

## Přednáška

### PORTLANDSKÝ CEMENT BEZ SÁDROVCE

FRANTIŠEK ŠKVÁRA, ZDENĚK ZADÁK\*, KAREL KOLÁŘ\*\*,  
JAROSLAV NOVOTNÝ\*\*

*Společná laboratoř pro chemii a technologii silikátů ČSAV a VŠCHT  
166 28 Praha 6, Suchbátarova 5*

*\*VCHZ Synthésia n. p., Kolín*

*\*\* Katedra stavebních hmot fakulty stavební ČVUT, 166 27 Praha 6, Thákurova 7*

Došlo 19. 1. 1980

*Portlandský cement bez sádrovce, vyvinutý autory, lze definovat jako systém: slínek (běžného složení, umletý na měrný povrch 200—1000 m<sup>2</sup>/kg) — derivát lignínu — alkalický uhlíčitán nebo hydrogenuhlíčitán nebo hydroxid — H<sub>2</sub>O. Tento cement se od stávajících portlandských cementů odlišuje v těchto vlastnostech: výbornou zpracovatelností při nízkém vodním součiniteli, nízkou pórovitostí zatvrdlého cementového kamene, vysokými krátkodobými i dlouhodobými pevnostmi (maximální pevnosti u kaší s w = 0,25 byly dosaženy 210—245 MPa, u malt s w = 0,30—0,35 120—138 MPa), schopností tuhnutí a tvrdnutí při nízkých teplotách až do —40 °C, schopností značného urychlení tvrdnutí malým nebo krátkodobým zvýšením okolní teploty a zvýšenou odolností vůči korozivnímu prostředí.*

### ÚVOD

Od poloviny minulého století se vyrábí průmyslově hydraulické pojivo, které doznalo širokého použití a které první majitel patentu na jeho výrobu Joseph Aspdin [1] (1824) nazval portlandský cement. Dnes můžeme definovat cement jako systém [27] složený z řady minerálů, které reagují s vodou různou rychlostí a vytvářejí hydratační produkty různého složení a krystalového habitu a působí různým způsobem na inženýrské vlastnosti konečného produktu, tj. betonu. Portlandský cement je v dnešní podobě (dále jen PC) tvořen heterogenní směsí převážně vápenatých silikátů (C<sub>2</sub>S a C<sub>3</sub>S), aluminátu (C<sub>3</sub>A) a aluminoferitů (C<sub>6</sub>A<sub>x</sub>F<sub>y</sub>). Po vypálení cementářských surovin je vzniklý slínek umlet obvykle na měrný povrch 250—350 m<sup>2</sup>/kg spolu s přísadou sádrovce v množství 2—4 % (jako SO<sub>3</sub>).

Tomuto klasickému hydraulickému pojivu je věnována značná pozornost a hledají se cesty k lepšímu využití základního produktu, tj. slínku, který je energeticky velmi náročný. Výzkumné práce v řadě zemí ukazují, že lze pevnosti cementů zvýšit v podstatě třemi způsoby:

1. Změna chemického nebo mineralogického složení slínku. Tato změna je možná na základě změny složení cementářských surovin nebo režimu výpalu slínku. Při těchto úpravách lze dosáhnout maximálního obsahu C<sub>3</sub>S ve slínku, který je hlavním zdrojem pevností po zatuhnutí. Dále je možné vytvářet ve slínku namísto C<sub>3</sub>A jiný

\*) Přednáška na Vědecké konferenci VŠCHT, Praha, 30. 1. 1980.

aluminát  $C_{12}A_7$  [35], který způsobuje rychlý nárůst pevností. Složení surovin může být doplněno dalšími složkami jako jsou fluoridy [2], [3], chloridy [4], nebo kyslíčníky některých kovů [5]. Úpravou složení surovin lze změnit složení slínku do té míry, že jsou v něm přítomny fluoroalumináty [2], [3], sulfoalumináty [6], [7] případně chloralumináty a chlorosilikáty [4]. Tyto další minerály přítomné ve slínku pak kladně ovlivňují průběh vývoje pevností.

Kromě chemické změny složení slínku lze ovlivnit rychlost vývoje pevností PC přísadami při jeho zpracování, jako jsou např.  $CaCl_2$ , alkalické sírany a další látky.

2. Snížení obsahu vody při zpracování cementu na kaše, malty nebo betony. Tato myšlenka je stará a tohoto efektu se docíluje přidáním povrchově aktivních látek, které zlepšují zpracovatelnost směsí [8]. Jsou to např. deriváty ligninu, soli kyseliny naftalensulfonové, melaminformaldehydové pryskyřice a další řada látek. Obsah vody lze při zpracování cementu snížit také vhodným rozdělením velikostí částic. V tomto případě je cement umlet podle určité zrnitostní křivky nebo je složen z určitých frakcí tak, aby částice cementu vytvářely co možná nejkompaktnější uspořádání [9], [10].

3. Zvýšení obsahu jemných částic (tj. zvýšení měrného povrchu cementu) je také stará myšlenka pro zvýšení jeho pevností. Proti jemnému mletí portlandského cementu byla v minulosti uváděna celá řada vážných námitek [26] (navlhavost jemně mletého cementu, špatná zpracovatelnost, velmi rychlé tuhnutí, velké objemové změny, vysoké počáteční hydratační teplo, energeticky nevýhodné mletí). Výzkumné práce prováděné v SSSR [10], USA [18] a jiných zemích v poslední době ukazují, že tyto negativní názory na jemnost mletí cementů je nutno částečně revidovat.

Vedle těchto způsobů ke zvýšení pevností portlandského cementu existuje další možnost. Touto cestou je vyloučení sádrovce ze směsi s umletým slínkem a nahrazením sádrovce jiným regulačním systémem.

V této souvislosti je třeba uvést několik historických údajů. V prvních fázích výroby portlandského cementu se až do roku 1877 [1] užívaly pouze šachtové pece, které byly postupně nahrazovány výhodnějšími rotačními pecemi. Při přechodu od šachtových k rotačním pecím se objevil problém v rychlém tuhnutí portlandského cementu, a to zejména betonů z něj vyrobených. Toto rychlé tuhnutí bylo odstraněno přidáváním sádrovce. Není přesně známo kdo a kdy navrhl používání sádrovce. Prvé písemné zprávy o použití sádrovce k regulaci počátku tuhnutí cementu pocházejí od Girona (1890) [12], Candlota (1891) [13] a Spaldinga (1897) [14]. Z historických dat dále vyplývá, že během minulého století se průmyslově využíval portlandský cement, který neobsahoval sádrovec (čistý umletý slínek) [27]. Od začátku našeho století [15] je sádrovec považován za univerzální a zcela běžnou přísadu do portlandského cementu a nebyl přes řadu pokusů o nalezení jiného regulátoru překonán. Podle dnešních názorů sádrovec oddaluje počátek tuhnutí v důsledku své reakce s alumináty a ferity na počátku styku cementu s vodou a v další fázi slabě urychluje hydrataci silikátů [36].

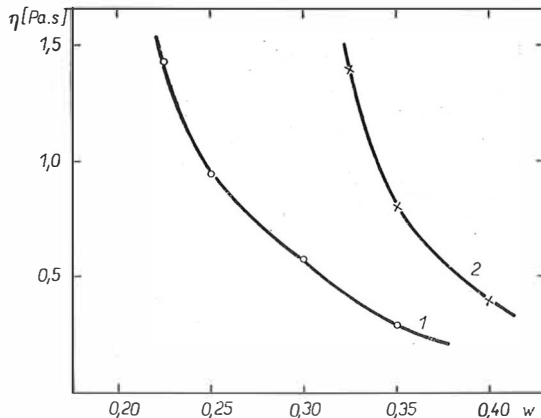
Myšlenku nahradit sádrovec jiným regulačním systémem vyslovil znovu v padesátých letech P. A. Rebindér [16], [17]. Spolu se svými spolupracovníky studoval systém slínek—ligninsulfonan vápenatý— $H_2O$  a dále navrhl regulaci počátku tuhnutí cementů (obsahující i neobsahující sádrovec) systém ligninsulfonan vápenatý— $K_2CO_3$ . Tento systém způsoboval oddálení počátku tuhnutí cementové kaše a následující silné urychlení hydratace.

Na konci šedesátých a počátkem sedmdesátých let se znovu myšlenkou bezsádrovcových cementů zabývala skupina S. Brunauera [18], [19]. Tato skupina navrhla systém slínek (s měrným povrchem 600—900  $m^2/kg$ ) — zbytek kapalné mléčí pří-

sady —  $K_2CO_3$  — ligninsulfonan vápenatý —  $H_2O$ . Při zpracování tohoto systému na kaše, malty a betony byly dosaženy znamenité výsledky, zejména pevnosti, které mnohonásobně překračovaly pevnosti dosahované u běžných portlandských cementů.

### VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Výzkumné práce v Československu, prováděné na pracovištích autorů [20]—[22], [30], [38] již od přelomu šedesátých a sedmdesátých let, vedly k vývoji bezsádrovcových portlandských cementů. Pro tyto cementy byl navržen název modifikované rychlovazné vysokopevnostní cementy (dále jen MRVC). Tyto cementy chápeme jako systém: umletý slínek (běžné produkce beze změny chemického a mineralogického složení) s měrným povrchem 200—1000  $m^2/kg$  — derivát ligninu — alkalický uhličitan nebo hydrogenuhličitan nebo hydroxid —  $H_2O$ . Množství přísad (např. uhličitanu a ligninsulfonanu) se pohybuje v rozmezí 0,3—1,5 % hmotnosti slínku



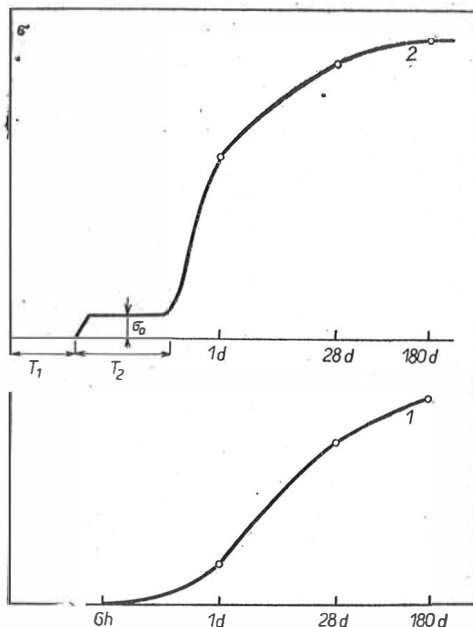
Obr. 1. Závislost zdánlivé viskozity cementových kaší na vodním součiniteli při  $D = 95 s^{-1}$ . Křivka 1 — MRV cement, křivka 2 — portlandský cement.

pro každou přísadu. MRV cementy se odlišují od stávajících portlandských cementů (obsahující sádrovec) v těchto bodech:

1. Reologické vlastnosti MRVC jsou výrazně lepší než u PC. Volně tekuté kaše lze připravit u MRVC při poměru vody: cementu (dále jen  $w$ ) 0,20 až 0,27, zatímco u PC je nutno zvýšit obsah vody na  $w = 0,35$  až 0,50. Viskozita kaší se odráží ve zpracovatelnosti malt, kde u MRVC lze připravit dobře zpracovatelné malty s  $w = 0,27$ —0,38, zatímco u PC je nutno zvýšit obsah vody na  $w = 0,40$ —0,50. Podobně je tomu i u betonů. Celkově lze říci, že u MRVC lze snížit obsah vody při jeho zpracování oproti PC asi o 25—40 % bez ztráty dobré zpracovatelnosti. Reologické vlastnosti MRVC jsou závislé na poměru přísad (uhličitanu a derivátu ligninu), kdy existuje určité optimum, kde systém dosahuje minimální viskozity. Plastifikační vliv systému uhličitan—derivát ligninu není příliš závislý na měrném povrchu umletého slínku. Reologické vlastnosti MRVC jsou závislé také na rozdělení velikostí částic, kdy u cementů s plynulou křivkou rozdělení veli-

kostí částic lze dosáhnout výrazně nižší viskozity kaší než u cementů s úzkou rozdělovací křivkou. Průběh viskozity kaší MRVC (s různým měrným povrchem) a PC je na obr. 1.

2. Průběh hydratace a časový průběh vývoje pevností je u MRVC jiný než u PC. Kvalitativní průběh vývoje pevnosti v tlaku u PC a MRVC je na obr. 2. U PC je definován (podle ČSN) počátek a konec tuhnutí, jenž nastává v rozmezí 4—10 hodin od rozmíchání cementu s vodou. Pevnost po zatuhnutí roste pomalu a nabývá po 24 hodinách 5—10 MPa a po 28 dnech 25—60 MPa (malty 1 : 3). MRVC mají průběh tuhnutí a tvrdnutí zcela odlišný. Po periodě zpracovatelnosti (označené  $T_1$  na obr. 2) nastává rychlé tuhnutí, kdy splývá počátek a konec tuhnutí. Doba  $T_1$  je velmi závislá na kombinaci přísad, tj. poměru uhlíčitánu a derivátu ligninu a případně přísadou další zpomalující látky, např. hydroxikyseliny. Tato perioda  $T_1$

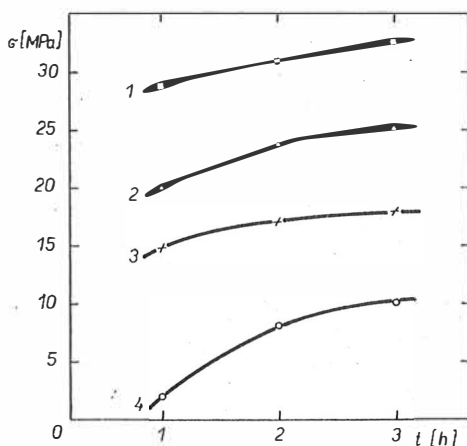


Obr. 2. Kvalitativní závislost pevnosti v tlaku na čase pro portlandský cement (křivka 1) a pro MRV cement (křivka 2).

může trvat několik minut až několik hodin. Po zatuhnutí dosahují pevnosti v tlaku ve velmi krátké době určité hodnoty ( $\sigma_0$  na obr. 2), která je závislá na velikosti měrného povrchu MRVC. U MRVC s měrným povrchem 300—400 m<sup>2</sup>/kg je to 1—3 MPa, u MRVC s měrným povrchem nad 500 m<sup>2</sup>/kg mohou tyto pevnosti dosáhnout 5—16 MPa (kaše i malty). Po zatuhnutí následuje prodleva ve vývoji pevností (doba  $T_2$ ), která obvykle trvá 8—15 hodin. Trvání prodlevy  $T_2$  je závislé na měrném povrchu MRVC a na kombinaci přísad. V nepříznivém případě může trvat i několik dní. Při zvýšení koncentrace ligninsulfonátu nad určitou hranici nedochází k dalšímu vzestupu pevností a počáteční pevnost se nezmění, a to ani v delším časovém období (až 3 roky). Po této periodě  $T_2$  nastává vzestup pevností, kdy během několika hodin se hodnoty pevností výrazně zvýší. Hodnota pevností po 24 hodinách

je opět závislá na kombinaci přísad a na měrném povrchu MRVC. Např. 24hodinová pevnost v tlaku kaší i malt u MRVC s měrným povrchem 300—400 m<sup>2</sup>/kg je 10—30 MPa, u 550 m<sup>2</sup>/kg 20—60 MPa, u 700 m<sup>2</sup>/kg 30—65 MPa. U kaší a malt bylo dosaženo v optimálních případech (upravená granulometrie, optimální poměr přísad) po 24 hodinách pevností v tlaku 100—116 MPa. Pro srovnání nejlepší čs. PC třídy 475 dosahuje po 24 hodinách pevnosti 12 MPa (malta).

Po 24 hodinách následuje další růst pevností, který je závislý na měrném povrchu MRVC, kombinaci přísad a způsobu uložení (na př. ve vodě, v nasycené vodní páře). Po 28 dnech dosahuje pevnost kaší i malt u MRVC s měrným povrchem menším než 400 m<sup>2</sup>/kg hodnot 50—70 MPa, u 550 m<sup>2</sup>/kg 50—100 MPa a u 700 m<sup>2</sup>/kg 70—120 MPa. U cementové kaše bylo dosaženo maximálních pevností v tlaku 210—245 MPa. Maximálních pevností u malt bylo dosaženo ve výši 120—138 MPa. U betonů bylo dosaženo rovněž vysokých pevností, vývoj technologie betonů s vysokými pevnostmi



Obr. 3. Závislost pevností v tlaku malt (1 : 3, tělesa 4 × 4 × 16 cm) na době propaření (100 °C pára), malty se stejnou vizuální zpracovatelností. Křivka 1 — MRVC cement s měrným povrchem 400 m<sup>2</sup>/kg, křivka 2 — 350 m<sup>2</sup>/kg, křivka 3 — 300 m<sup>2</sup>/kg, křivka 4 — portlandský cement s měrným povrchem 330—350 m<sup>2</sup>/kg.

dále pokračuje. Pro srovnání lze uvést, že pevnosti kaší s dobrou zpracovatelností u nejlepších čs. portlandských cementů dosahují hodnot po 28 dnech 60—90 MPa a u malt hodnot 45—60 MPa.

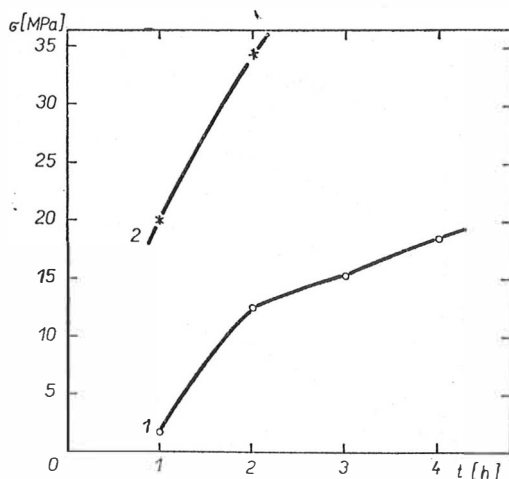
Pevnosti MRVC po 28 dnech většinou ještě dále rostou nebo zůstávají na prakticky stejné úrovni. Během našeho zkoumání MRVC nebyl v rámci experimentálních chyb u vzorků kaší a malt během 3 až 7 let od jejich přípravy zaznamenán pokles pevností. Sledování dlouhodobé trvanlivosti kaší, malt i betonů z MRVC je věnována v naší práci i nadále pozornost.

Dosažené výsledky pevností lze srovnat s jinými výsledky vysokých pevností cementů. Nými dosažené výsledky pevností na kaších (210—245 MPa) byly dosaženy na volně tekutých kaších s  $w = 0,25$  (bez použití evakuace při přípravě). Skupina prof. Brunauera [18], [19] dosáhla na volně tekoucí kaši s  $w = 0,20$ , která byla během přípravy evakuována, pevností 232 MPa po 28 dnech a 247 MPa po 180 dnech. Tyto pevnosti překonávají hodnoty, jenž byly až do nedávna považovány

za teoretické maximální hodnoty pevností cementového gelu (Powers [23] 236,9 MPa). Vyšších hodnot pevností bylo dosaženo pouze u dlouhodobě lisovaných cementových prášků za vyšší teploty (Roy a Gouda [29] — prášek lisovaný 2 hodiny při teplotě 250 °C tlakem 350 MPa, produkt dosáhl po 28 dnech hydratace při 25 °C pevnosti v tlaku 469 MPa a po 90 dnech 655 MPa).

Z hlediska mechanických vlastností jsou také důležité dlouhodobé objemové změny kaší, malt i betonů z MRVC po zatuhnutí. Z našeho studia vyplývá, že objemové změny MRVC jsou podobné jako objemové změny PC. V případě betonů z MRVC po propaření byly nalezeny objemové změny menší než 0,3 promile.

3. MRVC mají schopnost tuhnutí a tvrdnutí při teplotách pod 0 °C, zatímco běžné PC je nutno (ve smyslu ČSN) zpracovávat při teplotách nad +5 °C. Tato schopnost tuhnutí a tvrdnutí kaší, malt i betonů byla ověřena v podmínkách stavebního do teplot -20 °C a v podmínkách laboratoře do -40 °C. Pevnosti dosažené při



Obr. 4. Závislost pevnosti v tlaku betonů (1 : 3 : 3, tělesa 15 × 15 × 15 cm) na době propaření parou při použití MRV cementů. Křivka 1 — měrný povrch 340 m<sup>2</sup>/kg, křivka 2 — 630 m<sup>2</sup>/kg.

tuhnutí a tvrdnutí při nízkých teplotách jsou závislé na kombinaci přísad a měrném povrchu MRVC. Podrobné výsledky a jejich rozbor byl uveden v [30].

Schopnosti MRVC při nízkých teplotách byly úspěšně ověřeny v podmínkách stavební výroby v zimě 1978—79, kdy byly provedeny experimentální stavební práce při průměrné denní teplotě -8 °C.

4. Při malém nebo krátkodobém zvýšení okolní teploty lze výrazně urychlit tvrdnutí MRVC ve srovnání s PC. Na obr. 3 jsou uvedeny pevnosti v tlaku malt (1 : 3, tělesa 4.4 . 16 cm) z MRVC vystavených krátkodobě teplotě 100 °C (vodní pára) a pro srovnání malta z PC 475. Tento efekt lze využít pro zkrácení propařovacích cyklů betonů pro výrobu prefabrikátů. Experimenty ukazují, že lze s velkou pravděpodobností zkrátit dobu propaření betonů u MRVC (s prakticky stejným měrným povrchem jako u PC) z 8—12 hodin na 1—3 hodiny (viz obr. 4, beton 1 : 3 : 3, tělesa 15 . 15 . 15 cm). To pak představuje námět na energetické úspory ve výrobě prefabrikátů. Použití MRVC s vyšším měrným povrchem pro výrobu propařovaných betonů dává možnost výroby prefabrikátů s vysokými pevnostmi (viz též výsledky Rojaka [31]).

5. Dosavadní studium vlivu korozivního prostředí (roztoky síranů a chloridů) ukazuje, že MRVC odolávají vlivu tohoto prostředí lépe než běžné PC. Při působení roztoku síranu amonného se malta z PC třídy 475 rozpadá již po 10 měsících v důsledku expanze vznikajícího ettringitu, zatímco u malty z MRVC (měrný povrch  $600 \text{ m}^2/\text{kg}$ ) dochází po 18 měsících teprve k poklesu pevností (jenž jsou ale stále vyšší než u PC na počátku koroze). Při působení roztoku chloridu sodného dochází u malty z PC třídy 475 v důsledku vzniku  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  k poklesu pevností po 18 měsících o 30 %, zatímco u malty z MRVC se dokonce pevnosti zvyšují ještě po 2 letech. Vyšší odolnost MRVC vůči korozivnímu prostředí je dána zřejmě nižší pórovitostí a vyšší pevností vzniklého cementového gelu, která brání vzniku expanzivních komplexních sloučenin. Ve výzkumu vlivu korozivního prostředí se dále pokračuje.

Z těchto výsledků vyplývá důležitý závěr: Použije-li se slínek s běžným chemickým a mineralogickým složením, kde sádrovec je nahrazen regulačním systémem, např. ligninsulfonan-alkalickým uhličitánem, a zvýší-li se popř. měrný povrch cementu, lze dosáhnout lepších vlastností, zejména vyšších pevností, než u portlandského cementu vyrobeného z téhož slínku s přísadou sádrovce. Z uvedených našich i zahraničních výsledků dále vyplývá, že by bylo možné využívat pojivý potenciál slínku, který je energeticky velmi náročným produktem, na vyšší úrovni než dosud.

Z hlediska našich dosavadních znalostí o bezsádrovcových cementech můžeme je definovat obecněji jako systém:

unutletý slínek — plastifikátor — zpomalovač tuhnutí —  
urychlovač tvrdnutí —  $\text{H}_2\text{O}$ .

Do tohoto systému patří i voda, neboť některé složky musí být rozpuštěny ve vodě. MRV cementy pak můžeme považovat za subsystém tohoto systému.

Pro chemické a fázové složení cementářských slínek nebyly zatím nalezeny výrazné omezující faktory pro použití v bezsádrovcových cementech (MRVC). Nejasnosti zůstávají zatím u slínek s vysokým obsahem  $\text{C}_3\text{S}$  a nízkým obsahem  $\text{C}_3\text{A}$  a s vysokým obsahem síranů z procesu pálení slínku. Optimalizaci chemického a mineralogického složení slínek pro MRVC bude nutno věnovat další pozornost.

Jako plastifikátor lze použít ligninsulfonan a také i sulfonovaný lignin. Derivát ligninu lze částečně nebo úplně nahradit jiným plastifikátorem, např. solí kyseliny naftalensulfonové, sulfonovanými fenoly aj. Zlepšené reologické vlastnosti kaší, malt i betonů za nepřítomnosti sádrovce a za přítomnosti alkalického uhličitánu a derivátu ligninu vyplývají pravděpodobně z toho, že při absenci sádrovce se plně uplatňují plastifikační schopnosti derivátů ligninu. Za přítomnosti sádrovce (při vysoké koncentraci  $\text{Ca}^{2+}$ ) dochází zřejmě k částečnému vytváření nerozpustné formy ligninsulfonanu, která nemá plastifikační schopnosti. Za přítomnosti uhličitánu v důsledku hydrolyzy vzniká hydroxid, který snižuje rozpustnost  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a tím i snižuje koncentraci  $\text{Ca}^{2+}$ . Stejně působí i přítomnost alkalického hydroxidu. Tento mechanismus působí pravděpodobně i v jiných systémech, např. v systému slínek—sůl kyseliny naftalensulfonové—uhličitán—vínan (jako zpomalovač tuhnutí) —  $\text{H}_2\text{O}$ . Tento systém ve formě kaše má nižší viskozitu než systém slínek—sůl kyseliny naftalensulfonové—sádrovec— $\text{H}_2\text{O}$ . Lze předpokládat, že plastifikační schopnosti solí kyseliny naftalensulfonové za přítomnosti sádrovce se také uplatňují v menší míře. Výhodou použití derivátů ligninu vůči „superplastifikátorům“ je jejich cena, neboť jde o průmyslový odpad z výroby celulózy a papíru (sulfiditové výluhy).

Při hydrataci se projevuje jako zpomalovač tuhnutí (nutný pro dosažení reálné doby zpracovatelnosti) v kombinaci s uhličitanem samotný derivát ligninu nebo např. sulfonované fenoly. V případě, že nepostačuje zpožďující vliv těchto látek, je nutno systém doplnit další přísadou, jako jsou např. soli hydroxikyselin, monosacharidy, estery kyseliny křemičité a rozpustné fosforečnany. Oddálení počátku tuhnutí je také dáno pravděpodobně také vytvářením přechodných komplexů derivátu ligninu resp. hydroxikyselin s vápníkem. Deriváty ligninu kromě své plati-fikační schopnosti zvyšují reaktivitu  $C_3A$ , na druhé straně v důsledku absorpce na povrchu  $C_3A$  zpomalují hydratační proces [17], [32]. Výsledný efekt je dán součtem obou dějů. Deriváty ligninu působí dále zpožďujícím způsobem na hydrataci silikátů [33]. Při překročení určité koncentrace derivátu ligninu v systému může dojít k úplnému zastavení vývoje pevností v důsledku jejich nevratné absorpce na povrchu  $C_3S$ . Dávkování dalších přísad jako regulátorů tuhnutí není možné provádět libovolným způsobem. Po překročení určité doby počátku tuhnutí (1—3 hodiny) dané vyšší koncentrací regulátoru tuhnutí se pak snižují pevnosti, zejména pevnosti po 24 hodinách. Účinnost regulátorů tuhnutí je částečně závislá na lokalitě slínku a na měrném povrchu MRVC.

Vliv uhličitanu se projevuje pravděpodobně i ve fázi zpoždění tuhnutí, kdy dochází ke vzniku karboaluminátů namísto sulfoaluminátů, jež vznikají při hydrataci portlandských cementů. Otázka možnosti vzniku sulfoaluminátů při hydrataci bezsádrovcových cementů bude předmětem dalšího studia.

Uhličitan resp. hydrogenuhličitan v důsledku hydrolyzy na hydroxid působí potlačení rozpustnosti  $Ca(OH)_2$  a kation alkalického kovu působí jako urychlovač hydratace silikátů a překonává zpožďující vliv derivátu ligninu a způsobuje rychlé tvrdnutí. Namísto uhličitanu lze použít i  $CO_2$  zavedený do vody nebo hydroxid. Přítomnost hydroxidu znamená urychlení celé hydratace a zkrácení doby zpracovatelnosti. Určité omezení vývoje  $Ca(OH)_2$  na počátku hydratace bezsádrovcových cementů (zjištěné zatím u systému ligninsulfonan—uhličitan), na rozdíl u hydratace portlandských cementů, bylo nalezeno nejen na snímčích z rastrovacího mikroskopu, ale i z RTG dat [24], [25].

Struktura zatvrdlých bezsádrovcových cementů [34] (převážně studován systém slínek—uhličitan—ligninsulfonan) ukazuje rozlišnost od struktur zatvrdlých portlandských cementů. Odlišnost spočívá ve vysokém stupni homogenity struktury a prakticky absenci krystalových útvarů charakteristických pro struktury zatvrdlých portlandských cementů, především  $Ca(OH)_2$ . Jako hlavní složka struktury byly identifikovány hydrosilikáty (typu CSH III, klasifikace podle Diamonda [37]). Vývoj krystalického  $Ca(OH)_2$  byl nalezen jen tam, kde byl dostatek prostoru pro vývoj krystalů, např. tam, kde v kaši zůstaly (jako artefakt) mikrobublínky vzduchu. Přesto je v zatvrdlé kaši obsaženo značné množství  $Ca(OH)_2$ . Omezení vývoje krystalických novotvarů ve prospěch vývoje gelů má pravděpodobně svůj podíl na zvýšené pevnosti struktury vedle vysokého stupně zhutnění (nízké pórovitosti). Vysoká homogenita struktury je prakticky nezávislá na měrném povrchu cementu, i když jsou rozdíly v dosažených pevnostech. Ze studia časového vývoje struktury systému slínek—ligninsulfonan sodný —  $Na_2CO_3$ — $H_2O$ , prováděného v časových intervalech 6 hodin až 2 roky od přípravy kaše, vyplývá dále fakt, že z hlediska morfologického se struktura během této sledované doby výrazně nemění.

Vlastnosti MRVC byly sledovány nejen v laboratorních podmínkách na našich pracovištích, ale i v podmínkách praktického užití, kdy byly provedeny četné zkušební aplikace v řadě průmyslových i stavebních podniků. Předběžné zhodnocení výsledků ze zkušebních aplikací bylo zveřejněno v [21]. Ze zkušeností z těchto expe-



rimentů vyplývá, že při užití MRVC přes kladné výsledky je nutno počítat s určitými nesnáze, které lze shrnout takto:

a) Lidský faktor. Zpracování MRVC vyžaduje technologickou kázeň a odpovědný přístup.

b) Nedodržení stanovené receptury. Nejčastějším prohřeškem při zpracování MRVC bylo svévolné vypuštění přísady uhličitanu nebo i několikanásobné předávkování přísady pro regulaci počátku tuhnutí.

c) Častou příčinou potíží při zpracování MRVC bylo použití nevhodného typu zařízení pro jejich zpracování, zejména na betony. Často bylo pak nutno zvýšit vodní součinitel, a tím pak byly redukovány dosažené pevnosti. Z hlediska dosažených zkušeností se ukazuje jako vhodné použití míchaček s nuceným oběhem.

d) MRVC, který je v současnosti (1980) převážně k dispozici pro provádění zkušebních aplikací, nemá plynulé rozdělení velikostí částic. Je to dáno typem použitého poloprovozního zařízení. V důsledku neoptimální granulometrie cementu je nutno pro dosažení volné tekutosti kaší často zvýšit vodní součinitel až na hodnotu 0,27. To se pak promítá i ve zpracovatelnosti malt a betonů a dále v dosažených pevnostech.

Ve studiu užití MRVC stojíme teprve na počátku a v tomto směru bude třeba vykonat ještě mnoho práce.

## ZÁVĚR

Na základě studia vlivu přísad na reakce při hydrataci cementářského slínku byly navrženy bezsádrovcové portlandské cementy. Tyto cementy představují návrh na vyšší stupeň využití pojivového potenciálu základního produktu, tj. slínku. Studium bezsádrovcových cementů představuje podle našeho názoru zajímavou a nadějnou oblast výzkumu cementů.

V rámci našeho dalšího výzkumu bude soustředěna pozornost na studium reakcí při hydrataci bezsádrovcových cementů a vývoji struktur při jejich tuhnutí a tvrdnutí. Řada výsledků, uvedených v této práci pouze ve stručnosti a v přehledu, představuje náměty pro využití v praxi, zejména pak pro užití pro speciální účely. V další fázi bude nutno provést práce ve vývojové etapě, např. v otázce optimalizace receptur pro betony.

## Literatura

- [1] Aspdin J.: British Patent No. 5022 (1824).
- [2] Greening N. R., Copeland L. E., Verbeck G. J.: US Patent 3,628,973 (1971).
- [3] Uchikawa H., Kasai N.: US Patent 3,819,389 (1974).
- [4] Nudelman B. I., Bikbau M. Y., Svensitskij A. S., Gadajev A. Y., Prikožan A. M., Bun I. M.: US Patent 4, 119, 467 (1978).
- [5] Teramoto H.: Bull. Amer. Ceram. Soc. 52, 625 (1972).
- [6] Mehta P. K.: World Cement Technol. 9, 144 (1978).
- [7] Kravčenko I. V., Charlamov V. A., Kuzněcova T. V., Astanskij L. L.: Cement (SSSR) No. 5, 7 (1979).
- [8] Sisley J. M.: *Encyklopedia of surface active agents*, New York 1952.
- [9] Škvára F., Šatava V.: Patent ČSSR č. 158 190 (1975).
- [10] Kravčenko I. V., Vlasova M. T., Judovič B. T., Krychtyn G. S., Kirrilov J. D., Turkov I. M.: Patent SSSR č. 33 146 (1972).
- [11] Bogue R. H.: *The chemistry of Portland cement*. New York 1955.
- [12] převzato z Bogue R. H.: Rock Products, str. 28 (1928).
- [13] Candlot M.: *Ciment et chaux hydrauliques*, Paris 1891.

- [14] Spalding F. P.: *Hydraulic cement*. New York 1897.  
 [15] na př. British standards institution: British standard for Portland cement, British standard 12 (1904).  
 [16] Lukjanova O. I., Segalova E. E., Rebinděr P. A.: Doklady Akad. Nauk SSSR 117, 1034 (1957).  
 [17] Lukjanova O. I., Segalova E. E., Rebinděr P. A.: Koll. Žurnal XIX, No. 1. 82 (1957).  
 [18] Brunauer S., Yudenfreund Y., Skalný J., Odler I.: Cem. Concr. Res. 3, 279 (1973) summary.  
 [19] Brunauer S.: US Patent 3,689,294 (1972).  
 [20] Výzkumná zpráva Fakulty stavební ČVUT Praha „Vysoce pevné cementy, výsledky z let 1967—74“.  
 [21] Novotný J., Kolář K., Škvára F., Zadák Z., Bažantová Z.: Stavivo 57, 44 (1979).  
 [22] Kolář K., Škvára F., Novotný J., Zadák Z., Šatava V., Žežulka J., Bažantová Z., Weiss V.: US Patent 4, 168,985 (1979).  
 [23] Powers T. C.: J. Amer. Ceram. Soc. 41, 1 (1958).  
 [24] Diamond S., Gomez-Toledo C.: Il cemento No. 3, 189 (1978).  
 [25] Odler I., Schönfeld R., Dörr H.: Cem. Concr. Res. 8, 525 (1978).  
 [26] Bárta R.: *Chemie a technologie cementu*, Praha 1961.  
 [27] Skalný J., Jawed I., Taylor H. F. W.: World Cem. Technol. 1978, 183.  
 [28] Hansen W. C.: Zement—Kalk—Gips 51, 178 (1962).  
 [29] Roy D. M., Gouda G. R.: Cem. Concr. Res. 5, 153 (1975).  
 [30] Škvára F., Kolář K., Zadák Z., Novotný J., Bažantová Z.: Silikáty 23, 217 (1979).  
 [31] Rojak S. M., Galperina T. Ja., Perminova Ju. N., Novosadov V. K., Dorogina N. G.: *Doklady 5. naučno-těchn. sověščanija po chemii i technologii cementa*, Moskva, září 1978, str. 187.  
 [32] Solovjeva E. S.: Koll. Žurnal XXXIII, 440 (1971).  
 [33] Ramachandran V. S.: Cem. Concr. Res. 2, 179 (1972).  
 [34] Škvára F., Zbuzek B.: TIZ Fachberichte 104, 823 (1980).  
 [36] Joisel A.: *Admixtures for cement* Paris 1973.  
 [37] Diamond S.: *Proc. Conf. „Hydraulic cement pastes, their structure and properties“*, str. 2. Sheffield 1976.  
 [38] Škvára F., Kolář K., Novotný J., Zadák Z.: Cem. Concr. Res. 10, 253 (1980).

## БЕЗГИПСОВЫЙ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

Франтишек Шквара, Зденек Задак\*, Карел Коларш\*\*, Ярослав Новотны\*\*

Общая лаборатория для химии и технологии силикатов ЧСАН и ХТИ, Прага 6

\*ВХЗ Синтезия нац. предпр., Колин

\*\*Кафедра строительных материалов строительного факультета Пражского политехнического института, Прага

Портландский цемент без гипса можно определять как систему: клинкер (обычного состава, молотый до удельной поверхности 200—1000 м<sup>2</sup>/кг) — производное лигнита — углекислая щелочь или гидрогенкарбонат или гидроокись — Н<sub>2</sub>О. Данный цемент, перерабатываемый в вид тест, растворов и бетонов, отличается от имеющихся портландцементов по следующим свойствам: он обладает отличной обрабатываемостью при низком водном коэффициенте, низкой пористостью затвердевшего цементного камня, высокими непродолжительными и продолжительными прочностями (были получены максимальные прочности у тест с  $w = 0,25$  210 — 245 МПа, у растворов с  $w = 0,30—0,35$  120—138 МПа), способностью к значительному ускорению затвердевания небольшим или кратковременным повышением окружающей температуры и повышенной стойкостью относительно коррозионной среды. Некоторые из приводимых свойств практически не зависят от величины удельной поверхности молотого клинкера. Данная независимость проявляется именно у реологических свойств и ускорения процесса затвердевания повышенной температурой. Если исходить из до сих пор имеющихся данных относительно безгипсовых цементов, то можно их в общем определить как систему: молотый клинкер — пластификатор — замедлитель затвердевания — ускоритель затвердевания — Н<sub>2</sub>О.

- Рис. 1. Зависимость кажущейся вязкости цементных тест от водовязующего отношения при  $D = 95 \text{ с}^{-1}$ . Кривая 1 — безгипсовый цемент, кривая 2 — портландский цемент.
- Рис. 2. Качественная зависимость прочности в сжатии от времени для портландского цемента (кривая 1) и для безгипсового цемента (кривая 2).
- Рис. 3. Зависимость прочности в сжатии растворов (1 : 3, тела 4.4.16 см) от времени пропарки (100 °C пар), раствора с одинаковой видимой обрабатываемостью. Кривая 1 — безгипсовый цемент с удельной поверхностью 400 м<sup>2</sup>/кг, кривая 2 — 350 м<sup>2</sup>/кг, кривая 3 — 300 м<sup>2</sup>/кг, кривая 4 — портландский цемент с удельной поверхностью 330—350 м<sup>2</sup>/кг.
- Рис. 4. Зависимость прочности в сжатии бетонов (1 : 3 : 3, тела 15 . 15 . 15 см) от времени пропарки паром с применением безгипсовых цементов. Кривая 1 — удельная поверхность 340 м<sup>2</sup>/кг, кривая 2 — 630 м<sup>2</sup>/кг.

## GYP-SUM-FREE PORTLAND CEMENT

František Škvára, Zdeněk Zadák\*, Karel Kolář\*\*, Jaroslav Novotný \*\*

Joint Laboratory for the Chemistry and Technology of Silicates,  
Czechoslovak Academy of Sciences and Institute of Chemical Technology, Prague

\* VCHZ Synthesia, N. C., Kolín

\*\* Department of Building Materials, Faculty of Building Construction,  
Czech. Technical University, Prague

Gypsum-free Portland cement can be defined as the system clinker (of usual composition ground to a specific surface of 200—1000 м<sup>2</sup>/kg) — lignine derivative — alkali carbonate or bicarbonate or hydroxide — H<sub>2</sub>O. When worked in the form of paste, mortar as well as concrete this cement differs from existing Portland cements in the following properties: excellent workability at a low water to cement ratio, a low porosity of hardened cement stone, high short — as well as long-term strengths (the maximum strengths attained with pastes having  $w = 0.25$  were 210—245 MPa, those of mortars with  $w = 0.30—0.35$  were 120—138 MPa), the ability to set and harden at low temperatures down to —40 °C, the ability to accelerate hardening considerably by slight or short-term raising of ambient temperature and increased resistance to corrosive environments. Some of the properties are virtually independent of the specific surface of the ground clinker. This independence is marked in particular with rheological properties and with accelerated hardening using elevated temperature. From the standpoint of existing knowledge on gypsum-free cements these materials may be more generally defined as the system ground clinker — plasticizer — setting retarder — hardening accelerator — H<sub>2</sub>O.

Fig. 1. Apparent viscosity of cement pastes vs. water-to-cement ratio at  $D = 95 \text{ s}^{-1}$ . Curve 1 — gypsum-free cement, curve 2 — Portland cement.

Fig. 2. Qualitative time dependence of compression strength for Portland cement (curve 1) and for gypsum-free cement (curve 2).

Fig. 3. Compression strength of mortars (1 : 3, specimens 4 × 4 × 16 cm) vs time of curing (100 °C, steam), mortars with equal visual workability. Curve 1 — gypsum-free cement with a specific surface of 400 м<sup>2</sup>/kg, curve 2 — 350 м<sup>2</sup>/kg, curve 3 — 300 м<sup>2</sup>/kg, curve 4 — Portland cement with a specific surface of 330—350 м<sup>2</sup>/kg.

Fig. 4. Compression strength of concretes (1 : 3 : 3, specimens 15 × 15 × 15 cm) vs. the time of steam curing when using gypsum-free cements. Curve 1 — specific surface 340 м<sup>2</sup>/kg, curve 2 — specific surface 630 м<sup>2</sup>/kg.