

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

POJIVOVÉ SYSTÉMY NA BÁZI ALUMINASILIKÁTŮ

TITLE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VERONIKA TŮMOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. KAREL RUSÍN, DrSc.

BRNO 2008

Zadání

Licenční smlouva

ABSTRAKT

Tato diplomová práce popisuje vlivy plastifikátorů a urychlovačů tuhnutí v pojivovém systému na bázi aluminasilikátů. Následující přehled zobrazuje změny charakteristických vlastností hlinitanového cementu v kombinaci s různými urychlovači tuhnutí. Praktická zkouška a pokusné měření sumarizuje a porovnává vzájemné závislosti složení, pevnosti, prodyšnosti a otěruvzdornosti.

V závěru diplomové práce jsou jednotlivé směsi ekonomicky porovnány a doplněny doporučením pro užití v praxi v budoucnu.

Klíčová slova

formovací materiál, cementová pojiva, chemické urychlovače, organické plastifikátory

ABSTRACT

This thesis describes influence of plasticizers and setting accelerators in binder system based aluminasilicates. Following survey includes changes of characteristics of aluminate cements in combination with various setting accelerators. Practical testing and measuring summarizes and compares interdependence of structure, compressive strength, permeability and abrasion resistance.

As a final part of thesis individual mixes are analysed economically and are accompanied by suggestions for future use and use in working experience.

Key words

molding sand, cement binders, chemical setting accelerators, organic plasticizers

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

TŮMOVÁ, V. *Pojivové systémy na bázi aluminasilikátů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 91 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Karel Rusín, DrSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Pojivové systémy na bázi aluminasilikátů vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Dne 20. 5. 2008

.....
Veronika Tůmová

Poděkování

Děkuji tímto panu prof. Ing. Karlu Rusínovi, DrSc. za cenné připomínky a rady při vypracování diplomové práce.

Obsah

1 Úvod a cíl práce.....	6
1.1 Úvod práce	6
1.2 Cíl práce	7
2 Teoretická část	8
2.1 Formovací hmoty ve slévárenské výrobě	8
2.1.1 Ostřiva formovacích směsí	9
2.1.2 Pojiva ve formovacích směších	9
2.2 Formovací směsi s cementovými pojivy	10
2.2.1 Cement a jeho charakteristika	11
2.2.2 Historie výroby cementu	12
2.2.3 Rozdělení cementů a jejich značení	14
2.3 Hlinitanový cement	17
2.3.1 Výroba hlinitanového cementu	17
2.3.2 Fáze hlinitanového cementu	19
2.3.3 Hydratace jednotlivých fází	23
2.3.4 Hydratace hlinitanového cementu	25
2.3.5 Identifikační metody	28
2.3.6 Vlastnosti hlinitanových cementů	28
2.3.7 Chování vody na mezifázovém rozhraní s cementem	31
2.3.8 Tuhnutí cementu	33
2.3.9 Přísady v cementových směších	34
2.4 Vlastnosti směsí s cementovými pojivy	39
2.4.1 Vliv jemnosti na vlastnosti cementu	39
2.4.2 Elasticko – plastické vlastnosti samotuhnoucích směsí	39
2.4.3 Prodyšnost cementových směsí	41
2.4.4 Výhody a nevýhody cementových směsí	42
2.5 Regenerace	43
2.5.1 Způsoby regenerace použitých formovacích směsí	43
2.5.2 Regenerace cementových směsí	44
3 Experimentální část	45
3.1 Materiály použité v experimentu	45
3.1.1 Křemenná ostřiva	45
3.1.2 Cementová pojiva	46
3.1.3 Použité přísady	48
3.2 Metody a přístroje použité v experimentu:	49
3.2.1 Příprava cementových směsí s ostřivem pro měření pevnosti v tlaku, prodyšnosti, otěruvzdornosti	49
3.2.2 Postup zhotovení zkušebních vzorků pro měření pevnosti, prodyšnosti, otěruvzdornosti	50
3.3 Metoda měření vyplavitelných látek a síťový rozbor, velikost středního zrna	51
3.4 Testování směsí s vývinem reakčního tepla	52

3.4.1 Příprava vzorků	54
3.5 Ověření nárůstu pevnosti cementových směsí zkouškou na tlak	55
3.5.1 Postup:	55
3.6 Stanovení prodyšnosti	57
3.7 Přístroj na měření otěru na válcích	58
3.8 Výsledky měření	59
3.8.1 Zjištěná charakteristika použitého ostřiva	59
3.8.2 Směsi s obsahem 0,5 % urychlovače	61
3.8.3 Směsi s obsahem 1 % urychlovače	63
3.8.4 Směsi s obsahem 2 % urychlovače	65
3.8.5 Směsi s obsahem 4 % urychlovače	67
3.8.6 Vliv plastifikátoru na pevnost směsi	69
3.8.7 Srovnání cementu SECAR 51 / SECAR 71 – 0,5 % urychlovače	72
3.8.8 Srovnání cementu SECAR 51 / SECAR 71 - 1 % urychlovače	74
3.8.9 Srovnání cementu SECAR 51 / SECAR 71 - 2 % urychlovače	76
4 Celkové zhodnocení	78
4.1 Ekonomické zhodnocení	78
5 Závěr	83
6 Seznam použitých zdrojů	85
7 Seznam použitých zkratk a symbolů	88

1 ÚVOD A CÍL PRÁCE

1.1 Úvod práce

Životní prostředí České republiky patří v rámci Evropy mezi nejvíce zamořené území různými látkami. Řada těchto látek se dostává do prostředí z odpadů a procesů jejich zpracování. Ročně vznikají v naší republice miliony tun různých druhů odpadů, se kterými je nutné naložit.

Politický a hospodářský systém přináší celou řadu změn. Tyto změny ovlivňují činnost našich podniků, a tedy i sléváren. Získáváme uplatnění na zahraničních trzích, ale tím souvisejí nároky na slévářenskou výrobu a ekologii.

Tržní hospodářství motivované rychlými zisky přímo navádí k plýtvání, což má za důsledek neúnosně narůstající množství produkováných odpadů nejrozumnějšího druhu, jejichž deponování je oprávněně stále nákladnější a činí obtíže péči o životní prostředí. Snaha o trvale udržitelný rozvoj nenalézá dostatečnou odezvu, recyklace a využívání druhotných surovin je hluboko pod našimi možnostmi. Často se mění či zcela ruší různé technologie, poněvadž vedlejší produkt je těžko použitelný jako druhotná surovina a jako odpad ho není kam ukládat.

Aby slévárna dokázala uspět na trhu a čelit konkurenci, je důležitá kvalita odlitků a dodržování termínu dodávek a současně rostoucí požadavky na produkci odlitků vede ke zrychlování výroby. Slévárny přecházejí na nové technologie, využívající vedle tradičních bentonitových směsí také ST-směsi pojené anorganickými nebo organickými pryskyřicemi.

ST – směs patří k vysoce produktivním technologiím výroby slévářských forem pro odlévání odlitků vyšších hmotností. Mají vynikající vlastnosti, vedoucí k zvýšení produkce, zlepšení pracovního prostředí a také snížení pracnosti při výrobě forem a následnému čištění odlitků. Ovšem i tato technologie přináší jistá rizika, výhody a nevýhody. Organická pojiva – furanové, fenolové, alkydové nebo jiné kombinace jsou vynikající pro jejich vysokou pevnost po odlití, dobrou rozpadavost, jádra mají vysokou stabilitu atd. Ovšem velmi výraznou nevýhodou je to, že jsou nepříznivé k životnímu prostředí a také to, že zapříčiňují zhoršení, již tak dost problematického pracovního prostředí ve slévářských provozech. U organických pryskyřic je zde především problém se vznikajícím odpadem.

Díky tomu byl celosvětově s intenzivnějším výzkum ekologicky přátelštějších formovacích směsí na bázi anorganického systému, nebo anorganicko – organických přísad. Využívá se hydraulicky tuhneoucích pojiv na bázi hlinitanových a také portlandských cementů. K těmto pojivům se přidávají různé urychlovače tuhnutí a organické přísady zejména plastifikátory. Tento systém je velmi výhodný, jednoduchý, snadno

se zpracovává, směsi jsou spěchovatelné, bez výrazných interakcí s tekutým kovem při nízkém vývinu plynů. Dále jsou dobře rozpadavé a snadno regenerovatelné. Z ekologického hlediska jsou tedy vynikající.

Cementové formovací směsi patří k nejstarším syntetickým formovacím směsím a jsou určeny hlavně pro výrobu těžkých a velmi těžkých odlitků ze šedé litiny nebo oceli. Nahrazují technologie, které používají metody I. generace s jílovými pojivy – sušené formy.

V současné době tento systém výroby forem a jader není u nás rozšířen. Zapříčiněno je to tím, že jádra a formy dosahují svých konečných vlastností někdy až po 24 -72 hodinách tuhnutí. Ovšem přísadou vhodných urychlovačů je možné tuto dobu zkrátit.

Je tedy potřeba najít dobrý poměr mezi urychlovači tuhnutí, vodním součinitelem a plastifikátory.

1.2 Cíl práce

Diplomová práce si klade za úkol zjistit chemicko-fyzikální charakteristiky zkoušených pojivových systémů na bázi aluminasilikátů. Jejich dobu tuhnutí, prodyšnost, otěruvzdornost s kombinací různých druhů plastifikátorů a urychlovačů tuhnutí. Jedná se zejména o použití hlinitanového cementu, jako efektivní možnost náhrady ekologicky problematických organických pojivových systémů, což přispěje k zlepšení pracovního prostředí sléváren.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Formovací hmoty ve slévárenské výrobě

Technický rozvoj ve slévárenské výrobě, který se projevuje zvýšenou jakostí vyráběných odlitků, je způsoben nejen modernizací technických a technologických zařízení sléváren, ale také zdokonalením jakosti formovacích směsí. Formy a jádra vyráběná z pískových formovacích směsí vyžadují pečlivou znalost vlastností základních surovin, tj. ostřiva, pojiva a přísad, znalost jejich vzájemného působení forem a jader při styku s tekutým kovem [1].

Ideální formovací směs je levná, dostatečně tekutá hmota, která po styku s modelovým zařízením okamžitě ztuhne za normální teploty a vytvoří hladké tenké stěny o vysoké pevnosti. Je nesmáčivá a chemicky netečná vůči litému kovu. Má dostatečnou prodyšnost pro unikání plynů a vzduchu z formy při lití. Je pevná a rozměrově neměnná až do ztuhnutí dostatečně tlusté kůry odlitku, pak se rozpadá nebo vypařuje na výchozí stav a je schopna opětovného použití bez nutnosti regenerace.

V současné době nelze takovou směs objevit. Existuje však řada směsí, které se blíží některým požadavkům kladeným na ideální směs.

Technologie výroby formy a odlitku určuje požadavky na vlastnosti formovacích směsí.

Složitý cyklus, jímž formovací směs prochází výrobním procesem, můžeme rozdělit do dvou základních fází:

- zhotovení formy a jader včetně různých stádií přepracování směsí
- vzájemné působení formovací směsi na tekutý kov a tuhnoucí odlitek

V první fázi je formovací směs materiál, pomocí něhož se vytváří forma. V druhé fázi je formovací směs nástroj, pomocí něhož se tekutý kov přeměňuje na odlitek.

Pro první fázi vyžadujeme – tekutost, plasticitu, vstřelovatelnost, malou osychavost a drobivost, mechanickou pevnost ve spěchovaném stavu, přesnost udržení tvaru po vytažení modelu.

V druhé fázi – dostatečnou prodyšnost, malou plynotvornost, tepelnou a chemickou stálost, mechanickou pevnost v zahřátém stavu, poddajnost při tuhnutí odlitku.

2.1.1 Ostřiva formovacích směsí

Podle ČSN 72 124-70 se ostřivem nazývá souhrn písku se zrnny většími než 0,02 mm. Ostřivo je hlavní hmotnostní fází formovací směsi a určující činitelem jejich mnoha vlastností. Tyto vlastnosti jsou dány chemickým a mineralogickým složením ostřiva a jemnostním rozdělením jeho částic různé velikosti.

Dělení:

- ostřiva kyselého charakteru – křemen
- ostřiva zásaditého charakteru – magnezit, chrommagnezit
- ostřiva neutrálního charakteru – šamot, silimanit, mullit, korund, spinely, olivín, zirkon
- ostřiva speciální a umělá – grafit a uhlíková ostřiva, kovová [1]

2.1.2 Pojiva ve formovacích směsích

Pojiva ve formovacích směsích vytvářejí vazbu mezi jednotlivými zrnny pískového systému. Tato vazba může působit již v syrovém stavu po rozmíchání pojiva s ostřivem nebo teprve po fyzikálním či chemickém zásahu z vnějšího prostředí.

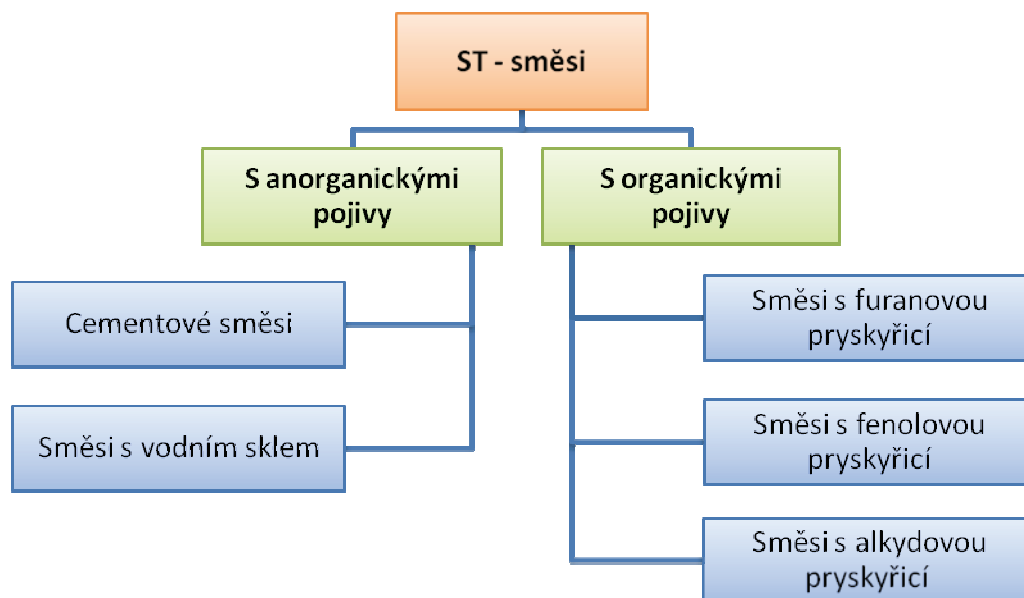
Anorganická pojiva

Jsou minerálního původu a udělují formovací směsi vaznost již v syrovém stavu nebo vytvrzují po chemickém nebo fyzikálním zpevnění. Patří k nim především jíly, *cement*, sádra, vodní sklo, organické estery kyseliny křemičité aj. tato pojiva mají některé společné vlastnosti: vhodná pro lití za syrova, nejsou citlivá na teplotu sušení, vyvíjejí málo plynů při lití, po odlití však mají zhoršenou rozpadavost, po rozpadu formovací směsi teplem tekutého kovu nevyhořívají.

Organická pojiva

Tvoří velkou oblast formovacích materiálů. Patří k nim především umělé pryskyřice, oleje, sacharidy, bitumeny a jiné organické produkty. Charakteristické vlastnosti těchto pojiv jsou vysoká tekutost za syrova, možnost řízeného tepelného nebo chemického ztuhnutí, dosti značný vývin plynů při lití, tepelná destrukce a vyhořívání při lití, dobrá rozpadavost po odlití, a tím i snadné čištění odlitků. Značná zdravotní závadnost všech organických pojiv vyžaduje dodržovat bezpečnostní předpisy při práci s nimi [1].

Směsi využívané při výrobě odlitků z oceli nebo litiny můžeme v zásadě rozdělit do dvou skupin s následným dělením:



Tab. 1: Rozdělení ST-směsí [2]

2.2 Formovací směsi s cementovými pojivy

Tato technologie využitelná při výrobě těžkých odlitků má především výhody z hlediska životního prostředí.

Cementové formovací směsi patří k nejstarším syntetickým formovacím směsím. U nás se používá doposud málo, mnohem více je užití těchto směsí rozšířeno ve Francii, USA. Je to způsobeno hlavně tím, že v těchto zemích se vyrábí více druhů speciálních cementů, z nichž některé jsou vhodné pro výrobu slévárenských forem [1].

Maltoviny jsou anorganické látky, které se vyrábějí zpravidla tepelným zpracováním přirozených surovin vhodného složení. Po smíchání s potřebným množstvím vody vzniká dobře zpracovatelná hmota, která posléze tuhne a tvrdne. V průběhu tuhnutí a tvrdnutí probíhají často velmi složité reakce, které zahrnujeme do procesu nazývaného hydratace, tzn. reakce jednotlivých složek příslušné maltoviny s vodou, jejichž výsledkem je ztuhnutí maltoviny v pevnou hmotu [3].

Písková cementová směs běžně obsahuje 88 až 90 hmot. dílů křemenného písku, 10 až 12 hmot. dílů cementu a 8 - 9 hmot. dílů vody. Formovací směs tuhne na vzduchu, čímž je odstraněno sušení velkých a těžkých forem. Jádra a formy dosahují svých konečných vlastností po čtyřiaadvaceti až dvaasedmdesáti hodinách tuhnutí, přísadou vhodných urychlovačů lze tuto dobu zkrátit [1].

2.2.1 Cement a jeho charakteristika

Cement je polydisperzní partikulární anorganická látka s hydraulickými vlastnostmi. Po smíchání s vodou postupně nejprve tuhne a poté tvrdne. Hydraulické tvrdnutí vzniká důsledkem hydratace silikátů a aluminátů vápenatých [4].

Cementy jsou tedy pojiva, které mají schopnost za určitých podmínek přecházet ze stavu plastického ve hmoty pevné a tvrdé při současném spojování částic cizích hmot.

Základní surovinou pro výrobu cementu jsou většinou vápence, silně vápenaté jíly, které ve svém složení obsahují uhličitán vápenatý a hydraulické činidle. Aby se usnadnilo vypalování, přidávají se k surovinám různá tavidla, např. kazivec, železná ruda. Základní podmínkou je, že suroviny musí být co nejjemněji rozemlety a vzájemně promíšeny tak, aby vznikla stejnoměrná homogenní směs. Surovina se vypaluje až po mez slnutí, tj. teplotu, při níž se na svém povrchu začíná tavit, ale ještě si uchovává svůj původní tvar. Vypálené slínky musí být rychle ochlazeny, aby v nich vznikly hydraulické vlastnosti. První chlazení se dělá vzduchem (pokles teploty na 1200 °C), potom se kropí studenou vodou za poklesu teploty do 200 °C. Slínky si zachovávají sklovitý vzhled a nechají se odležet. Jemným rozemletím slínek končí výroba cementu. Poněvadž hydratace probíhá hlavně na povrchu jednotlivých zrn cementu a pozvolna postupuje do hloubky, má jakost mletí vliv na počáteční pevnost. Čím bude povrchová plocha větší, tím rychleji bude probíhat hydratace a nabývání počáteční pevnosti bude větší. Nadměrná jemnost mletí ovšem způsobuje velké smrštění, které je velmi potlačeno u hrubších cementů.

Složení je určováno oxidy: oxid vápenatý CaO označovaný jako C, oxid hořečnatý MgO , pokud jeho množství nepřesahuje 2 až 5 %. Oba tvoří skupinu zásad. Oxid křemičitý SiO_2 , označovaný S, oxid hlinitý Al_2O_3 , označovaný A, oxid železitý Fe_2O_3 , označovaný F. Tyto oxidy tvoří skupinu hydraulických faktorů.

Slínek je tvořen rozličnými a různě velkými krystalky zvanými slínkové nerosty, stmelеныmi dvěma až padesáti procenty spojovací hmoty. Krystalky slínkových nerostů nejsou čistými chemickými jedinci, ale obsahují více jiných sloučenin, s nimiž tvoří tuhé roztoky. Čím jsou krystalky strukturně vadnější, tím reaktivněji se chovají při hydrataci, když je cement rozdělán s vodou [1].

2.2.2 Historie výroby cementu

Používání cementu se podstatným způsobem rozšířilo zejména v posledních dvou stoletích. Proces hydraulického tuhnutí a tvrdnutí však byl znám již ve starověku. První údaje o něm pocházejí z období okolo poloviny prvního tisíciletí př.n.l. z Řecka, Fénicie a Říma.

Název cement pochází z latinského slova „caedere“, tj. tlouci. Staří Římané ale používali tento výraz i pro označení lomového kamene. Zdivo vystavěné z tohoto materiálu pak označovali jako „caementa“, resp. „structurae caementicae“. Moderní pojem „cement“ vznikl náhodou, když v roce 1774 překládal Francouz Lorient dílo Naturalis historia od Gaia Plinia Secunda a pro slovo „caementa“ použil výraz „ciment“. Odtud přešel tento výraz do odborné literatury jako označení pro maltoviny tvrdnoucí pod vodou v pevnou hmotu.

V průběhu 18. století, v souvislosti s rozvojem výzkumů v chemii a stavebnictví, se postupně dospělo k názoru, že hydraulické vlastnosti nemá vápno vyrobené z čistých vápenců, ale z vápenců znečištěných jíly. V roce 1796 byl v Anglii přiznán Jamesovi Parkerovi patent na výrobu cementu, vyrobeného z „kentského“ vápence, který vykazoval vhodný obsah jílovitých složek. Parker tuto surovinu rozmělnil a páčil v peci až téměř do slinutí. Svůj výrobek nazval románským cementem, protože se svojí barvou podobal pojivu starých Římanů.

Na začátku 19. století byla L. J. Vicatem vyrobena a v praxi použita maltovina, připravená ze směsi vápence a jílu, čímž bylo potvrzeno, že jílovitou složku je možno do vápence dodat „uměle“, pokud v něm není obsažena přirozeně. Patent na výrobu portlandského cementu byl přiznán v roce 1824 Johnu Aspdinovi, zedníkovi z Leedsu. Název portlandský dostal proto, že beton z něj vyrobený se vzhledem podobal oblíbenému šedobílému vápenci z anglického ostrova Portlandu. „Vynález“ portlandského cementu „dokončil“ I. Ch. Johnson, který roku 1844 upozornil na důležitost přesného dodržování a stálého sledování správného míšícího poměru surovin [5].

První hlinitanový cement byl získán ve Francii Biedem roku 1865 a to tavením v kupolové peci. O dvacet tří let později byl patent vydán v UK jako bauxitový cement. První komerční výrobce byl Lafarge, který začal produkci v roce 1908. Později roku 1918 se přešlo na výrobu taveného hlinitanového cementu v elektrických pecích a ještě později na výrobu neslinutého a konečně slinutého hlinitanového cementu [6].

Po celou historii hrály pojivové materiály zásadní roli.

Cement v Čechách a na Moravě

Svědectví o používání hydraulických maltovin (tzv. „staroměstského vápna“) jsou známy především ze středověké Prahy, z období velkého stavebního ruchu (za Karla IV., Vladislava II. Jagelonského, v období baroka).

V 19. století, po vynalezení principu výroby portlandského cementu, se zpočátku portlandský cement do Čech dovážel z Anglie, méně z Německa. První pokus o výrobu portlandského cementu v Čechách podnikl v r. 1860 Ferdinand Bárta v Hlubočepích. V roce 1865 byla založena první cementárna v Čechách v Bohosudově (Mariaschein), další cementárny vznikly v 70. letech 19. stol. v okolí Prahy - v roce 1870 byla založena cementárna v Podolí, v roce 1872 v Radotíně a v roce 1900 v Berouně (Bárta 1961). Z dalších známých cementáren v Čechách a na Moravě byla v roce 1898 založena cementárna v Čížkovicích, 1912 v Brně – Maloměřicích a v roce 1913 ve Štramberku (založena Vítkovickými železárnami, ale již v roce 1887 se ve Vítkovicích vyráběl vápeno-struskový cement).

V současné době je v České republice v provozu celkem pět cementáren (dvě na Moravě a tři v Čechách) s celkovou produkcí zhruba 3850 kt cementu (Starý et al. 2006) [5].

U nás se hlinitanový cement tzv. bauximent začal vyrábět roku 1930 v cementárně v Ladcích. Občas se hlinitanový cement v malém množství u nás také vyráběl v cementárně v Čížkovicích tavením v elektrické obloukové odporové peci. Zpracovával se jen pro speciální, zpravidla nestavební účely.

Shrnutí:

- 5600 př. n. l. – Starověk, Peršané, Kartaginci, sloupy z umělého kamene
- 2. století – Řím, sopečný popel, pucolánové pojivo, Via Apia
- 19. století – VB – *Portlandský cement* (patentován 1828)
 - Francie – vyztužený beton (Josef Monier – 1867)
- 20 století – rozvoj železobetonu
 - předpjatý beton (Fressinet – 1928)
 - vysokopecní cement,
 - Francie - *Hlinitanový cement* (Bied – 1865)
 - vylehčené betony (plynotvorné a pěnotvorné látky)
 - nové výztužné materiály (vlákna)
 - recyklované materiály (green concrete) [7]

2.2.3 Rozdělení cementů a jejich značení

Základní charakteristika, rozdělení cementů do pevnostních tříd a jejich složení je specifikováno v ČSN EN 197- 1. [8]

Jsou to cementy pro obecné použití a rozdělují se na pět hlavních druhů:

- portlandský cement
- portlandský cement směsný
- vysokopecní cement
- pucolánový cement
- směsný cement

Kromě těchto běžně vyráběných cementů se používají také speciální cementy s vysokými počátečními pevnostmi. Patří sem především:

- cement obsahující kalcium-sulfoalumináty
- cement s vysokým obsahem alitu a vyšším měrným povrchem
- vysokopevnostní cementové směsi označované jako HSC – High Strenght Concrete
- hlinitanový cement [4]

Normalizované značení – evropský cement musí být přinejmenším označován druhem cementu a hodnotou normalizované pevnostní třídy dle ENV 197-1. Má-li být uvedeno, že cement má vysoké počáteční pevnosti, připojuje se písmeno R.

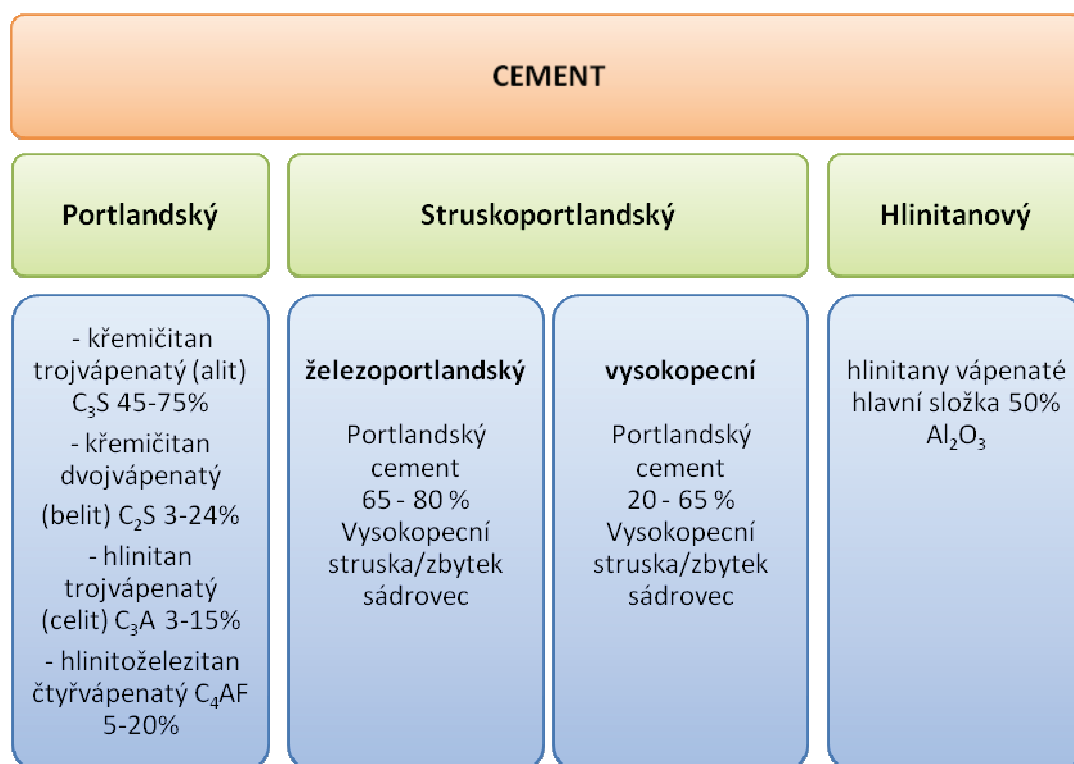
Př.: portlandský cement odpovídající této předběžné evropské normě pevnostní třídy 42,5 s vysokou počáteční pevností se označí:

Cement ENV 197-1 CEM I 42,5 R

Kde hodnota 42,5 představuje minimální 28-denní normalizovanou pevnost cementu v tlaku v MPa [8]

Hlinitanové cementy mají obchodní název Ciment Fondu a SECAR (jsou to cementy s nízkým a vysokým obsahem Al_2O_3 dle pořadí: Secar 51, Secar 71 atd. [9].

Ve slévárenství pro výrobu formovacích směsí vyžadujeme pouze některé vlastnosti. V dalších odstavcích se proto zmiňuji jen o některých typech cementových pojiv, které jsou svými specifickými vlastnostmi zajímavé a využitelné ve slévárenství.



Obr. 1: Rozdělení cementu [2]

Portlandský cement

Pro úpravu poměrů tuhnutí se ke slínkům přidává 2 až 5 % sádrovce $CaSO_4 \times 2H_2O$. Je to cement bohatý na alit a nabývá v prvních dnech tím více pevnosti, čím více alitu obsahuje. Vyšší obsah belitu snižuje počáteční nabývání pevnosti, hydratační teplo se uvolňuje později, hydratace probíhá značně dlouho. Vyšší množství celitu urychluje tuhnutí. Cementy o vysokých počátečních pevnostech se vyrábějí z kvalitních surovin, jsou velmi jemně umlety, aby byla hydratační plocha co největší.

Portlandské cementy se dělí na 5 jakostních tříd:

Obyčejné: třída 275, 350, 400

O vysokých počátečních pevnostech: třída 450, 500.

Struskoportlandský cement

Je souborný název pro cementy železitoportlandské a vysokopecní. Obecně jsou to maltoviny připravené semletím slínku a vysokopecní strusky. Cementová struktura vzniká rychlým ochlazením roztavené tekoucí strusky při výrobě surového železa ve vysoké peci a musí svým chemickým složením odpovídat vzorci:

$$\frac{w_{\text{CaO}} + w_{\text{MgO}} + w_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{w_{\text{SiO}_2}} \geq 1$$

kde w_{CaO} atd. jsou hmotnostní podíly jednotlivých složek.

Železoportlandský cement obsahuje 65 až 80 % portlandského slínku a ve zbytku zásaditou granulovanou vysokopecní strusku a sádrovec. Vysokopecní cement obsahuje 20 až 65 % portlandského slínku, zbytek tvoří vysokopecní granulovaná struska sádrovec. Pevnostně se strusko-portlandské cementy mnoho neliší od portlandských. Proti chemickým vlivům jsou tím odolnější, čím více obsahují strusky [2].

Hlinitanový cement

Hlinitanový cement je rychle tvrdnoucí hydraulická maltovina, která je získána tavením nebo pálením suroviny vhodného složení bauxitu (oxidu hlinitého) a vápence do slinutí a po vychladnutí rozemletá na jemnou moučku. Hlavní složky hlinitanového cementu tvoří hlinitany vápenaté. Cementy mají vysoké hydratační teplo, teplota směsi s vodou může vzrůst až na 100 °C. Vyrábějí se pražením nebo tavením v elektrických pecích. Tohoto typu cementu se z 90% užívá pro zhotovování žárobetonu [6].

2.3 Hlinitanový cement

Hlinitanový cement se svými vlastnostmi velmi odlišuje od portlandského cementu. Má též i jiné chemické a mineralogické složení. Uvádí se, že obsahuje asi 40 % kysličníku vápenatého, 40 % kysličníku hlinitého, 8 % kysličníku křemičitého a 10 % kysličníku železitého. Hlavní mineralogickou složkou je CA asi 43 %. Dále jsou v této maltovině ještě obsaženy $C_{12}A_7$ asi 39 % hmot., C_2S , C_2AS , C_2F a další.

Hlavní uvedené sloučeniny jsou mnohem reaktivnější než převládající sloučeniny ve slínku portlandského cementu. Proto se hlinitanový cement nemusí tak jemně rozemílat jako cement portlandský.

Hlinitanový cement se zásadně liší od portlandského cementu. Na rozdíl od kalciumsilikátů, které jsou podstatou portlandského cementu, obsahuje kalciumalumináty. Křemičitany vápníku jsou zde nežádoucí [10].

2.3.1 Výroba hlinitanového cementu

Základními surovinami pro výrobu této maltoviny jsou bauxit v podstatě $Al_2O_3 \times H_2O$ a vápenec, někdy i pálené vápno. Místo bauxitu lze použít též diaspor nebo kyanit.

Stanovení optimálního poměru míchání těchto surovin není jednoduché. Závisí to nejen na jejich složení na způsobu pálení maltoviny, ale i na požadovaných jejich vlastnostech.

Předpokládá-li se např. vznik těchto mineralogických složek: $4(CaO \times Al_2O_3) + 2CaO \times SiO_2 + 2CaO \times Al_2O_3 \times SiO_2 + 2CaO \times Fe_2O_3 + CaO \times TiO_2$, pak se množství vápence x potřebně na 1 díl bauxitu může stanovit ze vztahu:

$$x = \frac{0,44 Al_2O_3 + 1,85 SiO_2 + 0,7 Fe_2O_3 + 0,7 TiO_2 - CaO \text{ (v bauxitu)}}{0,44 Al_2O_3 + 1,85 SiO_2 + 0,7 Fe_2O_3 + 0,7 TiO_2 - CaO \text{ (ve vápenci)}}$$

Zpravidla se bauxit smíchává s vápencem v poměru 1:1.

Jinak se uvádí, že poměr obsahu kysličníku hlinitého ku obsahu kysličníku křemičitého v bauxitech má být větší než 5 a 6. Obsah kysličníku křemičitého však nemá být větší než 4 až 8 % a množství kysličníku železitého nemá přesáhnout 10 až 15 %. Důvodem je omezení vzniku většího množství C_2AS a C_2S .

Vápenec má obsahovat co nejméně kysličníku křemičitého a hořečnatého. Obsah $SiO_2 + MgO$ nemá být větší než 1,5 až 2 %.

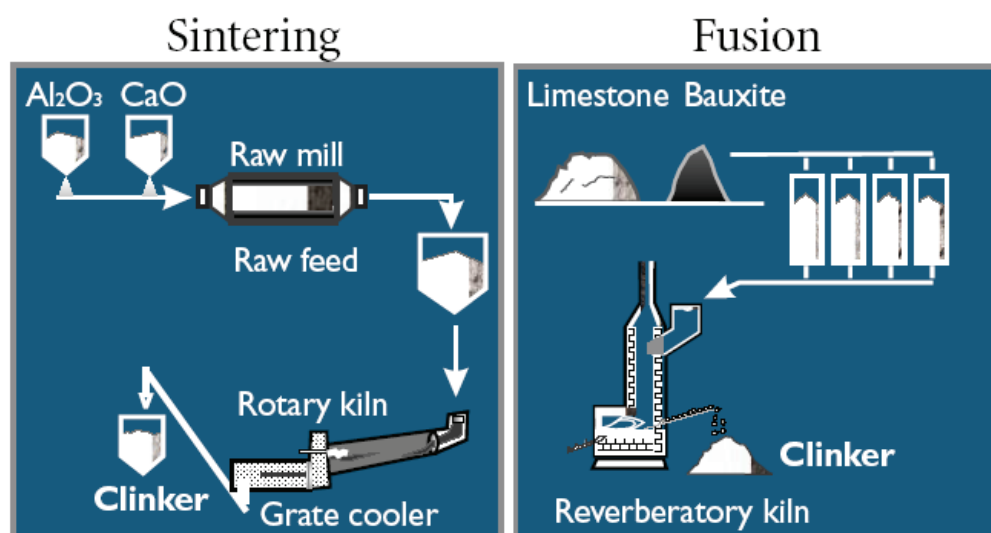
Vzhledem k nedostatku bauxitu se zjišťovala i možnost její náhrady struskami nebo zeminami s velkým obsahem kysličníku hlinitého. Z těchto

surovin vyrobené hlinitanové cementy však neměly tak dobré vlastnosti jako cementy vyrobené z bauxitů.

Úprava surovin záleží na způsobu výroby maltoviny. Při vypalování do slinutí má být směs co nejjemnější a co nejdokonaleji promíchaná, obdobně jako u surovin pro výrobu portlandského cementu. Při výrobě tavené maltoviny stačí předchozí jemnější podrcení.

Výpal v pecích není nijak snadný, protože se hlinitanová tavenina nebo slínek musí pomalu chladit, neboť jen dobře vykrytalované hlinitany vykazují dobré hydraulické vlastnosti. Mimoto v elektrických pecích se dá vyrobit nejvýše 50 tun cementu. Přitom je nutno počítat s tím, že pro výrobu 1 tuny hlinitanového cementu se spotřebuje asi 290 MJ elektrické energie [6].

Hlinitanový cement se vyrábí z mleté směsi bauxitu a vápence [1:1] dvěma způsoby, a to buď pálením na mez slinutí (1350 °C) - slinutý hlinitanový cement, nebo tavením při vysokých teplotách (např. v elektrických obloukových pecích) - elektrotavený hlinitanový cement viz (Obr. 2.).



Obr. 2: Dva procesy výroby hlinitanového cementu - proces slinutí / tavení [11]

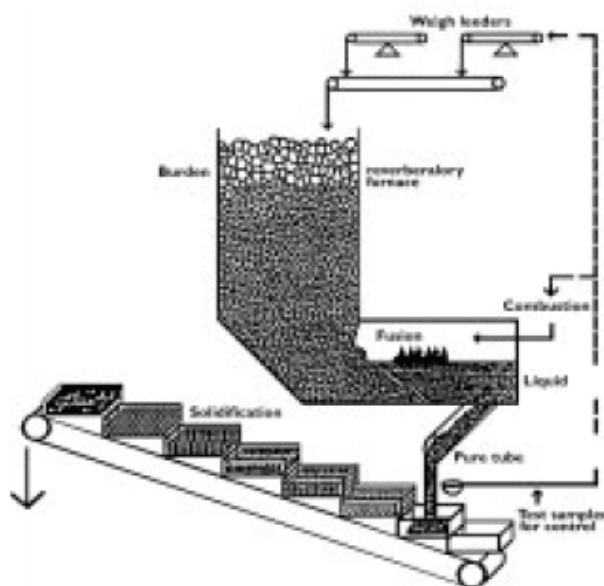


Fig. 1. Reverberatory oven for the production of high alumina cement clinker (Ciment Fondue)

Obr. 3: Elektrická oblouková pec pro výrobu hlinitanového cementu [12]

2.3.2 Fáze hlinitanového cementu

Chemické složení hlinitanového cementu běžné provenience (pod 50 % Al_2O_3) používaného pro stavební účely může kolísat v určitém rozmezí. Zpravidla se pohybuje u jednotlivých oxidů: SiO_2 5–15 %, Al_2O_3 35–50 %, Fe_2O_3 5–15 %, TiO_2 1,5–2,5 %, CaO 35–45 %, MgO 0,1–1,5 %. Tím je dáno i jeho minerální složení, kdy místo silikátů převládají alumináty vápenaté.

Rozlišujeme:

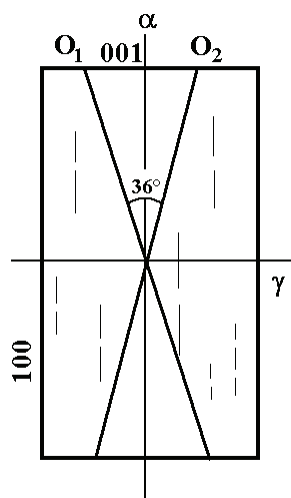
- hlavní fáze:* monokalciualuminát CA , základní složka, z hlediska hydratace velmi aktivní, až 65 %
- vedlejší fáze:* dodekakalciumheptaaluminát C_{12}A_7 , velmi aktivní; kalciumdialuminát CA_2 , středně aktivní; gehlenit C_2AS , jako krystalický nepatrně aktivní, aktivní jako gehlenitové sklo, které spíše odpovídá melilitům; $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}-\text{C}_2\text{F}$, uváděné nejčastěji jako brownmillerit C_4AF , aktivní; dicalciumsilikát, C_2S , málo aktivní
- ostatní fáze:* $\text{C}_2(\text{F},\text{M})\text{S}$, popř. $\text{C}_6\text{A}_4(\text{F}, \text{M})\text{S}$, pleochroit; sirník vápenatý CaS , který vzniká v redukčním prostředí, CF_2 .popř. CF , kalciumdiferrit, resp. ferrit; oxidy FeO , Fe_3O_4 , popř. i další fáze (např. CT)

Pro úplnost je třeba dodat, že minerální formy oxidů železa nejsou ještě dostatečně vyjasněny. Velmi záleží na prostředí, ve kterém vznikaly.

- Monokalciumaluminát: $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA)
- Pentakalciumtrialuminát – $5\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_5A_3), (nyní C_{12}A_7)
- Monokalciumdialuminát – $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2), (dříve trikalciumpentaaluminát)
- β – dikalciumsilikát
- Gehlenit - C_2AS - $2\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$
- Perovskit $\text{CaO} \times \text{TiO}_2$ [13]

Monokalciumaluminát: $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA)

Krystalizuje v symetrii monoklinické. Reakcemi v pevné fázi, vznikají nejčastěji krátce prismatické krystaly. Tyto jsou v řezech rovnoběžných s bazální plochou cyklicky zdvojitěné, průřezy mají pseudohehexagonální. Při krystalizaci z eutektické taveniny bývá monokalciumaluminát jemnozrný zpravidla doprovázen současně vznikajícím gehlenitem.



Obr. 4: Optická orientace monokalciumaluminátu v řezu podle 010 [13]

Monokalciumaluminát je běžně omezený krystalovými plochami, vzácněji se vyskytuje xenomorfní. Okraje krystalů mohou být roztržené. Ve výbrusových preparátech bývá čirý a má zřetelnou štěpnost ve směru protažení podle (110). Indexy lomu $n_\alpha = 1,641$, $n_\beta = 1,655$, $n_\gamma = 1,661-1,663$, $D = 0,020$. Optickou orientaci dokládá obr. 4. V oxidační atmosféře tvoří pevné roztoky s monokalciumferritem CF a indexy lomu stoupají na $n_\alpha = 1,66-1,70$, $n_\gamma = 1,68-1,72$. Je reaktivním minerálem v hlinitanovém cementu,

jeho obsah kolísá od 4 do 61 %, nejčastěji bývá zastoupen mezi 25–40 obj. %.

Pentakalciumtrialuminát – $5\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{A}_3)$, (nyní C_{12}A_7)

Vyskytuje se ve dvou modifikacích, jejichž vznik je ovlivňován oxidační či redukční atmosférou. Je nevíтанým produktem, urychluje tuhnutí cementu. Jeho obsah bývá v porovnání s CA mnohem nižší.

Za normální teploty je stabilní α – modifikace, která krystalizuje v symetrii kubické. Při výrobě hlinitanového cementu v redukčním ovzduší mívá intenzivně zelenou barvu. Bývá okrouhlý, nebo tvoří xenomorfní dokonale izotropní zrna, není štěpný $n = 1,600\text{--}1,626$. Zahřáním na vzduchu zelená barva mizí a index lomu je 1,608.

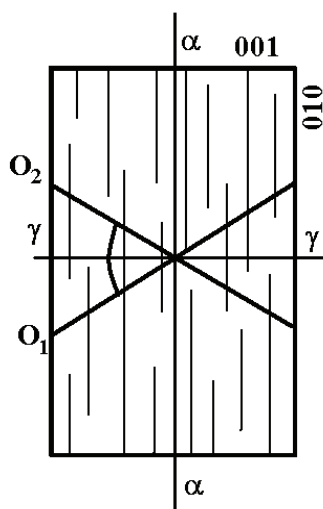
Za normální teploty nestabilní je rombická α' – modifikace. α' – modifikace krystalizuje v hlinitanovém cementu v oxidační atmosféře. Tvoří jehlicovité, dlouze sloupcovité a případně tabulkovité krystaly, které se snopkovitě nebo sféroliticky seskupují. Charakteristický je pro něj výrazný pleochroismus – ve směru X je modrozelený, ve směru Z olivově šedý. Přítomnost Mg vede ke změně pleochroismu. Barva se mění na světle až tmavě fialovou. Indexy lomu má $n_\alpha = 1,617$, $n_\gamma = 1,634\text{--}1,692$, $D = 0,017\text{--}0,065$.

Monokalciumdialuminát – $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA}_2)$, (dříve trikalciumpentaaluminát)

Vyskytuje se vzácněji a pouze ve speciálním hlinitanovém cementu. Krystaly jsou dlouze prismatické až jehlicovité. Symetrii má monoklinickou nebo tetragonální. Minerál má charakteristický vysoký dvojlom $D = 0,035$. Indexy lomu $n_\alpha = 1,617$, $n_\gamma = 1,652$. Nebyla u něho pozorována štěpnost.

β – dikalciumsilikát

Bývá přítomen v mezerní hmotě mezi krystaly CA spolu s gehlenitem a s C_{12}A_7 . Tvoří velmi drobná zrna. Obvykle je zastoupen podružně. Ve výbrusových preparátech je rozpoznatelný podle vyššího indexu lomu, který podmiňuje výrazný reliéf a také podle vyššího dvojlomu.

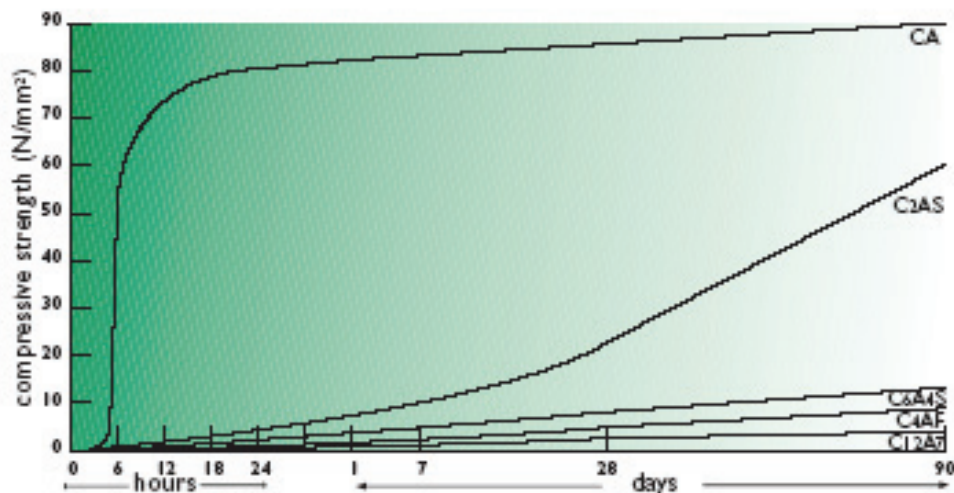
Obr. 5: Optická orientace β -C₂S v rovině 100 [13]**Gehlenit - C₂AS - 2CaO × Al₂O₃ × SiO₂**

Je běžnou složkou hlinitanových cementů. Pokud je obsah SiO₂ v surovině vyšší může být v konečném produktu až 40 % gehlenitu. Minerál není hydraulický a jeho přítomnost je nežádoucí. Do struktury gehlenitu se váže CaO a Al₂O₃, které by jinak tvořily hydraulické kalciumalumináty. Tvoří krátce prismatické krystaly, s příčnými čtvercovými a podélnými krátce obdélníkovými průřezy. Vyskytuje se i jako xenomorfně omezená zrna. Čirý až světle namodralý, někdy zonální a kostrovitý minerál má $n_\alpha = 1,658$, $n_\gamma = 1,667-1,670$, $D = 0,009-0,012$. Optické konstanty se mění v závislosti na složení pevných roztoků, které tvoří s řadou oxidů. Štěpnost je podle {001} dobře zřetelná. Štěpné trhliny jsou kolmé k protažení krystalů. Od podobně omezeného kalciumaluminátu (má blízké indexy lomu) se odlišuje podstatně nižším dvojlomem a orientací štěpných trhlín. Gehlenit je jednou ze součástí základní hmoty, nebo vyskytuje v prorostlicích s krystaly převládajícího kalciumaluminátu.

Perovskit CaO × TiO₂

Krystalizující v symetrii romboické, se v hlinitanovém cementu nachází velmi často. Má vysoký, výrazný reliéf, $n = 2,34-2,38$, je slabě dvojlomný, rozptýlen v jemných, často kostrovitých krystalcích v základní hmotě.

Při oxidačním pálení bývá Fe vyvázáno v brownmilleritu a kalciumferritu. V redukčních podmínkách vzniká magnetit Fe₃O₄ nebo wüstit FeO. Menší množství železa se v obloukové peci zredukuje na ferrosilicium.



Obr. 6: Ukázka rozdílných slínkových minerálů s pevnostním růstem [12]

2.3.3 Hydratace jednotlivých fází

Další jeho zvláštností je to, že se jeho tuhnutí nemůže regulovat přidavkem sádrovce, který v tomto případě nepůsobí jako zpomalovač, ale jako velmi účinný urychlovač tuhnutí. Z téhož důvodu se nemá hlinitanový cement smíchat s cementem portlandským nebo s cementy struskoportlandskými.

Reakce, které pobíhají při hydrataci hlinitanového cementu, jsou různými autory uváděny různě. Tak např. H. E. Schwiete zjistil, že vznikají zejména tyto sloučeniny: CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 , C_2ASH_8 a $\text{C}_3\text{A} \times \text{CaCO}_3 \times \text{H}_{11}$. Jejich tvorba však závisí na velikosti vodního součinitele a na teplotě při tuhnutí a tvrdnutí cementu.

Podle H. G. Smolczyka však vzniká především CAH_{10} , C_3AH_6 a AH_3 (gibsit).

Podle J. Talabera se složení zhydratovaných sloučenin časem mění. Tak např. CAH_7 a C_2AH_8 se postupně přeměňují na stabilnější C_3AH_6 a AH_3 . Rychlost této přeměny podle maďarských poznatků velmi závisí na teplotě. Ta např. C_2AH_8 překrystalizuje na C_3AH_6 při 10 °C asi za 17 let, při 30 °C za 55 dní a při 80 °C asi za 6 minut. To má velký význam pro změny pevností betonu z hlinitanového cementu.

A. M. Seville potvrzuje tento významný vliv teploty. Uvádí však, že má největší účinnost při počátečním tvrdnutí betonu, což v daném případě trvá asi 6 měsíců. To také vysvětluje, proč při tuhnutí a začínajícím tvrdnutí betonu nemá jeho teplota přestoupit asi 30 °C.

Podobné závislosti zjistil také H. Lehmann a K. J. Leers, kteří uvádějí, že počáteční vysoká pevnost tohoto betonu je dána hlavně CAH_{10} , který se pak zejména působením teploty a vzdušné vlhkosti přeměňuje na stabilní a méně pevné C_3AH_6 a AH_3 , které mají mnohem menší pevnosti [6].

Monocalciumaluminát hydrát – $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ (CAH_{10})

Jedná se o hexagonální mřížku s iontovou strukturou $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_4]_6 \times 18\text{H}_2\text{O}$ ($a = 1,644 \text{ nm}$, $c = 0,831 \text{ nm}$, $D = 1730 \text{ kg/m}^3$). Většina vody je ve struktuře volně vázána a ztráta vody začíná na 80 % RH. Směs také ztrácí vodu ohříváním a tato ztráta je doprovázena zhoršením krystality. Při 200 až 350 °C se materiál stává beztvary (nekrystalický), a při 1000 °C se přeměňuje na monokalciumaluminát (CA). DTA křivky jsou charakterizovány na exotermně při 130-150 °C, přiřazeny se ztrátou vody a další při 290 – 310 °C z důvodu dehydroxylaci. Jestliže voda nemůže snadno uniknout, tepelný rozpad CAH_{10} probíhá jinak a C_3AH_6 společně s gibbsitem (AH_3) jsou tvořeny místo toho. Poslední zmiňovaný je typickou vazbou, jestliže je hlinitanový cement zahřán. CAH_{10} je termodynamicky nestabilní s ohledem na C_3AH_6 .

Dicalciumaluminát hydrát $2\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8)

Jedná se o hexagonální mřížku patřící mezi ATM fáze. Má vrstvenou strukturu, která je popsána takto: $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \times [\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]_3\text{OH}$. Al je oktaedricky koordinovaný a vrstva má tloušťku $c = 1,07 \text{ nm}$ ($a = 0,574 \text{ nm}$, $D = 1950 \text{ kg/m}^3$). Po teple materiál se přemění s nízkým obsahem vody včetně $\text{C}_2\text{AH}_5 \times \text{C}_2\text{AH}_8$ jsou také termodynamicky nestabilní s ohledem na C_3AH_6 .

Trikalciumaluminát hexahydrát $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6)

Jedná se pouze o fázi v systému $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, která je termodynamicky stabilní při běžné teplotě. Všechny ostatní hydratované kalcium alumináty tvořené při hydrataci hlinitanového cementu se přemění nakonec na C_3AH_6 . C_3AH_6 patří do skupiny fází, které mění složení uvnitř týkající se oblasti ohraničené C_3AH_6 , C_3FH_6 , C_3AS_3 a C_3FS_3 . C_3AH_6 má kubickou strukturu a odpovídá tomu vzorec: $\text{Ca}_3(\text{Al}(\text{OH})_6)_2$ ($a = 1,258 \text{ nm}$, $D = 2530 \text{ kg/m}^3$). Po zahřátí (kolem 200–250 °C) se směs změní nejdříve na $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H} + \text{CH}$ a následně (okolo 800 °C) na C_3A .

Tetrakalciumaluminát hydrát $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_x)

Může obsahovat proměnlivé množství krystalické vody, závisující na relativní vlhkosti a teplotě. Způsob nejvyššího obsahu vody, C_4AH_{19} , je stabilní pouze pod 25 °C s RH > 88 %. Po sušení nebo mírném ohřátí se nejdříve mění na C_4AH_{13} a následně na C_4AH_{11} a poté C_4AH_7 . Struktura C_4AH_{13} je popsána vzorcem: $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \times 2\text{H}_2\text{O}] \times \text{OH}$. V C_4AH_{19} s H_2O patří mezi hlavní vrstvy. Tetrakalciumaluminát hydrát není tvořen mezi hydratovanými fázemi hydratací kalciumaluminátu představující u hlinitanového cementu, avšak může být tvořen hydratací trikalciumaluminátem součást Portlandského cementu.

Přidáním kalciumaluminátu hydrátu, krystalizuje aluminium hydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$ známo jako AH_3 , gibbsite). Nebo amorfni aluminát hydrát (AH_x) tvořen též hydratací nějakého kalciumaluminátu [9].

2.3.4 Hydratace hlinitanového cementu

Hydratace hlinitanového cementu je podřízeno hydratací CA a dalších přítomných hlinitanů. Okamžitě po smísení s vodou CaO a Al_2O_3 vstoupí do tekuté fáze. Cílem je dosáhnout maximální CaO koncentrace, přibližně 20 – 30 mmol/L. Molekulový poměr $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ závisí na složení cementu a obvykle bývá větší než 1.0. Při běžné okolní teplotě je počáteční formování hydrátu poměrně pomalé, ale význačně se urychluje po úvodním několikahodinovém cyklu. Toto zdržení je způsobeno přítomností jádrové bariéry při hydrataci vápníku. Jak se proces hydratace zrychluje, zvyšuje se množství uvolněného tepla, a koncentrace CaO a Al_2O_3 v tekuté fázi se začíná snižovat. Nyní dochází k hydrataci v cementové pastě. Nejprve vznikají C_2AH_6 a AH_3 , ale pouze v malých množstvích. Při nižších hydratačních teplotách do cca 15-20 °C je hlavním produktem hydratace CAH_{10} . Se stoupající teplotou vzrůstá pak i množství C_2AH_8 a AH_3 . Následně pak při ještě vyšších teplotách vzniká vzrůstající množství C_3AH_6 .

V cementech, které obsahují výrazné množství C_{12}A_7 , se formuje hlavní stadium C_2AH_8 , a to i při nižších teplotách. Hydratace tohoto stadia je rychlá a velmi exotermická. Dále se při ní formuje také značné množství beztvareho hydratačního materiálu; obzvláště při dosažení teploty cca 0 °C.

Eventuelně jsou všechny hlinitanové hydráty přeměněny na C_3AH - jediné stádium, které je termodynamicky stabilní v systému $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, spolu s dodatečným AH_3 . Rychlost přeměny se zvyšuje se stoupající teplotou. Při 5 °C může dokončení přeměny trvat i roky, kdežto při 50 °C je proces přeměny téměř okamžitý. V podmínkách s nižší vlhkostí převládá spíše dehydratace zformovaných hydrátů nežli přeměna na C_3AH_6 . Tabulka 2. shrnuje vliv teploty a vlhkosti na stabilitu hydratovaného hlinitanového cementu.

	Nižší teplota (< 20 °C)	Vyšší teplota (> 20 °C)
Suché podmínky	Relativní pevnost	Dehydratace $\text{CAH}_{10} \rightarrow \text{CAH}_4$ $\text{C}_2\text{AH}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{AH}_5$
Vlhké podmínky	Pomalá přeměna do $\text{C}_3\text{AH}_6 + \text{AH}_3$	Rychlá přeměna do $\text{C}_3\text{AH}_6 + \text{AH}_6$

Tab. 2: Vliv teploty a vlhkosti na stabilitu hydratovaného hlinitanového cementu [9]

Hydratace železitanové fáze je podstatně pomalejší než je hydratace CA a $C_{12}A_7$. Tato reakce stěží ovlivňuje prostředí a vývoj hlinitanového cementu. Formuje se $C_3(A,F)H_6$ jako hlavní produkt, společně s meziprodukty $C_2(A,F)H_8$ a $C_4(A,F)H_8$.

Dikalciurní silikát v hlinitanových cementech nepřináší C-S-H stádium a volný hydroxid vápenatý, jak se tomu děje u Portlandského cementu. Namísto toho vzniká jako produkt hydratace C_2AH_8 .

Celkové teplo hydratace hlinitanového cementu se pohybuje v rozmezí 450-500 J/g; podobně jako u Portlandského cementu (Tab. 3). Bohužel, ale 70-90 % vzniklého tepla je uvolněno během prvních 24 hodin a toto množství značně ztěžuje rozptýlení tepla do okolí. Tímto se liší od Portlandského cementu, kde k uvolňování vzniklého tepla do okolí dochází podstatně pomaleji. Tato skutečnost může být kritická obzvláště při zvedání masivních struktur, kde může dojít k výraznému zvýšení teploty již krátce po mixování. V betonové struktuře velkého objemu může být dosaženo až maximální teploty 80 °C. Tato okolnost může pak urychlit přeměnu tvořících se hlinitanových hydrátů. Používáme pak vodu (mokrý údržba povrchu), abychom zabránili dehydraci a rozprašování povrchu zatvrdlého cementu [9].

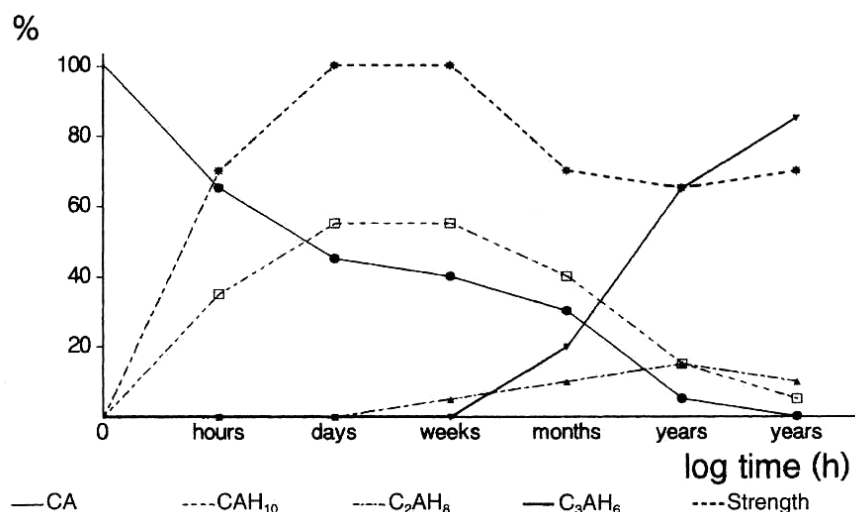
Slídkový minerál, druh cementu	Uvolněné hydratační teplo (průměrné hodnoty), (J x g ⁻¹)
$3CaO \times SiO_2$	500
$2CaO \times SiO_2$	250
$3CaO \times Al_2O_3$	1340
$4CaO \times Al_2O_3 \times Fe_2O_3$	420
CaO (volný)	1150
MgO (volný)	840
Portlandský cement obvyklého složení	375-525
Struskoportlandský cement	355-440
Síranovzdorný cement	350-440
Pucolánový cement	315-420
Hlinitanový cement	545-585

Tab. 3: Hydratační tepla jednotlivých slídkových minerálů a některých dalších druhů cementů [4]

Chemické smršťování způsobené kompletní hydratací hlinitanového cementu dosahuje cca 10-12 ml na 100 g cementu. Tato hodnota je vyšší než u Portlandského cementu, kde smršťování činí cca 5 ml na 100 g cementu.

Hlinitanový cement reaguje v průběhu hydratačního procesu při větším množství vody, než je tomu u Portlandského cementu. U nejběžněji používaného cementu (Ciment Fondu Cement) je k dosažení kompletní hydratace užíváno poměru vody na cement cca 0.7. Toto množství vody je vyšší, než je třeba k dosažení uspokojivé reologie čerstvé betonové směsi ve většině případech. Pokud by nedocházelo k přeměně v zatvrdlé cementové pastě, byl by tento vysoký poměr vody na cement přijatelný, poněvadž přítomnost vyššího množství vody by pořád vedlo k relativně nízké pórovitosti zatvrdlého materiálu. Bohužel ale dochází při přeměně primárně zformovaných CAH_{10} na C_3AH_6 k uvolnění výrazného množství kombinované vody, spojeného se zvýšenou pórovitostí materiálu. Ve směsích s nižším poměrem vody na cement může být množství vody nedostatečné k úplné hydrataci. Přesto je možné docílit přijatelné pevnosti, a to díky nízké pórovitosti neúplně hydratované směsi. Jak je uvedeno níže, takové to směsi vykazují nižší ztrátu pevnosti v průběhu následné přeměny než-li směsi s vyšším poměrem vody na cement.

Mikrostruktura hydratované hlinitanové cementové pasty závisí na počátečním poměru vody na cement, času a teploty hydratace. Při sekundárním elektronovém zobrazení odštieplého povrchu tvoří fáze CAH_{10} šestihranné hranoly drobných jehliček, přibližně 10 μm dlouhých a 2 μm širokých. C_2AH_8 se zobrazuje v podobě malých šestihranných destiček. C_3AH_6 se vyskytuje ve formě kulovitých (zakulacených) částic. Ve směsích s vyšším poměrem vody na cement a s poměrně vyšší pórovitostí jsou přítomny dobře rozpoznatelné tvary krystalu. Oproti tomu směsi s nízkým poměrem vody na cement se pod elektronovým mikroskopem jeví jako pevný materiál neobsahující žádné rozlišitelné morfologické tvary [9].



Obr. 7: Hydratace a pevnostní vývin monokalcium aluminátu (CA), w/s = 0,4, 20 °C [9]

2.3.5 Identifikační metody

Minerální složení hlinitanového cementu je možno určovat obdobně jako u portlandského cementu na práškových preparátech, leštěných výbrusech i pomocí leptacích zkoušek na naleštěných plochách. Snazší identifikace je u tavených vzorků, které bývají hruběji krystalické než slinované. V obou případech je nejvýhodnější odlišení mezi CA, C₁₂A₇ a C₂AS na základě výšky dvojlomu a na základě omezení a tvaru krystalů. Podle složení cementu tvoří CA nebo C₂AS větší krystaly - vyrostlice, ostatní minerály pak mezerní jemnozrnnou hmotu. C₁₂A₇ má při pozorování v PPL typickou zelenou barvu. Důkaz přítomnosti CA můžeme provést imerzní kapalinou s $n = 1,652-1,657$. T se blíží střední hodnotě mezi n_α a n_γ CA. Kalcium aluminát však nesmí obsahovat příměs kalciumferritu. Pokud je přítomen minerál s dvojlomem vyšším nežli má CA, je vhodné provést důkaz CA₂. Použijeme imerzní kapalinu o $n = 1,630-1,640$. U slinovaného hlinitanového cementu je nutný obvykle i důkaz volného CaO Whiteovým roztokem. K identifikaci na leštěných nábrusech a výbrusech se doporučuje, pro leptání CA, voda při 20 °C po dobu 1 hod. (C₂AS se nenaleptá), pro C₁₂A₇ voda při 100 °C po dobu 10 -15 min. nebo 1 % vodný roztok boraxu při 100 °C, působící po dobu 30 sekund. Pro identifikaci C₂AS pak vodný roztok 2 % NH₄Cl a 2 % Na₂HPO₄ × 12H₂O při 100 °C působící 3-5 minut [13].

2.3.6 Vlastnosti hlinitanových cementů

Reologie zabývající se studiem deformací hmoty (jedním z jejích hlavních úkolů je nalezení vztahů mezi napětím, deformací a rychlostí deformace pro jednotlivé druhy látek) hlinitanových cementových past je velmi podobná jako u Portlandských cementových past. Vyznačují se plastickou viskozitou.

Pokud jsou narušeny, vykazují strukturální rozpad závisující na intenzitě a době mixování. Tok cementové pasty je charakterizován výrazným hysterezovým kruhem. Obvykle cementové směsi s hlinitanovým cementem tečou volněji, což je umožněno užitím nižšího poměru vody na cement.

Při běžné okolní teplotě začíná usazování hlinitanových cementů mezi 2 - 6 -ti hodinami, které je zpravidla dokončeno do cca 12 hodin. Ve většině případů je doba usazování zkrácena stoupajícím množstvím $C_{12}A_7$ obsaženého v cementu. Tak jako u čistého CA závisí doba usazování hlinitanového cementu na teplotě a dosahuje maxima při cca 30 °C. Při ještě vyšších teplotách se doba usazování zkracuje drasticky. Narozdíl od úvodního stádia je proces následné hydratace ovlivněn spíše pozitivně, a to zvýšením teploty v celém teplotním rozmezí.

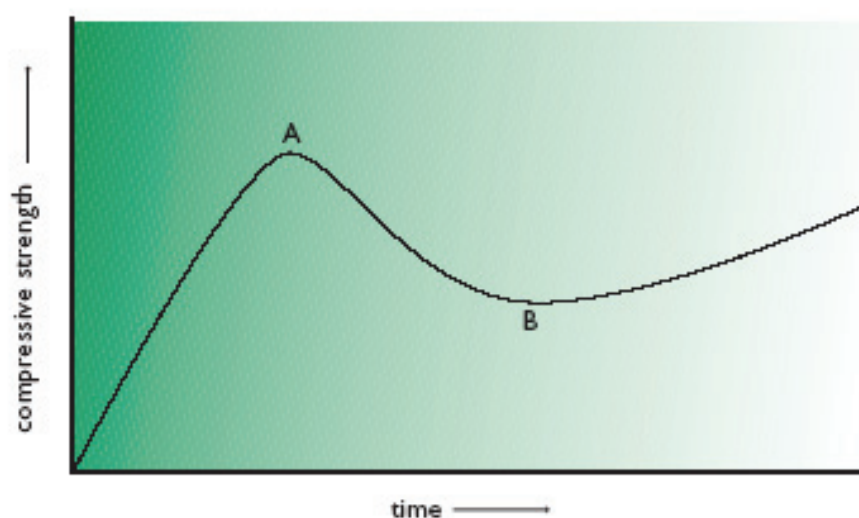
Přesto, že se hlinitanový cement usazuje poměrně pomalu, tvrdne rapidně a dosažená pevnost je typicky vyšší, než je tomu u Portlandského cementu při stejném poměru vody na cement. Při teplotě cca 20 °C dosahuje konečné pevnosti do 1-2 dnů. Hydratace může být také urychlena mechanickou aktivací (tření, drcení) cementu. Počáteční pevnost cementu bohatých na Al_2O_3 , obsahujících CA_2 , CA_6 a α -A je zpravidla nižší než je tomu u cementu obsahujících jak $C_{12}A_7$, tak i CA. Cementy s výrazným množstvím $C_{12}A_7$ dosahují relativně vysoké krátkodobé pevnosti. Dlouhodobé pevnosti dosahují díky vyššímu množství přítomného CA.

Po dosažení maxima začíná hodnota pevnosti ztvrdlého hlinitanového cementu klesat. Tuto skutečnost způsobuje přeměna primárně zformovaných CAH a C_2AH_8 na $C_3AH_6 + AH_3$. Tento pokles pevnosti se zastaví s dokončením procesu přeměny. Tak jako pevnost nepřeměněného materiálu, je i pevnost přeměněné pasty určována především pórovitostí, a snižuje se stoupajícím poměrem vody na cement. Pevnost může být ovlivněna i po přeměně, a to faktory, které mění morfologii a tím i vnitřní vazbu částic formovaných C_3AH_6 a AH_3 . Například dochází ke zvětšení zformovaných krystalů C_3AH_6 vlivem stoupající teploty, což nepříznivě ovlivňuje pojivovou schopnost této fáze.

Ač při vyšších poměrech vody na cement dosahujeme kompletní hydratace cementu společně s dosažením maximální pevnosti, při nižším poměru vody na cement (nižší než 0.70) je toto množství vody ke kompletní hydrataci nedostatečné. V následné přeměně hydratovaného cementu dochází k uvolnění volné vody (původně vázané v krystalické mřížce fáze hydrátu), což umožňuje pokračování hydratace. V těchto nových podmínkách může být pozorováno opětovné zvýšení pevnosti, minimálně se ale zastavuje další pokles pevnosti tím, že nové zformované hlinitanové hydráty zaplňují póry vzniklé přeměnou. Dále pak společně s hlinitanovou fází, přispívá ke zvýšení znovuzískané pevnosti hydratace přítomného nehydratovaného β - C_2S a karbonaci (nasycení kyslíčkem uhlíčitým)

Modul pružnosti HAC betonu je nepatrně vyšší než je tomu u hydratovaného Portlandského cementu stejné pevnosti, přičemž creep je u obou betonu stejná.

Díky vyššímu množství vody potřebné k hydrataci je pórovitost ztvrdlých hlinitanových cementových past nižší, než je pórovitost u cementu Portlandského - při stejném poměru vody na cement. Tato skutečnost má žádoucí efekt na prodyšnost, odolnost proti korozi a odolnosti proti mrazu a tání. Přesto je ale přeměna hlinitanového cementu spojena s výrazným zvýšením pórovitosti i prodyšnosti, což musí být zváženo při použití tohoto cementu v praxi [9].



Obr. 8: Pevnostní vývoj hlinitého cementu s obsahem vodního součinitele $w < 0,4$ a cementu $> 400 \text{ kg/m}^3$. Bod A závisí na teplotě dosažené po několika dnech. Při nízkých teplotách (10°C), trvá roky k dosažení bodu A. Pokud zvýšíme teplotu nad 38°C , pevnost rychle klesá k bodu B. Z tohoto bodu je voda uvolněná a reaguje s dehydratovaným cementem. Následkem této pevnosti a trvanlivost se znovu zvýší [12].

Základní rozdíl mezi hlinitanovým a portlandským cementem je v hlavní pojivové složce. U hlinitanového cementu jsou hlavním nositelem pevností hydroalumináty, u portlandského cementu jsou to hydrosilikáty. Při mletí hlinitanového cementu se nepoužívá sádrovec, na rozdíl od portlandského cementu by zde působil jako urychlovač tuhnutí. Dosažení regulovaného počátku tuhnutí se docílí regulací procesu ochlazování taveniny. Jemnost mletí hlinitanového cementu je podobná, jako u portlandského cementu v rozmezí $280\text{--}300 \text{ m}^2/\text{kg}$. Hydratace probíhá jinou cestou než u portlandského cementu. Hydratace hlinitanového cementu ve srovnání s cementem portlandským probíhá bez odštěpení Ca(OH)_2 . Hlavním produktem hydratace jsou hydroalumináty [14].

2.3.7 Chování vody na mezifázovém rozhraní s cementem

Voda je v cementových formovacích směsích s ostřivem nutná pro:

- vlastní proces hydratace, spotřeba činí 23-25 % z hmotnosti cementu, tzv. hydratační voda
- smáčení (solvataci) jednotlivých zrn cementu na jejich povrchu, pro vytvoření gelu z hydratačních produktů. Spotřeba činí okolo 13 % z hmotnosti cementu.
- pro vytvoření vodní obálky na zrnech cementového pojiva, popř. ostřiva a přísad platí Youngova rovnice rovnováhy pro povrchové napětí na rozhraní fází [15], [16]
- smáčení (solvataci) zrn ostřiva nebo dalších práškových přísad. Spotřeba činí podle druhu ostřiva od 0,4–0,6 % z hmotnosti ostřiva.
- vytvoření optimálních technologických vlastností směsi (vhodná tekutost, formovatelnost, spěchovatelnost a plastické vlastnosti), tzv. reologická voda

Na fázovém rozhraní cementu a vody nastává také proces dispergace a flokulace popř. bleedingu . [15]

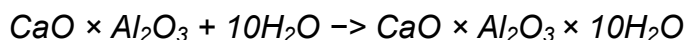
Vodní součinitel

Aby mohla směs tuhnout, je nutno do ní přidat vodu. Přidáme-li teoretické množství vody do směsi, získáme směs velmi suchou a nesnadno zpracovatelnou. Hmotnost použité vody se často vyjadřuje v poměru k hmotnosti použitelného cementu, tj. vodním součinitelem m_v/m_c [1].

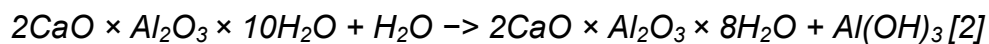
Ten rozhoduje o formovatelnosti, zpracovatelnosti i pevnosti směsi. Obvykle se pohybuje v poměru 0,6-0,9. při těchto poměrech probíhá vytvrzování pomalu. Pro urychlení jsou používány vysokopecní rychlotuhnoucí portlandské cementy. V nich je zvýšen obsah C_3A a C_3S . C_3A udává vysokou rychlost ztužování.

Vysokou rychlost mají především hlinitanové cementy, obsahující $CaO \times Al_2O_3$, $5CaO \times 3Al_2O_3$ a $CaO \times 2Al_2O_3$

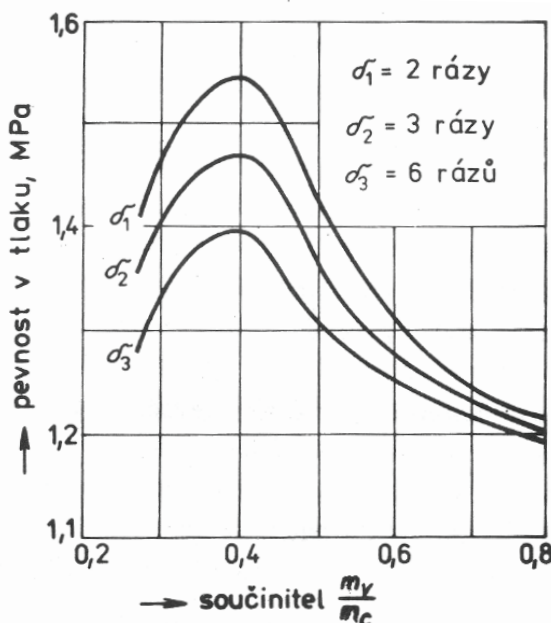
Jejich hydratace probíhá podle rovnice,



S následující překrystalizací:



m_v můžeme vyjádřit:



Obr. 9: Vliv vodního součinitele cementové směsi na její mechanické vlastnosti [1]

$$m_v = m_{v1} + m_{v2},$$

kde m_{v1} je hmotnost vody nezbytně nutná k řádné hydrataci cementu (u portlandských cementů 0,17 až 0,2).

m_{v2} – hmotnost vody nutná pro dobrou zpracovatelnost cementové směsi. Voda musí být nezávadná, má mít $\text{pH} \approx 7$, tj. neutrální, lze však připustit $\text{pH} = 4,5$ až 10. Slabší kyselost vody však nevádí, v některých případech vede dokonce ke zvýšeným pevnostem. Závislost vodního součinitele na pevnosti a zpracovatelnosti cementové směsi ukazuje obr. 9. Byla použita směs křemenného písku T2S Střeleč s 10 % cementu Baux 400.

Zvyšování vodního součinitele se projevuje ztrátou rychlosti tuhnutí, mechanické hodnoty jsou funkcí spěchování.

Optimální pevnosti jsou při $m_v/m_c = 0,4$ až $0,6$. [1]

Spotřeba vody

Spotřeba vody hlinitého cementu je menší než u portlandského cementu. Aktuální spotřeba je stanovena na základě použitelnosti. Malta je stabilní po půl hodiny míchání. Potom dochází ke ztrátám navzdory nízkému obsahu vody.

2.3.8 Tuhnutí cementu

Spojí-li se cement s H_2O , nastávají chemické reakce podstatně měnící fyzikální stav směsi. Projevuje se tuhnutí a po něm následuje tvrdnutí. Tuhnutí se nazývá přechod ze stavu kašovitého do stavu tuhého, vyznačující se určitou soudržností. Tvrdnutí pak představuje postupné nabývání pevnosti. Vlastní průběh tuhnutí není doposud zcela jasný a vysvětluje se dvěma teoriemi.

Krystalizační teorie

Proces tuhnutí probíhá následovně:

- ve vodě se rozpouštějí bezvodé sloučeniny nebo jen částečně hydratované
- reakcí rozpuštěné soli s vodou vzniká „vyšší hydrát“
- vzhledem k menší rozpustnosti hydrátů vzniká přesycený roztok, z něhož se tyto fáze srážejí
- část vysrážených krystalků se vyznačuje velkými adhezními vlastnostmi, při vysrážení vznikají jemné krystalky, které se vzájemně prorůstají [3]

Koloidní teorie

- hydrolýzou hlavních fází se částečně nebo úplně převádějí do roztoku kationy Ca^{2+} , Na^+ a K^+ , zatímco nerozpustný zbytek se obohacuje o anionty obsahující SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 .
- z roztoku se vysrážejí alumináty vápenaté, hydroxid vápenatý, sulfohlinitan vápenatý, případně další, které vzhledem k tomu, že jsou prostoupeny vodou, se vyznačují významnějšími pojivovými vlastnostmi

- v důsledku přesycení kapalné fáze přítomnými ionty nastává koagulace a vznikají gely. Málo rozpustné sloučeniny, zejména vápenaté hydrosilikáty se srážejí v podobě gelů, které vyplňují póry okolní hmoty a hlavně již vykazují pojivové vlastnosti.
- gely pokrývající částice cementu jsou na počátku procesu tuhnutí poměrně měkké. Jádry zrn, jež nejsou hydratovaná, je z gelu odsávána voda a tyto postupem času tvrdnou [3]

Je zde tedy rozdíl v pojetí mechanismu hydratační reakce. Pokud je hydratační reakce jen na rozhraní povrchu tuhé a kapalné fáze, jedná se o první teorii. Podle druhé teorie je hydratace v roztoku.

Protože žádná z obou domněnek nebyla dosud experimentálně potvrzena ani vyvrácena, přiklání se řada autorů k jedné, či druhé teorii. Někteří autoři předpokládají, že oba mechanismy probíhají současně.

Disperze krystalů slínekových nerostů:

- postupná hydratace
- rozpouštění hydratačních zplodin
- pokračování hydratační reakce v prostředí nasyceného roztoku za vzniku vodných sloučenin na povrchu hydratujících se slínekových nerostů
- koloidace
- krystalizace a rekrystalizace koloidních zplodin vznikem zárodků a vývinem sítě krystalů [17]

2.3.9 Přísady v cementových směsích

Jedním z nejdůležitějších problémů u cementových formovacích směsí je jejich dlouhá doba vytvrzování. Z tohoto důvodu je nutné do formovací směsi přidávat přísady, které urychlí vytvrzování směsi. Přísady jsou práškové nebo kapalné látky, které ovlivňují buď po chemické anebo po fyzikální stránce vlastnosti směsi [18].

Rychlost tuhnutí můžeme např. určit změnou elektrického odporu, Vicatův přístroj atd. Rychlost lze regulovat urychlovači nebo zpomalovači. Normované cementy jsou většinou pomalu tuhnoucí, což nám ve slévárenství nevyhovuje. Proto užíváme cementy rychle tuhnoucí, čehož docílíme přidáním potřebných urychlovačů.

Nejpoužívanější přísady:

- plastifikační
- provzdušňující
- zpomalující tuhnutí a tvrdnutí
- urychlující tuhnutí a tvrdnutí
- těsnící [19]

PLASTIFIKAČNÍ PŘÍSADY

Jakmile forma dosáhne manipulační pevnosti, je potřeba vyjmout model. Při vyjímání modelu velmi často dochází k poškození formy. Cementové formovací materiály jsou k těmto špatným technologickým vlastnostem velmi náchylné, proto je na místě přidávat plastifikátory, které nám zlepší vaznost směsi, sníží její křehkost, zvýší houževnatost a odolnost proti otěru.

Plastifikační přísady snižují povrchové napětí vody a tím zvyšují smáčecí schopnost záměsové vody. Tímto působením dochází ke zlepšení zpracovatelnosti betonové směsi. Pokud ponecháme zpracovatelnost betonové směsi na původní úrovni, umožní plastifikační přísady snížit množství záměsové vody a tím umožní dosáhnout vyšší pevnosti betonu nebo umožní snížit dávku cementu. Dobré plastifikační přísady umožňují snížit dávku záměsové vody až o 15 %. Plastifikační přísady jsou vesměs na bázi solí ligninsulfonanů s přidavkem dalších látek. Plastifikační přísady ovlivňují kromě zpracovatelnosti betonové směsi i vlastnosti zatvrdlého betonu. Snížením vnitřního tření mezi částicemi betonové směsi a disperzním účinkem na jemné částice umožňují tyto přísady dosáhnout hutnějšího betonu, čímž dojde k urychlení hydratačního procesu, ke snížení nasákavosti betonu, ke zvýšení pevnosti betonu a ke zvýšení odolnosti betonu.

Z chemického hlediska jsou používány čtyři skupiny plastifikátorů:

- soli nebo deriváty ligninsulfonanů, různě modifikovaných
- soli nebo deriváty hydroxykarboxylových kyselin polyhydroxy sloučeniny
- syntetické vodorozpustné kondenzáty polymerních produktů [15]

Aby se zvýšila plastičnost směsi a její vaznost za syrova, přidávají se také malé přísady sacharidů. Přísadou 0,5 až 1 % dextrinu je možno zvýšit vaznost směsi až na 100 kPa.

▪ Dextrin

Je látka, která vzniká částečným rozkladem (pražením) škrobu užívaná mimo jiné k lepení. Dextrin je schopen dodat formovací směsi vaznost za syrova, díky svým lepivým schopnostem, působí ovšem velmi retardačně na hydratační proces cementu. Zkoušky v tlaku klasickou metodou potvrdily jeho ne příliš přínosné účinky ve formovacích směsích.

▪ Peramin F

Je vysoce účinný superplastifikátor. Při jeho použití lze dosáhnout velkého snížení dávky vody. Je dodáván jako čirá kapalina. Při dodávce je tento produkt již připraven k použití. PERAMIN F neobsahuje chloridy a odpovídá technickým podmínkám AST C 494 typ F, DIN 1045, BS 5075 část 1 a 3, EN 934-2. PERAMIN F disperguje velice dobře cement, puzolán a plniva, což má za následek vytvoření extrémně homogenní betonové směsi neobsahující kousky cementu a puzolánu. Používá se k dosažení zvýšené zpracovatelnosti, vysoké počáteční i konečné pevnosti betonu nebo ke snížení obsahu cementu. Použití PERAMINU F může vést ke snížení dávky vody o 15–20 %.

PROVZDUŠŇUJÍCÍ PŘÍSADY

Provzdušňující přísady jsou používány u betonů, od nichž je očekávána vysoká odolnost proti mrazu a proti přímému působení chemických rozmrazovacích látek. Provzdušňující přísady vytváří v betonu uzavřené vzduchové bubliny o velikosti do 0,3 mm. Vzduchové bubliny přerušují kapiláry v zatvrdlém betonu a vytvářejí prostor pro nabývání mrznoucí vody v kapilárách. Vzduchové bubliny způsobují u čerstvého betonu lepší zpracovatelnost - tj. provzdušňující přísady má také plastifikační účinky. Vzhledem k plastifikačním účinkům je možné snížit obsah jemných částic, tj. písku v betonu anebo použít provzdušňující přísadu u betonů s nízkým obsahem jemných částic v písku. Při návrhu složení provzdušněné betonové směsi je třeba mít na zřeteli, že provzdušnění snižuje pevnost betonu (1 % obsahu vzduchu způsobí pokles pevnosti o cca 4 %). Provzdušnění betonu má také vliv na jeho tvrdnutí. Vzduchové póry zpomalují tvrdnutí betonu. Obsah vzduchu je dán především intenzitou míchání betonové směsi, ale závisí na řadě dalších faktorů (například při vyšších teplotách se obsah vzduchových bublin v betonu snižuje [20]).

PŘÍSADY URYCHLUJÍCÍ, ZPOMALUJÍCÍ TUHNUTÍ A TVRDNUTÍ BETONU

Urychlovače tuhnutí a tvrdnutí jsou organické nebo anorganické látky, které výrazně urychlují chemicky nebo fyzikálně – chemicky (katalickým působením) hydratační proces. Obvykle také urychlují vývin hydratačního

tepla cementu, zvyšují počáteční pevnosti směsi, zkracují dobu okamžiku počátku tuhnutí směsi, popřípadě zvyšují konečné pevnosti cementových směsí [4].

Nejběžnějšími a nejstaršími urychlovači jsou chloridy (CaCl_2 , NaCl , AlCl_3 , BaCl_2 , FeCl_3)

CaCl_2

- je odpadním produktem, a proto je poměrně levný a snadno dostupný
- není nutná jeho úplná čistota, protože některé nečistoty v něm obsažené působí také jako urychlovače tuhnutí
- je velmi dobře rozpustný ve vodě
- působí v cementové směsi jako plastifikátor, a tím způsobuje její dobré zpracování i při nižším obsahu vody

AlCl_3

- urychluje tuhnutí a tvrdnutí cementu. Při rozmíchání s vodou je třeba zachovávat zvýšenou opatrnost, protože tato látka je silně agresivní. Reakce je exotermická a uvolňuje se při ní chlór.

FeCl_3

- není tak vhodný jako CaCl_2
- počátek i konec tuhnutí se zde mění nerovnoměrně a malé změny koncentrace mohou vést k velkým změnám počátků a konců doby tuhnutí.

Dále: NaCl , LiCl , MgCl_2 , $(\text{NH})_4\text{Cl}$

Různé druhy chemických látek se mohou projevovat různě u různých cementů. Látky, které urychlují tuhnutí portlandských cementů, zpomalují tuhnutí hlinitanových cementů a naopak. Urychlovače tuhnutí hlinitanových cementů jsou CaSO_4 – zrychluje v množství nad 0,25 %, NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , H_2SO_4 . Tuhnutí prodlužují NaCl , KCl , HCl [1].

Dále se mohou používat přísady pod různými obchodními názvy: Zemoplast, Rexol S, na bázi kyseliny chlorovodíkové a roztoku chloridů. Tyto přísady jsou často upravené odpady papírenského, kožedělného a jiného průmyslu, jejichž přesné složení a poměry jednotlivých složek nejsou prakticky dostupné.

Lithiové soli, jako například Li_2CO_3 nebo lithium citrát docilují výrazného urychlovacího efektu na hydrataci hlinitanového cementu. Tento efekt závisí na dávkování a umocňuje se zvyšováním dávek Li. Za přítomnosti Lithia se počáteční fáze značně zkracuje, kdežto proces tvrdnutí téměř není ovlivněn. Má se za to, že lithiové soli se přemění na lithio-hlinitanový hydrát ($\text{Li}_2\text{O} \times 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 11\text{H}_2\text{O}$), jehož krystaly fungují jako jádra pro různorodé formování jader šestihranných vápeno-hlinitanových hydrátů.

Význačný urychlovací efekt na hydrataci hlinitanových cementů je docílen také přítomností OH^- iontu ve formě alkalických hydroxidů. Rychlost hydratace je způsobena vyšším pH. Tento efekt vzniká v Al prostředí, kde OH^- nahradí H_2O .

Hydroxilické organické sloučeniny, jako jsou mono nebo oligosacharidy, citric acid (kyselina citronová), a glukonická kyselina fungují jako zpomalovače a jsou velmi efektivní i v malých množstvích. Zpomalující účinek je spojen se zkapalněním. Zpomalení hydratace může být rovněž dosaženo snížením pH přítomného v cementové pastě.

Alkalické metal chloridy mohou urychlit či zpomalit proces hydratace hlinitanového cementu. Výsledek závisí na množství a teplotě. Superplastifikátory užití v kombinaci s Portlandským cementem jsou výrazně méně efektivní při užití s hlinitanovým cementem. Produkt založený na sulfonové - fenol formaldehydové pryskyřici je více efektivní než pryskyřice naftalenového či melaminového typu. Zpomalovací efekt spojený s užitím superplastifikátorů může být zastaven přidáním lithiové soli do směsi [9].

Zpomalující přísady vytvoří na cementových zrnech ochranný film, čímž se dosáhne výrazné zpomalení tuhnutí. Tímto zpomalením je možné prodloužit zpracovatelnost betonu při ukládání do konstrukce [19].

Dále je možno použít cukry, deriváty uhlovodíků, rozpustné zinečnaté soli, rozpustné boritany. Například již při malé dávce cukru (0,05 % z hmotnosti cementu) se prodlouží čas tuhnutí asi o 4 hodiny. Což je pro nás ve slévárenství nežádoucí.

TĚSNÍCÍ PŘÍSADY

Těsnící přísady zmenšují nasákavost. Tyto přísady se používají pro zabránění vnikání vody do betonu. Pro dobrou funkci utěšňujících přísad je nutné vhodné složení betonové směsi, protože tyto přísady pouze utěšňují kapiláry v betonu a nikoliv například písková nebo štěrková hnízda anebo kaverny způsobené nevhodnou zrnitostí kameniva. Utěšňující přísady jsou látky, které reagují s hydratačními produkty a vytvářejí hydrosilikáty, které utěšňují kapiláry v betonu. Utěšňující přísady se používají při stavbách nádrží, jímek, bazénů a jiných staveb, u nichž je nutné zabránit průniku vody betonem [19], [20].

2.4 Vlastnosti směsí s cementovými pojivy

2.4.1 Vliv jemnosti na vlastnosti cementu

Jemností mletí cementu se rozumí jeho zrnitost tj. stupeň rozpojení na drobné částice slínku a mlecích přísad (sádrovce, strusky aj.). Jemnější mletí zlepšuje některé vlastnosti cementu, zejména počáteční pevnosti, zpracovatelnost a přilnavost. Jemnější mletý cement má totiž větší měrný povrch a tím i větší reakční plochu s H_2O . nastává také dokonalejší styk s jemnými přísadami a s povrchem ostřiva. Usnadňuje se vývin hydratačních zplodin.

Příliš jemný cement však při skladování snáze navlhne a hrudkovatí, což je spojeno s dalšími důsledky ve vlastnostech směsi [21].

2.4.2 Elasticko – plastické vlastnosti samotuhnoucích směsí

Z hlediska technologického lze vytvrzovací proces samotuhnoucích směsí všech druhů rozdělit do tří etap:

- období zpracovatelnosti, kdy je možno směs zpracovávat prakticky bez ztráty pevnosti
- období vytvrzování, kdy směs přechází stavu sypkého do stavu tuhého, toto období je často nazývané jako období plasticity
- období dotvrzování, kdy pevnost směsi pomalu vzrůstá až na konečnou hodnotu

Technologicky je velmi důležitá druhá etapa, kdy každý typ samotuhnoucí směsi přechází ze stavu sypkého do stavu pevného a směs se tedy nachází v období plasticity. Je to období mezi okamžikem, kdy končí zpracovatelnost a okamžikem, kdy lze i složitá jádra či formy rozebírat.

Z ekonomického i technologického hlediska je výhodné, aby doba plasticity byla co nejkratší. Na druhé straně však malá schopnost deformace formovací směsi pod napětím způsobuje problémy při rozebírání forem a jader. Dostatečná schopnost deformace formovací směsi pod napětím bez jejího porušení umožňuje formovat složité odlitky, bez nebezpečí porušení forem při jejich rozebírání a při vyjímání modelů. Pokud je jádro či forma v průběhu vytvrzování rozebírána příliš brzy, dochází k jejich deformacím [14].

Při překročení doby je formovací směs křehká a málo plastická a dochází k porušení forem a jader, které je nutno opravit. Je tedy nutné popsat počátek a konec období plasticity slévarenských samotuhnoucích směsí.

- způsoby hodnocení deformačních vlastností samotuhnoucích směsí:
- způsob hodnocení plasticity dle Warena
- způsob hodnocení plasticity dle SVÚM (ohyboměr, průhyboměr)
- způsob hodnocení plasticity průměrnou rychlostí plastické deformace
- způsob hodnocení plasticity při snížené rychlosti zatěžování
- způsob hodnocení deformačních vlastností pomocí úhlu vnitřního tření

Metody jsou zaměřeny na vlastnosti samotuhnoucích formovací směsi v průběhu jejího vytvrzování, přesněji v období plastického stavu této směsi.

Při nižším vodním součiniteli je malá plastičnost. Počáteční tuhnutí směsi začíná v době kolem 60 až 180 minut po přípravě. Aby byla směs dobře plastická, zvyšuje se vodní součinitel na hodnotu 0,8 až 1,0 [1].

Popis deformačních vlastností samotuhnoucích formovacích směsí je u většiny autorů nejednotný. Používají se termíny plastičnost, plasticita, plastický stav, období plasticity [14].

Plastičnost a plasticita

Plastičnost a plasticita je schopnost formovací směsi se deformovat pod vlivem působícího napětí. Díky této vlastnosti můžeme rozebírat formy a jádra a formovat tvarově složité odlitky. Při rozebírání forem a jader vyžadujeme neporušení soudržnosti formovací směsi. Při působení silou vyvolávající napětí ve formovací směsi působíme proti celkové deformační schopnosti formovací směsi zahrnující plastickou, tak elastickou složku.

Plastický stav směsi

O tomto stavu formovací směsi je nejčastěji hovořeno v souvislosti s pojivovým systémem vodní sklo – ester. Jedná se o stav směsi vznikající v mezidobí plynulého přechodu inkubační periody tvrdnutí, ve stavu probíhající polymerace, který existuje až do ukončení stavby gelu, což se projeví zpomalením nárůstu pevnosti směsi. Hlavní složkou je zde plastická deformace a velmi malou složkou je pružná deformace. Tento stav způsobuje, že se jádra po rozebírání jaderníku deformují vlastní hmotností i při vysokých pevnostech.

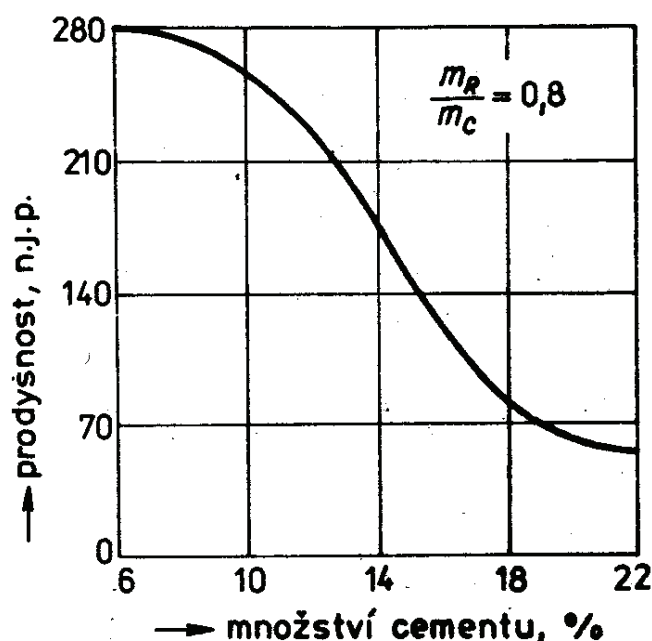
Období plasticity

Období plasticity je používáno pro popis kinetiky vytvrzování samotuhnoucích systémů. Jedná se o období, které následuje po inkubační

periodě a je charakterizováno růstem pevnosti. Jedná se o období velmi příznivé pro rozebírání forem a jader [14].

2.4.3 Prodyšnost cementových směsí

Nedoporučuje se užívat nižšího obsahu vody než 6 až 7 %. V opačném případě je velká křehkost směsí. Při použití vyššího obsahu (nad 10 %) cementu je velká přilnavost na modelové zařízení a zhorší se vysychání směsí. Snižuje-li se obsah cementu, snižují se také mechanické hodnoty. Zvýší-li se obsah cementu nad 15 %, zvyšují se pouze kohezní síly a snižuje se prodyšnost. Vliv obsahu cementu na prodyšnost je velmi značný. Vliv obsahu cementového pojiva na prodyšnost formovací směsi při zachování vodního součinitele je na obr. 10 [1].



Obr. 10: Závislost množství cementu na prodyšnosti [1]

2.4.4 Výhody a nevýhody cementových směsí

Hlavní výhoda cementových směsí je jejich schopnost tuhnutí ve volné atmosféře bez komplikovaného umělého sušení forem nebo jader.

Tekutost těchto směsí je malá, a proto jsou výhodné pro výrobu velkých jednoduchých jader. Pevnost směsí vzrůstá proporcionálně s dobou odstátí, přičemž na počátku tuhnutí za syrova je 15 až 25 kPa. Formuje-li se ručně je nutno dbát na dobré zapěchování směsi. To je nutné především u členitých odlitků nebo při použití menšího vodního součinitele. Místa, která jsou méně zapěchovaná, se trhají a nalepují na model.

Aby se zvýšila plastičnost směsi a její vaznost za syrova, přidávají se malé přísady sacharidů. Přísadou 0,5 až 1 % dextrinu je možno zvýšit vaznost směsi až na 100 kPa.

Při výrobě forem a jader má cement mít dostatek času chemicky vázat veškerou vlhkost směsi. Cementové směsi pak po dokonalém vytvrzení při styku tekutého kovu s formou nevylučují téměř žádné plyny. Směsi patří mezi formovací hmoty, které zaručují velice čistý povrch odlitků. Způsobují to jemné, lehce tavitelné částice cementu, které na povrchu odlitků z oceli a litiny vytvářejí povlak světle modrých oxidů železa. Cementová směs po prohřátí a následujícím ochlazení ztrácí svou pevnost. Části jader, které se během odlití formy dokonale přehrály, se velice lehce odstraňují z vychladlých odlitků. Tlustostěnná jádra se kvůli zlepšení rozpadavosti vyplňují suchým pískem [1].

Přednosti cementových směsí

- Nevyžadují sušení
- Vyžadují nižší energii pěstování ve srovnání s jílovými pojivy
- Velmi nízká cena
- Není potřeba používání složitých kovových výztuh
- Malý sklon k vadám z napětí u rozsáhlých ploch
- Dobré pracovní podmínky a bezproblémové deponování odpadních písků

Nedostatky cementových směsí

- Obtíže při vyjímání modelů po dlouhodobém cyklu vytvrzování formy
- Formovací směs má špatnou rozpadavost
- Náklady při vybíjení a čištění jsou vysoké [2]

Technologie cementových směsí se především využívá při výrobě tvarově jednoduchých odlitků s vysokou kusovou hmotností. Zlepšit rozpadavost lze do určité míry postupy: snížit obsah vody (použít vodu 90-100 °C), přídavek dextrosy (2–3 %), melasy (3–4 %) u portlandských cementů, CaCl_2 , AlCl_3 , CaSO_4 (0,5–2 % na hm. cementu) u hlinitanových cementů, profukování CO_2 (1,3-1,7 %) [2]

2.5 Regenerace

2.5.1 Způsoby regenerace použitých formovacích směsí

Pod pojmem regenerace formovací směsi rozumíme zpětné získávání ostřiva z použitých formovacích směsí, které lze využít pro přípravu nové směsi. Ostřivo z použitých směsí je obaleno filmem pojiva s různým stupněm fyzikálně – chemické a tepelné přeměny podle vzdálenosti jednotlivých zrn směsi od tuhnutí odlitku. Vratná, již jednou použitá, směs tedy představuje vysoce chemicky nehomogenní disperzní soustavu. Tato soustava obsahuje zrna od prakticky neovlivněných až po disperzní soustavu. Tato soustava obsahuje zrna od prakticky neovlivněných až po taková, která byla vystavena vysokým teplotám, kdy došlo k jejich zesklivění a tím se stala prakticky neregenerovatelná. Cílem regenerace je obnovit kvalitu ostřiva tak, aby umožňovala jeho co nejvyšší použití v nové směsi a nedošlo k zhoršení kvality odlitků. K dosažení tohoto cíle lze použít tyto regenerační postupy [22].

- Suchá regenerace – mechanická
- Suchá regenerace – pneumatická
- Mokrá regenerace
- Tepelná regenerace

Podle druhu pojivového systému a způsobu regenerace lze v nové směsi použít 70-95 % použitého regenerovaného ostřiva.

Hodnocení jakosti regenerovaných ostřiv

Účinnost regenerace a kvalita regenerovaného ostřiva se charakterizuje podle potřeby některým z těchto parametrů:

- velikostí středního zrna ostřiva
- obsahem vyplavitelných látek
- stupněm stejnoměrnosti zrn
- ztrátou žíháním
- pH hodnotou

- obsahem octanu sodného
- diferenční tepelnou analýzou (DTA)
- chemickou analýzou oxidů
- sypnou hmotností
- studiem povrchu ostřiva elektronovým mikroskopem

2.5.2 Regenerace cementových směsí

Tepelně ovlivněnou cementovou směs získanou po odlití, vychladnutí a vytlučení odlitku z formy lze buď po úpravě druhotně upotřebit v jiném průmyslovém odvětví (stavebnictví) [23] nebo ji lze regenerovat a zpětně použít pro přípravu nové směsi. Na základě studia morfologie tvaru a porušení pojivových můstků mezi zrna ostřiva a pojivovou obálkou, kdy u cementových směsí podle druhu použitých přísad, se vyskytuje adhezní nebo adhezně – kohezní typ destrukce pojivových můstků, lze předpokládat jako nejvhodnější suchou pneumatickou nebo pneumatickou regeneraci. Účinnost suché regenerace se zvyšuje vysušením regenerovaného ostřiva před vstupem do regenerační jednotky. Při pneumatické regeneraci se pojivo na povrchu zrn ostřiva, která jsou unášena tlakovým vzduchem, otírá opakovaným nárazem těchto zrn ostřiva na pevnou podložku, čímž současně dochází k rozrušení pojivových obálek a zaoblení zrn ostřiva. Částice, které jsou menší než 0,1 mm jsou ze systému odstraněny. Nastavený tlak musí být takový, aby nedocházelo k tříštění jednotlivých zrn ostřiva.

Mechanická regenerace je také vhodná, vznikají zde ale problémy s odprášením regenerovaného ostřiva. V [24] se uvádí, že na 50 t regenerovaného ostřiva připadá 5 t prachu (částice o velikosti pod 0,02 mm)

Vlastnosti cementových směsí s použitím regenerovaného ostřiva (70-95 %), oproti směsi připravené výhradně z nových komponent, lze shrnout [18], [24], [25], [26]:

- nižší měrná hmotnost směsi
- vyšší nasákavost a pórovitost
- kratší doba zpracovatelnosti (vyšší počáteční reaktivnost)
- vyšší jakost povrchu odlitků
- pevnost v tlaku o 4 – 40 % nižší, než u směsí z nových komponent
- modul pružnosti směsi z regenerátu je o 10 – 30 % nižší než u směsi z nových komponent
- vyšší obsah vody (vyšší vodní součinitel w)
- nižší obsah cementu v další přísad

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části jsou řešeny tyto dílčí problémy:

- Posouzení vlivu rychlosti uvolňování hydratačního tepla na pevnost v tlaku reagujících formovacích směsí, při použití různých druhů hlinitanových cementů a přísad do těchto směsí.
- Posouzení fyzikálních (pevnostních) vlastností cementových směsí s ostřivem v období plasticity.

3.1 Materiály použité v experimentu

3.1.1 Křemenná ostřiva

Jako ostřivo bylo použito pro směsi písku s označením CZ 35 (Sczacakowa). Dle ČSN 25 96 03 byl proveden síťový rozbor. Rozložení frakcí je patrný z tabulky č. 8. Součtová křivka z diagramu č. 1, str. 62.

- Sczacakowa $d_{50} = 0,35$, vyplavitelné látky = 0,03 (viz síťový rozbor)

Ostřivo užívané pro tyto formovací směsi může být různých typů (křemen, šamot, olivín aj.). Nejvíce se používá křemenných písků. Většina autorů doporučuje užít písků dosti čistých, alespoň s 97 % SiO_2 , jestliže se užije křemenného písku. Všeobecně platí, že hrubozrnné ostřivo má lepší tekutost než jemnozrnné. Křemenný písek se má používat vysušený [14].

3.1.2 Cementová pojiva

- Hlinitanový cement SECAR 51
- Hlinitanový cement SECAR 71

Jako pojiva pro samotuhnoucí směsi bylo použito hlinitanového cementu. Tyto suroviny byly dodány z Kerneos Aluminate: 28, Rue Émile Ménier, F-75782 Paris Cedex 16.

SECAR 51

Chemické složení:

	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	CaO	SiO ₂
Typické střed. hodnoty	49,5 – 51,5 %	51,5 – 53,5 %	37,5 – 39,5 %	4 – 6 %
Limitní hodnoty	> 49 %	-	< 40 %	< 7 %

Tab. 4: Chemické složení – hlavní složky SECAR 51, zdroj DITHERM a.s.

TiO ₂	Fe ₂ O ₃ + FeO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	SO ₃
< 4 %	< 3,5 %	< 1 %	< 0,4 %	< 0,3 %

Tab. 5: Chemické složení – vedlejší složky SECAR 51, zdroj DITHERM a.s.

Mineralogické složení:

CA – monocalciumaluminát, **C₁₂A₇**, **C₂AS**, **CT**,
kde: C = CaO, A = Al₂O₃, S = SiO₂, T = TiO₂

Fyzikální vlastnosti:

- žáruvzdornost cementové pasty: cca 1440 °C
- sypná hmotnost: cca 0,98 g/cm³
- měrná hmotnost: cca 3,07 g/cm³
- jemnost mletí: měrný povrch podle Blaina: 3800 - 4400 cm²/g (střední typická hodnota)
- zbytek na síti 0,09: < 8 % max. limitní hodnota

SECAR 71***Chemické složení***

	Al₂O₃	CaO
Typické střed. hodnoty	69,5 – 71,5 %	27 – 29 %
Limitní hodnoty	> 69 %	< 30 %

Tab. 6: Chemické složení – hlavní složky SECAR 71, zdroj DITHERM a.s.

SiO₂	Fe₂O₃	MgO	K₂O + Na₂O	TiO₂	SO₃
< 0,8 %	< 0,3 %	< 0,3 %	< 0,5 %	< 0,1%	< 0,3%

Tab. 7: Chemické složení – vedlejší složky SECAR 71, zdroj DITHERM a.s.

Mineralogické složení

CA – monocalciumaluminát, **CA₂** – calciumdialuminát, **C₁₂A₇**,

A-α – modifikace Al₂O₃,

kde: C = CaO, A = Al₂O₃

Fyzikální vlastnosti:

- žáruvzdornost cementové pasty podle ISO R 528 cca 1680 °C
- sypaná hmotnost: cca 0,9 g/cm³
- měrná hmotnost: cca 3 g/cm³
- jemnost mletí: měrný povrch podle Blaina: 3900-4500 cm²/g (střední typická hodnota)
- zbytek na síti 0,09: 5 % max. limitní hodnota

3.1.3 Použité přísady

Přísady urychlující nárůst počátečních pevností

- CaCl_2 bezvodý, granulovaný p.a.
- $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$
- NaOH
- NaHCO_3
- $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Přísady pro zlepšení deformační vlastnosti cementového pojiva

- Pšeničný dextrin světle žlutý 16,6

Ostatní pojiva, přísady

- Destilovaná voda pH 7
- Separátor ECOPART 80S (ASHLAND – SÜDCHEMIE – KERNFEST GMBH)

Množství H_2O

Podle zákonů o tuhnutí cementu musí být do soustavy přidáno potřebné množství H_2O , které je vyjádřeno pomocí vodního součinitele, který se rovná poměru H_2O k cementu. Optimální hodnota vodního součinitele je v rozmezí 0,4 - 0,7.

3.2 Metody a přístroje použité v experimentu:

3.2.1 Příprava cementových směsí s ostřivem pro měření pevnosti v tlaku, prodyšnosti, otěruvzdornosti

- nejprve byly míchány sypké komponenty cementové směsi – ostřivo, cement a suchá přísada (dextrin) po dobu 3 min, tato doba je dostatečně dlouhá pro dobré zhomogenizování jednotlivých složek. Na mísiči byl nastaven stupeň míchání 1.
- poté byl samostatně připraven vodný roztok tekutých přísad směsi – voda, vodou rozpustitelné přísady jako urychlovače tvrdnutí a tuhnutí
- po rozpuštění a promíchání vodného roztoku byl tento roztok smíchán se sypkými homogenizovanými složkami po dobu nejprve 3 min
- poté byl mísič na asi 15 s zastaven, abych lžící setřela směs, která ulpěla na stěnách míchání nádoby, a nakonec následovalo míchání po dobu 90 s

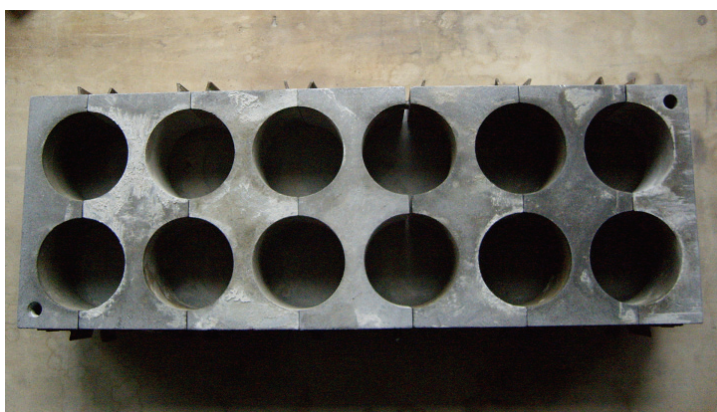
Pro přípravu cementových směsí byl použit laboratorní pětirychlostní mísič Kitchen Aid KSM 90 (max. 3 kg), (Obr. 11). Navážky komponent směsi byly připraveny s použitím digitální váhy Sartorius LC ($600 \pm 0,01$ g) a potravinářské váhy KOA (1000 ± 10 g).



Obr. 11: Laboratorní mísič Kitchen Aid KSM 90

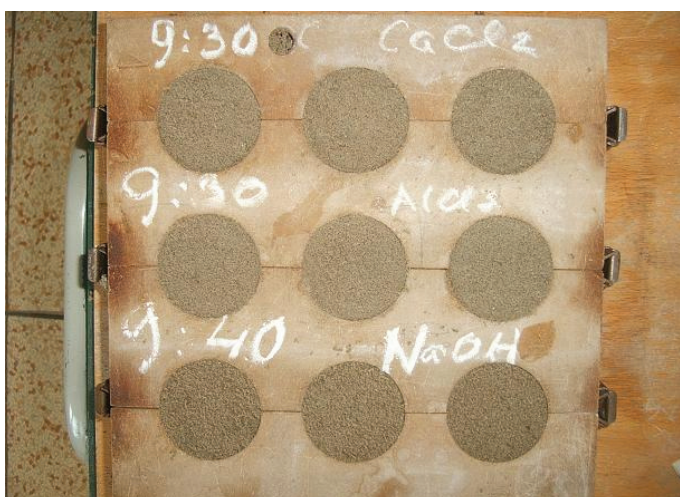
3.2.2 Postup zhotovení zkušebních vzorků pro měření pevnosti, prodyšnosti, otěruvzdornosti

Normované zkušební válečky byly připravovány v kovovém nebo dřevěném jaderníku (Obr. 12, 13). Zkušební vzorek - Standardní zkušební váleček normalizovaných rozměrů o průměru 50 mm a výšce 50 mm $\pm 0,3$ mm ČSN 72 1077.



Obr. 12: Kovový jaderník

Jaderník je dělený, aby usnadnil vyjmutí hotových válečků. Před nasypáním směsi se použije separátor k zabránění nalepení a snadnému vyjmutí směsi z jaderníku. Poté ze shora dojde k nasypání připravené směsi a jejímu upěchování. Po upěchování směsi se přebytečná směs seřízne.



Obr. 13: Dřevěný jaderník

Metodika měření pevnosti v tlaku, zrnitosti, prodyšnosti a otěru je známa podrobně popsána viz: [27]

3.3 Metoda měření vyplavitelných látek a síťový rozbor, velikost středního zrna

Obsah vyplavitelných látek - podíl zrn do 0,02 mm, který má v destilované vodě usazovací rychlost menší než 0,036 m/s.

Střední velikost zrna – statistický průměr velikosti jednotlivých zrn, průměrná zrnitost d_{50} určována průměrem zrn, při němž by se polovina částic zachytila na síť této jemnosti. Byl použit prosívací přístroj (Obr. 14.)

d_{50} vyjadřuje hrubost ostřiva, která se zjišťuje ze součtové křivky zrnitosti.



Obr. 14: Prosívací přístroj se sadou kontrolních sít

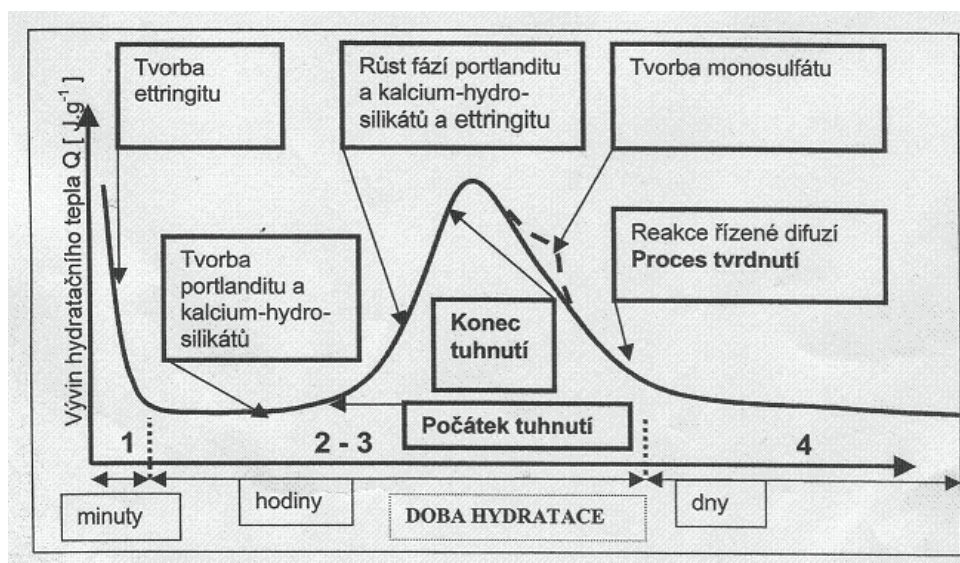
3.4 Testování směsí s vývinem reakčního tepla

Stále více jsou požadovány rychlé zkoušky kvality, po nichž se vyžaduje ne příliš nákladné zařízení a výsledky aby měly dostatečnou vypovídací hodnotu.

Pro sledování tuhnutí cementových směsí je možné použít několik metod. Jedná se o metody kalorimetrické. Je to metoda nepřímá, kdy neměříme žádné mechanické vlastnosti, ale sledujeme vnější projev cementové směsi. Pro tuhnutí cementu je charakteristický vývin hydratačního tepla, který sledujeme a na základě závislosti čas – teplota usuzujeme, jaký bude průběh tuhnutí směsi.

Jako jedna z dalších metod je tzv. Vicatova metoda, kdy na základě odporu proti vnikání ocelové jehly do cementové kaše (bez ostřiva) určujeme počátek tuhnutí.

Požadavkem je dostatečně dlouhá inkubační doba (doba zpracovatelnosti), potom rychlý nárůst pevnosti (manipulační pevnost) a dotvrzení. Počáteční dobu tuhnutí lze z grafu snadno odečíst. Je to místo, kde začne křivka prudce stoupat. Konec tuhnutí a tím i počátek tvrdnutí je oblast těsně před vrcholem křivky. Za vrcholem dochází stále ještě k chemickým reakcím, ale mnohem pomalejším, cementová směs se vytvrzuje, ale exotermický projev není již tak výrazný. U portlandského cementu je proces hydratace následující (Obr. 15.). Hlinitanový cement se chová obdobně – rozdílný je počátek hydratace, rychlost, doba i teplota vrcholu reakce. Z toho lze usoudit, že některé typy jsou vhodnější a některé méně vhodné pro využití k výrobě formovacích směsí.



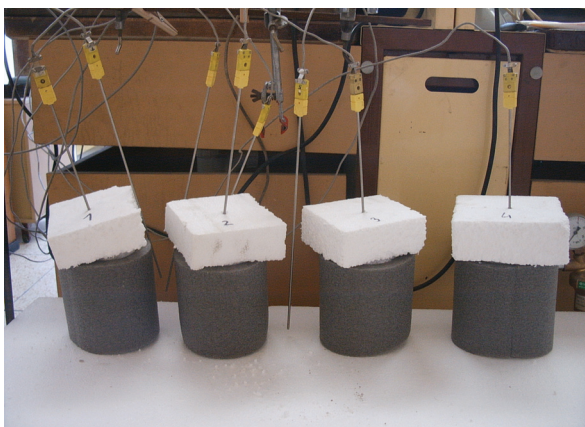
Obr. 15: Znázornění procesu hydratace portlandského cementu [4]

Na ústavu chemie VUT v Brně byl sestaven kalorimetr, který sestává z termočlánků, vedení, izolovaných prostor pro vzorky a počítače vybaveného měřicí kartou a příslušným softwarem (Obr. 16). Byly vyhodnoceny průběhy a sestaveny grafy, závislosti teplotních změn v reagující směsi na čase. Dle vzoru z chemické fakulty bylo totéž sestaveno na fakultě strojního inženýrství v pískových laboratořích a byla ověřena funkčnost a věrohodnost našich kalorimetrů. Po srovnání grafů naměřených vzorků bylo možno použít kalorimetrickou metodu i u nás.



Obr. 16: Počítač měřených vzorků a grafického výstupu programů

Kalorimetrická měření umožňují nejen rychlé posouzení kvality zkoušené cementové směsi, ale také studovat vliv různých přísad - plastifikátorů, urychlovačů, zpomalovačů tuhnutí, provzdušňovacích přísad, počáteční teploty atd. kalorimetrie je nyní nepostradatelným pomocníkem při studiu chemie maltovin.



Obr. 17: Reakční nádoby o objemu 250 ml umístěné samostatně ve válci z tepelně izolačního materiálu



Obr. 18: Nádobky z pěnového polystyrenu

3.4.1 Příprava vzorků

Reakční nádobky o objemu 250 ml z pěnového polystyrenu o hmotnosti pod 2 g byly umístěny samostatně ve válci z tepelně izolačního materiálu. (Obr. 17) Do každé bylo odváženo, podle objemových hmotností 250 g zkoušené směsi, zasune se namazané indulonou teplotní čidlo připojené k počítači a prostřednictvím ovládacího programu se zahájí měření. Teploty byly snímány po 30 sekundách. Aby nedocházelo k únikům tepla z měřené soustavy, přikryla se reakční nádobka polystyrénovým víčkem s otvorem pro čidlo (Obr. 19). Celá soustava ležela na polystyrénové desce, z důvodů tepelné izolace. Na výsledných grafech se objevují periodické nebo náhodné výkyvy způsobené změnami vnější teploty.



Směsi pro měření se připravovaly v laboratorní míchačce (Obr. 11.).

Nejprve se nasype do mísičky příslušné množství ostřiva spolu s cementem. Poté následuje 3 minuty míchání „na sucho“. Po uplynutí se nalije do mísičky voda s rozpuštěnými přísadami. Pokud přidáváme suché přísady – jako například plastifikátor dextrin, vložíme ho suchý před přidáním tekutých přísad. Následuje míchání 5 minut. Do nádoby z pěnového polystyrenu se napěchuje směs. Při kalorimetrických měřeních na zcela konstantním upěchování všech měřených vzorečků nezáleží.

Obr. 19: Reakční nádobky o objemu 250 ml z pěnového polystyrenu o hmotnosti pod 2 g

3.5 Ověření nárůstu pevnosti cementových směsí zkouškou na tlak

Kalometrická i Vicatova metoda nám pomohou předpovědět, kdy dochází k počátku tuhnutí a jak rychle tuhne pojivový systém cementových směsí. Nevypovídají nic o časových údajích, jako například: doba pro vyjmutí modelu

3.5.1 Postup:

Příprava vzorků je uvedena a podrobně popsána v kapitole 3.2.1. Poté se vzorky postupně po 1, 2, 4, 24 hodinách rozeberou a bezprostředně vloží mezi čelisti přístroje. Odečte se maximální dosažená hodnota pevnosti v tlaku do porušení vzorku. Zkouška se provede vždy ve stejném čase na třech vzorcích. Z naměřených hodnot se vypočte průměr a hodnota se zanesení do grafu.



Obr. 20: Pevnostním přístroji + GF+

Pevnost v tlaku cementové směsi s ostřivem byla naměřena na hydraulickém pevnostním přístroji + GF+ s manometry (Obr. 20.), ze kterých se přímo odečítají hodnoty nebo při vyšších pevnostech byl použit přístroj pro měření pevnosti v tlaku, tahu, ohybu a střihu od polské firmy WADAP, označení Lru – 1. Tento přístroj umožňuje měřit pevnosti v rozsahu 0 – 2 MPa (Obr. 21.).

Pevnost v tlaku je dána nejvyšším napětím v tlaku, při kterém nastává trvalé porušení zkušebního vzorku.



Obr. 21: Universální měřicí přístroj označení Lru – 1, firmy WADAP, pro měření pevnosti v tlaku.

Snahou bylo směřovat k tomu, aby se co nejdříve (nejlépe po hodině) dosáhlo takové pevnosti, která by dovolovala vyjmout z formy modelové zařízení. Tedy hlavním požadavkem je co největší nárůst pevnosti v co nejkratší době.

3.6 Stanovení prodyšnosti

Směs se upěchuje ručně v kovovém nebo dřevěném jaderníku, který má dělitelné dno, po spěchování se jaderník se spěchovanou směsí nasadí na hlavici přístroje (Obr. 22.) tak, aby byl utěsněn otvor, pak se zpustí profukování a po ustálení ručičky na stupnici se odečte prodyšnost v jednotkách prodyšnosti j.p. provádí tři měření, z nich aritmetický průměr.



Obr. 22: Přístroj na měření prodyšnosti

3.7 Přístroj na měření otěru na válcích

Zkouška otěru na válcích byla provedena na přístroji firmy WADAP (Obr. 23). Princip této zkoušky spočívá v otěru zkušebního válečku, který se otáčí na válečcích zkušebního přístroje. Před každým otěrem byl váleček zvážen – hmotnost m , po otáčení taktéž zvážen – hmotnost m_i , počet otáček – i byl zvolen 10, 20 a 30 otáček, následně byl vypočten hmotnostní rozdíl v %.

$$\frac{m - m_i}{m} \times 100$$

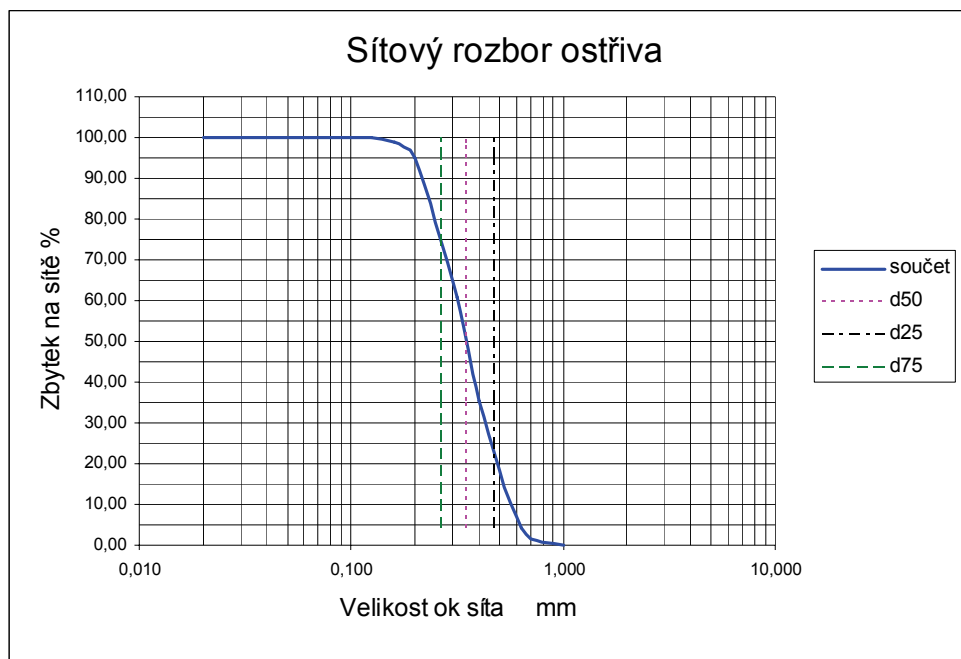


Obr. 23: Přístroj na měření otěruvzdornosti

3.8 Výsledky měření

3.8.1 Zjištěná charakteristika použitého ostřiva

Jako vhodné bylo zvoleno ostřivo SCZCAKOWA 35. Jedná se o prané a tříděné slévárenské písky vhodné pro odlitky z oceli.



Graf 1: Sítový rozbor ostřiva CZ35

- d_{50} – průměrná zrnitost (střední zrno), tj. taková velikost síta, kterým projde 50 % ostřiva
- d_{25} a d_{75} – jsou průměry ok sít, kterým odpovídá 25 a 75 % z celkové hmotnosti ostřiva (po odplavení podílů menších než 0,02 mm)

$S = d_{75}/d_{25}$ tzv. stupeň stejnorodosti (pravidelnost zrnění)

Ostřivo po výplavu		49,97	
Vyplavitelné látky		0,03	
%		0,06	
Síta	zbytek		součet
mm	g	%	%
1,000	0,05	0,1	0,1
0,630	2,02	4,0	4,1
0,400	15,69	31,4	35,5
0,315	12,72	25,4	61,0
0,200	17,00	34,0	95,0
0,160	1,91	3,8	98,8
0,125	0,52	1,0	99,8
0,100	0,05	0,1	99,9
0,080	0,01	0,0	99,9
0,063	0,00	0,0	99,9
0,020	0,00	0,0	99,9
celkem	50	100	

Tab. 8: Sítový rozbor ostřiva CZ35

S_{th} Teoretický povrch cm^2/g :	67,57
MK_{calc} Střední velikost zrn mm	0,375
AFS	38,5
d_{50} mm:	0,352
d_{75} mm:	0,268
d_{25} mm:	0,477
Pravidelnost zrnitosti ostřiva d_{75}/d_{25} %	56,1
$\log w$	60,6
$\log w$ %	58,2
Podíly ostřiva pod 0,1 mm %	0,02
n_{th} Teoretický specifický počet zrn ks/g	29636,55

Tab. 9: Charakteristiky ostřiva

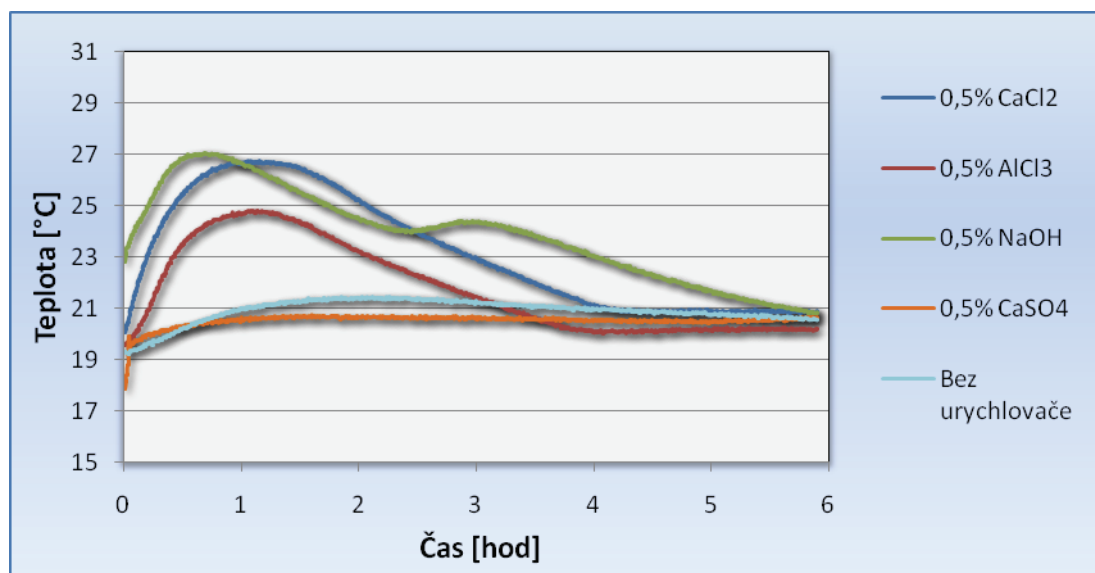
3.8.2 Směsi s obsahem 0,5 % urychlovače

Obsah směsi

cement Secar 51	10 %
CaCl₂, AlCl₃, NaOH, CaSO₄	0,5 %
dextrin	1 %
H ₂ O	5 %
ostřivo CZ35	83,5 %

Tab. 10: Chemické složení směsi (0,5 % urychlovače)

Vývin reakčního tepla

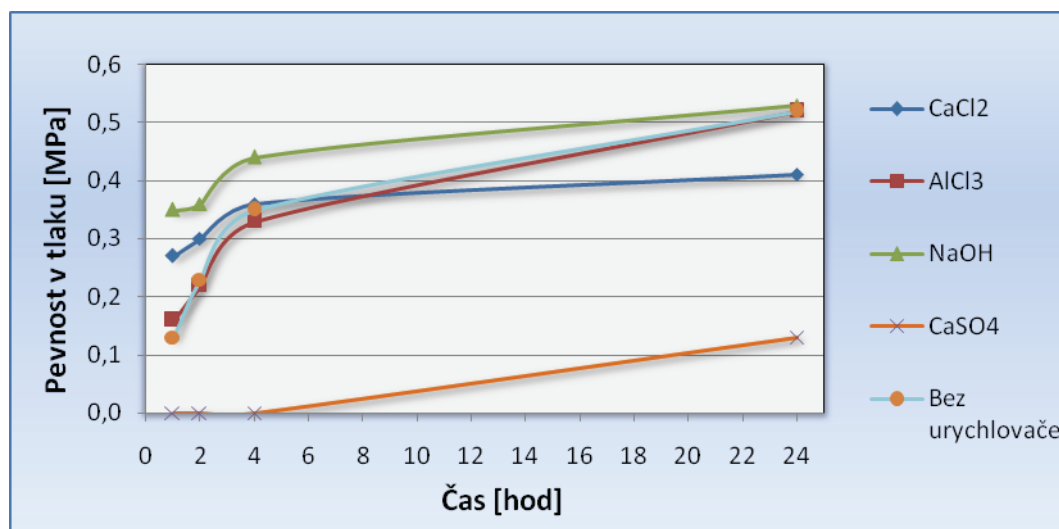


Graf 2: Závislost reakčního tepla na čase (0,5 % urychlovače)

Pevnost v tlaku

Secar 51	Pevnost v tlaku (Mpa)				Prodyšnost (j.p.)
Čas (hod)	1	2	4	24	
CaCl₂	0,27	0,3	0,36	0,41	100
AlCl₃	0,16	0,22	0,33	0,52	110
NaOH	0,35	0,36	0,44	0,53	165
CaSO₄	0,00	0,00	0,00	0,13	80
bez urychl.	0,13	0,23	0,35	0,52	30

Tab. 11: Závislost pevnosti v tlaku na čase (0,5 % urychlovače)



Graf 3: Závislost pevnosti v tlaku na čase vytvrzování (0,5 % urychlovače)

Otěr na válcích

Urychlovače	10 otáček	20 otáček	30 otáček
CaCl ₂	0,36 %	0,53 %	0,65 %
AlCl ₃	0,15 %	0,20 %	0,27 %
NaOH	0,07 %	0,11 %	0,22 %
CaSO ₄	0,07 %	0,09 %	0,13 %
Bez urychlovače	0,10 %	0,13 %	0,15 %

Tab. 12: Výsledky měření otěru - hmotnostní rozdíl v % (0,5 % urychlovače)

Zhodnocení směsi

Z vývinu reakčního tepla je zřejmé, že směs s urychlovačem 0,5 % NaOH má nejlepší nárůst pevnosti, avšak je velice sypká, bez plastičnosti. Dobrých pevností dále dosahuje CaCl₂ a AlCl₃. Přísada CaSO₄ působí spíše jako zpomalovač, ale má nejlepší odolnost proti otěru. Směs bez urychlovače pouze s použitím cementu SECAR 51 nemá dostačující pevnosti, je tedy nutné používat přísady.

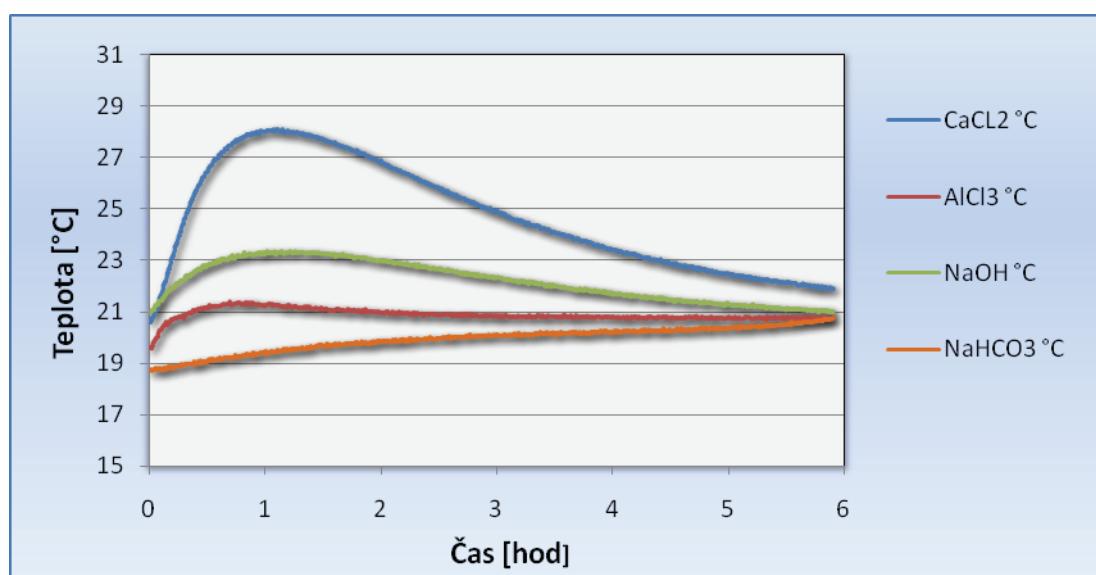
3.8.3 Směsi s obsahem 1 % urychlovače

Obsah směsi

cement Secar 51	10 %
CaCl₂, AlCl₃, NaOH, NaHCO₃	1 %
dextrin	1 %
H ₂ O	5 %
ostřivo CZ35	83 %

Tab. 13: Chemické složení směsi (1 % urychlovače)

Vývin reakčního tepla

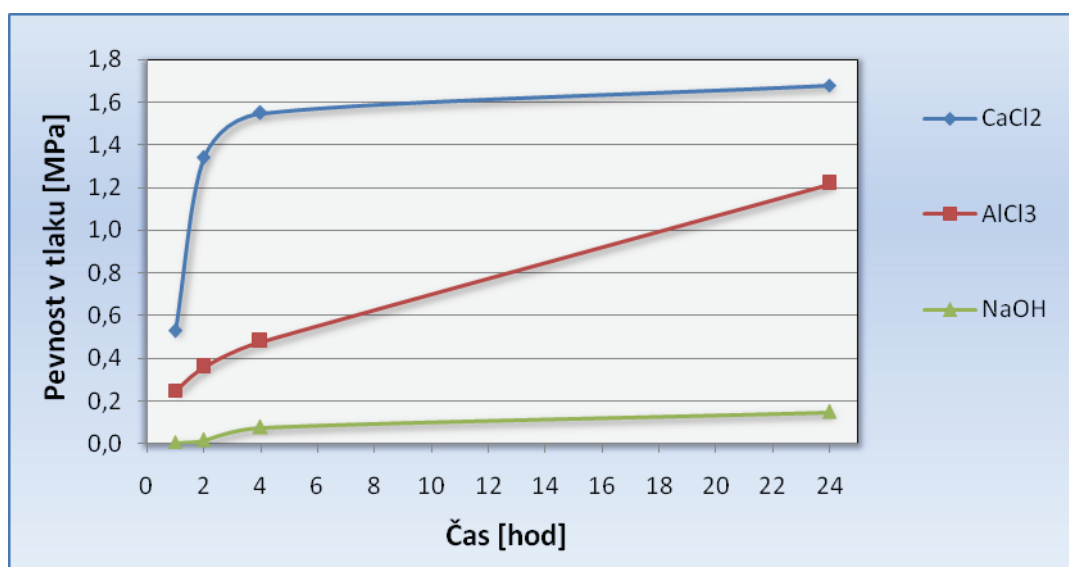


Graf 4: Závislost reakčního tepla na čase (1 % urychlovače)

Pevnost v tlaku

Secar 51		Pevnost v tlaku (Mpa)				Prodyšnost (j.p.)
Čas (hod)	1	2	4	24		
CaCl₂	0,53	1,34	1,55	1,68		220
AlCl₃	0,25	0,36	0,48	1,22		100
NaOH	0,01	0,02	0,08	0,15		150
NaHCO₃	-	-	-	-		-

Tab. 14: Závislost pevnosti v tlaku na čase (1 % urychlovače)



Tab. 15: Závislost pevnosti v tlaku na čase vytvrzování (1 % urychlovače)

Otěr na válcích

Urychlovače	10 otáček	20 otáček	30 otáček
CaCl ₂	0,09 %	0,14 %	0,21 %
AlCl ₃	0,11 %	0,17 %	0,22 %
NaOH	0,25 %	0,31 %	0,39 %
NaHCO ₃	-	-	-

Tab. 16: Výsledky měření otěru - hmotnostní rozdíl v % (1 % urychlovače)

Zhodnocení směsi

Dle závislosti reakčního tepla na čase se jeví CaCl₂ jako dobrý urychlovač. Pokud srovnáme 0,5 %, 1% a 2 % CaCl₂ je zajímavé, že s rostoucím množstvím se pevnosti nezlepšují. U 2 % CaCl₂ (tab. 18.) je pevnost téměř poloviční. Při 0,5 % je pevnost nedostačující. Ale u 1% je vyhovující pro vyjmutí modelu z formy. Avšak u přísady AlCl₃ je to právě naopak. Velmi záleží na chemickém složení přísady. Z křivek kalorimetrie je NaHCO₃ jasným zpomalovačem, nebylo tedy nutné vytvářet válečky pro změření pevnosti.

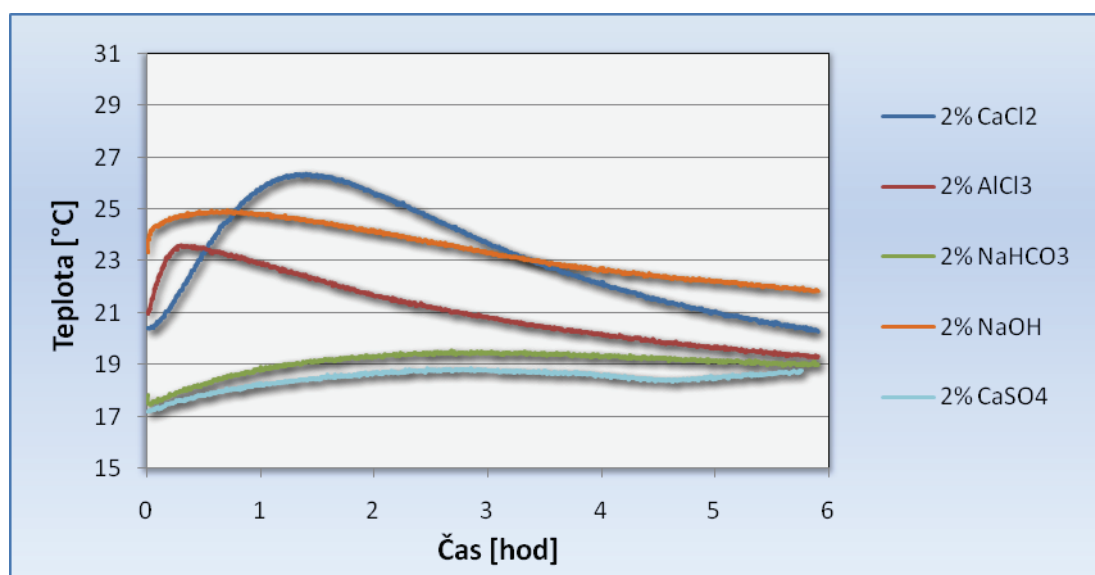
3.8.4 Směsi s obsahem 2 % urychlovače

Obsah směsi

cement Secar 51	10 %
CaCl₂, AlCl₃, NaOH, CaSO₄, NaHCO₃	2 %
dextrin	1 %
H ₂ O	5 %
ostřivo CZ35	82 %

Tab. 17: Chemické složení směsi (2 % urychlovače)

Vývin reakčního tepla

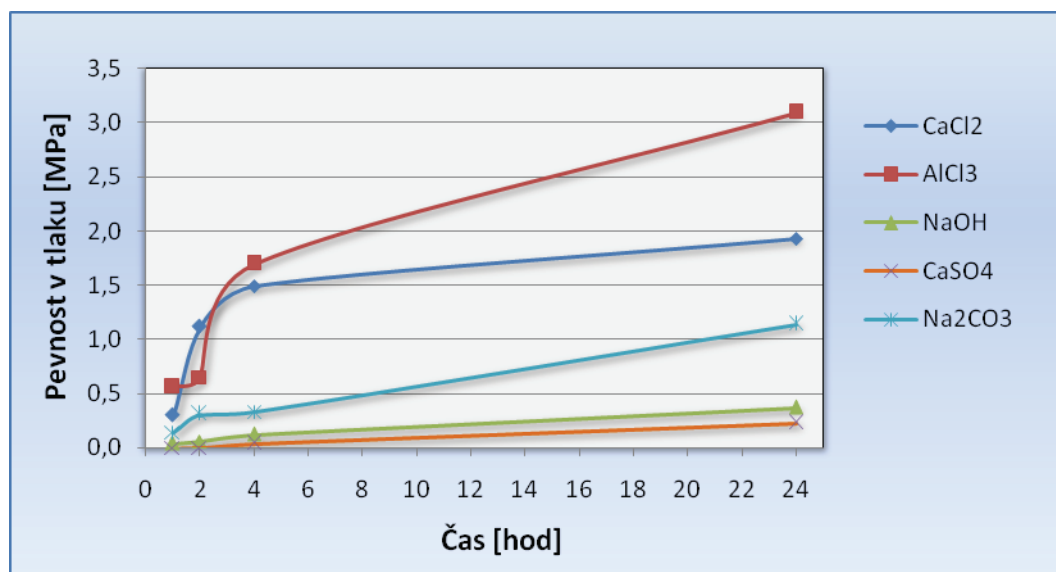


Graf 5: Závislost reakčního tepla na čase (2 % urychlovače)

Pevnost v tlaku

		Pevnost v tlaku (Mpa)			Prodyšnost (j.p.)
Secar 51					
Čas (hod)	1	2	4	24	
CaCl ₂	0,30	1,12	1,49	1,93	110
AlCl ₃	0,56	0,65	1,70	3,10	100
NaOH	0,04	0,06	0,12	0,37	140
CaSO ₄	0,00	0,00	0,04	0,23	65
NaHCO ₃	-	-	-	-	-

Tab. 18: Závislost pevnosti v tlaku na čase (2 % urychlovače)



Graf 6: Závislost pevnosti v tlaku na čase vytvrzování (2 % urychlovače)

Otěr na válcích

Urychlovače	10 otáček	20 otáček	30 otáček
CaCl ₂	0,15 %	0,22 %	0,29 %
AlCl ₃	0,09 %	0,16 %	0,27 %
NaOH	0,33 %	0,35 %	0,42 %
CaSO ₄	0,03 %	0,04 %	0,09 %
NaHCO ₃	-	-	-

Tab. 19: Výsledky měření otěru - hmotnostní rozdíl v % (2 % urychlovače)

Zhodnocení směsi

CaSO₄ i při vyšším množství působí jako zpomalovač. NaHCO₃ bylo z výsledků reakčního tepla vynecháno, působí také jako zpomalovač. Směs s urychlovačem 2 % AlCl₃ vykazuje nejlepší nárůst pevnosti – již za hodinu dosahuje 0,5 MPa a to je pro vyjmutí modelu po zaformování dostačující. Odolnost proti otěru je též dostačující. Směs s CaCl₂ byla po zamíchání příliš mokrá a nadýchaná – obtížné pro zapěchování.

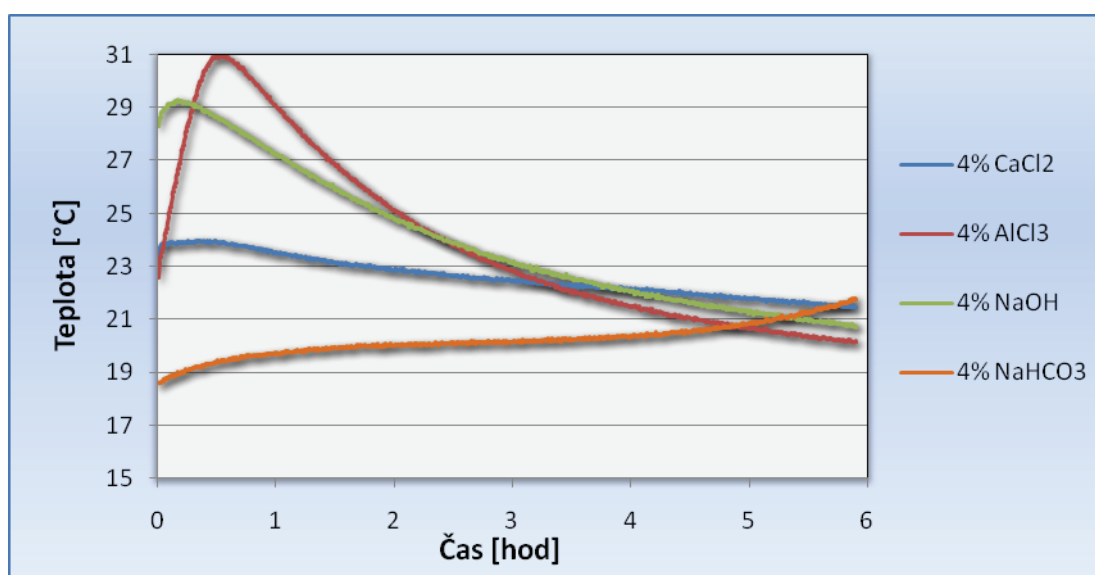
3.8.5 Směsi s obsahem 4 % urychlovače

Obsah směsi

cement Secar 51	10 %
CaCl₂, AlCl₃, NaOH, NaHCO₃	4 %
dextrin	1 %
H ₂ O	5 %
ostřivo CZ35	80 %

Tab. 20: Chemické složení směsi (4 % urychlovače)

Vývin reakčního tepla



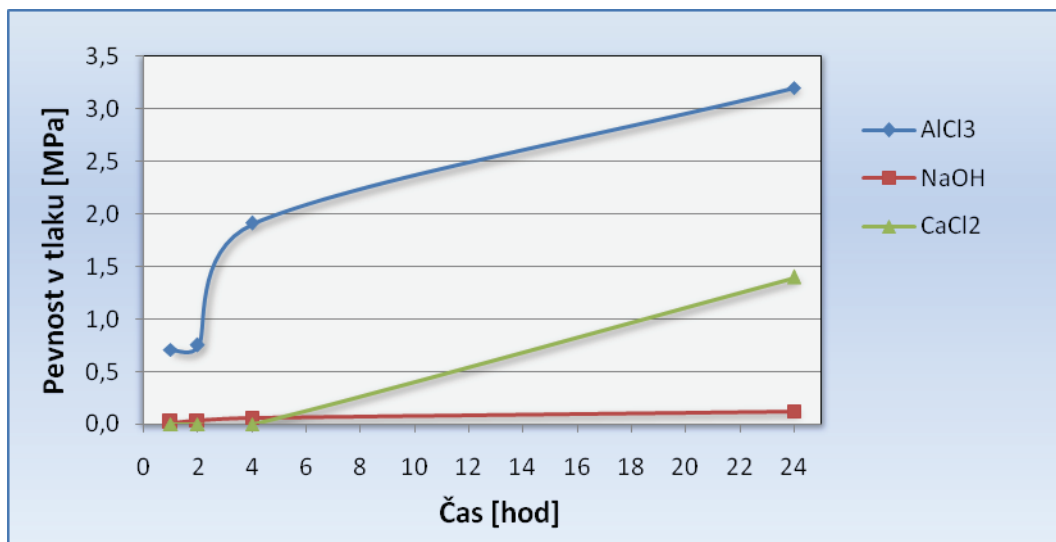
Graf 7: Závislost reakčního tepla na čase (4 % urychlovače)

Pevnost v tlaku

Secar 51	Pevnost v tlaku (Mpa)				Prodyšnost (j.p.)
Čas (hod)	1	2	4	24	
CaCl ₂	0,00	0,00	0,00	1,40	50
AlCl ₃	0,71	0,75	1,91	3,20	100
NaOH	0,02	0,04	0,06	0,12	120

NaHCO_3	-	-	-	-	-
------------------	---	---	---	---	---

Tab. 21: Závislost pevnosti v tlaku na čase (4 % urychlovače)



Graf 8: Závislost pevnosti v tlaku na čase vytvrzování (4 % urychlovače)

Otěr na válcích

Urychlovače	10 otáček	20 otáček	30 otáček
CaCl_2	0,03 %	0,05 %	0,09 %
AlCl_3	0,12 %	0,13 %	0,18 %
NaOH	0,26 %	0,31 %	0,39 %
NaHCO_3	-	-	-

Tab. 22: Výsledky měření otěru - hmotnostní rozdíl v %

Zhodnocení směsi

Dle křivek kalorimetrie je NaHCO_3 jasným zpomalovačem. Není potřeba dále zkoušet jiná množství. Směs s urychlovačem AlCl_3 vykazuje velmi dobré pevnosti, nicméně vzhledem k použitému množství a ceně této přísady je jeho průmyslové využití sporné. Směs s CaCl_2 byla velmi plastická a při měření pevnosti nedošlo ke klasickému rozbití válečku, pouze ke stlačení. Velmi lepkavá směs. Zvyšování přísad není příliš vhodné.

Z grafů vyplývá, že zvyšování množství přísad vede ke zhoršování vlastností směsi. Není tedy dále přínosné pokračovat se zvyšováním množství.

3.8.6 Vliv plastifikátoru na pevnost směsi

Obsah směsi

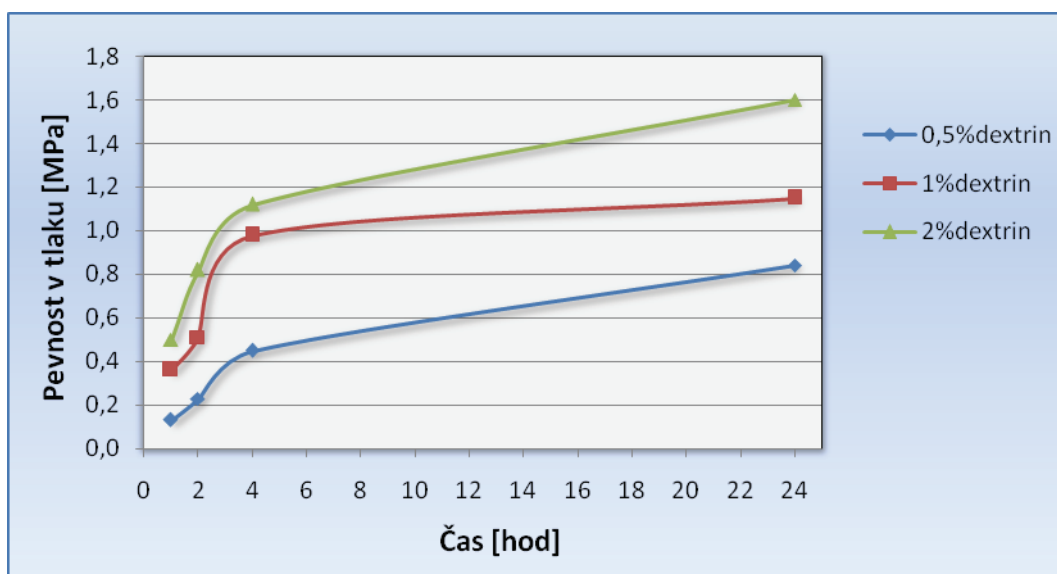
cement Secar 51	10 %		
CaCl₂, NaOH	0,2 %		
dextrin	0,5 %	1 %	2 %
H ₂ O	5 %		
ostřivo CZ35	84,3 %	83,8 %	82,8 %

Tab. 23: Chemické složení směsi (0,5 %, 1 %, 2 % plastifikátoru)

Pevnost v tlaku

CaCl ₂	Pevnost v tlaku (Mpa)				Prodyšnost (j.p.)
Čas (hod)	1	2	4	24	
0,5 % dextrin	0,13	0,23	0,45	0,84	50
1 % dextrin	0,36	0,51	0,98	1,15	35
2 % dextrin	0,5	0,82	1,12	1,6	13

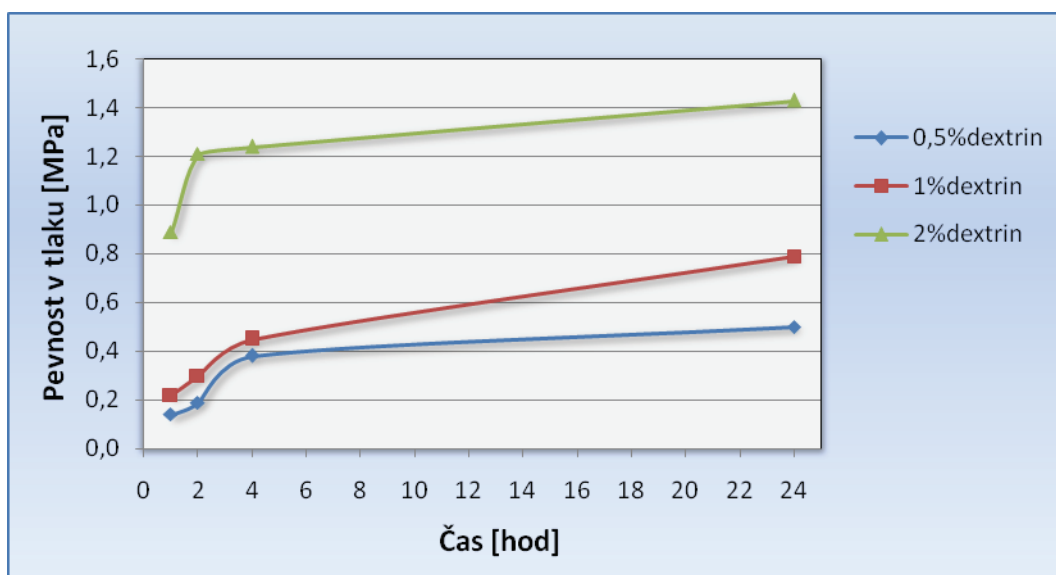
Tab. 24: Závislost pevnosti v tlaku na čase (0,2 % CaCl₂)



Graf 9: Závislost pevnosti v tlaku na čase vytvrzování (0,2 % CaCl₂)

NaOH	Pevnost v tlaku (Mpa)				Prodyšnost (j.p.)
Čas (hod)	1	2	4	24	
0,5 % dextrin	0,14	0,19	0,38	0,5	90
1 % dextrin	0,22	0,30	0,45	0,79	100
2 % dextrin	0,89	1,21	1,24	1,43	110

Tab. 25: Závislost pevnosti v tlaku na čase (0,2 % NaOH)



Graf 10: Závislost pevnosti v tlaku na čase vytvrzování (0,2 % NaOH)

Otěr na válcích

Urychlovače	10 otáček	20 otáček	30 otáček
NaOH			
0,5% dextrin	0,12 %	0,24 %	0,31 %
NaOH			
1% dextrin	0,15 %	0,30 %	0,37 %
NaOH			
2% dextrin	0,16 %	0,27 %	0,38 %
CaCl ₂			
0,5% dextrin	0,10 %	0,14 %	0,17 %
CaCl ₂			
1% dextrin	0,13 %	0,15 %	0,19 %
CaCl ₂			
2% dextrin	0,15 %	0,23 %	0,29 %

Tab. 26: Výsledky měření otěru - hmotnostní rozdíl v %

Zhodnocení směsi

Ze závislosti pevnosti v tlaku na čase vyplývá, že množství plastifikátoru velmi ovlivňuje vlastnosti směsi. Při stejném množství urychlovače bylo zjištěno, že se zvyšujícím obsahem plastifikátoru (dextrin) dochází ke zvyšování pevností. Již po hodině bylo dosaženo pevností v rozsahu 0,5 – 0,89 MPa, při použití CaCl_2 nebo NaOH.

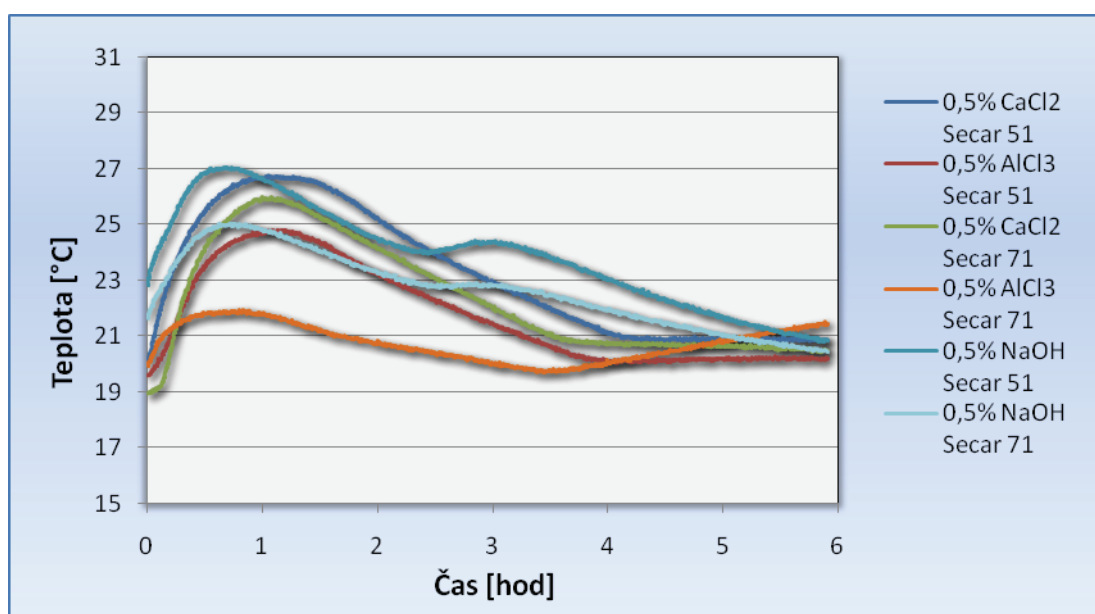
3.8.7 Srovnání cementu SECAR 51 / SECAR 71 – 0,5 % urychlovače

Obsah směsi

cement Secar 51, Secar 71	10 %
CaCl₂, AlCl₃, NaOH	0,5 %
dextrin	1 %
H ₂ O	5 %
ostřivo CZ35	83,5 %

Tab. 27: Chemické složení Secar 51, 71 (0,5 % urychlovače)

Vývin reakčního tepla

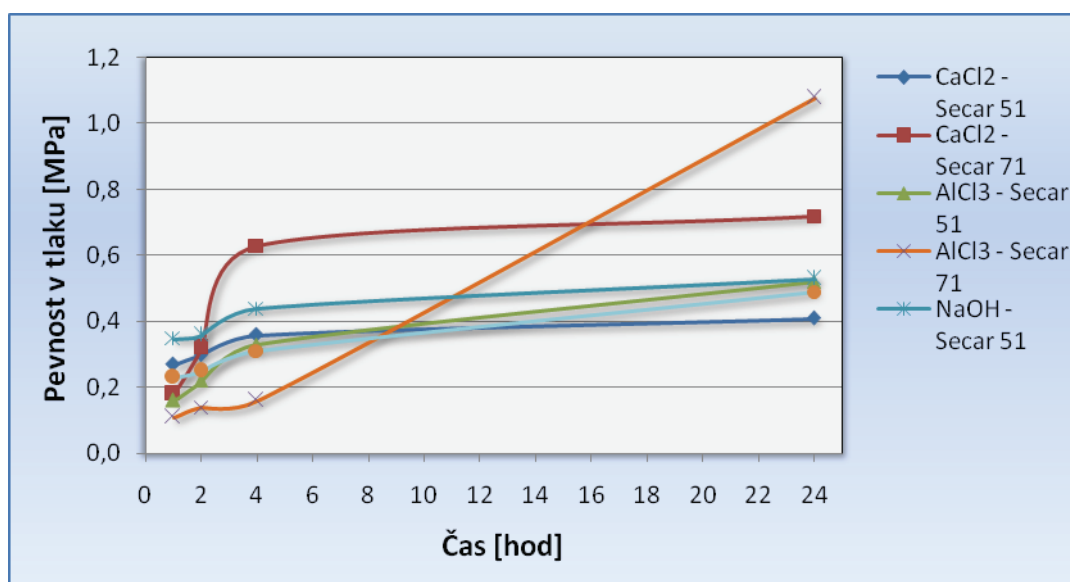


Graf 11: Srovnání Secar 51 a Secar 71 (0,5 % urychlovače)

Pevnost v tlaku

cement	SECAR 51				SECAR 71			
přísady	Pevnost v tlaku (MPa)							
čas (hod)	1	2	4	24	1	2	4	24
CaCl ₂	0,27	0,3	0,36	0,41	0,18	0,32	0,63	0,72
AlCl ₃	0,16	0,22	0,33	0,52	0,11	0,14	0,16	1,08
NaOH	0.35	0.36	0.44	0.53	0.23	0.25	0.31	0.49

Tab. 28: Závislost pevnosti v tlaku na čase Secar 51/71(0,5 % urychlovače)



Graf 12: Závislost pevnosti v tlaku na čase Secar 51/71 (0,5 % urychlovače)

Zhodnocení

Z křivek kalorimetrie a následně z grafu závislosti pevnosti v tlaku na čase se jeví Secar 51 s lepšími pevnostními vlastnostmi u všech použitých přísad.

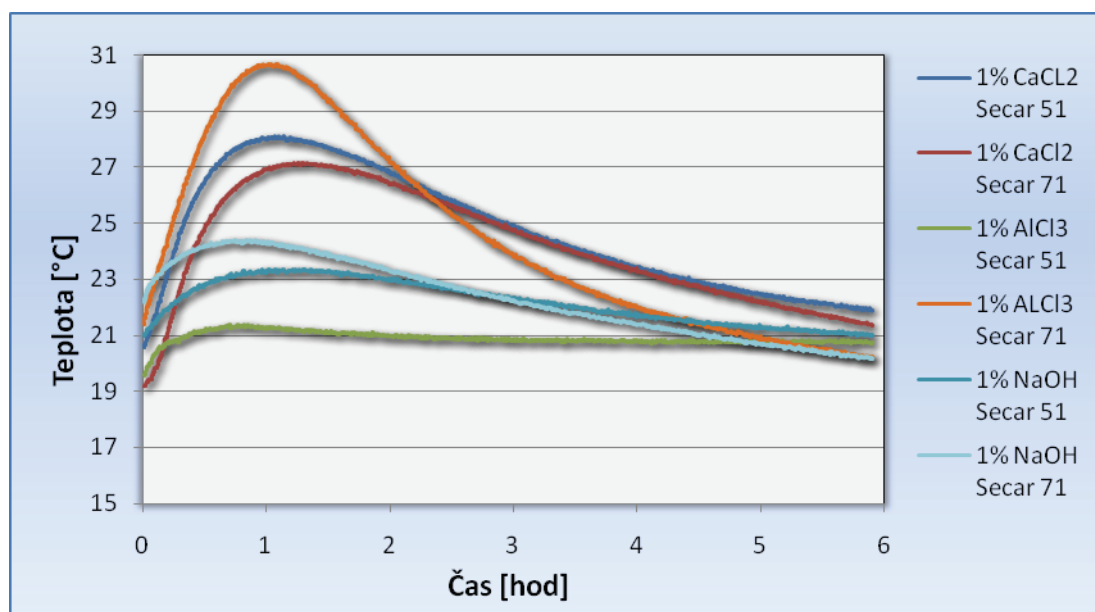
3.8.8 Srovnání cementu SECAR 51 / SECAR 71 - 1 % urychlovače

Obsah směsi

cement Secar 51, Secar 71	10 %
CaCl_2 , AlCl_3 , NaOH	1 %
dextrin	1 %
H_2O	5 %
ostřivo CZ35	83 %

Tab. 29: Chemické složení Secar 51, 71 (1 % urychlovače)

Vývin reakčního tepla

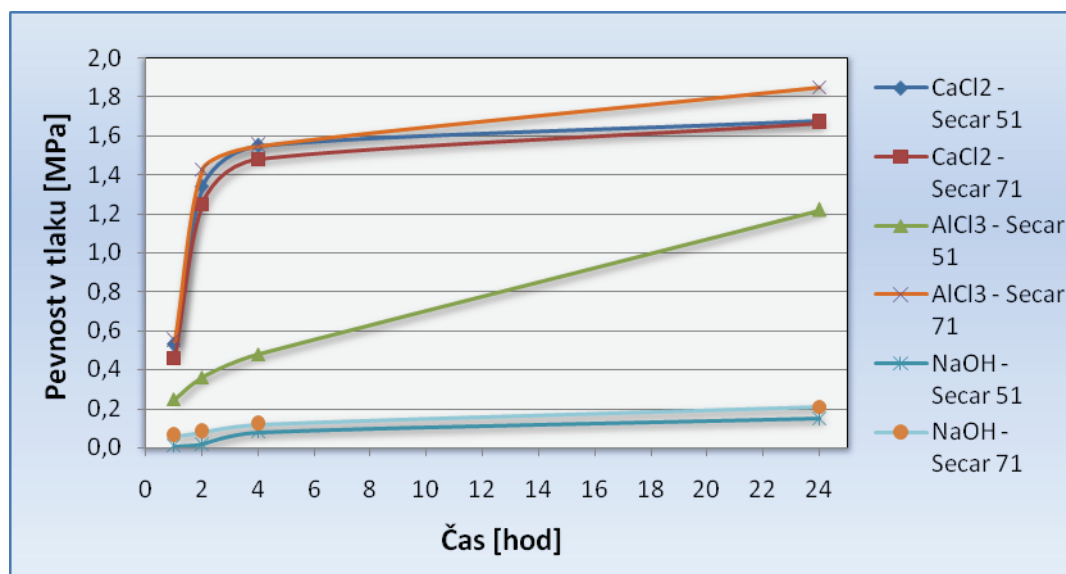


Graf 13: Srovnání Secar 51 a Secar 71 (1 % urychlovače)

Pevnost v tlaku

cement	SECAR 51				SECAR 71			
přísady	Pevnost v tlaku (MPa)							
čas (hod)	1	2	4	24	1	2	4	24
CaCl ₂	0,53	1,34	1,55	1,68	0,46	1,25	1,48	1,67
AlCl ₃	0,25	0,36	0,48	1,22	0,55	1,43	1,55	1,85
NaOH	0,01	0,02	0,08	0,15	0,06	0,08	0,12	0,21

Tab. 30: Závislost pevnosti v tlaku na čase Secar 51/71 (1 % urychlovače)



Graf 14: Závislost pevnosti v tlaku na čase Secar 51/71 (1 % urychlovače)

Zhodnocení

Největší rozdíl pevnosti dosahují cementy s přísadou AlCl_3 . Jednoznačně zde vede cement Secar 71. CaCl_2 dosahuje u cementu Secar 71 podobných pevností jako u Secar 51. NaOH v tomto množství není vhodný ani pro jeden z cementů.

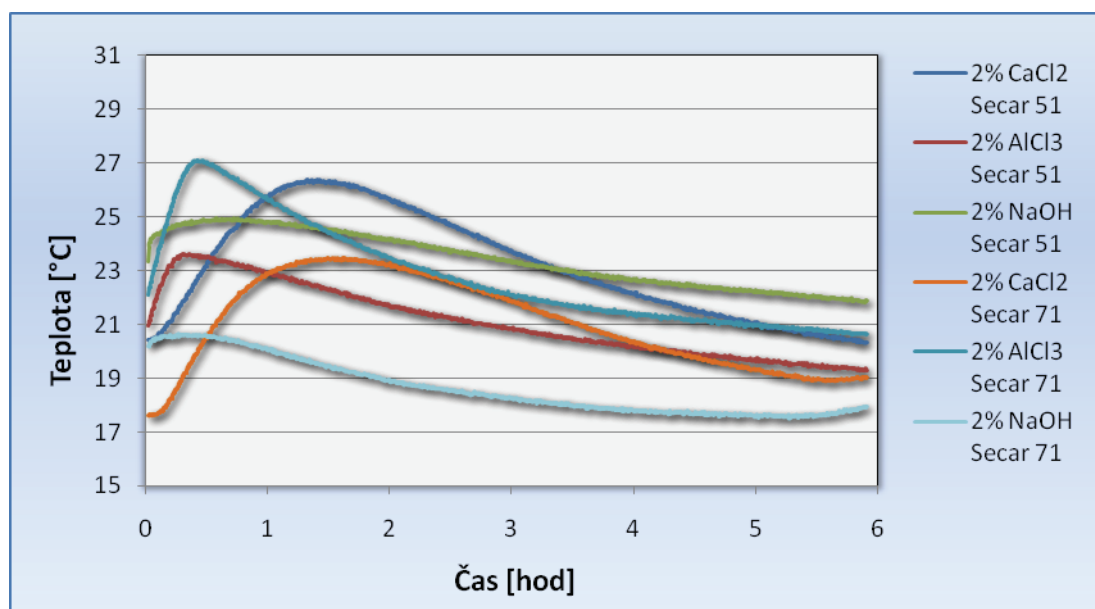
3.8.9 Srovnání cementu SECAR 51 / SECAR 71 - 2 % urychlovače

Obsah směsi

cement Secar 51, Secar 71	10 %
CaCl_2 , AlCl_3 , NaOH	2 %
dextrin	1 %
H_2O	5 %
ostřivo CZ35	82 %

Tab. 31: Chemické složení Secar 51, 71 (2 % urychlovače)

Vývin reakčního tepla

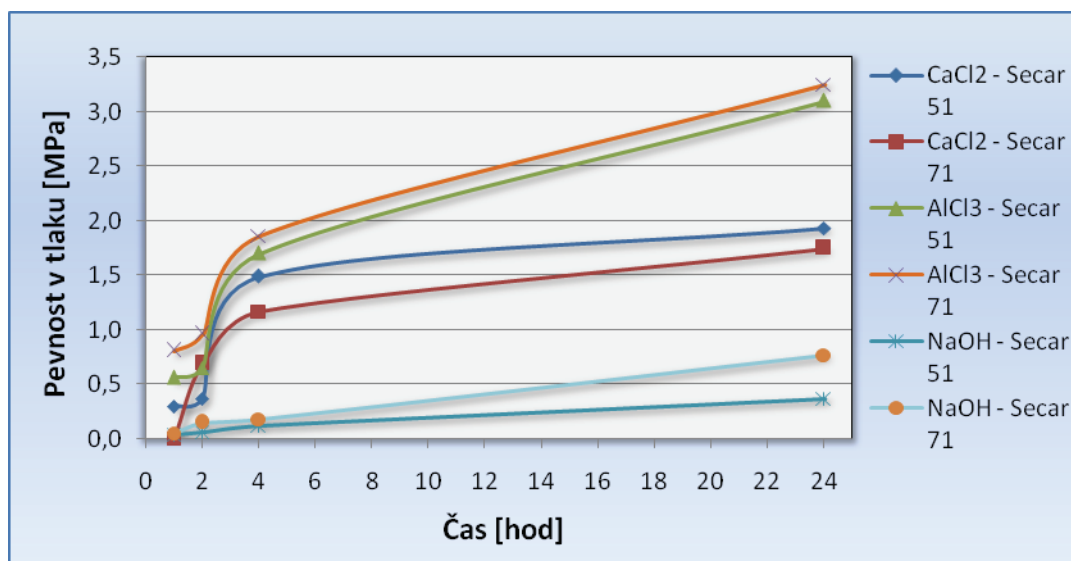


Graf 15: Srovnání Secar 51 a Secar 71 (2 % urychlovače)

Pevnost v tlaku

cement	SECAR 51				SECAR 71			
přísady	Pevnost v tlaku (MPa)							
čas (hod)	1	2	4	24	1	2	4	24
CaCl ₂	0,30	0,37	1,49	1,93	0,08	0,69	1,17	1,75
AlCl ₃	0,56	0,65	1,70	3,10	0,81	0,96	1,86	3,25
NaOH	0,04	0,06	0,12	0,37	0,05	0,15	0,18	0,77

Tab. 32: Závislost pevnosti v tlaku na čase Secar 51/71 (2 % urychlovače)



Graf 16: Závislost pevnosti v tlaku na čase Secar 51/71 (2 % urychlovače)

Zhodnocení

Při srovnání cementu Secar 51 a 71 s 2 % urychlovačů, bylo zjištěno, že každý urychlovač působí na jednotlivý cement jinak. Z grafu pevnosti v tlaku na čase vyplývá, že nejlepších pevností dosahuje AlCl₃ s užitím cementu Secar 71, po hodině bylo dosaženo 0,81 MPa a to je dostačující pro vyjmutí modelu po zaformování. Následuje Secar 51 se stejnou přísadou a dále urychlovač CaCl₂ u obou cementů.

4 CELKOVÉ ZHODNOCENÍ

4.1 Ekonomické zhodnocení

Při hodnocení jsou uvažovány materiálové náklady na tunu směsi. Uváděné ceny se mohou lišit o současný pohyb kurzu zahraniční měny vůči koruně. Pro ekonomické zhodnocení jsou použité směsi, které vykazovaly lepší pevnostní vlastnosti.

Varianta č. 1 – použití cementu SECAR 51

	Surovina	Obsah (hm. %)			Cena (Kč / kg)	Cena jednotlivých složek (Kč / t)		
Ostřivo	CZ 35	83,5			0,72	625,25		
Pojivo	Secar 51	10			24,34	2434		
Urychlovač	CaCl₂	0,5	1	2	150	750	1500	3000
Plastifikátor	dextrin	1			66	660		
Voda		5			0,055	2,75		
Součet						4472	5222	6722

Tab. 33: Rozpis nákladů složek na 1 tunu směsi (CaCl₂)

	Surovina	Obsah (hm. %)			Cena (Kč / kg)	Cena jednotlivých složek (Kč / t)		
Ostřivo	CZ 35	83,5			0,72	625,25		
Pojivo	Secar 51	10			24,34	2434		
Urychlovač	AlCl₃	0,5	1	2	1500	7500	15000	30000
Plastifikátor	dextrin	1			66	660		
Voda		5			0,055	2,75		
Součet						11222	18722	33722

Tab. 34: Rozpis nákladů složek na 1 tunu směsi (AlCl₃)

	Surovina	Obsah (hm. %)			Cena (Kč / kg)	Cena jednotlivých složek (Kč / t)		
Ostřivo	CZ 35	83,5			0,72	625,25		
Pojivo	Secar 51	10			24,34	2434		
Urychlovač	NaOH	0,5	1	2	100	500	1000	2000
Plastifikátor	dextrin	1			66	660		
Voda		5			0,055	2,75		
Součet						4222	4722	5722

Tab. 35: Rozpis nákladů složek na 1 tunu směsi (NaOH)

	Surovina		Obsah (hm. %)	Cena (Kč / kg)		Cena jednotlivých složek (Kč / t)	
Ostřivo	CZ 35		83,5	0,72		625,25	
Pojivo	Secar 51		10	24,34		2434	
Urychlovač	NaOH	CaCl ₂	0,2	100	150	200	300
Plastifikátor	dextrin		2	66		1320	
Voda			5	0,055		2,75	
Součet						4582	4682

Tab. 36: Rozpis nákladů složek na 1 tunu směsi (2 % dextrin)

Zhodnocení varianty č. 1:

Z hlediska cenových nákladů na tunu směsi se jeví jako nejvýhodnější směs s 0,2 % NaOH a 2 % plastifikátoru dextrin. Tato směs dosahuje nejlepších pevnostních vlastností (0,89 MPa po hodině vytvrzování). Následuje směs s 0,2 % CaCl₂ a 2 % dextrinu, která po hodině dosahuje také dostačující manipulační pevnosti (0,5 MPa). Urychlovač AlCl₃ je též dobrým urychlovačem, avšak jeho náklady jsou příliš vysoké, je nutno zvolit jinou cenově dostupnější přísadu naší provenience.

Varianta č. 2 – použití cementu SECAR 71

	Surovina	Obsah (hm. %)			Cena (Kč / kg)	Cena jednotlivých složek (Kč / t)		
Ostřivo	CZ 35	83,5			0,72	625,25		
Pojivo	Secar 71	10			34,69	3469		
Urychlovač	CaCl₂	0,5	1	2	150	750	1500	3000
Plastifikátor	dextrin	1			66	660		
Voda		5			0,055	2,75		
Součet						5507	6257	7757

Tab. 37: Rozpis nákladů složek na 1 tunu směsi (CaCl₂)

	Surovina	Obsah (hm. %)			Cena (Kč / kg)	Cena jednotlivých složek (Kč / t)		
Ostřivo	CZ 35	83,5			0,72	625,25		
Pojivo	Secar 71	10			34,69	3469		
Urychlovač	AlCl₃	0,5	1	2	1500	7500	15000	30000
Plastifikátor	dextrin	1			66	660		
Voda		5			0,055	2,75		
Součet						12257	19757	34757

Tab. 38: Rozpis nákladů složek na 1 tunu směsi (AlCl₃)

	Surovina	Obsah (hm. %)			Cena (Kč / kg)	Cena jednotlivých složek (Kč / t)		
Ostřivo	CZ 35	83,5			0,72	625,25		
Pojivo	Secar 71	10			34,69	3469		
Urychlovač	NaOH	0,5	1	2	100	500	1000	2000
Plastifikátor	dextrin	1			66	660		
Voda		5			0,055	2,75		
Součet						5257	5757	6757

Tab. 39: Rozpis nákladů složek na 1 tunu směsi (NaOH)

Zhodnocení varianty č. 2:

Cement SECAR 71 nedosahuje lepších ekonomických ani pevnostních vlastností. Vysokých pevností dosahuje pouze směs s přísadou AlCl₃, avšak

pro jeho cenovou nedostupnost je ve slévárenství nevyužitelný. Cenově přijatelný je urychlovač NaOH, avšak nedosahuje pro nás potřebné pevnosti.

Druh ostřiva

Jelikož jsou cementové směsi používány především k výrobě forem pro těžké odlitky, používala jsem ostřiva hrubozrnější ($d_{50} = 0,35 \text{ mm}$). V experimentu jsem použila ostřivo Czakova $d_{50} = 0,35 \text{ mm}$. Také byly použity ostřiva s jemnějším ostřivem ŠH 22 a 27. Tyto ostřiva nejsou příliš vhodná pro odlévání ocelí, a spotřebují větší podíl cementu a především vody, proto jsem v používání těchto směsí opustila.

Druh cementu

Nejlepších pevnostních vlastností bylo dosaženo s cementem Secar 51. Nevýhoda hlinitanového cementu je vysoká cena v porovnání s portlandským cementem.

Existují také cementy, jako například speciální německý cement, vhodný k rychlým opravám (Bieber rapid), které nelze ani kalorimetrickou metodou sledovat. Během 2 -3 minut dosahují pevnosti v tlaku cca 1 MPa (jedná se o cementovou pastu). Takovéto typy „rychlých cementů“ pro slévárenskou praxi nemají význam, vzhledem k jejich velmi krátké době zpracovatelnosti.

Urychlovače tuhnutí

- Hlinitanový cement a AlCl_3

Nejlepším urychlovačem tuhnutí je $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ – viz graf č. 14, 16. Čím větší množství ve směsi, tím rychlejší nárůst počátečních pevností směsi. V kombinaci s hlinitanovým cementem SECAR 71, kdy pevnosti po 1 hod jsou v rozmezí 1 – 1,5 MPa. Jsou ovšem z ekonomického hlediska nevhodné, pro slévárenské účely nepříliš použitelné, ukázaly však cestu dalšího průzkumu těchto směsí.

- Hlinitanový cement a CaCl_2

Výsledkem je zjištění, že přísada chloridu vápenatého již v malém množství, v kombinaci s hlinitanovým cementem Secar 51, proces hydratace oddaluje. Nedá se říci, že by jej tlumila, protože křivky jsou ve všech případech velmi podobné, charakteristické extrémně rychlým nárůstem hydratačního tepla. Vzhledem k počátku tuhnutí tohoto cementu, nebude pravděpodobně k výrobě cementových forem vhodný.

- Hlinitanový cement a NaOH

Přísada NaOH je po ekonomické i ekologické stránce přijatelná. Při použití vyšších množství nedosahuje směs kvalitních pevností, avšak při 0,2 % a 2 % dextrinu jsou pevnosti vynikající. Doporučuji pokračovat ve zkoušení poměrů těchto přísad.

- Hlinitanový cement a CaSO_4 a Na_2CO_3

Z grafů reakčního tepla a z naměřených pevností vyplývá, že tyto přísady nejsou vhodné k použití do směsí jako urychlovače.

Plastifikační přísady

Dextrin se jeví jako dobrý plastifikátor. Se zvyšujícím množstvím dochází ke zvyšování pevností. Směsi jsou ovšem s CaCl_2 velmi nadýchané, napěněné a špatně se formují do válečků, pro slévárenské účely nepříliš použitelné, ukázaly však cestu dalšího průzkumu těchto směsí. Také byly v experimentu vyzkoušeny plastifikátory Soudal Plast a Peramin F. Tyto plastifikátory s kombinací urychlovačů nedosahovaly dobrých pevnostních vlastností. Doporučuji vyzkoušet celulosy HPMC, HEC.

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala zlepšením fyzikálně – chemických vlastností cementových formovacích směsí s použitím hlinitanového cementu.

U samotuhnoucích směsí sledovat průběhy tuhnutí je relativně komplikovaná záležitost. Laboratorní zkoušky nemohou přesně odpovídat výsledkům ve výrobě. Jak víme, laboratorní zkoušky obvykle probíhají za ideálních, konstantních podmínek. Pracujeme s materiály, u kterých známe přesné chemické složení. A také na dosažené výsledky má vliv objem zpracované směsi.

V experimentální části pro zlepšení pevnostních vlastností bylo provedeno kolem 50 měření na kalorimetrech při různých poměrech jednotlivých komponent směsi.

Pro rychlé a účinné hodnocení vlivu přísad na pevnostní vlastnosti cementových směsí v počátečním stádiu vytvrzování byla použita kalorimetrická metoda. Použitím kalorimetrické metody lze rychle upozornit na druhy cementů a přísady, které se pro další výzkum vůbec nehodí a tím přinést časové a materiální úspory pro další měření. Pro přesnější porovnání kalorimetrických křivek cementových směsí s ostřivem doporučuji se zaměřit na dosažení menších rozptylů teploty (max. v rozmezí $\pm 0,2$ °C), například umístěním přístroje do uzavřené klimatizované místnosti.

Samotné směsi hlinitanových cementů bez přísad nejsou příliš vhodné pro přípravu formovacích směsí, protože směsi proces vytvrzování probíhá pomalu, ale oproti portlandským cementům jsou na tom lépe.

Dobrých pevnostních a ekonomických vlastností, které jsou důležité v konkurenci ostatním formovacím systémům, dosáhly cementové směsi tohoto složení:

NaOH (0,2 %), dextrin (2 %), H₂O (5 %), Secar 51 (10 %), ostřivo CZ35 (82,8 %)

CaCl₂ (0,2 %), dextrin (2 %), H₂O (5 %), Secar 51 (10 %), ostřivo CZ35 (82,8 %)

CaCl₂ (1 %), dextrin (1 %), H₂O (5 %), Secar 51 (10 %), ostřivo CZ35 (83 %)

CaCl₂ (1 %), dextrin (1 %), H₂O (5 %), Secar 71 (10 %), ostřivo CZ35 (83 %)

Tento systém je velmi jednoduchý, snadno se zpracovává, směsi jsou spěchovatelné, dobře rozpadavé a regenerovatelné. Z ekologického hlediska jsou tedy vynikající.

Tekutost těchto směsí je malá, a proto jsou výhodné pro výrobu velkých jednoduchých jader. Pevnost směsí vzrůstá proporcionálně s dobou odstátí.

Formuje-li se ručně je nutno dbát na dobré zapěchování směsi. Místa, která jsou méně zapěchovaná se mohou trhat a nalepovat na model.

Při použití v praxi je tedy u těchto směsí potřebná tekutost, plasticita, vstřelovatelnost, malá osychavost a drobivost, mechanická pevnost ve spěchovaném stavu, přesnost udržení tvaru po vytažení modelu. Dále dostatečná prodyšnost, malá plynotvornost, mechanická pevnost v zahřátém stavu, poddajnost při tuhnutí odlitku.

Je potřeba pokračovat v hledání dalších dobrých poměrů mezi urychlovači tuhnutí, vodním sklem a plastifikátory.

Dále této technologii chybí jedna vlastnost a to je plasticita v počáteční periodě vytvrzování. Když vytahujeme velké modely z formy a forma je rozebírána, směs musí být plastická, forma nesmí být křehká. Tento problém u cementových směsí nebyl doposud vyřešen, je velmi důležitý při srovnání s pryskyřičnými systémy. Výzkum a vyřešení tohoto problému je důležitý a zásadní.

Vezmeme-li v úvahu stále se zpřísňující požadavky na zachování nezávadného životního prostředí, může být tato skutečnost v budoucnu rozhodující při výrobě technologií pro výrobu forem a jader. Zájem o anorganické pojivové systémy (cement, vodní sklo) poklesl z důvodu nástupu organických pojiv. S ohledem na stále se zpřísňující ekologické normy a hygienické problémy, věřím, že naleznou v blízké budoucnosti opět použití.

Uvedené výsledky diplomové práce snad přispějí k opětovnému používání samotuhnoucích směsí na bázi cementového pojiva mezi ostatní technologie, pro výrobu těžkých forem.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] RUSÍN, K. a kol.: *Slévárenské formovací materiály*. 1. vydání. Praha: SNTL 1991. 386 s.
- [2] JELÍNEK, P.: *Slévárenské formovací směsi*. Část 2, Pojivové soustavy formovacích směsí, Ostrava: Vys. škola báňská, 1996, 177 s. – rozsah, ISBN 80-7078-326-5
- [3] ŠAUMAN, Z.: *Maltoviny I*. 1. vydání Brno: PC-DIR spol. s r. o., 1993. 198 s. ISBN 80 – 214 – 0509 - 0
- [4] TEGEL, M.: *Slévárenské směsi s cementovými pojivy*, Disertační práce, Brno VUT v Brně 2001 1.vyd. 26 s. ISBN 80-214-2040-5
- [5] JIRÁSEK, J., VAVRO, M.: *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3
- [6] VAVŘÍN, F.: *Maltoviny*. 2. Vydání. Brno: SNTL, 1982. 250 s. ISBN 05 – 083 – 82.
- [7] HOLICKÝ, M.: *Betonové konstrukce* [online]. 2006 [cit. 2007-12-11]. Dostupný z WWW: <www.konstrukce.cvut.cz/file_download/94>.
- [8] ČSN P ENV 197 – 1. *Cement – složení, jakostní požadavky a kritéria pro stanovení shody*. Část 1: Cementy pro obecné použití, 1993.
- [9] ODLER, I.: *Speciál inorganic cements*, Modern concrete technology, 2000 vydáno Taylor. & Francis, 395 s. ISBN 0-419-22790-3
- [10] ADÁMEK, J., NOVOTNÝ, B., KOUKAL, J.: *Stavební materiály*, 1. vydání. Brno: VUT Brno, 1997, 205 s. ISBN 80-214-0631-3
- [11] O'DRISCOLL, M.: *Alumina cements* [online]. December 2000 [cit. 2008-02-16]. Dostupný z www: <http://www.hca.com/cal_pdf/alumina_cements.pdf>.
- [12] BETONIEK.: *High alumina cement* [online]. 1998 [cit. 2008-04-05]. Dostupný z www: <www.hca.com/cal_pdf/lowres_betoniek_brosch.pdf>.

- [13] GREGEROVÁ.: *Technolitologie* [online]. 1994 [cit. 2008-01-31]. Dostupný z [www:<http://petrol.sci.muni.cz/Technolitologie/skripta/cesky/Technolitologie skripta.htm#_Toc93479483>](http://petrol.sci.muni.cz/Technolitologie/skripta/cesky/Technolitologie%20skripta.htm#_Toc93479483).
- [14] RUSÍN, K, BRANDŠTETR, J.: *Vývoj hydraulicky tuhoucích pojivových systémů pro slévárenství*. Závěrečná zpráva grantového projektu GA ČR č. 106/96/0422, Brno, 1996 -1998. 245 s.
- [15] PYTLÍK, P.: *Technologie betonu* 1.1. vydání. Brno:VUT Brno, 1997. 346 s. ISBN 80 – 214 – 0779 - 4
- [16] CIHLÁŘ, J.: *Chemie slévárenských materiálů*. 1. vydání. Brno: VUT Brno, 1991. 171 s. ISBN 80 – 214 – 0298 - 9
- [17] ŠKVÁRA, F.: *Technologie anorganických pojiv 1. Část 1., Hydraulické maltoviny, cementy*. 1. vydání. Praha: VŠCHT Praha, 1994. 303 s. ISBN 80-7080-212-X
- [18] RAMMELSBERG, J.: *Neuere Entwicklungen beim Zementsandformverfahren*. Giesserei, 64, 1977, č. 17, 437- 440 s.
- [19] NOVÁK, J.: *Nauka o materiálech 10. 1., Stavební materiály* 1. vydání, Praha: ČVUT, 1997, 178 s. ISBN 80-01-01619-6
- [20] MCT SPOL. S R.O.: *Funkce přísad* [online]. 2000 [cit. 2007-11-20]. Dostupný z WWW: <http://www.mct.cz/prisady_do_betonu.htm>.
- [21] FIALA, A. a kol.: *Vývoj optimální směsi pro výrobu hutních odlitků*, VUT Brno FS, 1976
- [22] JELÍNEK, P.: *Disperzní soustavy slévárenských formovacích směsí*. Ostřiva Ostrava vlastním nákladem 2000 138 s. ISBN 80-238-6118-2
- [23] BRANDŠTETR, J., RUSÍN, K., TEGEL, M.: *Možnosti využití použitých slévárenských písků ve stavebnictví*. Česká slévárenská společnost. Využití a zpracování použitých slévárenských směsí. 1998, 51 – 54 s.
- [24] ORNST, J.: *Regenerace samotvrdnoucích směsí*. Slévárenství. 1975, 23, č. 5, 211 – 212 s.

- [25] PEZARSKI, F., SMOLUCHOWSKA, E., MANIOWSKI, Z.: *Aktualny stan i kierunki rozwoju regeneracji piasków kwarcowych ze zużytych mas formierskich w odlewniach krajowych*. Przegląd Odlewnictwa. 1997, Nr. 5, 143 – 145 s.
- [26] KRAUSE, H., LAU, H., POKRZYWNICKI, P., WANSKI, W.: *Ergebnisse der mechanischen Regenerierung zementgebundener Formstoffe*. Giessereitechnik. 1988, 34. Jahrgang, Heft 7, 220 – 224 s.
- [27] RUSÍN, K.: *Disperzní formovací materiály: Návodý do cvičení*. 1. vydání. Praha: SNTL 1987.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

[illegible]

Označení slínekových minerálů cementů

Název minerálu	Přijatá zkratka	Chemický vzorec
Trikalcium- silikát (alit)	C_3S	$3CaO \times SiO_2$
Dikalcium – silikát (belit)	C_2S	$2CaO \times SiO_2$
Trikalcium – aluminát (celit)	C_3A	$3CaO \times Al_2O_3$
Kalcium – aluminát - ferit	$C_2(A,F)$	$2CaO \times (Al_2O_3, Fe_2O_3)$
Volný CaO	Cv	CaO
Volný MgO	Mv	MgO
Portlandit	CH	$Ca(OH)_2$
Kalcium - hydrosilikát	C-S-H	
Ettringit trisulfát	AF_t	$3CaO \times Al_2O_3 \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$
Ettringit monosulfát	AF_m	$3CaO \times Al_2O_3 \times CaSO_4 \times 12H_2O$
Voda	H	H_2O
Monokalciumaluminát	CA	$CaO \times Al_2O_3$
Pentakalciumtrialuminát	$C_5A_3(C_{12}A_7)$	$5CaO \times Al_2O_3$
Monokalciumdialuminát	(CA_2)	$CaO \times Al_2O_3$
Gehlenit	C_2AS	$2CaO \times Al_2O_3 \times SiO_2$

