

Cement

Cement je práškové hydraulické pojivo schopné po smísení s vodou tvrdnout na pevnou hmotu (stálý na vzduchu i pod vodou)

- pojivová složka kompozitních materiálů (beton), vápenocementových malt (prefabrikované směsi), tvrdých omítek, vláknových kompozitů
- výhody: vysoká pevnost v tlaku, mechanická odolnost
- nevýhody: nízká pevnost v tahu za ohybu, malá odolnost vůči agresivním látkám

Portlandský cement

(Joseph Aspdin, 21. 10. 1824 – Britský Patent BP 5022 *An Improvement in the Mode of Producing an Artificial Stone*)

Portlandský cement je složen z křemičitanového slínku a zpomalovače tuhnutí (sádrovec)

Suroviny pro výrobu slínku

- vápence s obsahem jílových minerálů
 - jílovité složky – jíly, slíny, břidlice, lupky (hlinitokřemičitany – SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3)
 - doplňující a korekční složky – železná ruda, bauxit, křemenný písek
- **poměr složek $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ musí být takový, aby veškerý CaO zreagoval na sloučeniny schopné hydraulického tvrdnutí – slínkové minerály (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF)**
- obsah MgO musí být nízký, aby v cementu bylo $\text{MgO} < 5\%$; pozdní tvorba $\text{Mg}(\text{OH})_2$, při vyšší koncentraci \Rightarrow **hořečnaté rozpínání**

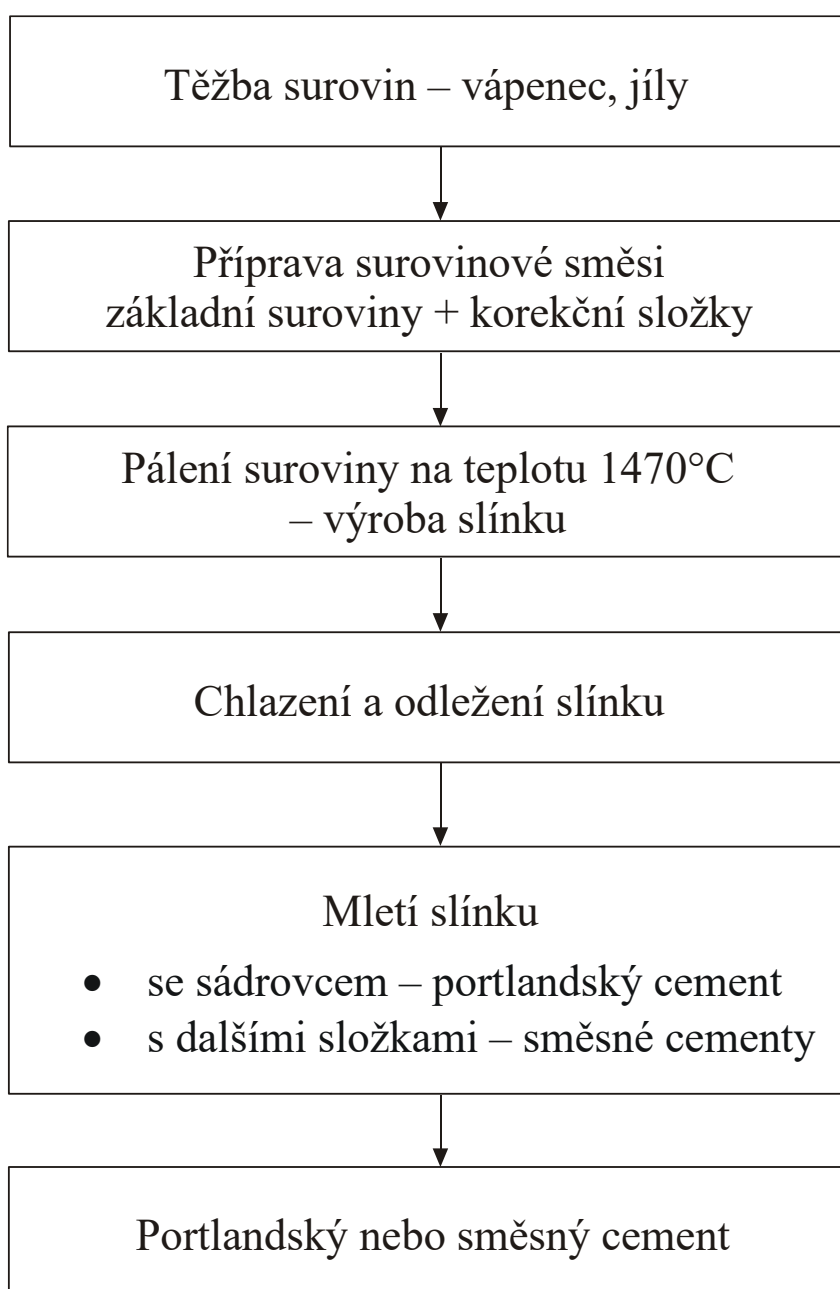
Zásady technologie výroby

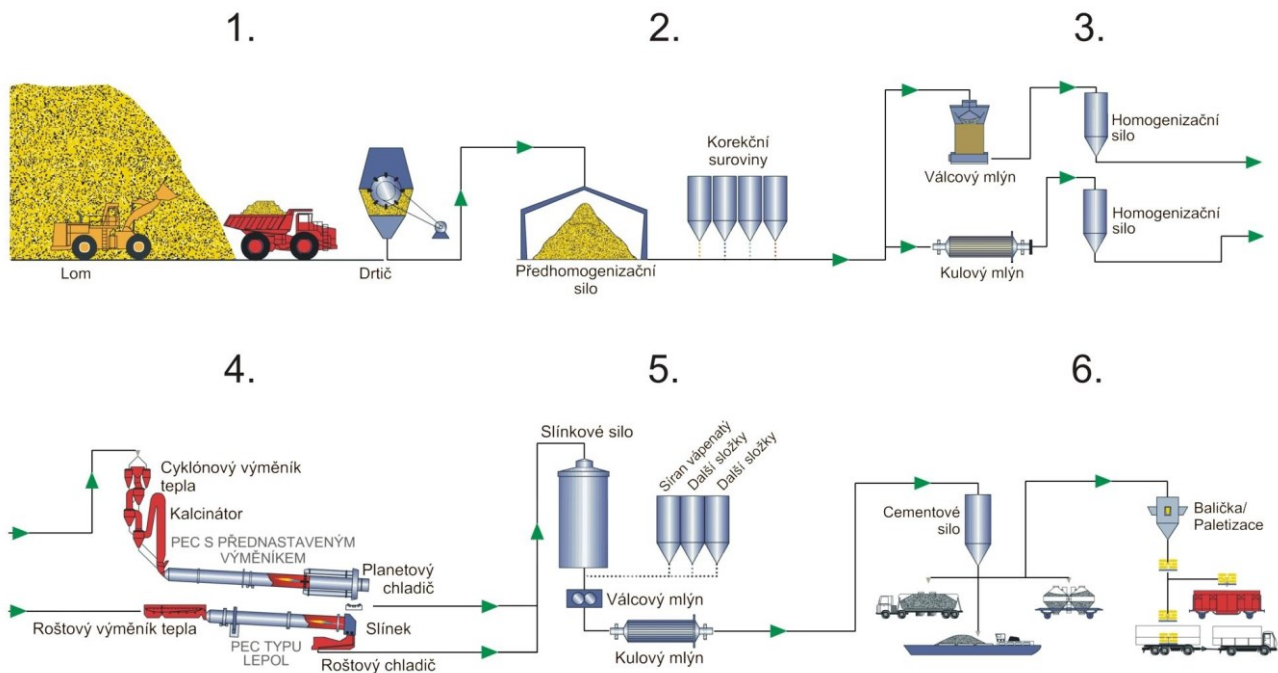
- správné chemické a mineralogické složení surovinové směsi
- vhodná zrnitost surovinové směsi

- optimální teplota výpalu
- rychlé chlazení
- správné mletí slínku s přísadou sádrovce na požadovanou jemnost

Výrobní postupy

- mokrý – suroviny se zpracují za mokra a vypalují se v podobě kalu (větší spotřeba energie na odpaření vody)
- suchý – suroviny se melou za sucha a zpracovávají v podobě prášku nebo zavlhlé směsi (častější způsob)



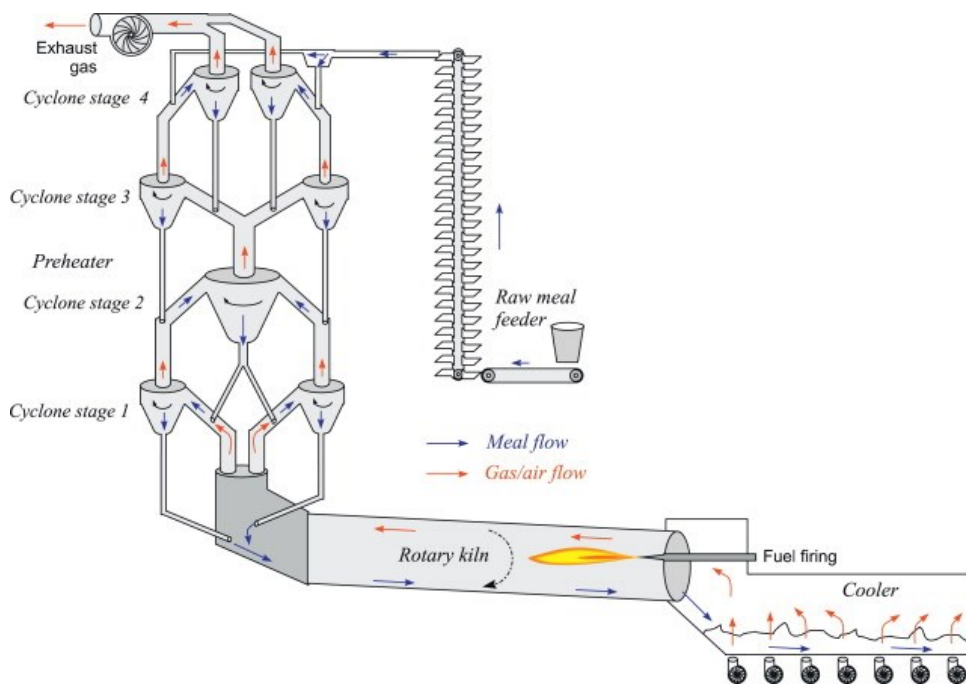


Zdroj: A. Trinner, TZÚS Praha



Pec

- výhradně rotační – délka 60 až 180 m, \varnothing 3 až 6 m, sklon 3 až 7°, 1 až 2 ot·min⁻¹



Teplotní pásma v peci:

předehřivací – kalcinační – exotermické – slinovací – chladicí

700 900–1200 1300 1470 1100 [°C]

- předsušení, někdy i předehřívání je předřazeno peci
- chlazení slínku musí být rychlé, aby nedošlo k rozkladu C_3S na C_2S a CaO a krystalizaci produktů výpalu (amorfní fáze – rychlejší hydratace)
- po výpalu se slínek nechá odležet ve slínkovně (hydratace a karbonatace zbytkového volného CaO , resp. MgO – nežádoucí)
- mletí se sádrovcem a dalšími příměsi (struska, popílek aj.)
- konečné vlastnosti jsou dány mineralogickým složením ⇒
2 cementy stejného chemického složení mohou mít rozdílné vlastnosti
např. $3CaO \cdot SiO_2$



Chemické složení slínku

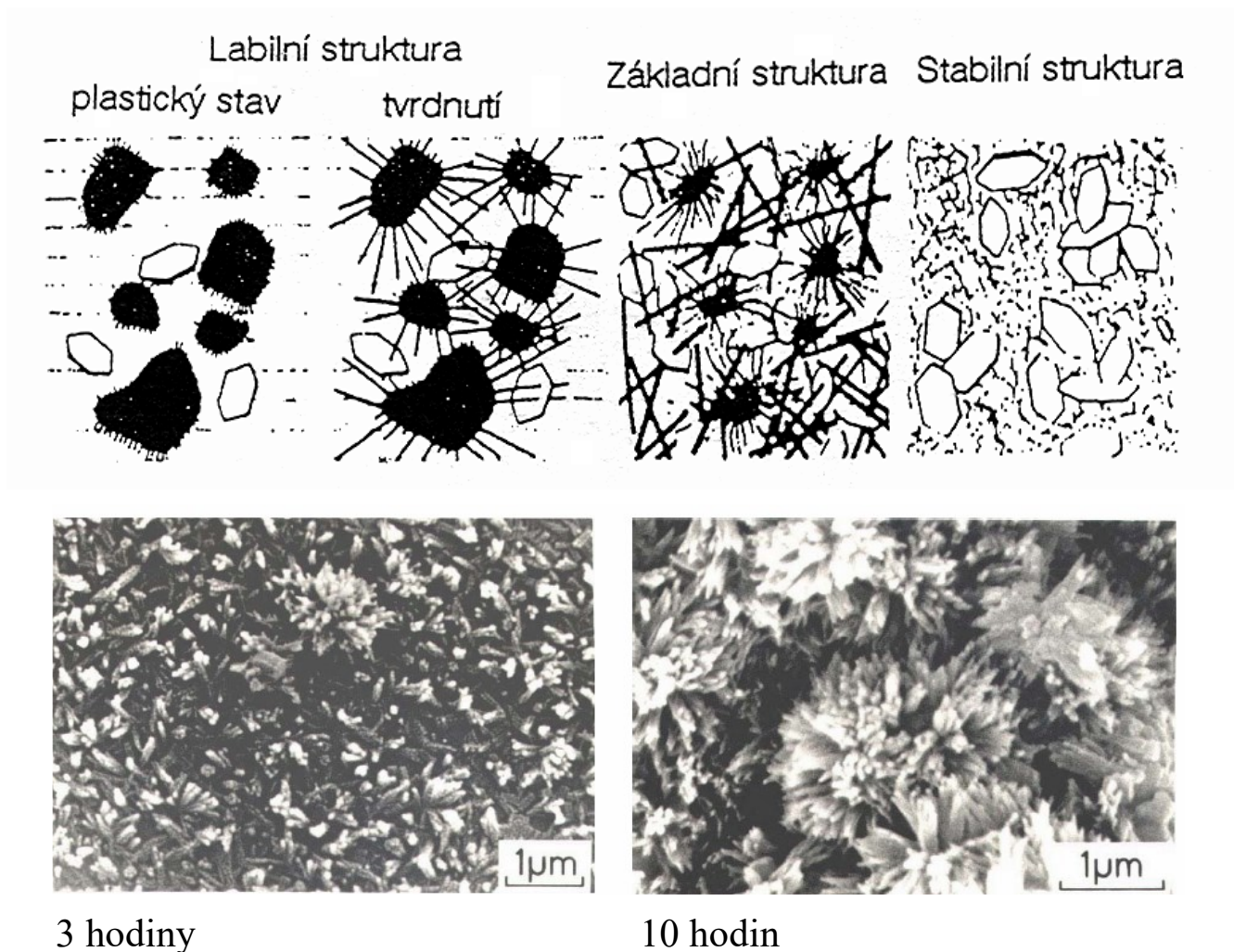
složka	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	$K_2O + Na_2O$
[%]	60-69	18-24	4-10	1-8	max. 6	max. 1,5

Další složky – TiO_2 , P_2O_5 , $SO_3 \approx 0,2 - 2,0 \%$

Tuhnutí a tvrdnutí cementu

Fyzikální děje

- změna struktury a vytvoření pevných spojů mezi zrny plniva a vytvořenými hydratačními produkty
- hydratační produkty vyplňují prostor, který byl původně zaplněn vodou ⇒ vzniká hutný produkt – cementový tmel



Chemické děje

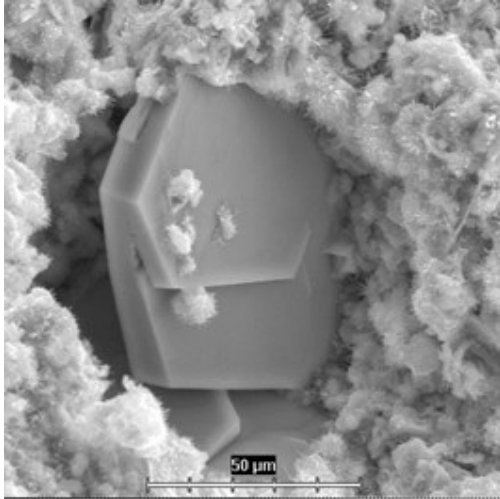
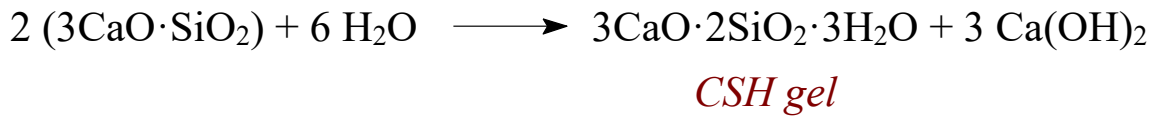
- slínkové minerály reagují s vodou – hydrolyza a následná hydratace

Schéma hydratace:



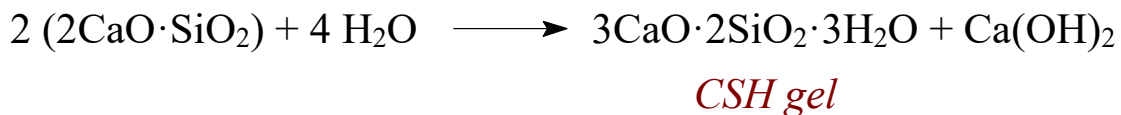
Trikalciumsilikát – 3CaO·SiO₂ (C₃S)

zjednodušeně:



Dikalciumpsilikát – 2CaO·SiO₂ (C₂S)

zjednodušeně:



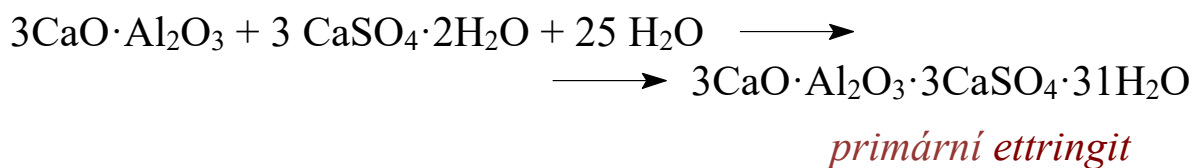
Trikalciumaluminát – 3CaO·Al₂O₃ (C₃A)

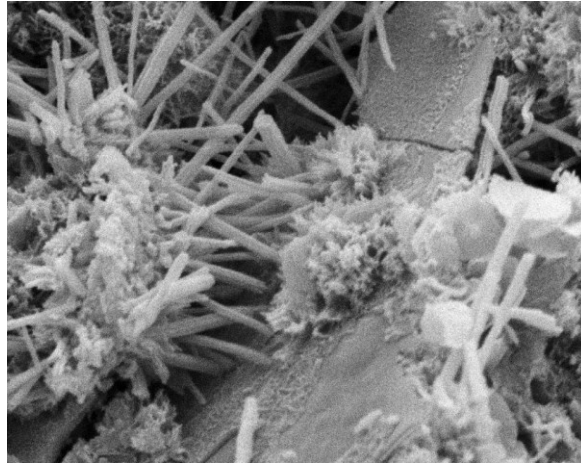
- velmi reaktivní → rychle tuhne a tvrdne za značného vývinu tepla
- reaguje s vodou → C₄AH₉, C₂AH₈ ⇒ metastabilní při t_{lab} ⇒ transformace na méně rozpustný a termodynamicky stálejší C₃AH₆

zjednodušeně:



- reakce s vodou je zpomalována sádrovcem → *primární ettringit*



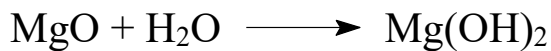
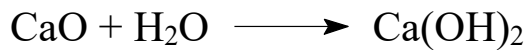


Tetrakalciumaluminátferit – $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (C_4AF)

➤ reaguje s vodou za tvorby $C_4(A,F)H_x$, C_3AH_6 a C_3FH_6

Volný CaO a MgO

➤ při hydrataci vznikají příslušné hydroxidy

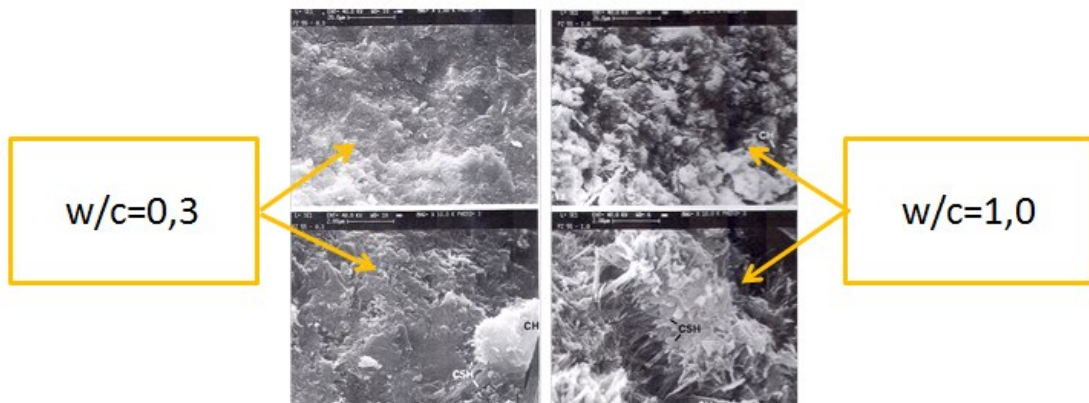


$V_m(CaO, MgO) < V_m(Ca(OH)_2, Mg(OH)_2) \Rightarrow$ vápenaté, resp. hořečnaté rozpínání \Rightarrow poškození cementového tmelu

Spotřeba vody

- teoretická $\sim w/c = 0,2-0,25$ (podle složení)
- běžně: 0,55 až 0,65; nebo 0,35 až 0,5 s použitím plastifikátorů
- poměr w/c je významný z hlediska vytváření pórové struktury cementového tmelu v betonu

|



Kinetika hydratace cementu

Vliv teploty

- zvýšená teplota \Rightarrow rychlejší průběh hydratace (prefabrikáty)
- snížení teploty pod $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ \Rightarrow zpomalení až zastavení hydratace (van't Hoffovo pravidlo)
- hydrotermální zpracování (autoklávování) \Rightarrow jiné produkty hydratace

Vliv velikosti částic

- ovlivňuje měrný povrch ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)
- menší částice \rightarrow větší měrný povrch \rightarrow rychlejší průběh hydratace
 \Rightarrow zrna cementu jsou zcela hydratována
- větší částice \rightarrow menší měrný povrch \Rightarrow pomalá difúze molekul vody hydratačními produkty
- u hrubě mletých cementů nacházíme zbytky nezreagovaného slínku i po 50 letech

Vliv přísad

- zpomalení hydratace – organické látky (cukry, kyselina citronová)
– pozor na plastifikátory!
- urychlení hydratace – $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 (nesmí se používat do železem vyztužených konstrukcí)

Složení cementového tmelu

- pevná fáze – hydratované slínkové minerály
 - zbytky nezhydratovaných cementových zrn
 - krystaly $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- kapalná fáze – pórový roztok převážně $\text{Ca}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{pH} \sim 12,45$
- plynná fáze – vzduch v kapilárních a technologických pórech

Póry v cementovém tmelu

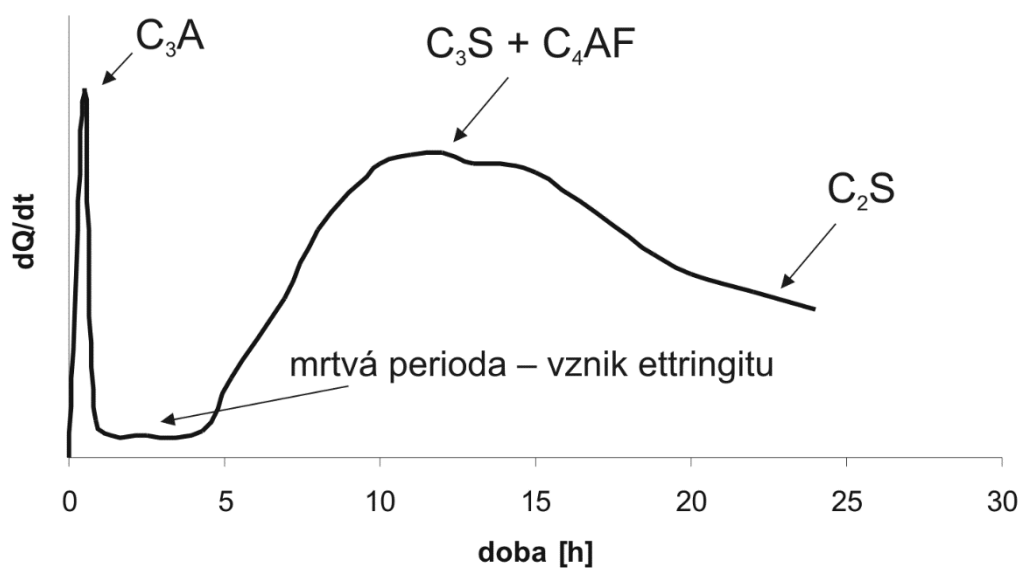
- gelové (2–4 nm) – v hydratačních produktech, nepropustné pro průtočnou vodu
- kapilární (0,1 – 10 μm) – vznikají odpařením přebytečné záměsové vody v závislosti na w/c

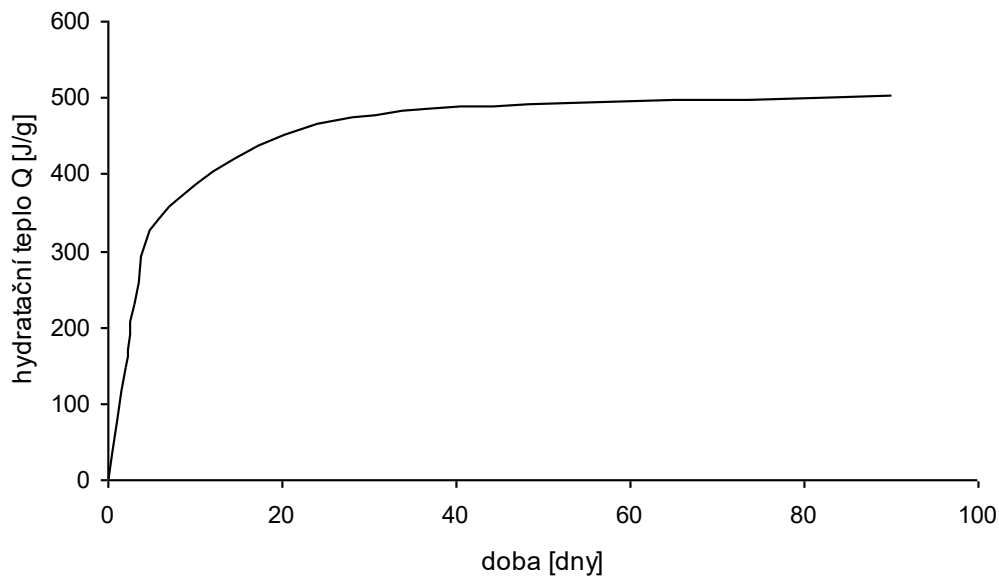
- technologické (0,05 – 2 mm) – vznikají uzavřením vzduchu při zpracování, nebo záměrně (provzdušňování)

Hydratační teplo ΔH

➤ hydratační reakce slídkových minerálů jsou doprovázeny vývinem tepla

<i>Slídkový minerál</i>	<i>Hydratační teplo ΔH [$J \cdot g^{-1}$]</i>
C_3A	1144
C_3S	517
C_4AF	418
β - C_2S	262
Volné vápno - CaO	1160





- Portlandský cement – 300 až 450 J·g⁻¹
- Portlandský struskový cement – 160 až 210 J·g⁻¹
- velké $\Delta H \rightarrow$ pnutí \Rightarrow vznik trhlin
- cementy s nízkým ΔH – betonování objemných bloků
- cementy s vysokým ΔH – betonování při nízkých teplotách
- úprava ΔH :
 - úpravou mineralogického složení (silniční cement, $C_3A < 8\%$)
 - měrným povrchem
 - přidávkem přísad a příměsí
 - teplotou

Druhy cementů (ČSN EN 197-1)

Portlandský (jednosložkový)

- křemičitanový slínek + sádrovec

Portlandský s přívlastkem (směsný)

- Portlandský struskový – až 35 % strusky
- vysokopecní – 95 % strusky
- s pucolánem, kalcinovanou břidlicí, vápencem, popílkem, mikrosilikou aj.)
- vysokohodnotný – zvýšený obsah C_3S , jemné mletí
- rozpínavý – p-cement + sulfoaluminátový \Rightarrow ettringit

- silniční – $C_3A < 8 \%$
- síranovzdorný – $C_3A < 3,5 \%$
- bílý – bez barvicích oxidů Fe_2O_3
- pro masivní stavby – nízký obsah C_3A a C_3S

Ekologické aspekty výroby

- vysoká spotřeba energie a produkce CO_2
- na 1 t p-cementu se vyprodukuje 0,89 až 1,1 t CO_2 , dnes 0,66 t
- částečná náhrada p-cementu druhotnými surovinami (struska, popílek, pucolány aj.) \Rightarrow snížení spotřeby E a produkce CO_2

Hlinitanový cement

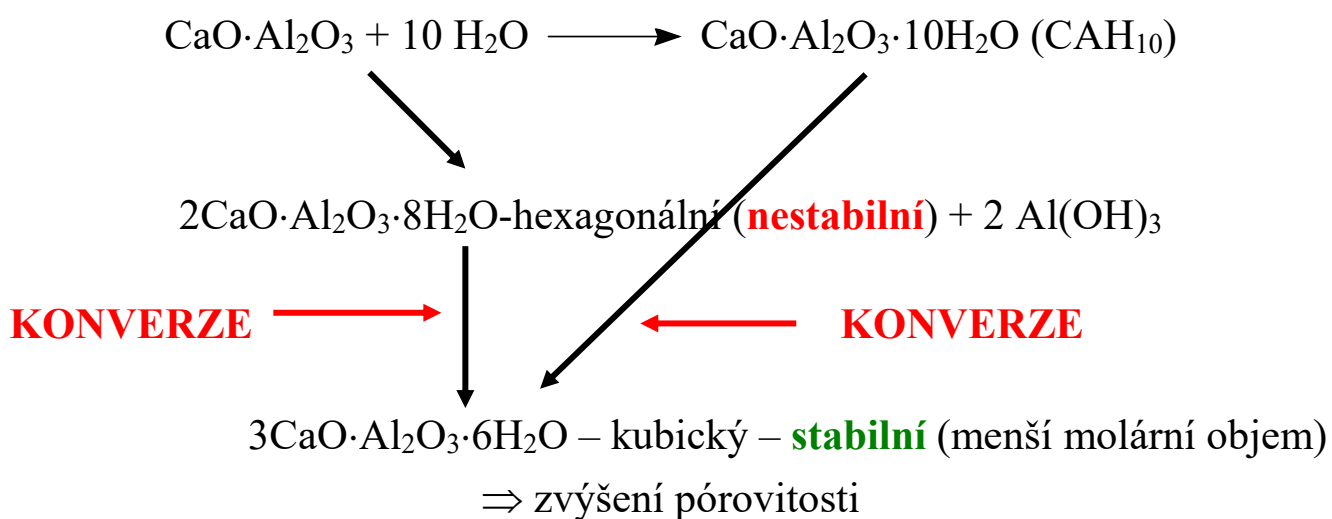
hydraulické pojivo s vysokým obsahem hlinitanů vápenatých

- Vysocehlinitanové cementy – složení $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA) a $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA₂)
- Nízkohlinitanové cementy obsahují
 - hlavní složky – $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA) a $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA₂)
 - vedlejší složky – C_2AS (gehlenit), $\beta-C_2S$ (belit), $\alpha-Al_2O_3$ (korund)

Výroba

- bauxit ($AlO(OH)$ a $Al(OH)_3$) + vápenec $\rightarrow 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ v el. peci

Tuhnutí a tvrdnutí

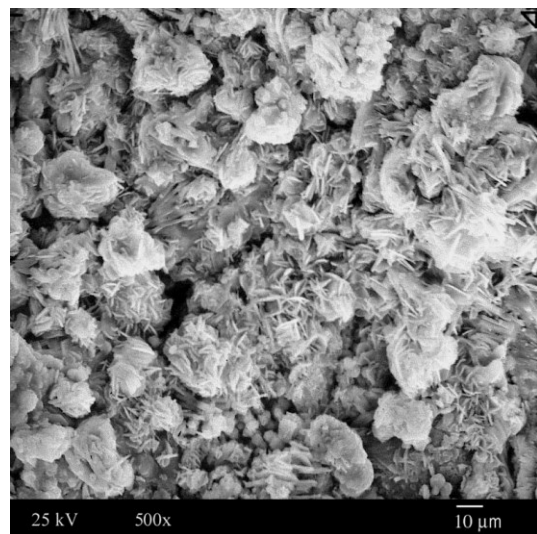
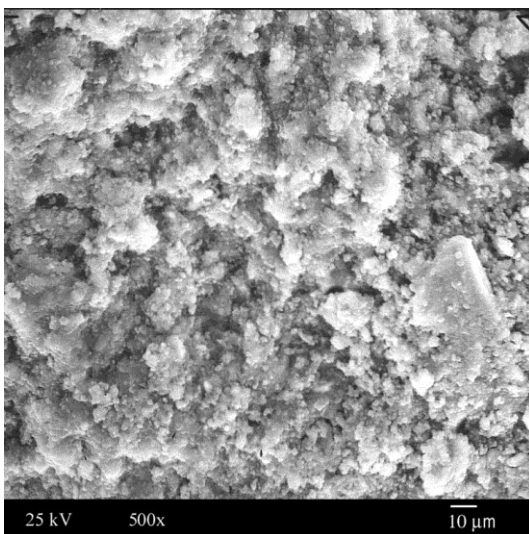
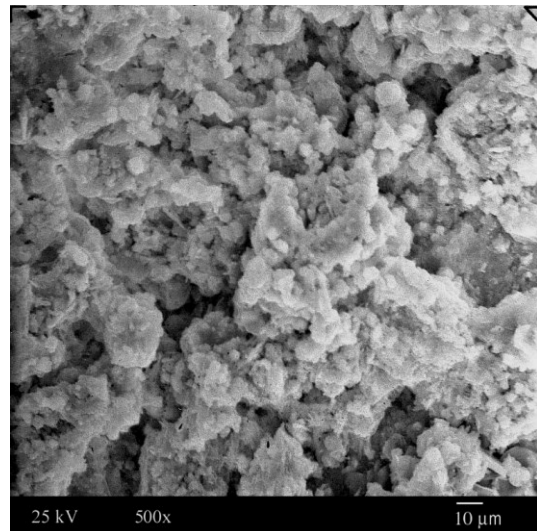
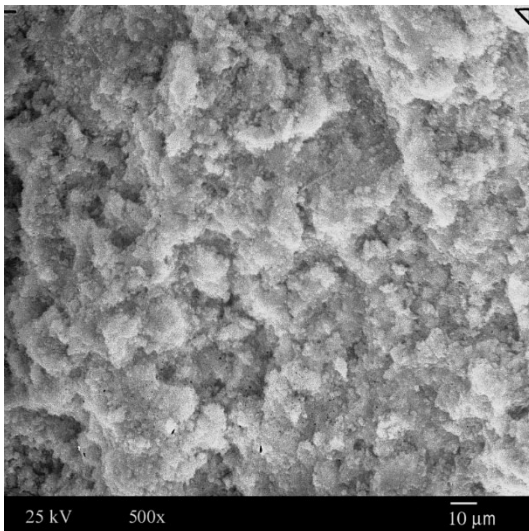


- CAH_{10} – je nositelem pevností,
 - metastabilní – při $t \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ přeměna na termodynamicky stálý C_3AH_6 (52,5 % původního objemu) \Rightarrow snížení pevností o 50 %
 - rychlý nárůst pevností – 24 h \sim 50MPa; 28 dní \sim 100 MPa
 - velké hydratační teplo – 550 až 650 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ \Rightarrow možnost zimního použití
 - odolný vůči vysokým teplotám, síranům
- Nevýhody: vysoká cena, konverze hydratačních produktů

Použití: výhradně do žárobetonů, **nikdy na konstrukční beton!**

před konverzí

po konverzi



H-cement (metastabilní fáze)
 CAH_{10}

H-cement (po konverzi)
 C_3AH_6

Geopolymery

Davidovits 1976–1979: Geopolymer je látka, která vzniká anorganickou polykondenzací tzv. **geopolymerací** v důsledku alkalické aktivace aluminosilikátových prekurzorů,

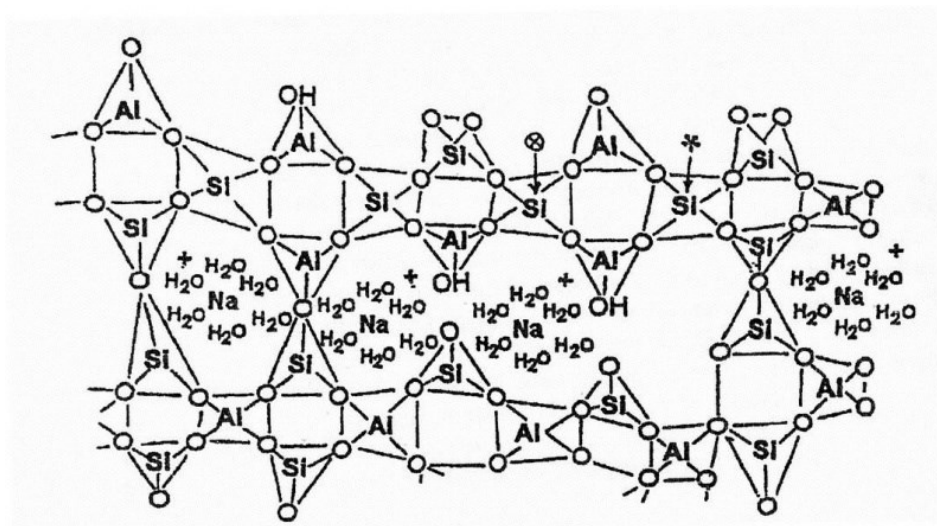
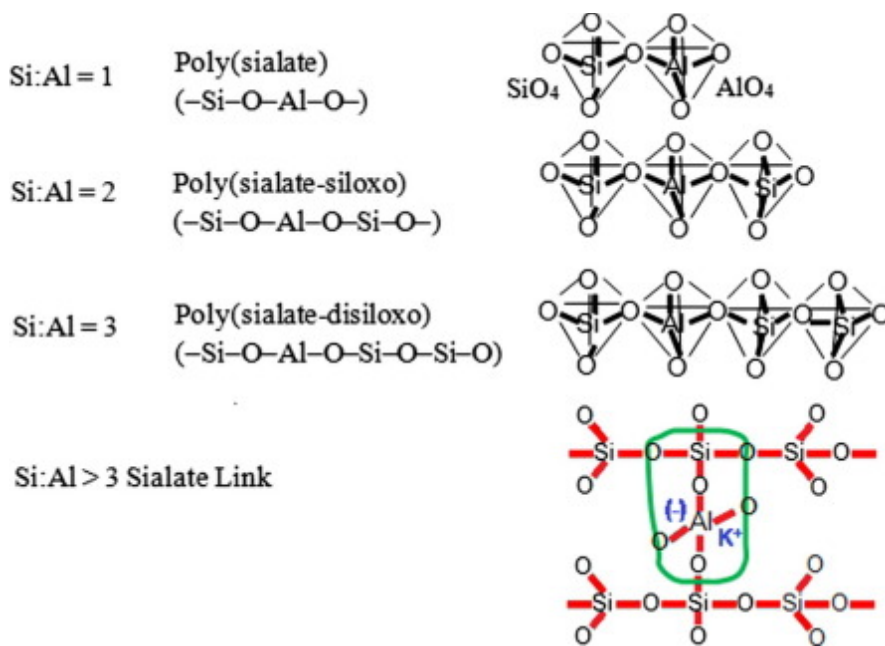
vzniká trojrozměrná aluminosilikátová síť



M = K, Na či Ca; n = stupeň polykondenzace; z = 1,2,3 nebo více než 3

Síťovité útvary jsou složeny z SiO₄ a AlO₄ tetraedrů spojených O můstky.

Vytvářejí se řetězce či kruhy. Pozitivní ionty (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) vyrovnávají negativní náboj v AlO₄.



Produkt alkalické aktivace – podle charakteru surovin a podmínek alkalické aktivace – amorfni, částečně amorfni nebo krystalické produkty

Geopolymer

- nemá jednotnou strukturu
- náhodné 3D uspořádání
- obsahuje vodu v pórech a v gelu – porézní struktura
- voda hraje roli jen jako nosič alkalického aktivátoru a jako záměsová voda
- krystalické a amorfni hydráty přítomny jen výjimečně za přítomnosti strusky či látek obsahující Ca

Suroviny pro alkalickou aktivaci:

- metakaolin – výroba kalcinací kaolinu
- elektrárenský popílek (odpadní surovina)
- granulovaná struska (odpadní surovina)
- jemně mletý cihelný střep (odpadní surovina)
- recyklované sklo (odpadní surovina)
- přírodní prekurzory – zeolit, pemza, tras

Alkalické aktivátory:

- vodní sklo (koloidní roztok alkalických křemičitanů)
- roztoky NaOH, KOH
- Na₂CO₃
- nejlepší vlastnosti při použití směsi vodního skla a roztoku NaOH či KOH
- charakteristika aktivátoru dle *silikátového modulu* M_s (1–3):

$$M_s = \frac{SiO_2}{Na_2O + K_2O}$$

- pevnosti vzrůstají se snižujícím se M_s a koncentrací aktivátoru
- aktivátory na bázi KOH odolnější proti tvorbě výkvětů
- zvýšená teplota urychluje tuhnutí a zvyšuje pevnosti geopolymerů

Použití geopolymerů: výroba umělého kamene (napodobení pískovců)