

CEMENTOVÉ SUSPENZIE ZVÝŠENEJ CHEMICKEJ ODOLNOSTI CEMENT SUSPENSIONS OF INCREASED CHEMICAL RESISTANCE

IVAN JANOTKA,
ANTONÍN ŠPAČEK

Cementové suspenzie pre tesniace účely slúžiace na ochranu životného prostredia nachádzajú hlavné použitie v konštrukciách podzemných stien a injekčných dŕn. Suspenzie na báze cementu a bentonitu sú problematické z pohľadu ich odolnosti proti účinku agresívneho prostredia a tým aj životnosti. Riešenie ponúka parciálna náhrada bentonitu mletým zeolitom alebo jeho úplná náhrada dvojzložkovou protikoróznou prímiesou zeolitu a kremičitého úletu, ktoré preukazujú zvýšenú odolnosť proti účinku uhličítych, kyslých a síranových vôd.

Cement suspensions for sealing purposes serving for the life environment protection are applied in constructions of slurry cut – off walls and grouting barriers. However, bentonite – cement materials are problematic from the point of view of their resistance against aggressive environments, and hence also durability. A solution is offered by the partial replacement of bentonite by ground zeolite or its total replacement by two – component additive consisting of zeolite and silica fume, which has evidently increased resistance against CO₂ – saturated, acidic, and sulphate waters.

Cementové suspenzie sú stavebnou látkou často používanou, najmä v konštrukciách podzemných stien, zálievok a injekčných zmesí, napr. pilót a kotiev, ďalej pri spevňovaní rozličných zemín a odpadov, ale aj na injekčné zmesi na ochranu predpätej výstuže káblových dutín [1].

V minulosti sa cementové suspenzie pripravovali z ťlu napr. bentonitu, hydraulického spojiva, tesniacich a stekujúcich prísad a regulátorov tuhnutia. Ich nevýhodou je nízka pevnosť aj chemická odolnosť zapríčinená prítomnosťou bentonitu ako zložky zmesi. Bentonit síce zabezpečuje dosiahnutie výborných reologických vlastností čerstvej suspenzie, ale negatívne vplyva na vlastnosti zatvrdnutej zmesi. Nezúčastňuje sa priamo hydratačnej reakcie v cemento-

vej matici, ale tejto reakcii zabraňuje. Bentonit nepodporuje tvorbu mikroštruktúry cementového kameňa, ktorá zabezpečuje zvýšenú chemickú odolnosť suspenzie. Predmetom nášho výskumu bola preto náhrada bentonitu látkami, ktoré zachovávajú jeho výhodné účinky na vlastnosti čerstvých suspenzií, ale aj aktívne vstúpia do hydratačného procesu cementu zvýšením pevnosti a chemickej odolnosti. Medzi tieto prímiesi patria látky s puzolánovou aktivitou: mletý zeolit a kremičitý úlet. Tie znižujú obsah voľného Ca(OH)₂ cementovej matrice, ktorý najintenzívnejšie podlieha chemickému náporu pre kryštalický habitus jeho častíc. Mletý zeolit a kremičitý úlet súbežne podporujú vznik gélovej štruktúry hydratovanej C-S-H a C-A-H fázy, ktorá má rozhodujúci vplyv na zvýšenie pevnosti a odolnosti zatvrdnutej suspenzie proti účinku agresívneho prostredia.

Naše experimenty dokázali, že mletý zeolit a kremičitý úlet zvyšujú odolnosť zatvrdnutej suspenzie proti uhličitej, kyslej a síranovej korózii. Ďalšie zvýšenie ich odolnosti proti účinku uhličítych a kyslých vôd sa dosiahne prímiesou jemného železného prášku. Ten v čerstvej suspenzii nesedimentuje a nezhoršuje odolnosť proti síranovej korózii, kde je jeho prítomnosť vzhľadom na charakter síranovej agresivity zbytočná. Reakciu s kyslým agresívnym prostredím v prítomnosti kyslíka sa železný prášok oxiduje za tvorby objemných gélových oxidov a hydroxidov železa prípadne až kalciumferitohydrátov. Tieto utesňujú póry a kapiláry cementového kameňa a tým zoslabujú prienik agresívnej kyslej vody dovnútra zatvrdnutej suspenzie. Železný prášok sa včleňuje v povrchovej vrstvičke cementového kameňa, v tzv. zóne korózie do vytvorenej gélovej mikroštruktúry C-S-H a C-A-H ako hydratovaná Fe – fáza. Jeho negatívny vplyv na pevnosť suspenzie je zanedbateľný.

Tvorba gélových hydratačných produktov prímiesou zeolitu, kremičitého úletu a železného prášku vytvára predpoklady pre nárast chemickej odolnosti. Gélové póry, na rozdiel od väčších pórov kapilárnych, sa nezapĺňajú pri chemickom náporu agresív-

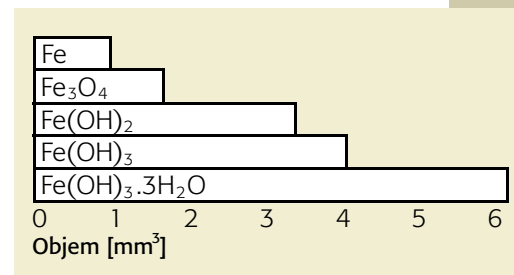
nou vodou, zatiaľ čo v kapilárnych póroch prebieha chemická reakcia agresívneho média s cementovým kameňom, teda jeho korózia.

PREHLAD DOTERAJŠÍCH POZNATKOV

Pri posudzovaní možností zvyšovania chemickej odolnosti zatvrdnutých cementových suspenzií použitím mletého zeolitu, kremičitého úletu a železného prášku sa vychádzalo z výsledkov sledovania chemickej odolnosti, ktoré sa získali pri použití cementových mált a betónov [5 a 6]. Len menšia časť poznatkov sa získala priamo zo sledovania zatvrdnutých cementových suspenzií [1 až 4].

Vplyv mletého zeolitu z Nižného Hrabovca na odolnosť mált proti účinku síranov bol preukázaný. Príčinou nárastu chemickej odolnosti je znižovanie obsahu voľného Ca(OH)₂ v cemento-puzolánovej kaši v dôsledku jeho viazania puzolánovou prímiesou a ďalej súčasné zintenzívnenie povrchovej absorpcie chemicky neviazaného Ca(OH)₂ ako aj výrazné obmedzenie pohyblivosti Ca²⁺ iónov v zatvrdnutej kaši. Vplyvom týchto činiteľov dochádza v zatvrdnutej cemento-puzolánovej kaši k veľmi výraznému obmedzeniu možností vytvárania etringitu a sadrovca ako príčin korózie.

Ochranný účinok práškových železných prímiesí v kyslom prostredí spočíva v tom, že v prítomnosti kyslíka nastáva v povr-



Obr. 1 Nárast objemu reakčných produktov v násobkoch pôvodného objemu častice neskorodovaného železa
Fig. 1 Growth in volumes of reaction products in multiples of the origin volume of uncorroded iron particle

Tab. 1 Chemické zloženie použitého cementu, zeolitu a kremičitého úletu
Tab. 1 Chemical composition of the cement, zeolite and silica fume employed

Zložka	Obsah zložky [% hm]		
	portland. cem.	zeolit	kremičitý úlet
Nerozpustný zvyšok	1,84	–	–
SiO ₂	19,28	66,60	96,39
Al ₂ O ₃	6,31	12,85	0,68
Fe ₂ O ₃	3,72	1,56	0,40
CaO	60,98	6,27	0,94
MgO	1,69	1,40	0,20
SO ₃	2,53	0,04	0,26
Na ₂ O	0,31	0,64	0,10
K ₂ O	0,90	2,84	0,44
Strata žíhaním	1,77	8,11	0,59

Tab. 2 Základné vlastnosti cementu CEM I 42.5 R

Tab. 2 Basic properties of the cement of CEM I 42.5 R class

Špecifický povrch [m ² /kg]		336
Hustota [kg/m ³]		3140
Mineralogické zloženie (Bogue) [% hm]	C ₃ S	46,7
	C ₂ S	20,1
	C ₃ A	10,4
	C ₄ AF	11,3
Voda normálnej konzistencie [% hm]		27,2
Tuhnutie	počiatok [h; min]	3; 15
	koniec [h; min]	4; 25

Tab. 3 Základné vlastnosti bentonitu z lokality Most (ČR)

Tab. 3 Basic properties of the bentonite from a deposit near Most (Czech R.)

Zloženie [%]	Atterbergove medze a jemnosť častíc [%]	
Vlhkosť (100 °C)	7,82	
Strata žíhaním (1 000 °C)	8,34	
SiO ₂	43,09	
CaO	4,56	
MgO	2,58	
Al ₂ O ₃	17,70	
Fe ₂ O ₃	15,32	
SO ₃	0,58	
	Medza tekutosti	620
	Medza plasticity	45
	Číslo plasticity	575
	Obsah častíc bentonitu o veľkosti d nad 0,06 mm	12
	medzi 0,06 – 0,002 mm	76
	pod 0,002 mm	12

chových vrstvách cementového kameňa proces korózie Fe-prímesi. Vytvárané koloidné gélové zlúčeniny železa majú podstatne vyšší objem pri porovnaní s objemom pôvodného železa. Vzniknuté produkty utesňujú póry a kapiláry cementového kameňa, obr. 1. Predpokladá sa, že prvotné produkty korózie železa – oxidy, hydroxidy a hydráty oxidov, reagujú ďalej s Ca(OH)₂ cementovej matrice a vytvá-

Tab. 4 Chemické zloženie železného prášku MC 30 podľa STN 41 8004
Tab. 4 Chemical composition of the iron powder MC 30 according to STN 41 8004 Standard

Zložka	C	Mn	Si	P	S	Ostatné prvky	Fe
Maximálny obsah zložky [% hm]	0,30	0,40	0,05	0,03	0,03	0,06	zvyšok

rajú gélové a tým chemicky odolné kalciumferihydráty.

Kremičité úlety charakterizuje predovšetkým ich relatívne nízka sypaná hmotnosť v pôvodnom nezhrutnom stave (150 až 250 kg/m³). Malý rozmer častíc, približne 0,1 až 0,2 μm, a ich guľovitý tvar ako aj vysoký špecifický povrch úletov od 15 000 do 25 000 m²/kg vplýva priaznivo na vlastnosti čerstvých aj zatvrdnutých suspenzií. To umožňuje pripravovať cementové suspenzie postačujúcej stability a čerpatelnosti aj bez prídavku bentonitu. Intenzívna puzolánová reakcia SiO₂ mikročastíc úletu s voľným Ca(OH)₂ za vzniku gélovej C-S-H hydratačnej fázy pri znižovaní celkového objemu mikropórov a polomeru mediánu mikropórov zvyšuje chemickú odolnosť cementových suspenzií.

Výsledky sledovania maltových vzoriek s prídavkom kremičitého úletu ukázali, že zvýšenie síranovzdornosti závisí od rozličných spolupôsobiacich činiteľov, a to:

- síranovzdornosti samotného použitého cementu,
- druhu a koncentrácie agresívnych roztokov,
- veľkosti skúšobnej vzorky.

Najvýraznejšie zvýšenie síranovzdornosti mált pri dávke 15 % hm kremičitého úletu v roztoku Na₂SO₄ sa zistilo pri použití portlandského cementu s obsahom 12 % C₃A, menšie u portlandského troskového cementu a najmenšie pri použití síranovzdorného cementu s obsahom 2,1 % C₃A. Uvedená závislosť sa preukázala aj v prípade vzoriek uložených v roztoku MgSO₄ a (NH₄)₂SO₄. Skúmanie vplyvu troch druhov síranových roztokov s rovnakou koncentráciou síranových iónov (33 800 mg/l) potvrdilo, že v prípade viazania síranov na Mg²⁺ alebo NH₄⁺ sú tieto roztoky podstatne agresívnejšie pri porovnaní s roztokom síranu sodného. Pozitívny vplyv kremičitého úletu na síranovzdornosť mált je pri ich vystavení účinku horečnatých a amoniakálnych roztokov, pri rovnakej koncentrácii síranov, menej výrazný ako v prípade síranu sodného. Toto zníženie je zreteľnejšie pri vyšších koncentráciách síranových roztokov. Pri vzorkách s prierezom 40 x 40 mm sa pozitívny vplyv kremičité-

ho úletu prejavil viac ako pri vzorkách prierezu 20 x 20 mm.

Výsledky zvyšovania chemickej odolnosti zatvrdnutých cementových suspenzií použitím kombinovaných protikorózneho prímiesi, priebehy zmien pevnosti a dynamického modulu pružnosti trámčekov exponovaných v kyseline chlorovodíkovej, uhličitom aj síranovom roztoku, ukázali, že chemická odolnosť sa môže dávkovaním prímiesi zvyšovať. Preukázalo sa, že železný prášok evidentne spomaľuje proces uhličitej a kyslej korózie, pričom neznižuje síranovzdornosť cementovej suspenzie.

Zeolit sa používa nielen ako stabilizačná prímies na čiastočnú alebo úplnú náhradu bentonitu, ale aj na zvýšenie chemickej odolnosti zatvrdnutých suspenzií dokonca aj pri zvýšených vodných súčiniteľoch suspenzií [3].

V cemento-zeolitových suspenziách sa intenzívnou väzbou voľného vápna zeolitom vytvárajú hydratačné produkty bohaté na kalciumsilikáty a kalciumalumináty. Tým sa redukuje obsah voľného Ca(OH)₂, ktorý ostáva k dispozícii pre tvorbu sadrovca a etringitu ako hlavnej príčiny síranovej korózie cementového kameňa [4].

Vysvetlenie účinku mletého zeolitu a zeolitového piesku na odolnosť mált proti 0,5 až 1,5% roztoku kyseliny chlorovodíkovej prináša práca [5]. Zeolitový cement a piesok potláčajú typické symptómy kyslej korózie ako je rozpúšťanie hydratačných produktov a ich vylúhovanie. Mletý zeolit zvyšuje síranovzdornosť mált v dôsledku [6]:

- znižovania koncentrácie obsahu C₃A v cemente prímiesou zeolitu ako náhrady za cement,
- zníženia obsahu voľného Ca(OH)₂ v zatvrdnutom cementovom kameni puzolánovou reakciou zeolitu,
- schopnosti zeolitu vymieňať ióny Ca²⁺ za iné,
- zmeny v pórovej štruktúre cementového kameňa s výraznou konverziou kapilárnych pórov na gélové póry. Kapilárne póry sú otvorené pre síranový roztok, zatiaľ čo gélové póry nie.

Pozitívny vplyv mletého zeolitu na spomaľenie procesov síranovej korózie sa vysvetľuje tak, že dutiny a kanálky vo vnútro-

nej stavbe zeolitu poskytujú záložný priestor pre kryštalizáciu objemných produktov korózie, [7]. To značí, že mletý zeolit v cementovom kameni by mohol pôsobiť obdobným spôsobom ako prevzdušňovacie prísady. Táto zaujímavá domnienka sa doteraz experimentálne neoverila. Okrem tesniaceho účinku zeolitu v cementových zmesiach zistené výsledky preukazujú aj ich schopnosť viazať ióny ťažkých kovov. Cemento-zeolitové zmesi preukazujú dostatočnú pasivačnú schopnosť vzhľadom k ochrane ocelevej výstuže.

MATERIÁL Y

K príprave cementových suspenzií sa použil portlandský cement CEM I 42,5 R z cementárne Rohožník. Chemické zloženie cementu uvádza tabuľka 1 a jeho základné vlastnosti sú v tabuľke 2.

Použitý neupravovaný bentonit bol z lokality Most (ČR). Základné vlastnosti mosteckého bentonitu sú v tabuľke 3. Prvou protikoróznou a stabilizačnou prímiesou bol prírodný jemno mletý zeolit, druhou kremičitý úlet z výroby silícia. Chemické zloženie zeolitu a úletu uvádza tabuľka 1. Zeolit pochádza z ložiska v Nižnom Hrabovci, ktoré obhospodaruje cementáreň v Bystrom a kremičitý úlet pochádzal z výroby silícia v kovohutiach v Mníšku pod Brdý (ČR). Tretou prímiesou bol jemný železný prášok MC 30, druh -0,045 podľa STN 41 8004:1968. Chemické a granulometrické zloženie železného prášku prezentujú tabuľky 4 a 5.

POUŽITÝ POSTUP

Čerstvé zmesi sa pripravili štandardným spôsobom na miešačke používanej pre stanovenie pevnosti cementu s pomerom suché zložky : voda rovným 1 : 1 hmotnostne.

U zmesi obsahujúcej železný prášok sa očakávala možná sedimentácia prášku v čerstvej zmesi. Sledovala sa tak, že čerstvá suspenzia sa naliala do valca výšky 1 000 mm a svetlosti 50 mm. Po vytvrdnutí zmesi sa valec rozdelil na 3 rovnaké časti s dĺžkou 333 mm a porovnávala sa objemová hmotnosť častí.

Po 48 hodinách základného ošetrovania vo vlhkom prostredí so 100% relatívnou vlhkosťou pri teplote 20 °C sa skúšobné telesá po odformovaní (trámčeky veľkosti 20 x 20 x 120 mm a kocky o hrane 20 mm) uložili do vody a agresívnych roztokov. Agresívnym uhličitým roztokom bola vodovodná voda, sytená

oxidom uhličitým z tlakových nádob. Vstupná prechodná tvrdosť vody činila 10,4 °N. Roztok sa vymenil, keď jeho prechodná tvrdosť dosiahla hodnoty 35 °N. Priemerný obsah agresívneho CO₂ vo vode bol 50 mg/l. Kyslým roztokom bol roztok kyseliny chlorovodíkovej o pH = 4, ktorý sa vymenil, keď jeho acidita poklesla o 20 %. Na sledovanie síranovzdornosti skúšobných vzoriek sa použil roztok 10% síranu sodného

Tab. 5 Granulometrické zloženie železného prášku MC 30, druh -0.045 podľa STN 41 8004

Tab. 5 Granulometric composition of the iron powder MC 30, type -0.045 according to STN 41 8004 Standard

Maximálna dĺžka strany oka síta [mm]	0,06	0,045
Nadsitý podiel [% hm]	0 – 10	5 – 20
Podsitý podiel [% hm]	–	80 – 95

Tab. 6 Objemové hmotnosti zatvrdnutých cementových suspenzií z rozličných častí sedimentačného valca

Tab. 6 Volume density of the hardened cement suspensions from various parts of the settlement cylinder

Časť zo sedimentačného valca	Objemová hmotnosť [kg/m ³] – druh suspenzie	
	porovnávacia bez železného prášku (cement, vápenný hydrát, bentonit)	so železným práškom (cement, mletý zeolit, vápenný hydrát, železný prášok)
vrchná	1 261	1 352
stredná	1 260	1 353
spodná	1 263	1 355

Tab. 7 Fyzikálno-mechanické charakteristiky zatvrdnutých cementových suspenzií uložených 180 dní vo vodovodnej vode

Tab. 7 Physico-mechanical characteristics of the hardened cement suspensions kept for 180 days in water

Cementová suspenzia	Doba uloženia [dni]	Pevnosť v tlaku [MPa]	Dynamický modul pružnosti [GPa]	Zmena hmotnosti [% hm]
s bentonitom (B) (porovnávacia)	2	1,0	0,9	- 0,65*
	28	3,4	4,3	
	180	6,1	5,8	
zeolit (Z) : úlet (Ú) = 3 : 1 (hmotnostne)	2	1,2	1,5	+ 1,50
	28	5,9	7,5	
	180	14,1	10,8	
Z : Ú = 3 : 1 + železný prášok (Ž)	2	1,2	1,5	+ 1,65
	28	5,1	6,8	
	180	13,8	9,6	
Z : Ú = 1 : 3	2	1,6	1,6	+ 1,70
	28	5,8	5,8	
	180	14,0	8,9	
Z : Ú = 1 : 3 + Ž	2	1,6	1,6	+2,10
	28	6,1	7,8	
	180	15,4	9,4	

* V prípade cemento-bentonitovej suspenzie sa zistilo slabé vyľuhovanie vzorky spojené s úbytkom hmotnosti.

(Na₂SO₄) s koncentráciou SO₄²⁻ iónov 67 600 mg/l. Roztoky boli počas expozície skúšobných telies v stacionárnom stave. Ich teplota bola 20 ± 2 °C, pričom sa udržiaval konštantný pomer medzi objemom skúšobných telies a objemom roztokov 1 : 30.

Rýchlosť korózie vzoriek sa sledovala bežnými metódami stanovením zmien fyzikálno-mechanických vlastností. Odolnosť zatvrdnutých suspenzií zvýšenej chemickej

odolnosti sa porovnávala s odolnosťou suspenzie s obsahom bentonitu o nasledujúcom obsahu suchých zložiek: cement (76,2 % hm), vápenný hydrát (14,3 % hm) a bentonit (9,5 % hm). Zloženie cementových suspenzií zvýšenej chemickej odolnosti na báze mletého zeolitu, kremičitého úletu a železného prášku je predmetom know – how autorov a preto sa presne neuvádza.

Tab. 8 Zmena pevnosti v tlaku a dynamického modulu pružnosti zatvrdnutých cementových suspenzií exponovaných v uhličitom roztoku

Tab. 8 Strength and elasticity modulus development of the hardened cement suspensions exposed to water saturated by CO₂

Cementová suspenzia	Doba uloženia [dni]	Pevnosť v tlaku [MPa]	Dynamický modul pružnosti [GPa]
s bentonitom (B)	2 180	1,0 3,6	0,9 1,4
zeolit (Z) : úlet (Ú) = 3 : 1 (hmotnostne)	2 180	1,2 4,9	1,5 4,3
Z : Ú = 3 : 1 + železný prášok (Ž)	2 180	1,2 8,1	1,5 4,8
Z : Ú = 1 : 3	2 180	1,6 4,8	1,6 3,8
Z : Ú = 1 : 3 + Ž	2 180	1,6 8,9	1,6 4,7

Tab. 9 Zmena pevnosti v tlaku a dynamického modulu pružnosti zatvrdnutých cementových suspenzií uložených v 10 % roztoku síranu sodného

Tab. 9 Strength and elasticity modulus growth of the hardened cement suspensions exposed to 10 % sodium sulphate solution

Cementová suspenzia	Doba uloženia [dni]	Pevnosť v tlaku [MPa]	Dynamický modul pružnosti [GPa]
s bentonitom (B)	2 180	1,0 4,4*	0,9 4,9*
zeolit (Z) : úlet (Ú) = 3 : 1 (hmotnostne)	2 180	1,2 15,2	1,5 9,5
Z : Ú = 3 : 1 + železný prášok (Ž)	2 180	1,2 15,0	1,5 9,3
Z : Ú = 1 : 3	2 180	1,6 14,8	1,6 8,3
Z : Ú = 1 : 3 + Ž	2 180	1,6 16,3	1,6 9,5

* Údaj po 30 dňoch expozície v sírane, vzorky sa do 60. dňa v roztoku úplne rozpadli

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Stabilita čerstvých zmesí a vlastnosti vo vodnom uložení

Tabuľka 6 uvádza objemové hmotnosti zatvrdnutej zmesi z vrchnej, strednej a spodnej časti sedimentačného valca bez obsahu jemného železného prášku a cementovej suspenzie s mletým zeolitom a železným práškom pri rovnakom súčiniteli voda : suché zložky = 1 : 1 hmotnostne. Z hodnôt objemovej hmotnosti je zrejmé, že v zmesi obsahujúcej železný prá-

šok nedochádza počas tuhnutia k jeho sedimentácii. To sa dá vysvetliť jemnosťou prášku s obsahom 80 až 95 % hm. častíc menších ako 45 μm a tiež relatívne nízkym memným objemom Fe-prášku vo voľnom zotrásenom stave (0,44 až 0,58 cm³/g), ktorý je vyšší ako memný objem cementu (0,32 cm³/g) a približne rovnaký ako memný objem mletého zeolitu (0,45 cm³/g).

Tabuľka 7 uvádza rozdiely v základných fyzikálno-mechanických vlastnostiach skúšobných cementových suspenzií uložených trvalo v nezávadnej vodovodnej vode. Náhradou bentonitu protikoróznou prísadou pozostávajúcou z mletého zeolitu a kremičitého úletu v hmotnostnom pomere 1 : 3 až 3 : 1 sa dosiahne zvýšenie pevnosti v tlaku viac ako na dvojnásobok. To je evidentný dôkaz pozitívneho účinku tejto dvojzložkovej prímеси na priebeh hydratačného procesu, tvorbu mikroštruktúry cementového kameňa a dosiahnuté pevnosti.

Odolnosť proti kyslému prostrediu

Na obr. 2 sú zobrazené zmeny hmotnosti troch druhov zatvrdnutých cementových suspenzií v uhličitom roztoku, a to porovnávacej bentonitovej suspenzie (B) a dvoch druhov suspenzií s mletým zeolitom (Z) a kremičitým úletom (Ú) s hmotnostnými pomery zeolitu a kremičitého úletu 3 : 1 a 1 : 3. Tretia zmes okrem zeolitu a kremičitého úletu obsahuje aj železný prášok (Ž). Z úbytku zmien na hmotnosti je zrejmé, že chemická odolnosť sa zvyšuje takto:

- cemento-bentonitová zmes (najnižšia)
- cementová zmes so zeolitom a úletom (vyššia)
- najmenšie úbytky hmotnosti a tým najväčšiu odolnosť preukázala cementová suspenzia v kombinácii prímеси mletý zeolit – kremičitý úlet – železný prášok.

Obrázok 3 znázorňuje zmenu hmotnosti cementových suspenzií v uhličitom roztoku, avšak s hmotnostným pomerom zeolitu ku kremičitému úletu 1 : 3. Vývoj pevnosti a dynamického modulu pružnosti týchto vzoriek prináša tabuľka 8. Zmenou hmotnostného pomeru mletého zeolitu a kremičitého úletu z 3 : 1 na pomer 1 : 3 sa vzhľadom k veľmi nízkej sypnej hmotnosti úletu (150 až 250 kg/m³) značne posilnilo jeho objemové zastúpenie v cementovej suspenzii, čo ešte zvýšilo chemickú odolnosť suspenzie. Poradie zvyšovania odolnosti proti uhličitému roztoku je

rovnaké ako v prípade pomeru zeolitu a kremičitého úletu 3 : 1 (obr. 2), avšak ďalej sa zvýšila odolnosť zmesi so železným práškom. Zvyšovaním podielu kremičitého úletu v zmesi narastá objem mikropórov v zatvrdnutej suspenzii a znižuje sa aj medián polomeru mikropórov. Produkty korózie železného prášku – oxidy a hydroxidy železa, ich hydráty ako aj kalciumferit-hydráty – môžu pri hmotnostnom pomere zeolitu a kremičitého úletu 1 : 3 ľahšie a dokonalejšie vyplňovať mikropóry a utesňovať cementový kameň proti prenikaniu agresívneho média ako v prípade prevráteného pomeru týchto prímеси.

Obrázok 3 ukazuje priebeh zmien pevnosti v tlaku zatvrdnutých suspenzií obsahujúcich iba zeolit a železný prášok. Z porovnania zmien pevnosti v uhličitom roztoku a v roztoku kyseliny chlorovodíkovej o pH = 4 vyplýva, že pozitívny vplyv železného prášku na zvýšenie chemickej odolnosti je v kyseline chlorovodíkovej menej výrazný. Produkty korózie práškového železa sú v kyseline chlorovodíkovej s pH = 4 viac rozpustné a tým menej účinné. V uhličitom roztoku s pH = 6 sa tento jav nepozoroval.

Odolnosť proti účinku síranov

Obrázok 4 ukazuje priebeh zmien hmotnosti cementových suspenzií v 10% roztoku síranu sodného, a to tých istých skúšobných telies, ktorých zmenu hmotnosti v uhličitom roztoku znázorňuje obrázok 2. Z obrázku 4 vyplýva, že u porovnávacej bentonitovej suspenzie dochádza už po 30 dňoch expozície k prudkému nárastu hmotnosti a nakoniec k rozpadu vzoriek. Úplnou náhradou bentonitu mletým zeolitom a kremičitým úletom sa deštruktívny proces podstatne spomalil. Prídavok železného prášku síranovzdornosť neovplyvnil. Zmenou pomeru miešania zeolitu a kremičitého úletu z 3 : 1 na 1 : 3 sa síranovzdornosť suspenzií neznižila ani nezvýšila. Zmeny pevnosti v tlaku a dynamického modulu pružnosti obsahuje tabuľka 9.

Zvýšenie síranovzdornosti náhradou bentonitu mletým zeolitom a kremičitým úletom treba prisúdiť hlavne viazaniu voľného Ca(OH)₂ aktívnymi puzolánmi a v konečnom efekte vyššej mechanickej pevnosti zatvrdnutých suspenzií. Železný prášok na síranovzdornosť suspenzií neovplyvňuje, pretože v síranovom roztoku – na rozdiel od uhličitého roztoku a roztoku kyseliny chlorovodíkovej o pH = 4 – sa nevytvárajú

v povrchovej vrstve cementového kameňa hrdzavé produkty korózie železa.

ZÁVER

Experimentálne výsledky preukazovania odolnosti zatvrdnutých cementových suspenzií s obsahom bentonitu, mletého zeolitu, kremičitého úletu a železného prášku proti uhlíčovému roztoku, kyseline chlorovodíkovej a síranu sodnému dokazujú, že:

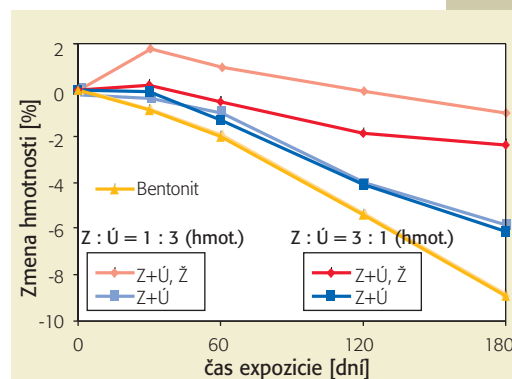
- Mletý zeolit a kremičitý úlet v hmotnostnom pomere 1 : 3 až 3 : 1 zvyšujú odolnosť suspenzií proti uhlíčovému roztoku a kyseline chlorovodíkovej. Extrémne narastá odolnosť proti náporu síranov pri porovnaní s cemento-bentonitovou suspenziou. Prídavkom jemného železného prášku k zeolitu a kremičitému úletu sa

Literatúra

- [1] Terzijski I.: Těsnící a sorpční schopnost výplňových hmot podzemních stěn vůči průniku kontaminantů, Zakládání staveb, Česká geotechnická společnost ČSSI, Brno 2000, s. 86–90.
- [2] Janotka I., Špaček A.: Samotvrdnuce cementové suspenzie zvýšenej chemickej odolnosti. Stavivo 68 (1990), č. 9, s. 304–307
- [3] Janotka I., Špaček A., Jeřábek M.: Použitie cementovej suspenzie so zvýšenou chemickou odolnosťou. Stavebnícky časopis 40 (1992), č. 11, s. 681–697
- [4] Janotka I., Števíla L.: Effect of Bentonite and Zeolite on Durability of Cement Suspension under Sulfate Attack. ACI Materials Journal, November – December 1998, pp. 710–715
- [5] Janotka I.: The influence of zeolitic cement and sand on resistance of mortar subjected to hydrochloric acid solution attack. Ceramics – Silikáty 43 (1999), č. 2, s. 61–66
- [6] Janotka I., Krajčí L.: Utilization of Natural Zeolite in Portland Pozzolan Cement of Increased Sulfate Resistance. In: Durability of Concrete. Proc. of the 5th Inter. Conf., Barcelona, Spain, 2000, Volume I, pp. 223–238
- [7] Janotka I., Špaček A., Dživák M., Jeřábek M.: Zeolit – perspektívna surovina pre stavebníctvo. Geotechnika 4 (2001), č. 2, s. 27–30

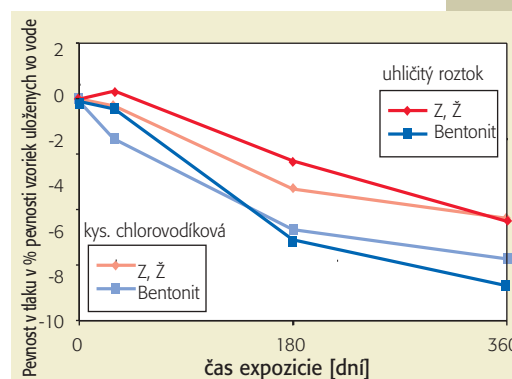
Obr. 2 Vplyv mletého zeolitu (Z), kremičitého úletu (Ú) a železného prášku (Ž) na zmenu hmotnosti zatvrdnutých cementových suspenzií v uhlíčovom roztoku

Fig. 2 The influence of ground zeolite (Z), silica fume (Ú) and iron powder (Ž) on the weight loss of the hardened cement suspension exposed to CO₂ – saturated water



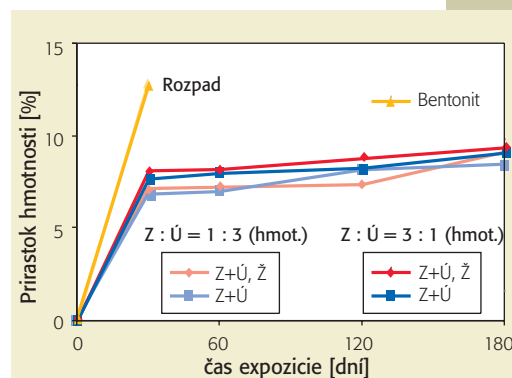
Obr. 3 Vplyv mletého zeolitu (Z) a železného prášku (Ž) na odolnosť zatvrdnutých cementových suspenzií proti uhlíčovému roztoku a proti roztoku kyseliny chlorovodíkovej o pH = 4

Fig. 3 The influence of ground zeolite (Z) and iron powder (Ž) on the resistance of the hardened cement suspensions against CO₂ – saturated water and against hydrochloric acid solution with pH = 4



Obr. 4 Vplyv mletého zeolitu (Z), kremičitého úletu (Ú) a železného prášku (Ž) na zmenu hmotnosti zatvrdnutých cementových suspenzií exponovaných v 10 % roztoku síranu sodného

Fig. 4 The influence of ground zeolite (Z), silica fume (Ú) and iron powder (Ž) on weight growth of the hardened cement suspensions exposed to 10 % sodium sulphate solution



ďalej výrazne zvyšuje chemickú odolnosť proti uhlíčovému roztoku a kyseline chlorovodíkovej.

- Železný prášok MC 30 nesedimentuje v čerstvej cementovej suspenzii. Jeho pôsobením výrazne narastá odolnosť zatvrdnutých cementových suspenzií proti uhlíčovému roztoku a kyseline chlorovodíkovej, pričom sa nezhoršuje síranovzdornosť zmesi.
- Mletý zeolit a kremičitý úlet evidentne spomaľuje procesy korózie tvorbou objemných kryštalických solí ako aj procesy pri kombinovanom náporu koróziou výmenou iónov a tvorbou objemných kryštalických solí.
- Železný prášok spomaľuje koróziu cementového kameňa účinkom všetkých kyslých prostredí do pH minimálne 4.
- Cementové suspenzie obsahujúce mletý zeolit, kremičitý úlet a jemný želez-

ný prášok predstavujú zásadné zlepšenie chemickej odolnosti pri ich navrhovaní a využívaní v styku s kvapalným agresívnym prostredím v porovnaní s cemento-bentonitovými suspenziami.

Autori práce ďakujú Slovenskej grantovej agentúre VEGA za podporu tohto výskumu – grant č. 2/7035/22.

Ing. Ivan Janotka, CSC.
Ústav stavebníctva a architektúry, SAV
Dúbravská 9, 842 20 Bratislava
tel.: 00421 2 5942 7161
fax: 00421 2 5477 3548
e-mail: usarivan@savba.sk

Ing. Antonín Špaček, CSC.
Bagarova 14, 841 01 Bratislava 42
tel./fax: 00421 2 6428 1041