

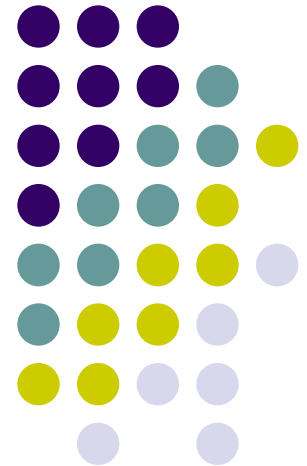
Speciální druhy cementů

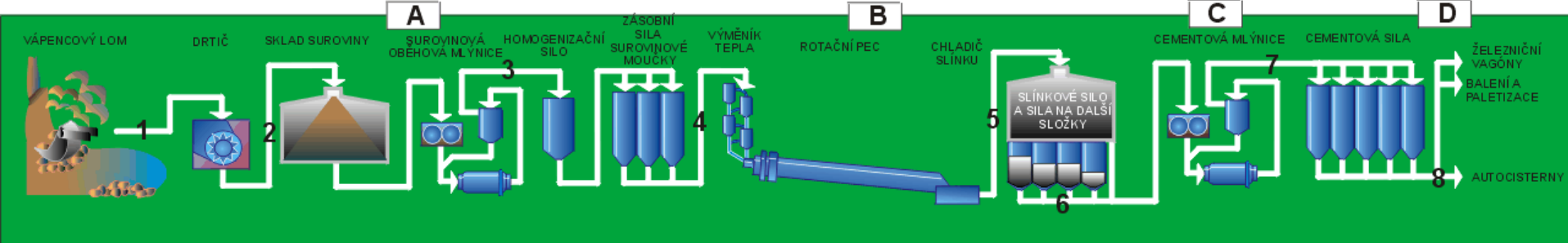
doc. Ing. Milena Pavlíková, Ph.D.

K123, D1045

224 354 688, milena.pavlikova@fsv.cvut.cz

www.tpm.fsv.cvut.cz

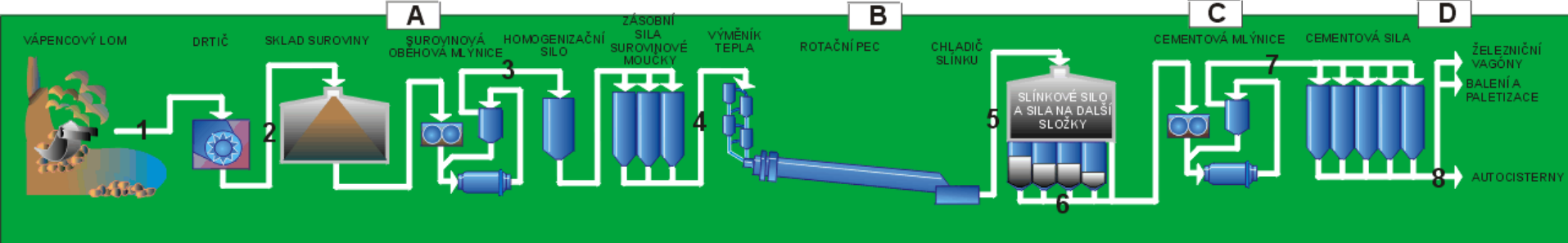




Popis výroby

A Při těžbě suroviny jsou prováděny pravidelné analýzy chemického složení těžených hornin s cílem připravit optimální směs pro výrobu surovinové moučky. Rozdrcená a rozemletá surovina postupuje přes homogenizační sila do zásobních sil.

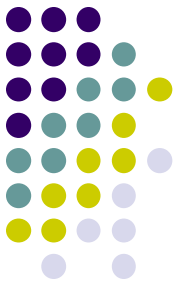
B Surovinová moučka prochází výměníkem, kde dochází k jejímu přehřátí a k částečné dekarbonizaci, do rotační pece. Pálením až na mez slinutí (cca 1400 °C) vznikají tzv. slínkové minerály, které se následným prudkým ochlazením stabilizují. Celý proces výpalu slínku je dnes řízen převážně automaticky s důrazem na stabilitu a co nejnižší variabilitu výsledných parametrů slínku.



Popis výroby

C V oběhových mlýnících se slínek mele spolu s regulátorem tuhnutí, případně dalšími složkami (struskou, popílkem, vápencem) na jemný prášek - cement, který se skladuje v silech. Průběžně jsou kontrolovány významné parametry, kdy jsou vzorky v pravidelných intervalech odebírány a automaticky dopravovány k testům na moderních přístrojích jako jsou laserový granulometr, automatický rentgenový analyzátor aj.

D Cement se expeduje buď přímo ze sil jako volně ložený v autocisternách či ve speciálních železničních vagonech nebo balený v papírových pytlích uložených na EUR paletách. Před samotnou expedicí cementu jsou prováděny zkoušky v souladu s harmonizovanou evropskou normou ČSN EN 197-1, jejichž výsledky jsou řádně zdokumentovány a archivovány. Odebírají se kontrolní vzorky cementů pro archivaci. Ucelený měsíční přehled výsledků zkoušek pro každý výrobní závod a pro každý cement je uveden ve Statistickém hodnocení kvality cementu dle ČSN EN 197-1. Posouzení shody je prováděno v souladu s požadavky normy ČSN EN 197-2.



Cementy

křemičitanové

(silikátové)

hlinitanové

ostatní

(na bázi železitanů,
chromitanů,..)

portlandský cement

Chemické složení (hm. %):

59 – 67 CaO, 16 – 26 SiO₂, 4 – 8 Al₂O₃,

2 – 5 Fe₂O₃, 0,4 – 0,9 K₂O, 0,2 – 0,6 Na₂O

Suroviny: základní (vápence, hlíny, kaolinitické jíly)

korekční (křemen, bauxit, kyzové výpalky (oxid železitý, 58 až 65 % železa))

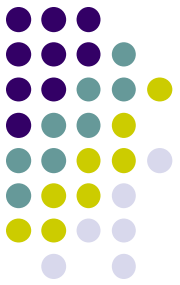
Speciální cementy



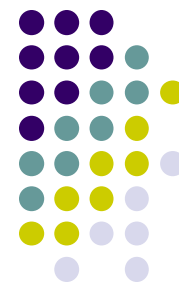
- S vysokými počátečními pevnostmi
- Síranovzdorné PC
- Silniční cementy
- Bílý cement
- Barevné cementy
- Expanzivní cementy
- S nízkým hydratačním teplem
- S vyšším obsahem MgO
- Tamponážní cementy
- Strontnaté a barnaté cementy
- Fungistatické cementy

Výroba

- Úpravou složení surovinové směsi
- Přídavkem přísady při mletí
- Úpravou jemnosti mletí cementu



Použití cementů

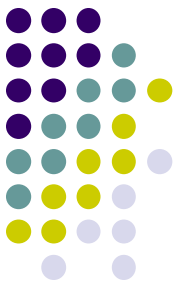


- **Široký sortiment cementů umožňuje kombinovat nároky na vlastnosti cementu s konkrétním účelem použití.**
- Pro betonování v zimě: nejlépe použít portlandský cement CEM I 42,5R nebo 52,5R s vysokou počáteční pevností (rychle tvrdne, větší hydratační teplo)
- Pro rychlé doformování konstrukčního prvku: portlandský CEM I 42,5R nebo 52,5R.
- Pro zvýšení odolnosti proti agresivnímu prostředí: CEM II až CEM V, obsahují hydraulické příměsi, ale nesmí obsahovat vápenec.

Použití cementů



- Síranovzdorný portlandský cement: obsahuje málo C_3A
 - Při vysokých nárocích na odolnost proti síranové korozi lze kromě cementů CEM III/B, resp. CEM III/C použít speciální síranovzdorný cement s obsahem C_3A pod 3,5%.
 - Vyrábí se na základě křemičitanového slínku s nižším obsahem C_3A - cementový kámen obsahuje menší množství hydroaluminátů vápenatých → omezení vzniku sekundárního ettringitu (síranová koroze).
 - Odolává působení roztoků solí (síranu vápenatého, hořečnatého atd.), proto se používá na stavební díla vystavená agresivnímu prostředí (kanalizace, nádrže atd.).
 - Speciálním případem je tzv. Ferrari cement s hlinitanovým modulem 0,64, kdy všechny oxid hlinitý zreaguje na C_4AF a netvoří se žádný C_3A .



Použití cementů

- Cement pro zdění: kromě p-slínku obsahuje hydraulické vápno, hydraulické příměsi a další přísady
- Pro betonování masivních konstrukcí: nutno použít cement s nízkým hydratačním teplem, tj. vysokopecní CEM III/B, CEM III/C, pucolánový CEM IV, nebo směsný CEM V.
- Pro další speciální práce:
 - Rychletuhnoucí
 - Tamponážní ⇒ počátek tuhnutí je kratší než 30 min.
 - Těsnící

Použití cementů

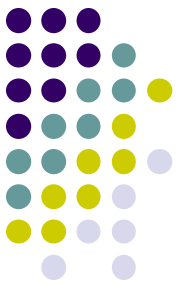


- Bílý cement: obsah Fe pod 1%
 - semletí bílého křemičitanového slínku s hlavní přísadou regulující tuhnutí a s vedlejšími (max. 20%) aktivními či inertními minerálními a speciálními přísadami (max. 2%)
 - suroviny na výrobu slínku - kaolin a čistý vápenec, taví se při 1 600 – 1 650°C, při mletí je důležité zamezit znečištění oxidy železa
 - Při použití bílého plniva (mramorová moučka) se používá jako beton pro speciální konstrukční a dekorační práce, s anorganickými pigmenty (barvivy) tvoří barevné cementy.
- Barevné cementy: vyrobeny mletím bílého slínku s barevnými pigmenty (asi 15% hm. cementu)

Použití cementů



- Silniční cement:
 - obsahují menší množství C_3A (pod 8%)
 - měrný povrch 225-370 m² kg⁻¹.
 - Pevnost v tahu za ohybu mají min. 6,5 MPa.
 - Výroba - jemné semletí křemičitanového slínku předepsaného mineralogického složení s přísadami regulujícími tuhnutí a tvrdnutí.
 - Nesmí se přidávat žádné vedlejší přísady, ale je povoleno až 20% vysokopecní strusky.
 - Vlastnosti - odolný vůči kolísání teplot, plynům a agresivním látkám, dynamickému namáhání, mrazuvzdorný, má velké pevnosti v tahu za ohybu a velký modul pružnosti
 - Použití - při budování železobetonových ploch (silnice, letiště)

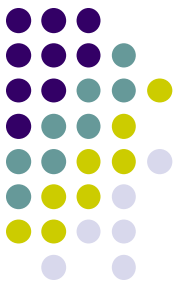


Použití cementů

Cementy s vysokými počátečními pevnostmi (rychlovazný):

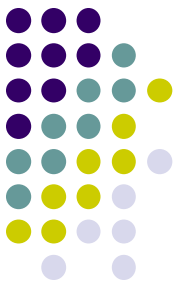
obsahuje hodně C_3S – rychlé tuhnutí a tvrdnutí, vysoký vývoj tepla (zimní betonáž)

- Označujeme tak obvykle PC, který dosahuje po 7 dnech cca 50% pevnosti předpokládané po 28 dnech tvrdnutí.
- Tyto cementy mají značné technické užití, umožňují totiž rychlé odbednění (výstavba monolitů) a díky vývinu značného hydratačního tepla i aplikaci za snížené teploty.



Použití cementů

- Cementy s nízkým hydratačním teplem (NHT): obsahuje málo C_3S a C_3A , často směsný
 - Dosažení nízkého hydratačního tepla je zaručeno snížením obsahu C_3A a C_3S a zvýšením obsahu C_2S a $C_6A_xF_y$.
 - Používá se pro výstavbu objemných betonových děl (přehradní zdi).
- Expanzivní (rozpínavý) cement:
 - Obsahuje složky, které během hydratace zvětšují svůj objem a kompenzují klasické smršťování.
 - Je nutné zajistit vznik sekundárního ettringitu vznikajícího na konci tuhnutí.
 - Většinou se vyrábí z portlandského cementu s příměsí sádrovce (6 – 10%) a minerálu, který vzniká výpalem bauxitu, sádry a vápna při 1 300 – 1 400°C, nebo s příměsí hlinitanového cementu a sádrovce.



Použití cementů

- Bezsádrcový portlandský cement:
 - Speciální cement vyráběný semletím PC slínku s přísadami ztekucujících látek (lignosulfonan, sulfonovaný polyfenolát) a sloučenin alkalických kovů (uhličitany).
→ lze snížit vodní součinitel → zvýší se hustota cementového tmelu
 - Následek - nárůst pevností, schopnost tuhnutí při záporných teplotách a vysoká odolnost vůči agresivnímu prostředí.

Obsah složek produkovaných cementů



Cement	Obsah složek (max.%)								Měrný povrch (m ² /kg)
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Cl ⁻	
silniční			8		5		3,5	0,1	225-370
síranovzdorný			3,5		4		2,5		
rychlovazný	55	17-21	8-11						350-500
NHT	35	min.40	7			6,5			
expanzivní			38	44-47					
bílý	80-82		15-18		6	1	3,5		> 225

Expansivní cementy



- U běžných cementů rozpínání a smršťování
 - ➔ vznik trhlin – nebezpečné především u vodních děl
- první cementy vyvinuty v USA na konci šedesátých let
- Primárně užívány pro zabránění efektu smršťování během vysoušení ➔
cementy kompenzující smrštění

Expansivní cementy - složení



- Založeno na formování přesně daného množství ettringitu během hydratace v prvním týdnu.
- Možné využít jakékoliv expanzivní sloučeniny, např. MgO, CaO apod.
- Tři možné varianty v závislosti na původu aluminátových sloučenin tvořících ettringit:
 - K – užívá se pouze v USA
$$C_4A_3\bar{S} + C\bar{S} + C$$
 - M – $CA + C_2\bar{S}$
 - S – vysoký obsah C_3A

Expansivní cementy – mechanismus expanze



- Potenciální expanze spojená s růstem ettringitu kontrolována běžnou ocelovou výztuží.
- Výztuž zabrání objemové expanzi cementu – převede rozpínání na slabé předpnutí betonu.
- Vůči rozpínání – ocel ve směru tahového napětí, beton ve směru tlakového napětí
- Vyvinuta tlaková síla 170 – 700 kPa
- Přesné předpnutí závisí na:
 - Množství expandujících sloučenin
 - Množství výztuhové ocele

Expansivní cementy – vlastnosti, použití



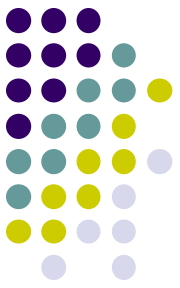
- Vlastnosti v porovnání s klasickým PC:
 - Pozorovány odlišnosti v tlakové síle 3,5 – 7,0 MPa (vyšší)
 - Velikosti uvolněného hydratačního tepla
 - Není odolnost vůči sulfátové korozi (vyjma K)
- Použití:
 - Parkovací konstrukce
 - Tunely
 - Vodní rezervoáry
 - Bazény
 - Kluziště

Rychletvrdnouce cementy



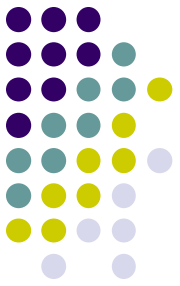
Složka cementu	Síranohlinitanový cement	Fluorohlinitanový cement	PC (pro porovnání)
C_3S	-	60	55
C_2S	30	5	19
C_3A	-	-	8
C_4AF	5	8	10
$C_4A_3\bar{S}$	55	-	-
$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	-	20	-
Celkový SO_3	10	10	5

Hlinitanové cementy (CAC calcium aluminate cement, HAC)

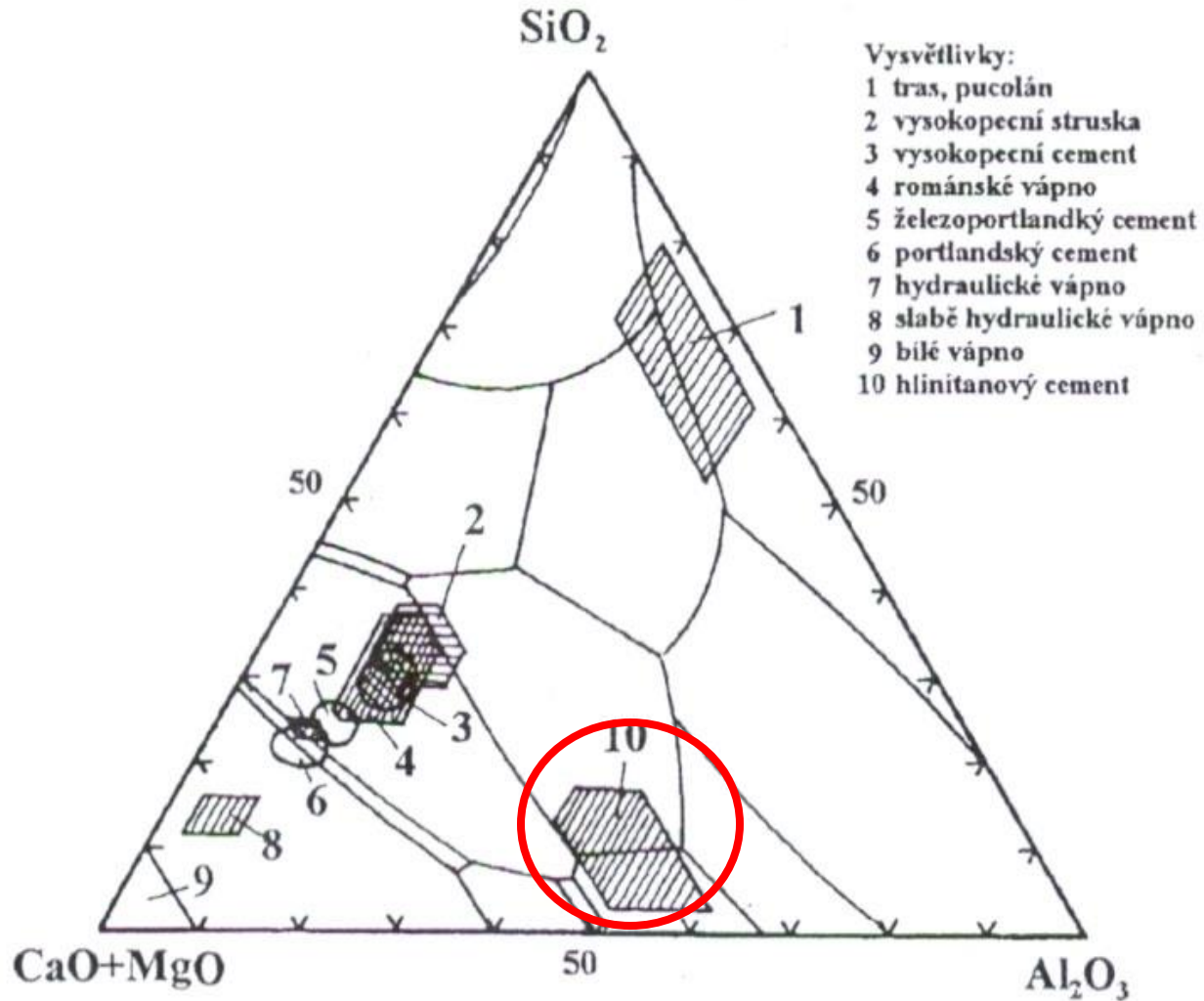


- Původně jako síranovzdorný cement
- Dnes na žárobetony

hydraulické pojivo pro výrobu betonů určených pro monolitické či prefabrikované stavby pecí a vyzdívky (do 1900°C) - žárobetony na stěny pecí = směs žárového zrnitého materiálu (šamot, dinas) + pojiva (hlinitanový cement)



Hlinitanový cement

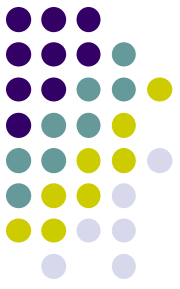


Hlinitanový cement



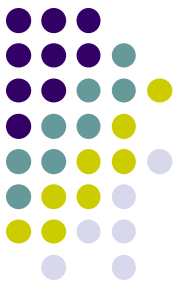
- Surovinovou směs tvoří čistý vápenec a bauxit.
- Výroba je velmi nákladná
 - elektrické tavení v obloukové elektrické peci při 1500-1600°C (tzv. elektrotavený korund), tavenina se pomalu ochlazuje tak, aby vznikl krystalický CA, který se následně mele na prášek
 - vypalování briket v keramických pecích při 1250°C, ochlazením opět vzniká CA.
- Výsledné vlastnosti také ovlivňuje nemalou měrou použité kamenivo (bílý korund,...).

Hlinitanový cement - složení



- 40 hm.% CaO
- 45 hm.% Al₂O₃
- 5 hm. % SiO₂
- 10 hm. % Fe₂O₃ - obsah Fe 15 – 2 %
- Minoritní složky – oxidy Mg, K, Na atd.

Hlinitanový cement - hydratace



- Slínek po smíchání s vodou rychle hydratuje na $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- uvolnění značného tepla - 550-650 J/g (PC 270-400 J/g)
- dosahuje vysokých počátečních pevností - 20-60 MPa/24 hod.
- Druh a složení hydrátů závisí na teplotě hydratace:

22°C $\text{CA} + 10\text{H} \rightarrow \text{CAH}_{10}$ metastabilní fáze

22-30°C $2\text{CA} + 11\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{AH}_8 + 2\text{AH}_3$ metastabilní fáze

30°C $3\text{CA} + 12\text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6 + 2\text{AH}_3$ stabilní kubická

nad 30°C $3\text{CAH}_{10} \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6 + 2\text{AH}_3 + 18\text{H}$

vysoká pórovitost, tvorba trhlinek → pokles pevnosti, proto je nutné snižovat

poměr v/c.

Hlinitanový cement – vlastnosti a použití



- Pevnost HC při normálních a nižších teplotách roste velmi rychle, za 24 hod dosahuje až 70% konečné pevnosti – rychletuhnoucí cement.
- Vysoké pevnosti – až 100 MPa
- Při nedostatečném ošetřování betonu (vlhčení a to ihned po zatuhnutí), vzniká nebezpečí tvorby málo pevného C_3AH_6 .
- Na to má vliv i rychle hydratující C_5A_3 s nestabilní strukturou, která se může projevit snížením pevnosti betonu během času.
- To se potvrdilo i několika haváriemi betonových konstrukcí, proto se od roku 1985 u nás nesmí HC používat k výrobě betonu nosných konstrukcí.

Hlinitanový cement – vlastnosti a použití



- Rychlé uvolňování hydratačního tepla
- Odolnost vůči síranovým a agresivním vodám (gel hydroxidu), malá odolnost vůči alkáliím
- Odolnost vůči vysokým teplotám – žárobetony:
 - Výchozí surovinou speciální cementy s vysokým obsahem Al_2O_3 (až 80%) a MgO (až 15%)
 - Vedle Ca obsahují korund, resp. spinel (až 1800°C)

Hořčnatá maltovina (Sorelův cement)



1867 - smícháním oxidu hořčnatého s roztoky hořčnatých solí

Složky: 1. kaustický magnezit (pálený MgO při 700-800°C)

Produkt je lehký, měkký, nahnědlé až hnědé barvy, velmi porézní, s nízkou objemovou hmotností.

2. roztok MgCl₂ - zbývá po odstranění chloridu draselného ze suroviny karnalitu (KCl.MgCl₂.6H₂O).

- výsledné vlastnosti - závislé na poměru MgO:MgCl₂ (2:1-8:1), až 18 dílů vody
- hmota má pevnost přírodního kamene
- nevýhodou pojiva - nízká odolnost vůči působení vlhkosti



$$y = 7-18$$

Hořčnatá maltovina (Sorelův cement)



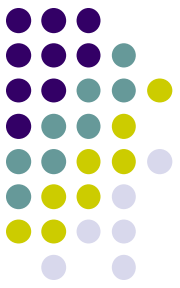
Tuhnutí a tvrdnutí můžeme popsat v několika krocích:

- Rozpouštění MgO v roztoku MgCl₂.
- Vytváření nukleí hydrátů.
- Rychlé srážení hydrátů.
- Pomalé dosažení rovnovážného stavu.

Rovnice tvrdnutí:

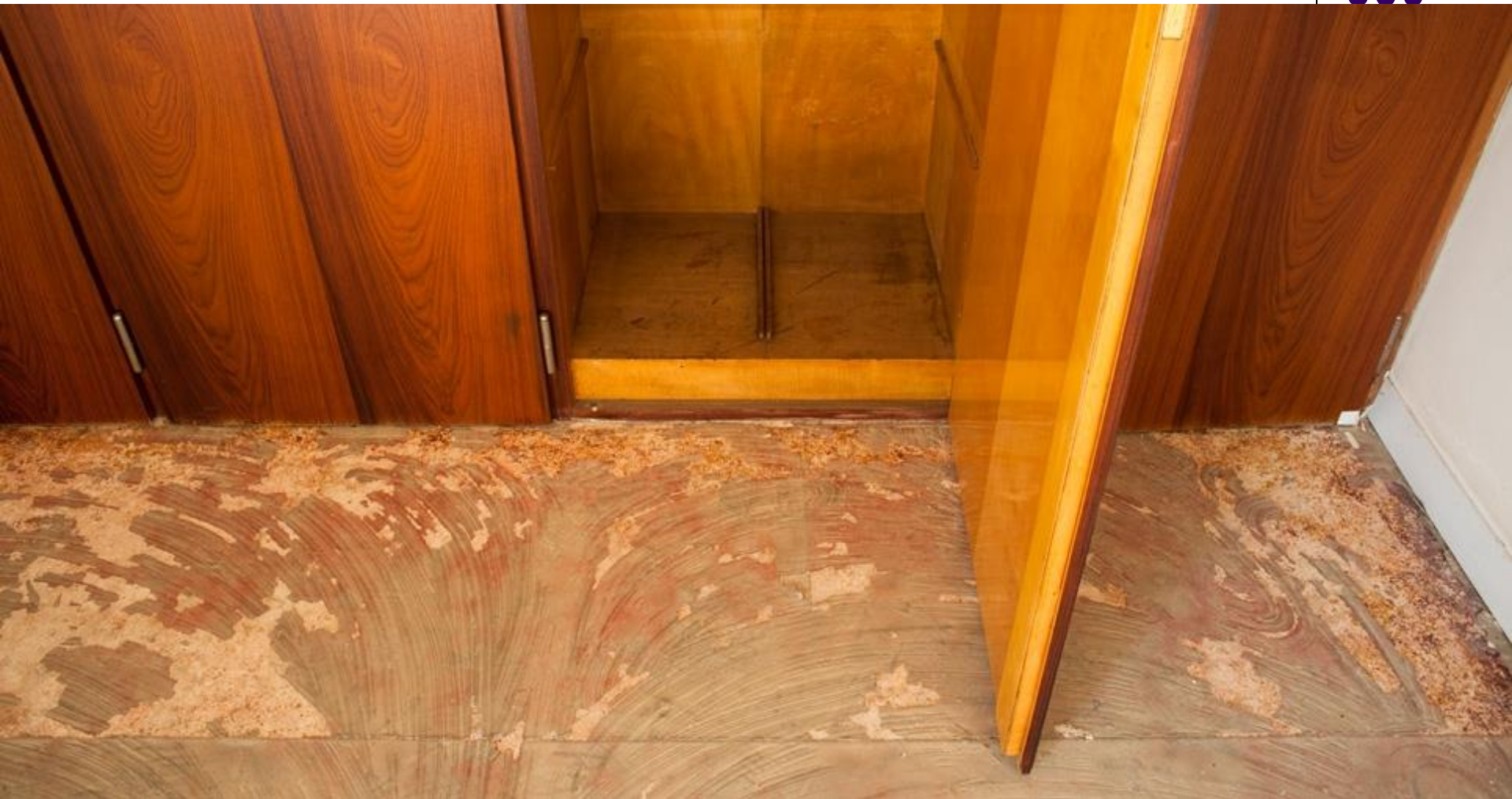


Hořčnatá maltovina (Sorelův cement)



Vlastnosti a použití:

- ze všech používaných pojiv nejvyšší pojivé vlastnosti (pojme až 20ti násobek plniva)
- tuhne v rozmezí 40-240 minut, konec tuhnutí je za 6-12 hodin
- pro velmi pevné produkty o pevnosti v tlaku 60-100MPa se používá křemenný písek nebo karbokorund
- pro tepelně izolační hmoty organická výplň, dřevěné piliny, mletá kůra, dřevitá vlna (heraklit)
- pojivo organickou hmotu mineralizuje - stává se nehořlavou
- typická vzdušná maltovina
- koroduje kovy (Cl_2)
- při uložení na vzduchu (45-85%) dochází ke značným objemovým změnám, měkne a rozkládá se
- podlahová hmota, izolační lehčené stěny, panely s plnivem, ohnivzdorné panely, těsnicí hmoty, obklady stěn

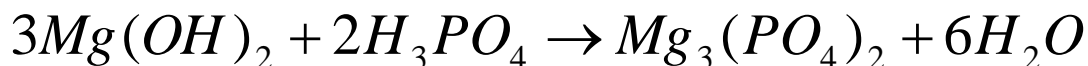
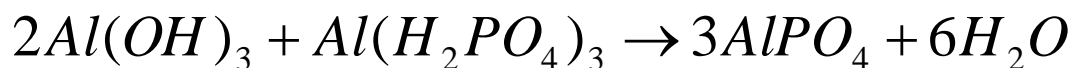
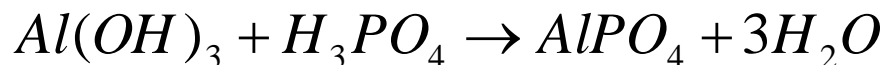


vila Tugendhat



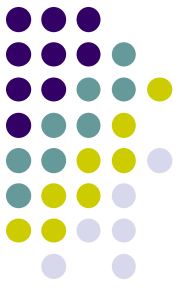
Fosfátové pojivo

- kyselino-zásadité pojivový typ
- dvousložkové pojivo - reakcí hydroxidu hlinitého či hořečnatého s kyselinou fosforečnou, sírovou, mravenčí, a s vícemocnými alkoholy, např. glykolem, a oxidy kovů, vzniká tvrdnoucí směs.



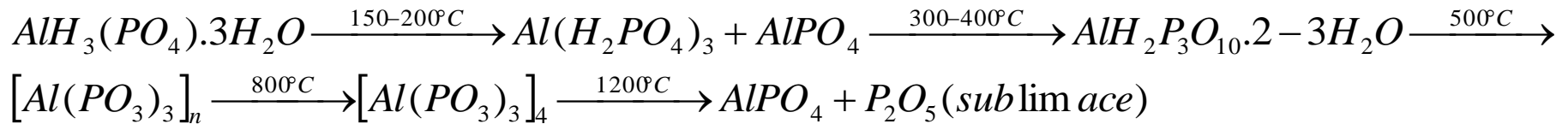
- založené na vzniku fosfátové vazby, což vyplývá ze schopnosti kyseliny fosforečné tvořit polymerní sloučeniny (polyfosfáty):



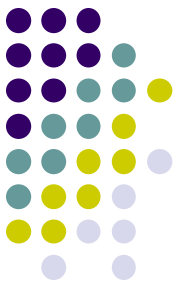


Fosfátové pojivo

- tuhne na bázi polymerace
- 500 -800 °C dehydratace fosforečnanů a zesíťování
- nad 1 100°C vznik skelné fáze
- nad 1 750°C rozklad skelné fáze

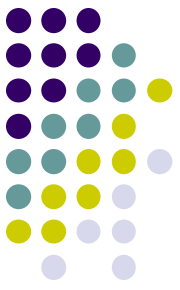


- stabilní žárovzdorný materiál do 1 700°C
- vysoká pevnost



Fosfátové pojivo

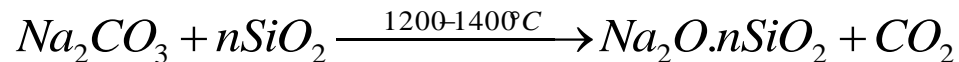
- Podle charakteru reakce s kyselinou fosforečnou se oxidy dělí do skupin:
 - Pojivové vlastnosti se projeví při ohřevu na 100 – 400 °C – SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MnO₂)
 - Pojivové vlastnosti se docilují při 25°C – Fe₂O₃, Mn₂O₃, FeO, CuO a oxidů vypálených na 1000°C ZnO, MgO, CdO)
 - Bouřlivá reakce – CaO, SrO, BaO, MnO)
- Oxidy se rozpouštějí a uvolní se kationty, ty reagují s fosfátovými anionty – tvoří se sraženiny solí s příslušnou strukturou a rostou krystaly
- Krystalický produkt = chemically bonded phosphate ceramic CBPC



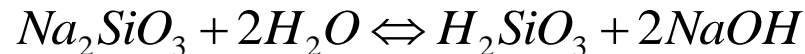
Křemičitanové pojivo (vodní sklo)

Složení: křemenný písek se sodou (potaší) se pálí při 1200-1400°C, vzniká křemičitan sodný, či draselný, který se zavádí do vody za vzniku roztoku tzv. vodního skla ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:3,3$).

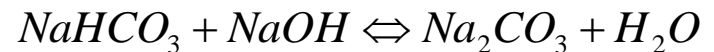
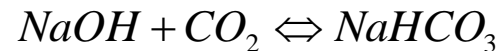
Tvrdnutí:



- po přidání kyselých roztoků – tvoří se gel (kyseliny křemičité)

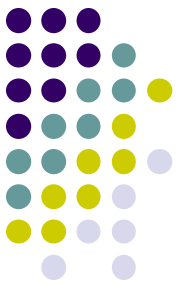


- Vzniklá kyselina kondenzuje a tvoří vysokomolekulární kyseliny křemičité o různém kondenzačním stupni, NaOH se váže dle rovnice



- zpevňování přísadkou hydroxidů hlinitého, hořečnatého, vápenatého, oxidu olovnatého či několika procenty PC - vznik těžce rozpustných silikáthdrátů





Křemičitanové pojivo (vodní sklo)

Vlastnosti:

- pevnost výrobku v tlaku – závisí na druhu vodního skla, přísadách a teplotě
- v zatvrdlém stavu dobře odolávají kyselinám, špatně alkáliím
- nesmí se nanášet na čerstvé vápenné a cementové malty a beton

Použití:

- nátěry a nástřiky odolné vůči vodě, kyselinám a vyšším teplotám
- pojiva tepelně izolačních malt a vláknitých hmot (expandovaný perlit, azbest, minerální vlákna)
- protipožární ochranné vrstvy ocelových konstrukcí
- do žárovzdorných malt, pro spojování žárovzdorných materiálů do 900°C (plnivem šamot)
- injektáže pískových podloží

Hlinitý oxychloridový cement



- pojivo používané zejména ve spojení s žárovzdorným plnivem na výrobu žárovzdorných betonů s odolností do 1 500°C, které se využívají v metalurgii.
- oxychlorid hlinitý hydrolyzuje a tvoří gel $\text{Al}(\text{OH})_3$, ten se spojí s plnivem.
- Při zahřívání se vytvoří žárovzdorný materiál a dojde k uvolnění HCl .

Dentální cementy



- Obvykle dvousložkové – prášek a tekutina, pasta a pasta
- Např. zinkfosfátové, silikofosfátové, sklo polyalkenoátové, pryskyřičné atd.
- Vodné (tuhnou neutralizační reakcí) a nevodné (tuhnou polymerací)

Literatura



- Mindess S., Young J.F., Darwin D.:
Concrete. New Jersey: Prentice Hall, 2003