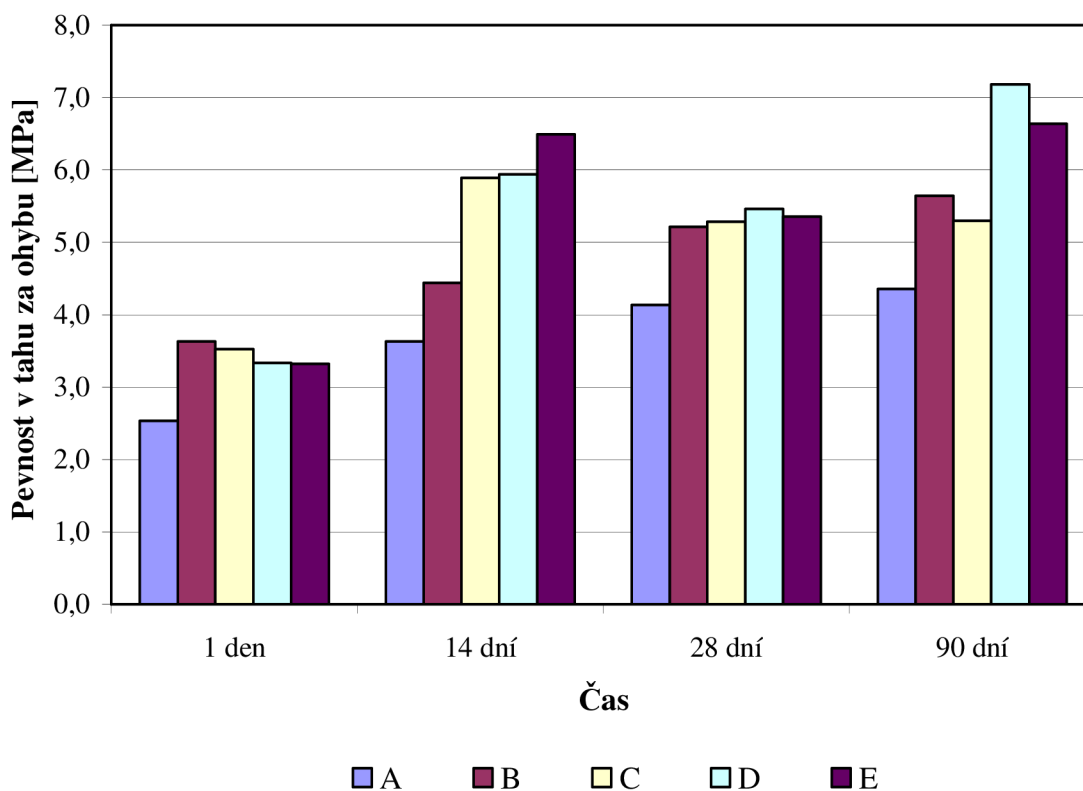
Tlakové pevnosti a pevnosti ohybem pro pasty z cementu, strusky a sráženého CaCO₃ jsou zaznamenány v následující tabulce a grafech (Tabulka 7, Obrázek 10 a 11).

Tabulka 7) Vlastnosti past připravených se sráženým CaCO₃ p.a.

Směs	Stáří [dny]	$\rho_{obj.}$ [kg·m ⁻³]	Pevnost v tlaku [MPa]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Poměr účinnosti
A	1	1971	23,1	2,5	1,2
	14	2012	56,7	3,6	2,8
	28	2013	56,7	4,1	2,8
	90	2030	70,2	4,4	3,5
B	1	1971	23,1	2,5	1,2
	14	2016	60,2	4,4	3,0
	28	1992	68,2	5,2	3,4
	90	2016	70,1	5,6	3,5
C	1	2000	31,6	3,5	1,6
	14	2035	42,5	5,9	2,1
	28	2034	53,7	5,3	2,6
	90	2036	69,9	5,3	3,4
D	1	2017	32,1	3,3	1,6
	14	2047	61,3	5,9	3,0
	28	2031	64,3	5,5	3,2
	90	2034	77,1	7,2	3,8
E	1	2021	32,1	3,3	1,6
	14	2031	59,9	6,5	2,9
	28	2014	69,3	5,4	3,4
	90	2029	75,5	6,6	3,7



Obrázek 10) Porovnání pevností v tlaku pro směsi s CaCO_3 sráženým.



Obrázek 11) Porovnání pevností v tahu za ohybu pro směsi s CaCO_3 sráženým.

Neočekávaně nízké hodnoty pevností v tlaku pro směsi s relativně vysokým obsahem vápence (zejména pro směs A) jsou patrně způsobeny nedokonalým zhutněním, čemuž odpovídá i nízká hodnota příslušných pevností v tahu za ohybu (Tabulka 7). Dále je patrné, že směs C (12,5 % strusky a 12,5 % vápence) nedosahuje takových pevností jako ostatní směsi zkoušené v této sérii. Ve stáří 7 a 28 dní dosahují nejvyšších pevností směsi B, D a E, zatímco po 90 dnech pouze D a E, což je způsobeno přítomností většího množství strusky.

Pevnosti v tahu za ohybu zde vykazují o poznání lepší hodnoty než v předchozích případech. Vysoké hodnoty směsí C, D a E ve 14 dnech stáří by mohly být způsobeny kvalitnějším zhutněním (vysoké hodnoty objemových hmotností) než v případě zkoušek po 28 a 90 dnech. Na obecně nižších hodnotách pevností ohybem v celém časovém rozsahu se může částečně podílet i to, že částice sráženého CaCO_3 nebyly z důvodu své vysoké jemnosti vždy dokonale dispergovány, jak bylo patrné na lomu trámečku po jeho přelomení při zkouškách pevností v tahu ohybem.

4.3 Testování mechanických vlastností směsí s obsahem popílku

Kromě systémů cement-struska-vápenec lze podobného synergického efektu dosáhnout také v systému cement-popílek-vápenec [19], proto byly pro srovnání namíchány též pasty, ve kterých byla struska nahrazena popílkem.

Z předchozího odstavce vyplývá, že v této kapitole budou postupně uvedeny charakteristiky past, ve kterých jsou dvěmi základními složkami cement CEM I 42,5 R Mokrý a popílek Chvaletice 450, třetí komponentou vždy jeden z uvedených vápenců. Kromě ternárních systémů byly připraveny také binární systémy, které sestávají vždy z cementu a jedné příměsi (popílku nebo vápence). Konkrétní hmotnostní a procentuální zastoupení všech složek v jednotlivých pastách již bylo uvedeno v Tabulce 4) v kapitole 3.1.4.

Poznámky k tabulkám:

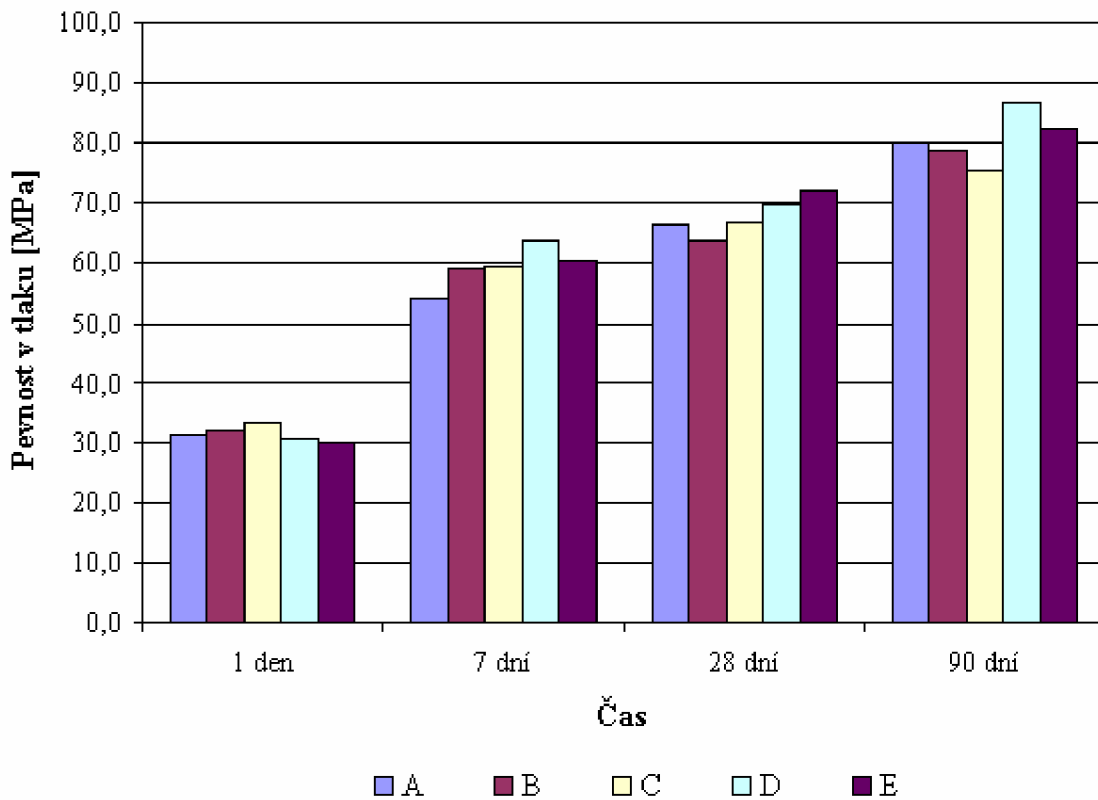
- $\rho_{\text{obj.}}$ – objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
- poměr účinnosti = $\frac{\text{pevnost v tlaku [MPa]}}{\rho_{\text{obj.}}} \cdot 100$

4.3.1 Směsi s přidavkem vápence Carmeuse 7

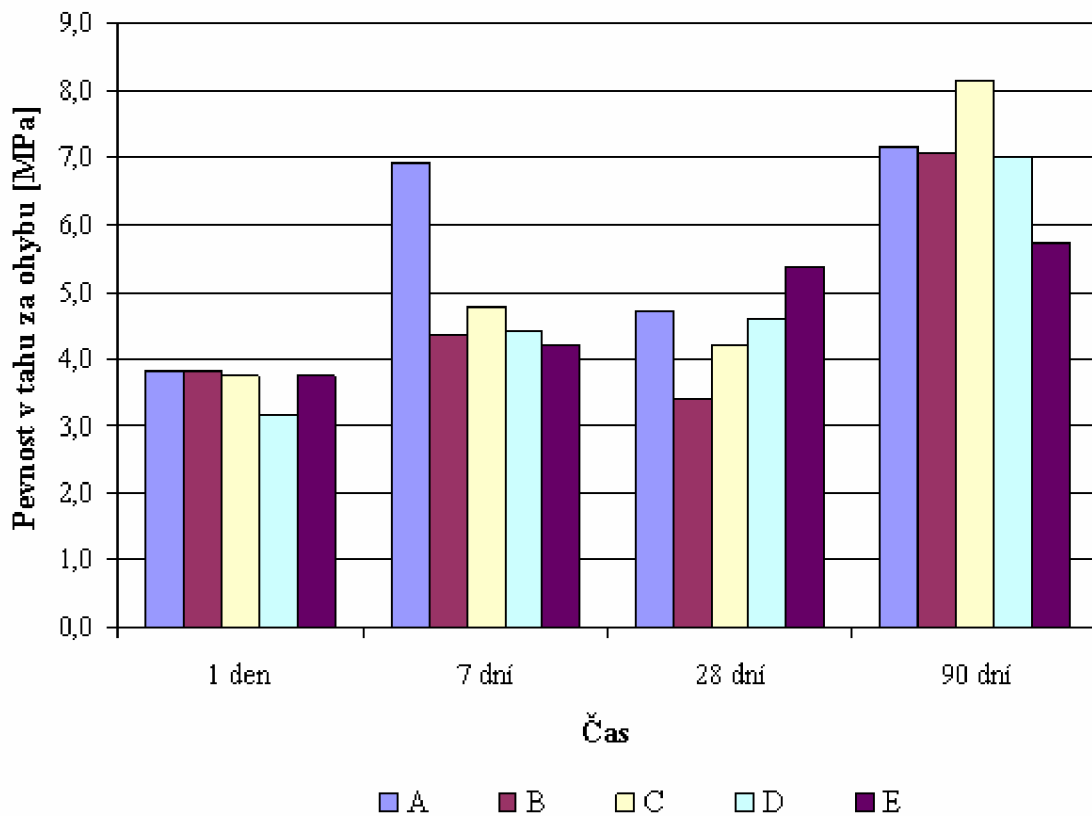
Pevnosti v tlaku a v tahu ohybem pro pasty z cementu, popílku a vápence Vitošov jsou zaznamenány v následující tabulce a grafech (Tabulka 8, Obrázek 12 a 13).

Tabulka 8) Vlastnosti past připravených s vápencem Carmeuse 7.

Směs	Stáří [dny]	$\rho_{\text{obj.}}$ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Pevnost v tlaku [MPa]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Poměr účinnosti
A	1	2075	31,1	3,8	1,5
	7	2039	54,2	6,9	2,7
	28	2032	66,3	4,7	3,3
	90	2057	80,0	7,1	3,9
B	1	2024	31,9	3,8	1,6
	7	2008	59,2	4,4	2,9
	28	2031	63,8	3,4	3,1
	90	2025	78,6	7,1	3,9
C	1	2000	33,3	3,7	1,7
	7	1984	59,5	4,8	3,0
	28	1986	66,6	4,2	3,4
	90	2003	75,3	8,2	3,8
D	1	1993	30,5	3,1	1,5
	7	1961	63,8	4,4	3,3
	28	1962	69,7	4,6	3,6
	90	1984	86,7	7,0	4,4
E	1	1970	29,9	3,8	1,5
	7	1969	60,3	4,2	3,1
	28	1987	72,0	5,4	3,6
	90	1986	82,4	5,7	4,1



Obrázek 12) Porovnání pevností v tlaku pro směsi s vápencem Carmeuse 7.



Obrázek 13) Porovnání pevností v tahu za ohybu pro směsi s vápencem Carmeuse 7.

Pokud jde o pevnosti v tlaku (Obrázek 12), došlo v případě jednodenních pevností k výraznější synergii zejména v případě směsi C. Zajímavě se zde jeví hodnoty pevností směsí D a E, které byly zpočátku relativně malé, ovšem s postupem času rostly rychleji než pevnosti ostatních směsí. Podobně jako u strusky lze také v případě popílku konstatovat, že popílek pozitivně ovlivňuje dlouhodobé pevnosti. Tento jev lze navíc podpořit přidavkem malého množství vápence (směs D). U směsí s vyšším podílem vápence došlo k opačnému jevu, kdy k největšímu nárůstu oproti hodnotám ostatních pevností došlo již v prvních dnech a dále už pevnosti nerostly tak rychle jako v případě ostatních směsí.

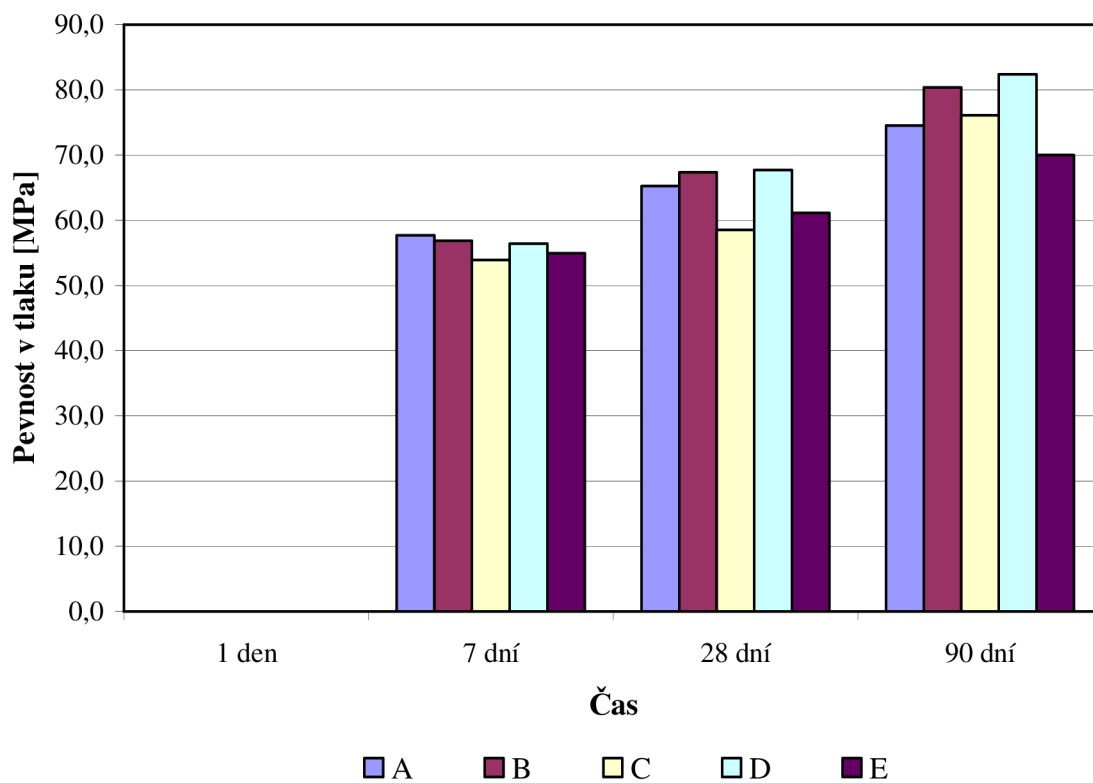
Co se týká pevností v tahu za ohybu (Obrázek 13), je zřejmé, že podobně jako u ostatních směsí, jsou velice proměnlivé v čase i při různém složení. Tento jev je opět pravděpodobně způsoben přítomností trhlinek, které vznikly jako důsledek smrštění. Pro relevantnější prozkoumání vývoje pevností v tahu za ohybu by tedy bylo vhodné namíchat místo past malty, protože přítomný písek by smrštění mohl potlačovat. Za povšimnutí zde stojí hodnoty pevností pro směs s cementem a popílkem (E). Tyto hodnoty jsou ve většině případů, zejména po 90 dnech spíše nižší než v případě ostatních směsí. Z toho lze usuzovat, že samotný popílek v tomto typu směsi se podílí na pevnostech v tahu ohybem v časové ose spíše negativně.

4.3.2 Směsi s přidavkem vápence Vitošov

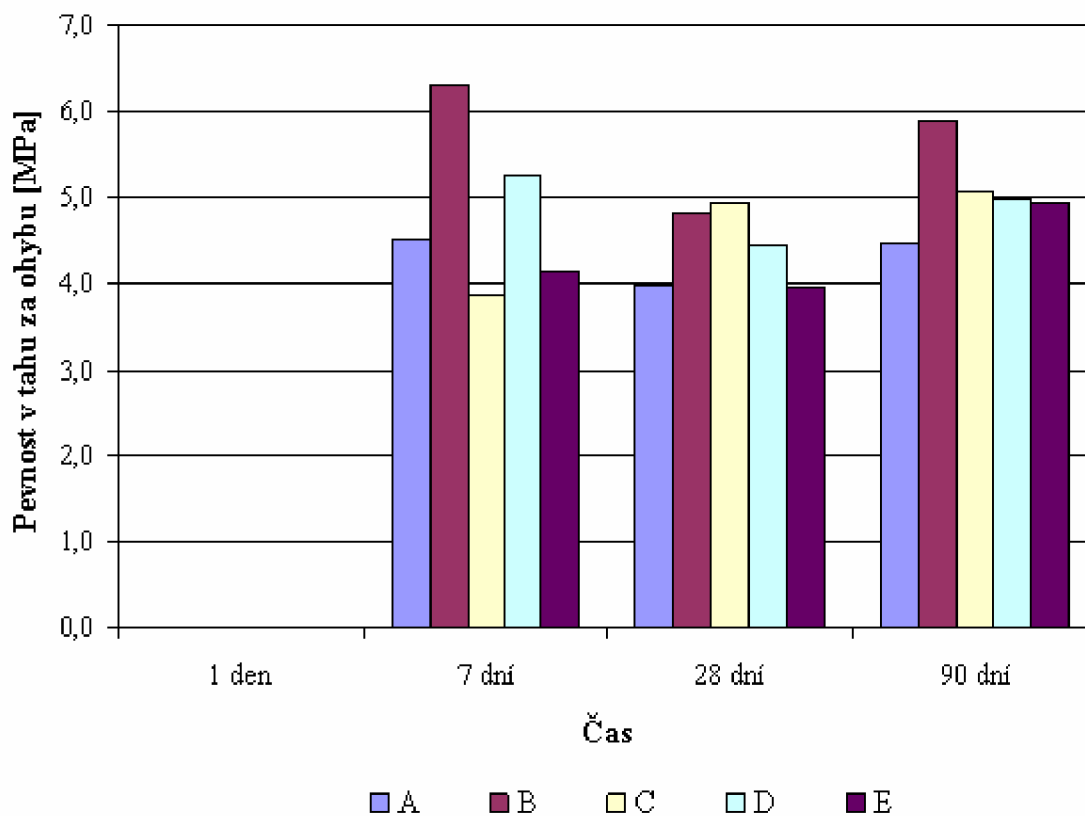
Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu pro pasty z cementu, popílku a vápence Vitošov jsou zaznamenány v následující tabulce a grafech (Tabulka 9, Obrázek 14 a 15).

Tabulka 9) Vlastnosti past připravených s vápencem Vitošov.

Směs	Stáří [dny]	$\rho_{obj.}$ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Pevnost v tlaku [MPa]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Poměr účinnosti
A	1	–	–	–	–
	7	2004	57,7	4,5	2,9
	28	2025	65,2	4,0	3,2
	90	2029	74,6	4,5	3,7
B	1	–	–	–	–
	7	2000	56,9	6,3	2,8
	28	2012	67,4	4,8	3,3
	90	2007	80,4	5,9	4,0
C	1	–	–	–	–
	7	1957	53,9	3,9	2,8
	28	1964	58,5	4,9	3,0
	90	1980	76,1	5,1	3,8
D	1	–	–	–	–
	7	1914	56,4	5,3	2,9
	28	1943	67,7	4,5	3,5
	90	1994	82,4	5,0	4,1
E	1	–	–	–	–
	7	1945	54,9	4,2	2,8
	28	1922	61,1	4,0	3,2
	90	1935	70,0	4,9	3,6



Obrázek 14) Porovnání pevností v tlaku pro směsi s vápencem Vitošov.



Obrázek 15) Porovnání pevností v tahu za ohybu pro směsi s vápencem Vitošov.

Bohužel zde nebyly z časových a organizačních důvodů zkoušeny jednodenní pevnosti v tlaku, takže je otázkou, jak velké by pevnosti pro jednotlivé směsi byly. Teoreticky lze očekávat vyšší hodnoty pro směsi s obsahem vápence a nižší pro směsi s vyšším obsahem popílku. Dále bylo se zvyšujícím se stářím vzorků dosaženo nejvyšších pevností v případě směsí B a D, zatímco pro směs C se synergie neprojevila, ba naopak zejména v případě směsí po 7 a 28 dnech došlo spíše k opačnému efektu.

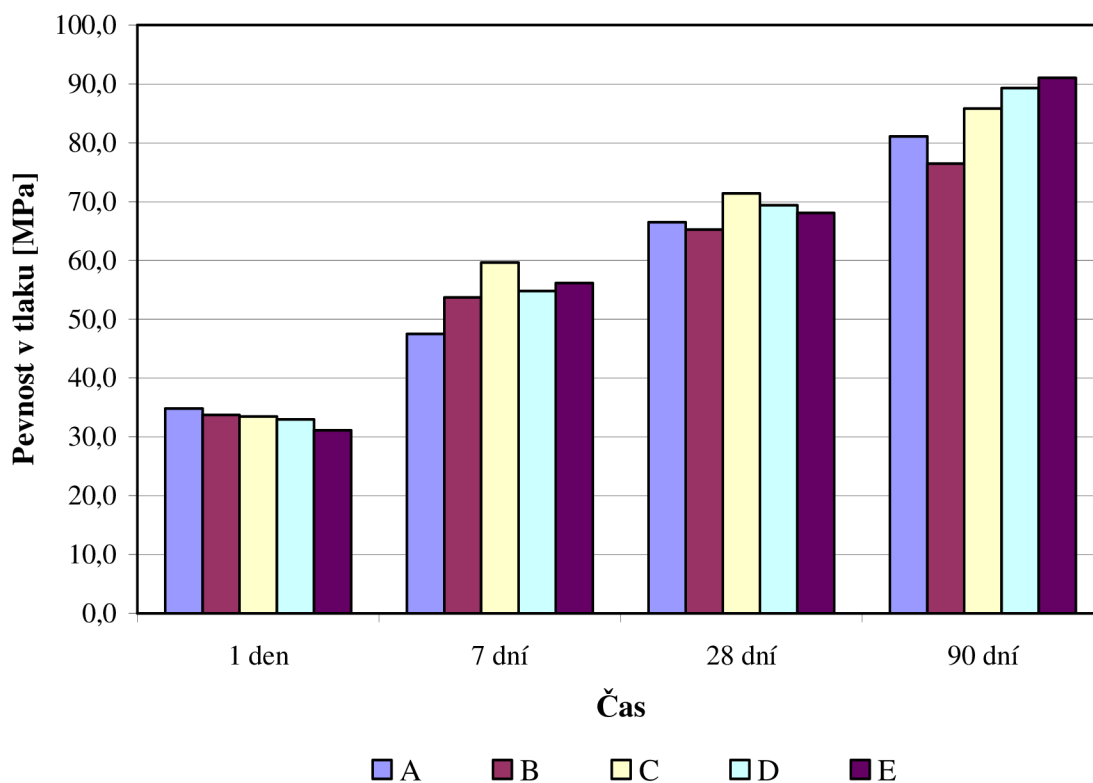
Co se týká pevností v tahu za ohybu, je zřejmé, že podobně jako u ostatních výše uvedených směsí, jsou velice proměnlivé v čase i při různém složení. Tento jev je opět pravděpodobně způsoben přítomností trhlinek, které vznikly jako důsledek smrštění. Pro relevantnější prozkoumání vývoje pevností v tahu ohybem by tedy bylo vhodné namíchat místo past malty, protože přítomný písek by smrštění mohl potlačovat. Průměrně nejvyšších hodnot zde dosahovala směs B (19 % vápence Vitošov a 6 % strusky), zatímco obecně nejnižších hodnot zde dosahovaly oba binární systémy (směsi A a E).

4.3.3 Směsi s přidavkem sráženého CaCO₃

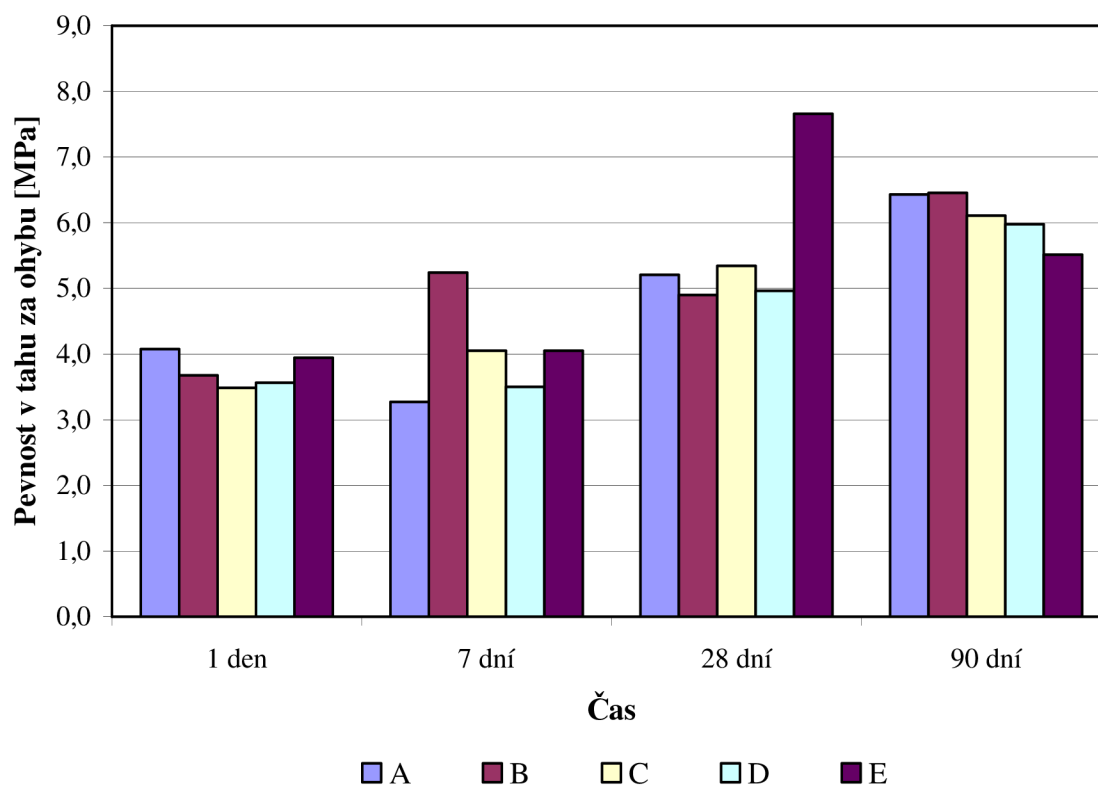
Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu pro pasty z cementu, popílku a sráženého CaCO₃ jsou zaznamenány v následující tabulce a grafech (Tabulka 10, Obrázek 16 a 17).

Tabulka 10) Vlastnosti past připravených se sráženým CaCO₃ p.a.

Směs	Stáří [dny]	$\rho_{obj.}$ [kg·m ⁻³]	Pevnost v tlaku [MPa]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Poměr účinnosti
A	1	2030	34,8	4,1	1,7
	7	2027	47,5	3,3	2,3
	28	2014	66,5	5,2	3,3
	90	2056	81,1	6,4	3,9
B	1	2006	33,7	3,7	1,7
	7	1983	53,7	5,2	2,7
	28	1992	65,3	4,9	3,3
	90	2020	76,4	6,5	3,8
C	1	2003	33,5	3,5	1,7
	7	2024	59,6	4,1	2,9
	28	1955	71,4	5,3	3,7
	90	1999	85,8	6,1	4,3
D	1	1960	32,9	3,6	1,7
	7	1878	54,8	3,5	2,9
	28	1918	69,4	5,0	3,6
	90	1950	89,3	6,0	4,6
E	1	1909	31,1	3,9	1,6
	7	1905	56,1	4,1	2,9
	28	1947	68,1	7,7	3,5
	90	1931	91,0	5,5	4,7



Obrázek 16) Porovnání pevností v tlaku pro směsi s CaCO_3 sráženým.



Obrázek 17) Porovnání pevností v tahu za ohybu pro směsi s CaCO_3 sráženým.

Jednodenní pevnosti v tlaku jsou pro všech pět typů směsí přibližně stejné, přičemž je patrný jejich mírný pokles s klesajícím obsahem vápence. Toto poměrně dobře koresponduje s teoretickými předpoklady, protože vápenec by měl dopomáhat ke zvýšení počátečních pevností. Výrazněji se synergický efekt sráženého CaCO_3 a popílku projevuje u sedmidenních pevností, a to zejména v případě směsi C. Podobný profil mají také pevnosti po 28 dnech zrání, zatímco u devadesátidenních pevností je nejvyšší nárůst pevností patrný u směsí se zvyšujícím se obsahem popílku.

Co se týká pevností v tahu za ohybu, je zřejmé, že podobně jako u ostatních výše uvedených směsí, jsou velice proměnlivé v čase i při různém složení. Tento jev je opět pravděpodobně způsoben přítomností trhlinek, které vznikly jako důsledek smrštění. Pro relevantnější prozkoumání vývoje pevností v tlaku za ohybu by tedy bylo vhodné namíchat místo past malty, protože přítomný písek by smrštění mohl omezovat.

4.4 Výsledky z měření vodivosti

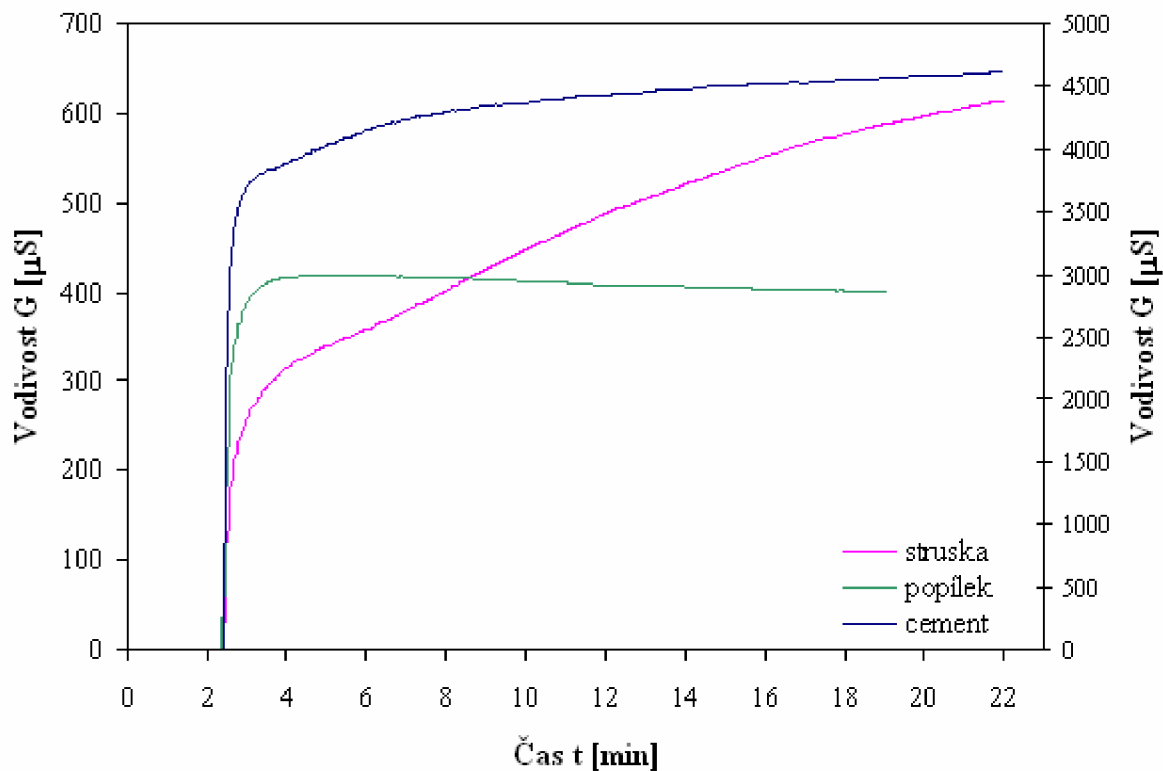
V této kapitole budou prezentovány výsledky měření vodivosti nejprve pro každou ze složek zvlášť a dále výsledky z měření dvousložkových a také tříložkových systémů. K těmto měřením byly pochopitelně použity suroviny uvedené kapitole 4.1, ze kterých byly připravovány pasty pro zkoušení mechanických vlastností (kapitola 4.2).

Cílem těchto měření bylo prostudovat zapojení vápence do hydratačního procesu. Jak již bylo uvedeno v teoretické části, částice vápence se mohou jednak uplatňovat jako nukleační centra pro krystalky portlanditu, čímž hydrataci cementu urychlují a tím zvyšují počáteční pevnosti systému. Také se pravděpodobně mohou do určité míry zapojovat při hydratačních procesech jako reaktanty. Aby se mohl vápenec aktivně zapojovat do hydratačních procesů, je nutné, aby se alespoň v malé míře rozpouštěl. Vznik iontů je základním předpokladem pro zvýšení vodivosti systému.

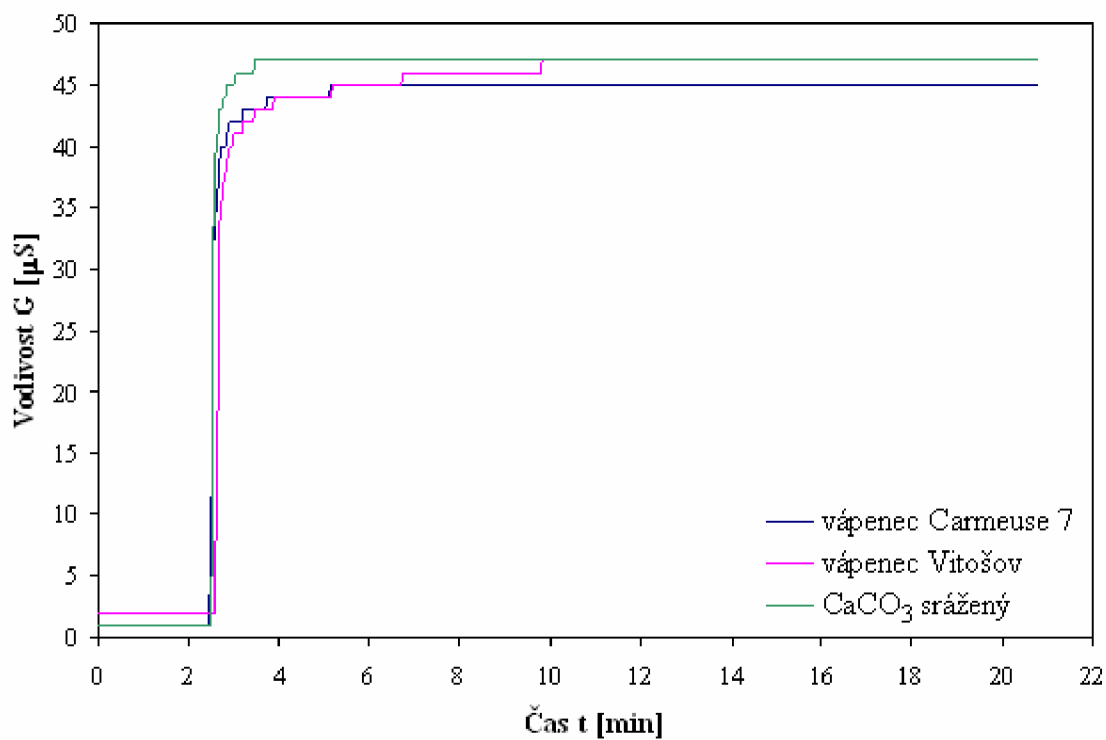
4.4.1 Jednosložkové systémy

Cílem měření jednotlivých složek samostatně bylo získat nejprve obecný přehled o tom, jakou má která složka vodivost, do jaké míry dochází k jejímu rozpouštění a tím pádem jak moc se může účastnit reakcí v průběhu hydratačního procesu.

Měření byla prováděna pro systém sestávající se ze 300 ml destilované vody, do které bylo přisypáno asi po dvou minutách od začátku měření 10,0 g jedné ze složek. Bylo tedy provedeno celkem šest měření (cement, struska, popílek a tři různé druhy vápenců). Každé z měření bylo ukončeno zhruba po dvaceti minutách od přidání složky (v případě vápenců i dříve z důvodu ustálení hodnot vodivosti), trvalo tedy celkem 22 minut.



Obrázek 18) Závislost vodivosti na čase pro systém popílek ve vodě a struska ve vodě (obě suroviny na hlavní ose) a cement ve vodě (vedlejší osa).



Obrázek 19) Závislost vodivosti na čase pro systém tvořený vždy jedním z uvedených druhů vápenců a vody.

Z obrázků 18 a 19 je patrné, že podle očekávání dochází v největší míře k rozpouštění částic portlandského cementu (nejvyšší vodivost), v menší míře pak k rozpouštění strusky a popílku. Řádově desetkrát nižší vodivost (než v případě strusky a popílku) byla naměřena pro všechny tři použité druhy vápenců. Z toho lze usuzovat, že pokud se vápenec podílí na tvorbě hydratačních produktů, děje se tak ve velmi malé míře. Ovšem nutno dodat, že tyto výsledky jsou naměřeny pro vápenec v destilované vodě a že se zdaleka podmínky v těchto systémech nepřibližují podmínkám v tuhnutí pastě.

Na Obrázku 19 je také patrný strmější nárůst vodivosti pro CaCO_3 srážený než pro oba přírodní vápence. Tento jev je způsoben tím, že CaCO_3 srážený má menší částice, než jaké mají vápence Carmeuse 7 a Vitošov, takže se rychleji rozpouštějí.

4.4.2 Binární a ternární systémy

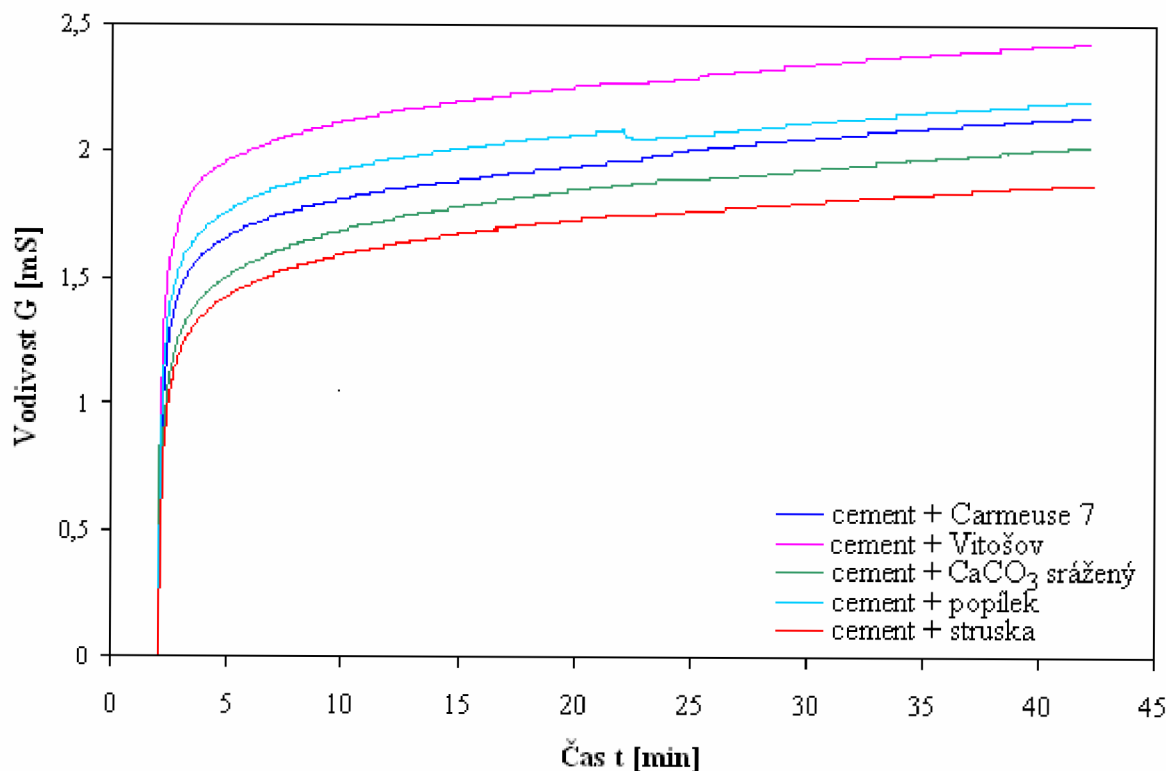
Cílem těchto měření bylo prostudovat změny ve vodivosti v systémech, které měly simulovat takové podmínky, jaké panovaly ve směsích, na kterých byly jejich zkoušeny mechanické vlastnosti. Poměr hmotností jednotlivých příměsí tedy zůstal zachován, rozdíl byl pouze v použitém množství vody. Navážky byly voleny tak, aby hmotnost přidávané komponenty (resp. přidávaných komponent) k cementu byla 1,0 g. Odtud bylo následně dopočítáno potřebné množství cementu. Pro zjednodušení celkového počtu měření byly měřeny pouze směsi, jejichž složení korespondovalo se směsmi A, C a E pro zkoušení mechanických vlastností. Pro odlišení jsou zde směsi označeny malými písmeny (a, c, e). Konkrétní hodnoty navážek jednotlivých příměsí lze vyčíst z Tabulky 11.

Tabulka 11) Kvalitativní a kvantitativní složení měřených směsí.

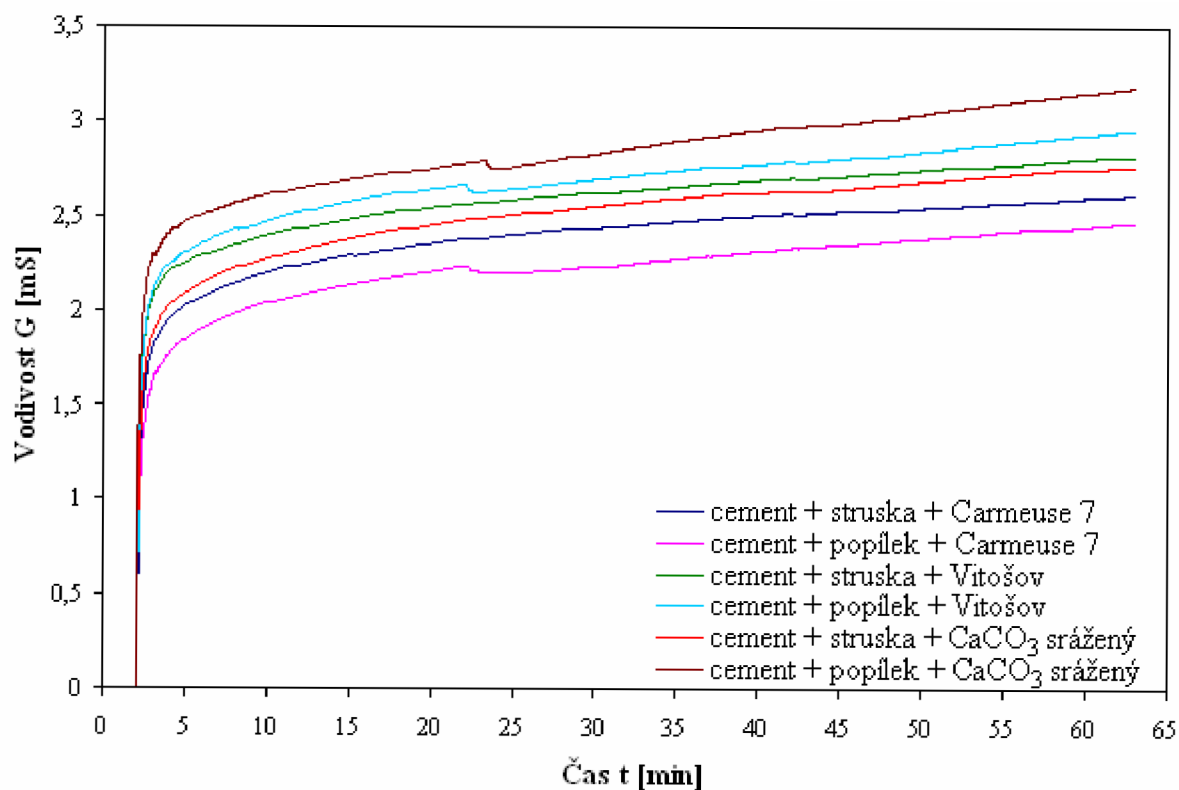
Složka	Označení směsi a množství složek v ní zastoupených		
	a	c	e
CEM I 42,5 R	3,0 g	6,0 g	3,0 g
Struska nebo popílek	0,0 g	1,0 g	1,0 g
Vápenec	1,0 g	1,0 g	0,0 g
Voda	300 ml	300 ml	300 ml

Měření dvousložkových systémů (a, e) byla prováděna pro systém sestávající se opět ze 300 ml destilované vody, kam bylo asi po dvou minutách měření přisypáno definované množství cementu. Po dalších dvaceti minutách bylo k tomuto systému přisypáno určité množství vždy jedné z použitých příměsí (popílek, struska a tři různé druhy vápenců). Bylo tedy provedeno celkem pět měření. Každé z měření bylo ukončeno zhruba po dvaceti minutách od přidání druhé příměsi. Každé měření tedy trvalo přibližně 40 minut.

Analogický průběh měla také měření systémů tříložkových (c) s tím, že po dvaceti minutách měření cementu byla k tomuto systému přidána buď struska, nebo popílek. A po dalších dvaceti minutách byl přidán vždy jeden z uvedených druhů vápence. Celkem bylo tedy provedeno šest měření. Každé měření bylo ukončeno přibližně 20 minut po přidání jednoho z vápenců, takže celkově trvalo 60 minut.



Obrázek 20) Změna vodivosti dvousložkových systémů v závislosti na čase a druhu přidané příměsi.



Obrázek 21) Změna vodivosti tříložkových systémů v závislosti na čase a typu přidaných příměsí.

Některé křivky v Obrázku 20 se prakticky překrývaly, proto byly z důvodu lepší čitelnosti grafu posunuty. Jedná se o křivku náležící k systému cementu s vápencem Carmeuse 7 (modrá), cementu s CaCO_3 sráženým (zelená) a cementu s popílkem (červená). Křivka pro směs obsahující cement s CaCO_3 sráženým (zelená barva) byla upravena tak, že byly všechny skutečné hodnoty vodivosti (kromě počátečních nulových hodnot) posunuty o 0,1 mS níže. Obdobným postupem byla upravena také křivka pro směs s obsahem cementu a strusky (červená barva) s tím rozdílem, že posunutí směrem níže čítalo 0,2 mS.

Z Obrázků 20 a 21 je patrný vývoj vodivosti v čase pro binární a ternární směsi. Z obou těchto grafů je vidět, že při přidavku strusky nebo kteréhokoli vápence se vývoj vodivosti příliš nezměnil. Přídavek strusky nebo vápence pouze způsobil ustálení, v některých případech u vápence až mírný pokles vodivosti. Tento jev trval přibližně dvě minuty, následně se hodnoty vodivosti směsí zvyšovaly obdobně jako před přidavkem příměsí. Pro všechny přídavky popílků ke směsím je v grafech jasně patrný poměrně značný pokles hodnot vodivosti, který byl způsoben pravděpodobně tím, že popílek měl mírně kyselý charakter (hodnoty pH kolem 4-6), takže docházelo ke spotřebovávání vápenatých iontů a vyloučení nerozpustné sloučeniny. Celkově se snížil počet částic v roztoku a tím i vodivost, jak dokazují oba obrázky (Obr. 20 a 21), dále měl vývoj hodnot vodivosti podobný charakter jako před přidavkem popílku (plynulý nárůst).

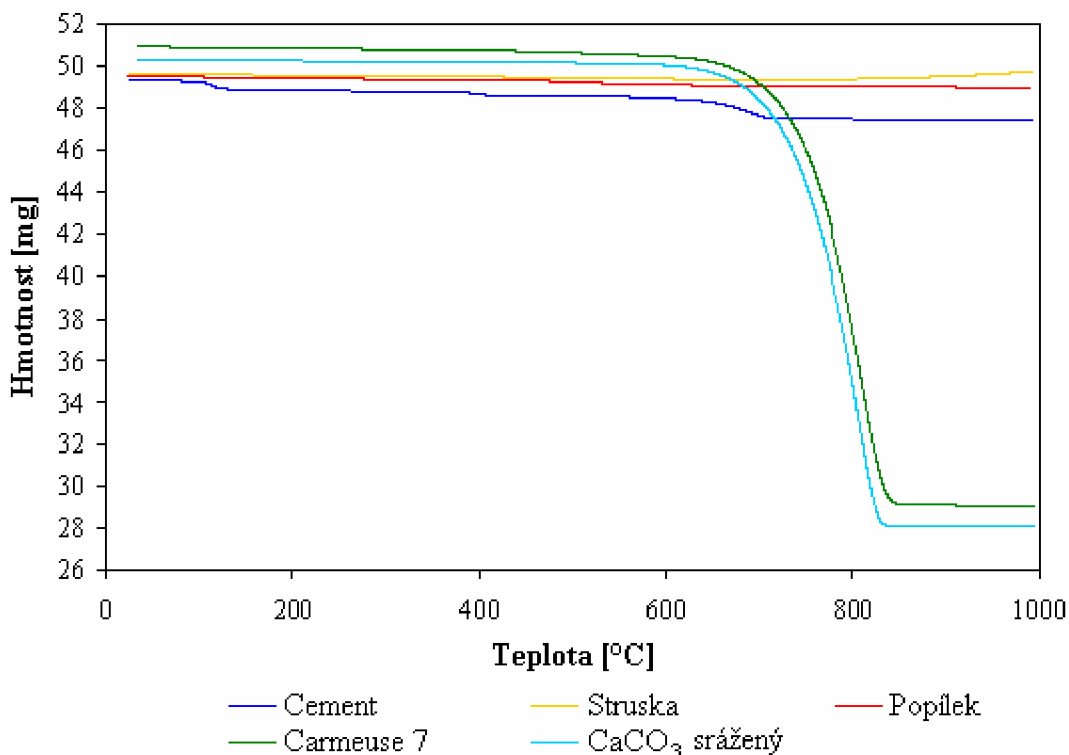
4.5 Výsledky z měření TG-DTA

V této kapitole jsou uvedeny výsledky TG-DTA z měření použitých vstupních surovin pro přípravu past ke zkouškám mechanických vlastností a také přímo z měření některých pomletých zatvrdlých past, jejichž úlomky byly získány při zkoušení pevností v tahu za ohybu při 90 dnech a následně pomlety na vibračním mlýně. Uvedeny zde jsou křivky změny hmotnosti a změny tepelného toku měřených vzorků v závislosti na teplotě v přístroji. Všechna tato měření probíhala v oxidační atmosféře s přírůstkem teploty o 10 °C za minutu.

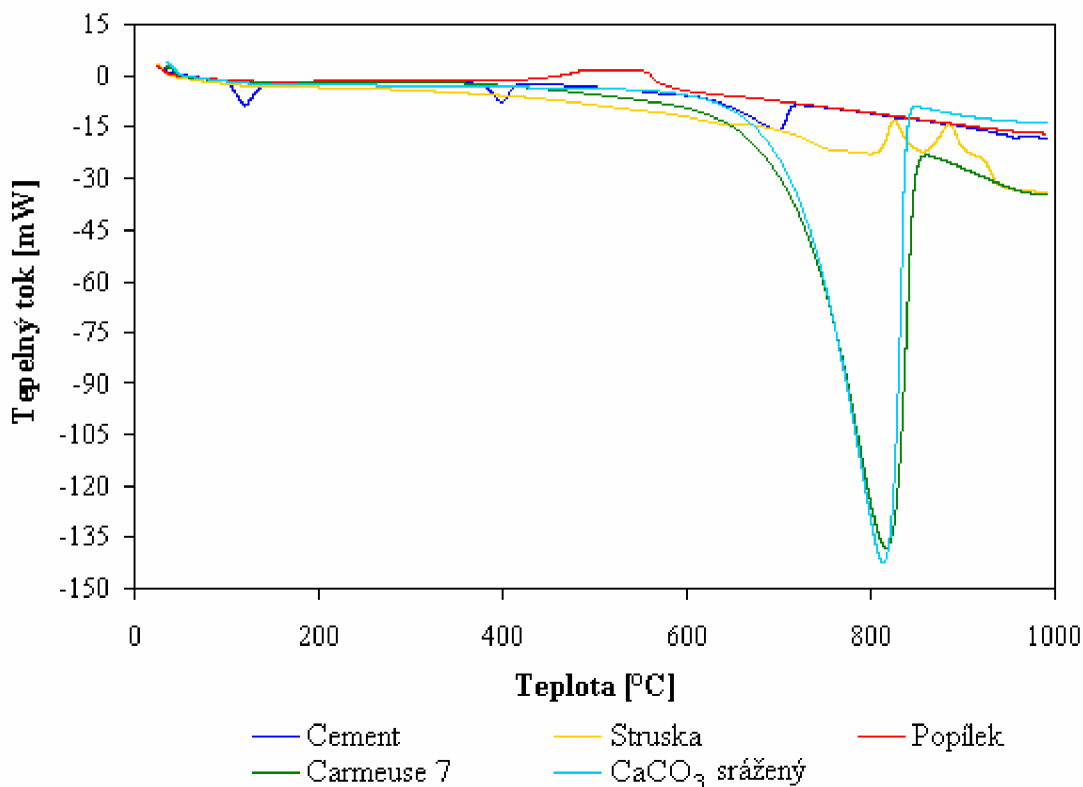
Cílem těchto měření bylo zjistit, do jaké míry (pokud vůbec) se jemně mletý vápenec účastní hydratačních procesů jako reaktant. Základním předpokladem je zde fakt, že pokud by se vápenec hydratačních procesů skutečně účastnil jako reaktant, neprobíhal by rozklad hydratačních produktů v rozmezí teplot, při kterých probíhá rozklad CaCO_3 . Za všechny tyto produkty lze jmenovat například monokarboaluminát s teplotou rozkladu okolo 200 °C. Naopak ty částice vápence, které by se aktivně hydratačních reakcí a tvorby hydratačních produktů neúčastnily, se začnou při teplotách nad 600 °C rozkládat za uvolnění CO_2 , což se projeví jako pokles hmotnosti zkoumaného vzorku. Konkrétní množství uvolněného CO_2 je dáno rozdílem hmotností vzorku před a po rozkladu vápence, takže lze spočítat, jaké množství vápence se hydratačních procesů neúčastnilo. Při znalosti celkového množství vápence přítomného ve zkoumaném vzorku lze tedy určit, kolik procent vápence se z jeho celkového množství hydratačních reakcí zúčastnilo, resp. nezúčastnilo.

4.5.1 Vstupní suroviny

V následujících dvou grafech (Obrázek 22 a 23) jsou zaznamenány výsledky TG-DTA pro jednotlivé použité suroviny.



Obrázek 22) Změny hmotností vzorků použitých surovin podrobených testům TG-DTA.



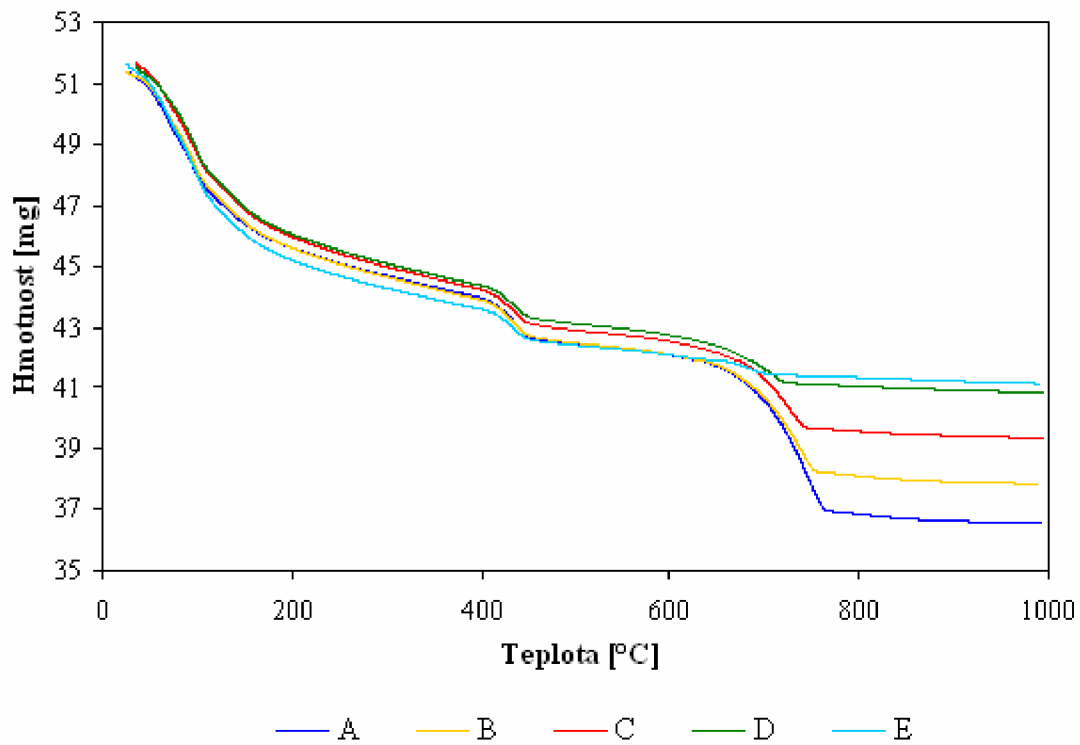
Obrázek 23) Tepelné pochody ve vzorcích použitých surovin podrobených testům TG-DTA.

Obrázek 22 zachycuje změny hmotností vzorků použitých surovin při změnách teploty do 1000 °C. V případě cementu lze zaznamenat celkem tři výrazné úbytky hmotností. První významný úbytek hmotnosti při teplotě kolem 120 °C, následně další (méně výrazný) při teplotě kolem 390 °C a konečně třetí (z uvedených nejvýraznější) při zhruba 680 °C. První jmenovaný úbytek hmotnosti je způsoben uvolňováním vody ze sádrovce (vznik hemihydrátu). Druhý je pravděpodobně způsoben rozkladem malého množství portlanditu a třetí rozkladem vápence, který je v cementárně v Mokrém do cementu přidáván jako doplňující složka (do maximálně pěti procent v souladu s normou EN 197-1). Popílek a struska se jeví jako poměrně stabilní látky v uvedeném rozsahu teplot. U všech použitých typů vápence je patrný jediný výrazný úbytek jejich hmotností, který je způsoben rozkladem CaCO₃ (uvolnění CO₂). Vápenec Vitošov nebyl podroben testům TG-DTA, ovšem křivky jemu příslušející by jistě měly profil velice podobný oběma křivkám pro ostatní dva použité vápence.

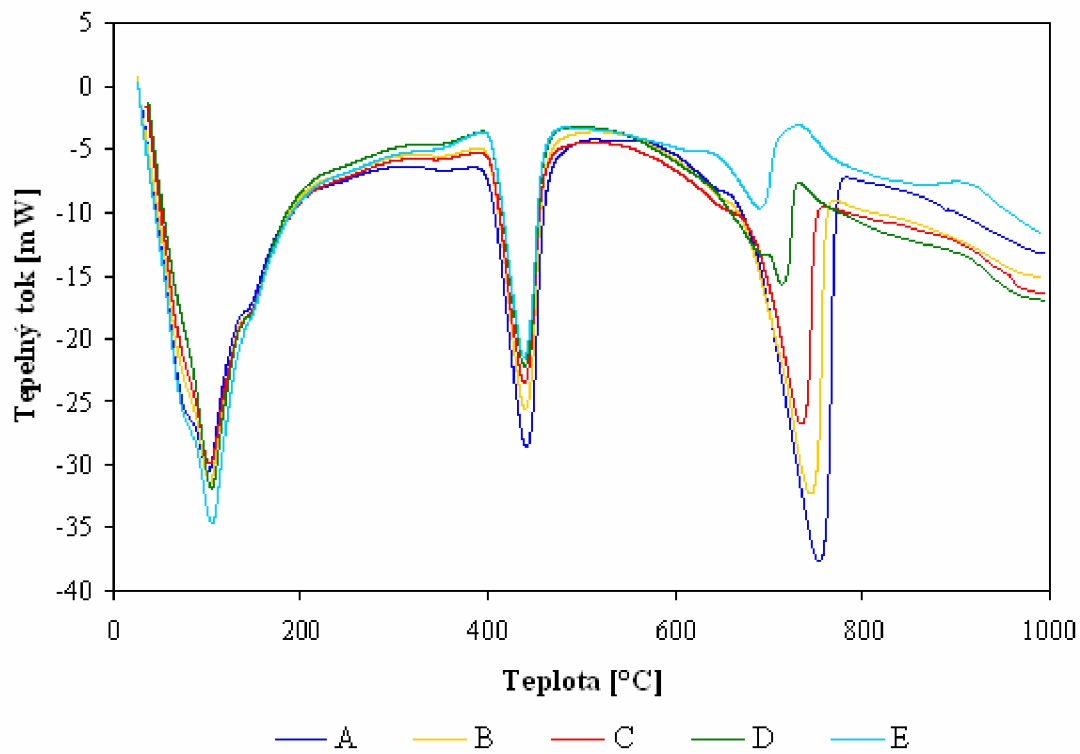
Obrázek 23 charakterizuje energetickou stránku procesů uvedených v předchozím odstavci. Jak zde vidět, uvedené rozkladné procesy jsou silně endotermické děje.

4.5.2 Směsi s obsahem cementu, popílku a sráženého CaCO₃

V následujících dvou grafech (Obrázek 24 a 25) jsou zaznamenány výsledky z TG-DTA měření pro sérii vzorků směsí (zatvrdnutých past) sestávajících z cementu, popílku a sráženého CaCO₃.



Obrázek 24) Změny hmotností vzorků pomletých zatvrdnutých past obsahujících cement, popílek a CaCO_3 srážený ve stáří 90 dnů podrobených testům TG-DTA.

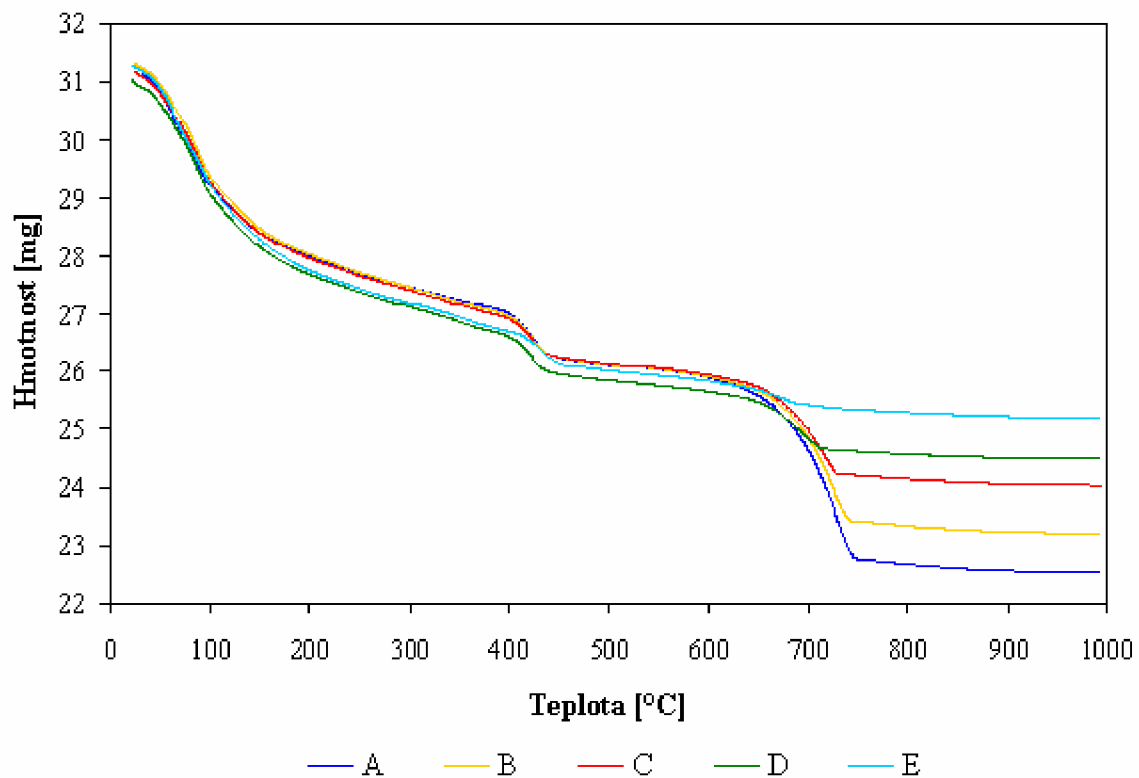


Obrázek 25) Tepelné pochody ve vzorcích zatvrdnutých past obsahujících cement, popílek a CaCO_3 srážený podrobených testům TG-DTA.

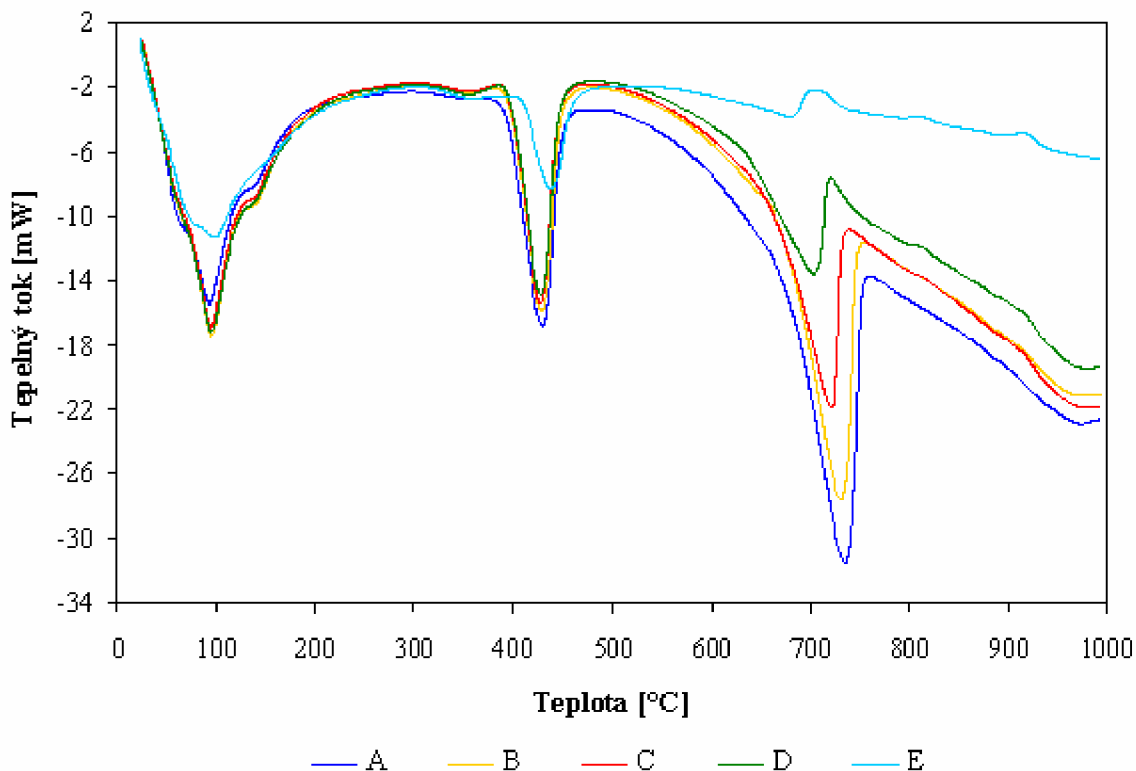
Obrázek 24 zachycuje změny hmotností vzorků pomletých zatvrdnutých past obsahujících cement, popílek a CaCO_3 srážený ve stáří 90 dnů při změnách teploty do 1000 °C. Profil hmotnostních křivek je pro všech pět uvedených směsí velmi podobný, výrazně se liší (podle očekávání) pouze úbytkem hmotnosti vlivem uvolnění CO_2 . Je zde poměrně dobře vidět, jak postupně pro řadu směsí A až E klesalo množství vápence v nich obsažených. Pro všechny směsi je charakteristický velmi značný úbytek hmotnosti již brzy po začátku měření (nejprve uvolňování fyzikálně vázané vody a dále rozklad hydrátů) a následně skok při teplotě kolem 440 °C (rozklad portlanditu). Lépe jsou tyto dva jevy zřetelné z Obrázku 25 (vrcholy píků při cca 110 °C – odchod vody a 440 °C – rozklad portlanditu).

4.5.3 Směsi s obsahem cementu, strusky a sráženého CaCO_3

V následujících dvou grafech (Obrázek 26 a 27) jsou zaznamenány výsledky z TG-DTA měření pro sérii vzorků směsí (zatvrdnutých past) sestávajících z cementu, strusky a sráženého CaCO_3 .



Obrázek 26) Změny hmotností vzorků pomletých zatvrdnutých past obsahujících cement, strusku a CaCO_3 srážený ve stáří 90 dnů podrobených testům TG-DTA.



Obrázek 27) Tepelné pochody ve vzorcích zatvrdnutých past obsahujících cement, strusku a CaCO_3 srážený podrobených testům TG-DTA.

Obrázek 26 zachycuje změny hmotností vzorků pomletých zatvrdnutých past obsahujících cement, strusku a CaCO_3 srážený ve stáří 90 dnů při změnách teploty do 1000 °C. Profil hmotnostních křivek je pro všech pět uvedených směsí velmi podobný, liší se výrazně (podle očekávání) pouze úbytkem hmotnosti způsobeného uvolněním CO_2 . Je zde poměrně dobře vidět, jak postupně pro řadu směsí A až E klesalo množství vápence v nich obsažených. Pro všechny směsi je charakteristický velmi značný úbytek hmotnosti již brzy po začátku měření (nejprve uvolňování fyzikálně vázané vody a dále rozklad hydrátů) a následně skok při teplotě kolem 430 °C (rozklad portlanditu). Lépe jsou tyto dva jevy zřetelné z Obrázku 27 (vrcholy píků při cca 100 °C – odchod vody a 430 °C – rozklad portlanditu).

4.5.4 Vyhodnocení uvedených hmotnostních křivek

V této kapitole budou uvedeny výsledky výpočtů, které měly za cíl posoudit, jaké množství vápence z jeho celkového množství se při analýze TG-DTA uvolní z pomletých zatvrdnutých past a jaké množství vápence se účastní hydratačních procesů (neuvolní se ze vzorku). Vždy zde bylo snahou odebrat vzorky past z vnitřní části lámaných a mačkaných trámečků, a to kvůli snaze potlačit vliv nežádoucích jevů, které se odehrávaly zejména na styku povrchu trámečku s okolním prostředím (vzduchem).

Tabulka 12) Množství rozloženého CaCO_3 při testech TG-DTA pro směsi obsahující cement, popílek a CaCO_3 srážený a také pro směsi obsahující cement, strusku a CaCO_3 srážený.

Označení série	Cement + popílek + CaCO_3 srážený				Cement + struska + CaCO_3 srážený			
	A	B	C	D	A	B	C	D
m_1 [g]	996	747	498	249	996	747	498	249
m_2 [mg]	51,37	51,39	52,72	51,53	31,74	32,34	31,19	31,02
m_{3a} [mg]	42,46	43,01	43,93	44,14	25,63	25,84	26,01	27,13
m_{3b} [%]	82,66	82,88	83,34	87,50	80,74	79,91	83,40	87,48
m_4 [g]	4839,1	4826,5	4799,7	4760,9	4953,9	5005,5	4796,3	4572,6
m_5 [mg]	4,67	3,54	2,43	1,27	2,76	2,29	1,41	0,89
m_6 [mg]	10,63	8,05	5,53	2,89	6,27	5,21	3,20	2,01
m_7 [mg]	10,57	7,95	5,47	2,70	6,30	5,21	3,20	1,67
m_8 [%]	100,5	101,3	101,1	107,3	98,2	108,0	98,9	119,2

Poznámky k Tabulce 12 a výpočtům pro ni potřebných:

- m_0 – celková hmotnost všech práškových výchozích surovin použitých pro namíchání každého typu směsi, tj. $m_0 = 4000$ g.
- m_1 – hmotnost vápence (sráženého CaCO_3) přidaného do jednotlivých směsí
- m_2 – hmotnost navážky zkoumaného vzorku směsi
- m_{3a} – hmotnost zkoumaného vzorku po uvolnění chemicky i fyzikálně vázané vody (odečteno pro teplotu do 500 °C)
- m_{3b} – procentuální obsah bezvodých složek ve vzorku (teplota do 500 °C)
- m_4 – teoretická celková hmotnost směsi připravené smícháním uvedených práškových surovin s takovým teoretickým množstvím vody, které zůstane v pastách chemicky a fyzikálně vázáno.
- m_5 – hmotnost uvolněného CO_2 ze vzorku (odečteno z Obrázků 24 a 26 jako rozdíl hmotnosti vzorku před a po uvolnění CO_2 ze vzorku)
- m_6 – hmotnost CaCO_3 odpovídající hmotnosti uvolněného CO_2 ze vzorku
- m_7 – hmotnost vápence přidaného do směsi připadající na hmotnost navážky zkoumaného vzorku
- m_8 – procentuálně vyjádřené množství vápence uvolněného ze vzorku vztažené k teoretickému množství vápence přidaného do směsi
- $M(\text{CO}_2) = 44,0095 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$ – molární hmotnost oxidu uhličitého
- $M(\text{CaCO}_3) = 100,087 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$ – molární hmotnost uhličitanu vápenatého

Příklad výpočtu pro Tabulku 12 (série cementu s popílkem a CaCO_3 sráženým, směs A):

- Výpočet procentuálního obsahu bezvodých složek ve vzorku m_{3b} :

$$m_{3b} = m_{3a} \cdot \frac{100}{m_2} = 42,46 \cdot \frac{100}{51,37} \%$$

$$m_{3b} = 82,66 \%$$

- Výpočet teoretické hmotnosti směsi připravené smícháním uvedených práškových surovin s takovým teoretickým množstvím vody, které zůstane v pastách chemicky a fyzikálně vázáno m_4 :

$$m_4 = m_0 \cdot \frac{100}{m_{3b}} = 4000 \cdot \frac{100}{82,66} \text{ g}$$

$$m_4 = 4839,1 \text{ g}$$

- Výpočet hmotnosti CaCO_3 odpovídající hmotnosti uvolněného CO_2 ze vzorku m_6 :

$$m_6 = m_5 \cdot \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CO}_2)} = 4,67 \cdot \frac{100,087}{44,0095} \text{ mg}$$

$$m_6 = 10,62 \text{ mg}$$

- Přepočítání hmotnosti vápence přidaného do směsi na hmotnost vápence obsaženého ve zkoumaném vzorku m_7 :

$$m_7 = m_1 \cdot \frac{m_2}{m_0} = 996 \cdot \frac{51,37}{4839,1} \text{ mg}$$

$$m_7 = 10,57 \text{ mg}$$

- Výpočet procentuálního vyjádření množství vápence uvolněného ze vzorku vztahené k teoretickému množství vápence přidaného do směsi m_6 :

$$m_8 = m_6 \cdot \frac{100}{m_7} = 10,62 \cdot \frac{100}{10,57} \text{ mg}$$

$$\underline{\underline{m_8 = 100,5 \%}}$$

V Tabulce 12 jsou shrnuty výsledky zkoumání zapojení vápence do hydratačního procesu pro směsi se sráženým CaCO_3 metodou TG-DTA. Jak je vidět, většina finálních výsledků týkajících se množství rozloženého CaCO_3 (m_8) přesahuje 100 %, což by znamenalo, že bylo v zatvrdnutých pastách rozloženo více CaCO_3 , než kolik ho tam vůbec bylo přítomno (přisypáno ve formě vápence). Důvody těchto výsledků tkví pravděpodobně zejména v tom, že malé množství vápence bylo již přítomno v použitém cementu (cementárna může dle EN 197 přidat až 5 % vápence jako doplňující složku) a navíc mohl uhličitán vápenatý vznikat karbonatací portlanditu, který vznikl při hydrataci kalciumsilikátových fází. Tomuto tvrzení nahrává také fakt, že vzorky byly zkoumané ve stáří devadesáti dnů, což je poměrně dlouhá doba, za kterou mohlo zkarbonatovat významné množství portlanditu.

5 ZÁVĚR

Jedním z cílů této práce bylo zkoumání a vzájemné porovnávání vývoje pevností v tlaku a v tahu za ohybu u binárních a ternárních pojivových systémů (past), ve kterých bylo vždy 25 % hmotnosti portlandského cementu nahrazeno jednou či dvěma příměsmi v různém poměru. Použitými příměsmi byla granulovaná vysokopecní struska a tři různé typy vápenců, z nichž dva byly přírodní (Vitošov a Carmeuse 7) a jeden připravený srážením (čistota p.a.). Pro porovnání byly připraveny též směsi, do kterých byl místo strusky přidáván popílek. Dalším cílem bylo studování mechanismu, kterým se jemně mletý vápenec zapojuje do hydratačního procesu, a to pomocí měření vodivosti systémů simulujících prostředí v čerstvých pastách a také pomocí metody TG-DTA, kterou bylo zjišťováno, jaké množství přidaného vápence zůstalo ve své původní formě a jaké množství se aktivně zapojilo do tvorby hydratačních produktů.

Co se týká pevností v tlaku, krátkodobé pevnosti vyznívají ve většině případů nejlépe pro ternární směsi s vyšším obsahem vápence, což koresponduje s teoretickými předpoklady, ačkoli rozdíly mezi hodnotami těchto pevností nejsou příliš markantní. S rostoucím stářím vzorků naopak stoupají nejrychleji hodnoty pevností pro směsi, které obsahují větší množství strusky. Tento jev je výraznější než ovlivnění krátkodobých pevností vápencem, proto lze konstatovat, že přídavek strusky na úkor vápence ovlivňuje dlouhodobé pevnosti více, než ovlivňuje přídavek vápence na úkor strusky pevnosti krátkodobé, což je patrně spojeno také s tím, že vápenec nemá pucolánové vlastnosti. Ovšem není bez zajímavosti, že v některých případech (zejména u směsi s popílkem) dosahuje vyšších pevností po devadesáti dnech směr, ve které je 25 % cementu nahrazeno 6 % vápence a 19 % strusky nebo popílku (ternární systém) oproti směsi, ve které je 25 % cementu nahrazeno pouze popílkem nebo pouze struskou (binární systém). Z toho lze usuzovat, že přídavek menšího množství vápence (6 %) by mohl mít pozitivní vliv na aktivaci strusky (resp. popílku) z dlouhodobého hlediska a tím příznivý vliv i na vývoj dlouhodobých pevností. Podpoření aktivace strusky vápencem je pravděpodobně způsobeno tím, že jemné částice vápence mohou sloužit jako nukleační centra pro krystaly portlanditu, proto v souladu s Le Chatelierovým principem podporují aktivaci popílku nebo strusky (kap. 2.3.3, rovnice 9). Výrazněji by se synergie vápence a strusky teoreticky mohla projevit při použití jiné vysokopecní strusky s vyšším obsahem SiO_2 , než jaký má použitá třinecká struska, případně také jemněji mleté strusky. Toto jsou ovšem závěry ve spekulativní rovině a pro konstatování konkrétních relevantních závěrů by bylo nutné tyto předpoklady ověřit dalším výzkumem.

Zajímavé je také porovnání tlakových pevností směsí na základě typu přidaného vápence. Pokud jde o směsi obsahující strusku, nejlepších pevností v celém zkoumaném časovém rozsahu dosahovala směs s vápencem Carmeuse 7. V případě směsí s obsahem popílku byly naměřeny nejvyšší hodnoty pevností pro směs s obsahem sráženého CaCO_3 . Pro oba případy (směsi se struskou, resp. popílkem) zde dosahovaly nejnižších pevností směsi s vápencem Vitošov.

Dobrych výsledků při zkouškách jednodenních pevností v tlaku bylo opět dosaženo zejména pro případy vápence Carmeuse 7 i sráženého CaCO_3 , když tyto pevnosti přesahovaly v drtivé většině výsledků hodnoty 30 MPa. Toto by mohlo být výhodou při průmyslovém užití těchto typů směsí díky možnosti jejich odbednění po jednom dni od jejich výroby.

Bohužel pokud jde o pevnosti v tahu za ohybu, jsou tyto velice proměnlivé v čase i při různém složení past, takže z nich nelze vyvozovat příliš spolehlivé závěry. Pro posouzení

vlivu přídatku mletého vápence na pevnosti v tahu za ohybu uvedených systémů by pravděpodobně bylo vhodnější namíchat místo past malty, protože přítomný písek by mohl omezovat smrštění, v důsledku kterého vznikly trhlinky, které hodnoty ohybových pevností významně ovlivnily. Další možností by mohlo být použití superplastifikátorů. Pro srovnání byly též zkoumány směsi, ve kterých byl místo strusky použit popílek. Zde bylo dosaženo podobných výsledků jako v případě použití strusky z hlediska pevností v tahu za ohybu i v tlaku.

Míra zapojení vápence do hydratačních procesů byla studována pomocí vodivostních měření a také měřeními TG-DTA. Pro testování past metodou TG-DTA byly vybrány směsi s obsahem sráženého CaCO_3 , a to díky jeho vysoké čistotě, která zaručovala, že nebudou probíhat rozklady nebo přeměny nečistot obsažených v přírodních vápencích. Aktivní účast vápence jako reaktantu při hydratačních procesech nebyla potvrzena a jak naznačují zejména měření TG-DTA, pokud se vápenec skutečně podílí na chemickém složení hydratačních produktů, děje se tak jen ve velmi omezené míře. Bohužel výsledky získané metodou TG-DTA jsou poněkud zkreslené nežádoucími vlivy, zejména karbonací portlanditu a možné přítomnosti menšího množství vápence v ostatních výchozích surovinách (zejména v použitém cementu). Z hlediska mechanických vlastností a trvanlivosti hraje důležitější roli spíše účast jemně mletého vápence jako fileru, který zaplňuje kapilární póry v pastách a v neposlední řadě působí jeho částice jako nukleační centra pro krystaly portlanditu, který vzniká při hydrataci kalciumsilikátových fází slínku.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. 1. vydání. Praha: IC ČKAIT, 2009. 344 s. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [2] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR spol. s r. o., 1993. Portlandský cement – Historický úvod, s. 2-3.
- [3] CARRASCO, M.F., et al. Strength optimization of "tailor-made cement" with limestone filler and blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*. 2005, 35, s. 1324-1331.
- [4] MENÉNDEZ, G.; BONAVETTI, V.; IRASSAR, E. F. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. *Cement & Concrete Composites*. 2003, 25, s. 61-67.
- [5] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Binders for durable and sustainable concrete*. Oxon, Velká Británie : Taylor & Francis, 2008. 500 s.
- [6] MUN, K.J.; SO, S.Y.; SOH, Y.S. The effect of slaked lime, anhydrous gypsum and limestone powder on properties of blast furnace slag cement mortar and concrete. *Construction and Building Materials*. 2007, 21, s. 1576-1582.
- [7] WANG, Xiao-Yong, et al. A multi-phase kinetic model to simulate hydration of slag-cement blends. *Cement & Concrete Composites*. 2010, 32, s. 468-477.
- [8] ŠILER, Pavel. *Studium vlivu chemických modifikujících přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů*. Brno, 2009. 130 s. Dizertační práce. VUT Brno, Fakulta chemická.
- [9] KADRI, E. H., et al. Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration. *Materials and Structures*. 2010, 43, s. 665-673.
- [10] EZZIANE, E, et al. Effect of mineral additives on the setting of blended cement by the maturity method. *Materials and Structures*. 2010, 43, s. 393-401.
- [11] TSIVILIS, S., et al. Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃. *Cement and Concrete Research*. 2000, 30, s. 1073-1077.
- [12] GHRICI, M; KENAI, S; SAID-MANSOUR, M. Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cement & Concrete Composites*. 2007, 29, s. 542-549.
- [13] IRASSAR, E. F., et al. Durability of Ternary Blended Cements Containing Limestone Filler and GBFS. *Special Publication*. 2006, 234, s. 327-346.
- [14] JIRÁSEK, Jakub; VAVRO, Martin. *Nerostné suroviny a jejich využití* [online]. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008 [cit. 2011-02-20]. Anorganická pojiva. Dostupné z WWW: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html>. ISBN 978-80-248-1378-3.
- [15] STANĚK, T. *Vztah parametrů přípravy belitického cementu a jeho hydraulických vlastností*. Brno, 2009. 85 s. Dizertační práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie materiálů. Školitel dizertační práce Doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [16] SOMMER, Lumír, et al. *Základy analytické chemie II*. Brno: VUTIUM, 2000. 348 s.
- [17] BETON SYSTEM. *Technický list: Zkušební pracoviště DESTTEST 4310 COMPACT A*.
- [18] PEKAŘ, Miloslav, et al. *Fyzikální chemie a fotochemie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003. 114 s.
- [19] MOUNANGA, Pierre, et al. Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler. *Materials and Structures*. 2011, 44, s. 437-453.