

MOŽNOSTI A OMEZENÍ MIKROSKOPICKÉHO HODNOCENÍ VÝSKYTU SLÍNKOVÝCH MINERÁLŮ VE STARÝCH BETONECH ■

POSSIBILITIES AND LIMITATIONS OF MICROSCOPIC EVALUATION OF CLINKER MINERALS OCCURRENCE IN OLD CONCRETE

Jan Gemrich, Tomáš Táborský

Článek popisuje některé požadavky a pravidla pro výrobu cementu pro silniční betony. Zaprvé je vždy zapotřebí minimalizovat obsah trikalciumpulminátu v slínku, protože tím cement získává odolnost vůči vlivu některých rozpuštěných solí v prostředí konečného betonového díla. To je fakt osvědčený řadou let praxe. Zadruhé je nutné snížit hydratační teplo cementu, čehož lze úspěšně docílit použitím cementů CEM II/A nebo B, kdy není třeba zvyšovat obsah C_2S v slínku. Pro dosažení předepsané pevnosti po 28 dnech je nutné jemnější konečné mletí cementu. Zatřetí je potřeba dodržet technické požadavky pro silniční cementy, které stanovují maximální hodnotu specifického povrchu $330 \text{ m}^2/\text{kg}$. Samostatně mletá struska tuto hodnotu přesahuje, a proto je vhodnější použít směsné cementy CEM II/A-S nebo CEM II/B-S spíše než přidávat velmi jemně mletou strusku do betonové směsi až v betonárně. ■ The article describes some of the requirements and rules for the cement production for road concrete. First - the need to minimize C_3A in clinker because cement this way gains resistance to the impact of some of the dissolved salts in the environment of the final concrete work. This is by years of practice proven fact. Second - it is necessary to reduce the hydration heat of cement and when using CEM II/A or B cements, there is no need to increase the C_2S content in clinker. To reach the prescribed strength after 28 days, finer milling of cement is required. Third - for road cements, technical standard requirements are determined for the maximum value of the specific surface on $330 \text{ m}^2/\text{kg}$. Separately ground slag exceeds this value; it is therefore preferable to use CEM II/A-S or CEM II/B-S cements better than adding very finely ground slag to the concrete mix at the concrete plant.

■ The article describes some of the requirements and rules for the cement production for road concrete. First - the need to minimize C_3A in clinker because cement this way gains resistance to the impact of some of the dissolved salts in the environment of the final concrete work. This is by years of practice proven fact. Second - it is necessary to reduce the hydration heat of cement and when using CEM II/A or B cements, there is no need to increase the C_2S content in clinker. To reach the prescribed strength after 28 days, finer milling of cement is required. Third - for road cements, technical standard requirements are determined for the maximum value of the specific surface on $330 \text{ m}^2/\text{kg}$. Separately ground slag exceeds this value; it is therefore preferable to use CEM II/A-S or CEM II/B-S cements better than adding very finely ground slag to the concrete mix at the concrete plant.

ZÁSADNÍ ASPEKTY HODNOCENÍ KVALITY CEMENTU DO BETONU

Vlastnosti betonu, a tedy i skladba betonové směsi jsou závislé na účelu použití betonu. Z něj vyplývají i požadavky na vlastnosti jeho složek. U cementu je nejvýznamnější jeho trvanlivost, reprezentovaná parametry jako je pevnost, počátek a doba tuhnutí, objemová stálost, odolnost cementového kamene vůči vlivům prostředí a odolnost vůči hladovým nebo agresivním vodám. U cementobetonových krytů (CBK) patří

mezi nejdůležitější požadavky odolnost vůči prostředkům zimní údržby vozovek.

Fyzikálně-mechanické vlastnosti (pevnost, počátek a doba tuhnutí) jsou dány jednak vlastnostmi slínku, zejména obsahem trikalciumpulminátu (C_3S), a jednak jemností mletí cementu a obsahem sádrovce pro úpravu tuhnutí. Pevnosti narůstají se zvyšujícím se obsahem C_3S a také se zvětšující se jemností mletí. Současně s nárůstem pevnosti obvykle dochází ke zkracování doby počátku tuhnutí i doby tuhnutí.

Zásadní vliv na tuhnutí má však sádrovec. Bez jeho přítomnosti by cement ztvrdl během minuty – hydratace trikalciumpulminátu (C_3A) – a jakákoliv betonová směs by byla nezpracovatelná. V přítomnosti sádrovce nevznikají CAH produkty, které vedou ke ztvrdnutí, ale velké množství krystalizačních zárodků tzv. primárního ettringitu, který v dané fázi tuhnutí nevede k rozpínání.

Na objemovou stálost má vliv nezreagovaný zbytek oxidu vápenatého, tzv. volné vápno, které při pomalé hydrataci ve ztvrdlé hmotě zvětšuje svůj objem a vede k nežádoucímu rozpínání. Jeho obsah ve slínku je proto nežádoucí a je správným řízením výpalu minimalizován.

Odolnost cementového kamene je do značné míry dána fázovým složením slínku. Obecně platí, že nejméně odolné vůči vlivům prostředí jsou cementy s vysokým obsahem C_3A a C_3S a že ke zvýšení odolnosti přispívá vyšší obsah brownmilleritu (C_4AF).

Kvalitu cementu je možno řídit dvěma způsoby:

- přímým řízením – tj. řízením chemického složení a skladby surovinové směsi pro výpal slínku (stupeň sycení, silikátový a aluminátový modul), volbou optimálního režimu výpalu (teplota, tvar a délka plamene, přebytek vzduchu apod., nejsou stejné pro různé surovinové směsi a pro pecní systémy různých výrobců), volbou složek, skladby a jemnosti mletí cementu,
- zpětnou kontrolou – tj. kontrolou chemického a fázového složení slínku, laboratorními zkouškami fyzikálně-mechanických vlastností slínku a cementů.

Přímé řízení chemického složení suroviny a kontrola chemického složení

slínku se provádí v pravidelných intervalech automaticky, analýzy se provádí na rentgenfluorescenčním spektrometru a výsledky jsou automaticky předávány řídicímu systému, který provede potřebné zásahy do skladby suroviny. Z výsledků chemického rozboru se vypočítává zároveň i fázové složení slínku. Stanovení fázového složení slínku na optickém mikroskopu na leštěném nábrusu se většinou pro zdlouhavost běžně neprovádí, slouží však jako průběžná zpětná kontrola. V pravidelných intervalech je kontrolována také jemnost mletí (měrný povrch) a podle výsledků provádí řídicí systém úpravy nastavení třídičů.

ODOLNOST CEMENTU V BETONU Z MINERALOGICKÉHO HLEDISKA

Zatímco mechanické vlivy a vlivy vyplývající z ošetřování betonu lze omezit, příp. úplně vyloučit, omezení ostatních vlivů je obtížnější.

Teplotní změny

Pro omezení vlivů souvisejících s teplotními změnami je kromě ochrany před povětrnostními vlivy účinné především použití cementů s nízkým hydratačním teplem; buďto cementů s vyšším obsahem dikalciumpulminátu (C_2S) nebo směsných cementů CEM II/A nebo B, přičemž jako druhá hlavní složka může sloužit granulovaná vysokopeční struska, elektrárenské popílky nebo různé přírodní nebo umělé pucolány.

Síranová korozie

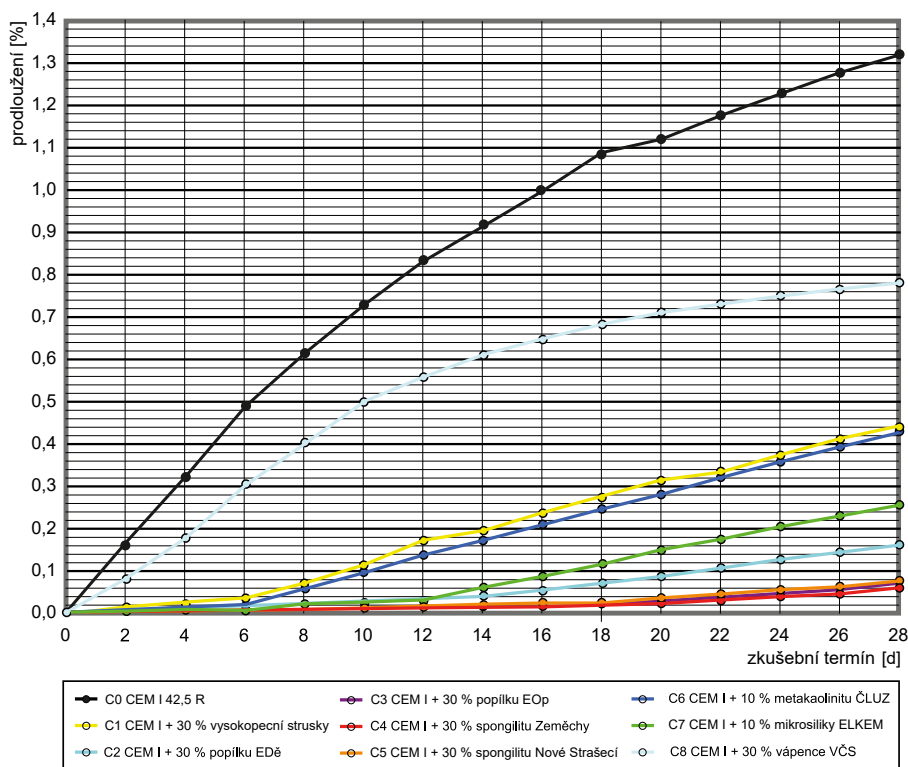
Obsah C_3A v silničních cementech je limitován normou, důležitý je pečlivý výběr kameniva (kvůli minimalizaci obsahu pyritu v kamenivu). Odolnost betonu vůči síranové korozi zvyšuje také použití směsných cementů, zejména pak cementů s pucolánově aktivními složkami. Struska, popílky a pucolány přednostně vážou portlandit vzniklý při hydrataci a potlačují tak tvorbu sekundárního ettringitu v betonu. Sekundární ettringit krystaluje s 32 molekulami vody, což je spojené s velkým nárůstem objemu vedoucím k rozrušení struktury ztvrdlého betonu.

STANOVENÍ ALKALICKÉ ROZPÍNAVOSTI KAMENIVA Dilatometrická zkouška rozpínání cementové malty podle ASTM C1260 - 94

cement: CEM I 52,5 R Čížkovice
hornina - plniv: andezit, zpracoval: Zkušebna kamene a kameniva Hořice
koncentrace NaOH: 40 g/l, počáteční délka trámečku: 250 mm

1

1 Zkoušky vlivu různých příměsí na průběh alkalicko-křemičitého rozpínání ■ 1 Tests of influence of various additives on the alkaline-silica expansion



Alkalicko-křemičitá reakce

Snižování obsahu alkálií v cementech je složitá problematika a účinnost jednotlivých alkálií je rozdílná. Částečně lze jejich obsah a vliv regulovat obsahem vysokopecní strusky, i když ne významně. Nejdůležitější je výběr kameniva s nulovým nebo minimálním obsahem reaktivního oxidu křemičitého. K potlačení alkalicko-křemičité reakce (ASR) se dobře osvědčilo použití

popílků (které se však pro CBK nepoužívají), mletého spongilitu nebo jiných přírodních pucolánů a metakaolinu namísto mikrosiliky. To bylo bezpečně prokázáno dilatometrickými zkouškami s vysoce reaktivním kamenivem (andezit, lokalita Tepličky), které se uskutečnily v rámci prací pro Ministerstvo dopravy ČR ve Zkušebně kamene a kameniva v Hořicích. Výsledky jsou uvedeny na obr. 1 a v tab. 1.

Tab. 1 Zkoušky vlivu různých příměsí na průběh alkalicko-křemičitého rozpínání ■

Tab. 1 Tests of influence of various additives on the alkaline-silica expansion

Zkušební termín [d]	Vzorek prodloužení trámečku v % délky								
	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,160	0,013	0,007	0,004	0,002	0,003	0,007	0,004	0,081
4	0,320	0,022	0,012	0,008	0,003	0,006	0,013	0,008	0,176
6	0,481	0,030	0,018	0,008	0,006	0,008	0,019	0,008	0,301
8	0,614	0,065	0,021	0,013	0,007	0,011	0,058	0,020	0,399
10	0,722	0,108	0,022	0,015	0,007	0,013	0,097	0,025	0,497
12	0,830	0,171	0,030	0,016	0,013	0,017	0,136	0,030	0,556
14	0,912	0,196	0,040	0,023	0,014	0,022	0,174	0,061	0,607
16	0,995	0,233	0,053	0,024	0,017	0,023	0,209	0,088	0,643
18	1,079	0,271	0,070	0,025	0,020	0,024	0,245	0,115	0,679
20	1,116	0,310	0,087	0,033	0,024	0,035	0,282	0,148	0,707
22	1,172	0,335	0,107	0,040	0,031	0,044	0,320	0,175	0,726
24	1,220	0,371	0,126	0,049	0,038	0,054	0,356	0,203	0,746
26	1,269	0,408	0,144	0,057	0,046	0,063	0,391	0,230	0,761
28	1,310	0,438	0,161	0,070	0,059	0,077	0,425	0,255	0,777

Při ASR dochází k reakci alkálií v cementu, kamenivu a příměsích s aktivním SiO_2 za vzniku alkalicko-křemičitých gelů, které jsou schopny přijímat velké množství vody, což je spojeno s nárůstem jejich objemu. Tím dochází k nárůstu vnitřního napětí v betonu, které může vést až ke vzniku trhlin. Tyto gely se nacházejí samozřejmě i v pórech a mikrotrhlinách zrn kameniva a rozrušují je tak, že může dojít až k rozpadu zrn kameniva.

HYDRATAČNÍ TEPLA A GRANULOMETRICKÁ STRUKTURA CEMENTU Z MINERALOGICKÉHO HLEDISKA

V současnosti jsou s ohledem na vznik poruch ve struktuře betonu prioritně sledovány možný vliv vývinu hydratačního tepla a granulometrická struktura cementu.

Hydratační teplo

Vývoj hydratačního tepla v prvních hodinách procesu tvrdnutí betonu je spojený s prudkým nárůstem teploty a velkým rozdílem teplot jádra a povrchu betonu. To vede k rozdílným hodnotám tepelné roztažnosti po průřezu prvku, které mohou způsobit vznik mikrotrhlin v tvořící se struktuře betonu. Pro omezení vývinu hydratačního tepla je, kromě využití strusky nebo popílku, ve slínku minimalizován obsah fází s nejvyšším hydratačním teplem – C_3A a C_3S . V praxi to znamená použití slínek s nízkým aluminátovým modulem a nižším stupněm sycení (belitické slínky). Belitické cementy a cementy CEM II mají kromě nižšího hydratačního tepla ještě jednu společnou přednost: pevnosti betonu z nich vyrobeného narůstají pomaleji, ale dlouhodobě a překračují pevnosti betonů vyrobených z cementu CEM I. I to se může příznivě podepsat na trvanlivosti CBK.

Granulometrická struktura

Zajímavé je porovnání chování cementů CEM II/A-S nebo B-S, kdy je vysokopecní struska semilána společně se slínkem a ostatními složkami, a směsí cementů CEM I se struskou mletou samostatně. Samostatně mletá struska může být a většinou je jemněji semletá než struska v cementech CEM II. Protože se mele obtížněji než slínky, tvoří při společném mletí v cementu hrubší zrnitostní frakce. To má vliv na rychlost její hydratace, a tedy i na vlastnosti cementu.



Tab. 2 Chemické a fázové složení v % hm. slínek Maloměřice v roce 1983 ■
Tab. 2 Chemical and phase clinker composition in Maloměřice cement plant in 1983

Měsíc	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	M _s	M _a	S _{LP}	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1	65,86	22,12	5,06	4,03	2,49	1,25	91,3	55,61	23,21	6,60	12,25
2	65,76	22,26	5,29	4,05	2,38	1,30	92,4	57,13	20,75	7,17	12,31
3	65,73	22,25	5,02	4,22	2,40	1,18	92,6	58,65	19,57	6,17	12,83
4	65,95	21,94	5,20	4,36	2,29	1,19	93,6	60,49	17,29	6,41	13,25
5	65,70	22,03	5,24	4,34	2,29	1,21	92,9	58,54	19,02	6,59	13,22
6	65,77	22,27	5,00	4,09	2,44	1,22	92,7	58,70	19,59	6,34	12,43
7	65,09	21,68	5,19	5,03	2,12	1,03	92,8	58,08	18,37	5,28	15,29
8	65,77	22,00	4,95	4,64	2,33	1,10	93,4	60,84	17,20	5,58	13,56
9	65,80	22,78	4,90	3,87	2,55	1,26	92,6	59,26	19,48	6,44	11,76
10	66,21	22,19	5,06	3,74	2,52	1,35	93,8	61,48	17,26	7,09	11,37
11	65,64	22,28	5,22	3,80	2,47	1,37	92,2	57,31	20,66	7,41	11,55
12	65,83	22,32	5,34	3,72	2,46	1,43	92,4	57,09	21,95	7,86	11,31
roční průměr					2,39	1,24	92,75	58,60	19,46	6,57	12,59

2 Zrna slínku v betonu, velikost pod 50 µm (leštěný nábrus, leptáno parami kyseliny octové; C₃S je zbarven modře, C₂S hnědě, přítomen je i C₄AF; C₃A se nevyskytuje téměř žádný) **3** Velké zrno slínku ve starším betonu, přítomny jsou drobné tmavohnědé krystaly C₃S s uzavřeninami C₂S (světle hnědé), v základní hmotě prakticky pouze C₄AF ■ **2** Clinker grain in concrete, size under 50 µm (polished, etched by acetic acid vapours; C₃S blue, C₂S brown, also present C₄AF; C₃A almost none) **3** Large clinker grain in older concrete, small dark brown crystals of C₃S with C₂S closures (light brown) are present, in the basis are present C₄AF only

V historii výroby cementu od 50. let minulého století ale nejsou dostupné kontinuální údaje o výrobě belitických cementů. Slínky byly vyráběny tak, aby bylo dosažováno co nejlepších pevností při zachování objemové stálosti. V 80. letech minulého století vyráběla silniční cement pouze cementárna Maloměřice. Ani ten však nebyl deklarován jako belitický. Pro názornost je v tab. 2 uveden přehled chemického a fázového složení slínku Maloměřice v roce 1983.

Pozdější pokusy o mineralogický rozbor nezhydratovaných reliktů slínku na nábrusech ze starých i relativně čerstvých betonů neprokázaly spolehlivé výsledky a nelze na jejich základě činit přesné závěry. Důvodů je několik. Především je to velmi malá plocha nezhyd-

ratovaných zbytků zrn slínku ve srovnání s plochou celého nábrusu. Kromě toho se většinou jedná o centrální zóny větších zrn, zjevně obklopené hydratačními produkty, a jejich fázové složení nemusí být vždy shodné s průměrným fázovým složením původního slínku. Vyskytují se v nich jak trikalciumpilokát, tak dikalciumsilikát a brownillerit. Trikalciumpilokát je zastoupen velmi málo, což je ve shodě s požadavkem normy pro silniční cement. Nelze však usuzovat na použití belitického slínku, neboť spolehlivý fázový rozbor vyžaduje vyhodnocení aspoň jednoho tisíce bodů na ploše slínku, nikoliv nábrusu, což lze na nábrusu ztvrdlého betonu provést velmi obtížně.

Na obr. 2 a 3 jsou snímky nábrusů betonu (jedná se o vývrty z plochy letiště Tuřany). Nábrusy byly leptány parami kyseliny octové. Na obr. 3 je patrná ošidnost zbarvení pomocí par kyseliny octové. Typické ostrohranné krystaly C₃S zde mají tmavohnědé zbarvení namísto modrého. Okrouhlá zrna C₂S jsou světle hnědá, mj. tvoří uzavřeniny v krystalech C₃S. Někdy jsou krystaly C₃S při okrajích původního zrna nezřetelné, zřejmě jsou překryty hydratačními produkty. Původní obrys zrna slínku je však stále zřetelný. U větších zrn slínku jsou zřetelné původní obrysy, částečně zhydratované slínko-

vé minerály již s parami kyseliny octové nereagují a okraje zrn difúzně přecházejí do okolní hmoty. Pravděpodobně se jedná o starší betony, kde již nejsou viditelná jemnější zrna slínku. V novějších betonech se větší zrna téměř nevyskytují, je zde však mnoho drobných zrn, obsahujících převážně C₃S a C₄AF (obr. 2 a 3). Je to dáno mletím cementu na oběhových mlýnech s třídíči III. generace.

POTENCIÁL ZMĚN VE VÝROBĚ CEMENTU PRO ZVÝŠENÍ ODOLNOSTI BETONU Z MINERALOGICKÉHO HLEDISKA

Z uvedených faktů bude pro výrobu silničních cementů vždy platit:

- nutnost minimalizace obsahu C₃A ve slínku z důvodu odolnosti vůči působení některých rozpuštěných solí v prostředí konečného betonového díla. To je léty praxe ověřená skutečnost,
- snižování hydratačního tepla cementu je potřebné, při použití cementů CEM II/A nebo B není třeba zvyšovat obsah C₂S ve slínku. U více belitických cementů je k dosažení předepsaných pevností po 28 dnech nutno jemnější mletí,
- pro silniční cementy je technickými požadavky stanovena maximální hodnota měrného povrchu do 330 m²/kg. Samostatně mletá struska tuto hodnotu překračuje, a spíše než přidávání velmi jemné mleté strusky do betonové směsi na betonárně je proto vhodnější použití cementů CEM II/A-S nebo CEM II/B-S.

Ing. Jan Gemrich
gemrich@vumo.cz



Ing. Tomáš Táborský
taborsky@vumo.cz



oba: Výzkumný ústav maltovin Praha, s. r. o.