



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍPRAVA HISTORICKÝCH POJIV S VYSOKOU
ODOLNOSTÍ PROTI OKOLNÍM VLIVŮM**

PREPARATION OF HISTORICAL PASTES WITH HIGH RESISTANCE AGAINST ENVIROMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Josef Nehybka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce:
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Josef Nehybka**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Zadání diplomové práce:

Termín odevzdání magisterské práce:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Josef Nehybka

student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.

vedoucí ústavu

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

děkan

V Brně dne 31.1.2017

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu maltových směsí inspirovaných římským cementem s vysokou odolností vůči koroznímu prostředí, zvláště mořské vodě. Byly připravené vzorky římského cementu obsahující vzdušné vápno a jako pucolánové příměsi byly použity různé technogenní pucolány či přírodní tuf.

Cílem práce bylo ověřit možnost použití kombinace vzdušeného vápna a vhodných příměsí, např. pucolánů, pro přípravu pojiv, která budou schopna odolat koroznímu prostředí podobně jako římský cement. Na velkém množství připravených vzorků byly testovány mechanické vlastnosti před a po vystavení vzorků působení korozního prostředí. Ke zjištění fázového složení surovin a některých připravených vzorků bylo použito metody RTG práškové difrakce.

ABSTRACT

This master's thesis is focused on preparation of the mortar mixtures inspired by roman cement with a great resistivity against the corrosion environment, especially a seawater. There were prepared samples of a roman cement containing of pure lime and various artificial pozzolans and natural tuff which were used as pozzolan admixtures.

The task of this work is to explore possibility of using pure lime and for example pozzolan admixture which can resist against the corrosive environment like a roman cement. There were prepared a lot of various samples which were tested separately on their mechanical characteristics before and after their exposure of the influence of the corrosive environment. There were used X-ray diffraction analysis for the characterization of a phase composition of the raw materials and some selected samples.

KLÍČOVÁ SLOVA

římský cement, vápenná pojiva pucolán, mořská voda, koroze

KEYWORDS

roman cement, lime binders, pozzolan, seawater, corrosion

NEHYBKA, Josef. *Příprava historických pojiv s vysokou odolností proto okolním vlivům* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-17]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117699>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu práce Ing. Tomáši Opravilovi, Ph. D. za jeho odborné vedení, konzultace a trpělivost při zpracovávání této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat rodině, přátelům za jejich psychickou a materiální podporu. V neposlední řadě také děkuji všem pracovníkům Centra materiálového výzkumu, za jejich pomoc a praktické rady při provádění experimentální části této práce.

OBSAH

1	Úvod.....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1	Historie pojiv.....	7
2.2	Cement.....	10
2.2.1	Směsné cementy	11
2.2.2	Románský cement.....	12
2.3	Vápno	14
2.4	Římský cement.....	15
2.4.1	Pucolány	17
2.4.1	Sopečný popel.....	17
2.4.2	Tufy	18
2.4.3	Složení a struktura římského cementu.....	18
2.5	Mořská voda	21
2.6	Koroze portlandského cementu	22
2.6.1	Koroze cementu I. druhu	23
2.6.2	Koroze cementu II. druhu.....	24
2.6.3	Koroze cementu III. druhu.....	24
2.6.1	Vzdušná koroze	25
3	CÍL PRÁCE.....	26
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	27
4.1	Seznam použitých materiálů	27
4.1.1	Tuf	27
4.2	Příprava římského cementu	27
4.3	Sítová analýza.....	28
4.4	Laserová difrakce	29
4.5	Příprava a charakterizace vápna.....	30
4.6	Pevnostní zkoušky.....	32
4.7	Prášková difrakce (XRD)	33
4.8	Pucolánová aktivita	33
4.9	Test korozní odolnosti	34
5	Výsledky a diskuze.....	35
5.1	Římský cement obsahující hrubý drcený tuf.....	36
5.2	Římský cement obsahující jemně mletý tuf	38
5.3	Římský cement obsahující mikrosiliku	41
5.4	Římský cement obsahující vysokoteplotní popílek.....	44
5.5	Římský cement obsahující mletý fluidní ložový popílek	47

5.6	Římský cement obsahující fluidní filtrový popílek	51
5.7	Římský cement obsahující cihelný recyklát	55
5.8	Římský cement obsahující metakaolin	58
5.9	Vliv korozního prostředí	61
5.10	Srovnání pevností připravených římských cementů	68
6	Závěr.....	71
7	Seznam použitých zdrojů	72
8	Seznam použitých zkratk a symbolů	76
9	Přílohy	77
9.1	Difraktogramy použitých vápen a tufu.....	77

1 ÚVOD

V posledních téměř sto letech, je portlandský cement stavebním pojivem číslo jedna v celosvětovém měřítku. Portlandský cement je využíván prakticky na všechny druhy staveb, ať už jde mostní konstrukce, důlní stavby, přehrady či běžné domy. Další nespornou výhodou portlandského cementu je možnost jej kombinovat s dalšími materiály a aditivy, a tak ovlivňovat jeho vlastnosti. Toto hydraulické pojivo, má však i své nevýhody, jako je například vysoká energetická náročnost při výrobě, v dnešní době kritizovaná produkce oxidu uhličitého, kdy na jednu tunu portlandského slinku připadá cca 1 tuna oxidu uhličitého. Portlandský cement sám o sobě není příliš odolný vůči agresivnímu prostředí, což způsobuje potíže při použití v prostředí např. mořské vody, či v prostředích s vysokým obsahem solí. Proto není jednoduché sestavování betonových receptur pro stavby, jež jsou v přímém kontaktu např. s mořskou vodou (doky, ropné věže atd.).

Cement je pro lidstvo již velmi dlouho známý materiál, i když prošel dlouhodobým vývojem. V antice, především v Římské říši, byla znalost pojiv (cæmentum) na vysoké úrovni, což dokládá nejen řada památek v celé Itálii, ale i v místech, kde se Římané objevili. Jednou ze zajímavostí je také římský mořský beton, který navzdory agresivnímu mořskému prostředí dokázal odolat již tisíciletí, což ve srovnání s dnešní životností dnes běžného betonu na bázi portlandského cementu nelze srovnávat. Pokud bychom se z technik Římanů, chtěli poučit, mohli bychom nalézt řešení, které by přineslo nejen betony s vyšší odolností, ale také nepřímo snížení emisí. V Římských cementech je používáno výhradně páleného vápna, kdy se při procesu výroby uvolní velké množství oxidu uhličitého, to je však ve stejné míře spotřebováno při tuhnutí pojiva (karbonataci). Lze tedy mluvit o „zeleném“ pojivu bez uhlíkové stopy [1].

Vzhledem k dlouhotrvajícímu vývoji je možné, že mnohé techniky v této oblasti byly na tom dříve lépe než dnes, avšak byly v průběhu historie zapomenuty, proto je dobré dívat se i zpět do historie a snažit se inspirovat v nalezení nových či k vylepšení stávajících technologií.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie pojiv

V historii lidstva již od starověku hrálo stavebnictví velmi významnou roli: od budování obytných domů až po hradby a paláce. Proto bylo nutné také vynalézt a používat pojiva – většinou anorganická látky, díky kterým mohou jednotlivé cihly, kameny držet pohromadě. Nejstarší dochované zmínky můžeme najít např. ve starověkém Egyptě či Asýrii, kde byla používána sádra. Avšak nejen sádra, ale i vápno se ve starověku používalo běžně. V Sýrii jsou datovány stavby s použitím vápna až do 7000 př. Kr. V Egyptě lze najít pojivové směsi sádry a vápna jako maltovinu obsahující kolem 45 % sádry, 40 % CaCO_3 a zbytek je tvořen nerozpustnými zbytky. Dále lze také v Egyptě najít různé druhy pojiv jako například hlinité malty a omítky jako nilské bahno, sádrové či vápenité malty. Dále byly používány také pojivové směsi sádry, vápna obsahující 45 % sádry, 40 % vápence a nerozpustný zbytek. Z Egypta se pravděpodobně rozšířila znalost a použití technologii k Féniciánům či dalším středomořským národům. Vápno lze pak najít u starověkých staveb jako Šalamounův chrám, Ninive či na druhé straně světa Velké čínské zdi. Féniciáné své technologie kolem hydraulických vlastností pojiv zdokonalili a používali směs sopečného tufu a vápna. S touto směsí byly stavěny převážně vodní stavby jako nádrže apod. [2,3,4].

S rozvojem antického Řecka i zde došlo k rozvoji technologií hydraulických pojiv, které byly pravděpodobně přejaty od Féniciánů. Řekové přizpůsobili technologii svým potřebám a vytvořili zcela novou techniku pro stavění zdí či sloupů zvanou „emplekton“, která je založena na vyplnění mezery mezi dvěma zdmi z lomového kamene vyplněné litou maltou, v níž je navíc obsažen lomový kámen. Dle zdroje [2] lze tuto techniku pokládat za předchůdce dnešního betonu, avšak v kontrastu tohoto tvrzení příručka technologa v úvodu uvádí, že: „Historie betonu sahá až do roku asi 3600 př. Kr., kdy podle Plinia existovaly sloupky v Egyptě z umělého kamene“ [3].

Po přesunu z Řecka do Římské říše následoval opět rozvoj. Řecký emplekton byl nazván „opus caementum“ – ciment [4]. I zde prošel určitým vývojem a lze předpokládat, že umění tvorby cementu dosáhlo za Římské říše největšího rozmachu a také dalších starověké znalosti v oblasti stavebnictví. Římané zvládali i technologii bednění, znali litý beton i mořský beton, který je schopen odolávat mořské vodě. Litý beton obsahoval kamenivo do velikosti 7 cm, a byl relativně homogenní, takže se blížil dnešnímu. Z nejznámějších římských staveb, na které byl použit římský beton, lze zmínit např. Pantheon a Koloseum (viz obr. 1 a 2).



Obr. 1: Pantheon [5]



Obr. 2: Koloseum v Římě [5]

Použitá pojiva Římany se v literatuře označují jako římské cementy, kterým se míní toto starověké pojivo, které se však nesmí zaměňovat s novověkým Románským cementem, který vznikl až na konci 18. století. Jejich hlavní rozdíl spočívá v tom, že Románský cement obsahuje belitickou fázi, zatímco starověké pojivo je složeno z podílů měkce páleného vápna a dalších (latentně) hydraulických přísad [3,6].

Pád Západořímské říše způsobený stěhováním národů a následné období středověku bylo spíše obdobím úpadku. Následný vývoj ve středověku dal přednost použití obyčejného páleného vápna, které se např. na území Velkomoravské říše použilo na výstavbu klášterů, kostelů či panovnických sídel. Z hlediska malt tuhnuoucích pod vodou, lze najít v Českých zemích vápenku Starého Města Pražského, jejíž vznik se datuje do 13. století, a za dob Karla IV., který podporoval rozvoj výroby vápna, došlo k proslavení právě pražského vápna jako „Pasta di Praga“. Toto vápno obsahující i další přísady mohlo tuhnout s dosažení použitelné pevnosti, a to dokonce i pod vodou, bylo vyváženo do zahraničí, jako například Anglie či Benátsko. Podobnou zmínku lze najít ještě na počátku novověku u italského architekta Palladia z roku 1570, který se zmiňuje o vápně z okolí Padovy, které má také hydraulické vlastnosti, jejichž příčinou je zašpinění vápence jílovými materiály [7].

Až v 17. a 18. století došlo k dalšímu rozvoji, kdy se badatelé v Evropě začínají zajímat o zapomenutou technologii římských staveb. První krok vpřed v tomto směru lze nalézt v roce 1729, kdy Bernard Forest de Bélidor objevil, že některá špinavá vápna dosahují hydraulických vlastností, tj. tuhnou i pod vodou. [8]. John Smeaton je důležitou osobou ve vývoji vodního stavitelství a také v rozvoji hydraulických pojiv a dává tak základ pro další rozvoj cementů. Jeho důležitým počinem je stavba Eddystonského majáku, na který použil pucolán a pálené vápno. V patentu z roku 1796 J. Parkera vznikl tzv. Parkerův cement popisující drcení a výpal hlinou špinavého vápence. Parkerův cement se tak na další půlstoletí stává populárním hydraulickým pojivem, které vzhledem a vlastnostmi připomínal umění starých Římanů – proto se pro něj ujalo jeho označení – Románský cement. Byl výborný pro zdění a štukatéřství. Významný milník pro moderní stavebnictví je rok 1824, kdy Angličan Joseph Aspdin podává patent známý jako „Zlepšení ve výrobě umělého kamene“, který dává o rok později vzniknout pojivu, které se pyšnilo názvem „Portlandský cement“. Portlandský cement měl lepší vlastnosti než románský cement, i když stále byly v této době problémy s kolísajícím složením. Ale i tak byl položen základ pro moderní cement. Až roku 1844 dovršil I. Ch. Johnson, kdy zjišťuje, že je nutno vypalovat surovinu až na mez slinutí.

Další zlepšení přicházelo skrze technologicko-průmyslový rozvoj, který umožnil dosažení kontinuálnosti procesu, vyšší teploty výpalu, optimalizace složení směsi a vyšších konečných pevností [2,3,4,9].

2.2 Cement

Slovo cement pochází z latiny ze slova „caedere“, což v překladu znamená „tlouci“, neboť Římané původně tímto slovem označovali lomový kámen. Zdivo bylo pak označováno jako „caementum“ či „structurae caementicæ“. Gaius Plinius mladší (či Secundus) pak použil ve svém díle *Naturalis historia* slovo „caementa“, které o přibližně 17. století později překládá Francouz Lorient slovo „caementa“ jako „ciment“, které se poté ujalo a přešlo do odborné literatury [4].

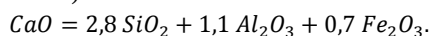
Obecně se pod pojmem cement rozumí anorganická prášková hmota, která vytváří po smísení s vodou kašovitou směs či pastu, která poté tuhne a tvrdne. Kromě této vlastnosti musí mít cement další důležitou vlastnost: hydraulicitu – schopnost tuhnout i pod vodou. Bez této vlastnosti nelze pokládat dané pojivo za cement. Obecně cementem se zde rozumí látka s hydraulickými vlastnostmi, avšak ne každé pojivo je cementem. Pokud se zaměříme na chemické složení, pak zjistíme, že dle Hlaváče musí cement obsahovat účinné složky SiO_2 , Al_2O_3 , CaO a Fe_2O_3 či jiné látky podobného typu. Ty následně Hlaváč rozděluje do tří skupin: křemičitanové, s převažujícími složkami $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, hlinitanové, u kterých dominují hlinitany vápenaté, a další speciální (např. železitanový, chromitanový apod.). [10]

V dnešní době je nejběžnějším používaným cementem portlandský cement. Ten je dle normy ČSN EN 197-1 definován jako běžný portlandský cement, tedy OPC – ordinary portland cement. Definice zní: „Portlandský cement je hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě.“ [11]. Tato definice však vyhovuje i jiným dnešním cementům (např. hlinitanovému).

K zajištění správné funkce cementu je nutné udržet vhodné chemické složení směsi, což vyústilo ke zjištění daného poměru vstupních hydraulických oxidů: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO a Fe_2O_3 . Tento poměr je znám jako „hydraulický modul“ M_H , což je poměr CaO vůči zbylým oxidům:

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3},$$

tento poměr oxidů se pohybuje v intervalu od 1,7 až do 2,4. Nižší hodnoty hydraulického modulu předpokládají malou pevnost výsledného cementu, vyšší zapříčiní horší objemovou stálost. S využitím stechiometrie oxidů daných fází a hmotnostních poměrů oxidů ve slínku lze určit poměr zastoupení oxidů vůči vápnu. Vzhledem k úpravám z praktických zkušeností se udává (Kühl-Spohn-Solacolu) tento vztah:



Tento hmotnostní poměr předpokládá bezezbytkové zreagování vápna v cementovém slínku [10].

2.2.1 Směsné cementy

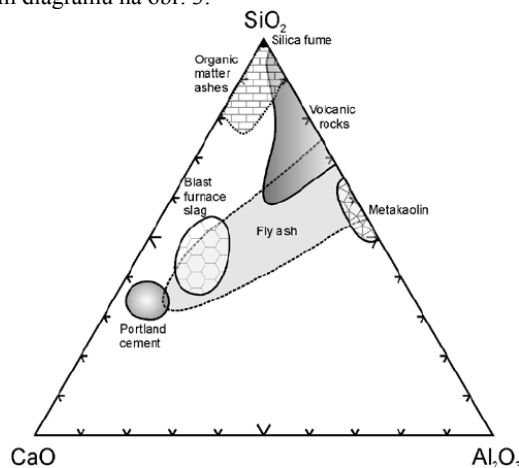
Kromě běžného portlandského cementu se v dnešní době se připravují různé druhy směsných cementů, které definuje norma ČSN 197-1. Dochází k nahrazení části portlandského slínku za jiné součásti. Důvody pro nahrazení části portlandského slínku jinou surovinou jsou různé:

- ekonomické (cena),
- snížení hydratačního tepla,
- využití sekundárních surovin,
- zvýšení chemické a fyzikální odolnosti,
- zvýšení daných mechanických vlastností.

Dle normy ČSN 197-1 jsou povoleny jako přídavek k portlandskému slínku různé primární a sekundární suroviny. Společnou vlastností těchto surovin je jejich schopnost reagovat s vodou (např. díky amorfní fázi), a tak se společně podílí na vytvoření nové vznikající struktury v cementovém tmelu. Velkou část z těchto přísad tvoří pucolány, a to jak přírodní, tak technogenní. Jako přísady se používají:

- vysokopecní struska,
- křemičitý úlet,
- pucolány (přírodní, přírodní kalcinované),
- popílky (křemičité, vápenaté),
- kalcinovaná břidlice,
- vápenec [3, 12].

Většina z přidávaných látek má v přídavku vyšší obsah SiO_2 než portlandský slínek, což lze pozorovat trojfázovým diagramu na obr. 3:



Obr. 3: Trojfázový diagram vystihující složení OPC a směsných přísad: křemičitý úlet (silica fume), magmatické horniny (volcanic rocks), popílek z org. materiálu (organic matter ashes), metakaolin, vysokoteplotní popílek (fly ash), vysokopecní struska (blast furnace slag) [13]

Vysokopecní struska je materiál pocházející z vysokých pecí, který vzniká jako odpadní materiál při výrobě surového železa. Její hlavní složkou je oxid vápenatý, který pochází z vápence jakožto hlavní struskotvorné přísady, kterého je zde více než 30 %. Dále je zde vysoký obsah oxidu křemíku, který se zde vyskytuje v podobném množství. Oxid hlinitý a hořečnatý dosahuje kolem 10 hm. %. V minoritním množství zde lze nalézt oxidy alkalických kovů, oxidu titaničitého, mangan a železo. Složení vysokopecní strusky je závislé na způsobu výroby, použitých vstupních surovinách apod. Dnes se běžně používá do různých typů směsných cementů [14].

Popílky stejně jako vysokopecní struska se používají v souladu s normou ČSN EN 197-1 jako přídavek do směsných cementů. Hlavní složkou popílků je oxid křemičitý, jehož zastoupení je kolem poloviny celkového množství, dále oxid hlinitý, který dosahuje až jedné třetiny hm. %. Dalšími oxidy jsou např. oxid vápenatý a železitý. V minoritním množství je zde celá řada oxidů jako oxid draselný, hořečnatý, sodný. Popílky lze kromě pucolánového přídavku použít i jako kamenivo do betonu [15].

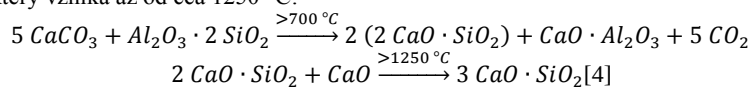
Kalcinovaná břidlice vzniká vypálením při teplotě vyšší než 800 °C. Složení je závislé na původní surovině, popř. na jejích úpravách. Ve složení lze nalézt fáze jako kalcium aluminát či dikalcium silikát, proto má také hydraulické i pucolánové vlastnosti. Její použití je stejné jako výše zmíněné složky do cementu [3].

2.2.2 Románský cement

Z hlediska vlastního složení a povahy výroby je z cementů patřící do moderní historie, nejbližší římskému cementu cement románský. Lze se v různé literatuře, člancích a jiných odborných pracích setkat s různými názvy pro toto pojivo: jak „Římský cement“ [16], tak „Románský cement“ [6]. Například v bakalářské práci uvádí Čechmánková, že „termín pochází z angličtiny a někteří autoři tento termín, ‚Roman Cement‘, překládají jako románský cement a jiní autoři jako římský cement, což vychází ze skutečnosti, že adjektivum ‚roman‘ – v angličtině znamená jak římský, tak románský. V němčině tomu tak není, a proto jsem dotazem u jednoho z odborníků na tento typ pojiva, prof. Johannese Webera z Univerzity užitého umění ve Vídni zjistila, že v němčině se používá termín ‚roemischer Zement‘, což je římský cement (a ne ‚romanisch‘ – románský) a proto raději používám termínu římský cement.“ [16] Ačkoliv z výše uvedené citace, je možné souhlasit s určitou mylkou v překladu z anglického do českého jazyka, která vyplývá s porovnáním předkladu s německým tvarem. Lze se častěji setkat v odborné literatuře či na akademické půdě s výrazem „Románský“, vzhledem k tomu, že se práce primárně zabývá římským antickým pojivem, zůstane označení „Římský“ pouze pro antické pojivo, kdežto výraz „Románský“ bude náležet pouze cementu dle Parkera (viz kapitola: Historie pojiv).

Románský cement se připravuje ze znečištěného vápence, který obsahuje 15–40 % jílových složek obsahujících (SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3), ty po výpalu a semletí obsahují cementové fáze s hydraulickými vlastnostmi. Obsah železa mu dodává typickou béžovou barvu, která může dosáhnout až červeno-hnědého zbarvení. Zásadní rozdíl ve výpalu oproti portlandskému cementu je, že se Románský cement vypaluje pod teplotu slinutí, většinou je teplota výpalu v intervalu 800–1200 °C, což odpovídá teplotám měkce a tvrdě páleného vápna [6]. Při těchto

teplotách vzniká pouze dikalcium silikát (C_2S) a nedosáhne se vzniku trikalcium silikátu (C_3S), který vzniká až od cca 1250 °C:



Pro výslednou kvalitu páleného vápence byl v roce 1905 zaveden tzv. (Eckelův) cementační index (CI):

$$CI = \frac{2,8 \cdot SiO_2 + 1,1 \cdot Al_2O_3 + 0,7 \cdot Fe_2O_3}{CaO + 1,4 \cdot MgO},$$

kde lze dělit vápna a cementy do kategorií (v závorce je uveden interval hodnoty CI):

- nehydraulické ($> 0,3$),
- slabě ($0,3-0,5$),
- středně ($0,5-0,7$),
- silně ($0,7-1,1$),
- přírodní a románské cementy ($1,15-1,6$) [6,17].

Románský cement po smíchání s vodou klasicky reaguje za vzniku hydratačních fází, které určují jeho mechanické vlastnosti. Jeho použití je dnes hlavně v restaurátorství. Pro dobré vlastnosti Románského cementu je nutné zajistit následný dlouhodobý přísun vlhkosti [6].

2.3 Vápno

Vápno je anorganické pojivo, které vzniká vypálením vápence či dolomitu o vhodné čistotě. Z chemického pohledu je to oxid vápenatý (CaO) s danou čistotou. Dle čistoty vápence (jeho složení) rozlišujeme dva základní druhy vápna:

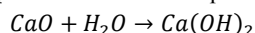
- vzdušné – obsahuje minimum znečišťujících složek, resp. pod 10 %, a zároveň nižší obsah oxidu hořečnatého (pod 7 %). V případě vyššího obsahu tohoto oxidu je vápno označováno jako dolomitické.

- hydraulické – vápno obsahuje nad 10 % hydraulických složek, a tudíž je schopno, na rozdíl od vzdušného, tuhnouti a tvrdnutí pod vodou [10].

Vápenec se zpravidla získává z lomů, ze kterých se drcená a namletá surovina vypaluje v šachtové či rotační peci na teplotu kolem 1000 °C, avšak záleží na použitých technologiích. Standardní rozklad vápence nastává již od 600 °C. Na základě teploty a rychlosti výpalu lze připravit vápno s různými vlastnostmi. Proto rozlišujeme vápna na:

- měkce pálená – vznikají při nižších teplotách, jsou pórovitější a snáze reagují,
- tvrdě pálená – vznikají při vyšších teplotách, výsledkem je hutnější méně reaktivní produkt.

Po výpalu je nutno vápno před aplikací tzv. uhasit. Základním principem hašení vápna je vlastní reakce s vodou za vzniku portlanditu – oxidu vápenatého:

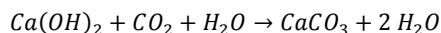


Hašení lze provádět dvěma způsoby, a to:

- hašením za sucha – tento způsob vyžaduje o malý přebytek vody více, než kolik je potřeba k uhašení vápna. Tento způsob připraví vápenný hydrát, který je možné použít přibližně půl roku od výroby,

- hašením za mokra – tj. hašení ve velkém přebytku vody, které se zpravidla používá přímo na stavbách. Je nutné také nechat vápno odležet.

Tvrdnutí a tuhnutí vápna probíhá za působení vzdušného působení oxidu uhličitého s malým podílem vlhkosti:



Tento děj probíhá pomalu, což je způsobeno nízkým obsahem oxidu uhličitého v atmosféře.

Hydraulické vápno můžeme dělit dle podílu hydraulických složek ve vápně, a to na:

- slabě hydraulická – obsahující do 15 hm. % hydraulických složek,
- silně hydraulická – obsahující více než 15 hm. % hydraulických složek.

Silně hydraulická vápna se podobají svým složením a přípravou románskému, resp. belitickému cementu, neboť díky výpalu pod mez slinutí obsahuje dikalcium silikát. Hydraulické vápno se vyrábí podobným způsobem jako běžné vápno, ale zpravidla se nehasí, neboť díky hydraulickým fázím by již zatvrdlo [4, 10].

2.4 Římský cement

V době Římské říše se používaly základní stavební materiály: byly to cihly (pálené i nepálené), kámen, dřevo a pojivem byla pouze malta [18] a římský cement.

Římský cement či cementy patří do skupiny starověkých pojiv s hydraulickými vlastnostmi, které taktéž vytvářely pastu jako dnešní cementy. Hydraulicke vlastnosti byly vytvářeny pomocí přírodních látek vulkanického původu jako např.: tufy, trasy, hlíny či pucolán [6]. Kromě těchto surovin také obsahovaly větší či menší podíly měkce páleného vápna.

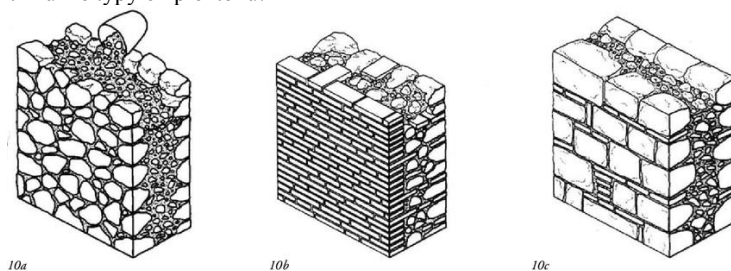
Pokud bychom chtěli pátrat po zdokumentovaných znalostech římských technik, lze najít snad jediný dochovaný zdroj „antické technické literatury“ – Marcuse Vitruvia Pollia, jakožto římského architekta, inženýra, který sepsal knihu *10 knih o architektuře* [19]. V jiných antických zdrojích se lze dočíst o této římské technologii spíše okrajově (např. Plinius Starší) [20]. Druhou možností zdrojů jsou již jen moderní výzkumy v oblasti římských památek a jejich vlastní analýzy. Lze se však dobrat k různým závěrům, ze kterých lze vycházet pro praktické experimenty.

Původní materiál, který se používal v oblasti Středozemního moře jako malta, se objevil kolem 6. a 7. století př. Kr. Tento materiál s různou kvalitou obsahoval především hydratované vápno a písek. Nástup římských cementů se objevuje pravděpodobně kolem 3. a 2. stol. př. Kr. Hlavní revoluci v tomto směru pak znamenají hydraulické vlastnosti vzniklé směsí, což bylo zapříčiněno přidavkem pucolánů do vápenné směsi [21]. Díky poloze Apeninského poloostrova mohli Římané jako přírodní pucolán použít sopečný popel, který je jemný a má velmi vhodné složení pro mísení s vápnem. Pro hydraulické vápno pak bylo nutno použít tzv. pulvis puteolanus (překládáno jako „prach z Puteoli“), který se nachází v dnešní oblasti města Neapol a také v okolí Baii (dnešní italské město Bacoli, nacházející se západně od města Pozzuoli [22] – lze předpokládat, že se jedná o sopečný materiál z Vesuvu) [18,20,21]. Vitruvius se ve výše zmíněném díle zmiňuje i o poměrech, které Římané v jeho době používali: poměr 2 : 1 (pucolán : vápno) pro mořské stavby jako přístavy nebo hráze [19].

Vápno, které Římané používali, bylo pouze vápno vzdušné. Pro výrobu vzdušného vápna je nutné mít k dispozici vápenec, co nejméně znečištěný jílu a jinou zeminou. Lze jej rozdělit na: vápno čisté (do 1 % obsahu jílu) a hubené (s obsahem do 8 %). Dále s obsahem jílu vyšším než 8 % vykazuje již vápno hydraulické vlastnosti. Pokud obsah jílu ve vápenci překročí 20 %, pak se stává pro výrobu vápna nevhodnou surovinou [18].

Na přípravu malty je kromě vápna potřeba i písek. Dle Vitruvia je doporučeno použít nejlépe čerstvý z pískových lomů, které je dále doporučeno mísit v poměru 3 : 1 (písek : vápno). Vzhledem k dostupnosti a hospodárnosti je možné použít i písek říční a mořský s poměrem 2 : 1 (písek : vápno), avšak ten obsahuje vlhkost, kterou lze redukovat pomocí přídavku drcených a prosívaných cihel, což má za následek zlepšení vlastností vzniklého pojiva. Další nevýhodou mořského písku, která omezuje jeho použití v antickém stavebnictví, je vylučování solí z mořské vody, což má za následek rozrušování malty a má tak omezené stavební využití [18,19].

Jednou z technologií, kterou Římané používali, byl řecký emplekton (viz obr. 4), který tvořil dvě stěny cihel či kamenů, mezi které byla přidána malta s kamenivem či kousky cihel. Římský emplekton se samozřejmě mírně lišil, a i Vitruvius uvádí rozdíly mezi „řeckým“ a „římským“ postupem výstavby. Lze uvést několik rozdílů, např. přechování vnitřní výplně, použití cihel místo kameniva nebo použití překlenovacích kamenných trámů (kameny sahající přes celou šířku zdi), které zvyšují celkovou pevnost zdi. Jako příklad uvádím na obrázku 4 tři různé typy emplektonu:



Obr. 4: Různé druhy emplektonu [23]

Zdi, které emplekton vytváří, mohou vypadat také jako zdi, které nejsou spojeny maltou, neboť ta je se suti, menšími kameny či kusy cihel skryta uvnitř. Při tvorbě zdi se postupuje po částech a postupuje se postupně po vrstvách nahoru [18,19,20].

Mořské římské stavby jako přístavy nebo hráze se konstrukcí lišily od běžných pozemských staveb. Pro tyto účely se používalo dřevěného bednění z dubových roštů, které se zarazily do mořského dna. Mořské dno se se poté zarovnálo a začalo se plnit kusovým běžným či tufovým kamením a maltou tvořenou směsí pucolánového prášku a vápna v již zmíněném poměru [19]. Římské stavby s hydraulickou maltou lze nalézt v různých částech Středomoří (viz Obr. 5). Nejstarší dochovaná památka je přístav Cosa; dalších mnoho dalších památek pak můžeme nalézt na pobřeží Etrurie a Neapolského zálivu. Mimo Itálii lze zmínit například Caesarei v Palestině. Pucolánový prášek byl tak převážen loděmi z Baii do různých částí Římské říše [21].



Obr. 5: Zbytky římského přímořského přístavu [24]

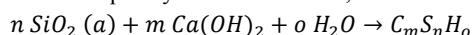
Jak bylo zmíněno na začátku této kapitoly (Římský cement), hydraulických vlastností bylo docíleno těmito přírodními látkami:

2.4.1 Pucolány

Jsou to obecně křemičité či hlinito-křemičité látky, jejichž hlavní vlastností je tzv. latentní hydraulita. Osahují amorfni křemen, silikáty, aluminosilikáty, které jsou schopny podléhat hydratačním reakcím. Původ tohoto slova je odvozen od města Pozzuoli v Itálii, kde Římané našli sopečný popel s unikátními vlastnostmi jako přírodní pucolán.

Pucolány dělíme dle původu na přírodní a technogenní: mezi přírodním řadíme pucolán, tufy, trasy, sopečný popel. Technogenní jsou „umělé“ pucolány jako elektrárenské popílků, cihelné obrusy apod.

Pucolánová reakce, které podléhají, je reakce amorfni fáze pucolánu (křemičitany, aluminosilikáty) s hydroxidem vápenatým za vzniku CSH, CAH sloučenin:



Vzniklá reakce je vždy ovlivněna množstvím amorfniho podílu, který reaguje s vápnem [12, 25].

2.4.1 Sopečný popel

Sopečný popel vzniká při sopečných erupcích jako zbytek vulkanické aktivity. Jeho složení může být různorodé, liší se v závislosti na místě vzniku. Minerály obsažené v sopečném popelu mohou být např.: plagioklasy, křemen, olivín, biotit, magnetit, ilmenit [26]. Pro pucolánové vlastnosti musí sopečný popel obsahovat amorfni fáze schopné podléhat hydratačním reakcím. Ačkoliv se složení sopečných popílků liší, lze uvést alespoň jedno orientační oxidické složení v následující tabulce:

Tabulka 1: Hmotností zastoupení oxidů v komerčně dostupném sopečném popelu [27].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
hm. %	56	14	10	0,3	2,0	5,0	5,3	1,7	1,6	0,8

Zpevněním sopečného popela vznikají různé horniny sopečného původu např. tufy.

2.4.2 Tufy

Tufy jsou vyvřelou horninou řazenou do skupiny pyroklastických hornin, tedy takových, které vznikly z úlomků materiálů vyvržených sopkou při sopečné erupci (viz Obr. 6). Obsahují proto tedy kousky sopečného písku a popela, ztuhlého magmatu a popř. jiných částic. Tufem se pak nazývá hornina, kde tyto částice jsou kompaktně zformovány v pevné těleso. Výskyt tufů je pak logicky v sopečných oblastech.

Složení tufů je velmi různorodé, proto jsou rozděleny např. dle složení (lithický, krystalový, sklovitý tuf), velikosti částic (pískový, popelový, lapillový tuf).

Jemná nezpevněná pyroklastika, vznikající převážně při podmořských erupcích, se nazývá tufit [28, 29].



Obr. 6: Tuf [29]

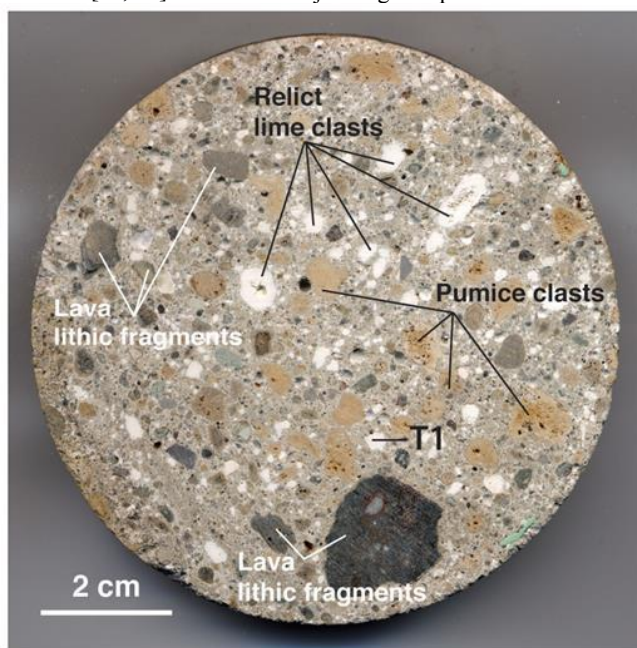
Zvláštní kategorií tufů jsou trasy, což jsou trachytové tufy, původem výlevná vyvřelina odvozená od sienitu [30]. Její ložisko v Evropě se nachází např. v Německu (zde se vznik předpokládá dopadem meteoritu). Obsahují až dvě třetiny amorfního SiO₂ a necelou pětinu Al₂O₃. Zdroj také uvádí zvýšenou odolnost vůči nepříznivým podmínkám a vhodnost použití trasy pro opravy historických staveb [31].

2.4.3 Složení a struktura římského cementu

Římský cementu používaný k výstavbě přístavů (mořský římský cement) má jiné složení než jiné římské stavby. Jeho trvanlivost je mnohem delší než trvanlivost portlandského cementu a zároveň mu mořská voda pomáhá ve stálosti a pevnosti (na rozdíl od moderního OPC). Římský cement sice nedosahuje tak velkých pevností jako dnešní portlandský cement, ale jeho stálost je mnohem vyšší. Za předpokladu vhodné kombinace římského cementu

s cementem portlandským nemusí být pevnost problémem [20]. Odkaz na odolávání staveb vůči mořské vodě lze najít i v antické literatuře: Plinius Starší uvádí, že: „vzdoruje i mořským vlnám a den ze dne sílí“ [21]. Je tedy pravděpodobné, že cementová směs reagovala s mořskou vodou za vzniku nových fází.

Složení podle receptury uvedené v římských textech Vitruvia, tedy třetina vápna a dvě třetiny pucolánu/sopečného popela, se však pravděpodobně nedodržovala vždy, neboť na různých památkách lze najít jiné použité poměry složení cementového tmelu [21]. Dnešní rozbor římského betonu udává např. kolem 45 obj.% skelného zeolitického tufu a 55 obj.% hydratovaného cementového tmelu složeného ze sopečného popela a měkce páleného vápna, které tvoří kolem 10 hm. % směsi. Sopečný popel s pucolánovými vlastnostmi obsahuje pemzu, draselné živce a zeolity. Jeho skelná část může dosáhnout až 90 % objemu. Přesné původní složení však není známo. Tufy (tufové kameny) pocházejí dle římských textů z Flegrianských polí (dnešní Neapol). Další výplní, kterou můžeme objevit v římských stavbách jsou zbytky a úlomky cihel. I cihly mohou mít za určitých podmínek reaktivní (pucolánové) vlastnosti [32, 33]. Na obrázku 7 je fotografie průřezu vzorku římského betonu.



Obr. 7: Řez římským mořským betonem. Relict lime clasts – zbytky úlomků vápna, lava lithic fragments – kousky lávových kamenů, pumice clasts – úlomky pemzy, T1 – úlomek vápna [32]

Rozdílné vlastnosti římského cementu jsou dány odlišnostmi v jeho mineralogickém složení, proto je také nutné se zaměřit na jeho mineralogické složení, které se odlišuje od moderního OPC, a to jak fázovým složením, tak samotnou výrobou a přípravou. V římském cementu vzniká málo krystalický C-A-S-H gel, který oproti dnešnímu C-S-H gelu v OPC

zlepšuje chemickou stabilitu cementového tmelu. Přibližný poměr $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ je 0,79, čímž se blíží složením k Al-tobermoritu.

Vznik Al-tobermoritu a tobermoritu ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{H}_2\text{O}_{18} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), který je vhodný pro trvanlivé a odolné stavby, je podmíněn vysokými teplotami kolem 120–240 °C a dokonce některé syntézy dosahovaly 80°C, taková syntéza byla dosažena pomocí amorfni siliky a zeolitů [32, 34]. Zdá se, že v cementovém tmelu římského cementu vznikál Al-tobermorit rekrystalizací a iontovou výměnou z C-A-S-H gelu. Masivní bloky budované v Římány v moři umožnily dosáhnout relativně vysokých teplot (až 97 °C), což by mohlo pomoci reakční kinetice vzniku Al-tobermoritu.

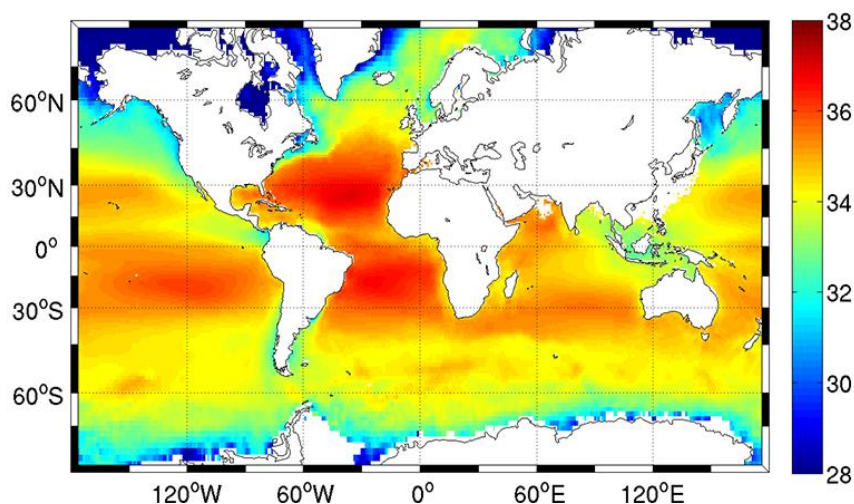
Dle výsledků projektu ROMACONS se částečně rozpouští pomocí mořské vody sopečný popel a vápno a následně dohází k precipitaci a vzniku nových fází jako C-A-S-H struktura a také ke vzniku Al-tobermoritu, který běžně vzniká za specifických laboratorních podmínek. Při tomto procesu by mělo docházet k výměně Al^{3+} iontů za Si^{4+} (ze sopečného popela bohatého na sodné a hlinitanové ionty). Jako klíčový se pro tento proces jeví zeolitický philipsit ($(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$), který se zde chová jako donor křemičitanových iontů. Iontová neutralita v mikrostruktuře je doplňována sodnými, resp. draselnými ionty, které pochází z mořské vody, nebo ze sopečného popílku, který je částečně rozpuštěný mořskou vodou. Díky tomu nedochází ke korozi a tím zhoršení mechanických vlastností římského mořského betonu, který může dlouhodobě odolávat působení mořské vody a zvyšuje tak celkovou trvanlivost systému [26, 32, 34, 35].

2.5 Mořská voda

Mořská (slaná) voda obsahuje relativně velké množství rozpuštěných látek, resp. iontů. Obsah rozpuštěných látek je udávána jako salinita, která je definována jako podíl rozpuštěných látek psaný v jednotkách v promile (‰). Hlavními látkami rozpuštěnými ve mořské vodě jsou chloridy, uhličitany a sírany, jejichž množství se mění s místem i hloubkou. Slaná oceánská voda má však přibližně stejné složení v různých částech světa (Obr. 8), které dosahuje salinity kolem 35 ‰, tato hodnota se mění se zemskou šířkou či lokálními podmínkami např. Středozemní moře dosahuje salinity 37,5 ‰ [37]. Složení ukazuje tabulka 2:

Tabulka 2: Složení mořské vody v [g/l] [36]

koncentrace v [g/l]	Východ Středozemního moře	Arabský záliv	Mořská voda (průměr)
Chloridové anionty (Cl^-)	21,200	23,000	18,980
Sodné kationty (Na^+)	11,800	15,850	10,556
Sulfátové anionty (SO_4^{2-})	2,950	3,200	2,649
Hořečnaté kationty (Mg^{2+})	1,403	1,765	1,262
Vápenaté kationty (Ca^{2+})	0,423	0,500	0,400
Draselné kationty (K^+)	0,463	0,460	0,380
Hydrogenuhličitanové anionty (HCO_3^-)		0,142	0,140
Strontnaté kationty (Sr^{2+})			0,013
Bromidové anionty (Br^-)	0,155	0,080	0,065
Boritanové anionty (BO_3^{3-})	0,072		0,026
Fluoridové anionty (F^-)			0,001
Silikátové anionty (SiO_3^{2-})			0,001
Jodidové anionty (I^-)	0,002		<0,001
Celkem	38,600	45,000	34,483



Obr. 8: Salinita oceánů, barevná škála vpravo udává salinitu oceánů v [‰] [38]

2.6 Koroze portlandského cementu

Jako každý lidský výtvar podléhají stavby degradačním vlivům, které ovlivňují jejich životnost. Stavební dílo pak podléhá působením vnějších vlivů degradaci. Vlivy, které působí na stavby, lze rozdělit do tří základních kategorií:

- fyzikální,
- chemické,
- biologické [39].

V dnešní době je pro běžný portlandský cement (OPC – ordinary portland cement) prostředí mořské, resp. slané vody velmi agresivní. Tento fakt ukazuje Obr. 9. Jednak je nutné takový cement chránit změnou jeho složení, ale také je nutné bránit ocelovou výztuž v železobetonu. Základním faktorem pro prostředí materiálů, jejichž základem je portlandský cement, je pH, které se drží v mezích kolem 7,5 až 8,4, což značí neutrální až mírně zásadité prostředí. Vliv na degradaci dnešního (železo)betonu, jehož součástí je portlandský cement, má mnoho faktorů jako uhličitánová a chloridová koroze, tání a krystalizace vody, precipitace solí na povrchu cementu a abraze pevnými tělesy a částicemi [40].

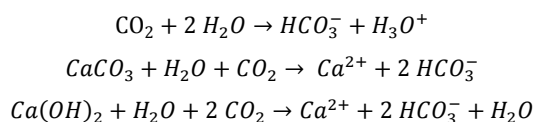


Obr. 9: Koroze betonu mořskou vodou [41]

V literatuře můžeme nalézt dělení koroze cementu na tři základní druhy:

2.6.1 Koroze cementu I. druhu

Za koroze I. druhu jsou považovány takové koroze, které jsou způsobeny rozpouštěním různých fází v cementu pomocí do okolního prostředí, [39] tzn. jedná se o korozi cementu v měkkých vodách, tedy vodách s nízkým obsahem Ca^{2+} a Mg^{2+} . S touto korozi se lze tedy setkat především ve sladkých vodách řek a jezer. Při zvýšení koncentrace HCO_3^- ve vodě vede k rozpouštění např. vápence (CaCO_3), ale také portlanditu (Ca(OH)_2) v cementu, což lze ukázat na následujících reakcích:



V cementu dochází nejprve k rozpouštění portlanditu a posléze i k dalším hydratovaných fází. Dochází zde k poklesu pH (precipitace portlanditu z jeho přesyceného roztoku je při $\text{pH} = 12$), což umožní také korozi případné výztuže a také má vliv na stabilitu některých hydratovaných minerálů. Díky rozpouštění se systém navíc stává mnohem více porózní, což může urychlit díky vyššímu povrchu celkovou degradaci systému.

Krom samotného principu závisí rychlost koroze I. druhu na vnějších fyzikálních podmínkách jako je rychlost proudící vody či stojatá voda apod. [39, 42, 43].

2.6.2 Koroze cementu II. druhu

Koroze II. druhu vytvářejí obecně agresivní roztoky, které způsobují chemickou reakci a tím také tvorbu snadno rozpustných sloučenin, což odkazuje primárně na kyseliny (HCl, H₂SO₄), popř. jejich soli; ale lze sem zařadit i louhy. Jako příklad zde lze uvést ionty jako SO₄²⁻, Cl⁻, Mg²⁺, NH₄⁺, ale také se zde řadí působení agresivního CO₂ či hořečnatá koroze [39].

Kyselá reakce s portlanditem snižuje pH cementového tmelu a dochází k neutralizaci CaO složky v C-S-H gelu. Díky rozpouštění Ca²⁺ v kyselé vodě a následné precipitaci se vytváří kalцит nebo hydrogenuhličitan.

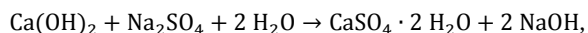
Propustnost chloridových iontů (Cl⁻) do cementové pasty má za následek snížení pH, v případě železné výztuže dojde k porušení ochranné vrstvy při pH kolem 9 a dochází ke korozi železné výztuže. Dochází tak k totální degradaci materiálu.

2.6.3 Koroze cementu III. druhu

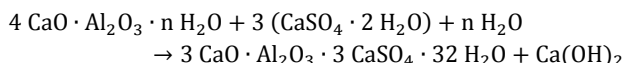
Koroze III. druhu je následek mechanického porušení na základě objemových změn v minerálech obsažených v cementovém tmelu. K těm dochází v případě, kdy působením chemických látek vznikají nové minerály nebo hydratační fáze, na základě čehož dojde k vnitřnímu pnutí, jehož následkem jsou mikrotrhliny, které mohou vyústit až v úplné rozpraskání a rozpad celého systému. Většinou k této korozi dochází vlivem působení vod, které obsahují sulfáty (SO₄²⁻) a chloridy (Cl⁻). Dle koncentrace dělíme tyto roztoky na slabě a silně agresivní.

Nevýhodou této koroze je, že díky přítomnosti pórů v cementovém tmelu dochází nejprve k zhutňování, neboť nově vznikající minerály s větším objemem tyto póry zaplňují. Dochází dokonce k menšímu nárůstu pevnosti, který je však předzvěstí vnitřního pnutí, které zajistí rozpraskání a snížení celkové pevnosti.

Jako příklady lze uvést síranovou, solnou či sádrovcovou korozi, které vznikají reakcí např.:

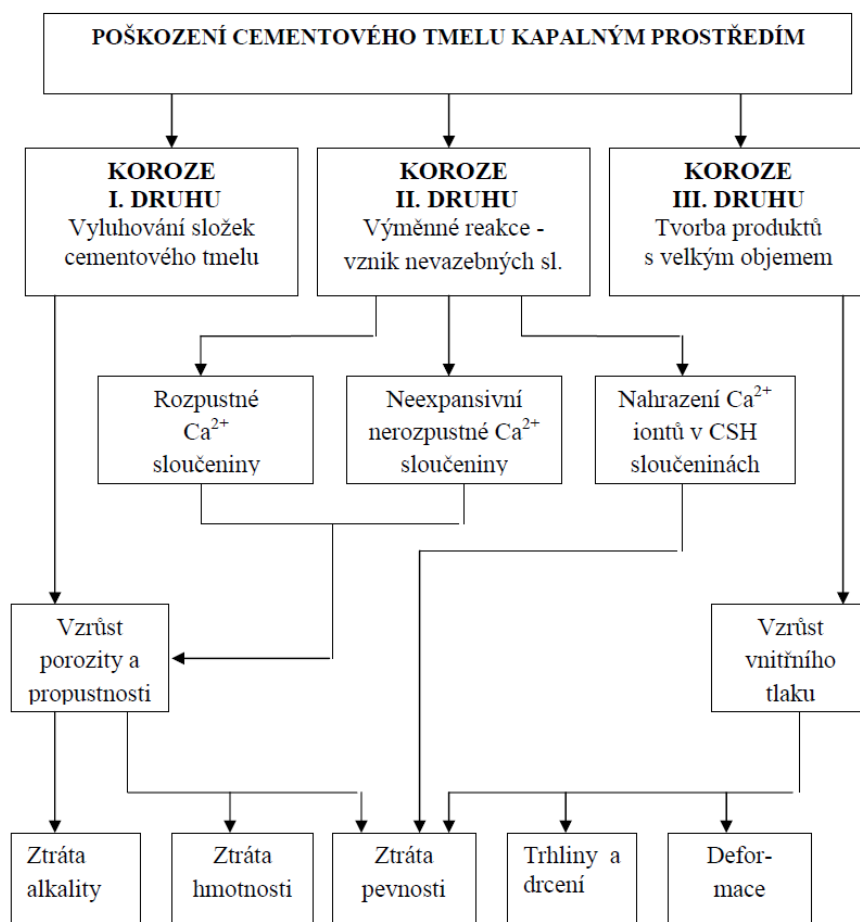


a které také mohou sekundárně vyústit ve tvorbu ettringitu. Tento jev se nazývá sulfoaluminátová koroze:



[39, 42, 43, 44].

Pro celkovou přehlednost korozních vlivů působících na cementový tmel a jejich projevy při jeho degradaci je uvedeno schéma poškození cementového tmelu v (korozním) kapalném prostředí.



Obr. 10: Schéma poškození cementového tmele v kapalném prostředí [45]

2.6.1 Vzdušná koroze

Ačkoliv je koroze v kapalném prostředí mnohem agresivnější, nelze přehlížet ani korozi plyny. Hlavním plynem, který působí na cementový tmel, je CO_2 , proto se tento korozní proces často označuje jako karbonatace. Korozi ale také způsobují slabé roztoky bezkyslíkatých kyselin, jako jsou např. HCl či H_2S . Nebo také slabé roztoky síranů, siřičitanů a jiných solí, které mohou být přítomny v prostředí, kde je beton aplikován.

Důležitým faktorem pro rychlost koroze je pak vlhkost vzduchu, která napomáhá rozpouštění výše uvedených látek, jež způsobují korozi. Rovněž celková porozita betonu, je významným faktorem, který má zásadní vliv na pronikání korozních látek dovnitř systému. Nejrychleji reaguje např. portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), který působením CO_2 přechází na kalcit [43].

3 CÍL PRÁCE

Cílem této práce je pokusit se o napodobení přípravy římského cementu s takovými trvanlivostními vlastnostmi, kterými se vyznačovaly historické římské cementy. Zejména jejich odolností vůči agresivnímu koroznímu prostředí jako například mořská voda. Důkazem této význačné trvanlivosti Římských cementů je skutečnost, že se dochovaly zbytky staveb, které po tisíciletí odolávaly působení mořské vody.

Práce si klade za cíl otestovat možnosti přípravy obdobných pojiv za použití surovin dostupných současných surovin.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Seznam použitých materiálů

Pro přípravu římského cementu byly použity tyto materiály:

- vápenec z lomu Čertovy schody,
- vápenec z lomu Vitošov,
- cihelný recyklát – cihelna Dolní Bukovsko (Heluz),
- hnědouhelný vysokoteplotní popílek z elektrárny Počerady,
- jemně mletý fluidní ložový popílek z elektrárny Tisová,
- fluidní filtrový popílek Tisová,
- mikrosilika – srážená; RW-Füller Q1 (RW Silicium GmbH),
- metakaolin N-Meta ($D_{50}=1\text{ }\mu\text{m}$),
- tuf.

Materiály byly podrobeny analýze velikosti částic (viz kapitola 4.4), některé XRD práškové analýze. (4.7).

4.1.1 Tuf

Jako přírodní pucolán byl zvolen komerčně prodáváný tuf s obchodním názvem Volcano Black [46], sloužící jako substrát pro akvarijní rostliny. Tuf byl nejprve vysušen v sušárně a následně podrcen v čelistovém drtiči. Poté byla část pomleta v kulovém mlýně a část ručně drcena. Ručně drcený vzorek tufu byl vyhodnocen síťovou analýzou (viz obr. 12) a nejmenší frakce byla změřena laserovou difrakcí, na které byl rovněž změřen jemně pomletý tuf. Výsledky analýz jsou uvedeny v Tabulka 3. Přehled mineralogického složení analyzovaného pomocí XRD práškové analýze lze nalézt v Tabulka 5.

4.2 Příprava římského cementu

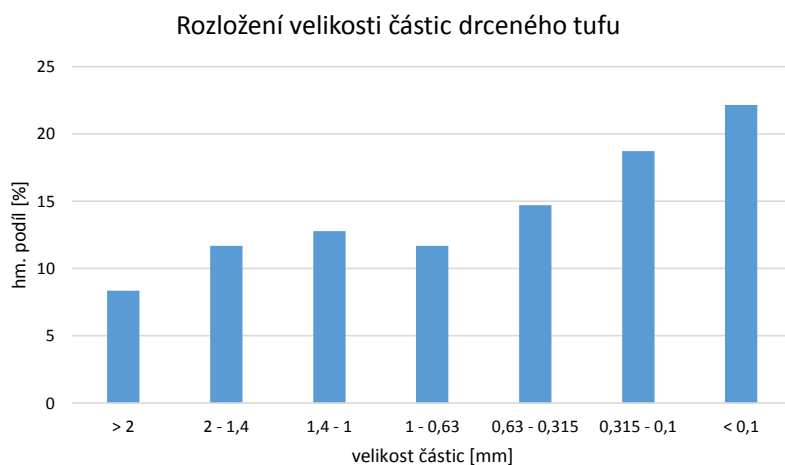
Byly připraveny trámečky (Obr. 11) o velikosti 20 x 20 x 100 mm. Od každé směsi byly připraveny 3 trámečky a zbylý materiál byl umístěn do malých forem na cukroví. Experimenty se opakovaly dvakrát pokaždé s jiným vápnem a následným přídatkem suroviny, jež sloužila jako náhrada za „antický pucolán“. Pro zjištění vhodnosti použité suroviny byla připravena řada obsahující 50–5 hm. % obsah vápna a k tomu 50–95 hm. % suroviny jako doplněk s krokem po 5 hm%. Po krátkém drcení vápna bylo vápno se zvolenou surovinou homogenizováno. Bylo předpokládáno, že římská malta byla hutnější než dnešní cementové pasty, a proto přídatek vody byl také upraven na základě tohoto předpokladu.



Obr. 11: Připravená řada trámečků. Vzorky obsahují vápno Čertovy schody a drcený tuf s podílem vápna od 5 do 50 hm. % vápna (zleva doprava).

4.3 Sítová analýza

Pro charakterizaci hmotnostního rozložení práškové směsi dle velikosti částic v řádu mikronů až desítek milimetrů lze použít tzv. sítovou analýzu. Tato granulometrická metoda je založena na průchodu částic sítím, což je mřížka s přesně definovanou velikostí oka. Částice, jejichž všechny rozměry jsou vyšší než velikost oka, nemohou propadnout sítím a jsou zadrženy jako frakce vyjadřující určité zastoupení částic do definované velikosti. Obvykle se pro získání určitého rozložení velikosti částic vzorku používá více sítí, jejich frakce lze pak rozdělit intervaly do více hmotnostních intervalů, které se mohou následně zobrazovat jako histogram či spojitě v integrální (kumulativní) či diferenciální křivce. Pro třídění, resp. propad částic sítí, se používá vibrační podložky či ručního třepání, dodávajícího mechanickou energii pro pohyb částic. Nevýhodou této metody je např. abraze méně soudržných částic, která způsobí posun hmotnostního rozložení směrem k částicím o menším průměru nebo hmotnostní ztráty frakce s nejjemnějšími částicemi.

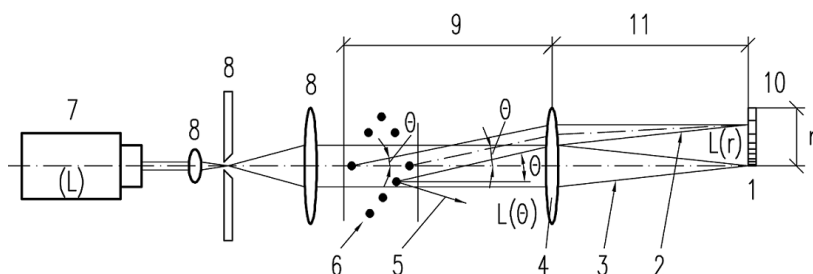


Obr. 12: Histogram rozložení částic drceného tufu pomocí sítové analýzy

4.4 Laserová difrakce

Laserová difrakce je další možnou granulometrickou metodou měření práškových částic. Metoda je založena na difrakci laserového paprsku při změně směru šíření světla za překážkou, o adekvátní velikosti vzhledem k vlnové délce světla, při kterém vznikají na dopadové ploše paprsku (detektor) difrakční obrazce. Výsledné difrakční obrazce lze použít pro výpočet velikosti částic pomocí softwaru. Schéma je zobrazeno na obr. 13.

Laserovou difrakci lze provádět za sucha nebo za mokra pomocí inertního rozpouštědla (např. hexanu). Nevýhodou této metody je aglomerace částic, které mohou zkreslit celkové rozložení částic v systému, dále je nutné zajistit „ideální“ množství vzorku, neboť malý počet částic nemusí udávat vypovídající rozložení velikosti částic a velká koncentrace způsobí překryv částic a mnohonásobný rozptyl [47].



Obr. 13: Princip laserové difrakce. 1 – detektor; 2 – rozptýlený paprsek; 3 – přímý paprsek; 4 – Fourierovy čočky; 5 – rozptýlené světlo nezachycené čočkami; 6 – soubor částic; 7 – laser; 8 – zaostřovací čočka; 9 – pracovní vzdálenost čoček; 10 – vícesložkový detektor; 11 – zaostřovací vzdálenost [48].

Pro měření byla zvolena suchá metoda, kdy byl vzorek transportován skrze optickou celu pomocí suchého vzduchu. Pomocí této metody byly analyzovány vstupní suroviny (vyjma vápen) [47].

Tabulka 3: Zastoupení velikosti částic použitých surovin

materiál	d_{10} $d [\mu\text{m}]$	d_{50} $d [\mu\text{m}]$	d_{90} $d [\mu\text{m}]$
tuf drcený	5,03	39,97	108,04
tuf jemně mletý	1,07	18,63	90,41
mikrosilika	0,50	1,64	4,39
vysokoteplotní popílek	3,28	38,47	165,40
fluidní ložový popílek	0,77	33,29	164,16
fluidní filtrový popílek	0,82	13,81	88,95
cihelný recyklát (<315 μm)	2,55	31,16	202,76
metakaolin	0,54	2,08	6,33

4.5 Příprava a charakterizace vápna

Vápna byla připravena výpalem v komorové peci (viz obr 13) s programem: ramp 5 °C/min do teploty 950 °C, výdrž při této teplotě byla 10 hodin a poté následovalo pomalé chlazení na laboratorní teplotu v uzavřené peci. Dále byla připravená vápna nadrcena v čelistovém drtiči s mezerou čelisti přibližně 3 mm. Vápno bylo uchováno pro přípravu směsi v uzavřených nádobách.



Obr. 14: Komorová pec

Obě vápna byla testována sacharátovou metodou pro zjištění volného vápna dle normy ČSN P 72 2080 [49]. Stanovení volného vápna udává přibližně jeho kvalitu výpalu a znečištění vápna.

Pro stanovení byly odebrány vzorky cca 1 g vápna, které byly převedeny do Erlenmeyerovy baňky s 50 ml vody, byla přidána sacharóza v množství 10,0 g a směs byla třepána po 15 minut. Po filtraci na Büchnerově nálevce byl vzorek promyt 150 ml ledové vody. Filtrát byl titrován OR (odměrný roztok) 0,1 M HCl na indikátor fenolftalein. Přesná koncentrace OR byla stanovena titrací na roztok základní látky Na₂CO₃. Po titraci roztoku sacharátu vápenatého byl spotřeby byl vypočten obsah volného CaO.

$$w_{\%CaO} = 100\% \cdot \frac{f \cdot c \cdot V \cdot \frac{M_{CaO}}{v}}{m} [\text{hm. \%}].$$

Na základě titrací byl stanoven obsah vápna 96,8 hm. % pro vápno z lomu Čertovy schody a 95,3 hm. % pro vápno z lomu Vitošov.

Dále bylo vápno podrobeno zkoušce vydatnosti. Pomocí zkoušky vydatnosti se zjišťuje objem vápenné kaše, který vznikne při rozhašení stanoveného množství nehašeného vápna. Zkouška vydatnosti je nepřímé zjištění plasticity hašené vápenné kaše. Vydatnost vápna se posuzuje podle normy ČSN EN 459-2.

Vydatnost vápen byla stanovována v kovových nádobách s tepelnou izolací (viz obr. 14). Nejprve bylo do nádob odměřeno 320 ml vody a poté bylo postupně přisypáno pálené vápno

Okomentoval(a): [NJ(1): Co to zkoumá?

s ohledem na vlastní hašení. Po vyhašení a zředění do vhodné konzistence se nechala nádoba uzavřená a po cca 24 h byla z povrchu odpipetována přebytečná voda. Poté se ponechala nádoba otevřená do doby, než se vápno samovolně začalo oddělovat od kovových stěn nádoby. Byla změřena výška válce tvořeného vápennou kaší, jejíž každé dva mm znamenají vydatnost 1 dm³ vápenné kaše na 10 kg nehašeného vápna.

Vzhledem k vlastnímu výpalu a čerstvosti vápna byla zaznamenána vysoká spotřeba vody. Vydatnost vápna činila pro vápno z lomu Čertovy schody 32 dm³/10 kg a pro vápno z lomu Vitošov 33 dm³/10 kg [50].



Obr. 15: Testování vydatnosti vápna

Vápna byla také analyzována pomocí XRD, které potvrdilo vysokou čistotu vápna. Rozdíl mezi oběma vápnými není příliš velký. Obě obsahují vysoká množství CaO a malé množství portlanditu, jež vznikl působením vzdušné vlhkosti. Vápno pocházející z lomu Čertovy schody obsahuje pravděpodobně stopové množství periklasu (viz tabulka 3). Rentgenové difraktogramy jsou přiloženy v přílohách diplomové práce.

Tabulka 4: Semikvantitativní fázové složení použitých vápen (ČS – Čertovy schody, V – Vitošov)

Fáze	vápno ČS [%]	vápno V [%]
Vápno (CaO)	97	95
Portlandit (Ca(OH) ₂)	2	3
Periklas (MgO)	1	-
Křemen (SiO ₂)	1	1
Akermanit-gehlenit	-	1
(Ca ₂ (Mg _{0,5} Al _{0,5})(Si _{1,5} Al _{0,5} O ₇))		

4.6 Pevnostní zkoušky

Pro pevnostní zkoušky byly použity normované trámečky o rozměrech $20 \times 20 \times 100$ cm. Trámečky byly lámány po 21 dnech. Nebylo však použito žádné kamenivo ani normovaný písek. Trámečky taktéž nebyly vystaveny vlhkému prostředí, jak je tomu běžné u směsí obsahujících běžný portlandský cement, ale z důvodu vzdušné karbonatace vápna byla ponechána směs na vzduchu při relativní laboratorní vlhkosti pohybující se v rozmezí cca 30–40 %. Doba ponechání trámečků ve formě se lišila v závislosti na proměnné době tvrdnutí směsi.

Pro pevnostní zkoušky byl použit měřicí přístroj DESTTEST 3310 COMPACT A (viz obr. 15) obsahující různé části k různým typům pevnostních zkoušek. Trámečky byly testovány v tahu za ohybu na lamače BS-10 a v tlaku na hydraulickém lisu BS-300.

Vzorky ponechané v agresivním prostředí byly měřeny pouze v tlaku.



Obr. 16: Zkušební přístroj DESTTEST 3310 COMPACT A

4.7 Prášková difrakce (XRD)

Metoda práškové difrakce je způsob (primárně) kvalitativní analýzy krystalického materiálu, který je založen na odrazu usměrněného rentgenového záření, které se odráží od rovin, které jsou vytvořeny krystalickým uspořádáním částic v materiálu. Pokud se dopadající rentgenové paprsky odráží od stejných ploch na základě specifického úhlu společně s danou vlnovou délkou záření, dochází k zesílení rentgenového paprsku, ve kterém po odrazu kmitají fotony ve stejné fázi, a dochází tak ke kladné interferenci paprsku. Tento jev popisuje Braggův zákon:

$$k \cdot \lambda = 2 d \sin \theta,$$

kde k je přirozené číslo vyjadřující násobek vlnové délky, d je vzdáleností mezi dvěma rovinami krystalické mřížky, θ je úhel dopadu záření od roviny krystalové mřížky. Výsledkem je rentgenový (práškový) difraktogram, který zobrazuje místa zesílení paprsku dopadající pod určitým úhlem (tzv. 2θ), které vytvářejí charakteristické píky na difraktogramu.

Pro správné vyhodnocení analýzy vzorku je nutné znát předběžné složení stanovovaného materiálu, neboť se srovnává výsledný difraktogram pomocí rozsáhlé datové knihovny. Semikvantitativní analýzou lze přibližně určit obsah daných minerálů ve vzorku, avšak je zde nutné brát v úvahu velkou odchylku [51].

Krom již zmíněných vápen byl jako vstupní surovina analyzován tuf, který byl krátce pomlet na vibračním mlýně. Zde byly po první analýze zjištěny minerály jako forsterit, augit či labradorit, ale také vysoký šum pozadí způsobený amorfním podílem ve vzorku (viz tabulka 5). Byla proto použita Rietveldova metoda pro zjištění obsahu amorfni části. Rietveldova metoda, která používá metodu nejmenších čtverců k fitování píků pro porovnání struktury ideálního krystalu s měřeným vzorkem, je používána pro zpřesnění kvantitativní analýzy vzorku [52].

Tabulka 5: Složení tufu dle analýzy XRD

Fáze	hm. podíl [%]
Forsterit	15
Augit	15
Labradorit	9
Enstatit	4
Amorfní fáze	58

4.8 Pucolánová aktivita

Pucolánovou aktivitu, tj. reakce CaO s amorfni fází pucolánu, která byla popsána v kapitole 2.4.1., lze měřit několika různými způsoby: Fratinniho test, Chappelleho atd. Pro měření pucolánové aktivity byl zvolen upravený Chappelleho test:

Bylo odváženo 0,4 g vzorku do plastové Erlenmeyerovy baňky, do které bylo poté odpipetováno 100 ml vody. Dále bylo ke vzniklé směsi přidáno 0,8 g vápna. Ke každému vzorku byl také vytvořen blank. Erlenmeyerovy baňky byly uzavřeny a směs byla při teplotě

85 °C míchána po 16 h. Poté byly směsi zchlazeny na laboratorní teplotu a ke každé směsi bylo přidáno 24 g sacharózy. Poté byla směs míchána dalších 15 min a následně zfiltrována pomocí Büchnerovy nálevky. Z filtrátu bylo odebráno 20 ml roztoku, který byl následně titrován na indikátor fenolftalein 0,1M HCl standardizovaný pomocí roztoku Na₂CO₃.

Pucolánová aktivita byla vyhodnocena na základě odečteného množství použitého OR pomocí vztahu:

$$m_{\text{CaO}} = 2 \cdot \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot \frac{74}{56} \cdot 1000 \text{ [mg zreagovaného CaO]},$$

kde m množství zreagovaného vápna na množství pucolánu, V_1 udává objem OR spotřebovaný pro neutralizaci blanku, V_2 udává objem OR spotřebovaný pro neutralizaci vzorku [53,54].

Vzhledem k nižší opakovatelnosti měření s udávanou precizností 10 % [53] byl test pucolánové aktivity jednou opakován. Na základě dvou měření byla stanovena pucolánová aktivita $140 \pm 42 \text{ mg Ca(OH)}_2 / (1 \text{ g pucolánu})$, resp. $100 \pm 16 \text{ mg Ca(OH)}_2 / (1 \text{ g pucolánu})$.

4.9 Test korozní odolnosti

Pro zjištění korozní odolnosti připravených vzorků bylo nutné zajistit vhodné prostředí pro simulaci chloridové koroze. Z hlediska definování prostředí dle betonářské normy ČSN EN 206-1 lze klasifikovat korozi vlivem chloridů vyjma mořské vody (kategorie XD2), které zahrnují působení vody v bazénu, průmyslových odpadních vodách atd. Působení chloridové koroze způsobené mořskou vodou charakterizuje kategorie XS2, jako části staveb trvale vystavené působení mořské vody [4].

První část trámečků byla vložena do mořské vody původem z Jaderského moře. Vzhledem k jejímu nedostatečnému množství byla naředěna 1 l roztoku chloridu sodného a uhličitany sodného s koncentrací iontů dle tabulky 6. V tomto prostředí byly trámečky uloženy po dobu 21 dnů.

Tabulka 6: koncentrace roztoku pro testování korozní odolnosti

iont	koncentrace [g/l]
Cl ⁻	18,2
Na ⁺	20,5
CO ₃ ²⁻	11,3

Použitý roztok měl pH 7,5 (což odpovídá pH mořské vody, viz 2.6), po vložení trámečků do vodního prostředí došlo k rozpuštění části portlanditu a jeho uvolňování do vodního prostředí. Zároveň také došlo pravděpodobně k reakci volného vápna se vzdušným CO₂, což se projevilo bílou krustou kalcitu na hladině. Voda postupně nabývala pH až do hodnoty 11, tato změna trvala vždy méně, než 24 h. Poté byly trámečky podrobeny měření pevnosti na hydraulickém lisu.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky experimentální části jsou uvedeny v této kapitole závěrečné práce. Vzhledem k přípravě velkého množství vzorků kombinací dvou vápen a rozmanitou řadou látek s pucolánovou aktivitou pojednává každá kapitola vždy o příslušné surovině, která byla přidána k oběma vzorkům vápna. Pro lepší přehlednost uvedených výsledků jsou zkoumané vlastnosti vápen uvedené již v předchozí kapitole.

Pro celkovou přehlednost je nejprve vždy uváděno vápno ze suroviny Čertovy schody a poté vápno ze suroviny Vitošov (pro zjednodušení terminologie jsou vápna označována jako vápno Vitošov a vápno Čertovy schody, nejedná se však o komerční produkty). V každé kapitole jsou diskutovány a popsány získané výsledky daného měření ve stejném uspořádání.

5.1 Římský cement obsahující hrubý drcený tuf

Prvním použitým pucolánem, byl drcený tuf. Tuf byl nejprve drcen v čelistovém drtiči (mezera cca 3 mm). Poté byl cca minutu drcen homogenizován ve velké třecí misce spolu s vápnem. Tento postup se měl určitým způsobem přiblížit Římanům: i Římané se snažili o homogenizaci a např. pro použití cihlového „recyklátu“ k redukci vlhkosti mořského písku přidávaného do vápna bylo dle Vitruvia nutno prosít [19].

Spotřeba vody pro přípravu klesala s narůstajícím množstvím drceného tufu. Spotřebu vody pro 100 g směsi zobrazují tabulky 7 a 8. Každá tabulka obsahuje řadu obsahující konkrétní použité vápno:

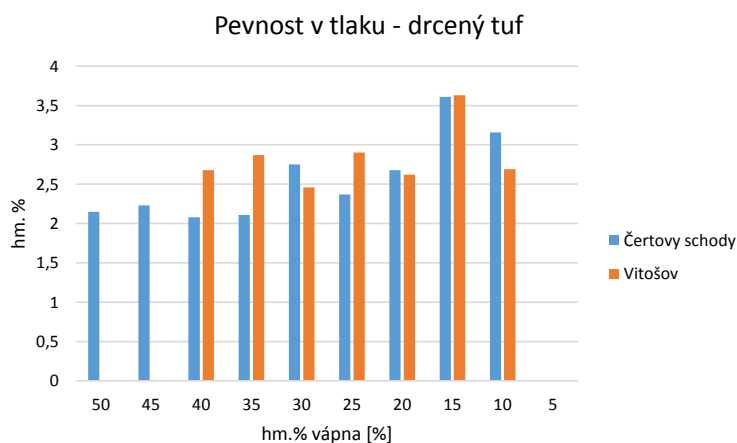
Tabulka 7: Směsi připravené z vápna Čertovy schody a tufu

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	101	86	79	70	54,5	49	40	32	25,5	19

Tabulka 8: Směsi připravené z vápna Vitošov a tufu

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	88	82	72	62,5	55	47	40	32	25	16

Trámečky byly odformovány po třech dnech z důvodu k rychlosti tuhnutí a tvrdnutí směsi. Vzhledem k velmi špatným mechanickým vlastnostem vzorku obsahujících 50 a 45 hm. % vápna Vitošov a u 5 hm. % obou vápen nebylo dosaženo měřitelných pevností. Nejvyšší pevnost byla zaznamenána u vzorku s 15 hm. % vápna a to 3,6 MPa. Většina ostatních směsí dosahovala pevností v tlaku mezi 2 a 3 MPa. Pevnost v tahu za ohybu jednotlivých vzorků byla pod mezí detekce přístroje.



Obr. 17: Graf 21denní pevnosti v tlaku římského cementu obsahující drcený tuf

Dosažené pevnosti v tlaku jsou velmi nízké a nejvyšší dosažená pevnost v tlaku není dostatečná pro praktické použití. Vzhledem k nízké hodnotě naměřené pucolánové aktivity tufu (viz 4.8) lze spíše uvažovat o směsi písku vápna.

Vzhledem ke špatným mechanickým vlastnostem vzorků obsahující drcený tuf, se tato kombinace ukázala nevhodná. Z tohoto důvodu nebyla prováděna další měření jako u jiných vzorků.

5.2 Římský cement obsahující jemně mletý tuf

Tuf, použitý pro první řadu vzorků, byl použit znovu, avšak byla zvýšena jemnost částic pomocí mletí na kulovém mlýně. Jemnost použitého vzorku byla $d_{50} = 18,6 \mu\text{m}$. Díky použití jemnějších částic bylo možno dosáhnout lepší homogenity. I přes vyšší celkový povrch částic na jednotku hmotnosti nebylo nutno použít u vyššího obsahu vápna ve směsi více vody než u drceného tufu (směs 1–4, viz tabulka). U ostatních vzorků začala spotřeba vody vzrůstat z důvodu spotřeby vody pro smáčení povrchu částic. Spotřeba vody je znázorněna v tabulkách 17 a 18.

Tabulka 9: Směsi připravené z vápna Čertovy schody a jemně mletý tuf

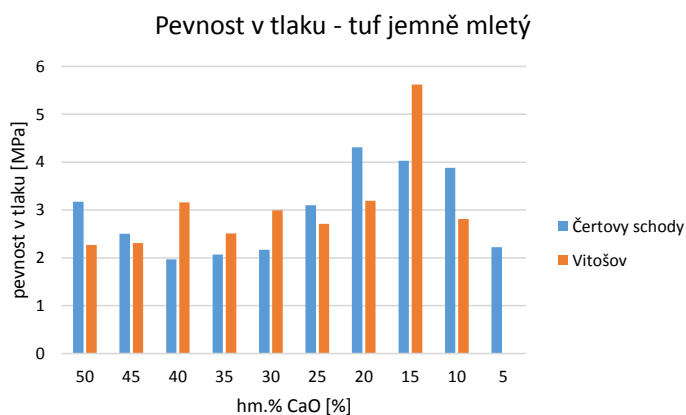
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	91,5	84,25	76,5	70	60,5	52	45	38,75	33,5	31

Tabulka 10: Směsi připravené z vápna Vitošov a jemně mletý tuf

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	88,5	79,5	72	65,25	58	51	43,25	36	27,5	25

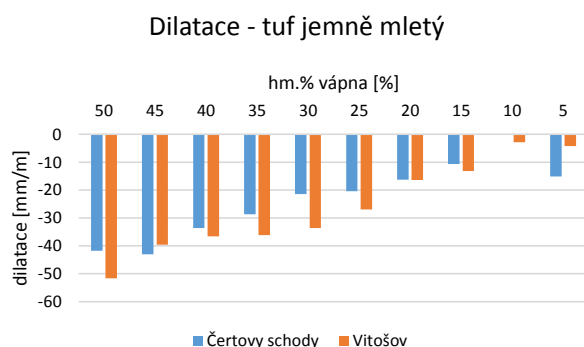
Čas k zatuhnutí a zatvrdnutí vzorků ve formě se zkrátil zhruba o třetinu (u vzorků obsahující větší podíl vápna) až polovinu.

Snížení velikosti částic se ukázala jako cesta pro zvýšení mechanických vlastností směsi vápna a tufu. Největších pevností bylo dosaženo 5,6 MPa při obsahu 15 hm. % obsahu vápna Vitošov, resp. 4,3 MPa při obsahu 20 hm. %. Většina vzorků s vyššími obsahy vápna dosahovala nízkých pevností podobně jako u drceného tufu. Vzorek s obsahem 5 hm. % vápna Vitošov se rozpadl. Naměřené pevnosti v tlaku jsou zobrazeny na obr. 18. Stejně jako u drceného tufu byla pevnost v tahu za ohybu pod mezí detekce přístroje.



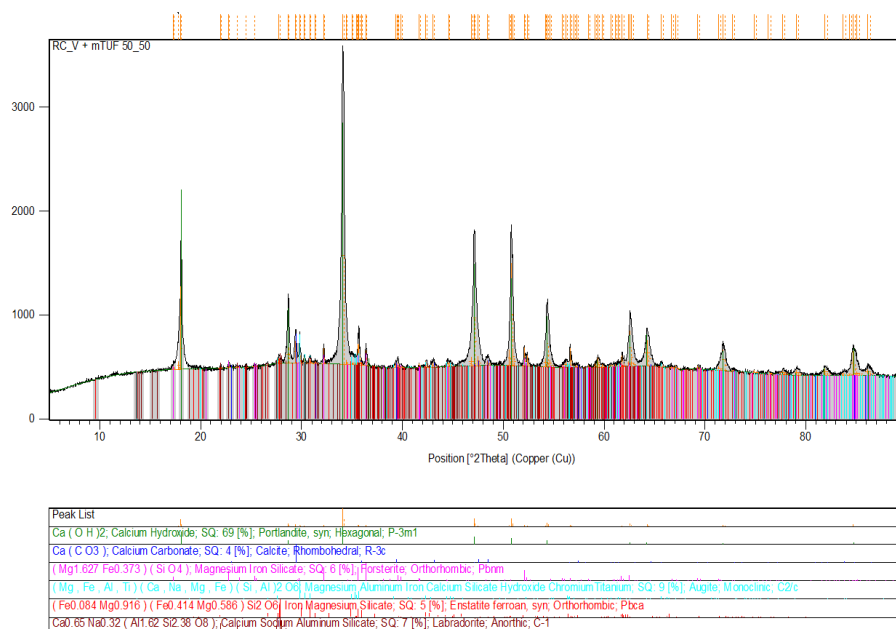
Obr. 18: Graf 21denní pevnosti v tlaku římského cementu obsahující mletý tuf

Vzhledem velkému smrštění byla po 21 dnech změřena dilatace trámečků. Měření ukázalo, že velikost smrštění klesá s klesajícím obsahem vápna ve vzorku až do obsahu 10 hm. % vápna. Při obsahu 10 hm. % vápna Čertovy schody došlo jen k nepatrnému měření. V případě vzorků s 5 hm. % vápna se dilatace zvýšila. Závislost dilatace na obsahu vápna ve vzorcích zobrazuje obr. 19.

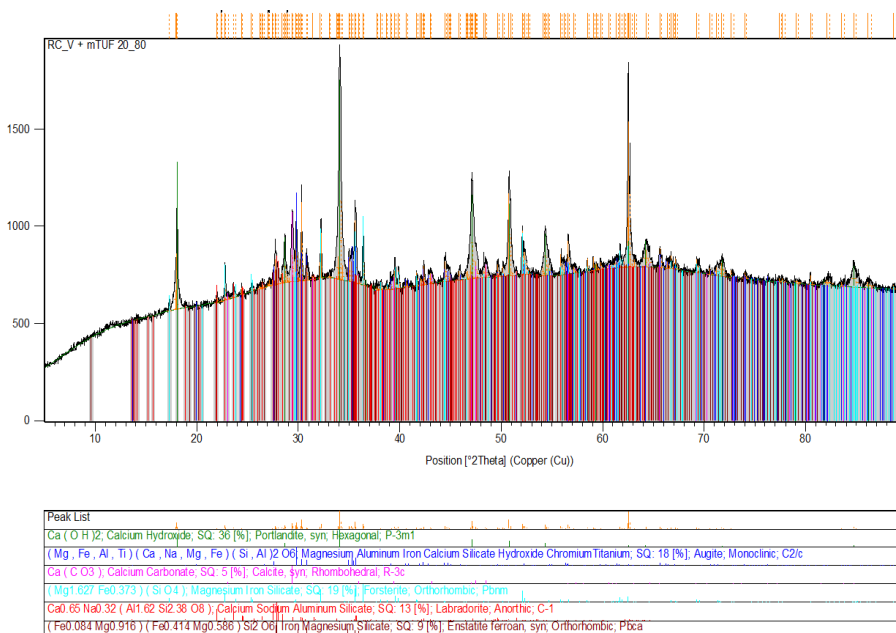


Obr. 19: Graf dilatace římského cementu obsahující jemně mletý tuf

Mechanické vlastnosti jemně mletého tufu se oproti drcenému příliš nelišily, i když celkově dosáhly o něco vyšších pevností v tlaku. Vzhledem stejné pucolánové aktivitě lze odhadovat, že byla zvýšena pouze celková homogenita materiálu, která vedla k vyšším pevnostem, avšak tuf zde plní spíše funkci „mikrokameniva“. Toto tvrzení lze podpořit analýzou rentgenové práškové difrakce, kdy nedochází ke vzniku nových minerálů vyjma kalcitu a portlanditu (srov.: obr. 20, 21 a Obr. 61).



Obr. 20: Difraktogram římského cementu obsahující 50 hm. % vápna a 50 hm. % mletého tufu



Obr. 21: Difraktogram římského cementu obsahující 20 hm. % vápna a 80 hm. % mletého tufu

5.3 Římský cement obsahující mikrosiliky

Přídavek mikrosiliky, vzhledem k velikosti jejích částic, zvýšil spotřebu vody až na 130 g na 100 g směsi v případě vzorku s 50 hm. %, což bylo nejvíce ze všech připravených vzorků. Nárůst spotřeby vody je dán velikostí částic, resp. velkému smáčenému povrchu. Mezi vzorky 6 a 7 u obou druhů vápen došlo ke skokovému snížení spotřeby vody vůči předchozímu klesajícímu trendu. Spotřebu vody zobrazují tabulky 11 a 12.

Tabulka 11: Směsi připravené z vápna Čertovy schody a mikrosiliky

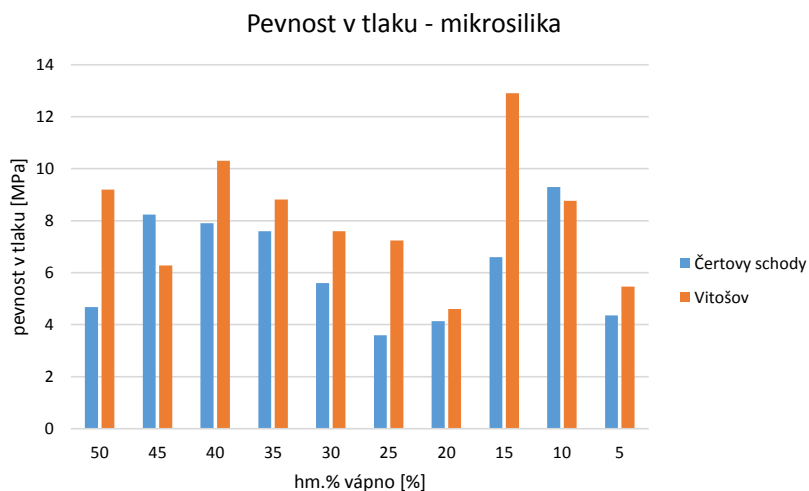
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	130	125	116	112	108	106	94	90	88,5	88

Tabulka 12: Směsi připravené z vápna Vitošov a mikrosiliky

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	125	119	114	109	102	97	90,5	87	82	76

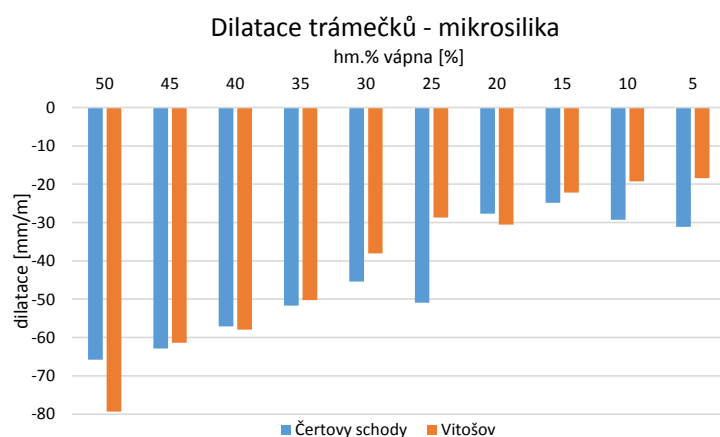
Tento vzorek se jeví jako nevhodný, neboť se při tuhnutí a tvrdnutí objevují trhliny vedoucí k prasklinám ve vzorku. I přes viditelné porušení materiálu bylo dosaženo vyšších pevností než v případě použití tufu. Největší pevnosti byly dosaženy při 15 hm. % vápna Vitošov. Graf naměřených hodnot zobrazuje obr. 22.

Okomentoval(a): [NJ(2): kyselost?



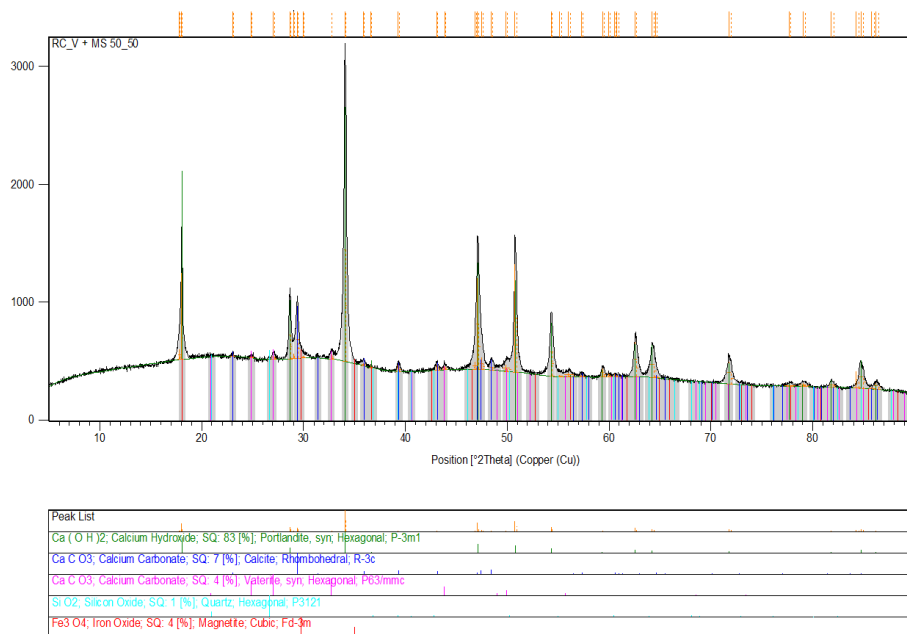
Obr. 22: Graf 21denní pevnosti v tlaku římského cementu obsahující mikrosiliky

Vzorku obsahující mikrosiliku dosahovaly největšího smrštění po 21 dnech ze všech měřených vzorků. Směs, která obsahovala 50 hm. % vápna Vitošov dosáhla smrštění téměř 80 mm/m. Graf dilatace je zobrazen na obr. 23.

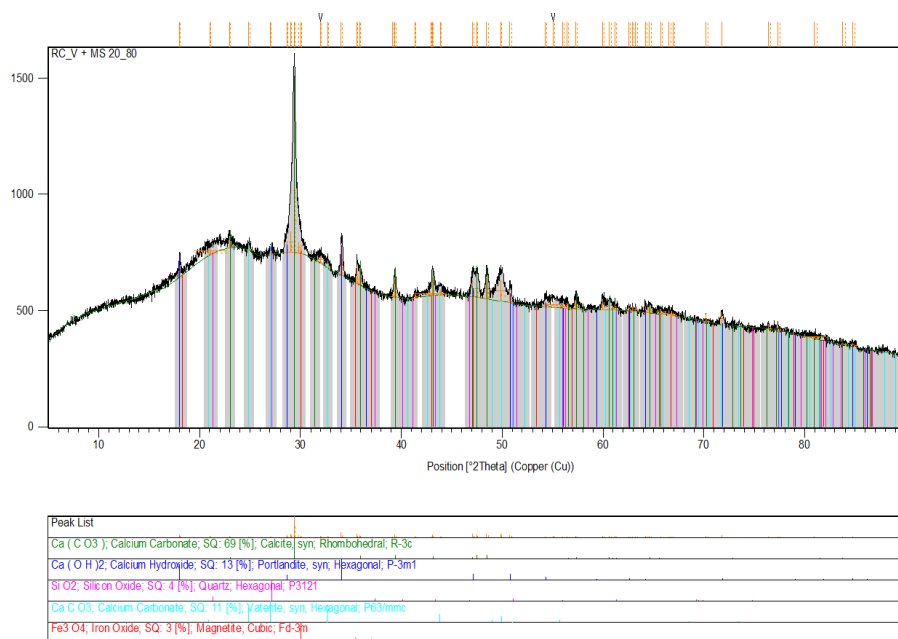


Obr. 23: Dilatace trámečků římského cementu obsahující mikrosiliku

Vzorky římského cementu obsahující mikrosiliku se ukázaly jako nevhodné z důvodu vzniku prasklin, popř. rozpadu vzorků. Prášková analýza XRD vykazuje velký šum na pozadí difraktogramu, které je způsobeno amorfní silikou. Vzhledem k tomu, že na difraktogramu (obr. 24 a 25) lze nalézt převážně kalcit, vaterit (modifikace CaCO_3) a portlandit, lze usuzovat, že nedošlo ke zreagování vápna s mikrosilikou v dostatečné míře.



Obr. 24: Difraktogram římského cementu obsahující 50 hm. % vápna a 50 hm. % mikrosiliky



Obr. 25: Difraktogram římského cementu obsahující 20 hm. % vápna a 80 hm. % mikrosiliky

5.4 Římský cement obsahující vysokoteplotní popílek

Dalším použitým technogenním pucolánem byl vysokoteplotní popílek. Popílek spotřeboval vzhledem k ostatním připraveným řadám průměrné množství vody. U směsí s velkým množstvím vápna nejprve s klesajícím množstvím vápna spotřeba rychle klesala. Naopak při menším množství vápna byl již pokles spotřeby vody pro záměs mnohem menší.

Tabulka 13: Směsi připravené z vápna Čertovy schody a vysokoteplotního popílku

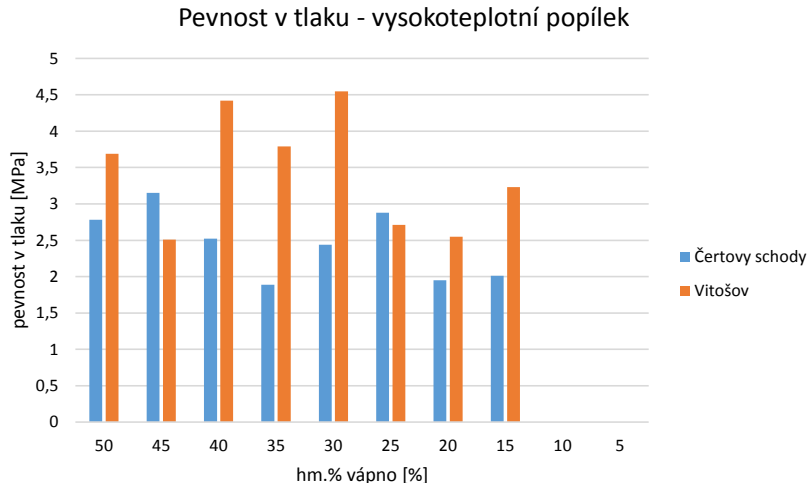
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	100	87	79,5	70,5	61	52,5	49	45,25	40,75	38

Tabulka 14: Směsi připravené z vápna Vitošov a vysokoteplotního popílku

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	96	86,5	76,25	68,25	58	53,5	48	42,75	41	37,75

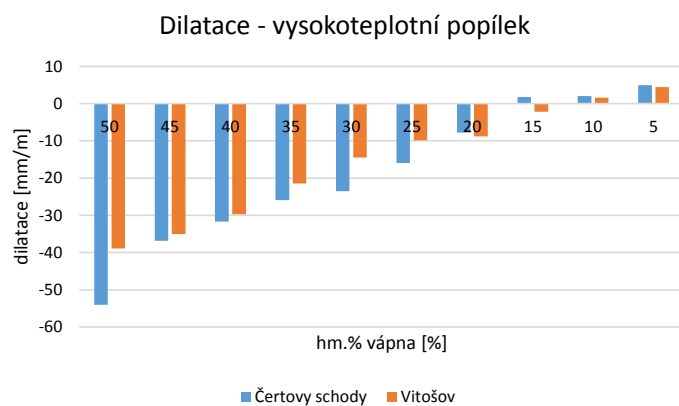
Tvrdnutí bylo pomalejší než v případě použití siliky a činilo přibližně 3 dny.

Pevnosti tlaku po 28 dnech dosáhly ve většině případů mezi 2 a 4 MPa, Pevnost v tahu za ohybu dosáhla v případě některých vzorků k 1 MPa, ale ve většině případů byla pod mezí detekce přístroje. Vzorky obsahující 10 a 5 hm. % vápna nevykazovaly měřitelnou pevnost v tlaku. Výsledky jsou uvedeny v grafu na obrázku 26.



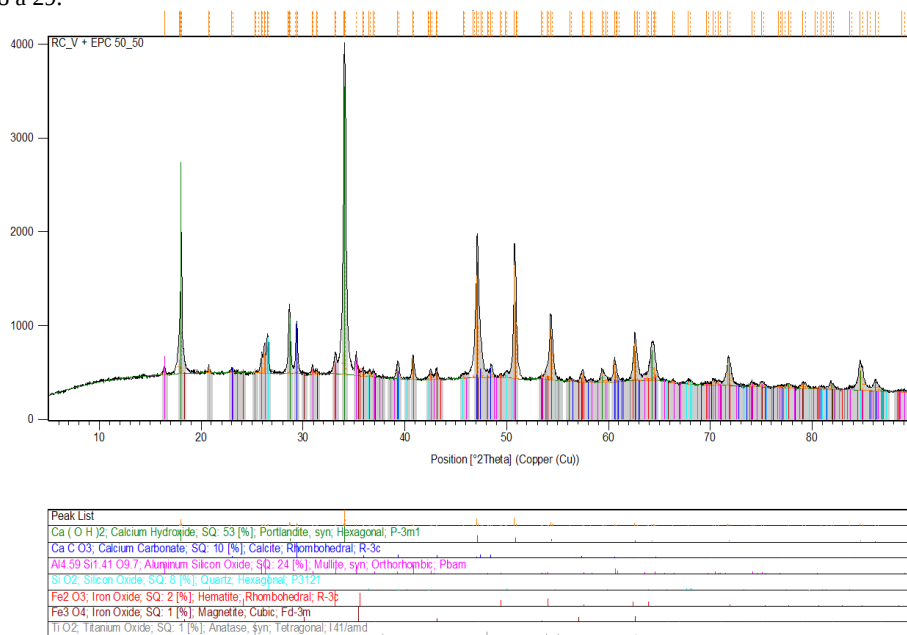
Obr. 26: Graf 21denní pevnosti v tlaku římského cementu obsahující vysokoteplotní popílek

Dilatace trámečků po 21 dnech vykazovala největší smrštění při největším obsahu vápna, které se snižovalo až do 20 hm. % u vápna Čertovy schody, resp. 15 hm. % u vápna Vitošov. Poté došlo k mírnému prodloužení měřených trámečků. Dilatace je zobrazena na obr. 27.

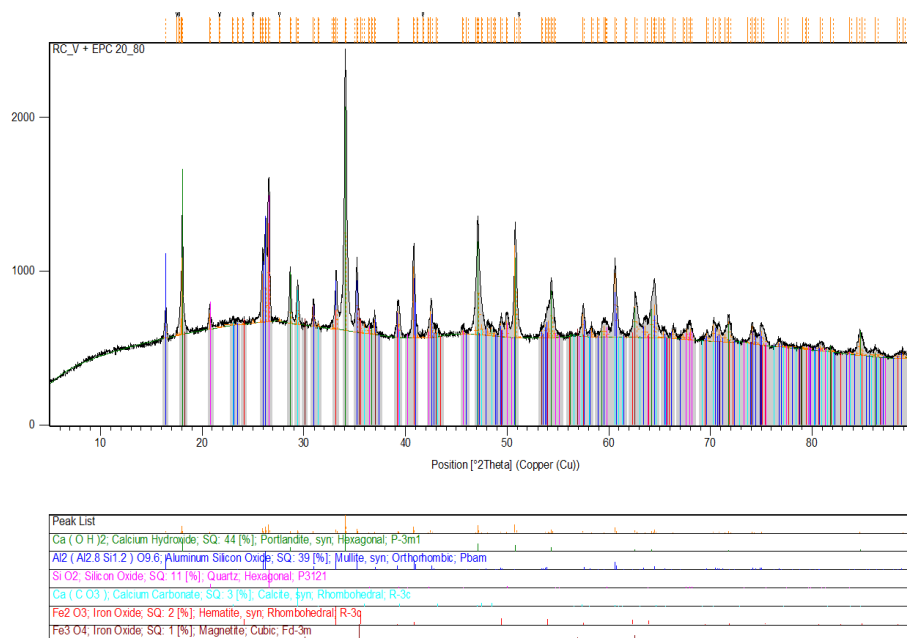


Obr. 27: Dilatace trámačků římského cementu obsahující vysokoteplotní popílek

Trámačky římského cementu obsahující vysokoteplotní popílek dosahovaly nízkých pevností, avšak se zde netvořily praskliny v materiálu jako v případě použití mikrosiliky. Dle práškové analýzy XRD lze předpokládat, že zde nedošlo k pucolánové reakci mezi vápnem a vysokoteplotním popínkem. Difraktogramy práškové analýzy jsou zobrazeny na obrázcích 28 a 29.



Obr. 28: Difraktogram římského cementu obsahující 50 hm. % vápna a 50 hm. % vysokoteplotního popínku



Obr. 29: Difraktogram římského cementu obsahující 20 hm. % vápna a 80 hm. % vysokoteplotního popílku

5.5 Římský cement obsahující mletý fluidní ložový popílek

Další použitou surovinou byl mletý fluidní ložový popílek. Pro vznik záměsi byla ve srovnání s ostatními použitými surovinami potřeba nejméně vody. Při snižujícím se podílu vápna se snižovala i spotřeba vody. Spotřeba vody je zobrazena v tabulkách 15 a 16 lišících se použitým vápnem.

Tabulka 15: Směsi připravené z vápna Čertovy schody a fluidního ložového popílku

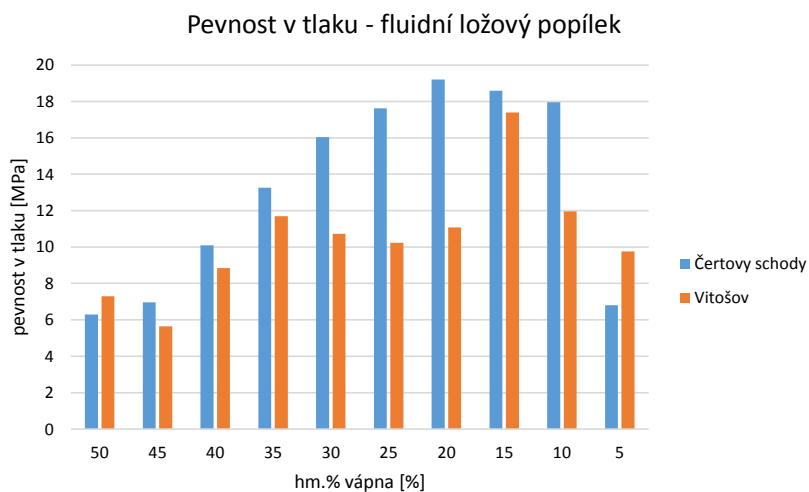
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	85,5	77,5	70,5	64,25	59,75	51,75	46,5	43,75	40	36,25

Tabulka 16: Směsi připravené z vápna Vitošov a fluidního ložového popílku

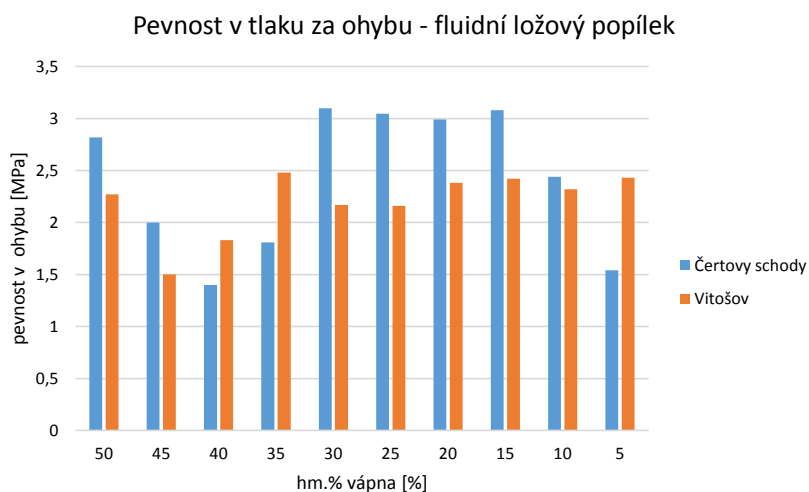
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	86	80,5	72,5	64,75	62	55,5	49,25	44,5	38,5	36,25

Na rozdíl od předchozích směsí trámečky obsahující římský cement s fluidním ložovým popínkem zatvrdly ve formě již po 1 dni.

Fluidní ložový popílek se jevil jako jeden z nejvhodnějších přísadků, neboť pevnosti v tlaku dosáhly u několika typů vzorků hodnoty k 20 MPa. Nejvhodnější směsi se jeví ty, které obsahují 15, resp. 20 hm. % vápna. Graf pevností v tlaku je zobrazen na obr. 30. Zároveň zde je také určitá pevnost v tahu za ohybu, většinou přesahující 2 MPa, proto je zde uveden i graf pevností v tahu za ohybu (obr. 31).



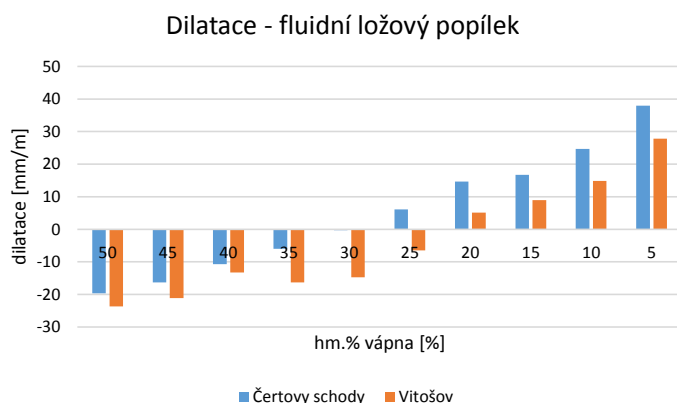
Obr. 30: Graf 21denní pevnosti v tlaku římského cementu obsahující fluidní ložový popílek



Obr. 31: Graf 21denní pevnosti v tahu za ohybu římského cementu obsahující fluidní ložový popílek

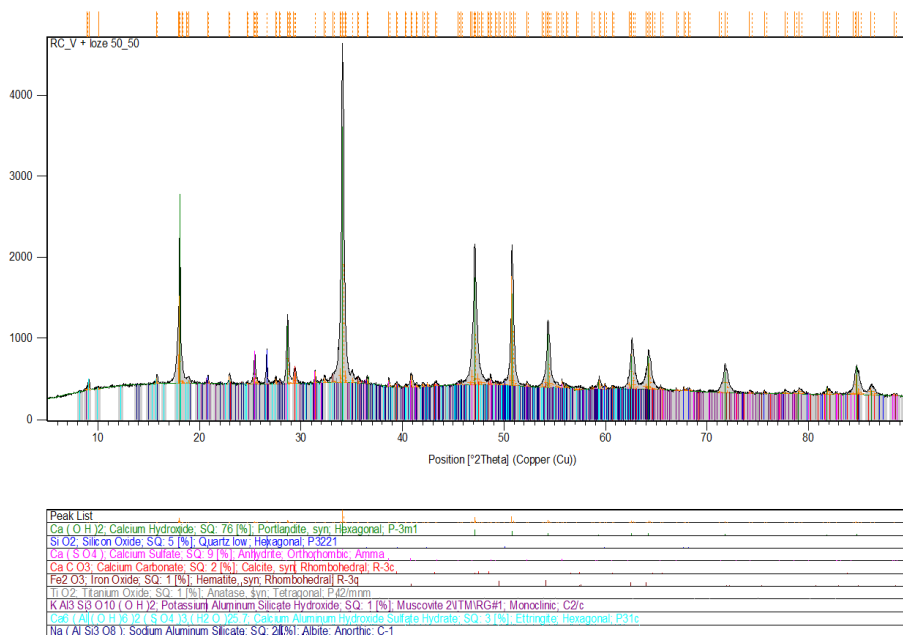
Většina uvedených vzorků měla zanedbatelnou pevnost v tahu za ohybu. Pouze vzorky obsahující fluidní popílky dosahovaly měřitelných hodnot. V případě fluidního ložového popílku bylo dosaženo nejlepších hodnot pevnosti v tahu za ohybu při přídavku 50, 30, 20 a 15 hm. % vápna Čertovy schody a popílku, a to hodnot kolem 3 MPa. Vápno Vitošov nedosáhlo více než 2,5 MPa a ve většině vzorků mělo nižší pevnost v ohybu než první zmíněné vápno.

Fluidní ložový popílek je schopen nejlépe redukovat smrštění trámečku. Dle měření dilatace po 21 dnech se dochází k zastavení smrštění při 30 hm. % vápna Čertovy schody a 20 hm. % vápna Vitošov. Při menším obsahu vápna než 30, resp. 20 hm. %, dochází k objemové expanzi až do cca 30 mm/m pro vzorky s 5 hm. % vápna.

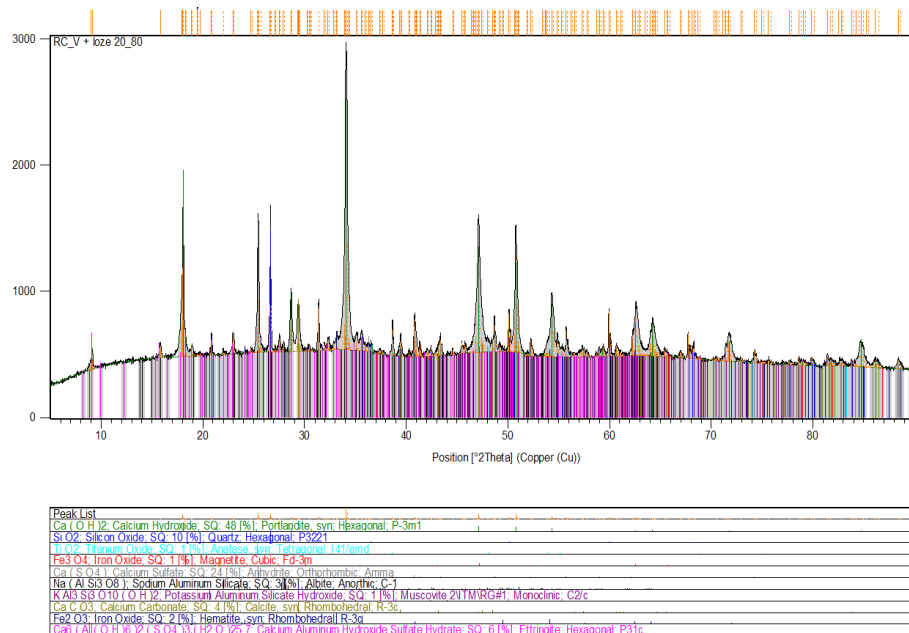


Obr. 32: Dilatace trámečků římského cementu obsahující fluidní ložový popílek

Použití fluidního ložového popílku se jeví ze (zatím) zmíněných látek nejlépe neboť dosahuje pevností v tlaku v určitých vzorcích téměř 20 MPa a je schopen zabránit smrštění. Výsledky práškové analýzy XRD (obr. 33 a 34) ukazují, že zde došlo ke vzniku ettringitu, který je pravděpodobně nositelem naměřených pevností.



Obr. 33: Difraktogram římského cementu obsahující 50 hm. % vápna a 50 hm. % fluidního ložového popílku



Obr. 34: Difraktogram římského cementu obsahující 20 hm. % vápna a 80 hm. % filtrového ložového popílku

5.6 Římský cement obsahující fluidní filtrový popílek

Spotřeba vody u římského cementu s fluidním filtrovým popínkem klesala od 190 g při obsahu 50 hm. % vápna Čertovy schody až k 20 hm. %, u kterých se spotřeba vody víceméně zastavila a zůstávala s odchylkou 0,5 g vody konstantní. V případě vápna Vitošov došlo k podobnému jevu, avšak spotřeba lehce klesla i stejně nízkém obsahu vápna. Spotřeba vody pro záměs je zobrazena v tabulkách 17 a 18.

Tabulka 17: Směsi připravené z vápna Čertovy schody a fluidního filtrového popínku

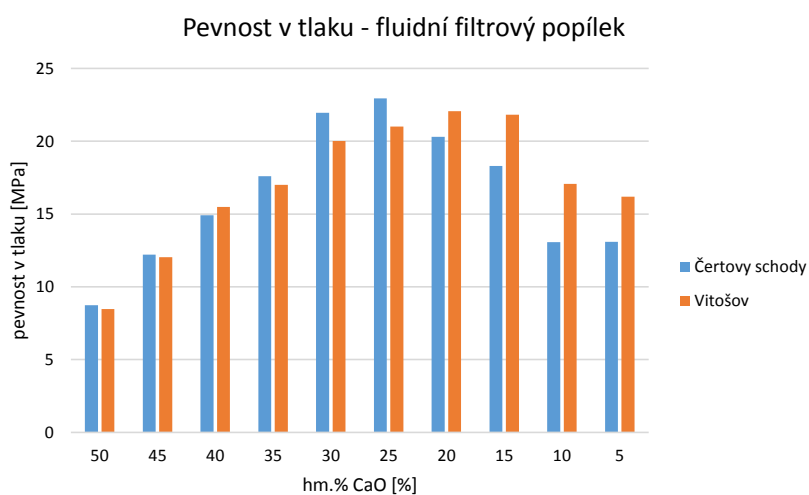
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	109	96,5	91	86,5	81,5	79	78	77,5	77,5	78,5

Tabulka 18: Směsi připravené z vápna Vitošov a fluidního filtrového popínku

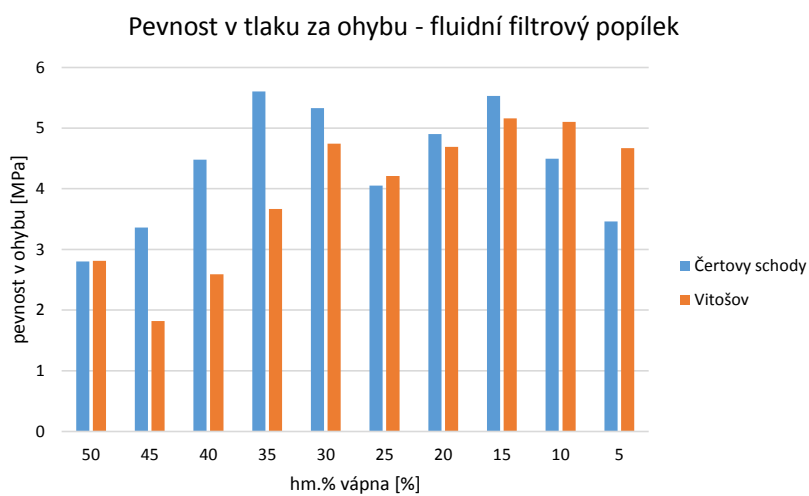
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Tuf [g]	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
H ₂ O [g]	103,25	97,5	91,25	87,5	86,25	82,5	77,25	76,75	74,5	74

V případě římského cementu s fluidním filtrovým popínkem bylo dosaženo velmi rychlého zatvrdnutí, a to v řádu jednotek hodin (3–5 h).

Pevnost v tlaku po 21 dnech dosáhla v případě několika vzorků pevnosti v tlaku přes 20 MPa. V případě vápna Čertovy schody to byly vzorky 30, 25 a 20 hm. % a pro vápno Vitošov 20 a 15 hm%. Zároveň pevnost v tahu za ohybu zde není nezanedbatelná. Viz obr. 35 a 36. Podobně jako fluidní ložový popílek, dosahovaly vzorky obsahující fluidní filtrový popílek měřitelnost pevnosti v tahu za ohybu. V některých případech až 5 MPa.

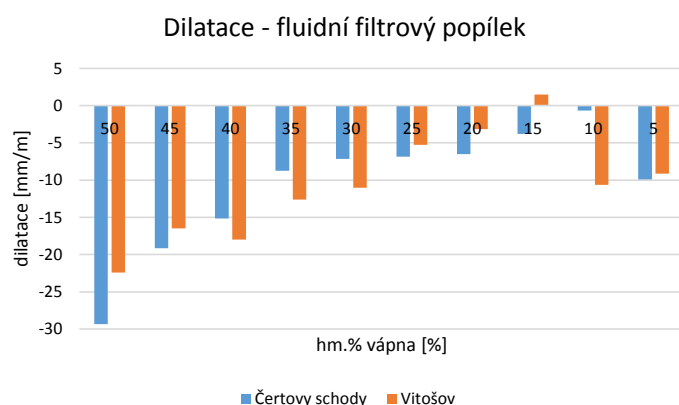


Obr. 35: Graf 21denní pevnosti v tlaku římského cementu obsahující fluidní filtrový popílek



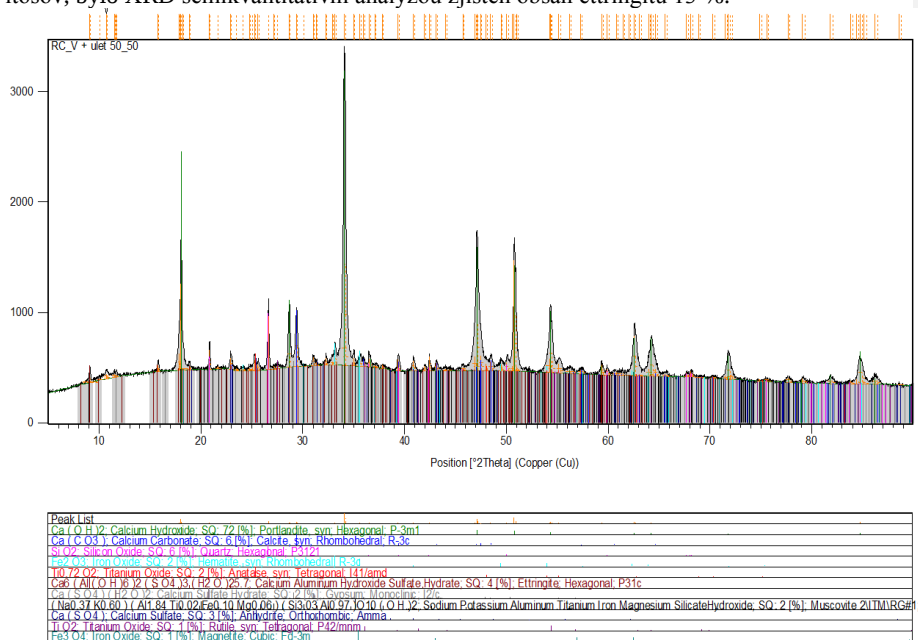
Obr. 36: Graf 21denní pevnosti v tahu za ohybu římského cementu obsahující fluidní filtrový popílek

Měřená dilatace trámečků římského cementu obsahující fluidní filtrový popílek klesala od obsahu 50 hm. % vápen do obsahu vápna 15 hm. % v případě vápna Vitošov a 10 hm. % vápna v případě vápna Čertovy schody. Poté dochází opět k mírnému zkrácení. V případě vzorku s obsahem 15 hm. % vápna Vitošov došlo k mírnému prodloužení. Dilataci zobrazuje graf na obr. 37.

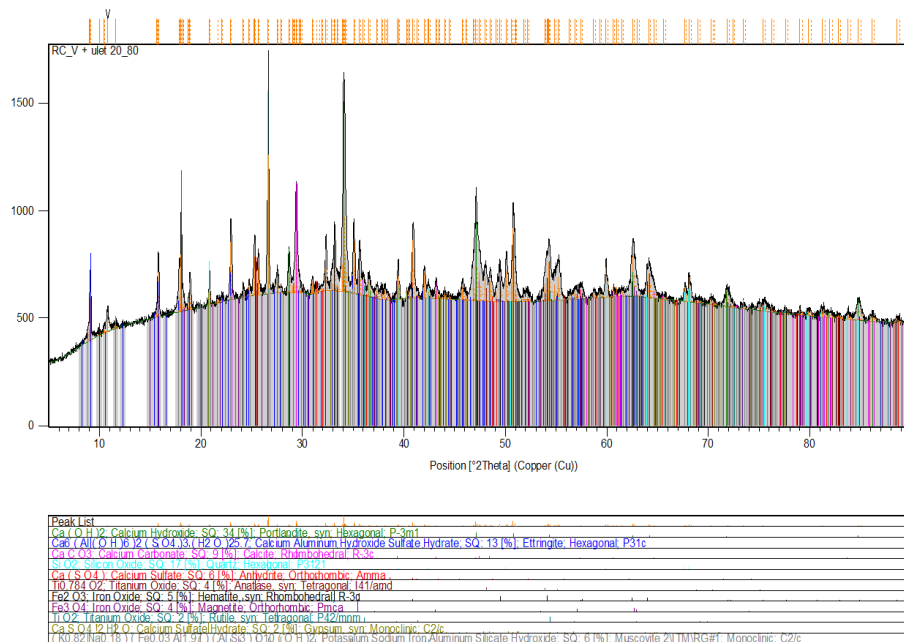


Obr. 37: Dilatace trámečků římského cementu obsahující fluidní filtrový popílek

Vzorky obsahující fluidní filtrový popílek se jeví jako druhý vhodný kandidát, jelikož dosahují nejvyšších pevností ze všech měřených vzorků. Zároveň je schopen při nízkém obsahu vápna (20–10 hm. %) dosáhnout nízké dilatace. Dle práškové analýzy XRD zde došlo k vytvoření ettringitu stejně jako v případě ložového popílku. Při obsahu 20 hm. % vápna Vitošov, bylo XRD semikvantitativní analýzou zjištěn obsah ettringitu 13 %.



Obr. 38: Difraktogram římského cementu obsahující 50 hm. % vápna a 50 hm. % fluidního filtrového popílku



Obr. 39: Difraktogram římského cementu obsahující 20 hm. % vápna a 80 hm. % fluidního filtrového popílku

5.7 Římský cement obsahující cihelný recyklát

Pro řadu římského cementu s cihelným recyklátem byla použita frakce obsahující částice menší než 0,315 mm. Z důvodu časové náročnosti experimentu byl snížen počet vzorků řady na 6. Byly vynechány vzorky obsahující 45, 35, 25 a 15 hm. % obsahu vápna.

Spotřeba vody pro přípravu záměsi byla nižší než u většiny vzorků a klesala s přibývajícím obsahem cihelné frakce. Spotřeba vody je zobrazena v tabulkách 19 a 20.

Okomentoval(a): [NJ(3): ano?

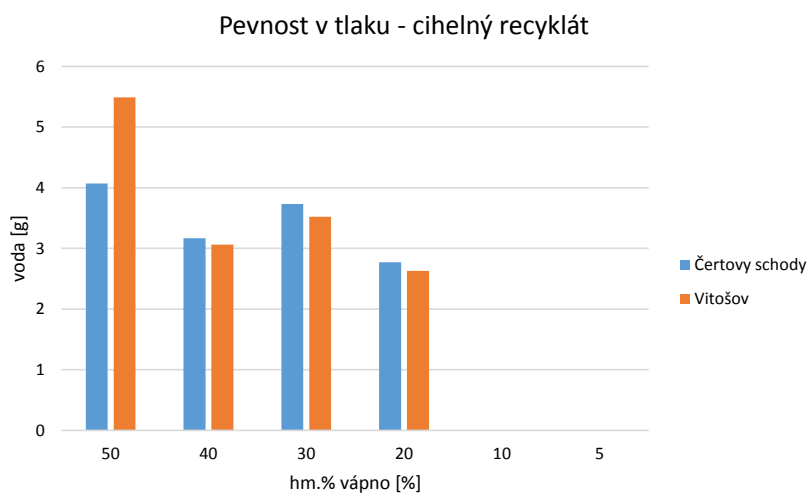
Tabulka 19: Směsi připravené z vápna Čertovy schody a cihelného recyklátu

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	-	40	-	30	-	20	-	10	5
Tuf [g]	50	-	60	-	70	-	80	-	90	95
H2O [g]	93	-	74,5	-	55,5	-	48,5	-	41,5	38,75

Tabulka 20: Směsi připravené z vápna Vitošov a cihelného recyklátu

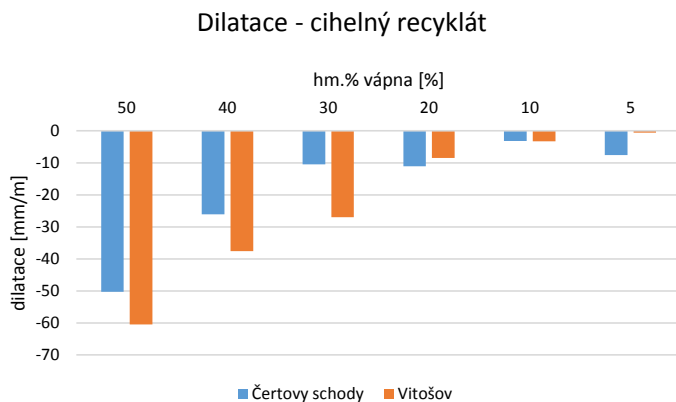
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	-	40	-	30	-	20	-	10	5
Tuf [g]	50	-	60	-	70	-	80	-	90	95
H2O [g]	94,25	-	75,5	-	55	-	48,75	-	42,5	40,75

Vzorky římského cementu obsahující cihelný recyklát zatvrdly ve formě do 24 h. Pevnost v tlaku po 21 dnech dosáhla nejvyšších pevností v tlaku s obsahem vápna 50 hm. %. S ubývajícím množstvím vápna klesala i naměřená pevnost v tlaku. Tato závislost byla pozorována pouze při použití cihelného recyklátu. V případě vzorků s 10 a 5 hm. % vápna nebylo dosaženo měřitelných pevností. Naměřené pevnosti v tlaku po 21 dnech jsou zobrazeny na obr. 40.



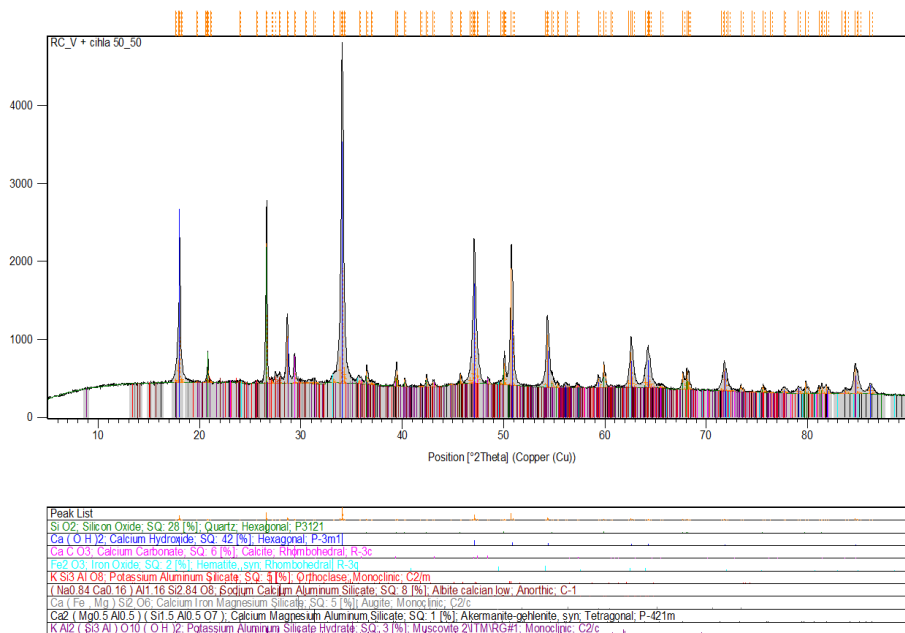
Obr. 40: Graf 21denní pevnosti v tlaku římského cementu obsahující cihelný recyklát

Dilatace trámečků římského cementu obsahující cihelný recyklát byla největší při 50 hm. % obsahu vápen a klesala od až k 10, resp. 5 hm. % obsahu vápna Čertovy schody, resp. Vitošov. Dilatace je zobrazena na obr. 41.

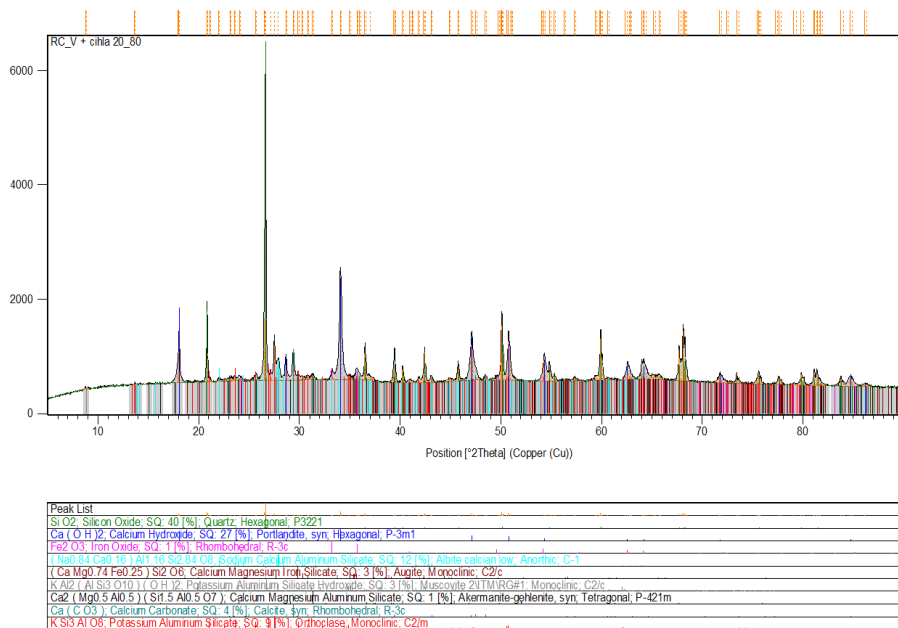


Obr. 41: Graf dilatace trámečků římského cementu obsahující cihelný recyklát

Římský cement s použitím cihelného recyklátu dosáhl malých pevností, které v kontrastu s ostatními pucolány, dosáhl nejvyšších pevností při největším obsahu vápna ve vzorku. Dle práškové analýzy XRD zde pravděpodobně nedošlo k významnější pucolánové reakci a cihelný recyklát zde pravděpodobně plní primárně funkci kameniva.



Obr. 42: Difraktogram římského cementu obsahující 50 hm. % vápna a 50 hm. % cihelného recyklátu



Obr. 43: Difraktogram římského cementu obsahující 20 hm. % vápna a 80 hm. % cihelného recyklátu

5.8 Římský cement obsahující metakaolin

Poslední použitou surovinou k přípravě římského cementu byl metakaolin. Z důvodu časové náročnosti experimentu byl snížen počet vzorků řady na 6. Reologické vlastnosti směsi metakaolinu a vápen se podobaly kašovité směsi vzniklé po smíšení sádry a vody než spíše cementové kaše jako u ostatních vzorků. Množství potřebné vody se jevílo podobné jako u fluidního filtrového popílku, avšak pokles spotřeby vody s klesajícím obsahem vápna ve vzorku byl mírně strmější.

Okomentoval(a): [NJ(4): ano?

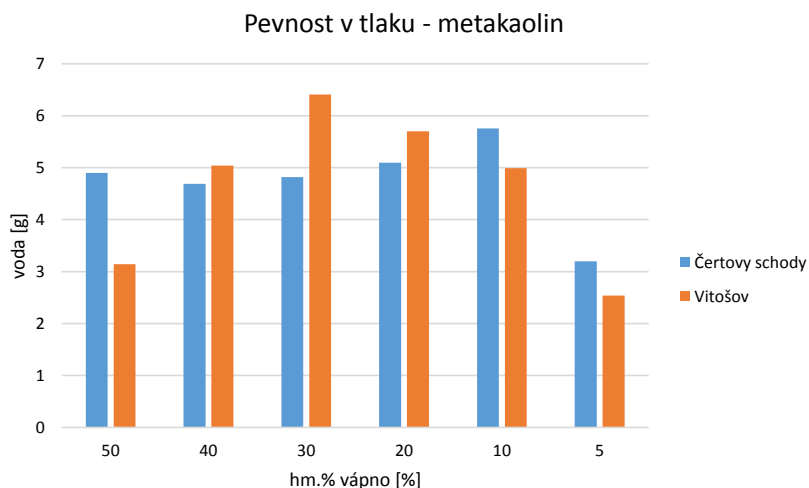
Tabulka 21: Směsi připravené z vápna Čertovy schody a metakaolinu

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	-	40	-	30	-	20	-	10	5
Tuf [g]	50	-	60	-	70	-	80	-	90	95
H ₂ O [g]	108,5	-	95	-	81,75	-	74	-	67,75	70

Tabulka 22: Směsi připravené z vápna Vitošov a metakaolinu

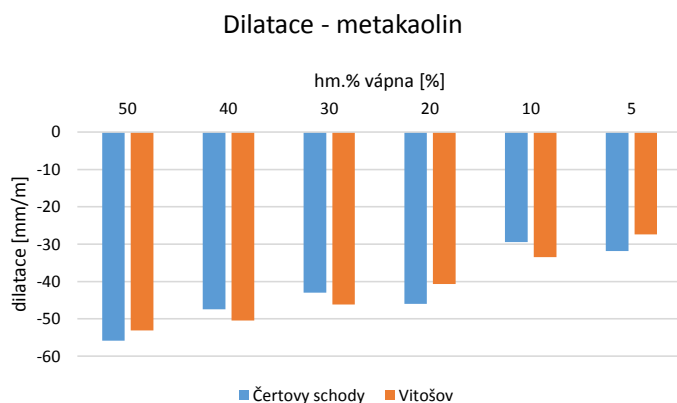
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO [g]	50	-	40	-	30	-	20	-	10	5
Tuf [g]	50	-	60	-	70	-	80	-	90	95
H ₂ O [g]	107	-	94	-	81,5	-	72,5	-	66,5	66,5

Vzorky římského cementu obsahující metakaolin zatvrdly přibližně po jednom dni. Pevnost v tlaku dosažená po 21 dnech dosahovala u většiny vzorků pevnosti kolem 5 MPa. Nejvyšší pevnost v tlaku dosáhl vzorek s obsahem 30 hm. % vápna Vitošov. Pevnost v tahu za ohybu byla pod mezí detekce přístroje. Pevnost v tlaku připravených vzorků je zobrazena na obr. 44.



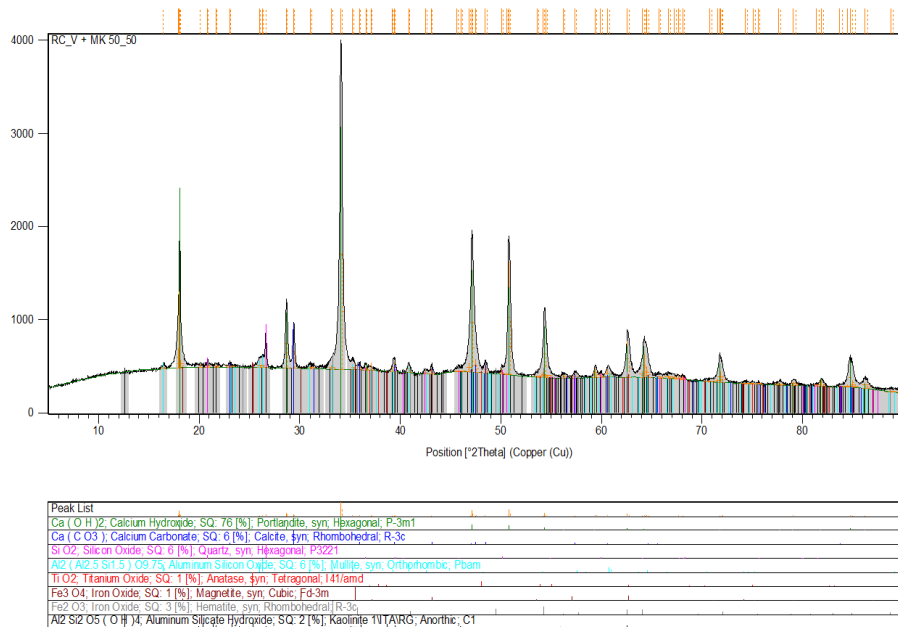
Obr. 44: Graf 21denní pevnosti v tlaku římského cementu obsahující metakaolin

Dilatace trámečků římského cementu obsahující metakaolin mírně klesala s klesajícím obsahem vápna, avšak ji nebyla schopna v žádném z měřených vzorků potlačit. Nejnižší smrštění bylo naměřeno při obsahu 5 hm. % vápna Vitošov se smrštěním 27,4 mm/m. Dilatace je zobrazena na obr. 45.

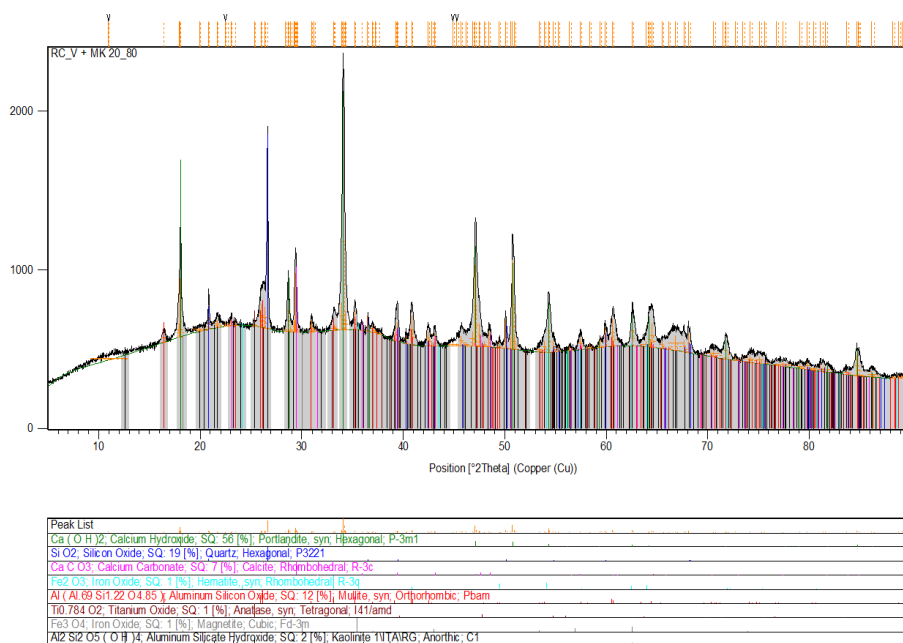


Obr. 45: Dilatace trámečků římského cementu obsahující metakaolin

Vzorky obsahující metakaolin dosáhly vyšších pevností, než většina jiných použitých pucolánů avšak tyto hodnoty pevností v tlaku jsou nízké i vůči pevnostem v tlaku u obou fluidních popílků. Druhou nevýhodou použití metakaolinu je smrštění, které bylo pozorováno u všech měřených vzorků. Výsledky práškové analýzy XRD, zobrazené na obr. 46 a 47, ukazují velké množství vzniklého portlanditu, který se podílí na naměřených pevnostech.



Obr. 46: Difraktogram římského cementu obsahující 50 hm. % vápna a 50 hm. % mikrosiliky

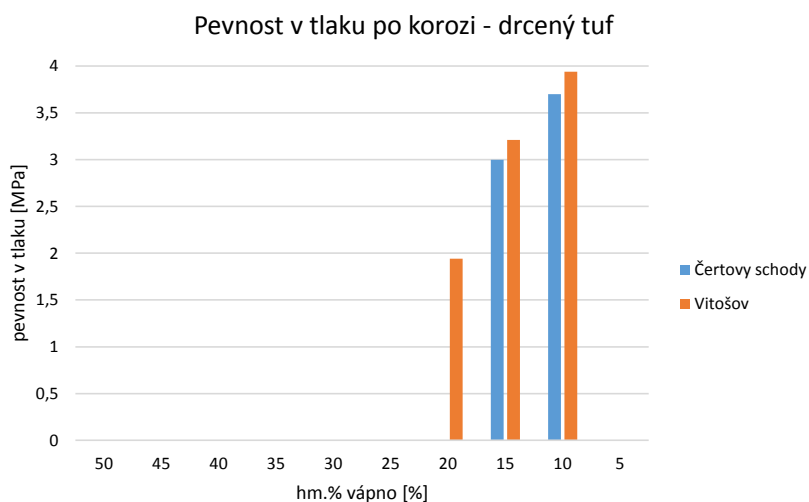


Obr. 47: Difraktogram římského cementu obsahující 20 hm. % vápna a 80 hm. % mikrosiliky

5.9 Vliv korozního prostředí

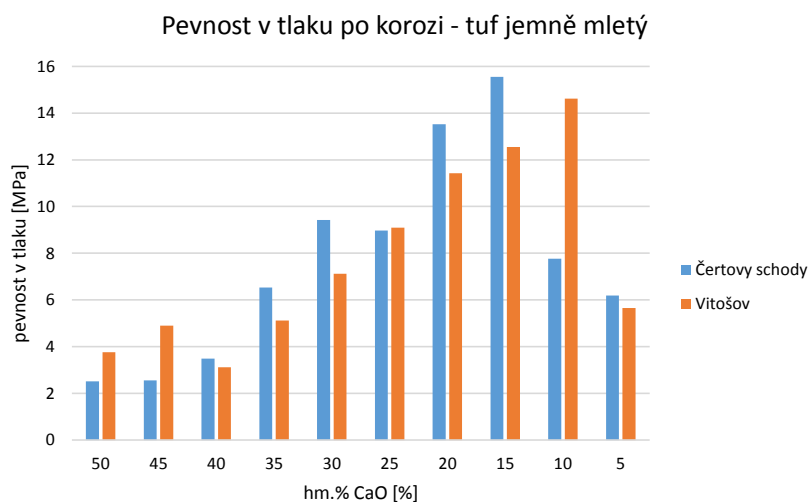
Trámečky byly vystaveny koroznímu prostředí po 21 dní, poté došlo ke zkoumání účinku slané vody na jednotlivé vzorky.

V případě drceného tufu došlo k rozpraskání a degradaci materiálu, a to v případě vzorků s vyšším obsahem vápna. Vzorky obsahující nižší obsah vápna (15 hm. % vápna Čertovy schody a 30 hm. % vápna Vitošov) nejevily známky degradace. Měřená pevnosti téměř u všech měřených vzorků byla pod mezí detekce přístroje. Pouze obsahy 20 a 15 hm. % vápna jevíly známky slabé pevnosti, ne větší než 4 MPa. Ačkoliv při obsahu 10 hm. % vápna došlo malému nárůstu pevnosti. Získané pevnosti v tlaku jsou zobrazeny v grafu na obr. 48. Lze se domnívat, že z dlouhodobého hlediska by si tento vzorek své mechanické vlastnosti neudržel jako ostatní vzorky této řady.



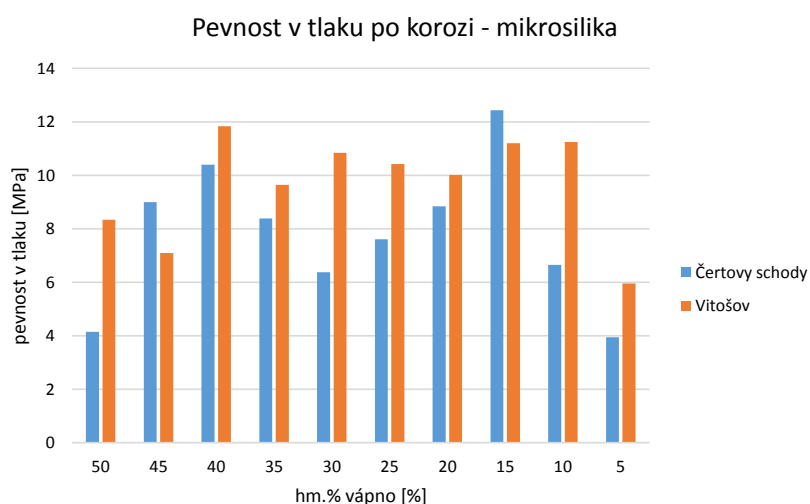
Obr. 48: Graf pevnosti v tlaku římského cementu obsahující drcený tuf po vystavení koroznímu prostředí

Jemně mletý tuf při uložení do korozního jevil známky trhlin již cca 1 minutu po setrvání v korozním prostředí, avšak po 21 dnech nedošlo k totální degradaci materiálu, ale došlo k vysokému nárůstu pevnosti oproti vzorkům, které nebyly vystaveny koroznímu prostředí. Některé vzorky obsahující 20–10 hm. % vápna dosahovaly více než 12 MPa, lze zde tedy pozorovat až čtyřnásobný nárůst pevnosti. Dosažené pevnosti jsou zobrazeny na obr. 49.



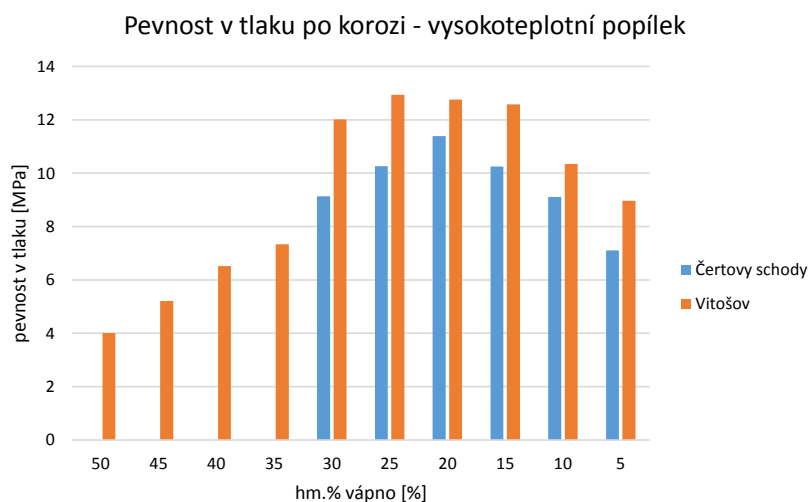
Obr. 49: Graf pevnosti v tlaku římského cementu obsahující jemně mletý po vystavení koroznímu prostředí

Vzorky římského cementu obsahující mikrosiliku byly na povrchu pokryty vrstvou kalcitu. Vzhledem k prasklinám ve vzorcích, které vznikly při tuhnutí a tvrdnutí na vzduchu, nelze jednoznačně určit tvorbu prasklin v korozním prostředí. U většiny vzorků došlo k mírnému nárůstu pevnosti v tlaku, která dosáhla v některých případech přes 10 MPa, a to převážně u vápna Vitošov. Avšak např. u 50 a 5 hm. % obsahu vápna došlo k mírnému poklesu pevnosti v tlaku. Přehled dosažených pevností po působení korozního prostředí je zobrazeno na obr. 50.



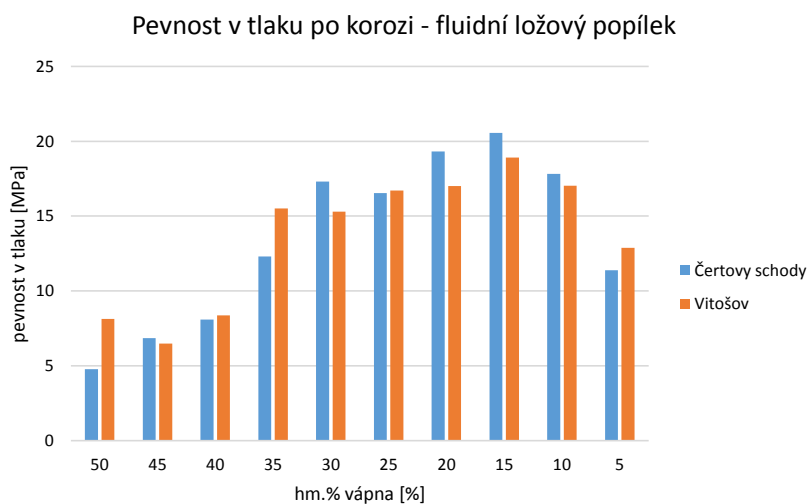
Obr. 50: Graf pevnosti v tlaku římského cementu obsahující mikrosiliku po vystavení koroznímu prostředí

Řada obsahující vysokoteplotní popílek se výrazně lišila v případě použití typu vápna. V případě použití vápna Vitošov nedošlo k degradaci v celé vytvořené sadě trámečků. Řada s vápnem Čertovy schody nejevila známky porušení od 5 do 30 hm. % vápna, při 35 hm. % bylo možno pozorovat praskliny v materiálu. Ostatní vzorky (tj. s obsahem 35–50 hm. % vápna) se rozpadly pravděpodobně z důvodu vnitřního pnutí, proto také z tohoto důvodu nebylo možné změřit jejich pevnost v tlaku. Nejlepší dosažené pevnosti lze nalézt u vzorků obsahující 30 a 15 hm. % vápna, které v případě vápna Vitošov dosahuje pevností přes 12 MPa. Vápno Čertovy schody zde také dosahuje nejvyšších pevností, avšak zpravidla dosahuje pevnosti o 2 MPa nižší. Graf naměřených pevností je zobrazen na obr. 51.



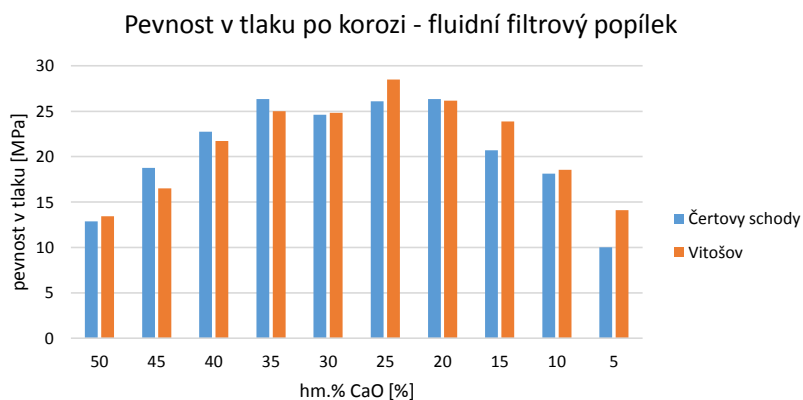
Obr. 51: Graf pevnosti v tlaku římského cementu obsahující vys. popílek po vystavení koroznímu prostředí

U vzorků obsahující fluidní ložový popílek s 5 hm. % vápna došlo k viditelným povrchovým prasklínkám na povrchu vzorku. U ostatních nebyly pozorovány viditelné změny. Mechanické pevnosti se po uložení v korozním prostředí se mírně zvýšily u téměř všech vzorků. Mírným navýšením lze spíše poukázat na stálost těchto vzorků v korozním prostředí, než na zvýšení mechanických vlastností jako např. při použití mletého tufu. Vzorku s obsahem vápna 10 – 30 hm. % dosahovaly nejvyšších pevností v tlaku a to přes 15 MPa. V případě vzorku s 20 hm. % obsahem vápna Čertovy schody bylo dosaženo 20,6 MPa pevnosti v tlaku. Vzorky obsahující větší podíl vápna dosahovaly nízkých pevností méně než 9 MPa. Naměřené pevnosti jsou zobrazeny na obr. 52.



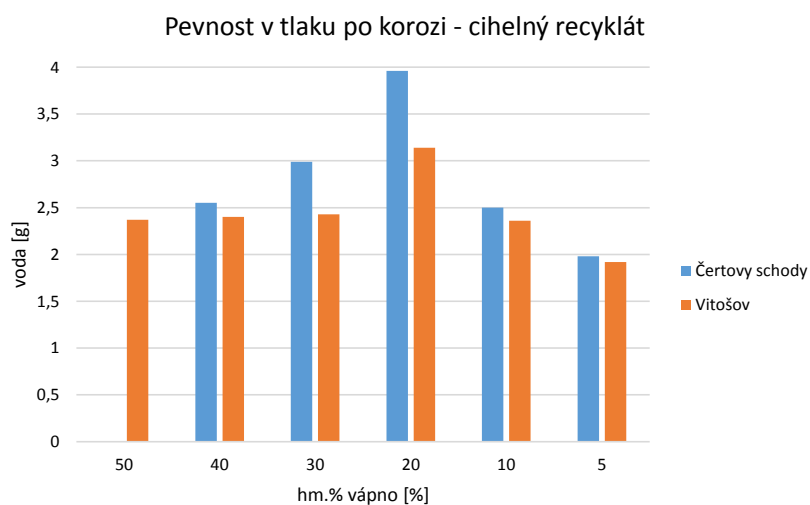
Obr. 52: Graf pevnosti v tlaku římského cementu obsahující fluidní ložový popílek po vystavení koroznímu prostředí

Vzorky obsahující fluidní filtrový popílek po vytažení z korozního prostředí nejevily žádné viditelné změny. Mechanické vlastnosti římského cementu s obsahem fluidního filtrového popílku dosáhly lepších pevností při vystavení korozního prostředí než bez jeho aplikace vyjma vzorků s 5hm. % obsahem vápna. Navýšení pevnosti lze pozorovat v případě 15 a 40 hm. % obsahu vápna mezi 4 – 7 MPa. Nejvyšší naměřenou pevností byl vzorek s obsahem 25 hm. % vápna Vitošov jehož hodnota dosáhla 28,5 MPa.



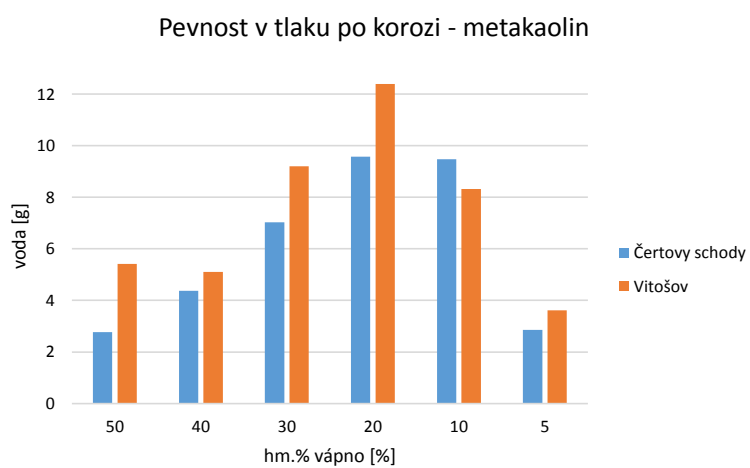
Obr. 53: Graf pevnosti v tlaku římského cementu obsahující fluidní filtrový popílek po vystavení koroznímu prostředí

Vzorky římského cementu obsahující cihelný recyklát nejevily po vystavení korozi žádné pozorovatelné změny. Mechanické vlastnosti se změnily, včetně závislosti pevnosti v tlaku, která se přiblížila ostatních vzorků (tedy nárůst pevnosti k 20 – 10 hm. % obsahu vápna). Pevnost v tlaku se vyjma vzorku s obsahem 20 hm. % vápna Vitošov snížila oproti vzorkům, které nebyly vystaveny koroznímu prostředí. Vzorek obsahující 50 hm. % vápna Čertovy schody dosáhl pevností pod mezí detekce přístroje. Získané pevnosti zobrazuje graf na obrázku 54.



Obr. 54: Graf pevnosti v tlaku římského cementu obsahující cihelný recyklát po vystavení koroznímu prostředí

Římský cement obsahující metakaolin jevil známky porušení v podobě prasklin v materiálu. U většiny vzorků došlo k nárůstu pevnosti v tlaku. Největší nárůst lze pozorovat o 20 hm. % vápna, kdy došlo k přibližně dvojnásobnému nárůstu. U vzorků s 50 a 5 hm. % vápna Vitošov došlo k minimálnímu růstu pevnosti, avšak u vápna Čertovy schody došlo k poklesu. Získané pevnosti po 21 dnech uložení do korozního prostředí jsou zobrazeny na obr. 55.



Obr. 55: Graf pevnosti v tlaku římského cementu obsahující metakaolin po vystavení koroznímu prostředí

5.10 Srovnání pevností připravených římských cementů

Pro větší přehlednost bude tato kapitola srovnávat vybrané vzorky z celého souboru všech druhů připravených římských cementů. Pro srovnání byla vybrána směs vždy s 20 hm. % vápna a přidaného pucolánu, neboť se obsah 20 hm. % jevil průměrně jako nejlepší kandidát s nejlepšími mechanickými vlastnostmi z celé jedné vytvořené sady.

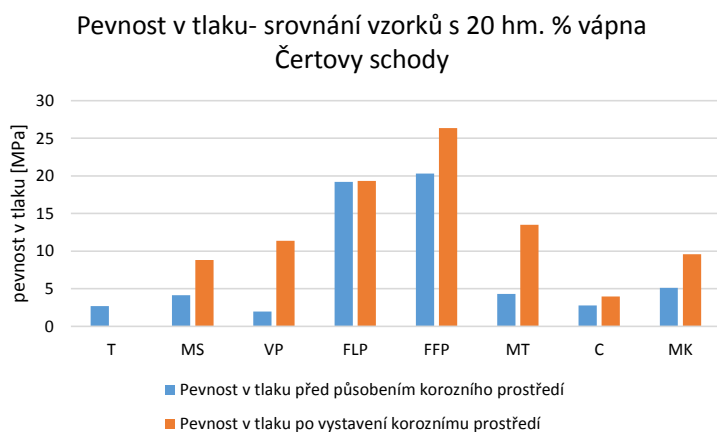
Fluidní popílky se jeví jako nevhodnější surovinou, neboť dosahují obecně nejvyšších mechanických pevností, zvlášť pevnosti v tlaku (Obr. 56 a Obr. 57).

Druhou nejlepší skupinu tvoří vysokoteplotní popílek a mletý tuf, které sice nemají tak vysoké pevnosti, ale po vystavení koroznímu prostředí vykazovaly vysoký nárůst pevností na přibližně polovinu pevností v tlaku vůči fluidním popílkům ve většině případů.

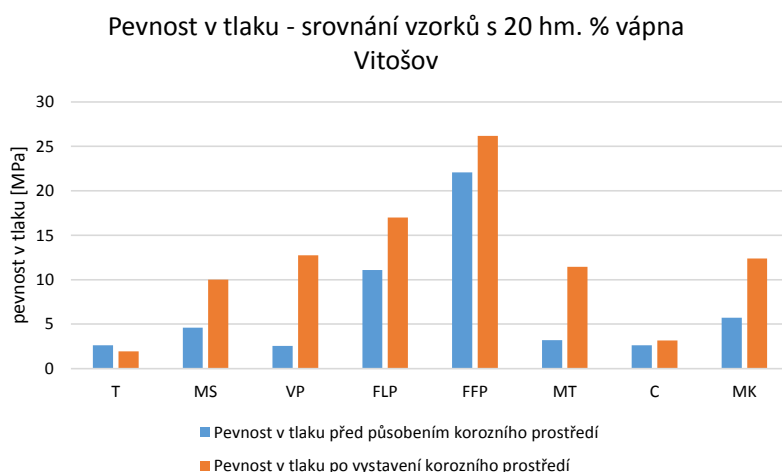
Římský cement obsahující metakaolin dosahuje po 21 dnech nízkých pevností, ale je schopen dosáhnout po vystavení působení mořské vody pevnosti v tlaku 12 MPa při použití vápna Vitošov.

Pro přehledné zobrazení jsou uvedeny grafy na Obr. 56 a Obr. 57 s následující legendou. Grafy srovnávají pevnost v tlaku 20 hm. % vápna před a po vystavení působení korozního prostředí. Legenda:

T	drcený tuf
MS	mikrosilika
VP	vysokoteplotní popílek
FLP	fluidní ložový popílek
FFP	fluidní filtrový popílek
MT	mletý tuf
C	cihelňový recyklát
MK	metakaolin

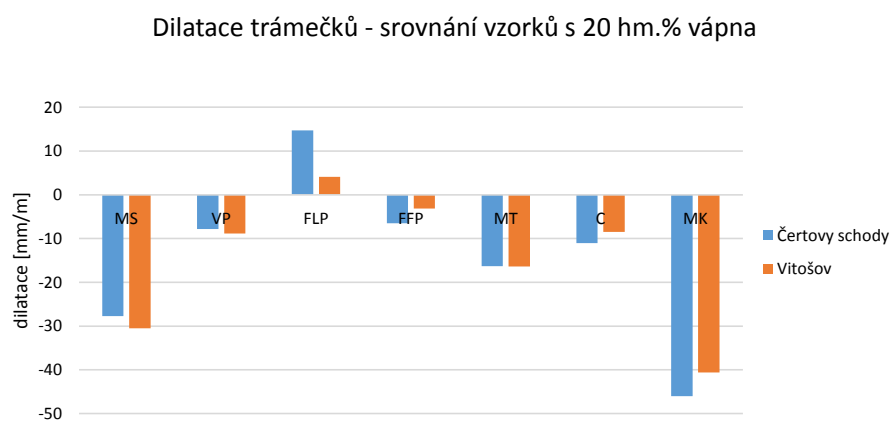


Obr. 56: Graf pevností v tlaku před a po vystavení koroznímu prostředí vzorků s 20 hm. % vápna Čertovy schody



Obr. 57: Graf pevností v tlaku před a po vystavení koroznímu prostředí vzorků s 20 hm. % vápna Vitošov

Dilatace trámečků po 21 dnech dosahuje u 5 vzorků obsahujících 20 hm. % vápna menšího smrštění než 10 mm/m a to u vysokoteplotního popílku, fluidního filtrového popílku a cihelného recyklátu. Mikrosilika a metakaolin dosahují smrštění vyšší než 25 mm/m u obou typů použitých vápen. Římský cement obsahující fluidní filtrový popílek jako jediný z porovnávaných vzorků dosáhne mírného prodloužení.



Obr. 58: Graf srovnání dilatace trámečků po 21 dnech ve srovnání 20 hm. % vápna ve vzorku

6 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá přípravou napodobenin římského cementu, který se vyznačuje zvýšenou odolností vůči koroznímu prostředí. Pro přípravu jednotlivých vzorků byly použity vápence z lomů Čertovy schody a Vitošov. Jako náhrada sopečného popela s pucolánovými vlastnostmi byly použity převážně technogenní materiály s pucolánovými vlastnostmi. V inspiraci z dochovaných římských textů Vitruvia byly zvoleny poměry pucolánu a vápna od 50 do 5 hm. % vápna v připravených směsích.

Nejprve byl vždy zjištěn podíl potřebné vody nutné pro přípravu cementové kaše. Poté byly připraveny vzorky, které byly zkoumány v mechanických vlastnostech a dilataci po 21 dnech a následně po uložení v korozním prostředí mořské vody byla zkoumána změna mechanických vlastností, zvláště pevnost v tlaku. Pro charakterizaci fázového složení vybraných směsí byla použita analýza práškového XRD.

Jako nejvhodnější podíl vápna a pucolánu se jeví 20 hm. % vápna, které přibližně odpovídá antickým textům. U tohoto podílu, či u vzorků s blízkých tomuto podílu, bylo po 21 dnech, kdy byly vzorky ponechány na vzduchu, dosahováno nejvyšších pevností, vyjma vzorku obsahující cihelný recyklát, který dosáhl nejvyšších pevností při 50 hm. % vápna. Zároveň u těchto vzorků bylo zaznamenáno nejnižší smrštění.

Rozdíly použití druhu vápna nečinily u většiny vzorků příliš velké rozdíly, přesto vzorky obsahující vápno připravené z vápence z lomu Vitošov dosahovalo mírně lepších pevnostních hodnot u většiny vzorků a také vykazovalo mírně nižší spotřebu záměsové vody.

Vzorky obsahující oba typy fluidních popílků se jeví jako nejvhodnější přísada, neboť dosáhly nejlepších mechanických vlastností ze všech měřených vzorků, které dosáhly pevností kolem 20 MPa při výše zmíněném podílu a vzorků tomuto podílu blízkých. Dle práškové rentgenové analýzy byl u těchto vzorků zjištěn vznik ettringitu, který se pravděpodobně podílí na získaných pevnostech vzorků.

Ostatní vzorky po 21 dnech zrání v laboratorním prostředí jeví nízké pevnosti v tlaku, práškovou analýzou nebyl zjištěn vznik nových minerálů, vyjma kalcitu a portlanditu, vzniklé hašením vápna a jeho následnou karbonatací. Lze se tedy domnívat, že tyto vzorky jsou směsí vápna a „mikrokameniva“.

Vzorky po uložení do korozního prostředí mořské vody vykazaly ve většině případů navýšení pevnosti v tlaku, a to nejvýrazněji již při zmíněném podílu vápna. U některých vzorků při použití mletého tufu, mikrosiliky a vysokopecního popílku lze nalézt nárůst pevnosti přibližně 2 až 4násobně. I přes tento nárůst však nebylo nedosaženo takových pevností, které byly dosaženy při použití fluidních popílků, zvláště filtrového, u kterého došlo k navýšení na 26 MPa pevnosti v tlaku při obsahu 20 hm. % vápna Vitošov.

Tato práce ukazuje možnost použití kombinace vzdušného vápna a látek s pucolánovými vlastnostmi, které mohou dosáhnout relativně dobrých mechanických vlastností a zároveň odolát koroznímu kapalnému prostředí.

Vzhledem k dosaženým výsledkům při testech v korozním prostředí, se přímo nabízí experimentovat s přidávkou vybraných solí přímo do záměsové vody při hydrataci těchto historických pojivových systémů.

Okomentoval(a): [NJ(5): KAM?

Okomentoval(a): [NJ(6): zmínit Vaterit?

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] AHMAD, Zahra. Why modern mortar crumbles, but Roman concrete lasts millennia. *Science* [online]. 2017 [cit. 2018-12-10]. DOI: 10.1126/science.aan7051. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/news/2017/07/why-modern-mortar-crumbles-roman-concrete-lasts-millennia>
- [2] Historie betonu. *eBeton* [online]. [cit. 2018-11-29]. Dostupné z: <http://www.ebeton.cz/historie>
- [3] *Beton: Příručka technologa*. Praha, 2010.
- [4] *Anorganická pojiva. Institut geologického inženýrství* [online]. Ostrava: Technická univerzita Ostrava – Hornicko-geologická fakulta, 2007 [cit. 2019-01-01]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html
- [5] *Maxpixel* [online]. 2016 [cit. 2019-03-10]. Dostupné z: <https://www.maxpixel.net/>
- [6] TIŠLOVÁ, Renata. Románský cement: výroba, zpracování, složení, hydratace. *Zpravodaj STOP: časopis Společnosti pro technologie ochrany památek*. 2011, 13(4), 8-13. ISSN 1212-4168.
- [7] LÁNÍK, Jaroslav. *Dvě tisíciletí vápenictví a cementárenství v českých zemích*. Česko: Svaz výrobců cementu a vápna Čech, Moravy a Slezska, 2001. Jubilejní publikace. Výzkumný ústav maltovin.
- [8] GECKO, Tomáš. *Cementárna v Radotíně–založení, produkce, podnikatelské strategie*. Praha, 2011. Bakalářská práce. FF UK. Vedoucí práce Prof. PhDr. Eduard Kubů, CSc .
- [9] CÍLEK, Václav. Egyptské malty materiály a používané technologie. *Pražské egyptologické studie*. Praha: Český egyptologický ústav FF UK, 2012, 2012(9), 32-37. ISSN 1801-3899.
- [10] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [11] BOHÁČ, Martin. *Vývoj cementových směsí pro sklovláknový kompozit*. Brno, 2011. Disertační práce. Masarykova univerzita.
- [12] ROVNANÍKOVÁ, Pavla. *Vlastnosti betonů modifikovaných minerálními přísadami* [online]. Kalorimetrický seminář, [2011][cit. 2019-01-21]. Dostupné z: http://uchp.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/KS2011_Rovnanikova.pdf
- [13] SNELLINGS, R., G. MERTENS a J. ELSEN. Supplementary Cementitious Materials. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2012, 74(1), 211-278. DOI: 10.2138/rmg.2012.74.6. ISSN 1529-6466. Dostupné také z: <https://pubs.geoscienceworld.org/rimg/article/74/1/211-278/140929>
- [14] KURKOVÁ, Zuzana. Ekologické využívání vysokopecní strusky ve stavebnictví. *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava. Řada stavební* [online]. 2007, 7(1), 127-130 [cit. 2019-01-30]. ISSN 1213-1962. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/64575>
- [15] JELÍNKOVÁ, Jiřina. *Studium trvanlivosti betonů s popílky v prostředí XF*. Brno, 2014. 57 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební,

- Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Rudolf Hela, CSc.
- [16] ČECHMÁNKOVÁ, Monika. *Surovina pro výrobu římského cementu* [online]. Olomouc, 2010 [cit. 2019-31-01]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/kd2iea/>. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce: Petr Sulovský.
 - [17] VÁLEK, Jan. *Návrh a výroba specializovaných vápenných pojiv pro obnovu památek s využitím historických technologií* [online]. In: 2015 [cit. 2019-23-01]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/17592414-Navrh-a-vyroba-specializovanych-vapennych-pojiv-pro-obnovu-pamatek-s-vyuzitim-historickych-technologii.html>
 - [18] CECH, Brigitte. *Technika v antice*. Praha: Grada, 2013. ISBN 978-80-247-3786-7.
 - [19] VITRUVIUS POLLIO, Marcus. *Deset knih o architektuře*. Praha: Svoboda, 1979. ISBN 25-109-79.
 - [20] Římský beton. *Antický svět* [online]. 2017 [cit. 2019-21-01]. Dostupné z: <http://www.antickysvet.cz/26146n-beton>
 - [21] OLESON, John Peter, Christopher BRANDON, Steven M. CRAMER, Roberto CUCITORE, Emanuele GOTTI a Robert L. HOHLFELDER. The ROMACONS Project: a Contribution to the Historical and Engineering Analysis of Hydraulic Concrete in Roman Maritime Structures. *International Journal of Nautical Archaeology* [online]. 2004, 33(2), 199-229 [cit. 2019-28-02]. DOI: 10.1111/j.1095-9270.2004.00020.x. ISSN 10572414. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1095-9270.2004.00020.x>
 - [22] Seznam.cz. *Mapy.cz* [online] [cit. 2019-25-04] Dostupné z: <https://mapy.cz/>
 - [23] GIUSEPPE, Margani. *Costruzione e recupero dell'opera muraria.: Regola dell'arte" e interventi di consolidamento*. Palermo: IL Lunario, 2009. ISBN 978-88-8181-100-7.
 - [24] WITZE, Alexandra. Seawater is the secret to long lasting roman concrete. *Nature* [online]. [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.nature.com/news/seawater-is-the-secret-to-long-lasting-roman-concrete-1.22231>
 - [25] BARTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961.
 - [26] OHBA, Tsukasa a Mitsuhiro NAKAGAWA. Minerals in Volcanic Ash 1: Primary Minerals and Volcanic Glass. *Resources Conservation and Recycling* [online]. 2002, 2002, 2002(3), 41-51 [cit. 2019-03-12]. ISSN 0921-3449. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/228765904_Minerals_in_Volcanic_Ash_1_Primary_Minerals_and_Volcanic_Glass
 - [27] Vulkanolith. *Dr. Hoffmann* [online]. 2018 [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: <https://www.drhoffmann.cz/vulkanolith-sopecny-popel-450g-id240.html>
 - [28] Pyroklastické horniny. *Gelogická encyklopedie* [online]. Brno: Česká geologická služba, 2001 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?pyroklasticke_horniny

- [29] KING, Hobart M. Tuff: An igneous rock that forms from the debris ejected by an explosive volcanic eruption. *Geology.com* [online]. [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://geology.com/rocks/tuff.shtml>
- [30] Vyvřeliny. *Stavební fakulta ČVUT v Praze* [online]. [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <http://departments.fsv.cvut.cz/k135/wwwold/webkurzy/petro/vyvrel.html>
- [31] REJNUŠ, Jiří. Suevitský tras. *Prisma Consult* [online]. [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <http://www.prismaconsult.cz/suevitsky-tras-1>
- [32] JACKSON, M. D., S. R. CHAE, S. R. MULCAHY, et al. Unlocking the secrets of Al-tobermorite in Roman seawater concrete. *American Mineralogist* [online]. 2013, **98**(10), 1669-1687 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.2138/am.2013.4484. ISSN 0003-004X. Dostupné z: <https://pubs.geoscienceworld.org/ammin/article/98/10/1669-1687/45726>
- [33] ČÁCHOVÁ, Monika. *Použití cihelného obrusu v omítkových směsích*. Praha, 2017. Disertační práce. ČVUT. Vedoucí práce Martin Keppert.
- [34] KOMARNENI, Sridhar a Della M. ROY. New tobermorite cation exchangers. *Journal of Materials Science* [online]. 1985, **20**(8), 2930-2936 [cit. 2018-11-02]. DOI: 10.1007/BF00553057. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00553057>
- [35] JACKSON, M. D., S. R. CHAE, S. R. MULCAHY, et al. Unlocking the secrets of Al-tobermorite in Roman seawater concrete. *American Mineralogist* [online]. 2013, **98**(10), 1669-1687 [cit. 2019-03-20]. DOI: 10.2138/am.2013.4484. ISSN 0003-004X. Dostupné z: <https://pubs.geoscienceworld.org/ammin/article/98/10/1669-1687/45726>
- [36] Composition of seawater. *Lenntech*. [11-14-2018] Dostupné z: <http://www.lenntech.com/composition-seawater.htm>
- [37] STUMM, Werner a James J. MORGAN. *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. [2d ed.]. New York: Wiley, c1981. ISBN isbn0471048313.
- [38] Ocean salinity explains climate phenomena. In: *Clisap* [online]. 2016 [cit. 2018-10-30]. Dostupné z: <http://www.clisap.de/clisap/about-us/news/ocean-salinity-explains-climate-phenomena-1/>
- [39] ŠKVÁRA, František. *Technologie anorganických pojiv II: užití maltovin : koroze cementu*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 8070802251.
- [40] Case study concrete in sea water. *Civil Graduate* [online]. [cit. 2018-11-08]. Dostupné z: <http://www.civilgraduate.com/2016/02/case-study-concrete-in-sea-water.html>
- [41] MISHRA, Gopal. Durability of reinforces concrete to enviroment. *The Constructor* [online]. [cit. 2019-11-09]. Dostupné z: <https://theconstructor.org/concrete/durability-of-reinforced-concrete-to-environment/8894/>
- [42] Slovní - XI - koroze betonu. *Architektura, stavebnictví* [online]. [cit. 2019-05-09]. Dostupné z: <http://stavebnictvi-architektura.studentske.cz/2007/12/slovník-xi-koroze-betonu.html>

- [43] VALÍKOVÁ, Kateřina. *Atmosferická koroze historických betonových staveb*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce Pavla Rovnaníková.
- [44] ŠAMÁNKOVÁ, Markéta. *Studium interakcí infiltračních vod na kontaktu ostění tunelu a horninového prostředí (tunel Panenská, Petrovice)*. Brno, 2009. Rešerše. Masarykova univerzita. Vedoucí práce Josef Zeman.
- [45] ROVNANÍKOVÁ, Pavla, Pavel ROVNANÍK a Richard KŘÍSTEK. *Stavební chemie*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2005. ISBN 80-7204-410-9.
- [46] Volcano Black 8L. *Rataj* [online]. [cit. 2019-02-10]. Dostupné z: https://www.rataj-spj.cz/substraty/1179-volcano-black-8l?utm_source=biano.cz&utm_medium=cpc&utm_content=39322393&utm_campaign=biano%2Bakvarijní-potreby&utm_term=11e968ef-1a0a-0958-8cc1-0242ab9a76f3
- [47] PABST, W., GREGOROVÁ, E. *Charakterizace částic a částicových soustav* [online]. Praha: VŠCHT, 2007 [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20version_.pdf
- [48] Laser Diffraction Methods. *Suvis* [online]. 2012 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://suvis-gmbh.de/en/messtechnik/beugungsspektrometer/>
- [49] OPRAVIL, Tomáš. *Příprava a vlastností románského cementu* [online]. Brno, 2009 [cit. 2019-03-30]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/1916>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jaromír Havlica.
- [50] PTÁČEK, Petr. *Praktikum z preparativních a testovacích metod I.: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod stavebních a technických pojiv - cementu, vápna, sádry a vodního skla*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN 978-80-214-4392-1.
- [51] Prášková difrakce. *Krystalografická společnost* [online]. [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: www.xray.cz/kfes/vyuka/lp/pd.htm
- [52] FILIP, Jan. *RTG prášková difrakce a RTG fluorescenční spektroskopie v (nano)materiálovém výzkumu* [online]. Olomouc: UPOL, 2010. [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: <http://nanosystemy.upol.cz/upload/8/difrakce.pdf>
- [53] Chapelle test. *Metakaolin.info* [online]. [cit. 2019-05-09]. Dostupné z: <https://metakaolin.info/quality-criteria/chapelle-test.html>
- [54] NAVRÁTILOVÁ, Eva. *Metody stanovení pucolánové aktivity* [online]. In: Studenská vědecká konference 2012. Ostrava: Přírodovědecká fakulta Ostravské univerzity v Ostravě, 2012. s. 14-17. ISBN: 978-80-7368-966-7 Dostupné: <http://konference.osu.cz/svk/sbornik2012/pdf/budoucnost/chemie/navratilova.pdf>

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

č. – číslo

ČS – (vápno z lomu) Čertovy schody

hm. % – hmotnostní procenta

obj. % – objemová procenta

OR – odměrný roztok

OPC – běžný portlandský cement (ordinary portland cement)

př. Kr. – před Kristem

RTG – rentgen, rentgenový

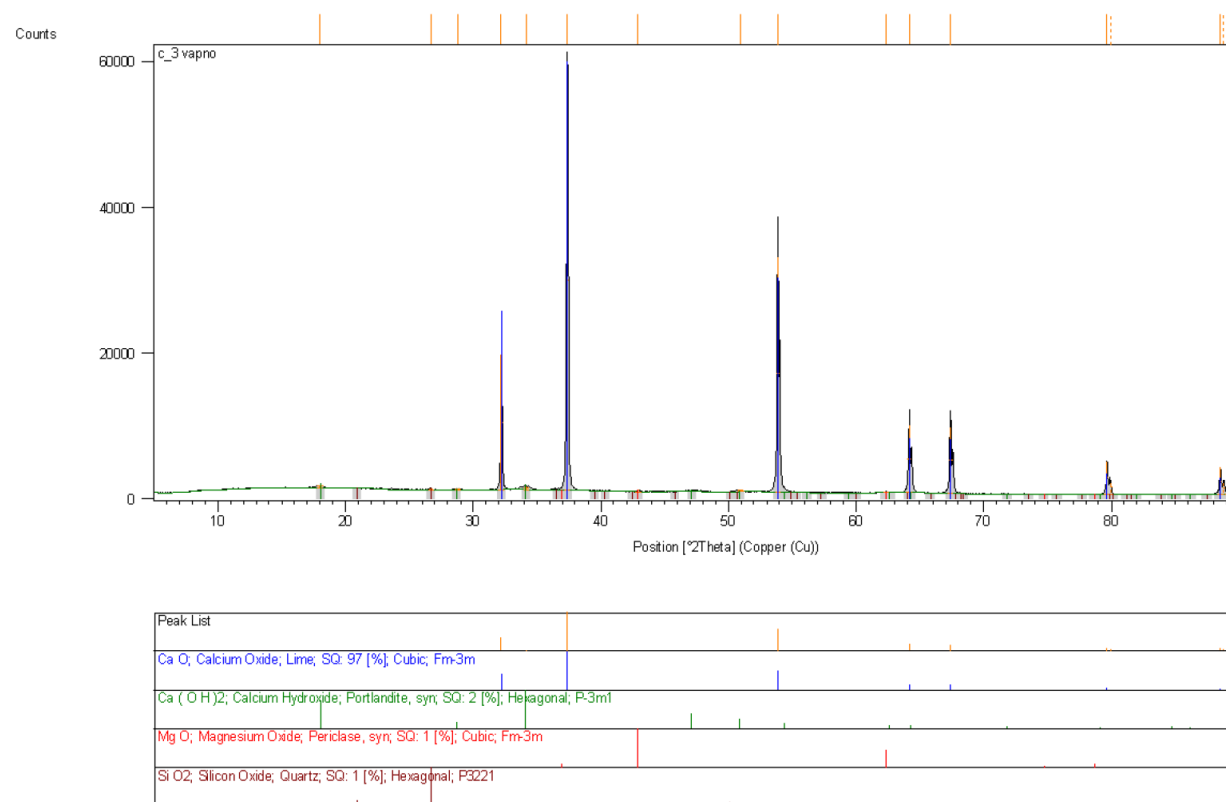
XRD – rentgenová difrakce (X-ray diffraction)

V – (vápno z lomu) Vitošov

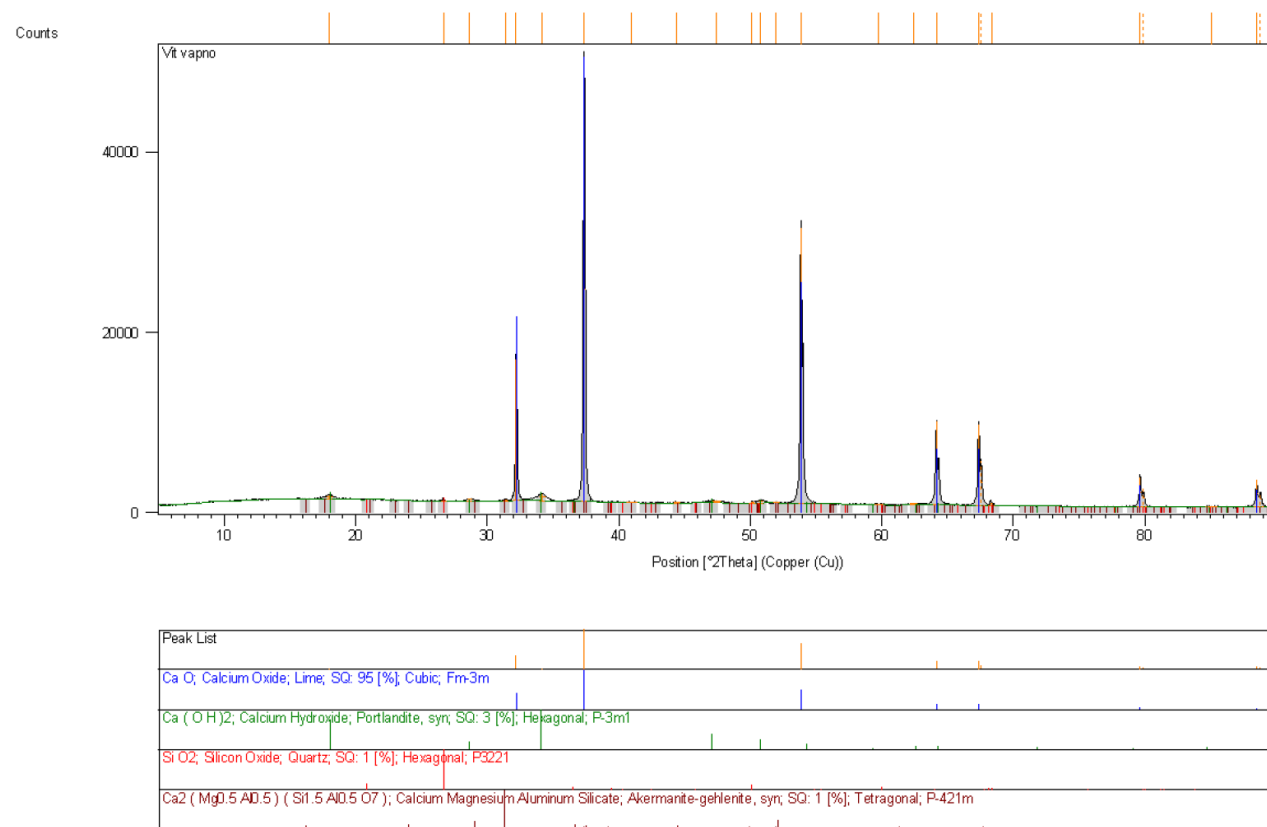
vys. - vysokoteplotní

9 PŘÍLOHY

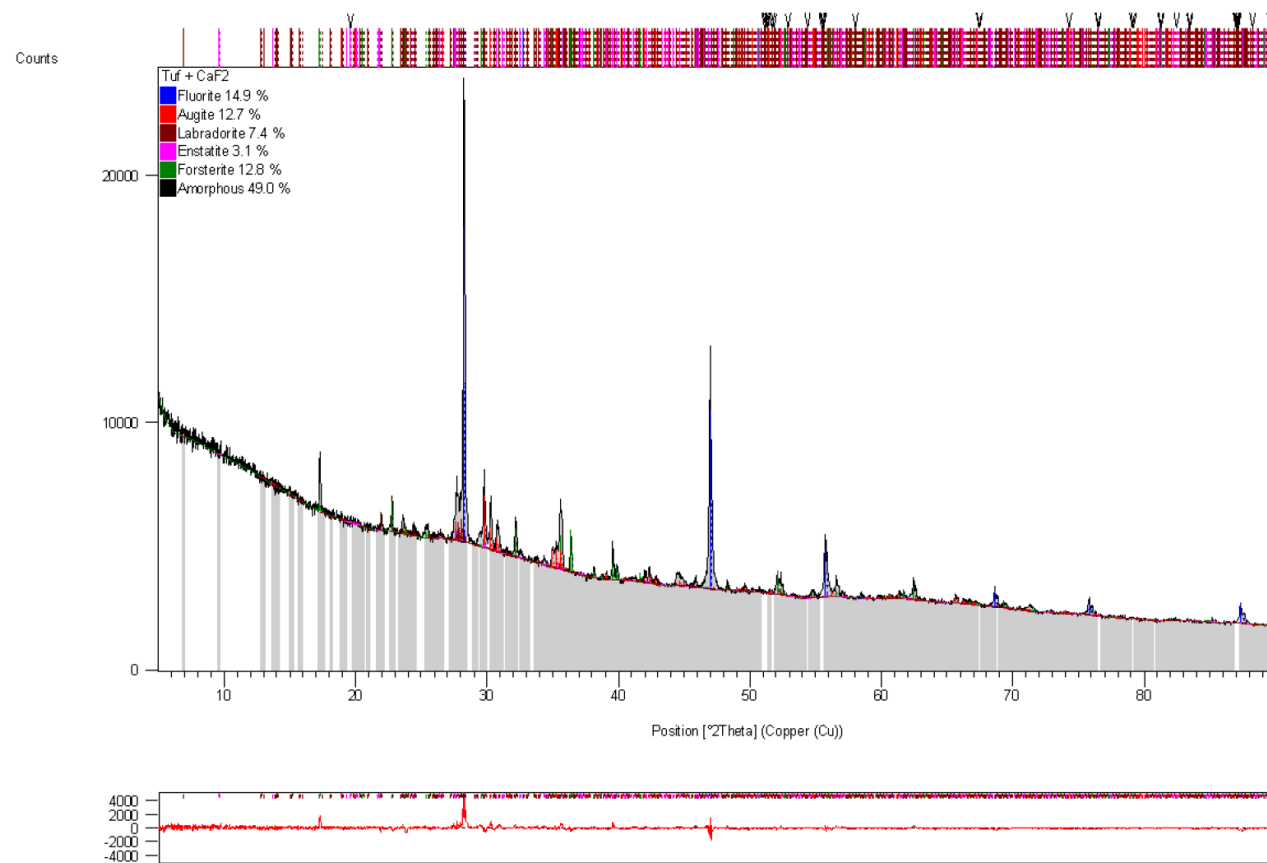
9.1 Difraktogramy použitých vápen a tufu



Obr. 59: Difraktogram vápna z lomu Čertovy schody



Obr. 60: Difraktogram vápna z lomu Vitošov



Obr. 61: Difraktogram tufu (s přidavkem CaF₂)