IDENTIFIKACE PŮVODU CEMENTU V BETONOVÝCH KONSTRUKCÍCH POMOCÍ ELEKTRONOVÉ MIKROANALÝZY ▮ IDENTIFICATION OF THE ORIGIN OF CEMENT IN CONCRETE STRUCTURES BY ELECTRON MICRO-ANALYSIS

Aleš Frýbort, Miroslava Gregerová, Jana Štulířová, Josef Stryk

V příspěvku jsou shrnuty poznatky vyplývající z geochemického studia reliktů portlandských slínků přítomných ve vzorcích betonu z cementobetonových krytů dálnic. Jde o návrh nového postupu umožňujícího analýzu cementů použitých do betonů na konstrukcích různého stáří. Předloženo je porovnání vypočteného minerálního složení slínkových reliktů přítomných v odebraných vývrtech s archivně doloženým složením cementu z vybraných let. Popsány jsou výsledky analýz provedených na šesti vývrtech z cementobetonových krytů vozovky betonovaných v rozmezí let 1995 až 2008. Výpočet procentních poměrů (normy) slínkových fází z chemického složení je založen na postupu publikovaném Boguem v roce 1929. ▮ The paper summarizes findings from a geochemical study of Portland clinker relics present in samples, taken from concrete pavements. It is a proposal of a new procedure, allowing analysis of cements used in concrete on structures of different ages. Comparison of the calculated mineral composition of clinker relics in the taken concrete samples with the archived documented composition of used cement is presented. Results of analyses carried out on 6 cores taken from pavements laid in 1995 – 2008 are described. The calculation of percentages (norms) of the clinker phases from the chemical composition is based on the procedure published by Bogue in 1929.

Pro ověření tloušťky konstrukčních vrstev cementobetonového krytu (CBK), zjištění jejich stavu, závažnosti poruch a příčin jejich vzniku byly odebrány jádrové vývrty na dálnicích D1, D5 a D35. Ve snaze o co nejkomplexnější analýzu CBK byly vedle kalcium-silikátového hydrátu (CSH), alkalicko-silikátové reakce (ASR) a sekundární síranové reakce (SSR) studovány i nehydratované fragmenty použitého portlandského slínku.

Portlandský slínek obsahuje více druhů minerálních fází, avšak největší vliv na vlastnosti výsledného cementu mají čtyři hlavní slínkové fáze: alit, belit a dvě intersticiální fáze (tmavá a světlá mezerní hmota) (tab. 1).

S ohledem na to, že složení surovinové moučky ovlivňuje vznik jednotlivých slínkových fází, byly sledovány i jednotlivé moduly (indexy, parametry nebo poměry) používané v cementářské praxi pro posouzení výchozích surovin a slínků (tab. 2). V technologické praxi se pro zjednodušení zápisů chemických vzorců vžilo i používání zkratek pro zápis oxidů a odvozených chemických vzorců.

Doporučená hodnota **hydraulického modulu M_H** je v rozmezí 1,7 až 2,4. Pokud by byl modul vyšší, měl by vypálený slínek zvýšený obsah vysoce vápenatých minerálů C_3S a C_3A, dosahoval by vyššího hydratačního tepla i vyšších počátečních pevností a bylo by nutné pálit slínek na vyšší teplotu, neboť nízký hydraulický modul = nižší hydratační teplo. Portlandské slínky s vyšší hodnotou hydraulického modulu vykazují vysokou počáteční pevnost.

Doporučená hodnota **silikátového modulu M_S** má být v rozmezí 1,5 až 2,7, neboť vyšší silikátový modul = vyšší teplota výpalu a pomalejší tvrdnutí.

Modul hlinitanový M_A se má pohybovat mezi 1,5 až 2,5. Čím je vyšší, tím vyšší je vyvíjené hydratační teplo. Pokud by byla hodnota vyšší, byly by vyšší i počáteční pevnosti. Vyšší hydratační

Tab. 1 Minerální fáze portlandského slínku (zdroj: [10]) ▮ **Tab. 1** Mineral phases of Portland clinker (source: [10])

Technický název minerálu	Přírodní minerály	Vzorec minerálu	Technologická terminologie	Technologické vzorce	Používaná zkratka
alit	hatrurit [1]	Ca_3SiO_5	trikalciumsilikát	$3CaO.SiO_2$	C_3S
belit	larnit [2]	$Ca_2(SiO_4)$	dikalciumsilikát	$2CaO.SiO_2$	C_2S
tmavá mezerní hmota	Přírodní není znám	$Ca_3Al_2O_6$	trikalciumaluminát	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A
	chemickým složením je mu nejbližší kubický mayenit [3]	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$			
celit – světlá mezerní hmota	brownmillerit [4]	$Ca_2Al_{1,1}Fe^{2+}_{0,9}O_5$	tetrakalcium aluminium ferrit	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF nebo C_6AxFy
volné vápno	lime [5]	CaO	volné vápno	CaO	C
oxid hořečnatý	periklas [6]	MgO	oxid hořečnatý	MgO	M

Pozn.: [1] Popsán byl z vysokoteplotních kontaktně metamorfovaných asociací – larnit-brownmillerit-mayenitové horniny. [2] Vyskytuje se v kontaktně metamorfovaných vápencích. [3] Popsán byl z efuzívních vulkanických hornin a termicky metamorfovaných inkluzí slínů ve vápencích. Bývá součástí vysoce hlinitanových cementů. [4] Vyskytuje se v efuzívních horninách, v xenolitech metamorfovaných vápenců. [5] Vyskytuje se v termicky metamorfovaných vápenatých sopečných vyvrženinách. [6] Vyskytuje se v kontaktně metamorfovaných dolomitech a magnezitech.

Tab. 2 Soupis zkratek používaných v cementářské praxi pro zápis poměrů oxidů v surovinách, portlandském slínku a cementech ▮ **Tab. 2** List of abbreviations used in the cement industry to record the ratios of oxides in raw materials, Portland clinker and cements

Oxid	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO
Zkratka	S	T	A	F	M	C
Oxid	Na_2O	K_2O	SO_3	P_2O_5	H_2O	CO_2
Zkratka	N	K	$\bar{S}$	P	H	$\bar{C}$
modul hydraulický			$M_H = CaO/(SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3)$			
modul hlinitanový			$M_A = Al_2O_3/Fe_2O_3$			
ekvivalentní Na_2O			$Na_2Oeq. = Na_2O + 0,658K_2O$			
modul silikátový			$M_S = SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$			
Burnability index			$BI = C_3S/(C_3A + C_4AF)$			
Burnability factor			$BF = LSF+10M_S - 3(MgO + K_2O + Na_2O)$			
stupeň sycení vápnem	poměr oxidů A/F	> 0,64	$LSF = CaO/(2,8\ SiO_2 + 1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3)$			
		< 0,64	$LSF = CaO/(2,8\ SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3)$			
% kapalné fáze (liquid phase)			$LP = 3Al_2O_3 + 2,25Fe_2O_3 + MgO + Na_2O$			

teplo snižuje chemickou odolnost. Hodnotu hlinitanového modulu vyšší než 8 mají bílé cementy. Naopak v případě, kdy je M_A nižší než 0,64, neobsahuje vypálený slínek C_3A. V tomto případě se jedná o cement brownmilleritický (Ferrari cement), který se vyznačuje vysokou chemickou odolností. M_A je potřebný pro stanovení stupně sycení vápnem (*LSF* = lime saturation factor), který se stanovuje rozdílně v surovinách s $M_A < 0{,}64$ a s $M_A > 0{,}64$. V portlandském slínku má mít LSF rozptyl mezi 0,85 a 1 (neboli 85 až 100 %). V případě, kdy se slínek vypaluje při 1 450 °C, se podíl *LP* (procenta kapalné fáze – *LP* = liquid phase) vyjadřuje pomocí poměru mezi oxidy Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO a Na_2O.

Burnability index (BI - index vypalování slínku) dosahuje hodnot 2,6 až 4,5. Jeho nízké hodnoty ukazují snadnější výpal surovin. Rozsah burnability faktoru (BF) se obvykle pohybuje mezi 100 až 130. Nižší hodnota je považována za lepší. Portlandský slínek může obsahovat 0,2 až 1,5 Na_2Oeq.

Portlandský cement používaný pro CBK je hydraulický materiál, v němž výrazně převažují vápenaté silikáty nad hlinitany a ferity. Získává se výpalem jemně mletých homogenizovaných směsí v rotačních pecích při teplotě dosahující 1 450 °C. Vypálený portlandský slínek je rozemlet se sádrovcem na jemný prášek pro výrobu hotového portlandského cementu. Přídavek sádrovce se používá k regulaci teploty a rychlosti hydratace. Kvantitativní zastoupení jednotlivých fází a mikrostruktura portlandského slínku (velikost krystalů, hojnost, distribuce a jejich morfologie) jsou výsledkem složitých interakcí homogenizace a chemického a mineralogického složení výchozích surovin režimu ohřevu (pálení) a chlazení [3], [7], [9], [12], [18], [19], [29]. Ve snaze o co nejjednodušší přiblížení a zjednodušení těchto jevů předložil Bogue v roce 1929 [2] postup pro kvantifikaci vývoje slínkových fází. Vzhledem k jednoduchosti standardního výpočtu je postup mezinárodně uznávaný a celosvětově používaný, a to i navzdory známým nepřesnostem. Výpočty podle Bogueho se používají pro kontrolu výroby a přijatelné limity procesu výroby cementu i pro některé klasifikace cementu.

Podle [8] možnost normativního výpočtu procentuálního obsahu hlavních fází slínku (nebo cementu) umožňuje hodnotit vztahy mezi jejich obsahem a očekávanými vlastnostmi cementu v betonu (pevnost, trvanlivost). I přesto, že není popírána užitečnost Bogueho přepočtů, je všeobecně známé, že metoda není kvantitativně přesná [1], [3], [9], [21], [29]. Přehled normativních přepočtů podle výše uvedených autorů uvedli Stutzman a kol. [27]. Podle jejich názoru je ale každý postup zatížen určitou nepřesností. Modifikace jsou vždy složitější než původní, byť idealizovaný postup a nenacházejí odpovídající odezvu v cementářské praxi. Vzhledem k jednoduchosti standardního výpočtu jsou Bogueho rovnice stále široce používány pro získání informace o složení cementového slínku a to bylo důvodem proč byly použity v následujících přepočtech.

Motivací naší práce bylo ověření možnosti a přesnosti výpočtu normativního fázového složení portlandského slínku z „obrněných reliktů“ jeho fenofragmentů přítomných v CBK starších 10 let. Pro porovnání vhodnosti výpočtů byly využity chemické analýzy archivně doložených cementů použitých při výstavě úseků dálnice.

1 Příklad povrchu cementobetonového krytu (CBK) vozovky s podélnými a příčnými smršťovacími spárami. ▮ **1** Example of a concrete pavement surface with longitudinal and transverse joints

METODIKA

Metody kvantitativní rentgenové difrakční analýzy (XRD), petrografická optická mikroskopie leštěných nábrusů (popř. výbrusů) a analýza digitalizovaných obrazů jsou považovány za nejpřesnější kvalitativní a kvantitativní metody pro hodnocení a kontrolu vypalovaných slínků, např. [1], [4], [5], [21], [27]. Za nejvhodnější metodu je bezesporu považována optická mikroskopie, která poskytuje informace o mikrostruktuře slínku a tím o podmínkách existujících v různých fázích procesu výroby cementu [21], [29]. Přednosti této metody jak po stránce analytické, tak i jako metody kontroly kvality výroby cementů jsou vyzdviženy v [4] a [5]. Dle [9] je optická mikroskopie považována za jednu z nejvýhodnějších metod pro rychlou identifikaci krystalové struktury, morfologie, kvantity a vzájemných prostorových vztahů mezi fázemi.

Nově navržený postup pro semikvantitativní posouzení fázového složení slínku, a tím i kvality použitého cementu v CBK je založen na principu chemických mikroanalýz. Diagnostika fázovaného složení studovaných vzorků byla provedena na skenovacím elektronovém mikroskopu Tescan Vega LSU. Energiově disperzní rentgenový analyzátor (EDX) připojený do komory skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) poskytuje základní kvantitativní informace o prvkovém složení materiálu na základě rozboru rentgenového spektra lokálně vybuzeného elektronovým svazkem (bodově, liniově nebo plošně). Pro určení chemického složení byly provedeny EDX analýzy plochy nehydratovaných slínkových fragmentů (min. 10 a více) přibližně plošně stejně velkých okrsků s prokazatelnou variabilitou minerálních fází. V naleštěné ploše cca 20 × 30 mm byla realizována řada dílčích plošných analýz větších slínkových fragmentů. Výběr byl prováděn systematicky, posunem podél vertikálních a horizontálních linií zvoleného rastru.

Výpočet kvantitativního normativního fázového složení cementového slínku vychází z reprezentativního počtu mikrochemických EDX analýz. Stanovení fázového složení (alitu, belitu, brownmilleritu a trikalciumaluminátu) použitého slínku bylo provedeno podle standardních Bogueho rovnic.

VÝSLEDKY

Studovány byly nehydratované fragmenty portlandských slínků, tzv. „obrněné relikty“, z šesti jádrových vývrtů z CBK průměru 150 mm (obr. 1). Stáří betonu bylo 10, 15, 19 a 22 let. Podélné řezy jádrovými vývrty dokládá obr. 2.

Průměrné EDX analýzy „obrněných reliktů“ fragmentů slínků z šesti vývrtů

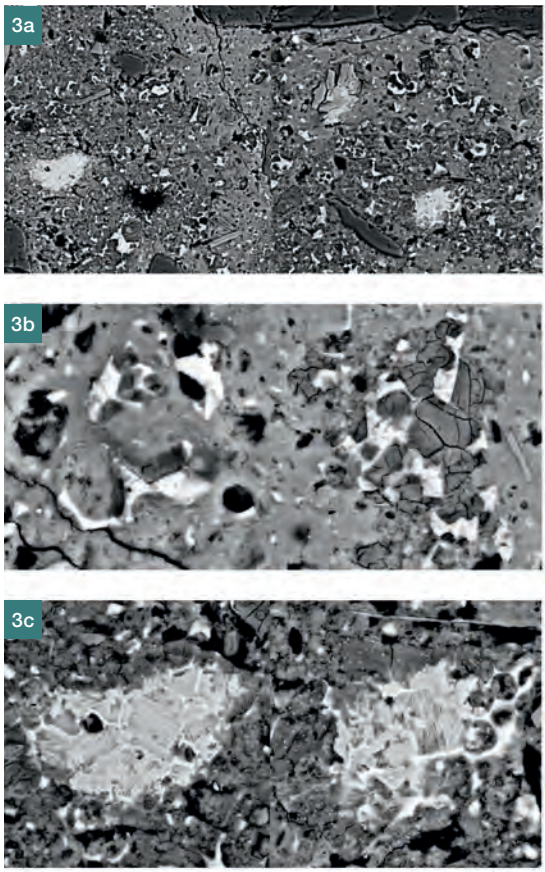
Tab. 3 Archivované údaje receptur betonu pro CBK ▮ **Tab. 3** Archived concrete recipe data for concrete pavements

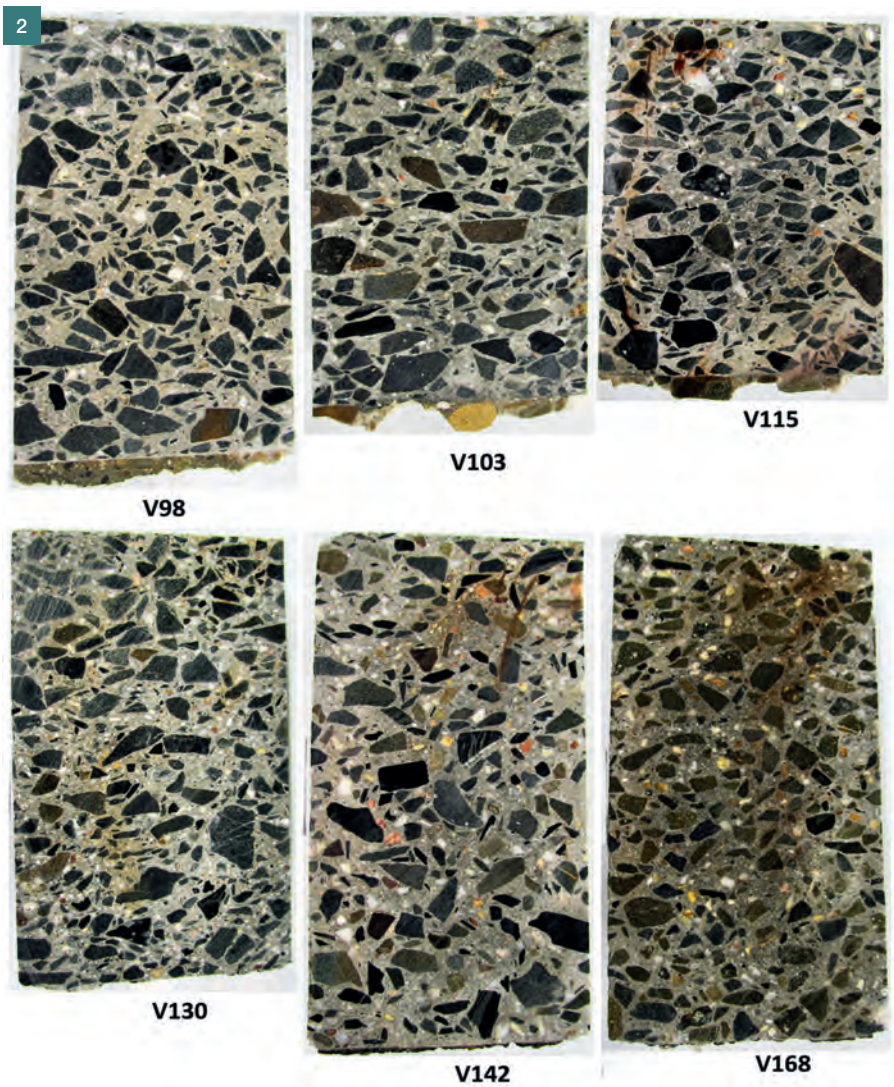
Vývrt č.	Hrubé kamenivo	Drobné kamenivo	Cement	Rok betonáže
V98	Bělkovice + Hrabůvka	Tovačov	cement SC 7 Hranice	1998 a 1999
V103	Bělkovice + Hrabůvka	Tovačov	cement SC 7 Hranice	1998 a 1999
V115	Bělkovice + Hrabůvka	Tovačov	cement SC 7 Hranice	1998 a 1999
V130	Tovačov + Hrabůvka	Tovačov	cement SC 70 Maloměřice	1995
V142	Tovačov + Hrabůvka	Tovačov	cement SC 7	2001 a 2002
V168	Mohelnice + Kobeřice	Tovačov	CEM I 42,5 R Hranice	2007 a 2008

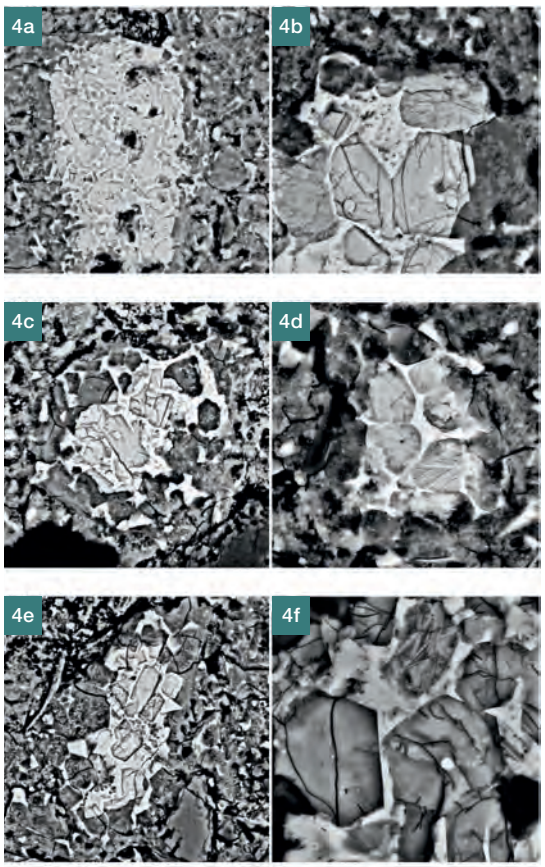
z CBK rozdílného stáří byly doplněny fotodokumentací studovaných objektů. Jejich vzhled a různá stadia hydratace jsou obr. 3. Na obr. 4 jsou zobrazeny příklady analyzovaných fragmentů ve třech vývrtech rozdílného stáří.

Snímky mikrostruktur „obrněných reliktů“ slínkových fragmentů z elektronového mikroskopu Tescan Vega LSU v režimu zobrazení odražených elektronů (BSE) nejčastěji ukazují automorfní (krystalovými plochami dokonale omezené) krystaly alitu s šestihrannými obrysy, které jsou větší než ostatní přítomné fáze (obr. 4). Naopak belit tvoří xenomorfně omezené krystaly se zaoblenými konturami, s průřezy okrouhlými, oválnými až kruhovými. Alit často obsahuje inkluze, zatímco u belitu běžně pozorujeme polysyntetické lamelování. Průřezy brownmilleritu jsou čtvercové, tvoří tenké lišty nebo bývají patrné jejich obrysy v tmavší mezerní hmotě.

V portlandském cementovém slínku se trikalciumaluminát nejčastěji vyskytuje jako součást intersticiální fáze, krystalizující z taveniny při teplotě 1 400 až 1 450 °C. Jeho přítomnost usnadňuje tvorbu silikátových fází a modifikuje jejich morfologii. Podle [16] a [17] tvoří







Tab. 4 Chemické a normativní složení silničních cementů produkovaných jednotlivými dodavateli cementů (chemické analýzy stanované tzv. mokrou cestou) ▮ **Tab. 4** Chemical and normative composition of road cements produced by individual cement suppliers (chemical analyzes determined by the so-called wet way)

	Škvára et al. [28]			M. Gregerová [31] [1]				Chemické složení z technologických listů	
Cement	Prachovice	Hranice	Maloměřice	Hranice		Mokrá		Mokrá	
				2001	2001	2001	2001	2016	2017
			SC 70	SC 7	CEMI 42,5R	SC 7	CEMI 42,5R	CEM I 42,5R	CEM I 42,5R
SiO_2	21,3	20	20,6	20,5	20,6	21,9	21,1	19,5	20,8
TiO_2				0,2	0,3	0,3	0,3	0,0	0,0
Al_2O_3	5,6	5,8	4,7	4,5	5,4	5,8	5,1	4,7	3,2
Fe_2O_3	4,2	3,7	4,5	2,8	2,8	3,5	3,6	3,2	5,3
MnO				0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2
MgO	3,3	2,9	2,9	1,2	1,2	1,2	1,0	1,3	0,7
CaO	63,8	62,2	63,5	64,5	64,8	62,7	63,7	64,2	65,0
Na_2O	0,37	0,31	0,6	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
K_2O	0,5	0,5	0,3	0,8	1,1	1,1	1,0	0,8	1,0
SO_3	0,21	0,17	0,2	2,5	2,5	2,6	3,1	3,2	3,7
Cl-									
P_2O_5				0,1	0,1	0,1	0,1		0,0
suma	**99,28**	**95,58**	**97,3**	**97,4**	**98,9**	**99,4**	**99,2**	**97,0**	**100,0**
pomocné hodnoty pro výpočet normy slínkových fází									
C/S	3,0	3,11	3,08	3,2	3,2	2,9	3,0	3,2	3,1
A/F	1,3	1,57	1,04	1,6	1,9	1,6	1,4	1,5	0,6
S^{-}/N+K	0,2	0,21	0,18	2,4	2,1	2,1	2,4	3,6	3,2
technologické údaje									
M_H	2,1	2,11	2,13	2,3	2,3	2,0	2,1	2,3	2,2
M_S	2,2	2,11	2,24	2,8	2,5	2,3	2,4	2,5	2,4
M_A	1,3	1,57	1,04	1,6	1,9	1,6	1,4	1,5	0,6
LSF	0,9	0,96	0,96	0,98	0,96	0,87	0,93	1,01	0,99
LF	30,1	30,27	28,48	21,9	23,7	26,9	24,8	23,4	22,4
normativní fázové složení podle Bogueho									
C_3S	55,2	60,05	66,15	74,4	67,7	45,2	60,5	75	77,5
C_2S	20,4	15,09	11,19	4,2	7,9	28,9	15,2	2,2	1,1
C_3A	7,8	9,53	4,98	7,4	9,5	9,5	7,5	7,2	0,0
C_4AF	12,9	11,78	14,08	8,8	8,5	10,8	11,0	10,0	15,8
anhydrit	0,0	0,0	0,00	4,1	4,1	4,2	5,1	4,9	5,4
suma	**96,2**	**96,45**	**97,45**	**99,3**	**98,1**	**99,1**	**99,6**	**99,2**	**99,8**

Pozn.: [1] Chemické silikátové analýzy byly provedeny v chemické laboratoři ÚGV, PřF MU Brno. Jednotlivé složky byly stanoveny těmito metodami: -H_2O – sušením na 110°C; + H_2O – Penfieldova metoda; SiO_2 – vážkově; TiO_2 – fotometricky s H_2O; Al_2O_3 – titračně KIII; Fe_2O_3 – fotometricky; FeO – titračně $K_2Cr_2O_7$; MgO – AAS; CaO – titračně KIII; Na_2O – AAS; K_2O – AAS; P_2O_5 – fotometricky; MnO – AAS; SO_3 – vážkově.

2 Podélné řezy **3** Celkový pohled na mikrostrukturu CBK s patrnými fragmenty cementového slínku: a) výřez hodnocené plochy, b) relikty nevhodné pro stanovení poměru slínkových fází, c) relikty vhodné pro výpočet normativních minerálů jádrovými vývrty z CBK **4** Příklady „obrněných reliktů“ slínkových fragmentů: a), b) vývrt V130 (betonáž v roce 1995), c), d), vývrt V115 (betonáž v letech 1997 až 1999), e), f) vývrt V168 (betonáž v letech 2007 a 2008) ▮ **2** Cores from concrete pavement – longitudinal sections **3** General view of concrete microstructure with visible fragments of cement clinker: a) cut-out of the area under evaluation, b) relics unsuitable for determining the ratio of clinker phases, c) relics suitable for the calculation of normative minerals **4** Examples of “armoured relics” of clinker fragments: a), b) core No. V130 (concreting in 1995), c), d) core No. V115 (concreting from 1997 to 1999), e), f) core No. V168 (concreting in 2007 and 2008)

tzv. „nečistou“ pevnou fázi (15 až 20 % Al může být nahrazeno Si a Fe^{2+}, Na^{+} a K^{+} mohou substituovat Ca^{2+}). Transformace minerálních fází je ovlivněna různou teplotou během výroby cementového slínku.

V tab. 3 jsou uvedeny archivně doložené receptury betonu, které byly použity při pokládce CBK na pozicích provedených vývrtů.

Národní podnik Maloměřická cementárna a vápenice byl 31. prosince 1978 zrušen. 1. ledna 1980 vznikl koncernový podnik Cementárny a vápenky Mokrá, který se v lednu 1990 stal státním podnikem. Cementárna v Maloměřicích produkovala silniční cementy (SC) do roku 1998, k 31. 12. 1998 byl provoz cementárny ukončen. Poslední silniční cementy z maloměřické cementárny byly dodávány na výstavbu dálnice D5. Od roku 1999 převzala produkci silničních cementů cementárna v Mokré. Chemická analýza SC 70 Maloměřice, která je použita pro korelaci, byla převzata z publikace [28]. V roce 2001 dodávala SC i cementárna v Hranicích. Obě cementárny v roce 2001 dodávaly na trh i CEM I 42,5 R [31].

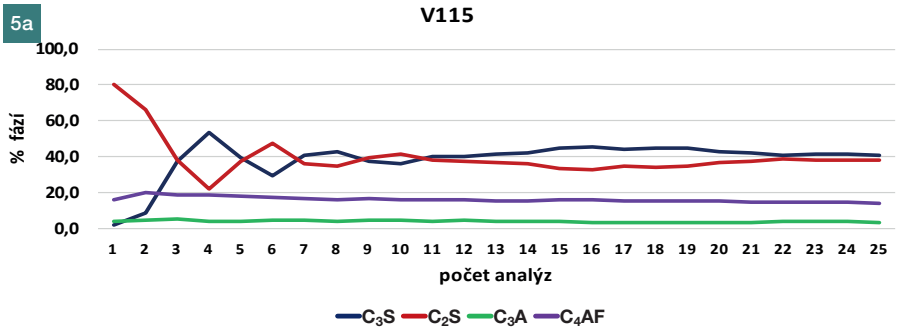
Chemické složení silničních cementů produkovaných jednotlivými dodavateli ve vybraných letech je prezentováno v tab. 4.

Protože ne ve všech případech byly k dispozici údaje o chemickém složení portlandského slínku a silničních cementů, které byly používané v doložených recepturách (tab. 3), byly pro ověření receptur a srovnání použity známé údaje pocházející z co nejbližších let prováděné výstavby (tab. 4). Průměrné chemické analýzy „obrněných reliktů“ fragmentů slínku z vývrtů CBK odebraných na dálnici jsou prezentovány v tab. 5.

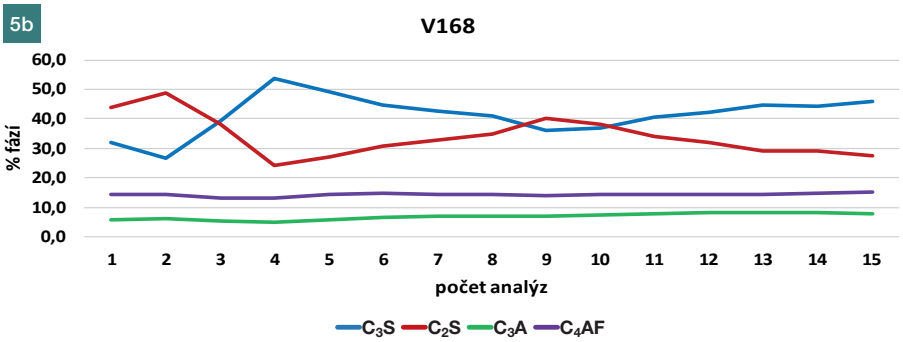
Z výsledků je zřejmé, že obsah silikátových fází se ve všech korelovaných cementech a CBK pohyboval mezi 74 až 81 %, obsahy aluminium feritů kolísají mezi 16 až 21 %.

Počet potřebných měření je závislý na velikosti fenofragmentů a variabilitě

5a



5b



5 a), b) Zobrazení vývojového trendu v průběhu stoupajícího počtu měření **6 až 10** Korelace mezi vypočteným normativním minerálním složením slínkových reliktů přítomných ve vývrtu/vývrtech **6** V130 a archivně doloženým složením cementu z roku 1995 **7** V98 a V103 (betonáž v letech 1998 a 1999) a archivně doloženým složením cementů **8** V115 (betonáž v letech 1998 a 1999) a archivně doloženým složením cementu Mokrá SC 7 **9** V142 (betonáž v letech 2001 a 2002) a archivně doloženým složením cementu Mokrá SC 7 **10** V168 (betonáž v letech 2007 a 2008) a archivně doloženým složením cementů ▮

5 a), b) Display of the development trend during the increasing number of measurements **6 to 10** Correlation between the calculated normative mineral composition of clinker relics present in the core/cores **6** No. V130 and the documented composition of cement from 1995 **7** No. V98 and V103 (concreting in 1998 and 1999) and the documented composition of cements **8** No. V115 (concreting in 1998 and 1999) and the documented composition of cement Mokrá SC 7 **9** No. V142 (concreting in 2001 and 2002) and the documented composition of cement Mokrá SC 7 **10** No. V168 (concreting in 2007 and 2008) and the documented composition of cements

Tab. 5 Průměrné chemické složení reliktů slínků (EDX analýzy plochy) v hodnocených vývrtech a normy slínkových fází [1] ▮ **Tab. 5** Average chemical composition of clinker relics (EDX analysis) in evaluated cores and standards of clinker phases

Rok betonáže	1998 a 1999	1998 a 1999	1998 a 1999	1995	2001 a 2002	2007 a 2008
Dodavatel	Hranice			Maloměřice	Hranice? Mokrá?	Hranice
Druh	SC 7	SC 7	SC 7	SC 70	SC 7	CEM I 42,5 R
Vývrt č.	V98	V103	V115	V130	V142	V168
	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
SiO_2	19,7	18,1	18,0	19,6	17,1	16,3
TiO_2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Al_2O_3	4,2	3,2	3,4	4,5	4,2	4,0
Fe_2O_3	4,2	2,7	3,6	4,2	3,3	3,6
MnO	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,3
MgO	1,3	0,5	0,8	1,3	1,2	0,9
CaO	59,1	52,8	48,0	64,5	49,5	49,9
Na_2O	1,9	0,1	0,4	0,3	0,3	0,2
K_2O	0,3	0,5	0,3	0,5	0,4	0,3
SO_3	1,5	0,0	0,7	1,0	1,6	1,0
Cl-	2,4	1,3	0,6	0,1	0,0	0,3
P_2O_5	0,8	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
suma	**95,8**	**80,1**	**76,2**	**96,5**	**78,0**	**77,3**
pomocné hodnoty pro výpočet normy slínkových fází						
C/S	3,0	2,9	2,7	3,3	2,9	3,1
A/F	1,0	1,2	1,0	1,1	1,4	1,1
S^{-} /N+K	0,7	0,0	1,6	1,2	2,8	2,2
technologické údaje						
M_H	2,1	2,2	1,9	2,3	2,1	2,1
M_S	2,4	3,0	2,8	2,2	2,6	2,1
M_A	1,0	1,2	1,0	1,1	1,4	1,1
LSF	0,9	0,97	0,9	1,05	0,9	0,89
LF	26,2	20,5	25,8	26,2	27,4	28,6
normativní fázové složení podle Bogueho						
C_3S	63,7	65,1	40,2	69,0	48,0	59,1
C_2S	14,3	15,6	39,2	10,4	28,6	16,7
C_3A	4	4,9	3,7	3,0	6,9	6,3
C_4AF	13,4	10,4	14,7	15,0	12,8	14,6
suma	**95,4**	**96**	**97,8**	**97,42**	**96,4**	**96,7**

Pozn.: [1] Prezentované plošné EDX analýzy odpovídají průměrným hodnotám oxidů v nehydratovaných fragmentech portlandských slínků studovaných na vývrtech. Počet analýz pro jeden vývrt se pohyboval mezi 10 až 25.

jejich fázového složení. Pro získání představy o statistické správnosti normativních přepočtů jsou doloženy jednotlivé analýzy ze dvou jádrových vývrtů (obr. 5). Čím vyšší je počet analyzovaných fenofragmentů, tím nižší jsou odchylky.

Nejvyšší obsah alitu byl vypočítán ve vývrtu z roku 1995, kde byl podle doložené receptury použit SC 70 z Maloměřic. Normativním složením jsou mu velmi podobné i cementy z Hranic a Mokré (CEM I 42,5 R). Pokud se spolehneme na provedený výpočet minerální normy (výpočet procentních poměrů slínkových fází), je rovněž zřejmé, že se mezi lety 1982 až 2001 významně nelišilo složení stejných druhů cementů produkovaných cementárnami v Maloměřicích, Hranicích a Mokré (obr. 6 a 7). Názornější než číselné údaje uvedené v tab. 4 a 5 je vizuální srovnání vypočteného minerálního složení slínkových reliktů přítomných v šesti vývrtech s archivně doloženým složením cementu z vybraných let, a to prostřednictvím výsečových diagramů (obr. 6 až 10).

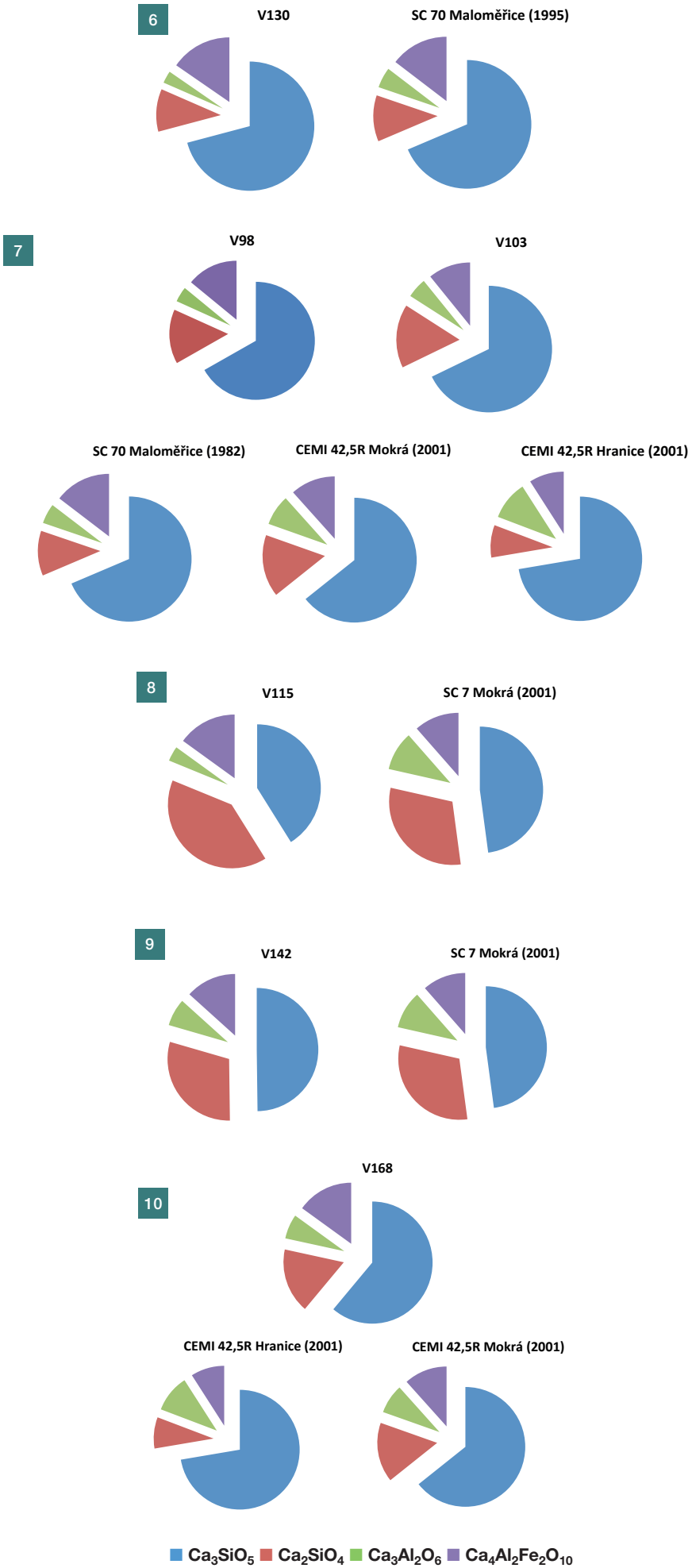
DISKUZE

Výsledky studia prokázaly, že chemicky téměř nedotčené slínkové fragmenty se ve formě „obrněných reliktů“ zachovávají v pojivu betonu cementobetonových krytů vozovek i po uplynutí více než 22 let od betonáže. Fragmenty slínku,

jak je patrné z přiložené fotodokumentace, mají nejčastěji nevadické mikrostruktury s částečně až dokonale krystalově omezenými porfyrickými vyrostlicemi alitu a s okrouhlými, zaoblenými nebo intersticiální hmotou korodovanými, polysynteticky lamelovanými belity. Přítomnost nehydratovaných částic slínku je konstatována dlouhodobě mnoha autory. Např. v [6], [11], [15], [23], [24], [25], [26] a [30] je uvedeno, že mikrostruktury zatvrdlých cementových past jsou tvořeny zrnky slínku o velikosti řádově 10 µm a více. Pro jejich označení autoři v [6] používají název „fenograin“, v [25] pak „residual cement“. Může jít o monominerální částice, nebo o polyminerální částice složené z více fází, což je námi popisovaný případ. Fragmenty dosahují nejčastěji velikosti od 50 až 300 µm. Fragmenty jsou obvykle obklopeny širším kompaktním lemem CSH (kalcium-silikátového hydrátu) a to bylo důvodem pro volbu názvu jako „obrněné relikty“. Rovněž je důležité upozornit na to, že majoritní podíl fragmentů je v CBK hydratovaný a rozpoznáváme pouze rysy (relikty) původní nevadické mikrostruktury. V tomto případě jde o pseudomorfované fragmenty. V [6] je rovněž uvedeno, že hydratované pseudomorfózy převažují nad nehydratovanými „fenograiny“ a že hydratované pseudomorfózy mohou být kompaktní, prostoupené mikrotrhlinami i mikropóry, popř. mohou být i duté.

Pro korelaci fázového složení portlandských slínků z odebraných betonových vývrtů s portlandskými slínky archivně doložených producentů cementu byl použit Boqueho postup normativních přepočtů chemických analýz a EDX mikroanalýz. Metodika vychází ze starších publikací. Pro pochopení postupu normativního výpočtu jednotlivých fází slínku autoři v [13], [19], [20], [22] předpokládají, že oxid železitý (Fe_2O_3) reaguje s oxidem hlinitým (Al_2O_3) a vápnem (CaO) za vzniku tetrakalcium-aluminium feritu (brownmilleritu, C_4AF). Nadbytek oxidu hlinitého reaguje s CaO za vzniku trikalciumaluminátu (C_3A). Zbývající oxid vápenatý se vyváže s oxidem křemičitým (SiO_2) a vytvoří dvě silikátové fáze: trikalciumsilikát (alit, C_3S) a dikalciumsilikát (belit, C_2S). Byť je tento princip užitečný pro pochopení normativních výpočtů, nevadické mikrostruktury slínku jsou důkazem odlišné frakcionace tavenin.

Stupeň sycení vápnem (*LSF*) je ukazatelem toho, kolik CaO (z kalcinovaného vápence) se spotřebuje při výrobě cementového slínku při vzniku



Literatura:
[1] BEZERRA, U. T., MARTINELLI, A. E., MELO, D. M. A., MELO, M. A. F., LIMA, F. M. A correlation between Bogue's equations and Taylor's procedure for the evaluation of crystalline phases in special class Portland oil well cement clinker. *Cerâmica*. 2011, Vol. 57, pp 122–128.
[2] BOGUE, R. H. Calculation of the Compounds in Portland Cement. *Industrial and Engineering Chemistry.* 1929, Vol. 1, No. 4, pp. 192–197.
[3] BYE, G. C. *Portland Cement – Composition, production and properties.* 2nd Edition. Thomas Telford, 1999.
[4] CAMPBELL, D. H. *Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker.* 2nd Edition. Skokie, Illinois, USA: Construction Technology Laboratories, a Division of the Portland Cement Association, 1999.
[5] CAMPBELL, D. H., GALEHOUSE, J. S. Quantitative Clinker Microscopy with the Light Microscope. *Cement Concrete and Aggregates.* 1991, Vol. 13, No. 2, pp. 94–96. (American Society for Testing and Materials, Winter).
[6] DIAMOND, S., BONEN, D. Microstructure of Hardened Cement Paste-A New Interpretation. *Journal of the American Ceramic Society.* 1993, Vol. 76., No. 12, pp. 2993–2999.
[7] EN 197-1. *Cement. Composition, specifications and conformity criteria for common cements.* 2011.
[8] FROHNSDORFF, G. *Calculation of the Compounds in Portland Cement: A Century of Excellency in Measurements, Standards and Technology.* LIDE, D. R. (ed.). NIST Special Publications, 2001.
[9] GLASSER, F. P. The Burning of Portland Cement. In: HEWLETT, P. C. (ed.). *Lea's Chemistry of Concrete and Cement.* 4th Edition. London: Arnold, 1998.
[10] GREGEROVÁ, M. *Petrografie technických hmot.* 1996. 139 str.
[11] GRUDEMO, A. The Microstructure of Hardened Cement Paste. In: *Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, DC, USA.* 1960, Vol. 2, pp. 615–658.
[12] HERFORT, D., MOIR, G. K., JOHANSEN, V., SORRENTINO, F., BOLIO ARCEO, H. The chemistry of Portland cement clinker. *Advances in Cement Research.* 2010, Vol. 22, Issue 4, pp. 187–194.
[13] LAWRENCE, C. D. The production of low-energy cements. In: Hewlett, P. C. (ed.). *Lea's Chemistry of Concrete and Cement.* 4th Edition. London: Arnold, 1998. pp. 421–470.
[14] LUDWIG, U., PÖHLMAN, R. Investigations on the Production of Low-Lime Portland Cement. In: *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil.* 1986, Vol. 2, pp. 363–371.
[15] MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. *Concrete: Microstructure, Properties and Materials.* New York, USA: McGraw Hill Publishers, 2005. 659 p.
[16] MISHRA, R. K., FERNÁNDEZ-CARRASCO, L., FLATT, R. J., HEINZ, H., FORCE, A. A Force Field for Tricalcium Aluminate to Characterize Surface Properties, Initial Hydration, and Organically Modified Interfaces in Atomic Resolution. *Dalton Transactions.* 2014, Vol. 43, Issue 27, pp. 10602–10616.
[17] MONDAL, P., JEFFERY, J. W. The crystal structure of tricalcium aluminate, $Ca_3Al_2O_6$. *Acta Crystallographica*. Section B31. 1975, pp. 689–697.
[18] NEVILLE, A. *Properties of Concrete*. 5th ed. Prentice Hall (2011).
[19] POTGIETER, J. H., LOVE, A. The effect of statistical analytical measurement variations on the plant control parameters and production costs in cement manufacturing-a case study [online]. *South African Journal of Science and Technology.* 2010, Vol. 29, No. 2, pp. 66–76. Dostupné z: ***www.satnt.ac.za/index.php/satnt/article/view/10/10***
[20] POPESCU, C. D., MUNTEAN, M., SHARP, J. H. Industrial Trial Production of Low Energy Belite Cement. *Cement and Concrete Composites*. 2003, Vol. 25, No. 7, pp. 689–693. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00097-5
[21] ROODE-GUTZMER, Q. I., BALLIM, Y. Phase Composition and Quantitative X-Ray Powder Diffraction Analysis of Portland Cement and Clinker. In: Mindess, S., Skalny, J. (eds.) *Concrete Materials of Science VI.* Ohio, USA: The American Ceramic Society, 2001.
[22] SHARP, J. H, LAWRENCE, C. D, YANG, R. Calcium sulfoaluminate cements-low energy cements special cements or what? Advances in Cement Research. 1999, Vol. 11, pp. 3–13. DOI: dx.doi.org/10.1680/adcr.2010.22.4.195
[23] SCRIVENER, K. L. The Microstructure of Anhydrous Cement and Its Effect on Hydration. In: *Proceedings of the Materials Research Society Symposia 85*. Struble, L. J., Brown, P. W. (eds.) Pittsburgh, PA, USA: Materials Research Society, 1987. pp. 39–46.
[24] SCRIVENER, K. L. The microstructure of concrete. In: *Skalny, J. P. (ed.) Materials Science of Concrete I.* Westerville, OH, USA: American Ceramic Society, 1989. pp. 127–161.
[25] STUTZMAN, P. E. Scanning Electron Microscopy in Concrete Petrography. Reprinted from Materials Science of Concrete Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete (Workshop on the Role of Calcium Hydroxide in Concrete). Proceedings. J. Skalny, J. Gebauer and I. Odler, eds., The American Ceramic Society. November 1-3, 2000, Anna Maria Island, Florida, 59-72 pp, 2001 [online]. Dostupné z: ***tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=860317***
[26] STUTZMAN, P. E., CLIFTON, J. R. *Specimen Preparatiron for Scanning Electron Microscopy. Reprinted from Processing from the Twenty-First International Conference on Cement Microscopy, April 25–29, 1999, Las Vegas, Nevada, 10–22 pp. 1999.*
[27] STUTZMAN, P. E., HECKERT, A., TEBBE, A., LEIGH, S. Uncertainty in Bogue-calculated phase composition of hydraulic cements. Cement and Concrete Research. 2014, Volumes 61–62, pp. 40–48.
[28] ŠKVÁRA, F., KOLÁŘ, K., ZADÁK, Z. Působí vždy sádrovec nebo ligninsulfonan jako zpomalovač tuhnutí cementových kaší? *Silikáty.* 1982, 26, s. 46–55.
[29] TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. 2nd Edition. London, UK: Thomas Telford Publishing, 1997.
[30] TAYLOR, H. F. W., NEWBURY, D. E. An electron microprobe study of a nature cement paste. *Cement and Concrete Research*. 1984, Vol. 14, pp. 565–573.
[31] Archivní dokumentace M. Gregerová.

fází silikátů, aluminátů a ferritů vápníku. Vlastnostmi laboratorně připravovaných cementů s rozdílným sycením oxidem vápenatým se zabývali např. [14]. Pokud bychom vzali uvedené údaje v potaz, pak i hodnoty *LSF*, sumarizované v tab. 4, i procentuální obsahy normativního alitu a belitu stanovené z „obrněných reliktů" CBK mohou do určité míry potvrzovat oprávněnost předloženého postupu.

ZÁVĚR

Výsledky studia prokázaly, že vodou téměř nedotčené slínkové fragmenty se ve formě „obrněných reliktů" zachovávají v pojivu betonu cementobetonových krytů vozovek i po uplynutí více než 22 let od betonáže. Jak je patrné z přiložené dokumentace, jde o krystaly silikátových fází (C_2S, C_3S), které jsou uzavřené v intersticiální převážně světlé, mezerní hmotě slínku portlandského cementu a/nebo v kompaktní, pro vodu obtížně propustné vrstvě CSH.

Je zřejmé, že pro identifikaci nejpravděpodobnějšího fázového složení cementového slínku použitého při betonáži nám poskytuje EDX analýza zcela unikátní a nezastupitelné údaje. Analytické rozbory „obrněných reliktů" (nehydratovaných fragmentů) cementových slínků nás informují nejen

o jejich chemickém složení, ale přepočtem chemického složení na idealizované molekuly (normy) čtyř základních fází slínku portlandského cementu získáme určitou, byť idealizovanou představu o jeho výchozím složení. Při znalosti receptury CBK lze i ověřit, zda byl použit daný druh cementu.

Je víc než zřejmé, že mikrochemické analýzy mohou zaujmout nezastupitelnou roli v korelačních studiích vícesložkových, submikroskopických, anorganických materiálů, kde nelze jiným způsobem kvantifikovat složení. Umělý výpočet normy (standardu) minerálních fází z chemického složení, založený na předpokladu znalostí idealizovaných (nejjednodušších formulí) minerálních fází, je v současné době pravděpodobně jedinou dostupnou cestou. Aplikace postupu není vhodná pro betony, v nichž jsou relikty slínku menší než 20 µm.

Tento článek byl vytvořen za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci programu Národní program udržitelnosti I, projektu Dopravní VaV centrum (LO1610) na výzkumné infrastruktuře pořízené z Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace (CZ.1.05/2.1.00/03.0064).

Při psaní článku byly využity vývrty odebrané Ředitelstvím silnic a dálnic ČR a bylo použito postupu, který se začal vyvíjet díky analýzám provedeným v rámci řešení projektu Technologické agentury ČR CESTI: Centrum pro efektivní a udržitelnou dopravní infrastrukturu (TE01020168).

Ing. Aleš Frýbort
Centrum dopravního výzkumu, v. v. i.
ales.frybort@cdv.cz

doc. RNDr. Miroslava Gregerová, CSc.
Masarykova univerzita Brno
Přírodovědecká fakulta
mirka@sci.muni.cz

Ing. Jana Štulířová
Centrum dopravního výzkumu, v. v. i.
jana.stulirova@cdv.cz

Ing. Josef Stryk, Ph.D.
Centrum dopravního výzkumu, v. v. i.
josef.stryk@cdv.cz

Firemní prezentace

June 02 - 04, 2020
Hotel Antoň Telč, Czech Republic

ICBMPT2020
International Conference
Building Materials, Products and Technologies

VUSTAH

Vážení přátelé,
rádi bychom Vás informovali
o konání XXIII. ročníku
mezinárodní konference
Výzkumného ústavu stavebních hmot, a.s.

Bližší informace na
www.icbmpt.com
www.vustah.cz

Firemní prezentace

SDRUŽENÍ PRO SANACE BETONOVÝCH KONSTRUKCÍ
2020 SANACE

KONFERENCE
ZKOUŠENÍ A JAKOST
VE STAVEBNICTVÍ

Sdružení pro sanace betonových konstrukcí
a Fakulta stavební Vysokého učení technického v Brně

si Vás dovolují pozvat na

29. mezinárodní sympozium
SANACE 2020

11. ročník konference
ZKOUŠENÍ A JAKOST VE STAVEBNICTVÍ

Termín konání: 28. - 29. 5. 2020

Místo konání: Fakulta stavební, VUT v Brně,
Veveří 95, Brno

www.ssbk.eu/sympozium