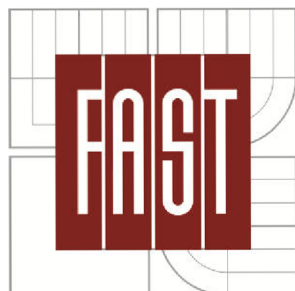




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT
A DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS
AND COMPONENTS

SLEDOVÁNÍ VÝVOJE AFT FÁZÍ VE SMĚSNÝCH
PORTLANDSKÝCH CEMENTECH S FLUIDNÍM POPÍLKEM

MONITORING THE DEVELOPMENT OF AFT PHASES IN MIXED
PORTLAND CEMENT WITH FBC ASH

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JIŘÍ MARTYKÁN

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.

BRNO 2016



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Diplomant	Bc. Jiří Martykán
Název	Sledování vývoje AFt fází ve směsných portlandských cementech s fluidním popínkem
Vedoucí diplomové práce	prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Datum zadání diplomové práce	31. 3. 2015
Datum odevzdání diplomové práce	15. 1. 2016

V Brně dne 31. 3. 2015

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

Online databáze Science Direct, Web of Science, Scopus, Elsevier.

DUDA, W. H. Cement-data-book. 3., Neubearbeitete und Erweiterte Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985, 635 s. ISBN 37-625-2137-9

CHANDRA, S. Waste materials used in concrete manufacturing. Westwood, New Jersey: Noyes Publications, 1997. ISBN 0-8155-1393-3

WARREN, C.J., READON, E.J. The solubility of ettringite at 25 °C. Cement and Concrete Research, 1994, roč. 24, č. 8

ODLER, I. Ettringite nomenclature. Cement and Concrete Research. 1997, roč. 27, č. 3.

Zásady pro vypracování

V návaznosti na grantové zadání ústavu, týkající se vlivu možné transformace ettringitu do thaumasitu na vlastnosti zatvrdlého cementového kamene, se bude diplomová práce zabývat přípravou vzorků směsného cementu s odstupňovaným množstvím fluidního popílku, který je zdrojem zvýšených podílů ettringitu. U vzorků cementů bude sledován průběh jejich hydratačního procesu se zvláštním zřetelem na kinetiku tvorby ettringitu a jeho event. transformace do thaumasitu.

Práce bude provedena v souladu s následujícími pokyny:

- rešerše současného stavu poznání
- návrh skladby a příprava směsného cementu s odstupňovaným obsahem popílku
- sledování procesu hydratace vzorků směsného cementu se zvláštním zaměřením na přítomnost a chování AFt fází
- vyhodnocení výsledků a návrh opatření pro další etapy výzkumu.

Rozsah práce cca 80 stran formátu A4 včetně příloh.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....
prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Vedoucí diplomové práce

Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na vyhodnocení možnosti využití fluidních popílků pro výrobu směsných cementů a sledování hydratačního procesu, zejména tvorbu AFt fází.

Klíčová slova

fluidní popílek, slínek, portlandský cement, směsný cement, vápenec, AFt fáze, ettringit, thaumasit

Abstract

This diploma thesis is focused on evaluation of the possibilities of using FBC ash for production of blended cement and monitoring the hydration process, specially creation of the AFt phases.

Keywords

FBC ash, clinker, portland cement, blended cement, limestone, AFt phases, ettringite, thaumasite

Bibliografická citace VŠKP

MARTYKÁN, Jiří. *Sledování vývoje AFt fázi ve směsných portlandských cementech s fluidním popilkem*. Brno, 2016. 120 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 15. 1. 2016

.....

podpis autora

Poděkování

Chtěl bych tímto poděkovat prof. Ing. Fridrichové, CSc., Ing. Dvořákovi, Ph.D. a Ing. Gazdičovi, Ph.D. za pomoc a konzultace během zpracování mé diplomové práce.

Obsah

1. Úvod.....	10
I. TEORETICKÁ ČÁST	11
2. Cement.....	11
2.1. Výroba portlandského cementu.....	11
2.1.1. Suroviny pro výrobu portlandského slínku	11
2.1.1.1. Vápenaté složky.....	11
2.1.1.2. Jílové složky	12
2.1.1.3. Doplnující a korekční složky	12
2.1.2. Postup výroby portlandského cementu.....	12
2.1.2.1. Těžba a úprava surovin.....	13
2.1.2.2. Výpal slínku	13
2.1.2.3. Chlazení slínku	13
2.1.2.4. Mletí slínku s příměsemi na cement.....	14
2.2. Chemické a fyzikální procesy při tvorbě slínku.....	14
2.3. Mineralogické složení slínku	15
2.3.1. Alit.....	16
2.3.2. Belit	16
2.3.3. Trikalciumaluminát	16
2.3.4. Brownmillerit	16
2.4. Hydratace cementu	17
2.4.1. Hydratace vápenatých hydrosilikátových složek	18
2.4.2. Hydratace alitu.....	18
2.4.3. Hydratace belitu.....	18
2.4.4. Hydratace trikalciumaluminátu	19
2.4.5. Hydratace brownmilleritu.....	19
2.4.6. Hydratace volného oxidu vápenatého a hořečnatého	20
2.5. Rozdělení cementů	20
2.6. Portlandské směsné cementy.....	22
2.6.1. Vysokopeční struska.....	22
2.6.2. Křemičité úlety	22
2.6.3. Přírodní pucolány a přírodní kalcinované pucolány	22
2.6.4. Křemičité a vápenaté popílky	23
2.6.5. Kalcinovaná břidlice.....	23

2.6.6.	Vápenec	23
3.	Elektrárenské popílký	24
3.1.	Technologie spalování uhlí	24
3.2.	Fluidní kotle	26
3.2.1.	Kotle s fluidním ohništěm se stacionární fluidní vrstvou.....	26
3.2.2.	Kotle s fluidním ohništěm a cirkulující fluidní vrstvou	26
3.3.	Vysokoteplotní popílek	27
3.4.	Fluidní popílek	28
4.	AfT fáze.....	29
4.1.	Ettringit.....	29
4.2.	Thaumasit	29
II.	Experimentální část	31
5.	Metodika práce.....	31
6.	Postup práce	32
7.	Použité suroviny a přístroje.....	34
7.1.	Použité suroviny	34
7.2.	Použité přístroje.....	38
8.	Vyhodnocení výsledků.....	39
8.1.	Technologické vlastnosti cementů	39
8.2.	Průběh hydratačního procesu	42
8.2.1.	RTG-difrakční analýza	42
8.2.2.	Termická analýza.....	67
8.2.3.	Elektronová mikroskopie.....	88
9.	Diskuze výsledků	113
10.	Závěr.....	116
11.	Použitá literatura	117
12.	Seznam použitých zkratk.....	118
13.	Seznam rovnic, tabulek a obrázků.....	119

1. Úvod

Technologie fluidního spalování uhlí v elektrárnách je moderní metoda, která zajišťuje dokonalejší spalování uhlí za nižších teplot. Odpadem z tohoto spalování je ovšem fluidní popílek, který má odlišné chemicko-mineralogické složení než vysokoteplotní popílek a jeho využitelnost ve stavebnictví tedy není důkladně prozkoumána. Jeho využití je teoreticky možné v materiálu s podobným mineralogickým složením, kterým je například portlandský slínek.

Hydratace fluidního popílku probíhá za tvorby ettringitu, u něž je nebezpečí jeho pozdější transformace do monosulfátu či thaumasitu. Thaumasit může vzniknout vlivem síranové koroze či karbonatace a svým vznikem z CSH gelů v hydratovaném cementovém tmelu narušit strukturu cementového kamene, což by vedlo k degradaci materiálu. Jeho využití v cementářství je tedy diskutabilní.

Je tedy nutné pečlivě prozkoumat průběh hydratace směsného cementu s fluidním popílkem v různých prostředích a věnovat se speciálně tvorbě a trvanlivosti AFt fází.

I. TEORETICKÁ ČÁST

2. Cement

2.1. Výroba portlandského cementu

Cement je hydraulická maltovina, která po smíchání s vodou tuhne, tvrdne, nabývá pevností a je stálá na vzduchu i ve vodě. Skládá se z portlandského slínku, síranu vápenatého, sloužícího jako regulátor tuhnutí slínku, a případných příměsí. Portlandský slínek se získává výpalem surovinové moučky daného složení za teploty, která zaručuje slnutí, a jejím následným rychlým ochlazením a rozemletím. Vlastnosti portlandského cementu závisí především na složení surovinové moučky, podmínkách výpalu slínku, jemnosti mletí slínku a na případném využití příměsí. Používání příměsí přináší značné výhody především z ekologického a ekonomického hlediska. [5]

2.1.1. Suroviny pro výrobu portlandského slínku

Základní význam pro vlastnosti portlandského slínku má chemické složení surovinové moučky, zejména poměr základních oxidů, tj. oxidu vápenatého CaO , oxidu křemičitého SiO_2 , oxidu hlinitého Al_2O_3 a oxidu železitého Fe_2O_3 . Cílem je, aby všechen oxid vápenatý vhodně zreagoval a vznikly hydraulické sloučeniny alit, belit, brownmillerit a trikalciualuminát. Je tedy důležité správně volit suroviny. [2]

Suroviny potřebné pro výrobu portlandského slínku dělíme do třech skupin:

- Vápenaté složky
- Jílovité složky
- Doplnující a korekční složky. [1]

2.1.1.1. Vápenaté složky

Pro výrobu portlandského slínku jsou nejvhodnější vápence, které obsahují 76-78 % uhličitanu vápenatého CaCO_3 a určité množství hydraulických oxidů. Pokud vápence takovéto složení nemají, je zapotřebí provést korekci obsahu složek. Sledovat se musí také

obsah alkálií, oxidu hořečnatého a oxidu fosforečného z důvodu negativního vlivu těchto složek na vlastnosti slínku. [1]

2.1.1.2. Jílové složky

V cementářství se využívají různé druhy jílu, slínů, břidlic, a lupků, které slouží jako zdroj hydraulických oxidů - oxidu křemičitého SiO_2 , oxidu hlinitého Al_2O_3 a oxidu železitého Fe_2O_3 . [1]

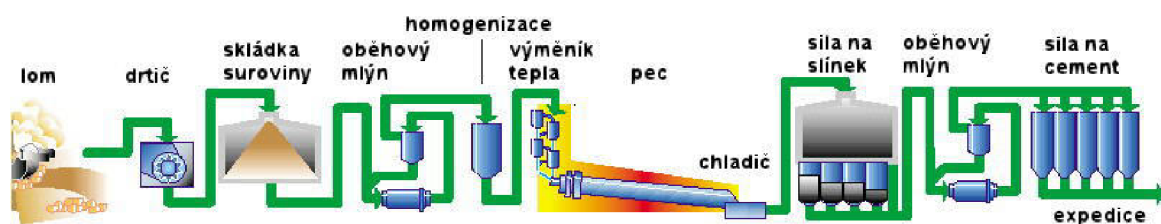
2.1.1.3. Doplnující a korekční složky

Doplnující a korekční složky se využívají pro získání vhodného chemického složení surovinové moučky. Jejich dodáním se řeší přebytek či nedostatek uhličitanu vápenatého a hydraulických oxidů. [1]

Dále se používají přísady, které zlepšují vlastnosti slínku. Jedná se o intenzifikátory - látky umožňující snížení teploty výpalu snížením viskozity taveniny v průběhu výpalu, mineralizátory - látky podporující vznik některých slínkových minerálů a legující přísady - látky zlepšující hydraulické vlastnosti slínku a jeho melitelnost.

2.1.2. Postup výroby portlandského cementu

Portlandský cement lze vyrábět třemi možnými způsoby, a to mokrým, polosuchým a suchým způsobem. V současné době je preferován především suchý výrobní způsob, který využívá výměníky tepla pro předehřev surovin a krátkou rotační pec pro výpal. Z důvodu menšího obsahu vody v surovinové směsi a díky efektivnímu využívání odpadního tepla je suchý způsob výroby energeticky a ekonomicky výhodnější než mokrý a polosuchý způsob výroby. [5]



Obr. 1: Schéma suchého způsobu výroby cementu [7]

2.1.2.1. Těžba a úprava surovin

Těžba vápencové horniny se zpravidla provádí v povrchových lomech clonovými nebo komorovými odstřely. Současně probíhá těžba zemin. [5]

Drcení rozdělujeme na primární a sekundární. Jako primární drtiče jsou nejčastěji používané drtiče čelistové. Pro drcení sekundární se používají drtiče kuželové, odrazové nebo válcové. [5]

Mletí probíhá nejčastěji v kulových mlýnech v uzavřeném oběhu. Kvalitní mletí zajišťuje stálost složení surovinové moučky. [5]

Homogenizace namleté suroviny se provádí pomocí homogenizačních sil, ve kterých se díky proudícímu vzduchu suroviny dokonale promísí. [5]

2.1.2.2. Výpal slínku

V první fázi dochází k přehřívání surovinové moučky pomocí tzv. výměníků tepla, v nichž je využíváno odpadní teplo z pece, čímž se snižuje teplotní spád mezi spalinami a surovinovou směsí a odpovídající část tepla se tak vrací do výrobního procesu. Tento systém zajišťuje velké energetické úspory. [5]

Pro výpal cementářské surovinové směsi na slínek se nejčastěji používá rotační pec, která je tvořena válcovým ocelovým pláštěm vyloženým žárovzdornou vyzdívkou. Jako palivo je možné použít pevná, kapalná, plynná či alternativní paliva. Z ekonomických a ekologických důvodů se v posledních letech neustále zvyšuje podíl alternativních paliv. [5]

2.1.2.3. Chlazení slínku

Rychlé ochlazení slínku je velmi důležité, zajišťuje totiž zachování vhodného mineralogického složení, jakosti, melitelnosti, síranové odolnosti a objemové stálosti slínku. Rychlost chlazení slínku také ovlivňuje obsah krystalické a sklovité fáze slínku. [5]

2.1.2.4. Mletí slínku s příměsemi na cement

Zchlazený slínek se podrtí pomocí kladivových, kuželových nebo válcových drtičů na částice o velikosti 5 až 10 mm. Takto podrcený slínek je uložen do slínkovny, kde dochází k přechodu oxidu vápenatého na hydroxid vápenatý.

Ze slínkovny vstupuje slínek do oběhové mlýnice, kde se spolu se sádrovcem, sloužícím jako regulátor tuhnutí cementu, případně s dalšími přísadami mele na požadovaný měrný povrch. Z důvodu energetických úspor se ke slínku přidávají při mletí tzv. intenzifikátory mletí. Tyto látky zabraňují shlukování částic, které je dáno vznikem elektrostatických nábojů při mletí. Většinou se používají látky organického původu, např. trietanolamin, melasa apod. [5]

2.2. Chemické a fyzikální procesy při tvorbě slínku

Slínek se vypaluje za teploty okolo 1450 °C. Nejvýznamnější procesy pro tvorbu slínku probíhají za vyšších teplot. Jedná se o rozklad pevných látek a jejich reakce v pevném stavu nebo v tavenině. [2]

Proces výpalu rozdělujeme do několika fází:

- **Stádium přehřívací**

Toto stádium probíhá asi do 800 °C, přičemž do teploty 200 °C dochází k výparu vody, jejíž obsah je asi 30 - 40 % u mokrého, 12 - 13 % u polosuchého a kolem 2% u suchého výrobního způsobu. Při teplotě 200 – 800 °C dochází ke ztrátě chemicky vázané vody a počátečnímu vzniku nových fází C₂S, CA a C₂F díky reakci kaolinitu s uhličitanem vápenatým. Při teplotě 573 °C navíc dochází k modifikační přeměně křemene SiO₂. [2]

- **Stádium kalcinační**

Probíhá při teplotě od 800 do 1200 °C, při tomto stádiu dochází k rozkladu uhličitanu vápenatého při teplotě 898 °C [2] dle rovnice:



- **Stádium suchého slinování**

Probíhá za teploty od 1200 do 1300 °C, dochází k tvorbě slínkových minerálů trikalciumaluminátu C₃A, brownmilleritu C₄AF a belitu C₂S. [2] Slínkový minerál trikalciumaluminát C₃A vzniká dle rovnice:



- **Stádium taveninového slinování**

Probíhá při teplotě od 1200 do 1450 °C, kdy dochází ke vzniku taveniny v obsahu 20 - 30 %, do které přechází oxid uhličitý a belit. Tyto složky spolu reagují za vzniku alitu, který je v tavenině nerozpustný a vypadává ve formě malých kuliček. Alit vzniká dle rovnice: [2]



- **Stádium chlazení**

Po dokončení výpalu slínku je nutné rychlé chlazení z důvodu zamezení modifikačních změn slínkových minerálů. [2]

2.3. Mineralogické složení slínku

Mineralogické složení slínku ovlivňuje výsledné vlastnosti cementu. Hlavními slínkovými minerály jsou alit, belit, trikalciumaluminát a brownmillerit. [2] Vlastnosti slínkových minerálů jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1: Hlavní slínkové minerály [1]

Minerál	Systematický název	Zkratka	Obsah v [%] portlandského slínku	Teplota tvorby [°C]	Hydratační teplo [kJ.kg ⁻¹]	Rychlost hydratace
alit	trikalciumpilikát	C ₃ S	37-75	od 1250	500	rychlá
belit	dikalciumpilikát	C ₂ S	5-40	od 700	250	střední
amorfní fáze	trikalciumaluminát	C ₃ A	3-15	od 900	910	velmi rychlá
brownmillerit	tetrakalcium aluminátferit	C ₄ AF	9-14	od 700	420	rychlá

2.3.1. Alit

Mínérál alit obsahuje trikalciúmsilikát C_3S , dále ve své struktuře může obsahovat také oxid hořečnatý MgO , oxid hlinitý Al_2O_3 a oxid železitý Fe_2O_3 . Ve slínku se vyskytuje v obsahu 37 - 75 % a zajišťuje vysoké počáteční a konečné pevnosti hydratovaného slínku. Je málo odolný vůči účinkům agresivního prostředí. [2]

2.3.2. Belit

Mínérál belit obsahuje dikalciumsilikát $\beta-C_2S$, dále ve své struktuře může obsahovat také cizí příměsi, zejména oxid železitý Fe_2O_3 . Pro vznik $\beta-C_2S$ je nutné rychlé chlazení slínku, aby nedošlo k modifikační přeměně na $\gamma-C_2S$, který nemá hydraulické vlastnosti a rozpadá se. Obsah belitu ve slínku je 5 - 40 %, má menší počáteční pevnosti než alit a je odolný vůči působení agresivního prostředí. [2]

2.3.3. Trikalciúmaluminát

Trikalciumaluminát C_3A je ve slínku součástí tzv. tmavé mezerní hmoty, ve které může být obsažen také volný oxid hořečnatý. Ve slínku bývá obsažen od 3 do 15 %. Díky jeho velmi rychlé hydrataci zajišťuje počáteční pevnosti cementu, později se však jeho vliv na pevnosti zatvrdlého cementového kamene příliš neprojevuje. V cementu je však potřebný dihydrát síranu vápenatého jako regulátor tuhnutí trikalciúmaluminátu, jinak by došlo k tzv. falešnému tuhnutí. [2]

2.3.4. Brownmillerit

Tetrakalciumaluminátferit C_4AF , neboli brownmillerit, je součástí tzv. světlé mezerní hmoty, která může ve své struktuře obsahovat oxid železitý. Ve slínku bývá obsažen v množství 9 až 14 %. Po hydrataci má poměrně nízké počáteční i konečné pevnosti. [2]

2.4. Hydratace cementu

Hydratace je reakce cementu s vodou, která se projevuje tuhnutím a tvrdnutím cementové pasty, která poté postupně nabývá pevností. Tento proces je tvořen chemickými reakcemi slínekových minerálů s vodou za vzniku hydrosilikátů a hydroaluminátů vápenatých.

Studium hydratace je velmi obtížné, jelikož vznikají fáze rentgenamorfní povahy a není snadné je identifikovat. Pouze některé složky vytváří identifikovatelné krystalické útvary, například portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a ettringit $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Z fyzikálního hlediska dochází ke změně struktury propojení částic nově vzniklých látek a vytvoření souvislého tmele. [1,2]

Mechanismus hydratace portlandského cementu je popsán v tabulce 2.

Tabulka 2: Mechanismus hydratace portlandského cementu [1]

Stupeň reakce	Chemické procesy	Fyzikální procesy	Mech. vlastnosti
I. Indukční perioda. První minuty	Rychlé počáteční rozpouštění alkalických síranů a aluminátů. Počáteční hydratace C_3S . Vznik fáze Aft.	Vysoká rychlost uvolňování hydratačního tepla.	Změny ve složení kapalné fáze mohou ovlivnit tuhnutí.
II. Indukční perioda. První hodiny	Úbytek silikátů. Tvorba CH a C-S-H. Ca^{2+} v roztoku dosahuje úrovně přesycení.	Tvorba produktů počáteční hydratace. Nízká rychlost uvolňování hydratačního tepla. Postupný růst viskozity.	Vznik Aft a Afm fází ovlivňující pevnost. Hydratace vápenatých silikátů určuje počátek a konec indukční periody.
III. Urychlující stupeň. Přibližně 3-12 h	Rychlá chemická reakce C_3S za vzniku C-S-H a CH. Snížení stupně přesycení Ca^{2+} ionty.	Rychlá tvorba C-S-H vedoucí k reálné struktuře za souč. snížení pórovitosti; rychlý vývin hydratačního tepla.	Změna plastické v pevnou konzistenci (počátek a konec tuhnutí). Vznik počátečních pevností.
IV. Konečný stupeň	Vznik fází C-S-H a CH řízený difuzí. Přeměna ettringitu v monosulfát. Výrazná hydratace belitu.	Snížení vývinu tepla, Postupné snižování pórovitosti. Vývoj pevné struktury.	Postupný nárůst pevností. Pórovitost a morfologie hydrat. systému předurčuje konečnou pevnost a trvanlivost cementu - betonu.

2.4.1. Hydratace vápenatých hydrosilikátových složek

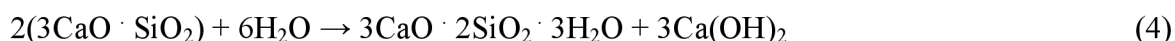
Vápenaté hydrosilikáty jsou novotvary vzniklé hydratací cementu, které jsou v převážné míře amorfni. Patří mezi ně sloučeniny příbuzné wollastonitu β -CaSiO₃, které se vyznačují strukturou tvořenou řetězci z aniontů SiO₃²⁻, která tvoří prizmatické krystaly. Jedná se o nekoit 3CaO · 6SiO₂ · 8H₂O, okenit CaO · 2SiO₂ · 2H₂O, xonotlit 5CaO · 5SiO₂ · H₂O, foshagit 4CaO · 3SiO₂ · H₂O a hillebrandit 2CaO · SiO₂ · H₂O. [1]

Další skupinou vápenatých hydrosilikátových složek jsou sloučeniny příbuzné tobermoritu Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4H₂O, které se vyskytují ve třech fázích a to v krystalické, nedokonale krystalické a téměř amorfni. Nedokonale krystalické tobermoritické fáze se vyskytují ve formě CSH gelů. [1]

Dále sem řadíme sloučeniny příbuzné gyrolitu 2CaO · 3SiO₂ · 2H₂O, které tvoří hexagonální nebo pseudohexagonální krystaly, fáze příbuzné γ -C₂S a ostatní hydrosilikátové složky, které obvykle tvoří CSH gely.

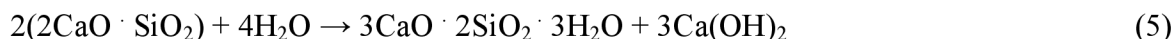
2.4.2. Hydratace alitu

Hydratací alitu, jehož hlavní složkou je trikalciumsilikát 3CaO · SiO₂, vzniká krystalický portlandit a amorfni CSH gel. Většina alitu v cementu hydratuje již do třiceti dnů a právě na této reakci nejvíce závisí výsledná pevnost cementového kamene. [1] Alit reaguje s vodou dle rovnice:



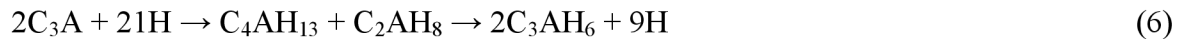
2.4.3. Hydratace belitu

Hydratace dikalciumsilikátu 2CaO · SiO₂, neboli belitu, probíhá velmi pomalu a dochází k malému uvolňování hydratačního tepla. Největší podíl belitu hydratuje až po třicátém dni hydratace a má tedy významnější vliv na dosažené pevnosti až po uplynutí této doby. [1] Hydrataci belitu lze vyjádřit rovnicí:

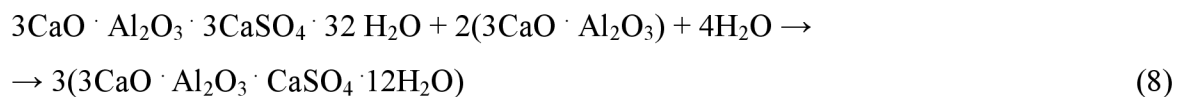
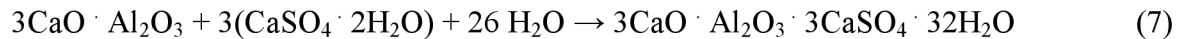


2.4.4. Hydratace trikalciualuminátu

Hydrataci trikalciualuminátu $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ regulujeme přidavkem síranu vápenatého, jinak by docházelo k tzv. falešnému tuhnutí cementové pasty. Hydrataci trikalciualuminátu se uvolňuje podstatné množství tepla. [1] Pokud C_3A hydratuje bez přítomnosti síranu vápenatého, reaguje dle rovnice:



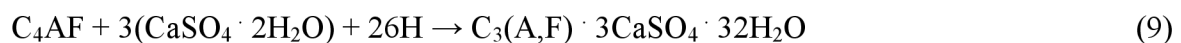
V první fázi hydratace trikalciualuminátu za přítomnosti sádrovce vzniká ettringit $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ dle rovnice 7, další reakcí s C_3A a vodou přechází v monosulfát $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ dle rovnice 8:



Ettringit krystaluje v podobě jehlicových částic a monosulfát v podobě destiček na částicích C_3A . Vznikají tedy AFt a AFm fáze.[1]

2.4.5. Hydratace brownmilleritu

Brownmillerit C_4AF má malý vliv na počáteční i konečné pevnosti cementových past. Hydrataci brownmilleritu vzniká hlinitoželezitý hydrogrossulát $\text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{H}_6$ a v případě přítomnosti sádrovce vzniká hlinitoželezitý ettringit dle rovnice: [1]



2.4.6. Hydratace volného oxidu vápenatého a hořečnatého

V portlandském cementu se může vyskytovat také volné CaO, které hydratuje na portlandit dle rovnice:



Pokud je v cementu obsažen volný periklas MgO, tak reaguje dle rovnice:



Vzniklý brucit Mg(OH)₂ má větší objem v porovnání s periklasem a jelikož hydratuje až dlouho po slínkových minerálech, může způsobit destrukci cementového kamene. [1]

2.5. Rozdělení cementů

Cement je dle ČSN EN 197-1 dělen do pěti skupin: [3]

- CEM I portlandský cement
- CEM II portlandský cement směsný
- CEM III vysokopecní cement
- CEM IV pucolánový cement
- CEM V směsný cement

Složení jednotlivých cementů je popsáno v tabulce 3.

Tabulka 3: Druhy cementů [3]

Hlavní druhy	Označení 27 výrobků (druhy cementů pro obecné použití)		Složení (poměry složek podle hmotnosti ^{a)})										Doplňující složky	
			Hlavní složky											
			Slínek	Vysokopecní struska	Křemičitý úlet	Pucolány		Popílky		Kalcinovaná břidlice	Vápenec			
K	S	D ^{b)}	přírodní P	přírodní kalcinované Q	křemičité V	vápenaté W	T	L	LL					
CEM I	Portlandský cement	CEM I	95-100											0-5
CEM II	Portlandský struskový cement	CEM II/A-S	80-94	6-20										0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35										0-5
	Portlandský cement s křemičitým úletem	CEM II/A-D	90-94		6-10									0-5
	Portlandský pucolánový cement	CEM II/A-P	80-94			6-20								0-5
		CEM II/B-P	65-79			21-35								0-5
		CEM II/A-Q	80-94				6-20							0-5
		CEM II/B-Q	65-79				21-35							0-5
	Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V	80-94					6-20						0-5
		CEM II/B-V	65-79					21-35						0-5
		CEM II/A-W	80-94						6-20					0-5
		CEM II/B-W	65-79						21-35					0-5
	Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	CEM II/A-T	80-94							6-20				0-5
		CEM II/B-T	65-79							21-35				0-5
	Portlandský cement s vápencem	CEM II/A-L	80-94								6-20			0-5
		CEM II/B-L	65-79							21-35				0-5
		CEM II/A-LL	80-94									6-20		0-5
CEM II/B-LL		65-79									21-35		0-5	
Portlandský směsný cement ^{c)}	CEM II/A-M	80-94					6-20						0-5	
	CEM II/B-M	65-79					21-35						0-5	
CEM III	Vysokopecní cement	CEM III/A	35-64	36-65									0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80									0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95									0-5	
CEM IV	Pucolánový cement ^{c)}	CEM IV/A	65-89				11-35						0-5	
		CEM IV/B	45-64				36-55						0-5	
CEM V	Směsný cement ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30			18-30						0-5	
		CEM V/B	20-68	31-50			31-50						0-5	

^{a)} Hodnoty v tabulce se vztahují k součtu hlavních a doplňujících složek.
^{b)} Obsah křemičitého úletu je omezen do 10%.
^{c)} Hlavní složky v portlandském směsném cementu CEM II/A-M a CEM II/B-M, v pucolánovém cementu CEM IV/A a CEM IV/B a ve směsném cementu CEM V/A a CEM V/B mimo slínku musí být deklarovány v označení cementu.

Cementy se dále dělí dle pevnosti a rychlosti nárůstu počátečních pevností do normalizovaných tříd uvedených v tabulce 4. [3]

Tabulka 4: Požadavky na mechanické a fyzikální vlastnosti uvedené jako charakteristické hodnoty [3]

Pevnostní třída	Pevnost v tlaku MPa				Počátek tuhnutí minut	Objemová stálost (rozepnutí) mm
	Počáteční pevnost		Normalizovaná pevnost			
	2 dny	7 dnů	28 dnů			
32,5 N		≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10,0					
42,5 N	≥ 10,0		≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 R	≥ 20,0					
52,5 N	≥ 20,0		≥ 52,5		≥ 45	
52,5 R	≥ 30,0					

2.6. Portlandské směsné cementy

Z ekonomických a ekologických důvodů byla zavedena výroba portlandských směsných cementů, které obsahují kromě slínku jednu či více hlavních složek. Příměsi mohou pozitivně ovlivňovat některé vlastnosti cementu v betonu. Příměsemi do směsných cementů jsou vysokopecní struska, křemičité úlety, přírodní kalcinované pucolány, křemičité a vápenaté popílký, kalcinovaná břidlice a vápenec. [6]

2.6.1. Vysokopecní struska

Vysokopecní granulovaná struska (S) vzniká jako vedlejší produkt při výrobě surového železa ve vysoké peci. Struska musí obsahovat minimálně ze 2/3 amorfni fázi a po přidání budiče vykazovat hydraulické vlastnosti. Struska používaná jako příměs do cementu musí vykazovat hodnotu modulu bazicity M_Z větší než 1. [4]

$$M_Z = \frac{CaO+MgO}{SiO_2} \quad (12)$$

2.6.2. Křemičité úlety

Křemičité úlety (D) vznikají jako vedlejší produkt při výrobě křemíkových kovů a slitin ferosilicia zachycováním ve filtrech a musí obsahovat alespoň 85 % hmotnosti amorfniho oxidu křemičitého SiO_2 . Působí jako pucolánová příměs. [3]

2.6.3. Přírodní pucolány a přírodní kalcinované pucolány

Přírodní pucolány (P) jsou horniny vulkanického nebo sedimentárního původu, které mají vhodné chemické a mineralogické složení. Přírodní kalcinované pucolány (Q) jsou hlíny nebo horniny vulkanického nebo sedimentárního původu aktivované tepelnou úpravou. Ve svém složení musí obsahovat aktivní oxidy: oxid křemičitý SiO_2 , oxid hlinitý Al_2O_3 , oxid železitý Fe_2O_3 a jiné oxidy. K probuzení jejich pucolánových vlastností je zapotřebí přítomnost rozpuštěného hydroxidu vápenatého $Ca(OH)_2$. [3]

2.6.4. Křemičité a vápenaté popílky

Jako příměs do cementu smí být použit pouze popílek vzniklý při vysokoteplotním spalování. Působí jako pucolán a v dlouhodobém hledisku zvyšují hutnost a pevnost cementového kamene. [4]

Křemičitý popílek (V) obsahuje aktivní oxid křemičitý SiO_2 , jehož obsah nesmí být menší než 25 % hmotnosti, oxid hlinitý Al_2O_3 , oxid železitý Fe_2O_3 a jiné sloučeniny. Působí jako pucolán. [3]

Vápenatý popílek (W) vykazuje hydraulické nebo pucolánové vlastnosti a obsahuje aktivní oxid vápenatý CaO v množství minimálně 10 % hmotnosti, aktivní oxid křemičitý SiO_2 a oxid hlinitý Al_2O_3 . [3]

2.6.5. Kalcinovaná břidlice

Kalcinovaná břidlice (T) se vypaluje při teplotě 800 °C za vzniku slínekových fází, pucolanicky reagujících oxidů, síranu vápenatého a volného oxidu uhličitého. Vzniklý produkt má pucolánové vlastnosti a díky obsahu slínekových minerálů C_2S a CA má také značné hydraulické vlastnosti. [3]

2.6.6. Vápenec

Vápenec používaný jako příměs do cementu musí obsahovat minimálně 75 % hmotnosti uhličitanu vápenatého CaCO_3 a mít nízký obsah jílovitého podílu. Označuje se dle obsahu organického uhlíku jako LL pro obsah organického uhlíku pod 0,2 % hmotnosti a L pro obsah organického uhlíku pod 0,5 % hmotnosti. [3]

Obsah vápence v portlandském směsném cementu prodlužuje počátek a dobu tuhnutí a snižuje konečné pevnosti cementového kamene. V betonu má pozitivní vliv na zpracovatelnost a také stabilitu barvy probarveného betonu. [6]

3. Elektrárenské popílky

Popílek je nejjemnější frakce zbytku ze spalování fosilních paliv v elektrárnách a je zachytáván v odlučovačích. Kvalita popílku a jeho fyzikální, chemické, mineralogické, morfologické a technologické vlastnosti jsou značně ovlivňované kvalitou spalovaného uhlí a technologií spalovacího procesu. [8]

Ukládání popílků vzniklých po spalování fosilních paliv je celosvětový ekologický problém. Jejich závadnost spočívá v obsahu nebezpečných, někdy i toxických či radioaktivních látek. Díky instalaci odlučovačů v elektrárnách se snížilo znečištění ovzduší, ale zvýšil se objem zachyceného popílku a jeho ukládání zhoršuje životní prostředí a zabírá velké plochy lépe využitelné půdy. Řešením tohoto problému může být využití popílku jakožto druhotné suroviny. Použitím popílku do stavebních hmot získáme produkt zcela ekologicky a zdravotně nezávadný. [8]

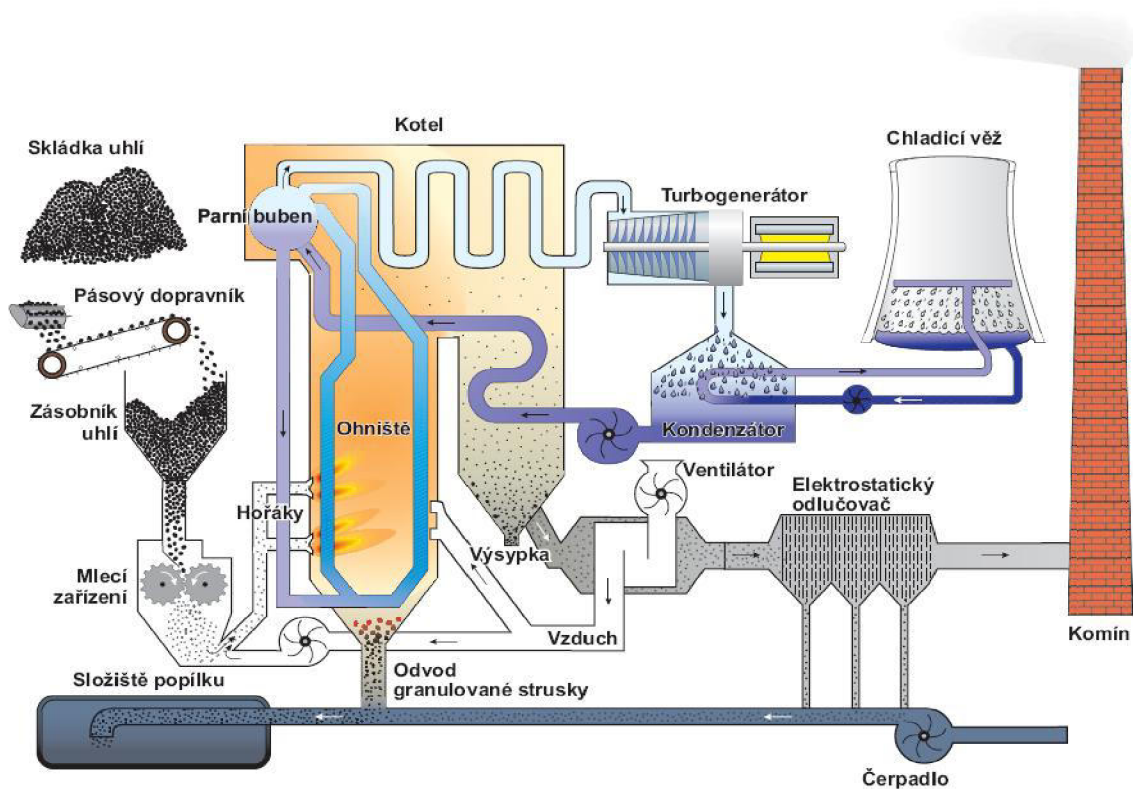
3.1. Technologie spalování uhlí

Charakter spalovacích procesů má významný vliv na vlastnosti a složení popílků. Spalovací procesy v elektrárnách probíhají v různých ohništích: [8]

- **Roštové ohniště:** Tento typ ohniště slouží ke spalování tuhých kusových paliv. Palivo je spalováno na roštu ve vrstvě požadované tloušťky a prodyšnosti tak, aby byl zajištěn dostatečný přívod vzduchu. Vzniklý popílek je zachytáván pod roštem. Roštová ohniště již nejsou příliš používána, jelikož jejich výkon byl značně omezen konstrukčními podmínkami. [8]
- **Prášková ohniště:** Tento typ ohniště slouží ke spalování uhelného prášku, který bývá injektován do spalovacího prostoru pomocí hořáků. Proces hoření probíhá rychleji než v případě roštového ohniště z důvodu mnohokrát většího měrného povrchu paliva, ale dochází též ke vzniku mnohem většího podílu jemnozrnného odpadu. Prášková ohniště se dle způsobu vypouštění strusky dále dělí na výtavná a granulační. Ve výtavném ohništi je třeba udržovat teplotu nad teplotou tečení popelovin tak, aby se zbytky po spalování ukládaly na dně ohniště ve formě tekuté strusky. V granulačním ohništi je naopak třeba udržovat teplotu pod teplotou tečení popelovin, tj. při teplotě 1100 až 1500 °C tak, aby vznikla tuhá škvára, která je hydraulicky

odváděna. Takto se dá zachytit 15 až 25 % popelovin a jemná zrna jsou zachytávána v odlučovačích. [8]

- **Fluidní ohniště:** Tento typ ohniště slouží ke spalování drceného paliva ve vzhledu při teplotě od 700 do 900 °C za současného dávkování vápence. Palivo je přiváděno do kotle spolu s regulovaným množstvím spalovacího vzduchu pod hladinou fluidního lože, které se působením přiváděného vzduchu chová jako kapalina a vře, čímž je způsobeno, že palivo vyhořívá s účinností až 90 %. Fluidní lože je tvořeno struskou, vápencem a případně inertní látkou. Vápenec slouží k odsiřování spalín s účinností až 97 % a relativně nízká teplota spalování také snižuje emise oxidů dusíku. Fluidní kotle se dle konstrukce dělí na kotle se stacionární a kotle s cirkulující fluidní vrstvou. [8]



Obr. 2: Schéma uhelné elektrárny [9]

3.2. Fluidní kotle

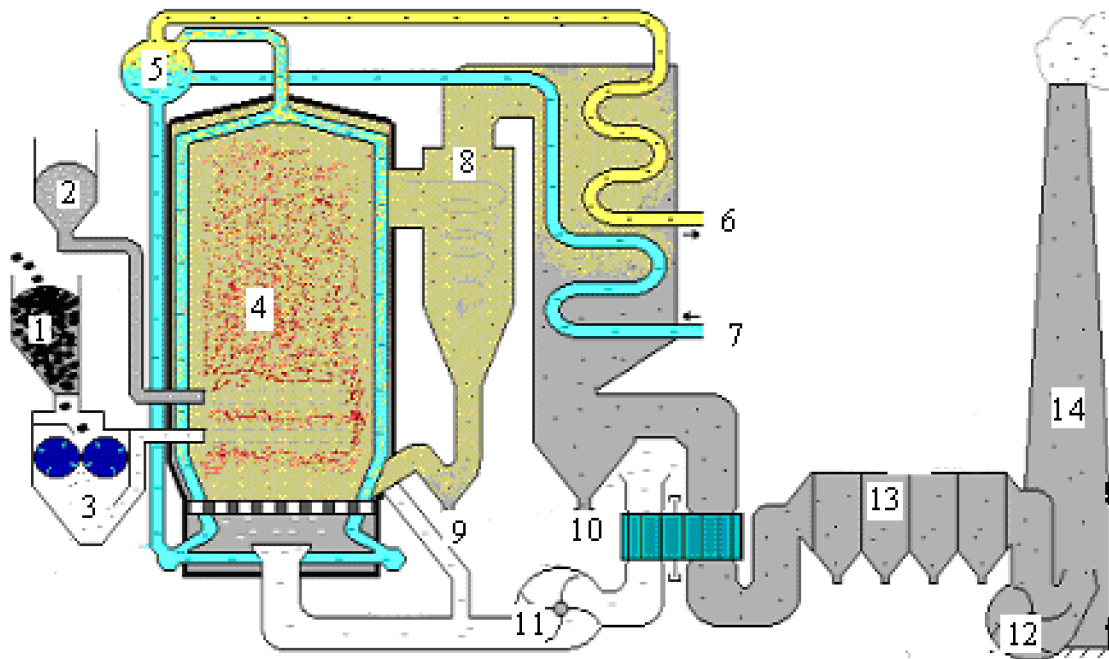
3.2.1. Kotle s fluidním ohništěm se stacionární fluidní vrstvou

Tato ohniště jsou charakterizována jasně ohraničenou fluidní vrstvou, která je způsobena nižší rychlostí fluidační tekutiny. Jemná frakce popílku, jejíž prahová rychlost úletu je nižší než rychlost spalin nad hladinou fluidní vrstvy, bývá unášena se spalinami. Tyto popílky jsou buďto zachytávány pomocí cyklónů nebo musí být kotel vhodně konstrukčně řešen tak, aby měl nedopal možnost dalšího hoření. [10]

Ohniště se stacionární fluidní vrstvou lze rozdělit na škvárující a neškvárující. Škvárující fluidní vrstva je charakteristická teplotou fluidní vrstvy vyšší, než je teplota měknutí popelovin. Z tohoto důvodu dochází ke spékání popelovin a vzniklou škváru je nutno mechanicky odvádět. Naopak v kotlích s neškvárující fluidní vrstvou lze díky nižší teplotě hoření popeloviny odvádět jakožto kapalinu. [10]

3.2.2. Kotle s fluidním ohništěm a cirkulující fluidní vrstvou

Tato ohniště jsou charakterizována silně expandovanou fluidní vrstvou, která zaplňuje ohniště v celé výšce a není ohraničena hladinou, ale je definována konstrukčním řešením odlučovacího zařízení. V odlučovacím zařízení dochází k separaci nevyhořelého materiálu, který se vrací zpět na dno ohniště, a spaliny, obsahující také jemnou frakci popílku, které odchází přes teplosměnné plochy do odlučovače prachu a dále do komína. [10]



Obr. 3: Princip ohniště s cirkulující fluidní vrstvou [11]

(1) zásobník uhlí, (2) zásobník vápence, (3) mlýn na uhlí, (4) fluidní lože, (5) parní buben, (6) vyrobená pára, (7) voda pro výrobu páry, (8) cyklon, (9) výpusť hrubé ložového popele, (10) výpusť jemného ložového popele, (11) ventilátor ke vhnání létavého popílku, (12) spalinový ventilátor, (13) textilní filtry, (14) komín.

3.3. Vysokoteplotní popílek

Charakter popílků je značně ovlivňován fázovým složením popelovin obsažených v uhlí. Popílký z vysokoteplotního spalování obsahují méně než 15 % krystalické fáze a z 80 až 95 % se skládají z amorfních aluminosilikátů. Obvykle obsahují vodnaté silikáty a aluminosilikáty, minerály železa, karbonátové sloučeniny, skelnou fázi, zbytky nespáleného uhlí a akcesiorické minerály jako například křemen a cristobalit.

Vysokoteplotní popílký samy o sobě nemají hydraulické vlastnosti, ale vykazují pucolánovou aktivitu v reakci s hydroxidem vápenatým Ca(OH)_2 . Výsledkem této reakce, která se obvykle začíná objevovat až kolem 28. dne hydratace, je vznik kalciumsilikátových a kalciumaluminátových hydratačních produktů. [8]

3.4. Fluidní popílek

Fluidní popílky jsou dvojího druhu a to ložový, tj. popílek hrubší frakce, který se ukládá ve spalovacím prostoru a popílek jemnější frakce, který je nazýván jako filtrový, tj. popílek, který je unášen se spalinami a zachytáván v odlučovačích. [8]

Rozdíl ve vlastnostech fluidního popílku oproti popílku vzniklému při vysokoteplotním spalování je dán nižší teplotou spalování paliva a přidáváním alkalických aditiv. Zrna fluidního popílku zůstávají porézní, mají velký měrný povrch, vrstevnatou strukturu a obsahují reaktivní fázi, která může způsobit hydraulické vlastnosti fluidních popílků. [8]

Fluidní popílky mají značný obsah vápenatých iontů a v krystalické fázi obsahují anhydrit CaSO_4 , portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kalcit CaCO_3 , křemen SiO_2 , hematit Fe_2O_3 , magnetit Fe_3O_4 , bazanit CaSO_3 , ettringit $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ a další.

Hydraulické vlastnosti fluidního popílku zajišťuje obsah amorfního oxidu hlinitého Al_2O_3 , aktivního oxidu křemičitého SiO_2 , sklovité fáze, metakaolinitu, oxidu vápenatého CaO , oxidu hořečnatého MgO , anhydritu CaSO_4 a budičů ve formě sulfidů či alkalických solí. Reakcí těchto sloučenin s vodou dochází ke vzniku hydratačních produktů, kterými jsou ettringit $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ a sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [8]

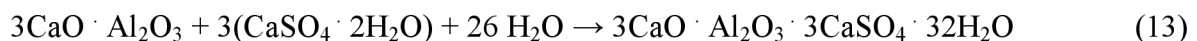
4. AFt fáze

AFt fáze ve své struktuře obsahují oxid hlinitý Al_2O_3 , oxid železitý Fe_2O_3 a vápenaté sloučeniny, například síran vápenatý CaSO_4 nebo uhličitan vápenatý CaCO_3 . Nejvýznamnějším zástupcem AFt fází je ettringit $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Dle některých zdrojů hrozí v cementu s fluidním popílkem jeho transformace do minerálu thaumasitu $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{CaCO}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. [12]

4.1. Ettringit

Ettringit $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ je bezbarvý až nažloutlý minerál krystalizující v hexagonální soustavě a vytváří pro něj charakteristické jehlicové útvary. Jeho tvrdost dle Mohse je 2,5 a jeho hustota $1,77\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [12]

Primární ettringit vzniká hydratací trikalciumaluminátu za přítomnosti sádrovce dle rovnice 13, další reakcí s C_3A a vodou přechází v monosulfát. [1]



V cementovém kameni může též vznikat sekundární ettringit reakcí síranových iontů s nezreagovaným trikalciumaluminátem C_3A . Tento proces může vlivem nárůstu nových krystalů ettringitu a jimi vyvolaným krystalizačním tlakům způsobit destrukci hydratovaného cementového kamene. Tvorbu sekundárního ettringitu ovlivňuje teplota, vlhkost, porozita materiálu obsah alkálií a pH. [13]

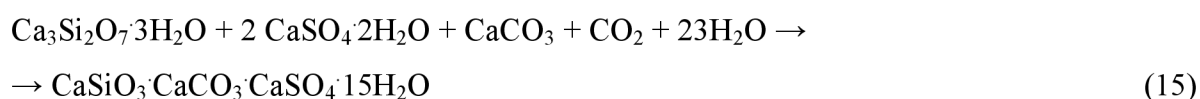
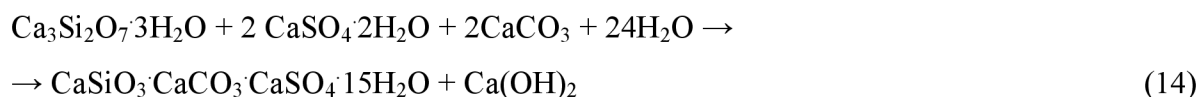
4.2. Thaumasit

Thaumasit $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{CaCO}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ je bezbarvý až bílý minerál krystalizující v hexagonální soustavě a tvoří jehlicové útvary. Jeho tvrdost dle Mohse je 3,5 a jeho hustota $1,91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [12]

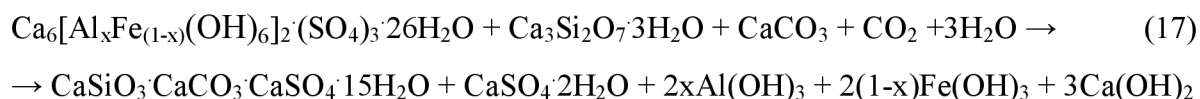
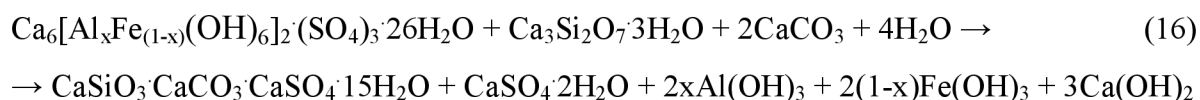
V hydratovaném cementu existují dvě známé cesty vzniku thaumasitu, které probíhají pod teplotou $15\text{ }^\circ\text{C}$. Jedna z nich je přímý vznik, který je způsoben reakcí CSH gelů s karbonáty, sulfáty, vápenatými ionty Ca^{2+} a vodou. Druhou možností, kterou může thaumasit vznikat, je reakce ettringitu s CSH gely, karbonáty a vodou. Při této cestě vzniku dochází k výměně skupiny $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ obsažené v ettringitu za skupinu $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$. Oba způsoby vzniku jsou na sobě závislé. Dále existuje dle zdroje nepotvrzená možnost

vzniku thaumasitu při teplotě vyšší než 15 °C díky působení agresivních síranů. Destruktivní vlastnosti thaumasitu jsou způsobeny zabudováním CSH gelu, vzniklého v hydratovaném cementovém kameni, do svého složení. [14]

Přímá cesta vzniku thaumasitu probíhá ideálně při teplotě 0 až 5 °C reakcí sulfátů s karbonáty, CSH gely a vody v přítomnosti kationtů vápenatých Ca^{2+} . Reakce je velmi pomalá a popsána rovnicemi 14 a 15: [14]



Vznik thaumasitu reakcí ettringitu probíhá také při teplotě nižší než 15 °C. Ettringit reaguje se silikáty obsaženými v CSH gelech a karbonáty (anion $(\text{CO}_3)^{2-}$ nebo atmosferický oxid uhličitý CO_2) za přítomnosti vody dle rovnic 16 a 17: [14]



Vzniklý portlandit dále reaguje za vzniku kalcitu.

II. Experimentální část

Cíl práce

Cílem diplomové práce, realizované v rámci grantového zadání ÚTHD FAST Brno, bylo vypracování studie chování směsného cementu na bázi fluidního popílku s ohledem na tvorbu zvýšeného podílu ettringitu a jeho možnou transformaci na thaumasit.

5. Metodika práce

Fluidní popílky se vyznačují co do kvalitativního složení velmi blízkým chemismem jako portlandské cementy. Ačkoli kvantitativní zastoupení jednotlivých chemických složek fluidních popílků je ve srovnání s portlandským cementem odlišné, a proto především v důsledku nízkého obsahu oxidu vápenatého CaO nevykazují latentní hydraulicitu, jsou díky vysokému podílu amorfni hlinitokřemičité fáze obecně využitelné jako pucolánová přísada. V cementářském průmyslu je pak lze použít přímo jako pucolánovou složku směsných portlandských cementů.

Vedle zmíněných pozitivních vlastností však fluidní popílky vykazují i určité příznaky problematického chování. Z důvodu desulfatačního procesu při fluidním spalování uhlí obsahují vždy určitý podíl bezvodého síranu vápenatého, mineralogicky anhydritu II, který reakcí s amorfni hlinitokřemičitou fází přechází bezprostředně po rozmíchání s vodou na ettringit. Jelikož tento minerál vzniká v průběhu konsolidace struktury hydratovaného cementu, nepůsobí škodlivě, naopak je schopen příznivě ovlivnit objemovou stálost zatvrdlého cementového kamene. Přesto se v některých výzkumných pracích vyskytuje názor, že za přítomnosti kalciumhydrosilikátových fází a příhodných vnějších podmínek se může ettringit transformovat do velmi chemicky i strukturně blízkého minerálu thaumasitu za současného zhoršení vlastností zatvrdlého cementového kamene.

Pro rozšíření poznatků o možném negativním vlivu fluidního popílku na vlastnosti cementového kamene byla diplomová práce zaměřena na sledování hydratačního procesu a základních technologických vlastností směsného cementu s fluidním popílkem ve srovnání s vlastnostmi a chováním dvou cementů referenčních.

Pro experimentální práce bylo navrženo níže uvedené složení cementů:

- referenční cement jednosložkový, sestávající z 95% portlandského slínku a 5% sádrovce
- referenční cement směsný, sestávající z 76% portlandského slínku, 21,34% vápence a 2,66% sádrovce
- zkoušený směsný cement, sestávající z 76% a 24% fluidního popílku

Oba směsné cementy byly sestaveny tak, aby obsahovaly stejné množství síranových iontů, konkrétně 1,25% SO_3 . Při konstantním obsahu síranů pak rozdíl mezi referenčním a zkoušeným směsným cementem spočíval v absenci amorfní hlinitokřemičité fáze u cementu referenčního, která by dávala předpoklad ke zvýšené tvorbě Aft fází.

Všechny tři cementy byly podrobeny jednak stanovení základních technologických vlastností, tj. normální konzistence, průběhu tuhnutí, pevnostním zkouškám a zkoušce objemové hmotnosti v době hydratace 1 až 180 dnů a dále sledování průběhu hydratačního procesu při expozici ve vybraných prostředích. Kvůli sledování vlivu prostředí na potenciální transformaci ettringitu na thaumasit byly vzorky exponovány jednak ve vodním prostředí při teplotě 5°C a 40°C a dále v prostředí kyseliny uhličité za stejných teplotních poměrů.

6. Postup práce

Pro přípravu vzorku směsného cementu s příměsí fluidního popílku i obou referenčních vzorků byl nejprve samostatně rozdružen slínek jeho semletím v laboratorním kulovém mlýně na zvolený měrný povrch cca 500 $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. Vzhledem k velikosti kulového mlýna byl slínek zpracován ve třech dávkách po 10 kg a následně důsledně zhomogenizován. Pro určení měrného povrchu rozdruženého slínku byl použit elektronický Blainův přístroj ZEB PC-Blaine Star. Hodnota měrné hmotnosti slínku, nutná ke stanovení měrného povrchu dle Blainea, byla stanovena na plynovém pyknometru Micrometrics AccuPyc II 1340 na hodnotu $\rho=3,178 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Semletý slínek byl společně s ostatními složkami nadávkován ve výše uvedených poměrech na zkoušené cementy. Nadávkované suroviny byly důkladně zhomogenizovány v barelu za použití elektrické vrtačky s míchadlem a rotací barelu. Takto bylo vyrobeno cca 9 kg každého zkušební cementu.

Připravené cementy byly nejprve podrobeny stanovení normální konzistence, počátku a doby tuhnutí na Vicatově přístroji postupem dle ČSN EN 196-3+A1 Metody zkoušení cementu - část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti.

Z cementových past normální konzistence byly zaformovány trámečky rozměrů 20x20x100 mm, které byly po 24 hodinách odformovány a nadále uloženy v prostředí nasycené vodní páry. Odtud byly odebírány po době hydratace 1, 7, 28, 56, 90 a 180 dnů ke stanovení pevností a objemové hmotnosti. Zlomky po stanovení pevnosti v tlaku byly použity pro sledování fázového složení hydratovaných cementových past.

Z cementových past normální konzistence byly dále vyrobeny mikrotrámečky, které byly ve výše popsaných čtyřech prostředích uloženy takto:

- ve vodě nasycené oxidem uhličitým v lednici při teplotě 5 °C
- ve vodě v lednici při teplotě 5 °C
- ve vodě nasycené oxidem uhličitým v laboratorní sušárně při teplotě 40 °C
- ve vodě v laboratorní sušárně při teplotě 40 °C

Vzorky exponované v prostředí kyseliny uhličitě byly společně s vodou vloženy do tlakových lahví určených pro sycení oxidem uhličitým v přístroji Sodastream. Voda v lahvích byla dosycována oxidem uhličitým jedenkrát týdně za pomoci přístroje Sodastream na úroveň středního nasycení. Vzorky byly odebírány po dobu 80 dní dvakrát týdně a po této době jedenkrát týdně.

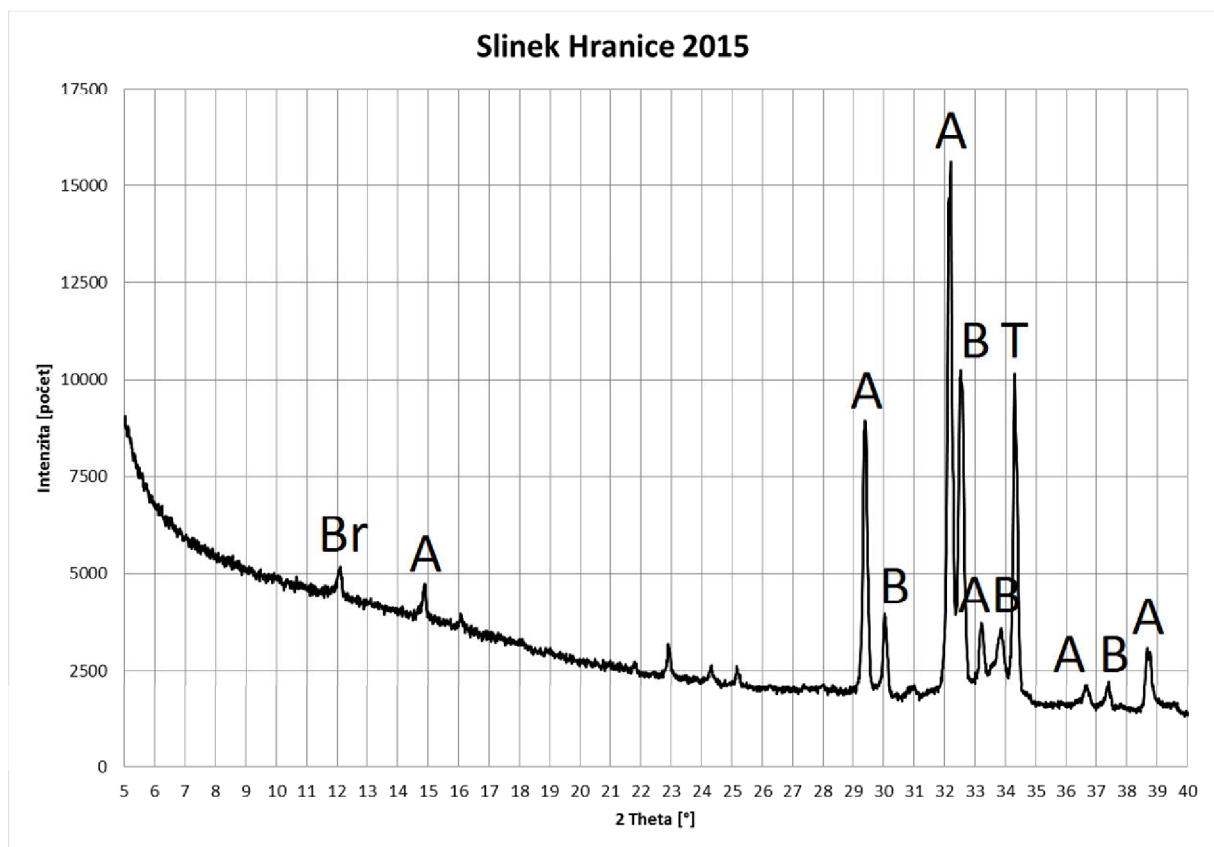
Hydratace odebraných vzorků byla přerušena tak, že rozdružený vzorek byl pomlet za přítomnosti isopropanolu, tj. stoprocentního alkoholu, a vysušen v sušárně při teplotě 40 °C. Po vysušení byly vzorky uloženy do uzavíratelného polyetylenového sáčku a archivovány v mrazicím boxu.

7. Použité suroviny a přístroje

7.1. Použité suroviny

Slínek

Použitý slínek byl vyroben a dodán z cementárny Hranice na Moravě. Po rozdužení vykázal měrný povrch slínku stanovený metodou dle Blainea hodnotu $498 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Rentgenogram slínku s Rietveldovským vypřesněním je uveden na obr. 4, tab. 5 uvádí jeho chemické a fázové složení.



Obr. 4: Rengenogram slínku Hranice

Z rentgenogramu je patrné, že slínek obsahuje alit, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d_{\text{hkl}} = 5,9; 2,78; 2,74 \text{ \AA}$), belit, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d_{\text{hkl}} = 2,78; 2,73; 2,403 \text{ \AA}$), trikalciualuminát, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{hkl}} = 2,70 \text{ \AA}$) a brownmillerit, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{hkl}} = 7,24 \text{ \AA}$). Kvantifikace slínkových minerálů dle Rietvelda je společně s chemickým složením slínku a výpočtem fázového složení dle Boguea uvedena v tab. 5. Z tabulky vyplývá, že slínek se vyznačoval poměrně vysokým obsahem alitu a brownmilleritu, naopak poměrně nízkým obsahem belitu a C_3A .

Tabulka 5: Chemický a fázový rozbor slínku Hranice

Složka	Obsah složky [% hm.]		Průměr [% hm.]	Fázové složení slínku [% hm.]		
-H ₂ O	0	0	0,00	fáze	Bogue	Rietveld
+H ₂ O	0,19	0,15	0,17	C ₃ S	77,9	73
SiO ₂	20,36	20,36	20,36	C ₂ S	0	8,3
TiO ₂	0,23	0,23	0,23	C ₃ A	7,3	5
Al ₂ O ₃	5,04	5,01	5,03	C ₄ AF	10,6	9
Fe ₂ O ₃	3,51	3,48	3,50			
FeO	0,13	0,13	0,13			
MnO	0,08	0,08	0,08			
CaO	66,61	66,82	66,72			
MgO	1,15	1,13	1,14			
K ₂ O	1,14	1,14	1,14			
Na ₂ O	0,19	0,17	0,18			
SO ₃	1,14	1,17	1,16			
CO ₂	0,31	0,31	0,31			
P ₂ O ₅	0,41	0,41	0,41			

Vápenec

Jako referenční příměs byl použit vápenec vyrobený společností Omya CZ, s.r.o. Vápenná pod označením Omyacarb 40. V laboratořích ÚTHD stanovená měrná hmotnost činila $\rho=2,727 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a měrný povrch $246 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. Výrobce deklarované parametry jsou: rovnovážná vlhkost: 0,030%, střední velikost zrna: $45\mu\text{m}$, obsah CaCO₃: 97%, obsah MgCO₃: 2%.

Fluidní popílek

Zkoušenou příměsí byl fluidní popílek z elektrárny Hodonín. V laboratořích ÚTHD byla stanovena jeho měrná hmotnost $\rho = 2,732 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, měrný povrch $677 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ a externě proveden chemický rozbor. Popílek byl vybrán dle chemického složení na základě porovnání chemického složení různých fluidních popílků z elektráren dle tab. 6:

Tabulka 6: Chemické rozbory srovnávaných popílků

	Chemické složení [%]								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Hodonín	43,69	24,46	5,11	5,21	12,12	1,43	1,07	0,50	0,30
Ledvice - fluidní	42,7	26,8	5,05	2,98	10,2	0,86	0,86	0,35	0,18
Ledvice - ložový	42,3	26,7	5,22	3,06	10,3	0,88	0,83	0,29	0,18
Tisová - fluidní	27,6	17,5	5,63	7,57	30,4	0,84	0,46	0,33	0,25
Poříčí (EPO1)	39,12	19,92	5,63	7,05	19,41	1,08	1,44	0,34	0,27
Poříčí (EPO2)	34,99	17,74	6,27	7,92	23,7	1,03	1,22	0,43	0,23
fl. popílek Kladno - úlet hrubý	32,93	22,01	5,21	8,55	25,29	1,14	0,64	0,26	0,41
fl. popílek Kladno - úlet jemný	34,53	22,99	5,46	6,51	22,76	1,52	0,71	0,32	0,37
fl. popílek Kladno - úlet mix	39,72	25,58	5,71	4,5	17,16	1,28	0,63	0,28	0,35
fl. popílek Kladno - úlet mix	38,26	25,75	6,09	4,67	17,17	1,62	0,78	0,33	0,38
fl. popílek Kladno - úlet mix	37,07	25,43	5,4	4,7	19	1,69	0,57	0,31	0,31
fl. popílek Komořany - ložový K7	41,19	24,08	7,1	3,82	16,31	1,02	0,95	0,25	0,34
fl. popílek Komořany - ložový K8	35,32	19,41	5,98	9,58	23,32	0,99	0,93	0,17	0,49
fl. popílek Komořany - úletový K7	35,53	19,23	5,89	9,07	23,88	0,93	0,9	0,18	0,24
fl. popílek komořany	44,18	23,31	9,44	4,29	11,23	1,29	1,1	0,35	0,3

Kompletní chemický rozbor použitého fluidního popílku Hodonín je uveden v tab. 7.

Tabulka 7: Chemický rozbor fluidního popílku Hodonín

Popílek Hodonín [% hm.]			Průměr [% hm.]
-H ₂ O	0,20	0,21	0,21
+H ₂ O	1,25	1,20	1,23
SiO ₂	43,69	43,69	43,69
TiO ₂	2,14	2,14	2,14
Al ₂ O ₃	24,46	24,34	24,40
Fe ₂ O ₃	5,11	5,07	5,09
FeO	0,89	0,89	0,89
MnO	0,08	0,07	0,08
CaO	12,12	12,40	12,26
MgO	1,43	1,40	1,42
K ₂ O	1,07	1,08	1,08
Na ₂ O	0,50	0,48	0,49
SO ₃	5,21	5,21	5,21
CO ₂	1,41	1,41	1,41
P ₂ O ₅	0,30	0,30	0,30

Sádrovec

Sádrovec s komerčním označením Pregips byl odebrán v závodě Precheza Přerov. Jedná se o bílý průmyslový sádrovec s min. 95% obsahem CaSO₄·2H₂O v sušině, získávaný jako vedlejší produkt při výrobě titanové běloby. V laboratořích ÚTHD byla stanovena jeho měrná hmotnost $\rho = 2,332 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

7.2. Použité přístroje

V průběhu prací bylo využito následujících zařízení, náležejících k technickému vybavení laboratoří ÚTHD VUT Brno:

- Kulový mlýn
- Laboratorní váhy
- Laboratorní míchačka
- Vicatův přístroj dle ČSN EN 196-3+A1 Metody zkoušení cementu - část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti
- Ocelové formy pro výrobu zkušebních těles
- Elektronické posuvné měřítko
- Analytické váhy
- Elektronický Blainův přístroj ZEB PC-Blain Star
- Plynový pyknometr Micrometrics AccuPyc II 1340
- Zatěžovací lis
- Deskový vibrační mlýn Fritsch
- Mikromlýn McCrone
- Přístroj Sodastream
- RTG analyzátor Panalytical Empyrean
- Přístroj pro provedení DTA Mettler
- Elektronový mikroskop

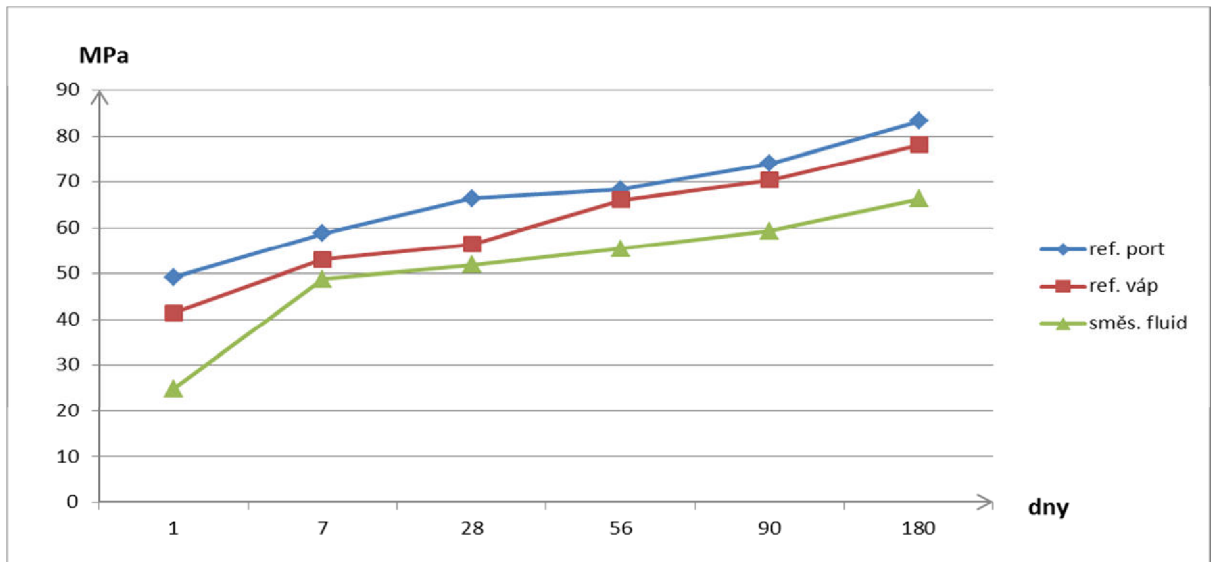
8. Vyhodnocení výsledků

8.1. Technologické vlastnosti cementů

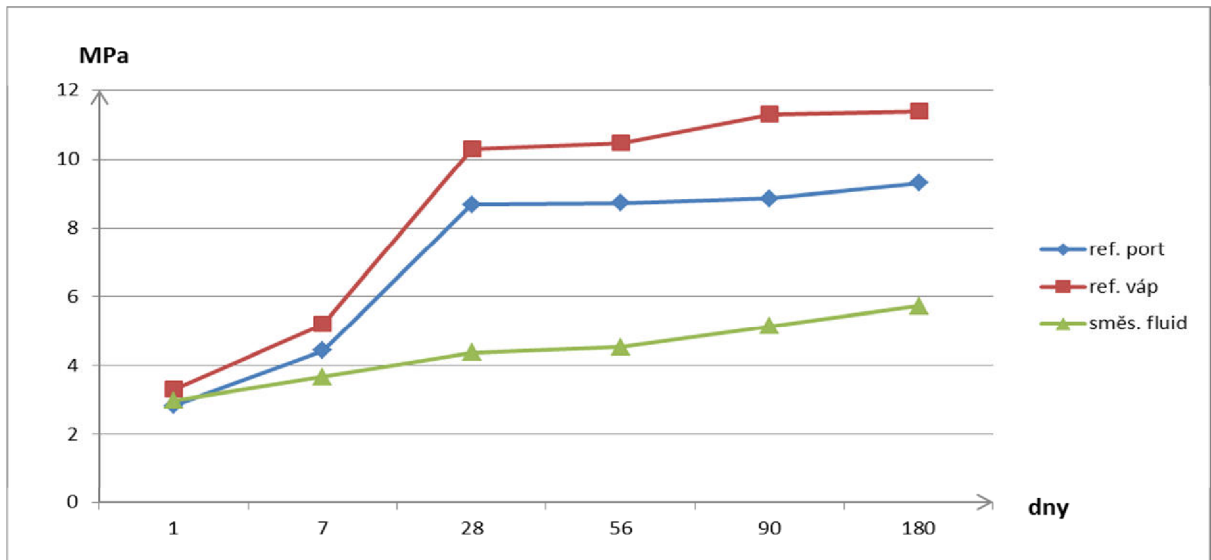
Technologické vlastnosti sledovaných vzorků cementů jsou uvedeny v tab. 8 a v grafické podobě vyneseny na obr. 5, 6 a 7.

Tabulka 8: Technologické vlastnosti sledovaných cementů

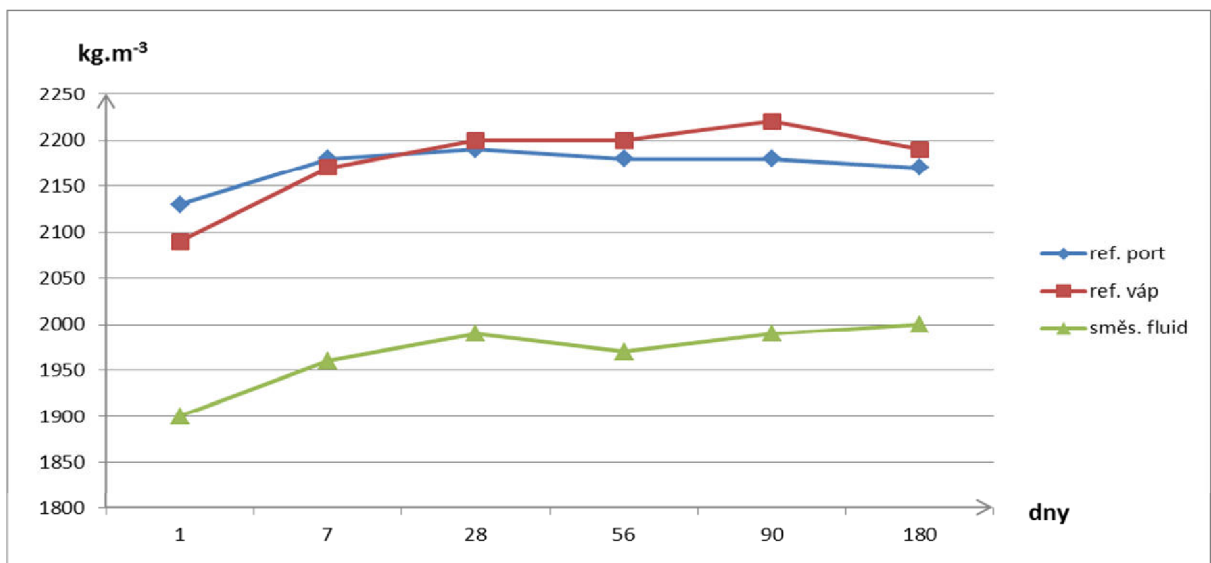
Sledovaná vlastnost	Označení cementu		
	Referenční jednosložkový	Referenční směsný s vápencem	Zkoušený směsný s fluidním popílkem
Měrný povrch Blaine [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$]	468	413	603
Normální konzistence [%]	34	32	41
<u>Tuhnutí</u> [min]			
Počátek	60	90	60
Doba	150	165	150
<u>Pevnosti</u> [MPa]			
V tlaku:			
1 den	49,24	41,55	24,92
7 dnů	58,79	53,10	48,83
28 dnů	66,41	56,47	51,95
56 dnů	68,34	66,13	55,42
90 dnů	74,06	70,43	59,31
180 dnů	83,32	78,12	66,32
V tahu za ohybu:			
1 den	2,85	3,31	2,98
7 dnů	4,44	5,20	3,67
28 dnů	8,68	10,30	4,37
56 dnů	8,73	10,47	4,53
90 dnů	8,86	11,30	5,14
180 dnů	9,30	11,38	5,73
<u>Objemová hmotnost</u> [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]			
1 den	2130	2090	1900
7 dnů	2180	2170	1960
28 dnů	2190	2200	1990
56 dnů	2180	2200	1970
90 dnů	2180	2220	1990
180 dnů	2170	2190	2000



Obr. 5: Pevnost v tlaku v závislosti na době hydratace



Obr. 6: Pevnost v tahu za ohybu v závislosti na době hydratace



Obr. 7: Objemová hmotnost v závislosti na době hydratace

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- V důsledku vysokého podílu velejmeného popílku byl stanoven u vzorku směšného cementu s fluidním popílkem nejvyšší měrný povrch, a to cca o 30% oproti referenčnímu vzorku jednosložkovému a dokonce o 45% oproti referenčnímu směšnému cementu s vápencem. Posledně jmenovaný cement vykázal vůbec nejnižší měrný povrch vlivem příměsi vápence, jehož střední zrno je sice deklarováno hodnotou 40 μm , přesto však nedostihuje jemnozrnnosti slínku rozduženého na měrný povrch cca 500 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Úměrně rozdílným hodnotám měrného povrchu vykázaly cementy i rozdílné hodnoty vodního součinitele pro kaši normální konzistence. Zkoušený cement s fluidním popílkem měl vodní součinitel o 20% vyšší než referenční jednosložkový a o 22% než referenční směšný s vápencem.
- Vysoké hodnoty vodního součinitele vedly ve srovnání s referenčním směšným cementem, který obsahoval stejný podíl slínku jako zkoušený vzorek s fluidním popílkem, ke snížení pevností. Pevnosti v tlaku byly nižší až o 15% a pevnosti v tahu za ohybu až o 50%. Výjimkou byly jednodenní pevnosti, kdy tlaková pevnost byla oproti referenčnímu směšnému cementu s vápencem nižší až o 40%, kdežto pevnost v tahu za ohybu jen o cca 10%. Ve srovnání s referenčním jednosložkovým cementem, který obsahoval vyšší podíl slínku a měl výrazně nižší spotřebu záměšové vody, byly tlakové pevnosti zkoušeného cementu s fluidním popílkem ještě nižší, a to v průměru o 20%. V případě pevností ohybových byl pozorován značný rozptyl výsledků, u zkoušeného vzorku byly tyto pevnosti oproti referenčnímu jednosložkovému cementu v průměru nižší o 30%. Stejně jako ve srovnání s referenčním směšným cementem s vápencem byla i při srovnání s referenčním jednosložkovým cementem pozorována výrazná disproporce v pevnostech jednodenních.
- S přihlédnutím k průběhu hydratačního procesu, viz níže, se lze přiklonit k názoru, že výsledek tlakové pevnosti zkoušeného vzorku po jednom dni hydratace byl zatížen subjektivní chybou měření. Jak vyplývá z průběhu rentgenogramů, byla u zkoušeného cementu s fluidním popílkem již po jednom dni hydratace identifikována přítomnost minerálu C_4AH_{13} , vzniklého hydratací slínkového minerálu C_3A . Lze vyslovit domněnku, že uvedená reakce vedla k rychlému zpevnění struktury, a tím jen k poměrně nízkým rozdílům v jednodenních pevnostech oproti oběma referenčním vzorkům. Jelikož hydratace slínkového minerálu C_3A přispívá především

k počátečnímu zpevnění, a dále se již prakticky neuplatňuje, u cementu s fluidním popílkem se později na velikost pevností již v plné šíři negativně projevil vysoký vodní součinitel.

- S hodnotami vodního součinitele dále korespondovaly i naměřené hodnoty objemové hmotnosti. U vzorku zkoušeného cementu s fluidním popílkem, který se vyznačoval vysokým vodním součinitelem, byly stanovené hodnoty objemové hmotnosti pravidelně nejnižší, naopak u referenčního cementu s vápencem, který vykázal nejnižší spotřebu záměsové vody, byla i objemová hmotnost nejvyšší.

8.2. Průběh hydratačního procesu

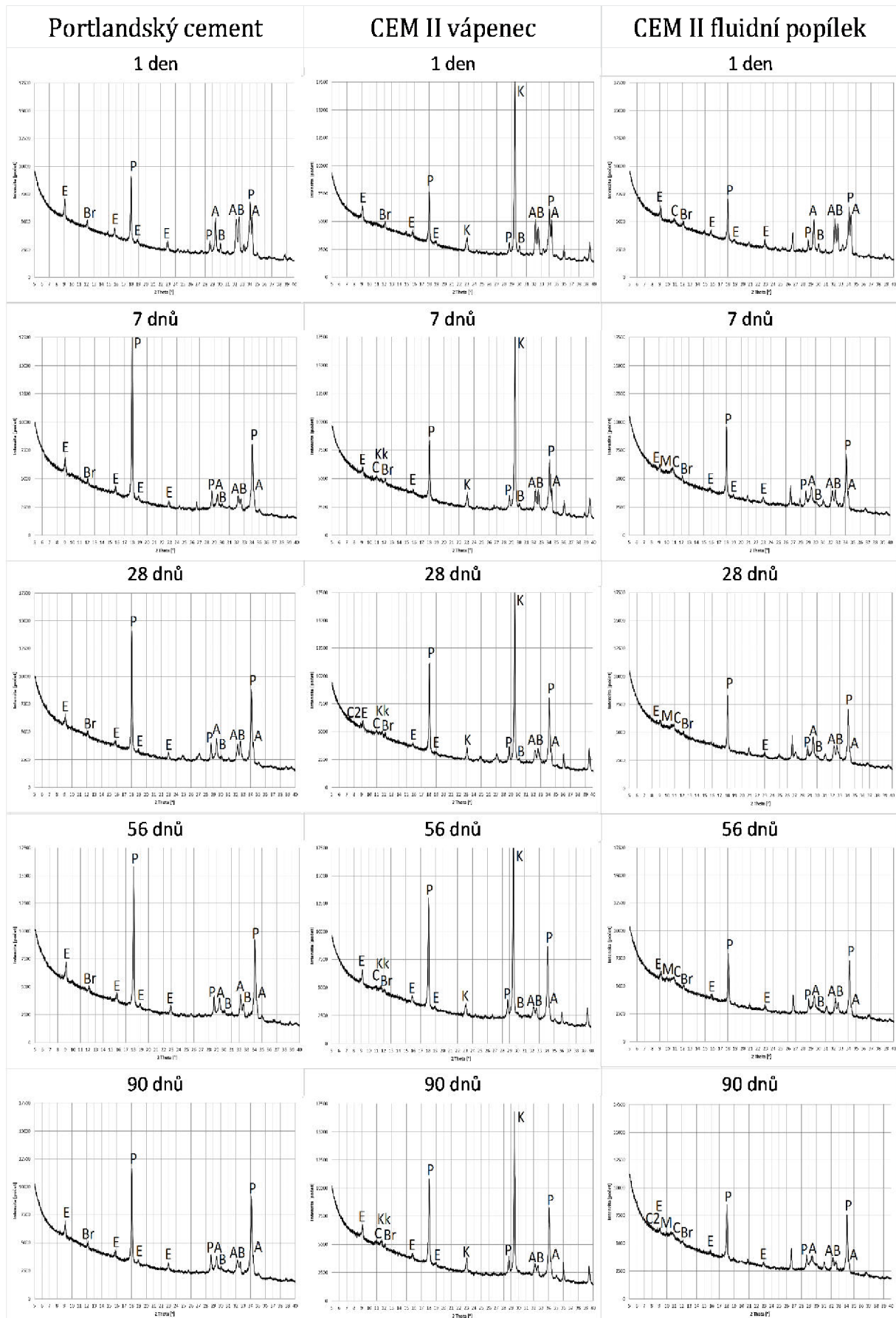
8.2.1. RTG-difrakční analýza

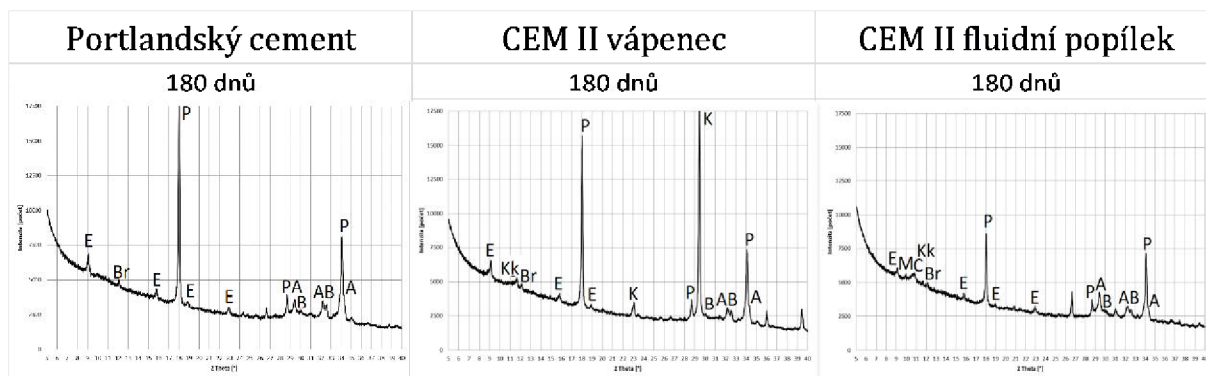
Rentgenogramy hydratovaných cementů jsou uvedeny na obr. 8-26, 27-98, 99-170, 171-242 a 243-314.

V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

- Alit, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d_{\text{hkl}} = 5,9; 2,78; 2,74 \text{ \AA}$), v rentgenogramech označen jako A
- Belit, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d_{\text{hkl}} = 2,78; 2,73; 2,403 \text{ \AA}$), v rentgenogramech označen jako B
- Trikalciualuminát, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{hkl}} = 2,70 \text{ \AA}$), v rentgenogramech označen jako T
- Brownmillerit, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{hkl}} = 7,24 \text{ \AA}$), v rentgenogramech označen jako Br
- Kalcit, CaCO_3 ($d_{\text{hkl}} = 3,86; 3,036 \text{ \AA}$), v rentgenogramech označen jako K
- Portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d_{\text{hkl}} = 4,92; 2,627 \text{ \AA}$), v rentgenogramech označen jako P
- Ettringit, $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 9,8; 5,6 \text{ \AA}$), v rentgenogramech označen jako E
- Karbonátový komplex, $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 7,60 \text{ \AA}$), v rentgenogramech označen jako Kk
- C_4AH_{13} , $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8,05 \text{ \AA}$), v rentgenogramech označen jako C
- C_2AH_8 , $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 10,5 \text{ \AA}$), v rentgenogramech označen jako C2
- Monosulfát, $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8,9 \text{ \AA}$), v rentgenogramech označen jako M

A) Prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C





Obr. 8-26: Rentgenogramy hydratovaných cementů exponovaných v prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C

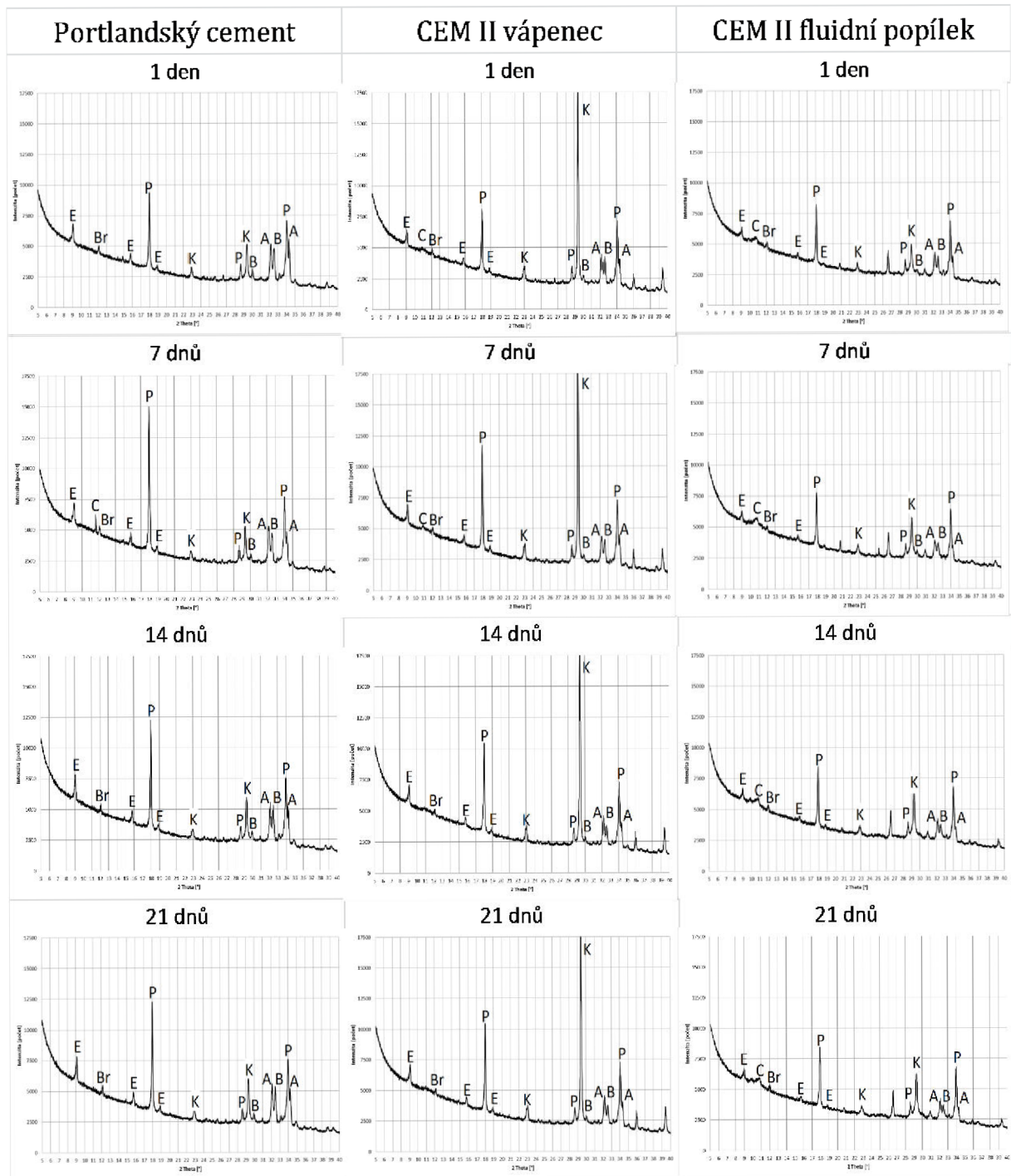
V rentgenogramu jednosložkového portlandského cementu byly po jednom dni hydratace identifikovány dosud výrazné difrakce původních slínkových minerálů alitu, belitu a brownmilleritu. Vedle nich však vzorek již obsahoval ettringit, vzniklý reakcí trikalciualuminátu a sádrovce, a portlandit jako vedlejší zplodinu hydratace alitu. S dobou uložení se postupně snižoval obsah alitu a naopak zvyšoval obsah portlanditu. Od 56. dne hydratace byl ve vzorku identifikovatelný i monosulfát, do kterého se pozvolna transformoval ettringit.

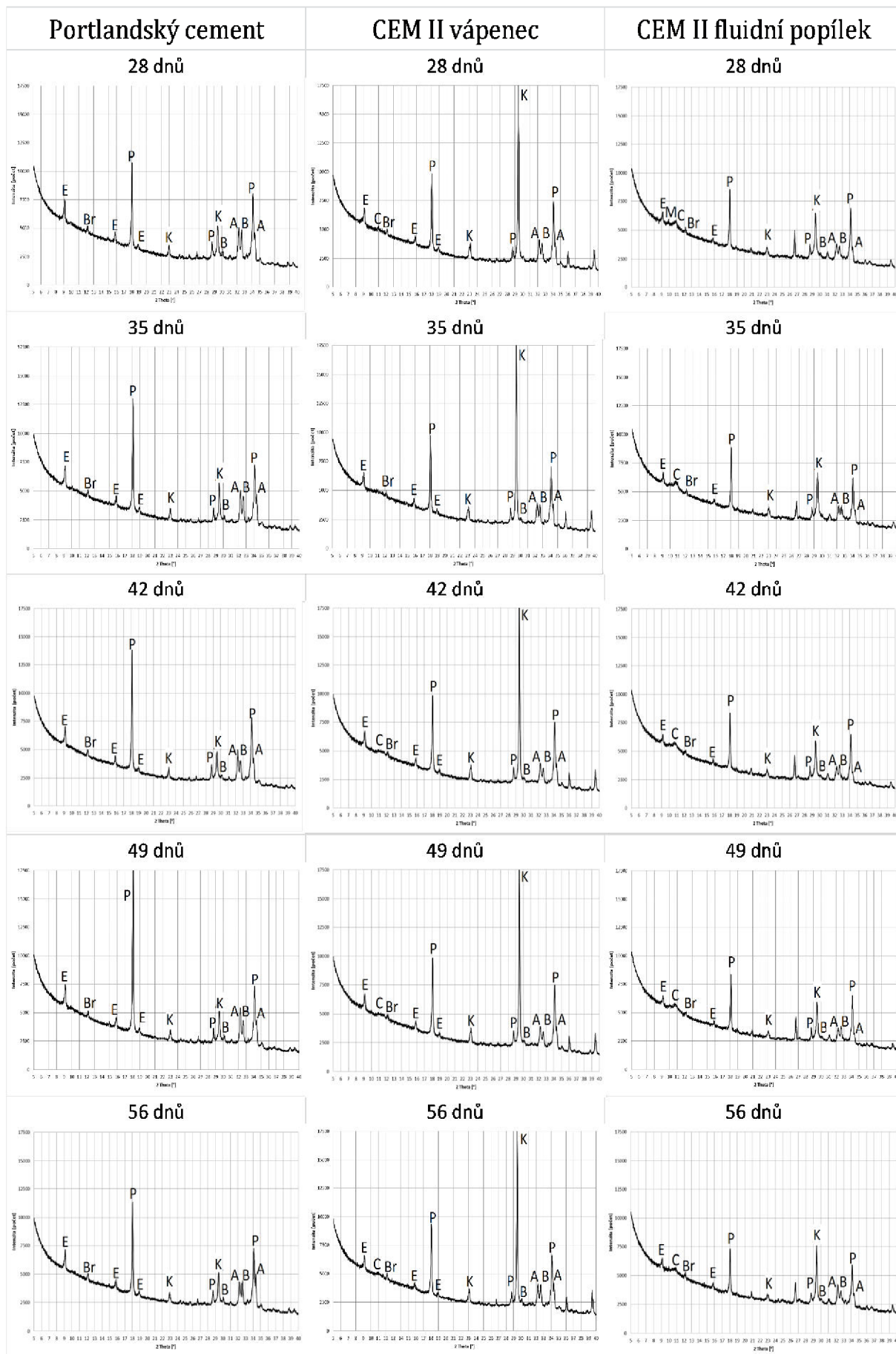
U referenčního vzorku směsného cementu s vápencem byly po jednom dni hydratace obdobně jako v předchozím patrné dosud poměrně intenzivní difrakce původních slínkových minerálů alitu, belitu a brownmilleritu. Vedle nich již byla zaznamenána přítomnost portlanditu a ettringitu, nízká byla difrakční linie minerálu C_4AH_{13} , který vzniknul v důsledku určitého nedostatku sádrovce v tomto cementu. Dominantní a co do intenzity neměnnou difrakci celého rentgenogramu vykázal ve všech sledovaných hydratačních termínech kalcit. S dobou uložení docházelo k postupnému snižování intenzity difrakcí alitu a naopak zvyšování difrakčních linií portlanditu. Po 28 dnech uložení byla ve vzorku zaznamenána přítomnost dalšího minerálu ze skupiny C-A-H fází, a to minerálu C_2AH_8 , vedle něj však byla identifikována i nízká linie karbonátového komplexu, vznikajícího reakcí mezi C-A-H fázemi a vápencem. Přítomnost karbonátového komplexu byl zřejmá i nadále, zatímco s dobou uložení se obsah C-A-H fází snižoval a minerál C_2AH_8 se ke konci sledovaného období již dokonce nevyskytoval.

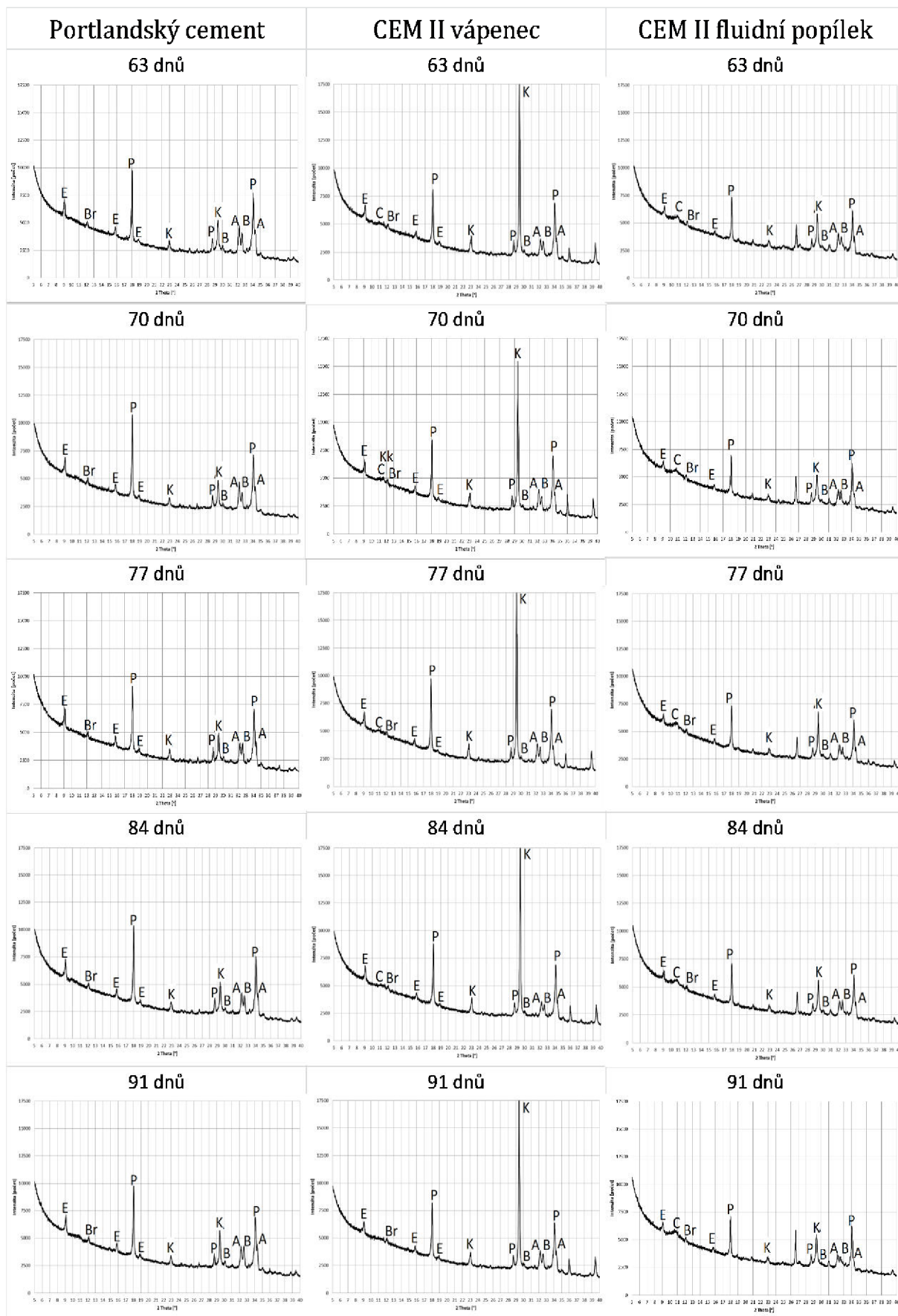
Zkoušený směsný cement s fluidním popílkem vykázal ve shodě s předešlým po jednom dni hydratace přítomnost dosud nezhydratovaných slínkových minerálů alitu, belitu a brownmilleritu. Vedle toho byla v tomto čase již identifikována přítomnost ettringitu a minerálu C_4AH_{13} . Přitom lze říci, že ettringit vzniknul výhradně hydratací anhydritu a alumosilikátové amorfni fáze z fluidního popílku, a proto ve slínku přítomný

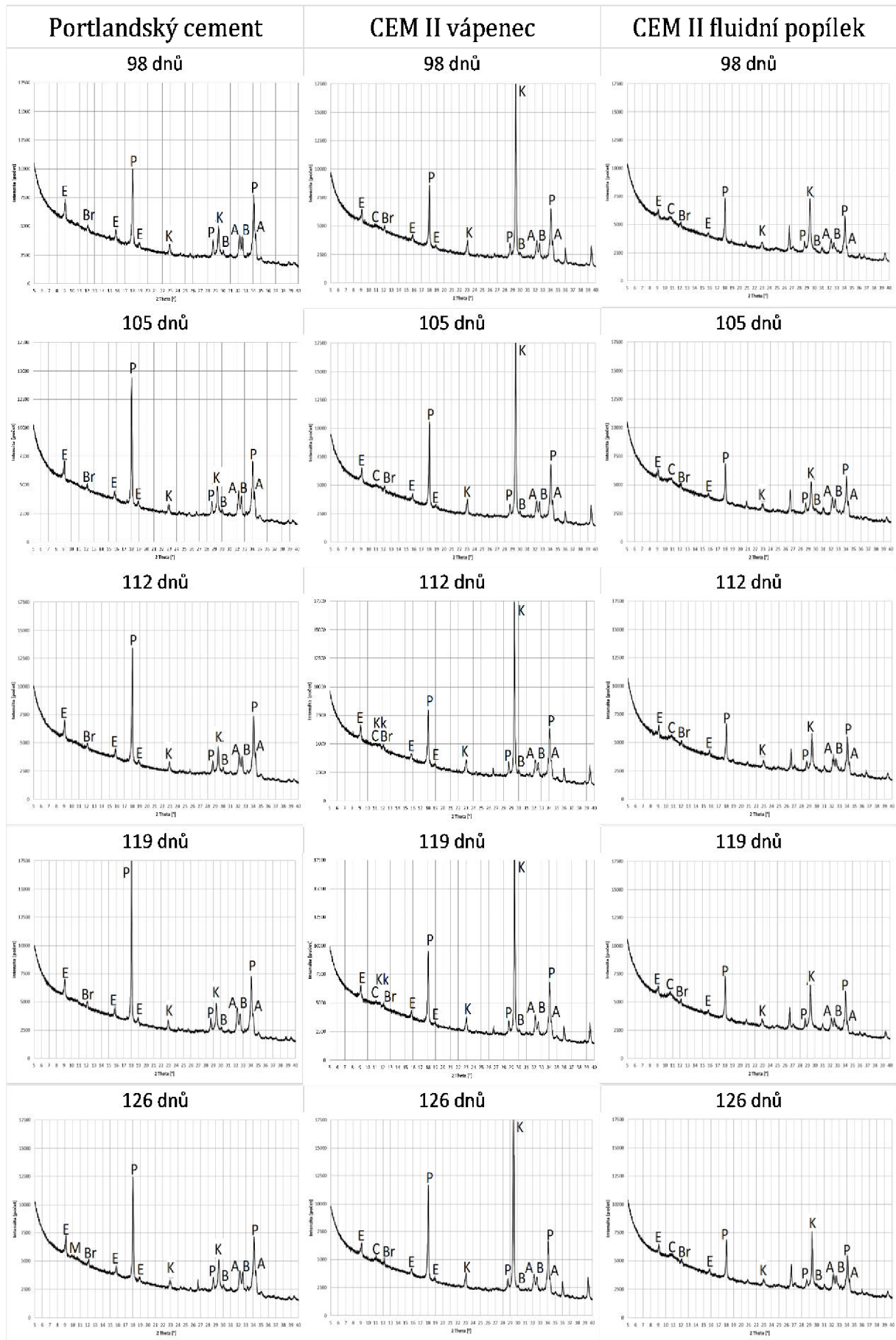
trikalciualuminát přešel prakticky bez regulace tuhnutí na výše zmíněnou C-A-H fázi. S dobou hydratace docházelo i u tohoto vzorku k postupnému snižování difrakcí alitu a růstu difrakcí portlanditu. Od 7. dne uložení pak byla pozorována postupná transformace ettringitu s příslušným podílem C-A-H fázi do monosulfátu.

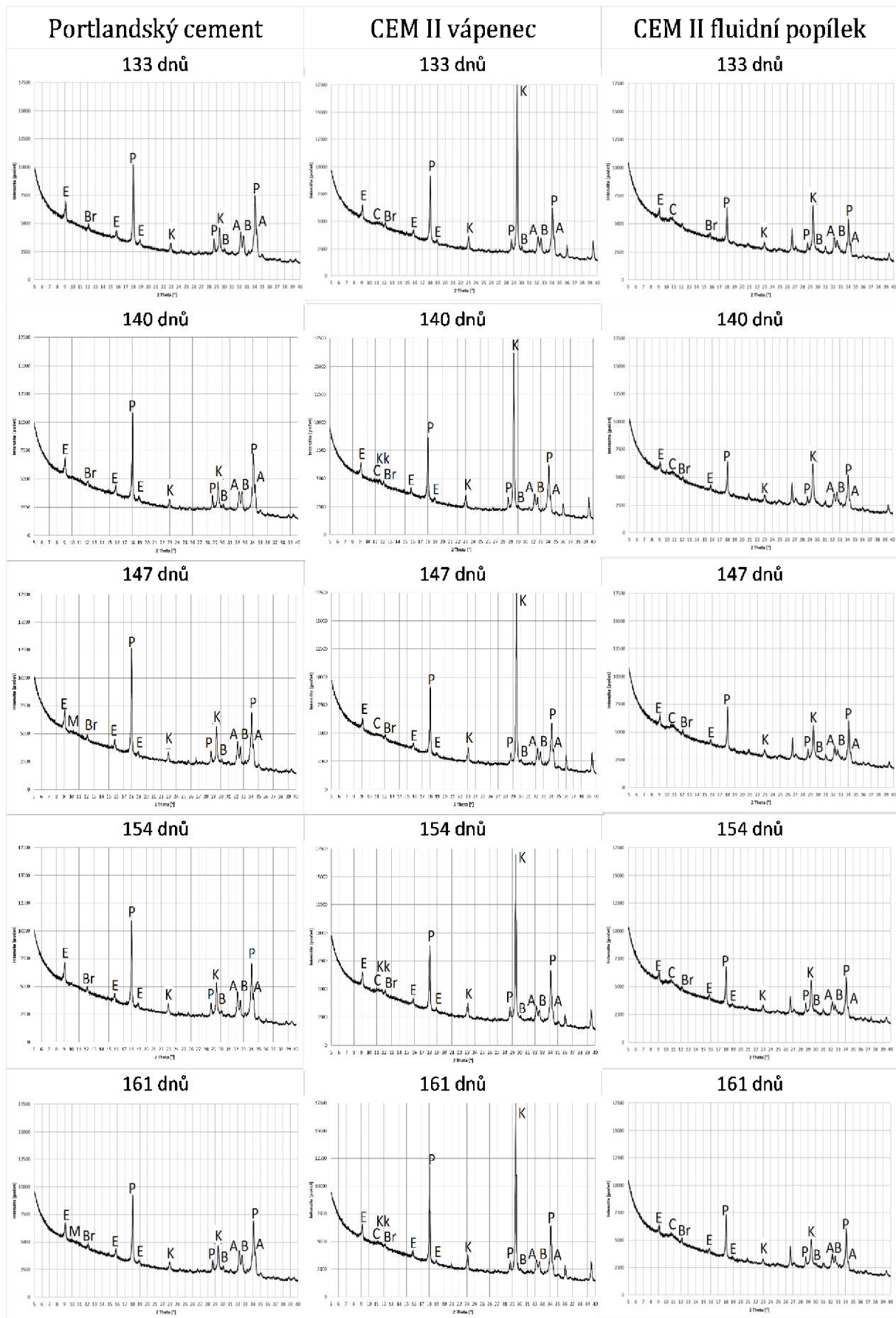
B) Prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C











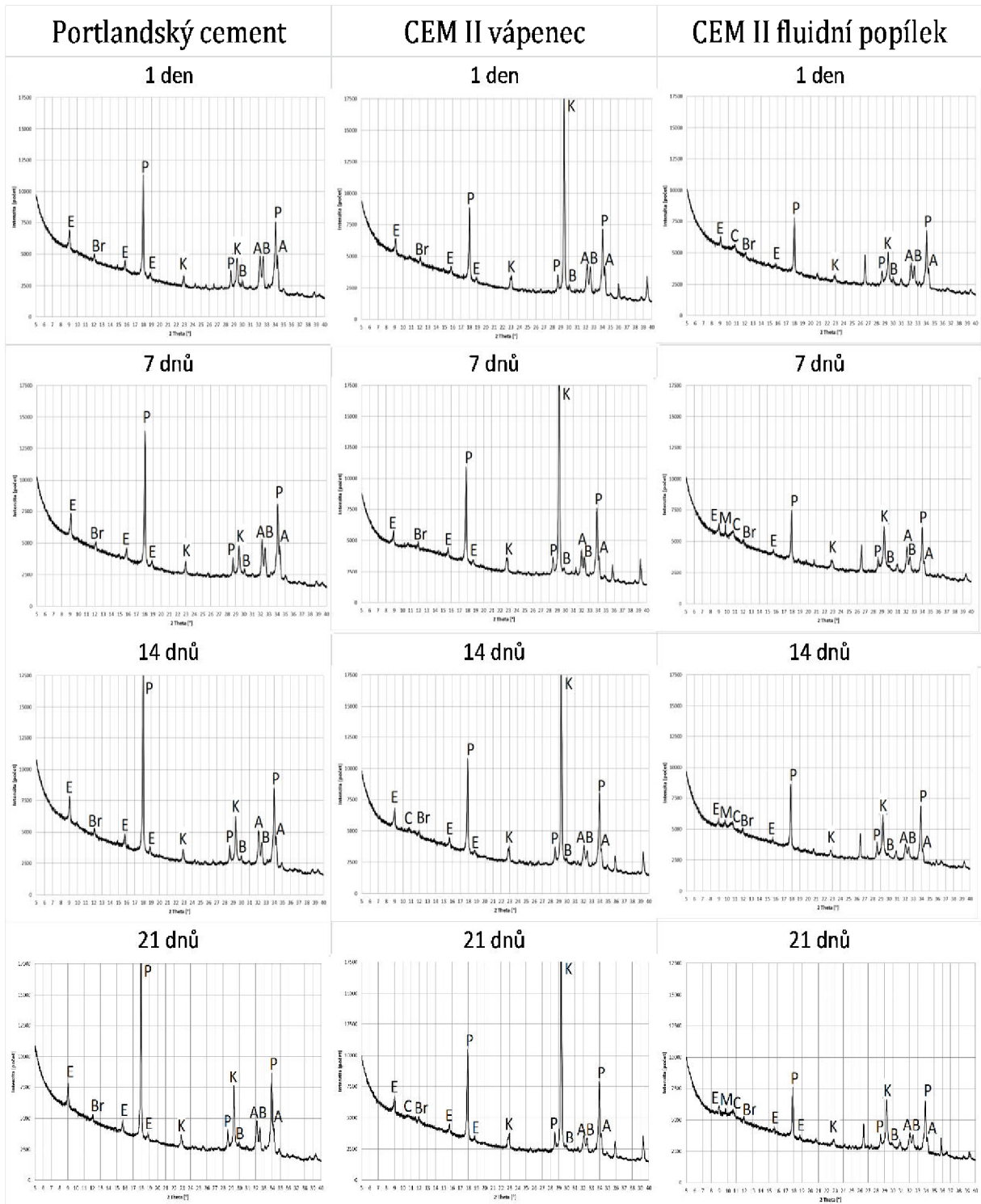
Obr. 27-98: Rentgenogramy hydratovaných cementů exponovaných v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C

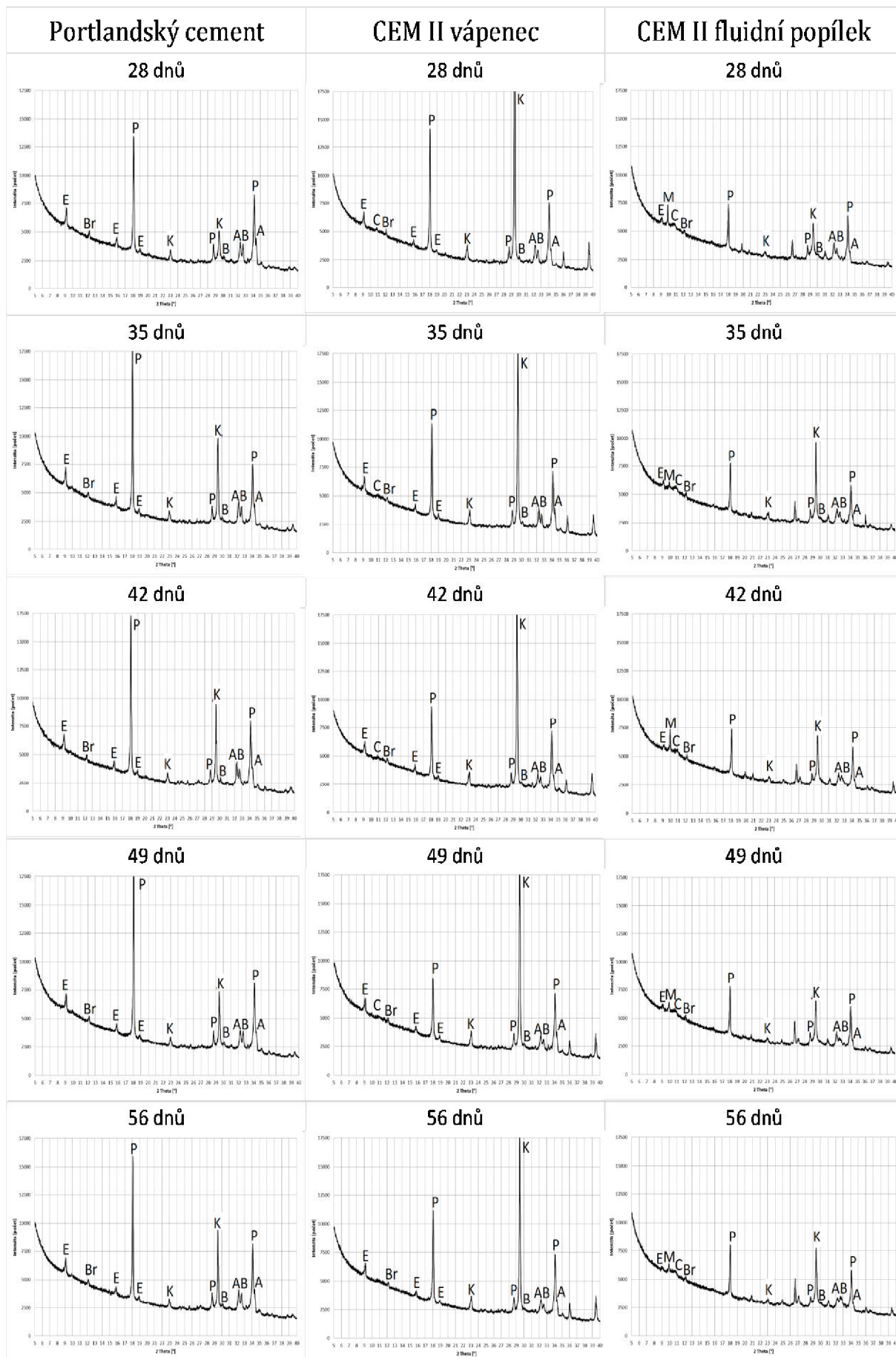
Při expozici referenčního jednosložkového cementu v tomto prostředí bylo jeho fázové složení po jednom dni hydratace prakticky stejné jako v prostředí nasycené vodní páry za laboratorní teploty. Vzorek obsahoval dosud nezhydratované zbytky původních slínkových minerálů alitu, belitu a brownmilleritu, vedle nich pak i nové hydratační zplodiny ettringit a portlandit. Během uložení v tomto prostředí docházelo k pozvolnému snížení intenzity difrakcí alitu, intenzita difrakčních linií ettringitu se prakticky neměnila. Intenzita difrakcí portlanditu byla s dobou uložení jen obtížně kvantifikovatelná, lze se přiklonit k názoru, že se téměř neměnila. Na druhé straně byla od cca 7. dne expozice v tomto prostředí zaznamenána přítomnost kalcitu, jehož intenzita difrakčních linií se s dobou uložení poněkud zvyšovala.

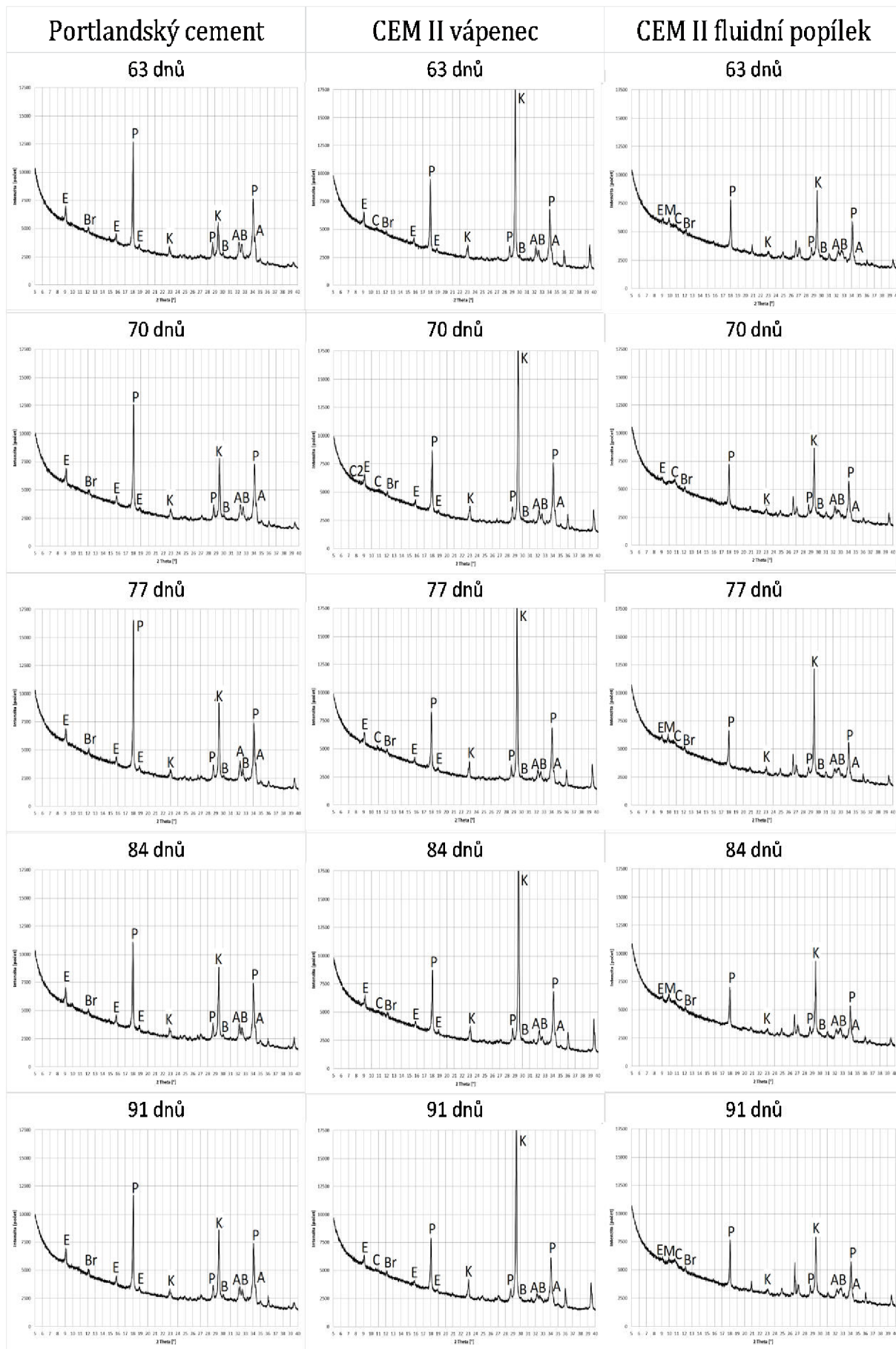
U referenčního směsného cementu s vápencem bylo po jednom dni expozice identifikováno podobné fázové složení jako u cementu jednosložkového. Rozdíl spočíval v přítomnosti dominantních linií kalcitu a dále v zastoupení nízkého podílu minerálu C_4AH_{13} . S dobou expozice bylo pozorováno určité snížení intenzity difrakcí alitu i minerálu C_4AH_{13} , který byl ke konci sledovaného období již prakticky neidentifikovatelný. Zmíněná C-A-H fáze se totiž s přítomným vápencem a za přítomnosti kyseliny uhličitě postupně transformovala do karbonátového komplexu, jehož difrakce byly zcela zřetelné již od 53. dne uložení.

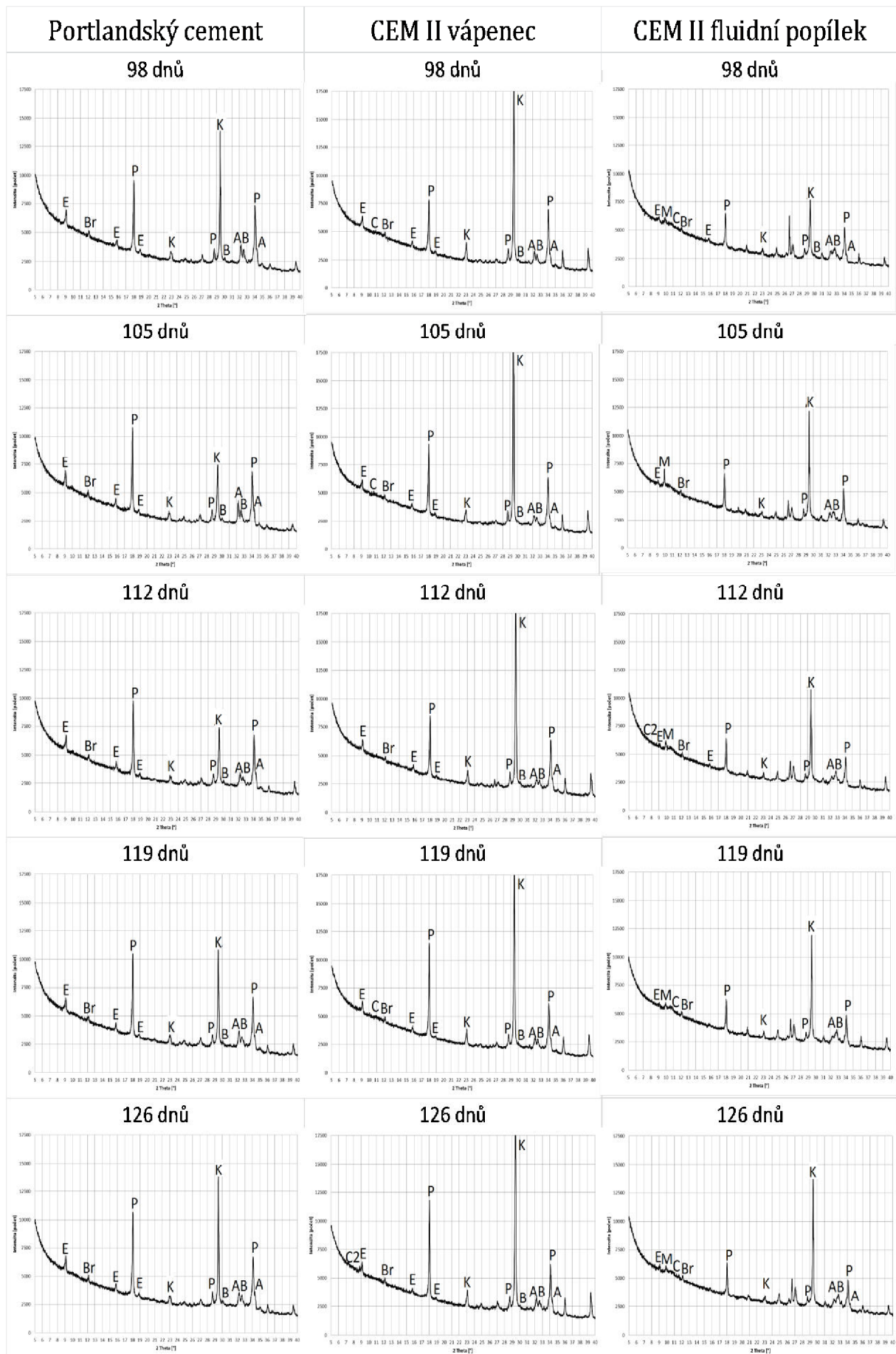
Rentgenogram zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem vykázal po jednom dni expozice přítomnost původních slínkových minerálů alitu, belitu a brownmilleritu, vedle nich byl dále identifikován ettringit, portlandit a C_4AH_{13} . S dobou uložení se postupně snižovala intenzita difrakcí alitu, přitom však intenzita difrakčních linií portlanditu zůstávala po celé sledované období téměř neměnná. Jelikož byla současně zaznamenána od cca 7. dne uložení přítomnost kalcitu, jehož množství se postupně zvyšovalo, lze říci, že při expozici vzorku v tomto prostředí se vznikající portlandit postupně přeměňuje na kalcit, ovšem jeho podíl v soustavě zůstává stále na určité rovnovážné hodnotě. Od 7. dne uložení byla v rentgenogramech dále zaznamenána přítomnost nepatrného množství monosulfátu. Jeho tvorba byla doprovázena téměř nezatelným snížením obsahu ettringitu a rovněž snížením difuzní difrakce minerálu C_4AH_{13} .

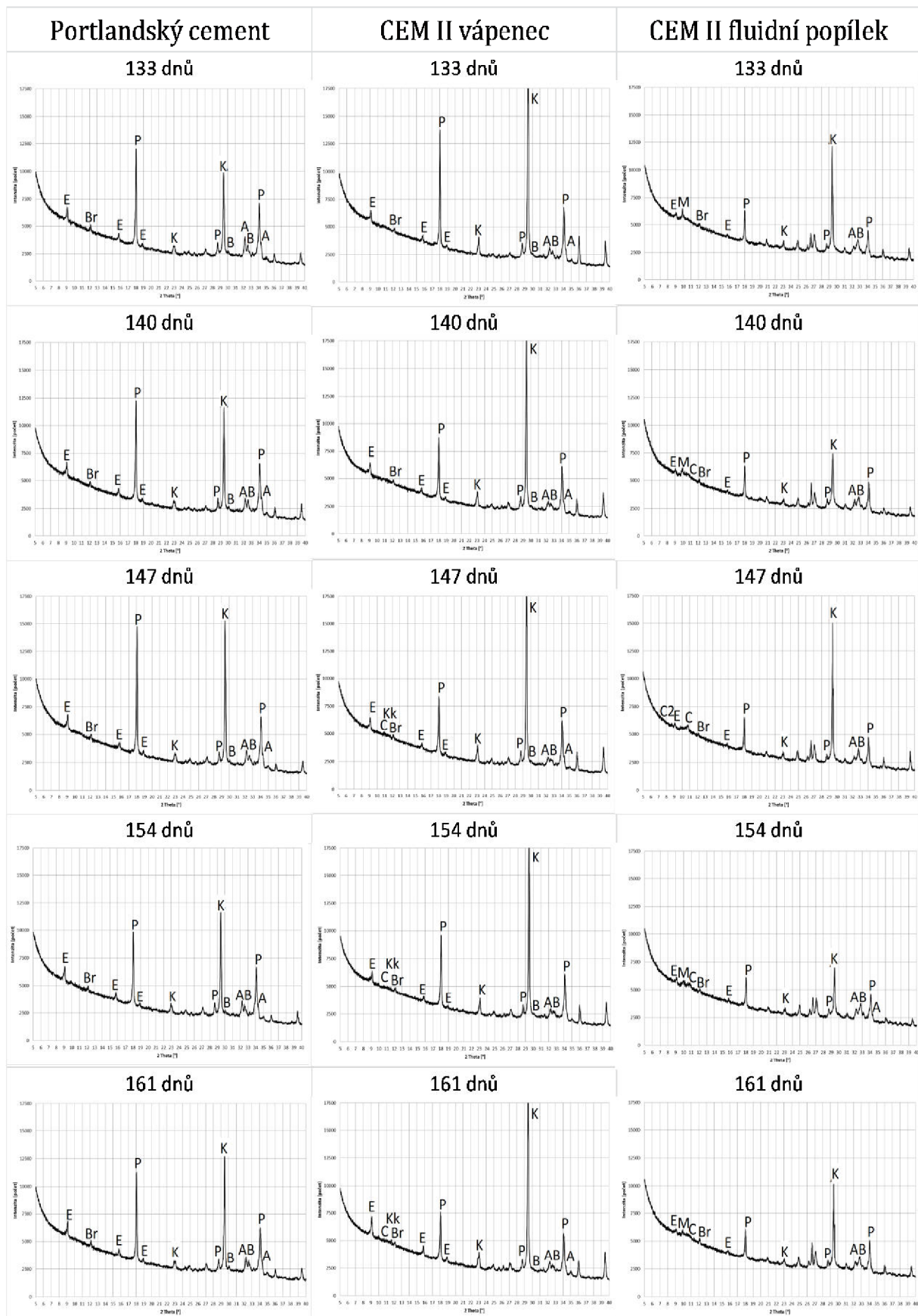
C) Prostředí kyseliny uhličité při teplotě 40 °C











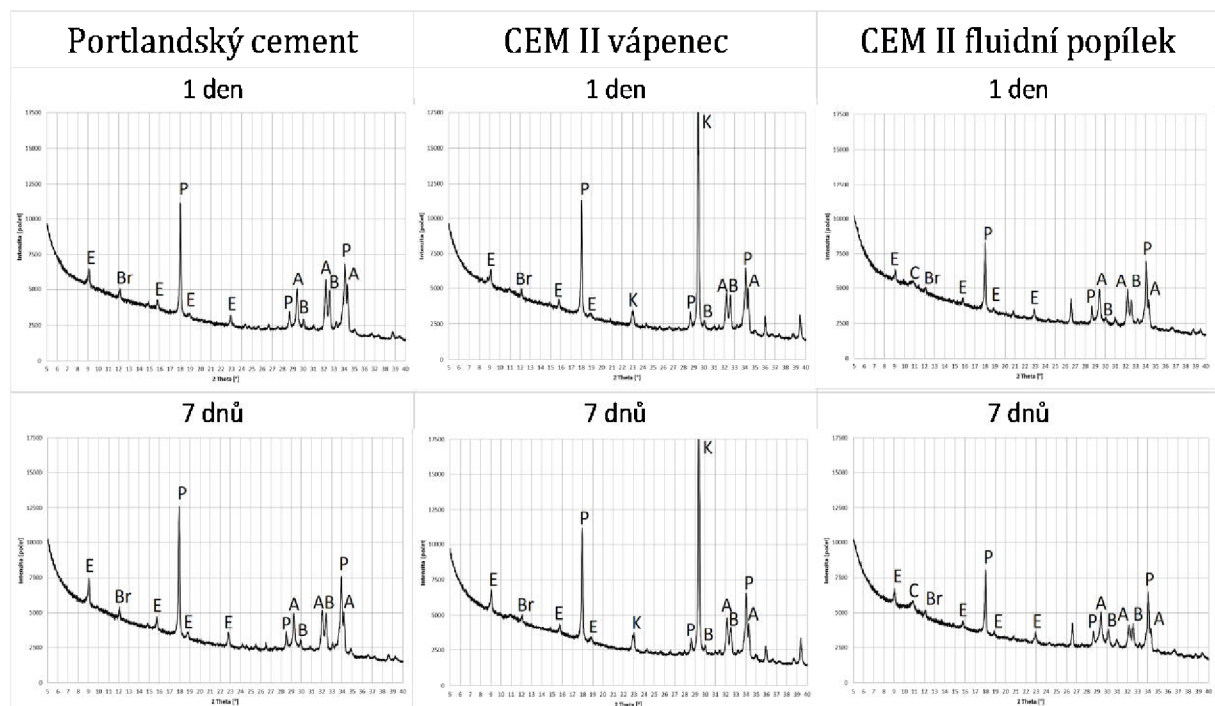
Obr. 99-170: Rentgenogramy hydratovaných cementů exponovaných v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 40 °C

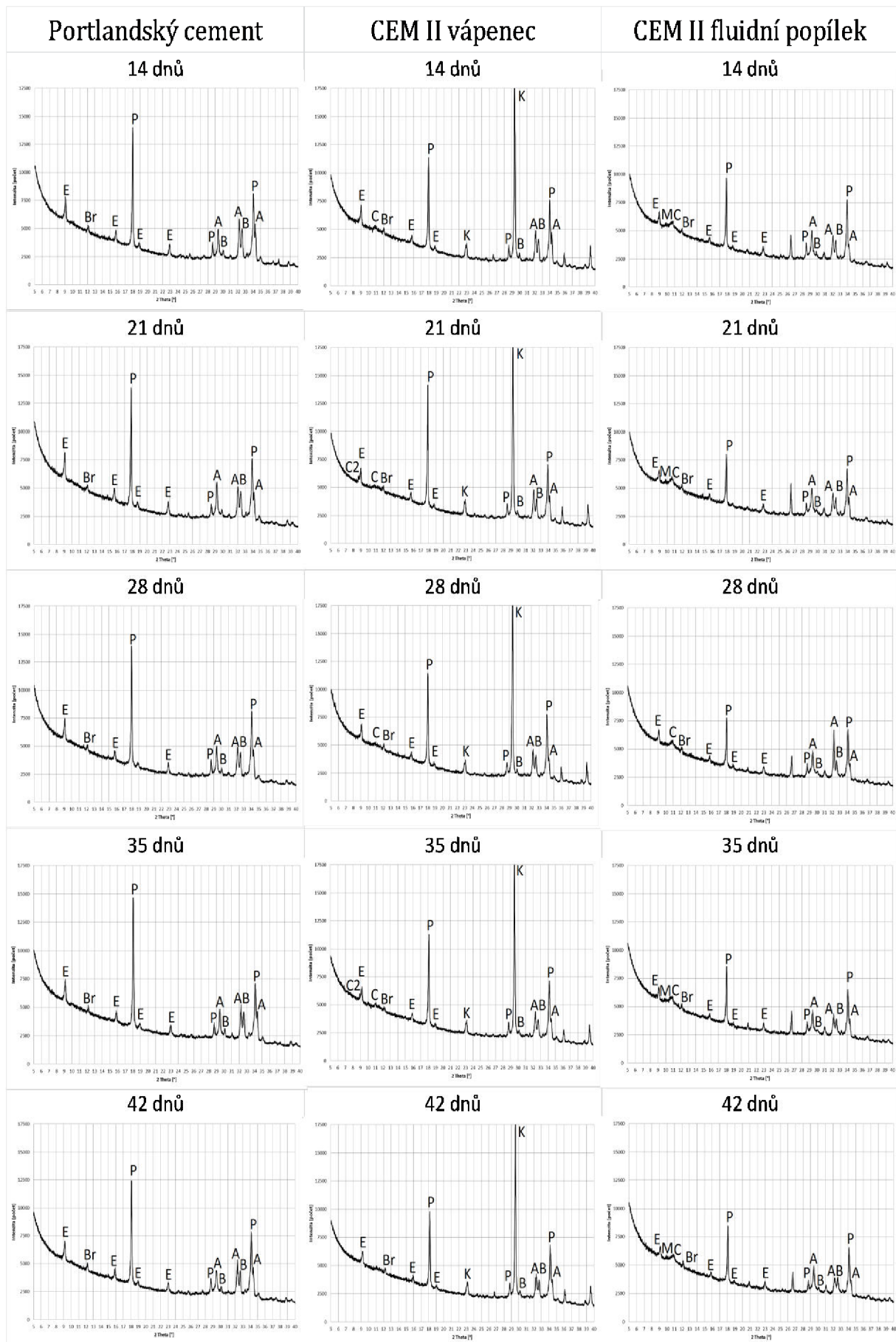
Průběh rentgenogramů s dobou uložení byl u referenčního vzorku jednosložkového cementu po stránce kvalitativní i kvantitativní téměř shodný jako při uložení v prostředí kyseliny uhličité za teploty 5°C. Podstatně vyšší byly pouze difrakce kalcitu. Kromě uvedeného byla od 31. dne uložení sporadicky identifikována přítomnost monosulfátu.

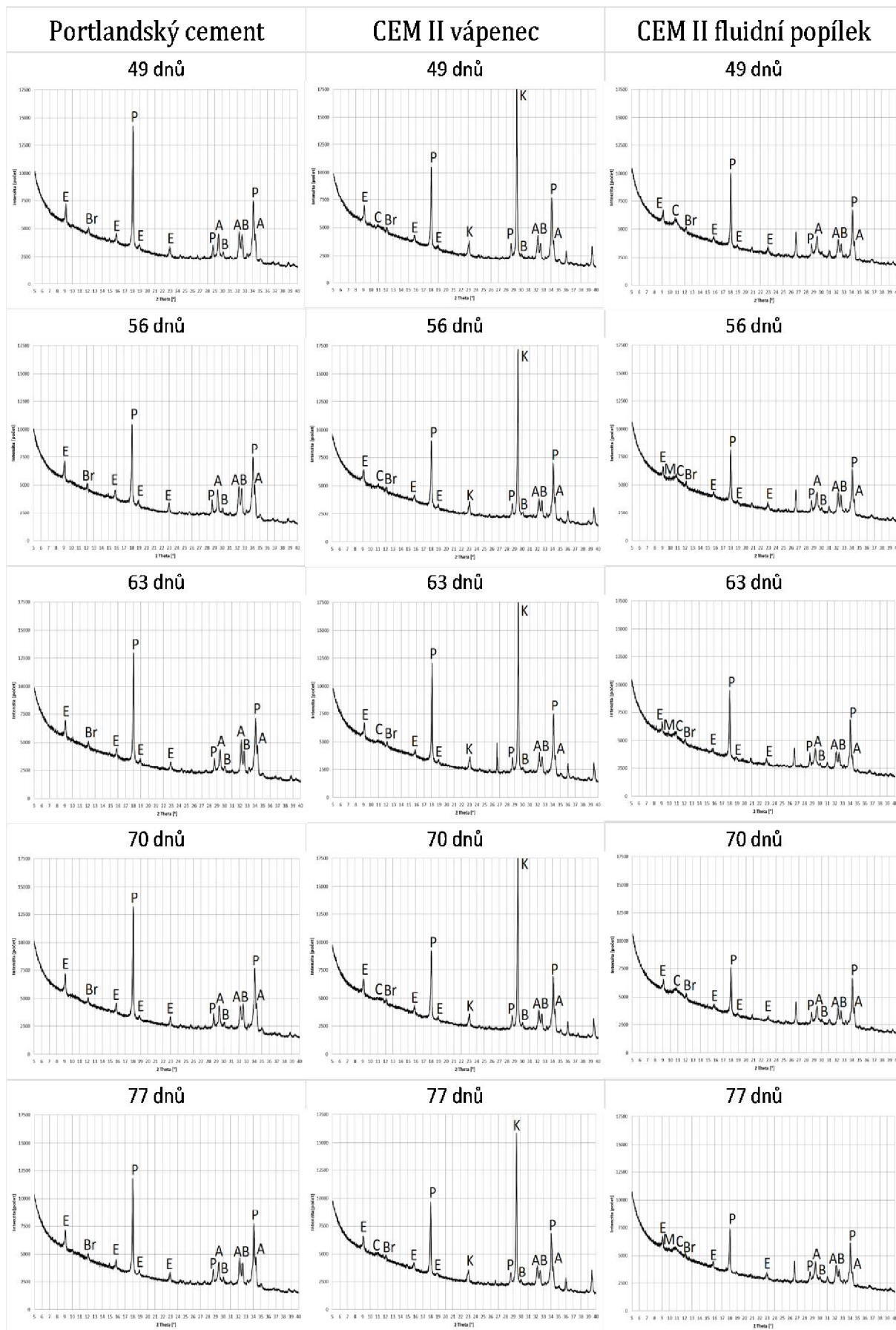
I u vzorku referenčního směsného cementu s vápencem lze považovat průběh rentgenogramů v závislosti na době expozice za velmi podobný jako při uložení v prostředí kyseliny uhličité za teploty 5°C. Vedle zbytku slínkových minerálů a kalcitu byla v rentgenogramech již po jednom dni uložení identifikována přítomnost portlanditu a ettringitu. Obsah alitu se s dobou expozice poněkud snižoval, od 25. dne uložení byla pozorována přítomnost C_4AH_{13} , sporadicky též C_2AH_8 . Intenzita difrakcí ettringitu byla po celé sledované období přibližně stejná, jeho transformace do monosulfátu nebyla pozorována. Od 30. dne uložení byl ve vzorku spíše nepravidelně identifikován i karbonátový komplex.

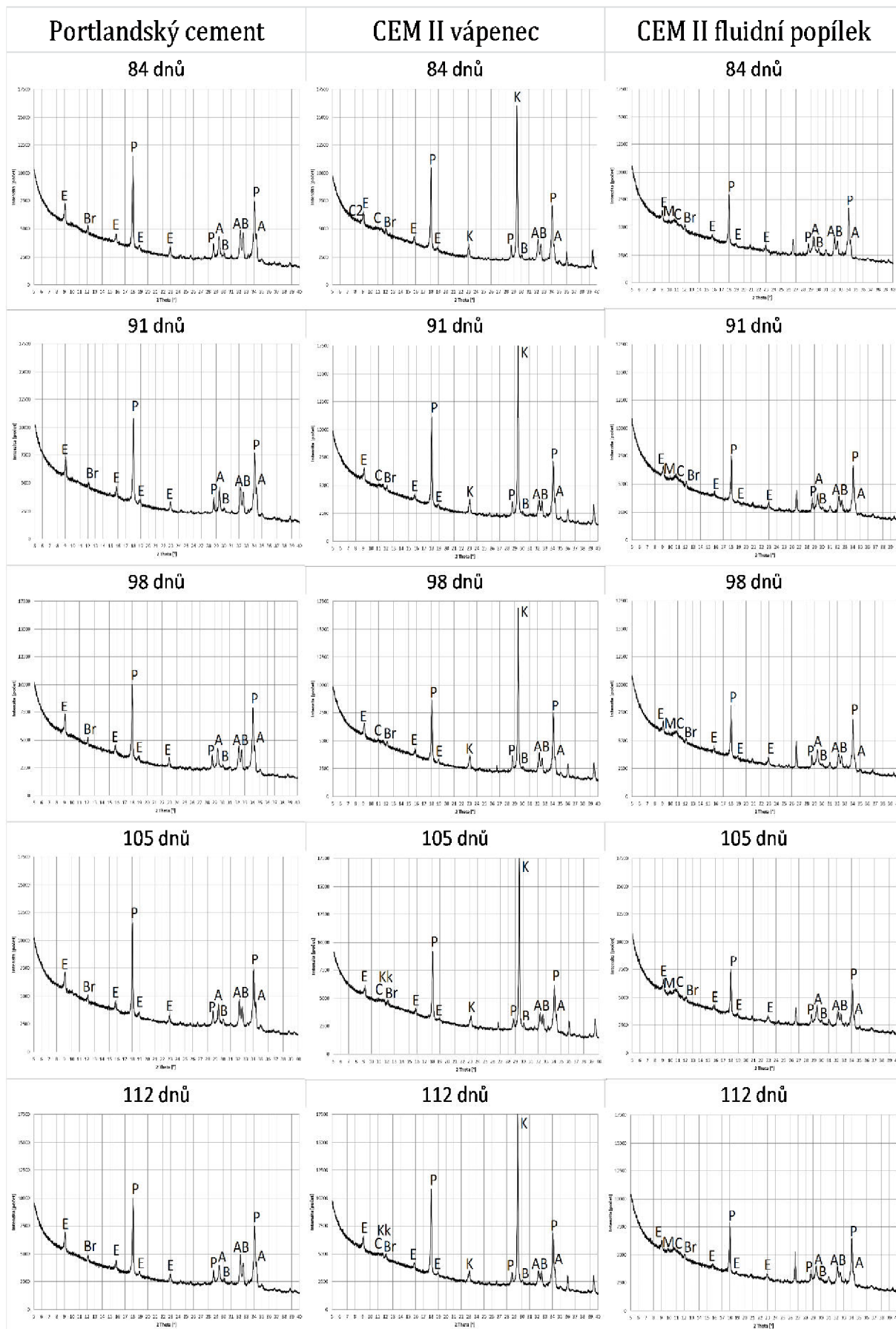
Podstatný rozdíl zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem v tomto prostředí oproti všem předchozím způsobům uložení spočíval v intenzivní transformaci ettringitu do monosulfátu. Tento proces byl proto doprovázen i úbytkem C-A-H fází typu C_4AH_{13} , event. C_2AH_8 . Vedle uvedeného docházelo rovněž k intenzivní karbonataci vzorku, přesto i na konci sledovaného období vykazoval rentgenogram přítomnost prakticky neměnného, nebo jen velmi málo se snižujícího obsahu portlanditu.

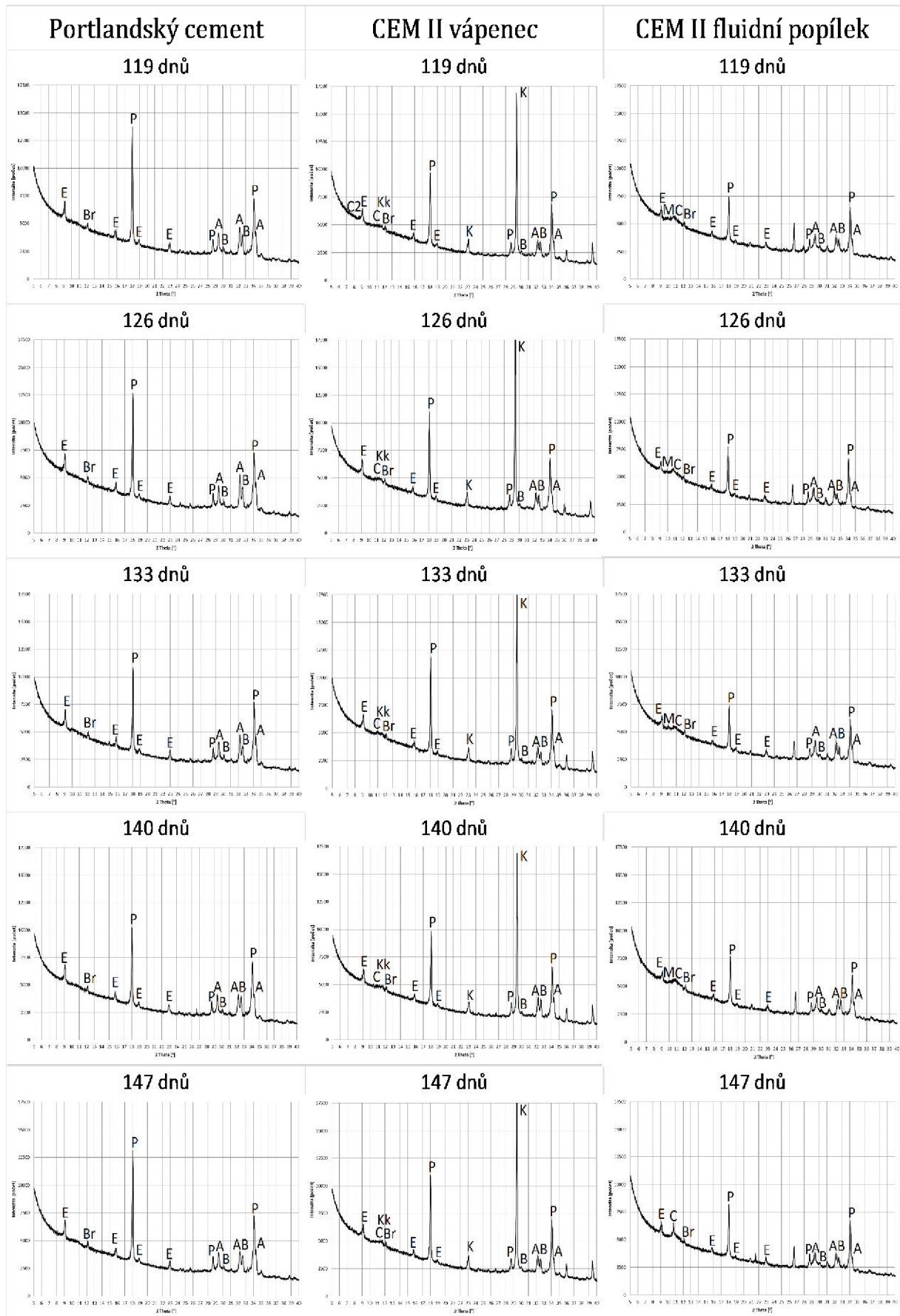
D) Vodní prostředí při teplotě 5 °C

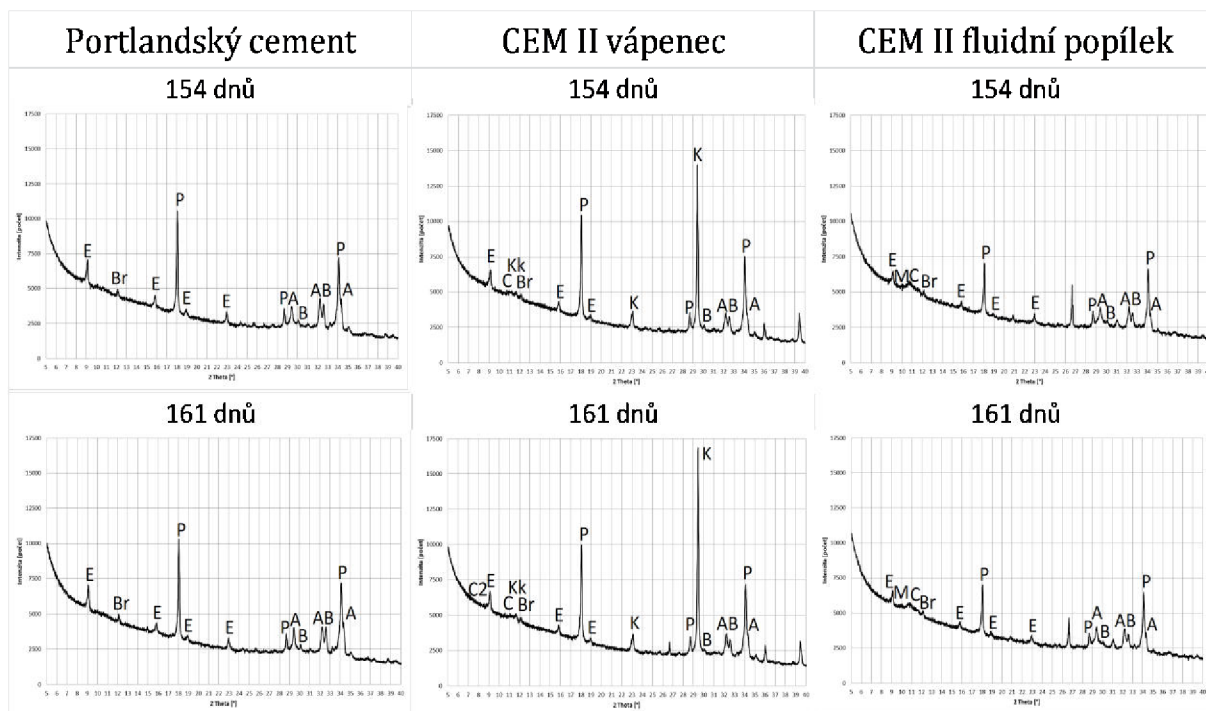








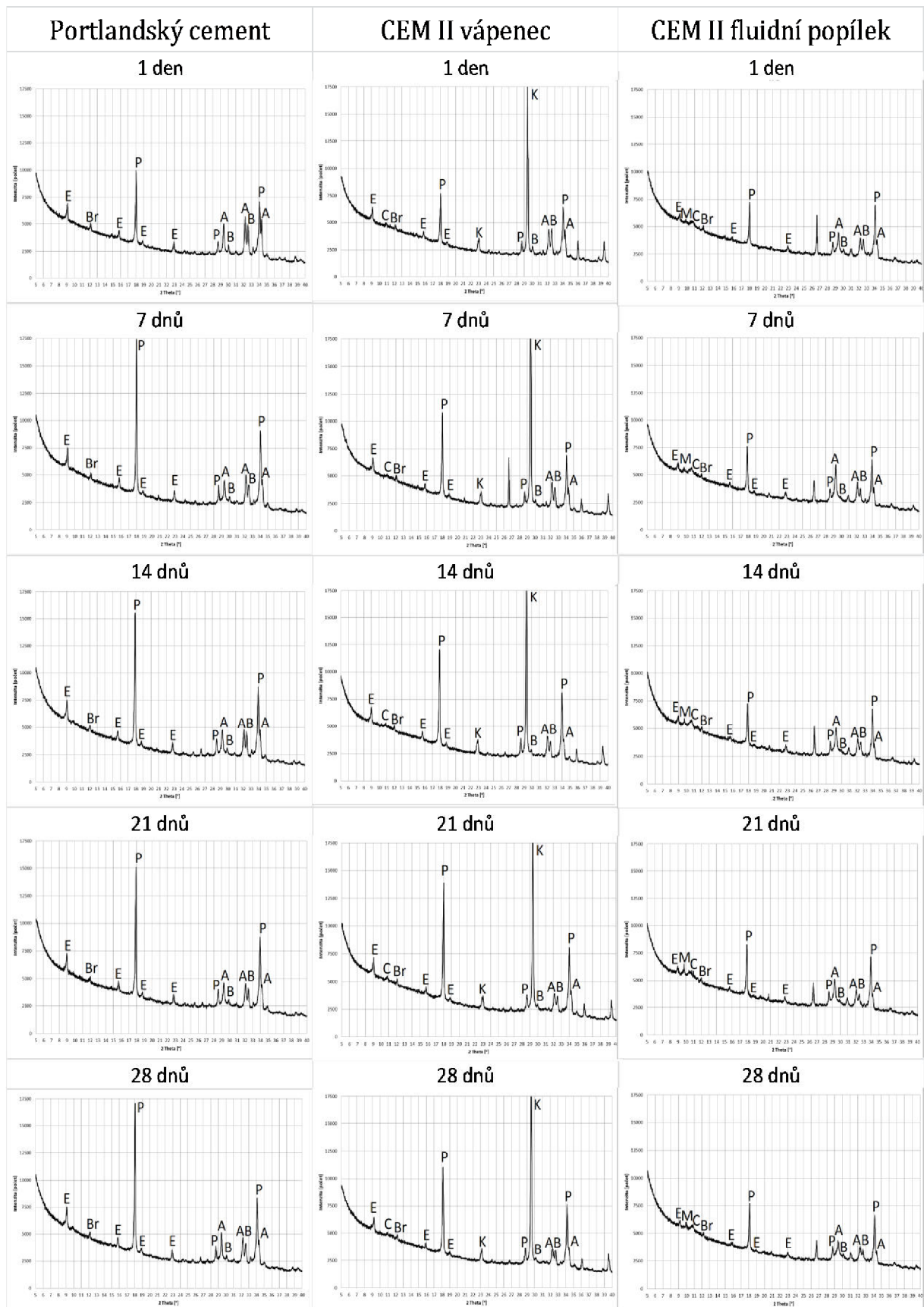


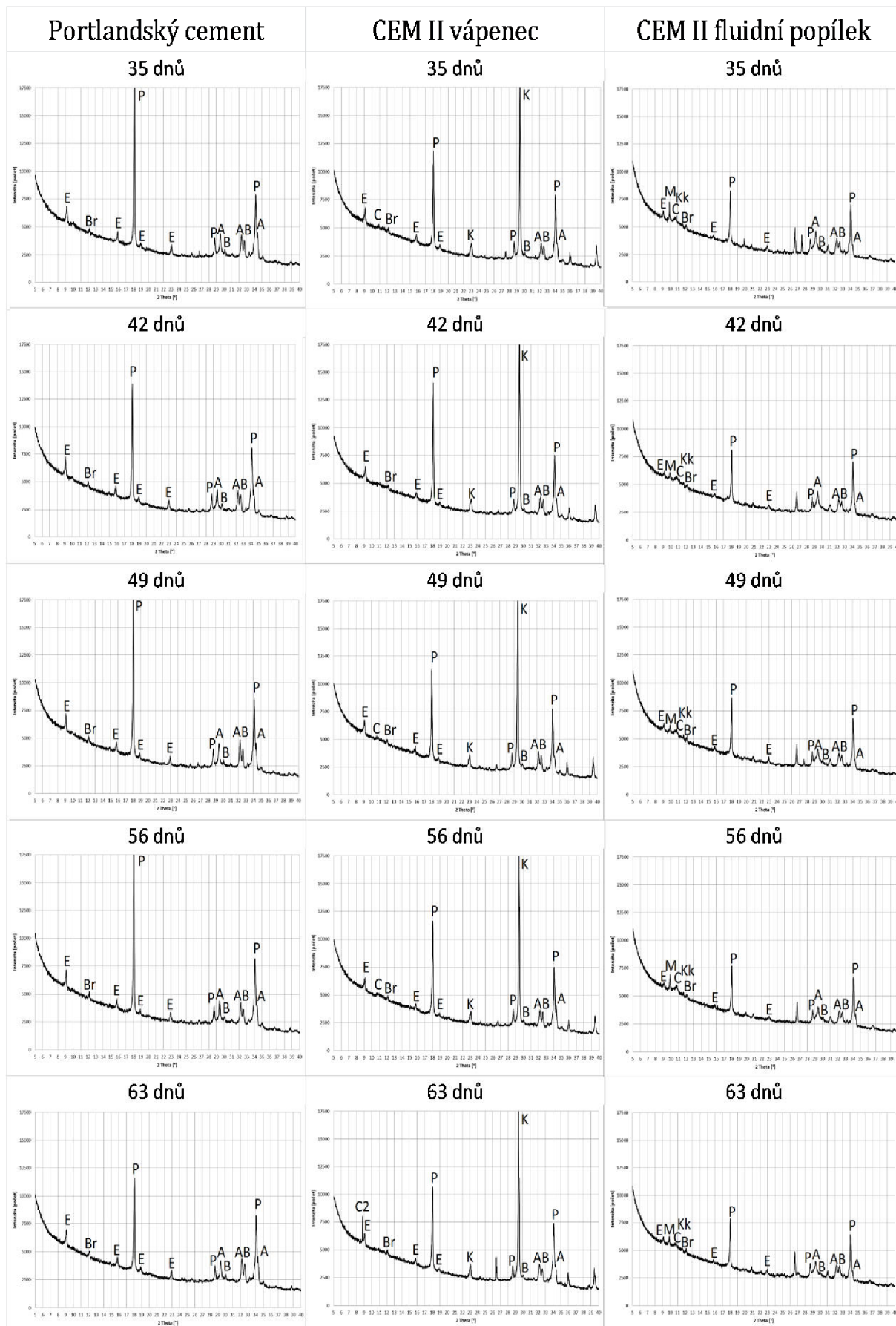


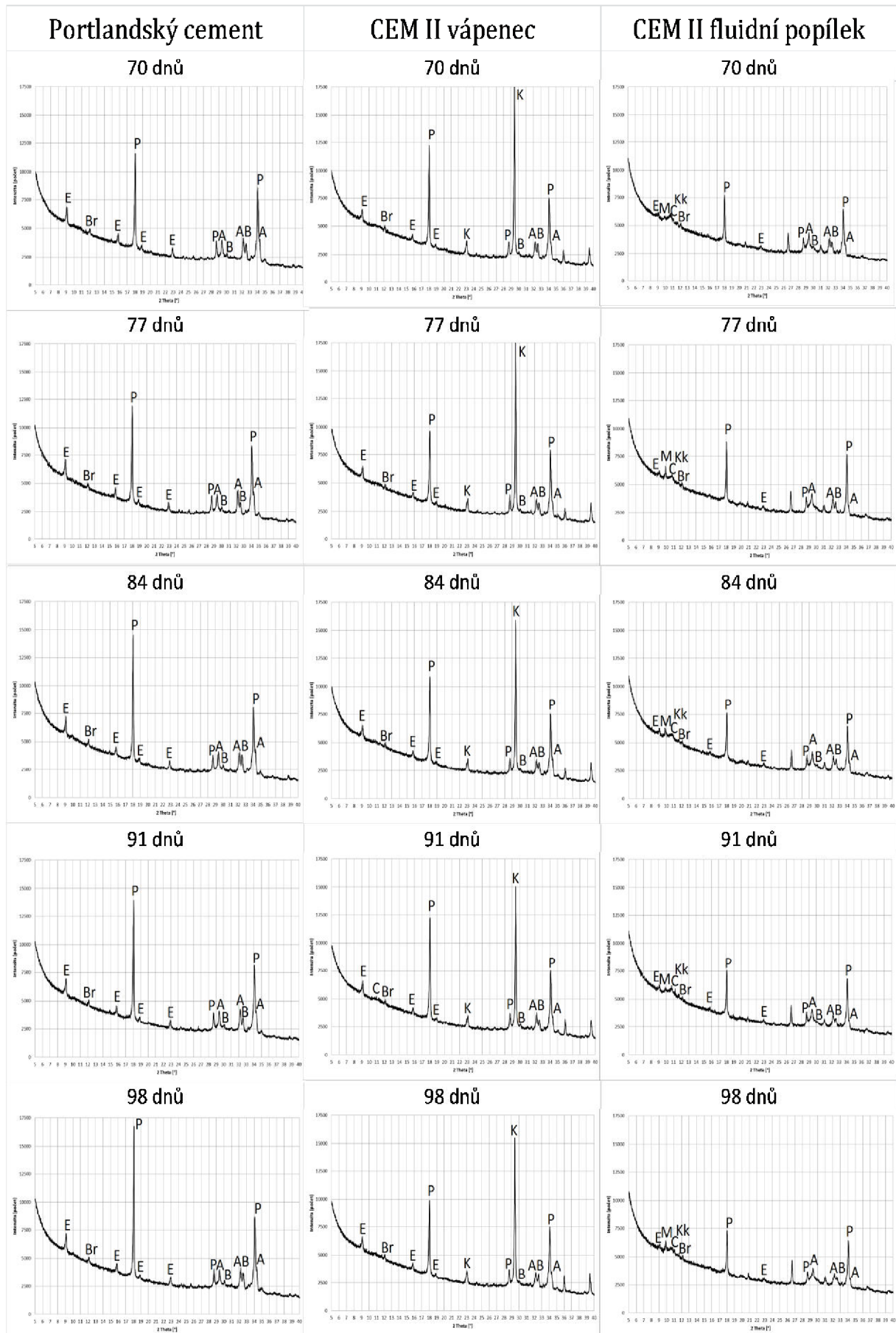
Obr. 171-242: Rentgenogramy hydratovaných cementů exponovaných ve vodním prostředí při teplotě 5 °C

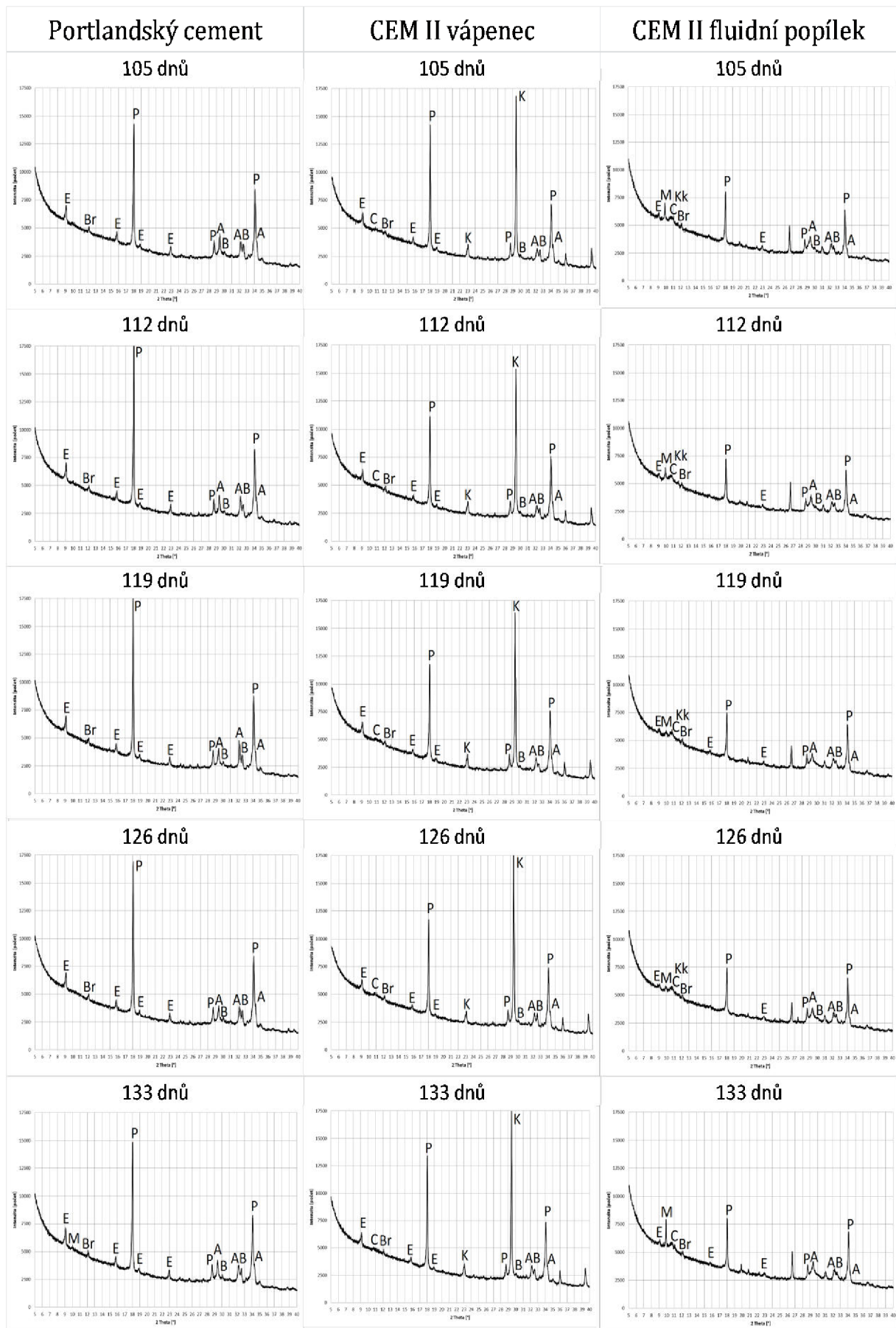
Z vyhodnocení rentgenogramů všech tří cementů a jejich srovnání s odpovídajícími vzorky exponovanými v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C vyplynulo, že jejich průběh je po stránce kvalitativní prakticky stejný. Co do kvantitativního posouzení jeví se průběh rentgenogramů příslušných vzorků v obou srovnávaných prostředích rovněž prakticky stejný. Avšak vzhledem k tomu, že RTG-difrakční analýza není primárně metodou kvantifikační, nýbrž jen semikvantifikační, mohou být bližší rozdíly posouzeny spíše jen na základě termické analýzy.

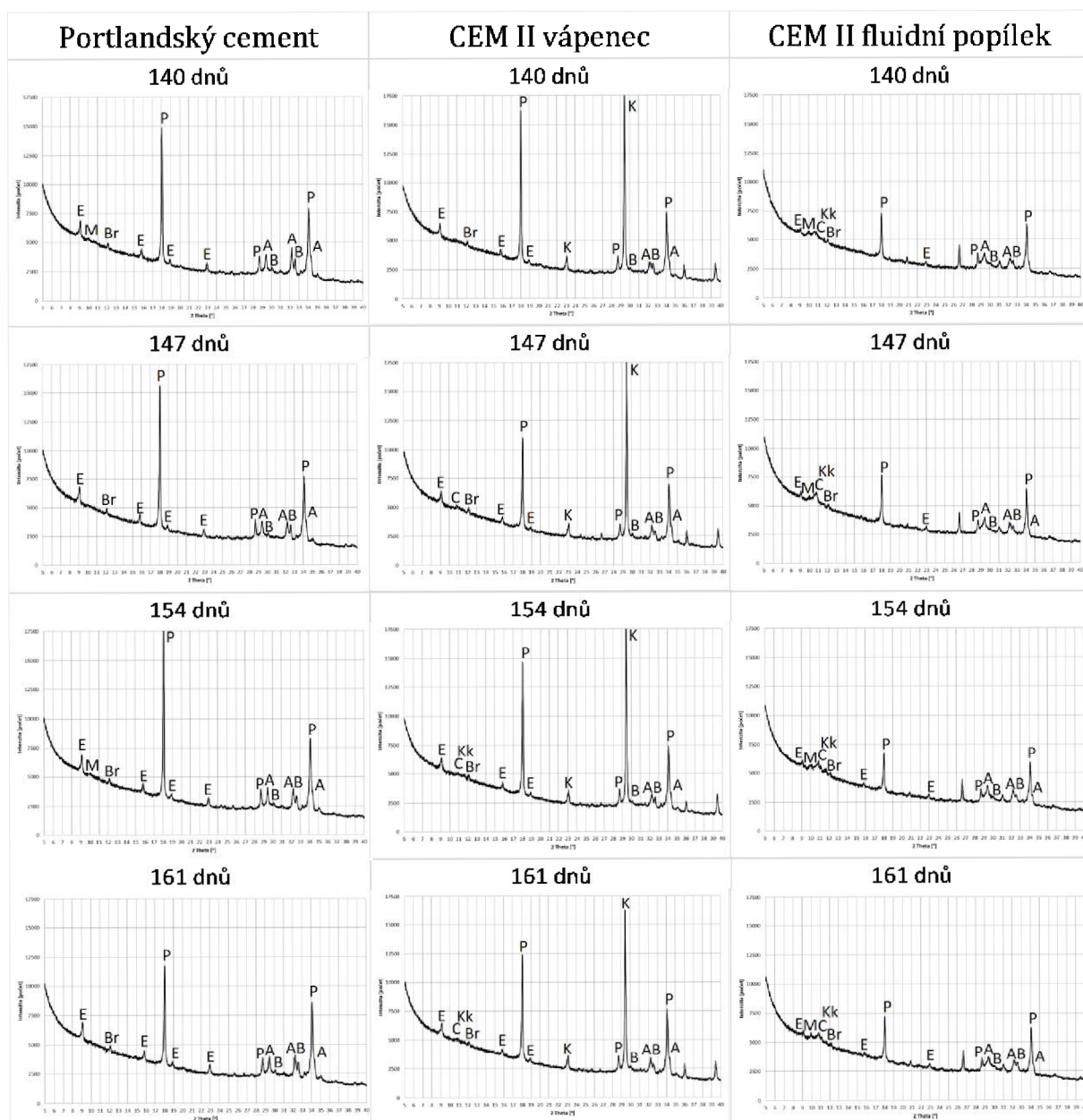
E) Vodní prostředí při teplotě 40 °C











Obr. 243-314: Rentgenogramy hydratovaných cementů exponovaných ve vodním prostředí při teplotě 40 °C

Na základě provedeného vyhodnocení lze říci, že průběh rentgenogramů obou referenčních cementů byl kvalitativně i kvantitativně prakticky stejný jako při uložení odpovídajících cementů v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C, resp. při vodním uložení při teplotě 5 °C. Bližší rozdíly v obsahu jednotlivých fází nebyly touto metodou vyhodnotitelné.

Co se týče zkoušeného vzorku směšného cementu s fluidním popílkem, byla pro něj charakteristická intenzivní transformace ettringitu a C-A-H fází do monosulfátu. Jelikož obdobný proces byl pozorován i při uložení tohoto cementu v prostředí kyseliny uhličitě za téže teploty 40 °C, lze říci, že za zvýšené teploty je v přítomnosti C-A-H fází ettringit vysoce nestabilní a rychle se transformuje do monosulfátu.

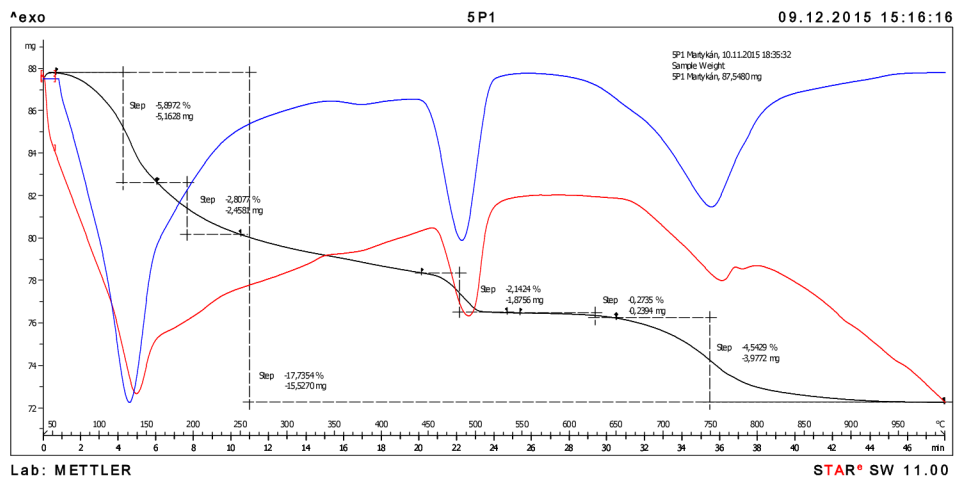
Závěrem lze konstatovat, že v žádném ze sledovaných vzorků v žádném ze zvolených prostředí uložení ani při žádné době uložení nebyla identifikována transformace ettringitu do thaumasitu. Pokud došlo ke snížení termodynamické stability ettringitu, docházelo ve zvolených soustavách vždy k jeho transformaci do monosulfátu. Toto zjištění však nevylučuje, že při absenci C-A-H fází nemůže proběhnout i transformace do thaumasitu.

8.2.2. Termická analýza

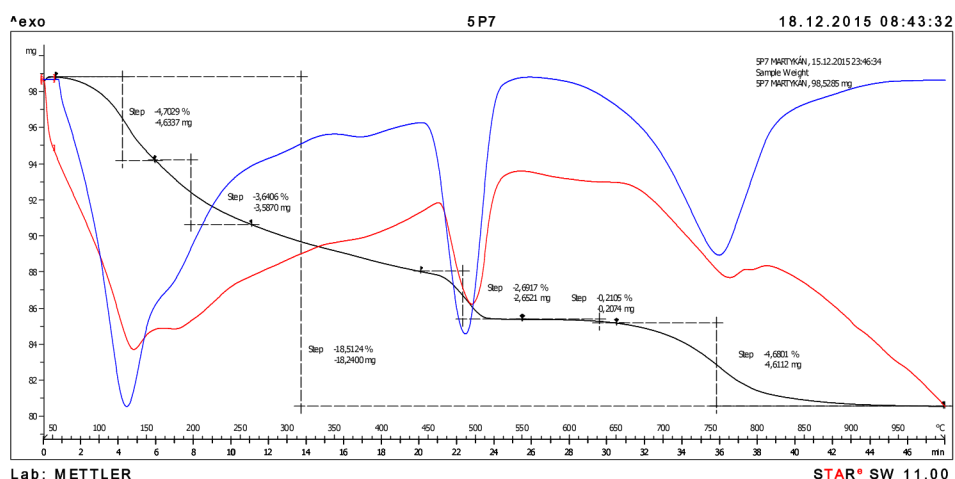
Termickou analýzu bylo možné z časových důvodů uskutečnit pouze u vybraných vzorků cementových past. Výsledky termické analýzy uvádějí termogramy na obr. 315-372.

Na čáře diferenciálně termické byla nejprve zřejmá hluboká endotermní prodleva zpravidla se dvěma maximy, z nichž první, při teplotě cca 130 °C odpovídá dehydrataci C-S-H fází a druhé, okolo 170 °C, dehydrataci ettringitu. Rozklad tohoto minerálu probíhá ve dvou fázích. V první, při již zmíněné teplotě cca 170 °C, se uvolňuje molekulární voda nacházející se ve strukturních dutinách, ve druhé fázi, při teplotě cca 260 °C nastává rozklad vody hydroxylové. Jestliže je v soustavě cementové pasty navíc přítomen monosulfát či kalciumhydroaluminátové fáze, je tato první endoprodleva jen velmi obtížně identifikovatelná, neboť dehydratace zmíněných dvou fází nastává při teplotách od 180 do 250 °C. Po krátkém indiferentním pásmu lze dále na čáře DT pozorovat ostrý a hluboký endotermní efekt rozkladu hydroxidu vápenatého s maximem při teplotě 480 °C. Od teploty 600 °C je na čáře DT zřejmá zpočátku difuzní, později ostrý endoeffekt rozkladu uhličitánu vápenatého. Tento se vyznačuje prvním poměrně nevýrazným maximem při teplotě cca 750 °C rozkladu jemnozrnné formy uhličitánu vápenatého a druhým ostrým a hlubokým maximem při teplotě cca 850 °C rozkladu hrubozrnné formy CaCO₃. U vzorků směšného cementu s popílkem byl na čáře DT též pozorovatelný spíše jen nevýrazný exotermický efekt s maximem okolo 580 °C, odpovídající vyhořívání zbytku organických látek z popílku.

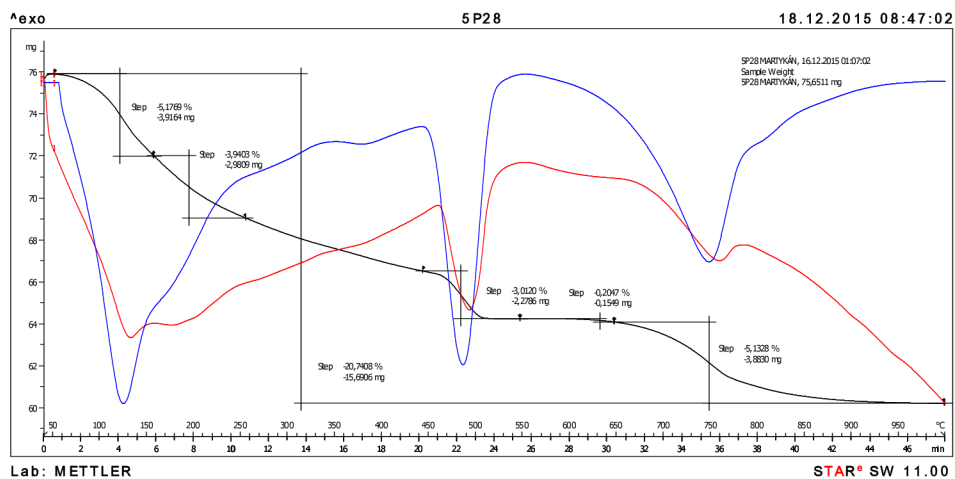
A) Prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C



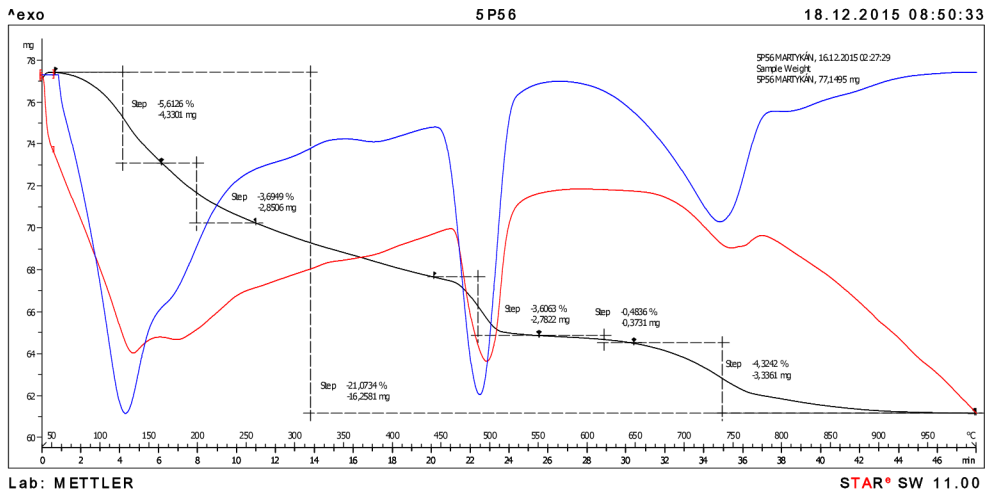
Obr. 315: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 1 dni hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



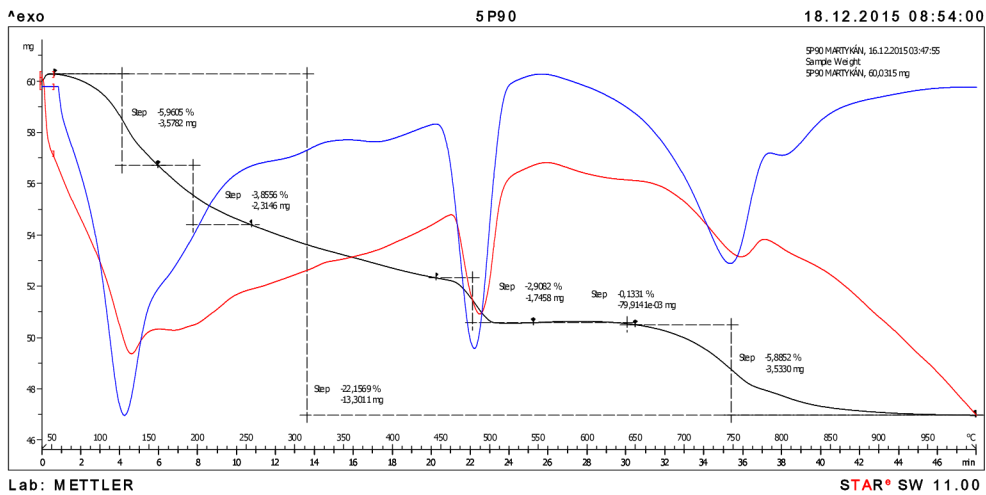
Obr. 316: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 7 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



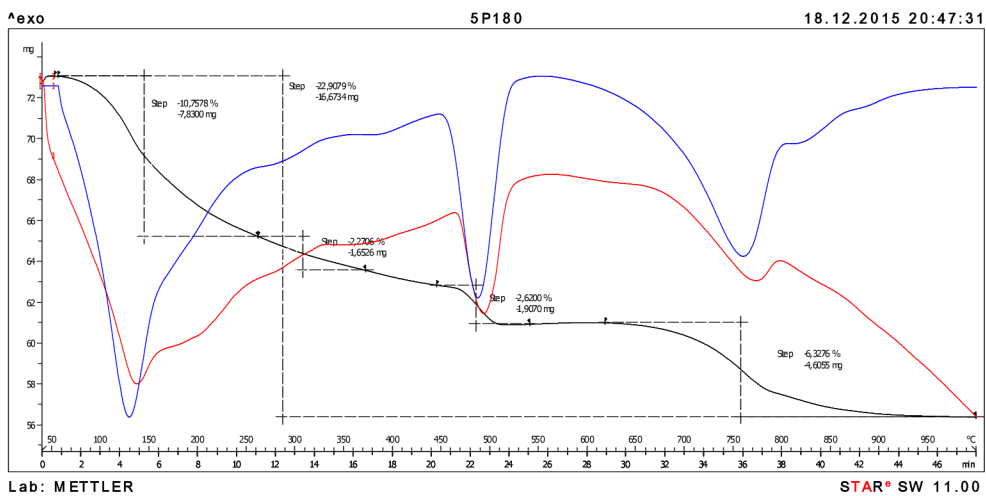
Obr. 317: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 28 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



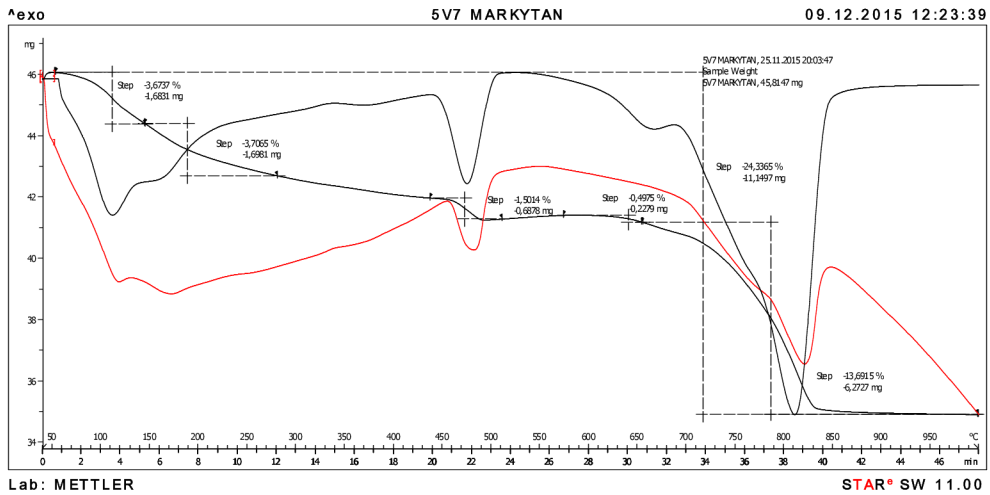
Obr. 318: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 56 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



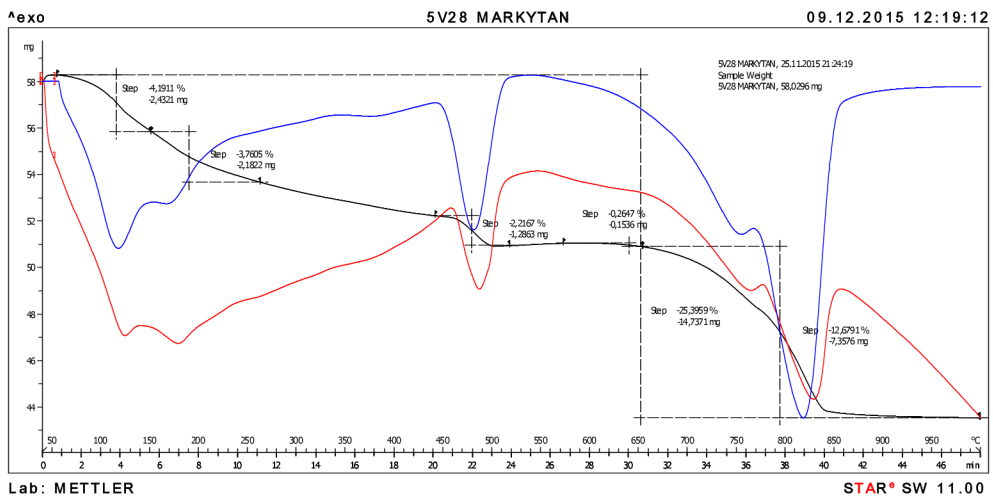
Obr. 319: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 90 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



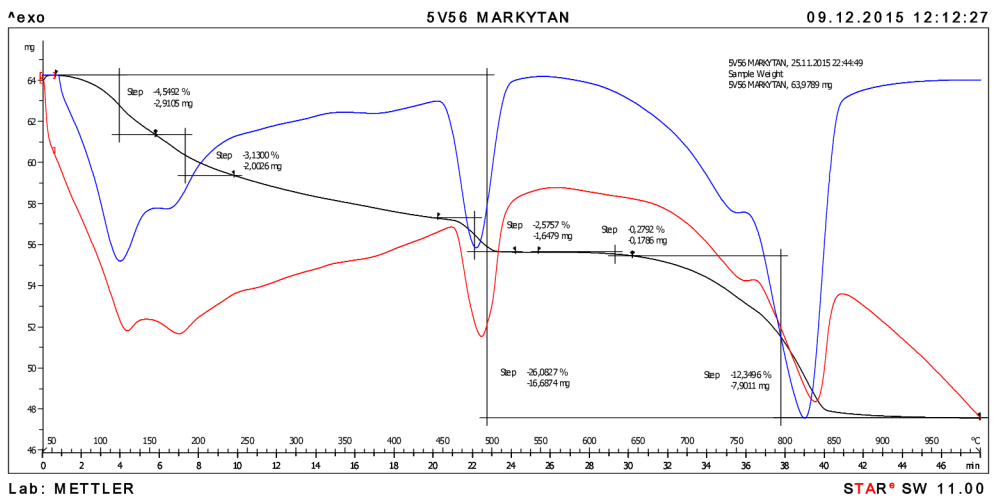
Obr. 320: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 180 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



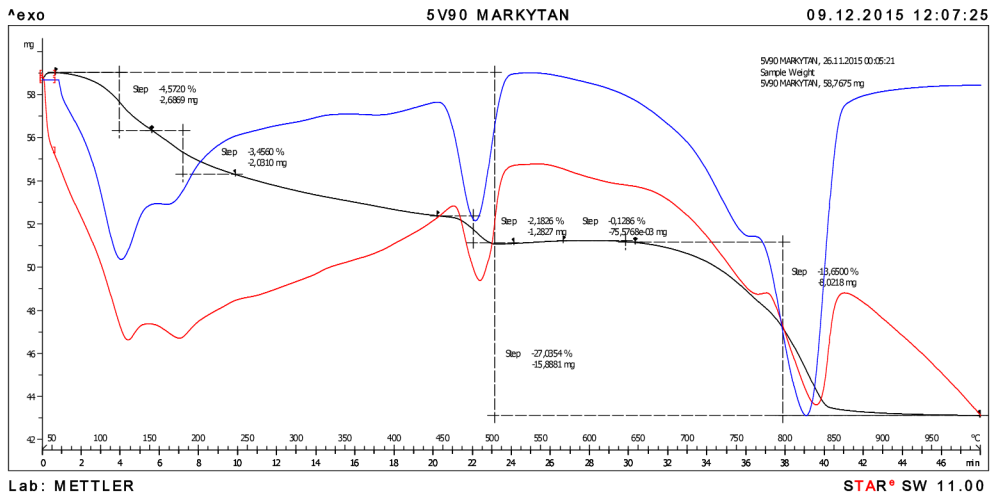
Obr. 321: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 7 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



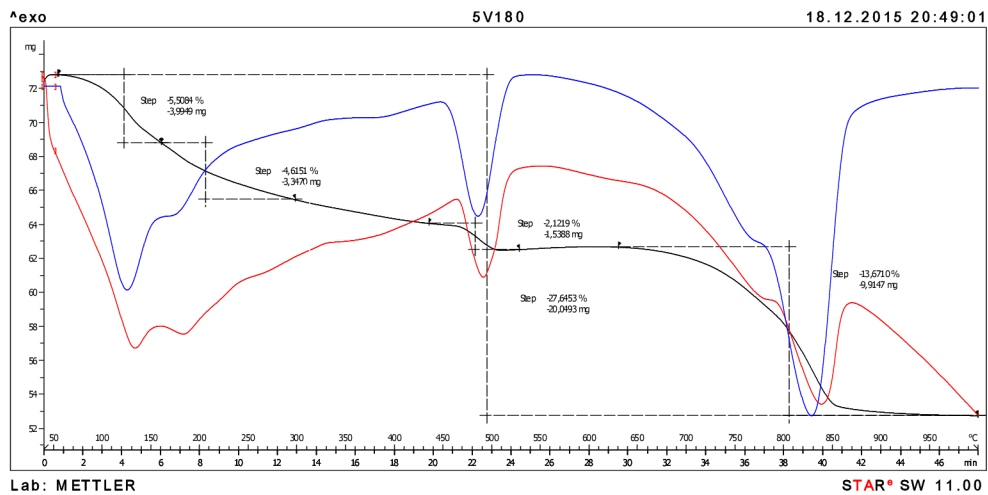
Obr. 322: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 28 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



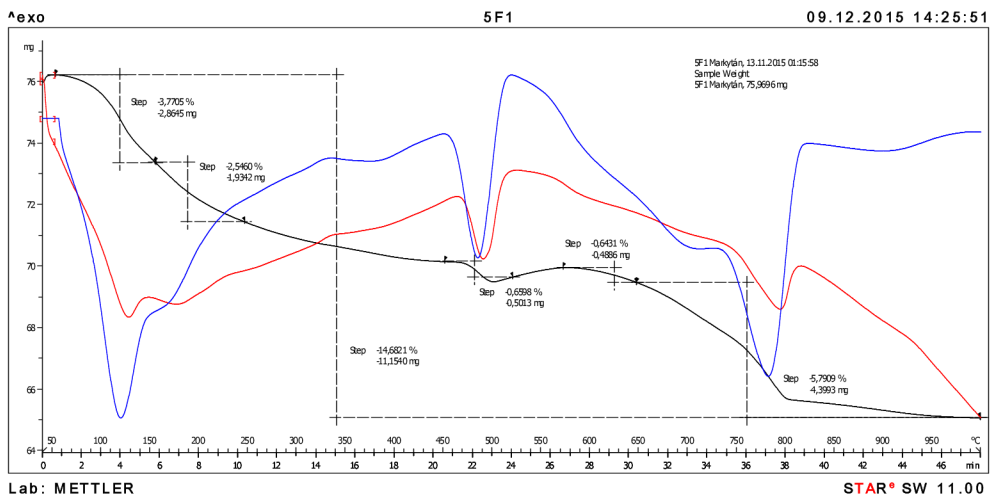
Obr. 323: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 56 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



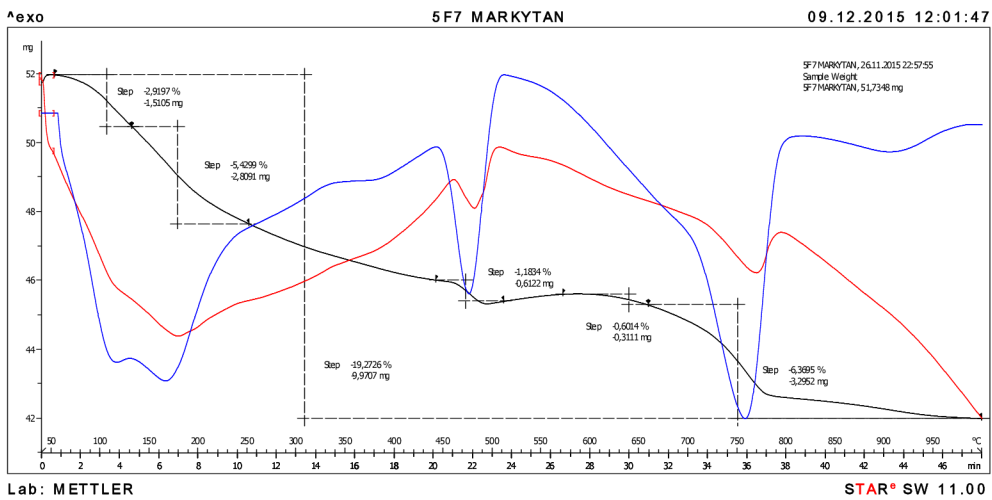
Obr. 324: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 90 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



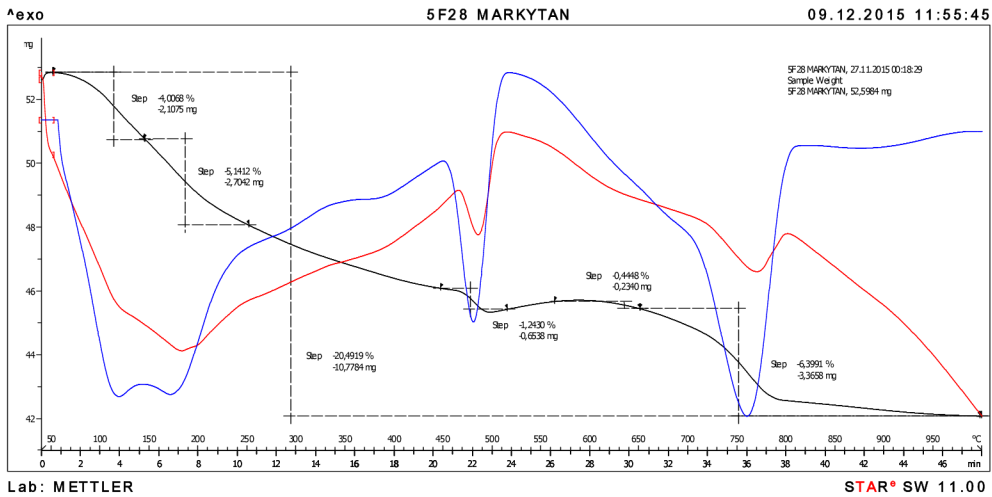
Obr. 325: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 180 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



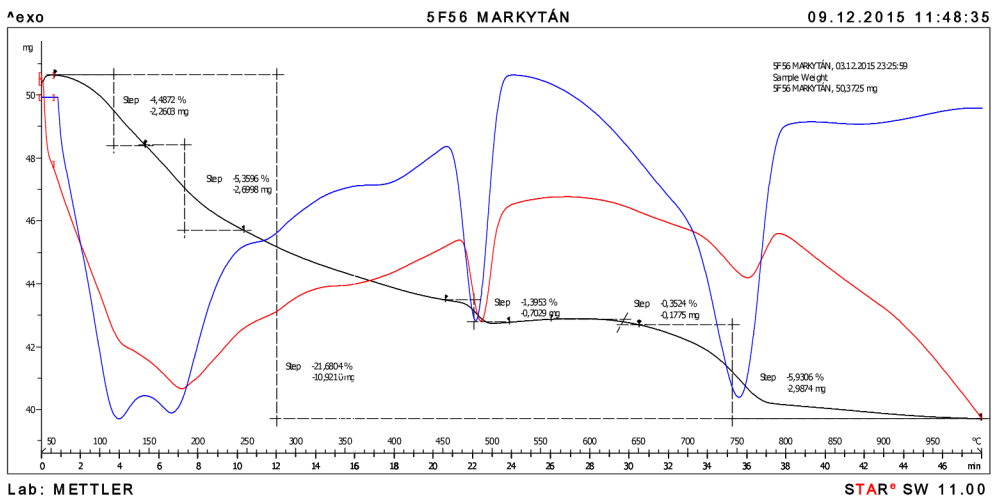
Obr. 326: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popálkem po 1 dni hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



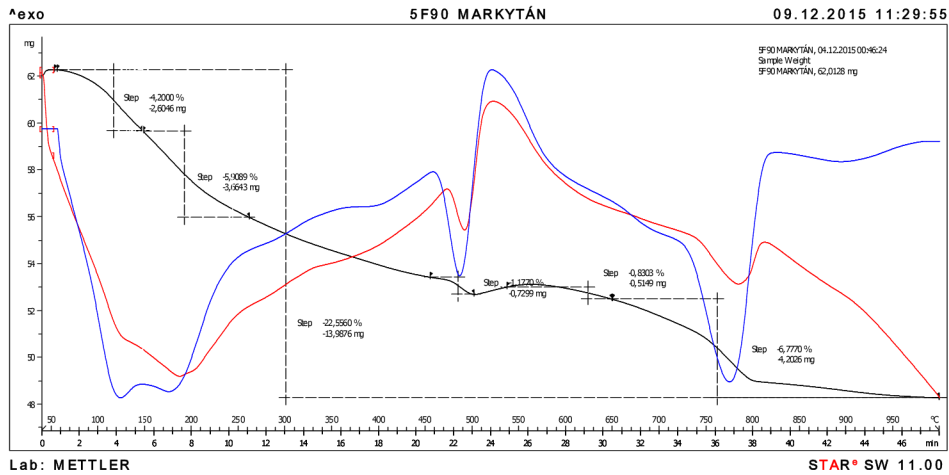
Obr. 327: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 7 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



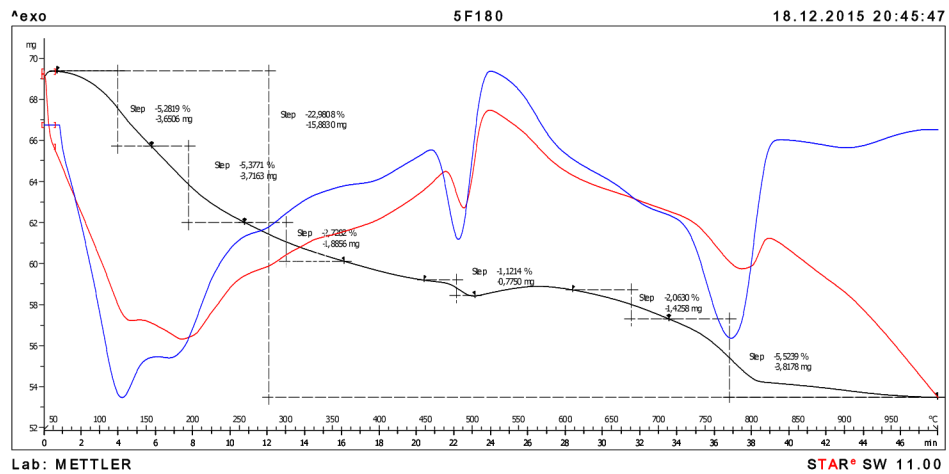
Obr. 328: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 28 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C



Obr. 329: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 56 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C

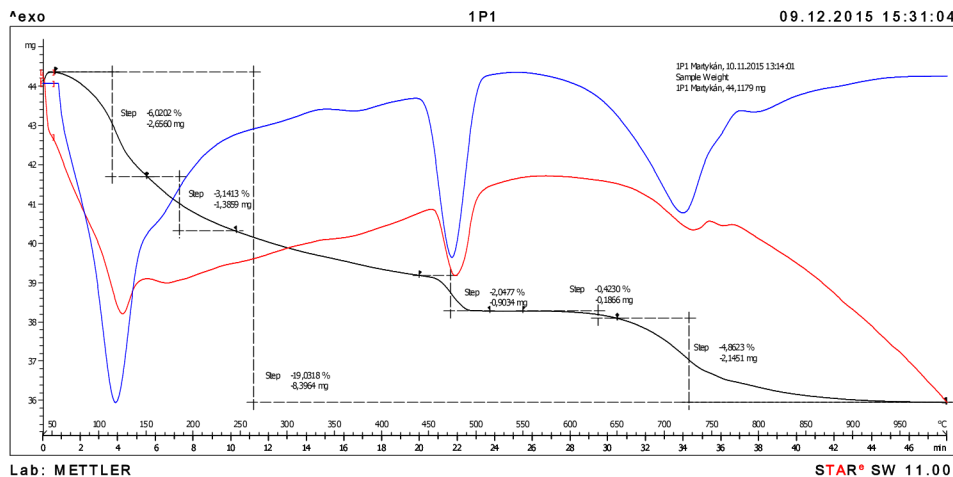


Obr. 330: Termická analýza zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem po 90 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C

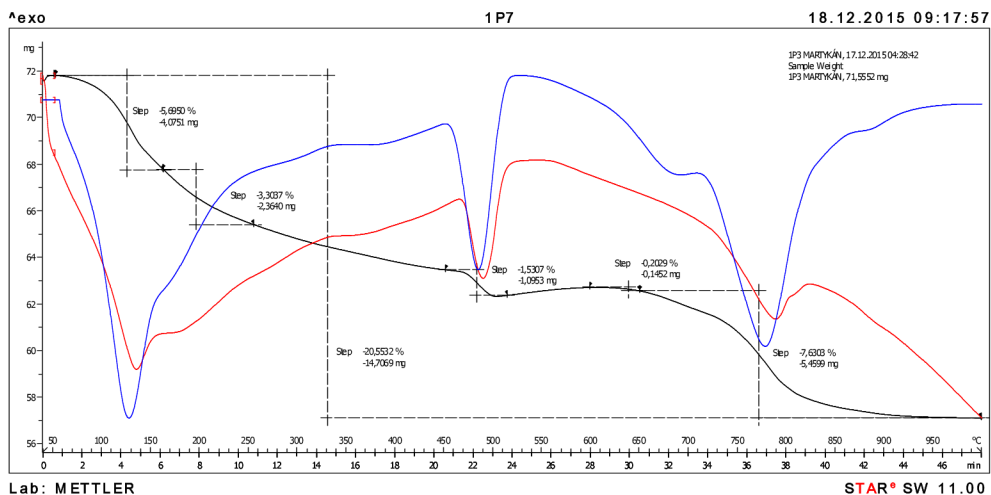


Obr. 331: Termická analýza zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem po 180 dnech hydratace v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20 °C

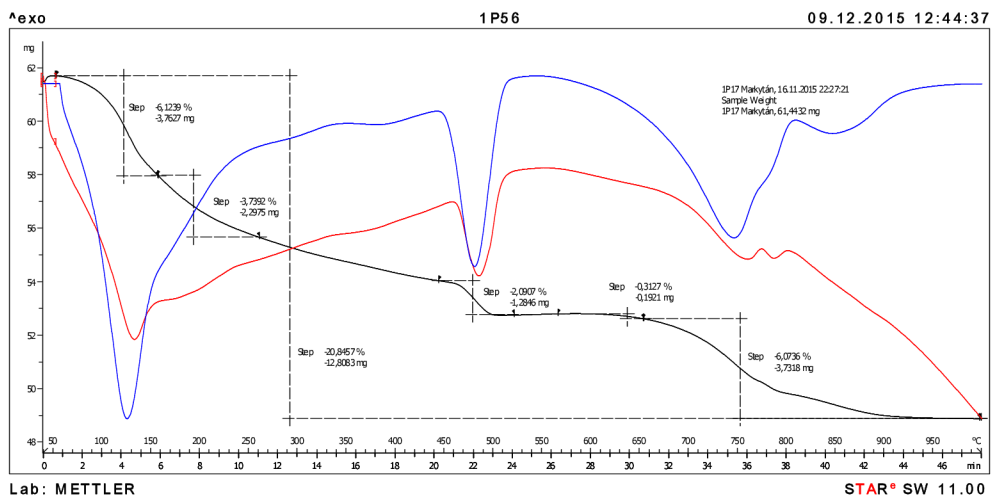
B) Prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C



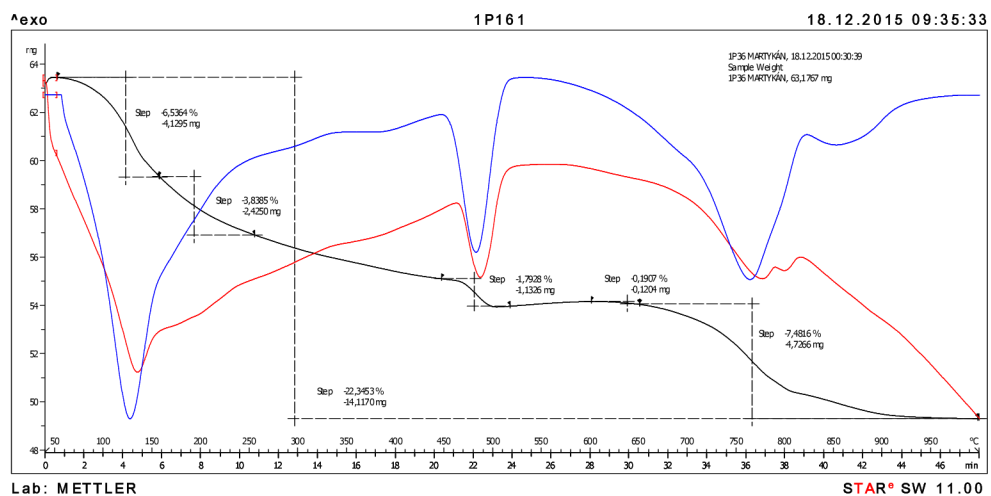
Obr. 332: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 1 dni hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C



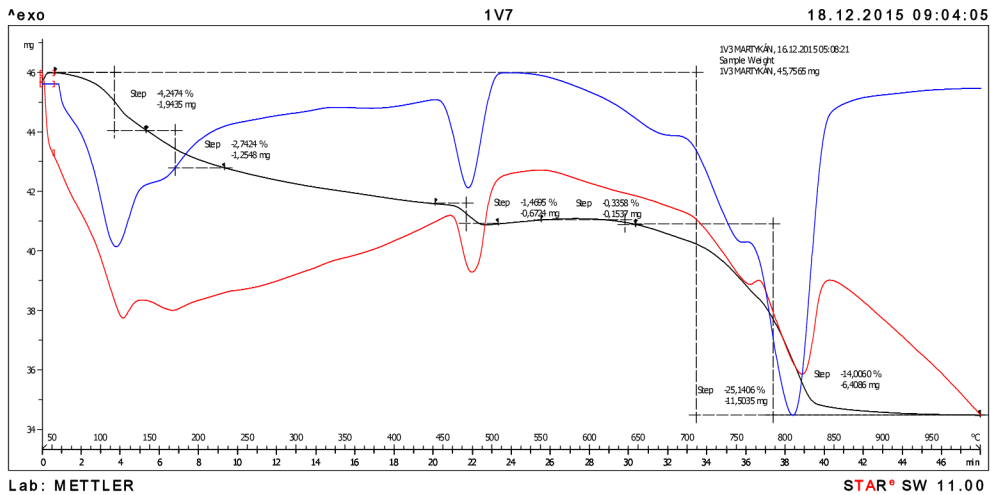
Obr. 333: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 7 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 5 °C



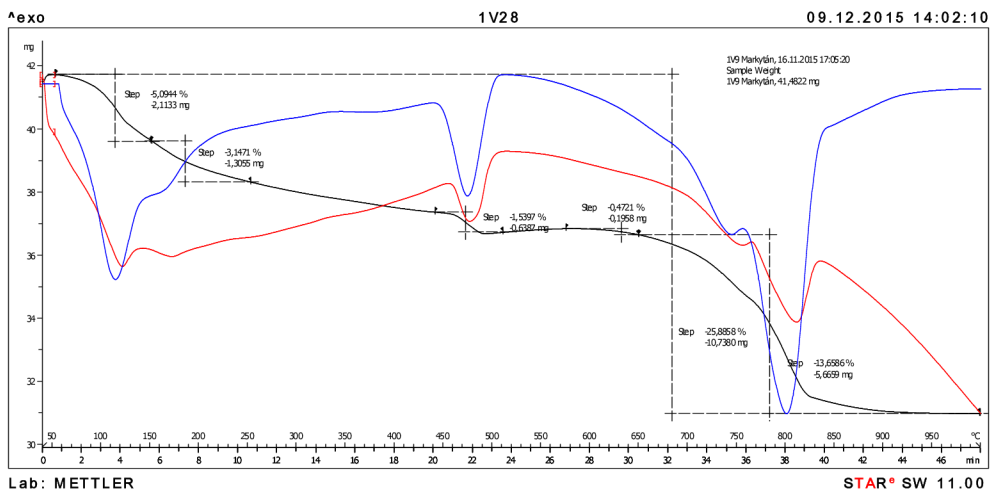
Obr. 334: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 56 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 5 °C



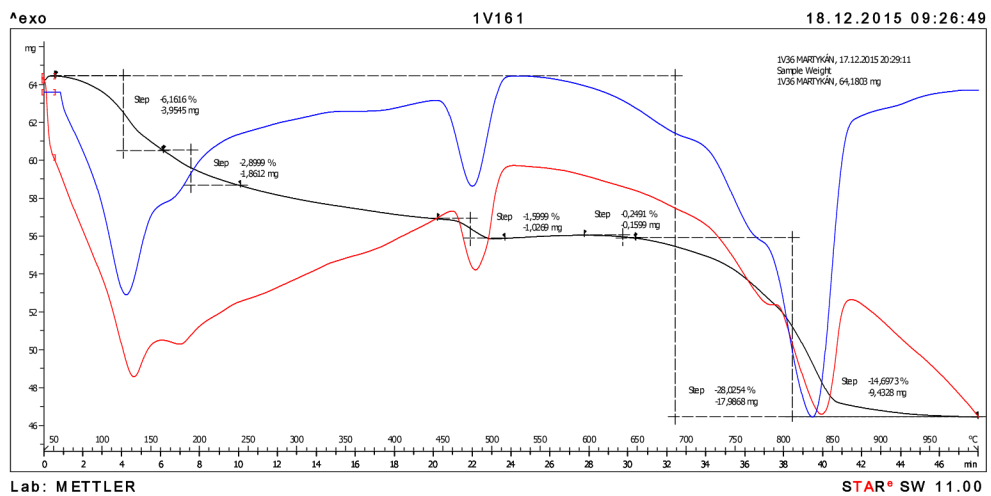
Obr. 335: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 161 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 5 °C



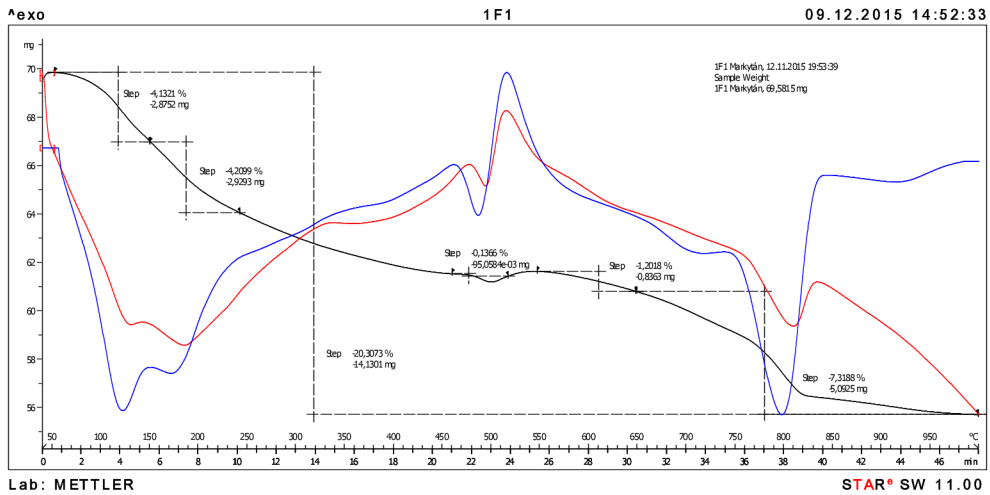
Obr. 336: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 7 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C



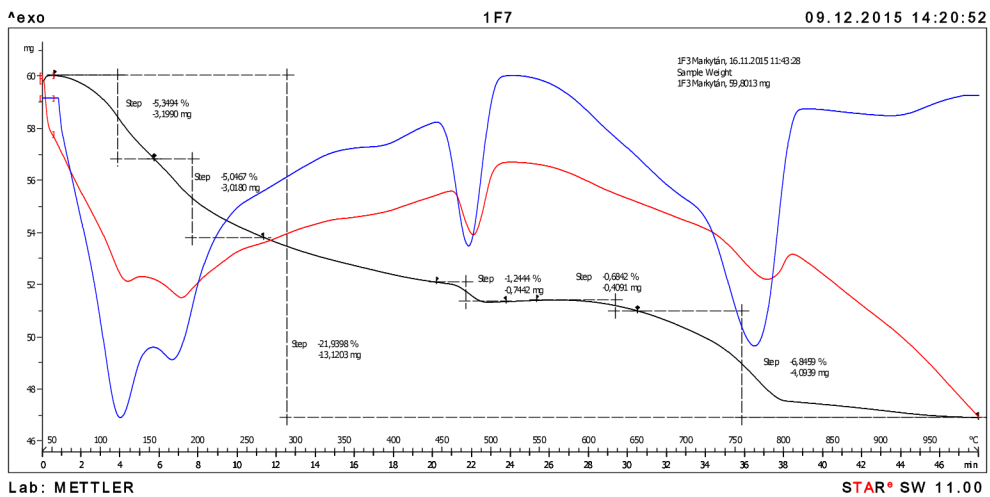
Obr. 337: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 28 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C



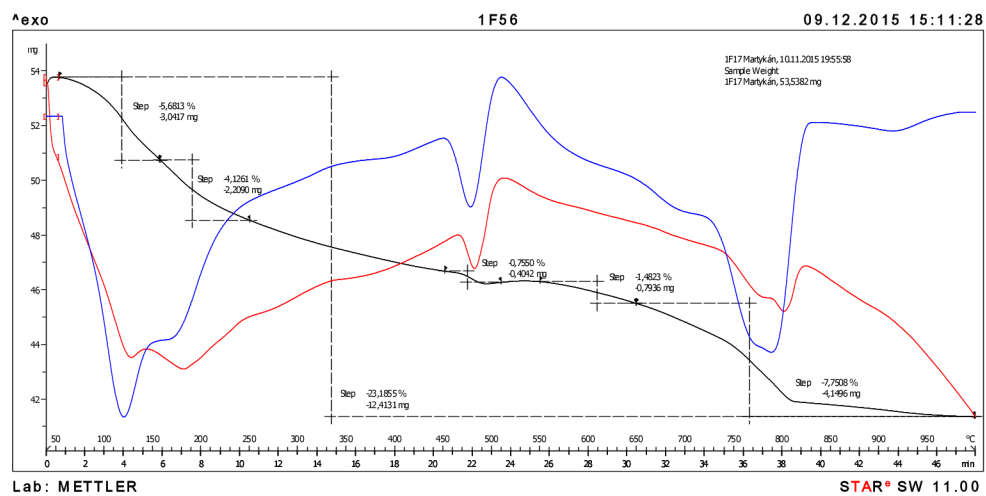
Obr. 338: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 161 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C



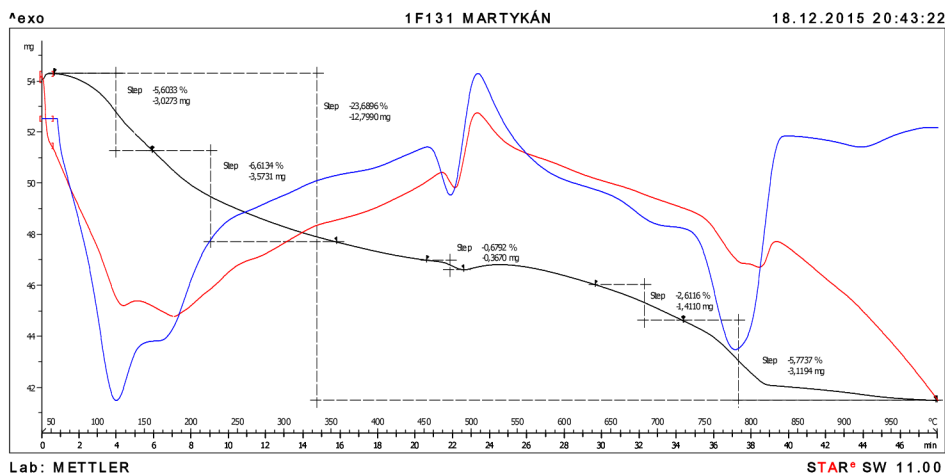
Obr. 339: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 1 dni hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C



Obr. 340: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 7 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C

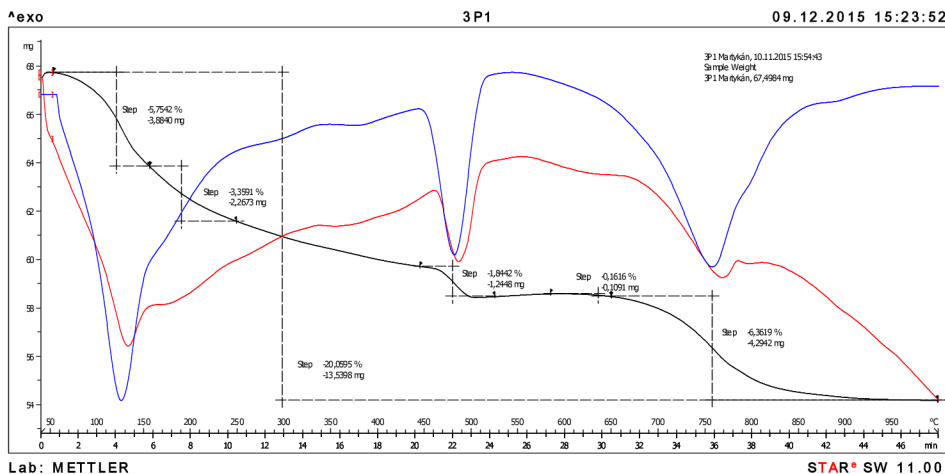


Obr. 341: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 56 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C

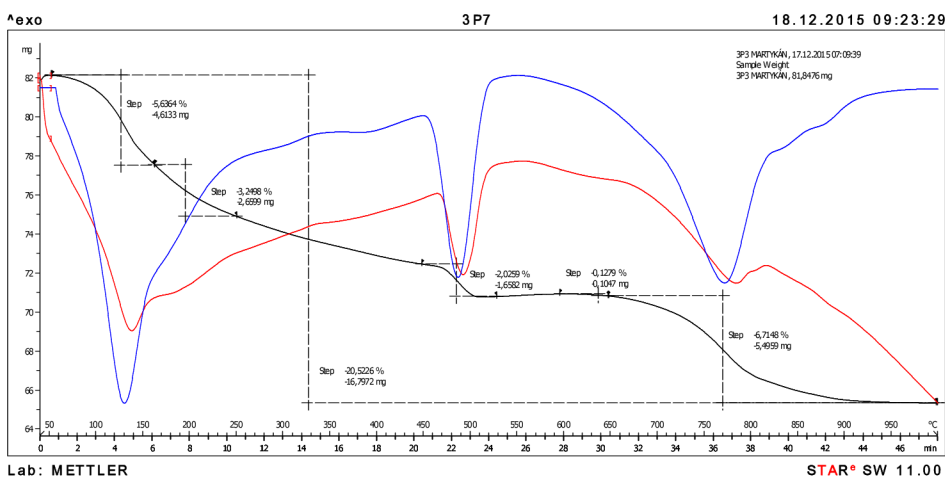


Obr. 342: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 161 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C

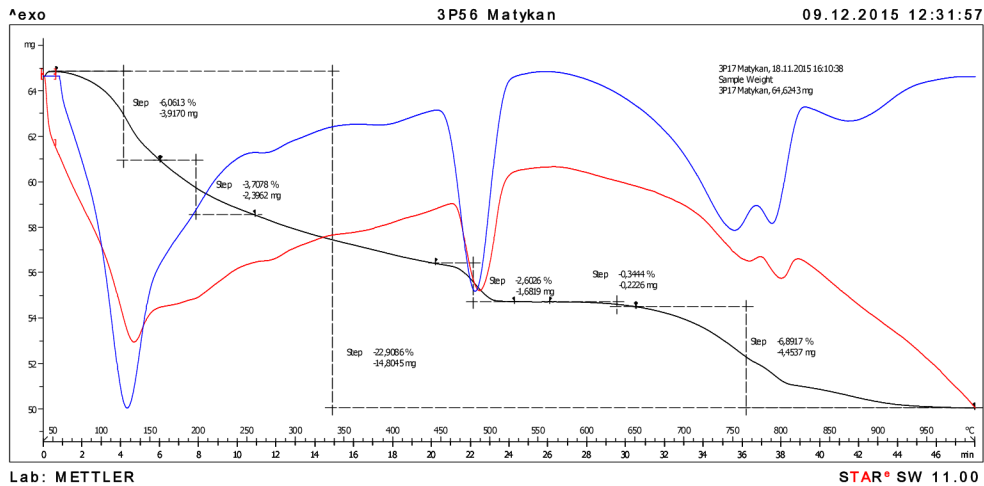
C) Prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 40 °C



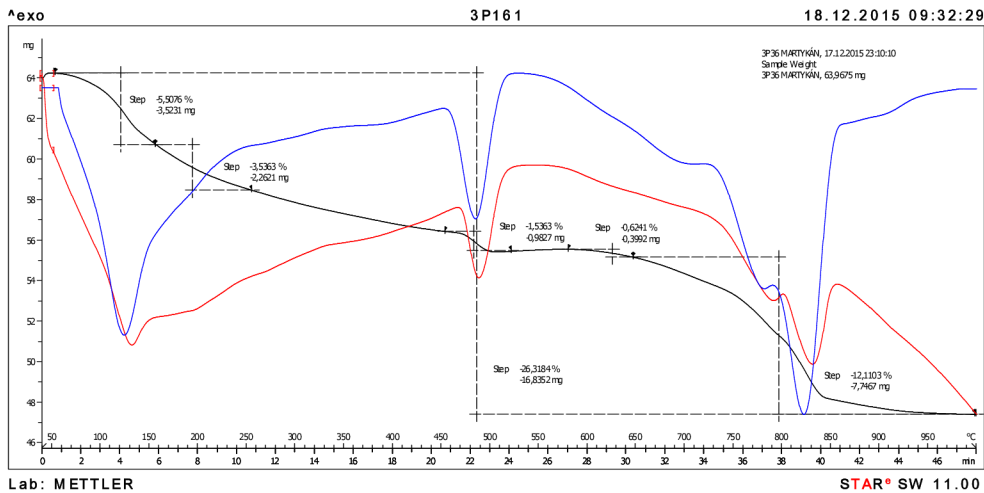
Obr. 343: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 1 dni hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 40 °C



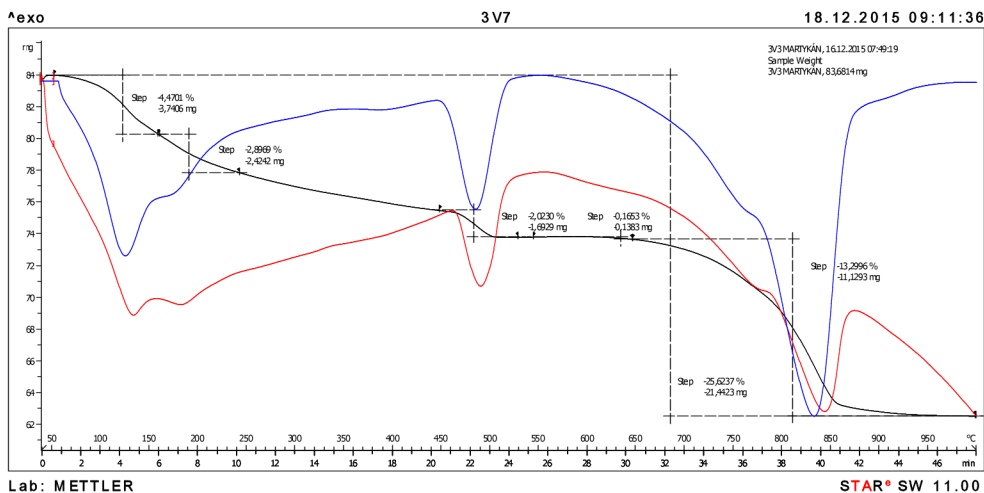
Obr. 344: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 7 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 40 °C



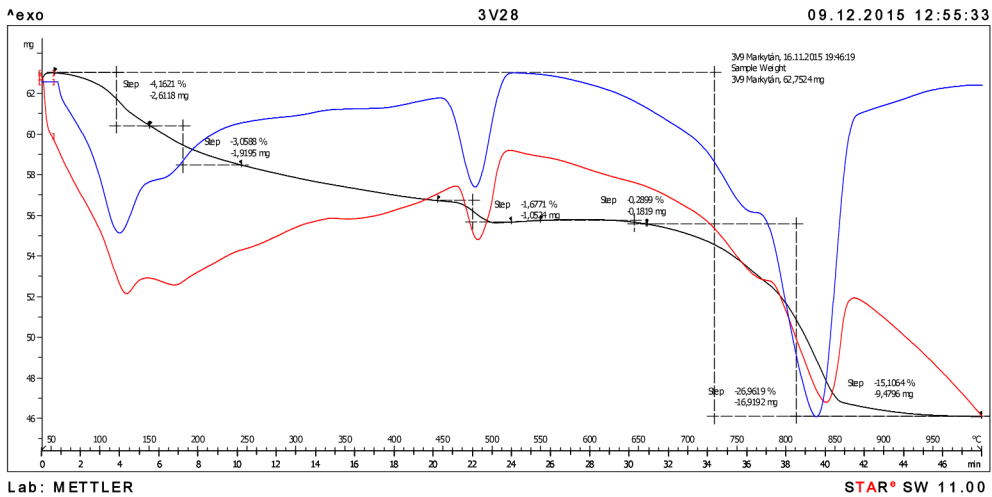
Obr. 345: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 56 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhlíkové při teplotě 40 °C



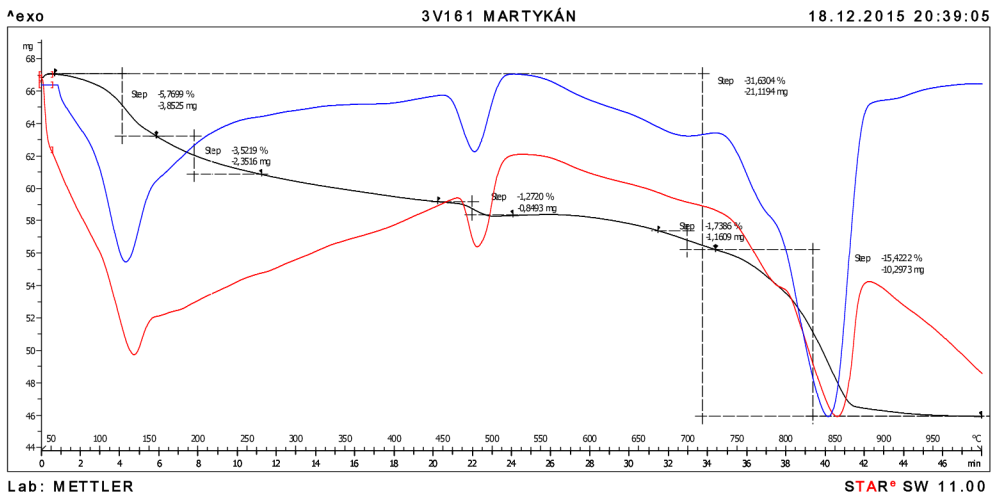
Obr. 346: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 161 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhlíkové při teplotě 40 °C



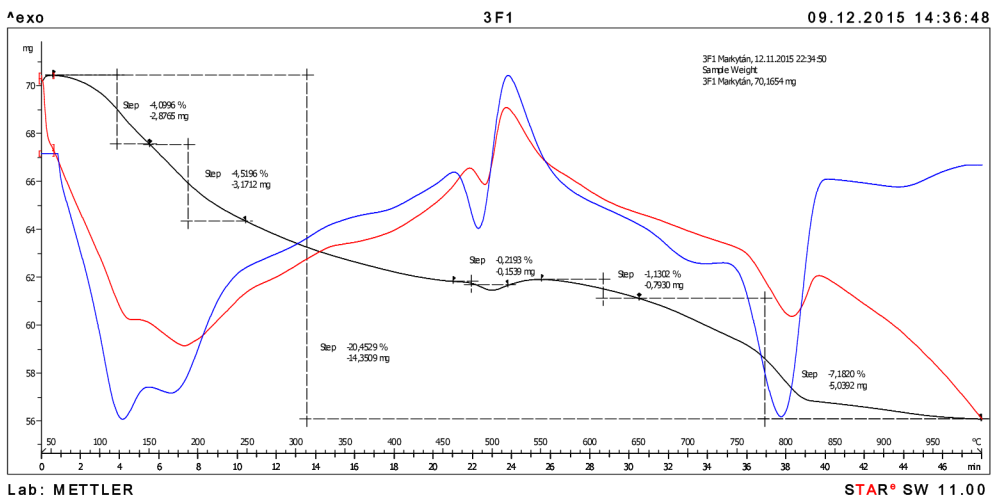
Obr. 347: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 7 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhlíkové při teplotě 40 °C



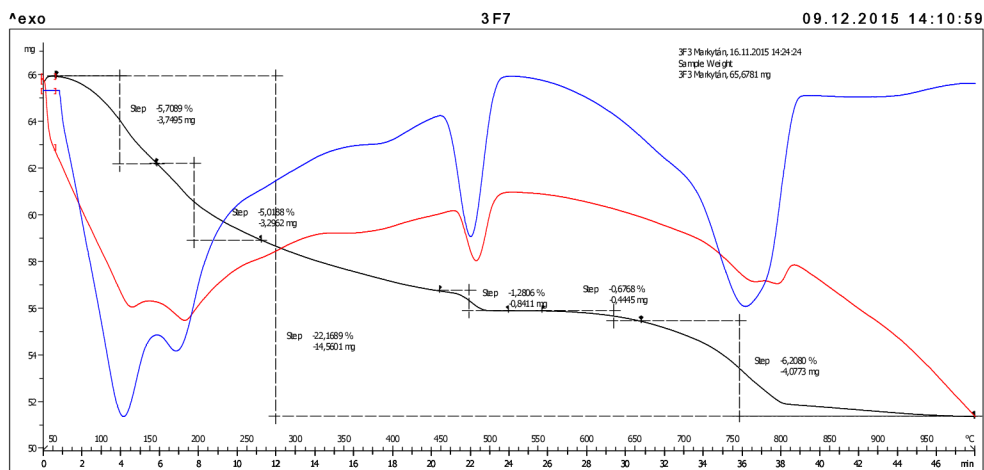
Obr. 348: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 28 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 40 °C



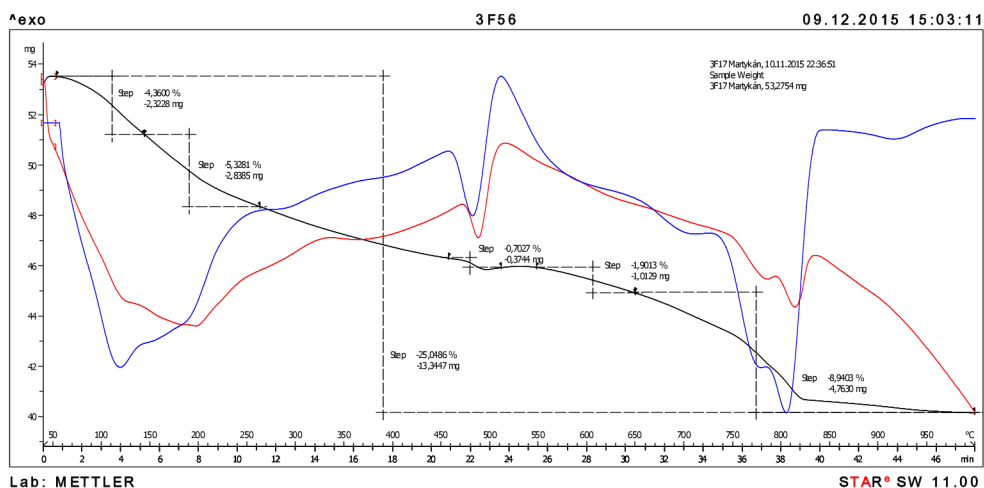
Obr. 349: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 161 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 40 °C



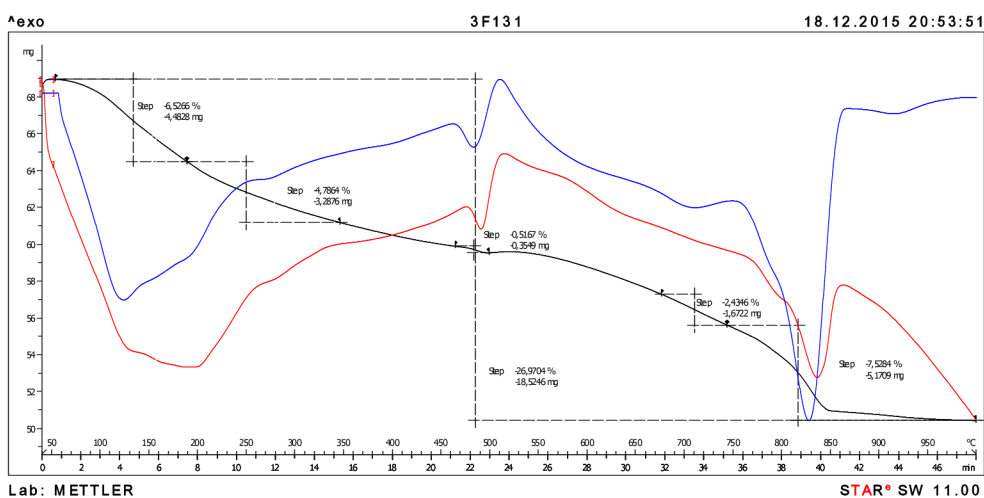
Obr. 350: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 1 dni hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 40 °C



Obr. 351: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 7 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 40 °C

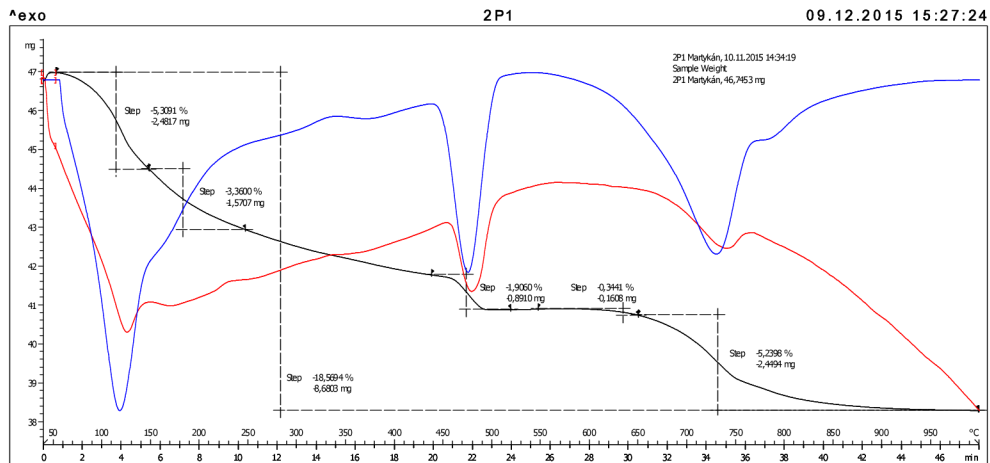


Obr. 352: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 56 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 40 °C



Obr. 353: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 161 dnech hydratace v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 40 °C

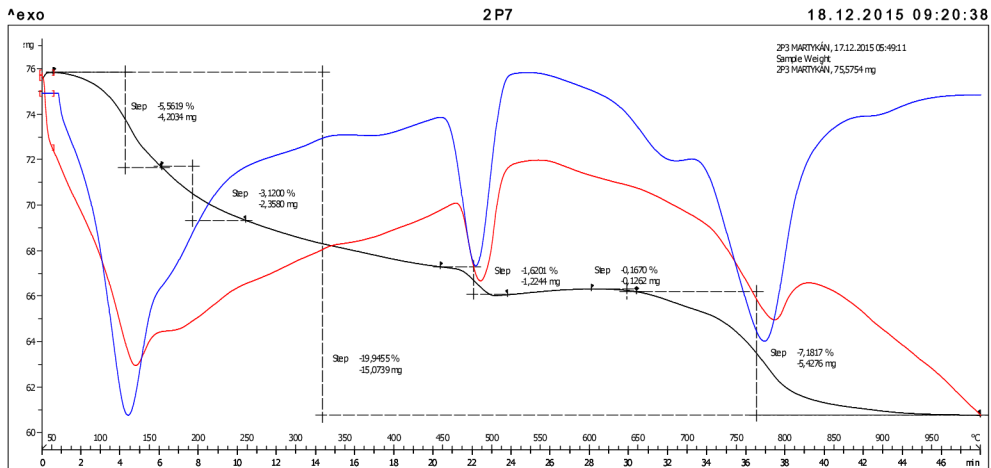
D) Vodní prostředí při teplotě 5 °C



Lab: METTLER

STAR® SW 11.00

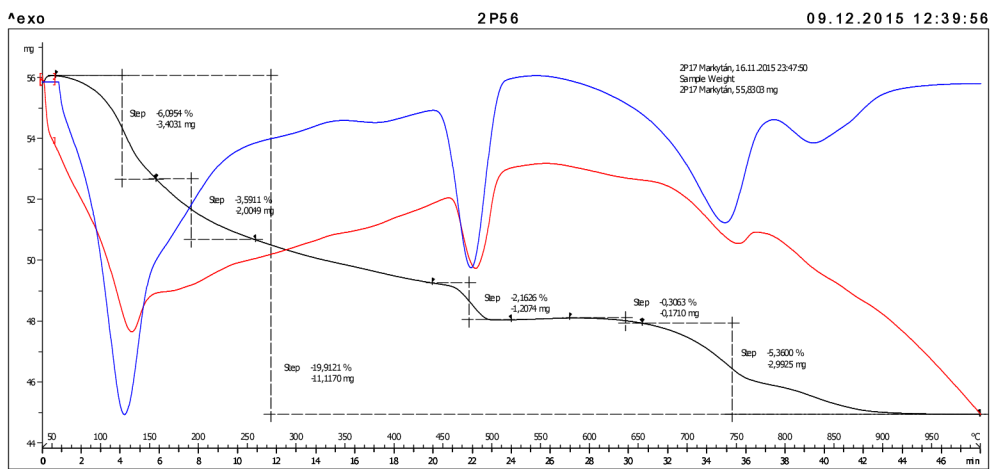
Obr. 354: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 1 dni hydratace ve vodním prostředí při teplotě 5 °C



Lab: METTLER

STAR® SW 11.00

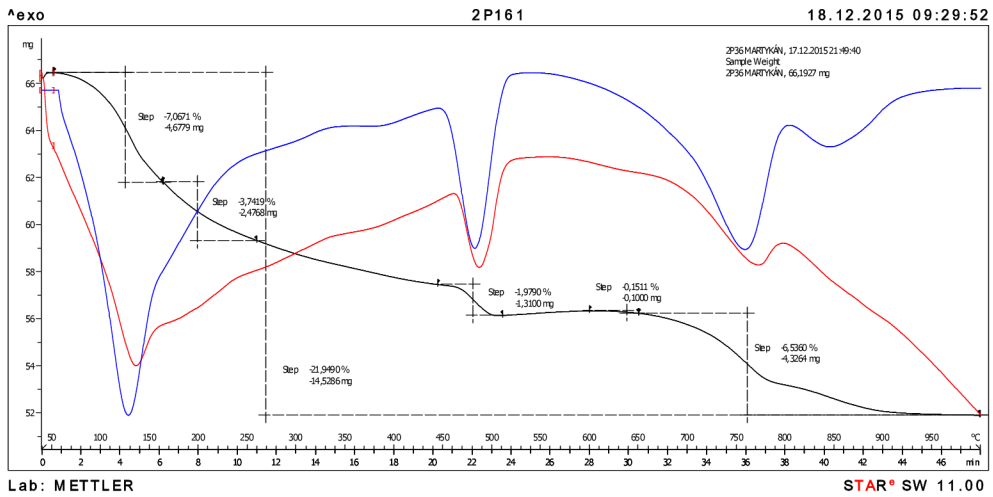
Obr. 355: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 7 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 5 °C



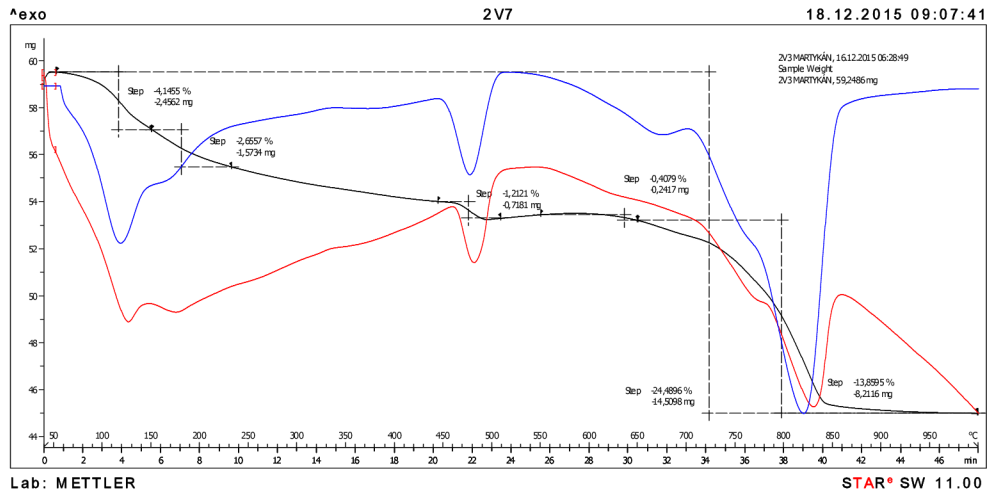
Lab: METTLER

STAR® SW 11.00

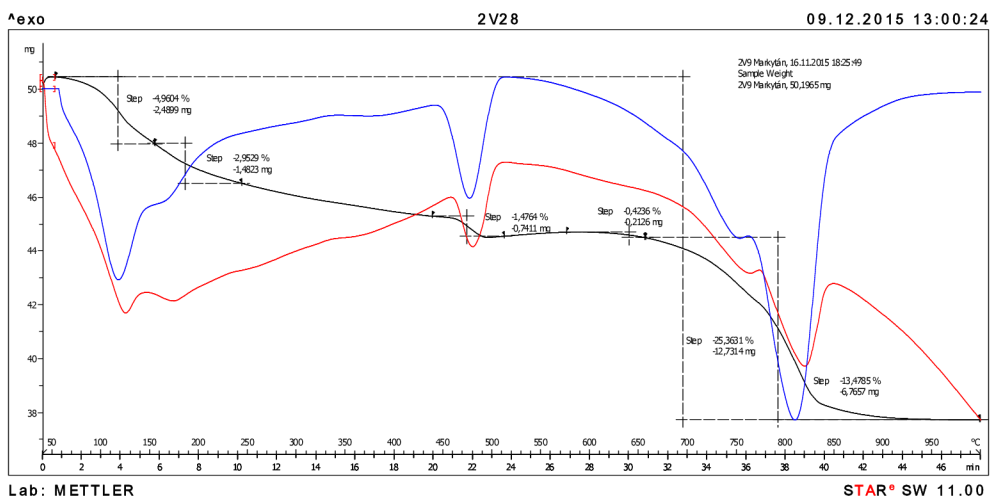
Obr. 356: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 56 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 5 °C



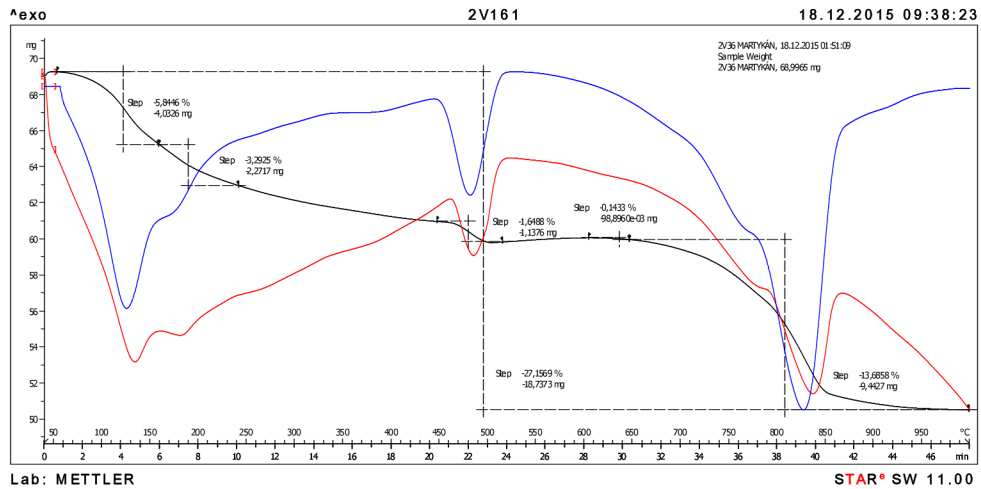
Obr. 357: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 161 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 5 °C



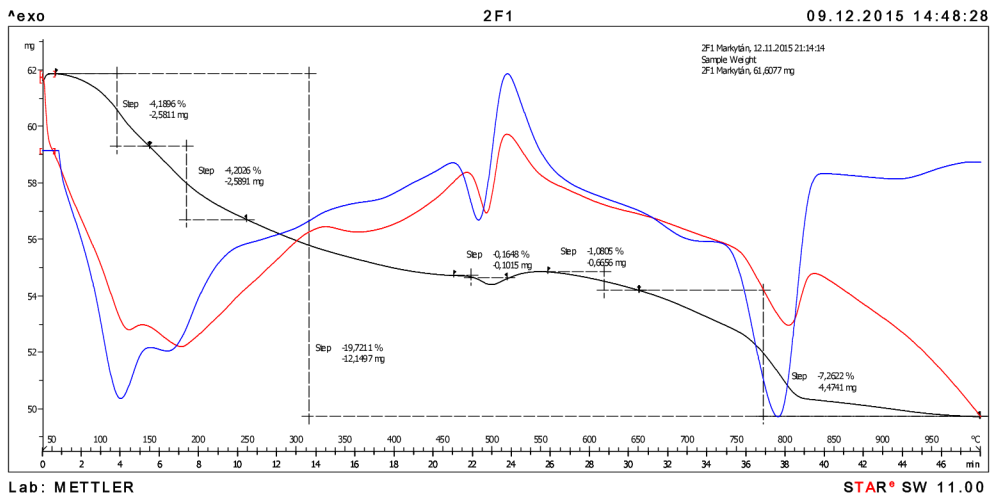
Obr. 358: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 7 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 5 °C



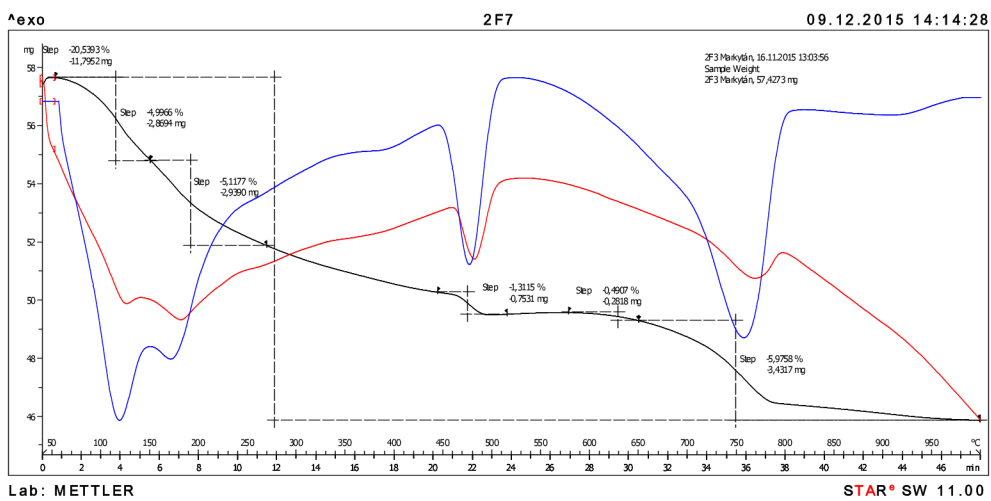
Obr. 359: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 28 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 5 °C



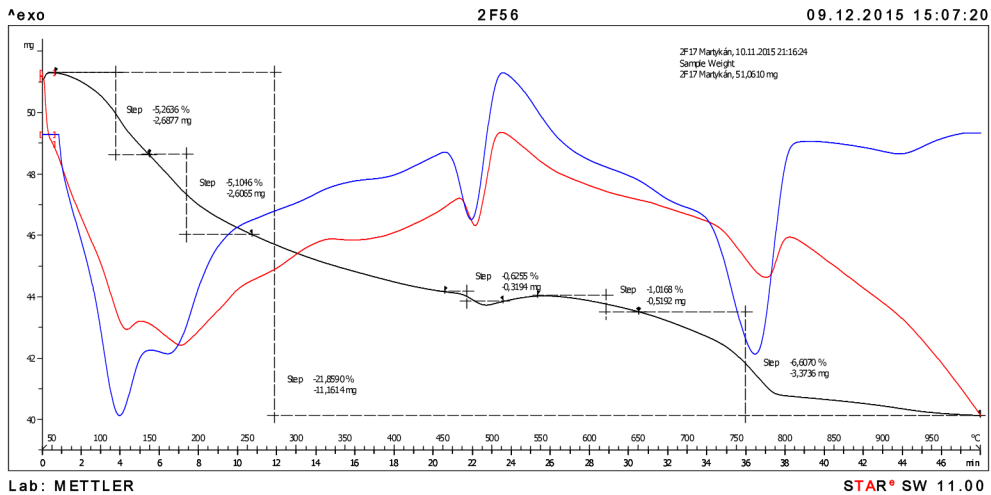
Obr. 360: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 161 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 5 °C



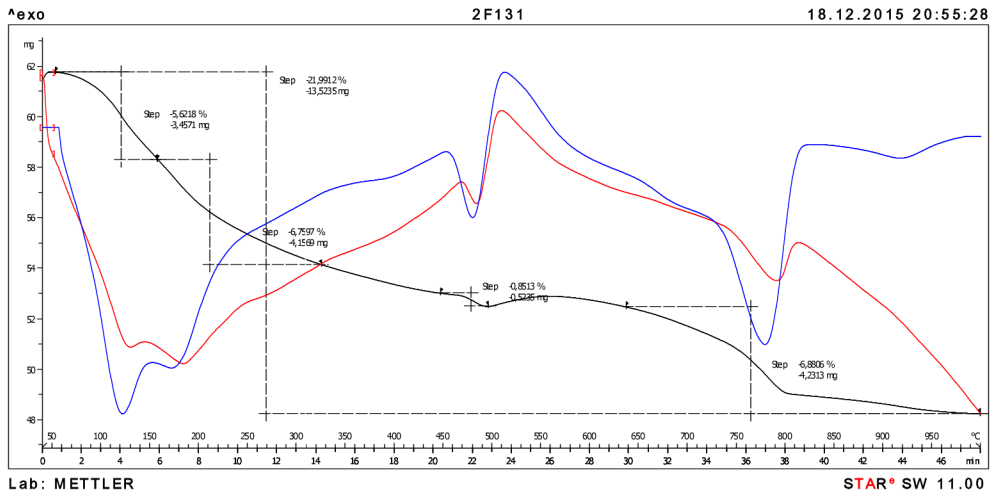
Obr. 361: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 1 dni hydratace ve vodním prostředí při teplotě 5 °C



Obr. 362: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 7 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 5 °C

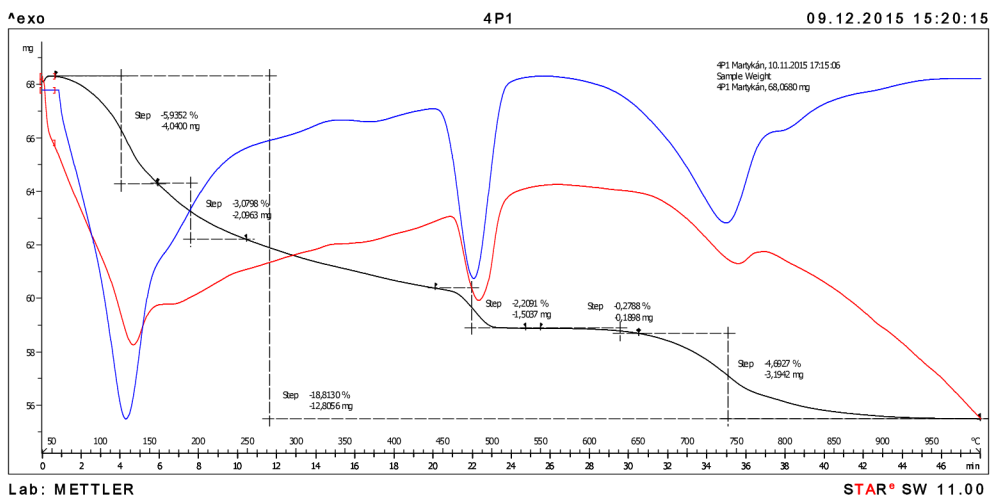


Obr. 363: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 56 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 5 °C

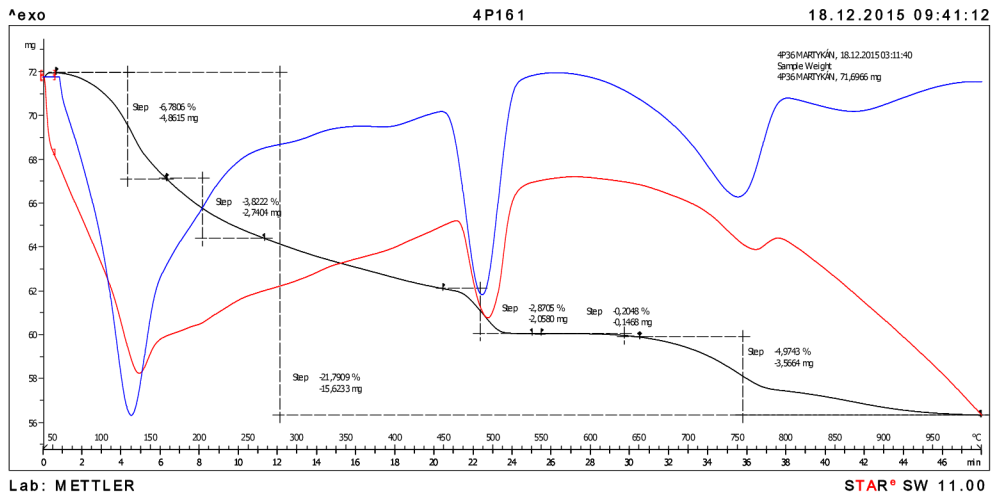


Obr. 364: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 161 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 5 °C

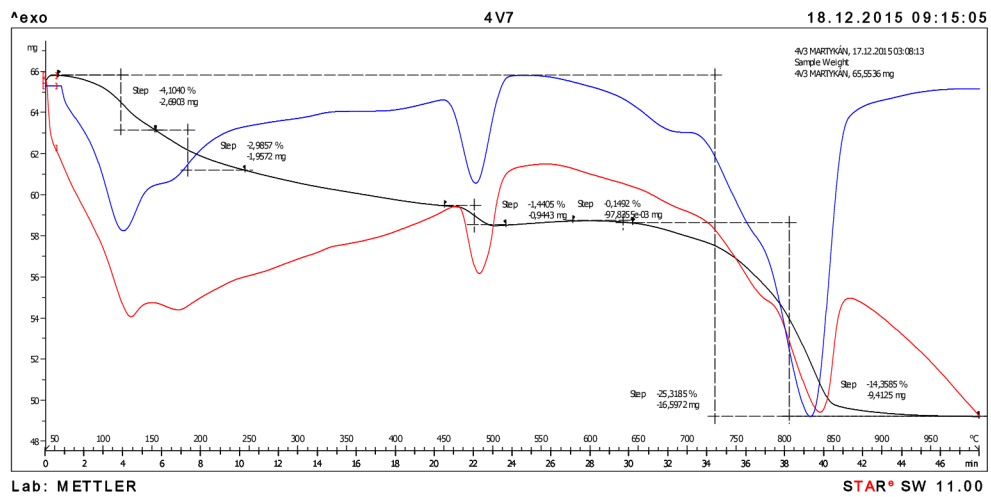
E) Vodní prostředí při teplotě 40 °C



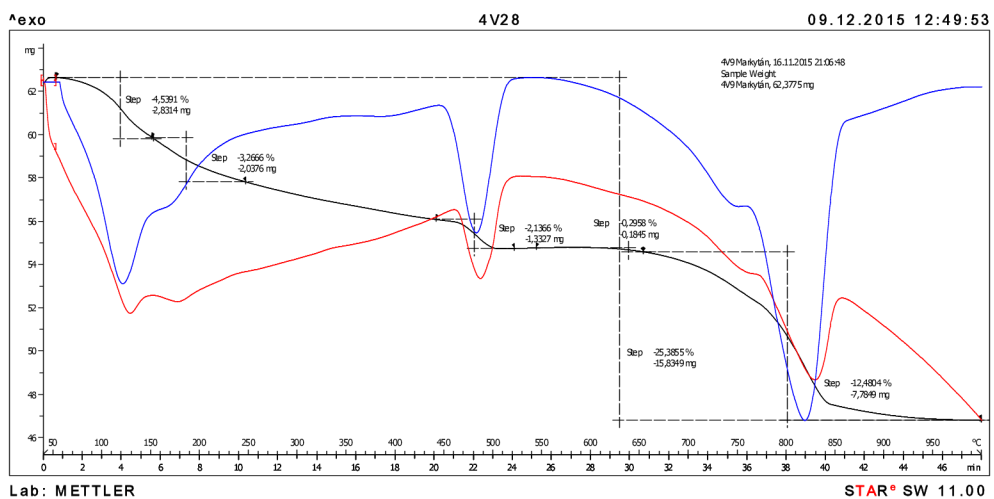
Obr. 365: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 1 dni hydratace ve vodním prostředí při teplotě 40 °C



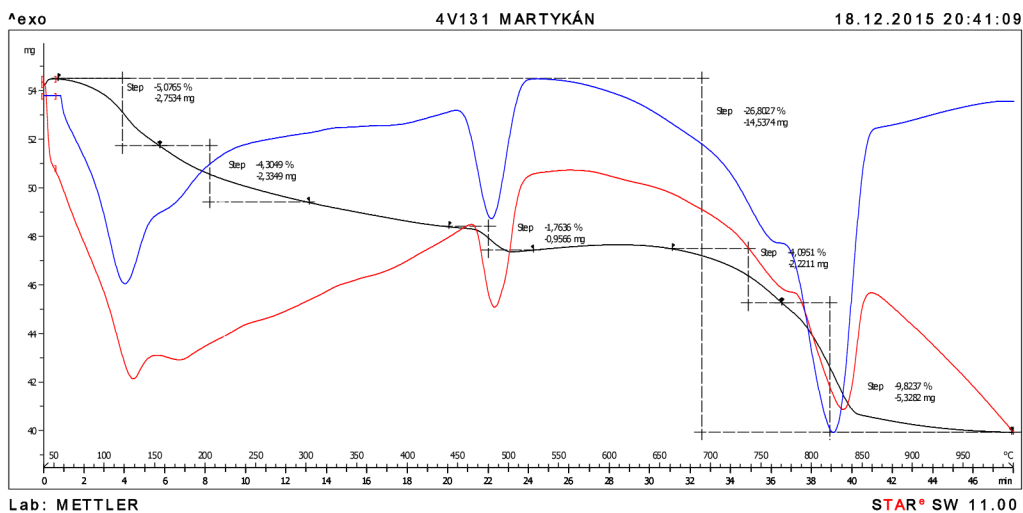
Obr. 366: Termická analýza referenčního portlandského cementu po 161 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 40 °C



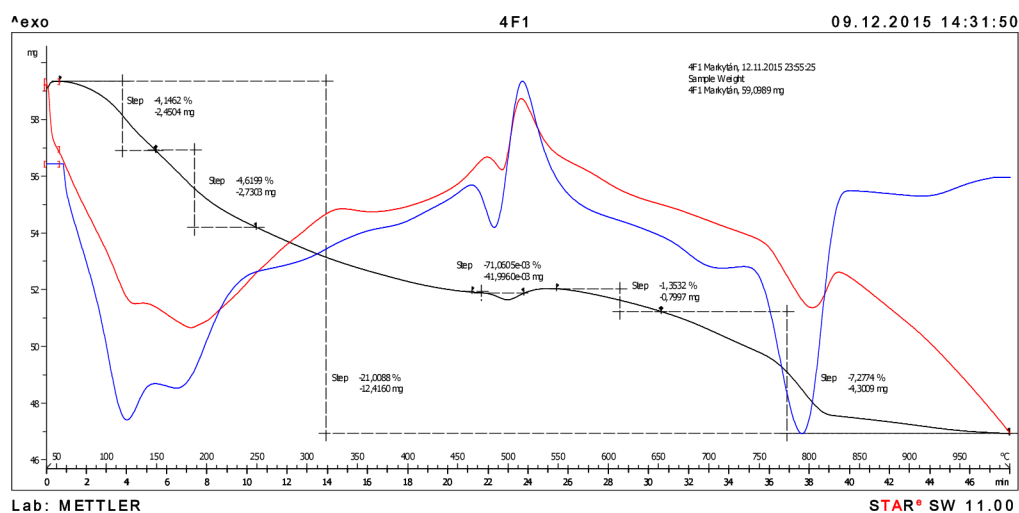
Obr. 367: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 7 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 40 °C



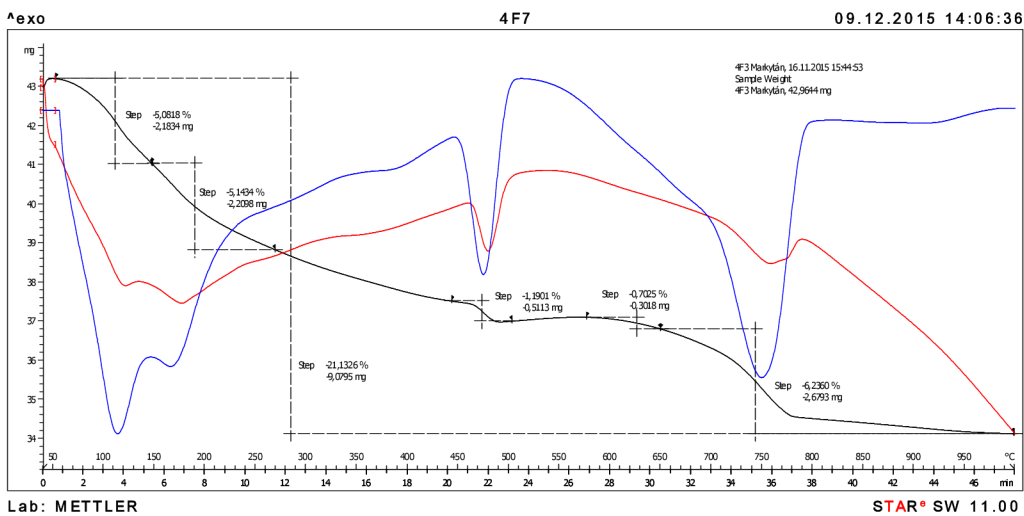
Obr. 368: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 28 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 40 °C



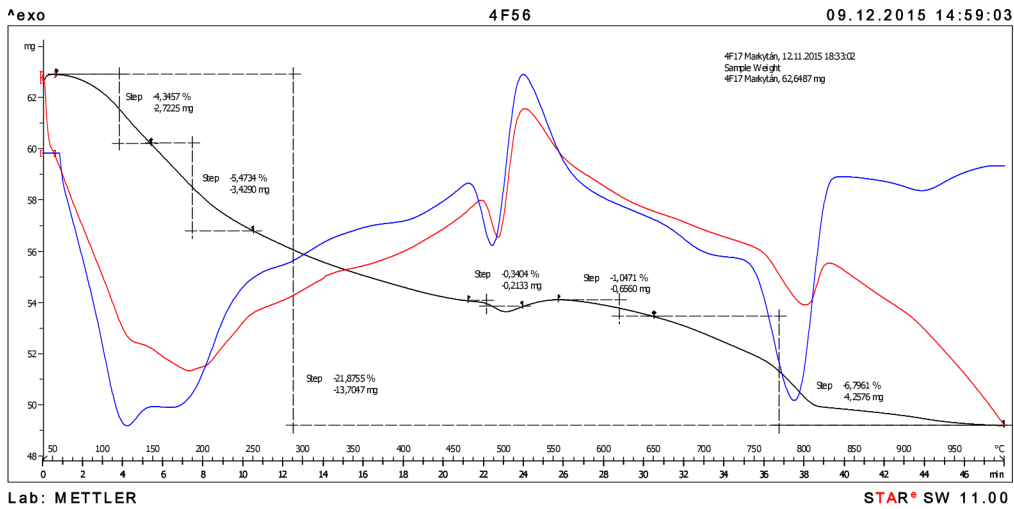
Obr. 369: Termická analýza referenčního směšného cementu s vápencem po 161 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 40 °C



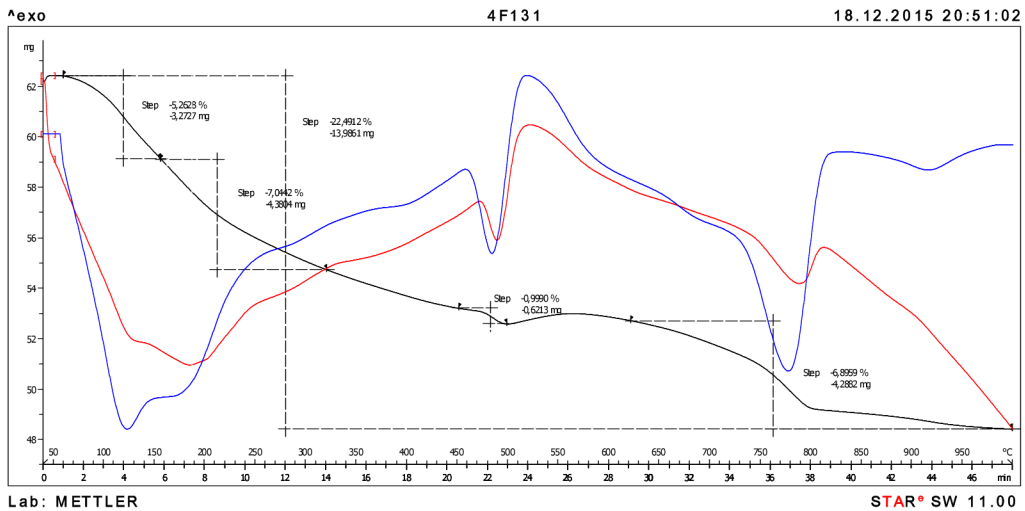
Obr. 370: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 1 dni hydratace ve vodním prostředí při teplotě 40 °C



Obr. 371: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 7 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 40 °C



Obr. 372: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 56 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 40 °C



Obr. 373: Termická analýza zkoušeného směšného cementu s fluidním popílkem po 161 dnech hydratace ve vodním prostředí při teplotě 40 °C

8.2.3. Elektronová mikroskopie

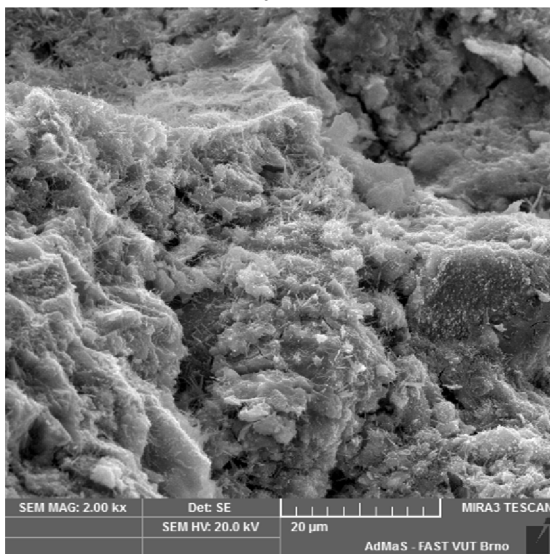
Morfologie vzorků hydratovaných cementů exponovaných ve zvolených prostředích uložení je uveden na obr. 374-488.

A) Prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C

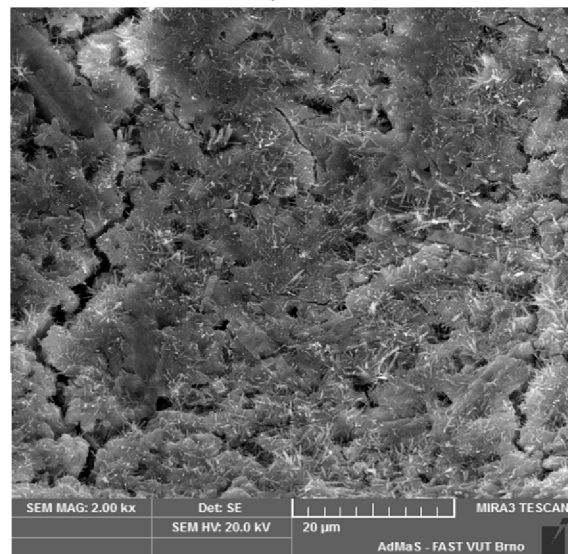
Referenční portlandský cement

1 den

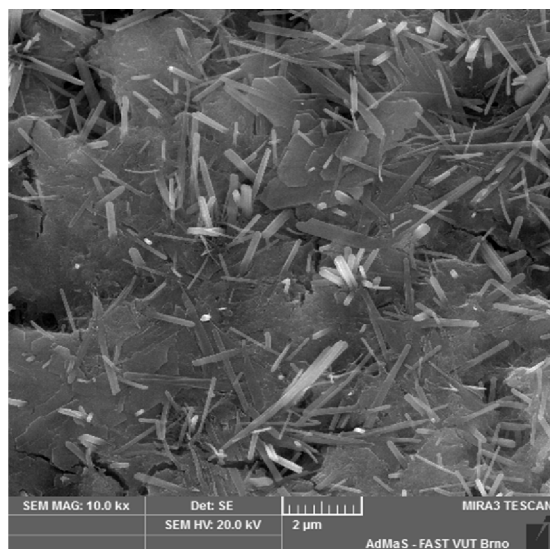
2.000x



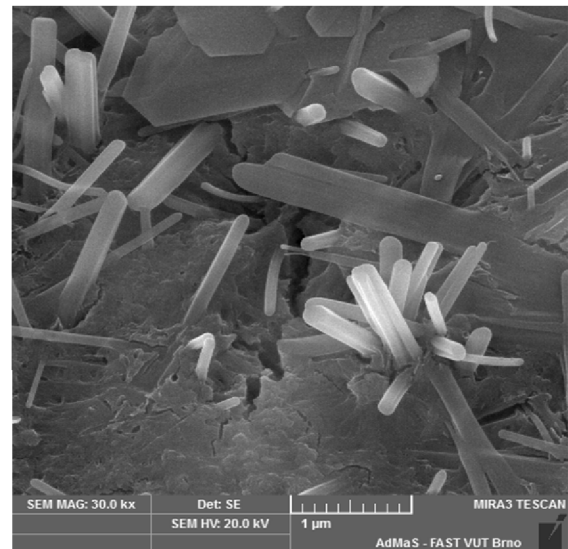
2.000x



10.000x

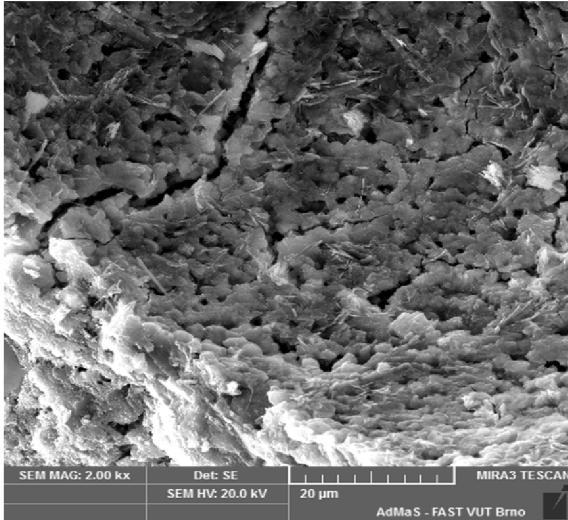


30.000x

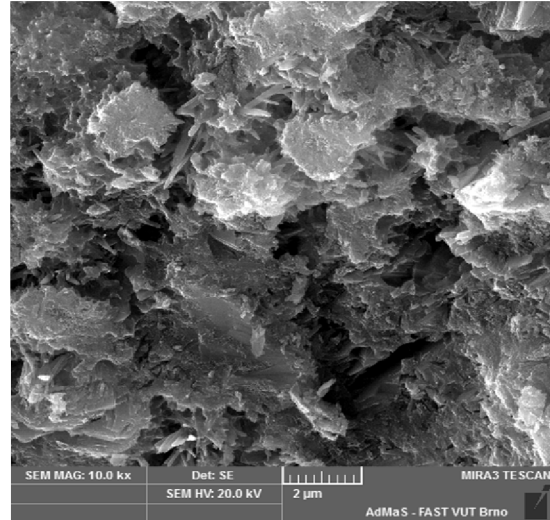


7 dnů

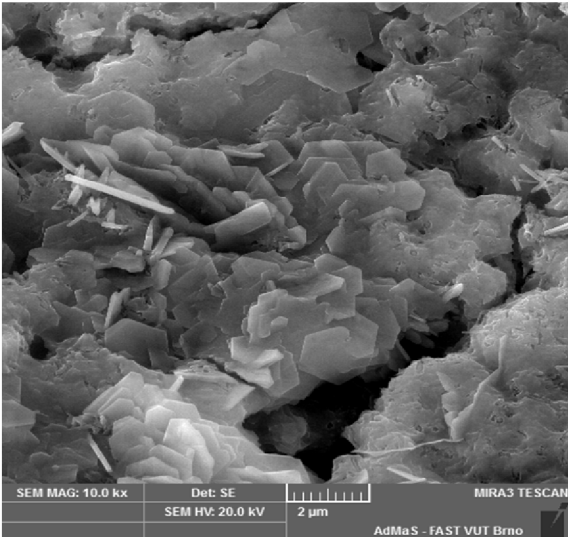
2.000x



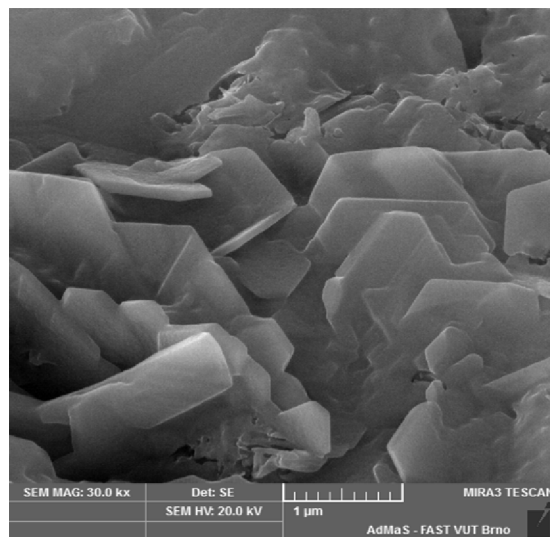
10.000x



10.000x

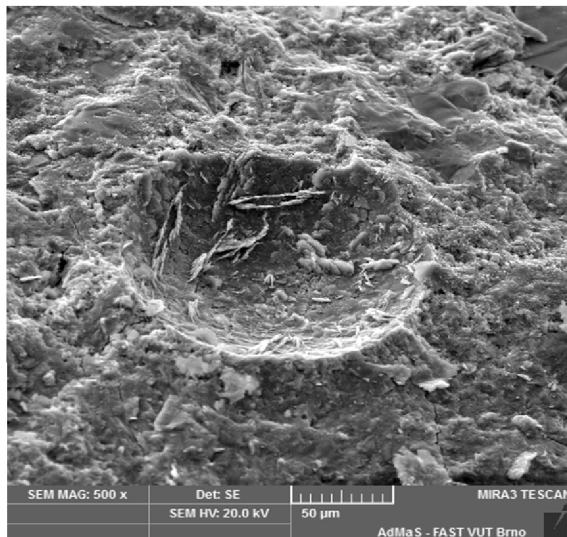


30.000x

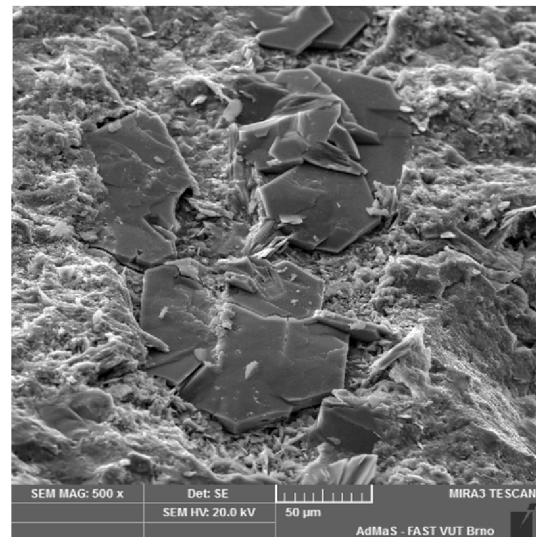


28 dnů

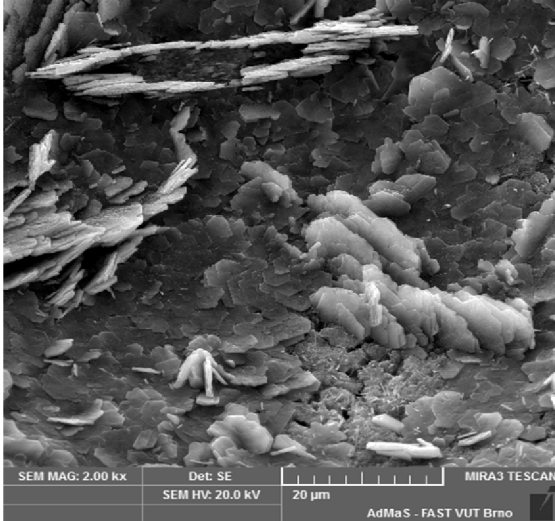
500x



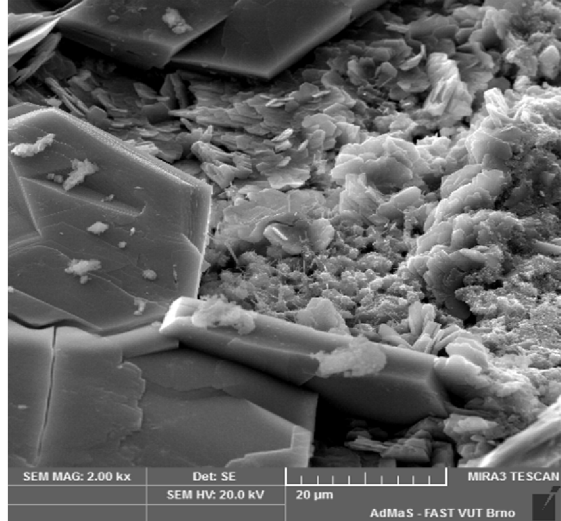
500x



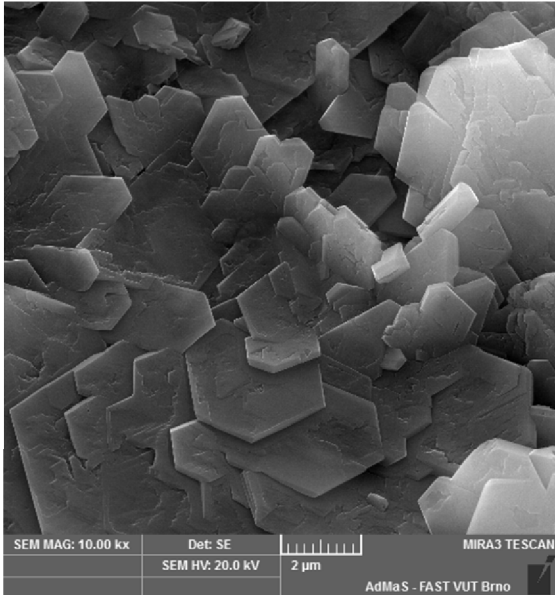
2.000x



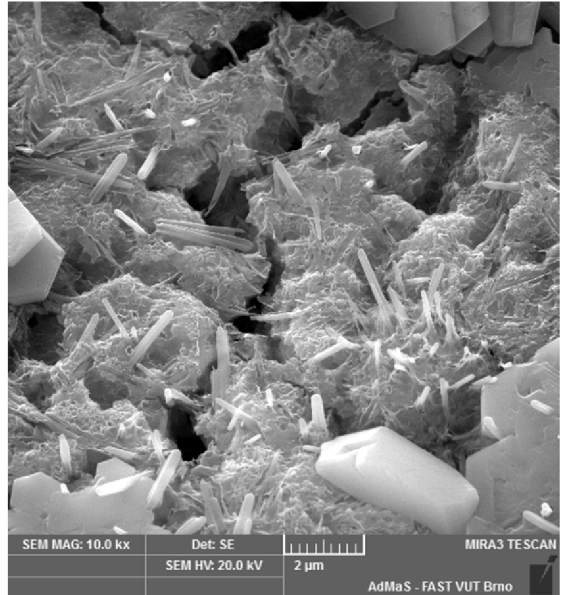
2.000x



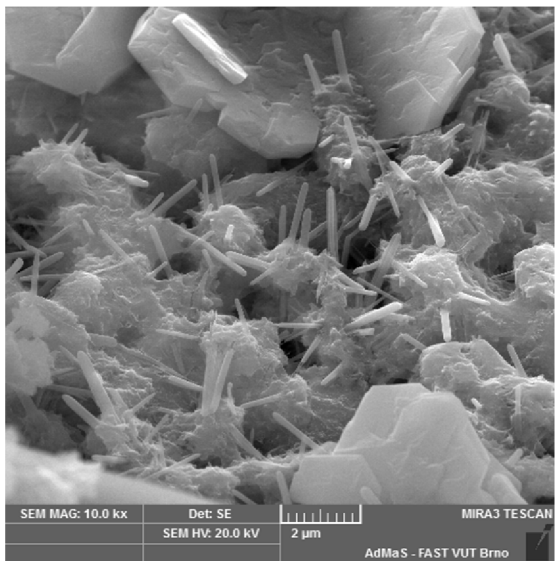
10.000x



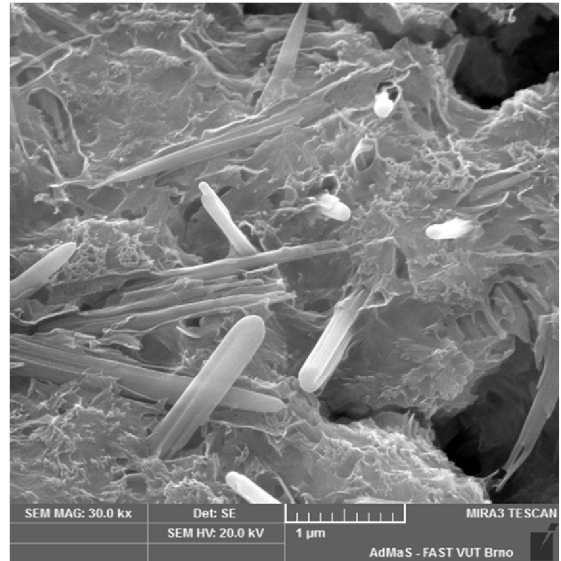
10.000x



10.000x

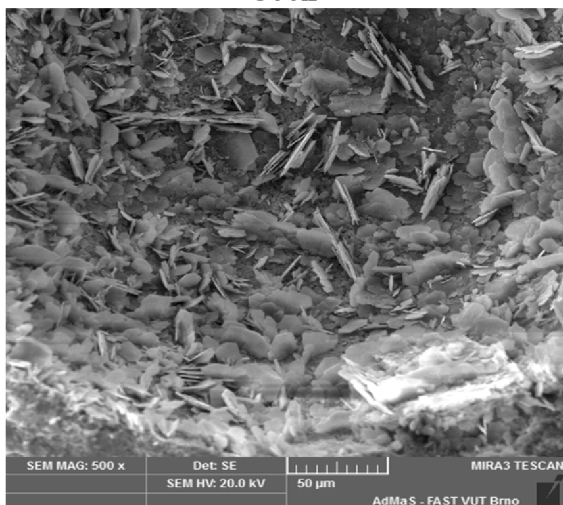


30.000x

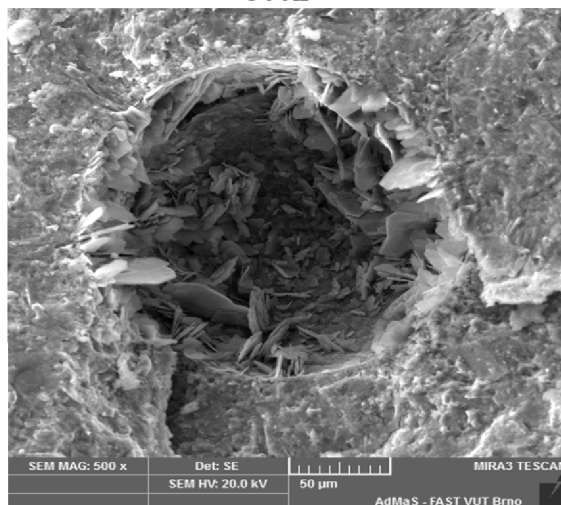


56 dnů

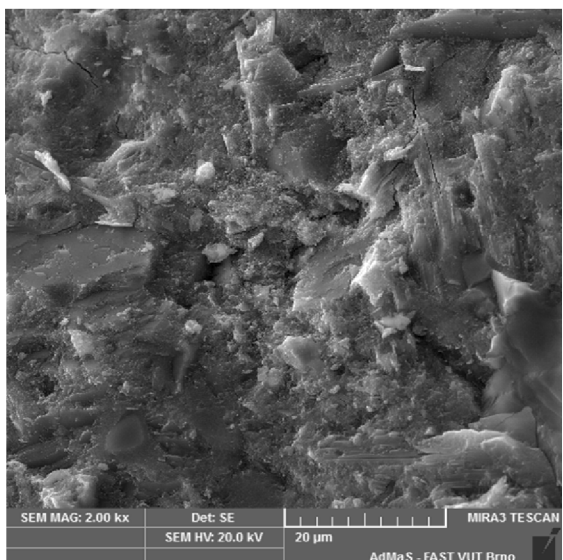
500x



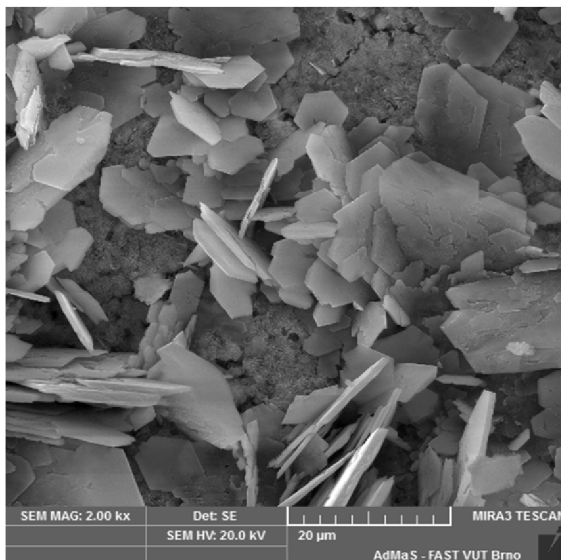
500x



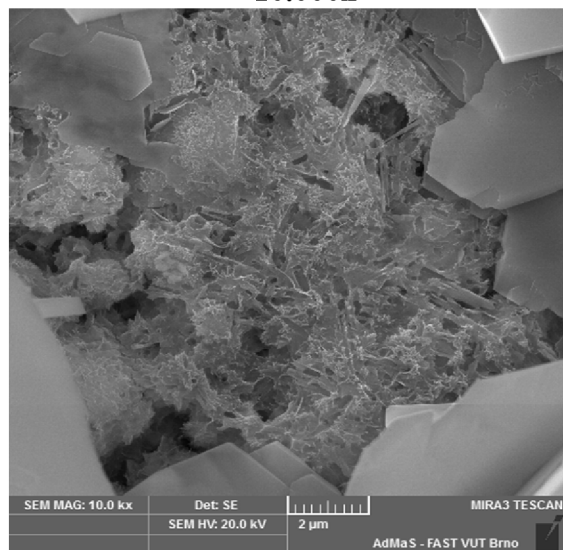
2.000x



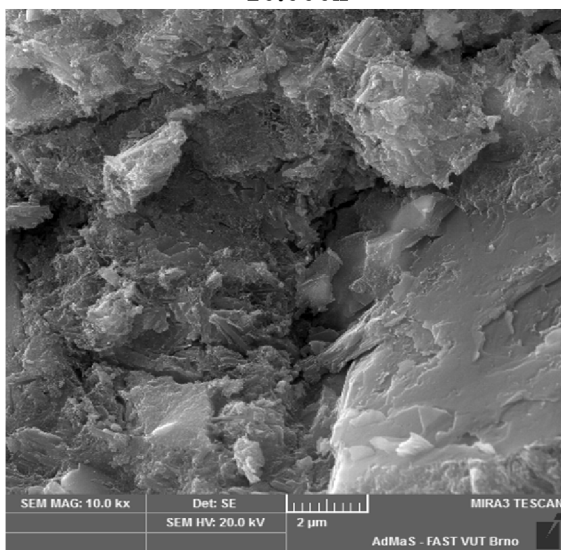
2.000x



10.000x

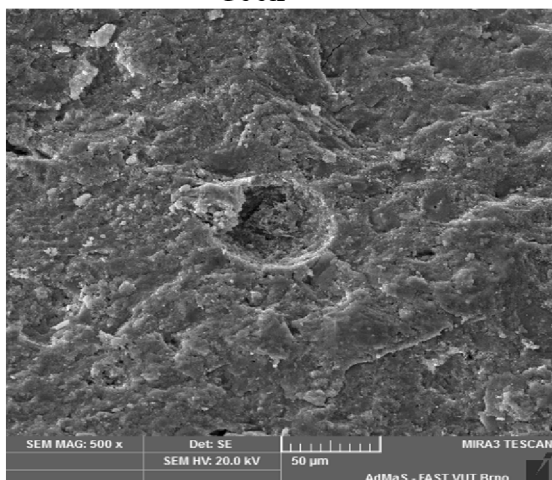


10.000x

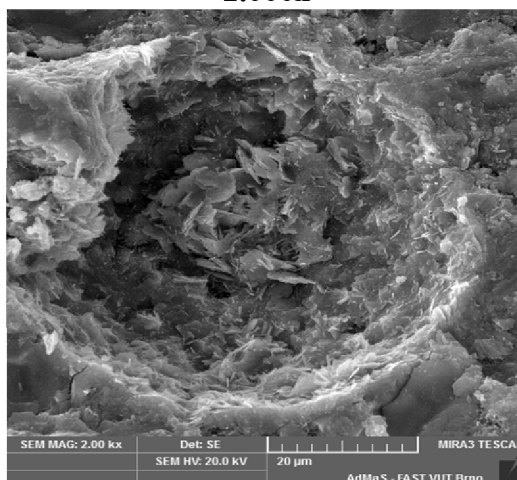


90 dnů

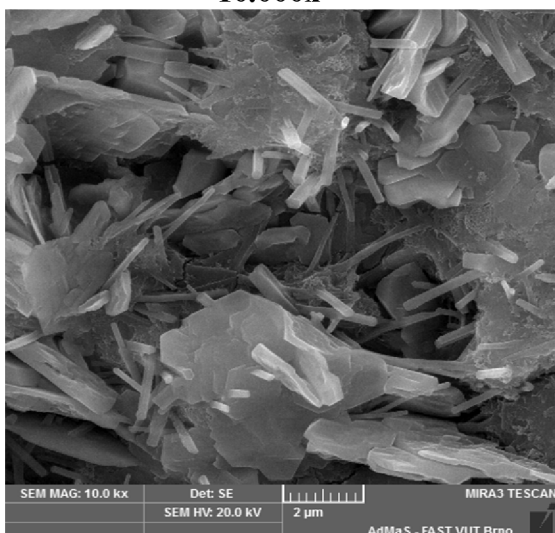
500x



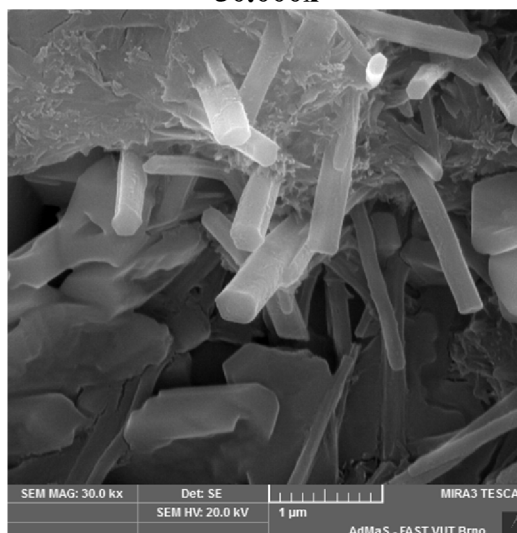
2.000x



10.000x

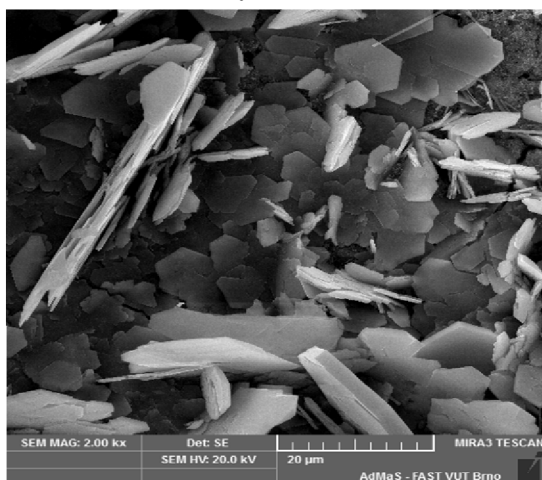


30.000x

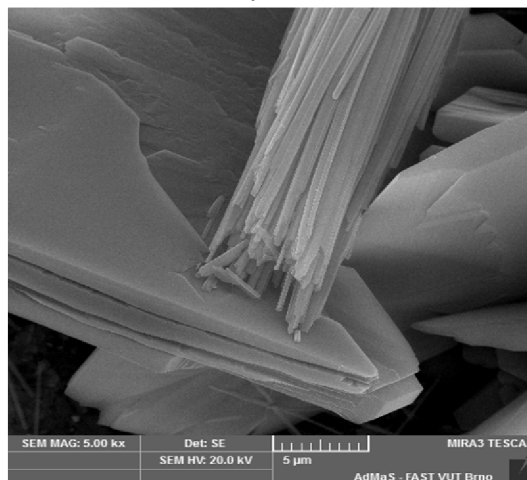


180 dnů

2.000x



5.000x

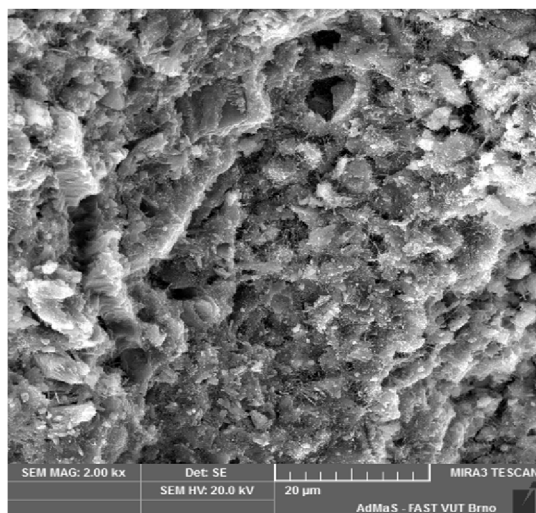


Obr. 374-401: Morfologie hydratovaného referenčního portlandského cementu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C

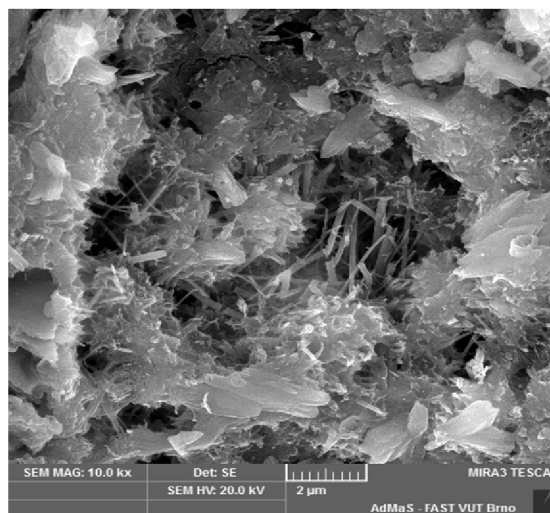
V celkovém pohledu při zvětšení 500x je zřejmé, že v raných hydratačních stádiích vykazoval tento vzorek homogenní strukturu s rovnoměrným rozmístěním mikropórů velikosti cca 2 μ m. S dobou uložení se mikropóry zaplňovaly novými hydratačními zplodinami typu outer, takže po 180 dnech hydratace byla struktura vzorku téměř homogenní a pórů prostá. V detailních pohledech je možné na snímcích pozorovat typická zrna hydratačních produktů. Amorfni fáze, která tvoří základ struktury, náleží C-S-H gelu, který je i po 180 dnech uložení ve vzorku přítomen. V detailních záběrech lze pozorovat, že ke konci sledovaného období se z C-S-H gelu začíná vydělovat kryptokrystalická struktura C-S-H II, tvořená především nepravidelně ohraničenými laminárními útvary, případně i mimořádně subtilními jehličkovitými krystalky typu outer. Mimo C-S-H gelu vzorek již od raného hydratačního stádia obsahoval ettringit, tvořený masivními prizmatickými částicemi, a portlandit, reprezentovaný masivními hexagonálními automorfními až hypautomorfními zrny. Oba minerály byly patrné prakticky na všech snímcích po všech dobách uložení.

Referenční směsný cement s vápencem 1 den

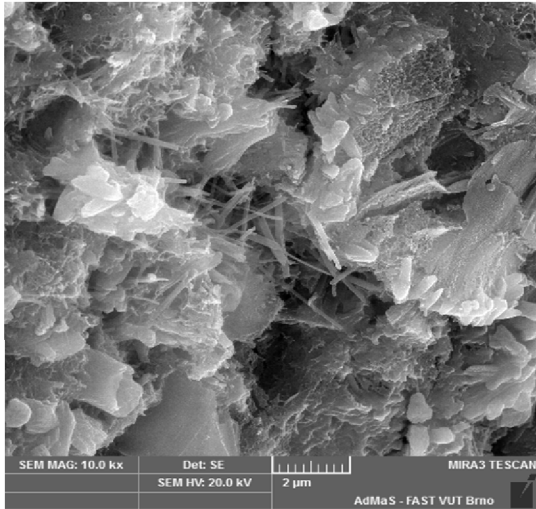
2.000x



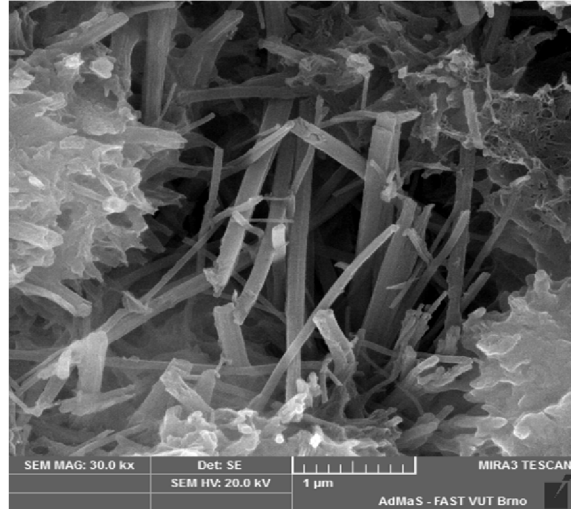
10.000x



10.000x

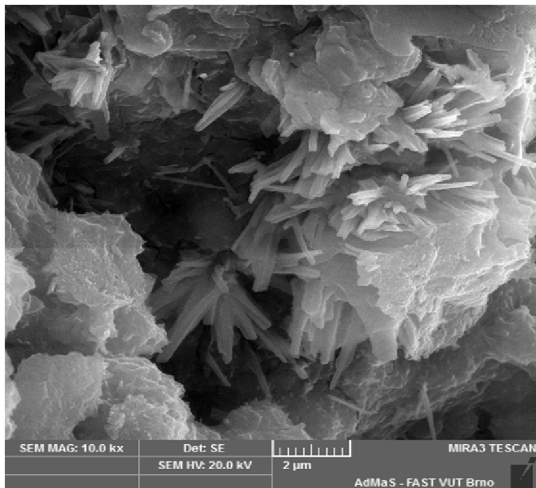


30.000x

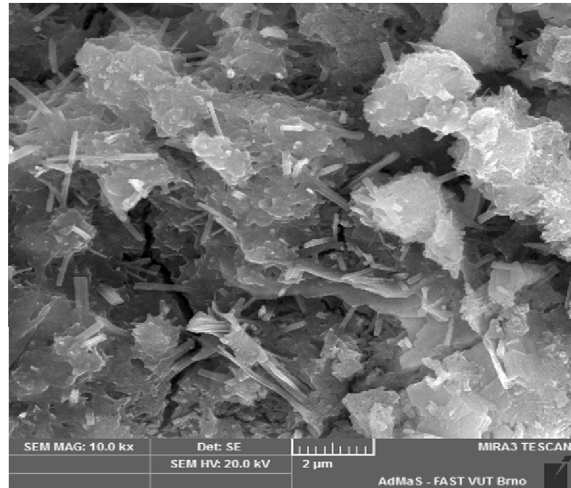


7 dnů

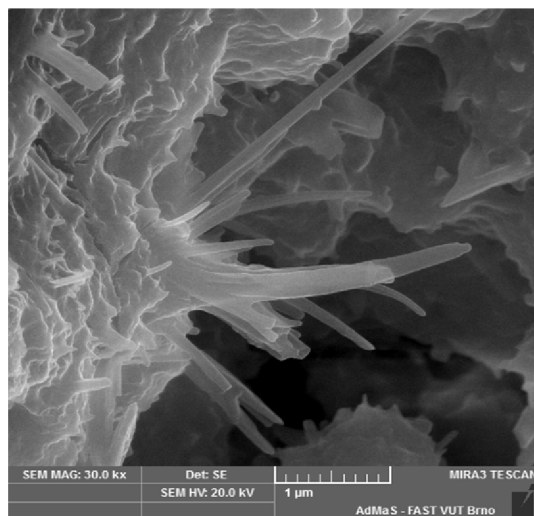
10.000x



10.000x

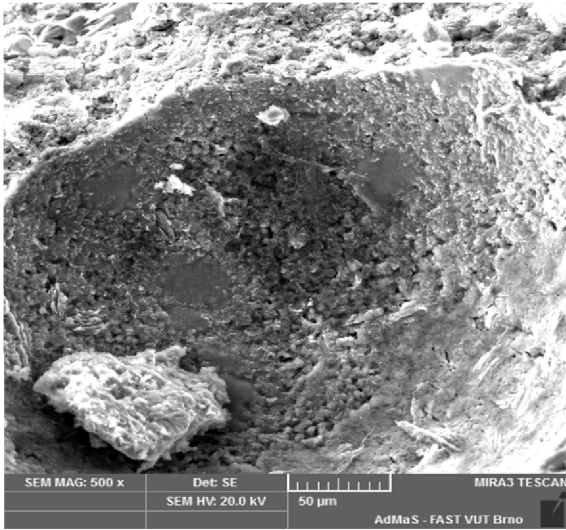


30.000x

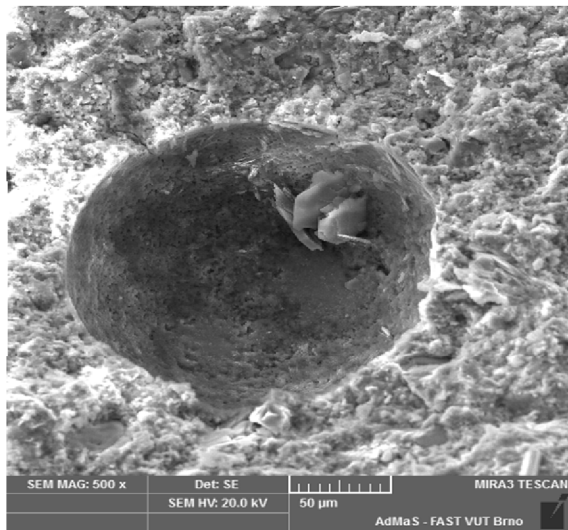


28 dnů

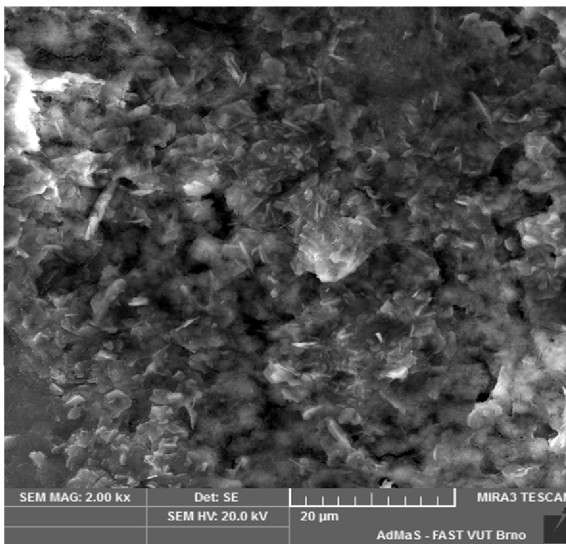
500x



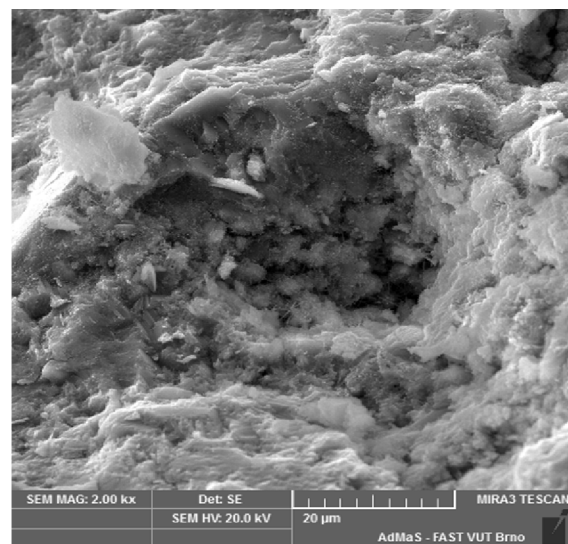
500x



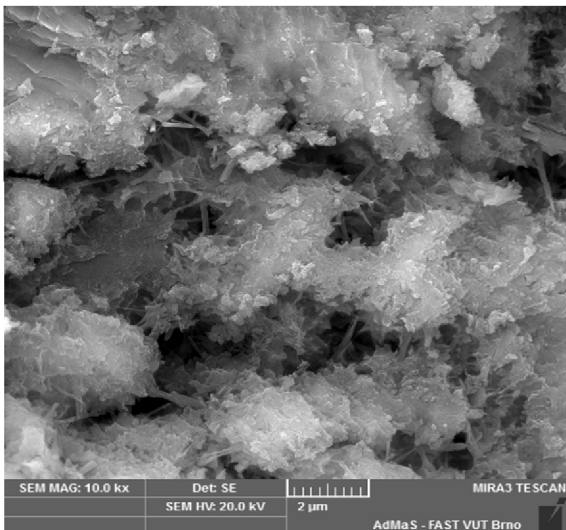
2.000x



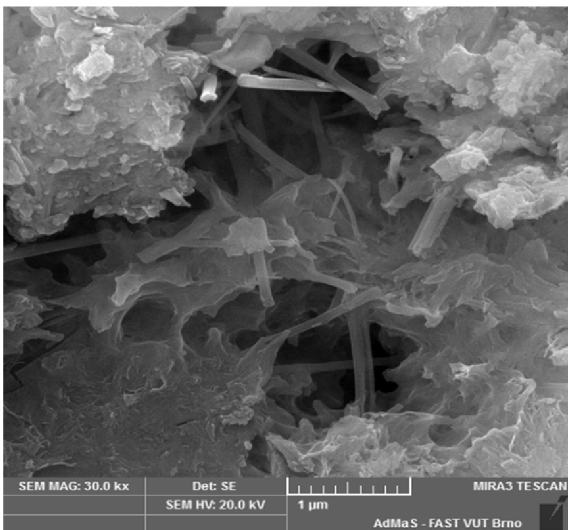
2.000x



10.000x

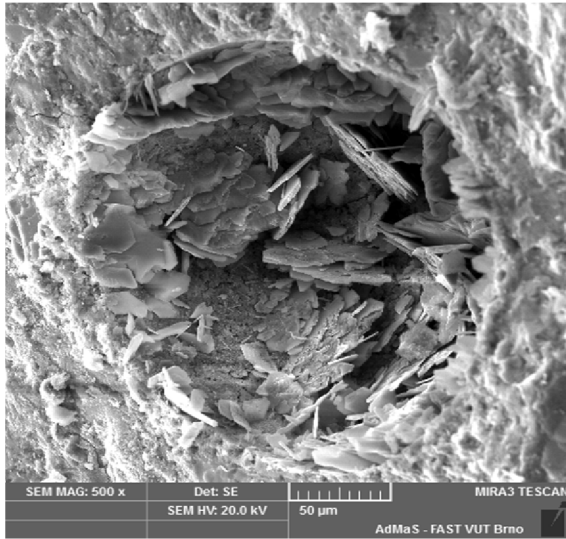


30.000x

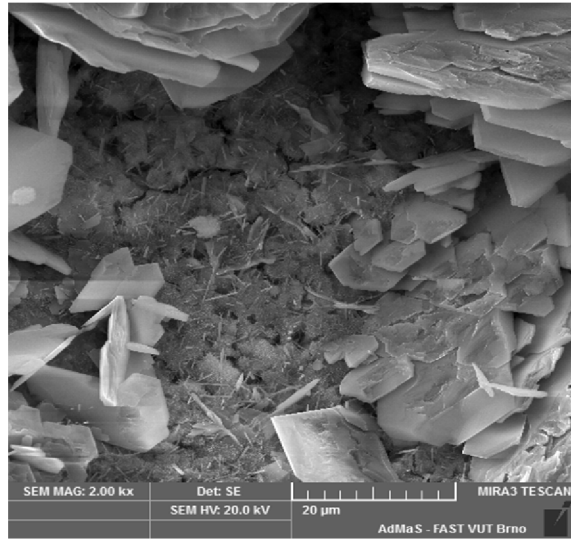


56 dnů

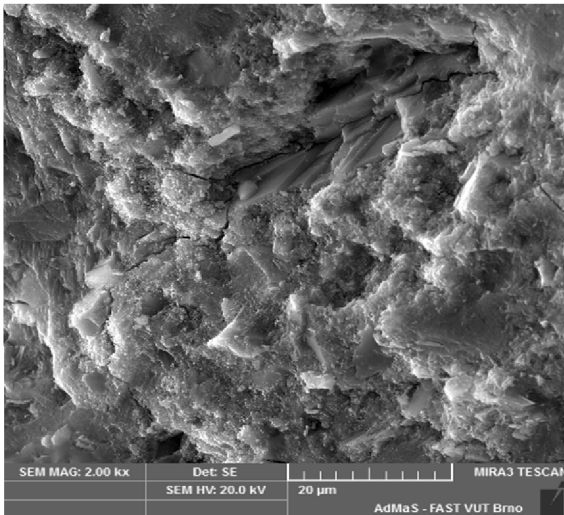
500x



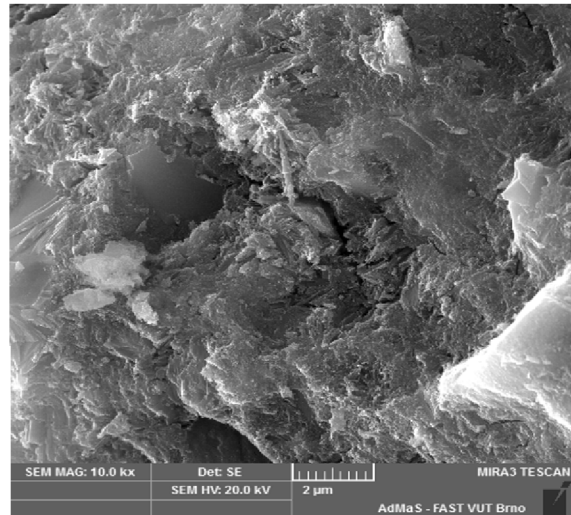
2.000x



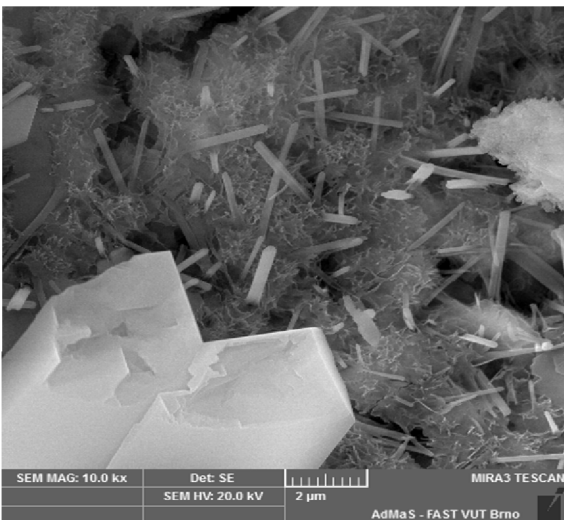
2.000x



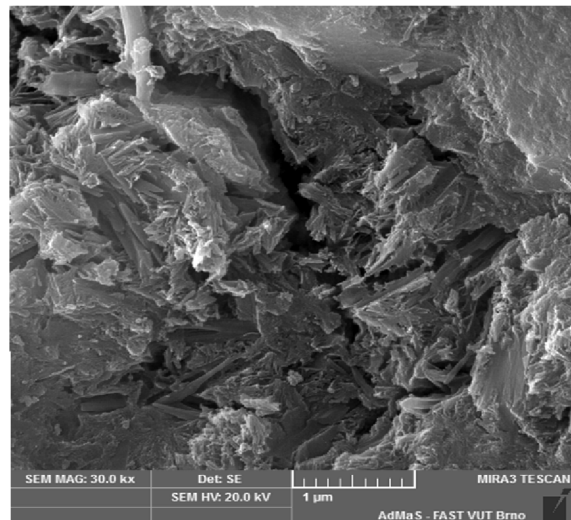
10.000x



10.000x

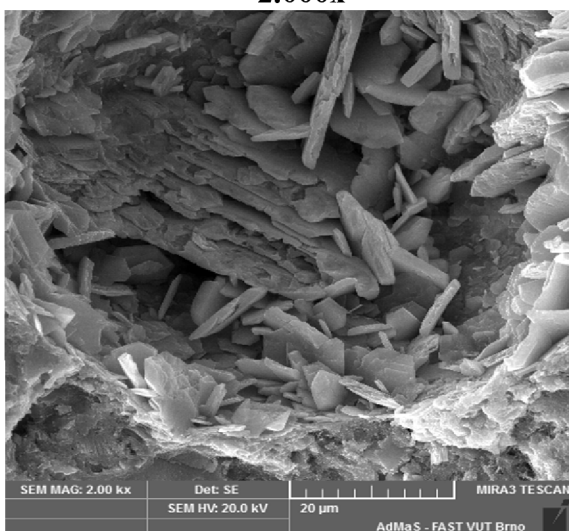


30.000x

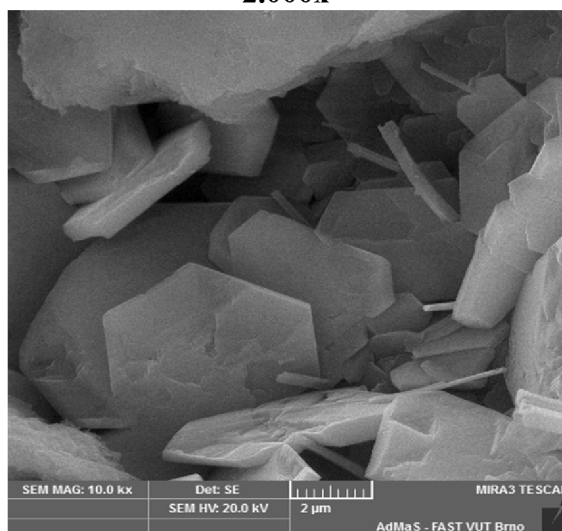


90 dnů

2.000x

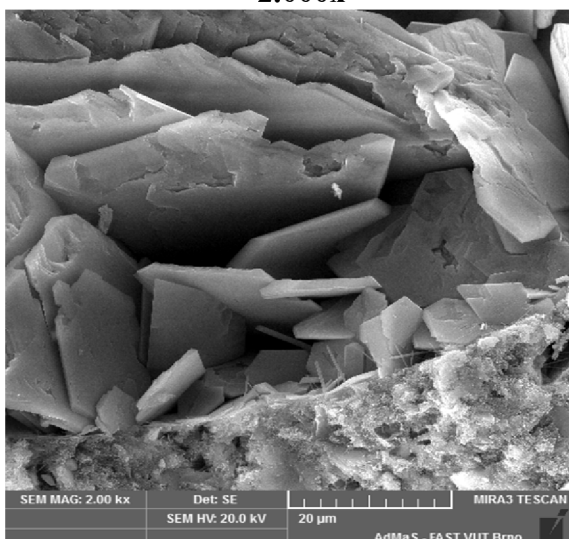


2.000x

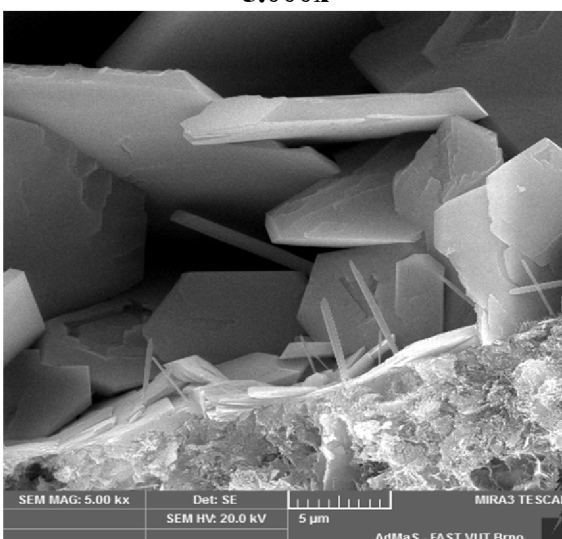


180 dnů

2.000x



5.000x



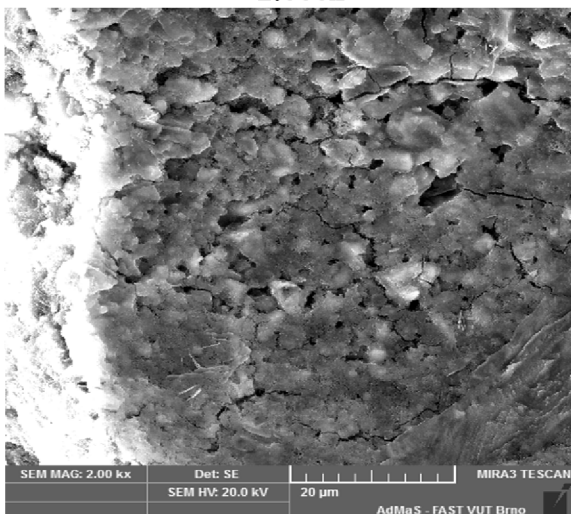
Obr. 402-425: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s vápencem exponovaného v prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C

Struktura referenčního vzorku směsného cementu s vápencem se v celkovém pohledu při zvětšení 500x až 2000x jevíla poněkud poréznější než předchozí. Důvodem je podle všeho příměs hrubozrnnějšího vápence. S dobou uložení se mikropóry sice postupně zaplňovaly novými hydratačními produkty, ale ještě i při uložení cca 56 dnů byla jejich přítomnost evidentní. Na snímcích hydratovaného vzorku byly v detailních záběrech dále patrné výborně vykrystalované částice portlanditu a ettringitu, které jako krystaly typu outer vystupovaly z matrice C-S-H- gelu.

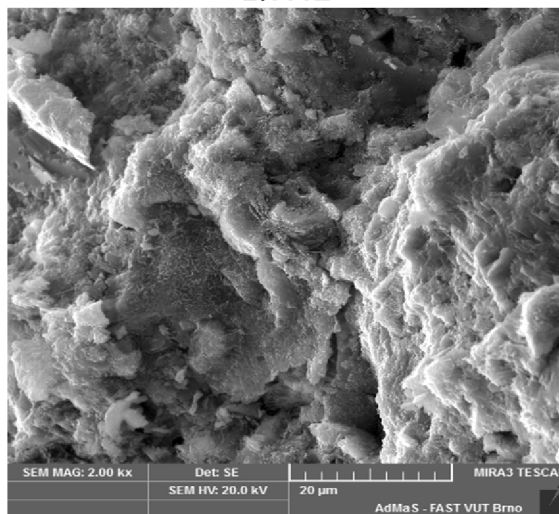
Zkoušený směsný cement s fluidním popílkem

1 den

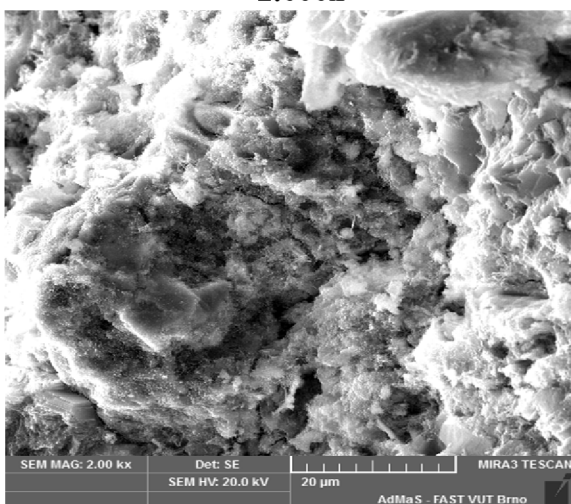
2.000x



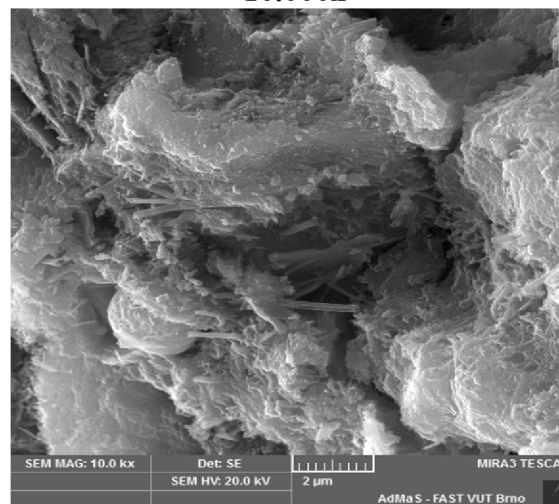
2.000x



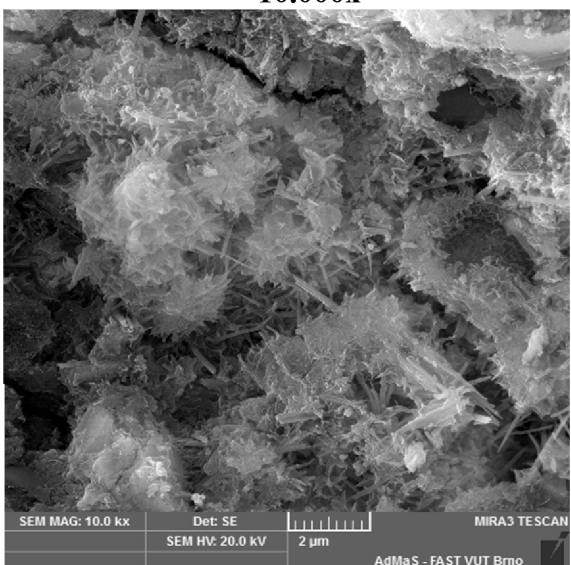
2.000x



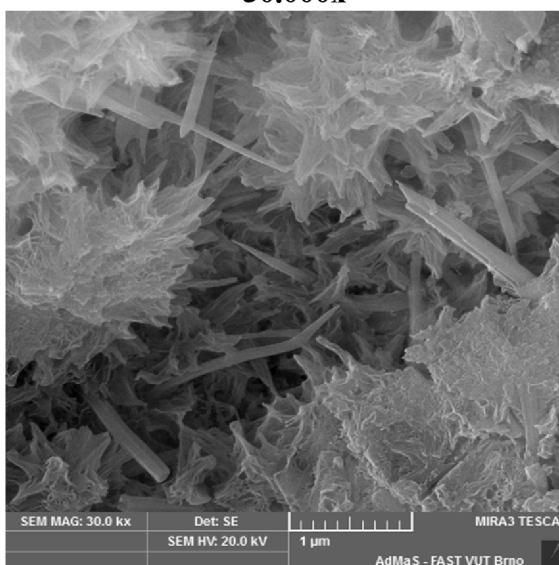
10.000x



10.000x

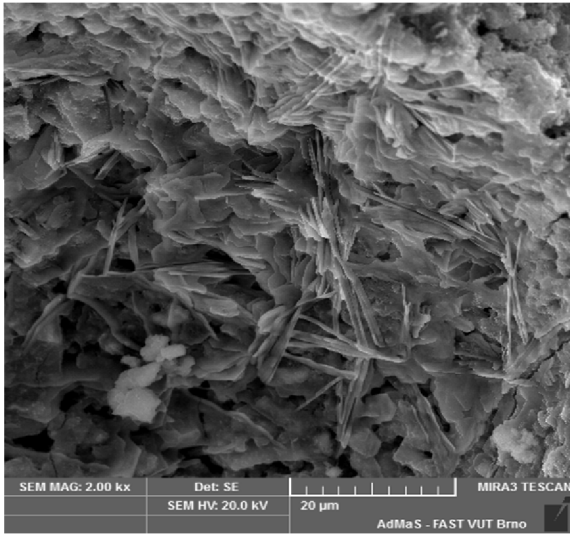


30.000x

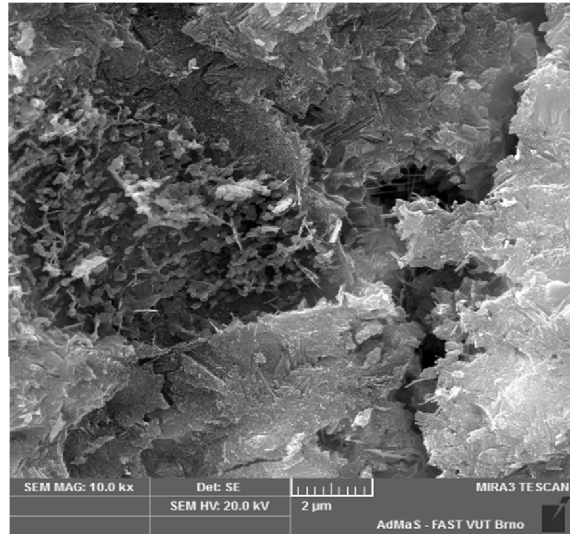


7 dnů

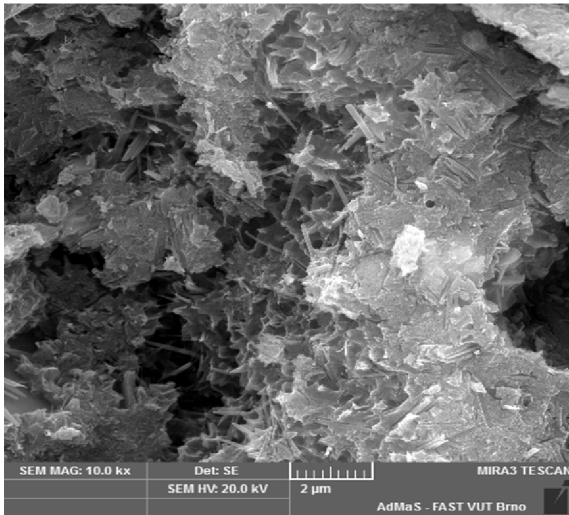
2.000x



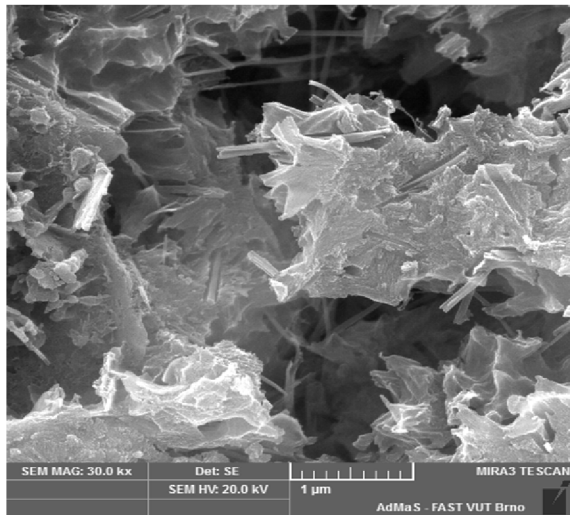
10.000x



10.000x

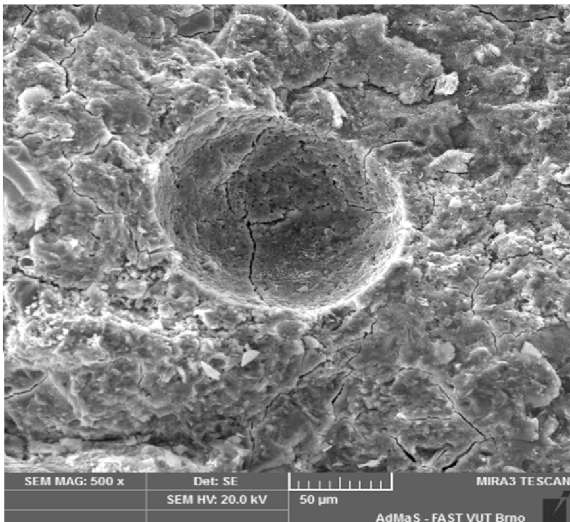


30.000x

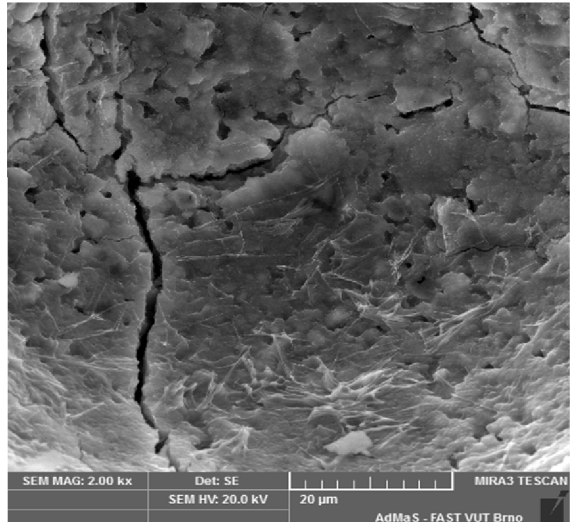


28 dnů

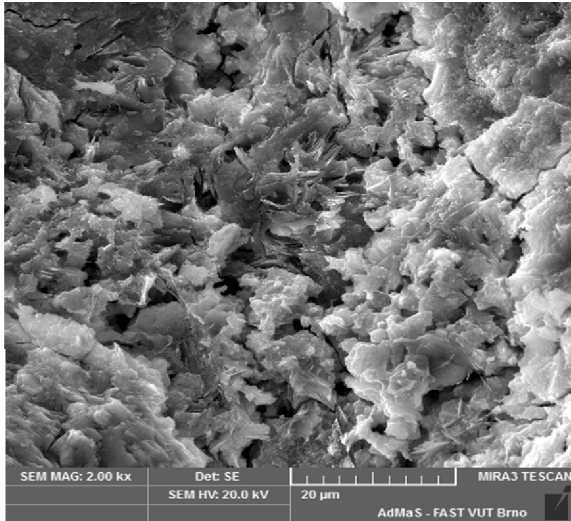
500x



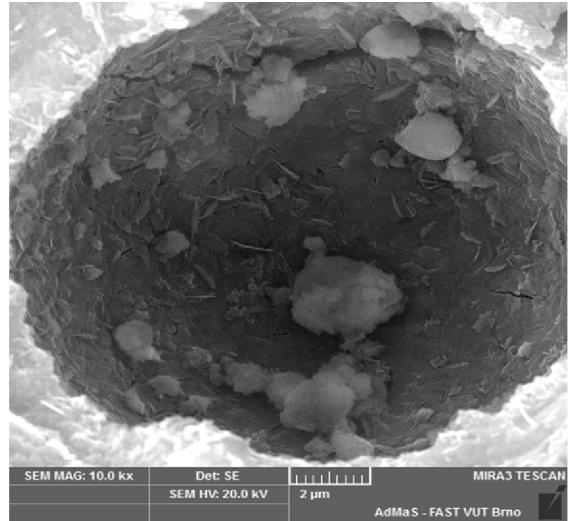
2.000x



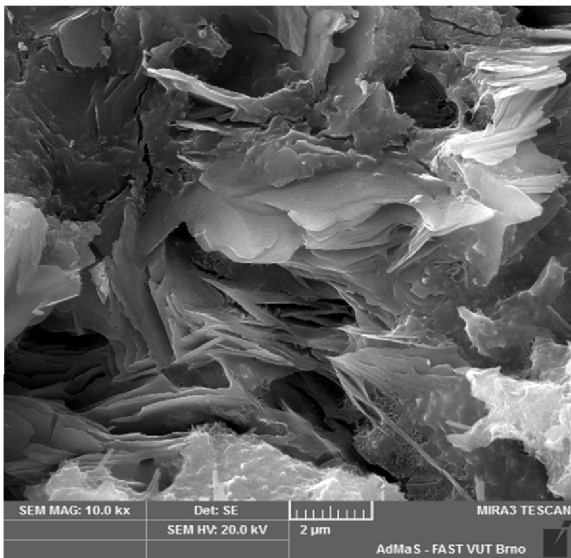
2.000x



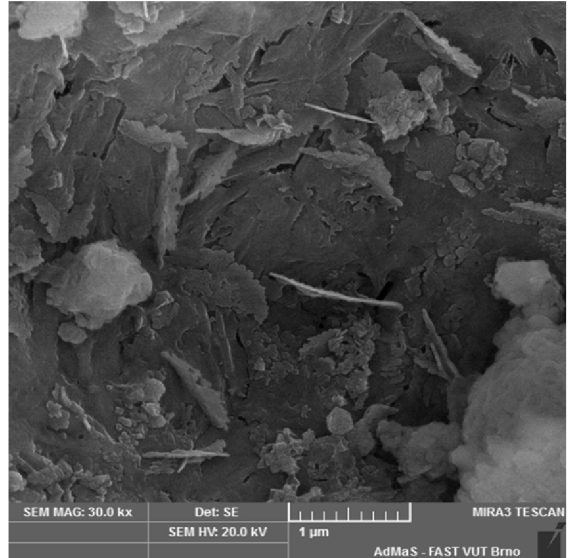
10.000x



10.000x

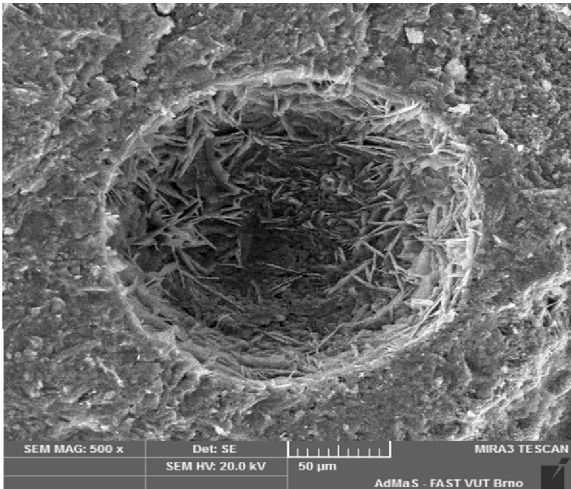


30.000x

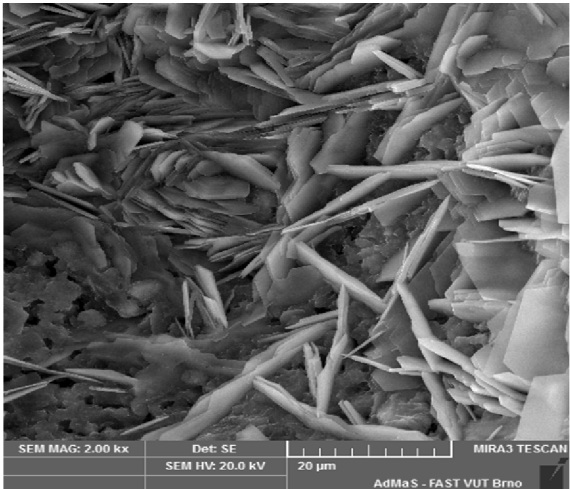


56 dnů

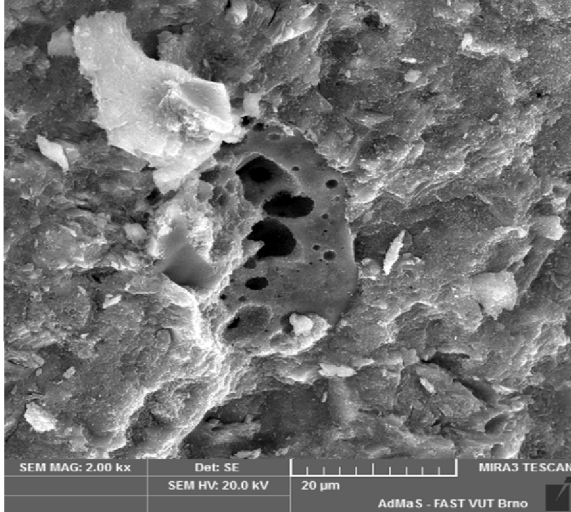
500x



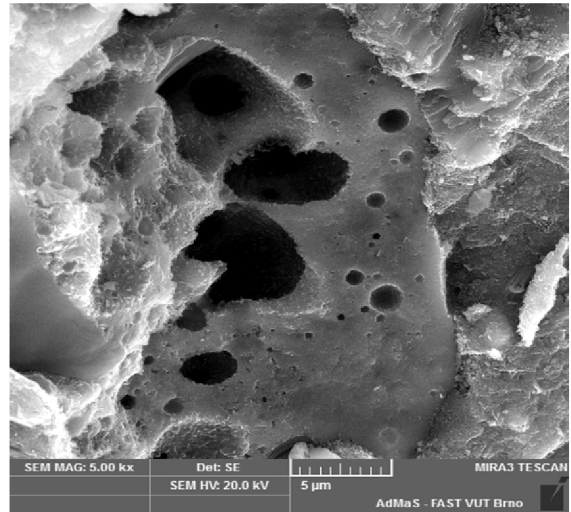
2.000x



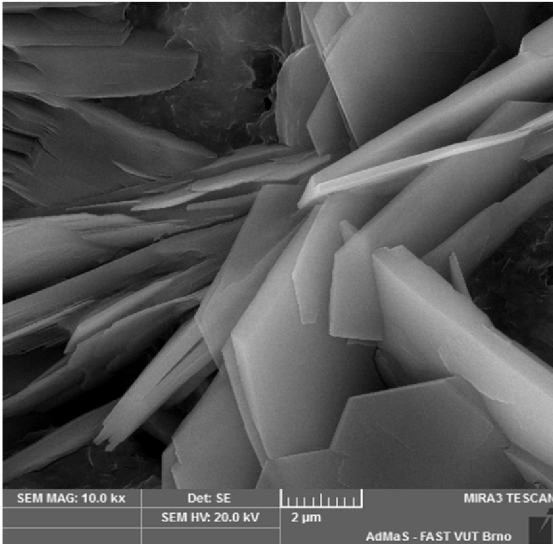
2.000x



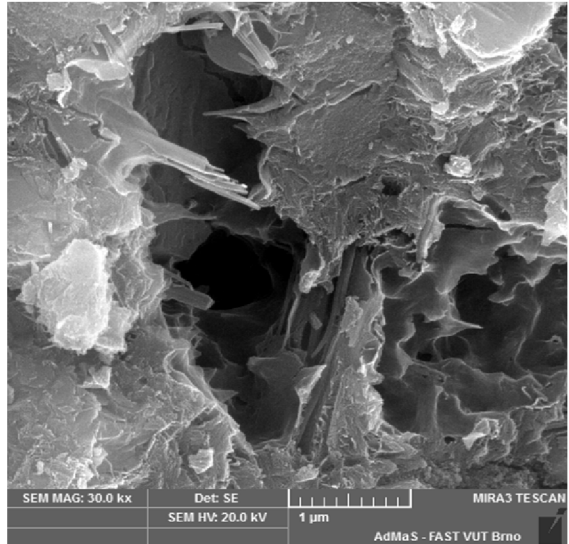
5.000x



10.000x

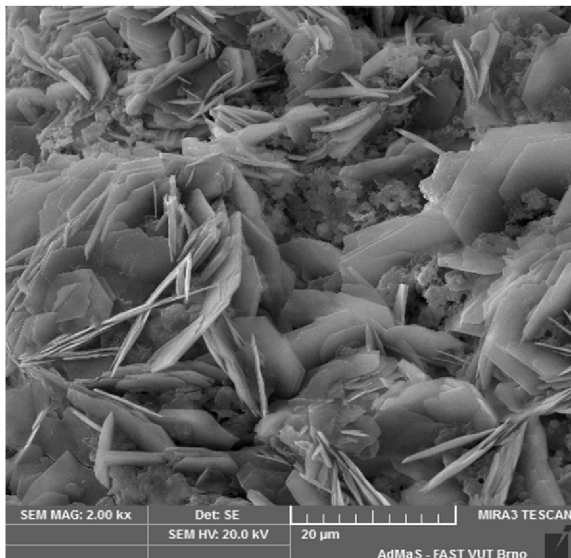


30.000x

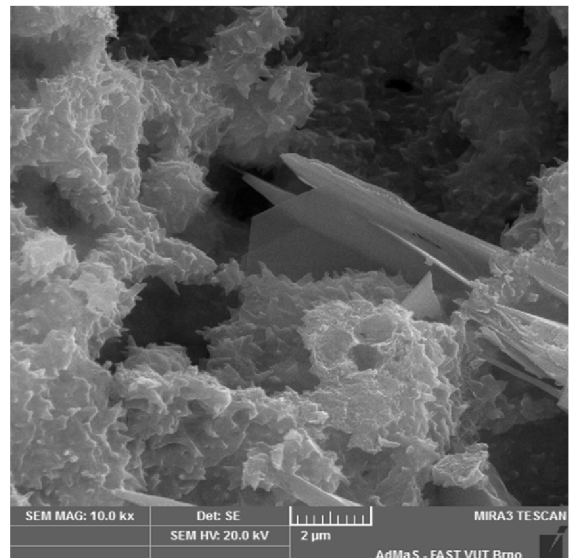


90 dnů

2.000x



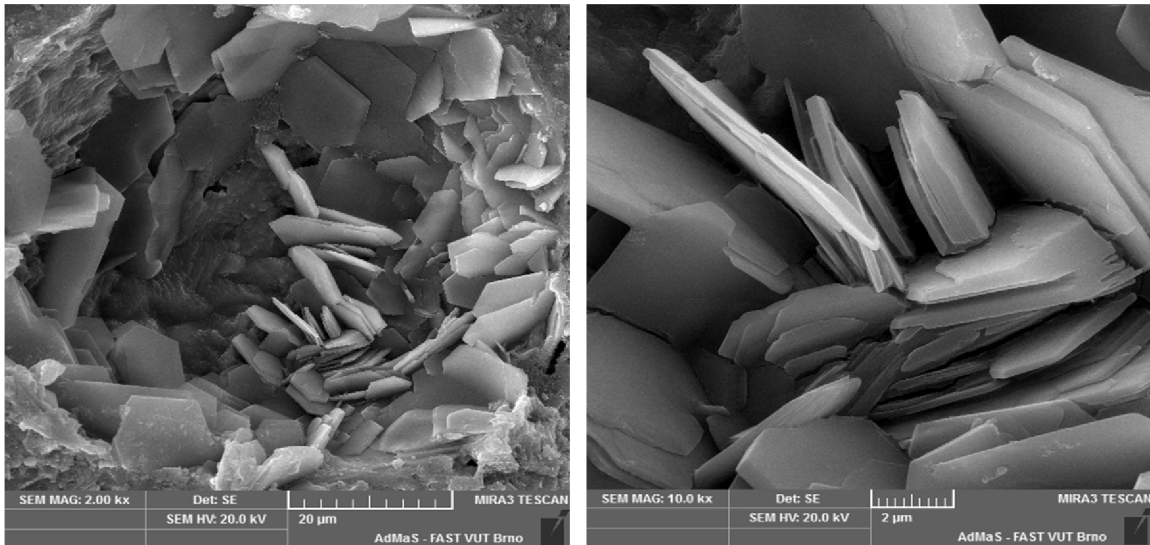
10.000x



180 dnů

2.000x

10.000x



Obr. 426-451: Morfologie hydratovaného zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem exponovaného v prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C

Struktura tohoto hydratovaného směsného cementu s fluidním popílkem se jevila ještě poréznější než obou předchozích, a to jak v raném hydratačním stádiu, tak při dlouhodobé hydrataci. Kromě výše zmíněných hydratačních produktů, tj. C-S-H gelu, ettringitu a portlanditu, byly na snímcích např. v době uložení 56 dnů patrné zprohýbané lístečkovité útvary, náležející C-A-H fázím. Tyto se společně s ettringitem v pozdějším hydratačním období transformovaly do minerálu monosulfátu, jehož rovná laminární zrna jsou na snímcích patrná např. v době uložení 90 a 180 dnů. V době hydratace 56 dnů se na snímku při středním zvětšení podařilo zachytit mj. i morfologii původního oblého a porézního zrna fluidního popílku. V detailním záběru je pak zřejmé ztenčení okrajů stěn kolem porů, svědčící o jeho postupné extrakci, a tudíž i schopnosti zúčastňovat se hydratačního procesu.

B) Prostředí kyseliny uhličité při teplotě 5 °C

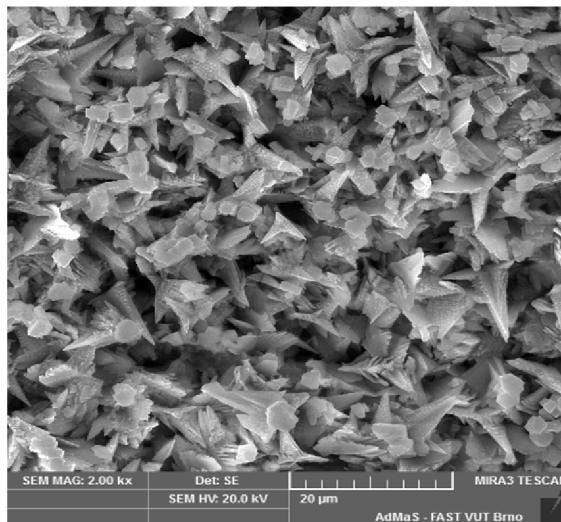
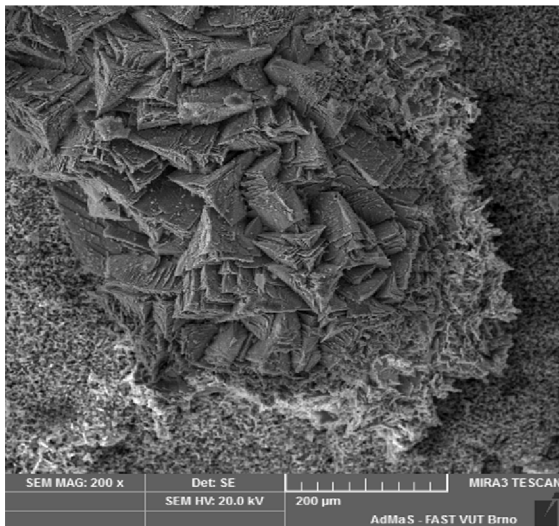
Referenční portlandský cement

161. den

200x

karbonatovaný povrch

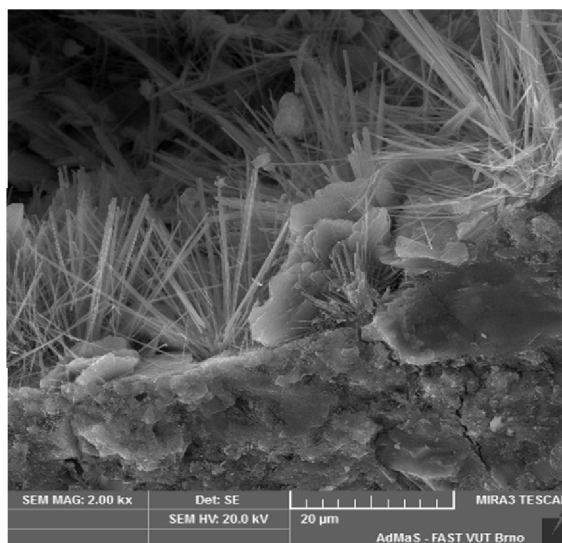
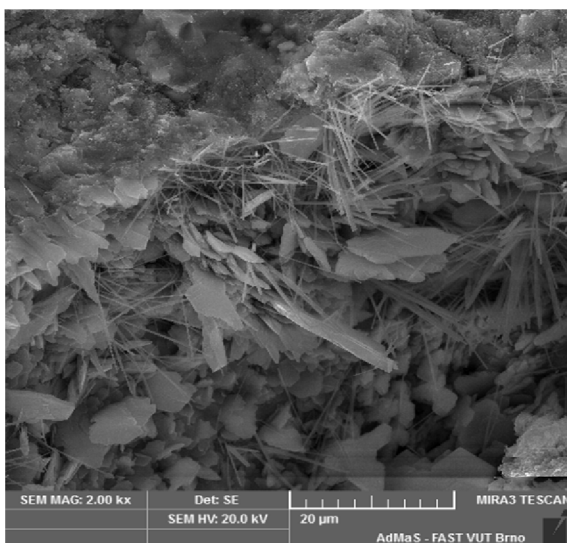
2.000x



2.000x

lomová strana

2.000x



Obr. 452-456: Morfologie hydratovaného referenčního portlandského cementu exponovaného v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 5 °C

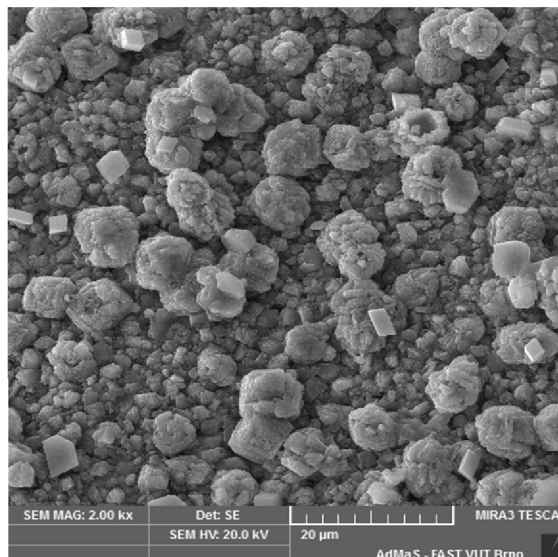
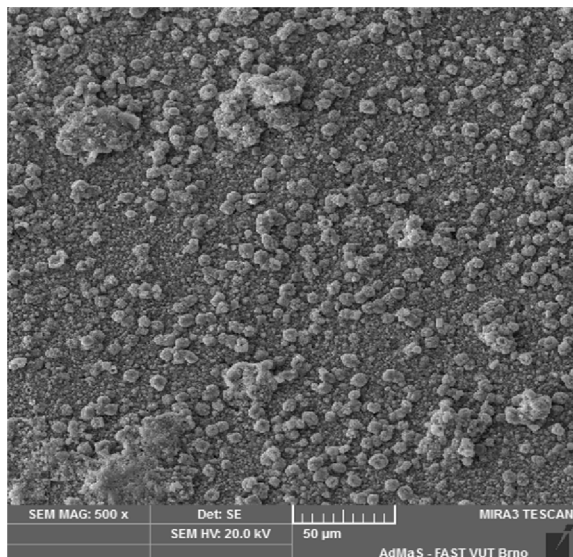
Referenční směsný cement s vápencem

161. den

500x

karbonatovaný povrch

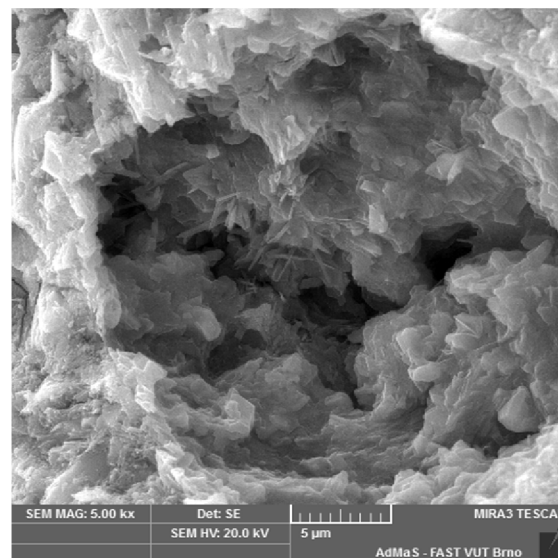
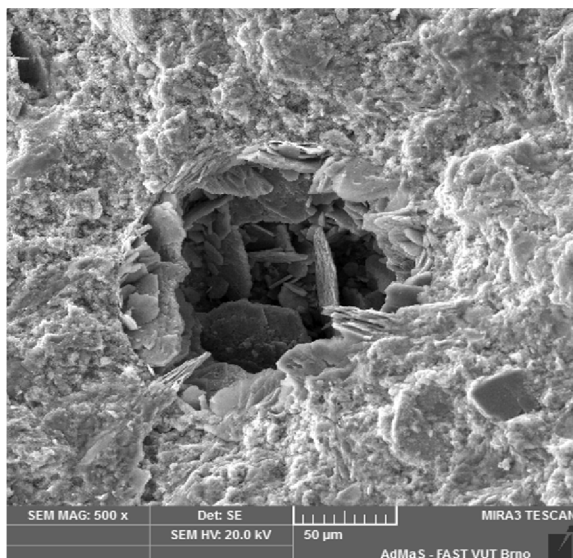
2.000x



500x

lomová strana

5.000x



Obr. 457-460: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s vápencem exponovaného v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 5 °C

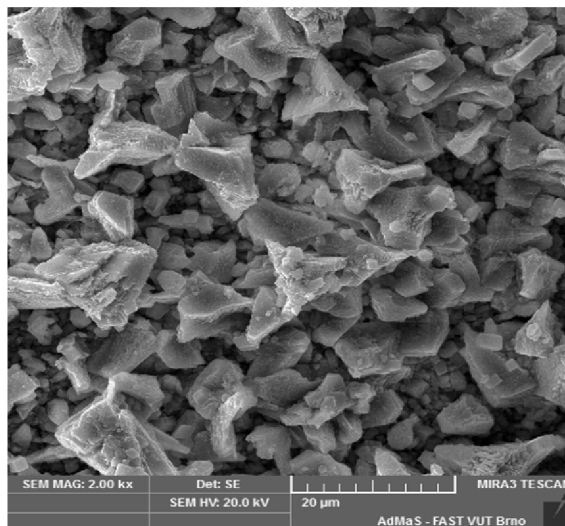
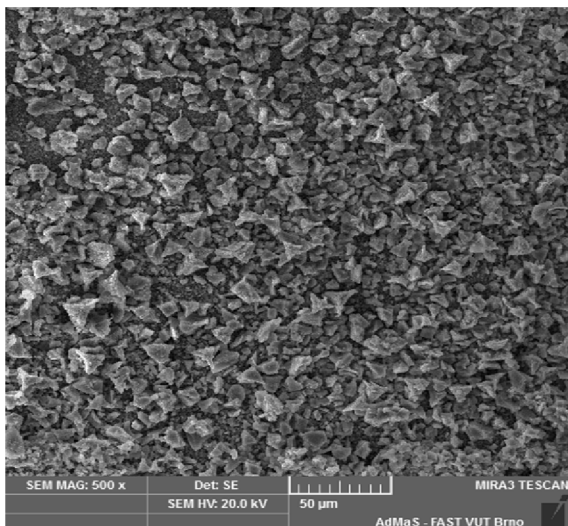
Zkoušený směsný cement s fluidním popílkem

161. den

500x

karbonatovaný povrch

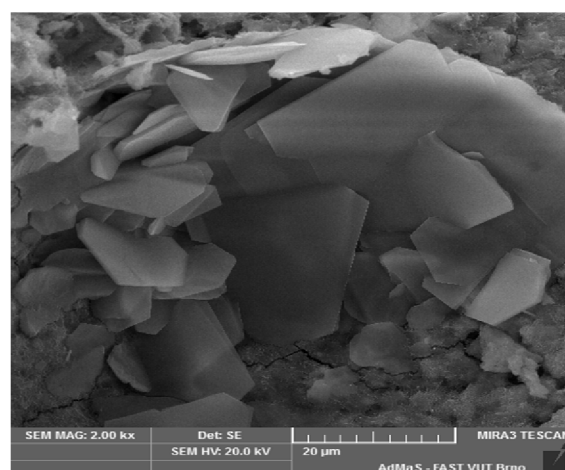
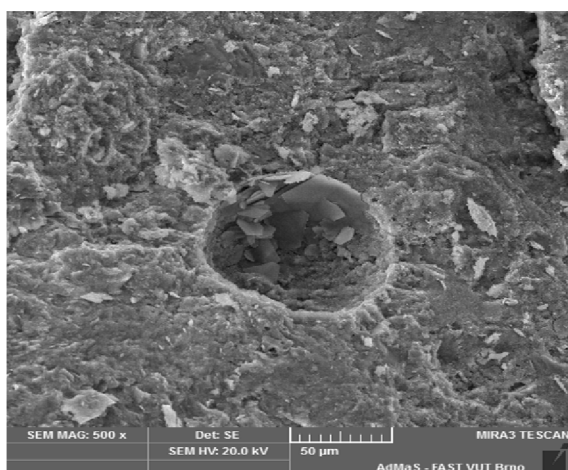
2.000x



500x

lomová strana

2.000x



Obr. 461-464: Morfologie hydratovaného zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem exponovaného v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C

Při posuzování morfologie vzorků uložených v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 5 °C byla ve všech případech pozorována silná karbonatace povrchových částí exponovaných vzorků. Na lomové ploše pak byly shledány stejné hydratační zplodiny jako při uložení v prostředí nasycené vodní páry za laboratorní teploty 5 °C. Hlavní součástí mikrostruktury byl ve všech třech vzorcích C-S-H gel, z něhož vyrůstaly krystaly typu outer, a to hexagonální, dobře vyvinutá zrna portlanditu a masivní prizmatická zrna ettringitu.

C) **Prostředí kyseliny uhličité při teplotě 40 °C**

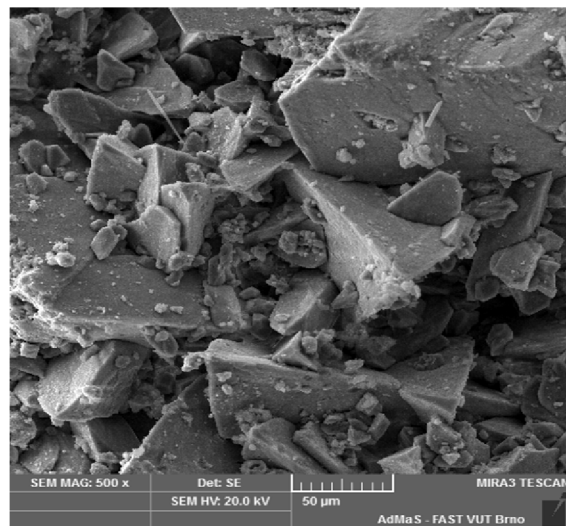
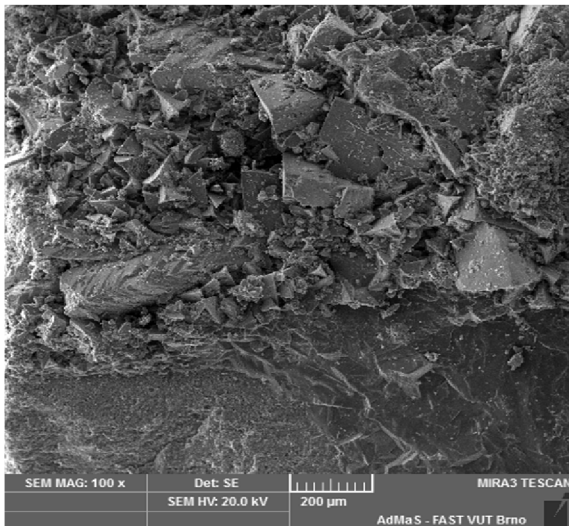
Referenční portlandský cement

161. den

100x

karbonatovaný povrch

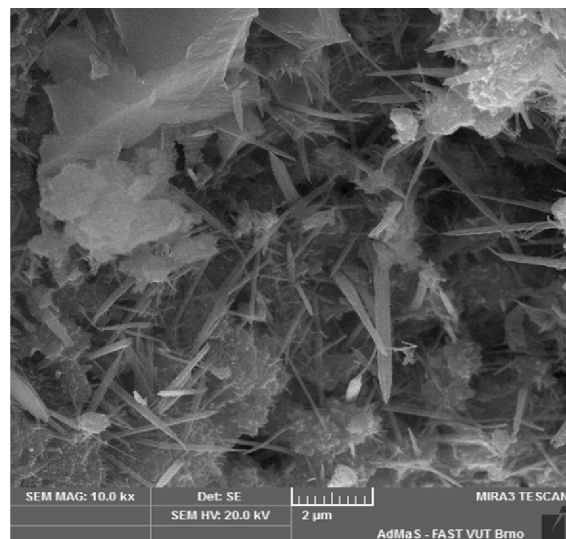
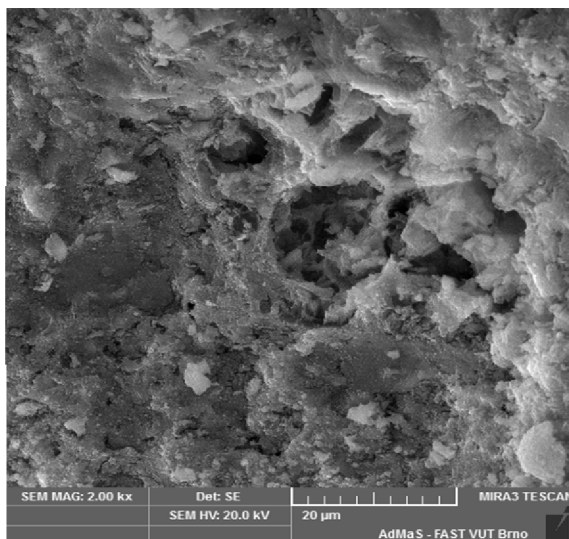
500x



2.000x

lomová strana

10.000x



Obr. 465-468: Morfologie hydratovaného referenčního jednosložkového cementu exponovaného v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 40 °C

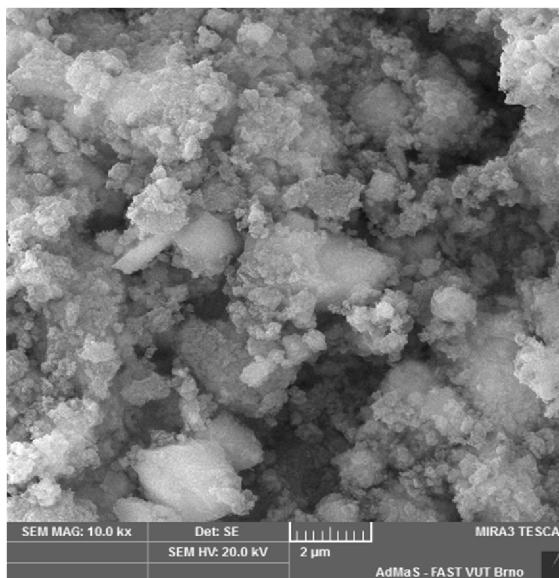
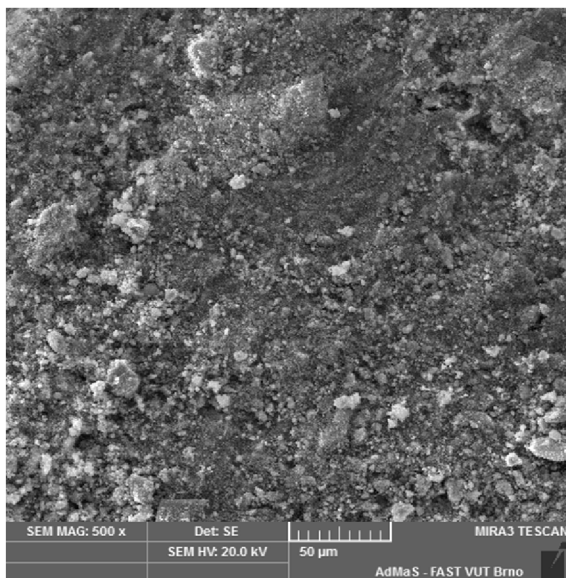
Referenční směsný cement s vápencem

161. den

500x

karbonatovaný povrch

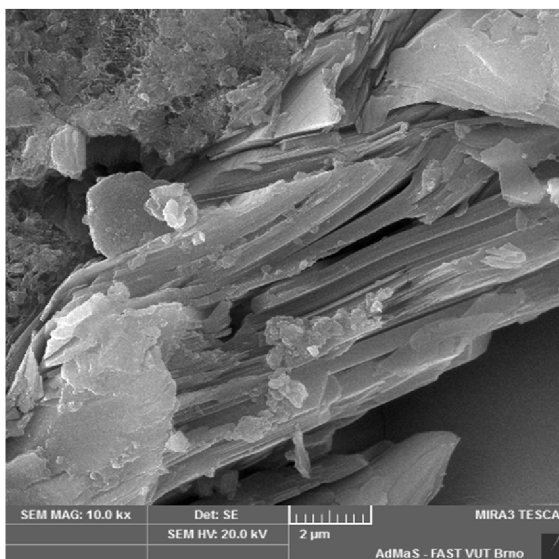
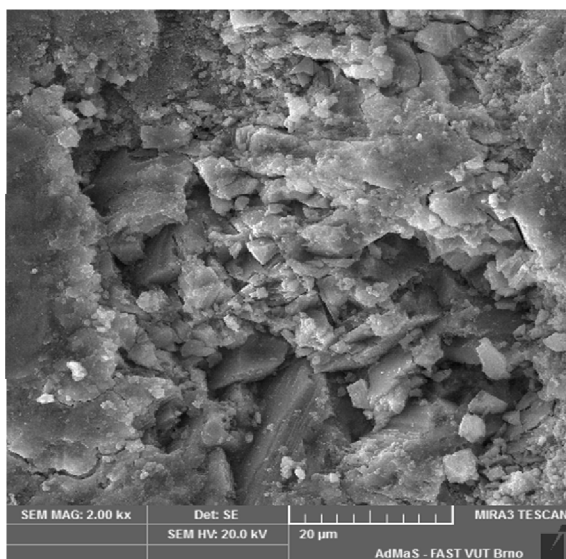
10.000x



2.000x

lomová strana

5.000x



Obr. 469-472: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s vápencem exponovaného v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 40 °C

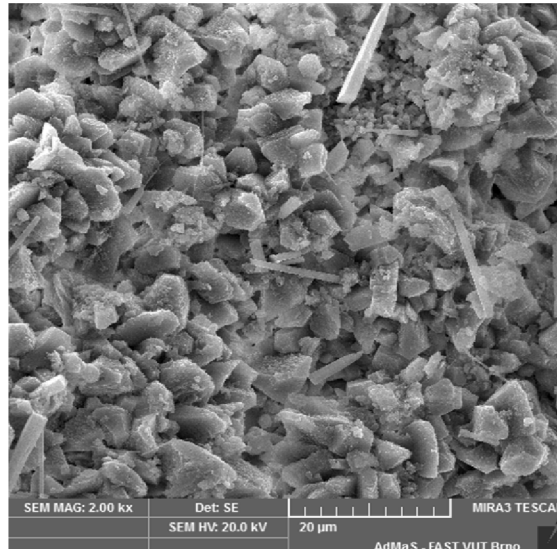
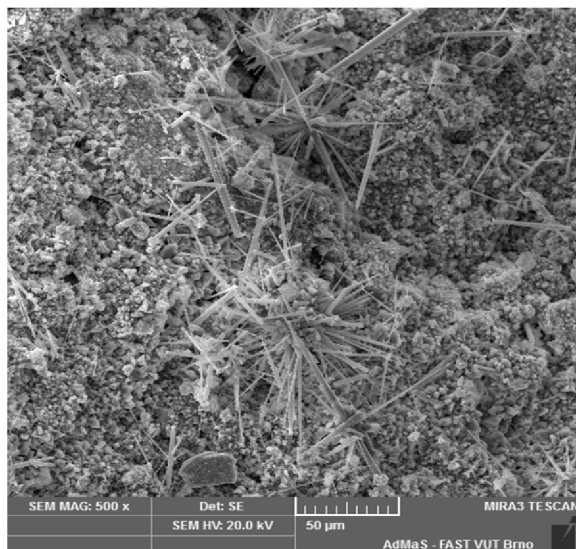
Zkoušený směsný cement s fluidním popílkem

161. den

500x

karbonatovaný povrch

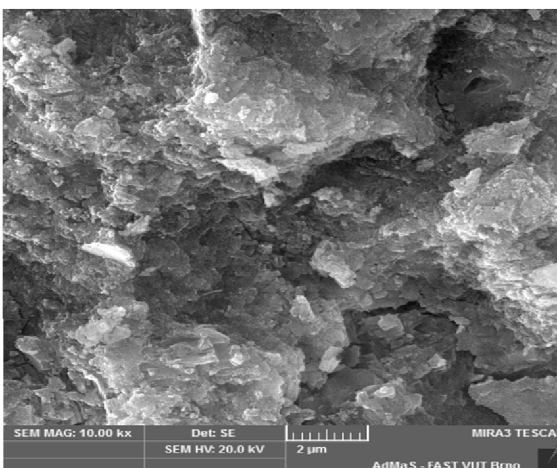
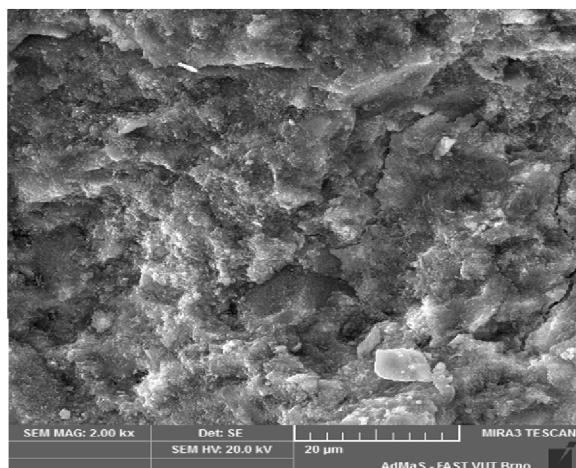
2.000x



5.000x

lomová strana

10.000x



Obr. 473-476: Morfologie hydratovaného zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem exponovaného v prostředí kyseliny uhličitě při teplotě 40 °C

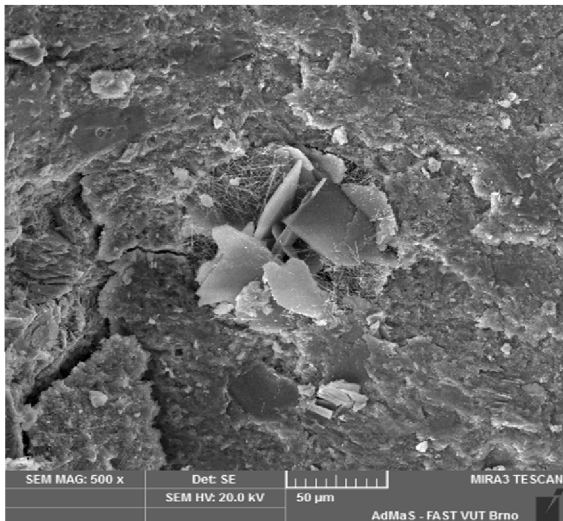
Stejně jako v předešlém případě byly pod zkarbonatovaným povrchem vzorků patrné na lomových plochách typické hydratační zplodiny cementu, a to C-S-H gel, masivní tyčinkovitá zrna ettringitu a hexagonální zrna portlanditu. Kromě uvedeného se u vzorku referenčního směsného cementu s vápencem podařilo zachytit i zprohýbaná lístečkovité zrna C-A-H fázi.

D) Vodní prostředí při teplotě 5 °C

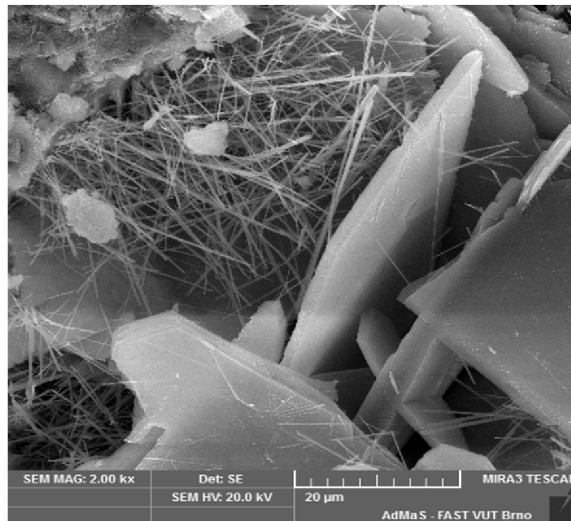
Referenční portlandský cement

161. den

500x



2.000x

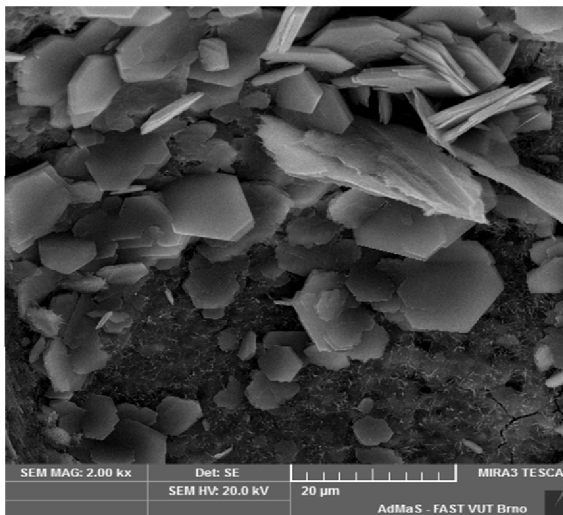


Obr. 477-478: Morfologie hydratovaného referenčního jednosložkového cementu exponovaného ve vodním prostředí o teplotě 5 °C

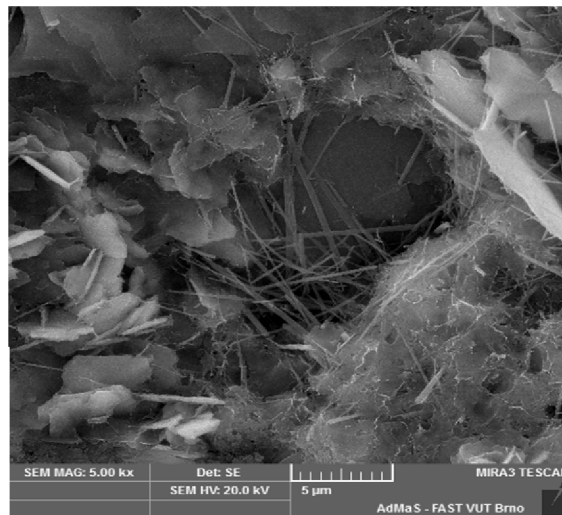
Referenční směsný cement s vápencem

161. den

2.000x



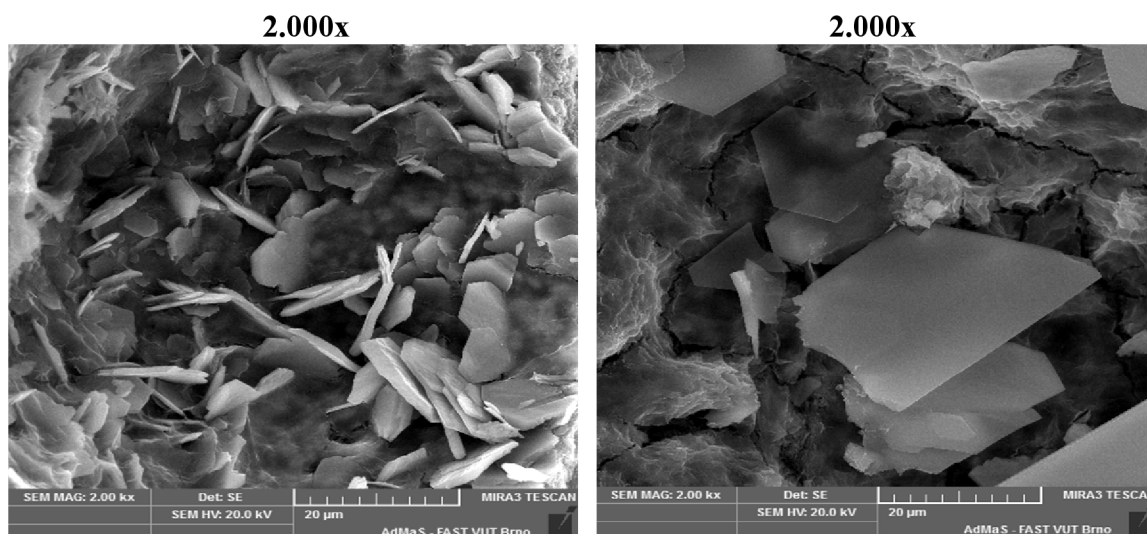
5.000x



Obr. 479-480: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s vápencem exponovaného ve vodním prostředí při teplotě 5 °C

Zkoušený směsný cement s fluidním popílkem

161. den



Obr. 481-482: Morfologie hydratovaného zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem exponovaného ve vodním prostředí při teplotě 5 °C

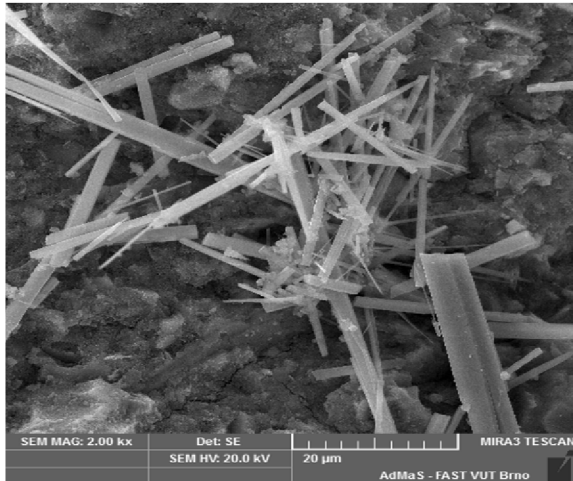
Při uložení v tomto prostředí nebyly u hydratovaných cementů shledány prakticky žádné změny oproti uložení v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 20°C. Mikrostruktura všech vzorků se skládala ze základní matrice C-S-H gelu, masivních krystalů portlanditu a ettringitu, u vzorků směsných cementů s vápencem a s fluidním popílkem byla též sporadicky identifikována lístkovitá zrna C-A-H fází.

E) Vodní prostředí při teplotě 40 °C

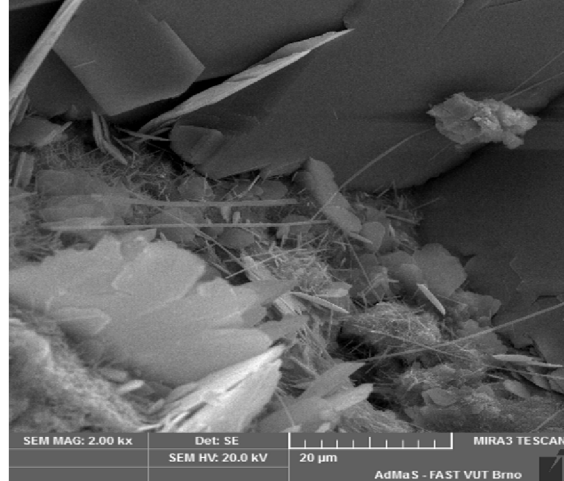
Referenční portlandský cement

161. den

2.000x



2.000x

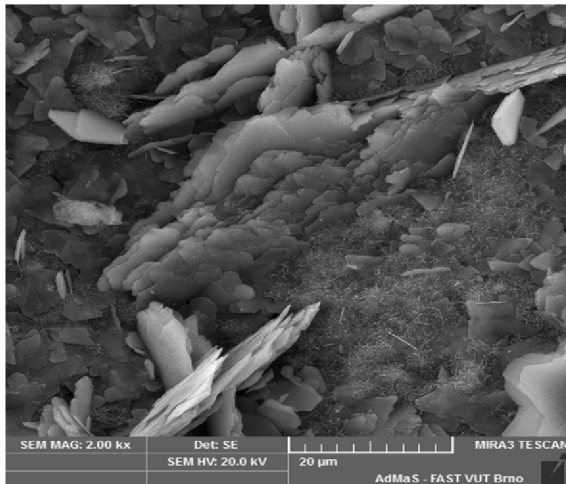


Obr. 483-484: Morfologie hydratovaného referenčního jednosložkového cementu exponovaného ve vodním prostředí o teplotě 40 °C

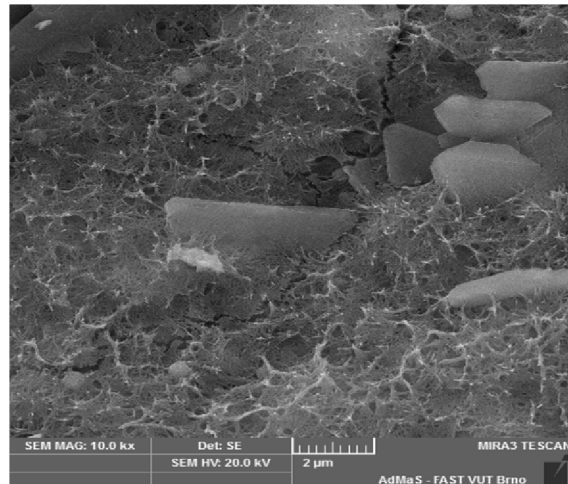
Referenční směsný cement s vápencem

161. den

2.000x



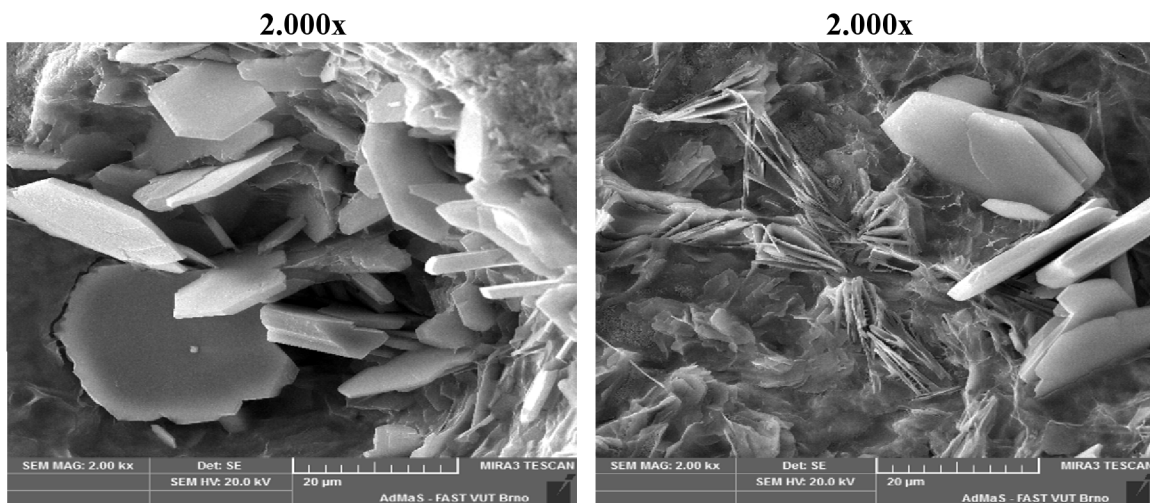
10.000x



Obr. 485-486: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s vápencem exponovaného ve vodním prostředí při teplotě 40 °C

Zkoušený směsný cement s fluidním popílkem

161. den



Obr. 487-488: Morfologie hydratovaného zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem exponovaného ve vodním prostředí při teplotě 40 °C

Ve srovnání s předchozím způsobem uložení byl při expozici ve vodním prostředí za teploty 40°C zásadní rozdíl pozorován jen u vzorku směsného cementu s fluidním popílkem. Zde totiž byla kromě obvyklých hydratačních produktů, tj. C-S-H gelu, portlanditu a ettringitu, dobře patrná přítomnost subtilních laminárních zrn, jednoznačně odlišitelných od masivních hexagonálních zrn portlanditu, která lze přisoudit v soustavě cementového kamene přítomnému monosulfátu.

Lze konstatovat, že závěry ze sledování morfologie hydratovaných cementových past jsou v souladu s výsledky RTG-difrakční i termické analýzy. Všechny vzorky obsahovaly především C-S-H gel, u něhož byla při dlouhodobém uložení pozorovatelná transformace do kryptokrystalické struktury minerálu C-S-H II, z dalších hydratačních zplodin pak byl vždy identifikován portlandit a ettringit. Vzorky uložené v prostředí kyseliny uhličité se nadto vyznačovaly silně zkarbonatovaným povrchem, složení vnitřních částí pak bylo stejné jak výše uvedeno. U vzorků obou směsných cementů s poměrně nízkým podílem síranových iontů vzhledem k obsahu trikalciualuminátu ve slínku byly vedle ettringitu zastoupeny i C-A-H fáze, jejichž morfologie odpovídá zprohýbaným lístkovitým zrnům. Kromě toho u zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem vystaveného zvýšené teplotě 40 °C byla identifikována i poměrně subtilní hexagonální zrna monosulfátu, vznikajícího reakcí kalciumhydroaluminátových fází s ettringitem.

9. Diskuze výsledků

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- V rámci experimentálních prací byly připraveny tři vzorky portlandského cementu, a to jeden referenční jednosložkový, jeden referenční směsný s vápencem jako inertní příměsí a jeden zkoušený směsný cement s fluidním popílkem jako příměsí. U obou směsných cementů byl srovnán obsah síranových iontů na stejnou hodnotu 1,25% SO₃. Ve zkoušeném směsném cementu s fluidním popílkem pocházely síranové ionty výhradně z popílku, v referenčním směsném cementu byly nadávkovány formou sádrovce jako regulátoru tuhnutí.
- Při sledování hydratačního procesu za normálních podmínek, tj. při expozici vzorků v prostředí nasycené vodní páry za laboratorní teploty 20 °C, bylo zjištěno, že oproti referenčnímu jednosložkovému cementu vykázaly oba směsné cementy nedostatek síranových iontů již k počátečnímu zreagování minerálu C₃A na ettringit. V případě referenčního směsného cementu byl nedostatek síranových iontů pouze dílčí, avšak u směsného cementu s popílkem veškeré síranové ionty zreagovaly přednostně s hlinitokřemičitou amorfní fází, která je základní součástí fluidního popílku. V důsledku uvedeného došlo při hydrataci obou směsných cementů k rané tvorbě C-A-H fází, konkrétně C₄AH₁₃ a ojediněle též C₂AH₈. Uvedený proces lze v případě referenčního směsného cementu považovat za spíše jen okrajový, kdežto v případě zkoušeného směsného cementu s popílkem hydratoval na C-A-H fáze veškerý ve slínku přítomný trikalciumpuluminát.
- Popsané složení cementů pak mělo určující vliv i na celkový průběh hydratačního procesu. Hydratační proces referenčního jednosložkového cementu se ve všech sledovaných prostředích ubíral cestou tvorby C-S-H gelu s jeho velice pozvolnou přeměnou na krystalický C-S-H II, vedle něhož jako vedlejší hydratační zplodina vznikal portlandit, který v prostředí kyseliny uhličité zejména povrchově přecházel na kalcit, a konečně cestou vzájemné reakce mezi trikalciumpuluminátem a sádrovcem za vzniku ettringitu, velice pozvolna přecházejícího na monosulfát.

- U referenčního směsného cementu s vápencem byla stejně jako v předchozím případě hlavním hydratačním procesem tvorba C-S-H fází doprovázená vznikem portlanditu, v prostředí kyseliny uhličitě přecházejícího na kalcit. Na rozdíl od předchozího cementu však nebylo pozorováno snižování obsahu ettringitu s dobou expozice v libovolném prostředí. Důvodem tohoto jevu bylo to, že v nadbytku přítomná C-A-H fáze reagovala s dobou uložení nikoli s ettringitem na monosulfát, nýbrž s přítomným vápencem na karbonátový komplex, který stejně jako monosulfát náleží do skupiny AFm fází.
- Zkoušený směsný cement s fluidním popílkem vykazoval již od raného hydratačního stádia ve všech sledovaných prostředích přítomnost značného obsahu C-A-H fází, vznikajících hydratací C_3A za nepřítomnosti sádrovce. Ettringit, který byl v tomto hydratovaném cementu identifikován, pocházel výhradně z reakce mezi anhydritem II a hlinitokřemičitou amorfni fází z fluidního popílku. S dobou uložení docházelo pak ve všech sledovaných prostředích ke zdatnému dosycování ettringitu touto C-A-H fází, a tím k jeho transformaci na monosulfát. Proces transformace ettringitu do monosulfátu byl z hlediska zkoušených prostředí katalyzován zvýšenou teplotou, při které tvorba monosulfátu nastávala dříve a v podstatně větším rozsahu.
- Co se týče vlivu sledovaných prostředí, lze konstatovat, že ani v jednom ze zvolených prostředí nebyla identifikována transformace ettringitu do thaumasitu. U referenčního vzorku jednosložkového cementu se vliv kyseliny uhličitě, stejně jako u ostatních sledovaných vzorků, projevil prakticky jen povrchovou karbonatací, zvýšená teplota pak přispěla k určitému urychlení hydratačního procesu. U referenčního vzorku směsného cementu s vápencem byla ve všech sledovaných prostředích pozorována reakce nadbytečného podílu C-A-H fází s vápencem za vzniku karbonátového komplexu, ettringit byl ve všech sledovaných prostředích v podstatě stabilní. U zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem byla pozorována značná nestabilita ettringitu, a to zvláště v prostředích se zvýšenou teplotou. Tato však vedla ke zvýšené tvorbě monosulfátu, nikoli ke tvorbě thaumasitu.
- V souladu s výše popsaným průběhem hydratačního procesu všech tří cementů při expozici za normálních podmínek byly i stanovené technologické vlastnosti. Měrný povrch obou referenčních cementů byl srovnán na přibližně stejnou hodnotu, což však v případě směsného cementu s fluidním filtrovým popílkem nebylo vzhledem k jeho mimořádné jemnosti možné. Tento rozdíl se dále ukázal jako zcela zásadní pro dosahované hodnoty dalších sledovaných vlastností. V první řadě byl totiž vysokým

měrným povrchem ovlivněn vodní součinitel pro přípravu kaše normální konzistence, jehož hodnota byla u cementu s fluidním popílkem až o 25% vyšší než u obou cementů referenčních. Vysokou hodnotou vodního součinitele byl dále způsoben pokles pevností zkoušeného cementu, a to nejen vůči referenčnímu cementu jednosložkovému, ale i vzhledem k referenčnímu směsnému cementu s vápencem. V tomto směru lze však dále zmínit, že zkoušený cement s fluidním popílkem vykázal poměrně dobré počáteční pevnosti. Tyto byly vyvolány absencí sádrovce jako regulátoru tuhnutí trikalciualuminátu, a tudíž rychlým počátečním zpevněním v důsledku tvorby C-A-H fází. Stejně jako u pevnostních charakteristik se vysoký vodní součinitel zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem projevil i rozdíly v objemové hmotnosti, která byla vždy nižší než u obou cementů referenčních.

10. Závěr

V souladu se zadáním byla experimentální část diplomové práce zaměřena na studium chování směsného cementu s fluidním popílkem s ohledem na tvorbu zvýšeného podílu ettringitu a jeho možnou transformaci do thaumasitu.

V rámci této studie byly připraveny tři cementy, z nichž dva sloužily jako referenční cement jednosložkový a referenční směsný cement s vápencem, třetím byl zkoušený směsný cement s filtrovým fluidním popílkem. Všechny tři cementy byly podrobeny stanovení základních technologických vlastností a dále sledování průběhu hydratačního procesu v pěti zvolených prostředích. Jednalo se o expozici v základním laboratorním prostředí v nasycené vodní páře za laboratorní teploty 20 °C, dále v prostředí kyseliny uhličitě za teploty 5 °C a 40 °C a konečně ve vodním prostředí za těchto teplot 5 °C a 40 °C.

Výsledkem práce bylo s ohledem na výše uvedené zadání zjištění, že v žádném ze sledovaných prostředí nebyla ani při půlroční době sledování identifikována přítomnost thaumasitu. V soustavě směsného cementu s fluidním popílkem sice docházelo k transformaci ettringitu, a to zvláště za zvýšené teploty, avšak tato vedla ke tvorbě monosulfátu. Jako poměrně velmi stabilní byl vyhodnocen ettringit v soustavě směsného cementu s vápencem, kde nadbytečné C-A-H fáze přecházely přednostně s přítomným vápencem do karbonátového komplexu.

I když použitý portlandský slínek byl vybrán tak, aby obsahoval co nejnižší podíl trikalciualuminátu, a tak vytvořil předpoklad pro možnou tvorbu thaumasitu, byl stále pozorován jeho nadbytek, vedoucí k transformaci do monosulfátu či karbonátového komplexu. Vzhledem k dalšímu pokračování v této studii lze proto doporučit vyzkoušet typ portlandského cementu brownmilleritického s minimalizovaným obsahem C_3A , ve kterém by tvorba thaumasitu mohla potenciálně nastat.

11. Použitá literatura

- [1] ŠAUMAN, Z., Maltoviny I, 1. vydání, Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [2] HLAVÁČ, J., Základy technologie silikátů, 1. vydání, Praha: SNTL, 1981, 520 s.
- [3] ČSN EN 197-1. Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Český normalizační institut, Praha: 2003.
- [4] KNĚŽEK, J., a kol., Ekologické a ekonomické zpracování průmyslových odpadních materiálů, 4. díl Stavební kompozity s aplikací jemnozrnných průmyslových odpadních materiálů, 1. vydání, Brno, 2012, ISBN 978-80-87397-05-3.
- [5] VAVŘÍN, F., Maltoviny, Vysoké učení technické v Brně, Brno, 1980.
- [6] Portlandské směsné cementy a portlandské cementy s vápencem: Nové druhy cementů, [online], 5 s. Dostupné z:
http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/portlandske_smesne_cementy_a_portlandske_cementy_s_vapencem.pdf
- [7] Schéma suchého výrobního způsobu [online], dostupné z:
<http://www.hornictvi.info/techpam/kdc/1.htm>
- [8] FEČKO, P.; KUŠNIEROVÁ, M; LYČKOVÁ, B.; ČABLÍK, V.; FARKAŠOVÁ, A., Popílky, VŠB-TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, ISBN 80-248-0327-5, Ostrava, 2003.
- [9] Schéma uhelné elektrárny [online], dostupné z: <http://www.energyweb.cz>
- [10] VILIMEC, L, Stavba kotlů - I. díl, skripta VŠB-TU Ostrava, ISBN 80-248-0076-4, Ostrava, 2006.
- [11] Princip ohniště s cirkulující fluidní vrstvou [online], dostupné z:
<http://www.chempoint.cz>
- [12] Databáze minerálů [online], dostupné z: <http://www.mineral.cz>
- [13] WARREN, READON, The solubility of ettringite at 25 °C, Cement and Concrete research [online], 1994, dostupné z: <http://www.sciencedirect.com>
- [14] BENSTED J., Thaumaside – direct, woodforlite and other possible formation routes, Cement and Concrete Composites [online], 2003, dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com>

12. Seznam použitých zkratk

kg -1 kilogram, jednotka hmotnosti

MPa -1 megapascal, jednotka pevnosti

m - 1 metr, jednotka délky

CEM - normové označení cementu

A - oxid hlinitý Al_2O_3

C - oxid vápenatý CaO

S - oxid křemičitý SiO_2

F - oxid železitý Fe_2O_3

H - voda H_2O

C_3S - alit

C_2S - belit

C_3A - trikalciumaluminát

C_4AF - brownmillerit

13. Seznam rovnic, tabulek a obrázků

Seznam rovnic

(1) Rozklad uhličitanu vápenatého.....	14
(2) Vznik trikalciumaluminátu.....	15
(3) Vznik alitu.....	15
(4) Hydratace alitu.....	18
(5) Hydratace belitu.....	18
(6) Hydratace trikalciumaluminátu.....	18
(7) Vznik ettringitu.....	18
(8) Vznik monosulfátu.....	18
(9) Hydratace brownmilleritu.....	19
(10) Hydratace oxidu vápenatého.....	20
(11) Hydratace oxidu hořečnatého.....	20
(12) Modul bazicity strusky.....	21
(13) Vznik ettringitu.....	29
(14) Přímá cesta vzniku thaumasitu.....	29
(15) Přímá cesta vzniku thaumasitu.....	29
(16) Vznik thaumasitu reakcí ettringitu.....	30
(17) Vznik thaumasitu reakcí ettringitu.....	30

Seznam tabulek

Tabulka 1: Hlavní slínkové minerály [1].....	15
Tabulka 2: Mechanismus hydratace portlandského cementu [1].....	17
Tabulka 3: Druhy cementů [3].....	21
Tabulka 4: Požadavky na mechanické a fyzikální vlastnosti uvedené jako charakteristické hodnoty [3].....	21
Tabulka 5: Chemický a fázový rozbor slínku Hranice.....	35
Tabulka 6: Chemické rozbor srovnávaných popílků.....	36
Tabulka 7: Chemický rozbor fluidního popílku Hodonín.....	37
Tabulka 8: Technologické vlastnosti sledovaných cementů.....	39

Seznam obrázků

Obr. 1: Schéma suchého způsobu výroby cementu [7].....	12
Obr. 2: Schéma uhelné elektrárny [9].....	25
Obr. 3: Princip ohniště s cirkulující fluidní vrstvou [11].....	27
Obr. 4: Rengenogram slínku Hranice.....	34
Obr. 5: Pevnost v tlaku v závislosti na době hydratace.....	40
Obr. 6: Pevnost v tahu za ohybu v závislosti na době hydratace.....	40
Obr. 7: Objemová hmotnost v závislosti na době hydratace.....	40
Obr. 8-26: Rentgenogramy hydratovaných cementů exponovaných v prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C.....	43-44
Obr. 27-98: Rentgenogramy hydratovaných cementů exponovaných v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 5 °C.....	45-49
Obr. 99-170: Rentgenogramy hydratovaných cementů exponovaných v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 40 °C.....	51-55

Obr. 171-242: Rentgenogramy hydratovaných cementů exponovaných ve vodním prostředí při teplotě 5 °C.....	56-61
Obr. 243-314: Rentgenogramy hydratovaných cementů exponovaných ve vodním prostředí při teplotě 40 °C.....	62-66
Obr. 315-331: Termická analýza hydratovaných cementů exponovaných v prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C.....	68-73
Obr. 332-342: Termická analýza hydratovaných cementů exponovaných v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 5 °C.....	73-77
Obr. 343-353: Termická analýza hydratovaných cementů exponovaných v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 40 °C.....	77-80
Obr. 354-364: Termická analýza hydratovaných cementů exponovaných ve vodním prostředí při teplotě 5 °C.....	81-84
Obr. 365-373: Termická analýza hydratovaných cementů exponovaných ve vodním prostředí při teplotě 40 °C.....	84-87
Obr. 374-401: Morfologie hydratovaného referenčního jednosložkového cementu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C.....	88-92
Obr. 402-425: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s vápencem exponovaného v prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C.....	93-97
Obr. 426-451: Morfologie hydratovaného zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem exponovaného v prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20 °C.....	98-102
Obr. 452-456: Morfologie hydratovaného referenčního jednosložkového cementu exponovaného v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 5 °C.....	103
Obr. 457-460: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s vápencem exponovaného v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 5 °C.....	104
Obr. 461-464: Morfologie hydratovaného zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem exponovaného v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 5 °C.....	105
Obr. 465-468: Morfologie hydratovaného referenčního jednosložkového cementu exponovaného v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 40 °C.....	106
Obr. 469-472: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s vápencem exponovaného v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 40 °C.....	107
Obr. 473-476: Morfologie hydratovaného zkoušeného směsného cementu s fluidním popílkem exponovaného v prostředí kyseliny uhličité při teplotě 40 °C.....	108
Obr. 477-478: Morfologie hydratovaného referenčního jednosložkového cementu exponovaného ve vodním prostředí při teplotě 5 °C.....	109
Obr. 479-480: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s vápencem exponovaného ve vodním prostředí při teplotě 5 °C.....	109
Obr. 481-482: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s fluidním popílkem exponovaného ve vodním prostředí při teplotě 5 °C.....	110
Obr. 483-484: Morfologie hydratovaného referenčního jednosložkového cementu exponovaného ve vodním prostředí při teplotě 40 °C.....	111
Obr. 485-486: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s vápencem exponovaného ve vodním prostředí při teplotě 40 °C.....	111
Obr. 487-488: Morfologie hydratovaného referenčního směsného cementu s fluidním popílkem exponovaného ve vodním prostředí při teplotě 40 °C.....	112