



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

RYCHLOVAZNÝ SILNIČNÍ CEMENT

QUICK SETTING ROAD CEMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Daniel Coufal

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.

BRNO 2020



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

Student	Bc. Daniel Coufal
Název	Rychlovazný silniční cement
Vedoucí práce	prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Datum zadání	31. 3. 2019
Datum odevzdání	10. 1. 2020

V Brně dne 31. 3. 2019

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA,
dr.h.c.
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

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

Liu, JY et al, Influence of mineral nano-fibers on the physical properties of road cement concrete material, Construction and Building Materials 190 (2018) 287–293.

Wu, QS et al, Utilization of nickel slag as raw material in the production of Portland cement for road construction, Construction and Building Materials, 193 (2018) 426–434.

HEWLETT, P.,C., Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, ISBN-13 978-0-7506-6256-7.

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

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. 2nd edition, published, London: Thomas Telford Publishing, 1997, 459 p., ISBN 0-7277-2592-0.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Cílem práce je návrh aditiva, které by umožnilo časově řízené rozpínání cementové pasty, působící proti jejímu přirozenému smršťování v průběhu hydratace.

V rámci práce proveďte:

- Rešerši z dostupných literárních zdrojů na dané téma.
- Studium vlivu změn fázového složení slínku na fyzikálně chemické vlastnosti a kinetiku hydratačního procesu.
- Návrh potenciálních rozpínacích přísad.
- Studium účinku MgO jako možného aditiva. Návrh pálicích režimů pro tepelný rozklad MgCO₃, následné stanovení rychlosti hydratace a objemových změn hydratujícího MgO a studium vlivu přídatku MgO na fyzikálně chemické vlastnosti a průběh hydratačního procesu takto modifikovaného cementu.

Rozsah práce cca 80 - 100 stran formátu A4 včetně příloh.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

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

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce se zabývá studiem oxidu hořečnatého vypáleného různými pálíciemi režimy a jeho možnostmi využití jako potencionální expanzní přísady. Teoretická část se věnuje především objemovým změnám a způsobu jejich ovlivnění. Praktická část práce je zaměřena na sledování morfologie, fázového složení a průběhu hydratace oxidu hořečnatého.

KLÍČOVÁ SLOVA

Oxid hořečnatý, objemové změny, hydratace, smrštění, rozpínání, XRD analýza, brucit

ABSTRACT

The thesis deals with the study of magnesium oxide burned by various burning regimes and his possibilities of its usage as potential expansion additive. The theoretical part of the thesis concerns mainly the volume changes and how they can be influenced. The practical part focuses on monitoring morphology, phase composition and the hydration process of magnesium oxide.

KEY WORDS

Magnesium oxide, volume changes, hydration, shrinkage, expansion, XRD analysis, brucite

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Bc. Daniel Coufal *Rychlovazný silniční cement*. Brno, 2020. 97 s., Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *Rychlovazný silniční cement* zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 10. 1. 2020

Bc. Daniel Coufal
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc. za odborné vedení, cenné rady a připomínky při zpracování této práce. Dále bych chtěl poděkovat zejména Ing. Dominiku Gazdičovi, Ph.D. a dalším zaměstnancům ÚTHD FAST VUT, kteří mi jakkoli pomohli. V neposlední řadě děkuji své rodině, která mě po celou dobu studia vždy podporovala.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I. TEORETICKÁ ČÁST	12
1. Cement.....	12
1.1. Výroba cementu.....	12
1.1.1 Vstupní suroviny	12
1.1.2 Mletí a homogenizace.....	13
1.1.3 Kalcinace a chlazení	13
1.1.4 Mletí slínku na cement.....	14
2. Složení cementu	15
2.1. Chemické složení cementu	15
2.1.1 Cementářské moduly	15
2.2. Mineralogické složení	17
2.3. Hydratační procesy	18
2.3.1 Kalciumsilikáty	20
2.3.2 Trikalciumaluminát ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).....	21
2.3.3 Tetrakalciumaluminátferit ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$).....	22
2.3.4 Vedlejší složky slínku.....	22
3. Dělení cementů	23
3.1. Portlandský cement	24
3.2. Portlandský směsný cement	24
3.3. Vysokopeční cement.....	24
3.4. Pucolánový cement.....	24
3.5. Směsný cement	24
3.6. Speciálních cementy.....	26
3.6.1 Rychlovazný cement.....	26
3.6.2 Belitický cement.....	26
3.6.3 Bílý cement.....	26
3.6.4 Hlinitanový cement	26
3.6.5 Síranovzdorný portlandský cement.....	27
3.6.6 Silniční cement	27
3.6.7 Rozpínavý cement	27
3.6.8 Hořečnatý cement.....	27
4. Fyzikální vlastnosti cementu	29

4.1.	Měrná hmotnost	29
4.2.	Počátek a doba tuhnutí	29
4.3.	Měrný povrch	29
4.4.	Hydratační teplo	30
4.5.	Objemová stálost	30
4.6.	Pevnostní charakteristiky	30
5.	Objemové změny v cementových kompozitech	31
5.1.	Vlivy objemových změn.....	31
5.2.	Typy trhlin dle způsobu vzniku	32
5.2.1	Plastické trhliny	32
5.2.2	Autogenní trhliny	32
5.2.3	Smršťovací trhliny	34
5.2.4	Teplotní trhliny	34
5.2.5	Expanzní trhliny	35
5.3.	Faktory ovlivňující objemové změny	35
5.4.	Možnosti ovlivnění objemových změn.....	36
5.4.1	Kalcium–sulfo–alumináty	36
5.4.2	Oxid vápenatý a hořečnatý	36
5.4.3	Expanzivní přísady	37
5.4.4	Protismršťovací přísady (SRA)	37
5.4.5	Rozptýlená výztuž.....	37
5.4.6	Experimentální práce zkoumající vliv příměsí na bázi MgO.....	37
II.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
1.	Cíl práce	39
2.	Metodika práce.....	39
3.	Postup prací	41
4.	Použité suroviny a přístroje	42
4.1.	Použité suroviny.....	42
4.2.	Použité přístroje	42
5.	Vyhodnocení výsledků	44
5.1.	Vlastnosti vypáleného magnezitu.....	44
5.1.1	Fázové složení.....	44
5.1.2	Fyzikálně chemické vlastnosti vypáleného magnezitu	57
5.1.3	Průběh hydratačního procesu vypáleného magnezitu	63
5.2.	Vlastnosti cementu modifikovaného vypáleným magnezitem	84

5.2.1 Fyzikálně chemické vlastnosti.....	84
5.2.2 Průběh hydratačního procesu.....	85
6. Diskuze výsledků	89
7. Závěr.....	91
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	92
SEZNAM OBRÁZKŮ	95
SEZNAM TABULEK	97

Úvod

Výstavba dálnic a silnic, resp. jejich přestavba je v dnešní době velmi rezonovaným tématem. Probíhá velké množství rekonstrukcí starých dálničních úseků a započínají stavby nových silnic a dálnic. V obou případech je důležitým požadavkem mimo finančního hlediska také faktor času, resp. rychlost výstavby či rekonstrukce.

Několik desítek let staré úseky dálnic v porovnání s často i vícekrát rekonstruovanými asfaltovými povrchy mohou vrhat negativní dojem obecně na betonový povrch komunikací, avšak je třeba zohlednit to, že technologie výstavby z dob minulých byla překonána a některé negativní faktory, jako je například hlučnost při pojezdu cementobetonového krytu, byly do jisté míry eliminovány.

Cementobetonové kryty mají v porovnání s živičným krytem řadu výhod. Zajišťují větší míru bezpečnosti při jízdě z důvodu lepších protismykových vlastností, nepohlcují světlo jako černé asfaltové povrchy, tudíž je zajištěna lepší viditelnost pro uživatele vozovky, lépe odolávají mechanickému namáhání a není tak potřeba častých oprav a rekonstrukcí. Zatímco asfaltové povrchy se rekonstruují v průměru jednou za šest až sedm let, kdy mezi tímto časovým úsekem bývají navíc frézovány, u cementobetonového krytu dochází k výraznějším opravám v době okolo dvaceti let od výstavby, z uvedeného vyplývají nižší provozní náklady provozovatele komunikací v případě cementobetonových krytů.

V dnešní době, kdy je kladen důraz především na rychlost výstavby a co nejrychlejší uvedení zhotoveného úseku do provozu je po užívaných cementech vyžadován především rychlý nárůst počátečních pevností. S tím je však spojen fenomén objemových změn, resp. smršťování, které z dlouhodobého hlediska podkopává jednu z předností cementobetonového krytu, neboť vzniklé mikrotrhlíky se zvláště v posledních letech, kdy dochází během zimy k několikerému cyklování zamrzání a rozmrzání, dále zvětšují nabýváním objemu zamrzlé vody v pórech a postupně tak rozrušují spolu s rozmrazovacími prostředky strukturu povrchu vozovky. Tím je zkracována životnost cementobetonových krytů.

To má za následek jednak zvýšené finanční nároky, ale také negativní ohlasy veřejnosti, neboť probíhající opravy omezují plynulost dopravy a prodlužují čas strávený na cestách. Na základě těchto důvodů je na místě se zabývat úpravou cementů, např. modifikací expanzními činidly, kterými by bylo možné zvýšit trvanlivost staveb.

I. Teoretická část

1. Cement

Pojem „cement“, kterým nazýváme maltovinu tuhnoucí i pod vodou má svůj původ v latinském výrazu „caementa“, kterým Římané označovali zdivo z lomového kamene a pojiva. [4]

Portlandský cement je hydraulické pojivo vyráběné z práškové anorganické suroviny – slínku, který po smísení s vodou nabývá plastických vlastností a následně v důsledku hydratačních dějů dochází k procesu tuhnutí a tvrdnutí. Po zatvrdnutí jsou nabyté fyzikálně mechanické vlastnosti stálé na vzduchu i ve vodě. [1]

Cement jako takový je v podstatě směs slínku a sádrovce, případně dalších vhodných příměsí. Slínkem nazýváme předem přesně chemicky složenou surovinovou směs z vhodných oxidů vypálenou při vysokých teplotách okolo 1450 °C. [1; 4]

Chemické složení vypalované směsi by mělo odpovídat standardním specifikacím pro portlandský cement. [1]

1.1. Výroba cementu

Výroba cementu je stále kontrolována, a to již od získání surovin v lomu, kde se zjišťuje jejich chemické složení, dále pak při samotné výrobě slínku během jeho výpalu a chlazení, a v neposlední řadě je kontrolován samotný cement uložený v silech. [3]

1.1.1 Vstupní suroviny

Mezi základní vstupní suroviny patří především vápence hydraulické, tedy ty, které v sobě obsahují jistý podíl „nečistot“ – oxidů hliníku, železa a křemíku, čímž je zajištěna žádaná hydraulická. Hydraulické oxidy se dají získat také těžbou jílu, hlín, popřípadě břidlic. Těžba probíhá v lomech pomocí nejčastěji clonových odstřelů (případně jsou suroviny získávány povrchově). Vzniklá rubanina je dopravena k drtičům, kde dochází k získání menších frakcí, které se následně dále drtí, melou a homogenizují. [3; 4]



Obr. 1 – Lom Mokrá [22]

Primární zdroje potřebných oxidů jsou často doplňovány korekčními surovinami v případě nedostatku jednotlivých potřebných hydraulických oxidů. Pro doplnění Al_2O_3 bývá přidáván bauxit, kyzové výpalky pro získání Fe_2O_3 a jako korekce SiO_2 slouží kupříkladu křemenný písek. [3; 4]

Pro zintenzivnění výrobního procesu, ať už jde o zvýšení melitelnosti a zvýšení reaktivnosti směsi či snížení pálící teploty bývají přidávány látky zušlechťující, tzv. intezifikátory (CaF_2), minealizátory (sádrovec) a legující přísady (fosforit, apatit). [4; 5]

1.1.2 Mletí a homogenizace

Před samotným výpalem je žádoucí docílit velmi jemné frakce, neboť účinnost slinovacího procesu, jenž během výpalu slínku probíhá je závislá právě na velikosti částic. Rozlišujeme dva, resp. tři výrobní postupy, a sice tzv. mokrá, suchý a polosuchý způsob. V České republice je nejrozšířenější suchý způsob

V případě suchého výrobního postupu jsou vstupní suroviny rozemílány, za probíhajícího sušení přívodem spalin z pece, na moučku. Při užití mokrého postupu je do směsi přidána voda za vzniku kalu. Pomletá surovinová moučka je dále homogenizována a ukládána v silech, odkud se odebírá na předehřev. [14]

1.1.3 Kalcinace a chlazení

Surovinová moučka postupuje řadou cyklonových výměníků, kde dochází k jejímu postupnému předehřívání až na teplotu 800–900 °C, kterou dosahuje při

vstupu do rotační pece. Směs dále postupuje rotační pecí a za zvyšující se teploty dosahující 800–1200 °C dochází postupně k tzv. kalcinaci, tedy k rozkladu CaCO_3 za vzniku aktivního CaO a k vzniku prvních slínkových minerálů. Následným posunem za zvyšující se teploty na 1200–1300 °C probíhá tzv. suché slinování. Probíhají reakce CaO s hydraulickými oxidy, tvoří se tavenina a slínkové minerály, které mezi sebou reagují. Následujícím dějem je taveninové slinování při 1400–1500 °C. Ve vzniklé tavenině dochází k dalšímu vzniku slínkových minerálů a jejich reakcí spolu s oxidy vápna a hořčíku. [1; 5; 14]

Slinováním vzniká z původně práškové směsi slínek ve formě několika centimetrových šedých zrn. Takto aglomerovaný horký slínek vypadává z pece do chladiče, kde pro zachování fázového složení dochází k jeho prudkému ochlazení. [1; 5; 14]



Obr. 2 – Výměníky s rotační pecí [22]

1.1.4 Mletí slínku na cement

Takto zchlazený slínek se po určité době ukládá, načež dochází k semletí a homogenizaci s přidavkem několika procent sádrovce na jemný prášek – portlandský cement. Ten se před expedicí ponechává odležet v sílech, což mu přidává na vaznosti a objemové stálosti. [3; 8]

2. Složení cementu

2.1. Chemické složení cementu

Cement je tvořen řadou oxidů. Především je však tvořen oxidem vápenatým, křemičitým, hlinitým a železitým, v menším množství pak oxidem hořečnatým a dalšími oxidy. Procentuální zastoupení jednotlivých oxidů v běžných slíncích je znázorněno níže: [2]

- CaO 58–67 %
- SiO₂ 16–26 %
- Al₂O₃ 2–5 %
- Fe₂O₃ 2–5 %
- MgO 1–5 %
- Mn₂O₃ 0–3 %
- SO₃ 0,1–2,5 %
- P₂O₅ 0–1,5 %
- K₂O+Na₂O 0–1 %
- TiO₂ 0–0,5 %

2.1.1 Cementářské moduly

Složení surovinové směsi se řídí při výpočtu tzv. moduly, jež byly sestaveny empiricky na základě srovnání chemických složení kvalitních a nekvalitních slínek. V modulech jsou brány v potaz obsahy jednotlivých oxidů ve slínku v hmotnostních procentech a rozmezí hodnot, ve kterém moduly pro dobré cementy kolísají. Oxidy se označují zkráceně písmenem, CaO = C, SiO₂ = S, AL₂O₃ = A, Fe₂O₃ = F. [5]

Je však nutno podotknout, že vedle chemického složení kvalitu vyráběného slínku ovlivňují další faktory, např. způsob výpalu, rychlost chlazení, jemnost mletí apod. [4]

Modul Hydraulický

$$M_H = \frac{C}{S+A+F} = 1,9 - 2,2 \quad (1)$$

Cementy s vyšším hydraulickým modulem obsahují zvýšený podíl C₃S a C₃A, dosahují lepších počátečních pevností, vyššího vývoje hydratačního tepla, menší

odolností vůči agresivnímu prostředí a nejsou zpravidla objemově stálé. Naopak cementy mající M_H nižší nevykazují dobrou vaznost a dosahují nižších pevností. [4; 5]

Modul silikátový

$$M_S = \frac{S}{A+F} = 1,7 - 2,7 \quad (2)$$

S rostoucí hodnotou se slínek obtížněji pálí a cementy z něj vyrobené pomaleji tuhnou a tvrdnou, avšak mají lepší chemickou odolnost při dodržení stejného M_H . [4; 5]

Modul Aluminátový

$$M_A = \frac{A}{F} = 1,5 - 2,5 \quad (3)$$

Obecně platí, že se zvyšující se hodnotou M_A narůstá vypalovací teplota slínek, dále se pak zrychluje tuhnutí a zvyšují se počáteční pevnosti cementů spolu se zvyšujícím se vývojem hydratačního tepla, většího smrštění a snižující se chemickou odolností, což je dáno vyšším obsahem C_3A . [5]

Pro speciální druhy cementů může tento modul dosahovat hodnot vyšších než 8, což platí pro bílé cementy, a naopak hodnot velmi nízkých pro tzv. síranovzdorné „ferrari“ cementy kde M_A může dosahovat hodnoty až 0,64. [5]

Stupeň sycení

Pro popsání vztahu mezi vápnem a hydraulickými oxidy slouží výpočet tzv. stupně sycení. Jedná se o poměr CaO – jeho teoretickému množství potřebnému k úplnému zreagování s příslušnými oxidy (S, A, F). Hodnoty S_s se v minulosti na základě dlouhodobých zkušeností několikrát upřesňovaly. S prvním popisem přišel Bogue (4), poté Kühl (5) a následně Lee a Parker (6), jejichž vztah je brán jako nepřesnější. [4]

$$S_s = \frac{C}{2,8S \cdot 1,1A \cdot 0,35F} \quad (4)$$

$$S_s = \frac{C}{2,8S \cdot 1,1A \cdot 0,7F} \quad (5)$$

$$S_s = \frac{C}{2,8S \cdot 1,18A \cdot 0,65F} \quad (6)$$

Jestliže hodnota S_s dle Lee a Parkera odpovídá 100, obsah CaO obsažený v surovinové směsi zreagoval beze zbytku. V případě $S_s > 100$ by došlo k nežádoucímu výskytu volného vápna ve slínku. Obvyklé hodnoty pro portlandské cementy se pohybují v rozmezí 91–93 %, s nižší hodnotou S_s se můžeme setkat např. u belitických cementů. Cementy s vyšším obsahem C_3S a C_3A vykazují S_s v rozmezí 93–97 %. [4]

Modul Kalorický

$$M_k = \frac{C_3S + C_3A}{C_2S + C_4AF} = 0,3 - 1,8 \quad (7)$$

Udává poměr mezi slínkovými minerály s vyšším a nižším vývinem hydratačního tepla. [5]

Modul agresivity

$$M_{ag} = \frac{S+F}{C+A} = < 0,3 \quad (8)$$

Vyjadřuje poměr slínkových minerálů přispívajících k chemické odolnosti vůči minerálům náchylným na působení agresivního prostředí. [5]

2.2. Mineralogické složení

Portlandský cement obsahuje jak krystalické, tak i amorfni fáze. Celkem můžeme identifikovat okolo dvaceti slínkových minerálů, převažující zastoupení (okolo 90 % z celkové hmoty slínku) však zaujímají čtyři hlavní minerály. Jsou to trikalciumpsilikát (křemičitan trojvápenatý), dikalciumpsilikát (křemičitan dvojvápenatý), trikalciumaluminát (hlinitan trojvápenatý) a tetrakalciumaluminátferit (hlinitoželezitan čtyřvápenatý). [8]

V cementářském odvětví je klasický chemický zápis těchto čtyř minerálů zkrácen do podoby praktických vzorců C_3S , C_2S , C_3A a C_4AF . Mimo to mohou být popisovány také mineralogickým názvem. [8]

Tab. 1 – Přehled hlavních složek cementářského slínku [8; 14]

	Název	Zkrácený vzorec	Slovní označení	Obsah [%]	Hydratační teplo [kJ.Kg ⁻¹]
Hlavní složky	Trialkciumsilikát	C ₃ S	alit	35-75	500
	Dikalciomsilikát	C ₂ S	belit	5-40	250
	Tetralkciumaluminátferit	C ₄ AF	celit brown-millerit	9-14	420
	Trialkciumaluminát	C ₃ A	amorfní fáze	3-15	910
Vedlejší složky	Oxid vápenatý	CaO	volné vápno	<4	1160
	Oxid hořečnatý	MgO	periklas	<5	

2.3. Hydratační procesy

Z makroskopického hlediska lze hydrataci rozdělit do dvou fází, a sice tuhnutí a tvrdnutí. Obecně lze říct, že cementová pasta přechází postupnou transformací z kapalně či plastické formy, za zvyšující se viskozity systému a pozvolné tvorby mikrostruktury, do konečného pevného zatvrdlého stavu. Termín tuhnutí se užívá k popisu zatuhnutí cementové pasty, tvrdnutí se vztahuje k získání pevnosti na vytvrzené cementové pastě. [11]

Celý proces hydratace lze charakterizovat časovým chováním nebo vývinem hydratačního tepla reprezentovaným kalorimetrickou křivkou ilustrující uvolňované teplo během tuhnutí a počátečního vytvrzování portlandského cementu. [11]

Vzhledem ke složení cementu započnou po smíchání s vodou hydratační reakce s rozdílnou rychlostí. Rychlost (kinetika) hydratace v portlandském cementu může být znázorněna následovně (9). [7; 10]



Jak je z této posloupnosti patrné, kalciumalumináty se podílí především na tuhnutí, kdežto kalciumsilikáty na tvrdnutí systému. [10]

Modelování hydratačních reakcí mimo samotné zastoupení slínkových minerálů ovlivňují především faktory, jako je jemnost mletí neboli křivka zrnitosti cementu, vodní součinitel, přítomnost příměsí a přísad, teplota a relativní vlhkost. U běžně mletých cementů probíhá hydratace především na povrchu částic, čímž dochází k zamezení

pronikání vody do vnitřních částí zrn. Ta mohou zůstat nezhydratovaná a plnit tak funkci plniva. [7; 8]

Hydratace portlandského cementu představuje složitý komplex reakcí mezi slínekovými minerály, síranem vápenatým a vodou. Bývá popisován rozdělením do několika period, které se vyznačují odlišným stupněm hydratace. [4; 7]

První perioda, tzv. indukční se rozděluje na dvě údobí. První preindukční perioda trávající velmi krátce (10–15 minut) představuje smáčení zrn cementu. Současně se smáčením dochází ve vzniklé suspenzi k prvním reakcím vody se slínekovými minerály. Preindukční období se vyznačuje velkou rychlostí uvolňování hydratačního tepla, rozpouštěním aluminátů a síranu, vzniku Ca(OH)_2 a AFt fází. Druhé indukční období se vyznačuje naopak pomalým uvolňováním hydratačního tepla, vzrůstá viskozita suspenze a nastává úbytek silikátů. Tvoří se zárodky krystalů Ca(OH)_2 a C–S–H. Pokračuje tvorba AFt fází. Druhé období je ukončeno asi 2 hodiny od zamíchání. [7]

Druhá perioda popisuje přechod systému do tuhého skupenství. Trvá přibližně od 2 do 12 až 24 hodin od zamíchání. Alit rychle hydratuje za vzniku dlouhovláknitého C–S–H a krystalů portlanditu. Zvětšuje se měrný povrch systému až tisíckrát. Dochází k přibližování zrn cementu, neboť prorůstají hydratačními produkty. Tento děj je závislý na vodním součiniteli, je-li vysoký, zpomaluje tuhnutí, protože zrna cementu jsou od sebe více vzdálena. V tomto údobí dochází k tvorbě mikrostruktury cementového kamene. [7]

Třetí perioda popisuje vznik drobnovláknitých fází C–S–H, již vzniklý ettringit postupně přechází na monosulfát AFm, nastává hydratace belitu a snižuje se vývin hydratačního tepla. S rostoucí dobou od smísení cementu s vodou dále klesá rychlost hydratace. Po období 28 dní dále dochází k „dozrávání“ struktury, které trvá několik let. V prostorech mezi zrny nastává rekrystalizace fází. Hydratační produkty vznikající v roztoku mimo zrna cementu částečně vyplňují kapiláry a póry cementového kamene. [7]

Dle Diamonda, Konda a Lacha je průběh hydratace popsán v následujících pěti stadiích. [21]

V prvním stadiu (období několika minut) dochází ke smáčení zrn a prvním chemickým reakcím slínekových minerálů, které doprovází exotermická reakce. Dochází k rozpouštění aluminátů se síranu za vzniku primárního ettringitu. [21]

Během druhého stadia (období několika hodin) vzrůstá viskozita systému, exotermické děje jsou již pozvolnější, dochází k tvorbě krystalizačních zárodků C–A–H a C–A–F–H fází a prvním podílům C–S–H gelů. [21]

Třetí stadium (období několika dní) se vyznačuje vysokým stupněm hydratace. Probíhá intenzivní tvorba C–A–H a C–A–F–H fází a C–S–H gelů. [21]

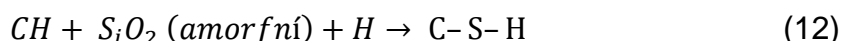
V následujícím období ohraničeného dobou do 28 dní je stupeň hydratace již nízký. Je to zapříčiněno pomalým transportem vody do vnitřních částí slínekových zrn, které jsou na svém povrchu pokryty vzniklými hydratačními produkty. Změny v systému jsou fyzikálního charakteru, zhutňování mikrostruktury, dehydratace gelů a s tím spojen nárůst pevnosti. [21]]

Během posledního stadia, které trvá nadále po osmadvaceti dnech, pokračují děje fyzikálního charakteru. Dochází k linearizaci C–S–H gelů a k tvorbě kryptokrystalické až krystalické struktury systému. [21]

2.3.1 Kalciumsilikáty

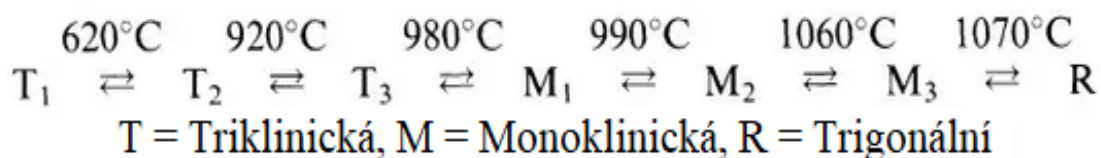
Hydratace silikátových minerálů vede přes rozdílný průběh ke vzniku prakticky totožného produktu, a sice hydratovanému křemičitanu vápenatému – afwillitu. Liší se množství vzniklého portlanditu a kinetika reakcí, kdy reakce belitu je značně pomalá, hlavní podíl zhydratuje teprve po několika týdnech. [6; 8]

Trikalciumsilikát ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) a dikalciumsilikát ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) se v průběhu hydratace rozkládají a uvolňují hydroxid vápenatý $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – v cementářské notaci značený CH, díky kterému je možné přidávat do cementů pucolánové či latentně hydraulické příměsi. Ty pak s CH tvoří C–S–H gely viz. rovnice (12). Reakci C_3S s vodou nelze exaktně stechiometricky vyjádřit vzhledem k tomu, že vedle portlanditu vznikající C–S–H gely mají kolísající složení. Reakční mechanismus hydrosilikátů zjednodušeně popisují rovnice (10) a (11). [2; 5; 6; 8]



Reakční přeměna pravděpodobně probíhá převážně v tuhé fázi a koloidní gel se objevuje bez předchozího rozpouštění původně přítomných slínekových minerálů. Určitý podíl rozpouštěcích a rekrystalizačních dějů je nejspíš také přítomen, avšak dominantním jsou topochemické děje čili procesy v pevných fázích. [8]

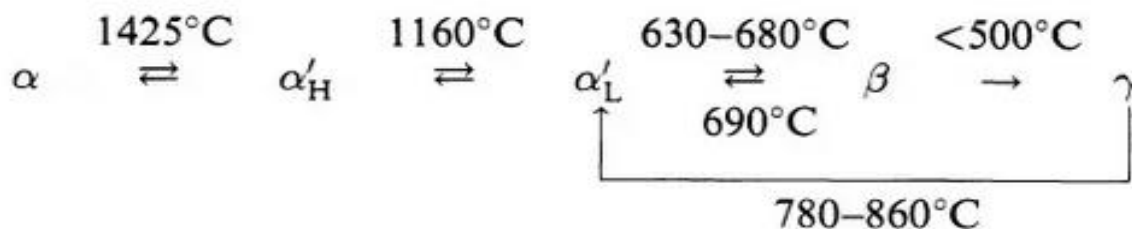
C₃S je hlavní složkou alitu. Krystalograficky se vyskytuje v sedmi modifikacích a třech soustavách, jejichž existenční oblasti jsou znázorněny na obr. č. 3. Nejčastěji se vyskytuje v modifikacích M₁ a M₃. [5; 6]



Obr. 3 – Existenční oblasti C₃S [6]

Trikalciumsilikát se vyznačuje velkou reaktivností, která se projevuje rychlým růstem pevností v počátečních fázích hydratace a značným vývinem hydratačního tepla. [5]

Belit se ve slínku může vyskytovat ve všech svých modifikacích v závislosti na podmínkách výpalu a následném chlazení γ-C₂S, na který přechází β-C₂S za pozvolného chlazení je však vzhledem ke svému slabým hydraulickým vlastnostem nežádoucí, proto se rychlým ochlazením slínku dosahuje zachování β-C₂S. V případě enormně rychlého chlazení α'-C₂S, jenž dosahuje oproti β-C₂S vyšších pevností. [5; 6]

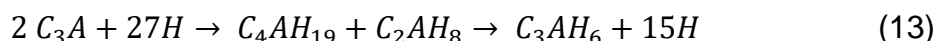


Obr. 4 – Modifikační přeměny C₂S v závislosti na teplotě [6]

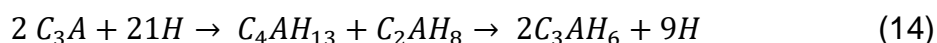
C₂S se vyznačuje pomalejším ale déle trvajícím růstem pevností a menším vývinem hydratačního tepla. [5]

2.3.2 Trikalciumaluminát (3CaO·Al₂O₃)

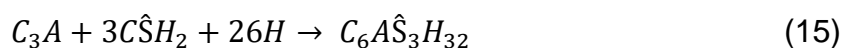
Trikalciumaluminát hydratuje velmi rychle. Jedná se však o komplex hydratačních reakcí. Dominantní reakci lze zapsat rovnicí (13) [1; 4; 8; 10]



Další vzniklé alumináty jsou C₂AH₂, za přítomnosti CaO také C₄AH₁₃, který následně přechází na kubický hydrogrossular C₃AH₆. (14). [1; 4; 7; 10]



Vzhledem k rychlosti reakcí mají vzniklé alumináty hlavní podíl na tuhnutí cementu. V praxi je však žádoucí proces tuhnutí zpomalit. K potlačení těchto reakcí je používán sádrovec (CaSO_4 , zkráceně $\text{C}\hat{\text{S}}$), který způsobuje přednostní tvorbu ettringitu dle rovnice (15), ten dále přechází na monosulfát dle rovnice (16), který je propustnější a je považován za stabilnější v zatuhlém stavu cementové pasty. [1; 4; 10; 13]



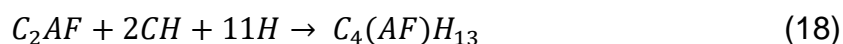
Zpomalující účinek sádrovce spočívá v zachování pohyblivosti zrn, kdy na povrchu vzniklý trisulfát neovlivňuje zpracovatelnost, avšak zabraňuje hydratační reakci zbylého nezreagovaného zrna trikalciualuminátu. Tento děj nemá dopad na konečné pevnosti, neboť v pozdějších fázích hydratace je vliv C_3A na pevnosti zanedbatelný. V přítomnosti vápna dochází k tzv. falešnému tuhnutí cementu, rovnice (17), k němuž dochází v případě absence sádrovce, případně jeho nedostatečného množství. [1; 4; 8; 10; 13]



Trikalciualuminát se vyznačuje velmi velkým vývinem hydratačního tepla a nepříznivě ovlivňuje také objemovými změnami v podobě většího smrštění a nízké odolnosti vůči agresivnímu prostředí, zejména síranovým vodám. [5]

2.3.3 Tetrakalciualuminátferit ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)

Brown-millerit se ve slínku vyskytuje v podobě tuhého roztoku sloučenin C_2F a C_2A , jeho složení je proměnlivé, proto se pro zjednodušení uvažuje jako C_4AF . V systému je znám jako tzv. světlá mezerní hmota. Pomáhá vzdorovat hořčnatému rozpínání, k pevnostem přispívá menší mírou v pozdějších fázích tvrdnutí cementu. Jeho reakce je ve srovnání s C_3A velmi pomalá a silně závisí na obsahu železa. Hydrataci feritové fáze za přítomnosti portlanditu znázorňuje rovnice (18). [4; 5; 7; 8; 10]



2.3.4 Vedlejší složky slínku

Téměř každý portlandský cement obsahuje jistý podíl, zpravidla 1 % CaO , který není vázán v silikátech. Tento volný oxid vápenatý reaguje s vodou za vzniku

hydroxidu (v krystalické formě portlandit) dle rovnice (19). Portlandit vytváří ve vytvrzeném cementu alkalické prostředí, které jen zvolna zaniká karbonatací Ca(OH)_2 účinkem vzdušného CO_2 . Vzhledem k vysokým teplotám výpalu slínku není oxid vápenatý příliš reaktivní, proto jeho vyšší obsah může negativně ovlivnit objemovou stálost. [4; 5; 10; 15]



Další vedlejší složkou obsaženou v cementech je oxid hořečnatý. Jeho větší podíl je vázán ve struktuře alitu a dalších slínkových minerálů. Zbylý podíl je přítomen jako volné MgO (značený jako M) – periklas. Ve srovnání s CaO jeho reakce probíhá podstatně nižší rychlostí podle rovnice (20) za vzniku brucitu. Mg(OH)_2 . Spolu s C_3A a jistým množstvím skelné fáze (jejíž podíl může dosahovat až 25 %) tvoří tzv. tmavou mezerní hmotu, jež přispívá k pevnostem cementu. [5; 10; 15]



3. Dělení cementů

Na základě odlišného mineralogického složení slínku, a z něj vyplývajících rozdílných vlastností, rozřazujeme cement dle normy ČSN EN 197-1 ed. 2 do těchto pěti hlavních skupin: [9]

- CEM I Portlandský cement
- CEM II Portlandský směsný cement
- CEM III Vysokopeční cement
- CEM IV Pucolánový cement
- CEM V Směsný cement

Dalším rozlišujícím parametrem je normalizovaná pevnostní třída cementu, představující pevnost v tlaku cementových zkušebních těles po 28 dnech. Rozeznáváme pevnostní třídy 32,5 MPa, 42,5 MPa a 52,5 MPa. Dle rychlosti počátečního nárůstu pevností můžeme přiřadit cementům označení R (rychlý nárůst) a N (normální nárůst). [9]

3.1. Portlandský cement

Specifickou vlastností je rychlý nárůst pevností a uvolnění většího množství hydratačního tepla, což omezuje jeho využití pro výstavbu masivních konstrukcí. Skládá se výhradně ze slínku a sádrovce. [1]

3.2. Portlandský směsný cement

Spolu se slínkem a sádrovcem obsahuje v omezeném množství nejružnější příměsi (struska, křemičité úlety, popílky, pucolány), kterými jsou korigovány vlastnosti čistého portlandského cementu. [13]

3.3. Vysokopecní cement

Vyazuje nižší vývin hydratačního tepla a počátečních pevností. Obohacující složkou je struska, kdy v závislosti na poměru slínku a strusky lze tyto cementy použít také do agresivních prostředí případně jako žárovzdorné betony. [1]

3.4. Pucolánový cement

Mezi aktivní složky patří přírodní či průmyslové pucolány, křemičitý popílek případně křemičitý úlet. Cementy mají pozvolnější nárůst pevností a jsou vhodné pro mokrá prostředí, betonáže v mořských oblastech. [13]

3.5. Směsný cement

Tyto cementy vykazují nízké koncové pevnosti. Jsou tedy vhodné pro nekonstrukční případně nenáročné stavební prvky. [13]

Tab. 2 – Rozdělení cementů dle ČSN EN 197 – 1 ed. 2 [9]:

Hlavní druhy	Označení 27 výrobků (druhy pro obecné použití)		Složení (poměry složek podle % hmotnosti ^a)										Doplňující složky	
			Hlavní složky											
			Slínek	Vysokopecní struska	Křemičitý úlet	Pucolány		Popílek		Kalcinovaná břidlice	Vápenec			
						přírodní	přírodní kalcinované	křemičitý	vápenatý		L	LL		
K	S	D ^b	P	Q	V	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	80-88	<----- 12-20 ----->									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	20-38	31-49	–	<----- 31-49 ----->			–	–	–	–	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 portlandských směsných cementech CEM II/A-M a CEM II/B-M, v pucolánových cementech CEM IV/A a CEM IV/B a ve směsných cementech CEM V/A a CEM V/B mimo slínku musí být deklarovány v označení cementu (viz příklad v kapitole 8).

3.6. Speciálních cementy

Pro zvláštní potřeby je možno vyrobit speciální cement, se specifickými vlastnostmi. Obvykle je těchto vlastností dosahováno rozličným kombinováním podílů základních složek obsažených v cementu. [12]

3.6.1 Rychlovazný cement

Rychlovazným cementem (RVC) jsou označovány takové cementy, které dosahují po sedmi dnech 50 % a po 21 dnech nejméně 80 % svých osmadvaceti denních pevností (oproti běžným cementům dosahujících po sedmi dnech okolo 30 % svých osmadvaceti denních pevností). K urychlení tvrdnutí lze dospět několika způsoby. Jednak volbou vhodného mineralogického složení slínku (vyšší obsah C_3S na úkor C_2S), zvětšením specifického povrchu či přidáním urychlovačů. Ideálně však kombinací několika způsobů. [12]

3.6.2 Belitický cement

V belitických cementech je převažujícím slínkovým minerálem C_2S , díky čemuž je možno provádět pálení slínku při nižších teplotách, což je zajímavé z ekonomického hlediska. Vyznačují se nízkým hydratačním teplem, a proto se hodí pro masivní stavby či podzemní práce. Nevýhodou je však pomalejší nárůst pevností. [12]

3.6.3 Bílý cement

Využívá se především díky svému estetickému charakteru. Bělost je zajišťována použitím co nejčistších vstupních surovin, minimalizací látek obsahujících oxidy železa případně vnášením bělicích příměsí (např. bílá vápencová moučka). [1; 12]

3.6.4 Hlinitanový cement

Na rozdíl od portlandského cementu, jehož základem jsou kalciumsiliáty se hlinitanový cement vyznačuje zvýšeným obsahem kalciumaluminátů. Tyto cementy mohou dosahovat již v řádu několika hodin pevností, kterých dosahují běžné portlandské cementy v řádu týdnů. Další předností je chemická odolnost, především vůči síranovému prostředí. V dnešní době je však užití pro konstrukční účely zakázáno, neboť byla prokázána jeho nestálost, kdy vnitřním zhroucením struktury (tzv. konverzí kalciumaluminátových minerálů) dochází ke ztrátě pevnosti. V dnešní době je využíván především v žárovzdorném průmyslu. [1; 12]

3.6.5 Síranovzdorný portlandský cement

Díky specifickému složení odolávají agresivním síranovým prostředím. Určujícím parametrem je obsah C_3A , který za přítomnosti síranů tvoří nežádoucí ettringit, proto je jeho podíl v těchto cementech minimální. [7]

3.6.6 Silniční cement

Vzhledem k odlišnému způsobu namáhání vozovek jsou na silniční cementy kladeny odchylné požadavky než pro běžné konstrukční betony. Jde především o vyšší pevnost v tahu za ohybu, neboť ta přispívá k odolnosti vůči pojezdu po vozovce („vytrhávání“ hmoty) a klimatickým změnám. Dále musejí odolávat například agresivnímu prostředí třídy XF (prostředí namáhané mrazem), požadována je také odolnost proti obrusu, dobré protismykové vlastnosti a minimální hlučnost způsobenou unikáním vzduchu z pneumatiky při dotyku s povrchem. Mimo to je kladen důraz také na rychlý nárůst pevností. Ten však s sebou nese negativní dopad v podobě vzniku mikrotrhlinek a s tím spojenou sníženou životnost stavby. [7; 12]

3.6.7 Rozpínavý cement

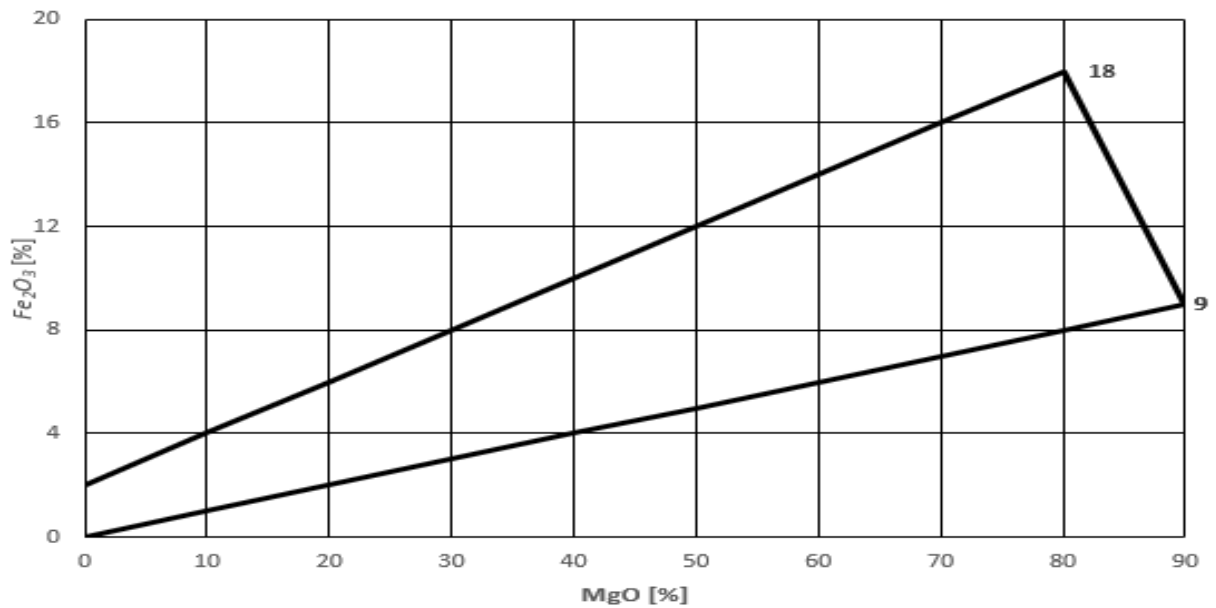
Obsahuje mimo běžných slínkových minerálů určité množství (10–15 %) dalších minerálů s expanzivními vlastnostmi. Rozpínání je založeno na účinku přítomného ettringitu. Vyrábí se typy K a M, kde rozpínavou složkou K typu je tzv. Kleinův komplex C_4A_3S a typu M směs hlinitanového cementu se sádrovcem [1; 7]

3.6.8 Hořečnatý cement

Jedná se o hydraulické pojivo vyrobené běžným technologickým postupem jako portlandský cement, avšak vstupní suroviny vápenec a dolomit obsahují vyšší podíl hořečnaté látky. [12; 17]

V dřívějších dobách byly obavy z užívání hořečnatých surovin v cementu z důvodu hořečnatého rozpínání. Výzkumy na toto téma však dospěly k poznatkům, umožňujícím výše zmíněný negativní jev částečně eliminovat – do suroviny se vnášejí železité složky ve větším podílu. Ty během výpalu pojmu MgO , které tak nemůže dále hydratovat. K. Balthasar ve svých pracích uvádí diagram vymezující hranici hořečnatého pnutí (obr. 5) Vycházel z empiricky sestaveného vzorce (21). [12]

$$Fe_2O_3 = 2(1 + 0,1 MgO) \quad (21)$$



Obr. 5 – Diagram vymezuující hranici hořčnatého rozpínání [17]

Spojnice 2–18 tohoto grafu odděluje oblast objemově stálých hořčnatých cementů od oblasti objemově nejistých hořčnatých cementů. Pod spojnici 0–9 se nachází oblast hořčnatých cementů objemově nestálých. [12]

Prof. Rosa ve své práci [17] stanovil optimální složení, teplotu a způsob chlazení pro přípravu vhodného hořčnatého cementu. Všechny tři parametry hrají důležitou roli pro zajištění stability hořčnatého cementu. Složení jednotlivých slídkových minerálů by mělo náležet oblasti trikalciumpilíkatové a brown–milleriticko–trikalciumpilíkatové, čili obsah C_3S a C_4AF by měl být vyšší oproti C_2S a C_3A . Jistou roli hraje teplota výpalu, kdy byla vysledována jako ideální pálicí teplota 1370–1450 °C. Při vyšších pálicích teplotách přechází periklas ve více nebezpečnou, méně aktivní formu. Důležitým faktorem je také způsob chlazení směsi po výpalu. Rychlým chlazením dochází k zachování vyšších podílů skelné fáze, jež pojme jistý podíl MgO. Tím je docíleno snížení obsahu nebezpečného periklasu. [18]

Dalšími možnostmi zvýšení stability hořčnatých cementů jsou např. přidání popílků či pucolánů, čímž se nebezpečí hořčnatého rozpínání značně snižuje. [12; 17]

4. Fyzikální vlastnosti cementu

Jako každý průmyslový výrobek, i cement musí splňovat jakostní požadavky, které jsou předepsány v normové řadě ČSN EN 196.

4.1. Měrná hmotnost

Měrná hmotnost cementu závisí na jeho mineralogickém složení a množství příměsí. Pro portlandský cement se udává hodnota $3100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. S rostoucím podílem příměsí nahrazujících slínek je hodnota měrné hmotnosti nižší. Stanovení se provádí pyknometrickým vážením. [4]



Obr. 6 – Skleněný pyknometr [25]

4.2. Počátek a doba tuhnutí

Charakteristická vlastnost zajišťující dokonalé promíchání směsi, její následný transport na místo určení a ztuhnutí. Doba tuhnutí je však omezena, aby nezpomalovala samotný proces betonáže či jiných operací využívajících cementového pojiva. V závislosti na druhu cementu je stanovena minimální doba pro počátek a maximální doba pro ukončení procesu tuhnutí. Tyto doby se stanovují pomocí vicatova přístroje na kaši normální konzistence. [4]

4.3. Měrný povrch

Hodnota měrného povrchu je závislá na velikosti částic čili jemnosti mletí. Stanovuje se pomocí tzv. Blaineova přístroje (viz. Obr 7), kdy se zjišťuje doba průchodu odměřeného podílu vzduchu lůžkem předem odváženého množství cementu. Dnešní cementy dosahují hodnot $250\text{--}400 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, přípustné meze jsou $225\text{--}600 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. [4]



Obr. 7 – Blainův přístroj [19]

4.4. Hydratační teplo

Jedná se o jeden z projevů hydratace cementu. V závislosti na mineralogickém složení slínku a druhu cementu se vyvinuté hydratační teplo může lišit, avšak obecně lze říct, že v prvních minutách je vývin hydratačního tepla nejintenzivnější a s postupem času klesá a ustaluje se. [7]

4.5. Objemová stálost

Objemovou stálost, resp. nestálost ovlivňují zejména podíly volného CaO a MgO, tvorba výraznějšího množství ettringitu a alkalicko-křemičitá reakce (způsobována především reakcí s kamenivem). Stanovení se provádí zkušební metodou dle Le Chateliera. Předepsaná hodnota objemové stálosti je do 10 mm, avšak v praxi se hodnoty pohybují okolo 1 mm. [4]

4.6. Pevnostní charakteristiky

Jde o jeden z nejdůležitějších vlastností cementu. Jedná se o schopnost odolávat působícímu napětí a tlaku do okamžiku porušení. Předepsané hodnoty pro jednotlivé typy cementů jsou znázorněny v tabulce 2. [4]

Tab. 3 – Fyzikální a mechanické vlastnosti na cementy dle ČSN EN 197–1 [9]

Pevnostní třída	pevnost v tlaku [MPa]				Počátek tuhnutí [min]	Objemová stálost [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	-				

5. Objemové změny v cementových kompozitech

Obecně objemové změny cementových kompozitů nabývají hodnot kladných a záporných. Teoreticky může nastat také stav rovnovážný, tedy absolutní kompenzace záporných změn způsobených smršťováním expanzními změnami, např. vlivem vzniku nových hydratačních produktů. V případě užívání stavebních hmot na bázi cementového pojiva sledujeme v praxi mimo specifické případy jako dominantní fenomén především smršťování. [23]

5.1. Vlivy objemových změn

Hlavním faktorem ovlivňujícím trvanlivost betonových konstrukcí je právě vznik a rozvoj trhlin vznikajících ve stadiu tuhnutí a tvrdnutí, neboť jakýkoli cementem pojený kompozit se v průběhu vysychání a teplotních změn smršťuje. Není-li tomuto procesu bráněno, dochází k volnému smršťování. Jestliže je však tento proces omezován, vyvolají objemové změny napětí, které v případě překročení tahové pevnosti materiálu způsobí vznik trhliny. [20; 23]

Trhlinami a trhlkami nazýváme malé diskontinuity, které nevedou k úplnému oddělení části materiálu a často nemusí být na první pohled ani viditelné. Je však potřeba podotknout, že přítomnost trhlin lze předpokládat v každém betonu. Jejich charakter a frekvence má nezanedbatelný vliv na pevnost a zejména trvanlivost betonových a železobetonových konstrukcí. Zabránění vzniku trhlin má proto velký praktický význam. [20; 23]

5.2. Typy trhlin dle způsobu vzniku

Dle charakteru lze rozdělit trhliny do dvou skupin. Konstrukční (statické) vznikající vlivem stálých a nahodilých statických a dynamických zatížení působících na konstrukci. V řadě případů jsou tato zatížení předvídatelná. Pokud však dojde jejich vlivem k lokální diskontinuitě, dokazuje to buďto přetížení konstrukce vyvolaného nevhodným návrhem, provedením nebo působením nepředvídatelného zatížení. Nekonstrukční (nestatické) trhliny jsou výslednicí vlastností vnitřních napětí samotné hmoty a mají nahodilý charakter. Jejich vznik je spojen zejména s konkrétním provedením a použitou technologií, případně vlastnostmi samotné hmoty. Mají nahodilý smršťovací či expanzní charakter. [20; 23]

Pro cementem pojené materiály lze rozdělit konstrukční trhliny na 5 základních typů: [23]

- Plastické smršťovací trhliny
- Smršťovací trhliny vniklé vlivem hydratace (tzv. autogenní)
- Smršťovací trhliny vzniklé vlivem vysychání systému
- Teplotní trhliny v počátečním stadiu tuhnutí a tvrdnutí
- Expanzní trhliny vzniklé vlivem reakčních zplodin

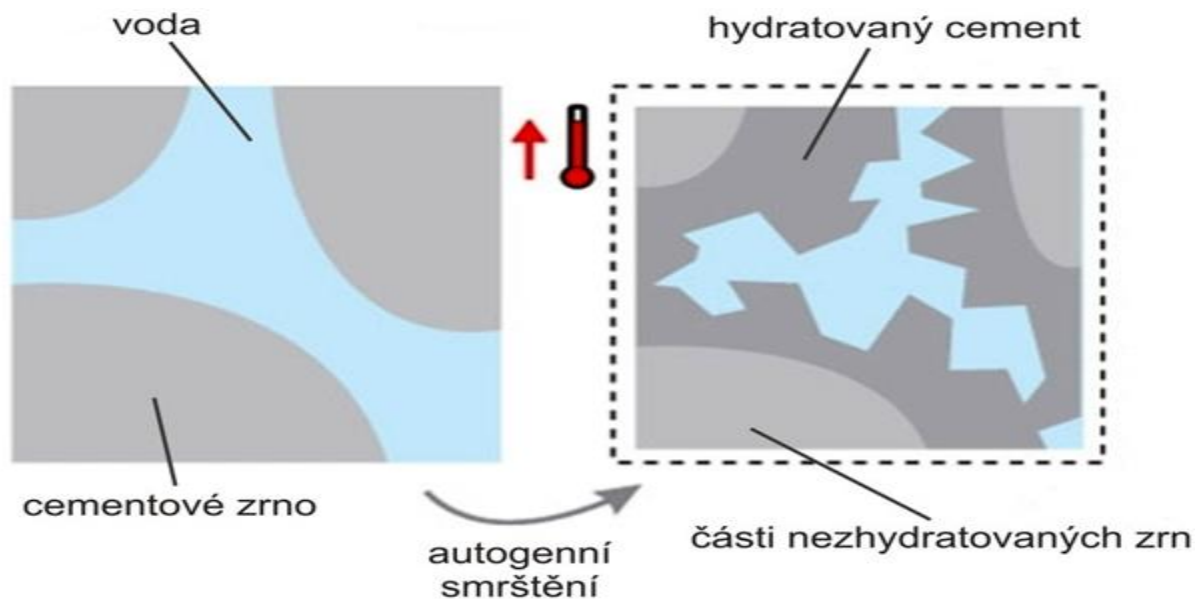
5.2.1 Plastické trhliny

Tento druh trhlin vzniká, když je beton v plastickém stavu, tj. v čase cca 0,1–6 h po uložení směsi. Lze jej rozdělit na další dva podtypy, a sice trhliny vzniklé vlivem sedání směsi projevující se odlučováním vody (tzv. „bleeding“), a plastické smršťovací trhliny vzniklé rychlým odpařením záměsové vody z povrchu čerstvého betonu. Výsledkem kapilárních sil jsou pak náhodně vzniklé diagonální trhliny nebo všesměrně propagující se trhliny tvořící plošné mapy trhlin. Propagaci tohoto typu trhlin může napomáhat také výztuž umístěna blízko pod povrchem. [20; 23]

5.2.2 Autogenní trhliny

Definice autogenního smrštění (chemického smrštění, samovysychání) je stále předmětem mnoha diskusí díky nejednoznačnému chápání tohoto procesu. V literatuře je autogenní smrštění definováno jako zmenšení celkového objemu pojivového materiálu způsobeného hydratací cementu během a po ukončení tuhnutí betonu. Na druhé straně smršťování následkem vysychání se běžně považuje za

deformaci objemu způsobenou výparem vody ze zatvrdlého betonu do okolního prostředí. [20; 23]



Obr. 8 – Princip autogenního smrštění [28]

Autogenní trhliny jsou často zaměňovány za plastické, smršťovací či teplotní. Dominantní vliv na jejich vznik má vysychání. Vliv chemického procesu hydratace je pro běžné betony minoritní. Znamená to, že rozhodující pro smrštění je obsah vody v betonu či maltě. Co se týče rozdílu v mechanismu smršťování, vysokopevnostní betony s nízkým vodním součinitelem jsou náchylné více k autogennímu smrštění, zatímco běžné betony s vysokým poměrem vody a cementu vykazují spíše smrštění následkem vysychání. [20; 23]

Pokud vysychání povrchu betonu v raných stádiích probíhá spolu s úbytkem vlhkosti během hydratace, je nemožné oddělit smršťování následkem vysoušení od autogenního smršťování, jelikož mohou probíhat současně. Autogenní smršťování a smršťování následkem vysychání mají podobné vlastnosti v tom smyslu, že představují zmenšení objemu po poklesu relativní vlhkosti během tvrdnutí betonu. Značně se liší v načasování průběhu růstu napětí a v mechanismech zmíněných výše. [20; 23]

V betonech s vodním součinitelem 0,3–0,4 dochází k velmi rychlému vytvoření jemné sítě pórů v hydratované cementové pastě. Tyto póry pak odvádějí vodu z větších kapilárních pórů stejným principem, jako by byl beton vystaven vysoušení, k autogennímu smršťování by nedocházelo v případě kontinuálního ošetřování povrchu po dobu alespoň jednoho týdne. [13]

5.2.3 Smršťovací trhliny

Když povrch vysychá, chce se smršťovat. Omezuje ho však objem vnitřního jádra prvku. Proto tvorba trhlin následkem vysychání začíná od povrchových oblastí. Později, když vysychá také jádro prvku, podrobuje se deformaci smršťováním. Pokud je této deformaci zabráněno, vyvolává tahové napětí, které po překročení pevnosti v tahu betonu vede ke vzniku trhlin v celém objemu. [20; 23]

Smrštění následkem vysychání může nastat pouze v případě vystavení povrchu vnějším podmínkám např. po odbednění prvku, tedy několik dní po počátku tuhnutí až do konce procesu ošetřování betonu. Dalším významným rozdílem oproti autogennímu smršťování je nerovnoměrná deformace. Pokud se teplo z hydratace nešíří uvnitř dílce nehomogenně, nebo pokud není deformace lokálně omezena, probíhá autogenní smrštění v celém objemu stejně. Na druhou stranu, protože je smrštění následkem vysoušení způsobeno ztrátou vody uvnitř betonu povrchem prvku, vzniká nerovnoměrné rozložení vlhkosti v prvku a pozorujeme tak gradienty přetvoření. [20; 23]

Minimalizace obsahu vody vede ke snížení konečného smrštění betonu. To se projevuje až v delším čase a obvykle ho lze připsat na vrub špatnému návrhu konstrukce, nebo špatně provedenému detailu. Specifickým typem smršťovacích trhlin je jemná síť trhlinek vznikající zejména na površích přehlazených (např. podlahy) nebo na styku hladkých bednění s betonem, kdy dojde ke vzniku vrstviček s vysokým obsahem jemných složek a pojiva. V kombinaci se špatným ošetřováním tak vzniká síť trhlinek. [20; 23]

5.2.4 Teplotní trhliny

Smrštění následkem teplotních změn se liší od výše popsaných typů tím, že není spojené s pohybem vlhkosti. Teplem způsobené smrštění zahrnuje účinky denních teplotních změn i odezvu především masivních betonových konstrukcí na teplo vznikající během hydratace. Rozptyl tohoto tepla je ve velkých konstrukcích relativně pomalý. Nadměrný vzrůst tepla akceleruje hydratační proces a způsobuje zatvrdnutí betonu v roztaženém stavu. Když potom beton chladne, dojde ke smrštění, které často způsobí vznik trhlin. [20; 23]

5.2.5 Expanzní trhliny

Tento typ porušení je vyvolán obvykle procesy, které mají dlouhodobý charakter a jejich důležitým činitelem je především přítomnost vlhkosti. Lze mezi ně řadit například alkalickou reakci kameniva s cementem, síranovou korozi, korozi výztuže, kdy korozní zplodiny vyvolávají expanzní tlaky, které vedou k oddělování povrchových vrstev betonu. Dalšími faktory mohou být klimatické vlivy, kdy cyklické působení vlhkosti a mrazu způsobuje rozduřování cementobetonové matrice. V dnešní době jsou málo pravděpodobné expanzní objemové změny vzniklé nesprávným složením cementu, kdy vyšší podíly CaO a MgO způsobují vzniklými hydratačními zplodinami nárůst svého objemu, tím tedy porušují již vzniklou strukturu. [20; 23]

5.3. Faktory ovlivňující objemové změny

Použitím jednotlivých přísad a příměsí do cementových past, fázovým složením cementu, jemnosti mletí, použitým kamenivem a vodním součinitelem dochází k ovlivnění vzniku objemových změn. Ve většině případů dochází k nárůstu množství nezhydratovaných zrn uvnitř prvku, čímž neustále pokračuje tzv. dodatečná hydratace. Díky tomu nabývá vliv autogenního smršťování vyššího významu a riziko vzniku trhlin se tak zvyšuje. [20; 23; 24]

Doc. Ing. Jiří Litoš, Ph.D. ve své práci [23] popisuje faktory ovlivňující objemové změny v průběhu hydratace cementu. Došel k následujícím zjištěním.

Vliv druhu cementu, jeho vyšší pevnostní třída znamená větší objemovou změnu v počáteční fázi tuhnutí cementu. To je způsobeno zastoupením jednotlivých minerálů ve složení cementu, zejména C₄AF a C₃A, spolu s vyšším vývinem hydratačního tepla, neboť CEM I resp. CEM II dosahují maximálních teplot okolo 38–39 °C, zatímco CEM III dosahuje teplot okolo 27 °C. [23]

Vliv vodního součinitele na autogenní smrštění pro stejné záměsi s w 0,3 a 0,33 nevykazoval žádných znatelnějších rozdílů, tzn. V tomto rozsahu nemá vliv na autogenní smrštění, neboť přebytečná voda nespoteřebovaná chemickými reakcemi s minerály zůstane v konstrukci jako voda volná. Vliv vodního součinitele by se ukázal nejspíše při vyšších hodnotách w, kdy by došlo k odparu většího množství vody a tím i k znatelnějším objemovým změnám. [23]

Dále bylo zjištěno, že jistou roli hraje jednak druh použitého plastifikátoru, ale také jeho množství. Bylo vysledováno, že větší podíl plastifikátoru znamená menší

procento spotřebované a větší procento zůstatkové záměsové vody. Z tohoto faktu vyplývá, že směsi s větším podílem plastifikační přísady budou náchylnější k objemovým změnám od vysychání po odbednění konstrukce. [23]

Pozitivní dopad na autogenní smrštění byl shledán při užití PP (polypropylenových) a PVA (polyvinylalkoholových) vláken, krystalizačních přísad (zajišťující nepropustnost a hydroizolaci bet konstrukcí) a mikroplniv. [23]

5.4. Možnosti ovlivnění objemových změn

Objemové změny lze redukovat, případně je zcela eliminovat vhodným ošetřováním. Ideální stav by byl vodní uložení, případně vlhké uložení po dobu několika prvních dní hydratace. To je však u většiny konstrukcí (obzvlášť rozměrných) neproveditelné, případně velmi nákladné a není tak tento technologický postup standardně užíván. [13]

5.4.1 Kalcium–sulfo–alumináty

Jednou z možností, jak ovlivnit objemovou nestálost resp. smršťování mohou být rozpínavé přísady. Jsou to anorganické látky, které mohou reakcí s vodou zvětšovat svůj objem. Nejznámější expanzní činidla jsou založena na kalciumsulfoaluminátech, ze kterých vzniká ettringit dle rovnice (22). [13]



Jak je z rovnice patrné, pro kompenzaci smrštění je zapotřebí docílit vlhkého uložení pro zajištění tvorby ettringitu. Ettringit je považován za neškodný, pokud vzniká v raných fázích hydratace cementu. Takto vzniklý tzv. primární ettringit působí jako regulátor tuhnutí kalciumaluminátů, jejichž hydrataci zpomaluje. Pokud se ettringit tvoří později, jedná se o tzv sekundární ettringit. Ten má již škodlivé účinky, neboť díky svému heterogennímu expanzivnímu působení poškozuje cementovou matici. [13]

5.4.2 Oxid vápenatý a hořečnatý

Další skupinou expanzivních činidel jsou mrtvě pálený oxid vápenatý a hořečnatý. Jejich hydratace probíhá dle rovnic (19) resp. (20). Pokud je CaO a MgO páleno při nižších teplotách, jejich vzniklý vápenný hydrát a hořečnatý hydrát (brucit) jsou jako expanzivní činidlo nevhodné, poněvadž hydratační reakce nastává příliš rychle. [13]

5.4.3 Expanzivní přísady

Pro specifické účely – injektážní a záливkové malty je jednou z možností použití expanzivních přísad. Ty způsobují v průběhu hydratace cementu trvalé a nevratné rozpínání. Tento typ přísad však není vhodný pro běžné betonové konstrukce. [7]

5.4.4 Protismršťovací přísady (SRA)

Jedná se o chemické přísady přidávané do betonu. Dávkování se pohybuje v řádech desetin, maximálně jednotek procent na hmotnost cementu. SRA jsou na bázi neo-pentyl glykolu nebo dalších podobných sloučenin (např. propylen glykoly), které snižují vysychání a vliv autogenního smršťování, nebrání však odpařování vody z betonu uloženého v suchém prostředí. Princip účinku SRA přísad je přisuzován snížení povrchového napětí vody a s tím spojený pokles kapilárního tlaku. [13]

5.4.5 Rozptýlená výztuž

Jedná se o nahodile prostorově rozmístěná vlákna v betonu. Mimo jiné slouží rozptýlená výztuž pro snížení deformace betonu smrštěním v raném stadiu tuhnutí a tvrdnutí. Existuje celá řada materiálů vláken, každý se svými specifickými vlastnostmi, nejrozšířenějšími jsou vlákna ocelová a polypropylenová. [7]

5.4.6 Experimentální práce zkoumající vliv příměsí na bázi MgO

Liu J., Chen H. a kolektiv ve své práci [30] popisují pozitivní dopad použití brucitových vláken jakožto rozptýlené výztuže pro konstrukce silnic a dálnic. Použité brucitové vlákno je v Číně hojně rozšířený vedlejší produkt získaný při těžební činnosti ve formě odprašků. Přírodní minerální vlákna jsou složená převážně z $Mg(OH)_2$ a vyznačují se silnou odolností vůči alkáliím, dobrou vazebnou silou s cementem a zdravotní nezávadností pro lidské zdraví. Brucitová vlákna jsou upravena čtyřadvaceti hodinovým máčením v roztoku speciálně složeného superplastifikátoru. Po nasáknutí vláken dochází k několikaminutovému velmi intenzivnímu míchání v nuceném mixéru, čímž je docíleno rozvláknění na velikost nano. Použitím těchto nanovláken bylo docíleno oproti běžným vláknobetonům a obyčejným betonům zvýšené houževnatosti a pevnosti v tahu za ohybu. Byla shledána také vyšší odolnost vůči účinkům sesychání a působení mrazu.

Vlastnosti betonové směsi modifikované MgO v součinnosti s rozptýlenou výztuží popisují Huang, Deng, Mo a Wang ve své publikaci [29]. Po použití přídatku 8 % MgO na hmotnost cementu, v kombinaci s ocelovou rozptýlenou výztuží a

polyakrylonitrilových vláken, byl zjištěn pozitivní dopad na vznik autogenního smrštění. Zkušební bloky obohacené přídatkem minimálně 8 % MgO, za dodržení vlhkého uložení, nevykazovali v počáteční době hydratace známky smrštění. V kombinaci s rozptýlenou výztuží se celkové smrštění dále snížilo, avšak se zvyšujícím se množstvím ocelových vláken na hodnotu $80 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ byl shledán spíše negativní vliv na prevenci vzniku trhlin smrštěním.

Sledováním účinků expanzivních činidel na vlastnosti samozhutnitelného betonu (SCC) se věnují ve své práci [31] Liu K., Shui Z. a spol. SCC s částečnou náhradou cementu za popílek, vysokopecní strusku a metakaolín byl obohacen třemi různými expanzivními činidly. Sulfoaluminátem, oxidem hořečnatým a polykarboxylátetherem s kyselinou citronovou v kapalně formě. Přídatkem sulfoaluminátového činidla bylo dosaženo zvýšené pevnosti v pozdějším stadiu hydratace. Začleněním MgO a kapalného expanzivního činidla bylo dosaženo snížení autogenního smrštění a smrštění od vysychání. Kombinace MgO s kapalným činidlem dále zvyšuje odolnost vůči chloridům, zlepšuje strukturu pórů a vykazuje značnou účinnost při snižování smrštění.

Použitím samotného MgO za účelem snížení smršťovacích účinků hydratace se zabývají ve svých pracích [33] pánové Sherir, Hosain a spol. a [32] Huang, Shi a spol. První uvedená publikace popisuje odzkoušení několika pálicích režimů MgO, sledování vlivu na objemové změny v průběhu hydratace. V druhé uvedené publikaci byl sledován taktéž vliv MgO na trvanlivost nadměrně zatěžovaných cementobetonových ploch, kdy negativní vliv MgO byl prokázán pouze při snížení pevnosti v tlaku. V oblasti objemových změn se obě práce shodují na kladném účinku, především v raném omezení smrštění v průběhu hydratace.

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1. Cíl práce

S ohledem na současnou problematiku zhoršené objemové stálosti silničních cementů bylo cílem diplomové práce porovnání fázového složení, morfologie a průběhu hydratačního procesu magnezitu vypáleného vybranými pálicími režimy za účelem jeho využití jako potenciální rozpínací přísady. Současně bylo cílem diplomové práce orientační odzkoušení krátkodobého vlivu přísady vypáleného magnezitu na technologické vlastnosti cementu a průběh hydratačního procesu.

2. Metodika práce

Problematika silničních cementů nabývá v současnosti na mimořádném významu, neboť především při opravách a realizaci nových dálničních úseků má být k pokládce povrchu dálničního tělesa v podstatně větší míře než dříve využíván beton. Dosud hojně se vyskytující živičné povrchy jsou totiž na rozdíl od betonových povrchů vlivem stále se zvyšující zátěže nákladní přepravou snázeji deformovatelné (vyjeté koleje, terénní vlny apod.).

Současné portlandské cementy používané k realizaci silničních svršků se v mnoha ohledech vyznačují výbornými vlastnostmi. Jde především o rychlý nárůst počátečních pevností, který je nezbytný při moderní technologii pokládky, a rovněž o dostatečnou výši konečných pevností. Jejich nedostatkem je však to, že způsobují určité smršťování betonového svršku. K němu dochází v exteriéru při vysychání hydratovaného cementového kamene vlivem vysokého obsahu alitu v cementu, a tudíž vysokého hydratačního tepla, jakož i vlivem vysokého stupně rozdužení cementu, a tedy i přes použití plastifikátorů vlivem zvýšeného obsahu záměsové vody. Jak bylo uskutečněnými expertními pracemi prokázáno, dochází během smršťování cementového kamene ke vzniku mikrotrhlin, do nichž se dostává dešťová voda a chemické látky použité pro zimní ošetření vozovek. Při následných klimatických změnách, vedoucích ke skupenským přeměnám vody, event. tvorbě degradačních chemických solí, se původní mikrotrhliny zvětšují, zvyšuje se atak výše uvedených látek, a v konečném důsledku dochází k závažným poruchám soudržnosti svrchních částí betonového povrchu.

K eliminaci mikrotrhlin lze dospět zlepšením objemové stálosti hydratovaného cementového kamene. Jelikož kvůli pevnostním požadavkům není žádoucí ani snížení obsahu alitu ani nižší stupeň rozdužení cementu, viz výše, je další možností použití vhodných aditiv, kterými by se smrštění eliminovalo. Principiálně by bylo možné použít buď retenční přísady, které po dostačující dobu zadrží v cementovém kameni potřebné množství vody, nebo přísady, které budou řízeně expandovat. V prvním případě jde převážně o látky organického původu, jako jsou étery celulózy nebo škroby, či o anorganické látky typu bentonitu, příp. zeolitu. Nedostatkem všech těchto látek je snížení hydratační rychlosti cementu, a tím též pomalejší nárůst pevností. Co se týče možných rozpínacích přísad, patří mezi nejznámější aditiva na bázi kalciumsulfoaluminátů, např. síran vápenatý s hlinitanovým cementem nebo yeelimitový slínek. Tyto přísady však mohou způsobovat zhoršení odolnosti cementového kamene vůči agresivním látkám. Totéž lze říci i o rozpínací na bázi volného vápna ve stavu mírného přepalu, který může podporovat tvorbu sekundárního ettringitu i dalších příbuzných degradačních solí. Třetí možnou rozpínací přísadou je periklas, MgO, vypálený takovým režimem, při kterém jeho hydratace, vedoucí ke zvětšení objemu, probíhá současně se smršťováním hydratovaného cementu, a tím je eliminuje.

Na základě výše uvedeného byl v závěru teoretické části vybrán jako potenciálně nejvhodnější rozpínací přísada periklas. Experimentální část pak byla zaměřena na odzkoušení vlastností periklasu, získaného výpalem magnezitu, $MgCO_3$, za různých pálicích režimů. Pro výpal magnezitu byly navrženy režimy:

- pálicí teplota: 750, 850, 950, 1050, 1150 a 1250 °C
- izotermická výdrž: 1, 3 a 5 hodin.

V dalším textu použito označení 750/1, 750/3, 750/5, 850/1 atd.

Vypálené vzorky byly podrobeny stanovení fázového složení metodami RTG – difrakční analýzy, termické analýzy DTA a elektronové rastrovací mikroskopie. Proběhlo stanovení reaktivity, resp. aktivity, byly připraveny kaše normální konzistence, které sloužily pro stanovení objemové stálosti koláčkovou zkouškou a sledování hydratačního procesu metodou RTG – difrakční analýzy a termické analýzy.

Po vyhodnocení všech sledovaných parametrů byly vybrány dva vzorky vypáleného periklasu, které byly v množství 5 % nadávkovány k cementu.

U takto modifikovaného cementu byl pro pastu normální konzistence stanoven počátek a doba tuhnutí, dále stanovení počátečních pevností a objemové stálosti dle Le Chateliera. Výsledky byly srovnány s odpovídajícími vlastnostmi referenčního vzorku nemodifikovaného cementu.

3. Postup prací

Vzorek magnezitu, dodaný v množství 50 kg, byl nejprve rozdružen v kulovém mlýně na velikost částic pod 0,090 mm. Poté byl pro každý zvolený pálicí režim odvážen magnezit v množství cca 2000 g a zhomogenizován s vodou na zavlhlou směs, ze které byla zformována tělíska rozměrů 100 x 50 x 15 mm.

Po vysušení v laboratorní sušárně za teploty 50 °C do konstantní hmotnosti byla tělíska podrobena výpalu zvoleným pálicím režimem. Výpal byl realizován v laboratorní superkanthalové peci tak, že se nejprve rychlostí 4 °C ·min⁻¹ uskutečnil náběh na požadovanou teplotu, následovala požadovaná izotermická výdrž a závěrem samovolné chladnutí vzorku.

Vypálený magnezit byl rozdružen na velikost částic pod 0,090 mm a poté podroben stanovení fázového složení metodou RTG – difrakční analýzy a termické analýzy. Současně byla sledována morfologie vypáleného vzorku metodou elektronové rastrovací mikroskopie.

Ze vzorku vypáleného magnezitu byla v dalším připravena kaše normální konzistence upravenou metodou dle Vicata. Následovala zkouška reaktivity, resp. aktivity vypáleného magnezitu postupem dle ČSN EN 459–2. Dále bylo na kaši normální konzistence uskutečněno sledování objemové stálosti koláčkovou zkouškou dle ČSN 459–2, která se však na rozdíl od normového postupu realizovala pouze jako vizuální posouzení objemových změn kaše při její expozici v laboratorním prostředí při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti ~ 40 %. Zbytek připravené kaše normální konzistence byl uložen do misek a exponován v exsikátoru nad vodní hladinou pro sledování průběhu hydratačního procesu metodou RTG – difrakční analýzy a termické analýzy.

Po vyhodnocení dosažených výsledků byly závěrem experimentálních prací vybrány dva vzorky vypáleného magnezitu, konkrétně vzorky 750/1 a 850/5, které byly v množství 5 % přidány jako rozpínací přísada k cementu. Takto modifikovaný cement a referenční nemodifikovaný cement byly poté podrobeny stanovení normální konzistence a průběhu tuhnutí dle Vicata, sledování objemových změn dle Le

Chateliera podle ČSN EN 196–3 a pevnosti v tlaku a tahu za ohybu normovým postupem dle ČSN EN 196–1 po 1, 3, 7 a 28 dnech hydratace.

4. Použité suroviny a přístroje

4.1. Použité suroviny

- Výchozí surovina Dolmag P dodána ve frakci s max. zrnem 10 mm. od společnosti SLOVMAG, a.s. sídlící v Lubeníku.



Obr. 9 – Výchozí surovina Dolmag P frakce pod 0,090 před výpalem

- Voda z vodovodního řádu.
- Cement CEM I 42,5 R od společnosti Českomoravský Cement, a.s. – Závod Mokrá
- Isopropylen

4.2. Použité přístroje

V rámci úpravy vstupní suroviny a její výpal byly použity následující pomůcky a přístroje:

- Kulový mlýn
- Síto s velikostí ok 0,090 mm
- Laboratorní váha
- Keramická sada pro formování těles ze zavlhle směsi
- Laboratorní sušárna Binder FD 53 (obr. 10)
- Superkanthalová pec (obr. 10)



Obr. 10 – (zleva) Laboratorní sušárna, superkanthalová pec

Stanovení technologických vlastností, fázového složení, sledování hydratačního procesu a morfologie proběhlo pomocí následujících přístrojů:

- Dewarova nádoba s rotačním míchadlem a teplotním měřidlem
- Vicatův přístroj
- Exsikátor
- Termogravimetr DSC1 Mettler Toledo (obr. 11)
- Difraktometr XRD Panalitical Empyrean (obr. 11)
- Skenovací elektronový mikroskop TESCAN (obr. 11)



Obr. 11 – (zleva) Termogravimetr, difraktometr, elektronový mikroskop

Při provedení pevnostních zkoušek byly využity tyto pomůcky a přístroje:

- Laboratorní míchačka
- Ocelové formy na zkušební tělesa 40 x 40 x 160 mm
- Vibrační stůl BS VIB-03A
- Hydraulický lis ZD-10

5. Vyhodnocení výsledků

5.1. Vlastnosti vypáleného magnezitu

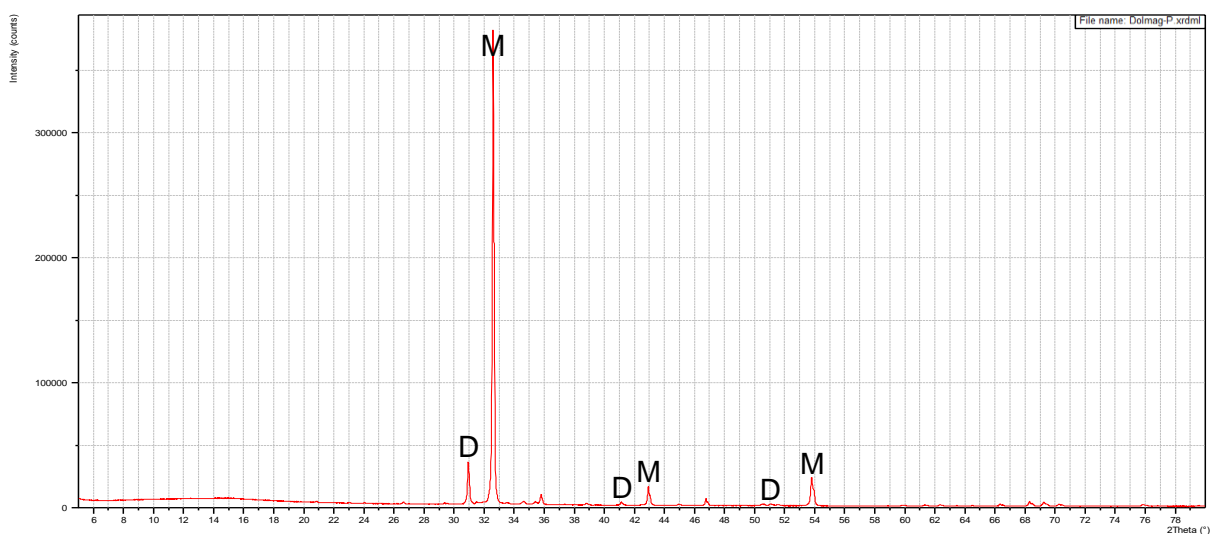
5.1.1 Fázové složení

RTG – difrakční analýza

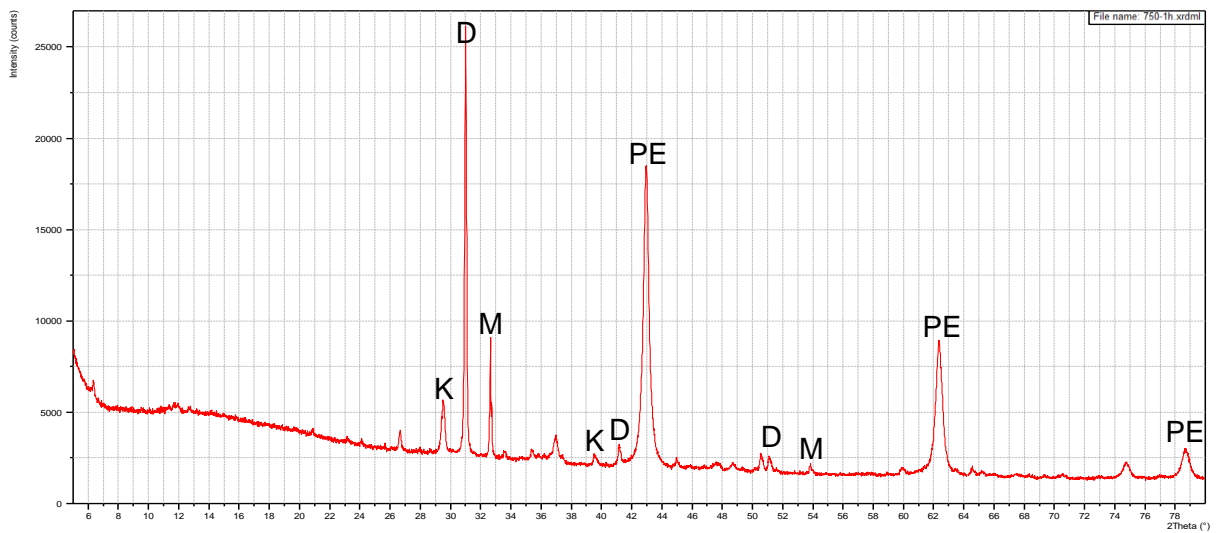
Rentgenogramy magnezitu před výpalem a po výpalu zvolenými pálicími režimy jsou uvedeny na obr. 12 až 30. V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

- magnezit, MgCO_3 ($d_{hkl} = 2.742, 2.102, 1.7 \text{ \AA}$) značen **M**
- dolomit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ($d_{hkl} = 2.883, 1.785, 2.191 \text{ \AA}$) značen **D**
- kalcit, CaCO_3 ($d_{hkl} = 3.035, 2.095, 2.285 \text{ \AA}$) značen **K**
- periklas, MgO ($d_{hkl} = 2.106, 1.489, 1.216 \text{ \AA}$) značen **PE**
- vápno, CaO ($d_{hkl} = 2.405, 1.701, 2.778 \text{ \AA}$) značeno **C**

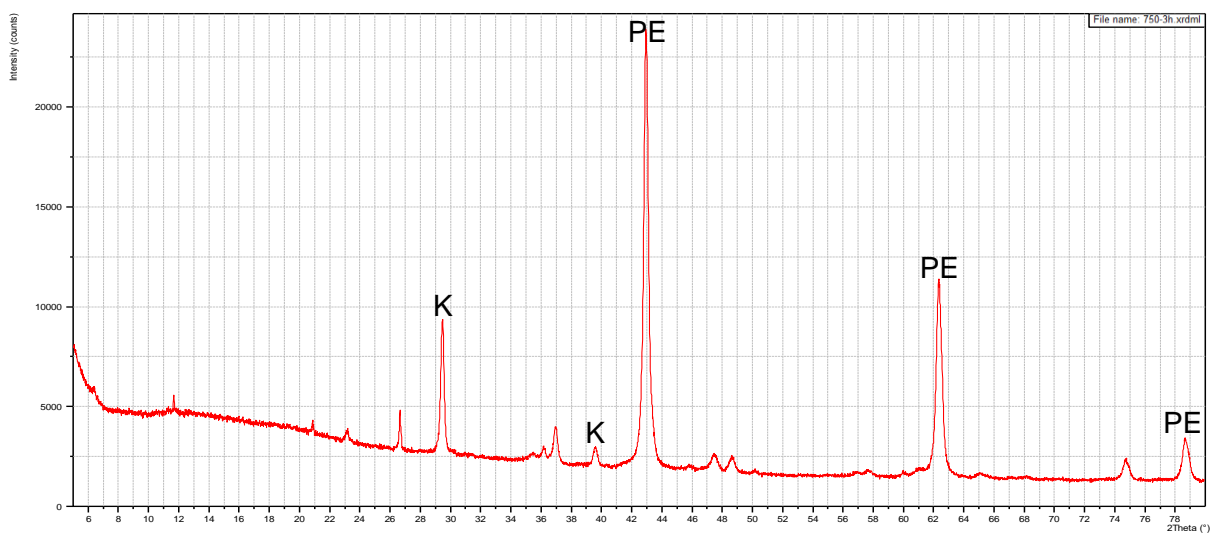
Kromě výše uvedených fází vzorky obsahovaly akcesorie křemene ($d_{hkl} = 3.34 \text{ \AA}$), event. jílových minerálů ($d_{hkl} = 7.24 \text{ \AA}$).



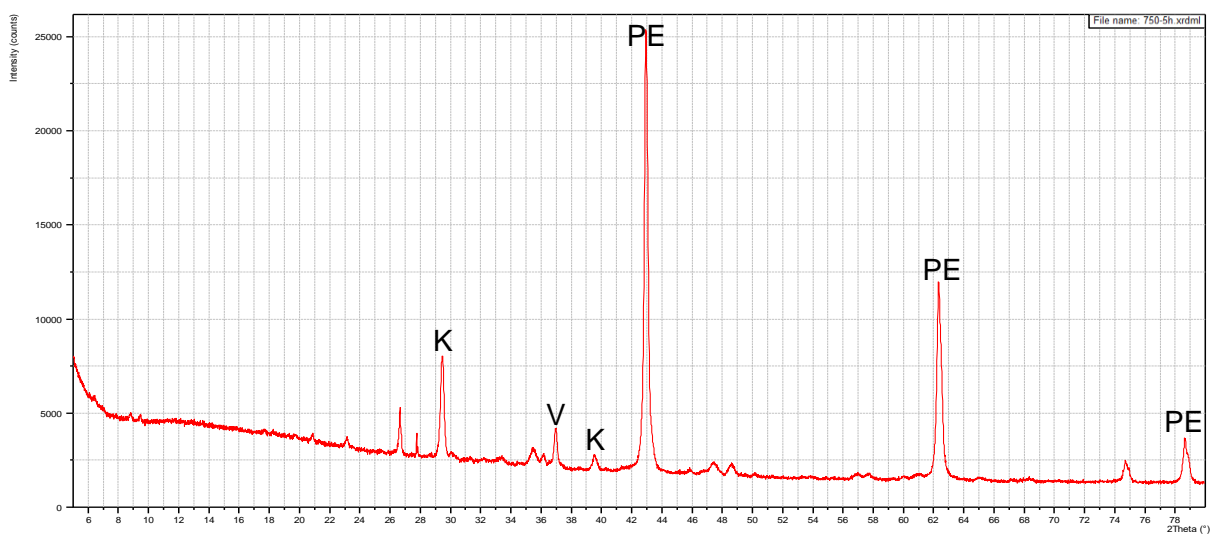
Obr. 12 – Rentgenogram vzorku Dolmag P



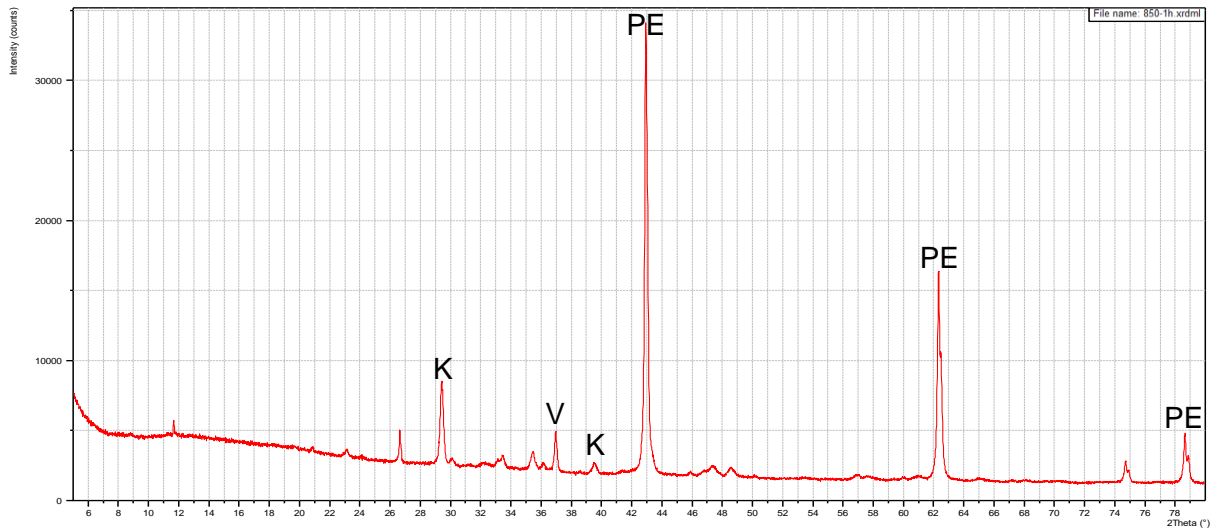
Obr. 13 – Rentgenogram vzorku 750/1



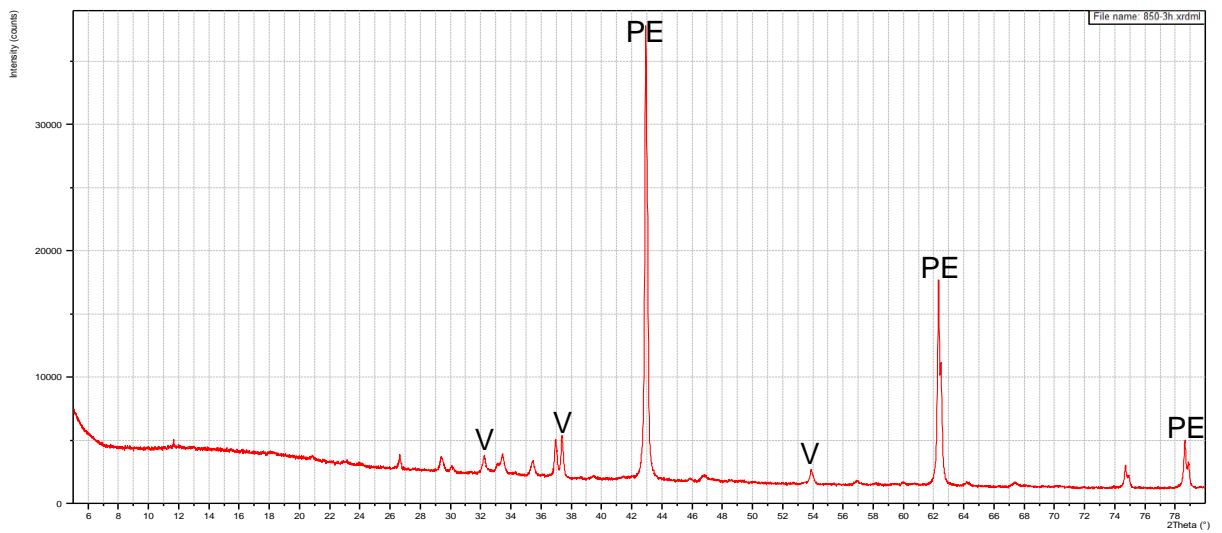
Obr. 14 – Rentgenogram vzorku 750/3



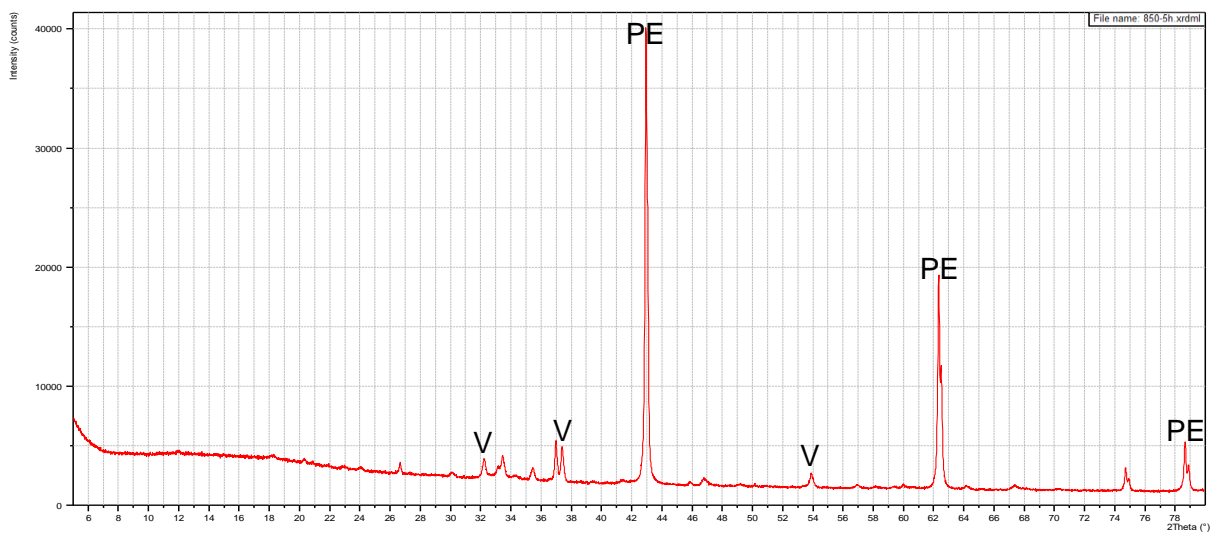
Obr. 15 – Rentgenogram vzorku 750/5



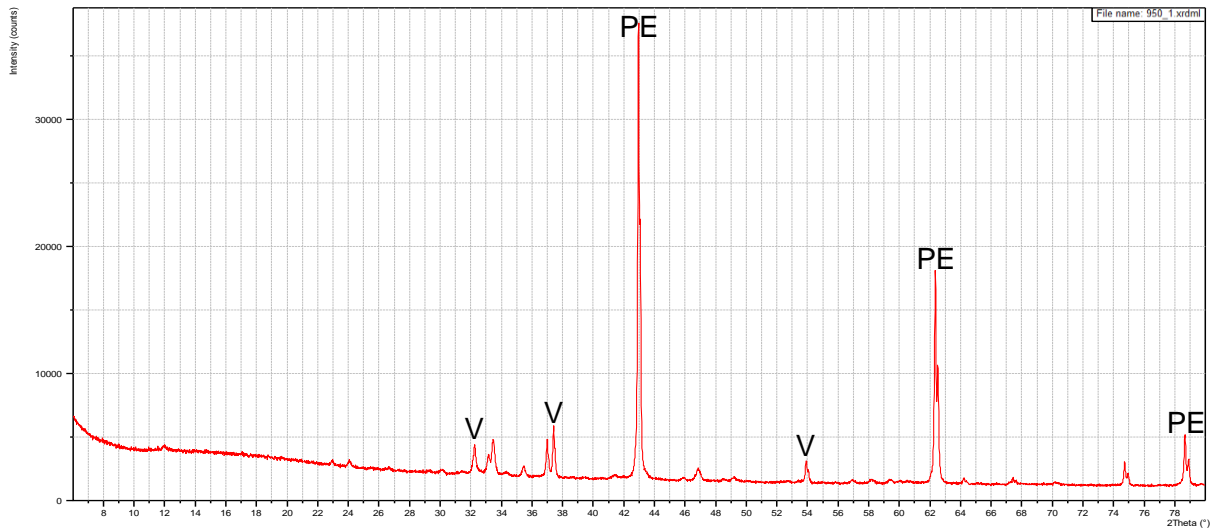
Obr. 16 – Rentgenogram vzorku 850/1



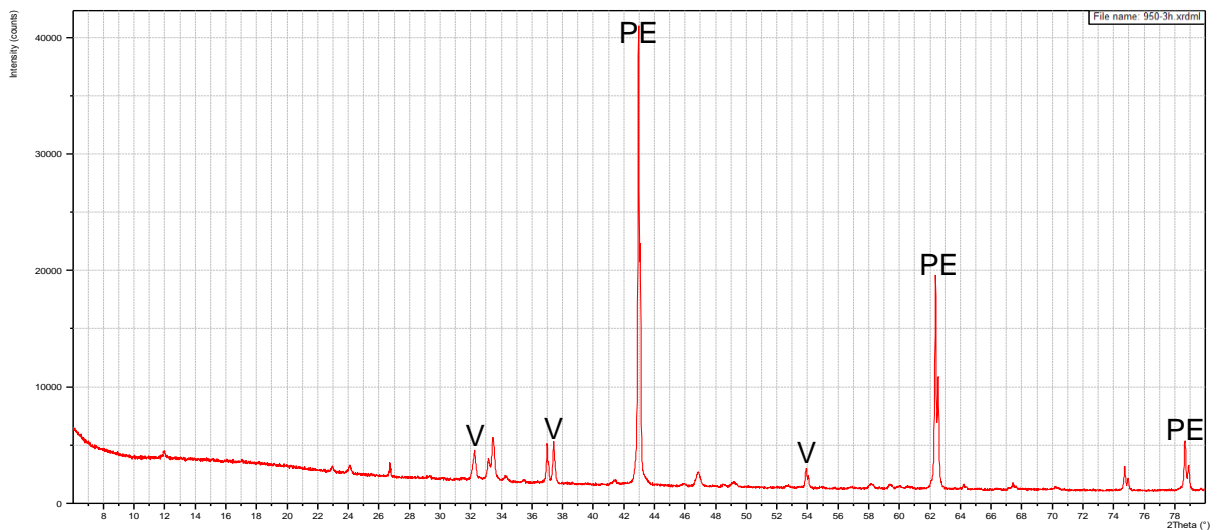
Obr. 17 – Rentgenogram vzorku 850/3



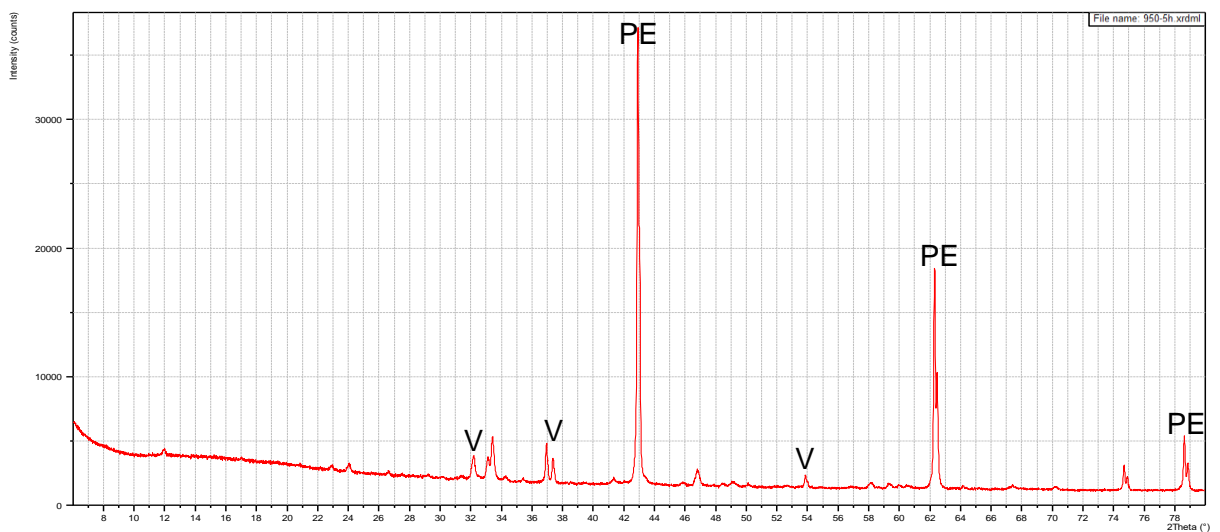
Obr. 18 – Rentgenogram vzorku 850/5



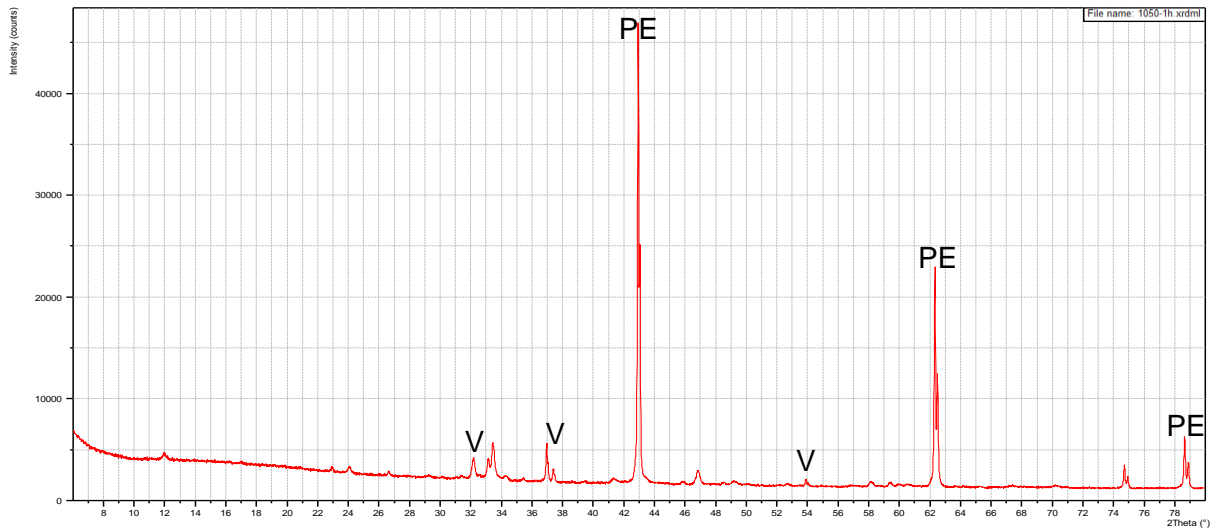
Obr. 19 – Rentgenogram vzorku 950/1



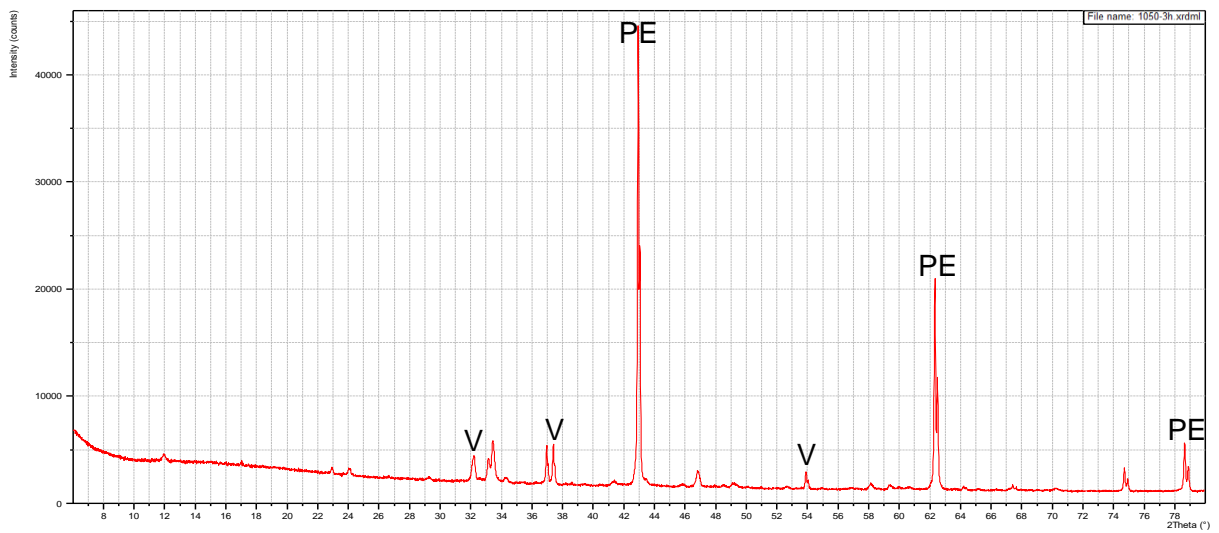
Obr. 20 – Rentgenogram vzorku 950/3



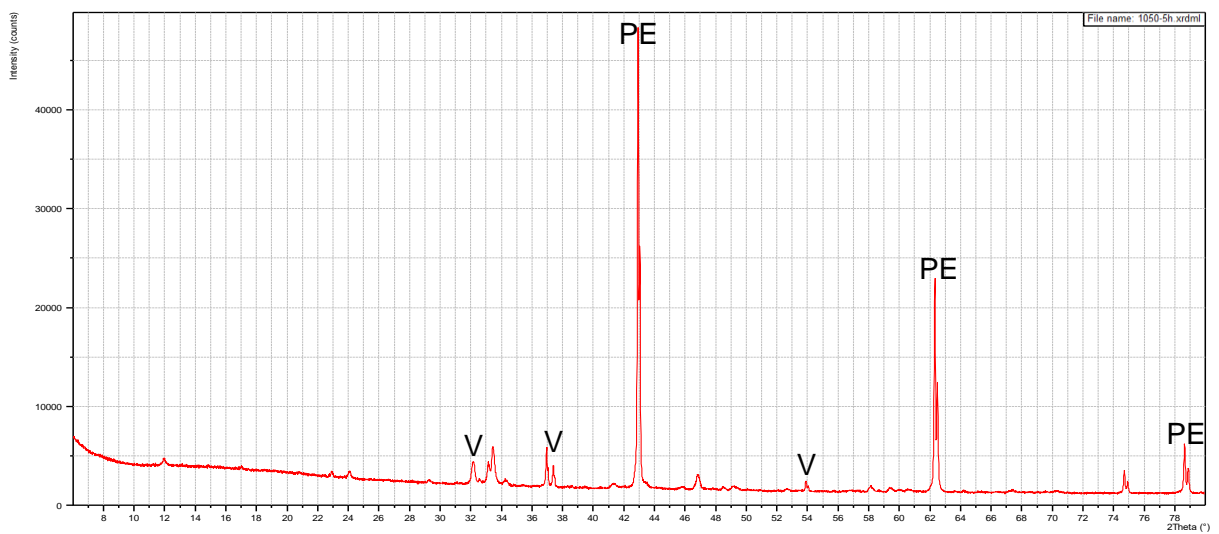
Obr. 21 – Rentgenogram vzorku 950/5



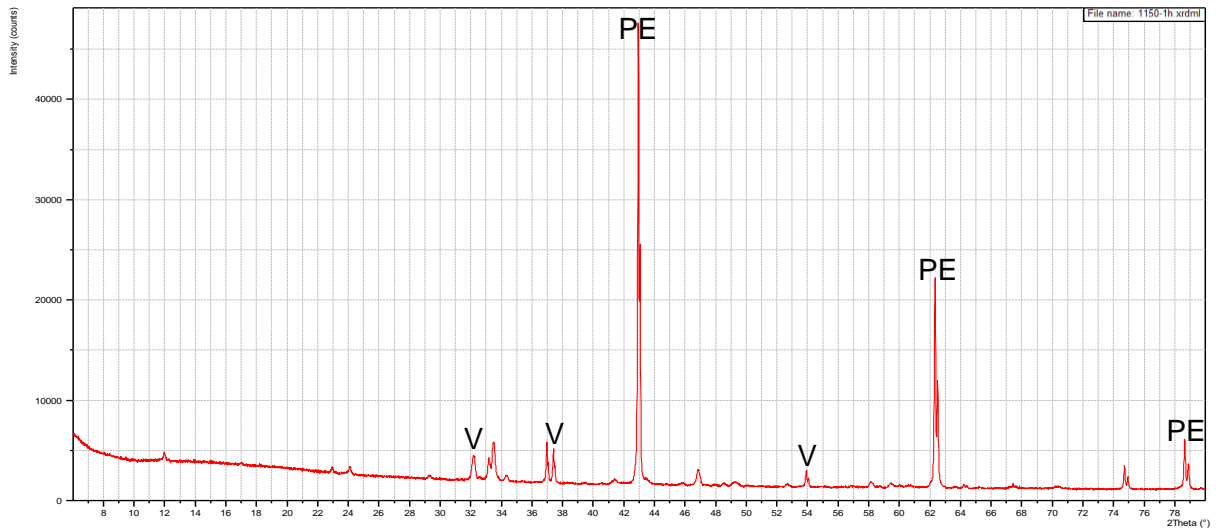
Obr. 22 – Rentgenogram vzorku 1050/1



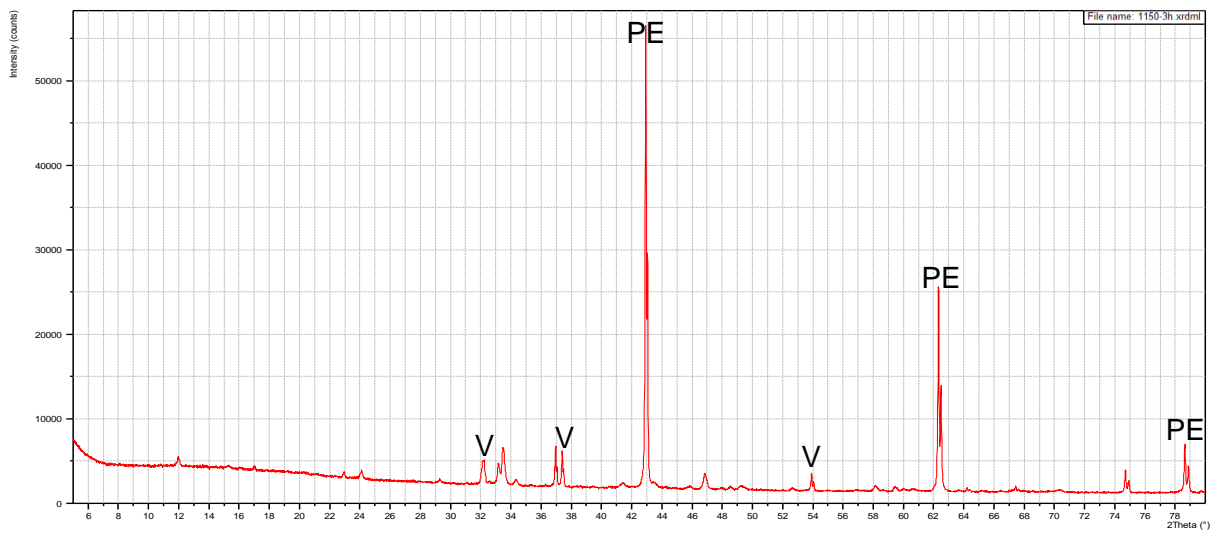
Obr. 23 – Rentgenogram vzorku 1050/3



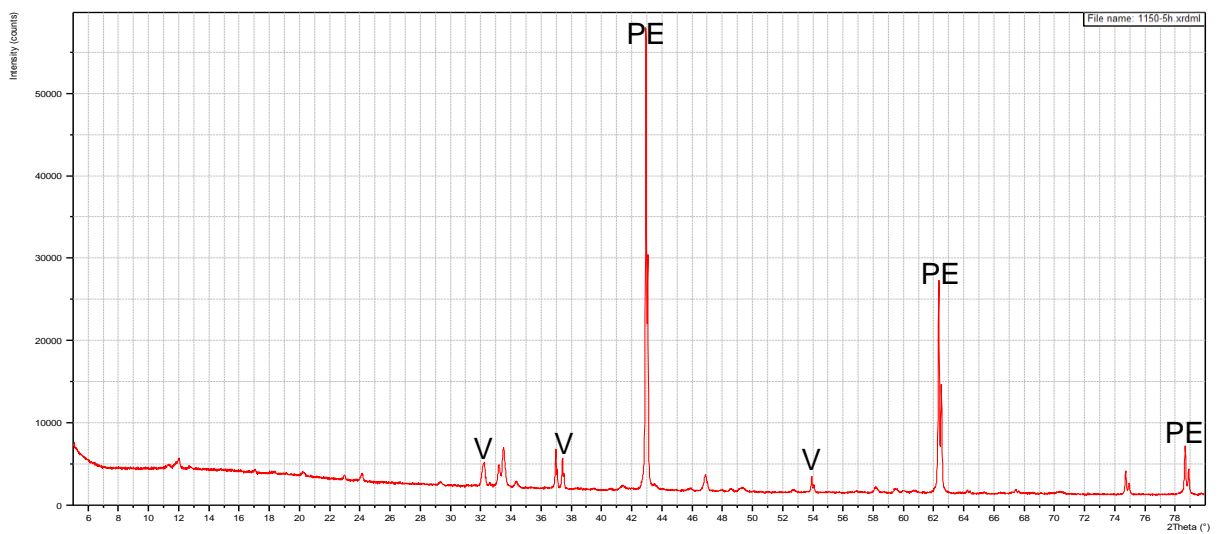
Obr. 24 – Rentgenogram vzorku 1050/5



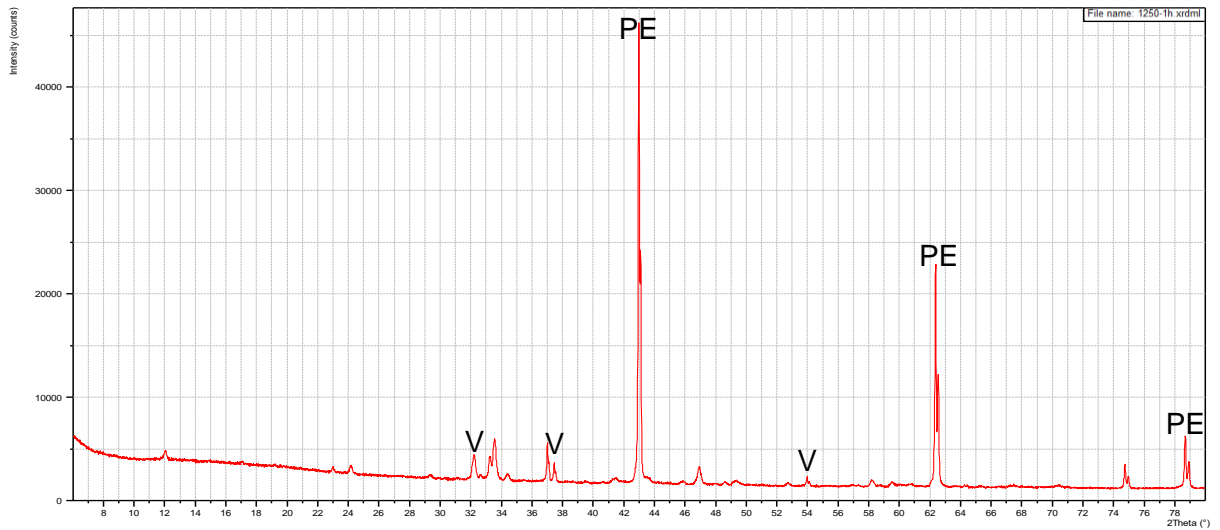
Obr. 25 – Rentgenogram vzorku 1150/1



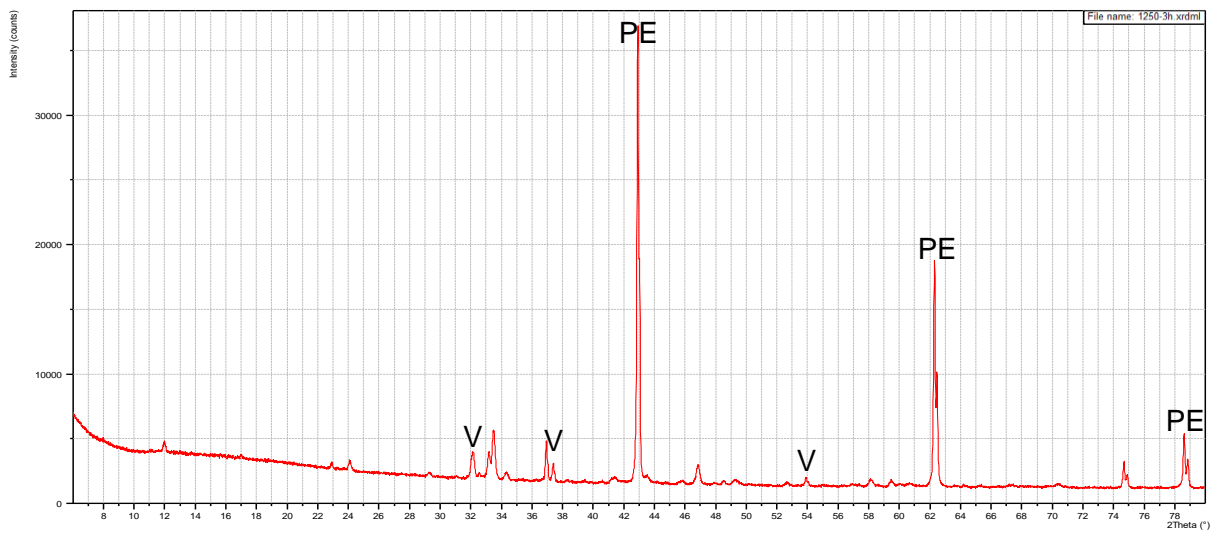
Obr. 26 – Rentgenogram vzorku 1150/3



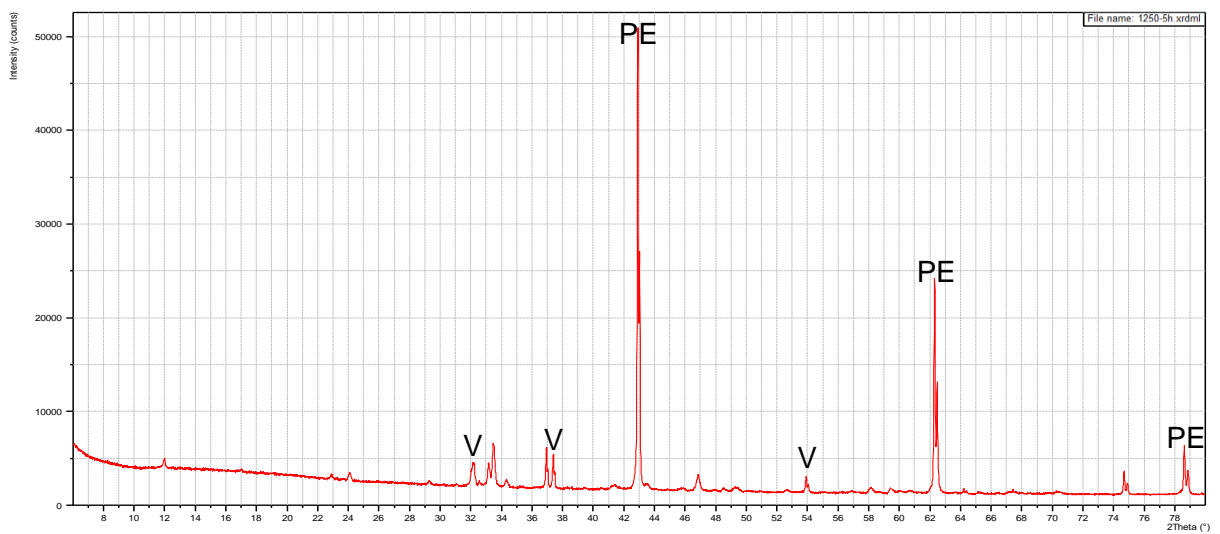
Obr. 27 – Rentgenogram vzorku 1150/5



Obr. 28 – Rentgenogram vzorku 1250/1



Obr. 29 – Rentgenogram vzorku 1250/3



Obr. 30 – Rentgenogram vzorku 1250/5

Ve vzorku nevypáleného magnezitu byly identifikovány dominantní difrakční linie magnezitu a dále jen nízké difrakce dolomitu.

Při výpalu režimem 750/1 byl v rentgenogramu zřejmý periklas, vzniklý rozkladem magnezitu a již částečně i rozkladem dolomitu, dále zbytek magnezitu, dolomit a dílčím rozkladem dolomitu vzniklý kalcit. V rentgenogramu vzorku vypáleného režimem 750/3 byl identifikován periklas a zbytek kalcitu po rozkladu dolomitu. Vzorek 750/5 se od předchozího lišil pouze nepatrně nižším obsahem kalcitu.

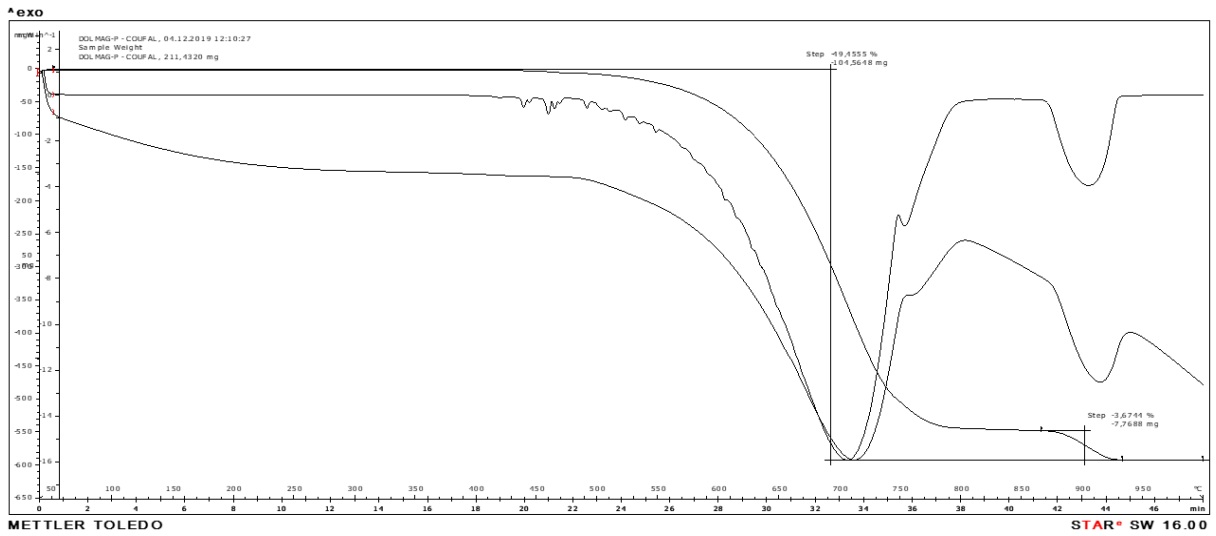
Při výpalu vzorku režimem 850/1 byl v rentgenogramu identifikován periklas a jen velmi nízký zbytek kalcitu. Vzorek vypálený režimem 850/3 již neobsahoval kalcit, nýbrž jeho rozkladem vzniklý nízký podíl volného vápna, jako hlavní fáze byl identifikován periklas. Vzorek 850/5 byl prakticky shodný s předchozím.

Ve vzorku vypáleném režimem 950/1 a ve všech ostatních vzorcích vypálených ostřejšími režimy byl jako dominantní fáze identifikován periklas a dále nízký obsah volného vápna po rozkladu dolomitu.

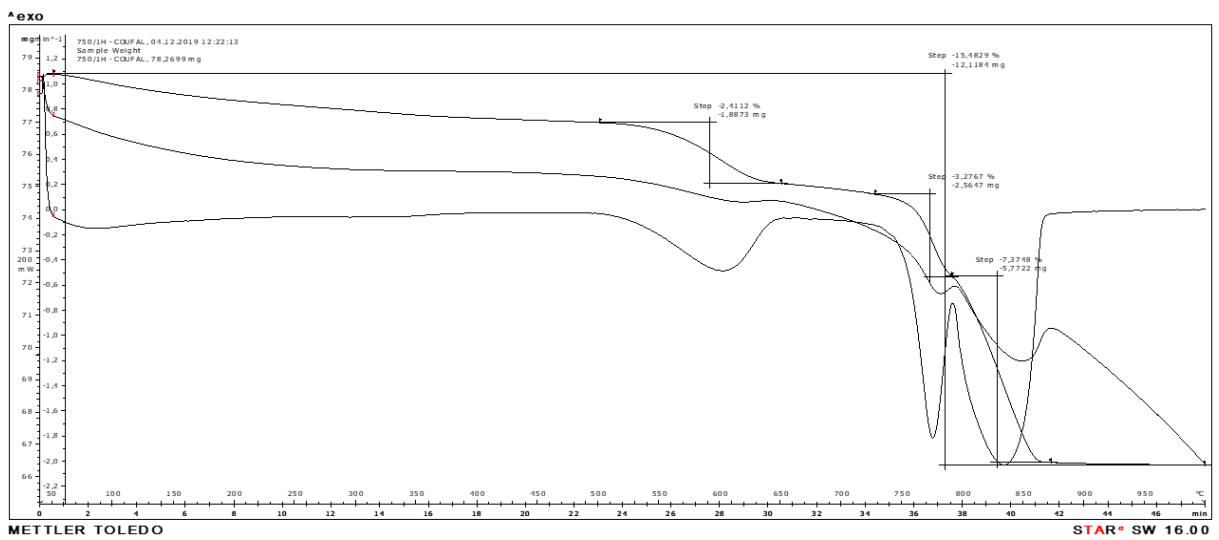
Termická analýza

Termogramy vzorků magnezitu vypálených vybranými pálicími režimy jsou uvedeny na obr. 31 až 38. Na čáře diferenciálně termické (DT) byly od cca 600 °C patrné nejprve dvě endotermy rozkladu uhličitanu hořečnatého a následně jedna endoterma rozkladu uhličitanu vápenatého. Při masivním obsahu $MgCO_3$ splynula jeho první i druhá endoterma do jediné hluboké endotermy s maximem při cca 720 °C, při nízkém obsahu $MgCO_3$ vykazovala první, mělká endoterma maximum zhruba při teplotě 600 °C a druhá, ostrá a hluboká endoterma při teplotě cca 750 °C. Endoeфекt rozkladu $CaCO_3$ vykazoval maximum při teplotě 860 až 900 °C.

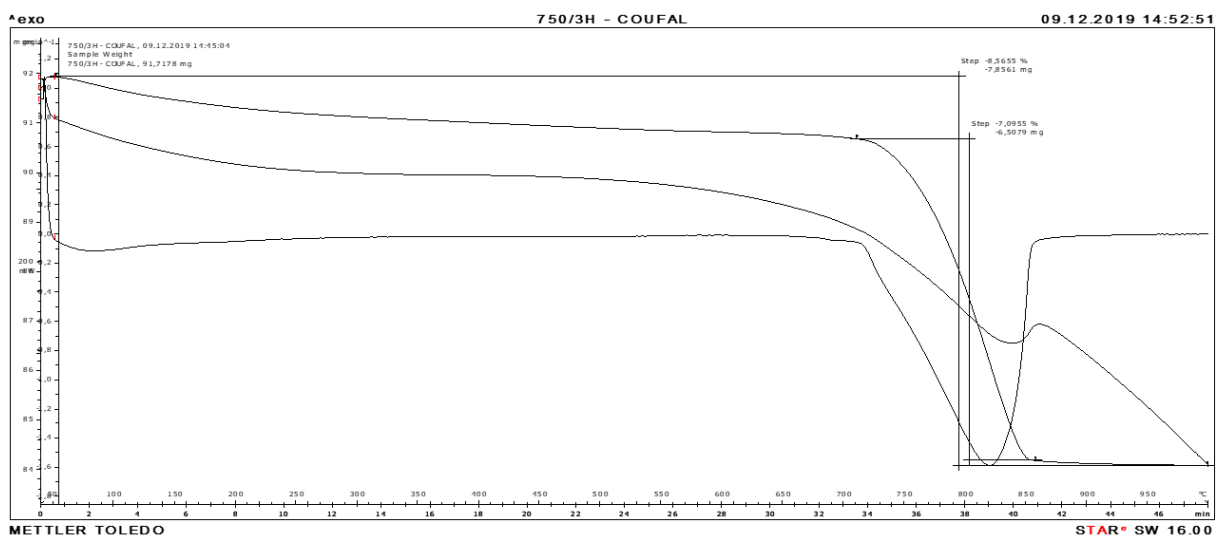
Z čáry termogravimetrické (TG) byl pro jednotlivé vzorky vypočten obsah magnezitu, dolomitu a kalcitu, viz tab. 4.



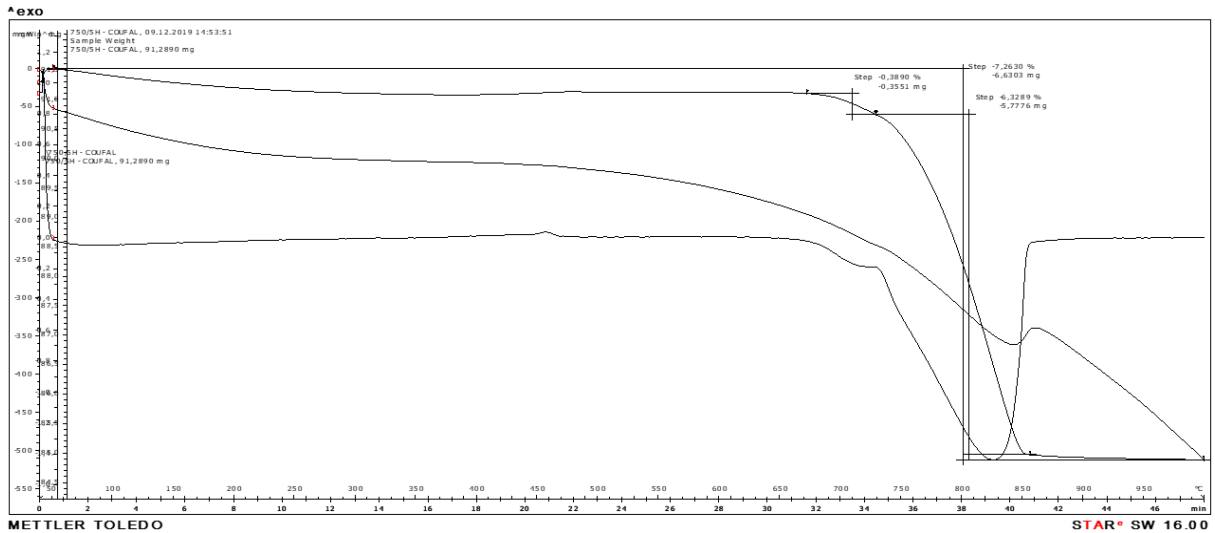
Obr. 31 – Termogram vzorku Dolmag P



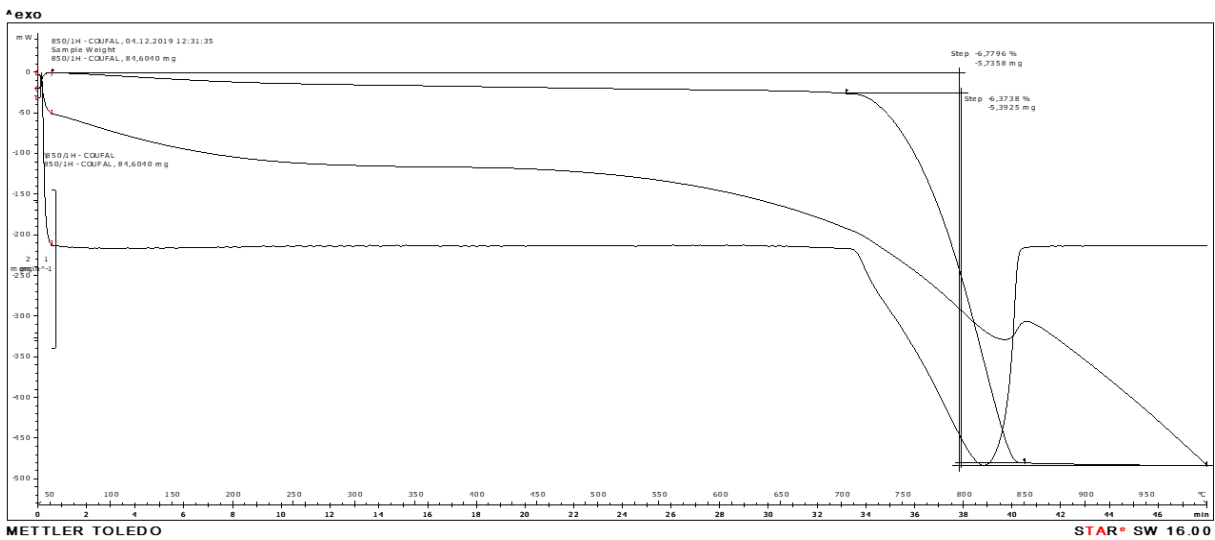
Obr. 32 – Termogram vzorku 750/1



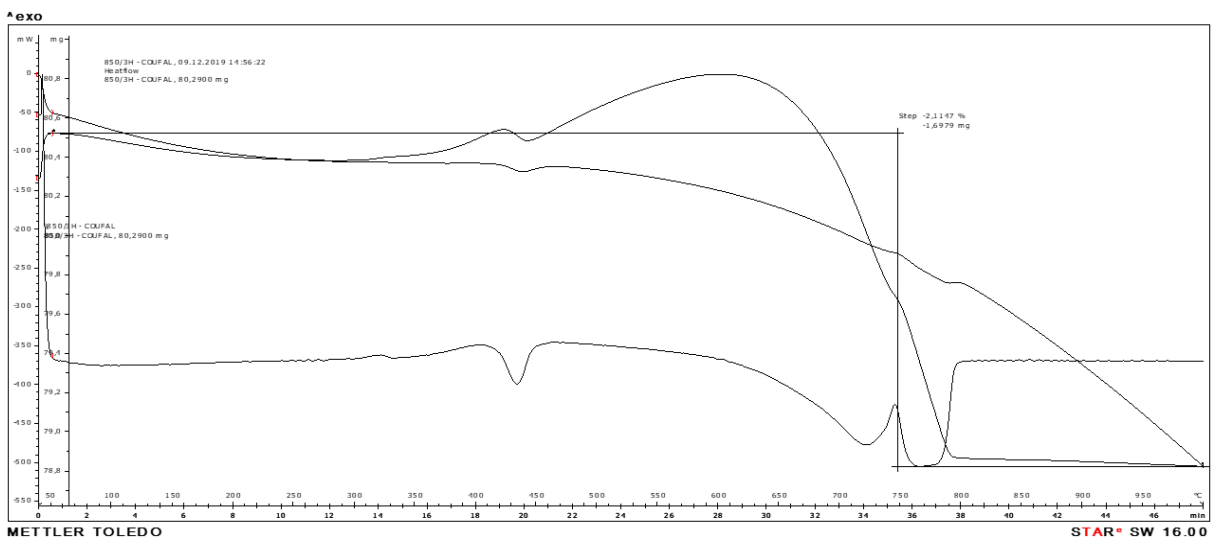
Obr. 33 – Termogram vzorku 750/3



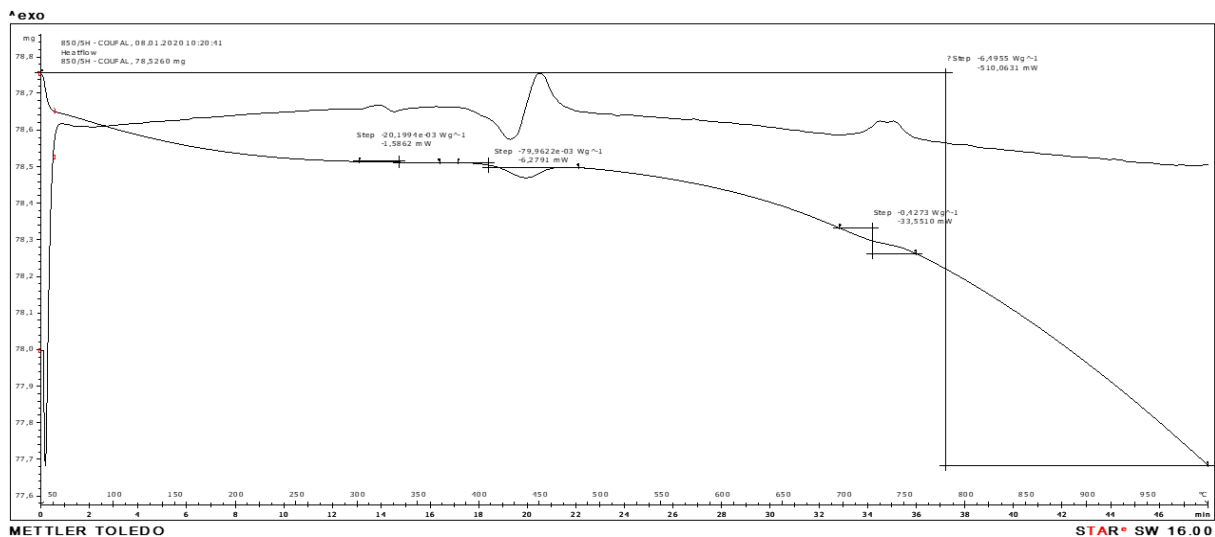
Obr. 34 – Termogram vzorku 750/5



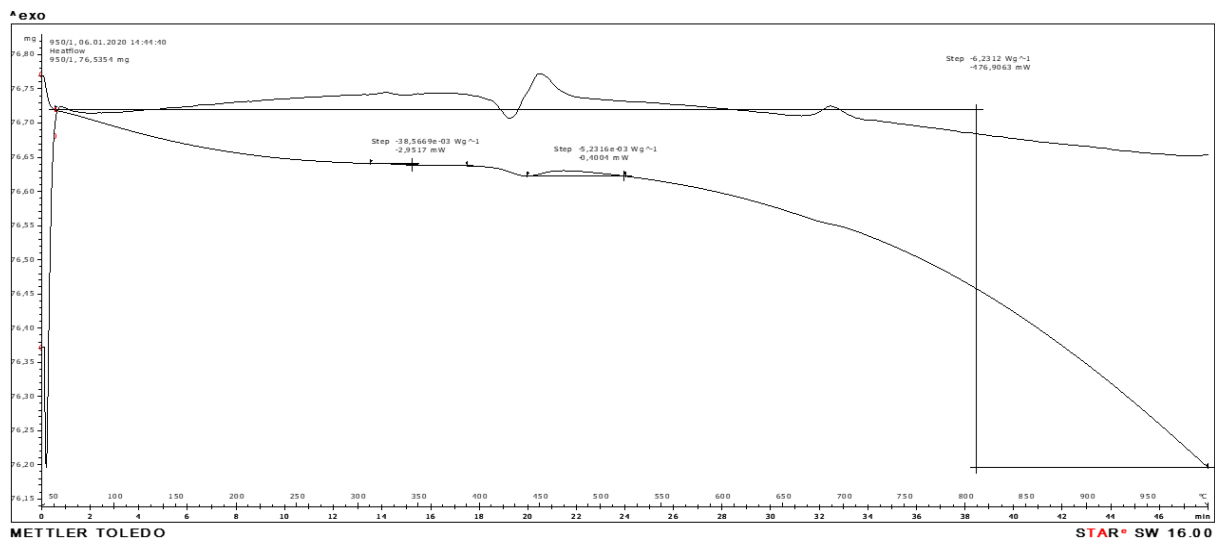
Obr. 35 – Termogram vzorku 850/1



Obr. 36 – Termogram vzorku 850/3



Obr. 37 – Termogram vzorku 850/5



Obr. 38 – Termogram vzorku 950/1

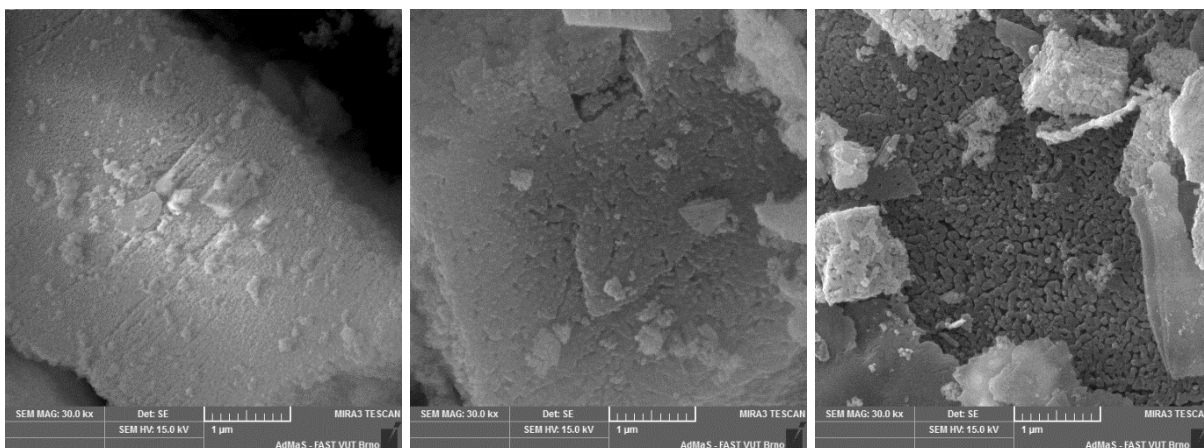
Tab. 4 – Kvantifikace fázového složení vzorků

Označení vzorku	Obsah dané fáze [%]		
	Magnezit	Dolomit	Kalcit
Dolmag P	80,5	15,5	0
Vzorek 750/1	0	10,8	5,5
Vzorek 750/3	0	0	16,1
Vzorek 750/5	0	0	14,3
Vzorek 850/1	0	0	14,5
Vzorek 850/3	0	0	3,4
Vzorek 850/5	0	0	1,8
Vzorek 950/1	0	0	0

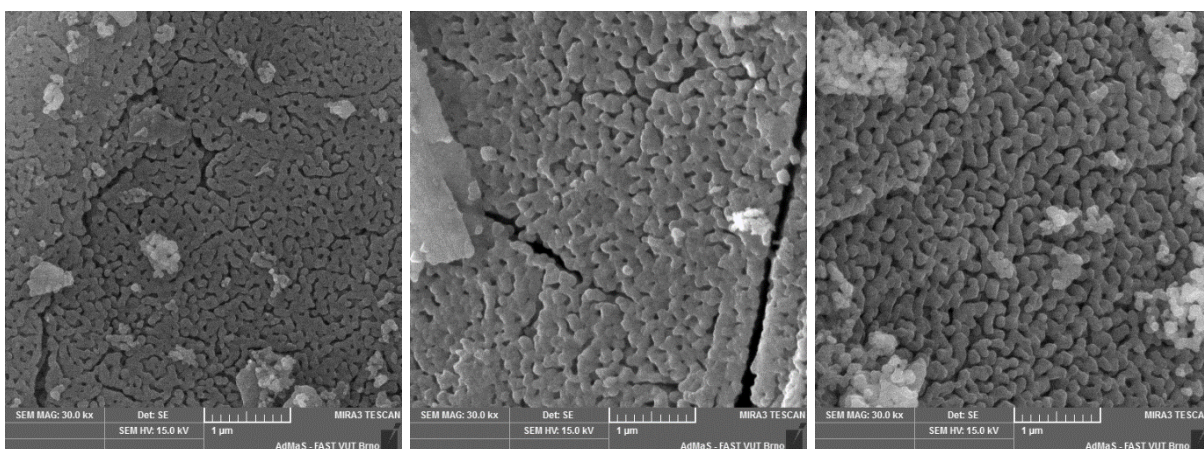
Dodaný vzorek magnezitu s obchodním názvem Dolmag P obsahoval cca 16 % dolomitu a 81 % magnezitu, akcesorický zbytek byl tvořen převážně křemenem, viz RTG – difrakční analýza. Již při výpalu režimem 750/1 došlo k úplnému rozkladu magnezitu a dílčímu rozkladu $MgCO_3$ z dolomitu, po němž zůstalo nerozloženo cca 5,5 % kalcitu. Se zvyšující se intenzitou pálicího procesu se dále rozkládal $MgCO_3$ z dolomitu. Tento proces byl prakticky ukončen při výpalu režimem 750/3, kdy obsah kalcitu přibližně odpovídal množství původního dolomitu. S dále se zvyšující intenzitou pálicích režimů došlo k rozkladu $CaCO_3$ z dolomitu, a tento proces byl ukončen při výpalu režimem 850/5.

Elektronová mikroskopie

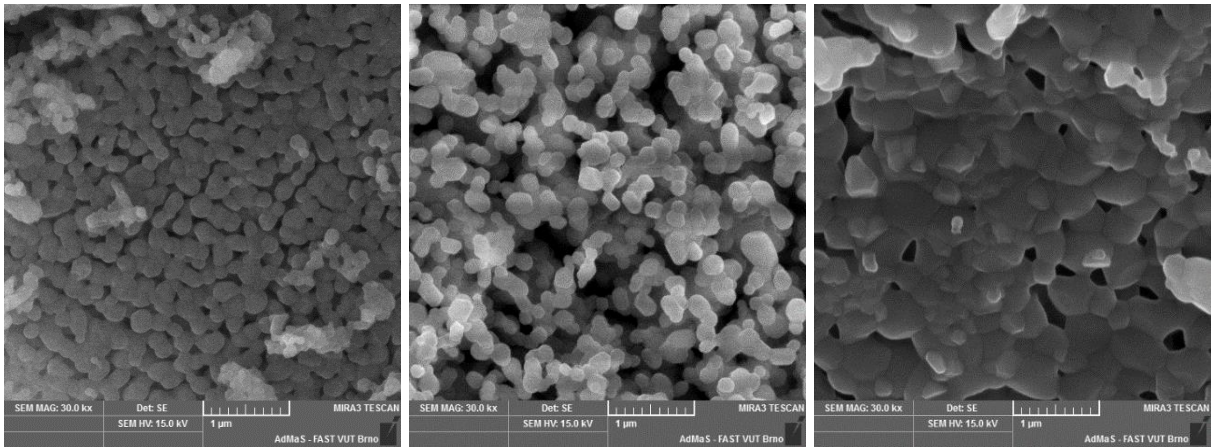
Snímky vypálených vzorků magnezitu při zvětšení 30.000x jsou uvedeny na obr. 39 až 44.



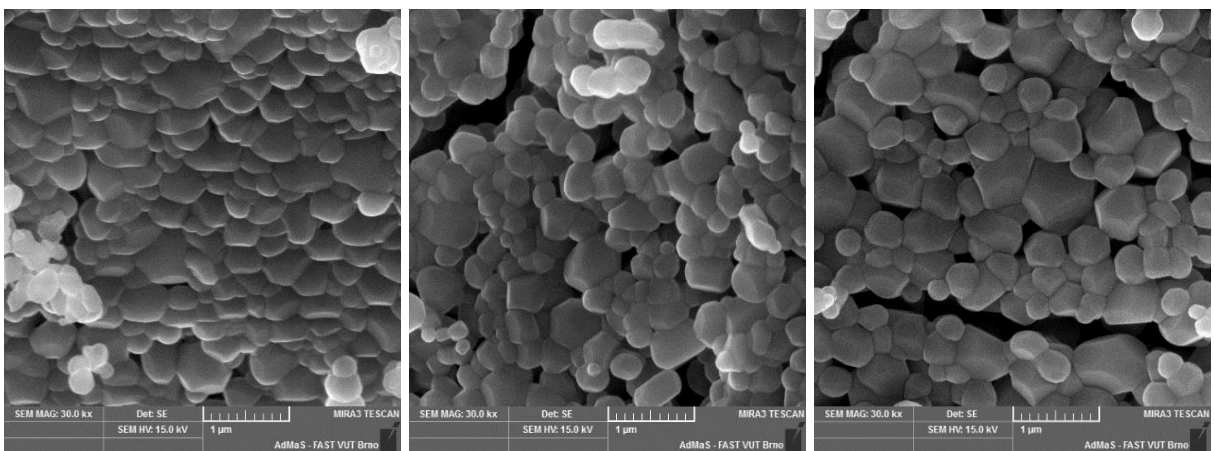
Obr. 39 – (zleva) Snímek vzorku 750/1, 750/3, 750/5



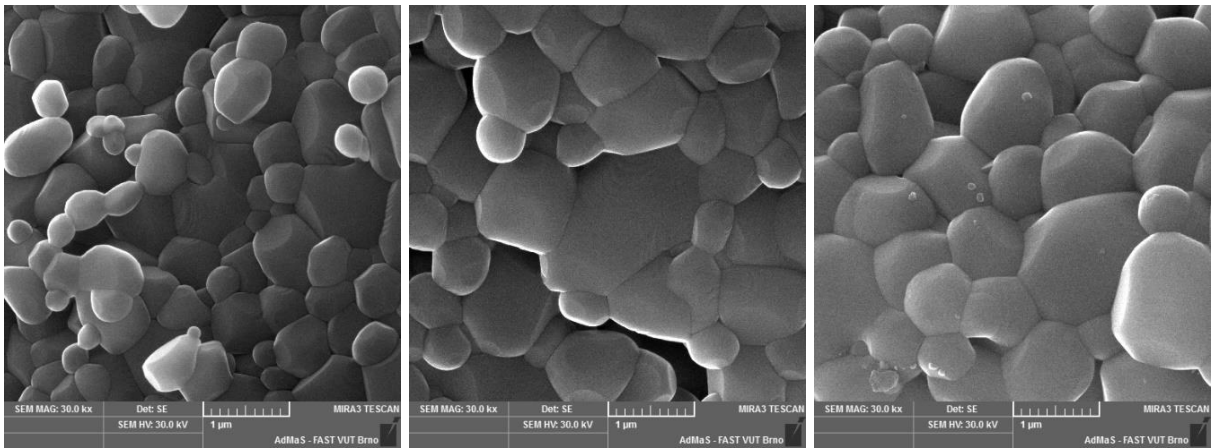
Obr. 40 – (zleva) Snímek vzorku 850/1, 850/3, 850/5



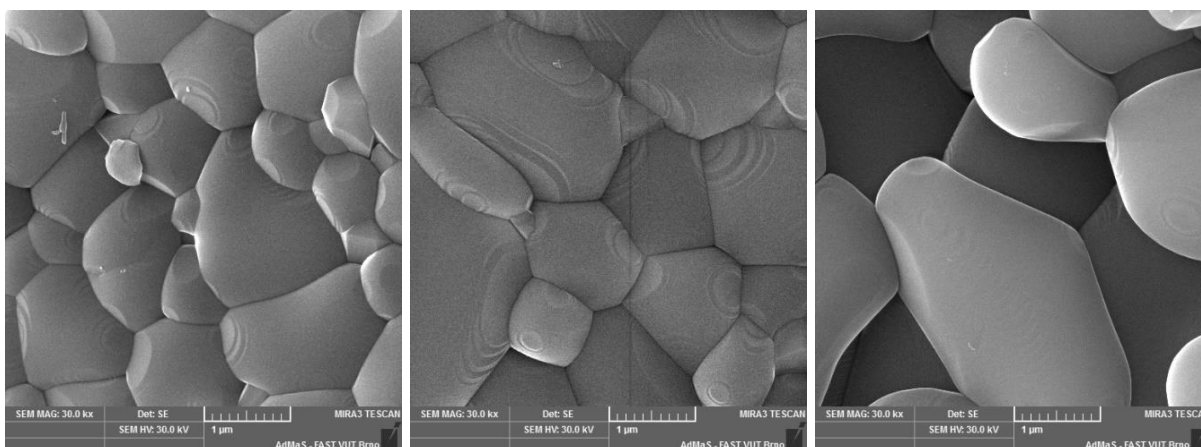
Obr. 41 – (zleva) Snímek vzorku 950/1, 950/3, 950/5



Obr. 42 – (zleva) Snímek vzorku 1050/1, 1050/3, 1050/5



Obr. 43 – (zleva) Snímek vzorku 1150/1, 1150/3, 1150/5



Obr. 44 – (zleva) Snímek vzorku 1250/1, 1250/3, 1250/5

Ze snímků je zřejmé, že se zvyšující se intenzitou pálícího režimu se z původních nevyhraněných zrn magnezitu vydělovala nejprve xenomorfní, postupně hypautomorfní až posléze automorfní kubická zrna periklasu. Současně se zvětšovala i jejich velikost.

5.1.2 Fyzikálně chemické vlastnosti vypáleného magnezitu

Aktivita

Výsledky zkoušky aktivity magnezitu vypáleného vybranými režimy uvádí tab. 5.

Tab. 5 – Aktivita vypáleného magnezitu [$^{\circ}\text{C} / \text{min}^{-1} : \text{s}^{-1}$]

Teplota výpalu	Izotermická výdrž		
	1 hod	3 hod	5 hod
750 °C	20,50 / 3:30	20,4 / 2:00	20,60 / 3:00
850 °C	20,60 / 5:30	23,65 / 9:00	23,80 / 20:00
950 °C	24,20 / 26:00	24,25 / 24:00	22,50 / 19:00
1050 °C	22,25 / 32:00	23,80 / 32:00	21,55 / 37:00
1150 °C	22,70 / 44:00	22,35 / 49:00	21,95 / 49:00
1250 °C	20,70 / 68:00	20,40 / 69:00	20,95 / 73:00

Voda, použitá ke zkoušce aktivity, měla teplotu 19,95 °C. Hydratace MgO na Mg(OH)₂ byla tedy doprovázena jen nízkým vývojem hydratačního tepla, které zvýšilo původní teplotu nejméně u vzorků 750/1 a 750/3, o cca 0,5 °C, a nejvíce u vzorků 950/1 a 950/3 o 4,3 °C. Jako nejvíce reaktivní lze označit vzorky vypálené režimy 750/1 až 850/5, které nabyly maximální teploty nejpozději do cca deseti minut. Přitom nižší maximální teplota dosahovaná u vzorků vypálených režimy 750/1 až 850/1 byla

způsobena přítomností dosud nerozložených karbonátů, a tudíž nižším obsahem MgO. Dokonalý tepelný rozklad karbonátů ve vzorku vypáleném režimem 850/3 a ve vzorcích vypálených následnými ostřejšími režimy vedl nejprve ke zvyšování a posléze od režimu 1050/5 ke snižování maximální teploty za současného prodlužování doby, za kterou bylo této teploty dosahováno. Důvod lze spatřovat v postupné konsolidaci struktury MgO v ostře vypálených vzorcích, a tedy i jeho snižující se reaktivitě.

Objemová stálost – koláčková zkouška

Objemová stálost magnezitu vypáleného zvolenými režimy byla posuzována vizuálně pomocí koláčkové zkoušky. Množství záměsové vody na kaši normální konzistence uvádí tab. 6, fotografie jednotlivých vzorků koláčků v době uložení 1, 7 a 21 dní jsou uvedeny na obr. 45, 46 a 47.

Tab. 6 – Množství záměsové vody na kaši normální konzistence [%]

Teplota výpalu	Izotermická výdrž		
	1 hod	3 hod	5 hod
750 °C	55,0	65,0	67,0
850 °C	63,0	68,0	71,0
950 °C	65,0	63,0	60,0
1050 °C	60,0	58,0	53,0
1150 °C	51,0	48,0	49,0
1250 °C	42,0	38,0	37,0

Množství záměsové vody, potřebné na kaši normální konzistence, se postupně zvyšovalo se stoupající intenzitou pálicího režimu, a to až po vzorek připravený pálicím režimem 850/5. U vzorků vypálených ostřejšími režimy množství záměsové vody naopak postupně klesalo, nejnižší naměřené pak bylo pro vzorek magnezitu vypáleného režimem 1250/5.

Při nejměkčím pálicím režimu 750/1 zůstávalo ve vzorku ještě cca 10 % nerozloženého dolomitu plus cca 6 % zbytkového kalcitu po prvním stupni rozkladu dolomitu, tudíž obsah reaktivního, měkce páleného magnezitu byl nejvyšší. Proto i potřebné množství záměsové vody bylo poměrně nízké. Se zvyšující se intenzitou výpalu se postupně dále rozkládal MgCO₃ a následně i CaCO₃ z dolomitu. Tímto přibývalo reaktivního, měkce páleného MgO i CaO, a potřebné množství záměsové

vody stoupalo. Jak bylo potvrzeno RTG – difrakční analýzou i termickou analýzou, proces rozkladu magnezitu a dolomitu byl zcela ukončen při výpalu režimem 850/5, kdy vzorek dosahoval maximálního obsahu MgO a CaO jako součástí, schopných reakce s vodou. Za těchto poměrů vzorek vyžadoval nejen vodu smáčecí, ale i maximum vody hydratační.

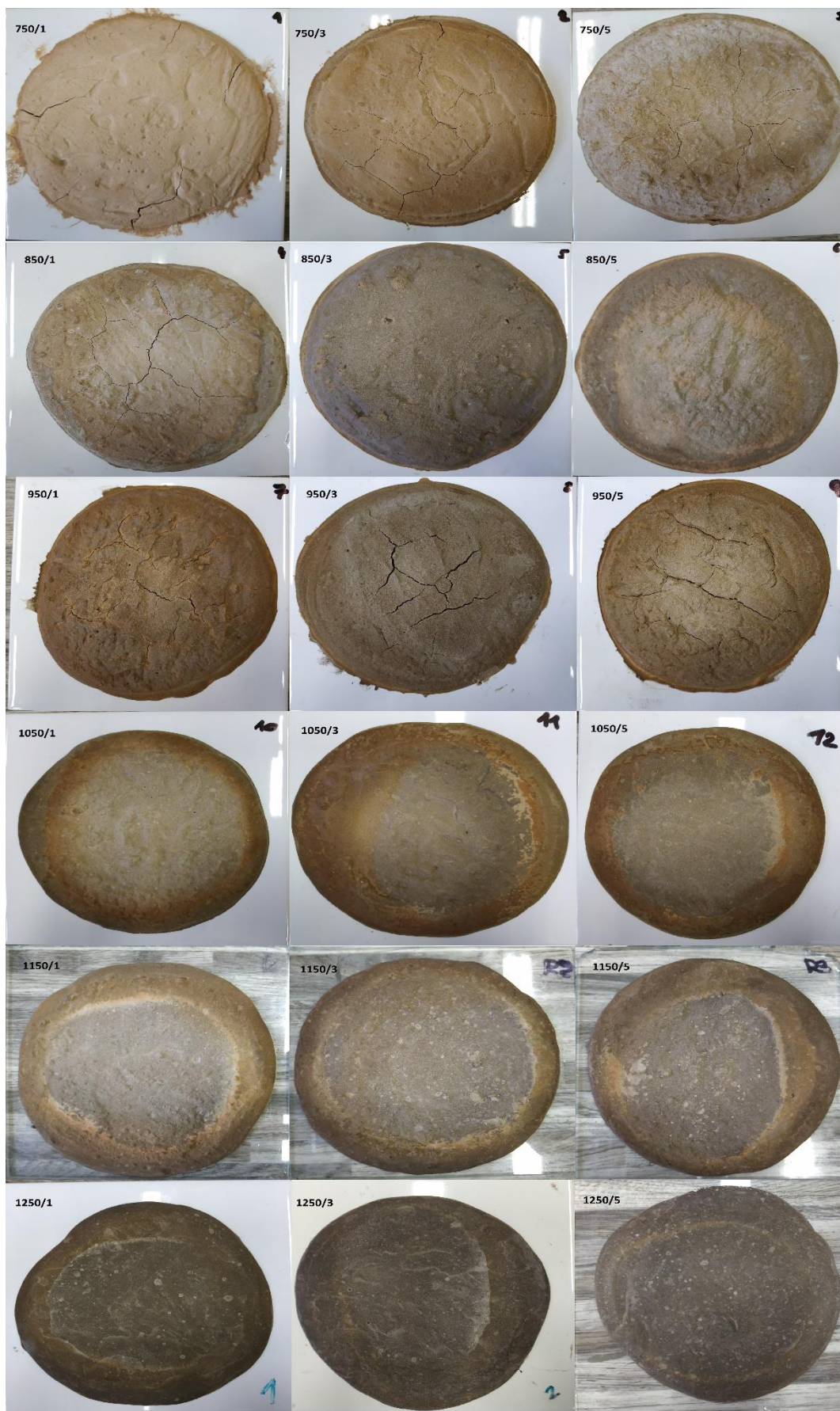
S dále se zvyšující intenzitou výpalu se konsolidovala struktura MgO a následně i CaO, a tudíž klesala jejich schopnost reakce s vodou. Proto klesalo i potřebné množství záměsové vody, neboť zejména ostrým výpalem vzniklý periklas se choval spíše jen jako inertní součást vzorku, která vyžadovala vodu smáčecí, a jen ve zcela omezené míře vodu hydratační.



Obr. 45 – Fotografie koláčkové zkoušky v době expozice 1 den



Obr. 46 – Fotografie koláčkové zkoušky v době expozice 7 dnů



Obr. 47 – Fotografie koláčkové zkoušky v době expozice 21 dní

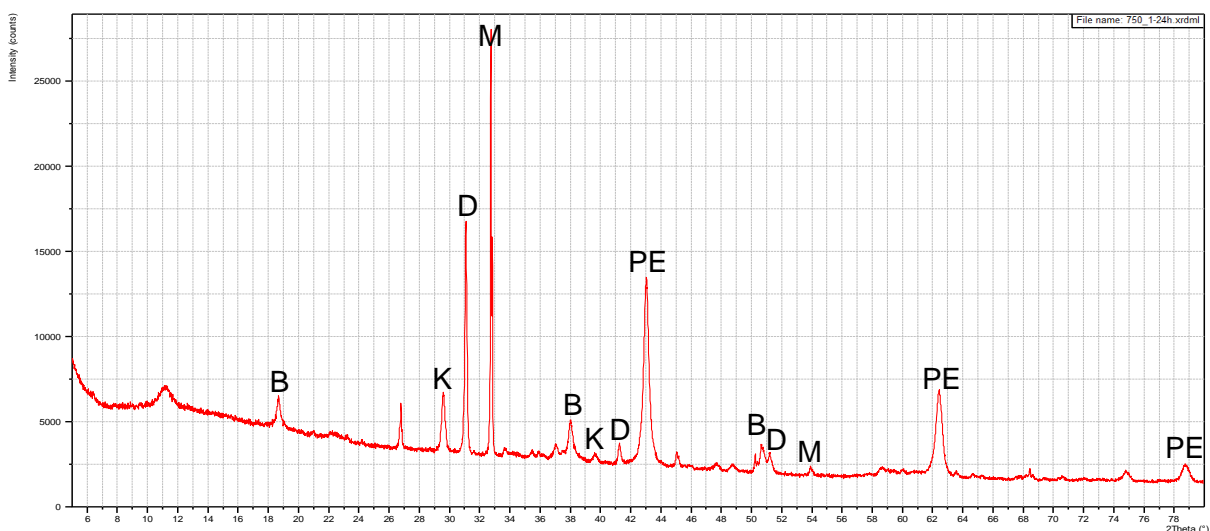
Po jednom dni hydratace byly pozorovány expanzní trhliny pouze u vzorků magnezitu vypáleného za teploty 950° při izotermické výdrži 1, 3 a částečně i 5 hodin. Takto vzniklé trhliny byly vytvořeny vlivem hydratace dostatečného obsahu měkce páleného vápna. Po sedmi dnech hydratace již vznikaly expanzní trhliny i v důsledku hydratace měkce páleného periklasu na brucit, a týkaly se vzorků vypálených režimy 750/1 až 950/5. Výjimkou byly vzorky vypálené režimy 850/3 a 850/5, kde zřejmě ještě nedošlo k úplnému rozkladu kalcitu a současně byl periklas již více konsolidovaný, a tudíž méně reaktivní.

5.1.3 Průběh hydratačního procesu vypáleného magnezitu

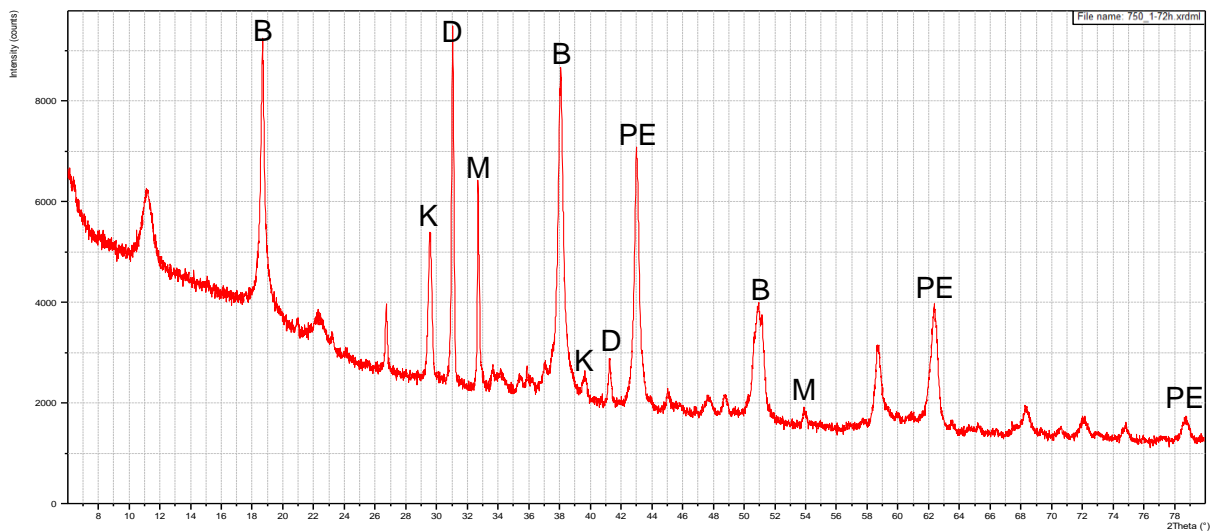
RTG-difrakční analýza

Rentgenogramy hydratovaného magnezitu vypáleného zvolenými pálicími režimy jsou uvedeny na obr. 48 až 83. V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

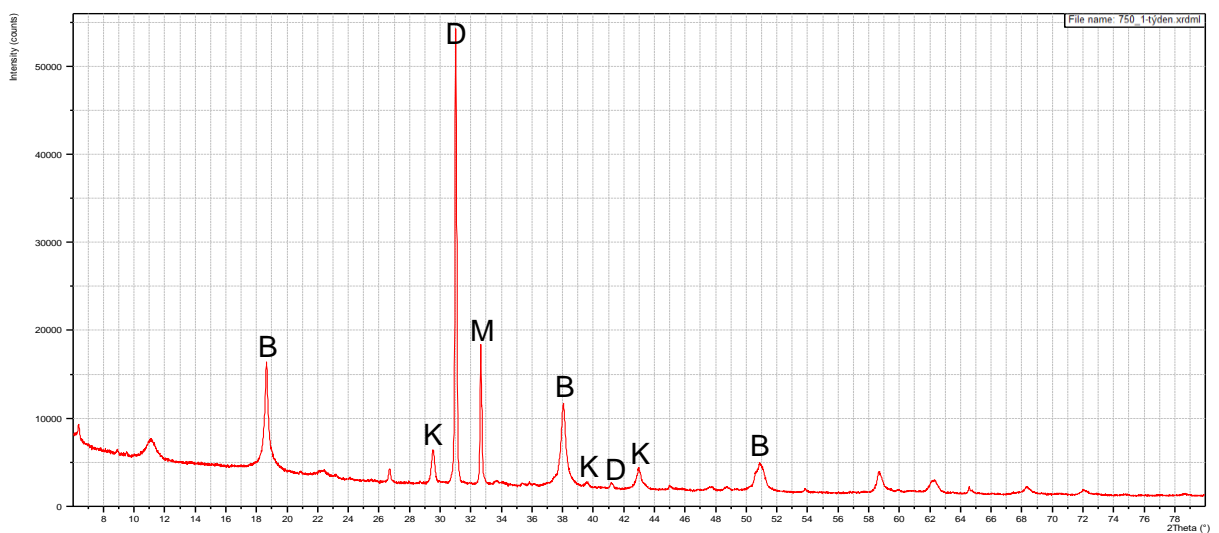
- magnezit, MgCO_3 ($d_{\text{hkl}} = 2.742, 2.102, 1.7 \text{ \AA}$) značen **M**
- dolomit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ($d_{\text{hkl}} = 2.883, 1.785, 2.191 \text{ \AA}$) značen **D**
- kalcit, CaCO_3 ($d_{\text{hkl}} = 3.035, 2.095, 2.285 \text{ \AA}$) značen **K**
- periklas, MgO ($d_{\text{hkl}} = 2.106, 1.489, 1.216 \text{ \AA}$) značen **PE**
- vápno, CaO ($d_{\text{hkl}} = 2.405, 1.701, 2.778 \text{ \AA}$) značeno **V**
- brucit, Mg(OH)_2 ($d_{\text{hkl}} = 2.365, 4.770, 1.794 \text{ \AA}$) značen **B**
- portlandit, Ca(OH)_2 ($d_{\text{hkl}} = 2.628, 4.920, 1.927 \text{ \AA}$) značen **PO**



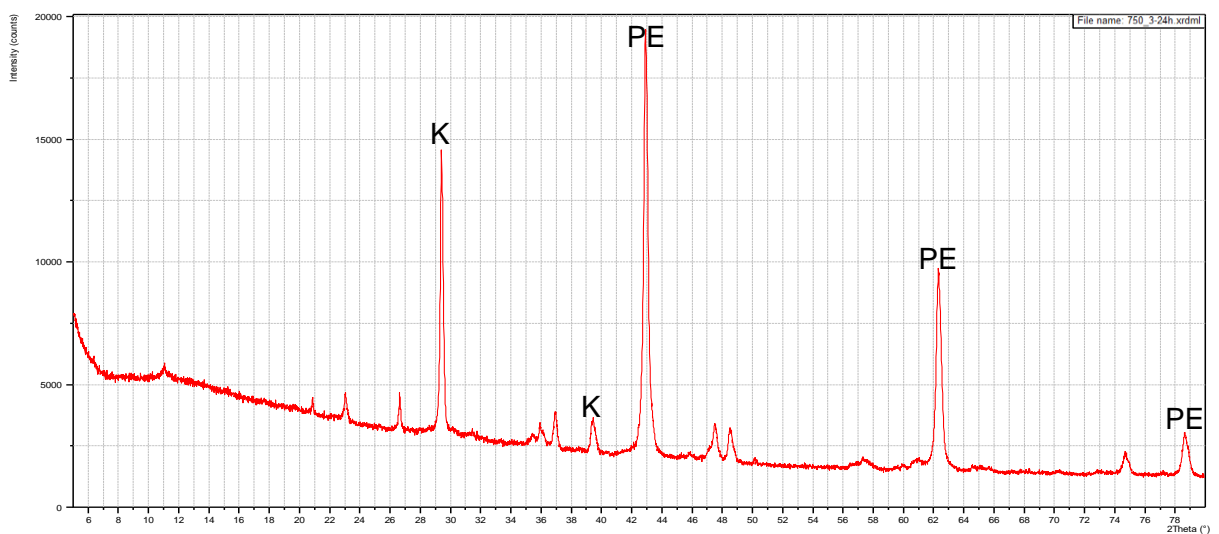
Obr. 48 – Rentgenogram vzorku 750/1 v době hydratace 1 den



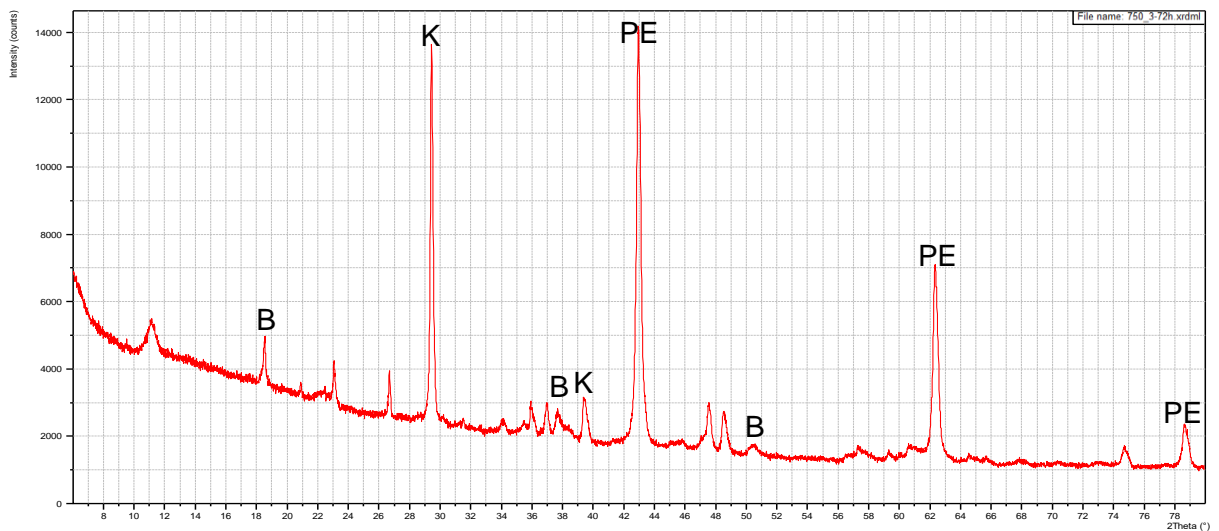
Obr. 49 – Rentgenogram vzorku 750/1 v době hydratace 3 dny



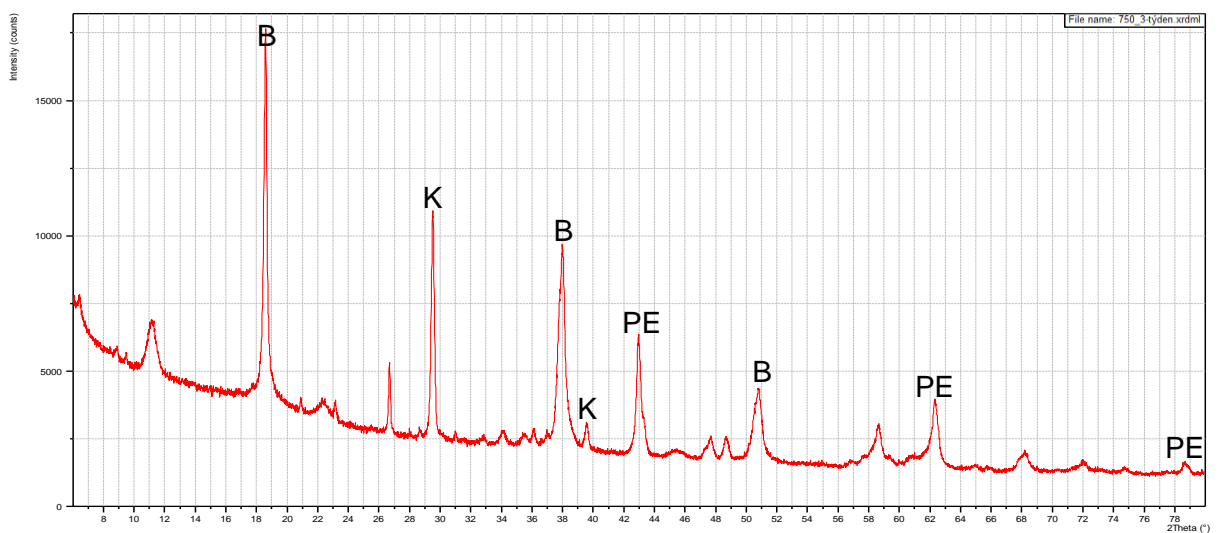
Obr. 50 – Rentgenogram vzorku 750/1 v době hydratace 7 dnů



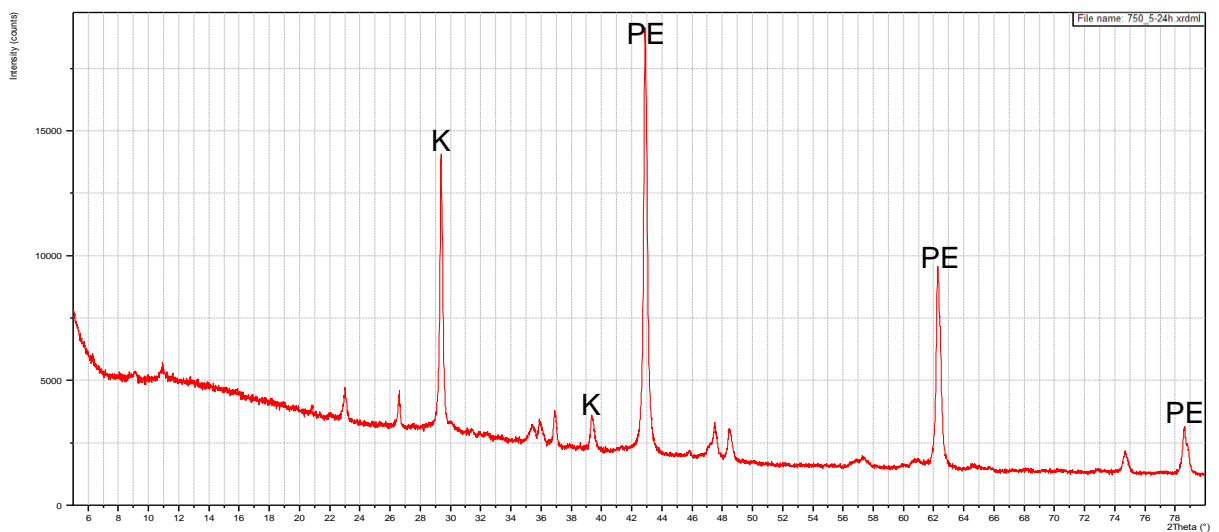
Obr. 51 – Rentgenogram vzorku 750/3 v době hydratace 1 den



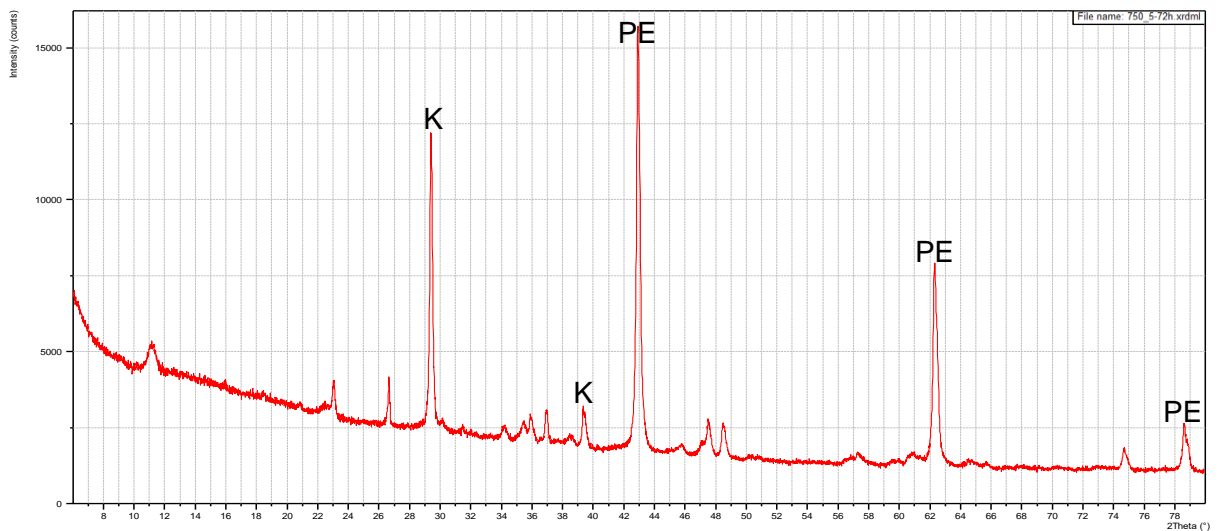
Obr. 52 – Rentgenogram vzorku 750/3 v době hydratace 3 dny



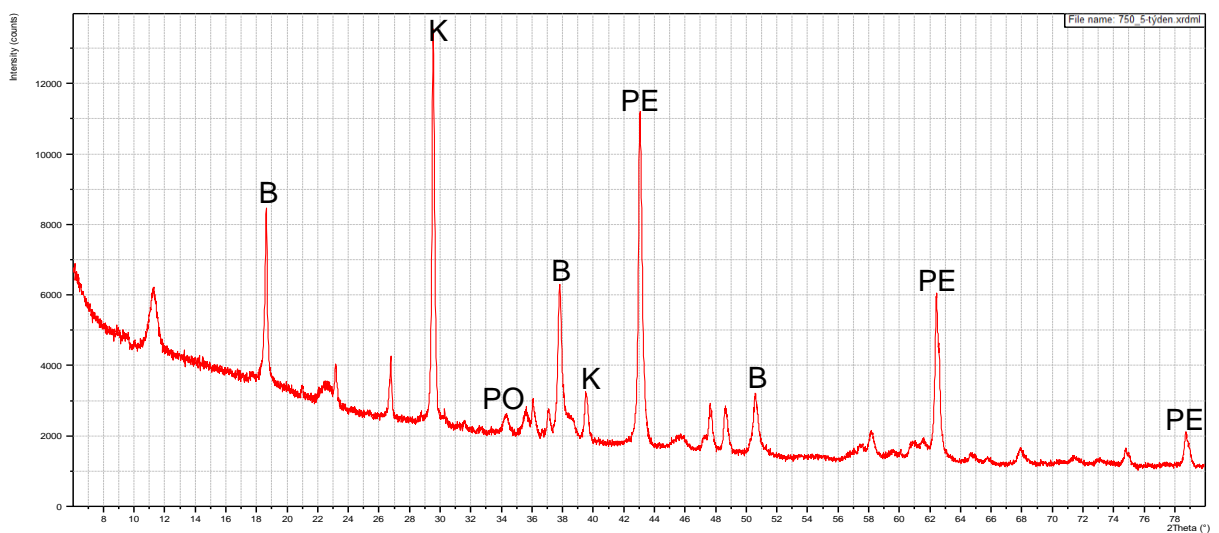
Obr. 53 – Rentgenogram vzorku 750/3 v době hydratace 7 dnů



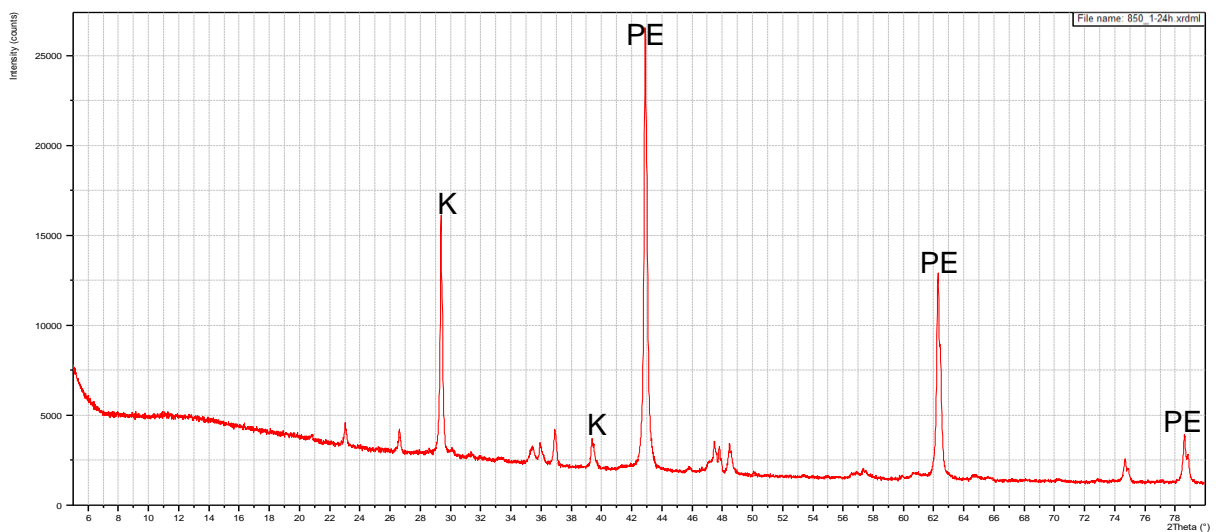
Obr. 54 – Rentgenogram vzorku 750/5 v době hydratace 1 den



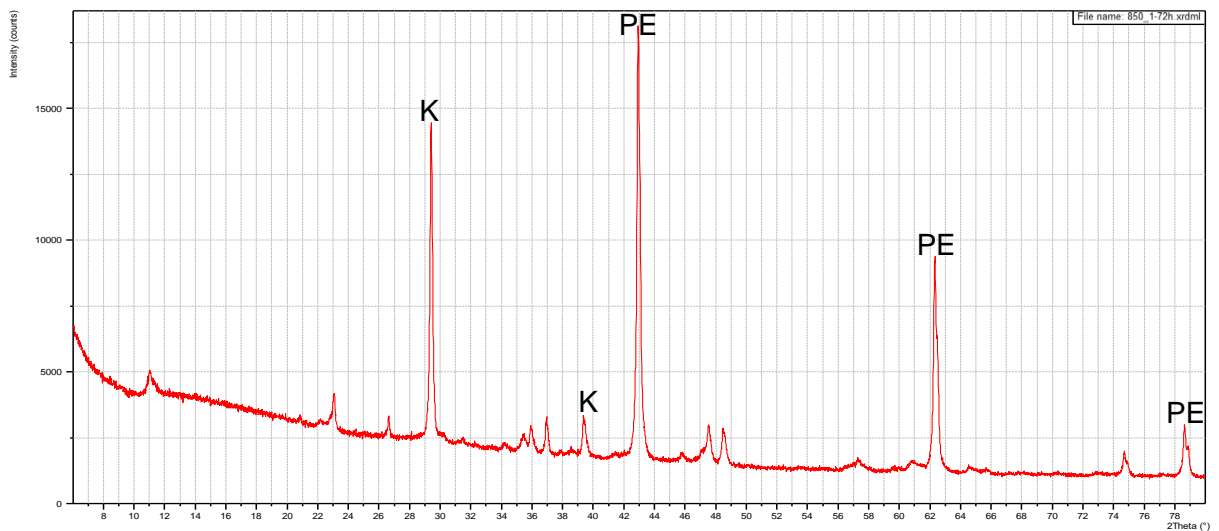
Obr. 55 – Rentgenogram vzorku 750/5 v době hydratace 3 dny



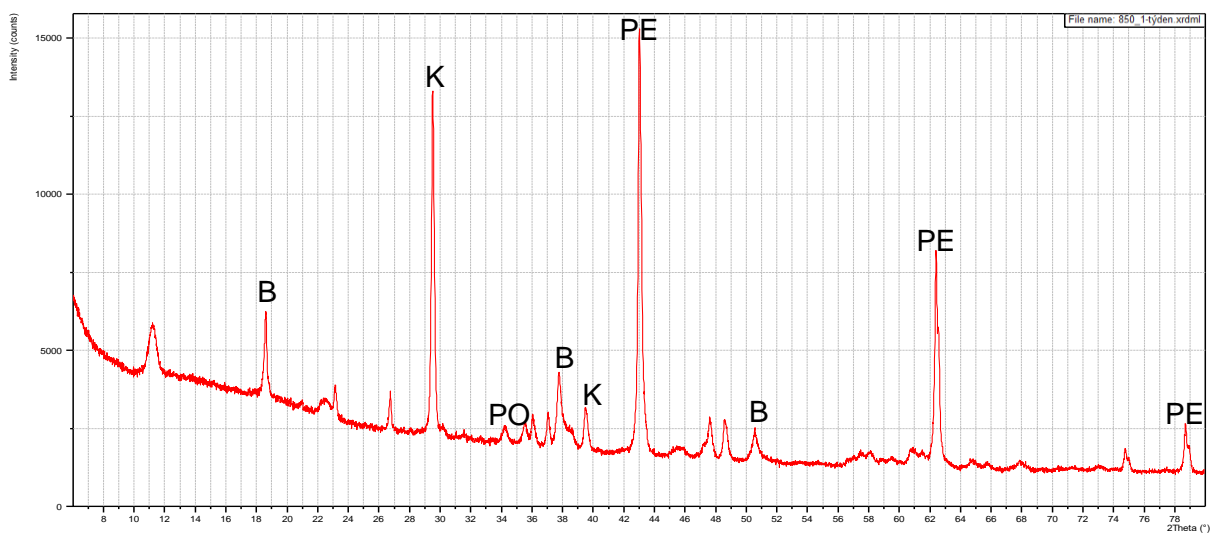
Obr. 56 – Rentgenogram vzorku 750/5 v době hydratace 7 dnů



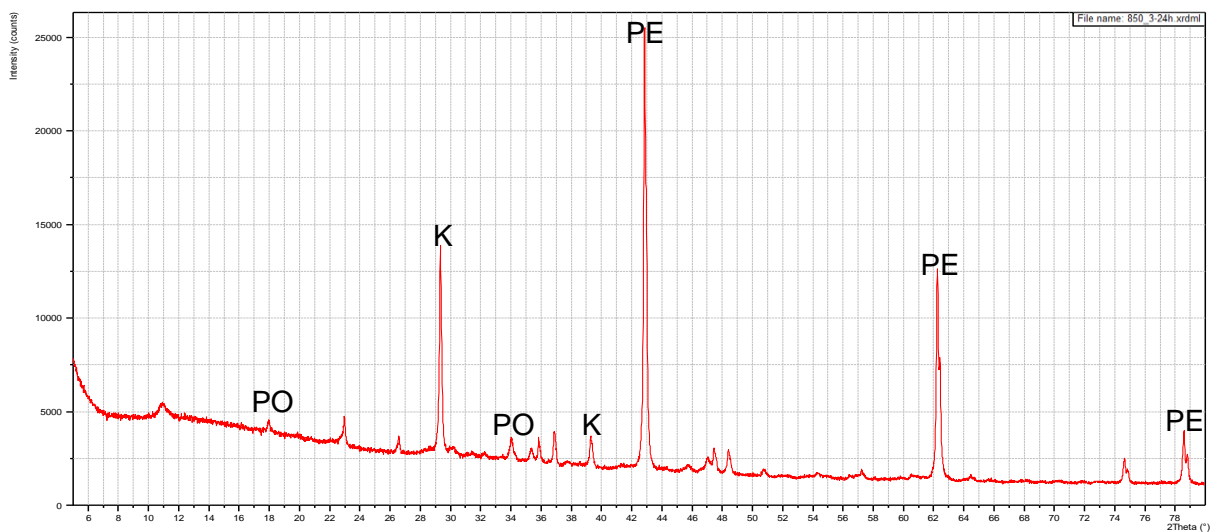
Obr. 57 – Rentgenogram vzorku 850/1 v době hydratace 1 den



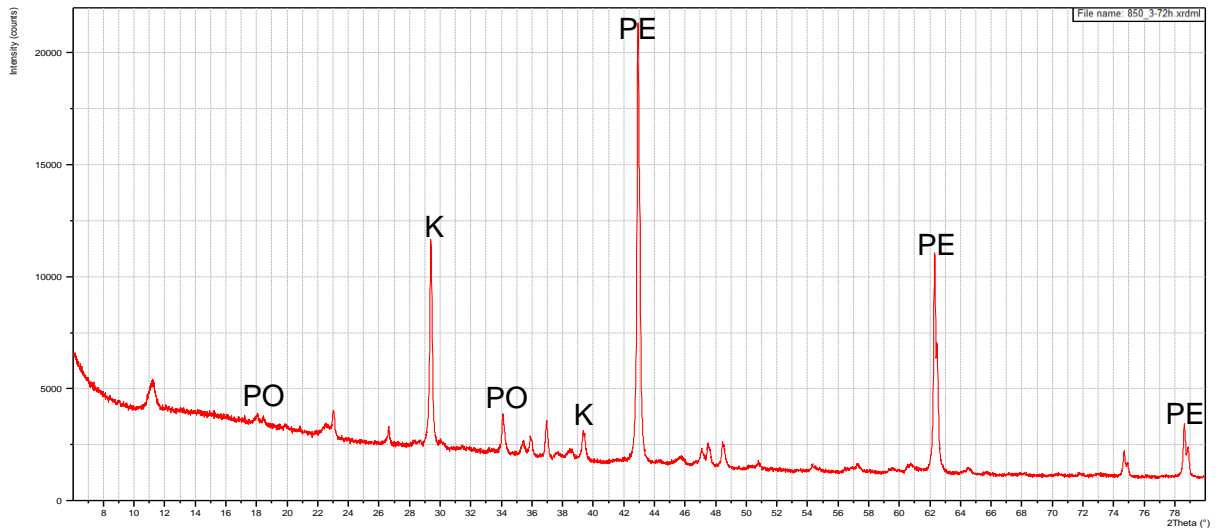
Obr. 58 – Rentgenogram vzorku 850/1 v době hydratace 3 dny



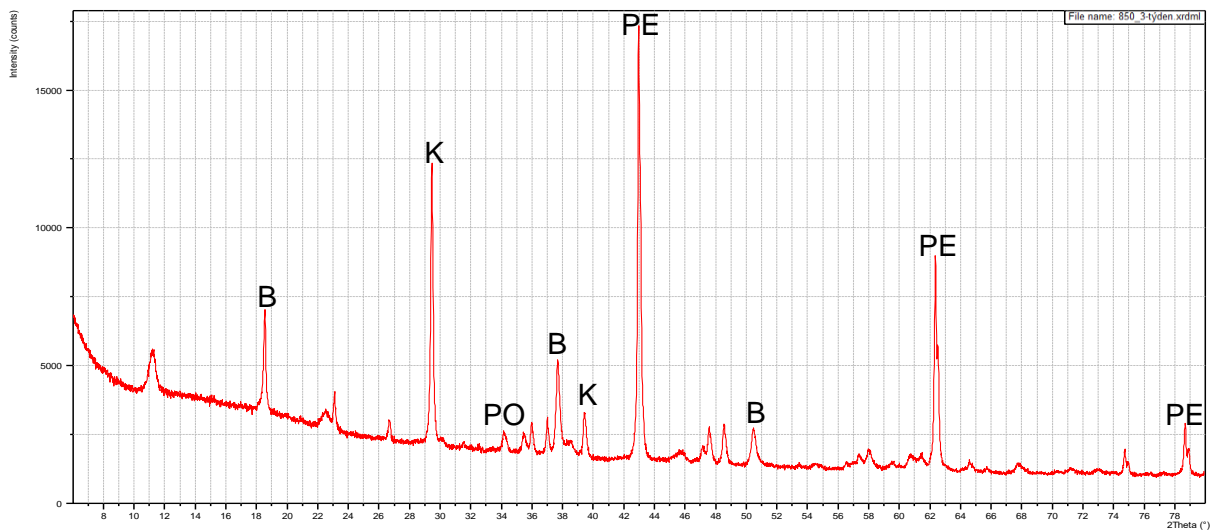
Obr. 59 – Rentgenogram vzorku 850/1 v době hydratace 7 dnů



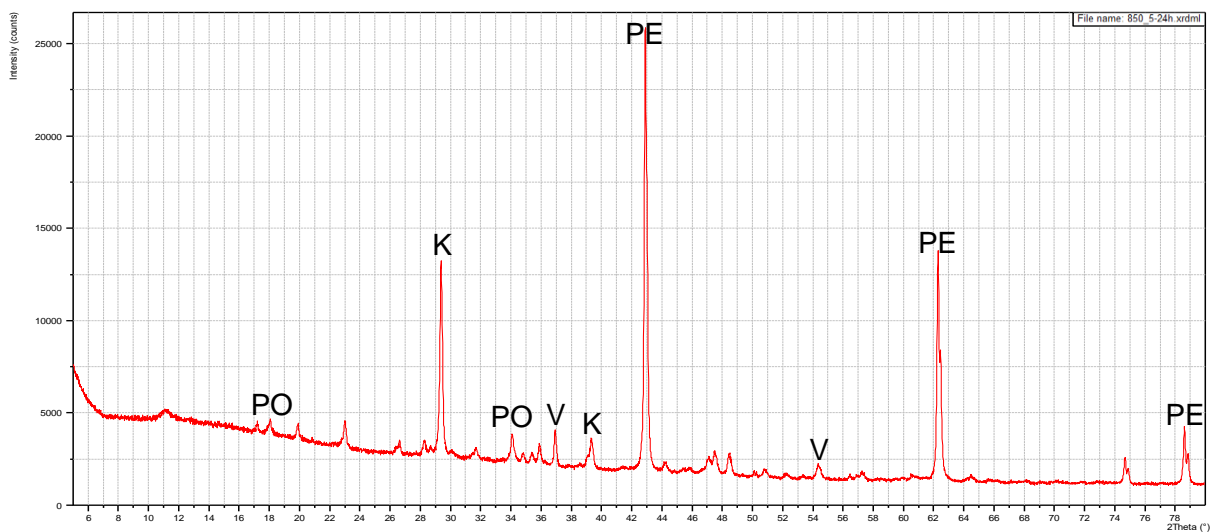
Obr. 60 – Rentgenogram vzorku 850/3 v době hydratace 1 den



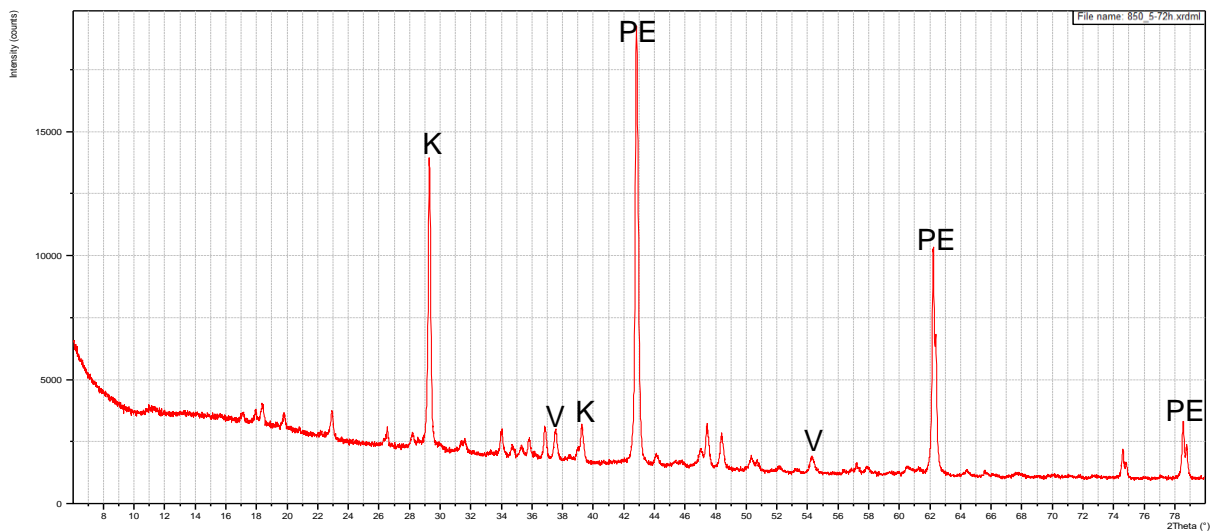
Obr. 61 – Rentgenogram vzorku 850/3 v době hydratace 3 dny



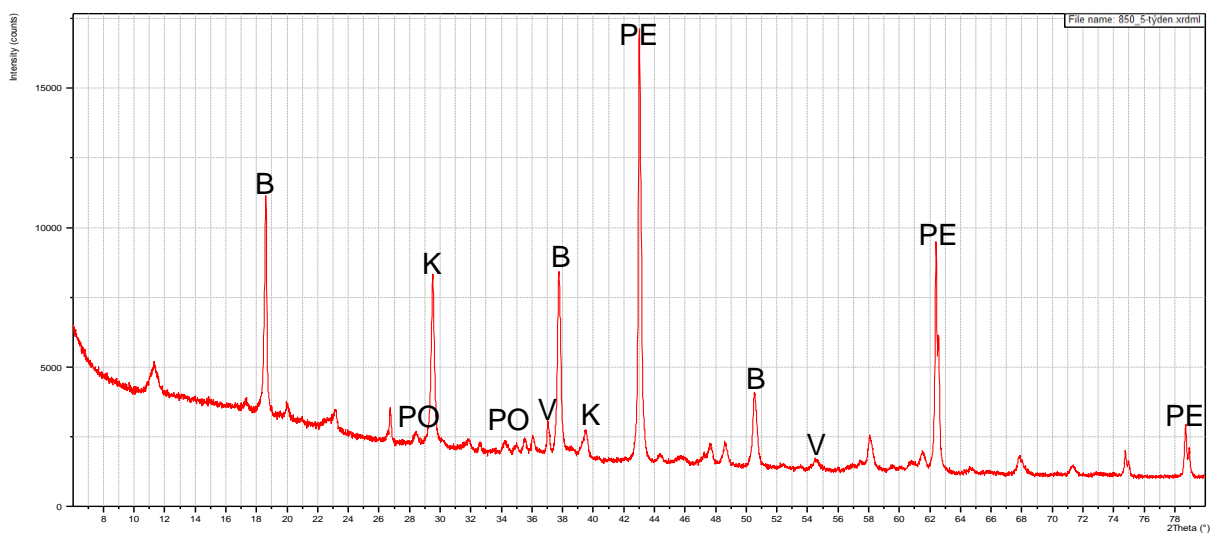
Obr. 62 – Rentgenogram vzorku 850/3 v době hydratace 7 dnů



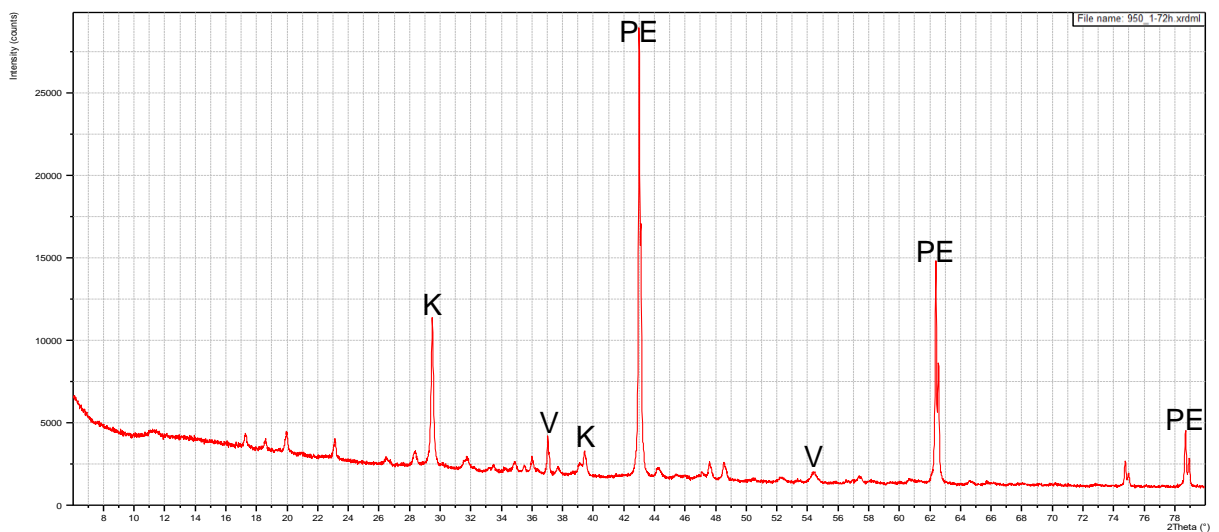
Obr. 63 – Rentgenogram vzorku 850/5 v době hydratace 1 den



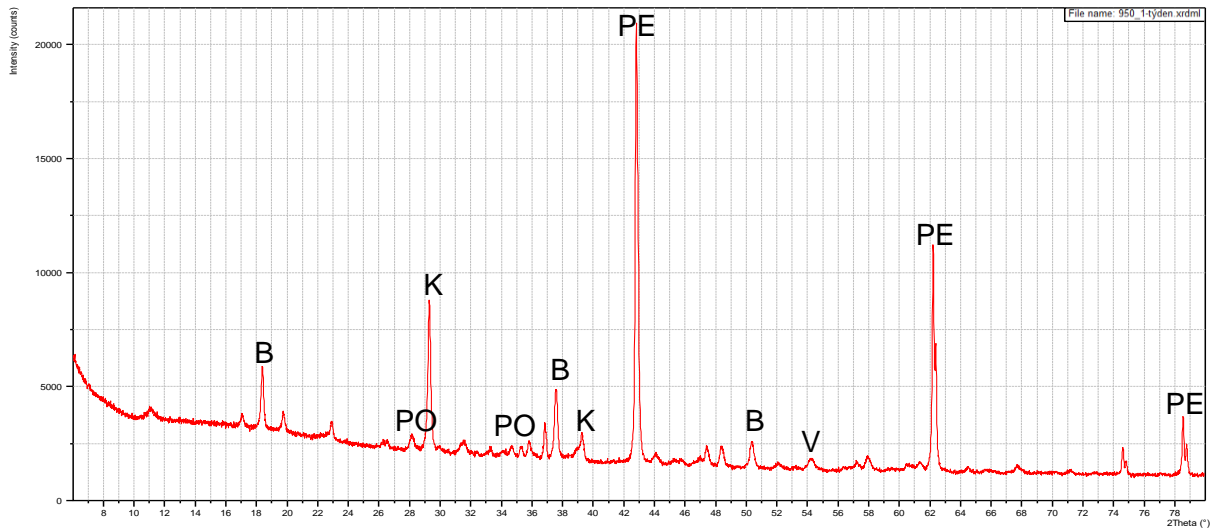
Obr. 64 – Rentgenogram vzorku 850/5 v době hydratace 3 dny



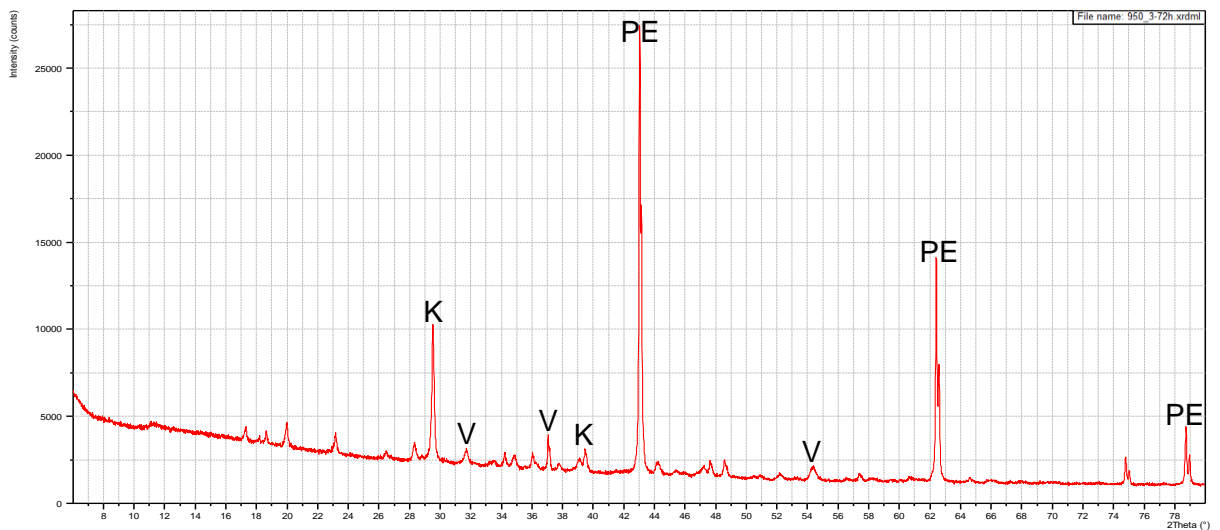
Obr. 65 – Rentgenogram vzorku 850/5 v době hydratace 7 dnů



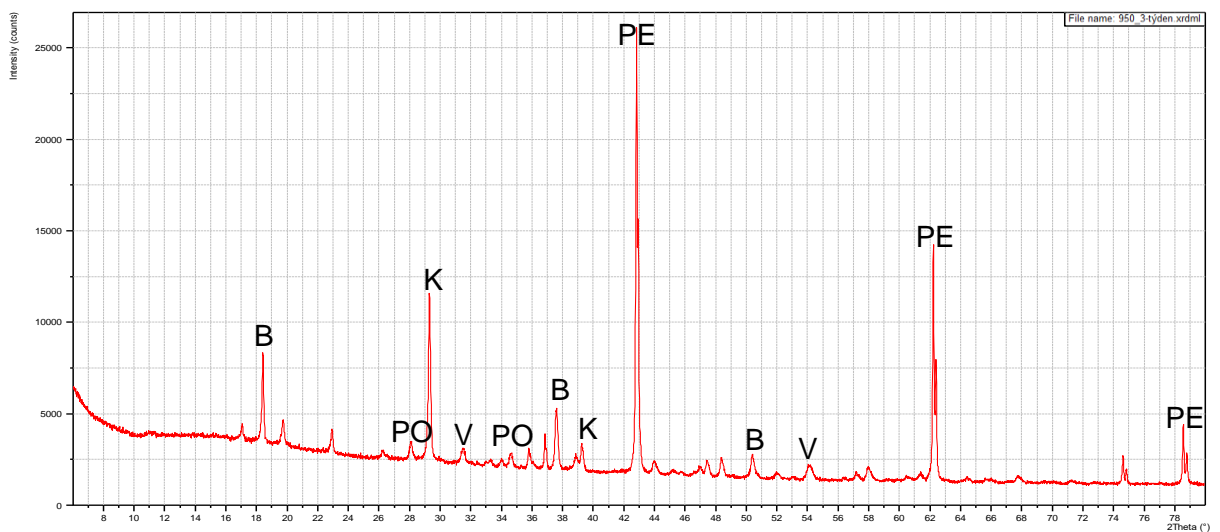
Obr. 66 – Rentgenogram vzorku 950/1 v době hydratace 3 dny



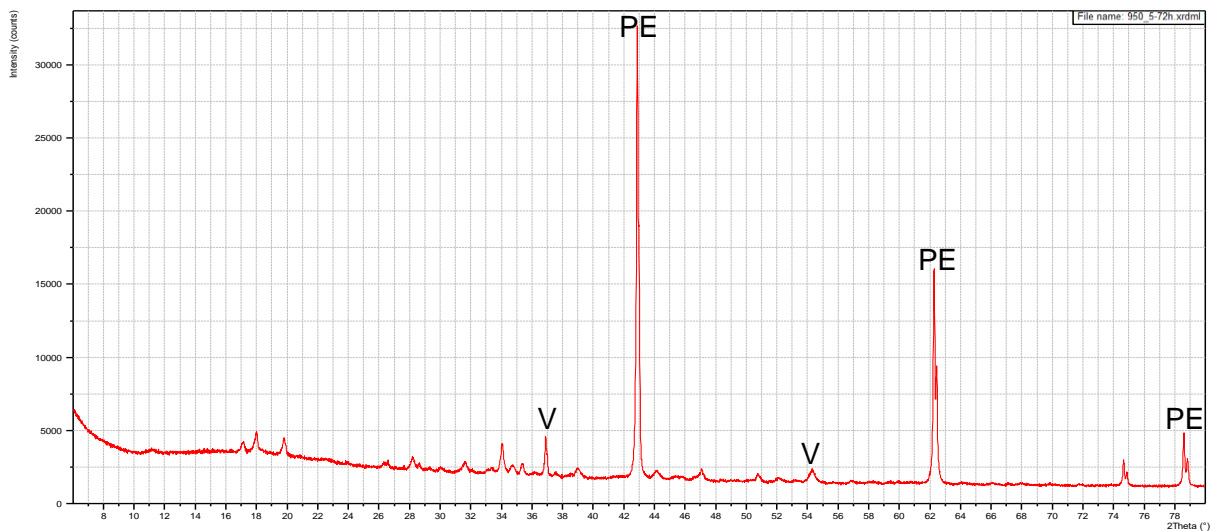
Obr. 67 – Rentgenogram vzorku 950/1 v době hydratace 7 dnů



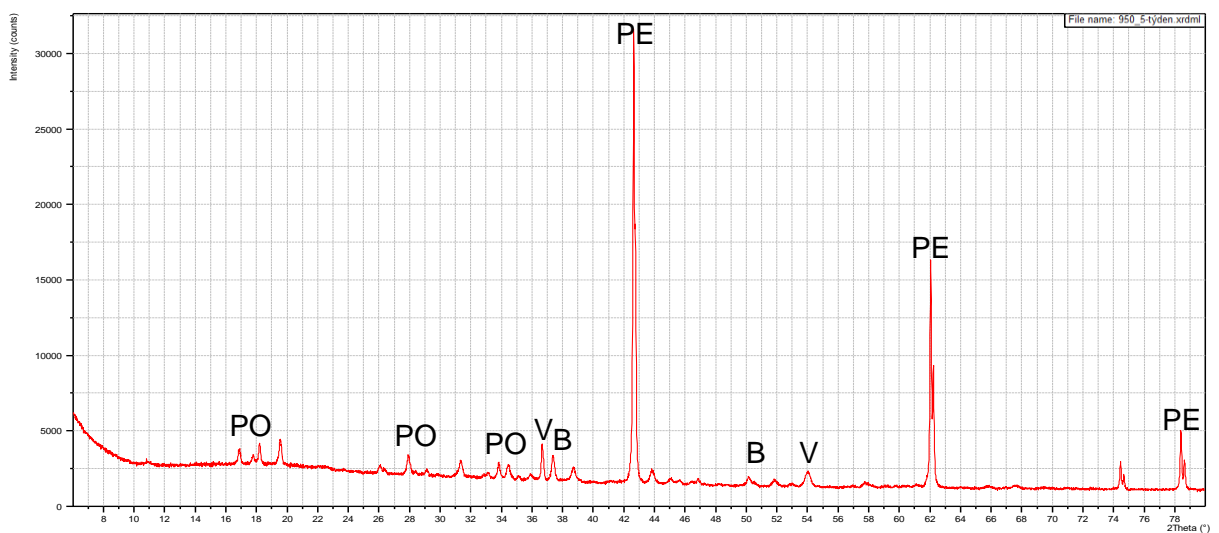
Obr. 68 – Rentgenogram vzorku 950/3 v době hydratace 3 dny



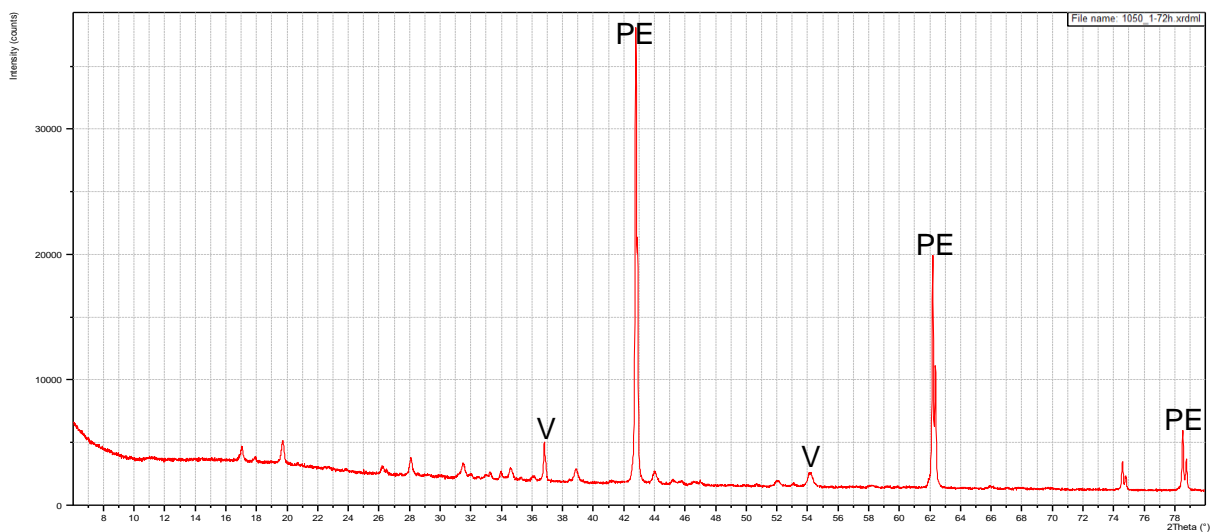
Obr. 69 – Rentgenogram vzorku 950/3 v době hydratace 7 dnů



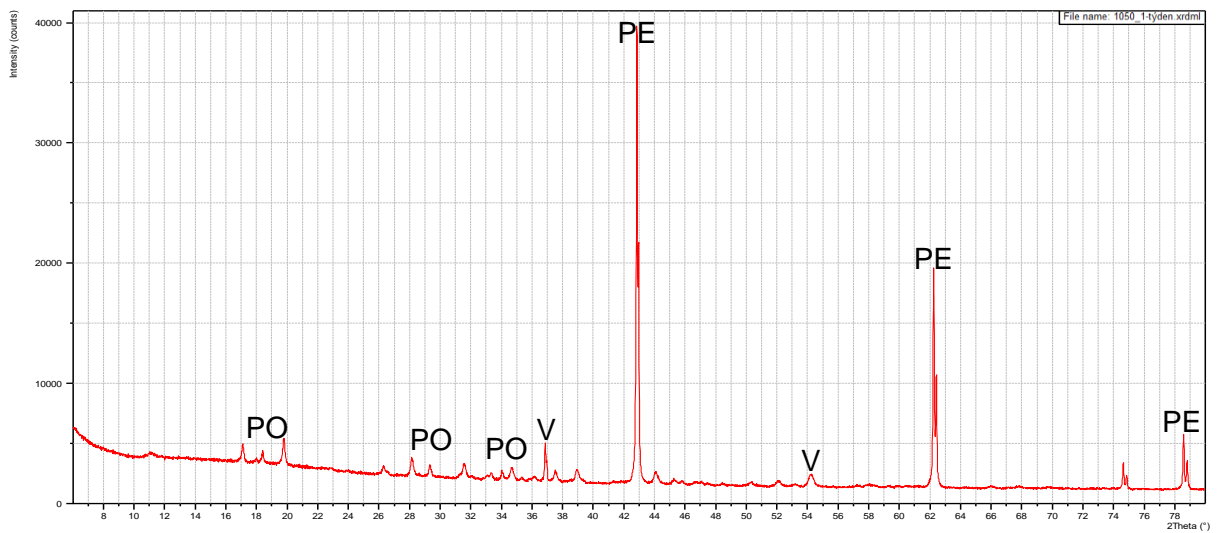
Obr. 70 – Rentgenogram vzorku 950/5 v době hydratace 3 dny



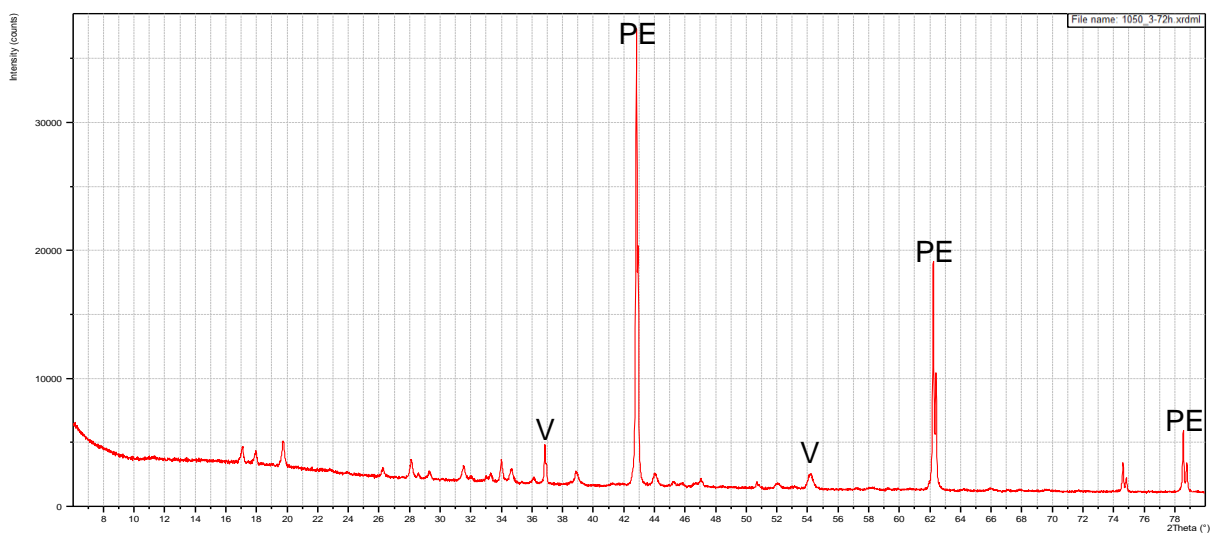
Obr. 71 – Rentgenogram vzorku 950/5 v době hydratace 7 dnů



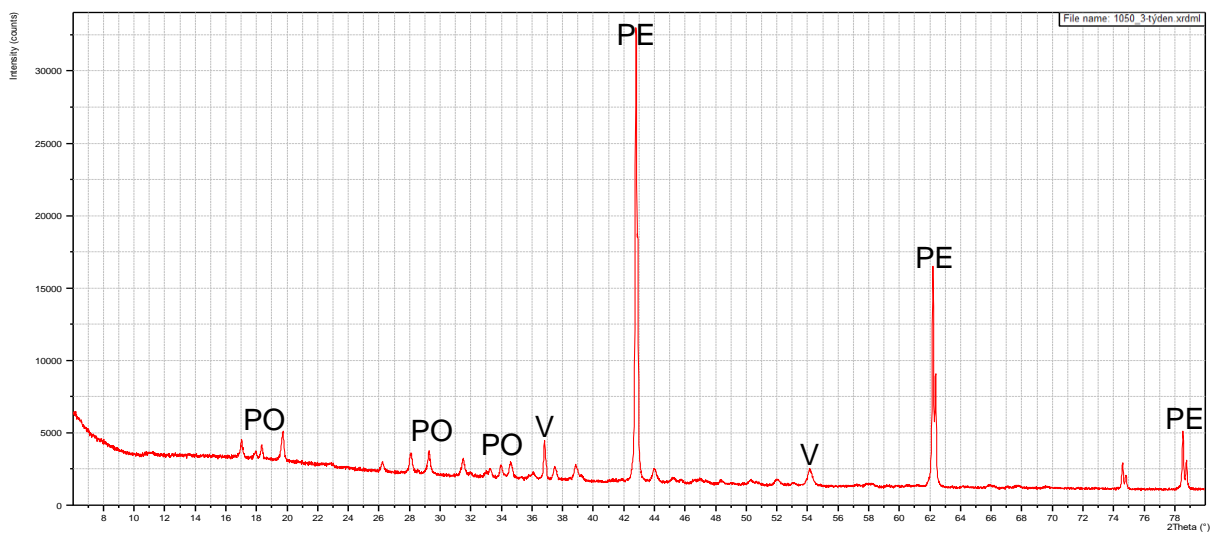
Obr. 72 – Rentgenogram vzorku 1050/1 v době hydratace 3 dny



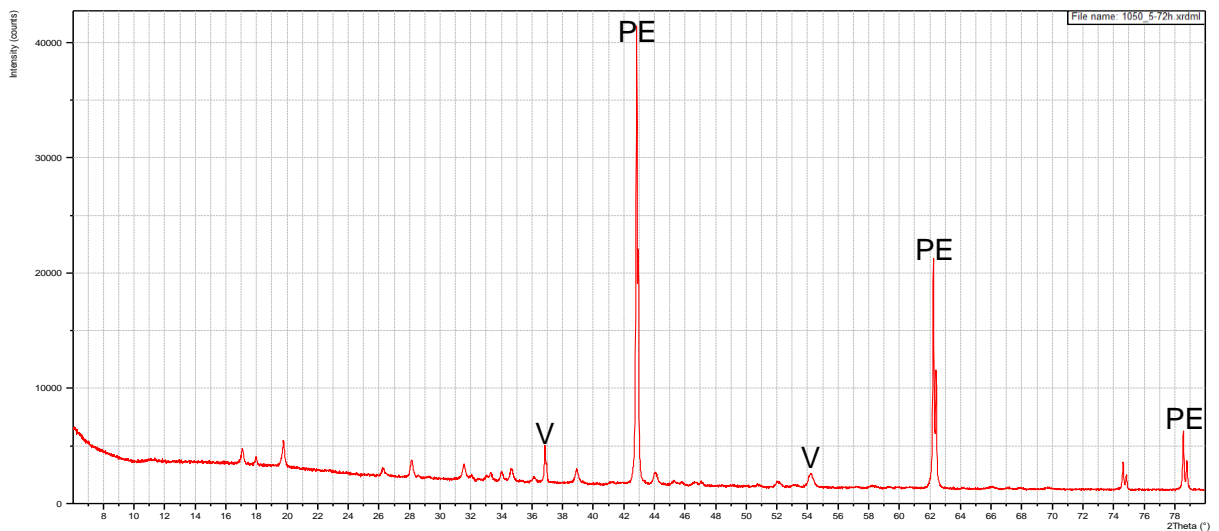
Obr. 73 – Rentgenogram vzorku 1050/1 v době hydratace 7dnů



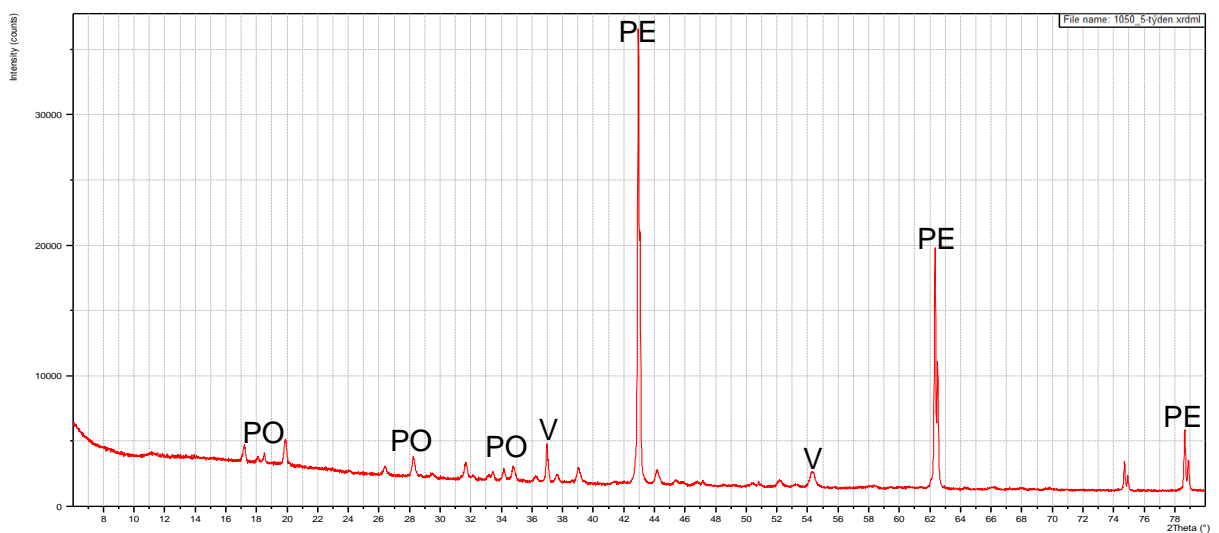
Obr. 74 – Rentgenogram vzorku 1050/3 v době hydratace 3 dny



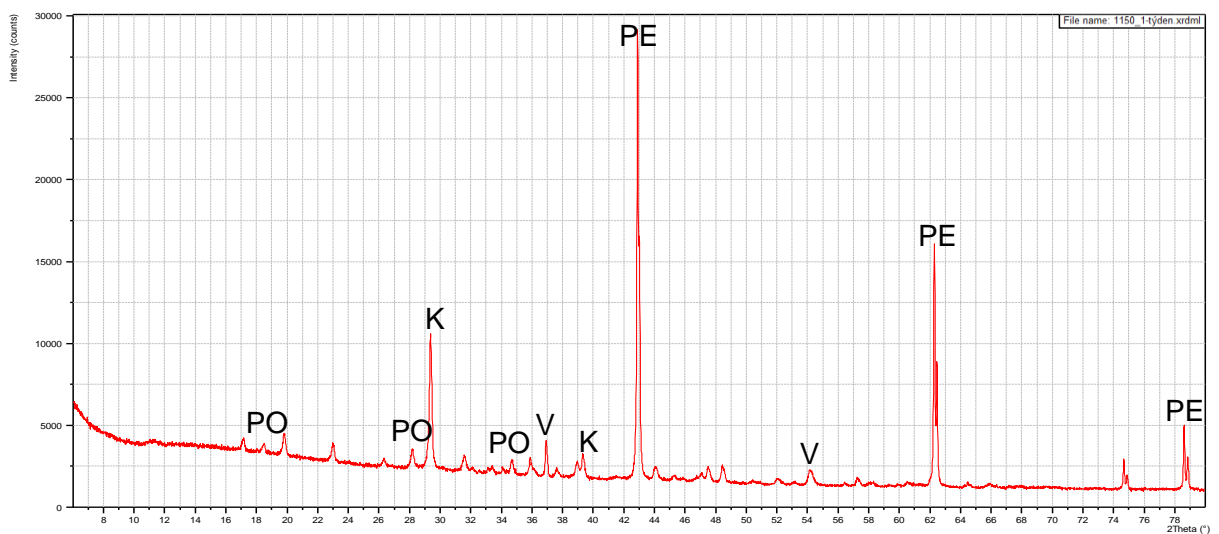
Obr. 75 – Rentgenogram vzorku 1050/3 v době hydratace 7dnů



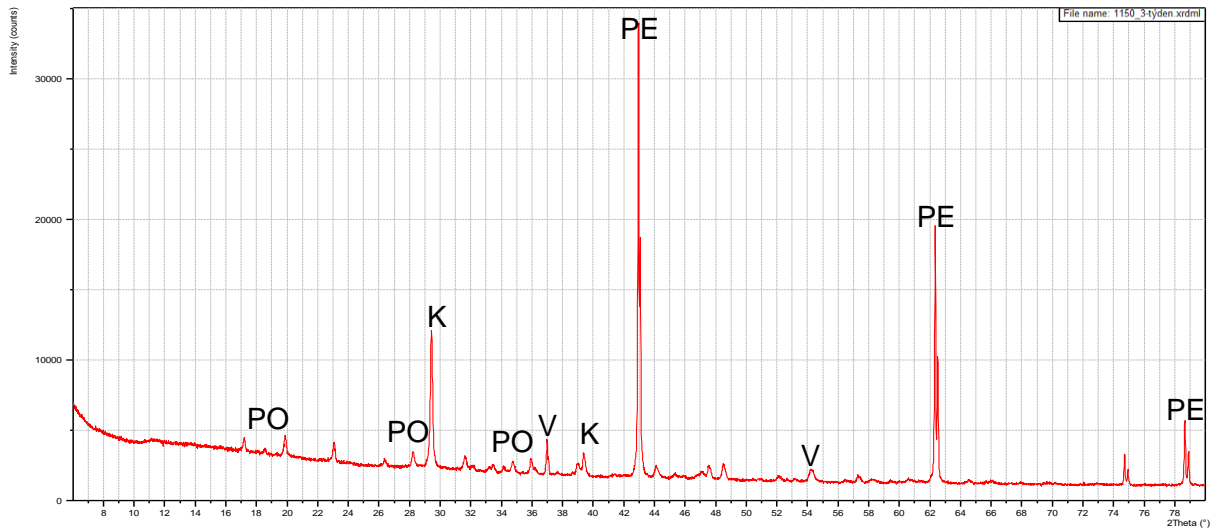
Obr. 76 – Rentgenogram vzorku 1050/5 v době hydratace 3 dny



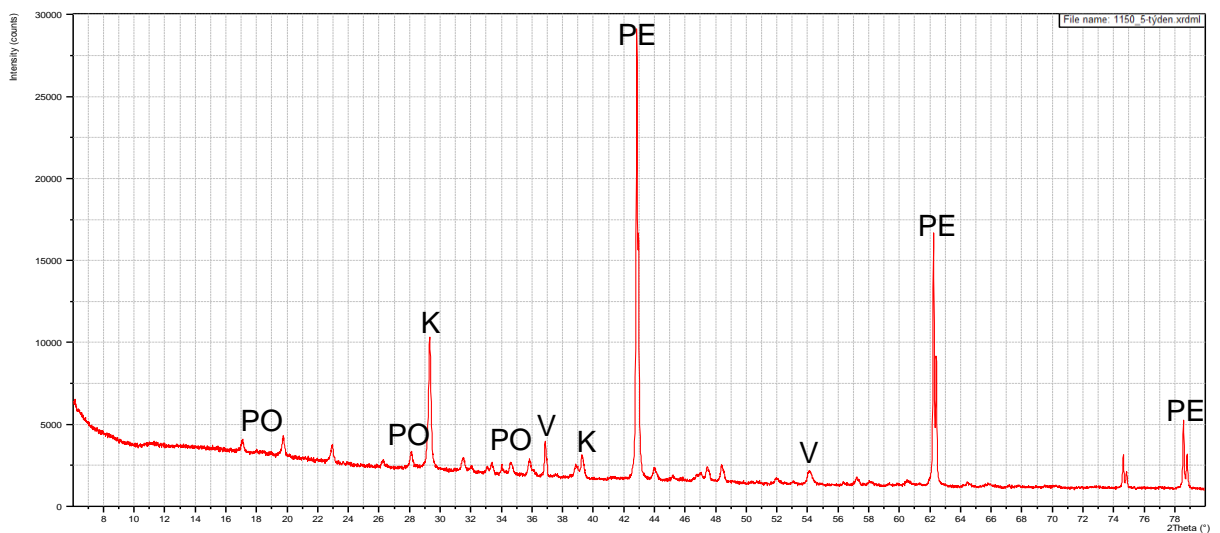
Obr. 77 – Rentgenogram vzorku 1050/5 v době hydratace 7dnů



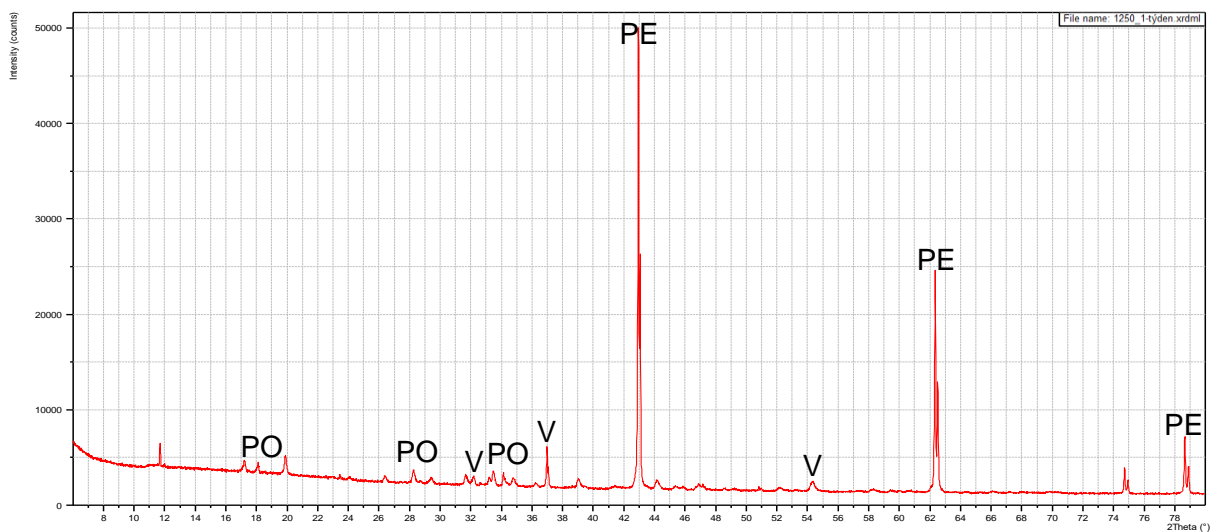
Obr. 78 – Rentgenogram vzorku 1150/1 v době hydratace 7dnů



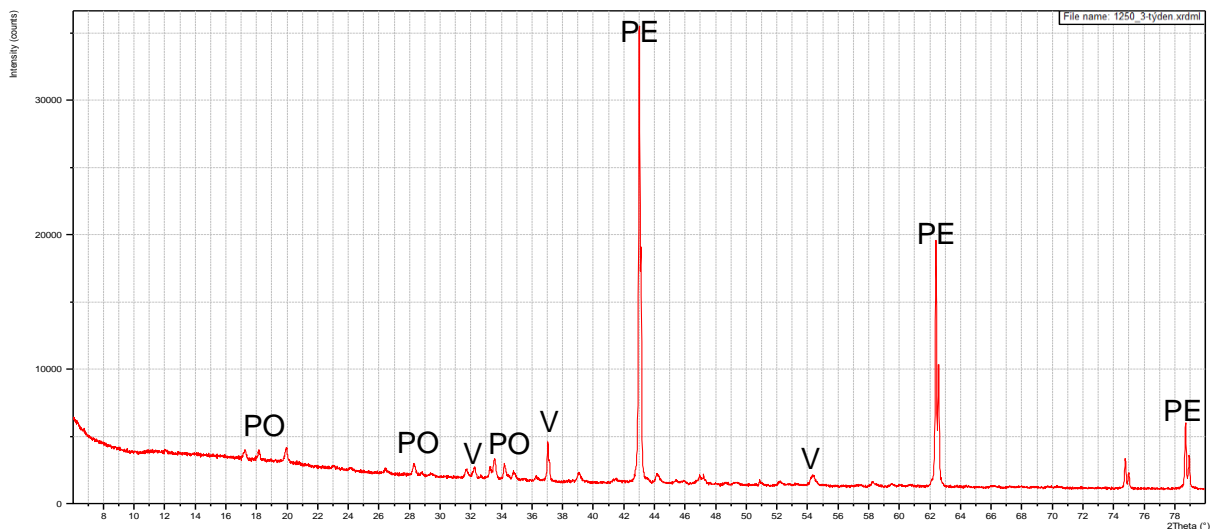
Obr. 79 – Rentgenogram vzorku 1150/3 v době hydratace 7dnů



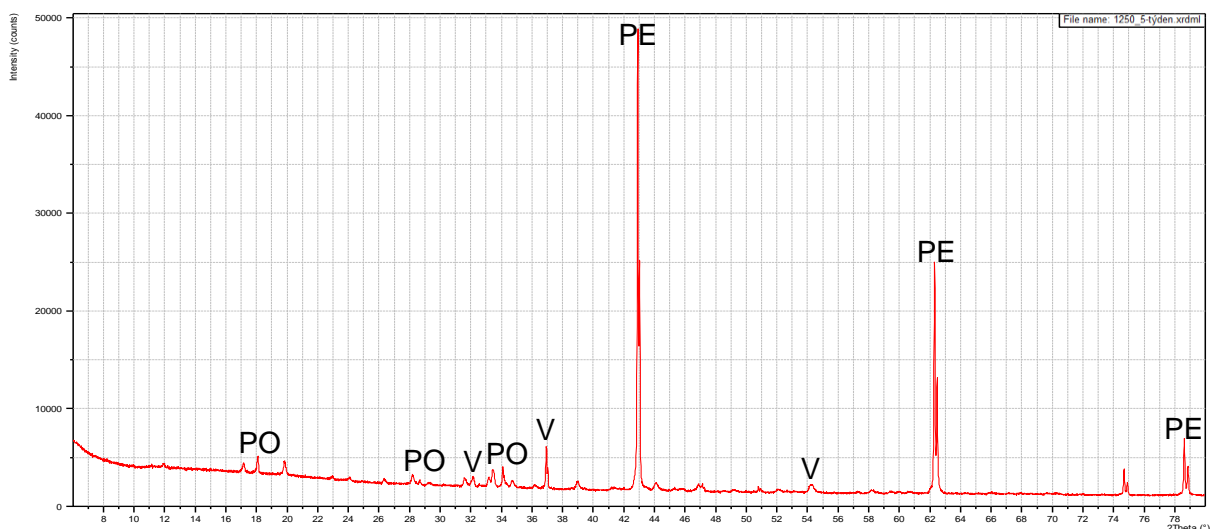
Obr. 80 – Rentgenogram vzorku 1150/5 v době hydratace 7dnů



Obr. 81 – Rentgenogram vzorku 1250/1 v době hydratace 7dnů



Obr. 82 – Rentgenogram vzorku 1250/3 v době hydratace 7dnů



Obr. 83 – Rentgenogram vzorku 1250/5 v době hydratace 7dnů

Ve vzorku vypáleném nejměkčím režimem 750/1 začínal přítomný MgO hydratovat na brucit již během prvního dne uložení. Postupně s dobou hydratace obsah brucitu vzrůstal na úkor MgO. Po sedmi dnech uložení byl již prakticky všechen ve vzorku přítomný MgO zhydratován. Ve vzorku 750/3, vypáleném na rozdíl od předchozího ostřejším režimem, byla pozorována tvorba brucitu až v době hydratace 3 dny, po době uložení 7 dnů byl již jeho obsah jednoznačně dominantní, ale vzorek stále ještě obsahoval zbytek nezhydratovaného MgO. Vzorek 750/5 vykázal z nových hydratačních produktů nejprve v době uložení 3 dny nepatrný obsah portlanditu, vzniklého hydratací velice měkce páleného CaO. Hydratace MgO na brucit byla pozorována až v době uložení 7 dnů, přičemž obsah dosud nezhydratovaného MgO byl stále ještě dosti vysoký.

Vzorek vypálený režimem 850/1 vykázal prvotní podíly brucitu až v době uložení 7 dnů. V téže době vzorek obsahoval i nepatrný podíl hydratací CaO vzniklého portlanditu. Ve vzorku vypáleném režimem 850/3 byla již po jednom dni hydratace pozorována přítomnost portlanditu. Brucit byl ve velmi nízkém množství ve vzorku identifikován až v době hydratace 7 dnů. Obdobný průběh hydratace byl pozorován i u vzorku 850/5.

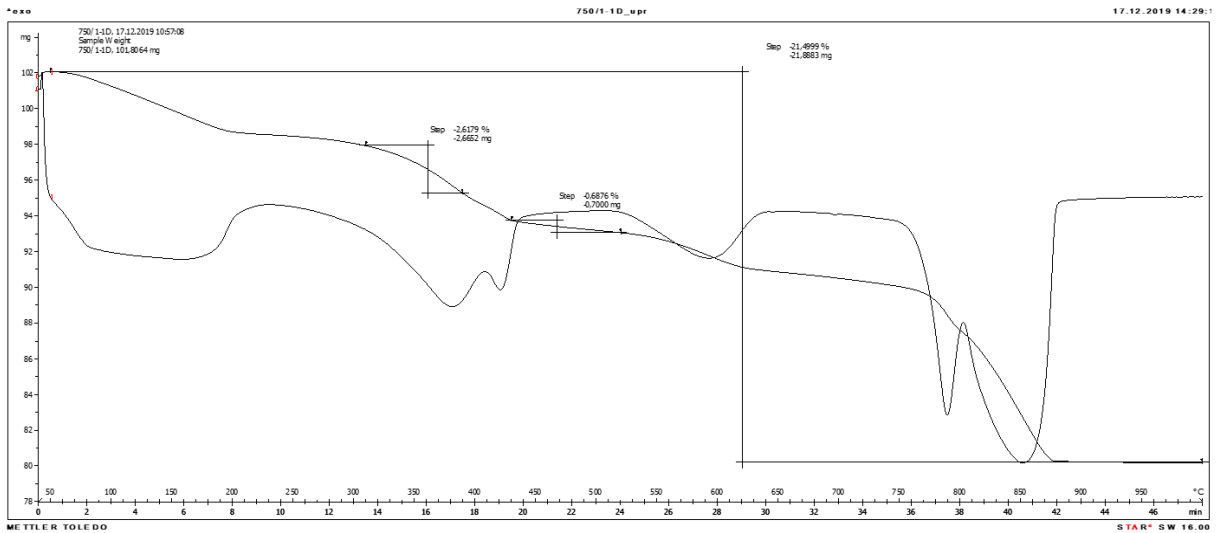
Vzorky vypálené režimy 950/1, 950/3 a 950/5 vykázaly první projevy hydratace až v době uložení 7 dnů, kdy bylo identifikováno zcela nepatrné množství portlanditu a jen velice nízké množství brucitu.

U vzorků vypálených ostřejšími režimy, tj. 1050/1, 1050/3 a dalších, byly z nových hydratačních produktů identifikovány pouze nepatrné difrakční linie portlanditu v době hydratace 7 dnů, brucit ani v této hydratační době identifikovatelný nebyl.

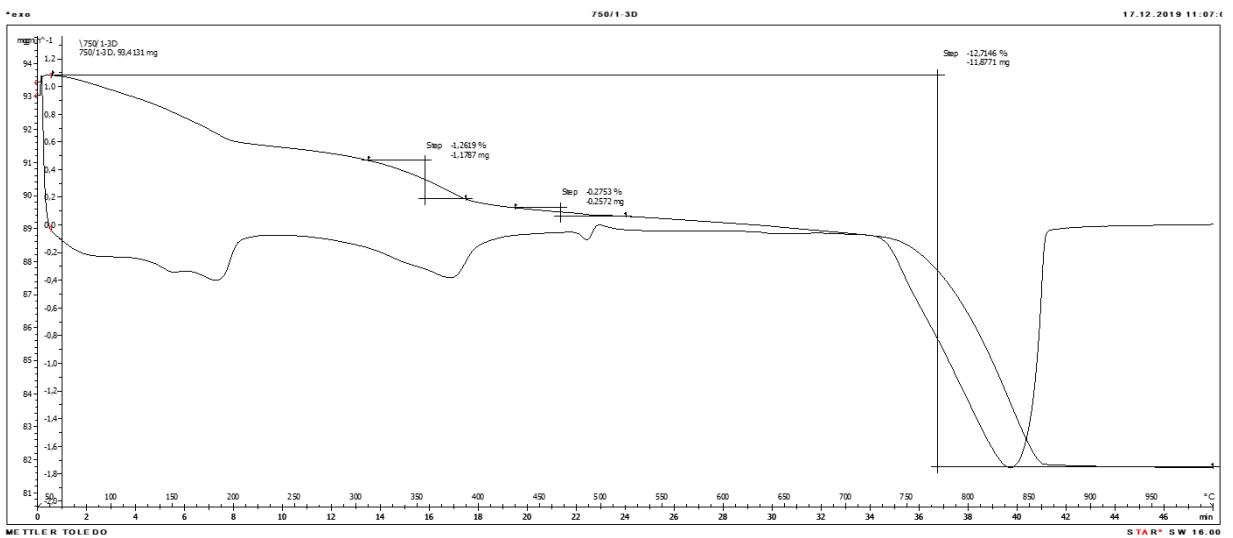
Termická analýza

Termogramy hydratovaných vzorků magnezitu vypálených vybranými pálicími režimy jsou uvedeny na obr. 84 až 101. Na čáře diferenciálně termické (DT) byla pozorována endoterma rozkladu $Mg(OH)_2$ s maximem při 350 °C. U vzorků obsahujících $Ca(OH)_2$ následoval po krátkém indiferentním pásmu endoeffekt jeho rozkladu s maximem cca 480 °C. Čára DT zpravidla zahrnovala i endotermické prodlevy rozkladu uhličitanu hořečnatého a rozkladu uhličitanu vápenatého s maximem při teplotě 860 až 900 °C. Endotermy zmíněných uhličitanů byly patrné u těch vzorků, které se vlivem měkkých pálicích režimů ne zcela rozložily.

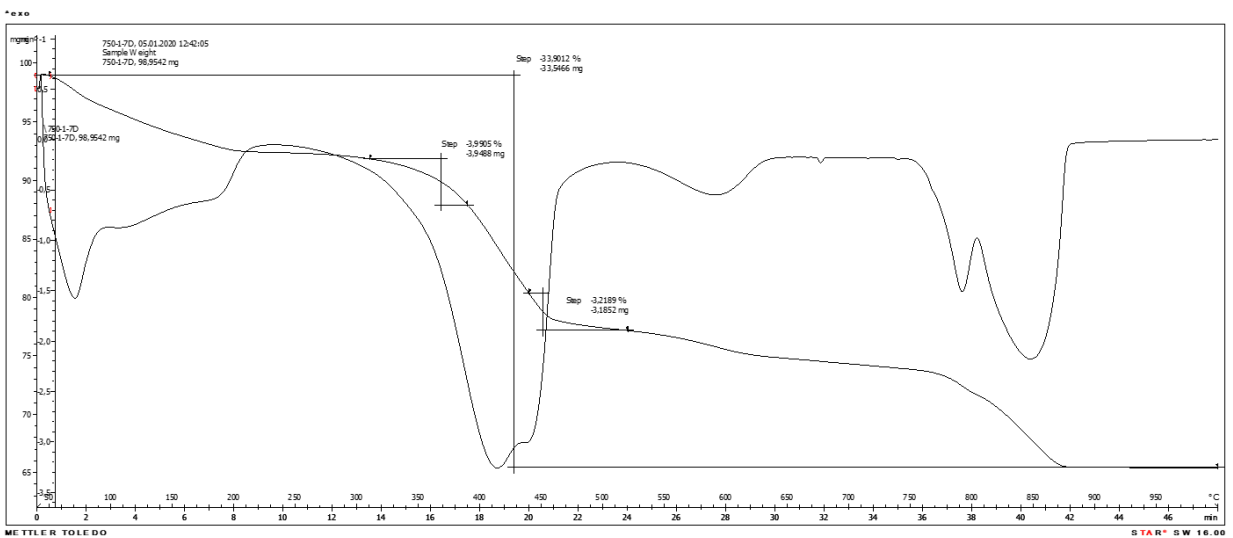
Z čáry termogravimetrické (TG) byl pro jednotlivé vzorky vypočten obsah $Mg(OH)_2$ a $Ca(OH)_2$, viz tab. 7.



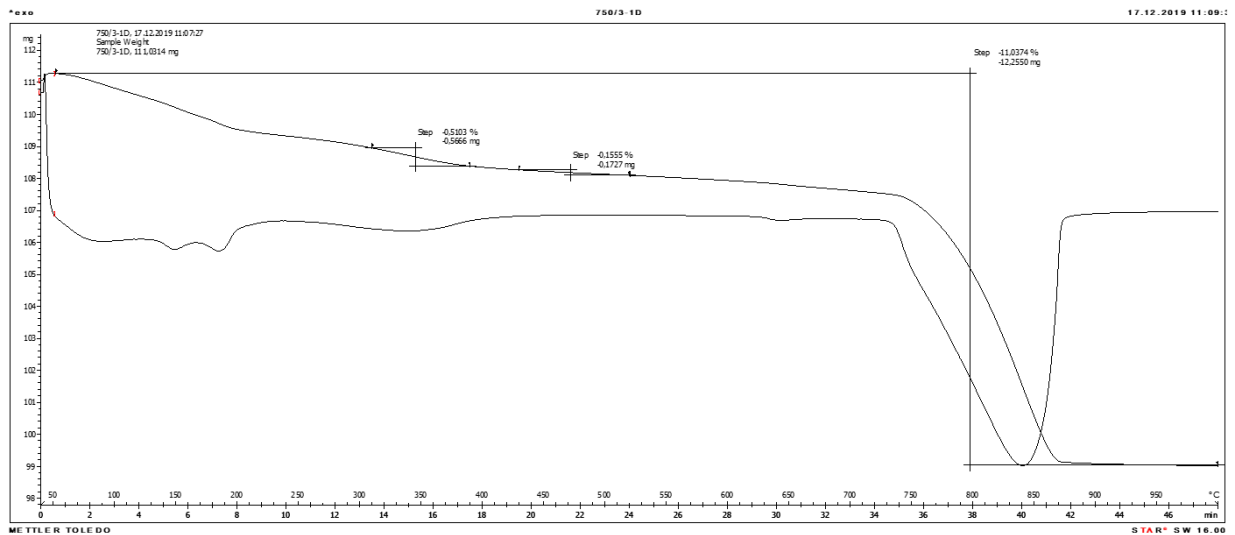
Obr. 84 – Termogram vzorku 750/1 v době hydratace 1 den



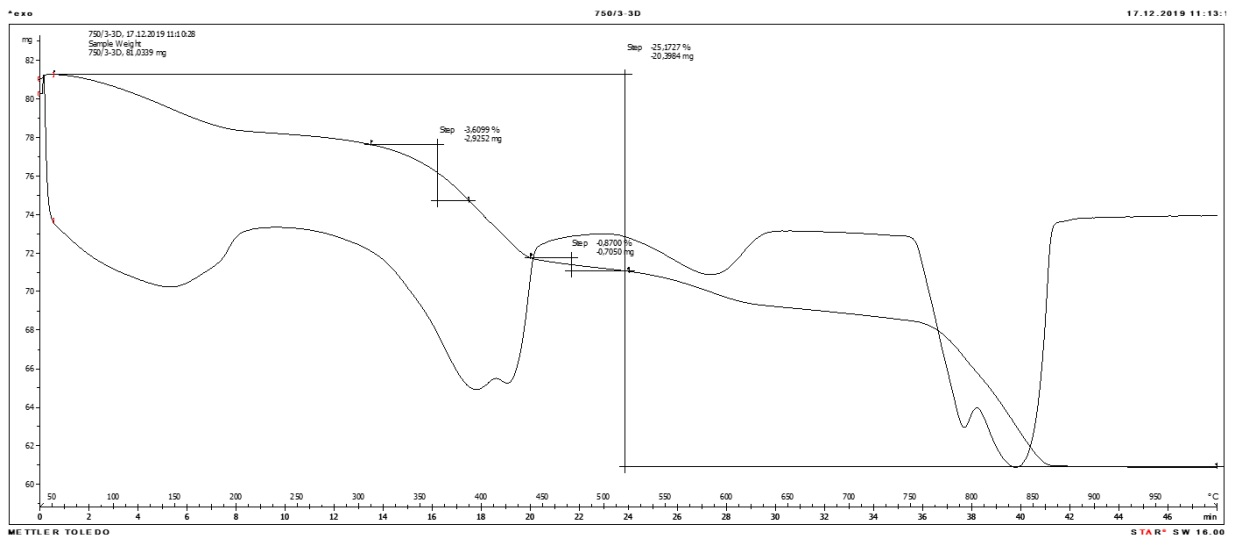
Obr. 85 – Termogram vzorku 750/1 v době hydratace 3 dny



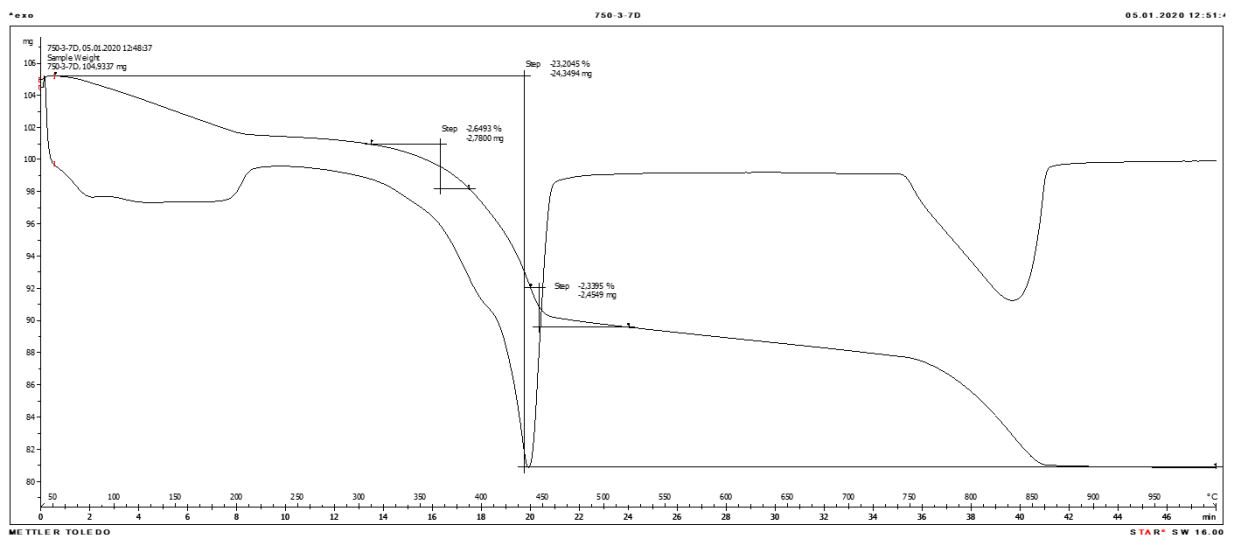
Obr. 86 – Termogram vzorku 750/1 v době hydratace 7 dnů



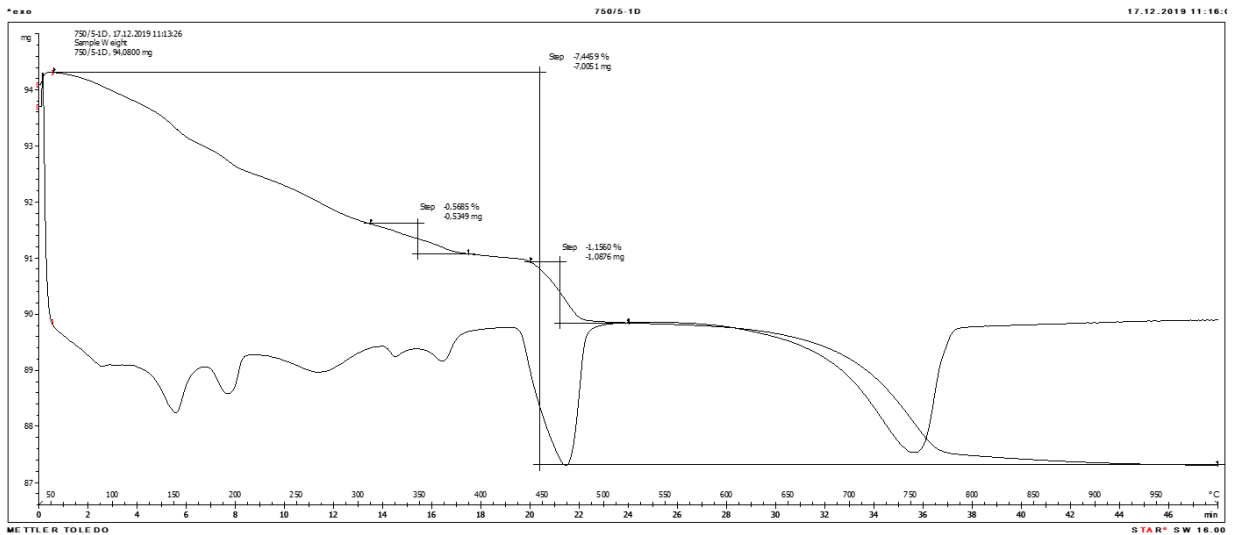
Obr. 87 – Termogram vzorku 750/3 v době hydratace 1 den



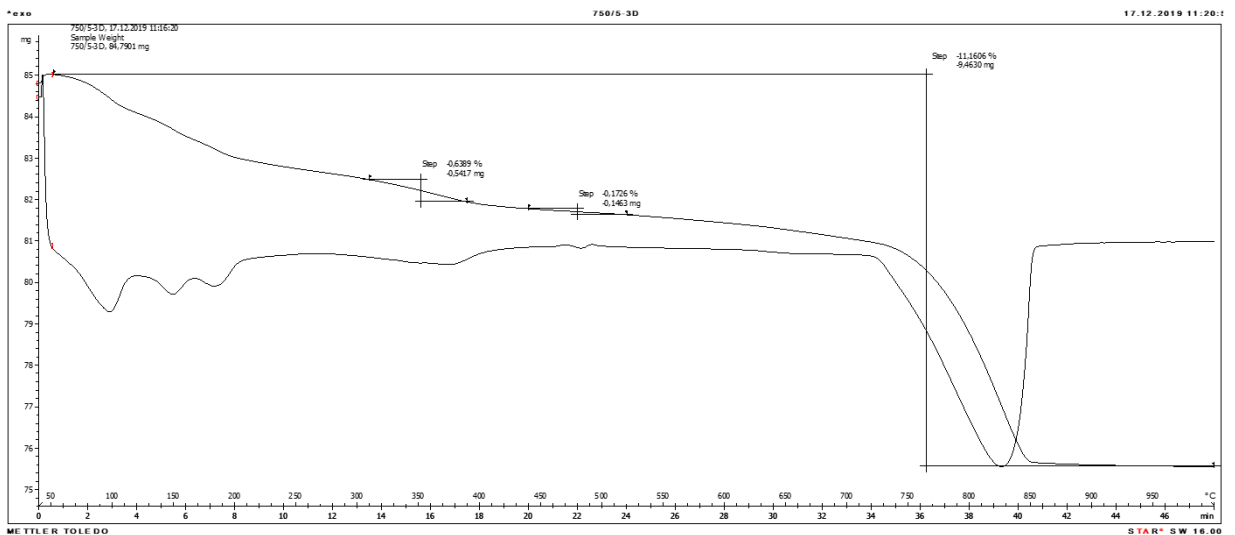
Obr. 88 – Termogram vzorku 750/3 v době hydratace 3 dny



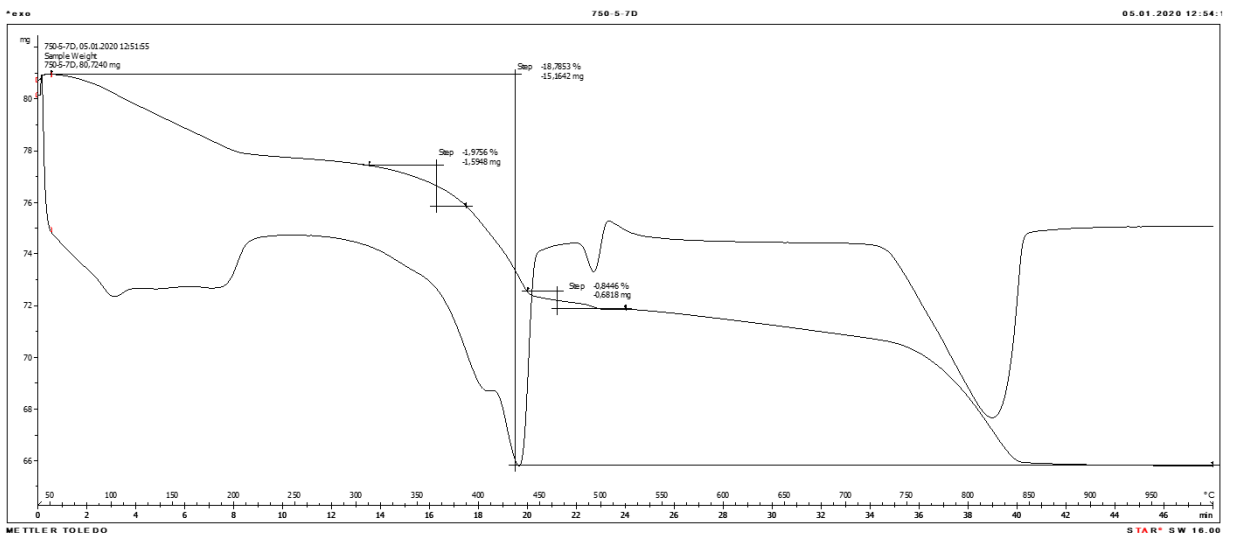
Obr. 89 – Termogram vzorku 750/3 v době hydratace 7 dnů



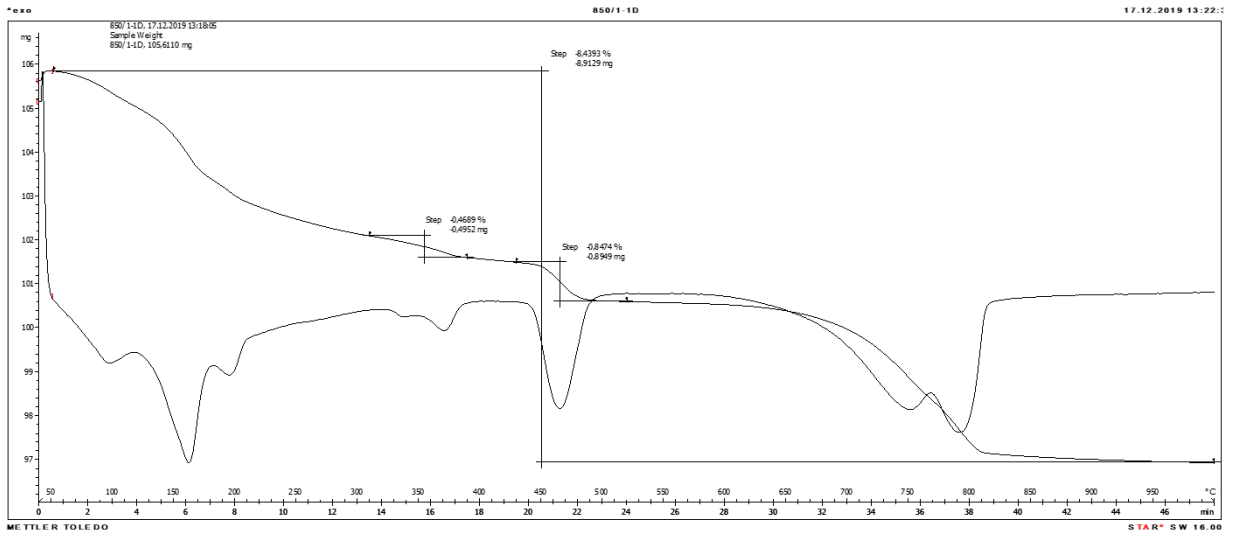
Obr. 90 – Termogram vzorku 750/5 v době hydratace 1 den



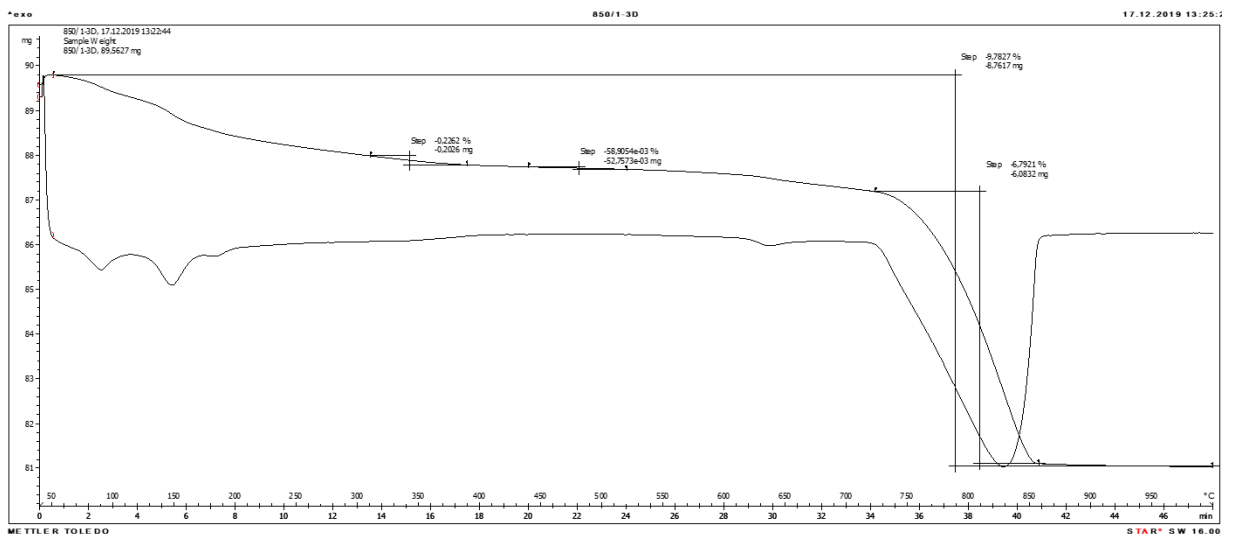
Obr. 91 – Termogram vzorku 750/5 v době hydratace 3 dny



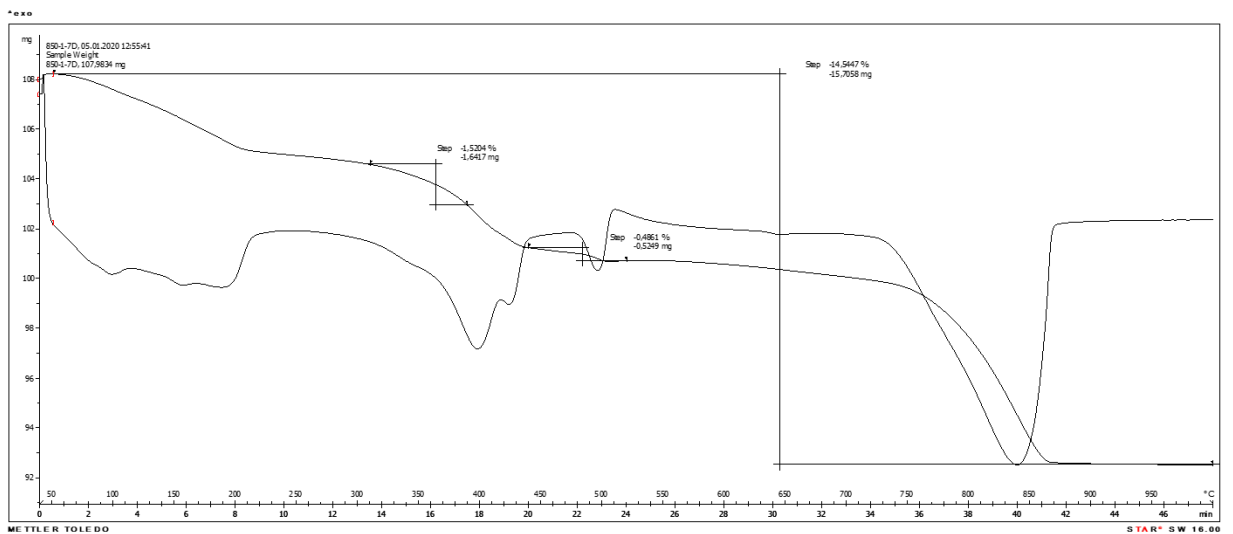
Obr. 92 – Termogram vzorku 750/5 v době hydratace 7 dnů



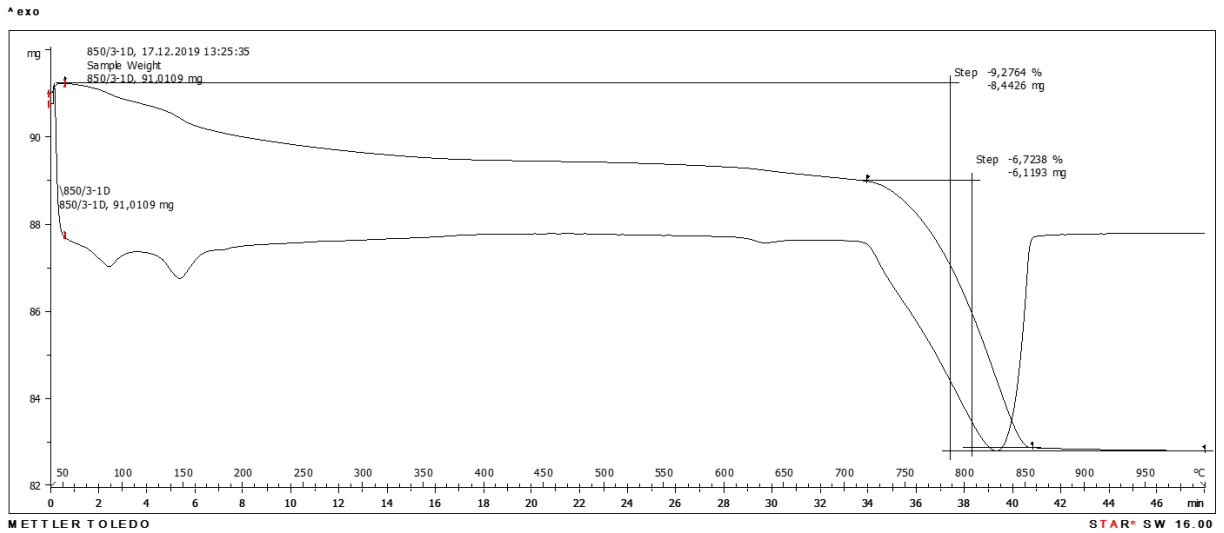
Obr. 93 – Termogram vzorku 850/1 v době hydratace 1 den



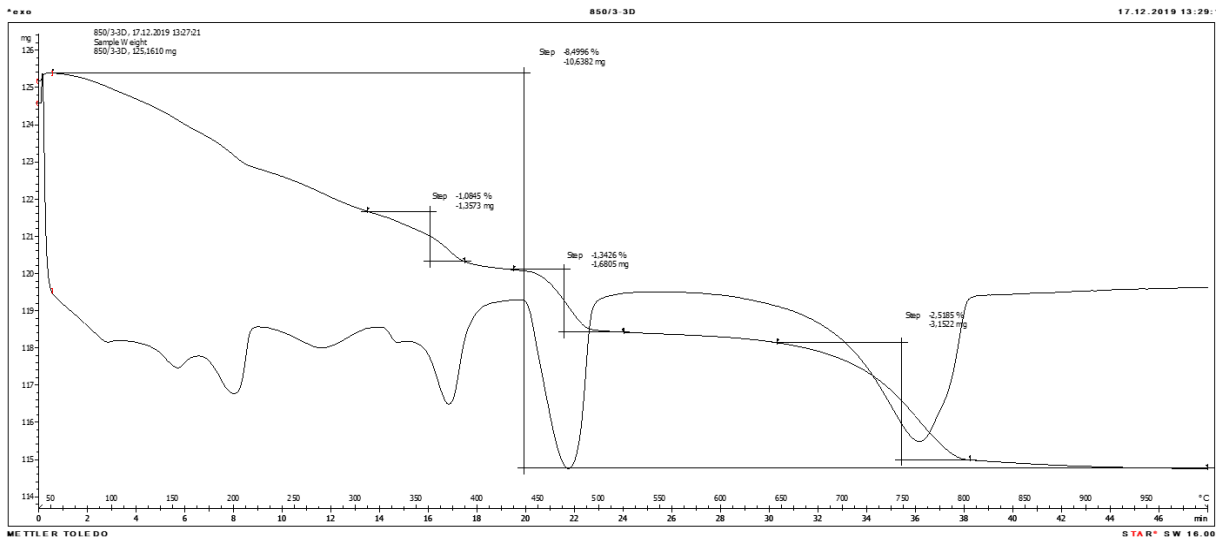
Obr. 94 – Termogram vzorku 850/1 v době hydratace 3 dny



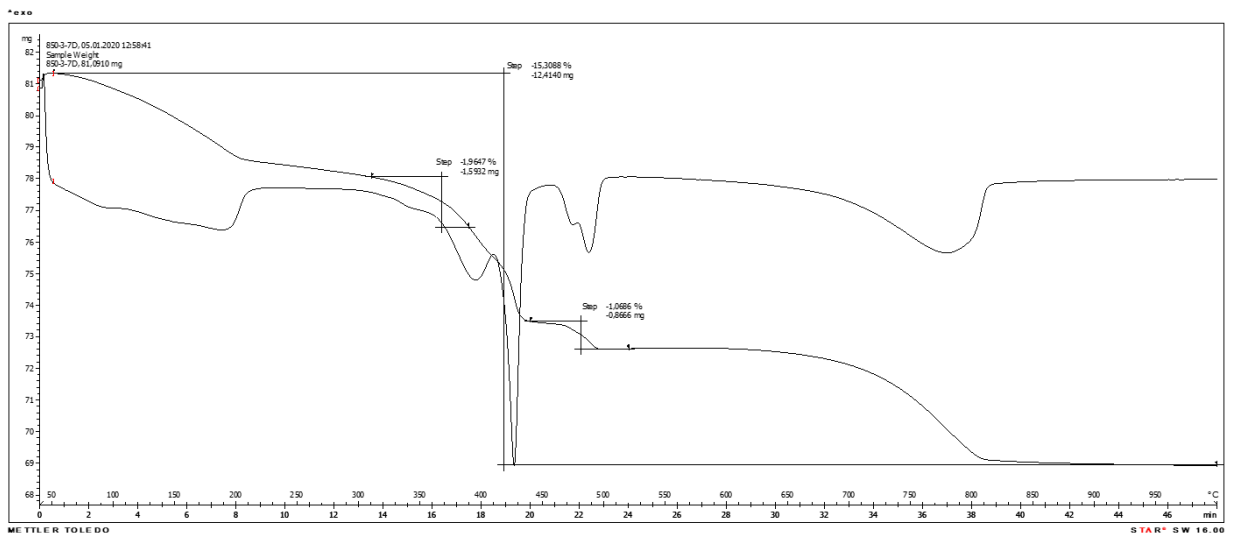
Obr. 95 – Termogram vzorku 850/1 v době hydratace 7 dnů



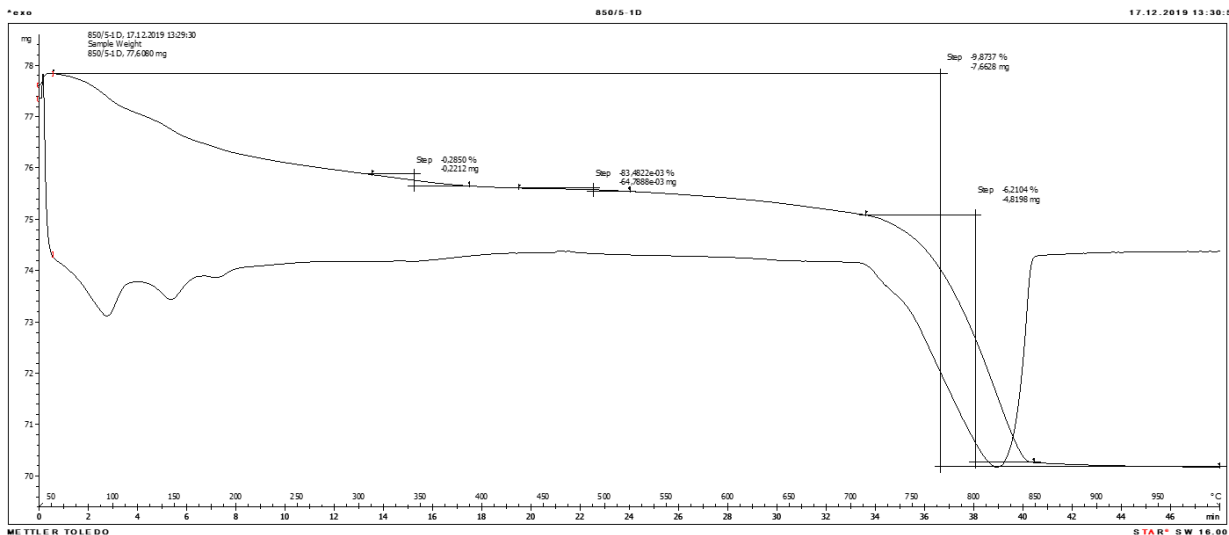
Obr. 96 – Termogram vzorku 850/3 v době hydratace 1 den



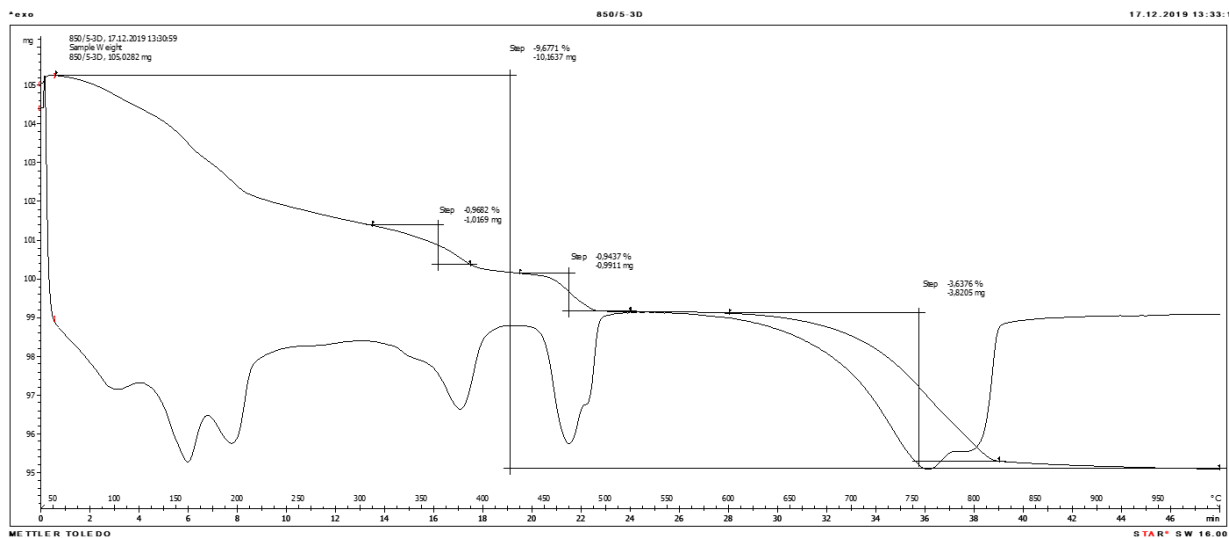
Obr. 97 – Termogram vzorku 850/3 v době hydratace 3 dny



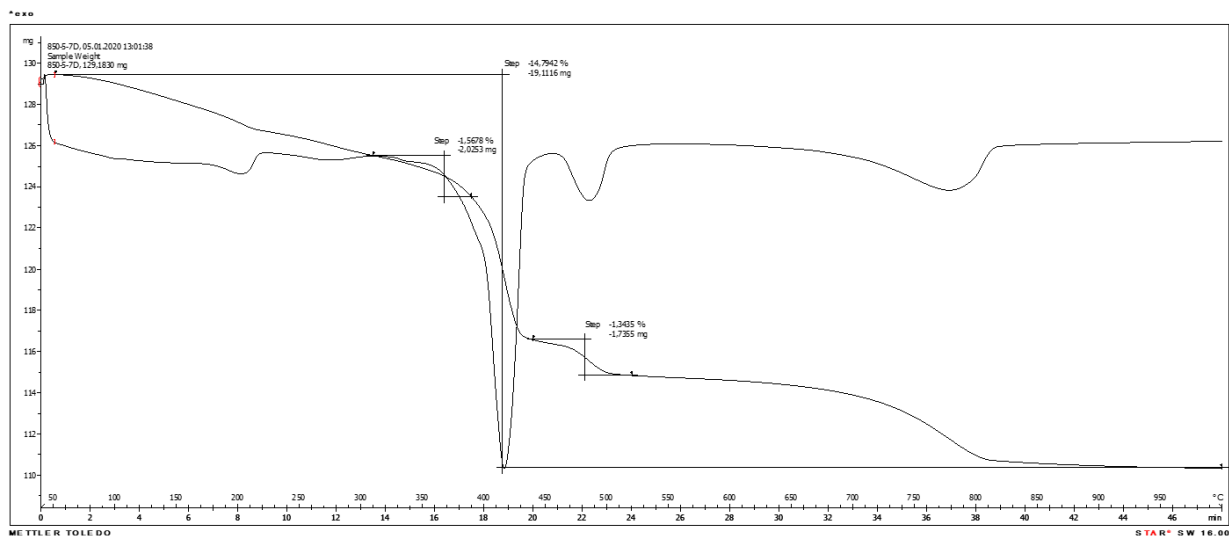
Obr. 98 – Termogram vzorku 850/3 v době hydratace 7 dnů



Obr. 99 – Termogram vzorku 850/5 v době hydratace 1 den



Obr. 100 – Termogram vzorku 850/5 v době hydratace 3 dny



Obr. 101 – Termogram vzorku 850/5 v době hydratace 7 dnů

Tab. 7 – Kvantifikace fázového složení vzorků

Označení vzorku	Obsah dané fáze v dané době hydratace [%]					
	1 den		3 dny		7 dnů	
	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂
Vzorek 750/1	4,07	1,13	8,43	2,82	12,85	3,23
Vzorek 750/3	1,64	0,64	11,63	3,57	8,53	9,62
Vzorek 750/5	1,83	4,75	2,06	0,71	6,36	3,47
Vzorek 850/1	1,51	3,48	0,73	0,24	4,90	2,00
Vzorek 850/3	0,9	0,85	3,49	5,52	6,33	4,39
Vzorek 850/5	0,92	0,34	3,12	3,88	5,05	5,52

V rané hydratační fázi, ohraničené třemi dny uložení, byly z hlediska hydratace MgO jako nejreaktivnější vyhodnoceny vzorky vypálené nejměkčími režimy 750/1 a 750/3. Přitom vyšší obsah Mg(OH)₂ stanovený ve vzorku 750/3 byl dán intenzivnějším rozkladem MgCO₃, a tudíž i vyšším obsahem reagujícího MgO.

Reaktivita MgO ve vzorcích vypálených ostřejšími režimy, tj. 750/5, 850/1 a dalšími postupně klesala, a tedy i stanovený obsah Mg(OH)₂ v počátečním stádiu hydratace byl nízký. Co se týče hydratace CaO, je nutno konstatovat, že stanovený obsah hydroxidu vápenatého v některých případech zcela vybočoval z předpokládaného časového vývoje hydratačního procesu. Jde o to, že přítomný Ca(OH)₂ mohl vlivem vzdušného CO₂ před vlastním provedením termické analýzy zčásti přejít na CaCO₃, a kvantifikace takto sekundárně vzniklého karbonátu vedle primárně přítomného je nemožná.

Je však patrné, že se obsah Ca(OH)₂ v raném stádiu, cca 1 denní expozice postupně zvyšoval úměrně zvyšující se intenzitě pálicího režimu. Maxima dosáhl u vzorků připravených hydratací magnezitu vypáleného režimy 750/5 a 850/1, kdy již byl přítomný kalcit prakticky rozložen, a vzniklý CaO byl ve stavu měkkého výpalu, tudíž vysoce reaktivní.

5.2. Vlastnosti cementu modifikovaného vypáleným magnezitem

5.2.1 Fyzikálně chemické vlastnosti

Přehled o sledovaných fyzikálně chemických vlastnostech cementu modifikovaného 5 % přísady vzorku magnezitu, vypáleného jednak režimem 750/1, dále vzorek MOD 750/1, a jednak režimem 850/5, dále vzorek MOD 850/5, uvádí tab. 8. Pro srovnání jsou v tabulce uvedeny též fyzikálně chemické vlastnosti referenčního vzorku nemodifikovaného cementu, dále vzorek s označením REF.

Tab. 8 – Fyzikálně chemické vlastnosti cementů

Sledovaná vlastnost	Označení vzorku		
	REF	MOD 750/1	MOD 850/5
Normální konzistence [%]	29,0	31,6	30,3
Tuhnutí [min]			
Počátek	160	185	160
Doba	265	305	285
Objemová stálost Le Chatelier [mm]			
1 den	-1,3	-1,8	-1,3
14 dnů	-1,7	-1,3	-0,8
Pevnost v tlaku [MPa]			
1 den	8,1	7,5	7,4
3 dny	26,0	22,9	25,0
7 dnů	39,7	35,6	37,2
28 dnů	54,7	46,9	52,9
Pevnost v tahu za ohybu [MPa]			
1 den	3,8	4,3	3,5
3 dny	8,6	7,3	9,4
7 dnů	9,9	9,8	10,1
28 dnů	10,3	9,9	10,4

Nejvyšší spotřebu záměsové vody na přípravu kaše normální konzistence vykázal vzorek s přísadou vypáleného magnezitu 750/1. Opačně nejnižší spotřeba záměsové vody byla shledána u referenčního cementu. I když stanovené rozdíly nejsou nijak velké, lze vyšší hodnoty záměsové vody u modifikovaných vzorků spojovat s hydratací MgO na Mg(OH)₂. Jelikož MgO vzniklý výpalem magnezitu režimem 750/1 je reaktivnější než režimem 850/5, bude vykazovat i vyšší spotřebu záměsové vody.

Počátek i doba tuhnutí referenčního cementu a cementu modifikovaného vypáleným magnezitem 850/5 byly téměř stejné. Poněkud delší tuhnutí bylo naměřeno pro vzorek cementu modifikovaného vypáleným magnezitem 750/1. Rozdíly v tuhnutí lze nejspíše spojovat s rozdílným množstvím záměsové vody.

Smrštění cementových past exponovaných v laboratorním prostředí bylo stejné u vzorku referenčního a modifikovaného vypáleným magnezitem 850/5. Vzorek modifikovaný vypáleným magnezitem 750/1 vykázal smrštění poněkud větší v důsledku vyššího podílu záměsové vody. Po 14-ti dnech expozice v laboratorním prostředí se smrštění vzorku referenčního poněkud zvětšilo. U obou vzorků modifikovaných vypáleným magnezitem se naopak o 0,5 mm zmenšilo, a to vlivem expanze, vyvolané hydratací MgO na Mg(OH)₂.

Pevnosti všech tří vzorků cementu byly po jednom dni hydratace přibližně stejné.

5.2.2 Průběh hydratačního procesu

RTG – difrakční analýza

Rentgenogramy vzorků hydratovaného cementu jsou uvedeny na obr. 102 až 110.

V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

alit, C₃S ($d_{hkl} = 5.901, 2.776, 2.730 \text{ \AA}$) značen **C₃S**

belit, C₂S ($d_{hkl} = 2.778, 2.740, 2.403 \text{ \AA}$) značen **C₂S**

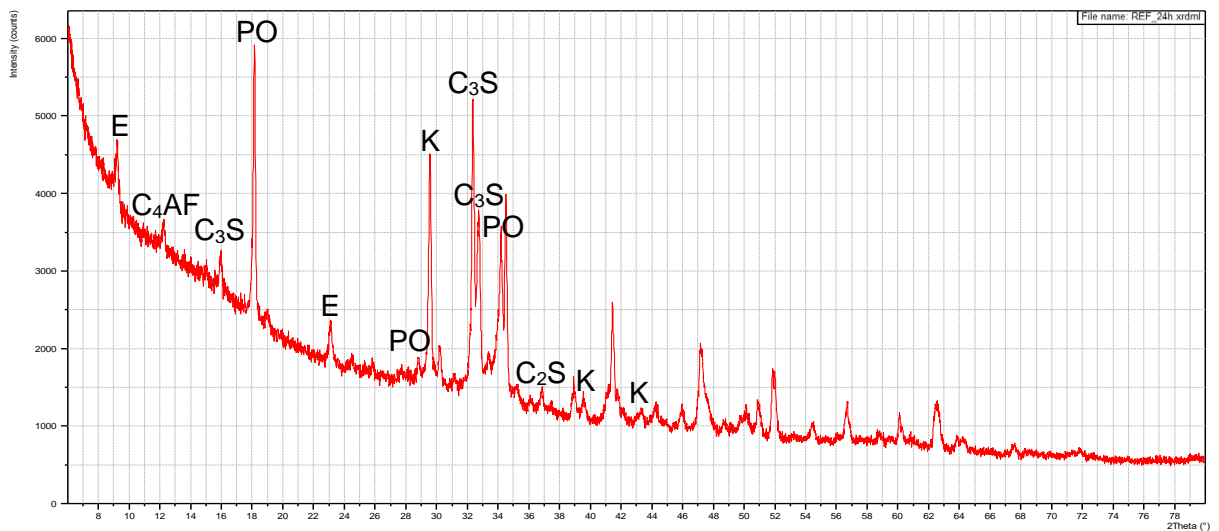
brownmillerit, C₄AF ($d_{hkl} = 7.24, 2.77, 2.67 \text{ \AA}$) značen **C₄AF**

periklas, MgO ($d_{hkl} = 2.106, 1.489, 1.216 \text{ \AA}$) značen **PE**

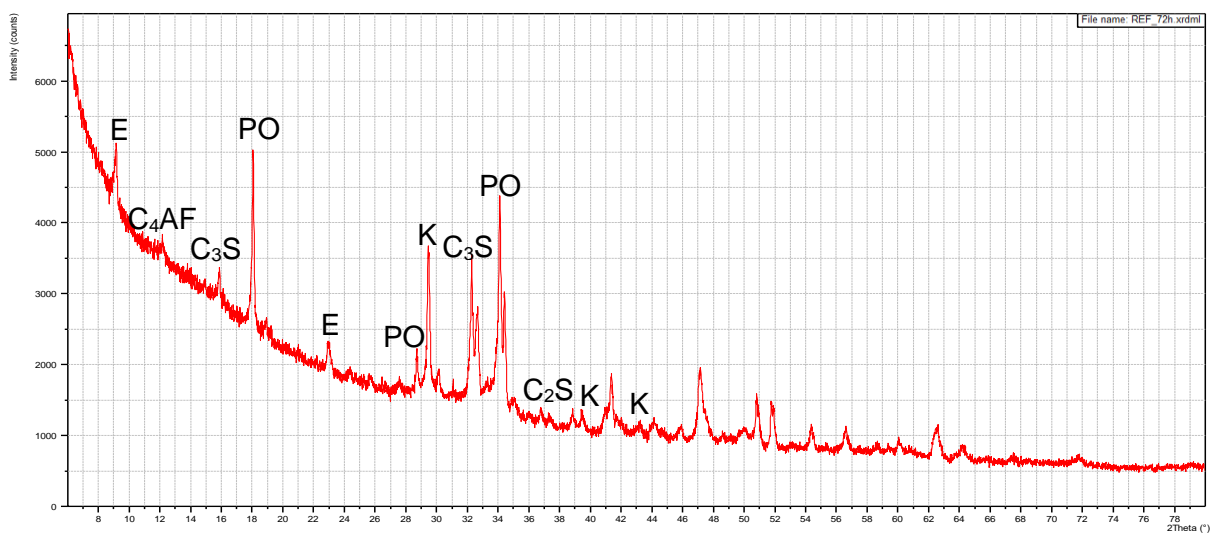
portlandit, Ca(OH)₂ ($d_{hkl} = 4.90, 3.112, 2.628 \text{ \AA}$) značen **PO**

kalcit, CaCO₃ ($d_{hkl} = 3.035, 2.095, 2.285 \text{ \AA}$) značen **K**

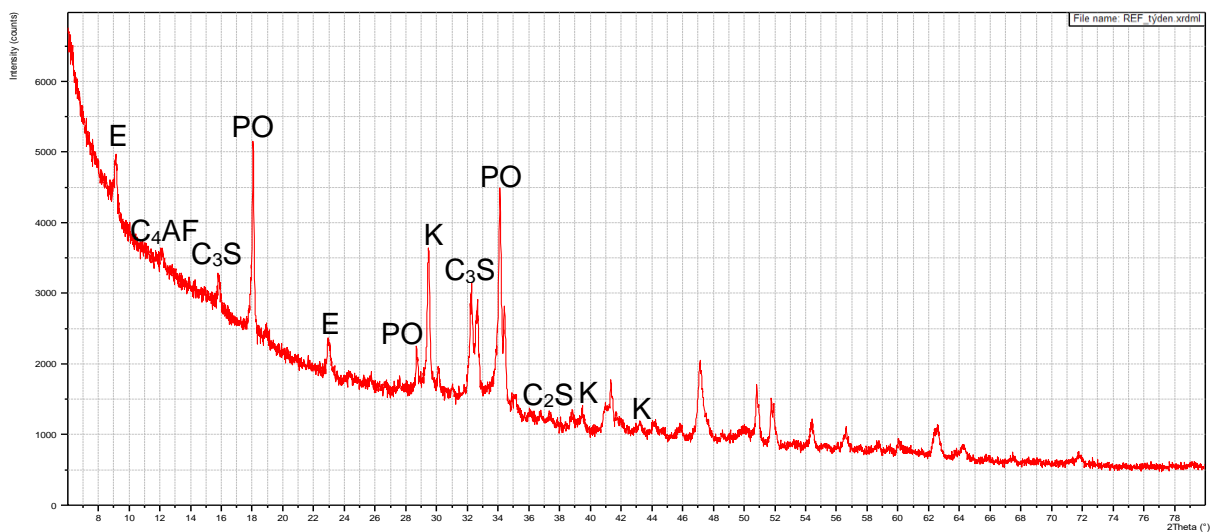
ettringit, C₃A.3CaSO₄.32H₂O ($d_{hkl} = 9.650, 5.580, 3.210 \text{ \AA}$) značen **E**



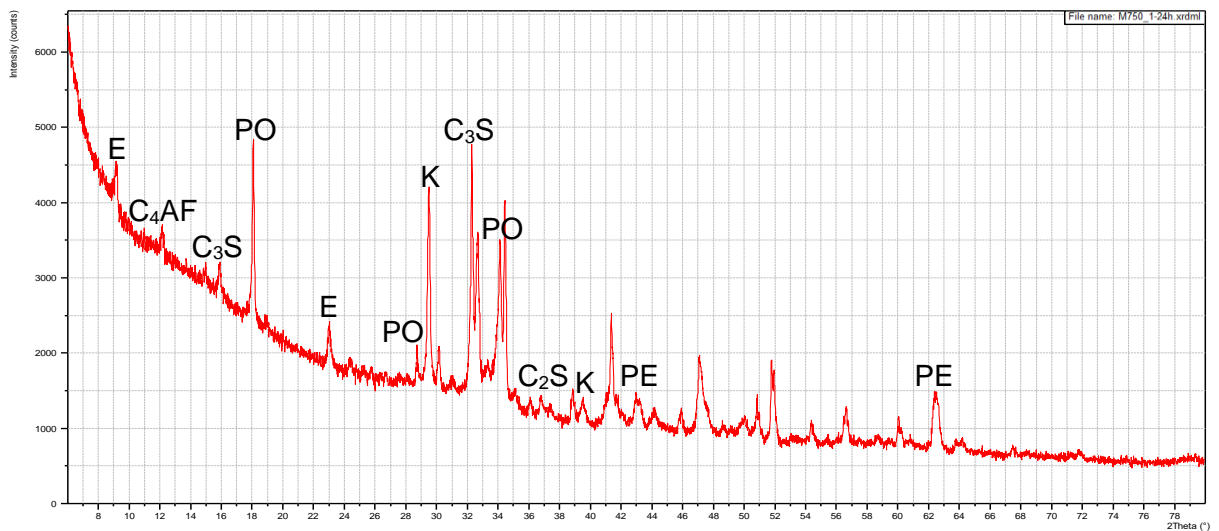
Obr. 102 – Rentgenogram vzorku REF v době hydratace 1 den



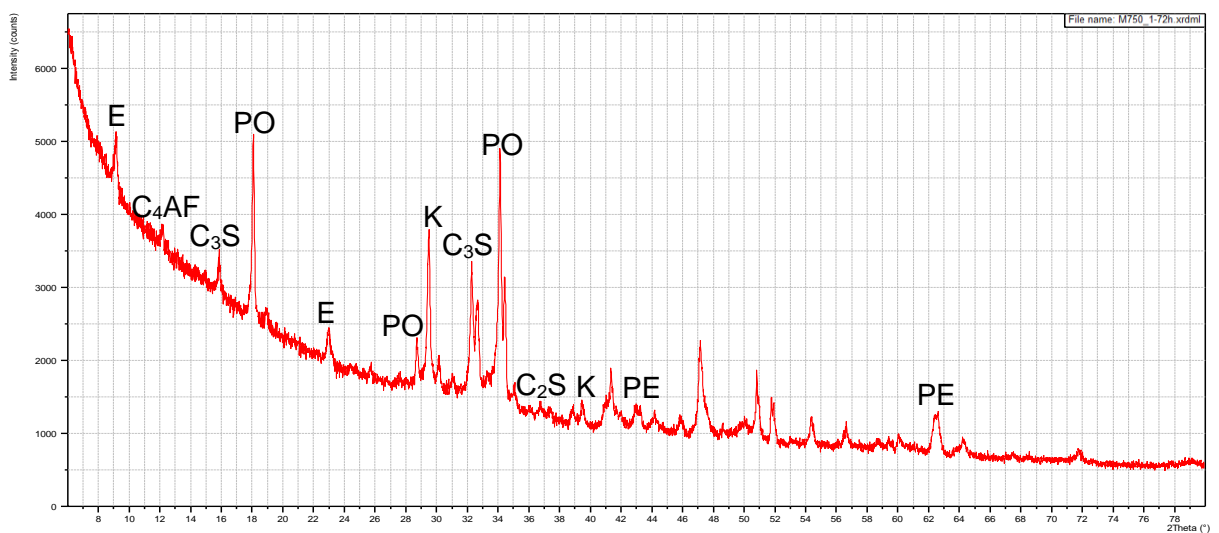
Obr. 103 – Rentgenogram vzorku REF v době hydratace 3 dny



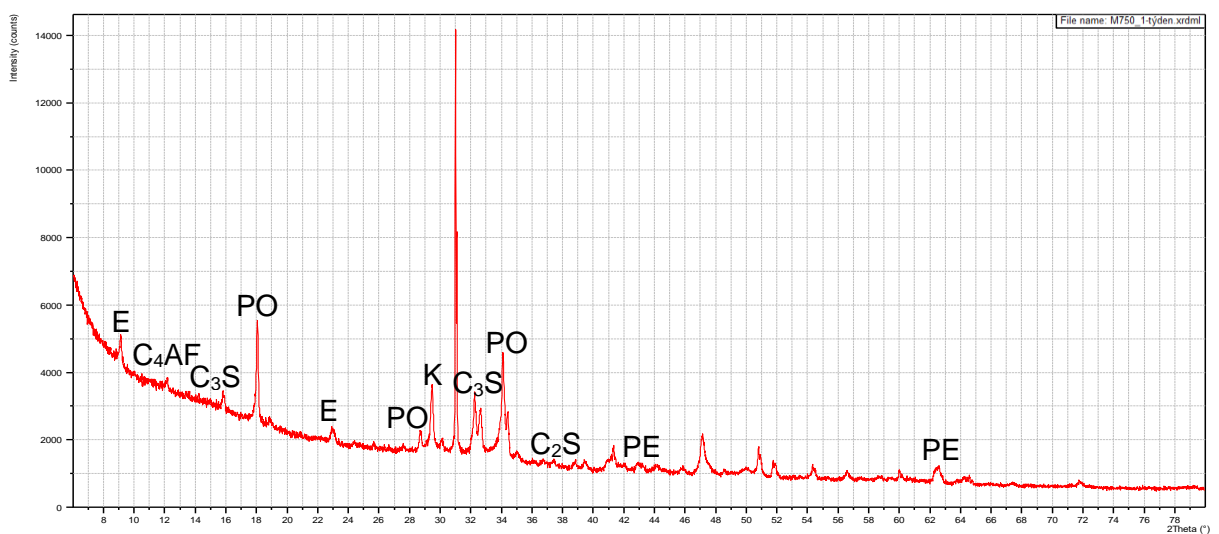
Obr. 104 – Rentgenogram vzorku REF v době hydratace 7 dnů



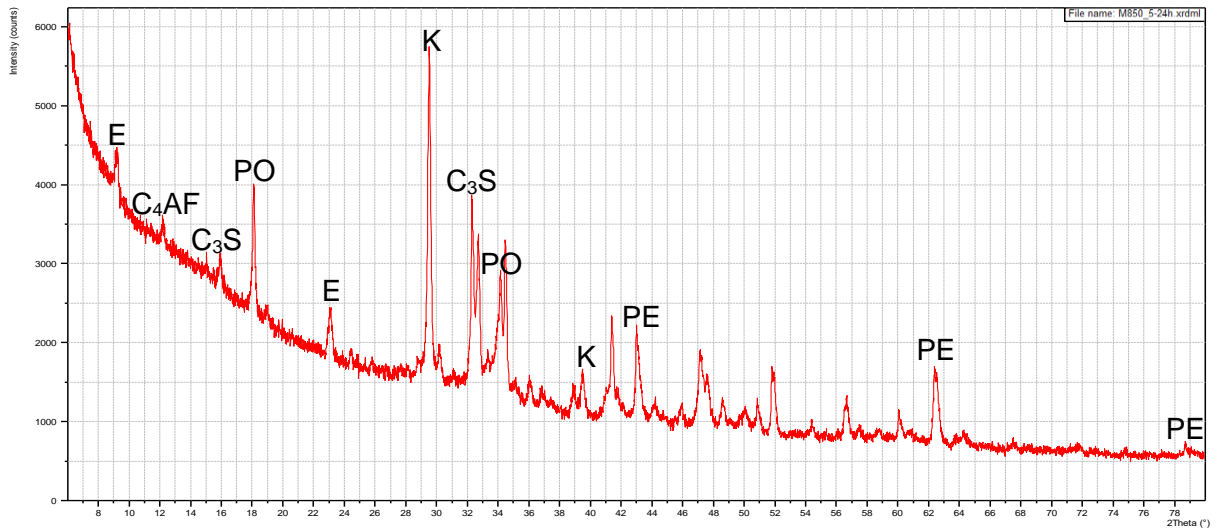
Obr. 105 – Rentgenogram vzorku MOD 750/1 v době hydratace 1 den



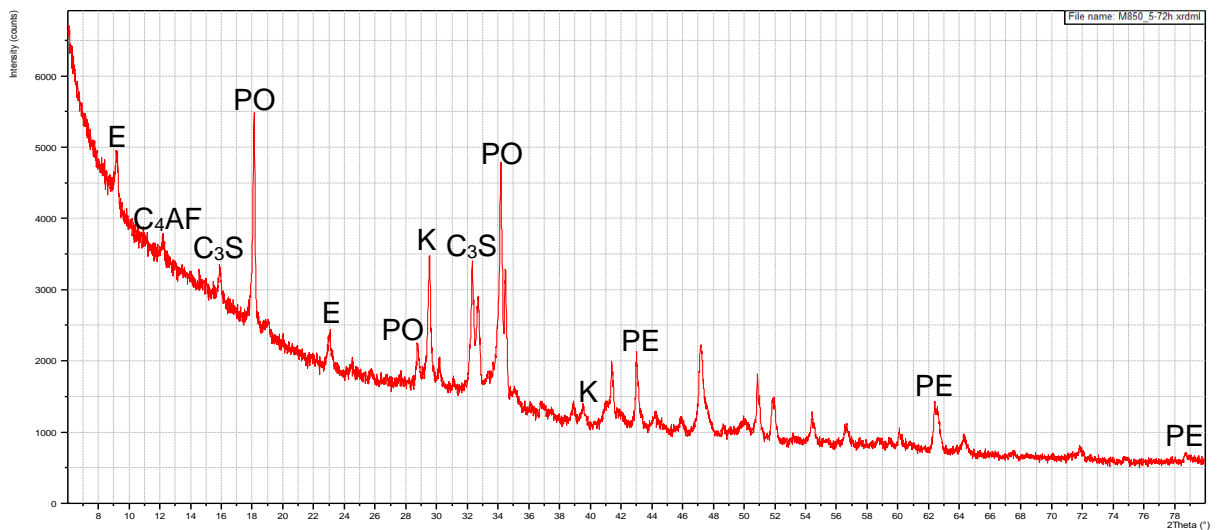
Obr. 106 – Rentgenogram vzorku MOD 750/1 v době hydratace 3 dny



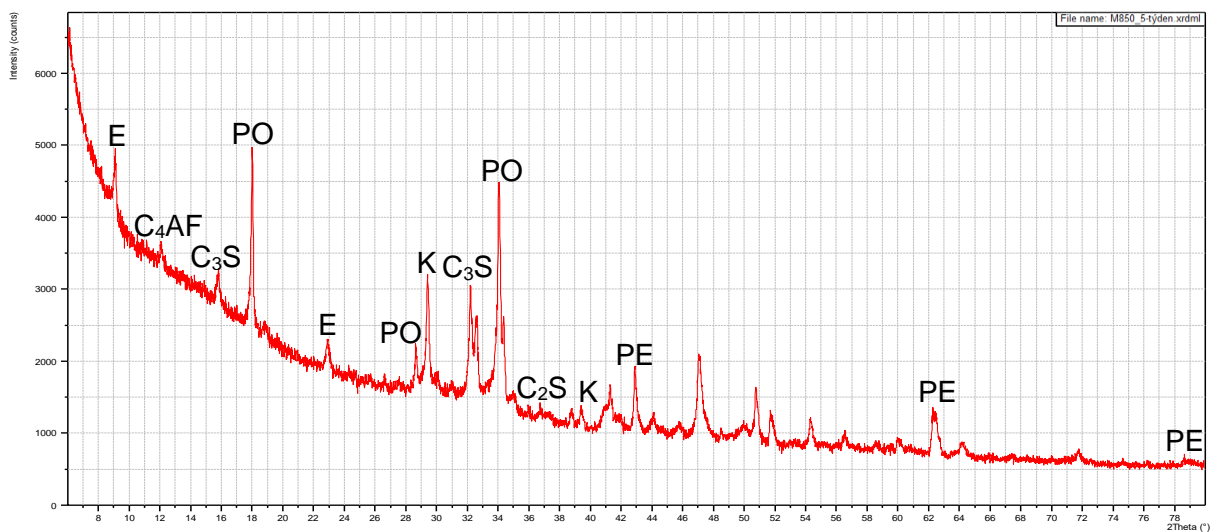
Obr. 107 – Rentgenogram vzorku MOD 750/1 v době hydratace 7 dnů



Obr. 108 – Rentgenogram vzorku MOD 850/5 v době hydratace 1 den



Obr. 109 – Rentgenogram vzorku MOD 850/5 v době hydratace 3 dny



Obr. 110 – Rentgenogram vzorku MOD 850/5 v době hydratace 7 dnů

Rentgenogramy všech vzorků cementů si byly velmi podobné. Po jednom dni hydratace obsahovaly zbytky slínekových minerálů alitu, belitu a brownmilleritu, z nových hydratačních zplodin portlandit, částečně přeměněný na kalcit, a ettringit. Modifikované vzorky kromě uvedeného obsahovaly periklas, přičemž jeho větší množství bylo identifikováno v cementu s přísadou vypáleného magnezitu 850/5. S dobou hydratace se zvyšoval obsah portlanditu na úkor původních slínekových minerálů alitu a belitu. Současně byl pozorován nepatrný pokles intenzity bazální difrakce periklasu $d_{hkl} = 2.106 \text{ \AA}$, ovšem doposud bez průkazné tvorby brucitu, který hydratací periklasu vzniká.

6. Diskuze výsledků

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- fázové složení vypáleného magnezitu bylo do jisté míry poznamenáno přítomností dolomitu v základní magnezitové surovině. Proto vzorky vypalované postupně se zvyšující ostroty pálicích režimů obsahovaly nejprve jen částečně rozložený magnezit na periklas a nerozložený dolomit, vzorek 750/1, posléze již jen periklas po ukončeném rozkladu magnezitu a MgCO_3 z dolomitu a dosud nerozložený kalcit, vzorek 750/3, dále periklas a částečně rozložený kalcit na volné vápno, vzorky 750/5 až 850/5, a konečně při pálicím režimu 950/1 vedle periklasu již jen volné vápno po úplném rozkladu kalcitu. Současně bylo pozorováno, že s rostoucí ostroty pálicího režimu se postupně konsolidovala struktura periklasu do podoby masivních automorfních kubických zrn
- aktivita vypálených vzorků magnezitu prakticky odpovídala jejich fázovému složení. S ostroty výpalu se nejprve zlepšovala, přičemž optima dosáhla při pálicím režimu 850/3. S dále se zvyšující intenzitou výpalu bylo ještě pozorováno určité zvýšení dosahované maximální teploty, a to i s přispěním hydratace měkce páleného CaO , které se týkalo režimů 950/1 a 950/3, ale poté byl patrný již jen postupný pokles maximální teploty. Současně od pálicího režimu 850/5 se výrazně prodlužovala doba, za kterou bylo maximální teploty dosahováno. Důvod lze najít v konsolidaci krystalů periklasu a později i krystalů volného vápna, a tím jejich klesající reaktivitě

- koláčkovou zkouškou sledované objemové změny potvrdily expanzní účinek magnezitu vypáleného režimy 750/1 až 850/1. U vzorků vypálených teplotou 950°C k expanzi přispěla hydratace měkce páleného vápna na portlandit
- se zvyšující se ostrotí daného pálicího režimu se výrazně snižovala rychlost přeměny periklasu na brucit. Jestliže u vzorku vypáleného režimem 750/1 byla pozorována počáteční tvorba brucitu již po jednom dni hydratace a v době hydratace 7 dnů byl již prakticky všechn periklas zhydratován, stačilo prodloužení izotermické výdrže na dobu 5-ti hodin k tomu, že hydratační přeměna periklasu na brucit byla pozorována až po sedmi dnech uložení, a zdaleka nebyla ukončena. Současně byla v tomto vzorku pozorována již v době hydratace 3 dny přítomnost portlanditu vzniklého hydratací měkce páleného vápna. S rostoucí ostrotí výpalu byla tvorba brucitu pozorována ve stále klesajícím množství až v době hydratace 7 dnů, a to až do vzorku vypáleného režimem 1050/5, od kterého jediným hydratačním produktem byl nepatrný podíl portlanditu
- vzorky cementu modifikovaného vypáleným magnezitem vykazaly oproti nemodifikovanému referenčnímu cementu poněkud vyšší vodní součinitel, způsobený dle všeho rychlou hydratací měkce vypáleného periklasu. Tuhnutí vzorků cementu referenčního a modifikovaného vypáleným magnezitem 850/5 bylo prakticky stejné, poněkud delší bylo jako důsledek vyššího vodního součinitele naměřeno pro vzorek modifikovaný vypáleným magnezitem 750/1. Vlivem zvýšeného vodního součinitele vykázal vzorek modifikovaný vypáleným magnezitem 750/1 i poněkud větší počáteční smrštění než oba zbylé vzorky. Po době uložení 14-ti dnů v laboratorním prostředí se však referenční cement nadále poněkud smršťoval, kdežto u obou modifikovaných vzorků došlo k určité expanzi, díky níž bylo původní smrštění zhruba z jedné třetiny eliminováno. Normovým postupem sledované počáteční pevnosti byly u všech tří vzorků přibližně stejné.

7. Závěr

V souladu se zadáním byla diplomová práce zaměřena na úvodní studium chování magnezitu vypáleného zvolenými pálicími režimy a jeho vlivu na změnu vlastností jím modifikovaného cementu. Byl prokázán zásadní význam zvoleného pálicího režimu, který byl-li měkký, vedl ke vzniku reaktivního MgO a naopak, byl-li ostrý, způsobil tvorbu prakticky nereaktivního periklasu. Reaktivní forma MgO byla dále použita k modifikaci vlastností portlandského cementu. Ukázalo se, že při zachování požadovaných vlastností, především počátečních pevností, skýtá tato modifikace naději, jak eliminovat smršťovací trhliny betonu na bázi portlandského cementu.

Jelikož předložená práce představuje úvodní studii k řešené problematice, doporučuje se její další podrobnější pokračování. Pro objasnění vlivu zvoleného pálicího režimu na vlastnosti MgO se zejména doporučuje použití čistého magnezitu, prostého přítomnosti dolomitu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUDA, Walter H. *Cement-data-book: zweisprachig*. Band 2, Elektrotechnik, Automation, Lagerung, Transport, Versand :. Wiesbaden: Bauverlag, 1984.
- [2] DUDA, Walter H. *Cement-data-book: zweisprachig*. Band 1, Internationale Verfahrenstechniken der Zementindustrie. 3. neubearb. und erw. Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985.
- [3] BARTOŠ, Robert. *Cement, jeho výroba a zkoušení*. V Brně: Robert Bartoš, 1938.
- [4] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0509-0.
- [5] VAVŘÍN, František. *Maltoviny*. 2., nezm. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1982.
- [6] TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. Londýn: Thomas Telford 1997, 495 s. ISBN 0-7277-2592-0. [online] Dostupné z: https://www.academia.edu/36559019/Cement_chemistry_2nd_edition.
- [7] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000. Učebnice. ISBN 80-214-1647-5.
- [8] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. Bratislava: Jaga, 2004. ISBN 80-8076-007-1.
- [9] ČSN EN 197-1 ED.2 Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. 2012
- [10] ŠMILAUER, Vít. *Elastic properties of hydrating cement paste determined from hydration models: doctoral thesis*. Prague: Czech Technical University in Prague, 2007. CTU reports. ISBN 978-80-01-03741-6.
- [11] *Workshop 09: 18th annual CTU University-wide seminar : [in Prague from 16th to 20th February, 2009]*. Prague: Czech Technical University, 2009. CTU reports. ISBN 978-80-01-04286-1.
- [12] BARTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961. Československá akademie věd. Sekce technická.
- [13] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [14] *Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries*, 2010 [online]. Dostupné z: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/clm_bref_0510.pdf

- [15] TIŠLOVÁ, Renata. *Hydration of natural cements*. Brno: Tribun EU, 2009. ISBN 978-80-7399-647-5.
- [16] HEWLETT, P., C., Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, ISBN-13 978-0-7506-6256-7.
- [17] ROSA, Josef. *Hořčnatý cement I*. Praha, 1955. Disertace. ČVUT.
- [18] ROSA, Josef. *Hořčnatý cement II*. Praha, 1956. Disertace. ČVUT.
- [19] Blainův přístroj | strojeprzkusebnictvi.cz. *Stroje pro zkušebnictví | strojeprzkusebnictvi.cz* [online]. Copyright © 2011, Polní 23 [cit. 04.01.2020]. Dostupné z: <https://www.strojeprzkusebnictvi.cz/blainuv-pristroj.html>
- [20] LITOŠ, Jiří. *Objemové změny cementových past a betonu ve fázi hydratace*. V Praze: České vysoké učení technické, 2011. Habilitační přednášky. ISBN 978-80-01-04815-3.
- [21] LACH, Vladimír a Marcela DAŇKOVÁ. *Mikrostruktura stavebních látek*. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1991.
- [22] Českomoravský Cement, a.s. - Závod Mokrý. *Českomoravský Cement, a.s. - Závod Mokrý* [online]. Dostupné z: <http://www.heidelbergcement.pano3d.cz/>
- [23] LITOŠ, Jiří. *Objemové změny cementových past ve fázi tuhnutí*. V Praze: České vysoké učení technické, 2011. ISBN 978-80-01-04700-2.
- [24] Igarashi, S.; Kawamura, M. Reduction in strength in high strength mortars at long ages. In Proceedings of the Third International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures, Gifu, Japan, 12–16 October 1998 [online]. Dostupné z: <https://framcos.org/FraMCoS-3/1-3-4.pdf>
- [25] Skleněné pyknometry - VERKON. *Laboratorní chemikálie, laboratorní sklo, laboratorní přístroje - VERKON* [online]. Dostupné z: <https://www.verkon.cz/sklenene-pyknometry/>
- [26] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. Betonové stavitelství. ISBN 80-86769-39-9.
- [27] EMMONS, Peter H., Rostislav DROCHYTKA a Zdeněk JEŘÁBEK. *Sanace a údržba betonu v ilustracích: rozbor problematiky : strategie sanace : technologie*. Brno: CERM, 1999. ISBN 80-7204-106-1.

- [28] Autogenní smršťování | eBeton - Specialista na beton. *eBeton | eBeton - Specialista na beton* [online]. Dostupné z: <http://www.ebeton.cz/pojmy/autogenni-smrstovani>
- [29] HUANG, Kaijian, Min DENG, Liwu MO a Yuangang WANG. Early age stability of concrete pavement by using hybrid fiber together with MgO expansion agent in high altitude locality. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, **48**, 685-690 [cit. 2020-01-02]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.089. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813007034> [30]
- [30] LIU, Jingyi, Huaxin CHEN, Bowen GUAN, Kaiping LIU, Jiuran WEN a Zhihua SUN. Influence of mineral nano-fibers on the physical properties of road cement concrete material. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **190**, 287-293 [cit. 2019-12-08]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.025. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061818322025>
- [31] LIU, Kaizhi, Zhonghe SHUI, Tao SUN, Gang LING, Xiaosheng LI a Shukai CHENG. Effects of combined expansive agents and supplementary cementitious materials on the mechanical properties, shrinkage and chloride penetration of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials* [online]. 2019, **211**, 120-129 [cit. 2019-12-19]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.143. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061819306300>
- [32] HUANG, Kaijian, Xijun SHI, Dan ZOLLINGER, MirMilad MIRSAVAR, Aiguo WANG a Liwu MO. Use of MgO expansion agent to compensate concrete shrinkage in jointed reinforced concrete pavement under high-altitude environmental conditions. *Construction and Building Materials* [online]. 2019, **202**, 528-536 [cit. 2020-12-28]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.041. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061819300418>
- [33] SHERIR, Mohamed A.A., Khandaker M.A. HOSSAIN a Mohamed LACHEMI. The influence of MgO-type expansive agent incorporated in self-healing system of Engineered cementitious Composites. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, **149**, 164-185 [cit. 2020-12-29]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.109. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817309960>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Lom Mokrý [22].....	13
Obr. 2 – Výměníky s rotační pecí [22]	14
Obr. 3 – Existenční oblasti C_3S [6].....	21
Obr. 4 – Modifikační přeměny C_2S v závislosti na teplotě [6].....	21
Obr. 5 – Diagram vymezující hranici hořčnatého rozpínání [17].....	28
Obr. 6 – Skleněný pyknometr [25].....	29
Obr. 7 – Blainův přístroj [19]	30
Obr. 8 – Princip autogenního smršťování [28]	33
Obr. 9 – Výchozí surovina Dolmag P frakce pod 0,090 před výpalem	42
Obr. 10 – (zleva) Laboratorní sušárna, superkanthalová pec.....	43
Obr. 11 – (zleva) Termogravimetr, difraktometr, elektronový mikroskop	43
Obr. 12 – Rentgenogram vzorku Dolmag P	44
Obr. 13 – Rentgenogram vzorku 750/1	45
Obr. 14 – Rentgenogram vzorku 750/3	45
Obr. 15 – Rentgenogram vzorku 750/5	45
Obr. 16 – Rentgenogram vzorku 850/1	46
Obr. 17 – Rentgenogram vzorku 850/3	46
Obr. 18 – Rentgenogram vzorku 850/5	46
Obr. 19 – Rentgenogram vzorku 950/1	47
Obr. 20 – Rentgenogram vzorku 950/3	47
Obr. 21 – Rentgenogram vzorku 950/5	47
Obr. 22 – Rentgenogram vzorku 1050/1	48
Obr. 23 – Rentgenogram vzorku 1050/3	48
Obr. 24 – Rentgenogram vzorku 1050/5	48
Obr. 25 – Rentgenogram vzorku 1150/1	49
Obr. 26 – Rentgenogram vzorku 1150/3	49
Obr. 27 – Rentgenogram vzorku 1150/5	49
Obr. 28 – Rentgenogram vzorku 1250/1	50
Obr. 29 – Rentgenogram vzorku 1250/3	50
Obr. 30 – Rentgenogram vzorku 1250/5	50
Obr. 31 – Termogram vzorku Dolmag P	52
Obr. 32 – Termogram vzorku 750/1	52
Obr. 33 – Termogram vzorku 750/3.....	52
Obr. 34 – Termogram vzorku 750/5.....	53
Obr. 35 – Termogram vzorku 850/1	53
Obr. 36 – Termogram vzorku 850/3.....	53
Obr. 37 – Termogram vzorku 850/5.....	54
Obr. 38 – Termogram vzorku 950/1	54
Obr. 39 – (zleva) Snímek vzorku 750/1, 750/3, 750/5	55
Obr. 40 – (zleva) Snímek vzorku 850/1, 850/3, 850/5	55
Obr. 41 – (zleva) Snímek vzorku 950/1, 950/3, 950/5	56

Obr. 42 – (zleva) Snímek vzorku 1050/1, 1050/3, 1050/5.....	56
Obr. 43 – (zleva) Snímek vzorku 1150/1, 1150/3, 1150/5.....	56
Obr. 44 – (zleva) Snímek vzorku 1250/1, 1250/3, 1250/5.....	57
Obr. 45 – Fotografie koláčkové zkoušky v době expozice 1 den	60
Obr. 46 – Fotografie koláčkové zkoušky v době expozice 7 dnů	61
Obr. 47 – Fotografie koláčkové zkoušky v době expozice 21 dní	62
Obr. 48 – Rentgenogram vzorku 750/1 v době hydratace 1 den.....	63
Obr. 49 – Rentgenogram vzorku 750/1 v době hydratace 3 dny.....	64
Obr. 50 – Rentgenogram vzorku 750/1 v době hydratace 7 dnů	64
Obr. 51 – Rentgenogram vzorku 750/3 v době hydratace 1 den.....	64
Obr. 52 – Rentgenogram vzorku 750/3 v době hydratace 3 dny.....	65
Obr. 53 – Rentgenogram vzorku 750/3 v době hydratace 7 dnů	65
Obr. 54 – Rentgenogram vzorku 750/5 v době hydratace 1 den.....	65
Obr. 55 – Rentgenogram vzorku 750/5 v době hydratace 3 dny.....	66
Obr. 56 – Rentgenogram vzorku 750/5 v době hydratace 7 dnů	66
Obr. 57 – Rentgenogram vzorku 850/1 v době hydratace 1 den.....	66
Obr. 58 – Rentgenogram vzorku 850/1 v době hydratace 3 dny.....	67
Obr. 59 – Rentgenogram vzorku 850/1 v době hydratace 7 dnů	67
Obr. 60 – Rentgenogram vzorku 850/3 v době hydratace 1 den.....	67
Obr. 61 – Rentgenogram vzorku 850/3 v době hydratace 3 dny.....	68
Obr. 62 – Rentgenogram vzorku 850/3 v době hydratace 7 dnů	68
Obr. 63 – Rentgenogram vzorku 850/5 v době hydratace 1 den.....	68
Obr. 64 – Rentgenogram vzorku 850/5 v době hydratace 3 dny.....	69
Obr. 65 – Rentgenogram vzorku 850/5 v době hydratace 7 dnů	69
Obr. 66 – Rentgenogram vzorku 950/1 v době hydratace 3 dny.....	69
Obr. 67 – Rentgenogram vzorku 950/1 v době hydratace 7 dnů	70
Obr. 68 – Rentgenogram vzorku 950/3 v době hydratace 3 dny.....	70
Obr. 69 – Rentgenogram vzorku 950/3 v době hydratace 7 dnů	70
Obr. 70 – Rentgenogram vzorku 950/5 v době hydratace 3 dny.....	71
Obr. 71 – Rentgenogram vzorku 950/5 v době hydratace 7 dnů	71
Obr. 72 – Rentgenogram vzorku 1050/1 v době hydratace 3 dny.....	71
Obr. 73 – Rentgenogram vzorku 1050/1 v době hydratace 7dnů	72
Obr. 74 – Rentgenogram vzorku 1050/3 v době hydratace 3 dny.....	72
Obr. 75 – Rentgenogram vzorku 1050/3 v době hydratace 7dnů	72
Obr. 76 – Rentgenogram vzorku 1050/5 v době hydratace 3 dny.....	73
Obr. 77 – Rentgenogram vzorku 1050/5 v době hydratace 7dnů	73
Obr. 78 – Rentgenogram vzorku 1150/1 v době hydratace 7dnů	73
Obr. 79 – Rentgenogram vzorku 1150/3 v době hydratace 7dnů	74
Obr. 80 – Rentgenogram vzorku 1150/5 v době hydratace 7dnů	74
Obr. 81 – Rentgenogram vzorku 1250/1 v době hydratace 7dnů	74
Obr. 82 – Rentgenogram vzorku 1250/3 v době hydratace 7dnů	75
Obr. 83 – Rentgenogram vzorku 1250/5 v době hydratace 7dnů	75
Obr. 84 – Termogram vzorku 750/1 v době hydratace 1 den	77
Obr. 85 – Termogram vzorku 750/1 v době hydratace 3 dny	77
Obr. 86 – Termogram vzorku 750/1 v době hydratace 7 dnů.....	77
Obr. 87 – Termogram vzorku 750/3 v době hydratace 1 den	78

Obr. 88 – Termogram vzorku 750/3 v době hydratace 3 dny	78
Obr. 89 – Termogram vzorku 750/3 v době hydratace 7 dnů	78
Obr. 90 – Termogram vzorku 750/5 v době hydratace 1 den	79
Obr. 91 – Termogram vzorku 750/5 v době hydratace 3 dny	79
Obr. 92 – Termogram vzorku 750/5 v době hydratace 7 dnů	79
Obr. 93 – Termogram vzorku 850/1 v době hydratace 1 den	80
Obr. 94 – Termogram vzorku 850/1 v době hydratace 3 dny	80
Obr. 95 – Termogram vzorku 850/1 v době hydratace 7 dnů	80
Obr. 96 – Termogram vzorku 850/3 v době hydratace 1 den	81
Obr. 97 – Termogram vzorku 850/3 v době hydratace 3 dny	81
Obr. 98 – Termogram vzorku 850/3 v době hydratace 7 dnů	81
Obr. 99 – Termogram vzorku 850/5 v době hydratace 1 den	82
Obr. 100 – Termogram vzorku 850/5 v době hydratace 3 dny	82
Obr. 101 – Termogram vzorku 850/5 v době hydratace 7 dnů	82
Obr. 102 – Rentgenogram vzorku REF v době hydratace 1 den	86
Obr. 103 – Rentgenogram vzorku REF v době hydratace 3 dny	86
Obr. 104 – Rentgenogram vzorku REF v době hydratace 7 dnů	86
Obr. 105 – Rentgenogram vzorku MOD 750/1 v době hydratace 1 den	87
Obr. 106 – Rentgenogram vzorku MOD 750/1 v době hydratace 3 dny	87
Obr. 107 – Rentgenogram vzorku MOD 750/1 v době hydratace 7 dnů	87
Obr. 108 – Rentgenogram vzorku MOD 850/5 v době hydratace 1 den	88
Obr. 109 – Rentgenogram vzorku MOD 850/5 v době hydratace 3 dny	88
Obr. 110 – Rentgenogram vzorku MOD 850/5 v době hydratace 7 dnů	88

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 – Přehled hlavních složek cementářského slínku [8; 14].....	18
Tab. 2 – Rozdělení cementů dle ČSN EN 197 – 1 ed. 2 [9]:	25
Tab. 3 – Fyzikální a mechanické vlastnosti na cementy dle ČSN EN 197-1 [9]	31
Tab. 4 – Kvantifikace fázového složení vzorků	54
Tab. 5 – Aktivita vypáleného magnezitu [$^{\circ}\text{C} / \text{min}^{-1}:\text{s}^{-1}$].....	57
Tab. 6 – Množství záměsové vody na kaši normální konzistence [%].....	58
Tab. 7 – Kvantifikace fázového složení vzorků	83
Tab. 8 – Fyzikálně chemické vlastnosti cementů.....	84