

Hydratační procesy portlandského, hlinitanového a strontnatého cementu a cementy s průmyslovými pucolány

HABILITAČNÍ PRÁCE

v oboru

CHEMIE, TECHNOLOGIE A VLASTNOSTI MATERIÁLŮ,

ZPRACOVANÁ FORMOU KOMENTÁŘE K SOUBORU UVEŘEJNĚNÝCH VĚDECKÝCH PRACÍ

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
E-mail: opravil@fch.vut.cz
Tel.: 541 14 9423
Brno, 2018

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Ústav chemie materiálů (U16130)
Centrum materiálového výzkumu
Purkyňova 464/118
612 00 Brno

www.fch.vut.cz
www.materials-research.cz

Abstrakt

Za pojiva jsou považovány látky nebo jejich směsi, které mají schopnost samovolně zpevňovat, a tím spojovat materiály nebo zrnité systémy v kompaktní celek. Pojiva nejprve tuhnutím postupně přecházejí z plastického stavu do stavu pevného, přičemž tuhnutí a tvrdnutí anorganických pojiv za normální nebo mírně zvýšené teploty je obvykle provázeno chemickými reakcemi a procesy vedoucími k vytvoření pevné struktury, jako je tvorba spojitě struktury koloidních gelů nebo rekrystalizace. Hydraulická stavební pojiva, například portlandský cement ve směsi s vodou, po počátečním zatuhnutí na vzduchu dále tuhnou a tvrdnou na vzduchu i pod vodou, tj. produkty hydratace, s výjimkou portlanditu, jsou ve vodě nerozpustné. Cement je z hlediska objemu produkce nejvýznamnější hydraulické pojivo. V této habilitační práci jsou formou komentáře k souboru uveřejněných vědeckých prací popsány a diskutovány hydratační procesy, tj. reakce slínkových fází s vodou, které probíhají při hydrataci portlandského, hlinitanového a strontnatého cementu. Vedle diskuze vlivu různých, průběh hydratace ovlivňujících faktorů, jako je pH a teplota, je také pojednáno o podstatných výsledcích výzkumu v oblasti přípravy Macro Defect Free kompozitů a keramických pěn pojených hydraulickou vazbou na bázi hlinitanového cementu. Z hlediska přípravy a vlivu na průběh reakce jsou diskutovány i umělé pucolány, především metakaolin. Práci uzavírá popis podstatných výsledků výzkumu zaměřeného na oblast rozpínavých a smrštění kompenzujících cementů.

Klíčová slova

Stavební pojiva, cement, portlandský cement, hlinitanový cement, strontnatý cement, rozpínavé cementy, smrštění kompenzující cementy, pucolány, hydratace, MDF, metakaolin.

Poděkování

Tato práce by nevznikla bez spolupráce celého týmu kolegů a spolupracovníků. Proto je mou milou povinností na tomto místě poděkovat především mým odborným garantům prof. Ing. Jaromíru Havlicovi, DrSc. a doc. Ing. Petrovi Ptáčkovi, Ph.D., rovněž můj velký dík patří doc. Ing. Františkovi Šoukalovi. Všem jmenovaným děkuji za pomoc, cenné rady a inspiraci v práci, kde mi byly oporou. Dále bych chtěl in memoriam poděkovat prof. Ing. Jiřímu Brandštetrovi, DrSc., který mne naučil základy vědecké práce a po celou dobu magisterského i doktorského studia mi byl pevnou oporou a vynikajícím učitelem. Dále musím poděkovat svým ostatním kolegům z Fakulty chemické VUT v Brně i mimo ni za spolupráci při experimentální a publikační činnosti. Poděkování patří také všem mým doktorandům, diplomantům a bakalářům, jež jsem za dobu mého působení vedl k obhajobě jejich závěrečných prací, ve kterých byly často řešeny mé vize, a kteří mi často byli zrcadlem a zdrojem inspirace

Abstract

Binders are used to bind together two or more various materials in mixtures. Inorganic binders, such as cement, can react with water to produce firm solid structure from a plastic workable paste. The series of exothermic reactions of clinker phases in cement with water (hydration reactions) and the process of setting and hardening occur at ordinary or only moderately elevated temperature. Since the hydrates formed in hydraulic cements are hardly soluble in water, the setting can take place in wet conditions or under water. Hydraulic cements are essential materials in making concrete, i.e. an "artificial stone" obtained by hardening of a mixture of inert aggregates (usually sand and gravel), cement and water, which is the most widely used man-made construction material in the world. This thesis describes the hydration reactions which occur in Portland cement, high-alumina cement and strontium aluminate cement, and it also summarizes and discusses the research on these topics with respect to pH, temperature and thermal stability of hydrates. The research aimed at artificial pozzolans, such as metakaolin, and at the preparation of MDF composites and ceramic foams is also included in this work. The thesis ends with the treatise on the synthesis and characterization of expansive additives for the preparation of expansive and shrinkage compensating cements for M-type cements. The processes that occur during the hydration of pure expansive additive as well as of mortars prepared by mixing the expansive additive with Portland cement are described.

Keywords

Inorganic binders, Cement, Portland cement, High-alumina Cement, Strontium aluminate cement, Expansive and Shrinkage compensating cements, Pozzolans, Cement hydration, MDF, metakaolin

Acknowledgement

This work couldn't have been elaborated without the cooperation of the whole team of colleagues and co-workers. Therefore it is my pleasure to express thanks mainly to the guarantors, prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc. and doc. Ing. Petr Ptáček Ph.D. Also I would like to express thanks to Ing. František Šoukal, Ph.D. I appreciate their help, valued advice and inspiration at work and their overall support. Also I would like to thank in memoriam to prof. Ing. Jiří Brandštetr, DrSc., as he thought me the grounding in the scientific research, never stopped supporting me and was excellent teacher for me during entire time of my Master and Doctoral studies. Also my thanks belong to the rest of my colleagues at the Faculty of Chemistry, BUT and elsewhere, for the cooperation at experimental works and at publishing activities. Finally, my thanks belong to all students of Doctoral, Master and Bachelor studies, whom I had the pleasure to supervise in having worked out and defended their Bachelors', Masters' and dissertation theses, in which my own visions were often solved, and who often were my mirror and a source of inspiration.

Obsah

1	Úvod	1
2	Stavební pojiva	2
3	Portlandský cement.....	3
3.1.1	Vápence a cementářské suroviny.....	7
3.1.2	Výroba portlandského cementu.....	11
3.1.3	Průběh hydratace	17
3.2	Cementy s příměsí pucolánů	22
4	Hydratace hlinitanového cementu.....	28
4.1.1	Výroba hlinitanového cementu.....	29
4.1.2	Hydratace hlinitanového cementu.....	29
4.1.3	MDF kompozity	31
4.1.4	Keramické pěny pojené hydraulickým pojivem na bázi hlinitanového cementu.....	32
5	Hydratace stroncium-aluminátového (strontnatého) cementu	39
6	Expanzivní a smrštění kompenzující cementy	42
7	Závěrečné shrnutí.....	47
8	Použité zkratky a symboly	49
9	Přehled použité literatury	50

1 Úvod

Tato habilitační práce je sepsána formou souhrnného komentáře k souboru uveřejněných vědeckých publikací autora. Výsledky, které jsou v rámci tohoto textu prezentovány, zahrnují publikace v zahraničních impaktovaných časopisech, patenty, průmyslové vzory, ověřené průmyslové technologie, atd. Kopie těchto článků, patentů i ostatních zmíněných listin jsou k této práci přiloženy v chronologickém pořadí. Obsah a členění práce pak odpovídá výzkumnému zaměření autora, které zahrnuje oblast chemie a technologie stavebních pojmů s přihlédnutím k následujícím oblastem:

- 1) Hydratace portlandského cementu (PC), hlinitanového cementu (AC) a strontnatého cementu (SrAC).
- 2) Příprava a vlastnosti Macro Defect Free (MDF) kompozitů.
- 3) Příprava a vlastnosti keramických pěn s hydraulickou vazbou na bázi hlinitanového cementu.
- 4) Mechanismus a kinetika přípravy průmyslových pucolánů, zejména metakaolinu
- 5) Rozpínavé a smršťovací kompenzující cementy.

Výše uvedené oblasti výzkumu jsou v souladu nejen s výzkumnou a pedagogickou činností autora, ale i s tématy dnes již 65 obhájených bakalářských a diplomových prací¹. Často jsou také tématy řešených výzkumných projektů², z nichž mezi nejvýznamnější patří v současnosti řešený projekt Geodust (H2020).

Zatímco v oblasti výzkumu a studování hydratace portlandského a hlinitanového cementu se nejvíce uplatnila metoda kalorimetrická³, doplněná o výsledky termické analýzy, zejména simultánní termogravimetrie a diferenční termické analýzy⁴ (TG-DTA), dále práškové rentgenové difrakce⁵, elektronové mikroskopie⁶ (SEM), infračervené spektroskopie (IČ) a mechanických zkoušek (pevnost v tlaku a pevnost v tahu ohybem), studium mechanismu a kinetiky přípravy metakaolinu a kalcinace uhličitanu vápenatého se opírá především o metody termické analýzy a matematický aparát kinetiky heterogenních procesů. Ten zahrnuje izotermní i neizotermní postupy výpočtu tzv. kinetického tripletu, který zahrnuje aktivační energii, frekvenční (předexponenciální) faktor, a také kinetický exponent⁷. Předkládaná habilitační práce také zevrubně charakterizuje vedlejší energetické produkty, především pak popílky.

Před vlastní diskuzí nejpodstatnějších výsledků z výše uvedeného přehledu, je v následujícím textu této kapitoly krátce pojednáno o vlastnostech, technologii výroby i průběhu hydratace portlandského, kalcium aluminátového a stroncium aluminátového cementu. Protože omezený rozsah této publikace neumožňuje detailní pojednání, probrány budou zejména oblasti vztahující se k teorii a současnému stavu řešené problematiky studovaných oblastí. Bližší informace lze pak dohledat v monografiích a člancích uvedených v přehledu použité literatury.

¹ Ucelený seznam vyučovaných předmětů a vedených prací je v podkladech pro zahájení habilitačního řízení, tj. v povinné příloze A: Přehled pedagogické činnosti. Stav k datu této publikace.

² Jejich přehled je uveden v podkladech pro zahájení habilitačního řízení, v povinné příloze C: Vlastní hodnocení uchazeče.

³ Isoperibolický kalorimetr a isotermický mikrokolorimetr TAM Air (TA Instruments).

⁴ TG-DTA analyzátor SDT-Q600 (TA Instruments).

⁵ XRD/HT-XRD X'Petr Empyrean (PANalytical).

⁶ SEM, Jeol JSM-7600F a Zeiss EVO LS10.

⁷ Detaily o experimentálním provedení práce, použitém experimentálním vybavení i metodě výpočtu lze pak dohledat v monografiích a vědeckých publikacích uvedených v přehledu literatury. [33]

2 Stavební pojiva

Pojiva představují velmi širokou skupinu látek, jejichž společným znakem je schopnost za určitých podmínek přecházet ze stavu viskózního nebo plastického do stavu tuhého. Nutnou podmínkou je u těchto materiálů také určitá vaznost, kterou se rozumí schopnost spojovat částice plniva (kamenivo, vlákna) v pevný celek. Kromě maltovin patří k pojivům také lepy a tmely [1,2,3]. Z praktického hlediska se rozlišují dvě hlavní skupiny stavebních pojiv [3]:

- 1) Stavební pojiva, zvaná maltoviny, která jsou hlavní funkční součástí malt, např. cement, vápno, a další.
- 2) Technická pojiva, např. pojivo fosfátové, vodní sklo,...

Maltovinou se nazývá vlastní účinná složka malt, tedy takové pojivo, které je činí za čerstva plastickými a po zatuhnutí a zatvrdnutí⁸ pevnými. To také znamená, že ne každé pojivo je maltovinou. Ty lze rozlišovat podle několika hledisek, z nichž je nejčastěji zmiňována hydrauličnost⁹, podle níž je rozdělujeme na maltoviny [1,2,4]:

- 1) Nehydraulické nebo také vzdušné, např. vzdušné vápno¹⁰, sádra¹¹, hořečnatá maltovina (Sorelův cement¹²), jíl, ...
- 2) Směsné s hydraulickými příměsemi, kde se směs hydraulické a nehydraulické složky po rozmísení s vodou má hydraulické vlastnosti.
- 3) Latentně hydraulické, např. velmi jemně mletá vysokopecní struska či elektrárenské popílký.
- 4) Hydraulické, např. hydraulické vápno¹³ a stavební cementy obecně.

Hydraulické maltoviny lze po počátečním zatuhnutí ponořit do vody, ve které pak nadále tuhnou a tvrdnou. Příčinou hydrauličnosti je přítomnost hydraulických fází, tj. takových látek jako jsou technické slínkové fáze, které s vodou reagují na hydratační produkty [1].

Cement lze pak definovat [2] jako maltovinu, kterou tvoří prášek s měrným povrchem větším než $200 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Smícháním s vodou lze pak připravit tvarovatelnou suspenzi viskózního až plastického charakteru. Ta po jisté době samovolně tuhne, posléze tvrdne a vytváří materiál podobný kameni. Portlandský cement¹⁴ (PC) je hydraulické pojivo, které se vyrábí mletím portlandského slínku¹⁵. Ten se získává pálením suroviny složené z vápence a jílu nebo břidlic na teplotu $1\,450^\circ\text{C}$, kdy vzniknou krystalické křemičitaný a hlinitany vápenaté, tj. tzv. slínkové minerály. Reakcí těchto minerálů s vodou (3.1.3) vzniká cementový gel a dochází k tuhnutí a nárůstu pevností.

⁸ Pojmy tuhnutí a tvrdnutí jsou podrobněji probrány v části pojednávající o hydrataci portlandského cementu.

⁹ K dalším hlediskům pak patří například pevnost a složení (částečně je probráno ke konci tohoto oddílu).

¹⁰ Oxid vápenatý (produkt kalcinace vápence), který je vypalován z poměrně čistého vápence při teplotách $1\,000$ až $1\,400^\circ\text{C}$. Při teplotě kalcinace pod $1\,100^\circ\text{C}$ vznikají tzv. měkce pálená vápna, která se vyznačují vysokou reaktivitou. Tvrdě pálená vápna se připravují z méně čistých vápenců při teplotách blízkých $1\,400^\circ\text{C}$. Mají velmi malou reaktivitu a před použitím je třeba taková vápna mlít.

¹¹ Obecně sádrová pojiva, která mohou být připravena částečnou (sádra, tj. hemihydrát síranu vápenatého) nebo úplnou (sádra anhydritová) dehydratací vápence.

¹² Sorelův cement, je vzdušné pojivo, které se připravuje smícháním měkce páleného oxidu hořečnatého s roztokem hořečnatých solí, nejčastěji chloridu. Vzniklá suspenze tvrdne za vzniku hydratovaných oxichloridů hořečnatých. Toto pojivo je schopné vázat velké množství plniva, jako jsou piliny, hobliny, křída, písek, vápencový prach, korek; ale i kovové piliny, aj.

¹³ Jako hydraulické vápno byly nazývány románské cementy nebo také přírodní cementy. Je-li použito k výrobě vápna vápenců s vyšším obsahem jílu, resp. hydraulických příměsí jako je oxid křemičitý, hlinitý a železitý, potom výpalem vznikají hydraulická vápna. Výzkum v této oblasti byl také tématem doktorské práce autora.

¹⁴ Zřídka používaným synonymem pro portlandský cement je cement křemičitanový.

¹⁵ Slínek lze definovat jako zpevněný a zhuštěný produkt tepelného zpracování.

3 Portlandský cement

V pojmu portlandský cement je zahrnuta řada druhů s modifikovaným složením, společnou charakteristikou je však výrobní postup založený na výpalu směsi surovin do slinutí a mineralogické (fázové) složení, které vzniklo vysokoteplotními reakcemi v surovině [1,2,3]. Portlandský cement není dílem jediného vynálezce, ale vznikl pozvolným vývojem po celé generace, shromažďováním poznatků o hydraulickém tuhnutí a tvrdnutí. Již ve starověku bylo známé jednolitě (monolitické) stavivo, lze říci „beton“ ([2,5,6]¹⁶), avšak zhotovené ze směsi bílého vápna a sopečného popela nebo drcených cihel [1].

Podle ENV¹⁷ 197-1 je portlandský cement definován jako hydraulické pojivo, které se alespoň ze 2/3 hmotnosti skládá z trikalciumpilokátu (C₃S) a dikalciumsilokátu (C₂S), zbylá 1/3 hmotnostního podílu pak přísluší fázím obsahující oxid hlinitý a železitý¹⁸. Hmotnostní poměr CaO/SiO₂ by neměl být nižší než 2, přičemž hmotnost MgO by neměla přesáhnout 5 hm. %. ASTM C 219-94¹⁹ považuje portlandský cement za slínek hydraulických kalcium silokátů. ČSN-EN 197-1 pak na základě složení uvádí pět skupin (druhů) cementů [7]:

- ✓ CEM I, tj. portlandský cement, který se používá pro přípravu betonů o vysokých pevnostech, vhodných pro výrobu armovaných a předpjatých²⁰ monolitických i prefabrikovaných konstrukcí vystavených vysokému namáhání.
- ✓ CEM II, tj. portlandský cement směsný, je vhodný pro výrobu běžných betonů, zejména transportbetonů, betonování masivních konstrukcí, opěrných stěn a vodních děl.
- ✓ CEM III, tj. vysokopeční cement, se používá pro výrobu betonů, které jsou trvale vystaveny vlhkému až mokrému prostředí (vodní díla) a betonování masivních konstrukcí.
- ✓ CEM IV, tj. pucolánový cement²¹.
- ✓ CEM V, tj. směsný cement, který se používá pro betonování masivních konstrukcí, základů, opěrných stěn, aj.

¹⁶ Beton je stavební materiál tvořený ze směsi cementu, hrubého a drobného kameniva (přírodního, umělého nebo recyklovaného) a vody, eventuálně aditiv (do 5 % hmotnosti cementu) a výztuže (ocelové pruty a síť, předpjatá výztuž, rozptýlená výztuž, aj.). Samovolným tuhnutím a tvrdnutím tato směs (čerstvý beton) přechází ve zpevněný produkt, tj. zatvrdlý beton. Své vlastnosti tak beton získává hydratací cementu. Podle objemové hmotnosti jej lze rozdělit na lehký (800 až 2 000 kg·m⁻³), střední (2 000 až 2 600 kg·m⁻³) a těžký beton (nad 2 600 kg·m⁻³). Definici betonu obsahuje Česká technická norma ČSN EN 206-1.

Betony je možné rozdělit podle celé řady hledisek, jako je pevnost (běžný a vysokopevnostní beton), objemová hmotnost (lehký, střední a těžký beton), způsob výroby (monolitický a prefabrikovaný beton), způsobu vyztužení (vláknobeton, drátkobeton, železobeton, ..., nebo bez výztuže, tj. prostý beton), aj. Používá se i celá řada neformálních výrazů, jako například hubený beton, který se používá pro betonování na pevnost nenáročných konstrukcí, jako výplňový beton nebo pro provizorní stavby.

Směsi pro výrobu betonu obsahují také příměsi (typ I a II, popsány v textu) a přísady, například plastifikátory, superplastifikátory, zpomalovače/urychlovače tuhnutí, inhibitory koroze, zpěňující, ..., které upravují některou z vlastností čerstvého nebo zatvrdlého betonu. Při míchání betonu se přísady přidávají v množství od 0,2 do 5 % hmotnosti použitého cementu.

Podobný kompozitní materiál jako beton představují malty, které se však na rozdíl od betonu používají především na zdění, spárování a pro úpravu povrchů stavebních konstrukcí. Podle typu použitého pojiva je dělíme na hliněné, vápenné, cementové a kombinované.

¹⁷ Evropská norma, českou verzí evropské normy EN 197-1:2011 je ČSN EN 197-1 ed. 2: Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití, která nahradila normu ČSN EN 197-1.

¹⁸ O slínkových minerálech je pojednáno v následující části, která se zabývá výrobou portlandského cementu.

¹⁹ American Society for Testing and Materials (ASTM) založená roku 1898.

²⁰ Podle technologie lze rozdělit na předem a dodatečně předpjatý beton.

²¹ Tento typ cementu se v České republice v současné době nevyrábí.

Definici a složení cementů pro zdění, které jsou v Evropě obecně používány pro přípravu malty sloužící ke zdění ze zdících prvků a bloků pro vnitřní a vnější omítky specifikuje norma ČSN EN 413. Cement pro zdění je pak dle uvedené normy specifikován označením CE.

Podle pevnosti (vaznost) se pak cementy rozdělují na třídy 32,5, 42,5 a 52,5 MPa s rychlostí náběhu (vývoje) počáteční pevnosti R (rychle tuhnoucí), N (normálně tuhnoucí) a L (pomalý, nízké počáteční pevnosti). V označení cementu s nízkým hydratačním teplem²² se pak dodatečně ještě používají písmena LH.

Pro specifické účely se rovněž používají tzv. cementy speciální, kam patří například cement bílý, cement hlinitanový (4.1.1), rozpínavý, síranovzdorný (SV [7,8])²³ (portlandský nebo vysokopecní), nízkoalkalický; nebo také cement fotokatalytický²⁴. Norma také rozlišuje cementy A s obsahem příměsí 6 až 20 % a cementy B, u kterých zastoupení příměsí činí 21 až 35 %. Tyto příměsi zahrnují vysokopecní strusku (S), křemičitý úlet (D), přírodní pucolány (P), kalcinované pucolány (Q), křemičité popílky (V), vápenaté popílky (W), kalcinovanou (olejnatou) břidlici (T) a dále vápence (LL, L)²⁵.

Vysokopecní struska vzniká při tavení železné rudy ve vysoké peci, resp. se vytvoří klopením žhavé strusky na odvalech. Vhodné složení strusky určuje již zmíněná norma ČSN EN 197-1. Základními požadavky je mimo jiné to, že struska musí být nejméně ze 2/3 hmotnosti sklovitá a hmotnostní podíl (CaO + MgO)/ SiO₂ má být vyšší než 1 [7]. Mletá Granulovaná Vysokopecní Struska (MGVS) je práškové latentně hydraulické pojivo specifikované normou ČSN EN 15167-1²⁶. Mletá granulovaná vysokopecní struska vyhovující této normě může být také použita do malt a injektážních malt.

S ohledem na technologii výroby cementu patří struska vznikající přirozeně při vulkanické činnosti mezi přírodní pucolány (P). Do této skupiny se také řadí sedimentární horniny vhodného mineralogického a chemického složení. Přírodní kalcinované pucolány (Q) zahrnují látky vulkanického původu, některé hlíny, břidlice nebo sedimentární horniny aktivované tepelnou úpravou [7].

Popílky se získávají elektrostatickým nebo mechanickým odlučováním prachových částic z kouřových plynů topenišť otápěných práškovým uhlím. Použití popílků získaných jiným způsobem není normou ČSN EN 197-1 povoleno. Podle svého složení je možné popílky rozdělit na [7]:

- 1) Křemičitý popílek (V), který má pucolánové vlastnosti. Vzniká kolem 1 200 °C při klasickém spalování černého nebo hnědého uhlí v tepelných elektrárnách a teplárnách.
- 2) Vápenatý popílek (W), který může mít vedle pucolánových také hydraulické vlastnosti.

²² Dle ČSN EN 196-8: Metody zkoušení cementu – Část 8: Stanovení hydratačního tepla – Rozpouštěcí metoda; hydratační teplo se určuje stanovením v rozpouštěcím kalorimetru (rozpouštěcí metoda) a vyjadřuje v joulech na gram cementu. Limitní hodnota hydratačního tepla u cementů pro obecné použití s nízkým hydratačním teplem je 270 J·g⁻¹.

²³ ČSN 72 2103 (Cement síranovzdorný - Složení, specifikace a kritéria shody).

²⁴ Materiál s oxidem titaničitým v modifikaci anatasu, který je vhodný zejména na fasádní panely, podhledové betony a betonovou dlažbu. Dobře známým příkladem použití tohoto materiálu je Kostel Boha Milosrdného otce (Jubilejní kostel) v Římě postavený dle návrhu Richarda Meiera.

²⁵ Například CEM II/A-M (S-V-L) 32,5N označuje směsný PC (CEM II), kde úhrnné zastoupení vysokopecní strusky (S), křemičitého popílku (V) a vápence (L) činí 6 až 20 % (A), pevnostní třídy 32,5 MPa a s obvyčejnými počátečními pevnostmi (N).

²⁶ ČSN EN 15167-1: Mletá granulovaná vysokopecní struska pro použití do betonu, malty a injektážní malty - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody.

Křemičitý popílek je také používán jako příměs druhu II při výrobě betonu. Požadavky na chemické a fyzikální vlastnosti i postupy kontroly jakosti pro křemičitý popílek definuje norma ČSN EN 450-1²⁷.

Při fluidním spalování²⁸ uhlí s vápencem jako reaktant při teplotách okolo 850 °C vzniká ložový popel obsahující mimo jiné i volné vápno a anhydrit (CaSO₄). Nezareagovaný zbytek mletého vápence zůstává v tuhých zbytcích jako měkce pálené reaktivní vápno (CaO). Bylo zjištěno a prakticky odzkoušeno, že velmi výhodnou aplikací je využití obsahu anhydritu v hrubém ložovém FBC popílku (FBC ash) jako aktivní přísady k portlandskému slínku namísto běžně při výrobě portlandského cementu užívaného sádrovce v takovém množství, aby obsah síranů přepočtený na SO₃ byl cca 3,5 % [9].

Jemnější popílek úletový je zachycován na elektrostatických odlučovačích a je tvořený jemnými a lehkými zrny. Většina úletových popílků má oproti popílkům ložovým menší obsah jak volného, tak i celkového oxidu vápenatého.

Vápenec pro použití do portlandského cementu musí splňovat následující požadavky [7]:

- 1) Obsah uhličitanu vápenatého (vypočteného z oxidu vápenatého), musí být vyšší než 75 %.
- 2) Obsah jílového podílu stanoveného zkouškou methylenovou modří podle ČSN EN 933-9, nesmí být vyšší než 1,2 g na 100 g.
- 3) Celkový obsah organického uhlíku (TOC, Total Organic Carbon), stanovený dle ČSN EN 13636,²⁹ nesmí být vyšší než:
 - a) 0,20 % hmotnosti (LL),
 - b) 0,50 % hmotnosti (L).

Křemičitý úlet vzniká při redukcí křemene vysoké čistoty uhlím v elektrické obloukové peci při výrobě křemičitých nebo ferrokřemičitých slitin a sestává se z jemných, kulovitých částic obsahujících nejméně 85 % hmotnosti amorfního oxidu křemičitého.

Základní požadavky na křemičitý úlet jsou následující [7]:

- 1) Ztráta žíháním stanovená dle metodiky pro chemický rozbor cementu (ČSN EN 196-2³⁰) nesmí být vyšší než 4 %.
- 2) Měrný povrch stanovený podle ISO 9277³¹ metodou BET (Brunauer, Emmett a Teller) musí být nejméně 15 m²·g⁻¹.

Pro společné semílání se slínkem a síranem vápenatým může být použitý křemičitý úlet v původním stavu nebo lisovaný nebo granulovaný po ovlhčení vodou. Síran vápenatý se přidává k ostatním složkám cementu v průběhu jeho výroby za účelem úpravy počátku doby tuhnutí.

Přísady¹⁶ jsou látky používané pro usnadnění výroby nebo úpravu vlastností cementu. Jedná se, však také o chemické sloučeniny, které se přidávají během míchání do betonu v množství od 0,2 do 5,0 % hmotnosti cementu za účelem modifikace vlastností čerstvého nebo tvrdnoucího betonu. Přísady lze obecně rozdělit na [7,10,11,12]:

²⁷ ČSN EN 450-1: Popílek do betonu - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody, která nahradila původní ČSN EN 450-1 +A1 z června 2008.

²⁸ FBC (Fluidized Bed Combustion). Technologie spalování ve fluidní vrstvě byla vyvinuta ve 30. letech v chemickém průmyslu. Její principy se nyní široce aplikují i pro tzv. čisté spalování uhlí. Fluidní technologie umožňují co možná nejefektivněji redukovat vliv spalování uhlí na životní prostředí a posílit účinnost přeměny energie v uhelných elektrárnách a teplárnách. V zásadě existují fluidní ohniště atmosférická a tlaková.

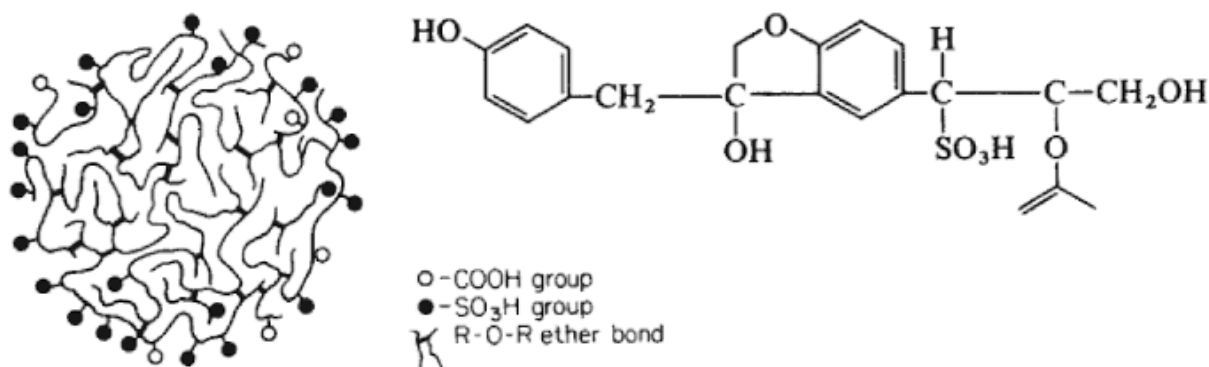
²⁹ Česká technická norma ČSN EN 13639: Stanovení celkového obsahu organického uhlíku ve vápenci z března 2018 nahradila původní normu ČSN EN 13639 z listopadu 2002.

³⁰ ČSN EN 196-2: Metody zkoušení cementu - Část 2: Chemický rozbor cementu. Norma účinná od roku 2013, která nahradila původní normu ČSN EN 196-2 z roku 2005.

³¹ ISO 9277:2010: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method.

- 1) Vodu redukcující nebo také plastifikační přísady, které snižují množství vody potřebné pro dosažení stejné zpracovatelnosti čerstvého betonu.
- 2) Silně vodu redukcující nebo také superplastifikační přísady, které výrazně omezují potřebné množství vody při stejné zpracovatelnosti čerstvého betonu. Vedle pevnosti, průběhu hydratace [13,14,15] a struktury C-S-H gelu [16], superplastifikátory také ovlivňují stabilitu a morfologii ettringitu [17,18,19], který vzniká reakcí C_3A (3.1.2) se sádrovcem. Bylo rovněž popsáno, že tyto přísady zvyšují odolnost vůči karbonataci [20].
- 3) Stabilizační přísady, tj. přísady zadržující vodu.
- 4) Přísady provzdušňovací (AEA, Air Entraining Agents), které po přidání v průběhu míchání utváří uzavřené vzduchové póry rovnoměrně rozložené v betonu [21,22]. Tyto přísady rovněž často působí plastifikačně.
- 5) Přísady urychlující tuhnutí a tvrdnutí.
- 6) Přísady zpomalující tuhnutí se používají k prodloužení doby zpracovatelnosti čerstvého betonu.
- 7) Přísady těsnící nebo také hydrofobizační či odpuzující vodu, které zvyšují hutnost cementového kamene.
- 8) Ostatní přísady, jako jsou např. inhibitory koroze, biocidní přísady, adhezni, aj.

Podle ČSN-EN 934-2³² má plastifikátor zajistit stejnou zpracovatelnost s minimálně o 5 % menším množstvím vody v záměsi. Superplastifikátor musí tuto podmínku splňovat s minimálně o 12 % menším množstvím vody a pro hyperplastifikátor se tato hodnota navyšuje na 30 %.



Obr. 3.1: Schématické znázornění makromolekulárního klubka a struktura molekuly ligninosulfátu [24].

K plastifikačním přísadám patří sulfitové výluhy lignisulfonáty (obr. 3.1) se sulfaminkresolem, sulfitově modifikované melaminové pryskyřice, hydrolyzáty bílkovin, sulfonované mastné kyseliny, polykarboxiláty a další látky [23,24].

³² ČSN EN 934-2: Přísady do betonu, malty a injektážní malty - Část 2: Přísady do betonu - Definice, požadavky, shoda, označování a značení štítkem. Jedná se o normu platnou v rozmezí let 2010 až 2013, kdy byla nahrazena normou: ČSN EN 934-2 +A1: Přísady do betonu, malty a injektážní malty - Část 2: Přísady do betonu - Definice, požadavky, shoda, označování a značení štítkem.

3.1.1 Vápence a cementářské suroviny

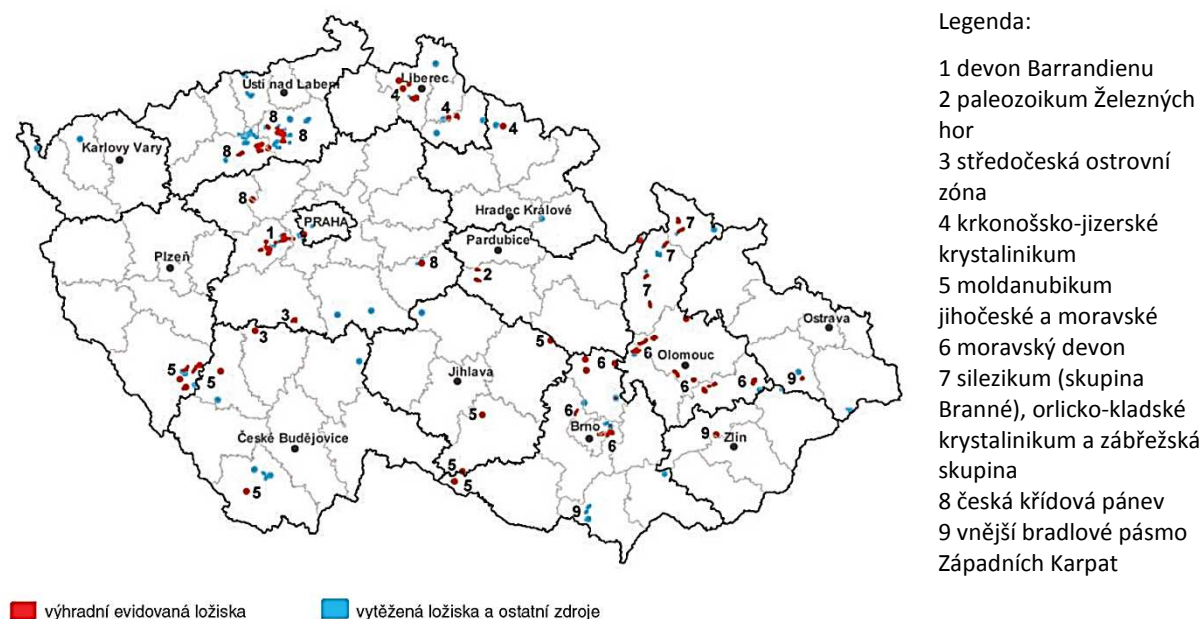
Suroviny používané k výrobě cementu je možné rozdělit na [3,25,26,27]:

- 1) Vápenaté (vápence)³³,
- 2) Jílovité: hlíny, jíly, slíny³⁴, jílovce, jílovité břidlice,
- 3) Korekční (sialitické) suroviny upravující obsah jednotlivých hydraulických oxidů, tj. hydraulických oxidů,
- 4) Pomocné suroviny, např. intenzifikátory pro výpal slínku³⁵ (kazivec, kryolit) a mletí slínku.

Vápence jsou průmyslově velmi významnou nerostnou³⁶ surovinou, jejíž zásoby jsou ČR zdánlivě rozsáhlé (150 let při současné úrovni těžby, obr. 3.5), reálně jsou však velmi limitovány faktem, že jejich významná část se nachází v chráněných krajinných oblastech, např. Český kras, Moravský kras, nebo v oblastech, které jsou díky velké morfologické členitosti krajiny, botanicky nebo zoologicky cenné. K nejdůležitějším ložiskovým oblastem vápenců v Čechách a na Moravě patří ložiska [28]:

- 1) Koněprusy,
- 2) Kozlupy-Čeřinka,
- 3) Kosoř-Hvížďalka,
- 4) Mokrý u Brna,
- 5) Hranice-Černotín.

Dalšími důležitými ložisky jsou Prachovice, Vitošov-Lesnice, Štramberk a Úpohlavy [28, 26]. Schématická mapka s rozložením evidovaných lokalit vápence a cementářských surovin je na obr. 3.2 [29].



Obr. 3.2: Schématická mapka ukazující evidovaná ložiska vápenců a cementářských surovin v České republice [29].

Čistý uhličitán vápenatý svým složením odpovídá 56% CaO a 44% CO₂. Z izomorfních příměsí obsahuje nepatrná množství MgCO₃ nebo MnCO₃, vzácněji pak BaCO₃, ZnCO₃ a PbCO₃ (obr. 3.3(a)).

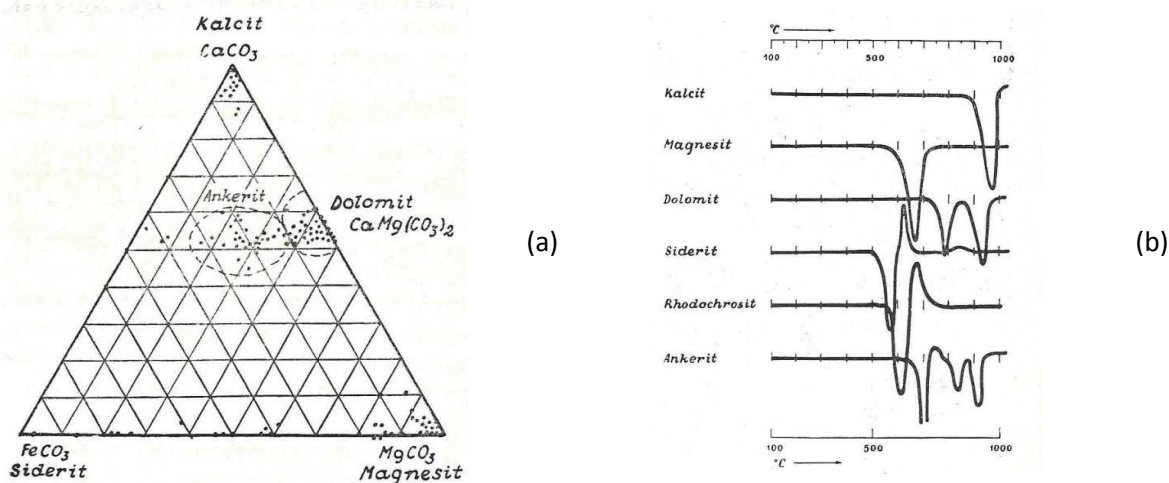
³³ Vápence a dolomity patří do skupiny sedimentárních uhličitánových (karbonátových) hornin.

³⁴ Názvem slín rozumíme celistvé vápence s obsahem hlinitých látek, které jsou obecně břidličnaté.

³⁵ Snižují viskozitu taveniny.

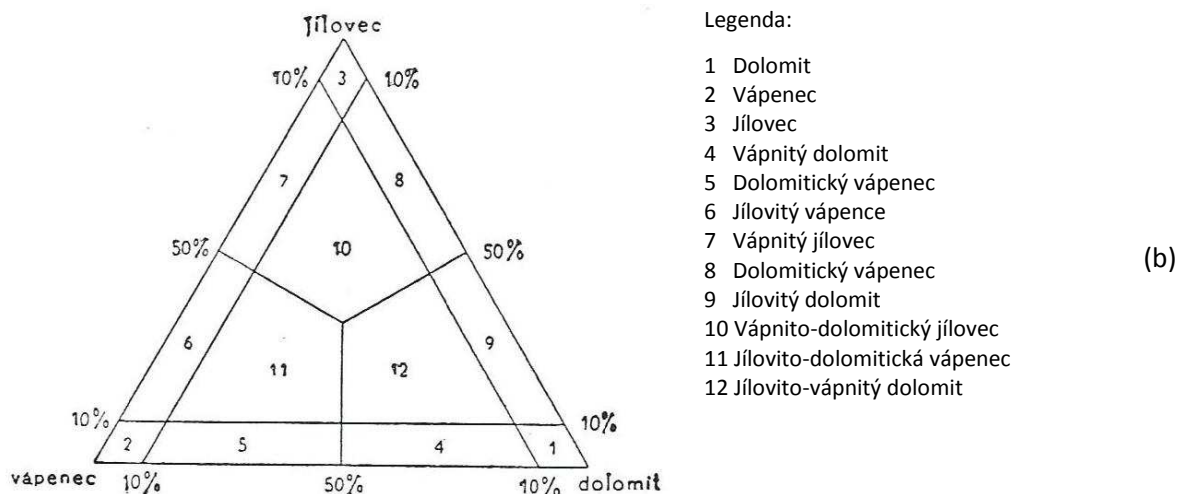
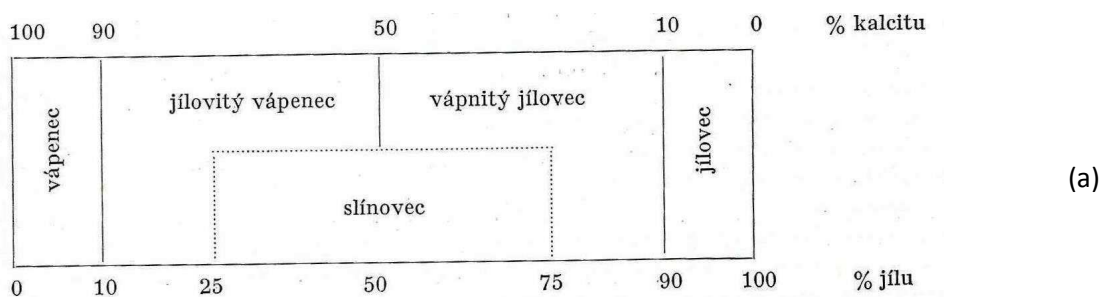
³⁶ Kvantitativně nejvíce využívaná domácí nerudná surovina.

Pro rozlišení a studium chování velmi jemnozrnných uhličitánových hornin je tak významnou metodou diferenční termická analýza (DTA, b) [30].



Obr. 3.3: Ternární diagram zobrazující izomorfní mísitelnost CaCO_3 , MgCO_3 a FeCO_3 (a) a DTA křivky horninotvorných uhličitánů (b) [30].

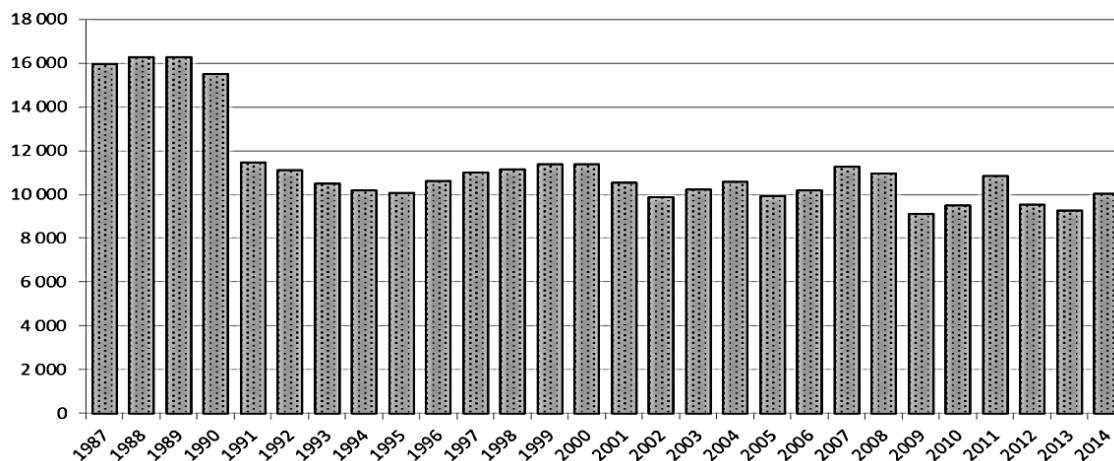
Rozdělení řady hornin vápenec – jíł (jíłovec) ukazuje obr. 3.4. Jako vápenec se označují horniny, u kterých podíl jíłové složky nepřesahuje 10 %. Podobně pak u jíłu nesmí 10 % přesáhnout obsah vápence. Střední členy této řady se označují jako jíłovitý vápenec a vápnitý jíłovec (vápnitý jíł), ze kterých se pak často vyděluje slín se složením 25 až 75 % kalcitu³⁷ [31].



Obr. 3.4: Klasifikační schéma řady vápenec – jíłovec (a) a ternární klasifikační diagram uhličitánových (karbonátových) hornin (b) [31].

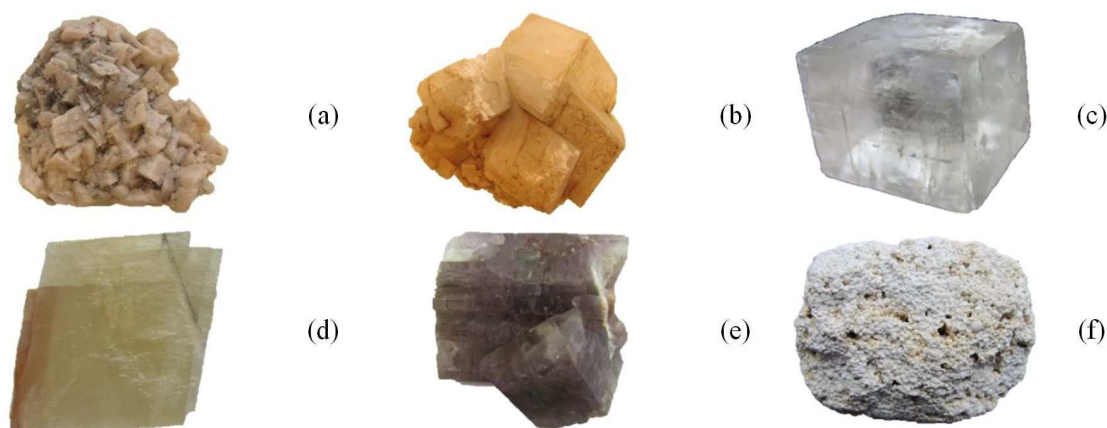
³⁷ Vymezení oblasti složení, ale i podrobnost členění se může lišit podle autora klasifikačního schématu.

Těžba vápenců (obr. 3.5) a cementářských surovin je zpravidla přímo navázána na vyspělý zpracovatelský průmysl, tj. na výrobu stavebních hmot (vápno, cement, maltoviny, drtě, dekorační a stavební kámen), která má na našem území dlouholetou tradici. V posledních 20 letech je významná část produkce vápenců využívána k odsíření uhelných elektráren, což přispělo k zásadní ekologizaci české energetiky, samozřejmě za cenu zvýšení těžby této suroviny, často se vyskytující v přírodovědně hodnotných oblastech. Vápence jsou dále používány v hutnictví, chemickém a potravinářském průmyslu, a také ve sklářském a keramickém průmyslu [28].



Obr. 3.5: Objem těžby vápenců v tisících tun, který na území České republiky probíhal v rozmezí let 1987 až 2014 [28].

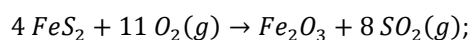
Mezi sialitické korekční suroviny patří široká škála hornin, které v cementářské surovinové moučce zvyšují obsah Al_2O_3 , SiO_2 nebo Fe_2O_3 . Využívají se suroviny z blízkosti cementárny nebo vystupující spolu s vápenci. Pro navýšení oxidu hlinitého se buď využívají kvartérní hlíny a tortonské³⁸ jíly, např. cementárna Hranice, nebo ve většině případů různé jílovité břidlice, méně často zvětraliny vyvěřelin. Po navýšení obsahu oxidu křemičitého se těží písky mořského cenomanu, např. cementárna Prachovice. Obsah oxidu železitého se obvykle neupravuje přírodními surovinami, ale kyzovými výpalky³⁹ a struskou z hutí [32].



Obr. 3.6: Dolomit (Shangbao, Hunan, China, (a); kalcit (Štramberk, Czech Republic, (b); kalcit (Leiping, China, (c); kalcit (Lažánky, Czech Republic, (d); aragonit (La Pesquera, Spain, (e); and aragonit (Karlovy Vary, Czech Republic, (f) [33].

³⁸ Torton (před 11,62 až 7,246 milióny let) je mladší věk epochy miocénu (23 až 5.33 miliónů let před současností).

³⁹ Odpad při pražení pyritu:



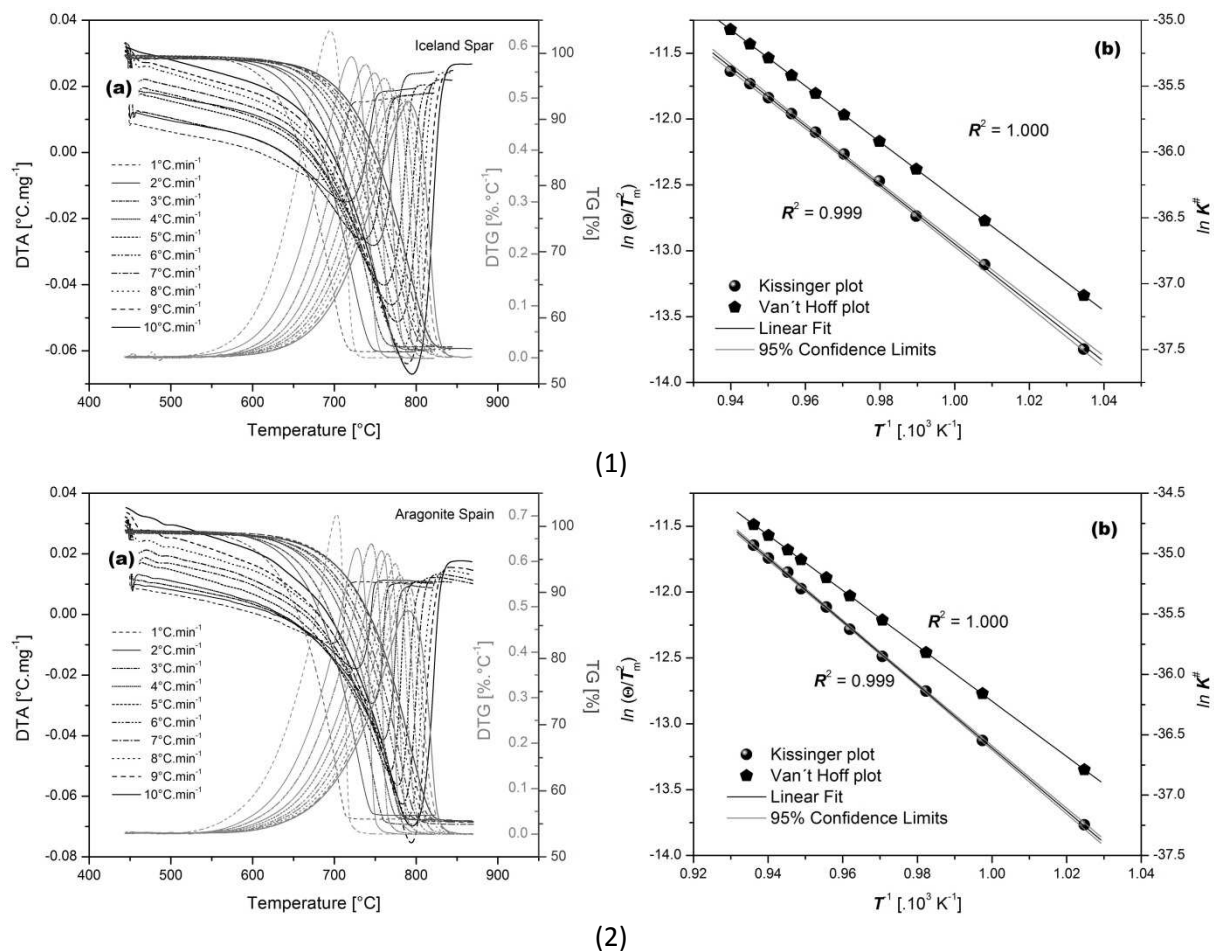
v chemickém průmyslu pak např. z výroby kyseliny sírové.

Kinetika tepelného rozkladu vzorků kalcitu a aragonitu (obr. 3.6(c-f)):

3.1



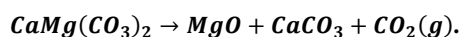
byla studována v práci [33], kde nebyl zjištěn žádný významný rozdíl v aktivační energii pro vzorky kalcitu ($186 \pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a aragonitu ($199 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) srovnatelné čistoty (obr. 3.7). Mechanismus procesu zahrnuje okamžitou nebo klesající rychlost nukleace nové fáze a difuzí řízený růst zárodku nové fáze. Metody používané k analýze vápenců pak shrnuje práce [34].



Obr. 3.7: Tepelný rozklad CaCO_3 v modifikaci kalcitu (obr. 3.6(c), 1) a aragonitu (obr. 3.6(e), 2): TG-DTA (a), Kissingerův⁴⁰ a van't Hoffův graf⁴¹ (b) [33].

Pokračující výzkum kinetiky tepelného rozkladu dolomitu ukazuje (obr. 3.6(a)), že proces vyžaduje aktivační energii $228 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. S ohledem na hodnotu kinetického koeficientu (1.8) lze mechanismus rozkladného děje popsat jako proces s klesající rychlostí nukleace, přičemž rychlost růstu zárodků nové fáze je řízena difuzí. Rozklad podvojného uhličitanu dolomitu (obr. 3.3(b)) v odborné literatuře popisuje rovnice [137]:

3.2



Nejprve se rozloží uhličitan hořečnatý a teprve potom následuje rozklad uhličitanu vápenatého (rov. 3.1).

Zkoumána byla také kinetika tepelného rozkladu ortorombické (α - SrCO_3) a hexagonální (β) modifikace uhličitanu strontnatého, přičemž podstatné výsledky výzkumu v této oblasti shrnuje publikace [35].

⁴⁰ Stanovení aktivační energie a frekvenčního faktoru děje.

⁴¹ Stanovení termodynamických parametrů aktivovaného komplexu.

3.1.2 Výroba portlandského cementu

První výroba portlandského cementu v Čechách sice začala kolem roku 1860 v Hlubočepích u Prahy, ale první skutečná cementárna byla v pražském okolí se surovinou na bázi devonských vápenců (obr. 3.2) v Braníku postavena F. Bártou roku 1870. Do provozu byla uvedena následujícího roku 1871 a cement zde byl pálený až do roku 1945. Roku 1872 byla založena Radotínská cementárna. Na využití strusky z Královodvorských železáren byla roku 1889 u Berouna vybudována Královodvorská cementárna produkující vápenostruskový cement. Vápenných slínů se užívá k výrobě cementu v Čížkovické cementárně (obr. 3.10(b)) založené roku 1898. Nejstarší cementárna na Moravě, která vznikla roku 1869 v Hodolanech u Olomouce, využívala blízkých devonských vápenců. Výroba vápenostruskového cementu ve Vítkovicích se datuje od roku 1887. Cementárny Maloměřice a Štramberk pak vznikly roku 1912 a 1913 na surovinové bázi devonských a jurských vápenců. Až po druhé světové válce byly vybudovány cementárny v Hranicích (1954), Prachovicích (1955), Lochkově (1963) a v Mokré u Brna (1970) [32].

Cement se vyrábí společným vypalováním vápence, jílu a dalších, tzv. korekčních, složek (surovinová moučka) při teplotách okolo 1450 °C. Takto získaný cementový slínek se pak rozemílá se sádrovcem, vápencem (3) a někdy i s příměsemi (vysokopeční struskou, trasem, popílkem). Základními surovinami k výrobě slínku jsou vápence (vsázka obsahuje 76 až 78 % CaCO₃) a hlíny nebo jíly, nejčastěji kaolinitické, které vnášejí do směsi SiO₂ a Al₂O₃. Nejsou-li složky v žádaném poměru, je třeba složení korigovat, např. jemným křemenem, bauxitem nebo surovinami obsahujícími oxidy železa (křezové výpalky, Fe rudy) [3, 7, 36, 37, 38].

Během výpalu cementářské suroviny vzniká slínek, v němž se za přispění určitého množství taveniny³⁵ (20 až 30 %) tvoří tzv. (hlavní) slínkové minerály. Jedná se o technické slínkové fáze známé jako [1, 2, 3, 36, 39]:

- 1) Trikalciumsilikát (alít, C₃S (ss⁴²)), který je hlavní složkou portlandského slínku/cementu. Reverzibilní transformace trikalciumsilikátu, které probíhají v průběhu jeho ohřevu nebo chlazení, zahrnují tři triklinické (T₁ až T₃), tři monoklinické (M₁ až M₃)⁴³ a jednu romboedrickou, tj. trigonální či klencovou, modifikaci (R)⁴⁴. Z hlediska výroby cementového slínku je však důležitá zejména jeho termodynamická nestabilita pod teplotou 1 250 °C. Rozpadu trikalciumsilikátu na dikalciumsilikát a volné vápno⁴⁵ se při výrobě portlandského slínku zabrání jeho rychlým ochlazením.
- 2) Dikalciumsilikát (belít, β-C₂S), který je tvořený převážně monoklinickou modifikací β-C₂S(ss). Z celkem pěti modifikací C₂S (α, α'_H, α'_L, β a γ)⁴⁶ je pro výrobu cementu důležitá právě metastabilní modifikace β, protože hydraulické vlastnosti za nízkých teplot termodynamicky stabilního γ-C₂S jsou prakticky zanedbatelné. Vysokoteplotní modifikace dikalciumsilikátu, stabilizované za použití dopujících příměsí, lze nalézt v některých speciálních cementech.
- 3) Trikalciumaluminát (aluminátová fáze), tzv. tmavá spojovací hmota obsahuje pevný roztok C₃A a bezbarvé sklo. V portlandském cementu se obvykle nachází v kubické modifikaci,

⁴² Solid solution, tj. tuhý (pevný) roztok, který lze definovat jako fyzikálně homogenní pevnou látku v binární nebo složitější soustavě, jejíž krystalová mřížka je shodná s mřížkou jedné ze složek a atomy další složky jsou umístěny v substitučních nebo intersticiálních polohách. Rozlišuje se tuhý roztok substituční, intersticiální a substrakční. Mřížkové parametry jsou pak spojitou funkcí chemického složení, přičemž řada binárních a pseudobinárních pevných roztoků izostrukturálních látek splňuje empirický Vegardův zákon.

⁴³ Příměsí ve slínku stabilizují vysokoteplotní monoklinické formy alitu, nejčastěji M₁ nebo M₃.

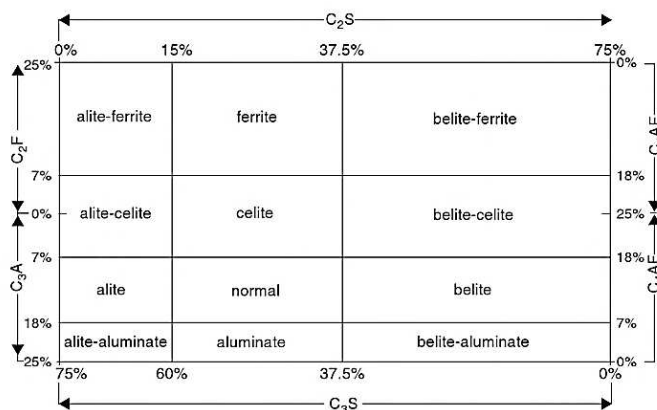
⁴⁴ Taje inkongruentně při teplotě 2 070 °C (2 150 °C l. Odler): C₃S → C + l.

⁴⁵ Obsah volného vápna v cementu obvykle nepřesahuje 1 %, jeho přítomnost však není zpravidla způsobena rozpadem trikalciumsilikátu, ale nedostatečným proreagováním CaO po rozkladu vápence.

⁴⁶ Všechny tyto modifikace C₂S lze připravit reakcí v pevné fázi mezi CaO (CaCO₃) a SiO₂. Reakcí čistých látek však vzniká pouze γ-C₂S a teprve přidávkou dopujících přísad je možné připravit ostatní modifikace dikalciumsilikátu. Modifikace α je hexagonální a α'_H, α'_L i γ C₂S je ortorombický (kosočtverečný).

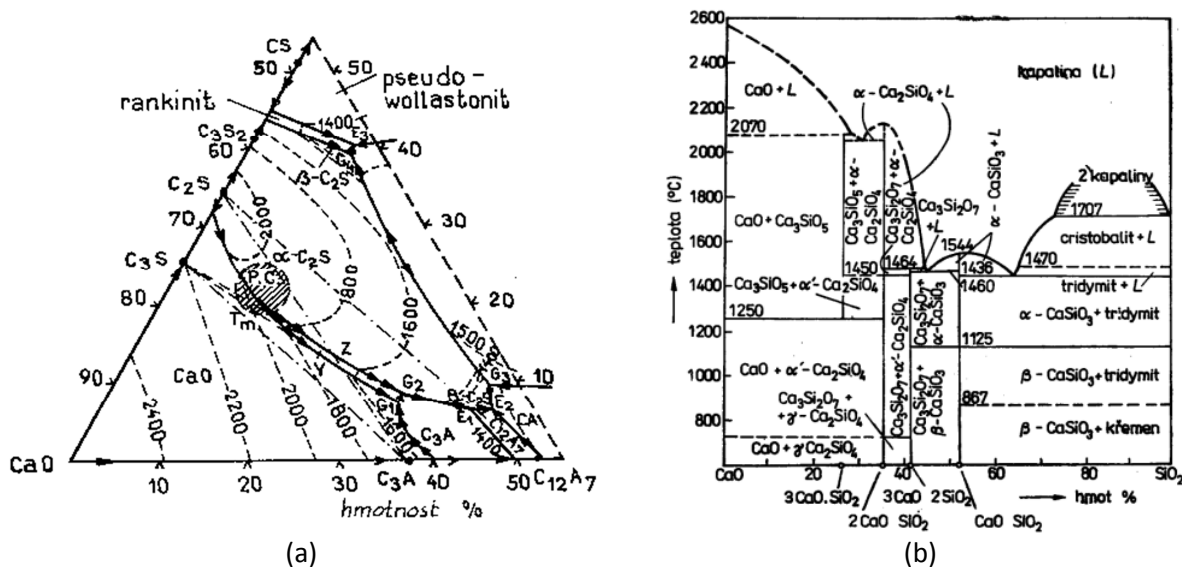
nicméně s rostoucím obsahem alkálií⁴⁷ v surovinové moučce může však vznikat v modifikaci kosočtverečné nebo monoklinické⁴⁸.

- 4) Tetrakalciumaluminoferit (C_4AF), složení železitanové fáze se pohybuje v rozmezí $C_2(A_{0,7},F_{0,3})$ a $C_2(A_3,F_{0,7})$. Její složení tak lépe vystihuje vzorec směsné řady $C_2(A,F)$. Je základem, tzv. světlé skelné fáze.
- 5) Volné vápno (volný CaO) a volný MgO jsou fáze, které mohou vést k nežádoucímu rozpínání cementu a proto je žádoucí, aby byl obsah $CaO < 2\%$ a $MgO < 5\%$.



Obr. 3.8: Klasifikace cementů využívající jejich fázové složení [135].

Normální cementy obsahují 50 až 75 % alitu, 5 až 20 belitu, 5 až 15 % aluminátu a 5 až 15 % feroaluminátu. O průběhu hydratace těchto slínekových fází je pojednáno v části 3.1.3, hydrataci kalciumaluminátů se pak také zabývá kapitola o hlinitanovém cementu (4.1.2). Klasifikaci cementů na základě jejich fázového složení pak ukazuje obr. 3.8. Protože však je specifikace vlastností cementu v těchto jednotlivých skupinách velmi obecná, není takové rozdělení z praktického hlediska příliš používané.



Obr.3.9: Oblast složení portlandského cementu (a) [36] a fázový diagram binárního systému $CaO-SiO_2$ [3].

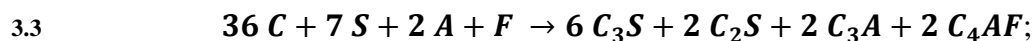
⁴⁷ Obsah alkálií, který se vyjadřuje jako alkalický ekvivalent a počítá podle vzorce:

$$Na_2O_{EKV} = Na_2O \cdot 0.658 K_2O [\%];$$

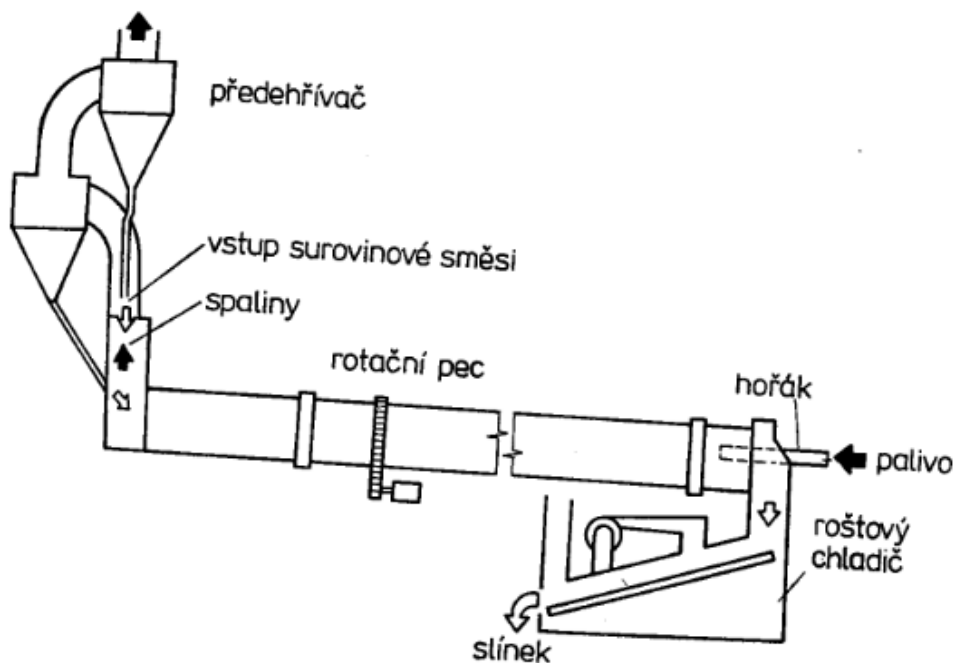
se nepředepisuje. Běžná hodnota se u vyráběných cementů pohybuje v rozmezí 0,7 až 1,0 %.

⁴⁸ Ačkoliv se mechanismus hydratace nemění, jednotlivé modifikace mají různou reaktivitu, která je také závislá na druhu a množství přimísených iontů.

Schematicky lze reakci vzniku slinkových minerálů zapsat následovně [36]:



kde zdrojem CaO (C) je vápenec (CC), SiO₂ (S) a Al₂O₃ (A) pochází z jílu, slínu, břidly⁴⁹, apod. a zdrojem Fe₂O₃ (F) jsou vedle hlíny korekční složky (louženec, ocelářské kaly, popílký...).



(a)



(b)

Obr. 3.10: Zjednodušené schéma rotační cementářské pece (a) [3]. Pohled na rotační pec (cementárna Čížkovice⁵⁰, Lafarge Cement, a.s. (b)).

⁴⁹ Přírodní břidlice, tj. silně zpevněná jemnozrná sedimentární hornina obsahující klastický materiál o velikosti částic pod 63 μm.

⁵⁰ V čížkovické cementárně bylo spáleno celkem 110 000 tun alternativního paliva Geobalu, tj. vápencem neutralizovaných ropných kalů z Ostravska.

Hlavní operace při výrobě cementu⁵¹ jsou [2,3]:

- 1) Drcení (obr.3.11), mletí a mísení surovin;
- 2) Tepelné zpracování surovin na slínek⁵², které obvykle probíhá v rotační peci;
- 3) Mletí slínku s příměsí (3) na cement⁵³.

Objem domácí produkce a spotřeby cementu v rozmezí let 2001 až 2017 ukazuje obr. 3.12.

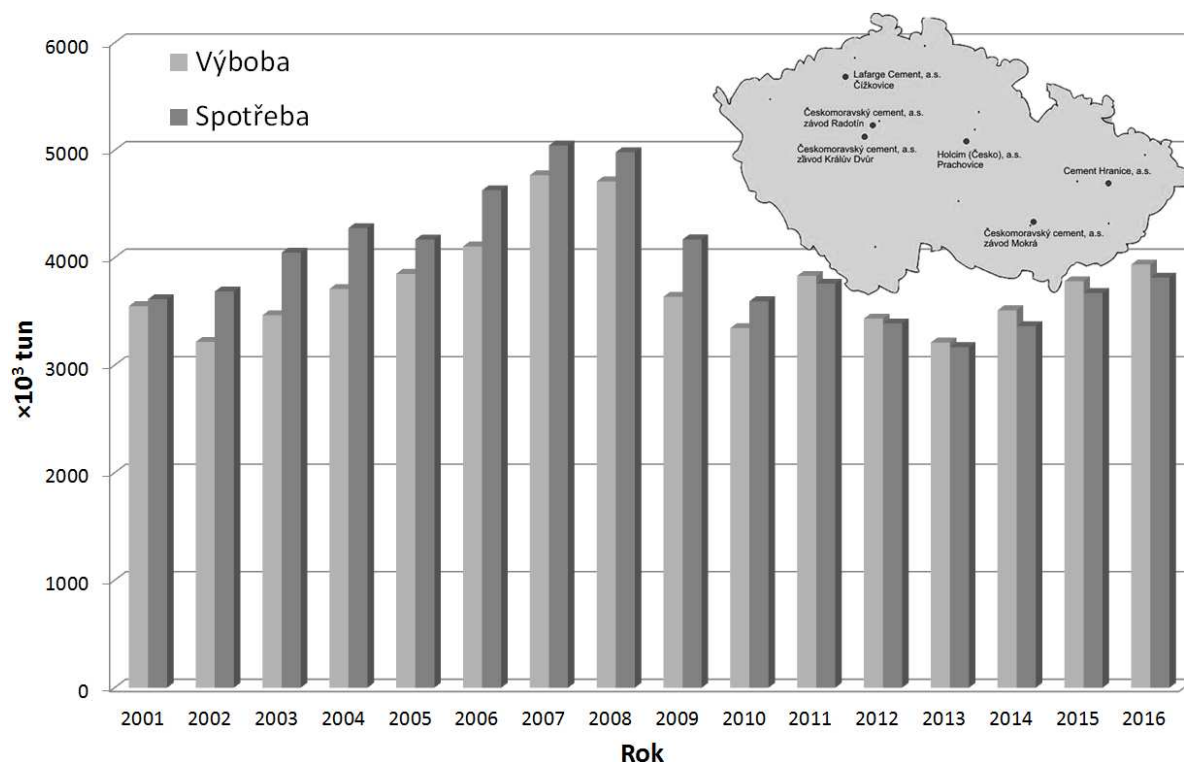


Obr.3.11: Dvouetážový stěnový lom (a), drcení suroviny (b, c) a odběr z homogenačního sila (d). Cementárna Horné Srnie.

⁵¹ Za posledních 16 let se v ČR vyrobilo nejvíce cementu v roce 2007.

⁵² Zpevněný a zhuštěný produkt tepelného zpracování, např. slínek cementářský nebo magneziový.

⁵³ - Měrný povrch se u cementu nepředepisuje. Používá se komorový kulový mlýn, ve kterém se často za přídavku intenzifikátorů (aktivátorů) mletí, např. triethanolamin (TEOA). Je také známo, že jednotlivé slínekové fáze se melou selektivně, tj. v nejjemnější frakci cementu se kumuluje sádrovec, C_3S a C_3A , zatímco hůře melitelný C_2S a C_4AF tvoří spíše hrubší podíl.



Obr. 3.12: Vývoj ve výrobě a spotřebě cementu v ČR v rozmezí let 2001 až 2017 [40]. Detail obrázku uvádí producenty cementu v České republice⁵⁴ [41].

K tepelnému zpracování surovinové moučky na slínek slouží rotační pece⁵⁵ (obr. 3.10). Chemické a fyzikální procesy při tvorbě slínku zahrnují [36,40,135]:

- | | |
|--|------------------|
| 1) Uvolnění volné vody (sušení) | 20 až 200°C |
| 2) Uvolnění absorbované vlhkosti | 200 až 450°C |
| 3) Rozklady jílových minerálů, např. vznik metakaolinitu (rov. 3.18) | 450 až 600°C |
| 4) Reakce metakaolinitu a vznik CA, C ₁₂ A ₇ , C ₂ S a C ₂ F | 600 až 900°C |
| 5) Rozklad vápence (rov. 3.1), vznik C ₂ S a CA | 900 až 1 000°C |
| 6) Pokračuje tvorba C ₂ S, vzniká C ₄ AF a C ₃ A (reakce v pevné fázi) | 1 000 až 1 300°C |
| 7) Vznik taveniny, slinování, reakce za účasti taveniny, vznik C ₃ S | 1 300 až 1 450°C |

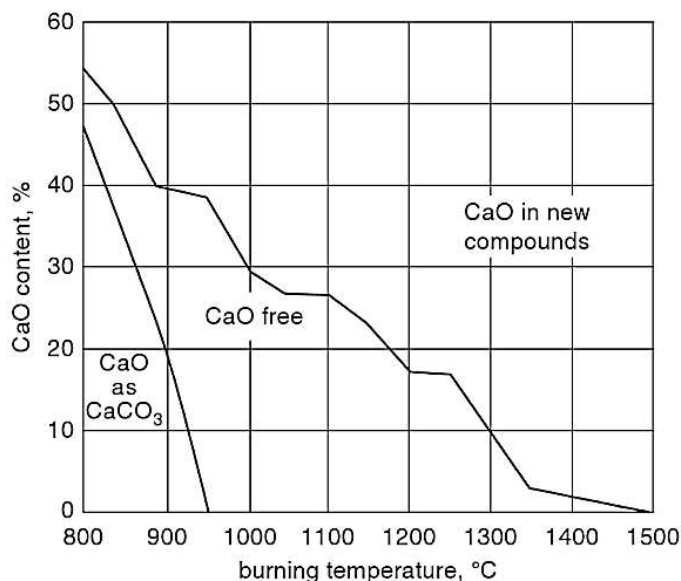
Oxid vápenatý, který v pálené surovině rychle vzniká rozkladem vápence, se pak s rostoucí teplotou účastní tvorby slínkových fází nebo jejich meziproduktů. Změnu obsahu volného vápna v závislosti na teplotě ukazuje obr. 3.13

Při maximální teplotě výpalu slínku jsou silikáty v tuhém stavu a zbytek je již roztaven. Podle ternárního diagramu (dle Rankina) na obr.3.9(a), a také obr. 4.1(a) vzniká eutektická tavenina při teplotě 1335°C, ale ke vzniku C₃S je potřeba teplota ještě asi o 60°C vyšší. Vznik eutektické taveniny, a tím i C₃S, podstatně urychlují oxidy železa, oxid hořečnatý⁵⁶, a také alkálie⁵⁷ [1,3,36].

⁵⁴ V závodě Králův Dvůr byla v roce 2003 dočasně zastavena výroba, v provozu je balicí linka a expedice.

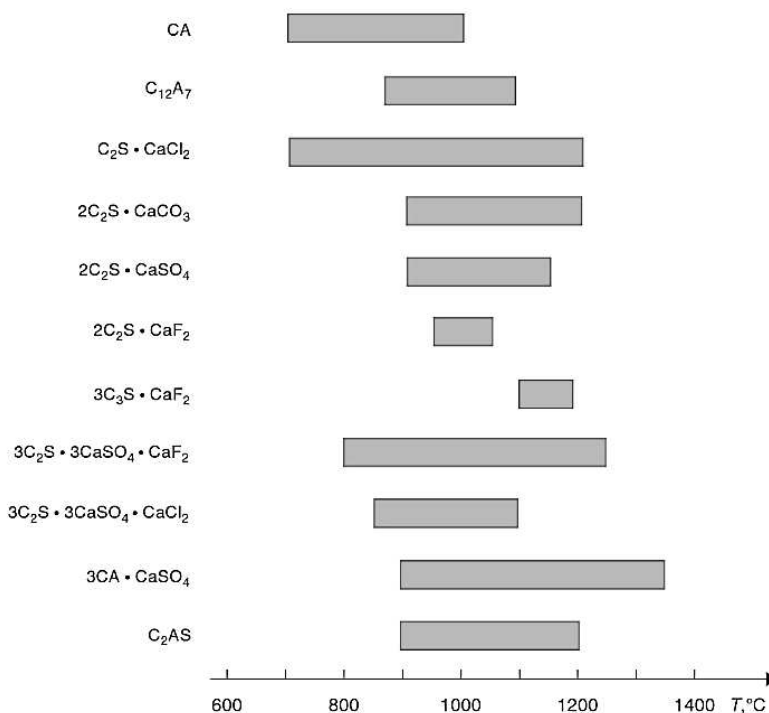
⁵⁵ Od roku 1990 se také výrazně změnil podíl paliv, která se při výrobě cementu používají. V roce 1990 dominoval zemní plyn s téměř 70 procenty, loni už to bylo jen necelé procento. Největší zastoupení měly černé uhlí a jiná tuhá paliva, dohromady téměř tři pětiny. Čtvrtinu tvořila biomasa, která se v roce 1990 nepoužívala. Za posledních 26 let vzrostlo zastoupení použitých pneumatik; v roce 1990 to byla dvě procenta, loni pak již 13 procent.

⁵⁶ Ten je spíše znám pro pomalou hydrataci a s ní spojený negativní efekt hořečnatého (periklasového) rozpínání, v malém množství však usnadňuje vznik eutektické taveniny. Může však také stabilizovat α-C₂S.



Obr. 3.13: Změna obsahu volného vápna v surovinové moučce pro přípravu cementového slínku v závislosti na teplotě [135].

Suroviny, které se k výrobě cementového slínku používají, vždy obsahují určité malé množství alkálií, síranů a halogenidů (chloridy a fluoridy). Oblast stability meziproductů, které při reakci s těmito složkami surovinové moučky mohou vytvořit, ukazuje obr. 3.14 [135].



Obr. 3.14: Teplotní rozmezí stability meziproductů, které se mohou objevit při výpalu cementového slínku [135].

Při ochlazení pak krystalizují aluminátové a feritové fáze. Pro udržení vhodného složení, tj. požadovaných vlastností, je nutné rychlé ochlazení slínku, aby nedošlo k rozpadu C₃S and C₂S a volné vápno (obr.3.9(b)) [1,3,36].

⁵⁷ Ačkoliv tak malé množství alkálií, při větším obsahu brání vázání volného vápna na hlavní slínkové minerály. Zároveň mění slínkové fáze na hydraulicky neaktivní.

3.1.3 Průběh hydratace

Po smísení cementu s vodou probíhají chemické reakce (procesy rozpouštění a hydratace⁵⁸ slínekových minerálů (3.1.2)), které významným způsobem mění fyzikální stav hmoty, přičemž tyto změny zahrnují procesy tuhnutí a tvrdnutí. Tuhnutím se nazývá přechod ze stavu kašovitého do tuhého (postupná ztráta tvárnosti⁵⁹ [2]), který se již vyznačuje určitou soudržností. Tvrdnutím⁶⁰ pak představuje postupné nabývání pevnosti, kdy se hmota stává zdánlivě zcela neplastickou (pevnou). Pevnost cementového kamene nebo betonu je zpravidla tím větší, čím menší je vodní součinitel. Důvodem je to, že voda, která se chemicky neváže, zvyšuje porositu a souvisí s ní také objemové změny [36].

Mezi tuhnutím a tvrdnutím je pouze pozvolný přechod a oba procesy se nazývají zpevňováním. I když oba pojmy, tj. tuhnutí a tvrdnutí, plynou z praktických zkušeností a vyhovují požadavkům technologie, jejich přesná fyzikální definice je obtížná. Také v praxi zavedené (normou definované [42]) pojmy jako jsou počátek, konec a doba tuhnutí jsou pouze empirické, neboť je nelze spojit s žádným určitým stavem zpevňovacího procesu, i když se počátek tuhnutí vyznačuje zahájením vývoje tepla a konec tuhnutí pak okamžikem, kdy teplota dosáhla maxima [1,2].

O příčinách zpevňování bylo vysloveno mnoho teorií, z nichž mezi nejznámější patří následující dvojice teorií [1,3,36]:

- a) **Le Châtelierova:** krystalová teorie, která předpokládá proces „hydratace přes roztok“, kdy se nejprve část tuhé fáze rozpustí. Z roztoku pak krystalizuje méně rozpustný produkt hydratace. Obecně známým příkladem takového procesu je tvrdnutí sádry.
- b) **Teorie Michaelise:** koloidní teorie, která předpokládá „topochemický proces“, při kterém přesycený roztok nevzniká, nýbrž nastane přímý přechod z tuhé bezvodé fáze na tuhou hydratovanou fázi.

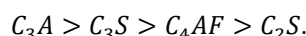
Zatvrdlý cementový kámen je pak úzce propojen směsí produktů hydratace a nehydratovaných slínekových fází. Produkty hydratace a jejich následné přeměny, jsou pak zodpovědné za fyzikálně-mechanické vlastnosti, jako jsou prostá pevnost v tlaku, objemové změny, aj. [43].

Po smísení s vodou reaguje trikalciem silikát (C_3S) a dikalcium silikát (C_2S) na hydrosilikátový gel, tedy C-S-H gel, a hydroxid vápenatý (portlandit, CH), což lze zapsat s použitím následujícího reakčního schématu [44]:



resp. rovnicemi [45,46]:

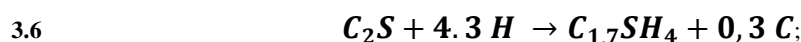
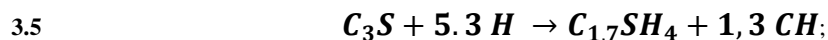
⁵⁸ Hydratace je definována jako proces přijímání a vázání vody v látce. Při tomto procesu vznikají z bezvodých sloučenin slínekových minerálů hydratační produkty, které jsou ve vodě prakticky nerozpustné a tím zaručují stálost zatvrdlého cementu v trvale vlhkém prostředí. Reaktivita slínekových minerálů se pak obecně snižuje v radě:



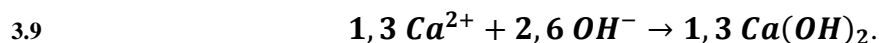
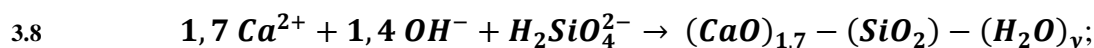
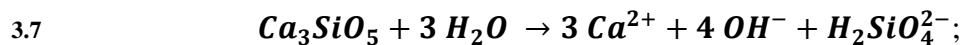
Jako zajímavost lze uvést, že rychlost hydratace slínekových minerálů ovlivňuje tzv. magneticky upravená voda, což se vysvětluje tím, že voda přechází na nižší asociáty. Skutečnost, že u struktury vody, která prošla magnetickým polem, dochází ke změnám, byla ověřena a patentována T. Vermeirenem.

⁵⁹ Přechod mezi plastickým a pevným stavem před počátkem tvrdnutí cementové pasty. U běžných cementů probíhá tato perioda přibližně po dvou hodinách po rozmíchání cementu s vodou. Existuje také tzv. falešné tuhnutí, ke kterému dochází při nevhodném složení cementu, hlavně z hlediska obsahu a druhu zpomalující složky (regulátoru) tuhnutí cementu (sádrovce).

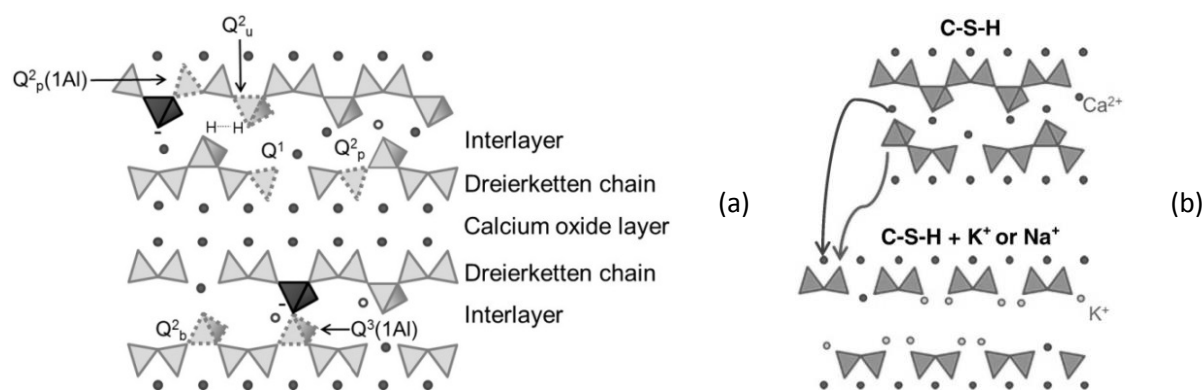
⁶⁰ Proces tvrdnutí, tj. nabývání pevnosti, je dlouhodobý. Normové zkoušky pevnosti se provádějí po 28 dnech. Tvrdnutí malt je závislé na druhu malty. V případě vápenných malt je proces tvrdnutí z časového hlediska delší, neboť dochází k přeměně hydroxidu na uhličitán vápenatý. U malt s přísádkem cementu je obdobné jako u tvrdnutí cementu.



kteří reprezentují následující paralelní reakce rozpouštění C_3S v alitu (rov. 3.7), precipitaci C-S-H gelu (3.8) a portlanditu (3.9) [47]:



Vodu obsaženou v C-S-H gelu lze rozdělit do dvou skupin na (slabě) fyzikálně vázanou vodu, někdy také vodu odpařitelnou, a chemicky vázanou. Množství vody v C-S-H gelu lze pak charakterizovat hodnotou poměru H/S, jehož hodnota se při hydrataci portlandského cementu pohybuje v rozmezí 1.3 až 1.5 [45,48]. Hodnota poměru C/S se pak nejčastěji pohybuje v rozmezí to 1,2 do 2,3⁶¹ [49,50,51], přičemž průměrná hodnota je dána rovnicemi 3.6 a 3.12.



Obr. 3.15: Schématická struktura C-S-A-H gelu, kde šedé kroužky vyznačují vápenaté kationy a prázdné jsou ionty (alkálie) a molekuly vody v mezivrstvě. Světle šedou barvou jsou označeny tetraedry křemíku, zatímco tetraedry hliníku jsou zdůrazněny tmavě šedou barvou. Údaj $Q_n(mAl)$ pak označuje počet sousedních Si (n) a Al (m). Převzato z práce [54]. Schématické znázornění redistribuce náboje, kdy se ionty vápníku (tmavší kroužky) přesunují z mezivrstvy do „calcium oxide layer“ (b). Světlejší kroužky pak označují kationy draslíku. Převzato z práce [56].

V závislosti na poměru Ca/Si je C-S-H gel rovněž schopen začlenit do své struktury také hliník (obr. 3.15(a)), tedy pokud je obsažený v roztoku, za vzniku C-S-A-H gelu [52, 53, 54, 55]. Při vyšším poměru Ca/Si se oktaedricky koordinovaný hliník⁶² nachází v mezivrstvách struktury C-S-H gelu, čímž lze vysvětlit větší mezivrstvou vzdálenost C-S-H gelu oproti C-S-A-H. Při malém Ca/Si poměru se tetraedry hliníku nachází na můstkových pozicích (b) dreierketten (dreier)⁶³ řetězců wollastonitového typu. Jsou-li v roztoku přítomné také alkalické kationy, začleňují se do mezivrstev C-S-H nebo C-S-A-H gelu, přičemž jejich obsah roste s rostoucí koncentrací iontů v roztoku a klesající hodnotou poměru Ca/Si.

Reorganizaci struktury C-S-H gelu při nahrazení vápenatého kationu kationem alkalického kovu ukazuje obr. 3.15(b). Zatímco strukturu C-S-H gelu sodné nebo draselné kationy výrazně neovlivní, jejich vysoké koncentrace snižují vzdálenost mezivrstev v případě C-S-A-H gelu a zkracují délku křemičitých řetězců v jeho struktuře [56, 57, 58].

⁶¹ C-S-H gel s nižší hodnotou C/S je tepelně stabilnější, tj. teplota vzniku β -wollastonitu se zvyšuje. Na druhou stranu však klesá teplota transformace $\alpha \leftrightarrow \beta$ wollastonitu.

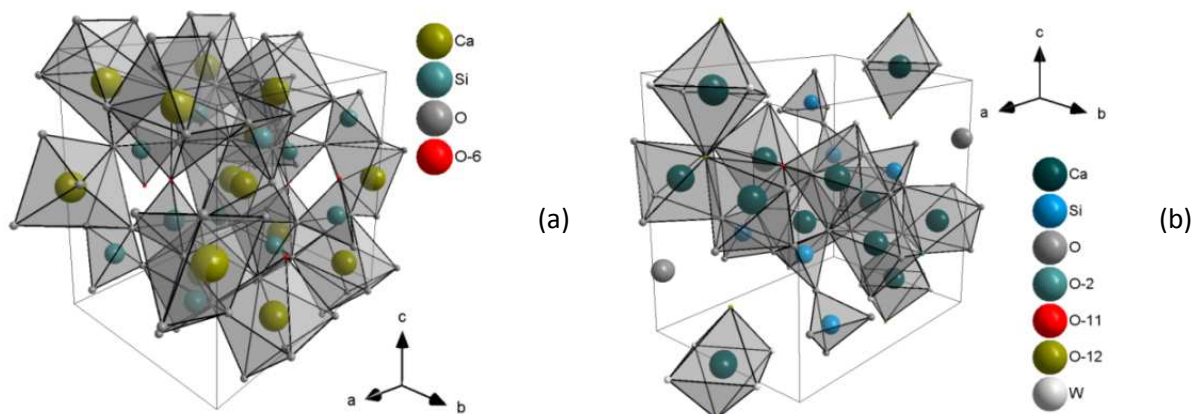
⁶² Označovaných jako TAH (Third Aluminate Hydrate).

⁶³ Jednoduché řetězce o třech tetraedrech $[SiO_4]^{4-}$.

Hypotéza, že C-S-H gel má vrstevnatou strukturu, byla vyslovena v roce 1952, přičemž tato zjištění se opírala o výsledky rentgenové difrakční analýzy [59, 60]. Z hlediska vývoje představy o nevýrazně krystalické/rentgenamorfní struktuře⁶⁴ C-S-H gelu měla důležitou úlohu dvojice těchto minerálů:

- 1) Tobermorit ($C_5S_6H_9$, $Ca_4Si_6O_{17}(H_2O)_2 \cdot (Ca \cdot 3H_2O)$) [57, 61, 62, 63, 64]: s ohledem na vzdálenost strukturálních rovin byla úspěšně řešena struktura tobermoritu 9 Å (9,3 Å)⁶⁵, 11 Å (11,3 Å)⁶⁶ a 14 Å⁶⁷. Polymorfie zahrnuje nízkoteplotní clinotobermorit (monoklinický) a kosočtverečný (ortorombický) tobermorit. Důsledkem vrstevnaté struktury minerálu je také rozšířená polytypie (triklinický a monoklinický polytyp) s možností vzniku O-D (ordered-disordered) struktur, tj. struktury uspořádané (O, pravidelné opakování vrstev), přechodné typy nebo neuspořádané (D, nepravidelné opakování vrstev).
- 2) Jennit ($C_9S_6H_{11}$, $C_9Si_6O_{18}(OH) \cdot 8H_2O$) [65, 66, 67]: triklinický minerál, který je strukturálně podobný tobermoritu.

Struktura obou těchto minerálů, tj. tobermoritu (a) a jennitu (b), je ze zobrazena na obr. 3.16.



Obr. 3.16: Struktura minerálů: tobermoritu 9Å⁶⁸ dle S. Merlino [58] (a) a jennitu (b) dle B. Bonaccorsi a kol [66].

Společným rysem vrstevnaté struktury výše uvedených minerálů ze superskupiny tobermoritu jsou nekonečné vrstvy polyedrů (CaO_7), které z obou stran obklopují jednoduché řetězce tetraedrů (SiO_4), které jsou orientovány podle osy-*b*. Spojení jednotlivých vrstev podle osy-*c* (strukturální roviny d_{001}) zajišťují Si-O-Si můstky mezi jednotlivými řetězci přilehlých vrstev. Vzniká tak dvojitý dreierketten řetězec jehož jednotlivé prvky, tj. tetraedry (SiO_4), náleží různým vrstvám. V mezivrstvě tak vznikají molekulami vody („anomální“ tobermorit⁶⁷) nebo vodou a mezivrstevními Ca^{2+} (normální tobermorit) kationy vyplněné strukturální kanály, které jsou orientované podle osy-*b*. V průběhu zahřívání dochází k dehydrataci a u normálního tobermoritu také k přeuspořádání struktury, které si vyžadují právě koordinační požadavky těchto mezivrstevních kationů vápníku.

⁶⁴ Jejíž důležitou strukturální součástí jsou také gelové póry.

⁶⁵ Od struktury tobermoritu a klinotobermoritu je odvozený model (přesná struktura toho minerálu ze superskupiny tobermoritu není dosud známa) minerálu riversideitu, tj. tobermoritu 9 Å ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 2H_2O$).

⁶⁶ V mineralogii považován za tobermorit v přesném slova smyslu („sensu stricto“, s.s.).

⁶⁷ Dehydratací tobermoritu 14 Å (plombièrit s polytypy 4O a 2M) lze získat tobermorit 11 Å a 9 Å. Protože se však některé ze vzorků tobermoritu 11 Å při zahřívání nesmršťují, označují se jako „anomální“ (na rozdíl od „normálního“ chování při zahřívání se smršťujícího tobermoritu). Z hlediska mineralogie jde o samostatné minerály ze superskupiny tobermoritu (IMA 2014). Ta zahrnuje skupinu tobermoritu (s minerály kenotobermoritem a tobermoritem) a dosud neklasifikované minerály riversideit (tobermorit 9 Å), klinotobermorit a plombièrit (tobermorit 14 Å). Minerály ze superskupiny tobermoritu jsou strukturálně úzce příbuzné minerálům ze skupiny xonotlitu, přičemž monoklinický xonotlit je společně s hillebranditem považován produkt hydratace za hydratace probíhající za hydrotermálních podmínek.

⁶⁸ Vzorek MDO2 (Maximum Degree of Order).

Struktura jennitu se sestává z dreierketten řetězců wollastonitového typu, tj. jednoduchých řetězců tvořených opakovaní tří tetraedrů (SiO_4). Mezi nimi se pak nachází vrstva přes hrany pojených oktaedrů (CaO_6). Další oktaedr (CaO_6) se pak nachází na inverzních pozici [66].

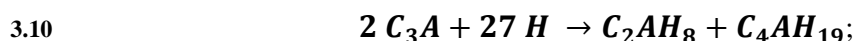
Nicméně, struktura a vlastnosti C-S-H má nejméně tři zásadní rozdíly oproti těmto krystalickým látkám [60,68]:

- 1) Struktura C-S-H gelu je prakticky amorfni;
- 2) Poměr Ca/Si ve struktuře silikagelu je $\sim 1,75$, i. e. vyšší než u jennitu a výrazně vyšší než tomu je v případě tobermoritu;
- 3) Struktura jennitu i tobermoritu obsahuje dlouhé řetězce tetraedrů (SiO_4), zatímco křemičitanové řetězce ve struktuře C-S-H gelu se sestávají pouze z 2, 5, 8, ... až $(3n-1)$ tetraedrů.

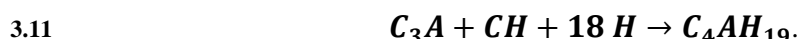
Průměrná délka křemičitanového řetězce roste s časem, nicméně i z dlouhodobého hlediska se v C-S-H gelu nachází řetězce s $n = 1$, tj. dimery.

V průběhu času byla navržena celá řada modelů. Fujii a Kondo [69] považovali C-S-H gel za tuhý roztok tobermoritu a CH (portlanditu). Ačkoliv se tento model ukázal jako vhodný pro termodynamické výpočty, neobjasňuje hodnotu poměru Ca/Si. Model, který roku 1986 navrhl Taylor [70] předpokládá, že C-S-H gel má neuspořádanou vrstevnatou strukturu, která je složena ze strukturně nedokonalých (chybějící křemičité tetraedry) vrstev jennitu a 14 Å tobermoritu.

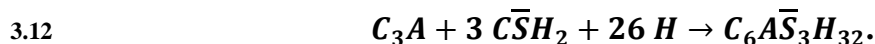
Ze slínekových minerálů je nejvíce reaktivní trikalcium aluminát a je všeobecně známo, že má významný efekt na průběh rané fáze hydratace a v reologii cementových past nebo betonů [145]. Při hydrataci kubického C_3A v čisté vodě vznikají hexagonální hydráty C_2AH_8 a C_4AH_{19} [71]:



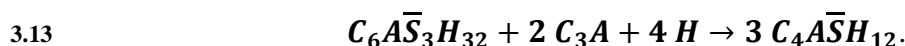
Při hydrataci v prostředí portlanditu⁶⁹ vzniká jako jediný produkt hydratace pouze C_4AH_{19} [71,125]:



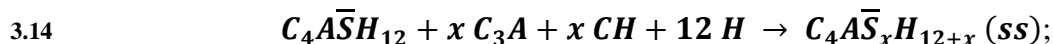
V přítomnosti síranů reaguje slíneková fáze C_3A za vzniku ettringitu (trisulfátu, AFt) [36,71,72,125]:



Ettringit je stabilním produktem hydratace (obr. 3.17(a)) pouze pokud, dokud je koncentrace síranových aniontů v roztoku dostatečná pro průběh reakce 3.12. Poté co je sádrovec v průběhu této reakce spotřebován a koncentrace SO_4^{2-} aniontů v roztoku klesá, stává se již ettringit nestabilním a postupně se v dalším průběhu hydratace přeměňuje na AFm [72,145]:

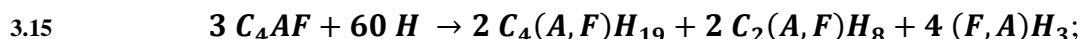


V případě, že by bylo AFm spotřebováno ještě před dokončením hydratace C_3A , tj. při nadbytku C_3A oproti stechiometrii reakce 3.13, vzniká tuhý roztok $\text{C}_4\overline{\text{A}}\overline{\text{S}}\text{H}_{12}$ a C_4AH_{13} :

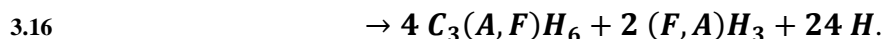


kde hodnota se hodnota parametru x pohybuje v intervalu 0.4 až 1.

Průběh hydratace C_4AF , resp. tuhého roztoku $\text{C}_2\text{A} - \text{C}_2\text{F}$ (kde $x = 0 - 1,4$), se v mnohém podobá C_3A , avšak probíhá pomaleji. Železo ve struktuře hydratačních produktů substituuje hliník, takže vznikají hydráty typu $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_{19}$, $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})\text{H}_8$ a $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_x$,



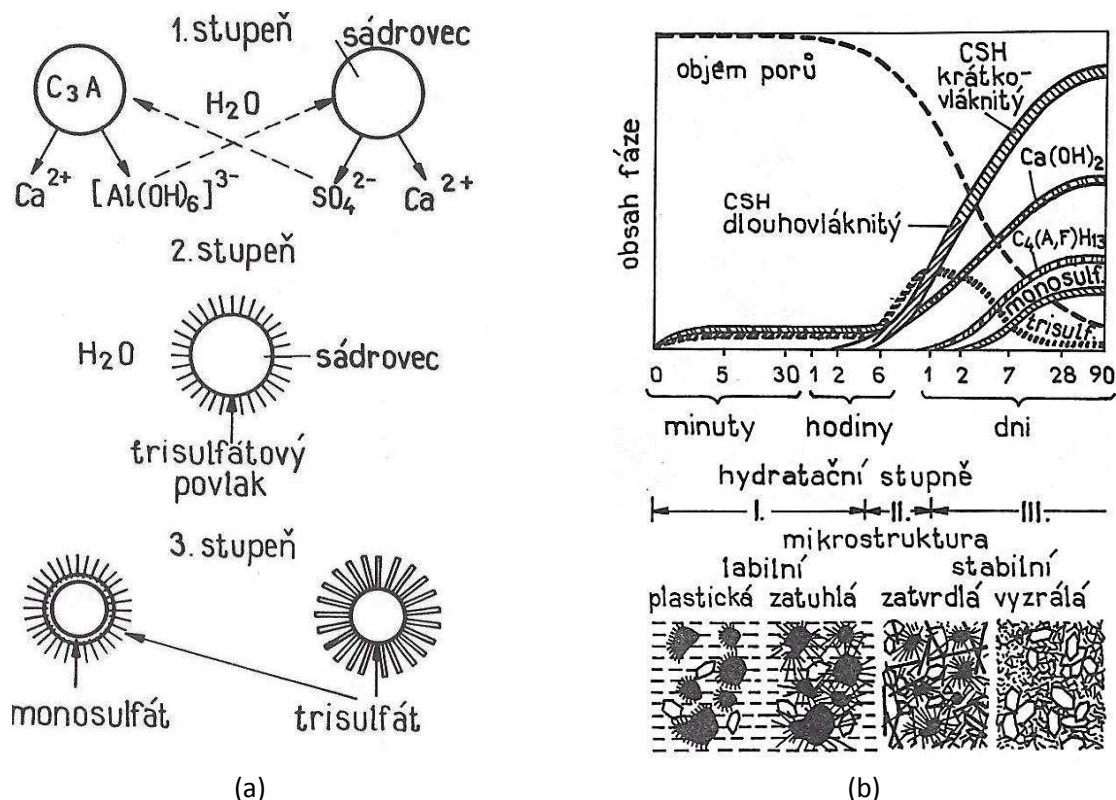
které se následně přeměňují na hydrogranát $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{H}_6$ ⁷⁰:



⁶⁹ Ve vodě disociuje dle reakce: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$. Při teplotě 25°C odpovídá pH nasyceného roztoku hydroxidu vápenatého hodnotě 12,29.

⁷⁰ Za vyšších teplot se tato fáze stává termodynamicky nestabilní a rozkládá se na hydrogranát C_3AH_6 a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit).

V přítomnosti sádrovce vzniká železem substituovaný ettringit (fáze AFt), který se následně přeměňuje na monosulfát (AFm) [73,145].



Obr. 3.17: Představa o vzniku AFt a AFm (a) a schématické znázornění hydratace portlandského cementu dle Lochera, Richartze a Sprunga [36]: vznik hydrátů a tvorba mikrostruktury (b).

Vývoj mikrostruktury cementového kamene a vznik hlavních hydratačních produktů portlandského cementu ukazuje obr. 3.17(b). Hydratace cementu se rozděluje do několika period, které vyznačují určitým stupněm reakce slínku s vodou [36,128]:

1. Perioda, tj. indukční perioda se rozděluje na dvě období:
 - a) První (předindukční): smáčení zrn cementu (10 až 15 min). Dochází k první reakci slínekových minerálů s vodou (vznik portlanditu a AFt) a rychlému uvolňování hydratačního tepla.
 - b) Druhá indukční období: pomalé uvolňování hydratačního tepla, počátky tuhnutí cementu. Dochází k nasycení roztoku CH a začíná se tvořit C-S-H gel.
2. Perioda, tj. přechod do tuhého skupenství: C_3S rychle reaguje za vzniku dlouhovláknitého C-S-H a krystalů portlanditu. Tvoří se základy mikrostruktury cementového kamene.
3. Perioda, tj. vznik stabilní struktury: vzniká dlouhovláknitý C-S-H, AFt přechází na AFm, nastává hydratace belitu, snižuje se výkon hydratačního tepla a hydratační reakce jsou řízeny difúzí. Tuto periodu lze dále rozdělit na:
 - a) Období klesající rychlosti hydratace, které trvá asi do 28 dni od smísení cementu s vodou.
 - b) Období dozrávání, které může trvat i několik let. V prostoru mezi zrny cementu nastává rekrystalizace fází a na místě původních zrn vznikají vnitřní hydratační produkty difúzí vody hydratovanou obálkou původních zrn.

3.2 Cementy s příměsí pucolánů

Pucolány, někdy také aktivní příměsi (typ II⁷¹), jsou definovány jako křemičité nebo hlinito-křemičité látky (někdy i jiné látky nebo jejich směsi), které samy o sobě projevují malou nebo dokonce žádnou pucolanitu. Aktivovány v jemné disperzi s hydroxidem vápenatým však mají pucolánové vlastnosti. V zásadě je možné rozdělit je na tři skupiny [1, 125, 128]:

1. Přírozené, do této skupiny jsou řazeny sopečné vyvěřelé horniny jako pucolán (obr. 3.18(b)), santorin, tras, tuť, pemza, láva, ..., nebo zeminy a horniny s aktivním oxidem křemičitým jako jsou křemelina, křemičité slíny, křemičité bentonity, brousky, opuky a spongility, ...
2. Přírozené, zaktivované pálením (kalcinovaný jííl, fonolit, spraš, ...) nebo mletím⁷² (křemenná moučka). Aktivací se rozumí převedení hydraulických příměsí na účinnější stav nebo hydraulicky aktivnější látky.
3. Umělé, například granulovaná vysokopecní struska⁷³, popílek, aj.

S ohledem na průběh hydratace allitu a belitu (rov. 3.4 až 3.6), tak aktivátorem může být samotný cement.

Jinými slovy je podmínkou reakce alkalické prostředí, které tyto budiče hydraulicity v roztoku vytvářejí. Z hlediska jejich chemického složení lze tyto látky opět rozdělit do tří skupin [1, 128]:

1. Látky obsahující amorfní oxid křemičitý, v množství nad 47 % (obr. 3.18(a)), rozpustný jak v kyselém, tak i v zásaditém prostředí, vykazující pucolánové vlastnosti. Patří sem diatomity (křemelina), opál⁷⁴ ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), křemičité úlety, aj. Aktivní Al_2O_3 ve vodném roztoku s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tvoří C_3AH_6 (obr. 3.19(b)).
2. Některé pálené hlíny, popílků a strusky vykazují latentně hydraulické vlastnosti. Fázové složení domácích popílků se nejčastěji pohybuje v následujících mezích:
 - ✓ Nízkoteplotní křemen ($\beta\text{-SiO}_2$): 4,5 až 23 %;
 - ✓ Cristobalit ($c\text{-SiO}_2$): ~0,6 %;
 - ✓ Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$): 3 až 27 %;
 - ✓ Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): 3 až 7 %;
 - ✓ TiO_2 (rutil nebo anatás): 0,3 až 3 %;
 - ✓ CaO: ≤ 1 %;
 - ✓ Uhlík: 0,6 – 2,5 %;
 - ✓ Sklo: 63 až 71 %, které může obalovat zrna nedopalu.
3. Látky obsahující sopečné sklo vzniklé rychlým ochlazením magmatu, tj. přírodní pucolány jako jsou tuťy, trasy a sopečné sklo.

Podmínkou aktivity těchto látek je velký měrný povrch, který přibližně odpovídá měrnému povrchu cementu. Velmi reaktivní křemičité látky však mají měrný povrch i více jak $15\,000\text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ [128].

⁷¹ Inertní příměsi (typ I, ČSN EN 206-1) se naproti tomu na procesu hydratace nepodílí (jsou inertní nebo téměř inertní). Nejčastěji jde o filler (jemně mleté kamenivo) a pigmenty. Uvedená definice je také ve shodě s ČSN EN 197-1. Výše uvedená norma ČSN EN 206-1: Beton-Část 1: Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda; byla od 1.6.2017 nahrazena ČSN EN 206+A1: Beton - Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda.

⁷² Tj. aktivace mechanická, která je založena na zvýšení reaktivity jemným mletím, a to v důsledku zvětšení povrchu anebo koncentrace strukturních poruch.

⁷³ Pro zhodnocení aktivity strusky je možné použít dle Keilova indexu (směrné číslo):

$$K_{70} = 100 \cdot \frac{b-c}{a-c}$$

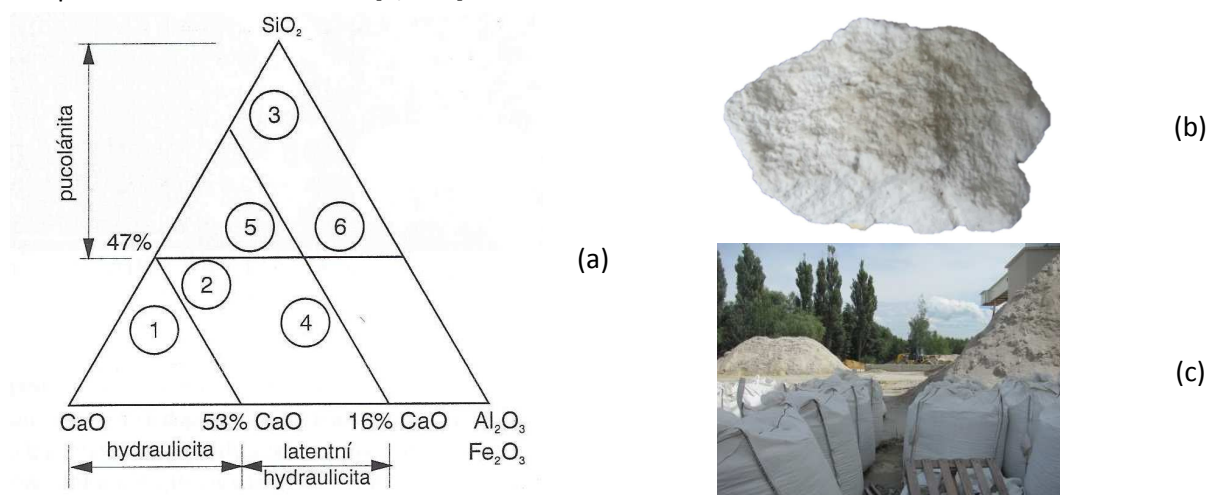
kde a je pevnost PC po 28 dnech, b je pevnost směsi obsahující 70 % PC a 30 strusky a c je pevnost směsi 70 % PC s 30 % písku. S ohledem na časové nároky stanovení lze také použít užité hodnoty strusky (UHK). Zásaditou, tj. na vápno bohatou, vysokopecní strusku je vhodné rychle ochladit. V důsledku hydrolyzy CaS ($2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{HS})_2$) mohou granulované vysokopecní strusky hydratovat i bez přidání aktivátoru.

⁷⁴ Po aktivaci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vytváří C-S-H II.

Pucolánová aktivita je založena na reakci pucolánu s hydroxidem vápenatým [74,75]. Lze ji hodnotit pomocí kalorimetrie [76,77], technologických [128] a nepřímých zkoušek [75,78], hodnotí také podle modulů⁷⁵, tj. poměru obsahu jednotlivých oxidů [128]:

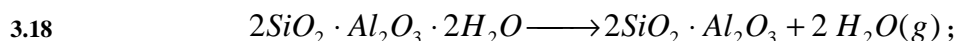
$$3.17 \quad \frac{c}{s+A} \geq 1, \quad \frac{c}{s} > 1 \quad \text{a} \quad \frac{s}{c+M} \geq 1.$$

Pucolány (pravé pucolány) jsou sopečné popely obsahující reaktivní oxid křemičitý ve formě vysokokřemičitého sopečného skla. Jejich hydraulické vlastnosti jsou často ještě zlepšovány kalcinací⁷⁶, rychlým ochlazením a jemným mletím. Název pucolán pochází od názvu městečka Pozzuoli v Itálii (obr. 3.18(b)), které se nachází na úpatí Vesuvu, kde jej také již před naším letopočtem těžili staří Římané [1, 128].



Obr. 3.18: Složení hydraulických a pucolánových látek (a) zanesené v ternárním diagramu systému CaO-SiO₂-Al₂O₃ (Fe₂O₃) [128]: portlandské cementy (1), vysokopeční strusky (2), křemičité úlety (3), popílky bohaté na CaO (4), popílky bohaté na SiO₂ (5) a popílky (6). Sírou pokrytý pucolán (Puzzoli, Itálie), b). Kaolin, plavírna Božíčany (c).

Hydraulické látky se nejčastěji aktivují tepelně, tj. kalcinací, rychlým ochlazením, atd. Například při kalcinaci (aktivaci) jílového minerálu kaolinitu⁷⁷ (K, AS₂H₂, Al₄[(OH)₈/Si₄O₁₀], Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O, obr. 3.18(c)) na metakaolin [79,80, 81,82]⁷⁸ (MK, AS₂, Al₂Si₂O₇) [3,74,83,84]:



se původně předpokládalo, že se jeho mřížka za současné ztráty hydroxylové vody (proces dehydroxylace) rozpadá na amorfni oxid hlinitý a křemičitý. Účinnost aktivace (hydraulicita) roste s obsahem mřížkové vody a aktivační teplota tak zřídka přesahuje 400 až 500°C. Nejúčinněji se projevuje přítomnost jak aktivního oxidu hlinitého, tak oxidu křemičitého. První z těchto fází snadno rekrystalizuje za vzniku γ -Al₂O₃, zatímco oxid křemičitý rekrystalizuje na cristobalit až při teplotě 1 200°C. K dalším způsobům aktivace patří naleptání nebo pouze jemné mletí [1].

⁷⁵ Použití modulů v cementářské praxi zavedl Le Châtelier.

⁷⁶ Kalcinace je procesem tepelného zpracování netvarových pevných látek, jehož cílem je odstranění vázané vody, rozklad uhličitánů a pokud je teplota dostatečná tak vznik nových sloučenin a struktur, krystalových modifikací.

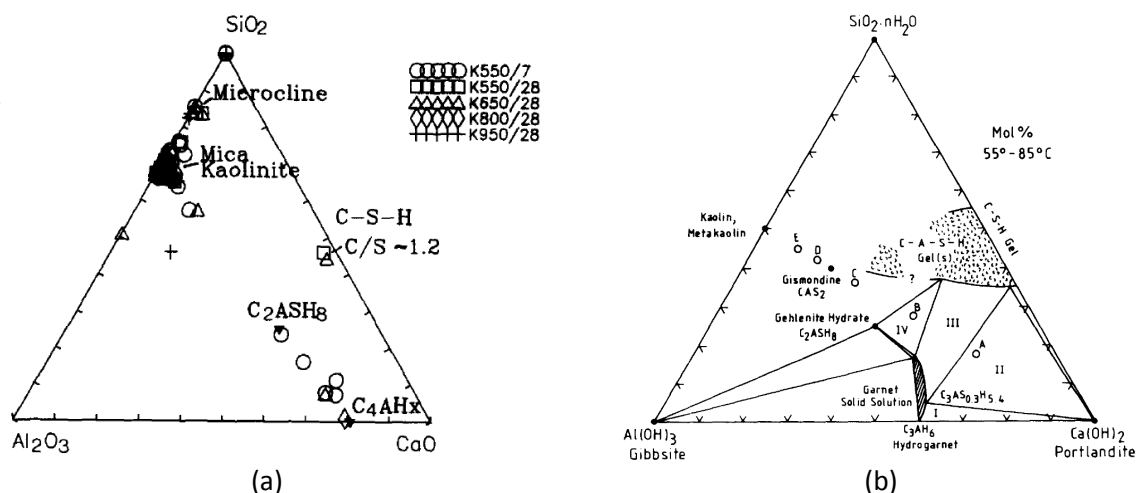
⁷⁷ Jílový minerál Al₂Si₂O₅(OH)₄ nebo v oxidech 2SiO₂·Al₂O₃·2H₂O, což odpovídá 46,5 hm. % SiO₂, 39,5 hm. % Al₂O₃ a 14 hm. % H₂O. Fylosilikát (oddělení třídy silikátů) ze skupiny kaolinitu-serpentinu.

⁷⁸ Metakaolin je rovněž dobře známým prekurzorem v přípravě zeolitů. Je také efektivní pro omezení alkalicko-křemičité reakce (ASR). V případě nebezpečí ASR se lze použít nízkoalkalické cementy, které se řadí ke speciálním cementům zmíněným na počátku kapitoly věnované PC. Předpokládá se, že většinu alkálií (50 až 70 %) obsahuje pórový roztok. Tento podíl, převážně sodíku a draslíku, se pak do pevných fází dostává teprve až průběhu přípravy vzorku k analýze. Od roku 1957 lze odborné literatuře také nalézt publikace o alkalicko-karbonátové reakci (ACR), často s ne příliš zřejmým oddělením ACR od ASR. Při ACR dochází k reakci v cementu obsažených alkálií s jílovitým vápencem, zpravidla dolomitickým.

Průběh reakce dehydroxylace kaolinitu (rov. 3.18), včetně vyšetřování její kinetiky a mechanismu, patří k významným oblastem výzkumu, jehož podstatné výsledky shrnuje následující soubor celkem 7 publikací v zahraničních impaktovaných časopisech⁷⁹ [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91]. Medián stanovené hodnoty aktivační energie, který činí $235 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, se tak nachází v blízkosti horního limitu nejčastěji publikovaného rozmezí 140 až $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [92, 93, 94, 95]. Na základě tohoto výzkumu byla dále odvozena kinetika tří dílčích elementárních kroků, které se na vzniku metakaolinitu podílejí [90,91], tj. delaminace, dehydroxylace a reorganizace struktury za vzniku struktury rentgenamorfního metakaolinitu. Výsledky z výzkumu následných tepelných přeměn metakaolinitu [3] na defektní spinel, mullit a cristobalit pak popisují publikace [96, 97, 98, 99].

Jíly se obvykle kalcinují v rotačních pecích na teplotu 700 až $850 \text{ }^\circ\text{C}$ (čisté kaolinitické jíly 550 až $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [71, 100, 101]), ale používají se také flash-kalcinátory [83, 71, 102, 103] a technologie fluidního lože [83]. Vhodnost jílového ložiska pro přípravu MK pucolánu je možné vyhodnotit z poměru $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a hmotnostní ztráty v průběhu dehydroxylace (rov. 3.18) [104].

Metakaolin je pak všeobecně považován za efektivní pucolán, který výrazně zlepšuje krátkodobé pevnosti. Vliv na dlouhodobé pevnosti již tak výrazný není, nicméně je stále pozitivní [105]. Zlepšuje se také zpracovatelnost, mrazuvzdornost a chemická odolnost [83, 84, 106]. Průběh této hydroxid vápenatý odebírající pucolánové reakce je velmi pomalý. Její produkty snižují porozitu, kdy vyplněním kapilárních pórů zvyšují pevnost a snižují propustnost cementového kamene, a redukují množství, a také velikost krystalů hydroxidu vápenatého [101].



Obr. 3.19: Produkty pucolánových reakcí metakaolinitu v závislosti na teplotě aktivace po 7 a 28 dnech hydratace (a). Převzato z práce [107]. Ternární diagram rovnovážného složení pevných fází v systému C-A-S-H při teplotě 55°C (b). Převzato z práce [43]. Vytečkované oblasti pravděpodobně náleží C-A-S-H gelu, zatímco vystínované plochy ternárního diagramu složením odpovídají rovnováze hydrogranátu a na hliník deficitního hydrogranátu.

Přestože reaktivitu pucolánů popisuje celá řada teorií, panuje všeobecná shoda, že pucolánová reakce probíhá mechanismem rozpouštění skelného/amorfního oxidu křemičitého v pórovém roztoku. Vzniklý křemičitý roztok/sol pak reaguje s hydroxidem vápenatým za vzniku C-S-H gelu [74, 101, 105]:

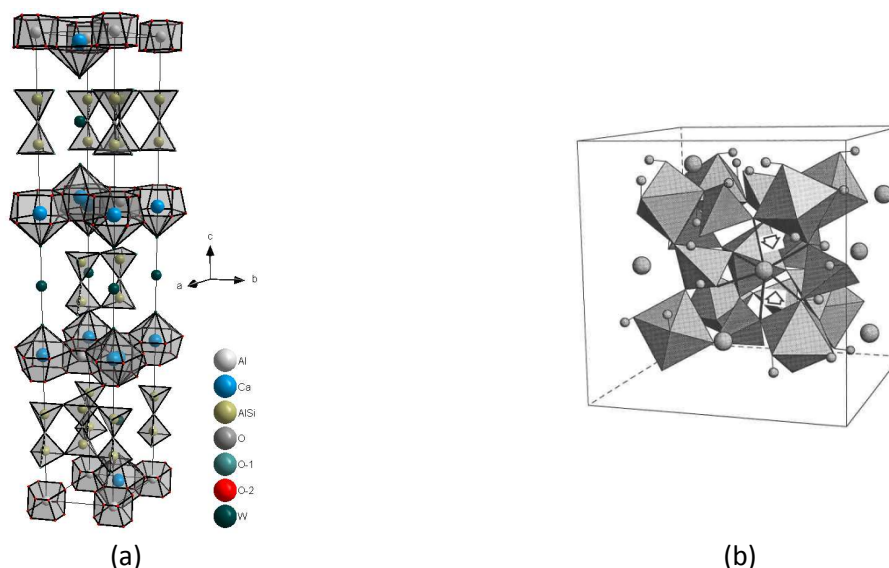


Při teplotě kalcinace $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁸⁰, byl mikroskopicky pozorován vznik vláknité formy C-S-H gelu (C-S-H(I), $C/S \sim 1,2$) [107].

⁷⁹ Na toto téma byla také publikováno řada dalších prací v zahraničních časopisech bez IF, domácích časopisech a ve sbornících mezinárodních i domácích konferencí.

⁸⁰ Dobře krystalický kaolin (Royal Porcelain Factory of Denmark, 82 hm.% kaolinitu, $15,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (dle Blaine)), kalcinovaný ve vrstvě silné 7 mm po dobu 100 min při teplotě $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Použitá průměrná rychlost ohřevu vzorku činila $5,7 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a rychlost chlazení $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Po ochlazení byl vzorek mletý krátce pomletý (30 s).

Dalšími produkty jsou pak krystalické hliník obsahující CAH a CASH hydráty (obr. 3.19(a)), jako jsou strätlingit⁸¹ (strätlingit, hydratovaný gehlenit⁸², C_2ASH_8 , GH [43, 107, 108, 109, 110], obr. 3.20), C_4AH_{13} ⁸³ a kubický hydrogranát⁸⁴ C_3AH_6 a C_3ASH_6 (katoit, obr. 3.20(b)) [43, 74 100, 111, 112, 113, 114, 115, 116], nebo C_3ASH_4 (Si-katoit, v literatuře často pouze jen katoit⁸⁵) [117, 118, 119], resp. fáze $C_3AS_xH_{6-x}$ [43,74]. Povaha těchto krystalických produktů je také závislá na poměru AS_2/CH , resp. C/S [115], a teplotě⁸⁶ [105, 113, 120]. Byl rovněž popsán vznik hydrogranátu o složení $C_3AS_{0,3}H_{5,3}$, který krystalizuje ze směsi MK a CH při teplotě 50 °C [43,121].



Obr. 3.20: Vrstevnatá struktura strätlingitu⁸⁷ (a) dle R. Rinaldi a kol [109]. Část základní buňky katoitu (struktura dle G.A Lagera a R.B. Von Dreele [116], b) ukazující síť přes rohy spojených tetraedrů a oktaedrů spolu s orientací O-H vektorů. Větší kruhy znázorňují vápník, který je v dodekaedru (dvanáctistěn) koordinován 8 atomy kyslíku.

Ternární diagram na obr. 3.19(b) ukazuje rovnovážné složení systému C-A-S-H při teplotě 55 °C [43]. V oblasti I and II, kdy je CH v rovnováze s C-S-H gelem ($Ca/Si > 1,7$) bohatým na vápník, koexistující fáze hydrogranátu vždy obsahuje křemík, tj. dochází k transformaci hydrogranátu C_3AH_6 na fázi $C_3AS_{0,3}H_{5,4}$ (HGSi low⁸⁸ [122,123]). V oblasti III se zastoupení vápníku v C-S-H gelu, tj. poměr Ca/Si snižuje ze 1,7 na 0,8. Zároveň dochází k přeměně $C_3AS_{0,3}H_{5,4}$ na fázi C_3ASH_4 . Oblast IV ternárního diagramu pak představuje rovnováhu $C_3AS_xH_{6-2x} - C_2ASH_8$ a C-S-H, kde poměr $Ca/Si = 0.9$ [43, 122].

⁸¹ Pojmenovaný podle W. Strätlinga, který jej syntetizoval roku 1938. Hydratovaný podtyp vertumnitů.

⁸² Sorosilikáty gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$, C_2AS) and äkermanit ($C_2MgSi_2O_7$) tvoří řadu tuhých roztoků, tj. melilit.

⁸³ Současné výzkumy naznačují, že v rovnováze s roztokem je fáze C_4AH_{19} , která na sloučeninu C_4AH_{13} přechází teprve v průběhu sušení.

⁸⁴ Může vznikat tuhý roztok uvedených hydrogranátů. Název pochází od Brandenbergera, který upozornil, že struktura C_3AH_6 , tj. trikalciium aluminát hexahdrátu, je podobná granátu. Z uvedeného výčtu je pouze hydrogranát termodynamicky stabilní fází, zatímco C_2ASH_8 a C_4AH_{13} jsou fáze metastabilní, které postupně reagují na fázi stabilní.

⁸⁵ Obě fáze (katoit i Si-katoit) lze odvodit ze struktury granátu grosuláru ($Ca_3Al_2[SO_4]_3$) substitucí $SiO_4 \leftrightarrow O_4H_2$.

⁸⁶ Vliv rostoucí teploty na urychlení pucolánové reakce je obecně dobře známý.

⁸⁷ Vrstevnatá struktura strätlingitu se velmi podobá AFm. Náboj pozitivně nabitých vrstev $Ca_2Al(OH)_6^+$ (trioktaedrická, tj. brucitová, vrstva) je kompenzovaný aluminosilikátovými aniony $[AlSi(O_8H_8) \cdot 0.25 H_2O]^-$ v mezivrstvě (dvojitá tetraedrická vrstva), kterou dále vyplňují molekuly vody. Teoreticky lze očekávat, že podobně jako AFm, také strätlingit bude schopen do mezivrstvy zabudovat velké množství aniontů, jako jsou SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- a Cl^- . Nedávný výzkum, který provedl Okoronkwo a Glasser však ukázal, že k významným substitucím ve struktuře strätlingitu nedochází.

⁸⁸ Hydrogranát s nízkým obsahem křemíku. Jako „HGSi high“ se pak označuje hydrogranát s vysokým obsahem křemíku, tj. $C_3AS_{0,8}H_{4,4}$.

V přítomnosti sádrovce (reakce MK s PC), vzniká také monosulfát ($C_4A\bar{S}H_x$) [107]. Ch. He a kol [124], při výzkumu zaměřeného na pucolánové vlastnosti aktivovaného Na- a Ca-montmorillonitu⁸⁹ zjistili, že karbonatací C_4AH_{13} vzniká $C_4A\bar{C}H_{12}$ ⁹⁰. Jako optimální pro aktivaci Na- i Ca-montmorillonitu byla v této práci nalezena teplota 830°C. Podobné procesy jako při kalcinaci jílových minerálů probíhají při výpalu stavební keramiky, jako jsou keramické cihly, dlaždice, obkladačky. To je důvodem, že tyto produkty se mohou chovat jako pucolány. [71]. K umělým pucolánům patří látky obdobných vlastností a často i obdobného složení, jako mají výše popsané pravé pucolány. V případě umělých pucolánů jde tedy většinou o vysokodisperzní látky, obsahující amorfni nebo mikrokrytalický oxid křemičitý [1].

Popílky (FA, Fly Ash⁹¹) jsou pevné částice z aerosolu průmyslových exhalací zachycené na filtrech nebo v elektrostatickém poli. Identifikované součásti zahrnují metakaolinit, mullit a další minerály známé z průmyslových popelů a s nimi i částičky skla [2, 125]. Popílky se mohou před použitím upravovat tříděním a mletím. Postupy pro stanovení chemických, fyzikálně-chemických, mineralogických, fyzikálně-mechanických vlastností a postupy a kritéria ekologických vlastností včetně systému kontroly pro popílky pro stavební účely udává norma ČSN 72 2071: Popílek pro stavební účely - Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení ČSN 72 2071 z roku 2011.

Popílek se uplatňuje při výrobě betonů, betonových výrobků, pórobetonů, v cihlářské výrobě, při výrobě cementu, suchých omítkových, zdicích, závlivkových směsí a tmelů i umělého kameniva. Popílek a popílkové stabilizáty lze použít i jako výplňový materiál prostoru po těžbě nerostných surovin (povrchové a hlubinné doly) a pro sanaci a rekultivaci postižených území. Popílek, zejména stabilizovaný, nalézá široké uplatnění jako náhrada přírodních surovin na stavbách pozemních komunikací (ČSN 72 2072-7⁹²). Mezi řešenou problematiku v této oblasti se řadí uvolňování amoniaku (amonného skluzu) z popílku po zavedení SNCR (Selektivní nekatalytické redukce) [126] a technologických vod [127].

Popílky mají proměnlivé složení chemické, mineralogické i granulometrické, a to v závislosti na druhu spalovaného uhlí, technické řešení spalovacího procesu⁹³ a způsobu odlučování exhalátů. Popílek z antracitu, ale i černého uhlí obecně, má menší variabilitu vlastností, nicméně ~80 % u nás produkováných popílků pochází ze spalování uhlí hnědého. Podle mineralogického složení lze v popílcích určit složky [1, 128]:

- 1) Hydraulicky aktivní složky, které zahrnují křemičitany, hlinitany a železitany vápenaté, skla a hlinitokřemičité minerály.
- 2) Nehydraulické minerály, které někdy působí jako budiče hydraulicity, např. anhydrit, CaO a MgO.
- 3) Iniciační (budící) složky hydraulicity, např. sulfidy a alkalické soli.
- 4) Inaktivní látky, např. krystalický křemen, hematit, magnetit, mullit, kyselé silikáty, nově vzniklé uhličitany, aj.

Ztráta žiháním popílku nemá překročit 5 %⁹⁴. Svým chemickým složením může být popílek [128]:

- a) Křemičito-hlinitý, který má pucolánové vlastnosti s obsahem aktivního SiO_2 nejméně 25 % a obsahem aktivního CaO nejvíce 5 %.
- b) Vápenatý, který obsahuje více jak 5 % aktivního CaO. Pokud obsahuje 5 až 15 % aktivního CaO, musí obsahovat více jak 25 % aktivního SiO_2 .

⁸⁹ Teoretický hmotnostní úbytek při dehydroxylaci je 5 hm.%, tedy výrazně nižší než u kaolinitu.

⁹⁰ Vyhnut se částečné karbonataci bývá u těchto časově náročných experimentů obtížné. Často je také popisována přítomnost fáze $C_4A\bar{C}H_{11}$.

⁹¹ Tento termín byl zaveden v energetice kolem roku 1930.

⁹² Tuto oblast upravovala norma ČSN 72 2072-7: Popílek pro stavební účely - Část 7: Popílek pro stavbu pozemních komunikací, která byla zrušena k roku 2014.

⁹³ Popílek z mechanických odlučovačů je hrubší než z odlučovačů elektrostatických.

⁹⁴ Větší množství spalitelných látek (mechanického nedopalu) negativně ovlivňuje reaktivitu popílku.

Popílky bohaté na SiO₂ působí jako pucolány. Pucolanita se projevuje velmi pomalu a je prakticky zjištělná za 90 dní a v jistých případech nebyla ukončena ani po 14 letech. Definici, požadavky a kontrolu jakosti popílku do betonu udávala ČSN EN 450, která byla nahrazena normou ČSN EN 450-1+A1⁹⁵ a ČSN EN 450-2⁹⁶ [128].

Popílek zlepšuje zpracovatelnost čerstvého betonu, ale zvyšuje potřebný vodní součinitel, neboť část vody se spotřebuje k adsorpci na povrch zrn popílku. Maximální množství aktivního popílku se omezuje hmotnostním podílem [128]:

$$3.20a \quad \frac{m_p}{m_c} \leq 0,33;$$

kde m_p a m_c označuje hmotnost popílku a cementu.

Vodní součinitel (w) je definovaný vztahem a upravuje se podle rovnice

$$3.20b \quad w = \frac{m_v}{m_c + k \cdot m_p}$$

kde koeficient k má např. hodnotu 0,2 pro CEM I 32,5 a 0,4 pro CEM I 42,5 nebo 52,5. Index v , c a p v uvedeném pořadí označuje vodu, cement a popílek.

Fluidní popílek (FFP) vzniká spalováním jemně mletého uhlí a vápence (snížení emisí SO₂) ve fluidních kotlech (FBC, Fluidized Bed Combustion) v elektrárnách a teplárnách při teplotách blízkých 800 °C – 850 °C [129]. Postupy pro zpracování produktů fluidního spalování, které zahrnují:

- 1) Fluidní popel z lože,
- 2) Fluidní popílek z filtru,
- 3) Fluidní popílek z cyklónu,
- 4) Směs fluidních popelů a fluidních popílků,

udává norma ČSN 72 2080 [130] : Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely - Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení. S ohledem na aplikaci fluidních popílků v žárovzdorných materiálech, se fluidní ložový popílek ukázal jako surovina nevhodná, a to kvůli vysokému obsahu volného vápna [131].

Křemičité úlety (mikrosilika) jsou odpadem některých hutnických provozů⁹⁸, např. výroby křemíku nebo ferosilicia, který se v betonu využívá již více jak 70 let. Z hlediska fázového a chemického složení jde o amorfní oxid křemičitý (90 až 98 %) s malým množstvím oxidu hlinitého, železitého a amorfního uhlíku. Vedle toho, může obsahovat i malé množství cristobalitu. V současné době se však již účelově vyrábějí a jsou komerčně dodávány ve formě prášku i suspenzí. Křemičité úlety jsou aktivní příměsí do cementu i betonu, kde zlepšují jeho vlastnosti, zvyšují pevnost a odolnost proti agresivnímu prostředí. Rovněž omezují alkalický rozpad kameniva a omezují difúzi CO₂ do betonu. Jejich velký měrný povrch (15 000 až 25 000 m²·kg⁻¹) se projeví vyšším množstvím vody, které je potřebné pro dosažení stejné zpracovatelnosti [71, 128].

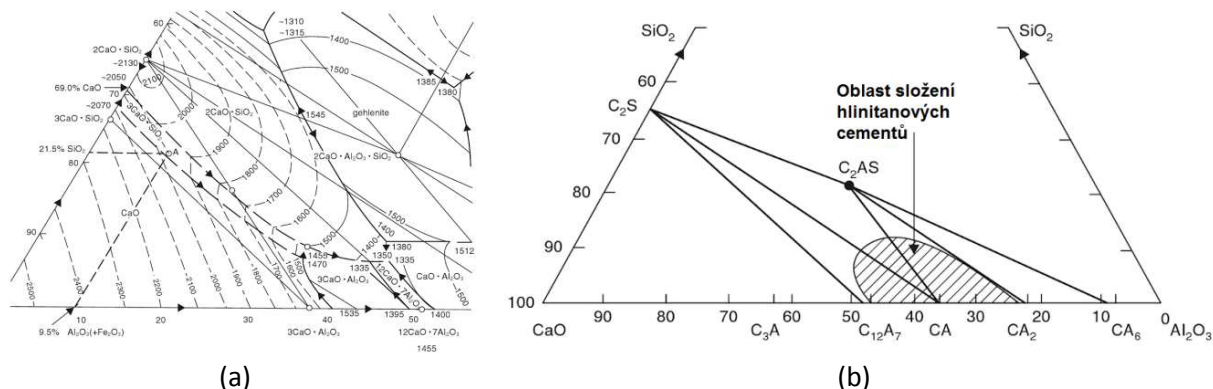
⁹⁵ Popílek do betonu - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody.

⁹⁶ Popílek do betonu - Část 2: Hodnocení shody.

⁹⁸ Při těchto výrobcích kondenzuje z plynné fáze ve formě velmi malých kulovitých částic s průměrem 0,1 až 0,2 μm.

4 Hydratace hlinitanového cementu

Hlinitanový (aluminátový) cement⁹⁹ (HC, CAC¹⁰⁰) je hydraulické pojivo (2), jehož hlavními složkami jsou hlinitany vápenaté (Ca-hlinitany), zejména kalcium-aluminát ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, CA, typicky HC obsahuje 60 až 70 % [132]). Od OPC (3) se HC liší tím, že má vyšší počáteční pevnosti a tvrdnutí probíhá za značného vývoje hydratačního tepla. Hlinitanový cement se také často používá na nádrže pro síranové i minerální vody a zejména k výrobě žárobetonů [2, 3, 71, 133]. Základní fáze CAC (obr. 4.1) jsou CA (krotit), CA_2 (grossit), CA_6 (hibonit), C_{12}A_7 (mayerit), C_2S (larnit), C_2AS (gehlenit) a C_4AF (brownmillerit) [36, 71, 134, 135]. Reaktivita CA fází obecně roste s hodnotou poměru C/A [136].



Obr. 4.1: Ternární systém $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (a) s vyznačenou oblastí složení (b) hlinitanových cementů¹⁰¹ [135].

Tyto netvarové, hydraulickou vazbou spojené, žárovzdorné materiály se používají na monolitické nebo prefabrikované stavby žárovzdorných vyzdívek pecí, jako malty a tmely, opravárenské směsi nebo nátěry [137]. Zatímco běžný hlinitanový cement obsahuje ~40 % Al_2O_3 , pro žárovzdorné účely se jeho obsah zvyšuje až na 80 % (Secar 80). Žárové vlastnosti však snižuje obsah Fe_2O_3 , který se podílí na vzniku ternárních eutektik s nízkou teplotou tavení (od 1192 °C). Odolnost žárobetonu proti vysokým teplotám závisí nejen na složení hlinitanového cementu, ale též na použitém kamenivu (tabulární korund¹⁰², bílý korund, elektro-korund, šamot, lupek, cihelná drť, aj.) [36, 39, 137].

Hlinitanový cement byl vyvinutý koncem devatenáctého století. Měl být používán jako alternativa ke křemičitanovému (portlandskému) cementu pro použití k ochraně stavebních prvků proti vlivu síranů. Hydratace hlinitanového cementu (4.1.2) se zásadně odlišuje od hydratace portlandského cementu, poněvadž vznikající hydráty hlinitanů vápenatých závisí na teplotě¹⁰³, při které hydratace probíhá. Nesprávné pochopení tohoto procesu hydratace a následné konverze a neúspěšná snaha o udržení dočasných vysokých pevností vedla v některých zemích v šedesátých a sedmdesátých letech k haváriím. V důsledku toho hlinitanový cement byl a zůstává v některých zemích vyřazen ze seznamu cementů, jejichž použití je pro konstrukční beton povoleno. Všeobecnou definici hlinitanového cementu a jeho složení uvádí technická norma ČSN EN 14647: Hlinitanový cement - Složení, specifikace a kritéria shody [3, 128, 138].

⁹⁹ Také vysoce hlinitanový cement a hlinitanový cement tavený (ČSN EN 14647).

¹⁰⁰ Zkratka „Calcium Aluminate Cement“, ve francouzštině také „Ciment fondu“.

¹⁰¹ Je nutné zdůraznit, že pro vyznačení složení HC je vhodnější použít ternární systém $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Existuje také značná podobnost mezi hydráty vznikajícími v soustavě $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, např. kubický C_3AH_6 a Fe_3AH_6 , obecně jsou však hydráty železitanů vápenatých méně stabilní.

¹⁰² Tabular alumina, jde o velmi čistý korund s nízkou porositou a kontrolovaným tvarem i velikostí částic. Výroba zahrnuje Bayerův proces, za kterým následuje kalcinace při teplotách nad 1925°C, tj. teplotách jen o málo nižších než je teplota tání.

¹⁰³ A to i přesto, že v systému $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ existují pouze tři termodynamicky stabilní sloučeniny, kterými jsou: hydrogranát (C_3AH_6), gibbsit (hydrargillit, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) a portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

4.1.1 Výroba hlinitanového cementu

Nejčastěji se hlinitanový cement vyrábí tavením v plamenné nebo elektrické obloukové peci¹⁰⁴, a to při teplotách okolo 1 600°C. Surovinou pro výrobu hlinitanového cementu je vápenec, případně vápno (pro elektrické pece) a bauxit. Obsah oxidu křemičitého v surovině by měl být nízký, aby se zabránilo vzniku většího množství gehlenitu (C₂AS) a larnitu (β-C₂S) [3,39,71]. Zbarvení hlinitanového cementu je do značné míry závislé na obsahu železa v použité surovině [71].

S ohledem na způsob výroby není nutné jemné mletí směsi těchto surovin, ale postačí jejich pouhé rozdrcení. Produkt se má na rozdíl od výroby portlandského cementu ochlazovat pomalu tak, aby vzniklo požadované fázové složení. Obsah železa lze snížit redukčním tavením, v jehož průběhu se ze vsázky separuje kovové železo. V případě, že se hlinitanový cement vyrábí slinováním briket nebo granulí (1 250°C), je již nutné jemné mletí surovin. Produkt vysokoteplotního zpracování (slínek) se pak v kulových mlýnech rozemílá na práškový cement, přičemž požadavky na velikost částic jsou stejné nebo jsou požadována menší zrna, než tomu je u portlandského cementu. Důvodem je to, že hlinitanové cementy jsou ve styku s vodou reaktivnější [3].

4.1.2 Hydratace hlinitanového cementu

Průběh hydratace hlinitanového cementu je značně ovlivněný teplotou [134]. Při teplotě ~10°C je hlavním produktem hydratace hexagonální CAH₁₀¹⁰⁵ [36, 71,134, 139, 140]:



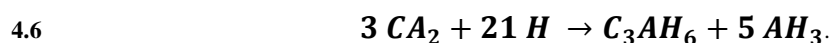
Z hlediska mechanismu jde o reakci „přes roztok“, kdy se CA rozpouští a z přesyceného roztoku nebo metastabilního gelu krystalizuje CAH₁₀. Vznikat může také amorfní hydroxid hlinitý (AH₃ gel) a v případě, že poměr CaO/Al₂O₃ je vyšší než 1, může se hydratací CA₂ nebo konverzí CAH₁₀ tvořit i malé množství hexagonálního hydrátu C₂AH₈¹⁰⁶. S teplotou rostoucí ke 30°C se však tento hydrát stává společně s AH₃ hlavním produktem hydratace CAC:



Při teplotě 50°C jsou pak jedinými produkty hydratace hlinitanového cementu hydrogranát¹⁰⁷ (obr. 3.20(b)) a gibbsit, který se tvoří namísto AH₃ gelu [71, 124, 134]:



S ohledem na množství vody, které je ve výše uvedených hydrátech vázané, klesá s rostoucí teplotou i potřebný vodní součinitel, kdy hodnota *w/c* = 1,13 pro rov. 4.1, *w/c* = 0,63 pro rov. 4.2 a *w/c* = 0,46 pro rov. 4.3 [71]. Analogické reakce je pak možné napsat pro pomalejší průběh hydratace CA₂ [134]:



¹⁰⁴ Důvodem proč nelze k výrobě hlinitanových cementů s nízkým nebo středním obsahem oxidu hlinitého použít šachtové nebo rotační pece, které jsou běžné při produkci cementu portlandského, je to, že teplotní interval mezi počátkem tavení a kompletním roztavením je příliš úzký, tj. nedovoluje realizovat stav, v němž tavenina koexistuje s pevnou fází. Také viskozita taveniny je mnohem nižší, než tomu je při výpalu slínku portlandského cementu.

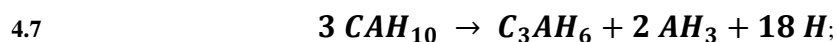
¹⁰⁵ Mezi hydratačními produkty může být CAH₁₀ přítomen až do teploty ~27 °C. Ne příliš dobře krystalický charakter částic, činí obtíže při jeho identifikaci metodami rentgenové difrakce. Dehydratuje v rozmezí 120 až 130°C, tj. při nejnižší teplotě ze všech produktů hydratace CAC.

¹⁰⁶ K dehydrataci C₂AH₈ dochází na rozmezí teploty 210 až 230 °C.

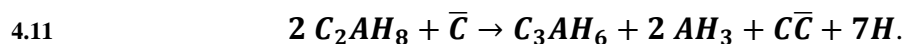
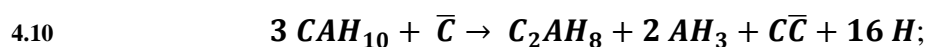
¹⁰⁷ Struktura katoitu byla již popsána v části 3.2. V rozmezí teploty 300 až 350°C C₃AH₆ částečně dehydratuje na fázi C₃AH_{1,5}, která se rozkládá až při teplotě ~500 °C.

Z uvedených reakcí 4.4 až 4.6 je tak zřejmé, že hydratace grossitu (CA_2) navyšuje množství vzniklého AH_3 . Z uvedených rovnic je také zřejmé, že při hydrataci CA i CA_2 se portlandit (CH) netvoří [36].

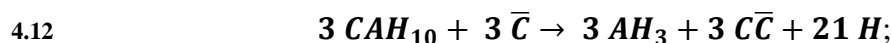
Základním nedostatkem při použití hlinitanových cementů je přeměna metastabilních hydrátů CAH_{10} a C_2AH_8 na termodynamicky stabilní hydrogranát¹⁰⁸ [36, 39, 71, 134, 141]:



Vznik C_3AH_6 také podporuje přimísení vápna nebo portlandského cementu a z tohoto důvodu by se hlinitanový cement neměl s těmito maltovinami mísit, tedy pokud není účelem zkrácení doby tuhnutí [3]. Hydrogranát má vyšší hustotu než metastabilní fáze a přeměna je tak spojena s objemovou změnou, která má za následek značné zvýšení porosity a tvorbu trhlinek¹⁰⁹, tj. výrazné zhoršení pevnosti [134, 141]. V případě zrání v atmosféře oxidu uhličitého, kdy se na vzniku hydrogranátu podílejí reakce [141]:



již nejsou objemové změny v průběhu přeměny tak výrazné. Pro reakci CAH_{10} s oxidem uhličitým se také uvádí reakce [36]:

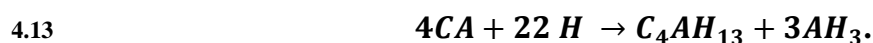


Při těchto reakcích klesá pH z původních 11,5 až 11,7 na hodnotu nižší než 9, takže použitá ocel přestane být chráněna proti korozi [36].

Je dobře známo, že tuhnutí hlinitanového cementu ze všech solí alkalických kovů¹¹⁰ nejvíce urychlují soli lithia [140, 142, 143], například Li_2SO_4 a Li_2CO_3 , přičemž tento vliv je v odborné literatuře zdůvodňován [132, 139, 140, 145]:

- 1) Srážením lithných hydroaluminátů, které slouží jako nukleační centra dalších produktů hydratace, např. CAH_{10} a C_2AH_8 [144]. Rychleji také probíhá přeměna těchto hydrátů na kubický hydrogranát (C_3AH_6) [132].
- 2) Srážením přechodné fáze lithných hydroaluminátů (LA_2H_{10}), která zabraňuje vzniku nepropustné vrstvy na povrchu zrn CA . Substituce vápníku za lithium pak tuto přechodnou fázi transformuje v hydráty CAH_{10} a C_2AH_8 . Kationty lithia, které se při tomto procesu znovu uvolňují do roztoku, opět vytváří LA_2H_{10} a celý proces se tak cyklicky opakuje.

V přítomnosti lithných solí byl při hydrataci za běžné teploty pozorován vznik hydrátu C_4AH_{13} [132, 145]:



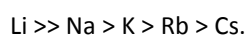
Přeměnu této fáze na termodynamicky stabilní hydrogranát lze popsat rovnicí:



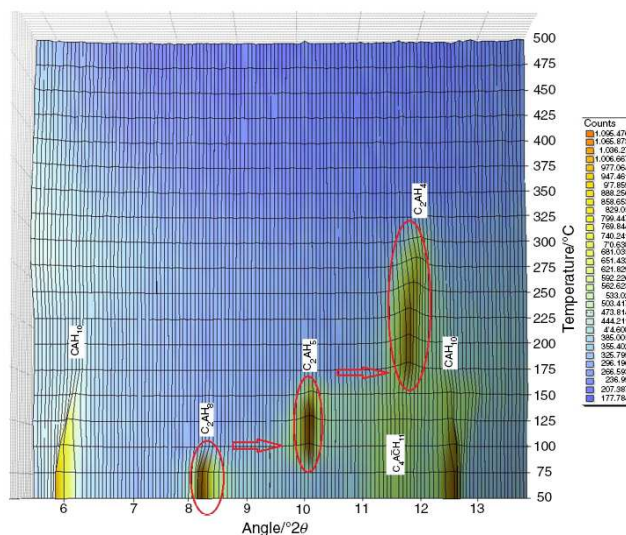
¹⁰⁸ Přeměna hydrátu CAH_{10} na C_3AH_6 nikdy neprobíhá přímo, ale vždy vzniká meziprodukt C_2AH_8 a to i za zvýšených teplot. Z hlediska mechanismu jde pak o reakci „přes roztok“. Při teplotách blízkých bodu mrazu pak tato přeměna může trvat i několik let. Vedle kubické (α), je známa hexagonální (β) a romboická (γ) modifikace.

¹⁰⁹ Efekt je podobný jako při odloučení vody.

¹¹⁰ Vliv kationtu v soli alkalického kovu na urychlení tuhnutí hlinitanového cementu lze shrnout následující řadou:



O podstatných výsledcích výzkumu v oblasti hydratace hlinitanového cementu pojednává publikace [146]. V této práci je studován průběh hydratace synteticky připravených fází v soustavě $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, které zahrnují CA, CA_2 , C_{12}A_7 a C_3A , při teplotě 26°C a pH 6, 9, 11 a 13. Za této teploty, jsou hlavními produkty procesu hydratace hlinitanového cementu (obr. 4.2) hexagonální fáze CAH_{10} (rov. 4.1) a C_2AH_8 (rov. 4.2).



Obr. 4.2: HT-XRD analýza hydratačních produktů hlinitanového cementu měřená do teploty 500°C [146].

Bylo zjištěno, že rychlost hydratace CA se významným způsobem snižuje při pH = 9. Při tomto pH se také netvoří fáze CAH_{10} . S rostoucím pH, se pak rychlost hydratace zvyšuje a zároveň roste zastoupení CAH_{10} mezi produkty. Hlavním produktem hydratace CA_2 je C_2AH_8 (rov. 4.5). Výjimkou je pak pouze pH = 11, při kterém vzniká také podstatné množství CAH_{10} (4.4). Při nízkém pH (6 až 9) se také dočasně pozastavuje hydratace C_{12}A_7 , mayenitu. Mayenit je jednou z kalcium aluminátových fází která může vznikat mezi ostatními CA fázemi při výrobě hlinitanového cementu. Hlavním produktem hydratace C_3A je C_3AH_6 , přičemž tento proces hodnota pH téměř neovlivňuje. V případě, že pufr obsahuje Na_2CO_3 (pH 11), obsahují hydratační produkty (obr. 4.2) také malé množství $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ [146].

Chování produktů hydratace s rostoucí teplotou (obr. 4.2) ukazuje, že C_2AH_8 při teplotě ~71 °C částečně dehydratuje na fázi C_2AH_5 , která se od teploty 132°C dále rozkládá na C_2AH_4 . Tepelný rozklad CAH_{10} dosahuje maximální rychlosti při 85 °C. Od teploty 143 °C probíhá tepelný rozklad $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ [146].

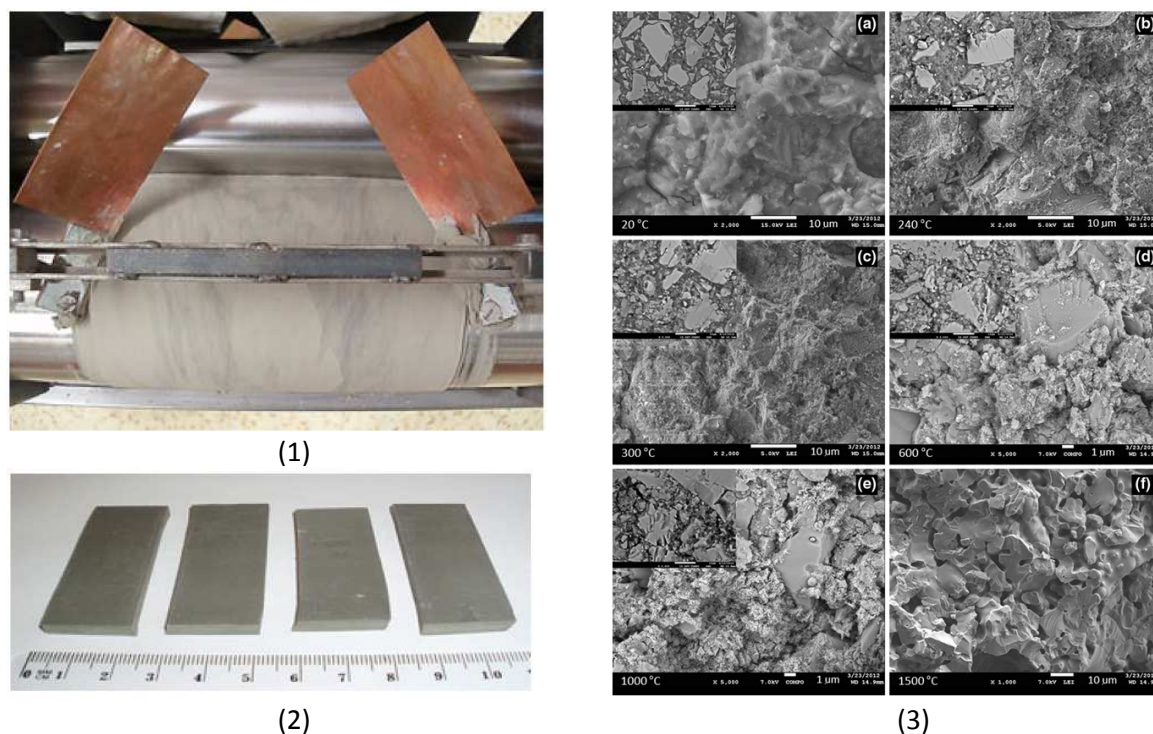
Hlinitanového cementu bylo ve výzkumu a materiálovém vývoji také použito k přípravě MDF (Macro Defect Free) kompozitů [147] a tepelně izolačních pěn pro žárovzdorné aplikace [148,149], které jsou popsány dále.

4.1.3 MDF kompozity

MDF (Macro Defect Free) kompozity¹¹¹ jsou velmi perspektivní skupinou materiálů sestávající se z anorganického pojiva a organického polymeru, nejčastěji hlinitanového, sulfoaluminátového nebo železitanového cementu a polyvinylalkoholu nebo jiného ve vodě rozpustného polymeru, například hydroxypropylmethylcelulózy (HPMC). Vyznačují se neobvyčejnými mechanickými vlastnostmi, například pevností v tahu za ohybu vyšší než 200 MPa. Často zmiňovanou nevýhodou těchto materiálů je však jejich citlivost k absorbované vlhkosti způsobující zhoršení mechanických vlastností

¹¹¹ Tyto materiály byly vyvinuty J. D. Birchellem a jeho spolupracovníky na začátku osmdesátých let minulého století, kteří také jako první vyrobili „cementovou pružinu“. Young (1995) pro tyto materiály navrhl označení OCC (Organo-Cement-Composite). [147]

[71, 147, 150, 151, 152]. Použití hlinitanového cementu v jejich přípravě je však také číní materiálem perspektivním pro žárovzdorné aplikace [147].

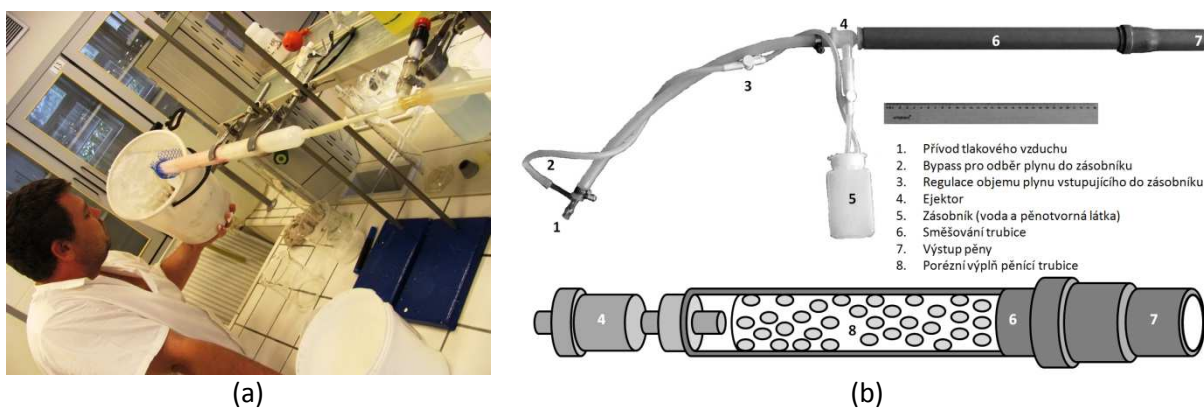


Obr. 4.3: Příprava MDF kompozitu na bázi hlinitanového cementu s PVA s použitím „twin-roll mixeru“ (1) a vzorky MDF kompozitu pro mechanické testování (2). Elektronová mikroskopie (3) lomové plochy MDF kompozitu (a) po vystavení materiálu teplotě: 240°C (b), 300°C (c), 600°C (d), 1000°C (e) a 1500°C (f) [147].

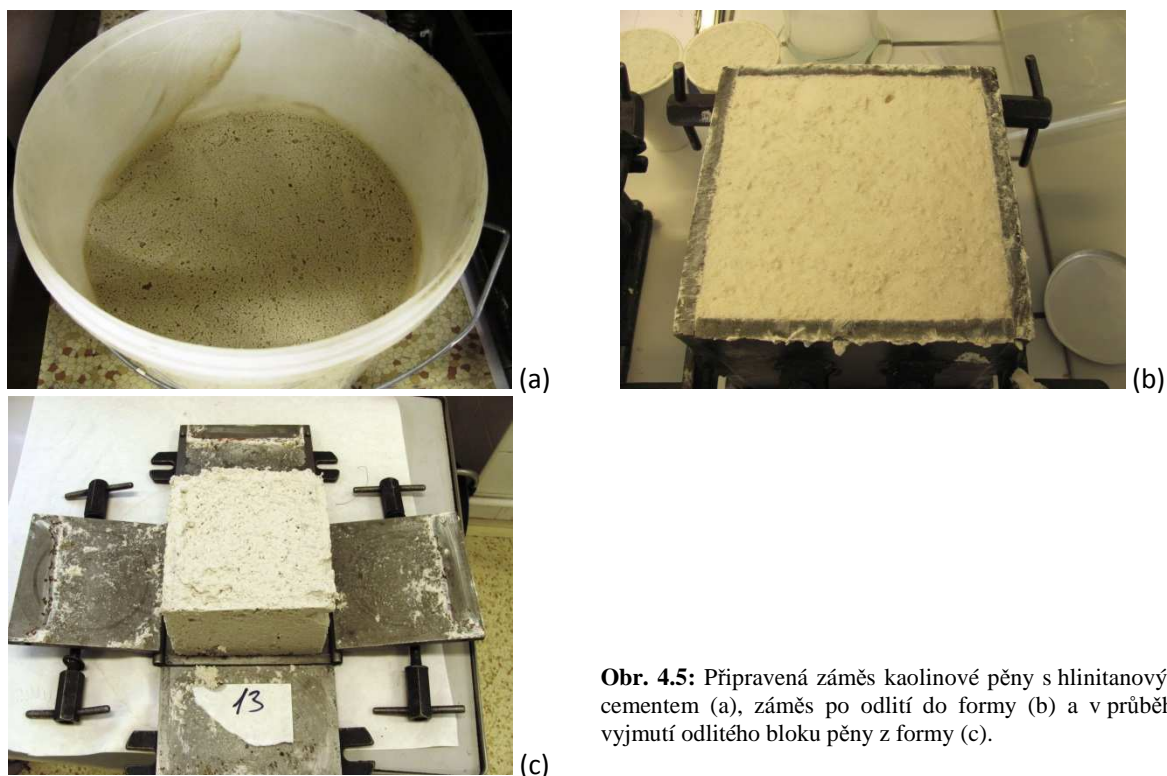
Výzkumem v této oblasti se zabývá publikace [147]. Z výsledků plyne, že pevnost v tahu za ohybu se u MDF kompozitů začíná snižovat při teplotách vyšších než 240 °C, a to v důsledku vysoušení polymerní matrice. Nad 1500 °C, kdy vzrůstá uplatnění keramické vazby, nabývá materiál opět vysokých pevností.

4.1.4 Keramické pěny pojené hydraulickým pojivem na bázi hlinitanového cementu

Typické pěny jsou značně hrubé vysoce koncentrované disperze plynu (obvykle vzduchu) v kapalině. Bublinky plynu mají v takových soustavách rozměr několika milimetrů a v jednotlivých případech i centimetrů. Nadbytek plynné fáze a vzájemné stlačování způsobuje, že bublinky nemají sférický tvar, ale tvoří polyedrické buňky se strukturou podobnou plástvi [153]. Výzkumem zaměřeným na přípravu a vlastnosti keramických izolačních pěn se zabývají publikace [148, 149] První z nich o pění kaolinové, ze které je možné připravovat žárovzdorné materiály o extrémně nízké objemové hmotnosti.

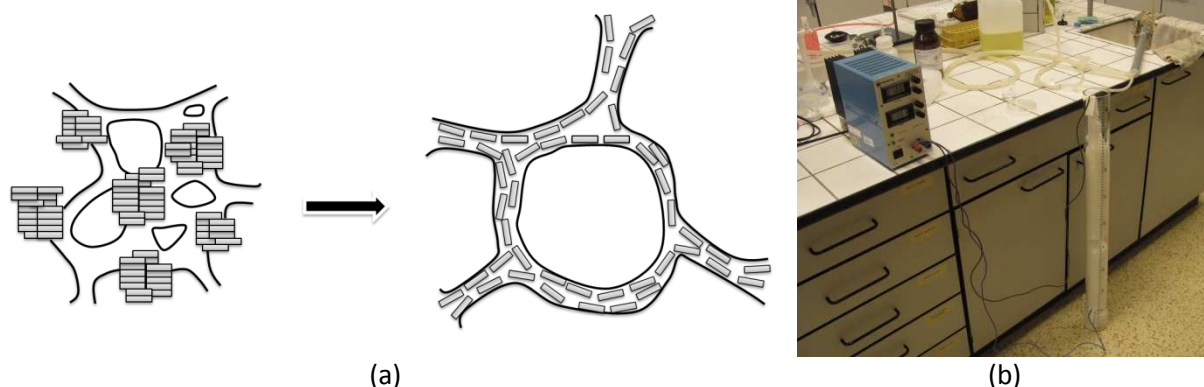


Obr. 4.4: Prototyp (a) a upravená forma zařízení použitého pro přípravu záměs vylehčující pěny (b).



Obr. 4.5: Připravená záměs kaolinové pěny s hlinitanovým cementem (a), záměs po odlití do formy (b) a v průběhu vyjmutí odlitého bloku pěny z formy (c).

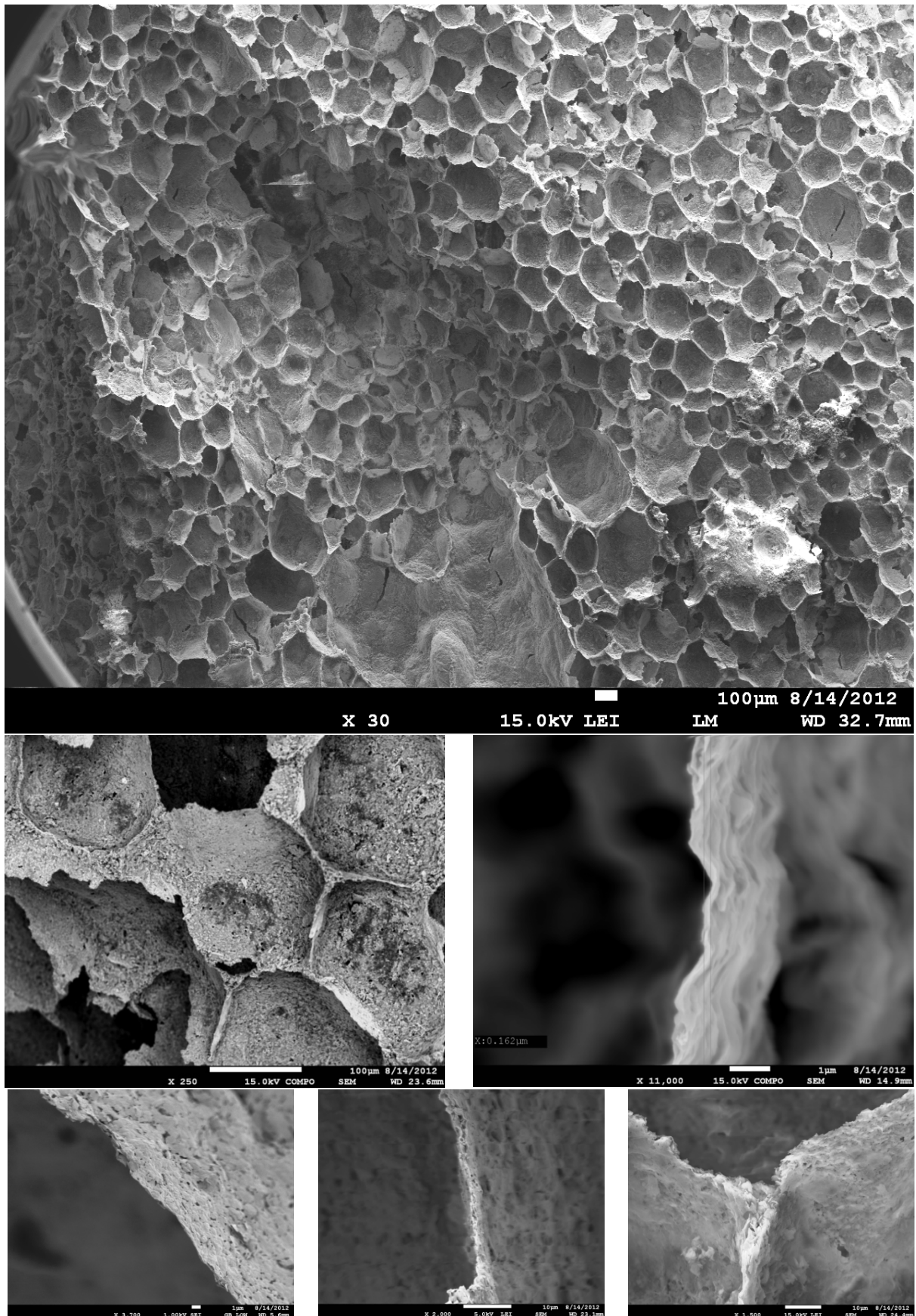
Zdůvodnění vlivu kaolinitu na strukturní stabilitu pěny (obr. 4.4) ilustruje obr. 4.6(a). Voda povrch částic kaolinitu dobře smáčí, to má za následek rozdělení aglomerátů původních částic, které se rozmístí u povrchu ze strany kapalně fáze¹¹². Vytvoří se tak jakýsi „krunýř“, který zafixuje strukturu původní pěny za současného poklesu povrchové (mezifázové) energie systému a děj je tedy samovolný. Uvedený proces tak umožní, že síla stěny bubliny se u pěny vypálené na teplotu 1250 °C pohybuje v rozmezí desítek nanometrů (obr. 4.7), tj. méně, než činí rozměry agregátů kaolinitu v použitém kaolinu (Sedlec Ia).



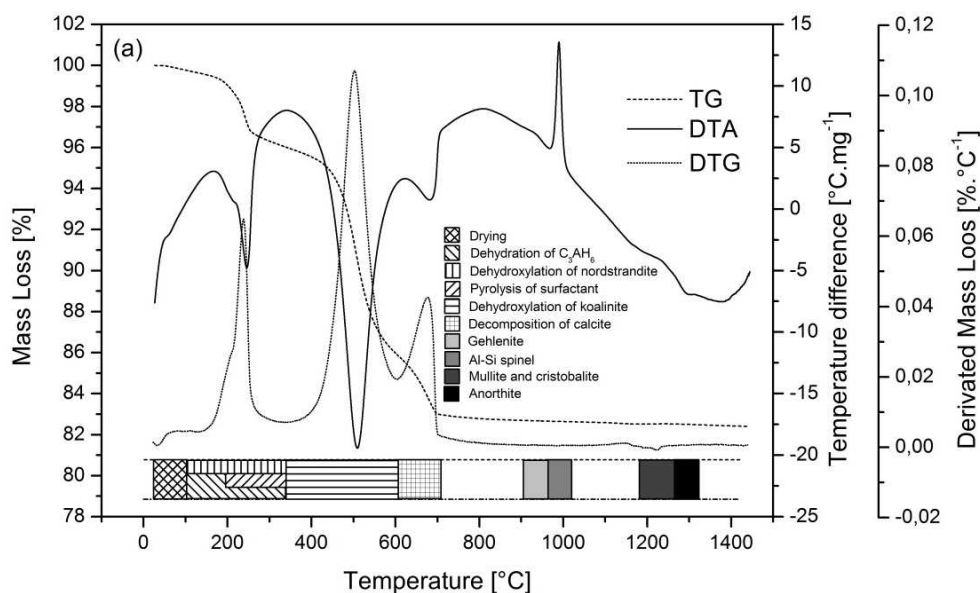
Obr. 4.6: Redistribuce kaolinitových částic kopíruje strukturu pěny (a) a výzkum možností zvýšení stability připravených pěn (b).

Vedle odstátí přebytečné vody a přidání porézní látky s velkým měrným povrchem, tj. látky odnímající vodu, například křemeliny, byly studovány možnosti použití elektrokinetických jevů pro stabilizaci pěn v průběh tuhnutí záměsi (obr. 4.6(b)). Napěněná suspenze byla po té odlita do kovové formy (obr. 4.5) a po zatuhnutí sušena.

¹¹²⁾ U hydrofobně se chovajících silikátů, například masku, lze očekávat, že tomu bude naopak, tj. částice budou ze strany fáze plynné, nebo se dle intenzity pění vytvoří izolované bubliny obklopené silnou vrstvou pevné fáze.



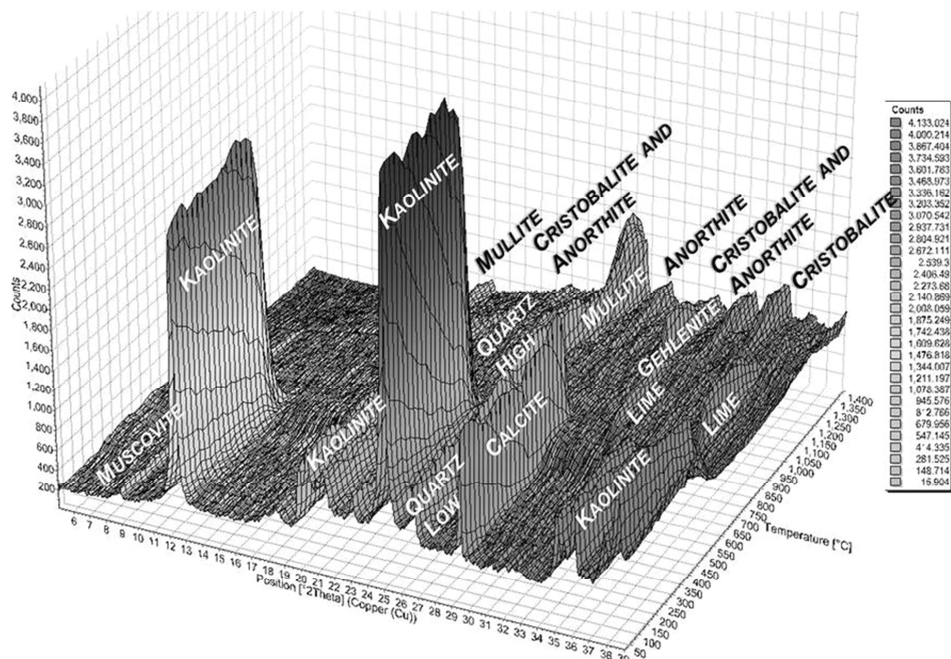
Obr. 4.7: Elektronová mikroskopie vypálené tepelně izolační pěny na bázi kaolinitu pro žárovzdorné aplikace.



Obr. 4.8: TG-DTA s interpretací dějů, které probíhají při výpalu keramické pěny.

Procesy probíhající při výpalu byly studovány metodami termické analýzy (obr. 4.8) a vysokoteplotní rentgenové difrakční analýzy (obr. 4.9). Probíhající děje zahrnují zejména následující procesy:

- 1) Dosažení zbytkové vlhkosti.
- 2) Tepelný rozklad produktů hydratace hlinitanového cementu (C_3AH_6 a AH_3).
- 3) Pyrolýza zpěňovací přísady.
- 4) Dehydroxylace kaolinitu na metakaolinitu (rov.3.18).
- 5) Rozklad kalcitu na CaO a CO_2 .
- 6) Vznik nově tvořených fází (gehlenit, Al-Si spinel) další přeměnou nebo vzájemnou reakcí mezi produkty rozkladu výše uvedených fází.
- 7) Dosažení rovnovážného (teplotě odpovídajícího složení), které zahrnuje fáze, jako jsou mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), cristobalit ($c-SiO_2$) a anortit ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).



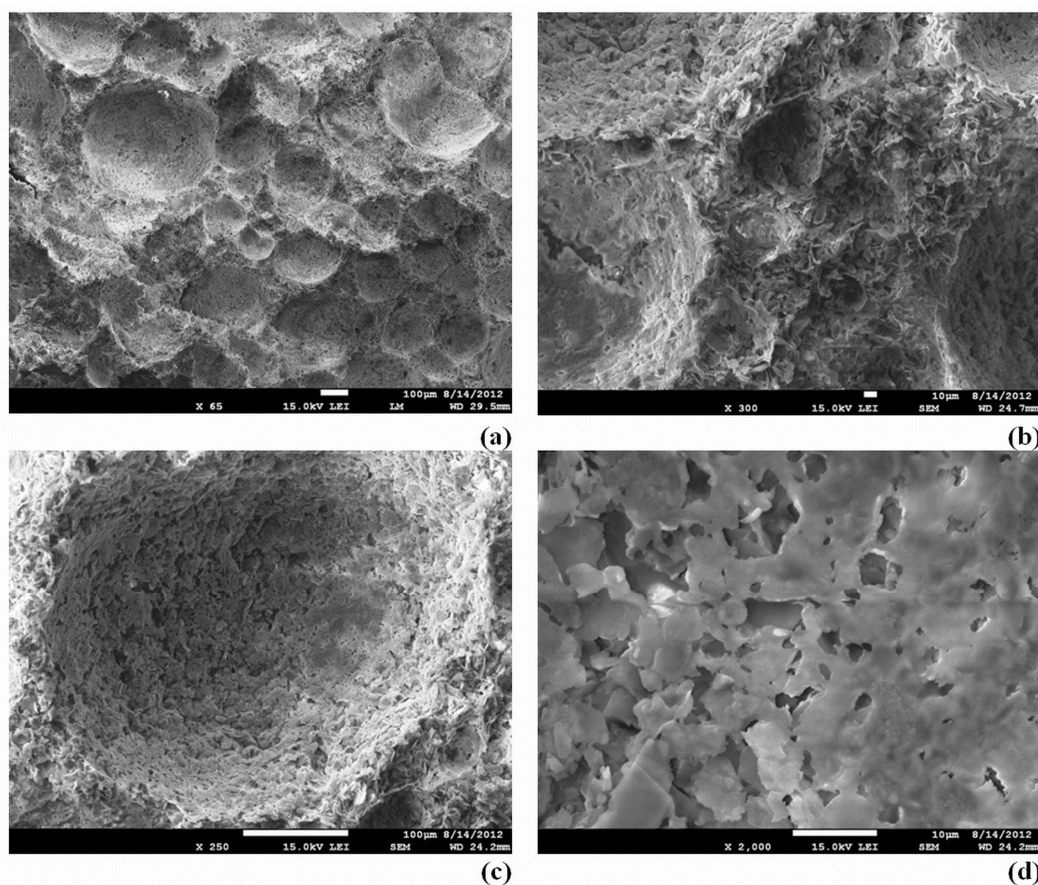
Obr. 4.9: HT-XRD analýza ukazující změny ve fázovém složení keramické pěny v průběhu jejího tepelného zpracování na teplotu 1400°C.

Analogickým způsobem připravená tepelně izolační pěna založená na mastku ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [154, 155]), která byla opět pojena hydraulickou vazbou na bázi vysocelhlinitanového cementu (obr.4.10). Postup přípravy, podmínky výpalu a vlastnosti takto připravených vzorků shrnuje publikace [149].

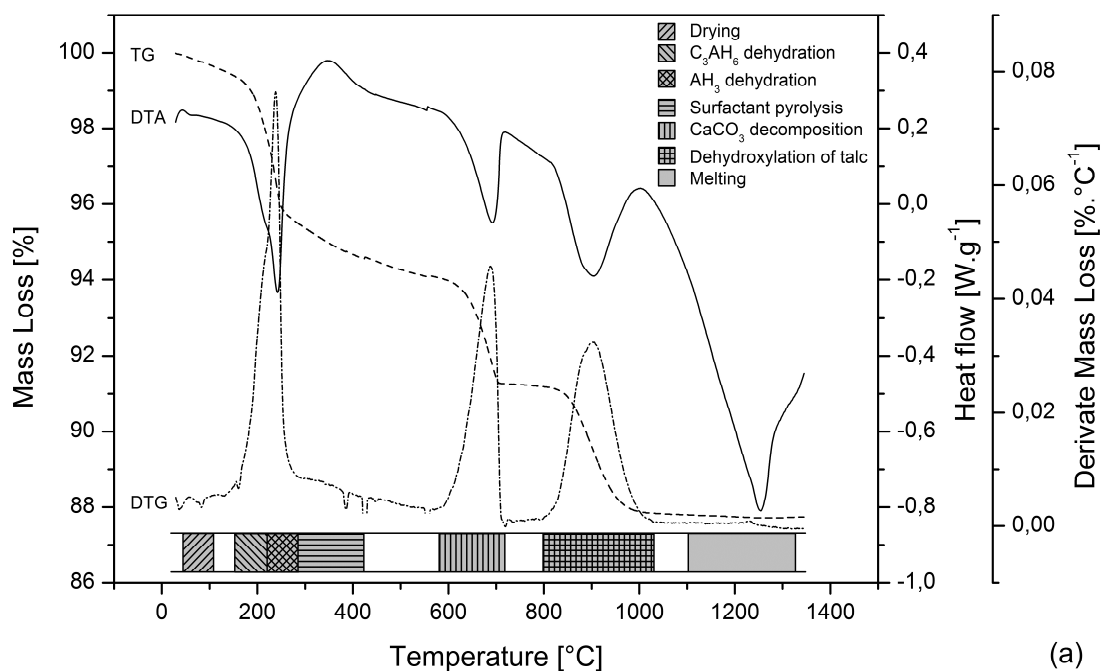


Obr.4.10: Fotografie odlitého a vypáleného bloku keramické pěny na bázi mastku.

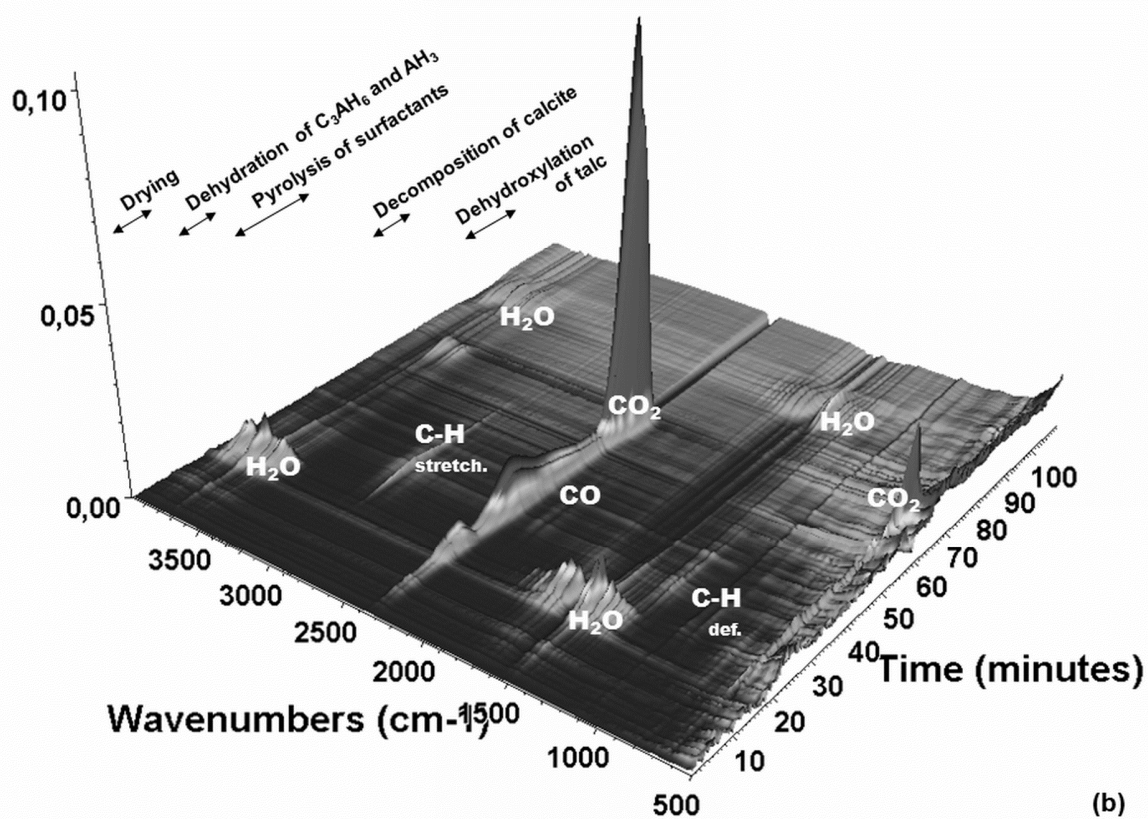
Lze očekávat, že hydrofobní charakter mastku vede ke struktuře zcela odlišné od pěny na bázi kaolinitu (obr. 4.11). Z výsledků elektronové mikroskopie plyne, že mastkové pěny postrádají jemnou strukturu, která je typická pro pěny připravené s použitím kaolinové suroviny. Namísto polyedrických buněk mají bublinky spíše sférický tvar s výrazně silnějšími stěnami.



Obr. 4.11: Elektronová mikroskopie vypálené tepelně izolační pěny na bázi mastku pro žárovzdorné aplikace.

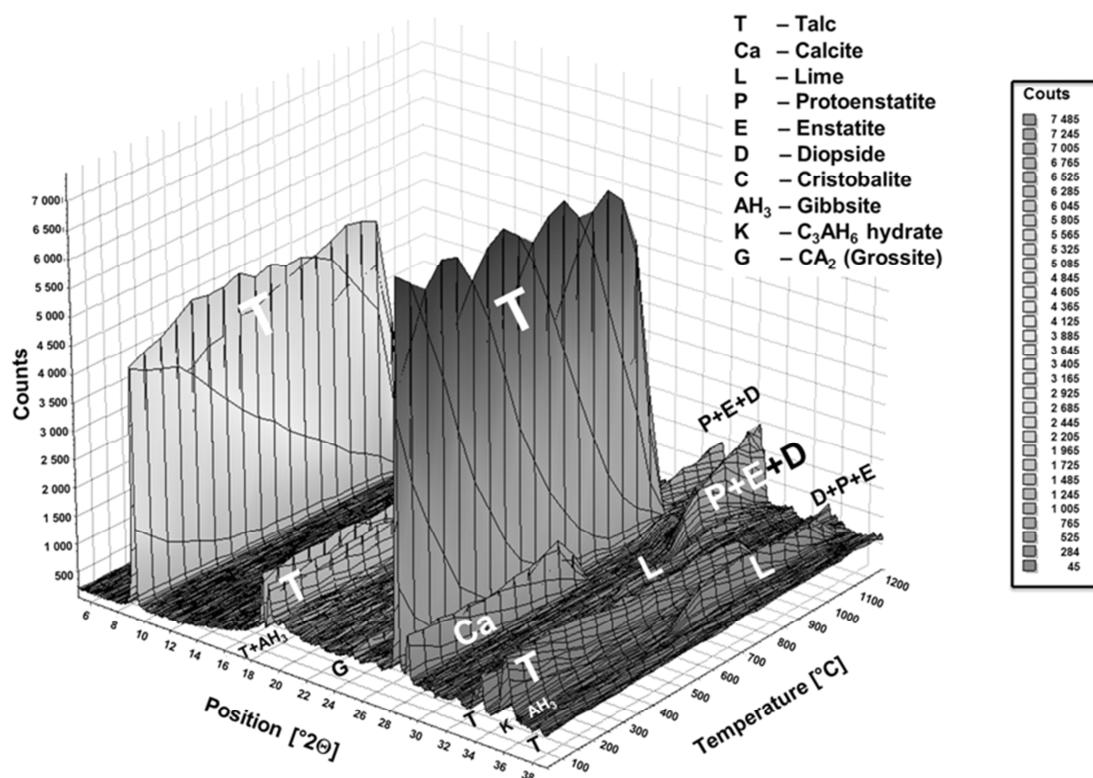


(a)



(b)

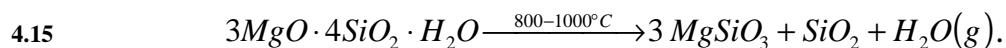
Obr. 4.12: Simultánní TG-DTA (a) a EGA (b) s interpretací dějů, které probíhají při výpalu keramické pěny a identifikací plynů vznikajících při rozkladu pojivové fáze, mastku a pyrolýze zpěňovací přísady.



Obr. 4.13: HT-XRD analýza ukazující změny ve fázovém složení keramické pěny v průběhu jejího tepelného zpracování na teplotu 1200°C.

Výsledky simultánní TG-DTA a EGA ukazují, že procesy spojené s rozkladem produktů hydratace hlinitanového cementu, pyrolýzou zpěňovací přísady a rozkladem kalcitu jsou u obou pěn analogické. Na tyto děje pak navazuje:

- 1) Dehydroxylace masku spojená s jeho rozkladem na enstatit¹¹³ ($MgSiO_3$) a amorfni oxid křemičitý [137, 156, 157]:



- 2) Vznik cristobalitu krystalizací amorfniho oxidu křemičitého.
- 3) Vznik diopsidu ($CaMgSi_2O_6$ [158, 159]) reakcí oxidu vápenatého (z rozkladu kalcitu) s produkty tepelného rozkladu masku:



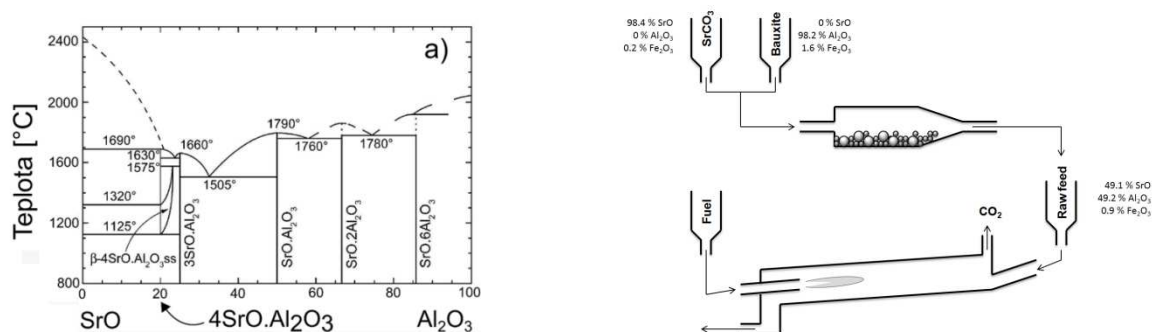
který je vedle protoenstatit a cristobalitu další rovnovážnou fází v ternárním systému CaO-MgO-SiO₂.

Výsledky EGA dále ukazují, že průběh pyrolýzy zpěňovací přísady je spojený s vytvořením redukčních podmínek v páleném materiálu. Výsledné rovnovážné složení je pak patrné z výsledků vysokoteplotní rentgenové difrakční analýzy na obr. 4.13.

¹¹³ Enstatit má několik modifikací, které zahrnují nízkoteplotní klinoenstatit, vysokoteplotní klinoenstatit a protoenstatit. Při teplotě 1250 °C s klinoenstatit vratně přeměňuje na protoenstatit. Sloučenina pak inkongruentně taje při teplotě 1537 °C.

5 Hydratace stroncium-aluminátového (strontnatého) cementu

Strontnatý cement, ve kterém je vápník nahrazený stronciem¹¹⁴, je velmi odolný k chemickým účinkům¹¹⁵ [1, 3]. Strontnatý cement může být připravený z přibližně ekvimolární směsi SrCO₃ a Al₂O₃, a to slinováním bez účasti taveniny při teplotách okolo 1500 °C. Základní fází strontnatého cementu je stroncium aluminát (SrAl₂O₄, SrO·Al₂O₆), ale stroncium hexaaluminát (SrO·6Al₂O₃) může být rovněž přítomen. Z hlediska technických aplikací je zajímavá především možnost připravit žárobetony pro teploty vyšší než 2000 °C [71]. O výsledcích výzkumu zaměřeného na tento typ netradičního pojiva pojednává publikace [160], a více podrobněji také monografie [161]. V rámci materiálového vývoje bylo strontnatého cementu použito k přípravě MDF kompozitu¹¹⁶, rozpínavých cementů, hutných a lehčených žárovzdorných hmot, ale také izolačních pěn.



Obr. 5.1: Rovnovázný fázový diagram soustavy SrO-Al₂O₃ (a) a schématické znázornění procesu syntézy stroncium aluminátového slinku (b) [161].

Přestože rovnovážný fázový diagram v systému SrO – Al₂O₃ (obr. 5.1) obsahuje více binárních sloučenin a tuhý roztok β-Sr₄A¹¹⁷, z hlediska svých hydraulických vlastností, byly studovány především sloučeniny Sr₃A (Sr₃Al₂O₆, hlinitan tristrontnatý) a SrA (SrAl₂O₄, hlinitan strontnatý). Ty byly připraveny výpalem (1600 °C, 2 h, superkanthalová pec) ekvimolární směsi uhličitanu strontnatého (SrCO₃, SrC) s korundem (A)¹¹⁸.

Tento proces přípravy strontnatého cementu lze pak popsat rovnicí [160]:



která však nevystihuje komplexnost této heterogenní reakce, a také nezahrnuje meziproducty a vedlejší produkty procesu, zejména Sr₃A a SrA₆. Zatímco mechanismus a kinetika tepelného rozkladu ortorombické (α) a hexagonální modifikace (β) uhličitanu strontnatého je popsána samostatně v práci [162], o přípravě a hydrataci stroncium aluminátu pojednávají následující publikace [160, 161].

V rozporu se zjištěním o pomalé hydrataci, při které vzniká SrO·Al₂O₃·7-10H₂O, přičemž se tato fáze později pomalu přeměňuje na 6SrO·Al₂O₃·6H₂O (Sr₃AH₆, hydrogranát) gel gibbsitu (AH₃) [71], byl jako hlavní produkt hydratace strontnatého cementu (obr. 5.3) identifikován hydrogranát a gel AH₃:



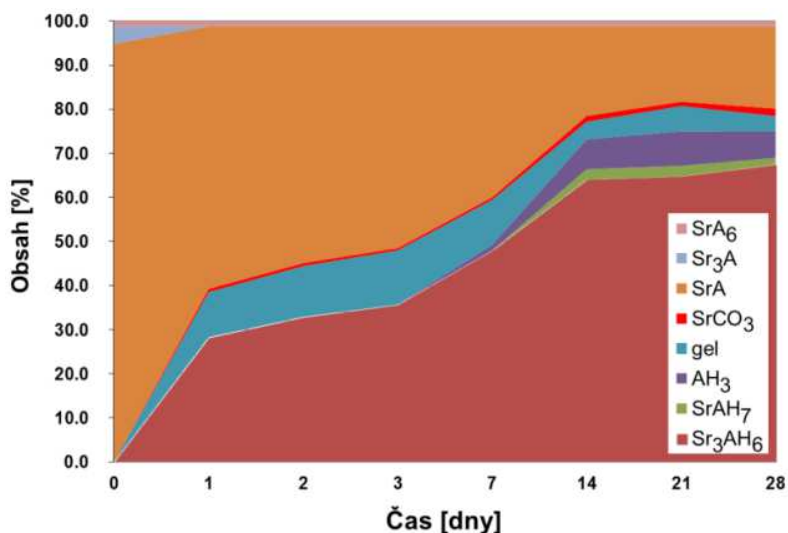
¹¹⁴ V případě barnatých cementů pak baryem. Strontnaté, barnato-strontnaté a barnaté cementy jsou málo rozšířené, a proto se pro ně užívalo označení vzácné cementy (les ciments nobles).

¹¹⁵ O tom, že se barnaté cementy dobře osvědčují odolností k mořské vodě a síranovým roztokům se zmiňuje už Le Châtelier.

¹¹⁶ Vůbec poprvé ve vědecké literatuře popsána příprava.

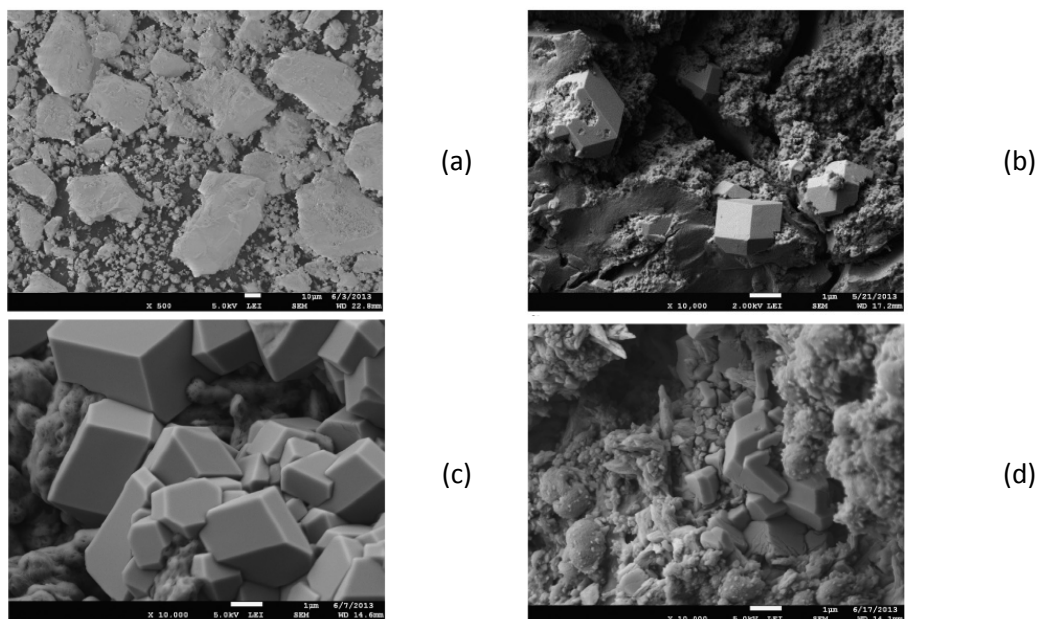
¹¹⁷ Při teplotě pod 1320 °C vniká z vysokoteplotního α-Sr₄A. Pod teplotou 1125 °C se tuhý roztok rozkládá na Sr₃A a volný SrO.

¹¹⁸ Ten odpovídá hmotnostnímu poměru 1:0.69.



Obr. 5.2: Složení cementového kamene v průběhu prvních 28 dní hydratace strontnatého cementu [160,161].

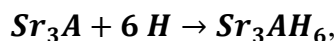
Průběh hydratace je tak analogický rov. 4.3. Na druhou stranu lze potvrdit, že vznik malého množství hexagonálního hydrátu $SrAH_{7-10}$ je možné pozorovat od 7. dne hydratace strontnatého cementu. Bylo také pozorováno, že množství hexagonálních hydrátů v cementovém kameni zvyšuje přísada sloučenin boru do surovinové moučky.[161].



Obr. 5.3: Elektronová mikroskopie strontnatého cementu (a) a cementového kamene po 3 (b), 21 (c) a 28 dnech (d) hydratace [160,161].

V případě Sr_3A je pak jediným vznikajícím produktem hydratace fáze Sr_3AH_6 :

5.3



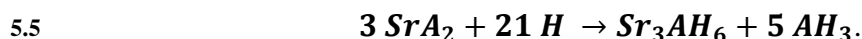
přičemž teoretický vodní součinitel této reakce je 0,21, tedy nižší než tomu je v případě hydratace stroncium aluminátu (0.36). Hydraulická aktivita Sr_3A je také výrazně vyšší než C_3A . Pro vysvětlení takového chování se v literatuře udávají dva hlavní důvody [161, 163, 164, 165]:

- 1) Větší velikost Sr^{2+} (1,13 Å) iontu oproti Ca^{2+} (0,97 Å) má za následek rozšíření strukturálních kanálů mezi cykly Al_6O_8 a to usnadňuje transport vody strukturou Sr_3A fáze.
- 2) V rostoucí velikost iontů má v případě Sr_3A za následek větší strukturální pnutí.

Při studiu hydratačních reakcí ostatních rovnovážných fází v binárním systému lze jednotlivé sloučeniny na základě jejich klesajícího hydratačního tepla seřadit následujícím způsobem:

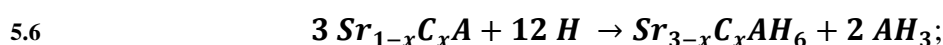


kde analog hionitu, tj. SrA_6 , je fází prakticky neaktivní. Jinými slovy lze konstatovat, že hydraulická aktivita sloučenin v systému $SrO-Al_2O_3$ (obr. 5.1) se s poměrem SrO/Al_2O_3 zvyšuje. Sloučenina SrA se pak nachází přibližně v inflexním bodě této sigmoidní závislosti [161]. S ohledem na základní produkty hydratace (hydrogranát a AH_3 gel) se pro průběh hydratace SrA_2 předpokládá reakce:

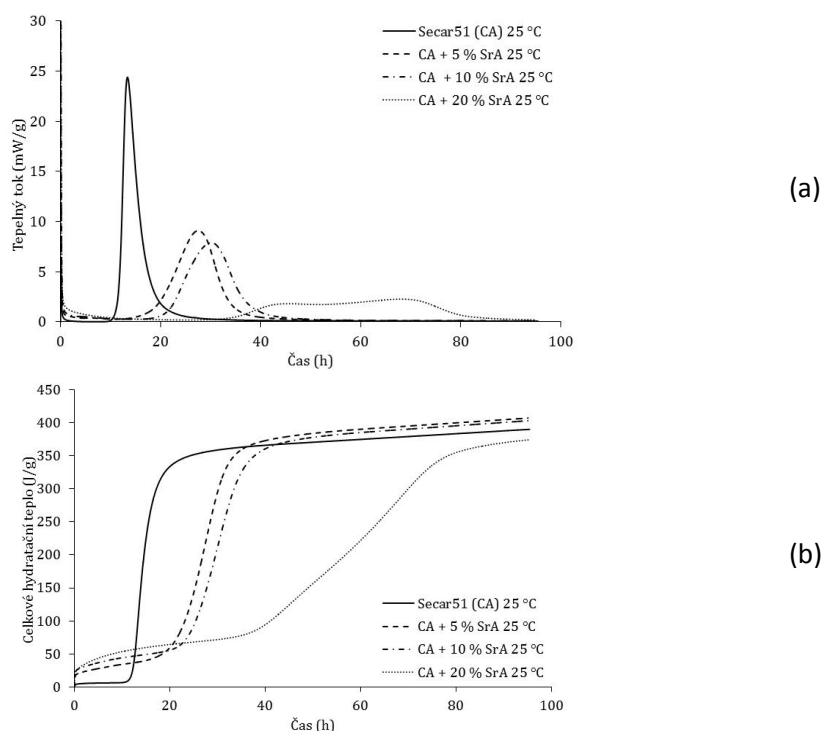


kteřá je analogická s hydratací CA_2 (rov. 4.6).

Substituce stroncia vápníkem (0 až 10 %) vede ke vzniku fáze $Sr_{1-x}C_xA$. Také se mírně zvyšuje množství $Sr_{3-x}C_xA$ fáze v připraveném slínku. Hlavními produkty hydratace byl opět hydrogranát a AH_3 gel [161]:



kde rozsah substituce stroncia vápníkem v hydrogranátu odpovídá původním slínku.



Obr. 5.4: Vliv rostoucího obsahu strontnatého cementu na závislost tepelného toku (a) celkové hydratačního tepla (b) cementu hlinitanového [166].

Výzkum na směsném cementu na bázi stroncium-hlinitanovém cementu s přidávkou hlinitanového cementu vedl k patentu [166], jehož podstatou je regulace délky indukční periody a rychlosti uvolňování hydratačního tepla hlinitanového cementu přidávkou cementu strontnatého. Přičemž délka indukční periody se lineárně zvyšuje s přidávkou strontnatého cementu do cementu hlinitanového:

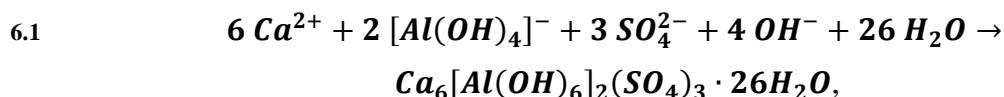
$$5.7 \quad t_{ind.} = 0.99 w_{SrAC} + 8.2,$$

zatímco doba, ve které je dosaženo vývoje 90 % hydratačního tepla hlinitanového cementu roste exponenciálně:

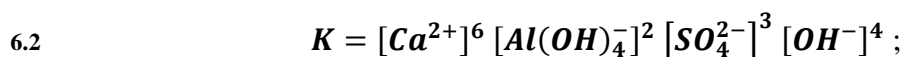
$$5.8 \quad t_{90\%} = -88 w_{SrAC} \exp[-w_{SrAC}/19.1] + 96.$$

6 Expanzivní a smršťební kompenzující cementy

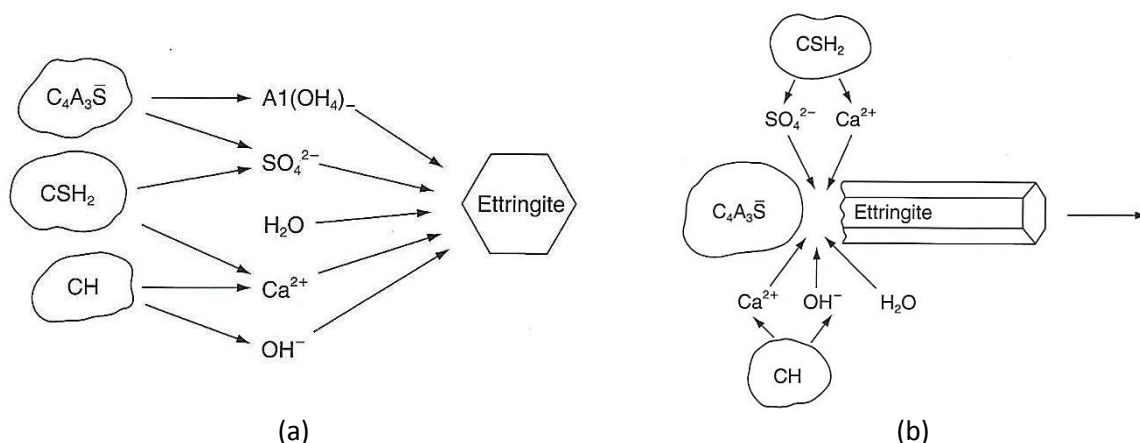
Při hydrataci cementu dochází k objemové kontrakci a pro některé betonové konstrukce je třeba smrštění betonu omezit expanzí cementového kamene. Rozpínání má nastat asi 24 hodin po smísení cementu s vodou a nesmí trvat déle jako 10 až 15 dní. Je také omezeno hodnotou $20 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1}$ [128]. Rozpínání tedy musí nastat po zatuhnutí, kdy cementová pasta má již jistou rigiditu, a tedy i schopnost přenášet expanzivní napětí¹¹⁹, která vyvolávají rostoucí krystaly ettringitu. Aby mohlo dojít k rozpínání, musí také orientovaná zrna ettringitu růst topochemickou reakcí na povrchu zrn bezvodé hlinité fáze¹²⁰, například Kleinova komplexu (viz níže). Jestliže však krystaly ettringitu nukleují a rostou v pórovém roztoku mezi zrny mechanismem „přes roztok“ [71,167]:



kde součinné rozpustnosti ettringitu je dán výrazem:



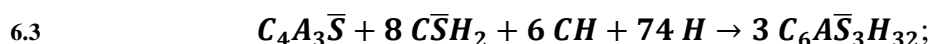
k expanzi nedochází [71].



Obr. 6.1: Vznik ettringitu z Kleinova komplexu mechanismem přes roztok (a), kdy k expanzi nedochází, a topochemickou reakcí (b) způsobující rozpínání [71].

Mechanismus rozpínání je zpravidla založený na tvorbě ettringitu, přičemž se rozeznávají následující typy cementu [128, 71, 168]:

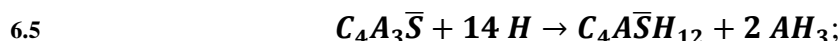
- 1) Typ K, kde hlavní rozpínavou složkou je Kleinův komplex ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, KEA):



kde sádrovec vzniká hydratační reakcí anhydritu, takže lze také psát:



Při nedostatku vápna a vyčerpání síranů, reaguje $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ za vzniku monosulfátu:



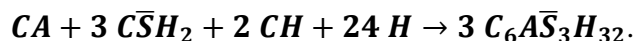
který k rozpínání nepřispívá, lehce však zvyšuje pevnosti. V přírodě se $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ přirozeně vyskytuje jako minerál Ye'elimit ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$).

¹¹⁹ Krystaly ettringitu vytvořené před zatuhnutím tedy expanzi nezpůsobují.

¹²⁰ To vyžaduje dostatečnou koncentraci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v roztoku.

- 2) Typ M, kde se k cementu či portlandskému slinku přidává směs hlinitanového cementu a sádrovce:

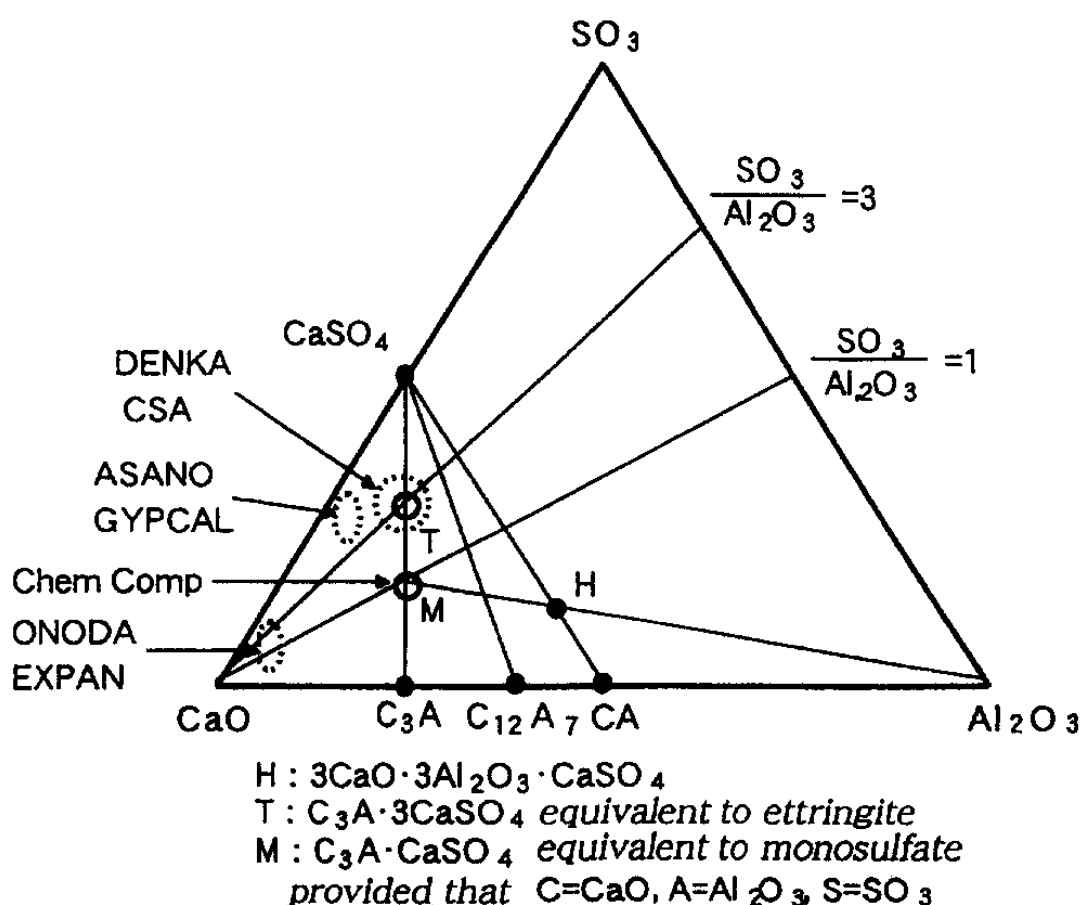
6.6



Průběh rozpínání je u cementu typu M ovlivněný poměrem výchozích látek a teplotou. Za běžné teploty a malého vodního součinitele, vzniká vedle AFt i AFm, které po vystavení betonu vodě přechází na trisulfát (AFt), přičemž tento proces je spojený s rozpínáním.

- 3) Typ S, kde se k portlandskému cementu s vysokým obsahem C₃A přidává sádrovec. Vznik ettringitu pak probíhá reakcí 3.12, která byla již popsána v části pojednávající o hydrataci portlandského cementu (3.1.3).

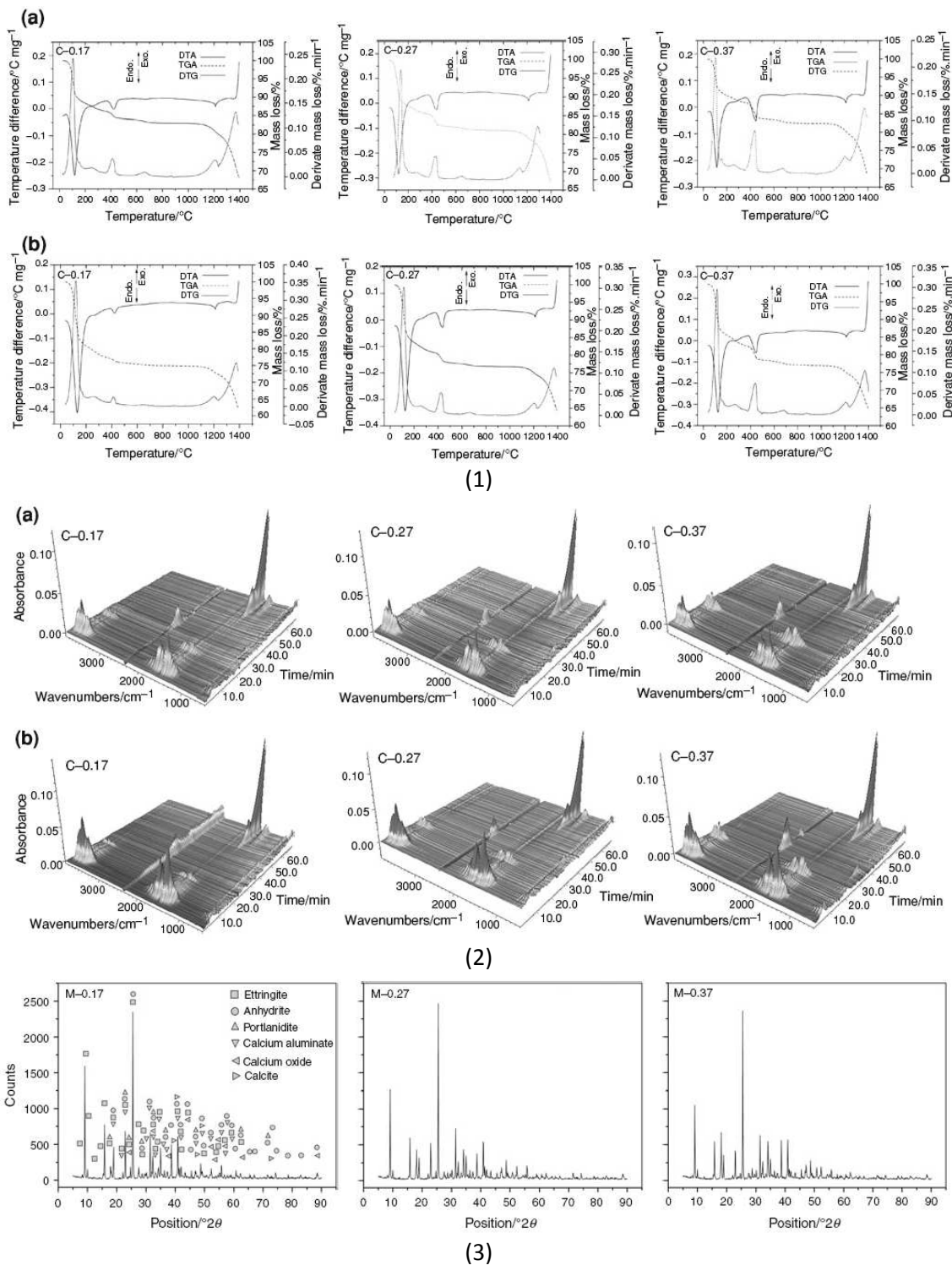
K expanzi také dochází, pouze pokud je vyprodukováno určité minimální (kritické) množství ettringitu, které vzrůstá s rostoucím vodním součinitelem záměsi. Byla také nalezena závislost expanze na poměru SO₃/Al₂O₃, který musí být vyšší než 1,9 [71]. Složení rozpínavých přísad v systému CaO-Al₂O₃-SO₃ ukazuje ternární diagram na obr. 6.2 [169].



Obr. 6.2: Diagram ukazující složení expanzivních příměsí v ternárním systému CaO-Al₂O₃-SO₃ [169].

Čas rozpínání je přímo úměrný množství použitého anhydritu a nepřímo úměrný velikosti částic výchozích látek [170]. Byla však také vyslovena domněnka, že bobtnající koloidní ettringit (swelling theory), který vzniká v prostředí s vysokou koncentrací hydroxidu vápenatého, způsobuje expanzi rozpínavých cementů spíše, než vznik ettringitu samotného. Existují také rozpínavé cementy založené na reakci CaO a MgO (MEA, MgO Expansive Additive) s vodou (vápenaté a hořečnaté rozpínání), tj. na vzniku hydroxidu vápenatého a hydroxidu hořečnatého [3, 71, 169, 171, 172, 173, 174, 175, 176].

Podstatné výsledky výzkumu zaměřeného na oblast rozpínavých cementů, respektive přípravu a chování expanzivní přísady typu M popisuje trojice publikací [177, 178, 179]. První z těchto publikací [177] se zabývá vlivem obsahu CaO na průběh hydratace expanzivní přísady. S použitím termické analýzy a rentgenové difrakce (obr. 6.3) bylo zjištěno, že rostoucí obsah CaO zpomaluje rychlost tvorby ettringitu (AFt) a podporuje vznik monosulfátu (AFm), který se v průběhu tvrdnutí může přeměnit na AFt.



Obr. 6.3: Vliv obsahu CaO na vznik ettringitu při hydrataci expanzivní přísady pro rozpínavé cementy typu M: TG-DTA (1) pro první (a) a sedmý den hydratace (b), EGA (2) pro první (a) a sedmý den hydratace (b) a XRD v sedmý den hydratace (3) [177]. Číselné značení vzorku odpovídá rostoucí hodnotě C v hmotnostním poměru AC:CS:C:H, kde AC označuje hlinitanový cement.

Účinnost rozpínavé přísady byla dále vyhodnocena s použitím aparatury založené na kontinuálním měření objemu pasty čistého aditiva (obr. 6.4(a)). Měření je založeno na principu Archimédova zákona, kdy se navýšení/snížení objemu vzorku projeví odpovídajícím poklesem/zvýšením kontinuálně měřené hmotnosti vzorku. Chování rozpínavého aditiva ve směsi s cementem (CEM I 42,5R) bylo zjišťováno měřením délkových změn zkušebních trámců s použitím Graf-Kaufmannova dilatometru (b). Vliv rozpínavé příměsi na průběh hydratace byl pak zjišťován měřením rychlosti uvolňování hydratačního tepla na isoperibolickém kalorimetru [180, 181]. Stanovena byla tak prostá pevnost v tlaku a pevnost v tlaku za ohybu po prvních sedmi dnech hydratace.



a) Sample
b) Balance
c) Thermostat



(a)

(b)

Legenda:

- a) Vzorek
- b) Váhy
- 3) Termostat

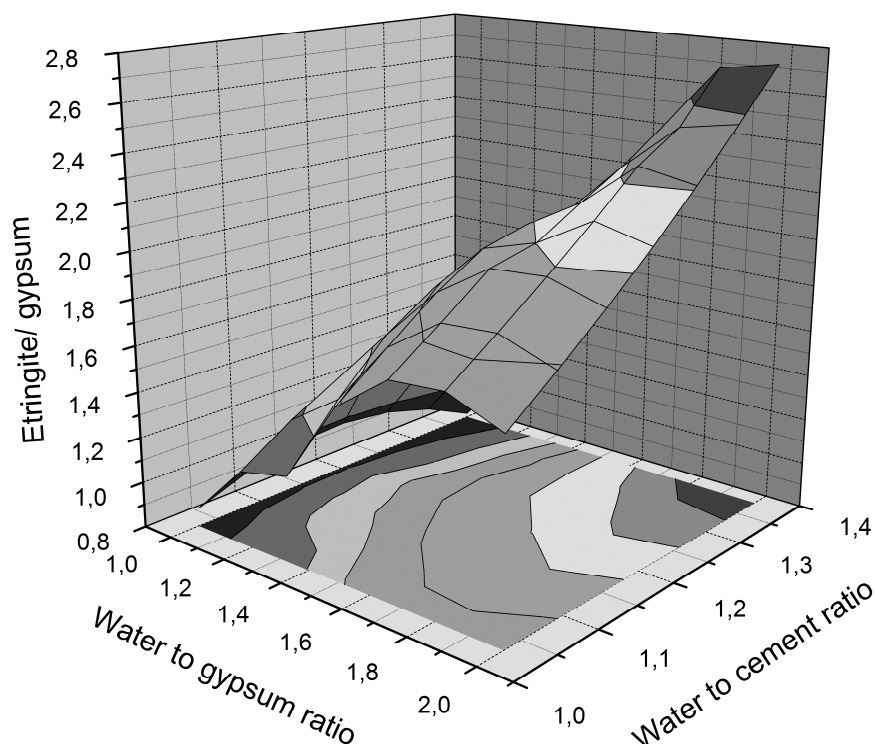
Obr. 6.4: Zařízení použité pro studium objemových změn hydratujícího aditiva (a) a Graf-Kaufmannův dilatometr použitý pro vyhodnocení chování aditiva ve směsi s CEM I 42,5R (b).

Získané výsledky ukazují, že ve shodě se závěry práce [177], rostoucí obsah CaO zpomaluje tvorbu Aft. Jako nejméně vhodné se ukázalo aditivum, jehož složení odpovídá stechiometrii ettringitu. V důsledku toho byl také pozorován minimální vliv aditiva na mechanické vlastnosti připravených zkušebních těles, tj. na sedmidenní pevnost v tlaku a pevnost tahu za ohybu. Nadbytek CaO v expanzivním aditivu pro rozpínavé cementy typu M měl větší efekt než jeho nedostatek, došlo však také k vyššímu negativnímu ovlivnění mechanických vlastností. Lze tak konstatovat, že expanzivní aditivum s vyšším (oproti stechiometrii ettringitu) obsahem CaO je vhodnější pro přípravu rozpínavých cementů. Aditiva s nižším obsahem CaO jsou pak spíše vhodná pro přípravu smršťovací kompenzujících cementů.

Bylo také zjištěno, že z kinetického hlediska lze průběh rozpínání připravených malt popsat Johnson-Mehl-Avrami-Yerofeyev-Kolmogorovovou (JMAYK) rovnicí [178]:

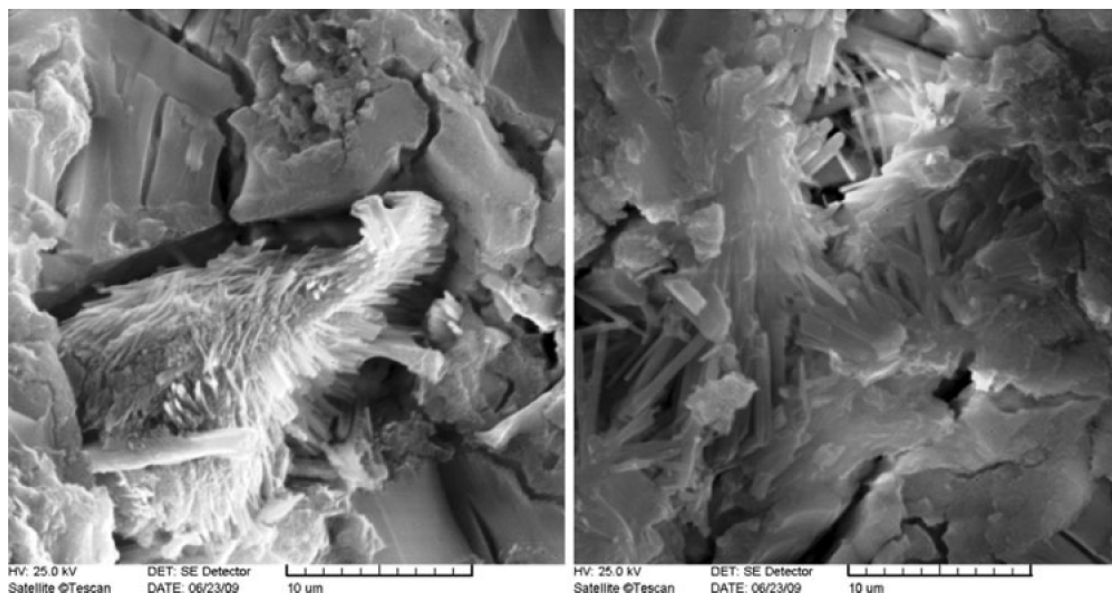
$$6.7 \quad \alpha = 1 - \exp(-[kt]^n);$$

kde kinetický exponent $n = 1$ a hodnota zdánlivé rychlostní konstanty k je ovlivněna obsahem oxidu vápenatého v použitém aditivu.



Obr. 6.5: Vliv vodního součinitele a poměru voda/sádrovec na hodnotu poměru dTG píku ettringitu a sádrovece v hydratované expanzní přísadě.

Stanoven byl také vliv sádrovece a vodního součinitele na chování expanzivní přísady pro cementy typu M [179]. Rostoucí hodnota vodního součinitele má pozitivní vliv na množství vznikajícího ettringitu, zatímco pro rostoucí obsah sádrovece byl pozorován efekt opačný, tj. množství ettringitu vznikajícího při hydrataci expanzivního aditiva bylo redukováno (obr. 6.5).



Obr. 6.6: Elektronová mikroskopie hydratované expanzivní přísady.

Elektronová mikroskopie hydratované expanzivní přísady pro rozpínivé cementy typu M (obr. 6.6) potvrzuje vznik velkého množství krystalů ettringitu. Na uplatnění topochemického mechanismu jeho vzniku, který je zodpovědný za expanzivní chování přísady pak ukazuje snímek vlevo.

7 Závěrečné shrnutí

Reakce slínekových minerálů s vodou, tj. studium průběhu hydratace hydraulických pojiv, nejčastěji portlandského a hlinitanového cementu je dlouhodobě studována a v současnosti má stále rostoucí význam s tím, jak vzrůstá snaha o snížení produkce oxidu uhličitého při výrobě cementového slínku. Jednou z cest pro dosažení tohoto cíle je vedle belitických cementů použití přírodních nebo umělých pucolánů.

V této habilitační práci jsou formou komentáře k souboru uveřejněných vědeckých prací popsány a diskutovány hydratační procesy, tj. reakce slínekových technických fází, s vodou, které probíhají při hydrataci portlandského, hlinitanového a strontnatého cementu. Vedle diskuze vlivu různých, průběh hydratace ovlivňujících faktorů, jako je pH a teplota, je také pojednáno o tepelné stabilitě produktů hydratace hlinitanového cementu. Tyto údaje jsou důležité zejména pro navazující výzkum provedený v oblasti přípravy MDF kompozitů a keramických pěn na bázi kaolinové a mastkové jílové suroviny pojené hydraulickou vazbou s použitím hlinitanového cementu, protože tyto materiály byly připravovány s ohledem na jejich použití pro žárovzdorné aplikace.

S ohledem na význam vápence, který je základní cementářskou surovinou pro výrobu cementového slínku, ale i páleného vápna, jsou v této práci dále zevrubně popsány výsledky studia kinetiky tepelného rozkladu uhličitanů vápenatých v modifikaci kalcitu a aragonitu, ale také podvojného uhličitanu vápenatohořečnatého, tj. dolomitu. Bylo zjištěno, že aktivační energie nutná k průběhu procesu tepelného rozkladu uhličitanu vápenatého není ovlivněna jeho polymorfizmem v případě, že oba vzorky mají srovnatelnou čistotu. Také mechanismus dekarbonatace je stejný, neboť jak v případě kalcitu tak i aragonitu zahrnuje okamžitou nebo klesající rychlost nukleace, kde růst zárodku nové fáze je řízený difuzí.

V případě dolomitu, tj. podvojného uhličitanu vápenato-hořečnatého, přestože se v tomto případě dosud jedná pouze o předběžná a dosud nepublikovaná data, lze uzavřít, že aktivační energie tepelného rozkladu dolomitu je asi jen o 20 % vyšší než vyžaduje dekarbonatace kalcitu nebo aragonitu. Zjištěný mechanismus tepelného rozkladu dolomitu je také velmi podobný a zahrnuje klesající rychlost nukleace nové fáze, přičemž růst zárodku je řízený difuzí.

Z hlediska přípravy a vlivu na průběh hydratace jsou diskutovány také umělé pucolány, zejména metakaolin. U metakaolinu jsou uvedeny zásadní výsledky týkající se mechanismu a kinetiky jeho výroby, tj. procesu tepelného rozkladu (dehydroxylace) kaolinitu na metakaolin. Kinetická data o průběhu všech tří dílčích dějů, které se na procesu tepelného rozkladu kaolinitu zúčastňují, tj. delaminace, dehydroxylace a rekombinace struktury, lze pak dohledat v uvedeném přehledu uveřejněných vědeckých prací.

V části této práce, zaměřené na přípravu, vlastnosti a průběh hydratace strontnatého cementu jsou uvedeny vybrané výsledky, které vedle publikací v časopisech souborně shrnuje monografie s názvem „Strontium aluminate cement fundamentals, manufacturing, hydration, setting behaviour and applications“. Tato kniha, která rovněž popisuje vůbec první přípravu MDF s použitím strontium aluminátového cementu, je vůbec první komplexní pojednání o dané problematice. Z výzkumu reaktivity sloučenin v systému SrO-Al₂O₃ plyne, že hydraulická aktivita se s rostoucí hodnotou poměru SrO/Al₂O₃ rovněž zvyšuje. K základním produktům hydratace strontnatého cementu patří hydrogranát Sr₃AH₃ a AH₃ gel, se zvyšující se teplotou pak přímo gibbsit. V případě hydratace Sr₃A, jehož hydraulická aktivita je oproti C₃A dokonce vyšší, je pak hlavním produktem hydratace pouze kubický hydrát Sr₃AH₆.

Podstatné výsledky výzkumu zaměřeného na oblast rozpínavých cementů, respektive přípravu a chování expanzivní přísady typu M, shrnuje trojice publikací, které se zabývají vlivem obsahu CaO na průběh hydratace expanzivní přísady, vyhodnocením expanzivního chování hydratující přísady a stanovením vlivu sádrovce a vodního součinitele na průběh rozpínání.

Bylo zjištěno, že rostoucí obsah CaO zpomaluje tvorbu ettringitu při reakci expanzivní přísady s vodou, roste naopak množství vznikajícího monosulfátu, z kinetického hlediska lze průběh rozpínání připravených malt popsat Johnson-Mehl-Avrami-Yerofeyev-Kolmogorovou rovnicí a rostoucí hodnota vodního součinitele má pozitivní vliv na množství vznikajícího ettringitu.

V publikovaných pracích jsou shrnuty výsledky výzkumu, který v budoucích aplikacích může významně ovlivnit snižování produkce oxidu uhličitého při výrobě stavebních a jiných poživ.

8 Použité zkratky a symboly

\bar{C}	CO ₂ , oxid uhličitý
\bar{S}	SO ₃ , oxid sírový
A	Al ₂ O ₃ , oxid hlinitý
ACR	Alkalicko-karbonátová reakce
AFm	Monosulfát
Aft	Trisulfát, ettringit, trisulfát
ASR	Alkalicko-křemičitá reakce
C	CaO, oxid vápenatý
CAC	Calcium Aluminate Cement
C-S-H	C-S-H gel, hydrosilikátový gel, CaO _x ·SiO ₂ ·H ₂ O _y
F	Fe ₂ O ₃ , oxid železitý
FBC	Fluidized Bed Combustion
GH	Hydratovaný gehlenit (Gehlenite hydrate), také C ₂ ASH ₈
H	H ₂ O, voda
HPMC	hydroxypropylmethylcelulóza
K	Kaolin/kaolinit
M	MgO, oxid hořečnatý
MDF	Macro Defect Free
MEA	MgO Expansive Additive
MK	Metakaolin/metakaolinit, tak CS ₂
N	Na ₂ O, oxid sodný
OCC	Organo-Cement-Composite
PC	Portlandský cement
S	SiO ₂ , oxid křemičitý
SNCR	Selective non-catalytic reduction
Sr	SrO, oxid strontnatý
TEOA	Triethanolamin
TOC	Total Organic Carbon, celkový organický uhlík
w/c	vodní součinitel

9 Přehled použité literatury

- [1] BÁRTA, R.. Chemie a technologie cementu. SNTL, Praha 1961.
- [2] BLÁHA, J., M. BARTUŠKA, J. HLAVÁČ, J. KONTA, J. KOTORA, H. KOTOROVÁ, J. KUTZENDÖRFER, J. KUNZ, O. MACH, Z. POSPÍŠIL, V. ŠOFR, K. ŠPIČÁK, F. TOMSŮ. Výkladový slovník z oborů keramiky, žárovzdorných materiálů, skla a maltovin. ČSTVS – Silikátová společnost České republiky, Praha 9, 2002. ISBN: 80-02-01504-5.
- [3] HLAVÁČ, J.. Základy technologie silikátů. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 1988.
- [4] RAMIČ, H., V. FIGUŠ, V. LACH, V. JEŘÁBEK. Stavebniny. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava, 1966.
- [5] AKROYD, T.N.W.. Concrete: Properties and Manufacture. Elsevier, 2016. ISBN: 9781483136042
- [6] POPOVICS, S.. Concrete Materials: Properties, Specifications, and Testing. Building materials science series. William Andrew, 1992. ISBN: 9780815513087
- [7] Příručka technologa, Beton, suroviny-výroba-vlastnosti. Českomoravský beton, a.s., první vydání, 2010.
- [8] GAN, M.S.J.. Cement and Concrete. CRC Press, 1997. ISBN: 780412790508
- [9] BRANDŠTETR, J., J. HAVLICA. Phase Composition of Solid Residues of Fluidized Bed Coal Combustion, Quality Tests and Application Possibilities. Chemical Papers 9;1996: 23-31.
- [10] NKINAMUBANZI, J., S. MANTELLATO, R.J. FLATT. Superplasticizers in practice, Book chapter 16, Science and Technology of Concrete Admixtures, 2016, p. 353-377.
- [11] MASOOD, I.,S.K. AGARWAL. Effect of various superplasticizers on rheological properties of cement paste and mortars. Cement and Concrete Research 24(2);1994: 291-302. DOI: 10.1016/0008-8846(94)90055-8
- [12] PALACIOS, M., R.J. FLATT. Working mechanism of viscosity-modifying admixtures. Book chapter 20, Science and Technology of Concrete Admixtures, 2016, p. 415-432.
- [13] MOR, A., P.K. MEHTA. Effect of superplasticizing admixtures on cement hydration. Cement and Concrete Research 14(5);1984: 754-756. DOI: 10.1016/0008-8846(84)90039-5
- [14] AİTCIN, P.-C., S.L. SARKAR, M. REGOURD, D. VOLANT. Retardation effect of superplasticizer on different cement fractions. Cement and Concrete Research 17(6);1987: 995-999. DOI: 10.1016/0008-8846(87)90087-1
- [15] SINGH, N.B., R. SARVAHI, N.P. SINGH. Effect of superplasticizers on the hydration of cement. Cement and Concrete Research 22(5);1992: 725-735. DOI: 10.1016/0008-8846(92)90095-D
- [16] SAKAI, E., T. KASUGA, T. SUGIYAMA, K. ASAGA, M. DAIMON. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened

- cement. *Cement and Concrete Research* 36(11);2006: 2049-2053. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.08.003
- [17] PRINCE, W., M. ESPAGNE, P.-C. AÏTCIN. Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility. *Cement and Concrete Research* 33(5);2003: 635-641. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)01042-6
- [18] Shi, C., G. ZHANG, T. HE, Y. LI. Effects of superplasticizers on the stability and morphology of ettringite. *Construction and Building Materials* 112;2016: 261-266. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.198
- [19] DALAS, F., S. POURCHET, D. RINALDI, A. NONAT, S. SABIO, M. MOSQUET. Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C₃A-CaSO₄ hydration. *Cement and Concrete Research* 69;2015: 105-113. DOI: /10.1016/j.cemconres.2014.12.007
- [20] SHI, C., T.-shu HE, G. ZHANG, X. WANG, Y. HU. Effects of superplasticizers on carbonation resistance of concrete. *Construction and Building Materials* 108;2016: 48-55. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.01.037
- [21] GAGNÉ, R.. Air entraining agents. Book chapter 17, *Science and Technology of Concrete Admixtures*, 2016, p. 379-391.
- [22] RIYAZI, S., J.T. KEVERN, M. MULHERON. Super absorbent polymers (SAPs) as physical air entrainment in cement mortars. *Construction and Building Materials* 147;2017: 669-676. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.001
- [23] E-beton, slovník pojmů. <http://www.ebeton.cz/pojmy/plastifikacni-prisady>
- [24] MAILVAGANAM, N.P., M.R. RIXOM. *Chemical Admixtures for Concrete*, Third Edition. CRC Press, 2002. ISBN: 9780203017241
- [25] KAŠPAR, J., V. PŘISTOUPIL. *Nerostné suroviny*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1954.
- [26] ZORKOVSKÝ, V. a kol. *Ložiská nerostných surovin a ich vyhľadávanie*. Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, Bratislava, 1972.
- [27] LYNCH, A.J., C.A. ROWLAND. *The History of Grinding*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2005. ISBN: 9780873352383
- [28] *Surovinová politika České republiky v oblasti nerostných surovin a jejich zdrojů*. Ministerstvo průmyslu a obchodu, únor 2017.
- [29] STARÝ, J. a kol. *Surovinové zdroje České republiky, Nerostné suroviny 2017, Statistické údaje do roku 2016*. 25. vydání. Česká geologická služba, Praha, 2017. ISBN: 978-80-7075-932-5
- [30] HEJTMAN, B., J. KONTA. *Horninotvorné minerály*. Přírodovědecké nakladatelství, Praha, 1953.
- [31] PETRÁNEK, J.. *Usazené horniny, jejich složení, vznik a ložiska*. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 1963.

- [32] KUŽVART, M.. Ložiska nerudných surovin. Academica, nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 1984.
- [33] PTÁČEK, P., F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL. Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Calcite and Aragonite. *Journal of Mineral, Metal and Material Engineering*, 3;2017: 71-79.
- [34] ŠILER, P., I. KOLÁŘOVÁ, J. BEDNÁREK, M. JANČA, P. MUSIL, T. OPRAVIL. The possibilities of analysis of limestone chemical composition. 21. International Conference, Building materials, products and technologies, ICBMPT, Blansko, ČR, 2018.
- [35] PTÁČEK, P., E. BARTONÍČKOVÁ, J. ŠVEC, T. OPRAVIL, F. ŠOUKAL, F. FRAJKOROVÁ. The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO₃ polymorphs. *Ceramics International* 41(1);2015: 115-126.
- [36] HENNING, O., V. LACH. *Chemie ve stavebnictví*, SNTL, 1983.
- [37] BYE, G.C.. *Portland Cement: Composition, Production and Properties*. Thomas Telford, 1999. ISBN: 9780727727664
- [38] AĪTCIN, P.-C.. *Binders for Durable and Sustainable Concrete. Modern Concrete Technology*. CRC Press, 2007. ISBN: 9780203940488
- [39] HEWLETT, P. C.. *Lea's Chemistry of cement and concrete*. Fourth edition, Elsevier, 2003. ISBN: 9780080535418
- [40] iMateriály. Výroba cementu v ČR loni meziročně vzrostla o 4,1 procenta, 30.8. 2017. https://imaterialy.dumabyt.cz/rubriky/aktuality/prumysl-a-obchod/vyroba-cementu-v-cr-loni-mezirocne-vzrostla-o-4-1-procenta_45007.html, Svaz výrobců cementu ČR (zdroj)
- [41] KAREL, K., R. PAVEL. *Stavební materiály pro SPŠ stavební*. Grada Publishing a.s., 2012. ISBN: 9788024740706
- [42] ČSN EN 196-3: *Metody zkoušení cementu - Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti*. Účinnost od 1.10 2017.
- [43] DE SILVA, P. S., F. P. GLASSER. Phase relations in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O relevant to metakaolin - calcium hydroxide hydration. *Cement and Concrete Research* 1993;23: 627-639.
- [44] AĪTCIN, P.-C.. Portland cement. *Science and Technology of Concrete Admixtures*, 2016: 27-51. DOI: 10.1016/B978-0-08-100693-1.00003-5
- [45] GARTNER, E., I. MARUYAMA, J. CHEN. A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research* 2017;97: 95-106.
- [46] PAPATZANI, S., K. PAINE, J. C. HOLLEY. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. *Construction and Building Materials* 2015;74: 219-234. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.10.029

- [47] NICOLEAU, L.. Accelerated growth of calcium silicate hydrates: Experiments and simulations. *Cement and Concrete Research* 41(12);2011: 1339-1348.
- [48] JENNINGS, H. M.. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research* 2000;30: 101-116. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00209-4
- [49] RICHARDSON, I.G., G.W. GROVES. Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland-cement pastes. *Journal of Materials Science* 28(1);1993: 265–277. DOI: 10.1007/BF00349061
- [50] RODRIGUEZ, E. T., K. GARBEV, D. MERZ, L. BLACK, I. G. RICHARDSON. Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(l) models to synthetic C-S-H. *Cement and Concrete Research* 2017;93: 45-56. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.12.005
- [51] RICHARDSON, I.G.. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research* 1999;29: 1131–1147.
- [52] HAAS, J., A. NONAT. From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling. *Cement and Concrete Research* 2015;68: 124-138. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.10.020
- [53] FAUCON, P., A. DELAGRAVE, J.C. PETIT, C. RICHEL, J. M. MARCHAND, H. ZANNI. Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio. *Journal of Physical Chemistry B* 1999;37(103): 7796-7802.
- [54] L'HÔPITAL, E., B. LOTHENBACH, G. LE SAOUT, D. KULIK, K. SCRIVENER. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. *Cement and Concrete Research* 2015;75: 91-103.
- [55] L'HÔPITAL, E., B. LOTHENBACH, D. KULIK, K. SCRIVENER. Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 2016;85: 111-121. ISBN: 10.1016/j.cemconres.2016.01.014
- [56] L'HÔPITAL, E., B. LOTHENBACH, K. SCRIVENER, D. KULIK. Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H). *Cement and Concrete Research* 2016;85: 122-136. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.03.009
- [57] MERLINO, S., E. BONACCORSI, T. ARMBRUSTER. Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character. *American Mineralogist* 1999;84: 1613-1621.
- [58] MERLINO, S., E. BONACCORSI, T. ARMBRUSTER. The real structure of clinotobermorite and tobermorite 9 A: OD character, polytypes, and structural relationships. *European Journal of Mineralogy* 2000;12: 411-429.
- [59] BERNAL, J.D.. Proceedings of the 3rd International Symposium on the Chemistry of Cement; Cement and Concrete Association: London, 1954; pp 216-236.
- [60] TAYLOR, H. F. W.. Nanostructure of C-S-H: Current Status. *Advanced Cement Based Materials* 1993;1(1): 38-46. DOI: 10.1016/1065-7355(93)90006-A

- [61] HEDDLE, M. F.. Preliminary notice of substances which may prove to be new minerals. Tobermorite. *Mineralogical Magazine* 1882;4: 117-123.
- [62] HENMI, C., I. KUSACHI. Clinotobermorite, $\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine* 1992;56: 353-358.
- [63] EAKLE, A. S.. Minerals associated with the crystalline limestone at Crestmore, Riverside County, California, University of California Publications. *Bulletin of the Department of Geology* 1917;10: 327-360.
- [64] GALVÁNKOVÁ, L., E. BARTONÍČKOVÁ, T. OPRAVIL, J. TKACZ, P. PTÁČEK. The influence of starting materials' solubility on tobermorite structure formation under the hydrothermal conditions. 21. International Conference, Building materials, products and technologies, ICBMPT, Blansko, ČR, 2018.
- [65] CARPENTER, A. B., R. A. CHALMERS, J. A. GARD, K. SPEAKMAN, H. F. W. TAYLOR. Jennite, a new mineral. *American Mineralogist* 1966; 51: 56-74.
- [66] BONACCORSI, E., S. MERLINO, H. F. W. TAYLOR. The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Locality: Fuka, Japan. *Cement and Concrete Research* 2004;34: 1481-1488.
- [67] GARD, J.A., H.F.W. TAYLOR, G. CLIFF, G.W. LORIMER. A reexamination of jennite. *American Mineralogist* 62(3-4);1977: 365-368.
- [68] RICHARDSON, I.G.. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* 38;2008: 137-158.
- [69] FUJII, K.. W. KONDO. Estimation of thermochemical data for calcium silicate hydrate (C-S-H). *Journal of the American Ceramics Society* 66(12);1983: C220-C240. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb11011.x
- [70] TAYLOR, H.F.W.. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of American Ceramic Society* 69(6);1986: 464-467. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x
- [71] ODLER, I.. Special inorganic cements. *Modern concrete technology* 8, E&FN Spon, 2000. ISBN: 0-419-22790-3
- [72] QUENNOZ, A., K.L. SCRIVENER. Hydration of C_3A -gypsum systems. *Cement and Concrete Research* 42(7); 2012: 1032-1041. DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.04.005
- [73] NEWMAN, J., B.S. CHOO. *Advanced Concrete Technology 1: Constituent Materials*. Elsevier, 2003. ISBN: 9780080489988
- [74] NAVRÁTILOVÁ, E., P. ROVNANÍKOVÁ. Pozzolanic properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars. *Construction and Building Materials* 120;2016: 530-539. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.062
- [75] TIRONI, A., M.A. TREZZA, A.N. SCIAN, E.F. IRASSAR. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement & Concrete Composites* 37;2013: 319-327.
- [76] BRANDŠTETR, J.. Použití termické analýzy a kalorimetrie při rozbořech surovin a výrobků v průmyslu stavebních hmot. Autoreferát doktorské práce, Brno, 1990.

- [77] BRANDŠTETR, J.. Způsob stanovení pučolánové aktivity silikátových materiálů. PV 5070-82. AO č. 231365/1987.
- [78] TASHIRO, C., K. IKEDA, Y. INOUE. Evaluation of pozzolanic activity by the electric resistance measurement method. *Cement and Concrete Research* 24(6);1994: 1133-1139. DOI: 10.1016/0008-8846(94)90037-X
- [79] RAJABIPOUR, F., E. GIANNINI, C. DUNANT, J. H. IDEKER, M. D.A. THOMAS. Alkali–silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. *Cement and Concrete Research* 2015;76: 130-146. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.024
- [80] LINDGÅRD, J. ,Ö. ANDIÇ-ÇAKIR, I. FERNANDES, T. F. RØNNING, M. D.A. THOMAS. Alkali–silica reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing. *Cement and Concrete Research* 2012;42(2): 223-243. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.10.004
- [81] JOSHAGHANI, A.. The effect of trass and fly ash in minimizing alkali-carbonate reaction in concrete. *Construction and Building Materials* 2017;150: 583-590. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.034
- [82] GRATTAN-BELLEW, P.E., G. CHAN. Comparison of the morphology of alkali-silica gel formed in limestones in concrete affected by the so-called alkali-carbonate reaction (ACR) and alkali-silica reaction (ASR). *Cement and Concrete Research* 2013;47: 51-54. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.01.013
- [83] BAPAT, J. D.. *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*. CRC Press, 2012. ISBN: 9781439817933
- [84] SIDDIQUE, R., J. KLAUS. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science* 43(3-4);2009: 392-400. DOI: 10.1016/j.clay.2008.11.007
- [85] PTÁČEK, P., D. KUBÁTOVÁ, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta* 501(1-2);2010: 24-29.
- [86] PTÁČEK, P., F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, M. NOSKOVÁ, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR. The non-isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by Effluent Gas Analysis technique. *Powder Technology* 203(2);2010: 272-276.
- [87] PTÁČEK, P., D. KUBÁTOVÁ, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL. The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis. *Powder Technology* 204(2-3);2010: 222-227.
- [88] PTÁČEK, P., F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. *Powder Technology* 208(1);2011: 20-25.
- [89] PTÁČEK, P., T. OPRAVIL, F. ŠOUKAL, J. BRANDŠTETR, J. HAVLICA, J. MÁŠILKO. HT-XRD non-isothermal kinetics study of delamination of kaolinite from termite mound. *Applied Clay Science* 95;2014: 146-149.

- [90] PTÁČEK, P., F. FRAJKOROVÁ, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL. Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. *Powder Technology* 264;2014: 439-445.
- [91] PTÁČEK, P., T. OPRAVIL, F. ŠOUKAL, J. WASSERBAUER, J. MÁŠILKO, J. BARÁČEK. The influence of structure order on the kinetics of dehydroxylation of kaolinite. *Journal of the European Ceramic Society* 33(13-14);2013: 2793-2799.
- [92] NAHDI, K., P. LLEWELLYN, F. ROUQUÉROL, J. ROUQUÉROL, N.K. ARIGUIB, M.T. AYEDI. Controlled rate thermal analysis of kaolinite dehydroxylation: effect of water vapour pressure on the mechanism. *Thermochimica Acta* 390;2002: 123-132.
- [93] TRAORÉ, K., F. GRIDI-BENNADJI, P. BLANCHART. Significance of kinetic theories on the recrystallization of kaolinite. *Thermochimica Acta* 451;2006. 99-104.
- [94] SAIKIA, N., P. SENGUPTA, P.K. GOGOI, P.CH. BORTHAKUR, Kinetics of dehydroxylation of kaolin in presence of oil field effluent treatment plant sludge, *Applied Clay Science* 22;2002: 93-102.
- [95] LEVY, J.H., H.J. HURST. Kinetics of dehydroxylation, in nitrogen and water vapour, of kaolinite and smectite from Australian Tertiary oil shales, *Fuel* 72;1993: 873-877.
- [96] PTÁČEK, P., F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, M. NOSKOVÁ, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR. The kinetics of Al-Si spinel phase crystallization from calcined kaolin. *Journal of Solid State Chemistry* 183(11);2010: 2565-2569.
- [97] PTÁČEK, P., F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR. Crystallization of spinel phase from metakaoline: The nonisothermal thermodynamic CRH study. *Powder Technology* 243;2013: 40-45.
- [98] PTÁČEK, P., T. OPRAVIL, F. ŠOUKAL, J. HAVLICA, R. HOLEŠINSKÝ. Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al-Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite. *Solid State Sciences* 26;2013: 53-58.
- [99] PTÁČEK, P., M. KŘEČKOVÁ, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR. The kinetics and mechanism of kaolin powder sintering I. The dilatometric CRH study of sinter-crystallization of mullite and cristobalite. *Powder Technology* 232;2012: 24-30.
- [100] TIRONI, A., M. A. TREZZA, A. N. SCIAN, E. F. IRASSAR. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials* 2012;28(1): 276-281. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064
- [101] TIRONI, A., M. A. TREZZA, A. N. SCIAN, E. F. IRASSAR. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites* 2013;37: 319-327. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002
- [102] SIDDIQUE, R.. *Waste Materials and By-Products in Concrete*. Engineering Materials. Springer Science & Business Media, 2007. ISBN: 9783540742944
- [103] SALVADOR, S.. Pozzolanic properties of fly ash – calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products. *Cement and concrete research* 1999;29: 945-949.

- [104] ALMENARES, R. S., L. M. VIZCAÍNO, S. DAMAS, A. MATHIEU, A. ALUJAS, F. MATIRENA. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. *Case Studies in Construction Materials* 2017;6: 225-232. DOI: 10.1016/j.cscm.2017.03.005
- [105] SABIR, B. B., S. WILD, J. BAI. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites* 2001; 23: 441-454.
- [106] VEJMEJKOVÁ, E., M. PAVLÍKOVÁ, M. KEPPERT, Z. KERŠNER, P. ROVNANÍKOVÁ, M. ONDRÁČEK, M. SEDLMAJER, R. ČERNÝ. High performance concrete with Czech metakaolin: Experimental analysis of strength, toughness and durability characteristics. *Construction and Building Materials* 24(8);2010: 1404-1411. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.01.017
- [107] HE, CH., E. MAKOVICKY, B. OSBAECK. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science* 1994;9: 165-187.
- [108] HENTSCHEL, G., H. J. KUZEL. STRÄTLINGIT, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ein neues Mineral. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* 1976: 326-330.
- [109] RINALDI, R., M. SACERDOTI, E. PASSAGLIA. Stratlingite: crystal structure, chemistry, and a reexamination of its polytype vertumnite. *European Journal of Mineralogy* 1990;2: 841-849.
- [110] OKORONKWO, M. U., F. P. GLASSER. Stratlingite: compatibility with sulfate and carbonate cement phases. *Materials and Structures* 2016;49: 3569-3577.
- [111] BOHÁČ, M., M. PALOU, R. NOVOTNÝ, J. MÁŠILKO, D. VŠIANSKÝ, T. STANĚK. Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag-metakaolin blends. *Construction and Building Materials* 2014;64: 333-341. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.018
- [112] MURAT, M.. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite. *Cement and Concrete Research* 1983; 13(2): 259-266. DOI: 10.1016/0008-8846(83)90109-6
- [113] WILD, S., J. M. KHATIB, L. J. ROOSE. Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of Portland cement - metakaolin pastes. *Advances in Cement Research* 1998;10(3): 109-119. DOI: 10.1680/adcr.1998.10.3.109
- [114] SUBAŞI, A., M. EMIROĞLU. Effect of metakaolin substitution on physical, mechanical and hydration process of White Portland cement. 2015;95: 257-268. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.125
- [115] SCRIVENER, K. A. FAVIER. Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete, RILEM Bookseries, Volume 10. Springer, 2015. ISBN: 9789401799393
- [116] LAGER, G.A., R.B. VON DREELE. Neutron powder diffraction study of hydrogarnet to 9.0 GPa. *American Mineralogist* 1996;81: 1097-1104.
- [117] KWAN, S., J. LA ROSA, M. W. GRUTZECK. ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR study of stratlingite. *Journal of the American Ceramic Society* 1995;78(7): 1921-1926.

- [118] PASSAGLIA, E., R. RINALDI. Katoite, a new member of the $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3 - \text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals. *Bulletin de Minéralogie* 1984;107: 605-618.
- [119] COHEN-ADDAD, C., P. DUCROS, E. BERTAUT. Etude de la substitution du groupement SiO_4 par $(\text{OH})_4$ dans les composés $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ et $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2.16}(\text{OH})_{3.36}$ de type grenat. *Acta Crystallographica* 1967;23: 220-230.
- [120] KINUTHIA, J. M., S. WILD, B.B. SABIR, J. BAI. Self-compensating autogenous shrinkage in Portland cement-metakaolin-fly ash pastes. *Advances in Cement Research* 2000;12(1): 35-43.
- [121] TURRIZIANI, R., AND G. SCHIPPA. *La Ricerca Scientifica* 1954;24: 2645-2648.
- [122] DAMIDOT, D., F. P. GLASSER. Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 25 °C and the influence of Na_2O . *Cement and Concrete Research* 1993;23(1): 221-238. DOI: 10.1016/0008-8846(93)90153-Z
- [123] RAMÍREZ, S. M., M. T. B.-VARELA. Thermodynamically stable phases in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ closed system at 25 °C. Application to cementitious systems. *Materiales de Construcción* 2009;59(294): 31-39.
- [124] HE, CH., E. MAKOVICKY, B. OSBAECK. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science* 1996;10: 351-368.
- [125] MALHOTRA, V. M., A.A. RAMEZANIANPOUR. Fly ash in concrete. Second edition, CANMET, 1994. ISBN: 0-660-15764-0
- [126] BERANOVÁ, D., T. OPRAVIL, P. PTÁČEK, R. SNOP. Release of ammonia from conventional power plant fly ash after the introduction of SNCR proces. 21. International Conference, Building materials, products and technologies, ICBMPT, Blansko, ČR, 2018.
- [127] HAJZLER, J., T. OPRAVIL, J. POŘÍZKA, P. PTÁČEK. Possibilities of elimination of ammonia slip from technological water in power plants. 21. International Conference, Building materials, products and technologies, ICBMPT, Blansko, ČR, 2018.
- [128] PYTLÍK, P.. *Technologie betonu*. Vysoké učení technické v Brně, Vutium, Brno, 2000. ISBN: 80-214-1647-5.
- [129] RADOVANOVIĆ, M.. *Fluidized Bed Combustion*. CRC Press, 1986. ISBN: 9780891164098.
- [130] ČSN 72 2080 Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely - Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení
- [131] KOTRLA, J., F. ŠOUKAL, J. MÁŠILKO, J. ŠVEC, M. JANČA. Application of fly ashes from fluid bed coal combustion within refractory materials. 21. International Conference, Building materials, products and technologies, ICBMPT, Blansko, ČR, 2018.
- [132] NIZIURSKA, M., J. MAŁOLESZY, G. MALATA. The Influence of Lithium Carbonate on Phase Composition of Calcium Aluminate Cement Paste. *Procedia Engineering* 108;2015: 363-370. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.06.159.

- [133] ANTONOVIČ, V., J. KERIENÉ, R. BORIS, M. ALEKNEVIČIUS. The Effect of Temperature on the Formation of the Hydrated Calcium Aluminate Cement Structure. *Procedia Engineering* 2013;57: 99-106. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.015
- [134] ZAPATA, J. F., M. GOMEZ, H. A. COLORADO. Structure-property relation and Weibull analysis of calcium aluminate cement pastes. *Materials Characterization* 2017;134: 9-17: DOI: 10.1016/j.matchar.2017.10.010
- [135] KURDOWSKI, W.. *Cement and Concrete Chemistry*. Springer Science & Business, 2014. ISBN: 9789400779457
- [136] KLAUS, S., A. BUHR, D. SCHMIDTMEIER, S. KUIPER, F.G.-NEUNHOFFER. Hydration of calcium aluminate cement phases CA and CA₂ in refractory applications. UNITECR, Vienna, Austria, 2015.
- [137] HANYKÝŘ, V., J. KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky. Silikátový svaz*, 2008. ISBN:978-80-86821-48-1
- [138] ČSN EN 14647 (722103). Hlinitanový cement - Složení, specifikace a kritéria shody. Účinnosti od 06/2006.
- [139] GOSELIN, CH., E. GALLUCI, K. SCRIVENER. Influence of self heating and Li₂SO₄ addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research* 40(10);2010: 1555-1570. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.06.012
- [140] MATUSINOVIĆ, T., N. VRBOS. Alkali metal salts as set accelerators for high alumina cement. *Cement and Concrete Research* 23(1);1993: 177-186. DOI: 10.1016/0008-8846(93)90149-4.
- [141] PARK, S. M., J. G. JANG, H. M. SON, H. K. LEE. Stable conversion of metastable hydrates in calcium aluminate cement by early carbonation curing. *Journal of CO₂ Utilization* 2017;21: 224-226. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.07.002
- [142] MATUSINOVIĆ, T., D. ČURLIN. Lithium salts as set accelerators for high alumina cement. *Cement and Concrete Research* 23(4);1993: 885-895. DOI: 10.1016/0008-8846(93)90042-8
- [143] BENSTED, J.. A discussion of the paper: "Lithium salts as set accelerators for high alumina cements" by T. Matusinović and D. Čurlin. *Cement and Concrete Research* 24(2);1994: 385-386. DOI: 10.1016/0008-8846(94)90068-X
- [144] RODGER, S. A. D. D. DOUBLE. The chemistry of hydration of high alumina cement in the presence of accelerating and retarding admixtures. *Cement and Concrete Research* 14(1);1984: 73-82. DOI: 10.1016/0008-8846(84)90082-6
- [145] BARNES, P., J. BENSTED. *Structure and Performance of Cements*, Second Edition. CRC Press, 2002. ISBN: 9780203477786
- [146] ŠOUKAL, F., J. KOPLÍK, P. PTÁČEK, T. OPRAVIL, J. HAVLICA, M. PALOU, L. KALINA. The influence of pH buffers on hydration of hydraulic phases in system CaO-Al₂O₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 124(2);2016: 629-638.

- [147] ŠOUKAL, F., P. PTÁČEK, J. MÁŠILKO, T. OPRAVIL, J. HAVLICA, M. DRDLOVÁ. High temperature properties of MDF composite based on calcium aluminate cement and polyvinyl alcohol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115(2);2014: 1245–1252. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5359-0>
- [148] PTÁČEK, P., K. LANG, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, L. TVRDÍK, R. NOVOTNÝ. Preparation and properties of nanostructured ceramic foam from kaolinite. *Powder Technology* 253;2014: 29-34.
- [149] PTÁČEK, P., K. LANG, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, E. BARTONÍČKOVÁ, L. TVRDÍK. Preparation and properties of enstatite ceramic foam from talc. *Journal of the European Ceramic Society* 34(2);2014: 515-522.
- [150] MC. ALFORD, N., J. D. BIRCHALL. Fibre toughening of MDF cement. *Journal of Materials Science* 20(1);1985: 37-45. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00555896>
- [151] AİTCIN, P.-C.. High Performance Concrete. *Modern Concrete Technology*. CRC Press, 2011. ISBN: 9780203475034
- [152] YI, X.-SU. S. DU, L. ZHANG. *Composite Materials Engineering, Volume 2: Different Types of Composite Materials*. Springer, 2017. ISBN: 9789811056901
- [153] VOJUCKIJ, S. S.. *Kurs koloidní chemie*. Přeložili V. Karpenko a J. Šobr, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 1984.
- [154] AGRICOLA, G.. Talk, in *De Ortu & Causis Subterraneorum Lib. V*, Froben (Basileae) 1546: 480.
- [155] RASHCHENKO, S. V., A.Y. LIKHACHEVA, S.V. GORYAINOV, A.S. KRYLOV, K.D. LITASOV. In situ spectroscopic study of water intercalation into talc: New features of 10 Å phase formation, *American Mineralogist* 101;2016: 431-436.
- [156] KONTA, J.. *Keramické a sklářské suroviny*. Univerzita Karlova, Praha, 1982.
- [157] VALENTA, L.. *Keramická příručka*. Silikátový svaz, 2007. ISBN: 9788086821467
- [158] D'ANDRADA, J. B.. Der eigenschaften und kennzeichen einiger neuen fossilien aus Schweden und Norwegen nebst einigen chemischen bemerkungen ueber dieselben, *Allgemeines Journal der Chemie* 4;1800: 28-39.
- [159] RUTSTEIN, M.S., R.A. YIND. Unit-cell parameters of synthetic diopside-hedenbergite solid solution. *The American Mineralogist* 54;1969: 238-245.
- [160] PTÁČEK, P. F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, E. BARTONÍČKOVÁ, M. ZMRZLÝ, R. NOVOTNÝ. Synthesis, hydration and thermal stability of hydrates in strontium-aluminate cement. *Ceramics International* 40, 7 (2014) 9971-9979.
- [161] PTÁČEK, P., T. OPRAVIL, F. ŠOUKAL. *Strontium aluminate cement fundamentals, manufacturing, hydration, setting behaviour and applications*. InTech, Croatia, 2014. ISBN: 978-953-51-1591-5.
- [162] PTÁČEK, P., E. BARTONÍČKOVÁ, J. ŠVEC, T. OPRAVIL, F. ŠOUKAL, F. FRAJKOROVÁ. The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO₃ polymorphs. *Ceramics International* 41, 1 (2015) 115-126.

- [163] CHAKOUMAKOS, B. C., G.A. LAGER, J.A. FERNANDEZ-BACA. Refinement of the structures of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ and the hydrogarnet $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{D}_4)_3$ by Rietveld analysis of neutron powder diffraction data. *Acta Crystallographica Section C* 48(3);1992: 414-419 DOI: 10.1107/S0108270191010211
- [164] MONDAL, P., J.W. JEFFERY. The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Acta Crystallographica Section B* 31;1975: 689-697. DOI: 10.1107/S0567740875003639
- [165] PRODJOSANTOSO, A.K, B.J. KENNEDY, B.A. HUNTER. Phase separation induced by hydration of the mixed Ca/Sr aluminates $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_6$: A crystallographic study. *Cement and Concrete Research* 32(4);2002: 647-655. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00737-2
- [166] PTÁČEK, P., E. BARTONÍČKOVÁ, F. FRAJKOROVÁ, R. NOVOTNÝ, T. OPRAVIL. Patent 305 271: Způsob snížení rychlosti tepla uvolňovaného v průběhu hydratace aluminátového cementu přidávkem stroncium aluminátového cementu, 2015.
- [167] TELESCA, A., M. MARROCCOLI, M.L. PACE, M. TOMASULO, G.L. VALENTI, P.J.M. MONTEIRO. A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements. *Cement and Concrete Composites* 53;2014: 224-232. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.002
- [168] KLEIN, A., T. KARBY, M. POLIVKA. Properties of an expansive cement for chemical prestressing. *ACI J Proc* 58(7);1961: 59-82.
- [169] NAGATAKI, S., H. GOMI. Expansive admixtures (mainly ettringite). *Cement and Concrete Composites* 20(2-3);1998: 163-170. DOI: 10.1016/S0958-9465(97)00064-4
- [170] COHEN, M.D.. Modeling of expansive cements. *Cement and Concrete Research* 13(4);1983: 519-528. DOI: 10.1016/0008-8846(83)90011-X
- [171] KURDOWSKI, W., A. THIEL. On the role of free calcium oxide in expansive cements. *Cement and Concrete Research* 11(1);1981: 29-40. DOI: 10.1016/0008-8846(81)90006-5
- [172] CORINALDESI, V., J. DONNINI, A. NARDINOCCHI. The influence of calcium oxide addition on properties of fiber reinforced cement-based composites. *Journal of Building Engineering* 4;2015: 14-20. DOI: 10.1016/j.job.2015.07.009
- [173] MEHTA, P.K.. Mechanism of expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research* 3(1);1973: 1-6. DOI: 10.1016/0008-8846(73)90056-2
- [174] MO, L., M. LIU, A. AL-TABBAA, M. DENG. Deformation and mechanical properties of the expansive cements produced by inter-grinding cement clinker and MgOs with various reactivities. *Construction and Building Materials* 80;2015: 1-8. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.066
- [175] MO, L., M. LIU, A. AL-TABBAA. MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future. *Cement and Concrete Research* 57;2014: 1-12. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.12.007

- [176] ZHENG, L., C. XUEHUA, T. MINGSHU. MgO-type delayed expansive cement. *Cement and Concrete Research* 21(6);1991: 1049-1057. DOI: 10.1016/0008-8846(91)90065-P
- [177] OPRAVIL, T., P. PTÁČEK, F. ŠOUKAL, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR. The synthesis and characterization of an expansive admixture for M-type cements I. The influence of free CaO to the formation of ettringite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 111(1);2013: 517-526.
- [178] OPRAVIL, T., P. PTÁČEK, F. ŠOUKAL, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR, L. OPRAVILOVÁ. The synthesis and characterization of an expansive additive for M-type cements Part II. Investigation of shrinkage compensation effect during early stages of hydration process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 112(3);2013: 1401-1406.
- [179] ŠOUKAL, F., P. PTÁČEK, T. OPRAVIL, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR, Z. OVEČKA. The synthesis and characterization of an expansive additive for M-type cements. Part III. the influence of gypsum and water-to-cement ratio on the formation of ettringite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115(1);2014: 301-307.
- [180] BRANDŠTETR, J.. Outline of some new calorimetric techniques and instrumentation. *Thermochimica Acta* 110;1987: 165-169. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88224-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88224-2)
- [181] BRANDŠTETR, J., J. POLCER, J. KRÁTKÝ, R. HOLEŠINSKÝ, J. HAVLICA. Possibilities of the use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behavior of cementitious systems. *Cement and Concrete Research* 31(6); 2001: 941-947. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00495-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00495-1)