

# STUDIUM CHEMISMU RYCHLOVAZNÝCH SULFOALUMINÁTOVÝCH CEMENTŮ

KAREL LANG, ZDENĚK ŠAUMAN

*Vysoké učení technické, katedra technologie výroby stavebních hmot  
Gorkého 7, 662 38 Brno*

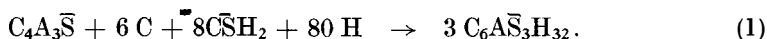
Došlo 5. 5. 1987

Tvorba ettringitu v krátkém časovém období je základním předpokladem vzniku vysokých počátečních pevností cementů obsahujících fázi  $C_4A_3\bar{S}$ . Přídavek 5 %, 10 % a 15 %  $C_4A_3\bar{S}$  k běžnému portlandskému cementu neovlivňuje počátek tuhnutí a nepatrně zkrátí dobu tuhnutí. Po 24 hodinové hydrataci se zvýší pevnosti o 50—80 % a po 3 dnech až o 100 %, avšak po 7 dnech se vaznosti vyrovnají, poněvadž dochází ke vzniku monosulfátu  $C_4A\bar{S}H_{12}$  a hexahydrátu  $C_3AH_6$ .

Laboratorně připravené sulfoaluminátové cementy z vhodné suroviny tepelně zpracované při 1250 °C poskytují při vodním součiniteli odpovídajícím 0,3 pevnosti past nad 50 MPa za 24 h s počátkem tuhnutí po 20 minutách. Hlavní pojivovou složkou těchto maltovin je ettringit koloidního charakteru.

## ÚVOD

Možnost výroby cementu s hlavní vaznou složkou ettringitem je známa více než několik desítek let. Jednalo se především o rozpínavé cementy, které připravil Losier [1]. V polovině 60. let se začalo především v USA vyrábět značné množství cementů na bázi vápenatých sulfoaluminátů; jejich autorem byl hlavně Klein [2]. Rovněž ČSSR má dlouhodobou tradici ve výzkumu sulfoaluminátových cementů [3—6]. Přídavek určitého množství vápenatého sulfoaluminátu ( $C_4A_3\bar{S}$  — vyráběného z vápence, bauxitu a anhydritu) k běžnému portlandskému cementu způsobuje zvýšení počátečních pevností. Použití této ternární sloučeniny je velmi vhodné, neboť vzniká relativně snadno výpalem nad 1200 °C; výhodou je i podstatně větší reakční rychlost se sádrovcem, než je tomu u  $C_3A$  [7]. Reakci je možno uvést podle následující rovnice:



Velmi rozsáhlý výzkum vykonal Okushima se spolupracovníky [8], kteří dosáhli mísením běžného portlandského cementu s tzv. CSA (technicky připravený  $C_4A_3\bar{S}$ ) při poměru 90 : 10 zvýšení počátečních pevností bez ovlivnění počátku tuhnutí a konečných vazností. Sudoh se spolupracovníky [9] vysvětlují rychlé tvrdnutí a vysoké pevnosti v důsledku tvorby ettringitu, zejména v počátečních fázích hydratace. Kromě toho se zatvrdlá cementová pasta zpevňuje v závislosti na obsahu přítomného  $\beta$ - $C_2S$ . Byly dosaženy tlakové pevnosti 48 MPa po 24 hodinovém ošetření a 59 MPa za 28 dní hydratace. Obdobné výsledky získal Ikeda [10], který rovněž uvádí velmi názorné schéma hydratace.

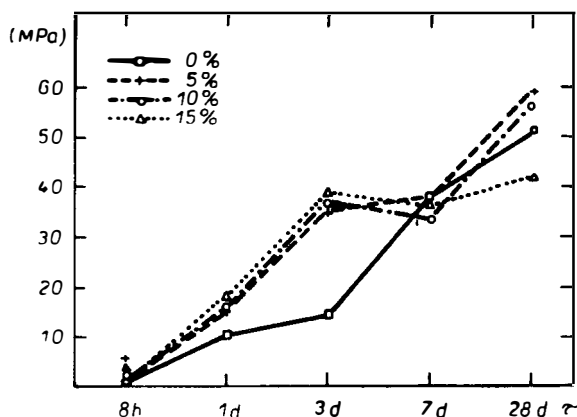
Popis hydratace tohoto systému je velmi složitý, jako je tomu i u normálních portlandských cementů, ale nejbližší správnému mechanismu se blíží Deng a kol. [11]. Uvedení autoři předpokládají, že nositelem vysokých počátečních pevností je ettringit. Z hlediska tvorby ettringitu jsou dvě základní teorie. Cohen [12] předpokládá

topochemickou reakci, na rozdíl od Mehty [13], který popisuje tvorbu ettringitu „přes roztok“. Mehta [14] navíc rozděluje 2 základní typy ettringitu, které se od sebe liší především morfologií.

#### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Vzhledem k rozdílné možnosti aplikace sulfoaluminátových cementů byla práce rozdělena do dvou etap. V první části byl ověřován vliv odstupňovaného přídavku  $C_4A_3\bar{S}$  k běžnému portlandskému cementu. Část druhá byla potom zaměřena na přípravu sulfoaluminátových slínek rozdílného fázového složení.

K sledování fázového složení slínek a hydratačních produktů bylo použito rentgenového difraktografu fy. Philips PW 1130/1370, záření  $Cu K\alpha$  (40 kV/25 mA). DTA byla prováděna na Derivatografu fy. MOM. Snímky cementových past byly pořízeny na elektronovém rastrovacím mikroskopu Stereoscan fy. Cambridge Scientific Instruments.

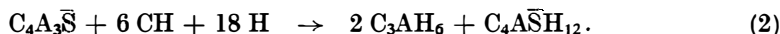


Obr. 1. Graf tlakových pevností cementových past v závislosti na době hydratace a odstupňovaném množství  $C_4A_3\bar{S}$ .

Pro přípravu ternární sloučeniny  $C_4A_3\bar{S}$  byly použity čisté látky, pro přípravu slínek potom přírodní suroviny (bauxit Žiar nad Hronom; kaolín Božíčany; sádrovec Koberice; vápeneц Mikulov).  $C_4A_3\bar{S}$  i slínky byly vypáleny na  $1250^\circ C$  se čtyřhodinovou izotermní prodlevou, po které následovalo rychlé chlazení.

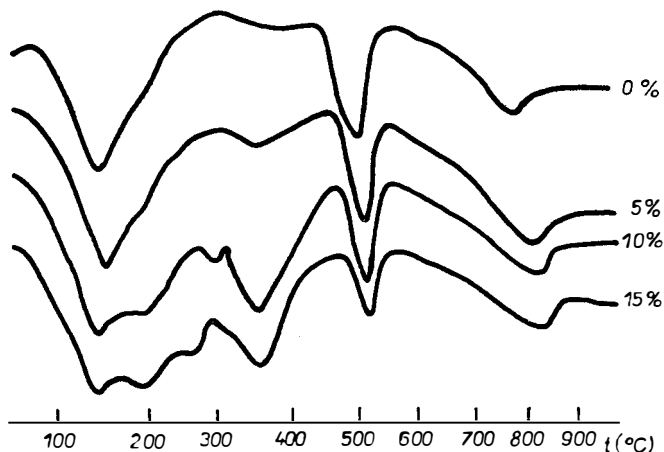
Při ověřování vlivu odstupňovaného přídavku  $C_4A_3\bar{S}$  k cementu byl použit PC 400 Hranice. Jednotlivé přídavky činily 5 %, 10 %, a 15 %  $C_4A_3\bar{S}$ . Počátky tuhnutí jednotlivých past nebyly nikterak ovlivněny. Zkrátily se pouze doby tuhnutí. Dosažené pevnosti cementových past o vodním součiniteli  $w = 0,30$  jsou uvedeny na obrázku 1.

Pokles pevností po třech dnech u vyšších přídavků lze vysvětlit jednak počátkem přeměny ettringitu na monosulfát, ale především zvýšenou tvorbou  $C_3AH_6$ . Protože je již zreagován veškerý sádrovec, ale ještě je přítomno dosti  $C_4A_3\bar{S}$ , vstupuje do reakce  $Ca(OH)_2$ , vzniklý hydratací kalcium silikátů, podle rovnice (2).



Tuto reakci velmi názorně potvrzují záznamy DTA jednotlivých cementových past po 28 dnech hydratace, které jsou zřejmé z obrázku 2.

Pro pastu bez přídavku  $C_4A_3\bar{S}$  je typický záznam s první výraznou endoprodlevou a vrcholem okolo  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , která zahrnuje hlavně vodu v gelech vápenatých hydrosilikátů. Druhá endoprodleva s maximem okolo  $510\text{ }^\circ\text{C}$  odpovídá rozkladu portlanditu a třetí kalcitu, částečně vateritu. Již při přídavku  $5\%$   $C_4A_3\bar{S}$  se objevuje malá endo-



Obr. 2. Záznam DTA cementových past po 28 dnech hydratace s odstupňovaným množstvím  $C_4A_3\bar{S}$ .

prodleva s vrcholem okolo  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , která odpovídá  $C_3AH_6$ . Tato prodleva je nejméně výrazná při přídavku  $15\%$   $C_4A_3\bar{S}$  stejně tak jako endotermní efekt s vrcholem při  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , příslušející monosulfátu ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ).

Výsledky termogravimetrického stanovení CaO prokázaly, že u vyšších přídavků  $C_4A_3\bar{S}$  obsah Ca (OH)<sub>2</sub> se snižuje po 3 dnech hydratace, kdežto u nejnižšího přídavku  $C_4A_3\bar{S}$  a u čistého cementu ve sledovaném období se zvyšuje. Množství  $CaCO_3$  však se prakticky nemění.

Druhá část práce byla zaměřena na přípravu sulfoaluminátových slínek rozdílného fázového složení. Pozornost byla věnována především pevnostem po 1 a 3 dnech hydratace při různých vodních součinitelích.

Chemické složení surovinových směsí a zastoupení hlavních slínkových minerálů ve 3 připravených vzorcích (A, B, C), včetně jejich základní vlastnosti, je patrné z tab. I.

Příprava slínek není mimo časovou náročnost problematická. Pouze po ukončení výpalu je nutno slínek velmi rychle ochladit, aby bylo zamezeno tvorbě  $\gamma\text{-}C_2\bar{S}$ . K pomletým slínkům byl informativně vyzkoušen přídavek sádrovce a jako optimální se projevila přísada  $10\%$   $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Ke slínku A nebyl sádrovec přidáván vzhledem k přítomnosti anhydritu. Počátek tuhnutí všech cementových past byl vždy přibližně 20 minut.

Hlavním produktem hydratace je ettringit, který je také nositelem pevností. Pomocí REM lze usuzovat na ettringit koloidního charakteru (obr. 3), který se pravděpodobně tvoří přes roztok (obr. 4). Pro srovnání jsou uvedeny i dva snímky portlandského cementu (obr. 5 a 6).

Tabulka I

Základní charakteristické údaje použitých surovin a připravených cementů

Stanovené složení a vlastnosti	Označení slínku		
	A	B	C
Výchozí suroviny	kaolín vápeneč CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	kaolín vápeneč CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	bauxit vápeneč sádrovec kaolín
Chem. složení (hl. složky)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO SiO <sub>2</sub>	10,81 59,98 14,11	16,02 54,56 20,90
[% hm.]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	0,33 13,96	0,47 6,97
Teplotní expozice	1250 °C/4 h	1250 °C/4 h	1200 °C/4 h
Fázové složení	β-C <sub>2</sub> S C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ anhydrit II C	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ β-C <sub>2</sub> S C	C <sup>4</sup> A <sub>3</sub> S̄ β-C <sub>2</sub> S C <sub>2</sub> F C
Měrný povrch [m <sup>2</sup> · kg <sup>-1</sup> ]	449	465	340
Příd. sádrovce [% hm.]	—	10	10
Pevnost v tlaku po 1 dni ošetření při w: [MPa]	0,30 0,35 0,40	18,9 — —	51,8 41,2 36,6
Pevnost v tlaku po 3 dnech ošetření při w: [MPa]	0,30 0,35 0,40	36,7 — —	63,9 48,5 37,7
			34,5 — —

V pozdějších stadiích hydratace byl zjištěn gibbsit a malé množství kalciumaluminátů. Pomocí DTA nelze identifikovat jednotlivé hydratační produkty, poněvadž záznam je charakterizován jedinou, velmi výraznou endoprodlévou s vrcholem 190 °C. Ve vlhkém uložení zachovávají vzorky stejný charakter mikrostruktury i po 1 roce hydratace, pouze póry jsou více zaplněny reakčními novotvary.

## ZÁVĚR

Výroba cementů o vysokých počátečních vaznostech představuje důležitý požadavek stavební praxe. Jednou z možností je příprava a aplikace rychlovazných kalciumsulfaluminátových cementů, neboť jejich technologie má několik nesporných výhod. Je to především výrazná úspora energetická, neboť uvedená maltovina se

zpracovává při teplotě 1250 °C, což je snížení o 200 °C vzhledem k výpalu slínku p-cementu. Další přednost spočívá ve skutečnosti, že k vlastní výrobě se mohou využít sekundární suroviny.

Hlavní příčinou malého uplatnění tohoto typu cementu v technické praxi je jeho poměrně velmi rychlý počátek tuhnutí. Rovněž dosud není zcela objektivně objasněna otázka dlouhodobé stability pojivového systému, založeném na ettringitu.

#### Literatura

- [1] Lossier H.: *Zement-Kalk-Gips* 5, 226 (1952).
- [2] Klein A., Mehta P. K.: *Proc. Fifth Int. Symp. Chem. Cements IV*, 336 (Tokyo 1968).
- [3] Matoušek M., Šauman Z.: *Cem. Concr. Res.* 4, 113 (1974).
- [4] Matoušek M.: *Sborník Vysokého učení technického v Brně*, 1—2, 157 (1960).
- [5] Majling J., Fürješ Š., Jesenák V.: *Stavivo* 61, 66 (1983).
- [6] Majling J., Hrabě Z.: *Sborník přednášek (Silichem)*, 137;(1984).
- [7] Mehta P. K.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 56, 315 (1973).
- [8] Okushima M., Kondo R., Muguruma, H., Ono, Y.: *Proc. Fifth Int. Symp. Chem. Cements IV*, 419 (Tokyo 1968).
- [9] Sudoh G., Ohta T., Harada H.: *Proc. Seventh Int. Congr. Chem. Cement III*, 152 (Paris 1980).
- [10] Ikeda K.: *Proc. Seventh Int. Congr. Chem. Cement III*, 31 (Paris 1980).
- [11] Deng Jun-An, Ge Wen-Min, Su Mu-Zhen, Li Xiu-Ying: *Proc. Seventh Congr. Chem. Cement IV*, 381 (Paris 1980).
- [12] Cohen M. D.: *Cem. Concr. Res.* 13, 519 (1983).
- [13] Metha P. K.: *Cem. Concr. Res.* 6, 169 (1976).
- [14] Metha P. K.: *Cem. Concr. Res.* 13, 401 (1983).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА СВЕРХБЫСТРОТВЕРДЕЮЩИХ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Карел Ланг, Зденек Шауман

*кафедра технологии производства строительных материалов  
Политехнического института,  
662 38 Брно*

Образование этtringита в короткий отрезок времени является основным предположением высоких начальных прочностей цементов, содержащих фазу  $C_4A_3\bar{S}$ . Добавкой 5 %, 10 % и 15 %  $C_4A_3\bar{S}$  к обычному порландскому цементу лишь незначительно сокращается время затвердевания. В начальный период взаимодействует сульфалоюминатный компонент согласно уравнению (1) и образовавшийся этtringит участвует в повышении прочности, как это видно на рис. 1. Дальнейшим затвердеванием вызывается выравнивание прочности влиянием моносульфата и  $C_3AH_6$ , как приводит уравнение (2), что и видно на рис. 2. По этой причине можно рекомендовать в качестве оптимальной добавки только  $C_4A_3\bar{S}$  к чистому порландскому цементу.

Во второй части работы были приготовлены три клинкера с разным минералогическим составом, обработанные при температуре до 1250 °C. Характеристические параметры приводятся в табл. 1. Были получены максимальные прочности около 50 МПа после суток обработки цементной пасты. Начало затвердевания приготовленных цементов отвечало приблизительно 20 минутам. Была установлена главная вяжущая фаза — коллоидный этtringит, как это видно на рис. 3 и 4. Для сравнения приводятся фотосъемки порландского цемента (рис. 5 и 6).

*Рис. 1. График прочностей при сжатии цементных паст в зависимости от времени гидратации и количества  $C_4A_3\bar{S}$ .*

*Рис. 2. Запись ДТА цементных паст после 28 суток гидратации с разным количеством  $C_4A_3\bar{S}$ .*

*Рис. 3. Цемент В после суток гидратации ( $w = 0,30$ ).*

Рис. 4. Цемент В после суток гидратации ( $w = 0,30$ ).

Рис. 5. PC 400 Границе после суток гидратации ( $w = 0,30$ ).

Рис. 6. PC 400 Границе после суток гидратации ( $w = 0,30$ ).

## A STUDY OF THE CHEMISM OF QUICK-HARDENING SULPHOALUMINATE CEMENTS

Karel Lang, Zdeněk Šauman

*Department of the Production of Building Materials, Technical University, 662 38 Brno*

Formation of ettringite over a short period of time is the basic condition of high early strength of cements containing the  $C_4A_3\bar{S}$  phase. Additions of 5 %, 10 %, and 15 %  $C_4A_3\bar{S}$  to standard Portland cement will only slightly shorten the time of setting. In the early stages the sulphoaluminate component reacts according to equation (1) and the resulting ettringite participates in increasing the strength as shown in Fig. 1. Further hardening leads to equalization of strength due to the formation of monosulphate and  $C_3AH_6$ , as given by equation (2) and indicated by Fig. 2. For this reason the optimum addition seems to be 5 %  $C_4A_3\bar{S}$  to neat Portland cement.

In the second part of the study, three clinkers with different mineralogical compositions were prepared at temperatures up to 1250 °C. The characteristic parameters are listed in Table I. The maximum strengths attained were about 50 MPa after 24 hours of curing the cement paste. The time of set of the cements was about 20 minutes. The main binding phase was found to be colloidal ettringite, as shown in Figs. 3 and 4. Micrographs of Portland cement are shown for comparison (Figs. 5 and 6).

*Fig. 1. Compressive strength of the cement pastes vs. time of hydration and stepped amounts of  $C_4A_3\bar{S}$*

*Fig. 2. DTA record of cement pastes after 28-day hydration, stepped amounts of  $C_4A_3\bar{S}$ .*

*Fig. 3. Cement B after 1 day of hydration ( $w = 0.30$ ).*

*Fig. 4. Cement B after 1 day of hydration ( $w = 0.30$ ).*

*Fig. 5. PC 400 Hranice after 1 day of hydration ( $w = 0.30$ ).*

*Fig. 6. PC 400 Hranice after 1 day of hydration ( $w = 0.30$ ).*

---

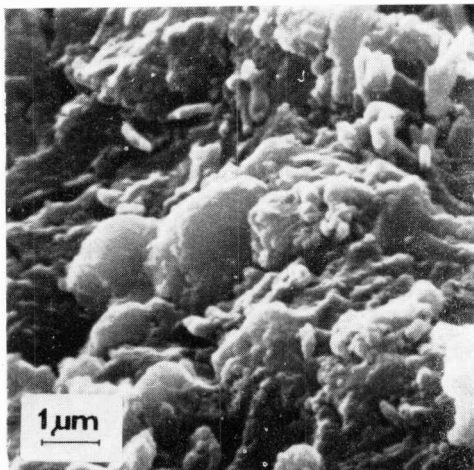
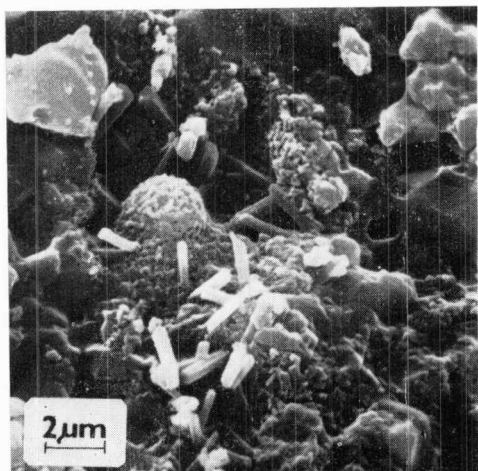
P. HARMON, D. KING: EXPERT SYSTEMS: ARTIFICIAL INTELLIGENCE IN BUSINESS (Expertní systémy: Umělá inteligence v obchodu). Vydal John Wiley and Sons, New York 1985. 277 str., 46 obr.

Kniha podává vyčerpávající přehled o této rychle se vyvíjející nové technologii. Uvádí základní pojmy, které vysvětlují expertní systémy i netechnickým způsobem a ukazují čtenáři jak klást správné otázky a jak se zaměřovat na důležité problémy. Obsahuje obsáhlý kontrolní seznam pro hodnocení stavebních prostředků expertního systému a poskytuje podrobný popis vlastností a aplikací existujících prostředků, včetně systému vyvinutých firmami Teknowledge, Intelligencics, Smart Systems a Syntelligence. Nabízí některé aplikace, kterými uživatelská firma dosáhne zvětšení efektivity a produktivity.

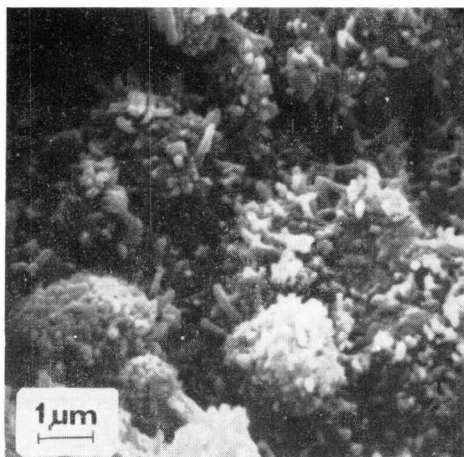
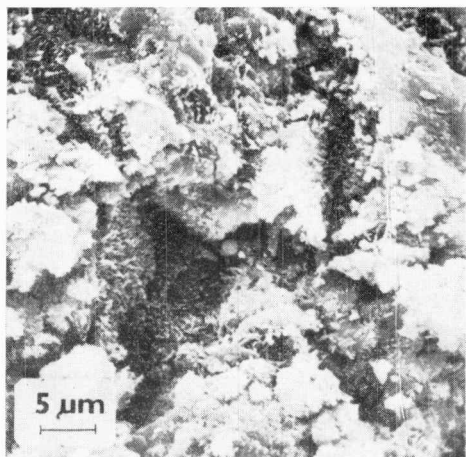
Kniha provází čtenáře procesem vývoje malého expertního systému, jehož vytvoření se ve většině společností očekává v následujících pěti letech. Dále jsou popsány pokroky ve vývoji velkých systémů, počínaje analýzou problémů a konče instalací a údržbou expertního systému.

Jako dosavadní oblasti využití expertních systémů jsou uváděny lékařská diagnostika (MYCIN), vyhodnocování chemických analýz (DENDRAL), řešení matematických problémů (MACSYMA), geologie (PROSPECTOR), vnímání mluveného slova (HEARSAY). Z nejnovejších expertních systémů jsou to systémy pomáhající konfigurovat počítačové systémy (XSEL), plánovat molekulární genetiku (GENESIS) a další.

*J. Pásek (VÚSH)*



Obr. 3. Cement B po 1 dni hydratace ( $w = 0,30$ ).  
Obr. 4. Cement B po 1 dni hydratace ( $w = 0,30$ ).



Obr. 5. PC 400 Hranice po 1 dni hydratace ( $w = 0,30$ ).  
Obr. 6. PC 400 Hranice po 1 dni hydratace ( $w = 0,30$ ).