



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV TYPU SÍRANU VÁPENATÉHO NA HYDRATACI  
PORTLANDSKÉHO CEMENTU

INFLUENCE OF CALCIUM SULPHATE TYPE ON HYDRATION OF PORTLAND CEMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ivana Šimčíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

BRNO 2022

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1714/2021 Akademický rok: 2021/22  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: Ivana Šimčíková  
Studijní program: Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

### Název bakalářské práce:

Vliv typu síranu vápenatého na hydrataci portlandského cementu

### Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- stanovení vlivu typu síranu vápenatého na průběh hydratace PC při různých teplotách
- měření a zpracování kalorimetrických křivek
- vyhodnocení a diskuze výsledků

### Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu.  
Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Ivana Šimčíková  
studentka

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **Abstrakt**

Moje bakalářská práce se zabývá studiem vlivem typů síranu vápenatého na hydrataci portlandského cementu. Hydratace je prováděna při 15 °C, 25 °C a 40 °C. V teoretické části najdeme popis hydratace portlandského cementu a vliv typu a množství sádrovců na dobu hydratace. Experimentální část obsahuje přípravu vzorků k měření a princip kalorimetrie včetně popisu kalorimetrické křivky.

Data získaná z kalorimetrické křivky byla zpracována do ternárních diagramu pro názornost. Z diagramů vyplývá, že čím více je síran vápenatý rozpustný, tím kratší indukční perioda, časy dosažení minima tepelného toku a tepelného toku v maximum silikátového píku bude mít. Dále z diagramů vyplynulo, že s rostoucím množstvím vody v síranu roste i velikost uvolněného hydratačního tepla.

## **Abstract**

My bachelor thesis deals with the study of the influence of calcium sulphate types on the hydration of Portland cement. Hydration is performed at 15 °C, 25 °C and 40 °C. In the theoretical part we find a description of the hydration of Portland cement and the influence of the type and amount of gypsum on the hydration period. The experimental part contains the preparation of samples for measurement and the principle of calorimetry including a description of the calorimetric curve.

The data obtained from the calorimetric curve was processed into ternary diagrams for illustration.

The diagrams show that the more calcium sulphate is soluble, the shorter the induction period, the times of reaching the minimum heat flow and heat flow at the maximum silicate peak will have. Further, the diagrams showed that as the amount of water in sulphate increases, so does the amount of hydration heat released.

## **Klíčová slova**

Portlandský cement, hydratace portlandského cementu, izotermická kalorimetrie, síran vápenatý, ternární diagram

## **Keywords**

Portland cement, Portland cement hydration, isothermal calorimetry, Calcium sulphate, ternary diagrams

ŠIMČÍKOVÁ, Ivana. *Vliv typu síranu vápenatého na hydrataci portlandského cementu* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-27]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139398>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

### **Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

### **Poděkování**

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala Ing. Radoslavu Novotnému, Ph.D. za všechny jeho obětovaný čas, pomoc, ochotu a cenné rady. Poděkování patří i mému vedoucímu doc. Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za pomoc, cenné rady a trpělivost. Mé rodině děkuji za podporu během celého studia.

# Obsah

|                                                                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Úvod.....</b>                                                                                                                 | <b>7</b>  |
| <b>2. Teoretická část.....</b>                                                                                                      | <b>8</b>  |
| 2.1. Cement.....                                                                                                                    | 8         |
| 2.1.1. Historie .....                                                                                                               | 8         |
| 2.1.2. Výroba portlandského cementu – suchý způsob .....                                                                            | 8         |
| 2.2. Mikrostruktura slínku: .....                                                                                                   | 10        |
| 2.2.1. Alit (trikalciumsilikát $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , $\text{C}_3\text{S}$ ) .....                                        | 11        |
| 2.2.2. Belit (dikalciumsilikát $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , $\text{C}_2\text{S}$ ) .....                                        | 11        |
| 2.2.3. Celit (trikalciumaluminát $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{C}_3\text{A}$ ) .....                             | 11        |
| 2.2.4. Brownmillerit (aluminoforit $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{C}_4\text{AF}$ )..... | 11        |
| 2.2.5. Volný CaO.....                                                                                                               | 11        |
| 2.3. Hydratace cementu .....                                                                                                        | 12        |
| 2.3.1. Hydratace jednotlivých fází .....                                                                                            | 12        |
| 2.3.2. Časový průběh hydratace .....                                                                                                | 17        |
| 2.4. Regulace tuhnutí .....                                                                                                         | 18        |
| 2.4.1. Regulátory tuhnutí.....                                                                                                      | 18        |
| 2.4.2. Funkce síranů v cementu:.....                                                                                                | 21        |
| <b>3. Experiment.....</b>                                                                                                           | <b>24</b> |
| 3.1. Použité metody .....                                                                                                           | 24        |
| 3.1.1. Kalorimetrie .....                                                                                                           | 24        |
| 3.2. Použité přístroje.....                                                                                                         | 27        |
| 3.3. Postup práce.....                                                                                                              | 27        |
| 3.3.1. Postup při 25 °C .....                                                                                                       | 27        |
| 3.3.2. Postup při 15 a 40 °C .....                                                                                                  | 28        |
| <b>4. Výsledky a diskuse .....</b>                                                                                                  | <b>30</b> |
| 4.3. Délka indukční periody .....                                                                                                   | 30        |
| 4.4. Tepelný tok v minimu.....                                                                                                      | 31        |
| 4.5. Hlavní silikátový pík .....                                                                                                    | 34        |
| 4.6. Tepelný rok v preindukční periodě.....                                                                                         | 37        |
| 4.7. Hydratační teplo .....                                                                                                         | 39        |
| <b>5. Závěr.....</b>                                                                                                                | <b>42</b> |
| <b>6. Zdroje .....</b>                                                                                                              | <b>43</b> |

|                                                   |           |
|---------------------------------------------------|-----------|
| <b>7. Seznam použitých zkratk a symbolů .....</b> | <b>48</b> |
| <b>8. Přílohy .....</b>                           | <b>49</b> |
| 8.3. Příloha: Kalorimetrické křivky .....         | 49        |
| 8.4. Příloha: Analýza DTA .....                   | 55        |

## 1. Úvod

Má bakalářská práce zkoumá hydrataci portlandského cementu při použití různých typů síranů vápenatých během různých teplotách.

Důvod zajímavosti mé bakalářské práce je prostý. Regulace hydratace cementu je velmi důležitá, a to například z těchto dvou důvodů. Nechceme, aby nám beton zatuhl ještě před příjezdem na staveniště či krátce po něm. Navíc u masivní konstrukcí dochází k velkému vývinu hydratačního tepla.

Staví se během celého roku, tzn. za nízkých i vysokých teplot, proto je teplota dalším důležitým faktorem během procesu hydratace. A vzhledem k tomu, že je portlandský cement je v dnešní době nejpoužívanějším, rozhodování se, jestli se zabývat touto problematikou nebyla těžká otázka.

V první části práce se budu zaměřovat na část teoretickou. Zde najdeme výrobu cementu, mikrostrukturu slínku včetně jeho hydratace a vliv daných regulátorů právě na ni.

Následuje část experimentální, která představuje informace o kalorimetrii, použité chemikálie, postup práce a navážky.

Další částí je diskuse a výsledky, kde probíhá hodnocení získaných a zpracovaných dat. Data byla zpracována do kalorimetrických křivek a následně v nich byly vytvořeny ternární diagramy v programu Statgraphics19.

V diagramech můžeme najít délku indukční periody, minimum v indukční periodě, hydrataci hlavních slínkových minerálů, tepelný tok v indukční periodě, hydratační teplo a aktivační energii.

Myslím, že právě ony ternární diagramy dodávají mé práci přehlednost a jasně zobrazují, to, co jsem chtěla říct.

V budoucnu by bylo dobré rozšířit mou práci o další teploty – jak o ty nižší, tak o ty vyšší.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Cement

Cement je anorganické hydraulické pojivo, které po zamíchání s vodou tuhne a tvrdne na vzduchu i pod vodou v důsledku hydratačních reakcí. Po zatvrdnutí vzniká cementový kámen, který si zachovává pevnost a objemovou stálost na suchu i ve vodě [1].

V roce 2020 byla v ČR produkce cementu 4513 000 tun, export činil 563 000 tun a největší vývoz byl evidován na Slovensko [2].

#### 2.1.1. Historie

Za počátek výroby cementu lze považovat rok 1824, kdy byl udělen Josephu Aspdinovi anglický patent na výrobu maltoviny, kterou nazval portlandským cementem.

Význam obsahu jílu na hydraulické vlastnosti byl objeven v 18. a 19. století (J. Smeaton, L. J. Vicat, J. F. John), když byly stanoveny poměry směsí 75—70 % vápence a 25—30 % jílu. Zásadní postup zavedl právě J. Aspdin vypalováním umělé směsi vápence a jílu, ne však až do slinutí. Šlo tedy vlastně o pojivo podobné románským cementům. Vzniklý produkt nazýval „Portlandským cementem“. Koncem 19. století byly objeveny latentní hydraulické vlastnosti vysokopeční strusky. Zjištěný poznatek vedl k zavedení výroby struskoportlandských cementů (do 30 % strusky) a vysokopečních cementů (více jak 70 % strusky). Zavedením strusky jako příměsi ke slínku byly položeny základy k pojivové složce lépe odolávající agresivnímu prostředí. Poznatky o vlivu obsahu trikalciualuminátů na odolnost vůči síranovému iontu vedly k výrobě tzv. síranovzdorných cementů [3].

#### 2.1.2. Výroba portlandského cementu – suchý způsob

Základní surovinou pro výrobu cementu je vápenec ( $\text{CaCO}_3$ ) a omezeně také dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Dále to jsou jíly, hlíny, jílové břidlice a slín, příp. i bauxit, oxidické rudy železa, kyzové výpalky a struska z vysokých pecí pro výrobu železa [4].

Natěžený materiál je drcen zpravidla dvoustupňově. První stupeň drcení probíhá na čelistových nebo kuželových drtičích a druhý je rozšířen o kladivový případně odrazový drtič.

V soustavě drtičů bývají vloženy třídiče k vrácení nadsítých zbytků. Aby měl cementářský slínek co nejvyšší kvalitu, je velmi podstatná homogenizace. Ta probíhá na předhomogenizační skládce, která zároveň slouží pro uskladnění drti. Následuje mletí, které je jedno z nejdůležitějších a nejnáročnějších částí přípravy. Jemnost mletí totiž hraje důležitou roli v procesu slinování a též v rychlosti vzniku slínku při výpalu. Nejčastěji používanými mlýny jsou kulové. Ty tvoří dutý válec či buben s mlecími tělesy, v tomto případě železnými koulemi. Válec se otáčí kolem vodorovné osy a vlivem odstředivé síly jsou koule vynášeny nahoru. Materiál je padajícími a převalujícími se koulemi rozemírán nárazem, tlakem a roztíráním. Čím jemnější by mělo mletí být, tím větší povrch mají koule, tj. volí se menší.

Další krokem je výpal, který probíhá nejčastěji v rotačních pecích. Rotační pec je mírně skloněná ( $3\text{--}7^\circ$ ) otáčející se ocelový válec se žáruvzdornou vyzdívkou. Délka pece je až 130 m, průměr  $3\text{--}7$  m a frekvence otáčení je  $1\text{--}2$  otáčky/s.

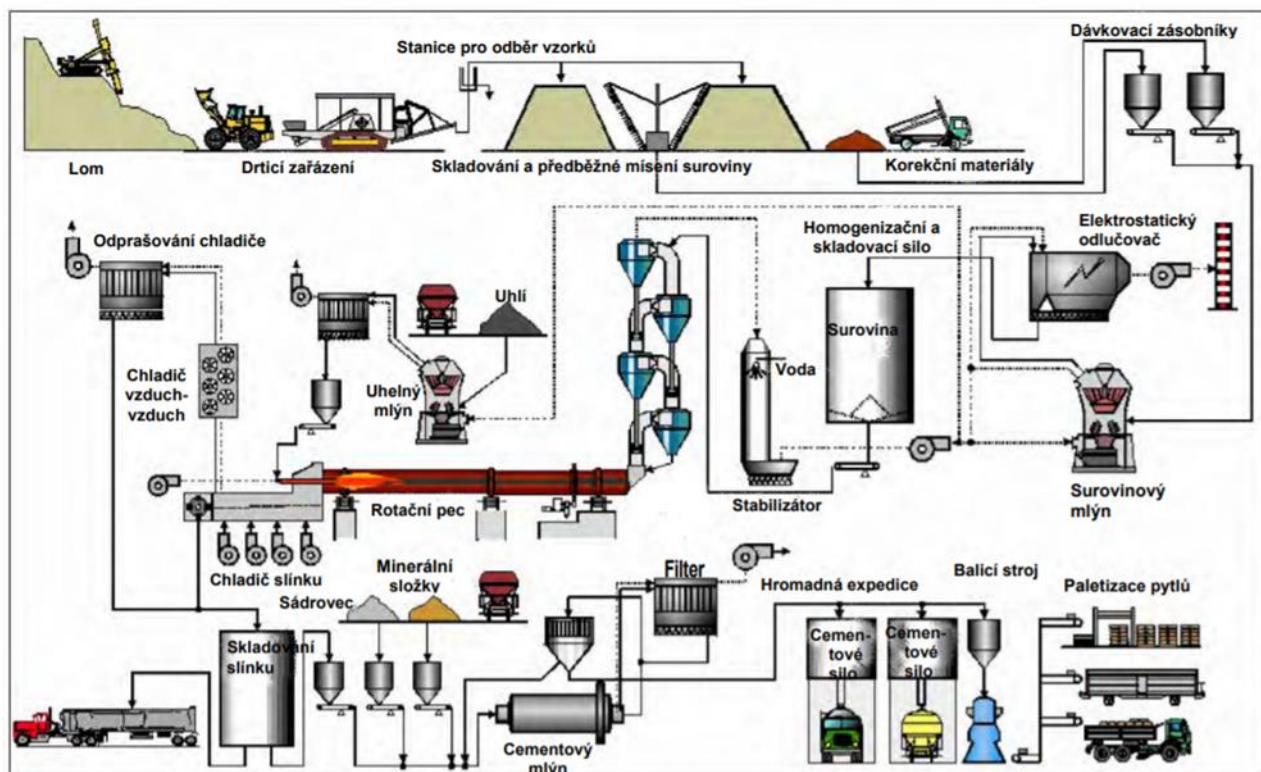


Pec se skládá z několika pásem:

- Sušícího (teploty do 200 °C)
- Přehřívacího (200–800 °C)
- Kalcinačního (800–1200 °C)
- Exotermického (1300 °C)
- Slinovacího (až 1450 °C, poté pokles na 1300 °C)
- Chladícího (1100–1000 °C)

Vypálený slínek je ochlazován v roštovém, případně planetovém chladiči. Bylo prokázáno, že průběh chlazení slínku závisí na složení, neboť se podle něj řídí stupeň, druh i způsob rekrystalizace. Poté je umístěn do kryté haly, kde se nechá odležet a dochází k případné vzdušné karbonizaci oxidu vápenatého (CaO).

Posledním krokem výroby cementu je mletí slínku. Mletí může být jedno nebo dvoustupňové. Během něj se ke slínku přidávají přísady ovlivňující tuhnutí, směsnost nebo průběh mletí či vlastnosti. Jak již bylo výše zmíněno, jemnost hraje zásadní roli. Čím je jemnější, tím dochází k rychlejší hydrataci a větší pevnosti. Minimální jemnost mletí portlandského slínku je 225 kg/m<sup>2</sup> [5,6].



Obrázek 1: schéma procesu výroby cementu [7]

Dříve byl portlandský cement vyráběn i mokrým způsobem výroby, kde se podrcený vápenec mlel za mokra v bubnových mlýnech. Vzniklý kal, obsahující až 40 % vody, byl ukládán v kalových nádržích a neustále promícháván čímž docházelo k homogenizaci. Potom byl kal sušen a následně vypalován v peci do slinutí.

Mezi výhody mokrého způsobu patřilo snížení spotřeby energie na počáteční sušení vstupních surovin a snadnější mletí díky vodnému prostředí, dobrá homogenizace surovin a snížená prašnost. Velkou nevýhodou byla velká spotřeba vody a následně tepla na vysušení kalu před výpalem. Kvůli tomu bylo od mokrého způsobu výroby cementu v ČR upuštěno [5].

Cementy se dle normy ČSN-EN 197-1, ED 2 mají následující dělení:

Tabulka 1: CEM I–V [8]:

| CEM | typ cementu        |
|-----|--------------------|
| I   | portlandský        |
| II  | portlandský směsný |
| III | vysokopecní        |
| IV  | pucolánový         |
| V   | směsný             |

Cementy se podle pevnosti v tlaku po 28 dnech dělí na tři třídy: 32,5; 42,5 a 52,5 MPa.

Dále je můžeme dělit dle rychlosti náběhu pevnosti na pomalé (L), normální (N) a rychlé (R).

Chemické složení slínku, cementu [9]:

Tabulka 2: procentuální zastoupení oxidů ve slínku

| oxid                           | obsah (%) |
|--------------------------------|-----------|
| CaO                            | 56–69     |
| SiO <sub>2</sub>               | 16–26     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4–8       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1–8       |
| MgO                            | 0–6       |
| SO <sub>3</sub>                | 0,5–3,5   |

## 2.2. Mikrostruktura slínku:

Portlandský slínek je komplexní vícefázový materiál. Jeho vlastnosti nezávisí pouze na chemickém složení výchozí surovinové moučky, ale i na výsledném mineralogickém složení slínku a také na technologii slinování.

### 2.2.1. Alit (trikalciumsilikát $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , $\text{C}_3\text{S}$ )

Ve slínku je obsažen v 35–75 % a přispívá k vývinu počátečních pevností (do 28 dnů), vzniká při teplotě nad  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Pod  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  se rozkládá na  $\text{C}_2\text{S}$  a  $\text{CaO}$ . Tomu lze zabránit rychlým ochlazením. Jeho nevýhodou je malá odolnost agresivním vodám.

Jeho hydratací vzniká portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a CSH gel. Na kvalitě a rychlosti hydratace alitu závisí počáteční i konečná pevnost hydratované cementové pasty. Způsobuje tuhnutí cementové kaše. Má 6 modifikací, které jsou strukturně podobné s malým teplem přeměny, takže se od sebe obtížně rozlišují.

### 2.2.2. Belit (dikalciumsilikát $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , $\text{C}_2\text{S}$ )

Základní substancí je  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , která obsahuje ve formě pevného roztoku další složky a zejména oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Vyskytuje se ve 4 formách, kde  $\alpha$ ,  $\alpha'$  a  $\gamma$  jsou stabilní a  $\beta$  je metastabilní. Struktura  $\alpha'$  a  $\beta$  je velmi podobná.

Belitu je ve slínku 5–40 % a k vývinu pevnosti přispívá, na rozdíl od alitu, až po 28 dnech. Nevýhodou je malá odolnost vůči síranovým vodám. Konečná forma  $\text{C}_2\text{S}$  je závislá i na předchozím tepelném zpracování.

Hydratace belitu je pomalá a má vliv na pevnost cementu až po 30 dnech.

Cement s  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  dělá vločky a je nepoužitelný, inaktivní. Tomu lze zamezit rychlým zchlazením (což prospívá i alitu).

### 2.2.3. Celit (trikalciumaluminát $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{C}_3\text{A}$ )

Je to spojovací hmota dvojího druhu. První je světlá obsahující sklo s nízkým obsahem oxidů železa ( $\text{Fe}$ ) krystaly  $\text{C}_3\text{A}$ , případně pevné roztoky této sloučeniny.

Druhá je tmavě zbarvená hmota obsahující železitou sklovinu, nedokonale vyvinuté krystaly, které se blíží svým složením  $\text{C}_4\text{AF}$ . Jde o pevné roztoky v řadě  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}\text{--}\text{C}_2\text{F}$ , popřípadě s menším obsahem dalších složek, například oxid hořečnatý ( $\text{MgO}$ ).

Obsah této fáze ve slínku je důležitým faktorem ve spojení s reologií v průběhu hydratace. Zajišťuje objemovou stálost cementu.

### 2.2.4. Brownmillerit (aluminoforit $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{C}_4\text{AF}$ )

Vyznačuje se malými pevnostmi a se zvyšujícím se obsahem železa reaktivita cementu klesá.

### 2.2.5. Volný $\text{CaO}$

Ve slínku se vyskytuje nevázané, volné formě. Pokud je ho ve slínku více než 2 %, způsobuje rozpínání následkem objemové expanze při opožděné hydrataci.

[10, 11, 12, 13,]

## 2.3. Hydratace cementu

### 2.3.1. Hydratace jednotlivých fází

Beton tvrdne a může být konstrukčním materiálem díky hydrataci cementu. Dochází tedy ke změně ze stavu plastického do stavu pevného.

Během reakce mezi cementem a vodou dochází ke dvěma změnám:

- Tuhnutí: pokles zpracovatelnosti čerstvého betonu, dochází až k úplné ztrátě schopnosti cementové pasty být tvarovatelná
- Tvrdnutí: postupný růst pevnosti

Slínek vzniklý při pálení obsahuje dva kalciumsilikáty (alit a belit) a dva kalciumalumináty. Kalciumsilikáty tvoří zhruba 80 % a jsou důležité během tvrdnutí, na rozdíl od kalciumaluminátů tvořící 20 % a hrající důležitou roli v procesu tuhnutí [14].

#### 2.3.1.1. Hydratace aluminátů

##### Celit

Vzhledem k tomu, že je nejreaktivnější fází v cementu, je jeho úloha při hydrataci důležitá a týká se jak mechanických, tak i reologických vlastností.

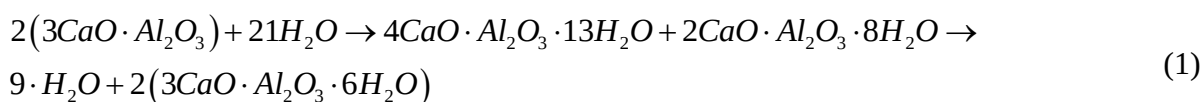
Hydratace bez regulátoru:

Při absenci síranů reaguje  $C_3A$  rychle s vodou, což vede k rychlému a neplánovanému tuhnutí zvané „flash set“. Projevuje se to následovně.

Při běžné teplotě se v nepřítomnosti regulátoru a  $Ca(OH)_2$  na povrchu  $C_3A$  tvoří gelová vrstva. Později dochází k transformaci gelu na hexagonální strukturu krystalu obsahující  $C_2AH_8$  a  $C_4AH_{19}$  fáze. Z roztoku dojde k vysrážení dalšího množství  $C_2AH_8$  a  $C_4AH_{19}$ . Následně dochází k přeměně tvaru fází  $C_2AH_8$  a  $C_4AH_{19}$  z hexagonální modifikace na krychlovou. Tím vzniká  $C_3AH_6$ , který jako jediný hydrát hlinitanu vápenatého je stabilní při teplotě okolí.

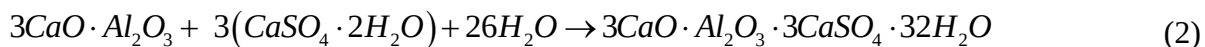
V přítomnosti  $Ca(OH)_2$  dojde ke zpomalení reakce a k tvorbě pouze  $C_4AH_{19}$ . Avšak s postupující hydratací dochází k přeměně na  $C_3AH_6$ .

Kinetika hydratace  $C_3A$  se brzy po smísení s vodou zpomalí vytvořením vrstvy hexagonálních hydrátů ( $C_2AH_8$  a  $C_4AH_{19}$ ) na povrchu  $C_3A$ , které působí jako ochranná bariéra. Po přeměně těchto zpočátku vytvořených hydrátů na krychlový  $C_3AH_6$  dochází k narušení bariéry a hydratace pokračuje opět poměrně vysokou rychlostí.

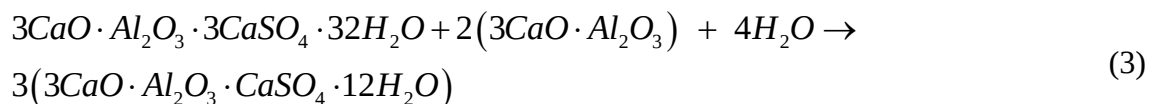


S regulátorem:

V přítomnosti regulátoru na počátku hydratace je množství hydratovaného  $C_3A$  jasně sníženo v porovnání s hydratací bez přítomnosti regulátoru. Reakce je exotermická a dělí se na dvě fáze. V první části vzniká ettringit:



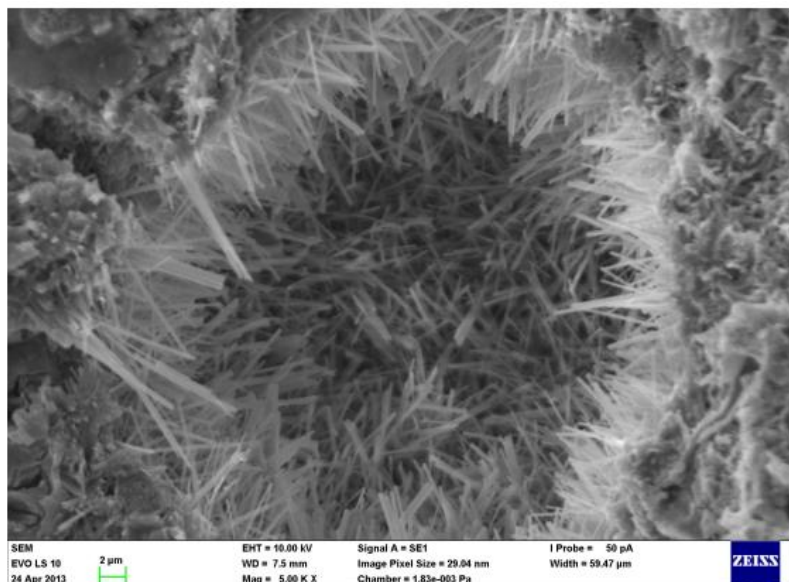
Po vyčerpání síranových iontů nastává druhá část, kdy dochází k rozpouštění  $C_3A$  a zbývajících  $C_3A$  reaguje s ettringitem a vodou za vzniku monosulfátu (AFm):



Reakce, které se objevují po vyčerpání sádrovců v pozdější době, a řada mechanismů regulujících rychlost hydratace či mikrostrukturální vývoj stále nejasných. [15, 16, 17]

Principem ovlivnění tuhnutí cementu je to, že primární ettringit se formě malých jehliček pokrývá povrch aluminátů a tím zabraňuje dalšímu jejich kontaktu s vodou.

Síran vápenatý není dodáván pouze ve formě dihydrátu, ale i hemihydrátu či anhydritu.

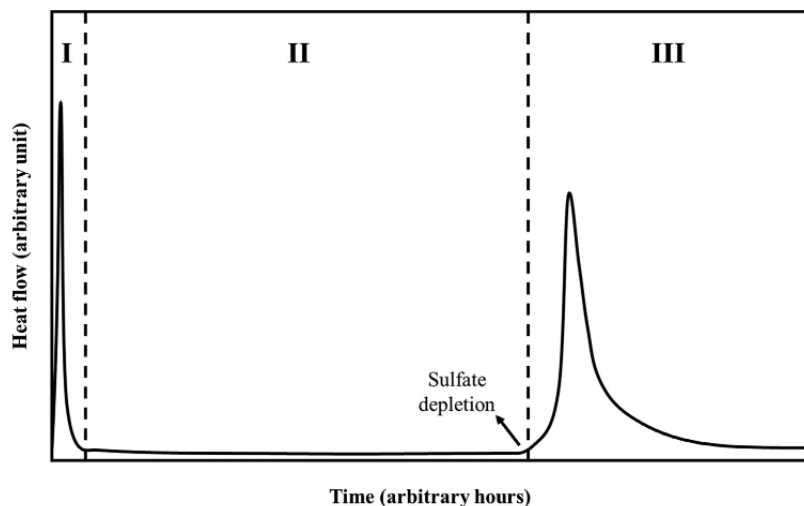


Obrázek 2: Detail jehlicovitého ettringitu v póru [18]

Typická kalorimetrická křivka, kterou znázorňuje Obrázek 3: kalorimetrická křivka hydratace  $C_3A$  v přítomnosti sádrovce [19]. Obrázek 3 je názornou ukázkou hydratace  $C_3A$  za přítomnosti síranu vápenatého. Křivka je rozdělena do tří fází:

Ve fázi I exotermický vrchol zobrazuje velké uvolnění tepla, vzniklé smáčením zrn cementu, rozpouštěním částic a tvorbou ettringitu.

Poté se rychlost reakce výrazně sníží a začíná indukční období (fáze II). Délka tohoto období závisí na množství síranu vápenatého. Po spotřebování veškerého přidaného síranu vápenatého dochází k obnovení rozpouštění  $C_3A$  a tvorbě monosulfátu, což zobrazuje druhý pík (fáze III) [19].

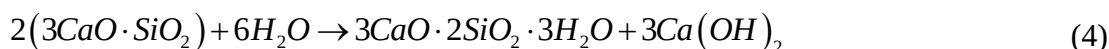


Obrázek 3: kalorimetrická křivka hydratace  $C_3A$  v přítomnosti sádrovce [19]

#### 2.3.1.2. Hydratace silikátů

##### Alit

Celková hydratace alitu:

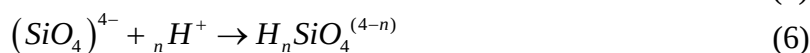


Hydratace  $C_3S$  lze dělit na:

##### 1. Preindukční období

Nastává ihned po kontaktu s vodou, hydratace je krátká (v minutách) a intenzivní a exotermická. Postupem času dochází k výraznému snížení hydratačního tepla.

Reakce začíná protonolýzou iontů křemičitých  $(SiO_4)^{4-}$  a oxidových  $O^{2-}$  na povrchu  $C_3S$ . Po ní následuje rozpouštění. Původně přítomné ionty  $O^{2-}$ , ze struktury  $C_3S$ , vstupují do kapalné fáze jako  $OH^-$  společně s  $(SiO_4)^{4-}$  z málo disociované  $H_4SiO_4$ .



Kvůli velké rychlosti rozpouštění  $C_3S$  není difuze schopna odvádět rozpuštěné ionty od povrchu, což způsobuje koncentrační gradient v blízkosti povrchu. Kapalná fáze je rychle přesycena a na povrchu  $C_3S$  se začne srážet vrstva produktů C-S-H.

## 2. Indukční období

V této části dojde k výraznému zpomalení hydratace  $C_3S$  a zároveň i vývoji hydratačního tepla. Období trvá pár hodin.

## 3. Post-indukční období

Dochází k opětovnému zrychlení hydratace a precipitaci portlanditu a C-S-H gelu. Hydratační teplo opět intenzivně roste díky rozpouštění  $C_3S$ .

## 4. Zpomalení

Po dosažení maxima rychlost hydratace začne postupně zpomalovat až do vyčerpání  $C_3S$ . Vyčerpání závisí na mnoha faktorech. Například v přítomnosti  $CaCl_2$  a dalších chloridů ve vodě dochází ke zrychlení. Naproti tomu při přítomnosti organických sloučenin (např. sacharózy) a při obsahu solí  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  dochází ke zpomalení hydratace.

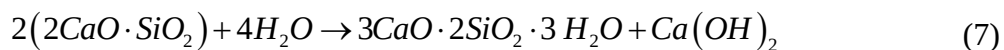
Hydratovaná  $C_3S$  pasta obsahuje spoustu pórů různých velikostí. Jejich celkový objem v pastě nasycené vodou je stejný jako objem přítomné volné vody.

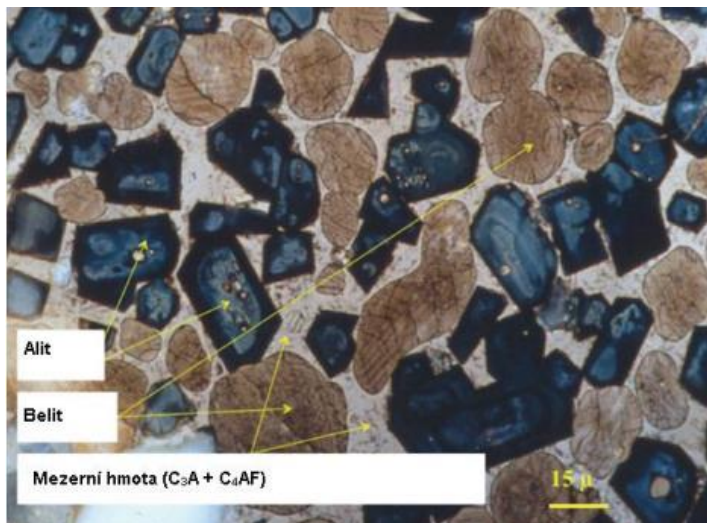
## Belit

Hydratace belitu je časově mnohem náročnější (týdny až měsíce) než u alitu. Je to pravděpodobně kvůli rozdílné krystalické struktuře či vyšší termodynamické stabilitě. Kromě toho v alitu je větší množství pórů, což má za následek snazší hydrataci než v případě belitu [20]. Může být urychlena například vyšší teplotou, jemnějším mletím nebo zvýšením poměru v/c. Mohou se přidávat i urychlující/zpomalující přísady podobně jako u alitu, avšak účinnost těchto látek je u belitu nižší.

Stejně jako u hydratace  $C_3S$  je hydratace  $C_2S$  spojena s uvolňováním iontů vápníku a křemičitanu do roztoku. Koncentrace  $Ca^{2+}$  se zvyšuje až do dosáhnutí maxima (během několika hodin). V tomto bodu, na rozdíl od alitu, nemusí dojít k přenasycení  $Ca(OH)_2$ . Koncentrace  $(SiO_4)^{4-}$  v roztoku klesá z maxima, kterého je dosaženo během první minuty hydratace, a zůstává velmi nízká. Počátek hydratace je spojen s exotermickým maximem s podobnou intenzitou jako v případě hydratace  $C_3S$  hydrataci. Druhý vrchol je velmi málo výrazný, stěží zjištělný.

Celková hydratace belitu:





Obrázek 4: alit, belit a mezerní hmota v naleptaném nábrusu PC (snímek z optického mikroskopu) [21]

### **C-S-H gel ( $\text{CaO}_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ )**

Je to amorfní/téměř amorfní produkt hydratace hydrátu křemičitanu vápenatého. Při jeho tvorbě dochází ke vzniku řady přechodových nerovnovážných fází, které mají nestechiometrický poměr. Nukleace a růst krystalů z gelové fáze jsou za normální teploty pomalé a složení i struktura primárních produktů se v průběhu hydratace mění.

Je dvojího typu – vnější a vnitřní.

Vnější vzniká v prvních fázích hydratace, má vyšší porozitu a obsah nečistot než vnitřní.

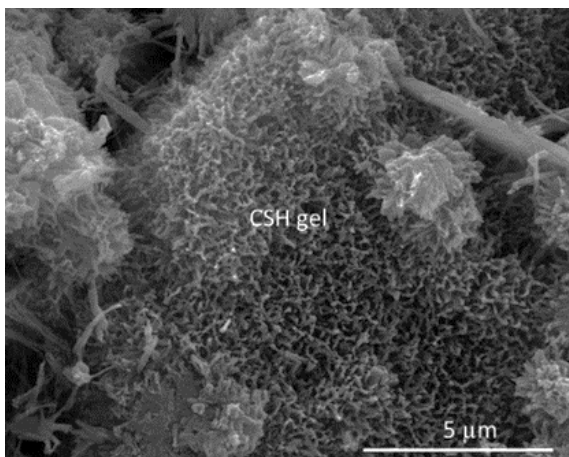
Vnitřní vzniká v pozdějších fázích a je hutnější. Význam C-S-H gelu je ten, že je nositelem pevnosti a má vláknitou strukturu (může se vyskytovat i v jiných formách). Při pokračující hydrataci se tvoří vlákna C-S-H gelu na površích hydratujících zrn  $\text{C}_2\text{S}$  a  $\text{C}_3\text{S}$ . Vlákna se postupně začínají propojovat mezi všemi hydratujícími zrny.

### **Portlandit**

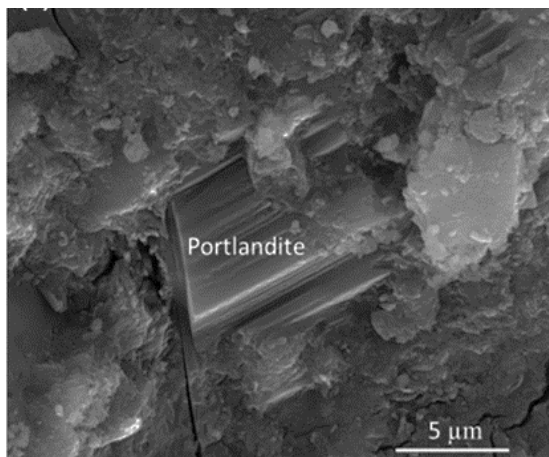
Vzniká při hydrataci a sám o sobě nepřispívá k vývoji pevnosti (krystalky jsou totiž ploché a nemají vláknitou morfologii).

Díky němu je možná výroba pucolánových a struskových cementů. Zvyšuje pH (12,4) pórového roztoku a tím chrání ocelovou výztuž před korozi.





Obrázek 5: C-S-H gel [22]



Obrázek 6: portlandit [22]

[14, 15, 17, 20]

### 2.3.2. Časový průběh hydratace

Hydratace cementu je závislá především na jeho mineralogickém složení. S vodou nejrychleji reaguje  $C_3A$  a  $C_4AF$ , poté  $C_3S$  a  $\beta$ - $C_2S$ .

Počátkem hydratace je přidání vody k cementu, po němž začne docházet ke smáčení zrn cementu, hydrolýze slínekových minerálů a rozpouštění síranu vápenatého. Do roztoku jsou uvolňovány ionty z různých fází. Proces rozpouštění je rychlý a hydratace je exotermická. Povrch částic cementu je pokrýván tenkou vrstvou C-S-H gelu, který je vytvořený z vápenatých ( $Ca^{2+}$ ), dihydrogenorthosilikátových ( $H_2SiO_4^{2-}$ ) a hydroxidových ( $OH^-$ ) iontů, pocházejících ze silikátových fází slínku, a ettringitem. Ettringit vznikl reakcí iontů  $Ca^{2+}$ ,  $[Al(OH)_4]^-$ ,  $SO_4^{2-}$  a  $OH^-$ .

Následuje tzv. indukční perioda, během které dochází k růstu pH, koncentraci  $Ca^{2+}$  a vytvořeným hydrátům na povrchu částic dochází v záměsové vodě ke snížení rozpustnosti fází portlandského slínku. Hydratačního teplo se uvolňuje pomalu a dochází k tvorbě malého množství C-S-H gelu. Záměsová voda je nasyceným roztokem  $Ca^{2+}$ , ale přesto nedochází ke vzniku  $Ca(OH)_2$ . Dochází k tomu díky konkurenční reakci tvorby C-S-H gelu.

Hydratace je na konci indukční periody aktivována snížením koncentrace  $Ca^{2+}$  v roztoku díky precipitaci  $Ca(OH)_2$ . To se děje v době kdy, již nejsou přítomny  $H_2SiO_4^{2-}$  ionty. Náhlý pokles koncentrace  $Ca^{2+}$  a  $OH^-$ , způsobí, že dojde k opětovnému rozpouštění všech fází v cementu. Dochází k postupnému zvyšování vývoje tepla. Hydratované silikátové a aluminátové fáze se začnou propojovat a výsledkem toho je tuhnoucí cementová pasta.

Díky tomu, že většina portlandských cementů neobsahuje dostatečné množství sádrovce, které by stačilo na reakci s aluminátovými fázemi, ettringit se stává nestabilním a rekrystalizuje za vzniku monosulfátu ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ). Díky postupující hydrataci se v systému generuje další teplo a dojde k urychlení hydratace silikátových fází. Nastává tvrdnutí.

V okamžiku, kdy zrna fází slínku jsou pokryta stále silnější vrstvou hydrátů, začne voda jen obtížně pronikat k nezhydratovaným částicím slínku. Dochází k zpomalení hydratace kvůli snížení rychlosti difúze  $H_2O$  vrstvou nově zformovaných hydrátů.

Hydratace cementu je ukončena buďto v momentu, kdy již není v systému nezhydratovaná fáze, nebo ve chvíli kdy není v systému k dispozici volná voda.

[10]

## **2.4. Regulace tuhnutí**

### **2.4.1. Regulátory tuhnutí**

#### *2.4.1.1. Sádrovec*

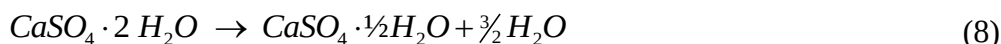
Je to jednoklonný minerál získávaný sedimentogenním a zvětrávacím procesem. Velká ložiska sádrovce vznikla odpařováním mořské vody, např. Kobeřice u Opavy. Na ložiskách uvedeného typu jsou vrstvy sádrovce často střídavě doprovázeny vrstvami anhydritu, což lze vysvětlit kolísáním teploty v průběhu sedimentace (při teplotě pod 34 °C se z mořské vody vylučuje sádrovec, při teplotě nad 34 °C anhydrit). Vyskytuje se až v 70 tvarech, z nichž je 15 běžných. Je bezbarvý, bílý, šedý, nažloutlý, hnědavý až černý. Průsvitný až průhledný. Vryp bílý, lesk skelný, na štěpných plochách perleťový. Jeho tvrdost je 1,5–2 a hustota 2,3 g/cm<sup>3</sup>. Mezi jeho další uplatnění se řadí využití v sochařství; v medicíně (sádrové obvazy, ...); výroba barviv, emailů; v metalurgii a nesmíme opomenout využití ve stavebnictví (např. sádrová pojiva) [23].



Obrázek 7: sádrovec [24]

#### 2.4.1.2. Hemihydrát

Je to bílá mikrokrytalická látka.



Podle tepelného zpracování se dělí na:

- $\alpha$ -sádru

Vzniká ze sádrovce v prostředí nasycené vodní páry nebo ve vodní suspenzi, v autoklávu okolo 120 °C. Je hutná a tvoří jehličkovité krystalky. Dosahuje pevnosti do 50 MPa.

- $\beta$ -sádru

Vzniká v prostředí nenasycené vodní parou běžným zahříváním sádrovce (na teplotu 100 až 150 °C) za atmosférických podmínek. Pro výrobu je žádoucí co nejvyšší obsah dihydrátu (sádrovce), přítomnost anhydritu by mohla ovlivnit kvalitu výsledného produktu. Částice jsou pórovité a mají nepravidelný tvar.  $\beta$ -hemihydrát má větší počet krystalových poruch v krystalové mřížce, při stejné zrnitosti má větší měrný povrch než  $\alpha$ -sádra, a tím i větší potřebu záměsové vody ( $v/s = 0,60$ ). Z toho pak vyplývá i nižší pevnost zatvrdlé  $\beta$ -sádry.

Pevnost je do 25 MPa.

Výroba probíhá v kotli, který je vybaven míchadlem a je zahříván jak z venku a taky pomocí trubek vevnitř kotle. Kotel se za trvalého míchání zahřívá na teplotu 130-150 °C, kdy nastává intenzivní rozklad a únik vodní páry (která nakypřuje vznikající sádru). Teplota nesmí překročit 170 °C (vznik anhydritu III). Anebo v sušících rotačních mlýnech – mletí a současné sušení proudícím teplým vzduchem [5].

Používá se pro výrobu maltových a omítkových směsí, tvarovky, sádrokarton.

#### 2.4.1.3. Anhydrit

Je to minerál obsahující pod 1 % příměsí Ba a Sr. Bývá průsvitný i průhledný, bezbarvý nebo bělavý, často namodralý, nařezaný, červený až hnědý. Je křehký a dokonale štěpný. Pokud přijme vodu, mění se na sádrovec. Usazuje se v solných ložiskách, dehydratací sádrovce ve velkých hloubkách za vysokého tlaku, metasomaticky zatlačováním vápenců.

Dále se uplatňuje při výrobě podlahových potěrů (jeho hlavní aplikace), hnojiv, kyseliny sírové, drobných ozdobných předmětů atd. jeho tvrdost je 3,5 a hustota 2,98 g/cm<sup>3</sup>.

Kalcinací hemihydrátu vzniká nejprve  $\alpha$  a  $\beta$  forma  $\text{CaSO}_4$  III. Forma  $\alpha$  vzniká při teplotách 200–210 °C a naopak forma  $\beta$  vzniká při nižších teplotách, 170–180 °C. Anhydrit II, který vzniká při výpalu nad 200 °C, se podle něj dělí na:

- T –  $\text{CaSO}_4$  (těžce rozpustný),  $t_{\text{výpal}} = 200\text{--}300$  °C
- N –  $\text{CaSO}_4$  (nerozpustný),  $t_{\text{výpal}} = 300\text{--}600$  °C, pomalá reakce s vodou
- E –  $\text{CaSO}_4$  (nerozpustný),  $t_{\text{výpal}}$  nad 600 °C, dochází k částečnému rozkladu na CaO a  $\text{SO}_2$

Nad teplotou 1180 °C vzniká  $\text{CaSO}_4$  I.

[24]



Obrázek 8: anhydrit [25]

#### 2.4.1.4. *Energosádrovec* ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Vzniká při výrobě energie v uhelných elektrárnách při odsiřování spalin mokrou vápencovou vypírkou. Hlavní rozdíl mezi ním a přírodním sádrovcem spočívá ve fyzikálních vlastnostech – velikost zrna, tvorba typu krystalů a technicky důležitá sypná hmotnost. Energosádrovce obsahují nečistoty, které se v přírodních sádrovcích běžně nevyskytují. Jedná se hlavně o chloridy, fluoridy, rozpustné Mg a Na soli, siřičitan vápenatý (vliv použitého paliva, vápence a dalších přísad).

Jinak je velmi čistý, 97–98 % čistoty.

Kromě využití jako regulátoru tuhnutí cementu nachází další uplatnění například při výrobě sádrokartonových desek, omítkových směsí, sádrových tvárnic nebo sádrotrískových desek.



Obrázek 9: energosádrovec [20]

[26, 27]

#### 2.4.1.5. *Chemosádrovec*

Chemosádrovce vznikají jako odpad v chemickém, potravinářském a sklářském průmyslu. Většinou se jedná o suroviny chemicky velmi čisté, s obsahem sádrovce a anhydritu nad

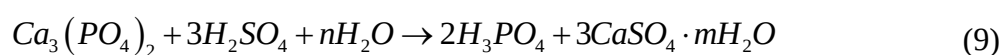
90 %. Získáváme je například při výrobě kyselin fosforečné, citrónové, fluorovodíkové nebo borité jako vedlejší produkty [28, 29].

#### *Titanosádrovec*

Je to vedlejší produkt při výrobě titanové běloby, které je u nás velkým distributorem například firma Precheza. Získává se neutralizací vyčleněných odpadních vod z výroby vodnou suspenzí velmi jemně mletého vápence. Následuje separace na odstředivkách a vymytí doprovodných rozpustných solí ve vodě [30].

#### *Fosfosádrovec*

Fosfosádrovec vzniká extrakčním způsobem výroby kyseliny fosforečné z fosforečnanu vápenatého ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) reakcí s kyselinou sírovou ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) podle rovnice:



Reakce probíhá při 65–80 °C za použití 93 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Tento odpadní sádrovec obsahuje jen malé množství nečistot, které jeho vlastnosti značně ovlivňují. Největší vliv na cement má fosfor a fluor [31].

#### **2.4.2. Funkce síranů v cementu:**

Sírany vápenaté posunují počátek tuhnutí tak, aby mohla být čerstvá betonová směs dokonale zpracována. Síran reaguje s aluminátovou i ferrátovou fází slínku ihned po smíchání s vodou a oddaluje počátek tuhnutí této soustavy.

Při teplotách mezi 75 a 110 °C může v cementárně (při mletí cementového slínku se sádrovcem) dojít k dehydrataci sádrovce vedoucí ke vzniku hemihydrátu či anhydritu. Mechanismus a kinetika prvních reakcí závisí jak na obsahu a modifikaci  $\text{C}_3\text{A}$  ve slínku, tak na množství sádrovce. Hemihydrát a rozpustný anhydrit jsou nejrozpustnější, následuje sádrovec a poté přírodní anhydrit (viz obrázek 10).

To znamená, a v článku [33] je jasně vidět, že v případě hemihydrátu nastane hydratace dříve než v případě sádrovce. Rozpustnost souvisí i s hydratačním teplem – čím je síran rozpustnější, tím méně ho na počátku hydratace produkuje. To dokazuje článek [34], kde sádrovec vyvinul větší hydratační teplo než hemihydrát.

Použitím rozpustnějšího síranu vápenatého (tj. hemihydrátu a/nebo rozpustného anhydritu) se potřebné množství síranů zvětší (díky velké tvorbě ettringitu v brzké době) a tím se urychlí jejich vyčerpání. V cementářském průmyslu se síran mele společně se slínkem, protože tím dochází k nižšímu potřebnému množství.

Optimální obsah síranů souvisí spíše s obsahem  $\text{SO}_3$  než s obsahem pevných síranů. Čím vyšší je obsah  $\text{SO}_3$  v síranovém zdroji, tím nižší je množství pevné látky síranového zdroje potřebné k získání správné dávky. Obecně platí, že čím vyšší je rozpustnost síranu vápenatého, tím vyšší je optimální obsah síranu.

V běžném portlandském cementovém slínku je  $\text{SO}_3$  obvykle pod 1 % (rozmezí obsahu je tabulce 2). Cementy obsahující vysoký obsah  $\text{SO}_3$  mohou mít nižší trvanlivost a mít i poškození [35]. Jeho celkový obsah ve směsi slínek a síran vápenatý je stanoven na maximálně 4 %.

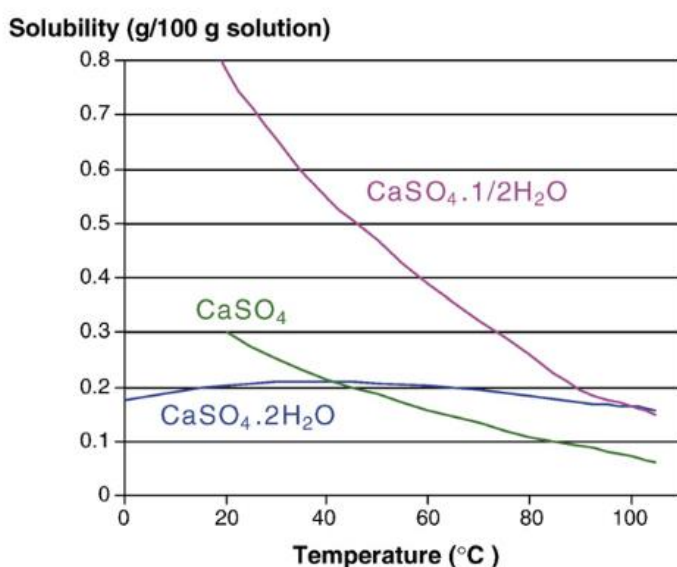
Obsah  $\text{SO}_3$  může ovlivnit mnoho faktorů, včetně vlastností slínku a síranu vápenatého (jemnost, chemické a mineralogické složení), přítomnosti doplňkových cementových materiálů a chemických přísad, teploty a doby hydratace [19].

Síran vápenatý ovlivňuje nejen hydrataci, ale také i reologii, tuhnutí, distribuci pórovitosti, a pevnost v cementových materiálech. Pokud se přidá větší množství, může to také vést k problémům s trvanlivostí. Též mění hydrataci  $\text{C}_3\text{S}$ , morfologii jeho hydratačních produktů a jeho mechanickou pevnost. Optimální obsah síranu se obvykle získá empiricky pomocí izotermické kalorimetrie a z testů pevnosti v tlaku s cementy s různým množstvím síranu vápenatého. Může ho ovlivnit mnoho faktorů, včetně vlastností slínku a sádrovce (jemnost, chemické a mineralogické složení), přítomnosti doplňkových cementových materiálů a chemických přísad, teploty a doby hydratace.

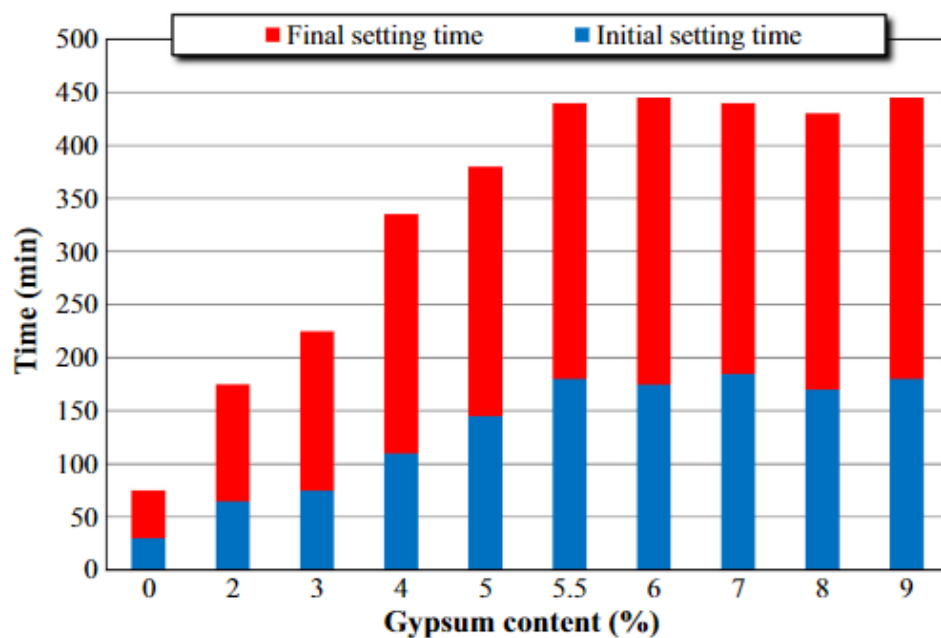
[33, 34, 36, 37, 38]

Z článku [38] a obrázku 11 je patrné, že přidané množství sádrovce do 5,5–6 hm % zpozdí dobu tuhnutí. Při přidání nad 6 hm % už nedochází k žádným významným změnám a doba tuhnutí je přibližně konstantní. Navíc dochází k uvolnění většího množství hydratačního tepla (viz tabulka 3), které může způsobit popraskání a smrštění. Přidávání většího množství je tedy zbytečné a neprospěšné. Krom množství přidaného sádrovce je uvolněné teplo závislé na mineralogickém složení, jemnosti mletí, poměru vody a cementu a teplotě, při níž hydratace probíhá (čím vyšší teplota, tím více uvolněného tepla) [38].

Navíc v případě přidání většího množství by mohla nastat tvorba sekundárního ettringitu ještě dlouho po tuhnutí cementu. Projevem by byly trhliny v betonu, protože vznik sekundárního ettringitu je totiž doprovázen expanzí.



Obrázek 10: rozpustnost  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  v závislosti na teplotě [32]



Obrázek 11: doba tuhnutí v závislosti na přidaném množství sádrovce [38]

Tabulka 3: vliv obsahu sádrovce na hydratační teplo [38]

|                        |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| obsah sádrovce (%)     | 0   | 2   | 3   | 4   | 5   | 5,5 | 6   | 7   | 8   | 9   |
| hydratační teplo (J/g) | 315 | 274 | 257 | 243 | 239 | 235 | 241 | 281 | 320 | 367 |

### 3. Experiment

#### 3.1. Použité metody

##### 3.1.1. Kalorimetrie

Jejím předmětem je měření tepla, které bylo uvolněno/ pohlceno při chemické reakci (rozpouštění, neutralizace, ...). Teplo je měřeno nepřímou, a to pomocí teploty referenční kapaliny na začátku a konci děje. Systém musí být izolován.

Funkce kalorimetrů podle podmínek, za kterých pracují, dělíme na dva základní typy: izotermní a adiabatické. V izotermních kalorimetrech je veškeré uvolněné nebo spotřebované teplo odváděno, resp. převáděno a teplota během celého měření udržována konstantní. Odvedené teplo pak působí buď fázovou přeměnu čisté látky, nebo je kompenzováno elektricky (dotápěním Jouleovým teplem nebo chlazením pomocí Peltierova efektu apod.). Naproti tomu v zařízeních adiabatických se veškeré teplo spotřebuje k ohřátí nebo ochlazení kalorimetru a jeho obsahu a měří se jeho změna teploty. Mimoto existuje ještě celá řada kalorimetrů s režimem, který je něčím mezi oběma základními typy [39].

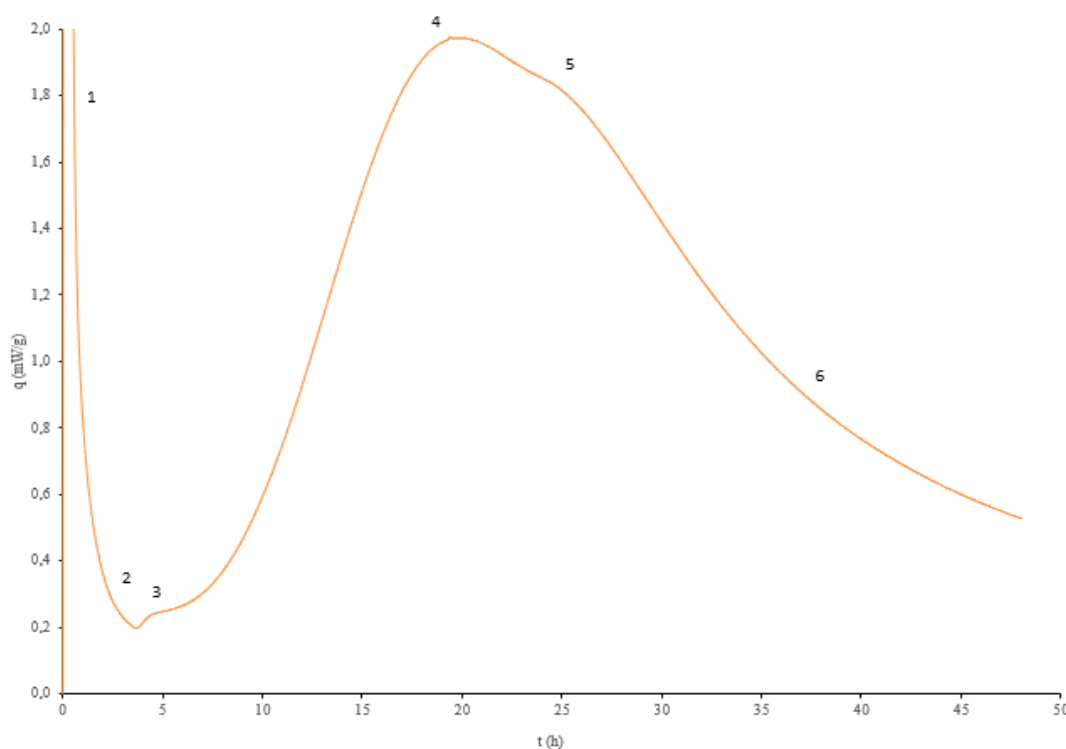
Kalorimetrická rovnice:

$$Q_1 = Q_2 \quad (10)$$

$$m_1 \cdot c_{p_1} \cdot (t - t_1) = m_2 \cdot c_{p_2} \cdot (t - t_2) \quad (11)$$

kde  $m$  je hmotnost tělesa,  $c_p$  je tepelná kapacita a  $t$  je teplota [40].

Zde se nachází popis obecné kalorimetrické křivky hydratace PC:



Obrázek 12: kalorimetrická křivka hydratace PC

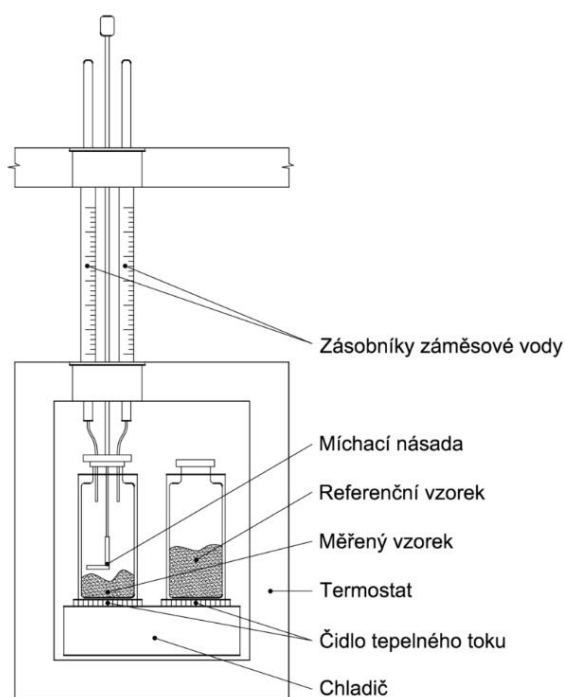


- 1: Smísení s vodou a dochází ke krátkodobému intenzivnímu vývoji tepla. Začíná se tvořit ettringit a C-S-H gel, dochází k hydrataci aluminátů. Trvá v řádu minut.
- 2: Indukční perioda, která trvá zhruba 2–3 hodiny. Dochází k růstu pH.
- 3: Počátek tuhnutí (přechod cementové pasty do tuhého skupenství), precipitace portlanditu z roztoku, dochází k poklesu koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  iontů → další rozpouštění fází. Rychlý nárůst tepelného toku.
- 4: Nastává tvrdnutí (přibližně od 11 hodiny započnutí hydratace), nejintenzivnější vývoj C-S-H gelu, hydratace  $\text{C}_2\text{S}$ . Tepelný tok začíná klesat a hydratace zpomaluje (přispívá k tomu zejména pokrytí povrchu zrn cementu vrstvou „vnějších“ hydrátů, která omezuje další rozpouštění a hydrataci slínkových minerálů).
- 5: Sírany jsou vyčerpány z roztoku, znovu se rozpouští  $\text{C}_3\text{A}$
- 6: Přichází dlouhodobé reakce (zde patří rekrystalizace ettringitu neboli vznik monosulfátu)

[41, 42]

#### 3.1.1.1. *Princip funkce izotermického kalorimetru*

Měřicí jednotka je složena z chladiče, do kterého jsou připojeny dvě komory pro vzorky a čidla tepelného toku. V jedné komoře je umístěn zkoumaný vzorek a ve druhé komoře je referenční vzorek o stejné tepelné kapacitě  $c_p$ . Hydratační teplo ze zkoušeného vzorku cementu prochází přes čidlo tepelného toku do chladiče, kde se zaznamenává díky změně napětí čidla u testovaného vzorku oproti tomu referenčnímu. Referenční vzorek nevyvíjí žádné zkoumané teplo. Čidla tepelného toku jsou schopna zachytit velice malé rozdíly teploty a teplo je navíc rychle odvedeno pro zajištění izotermních podmínek během zkoušky [41].

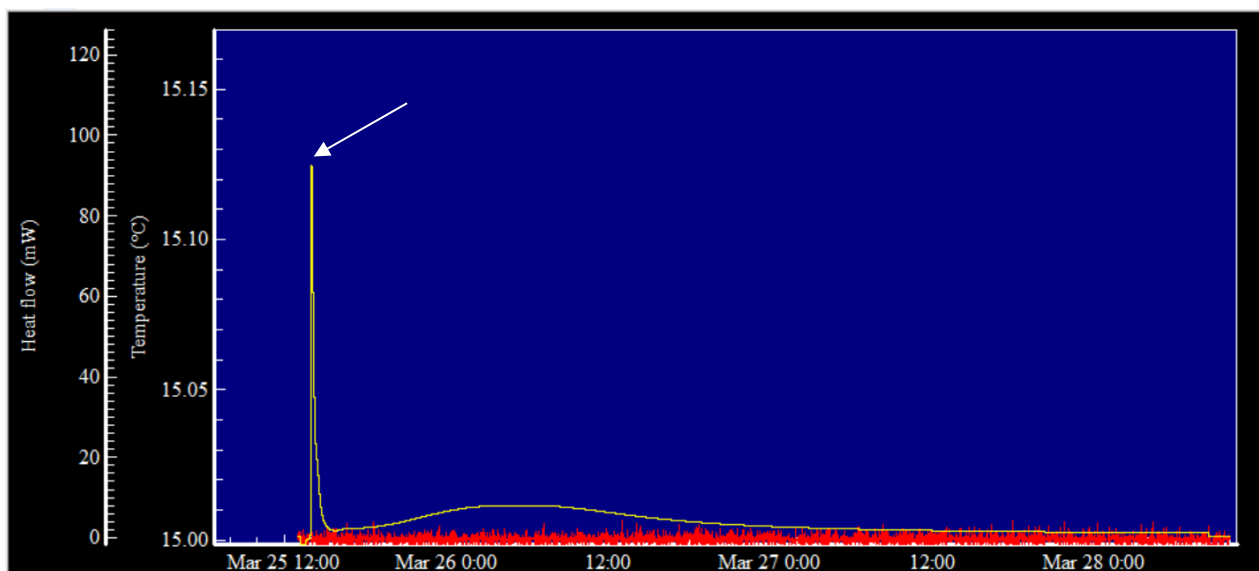


Obrázek 13: schéma kalorimetrické zkoušky [41]

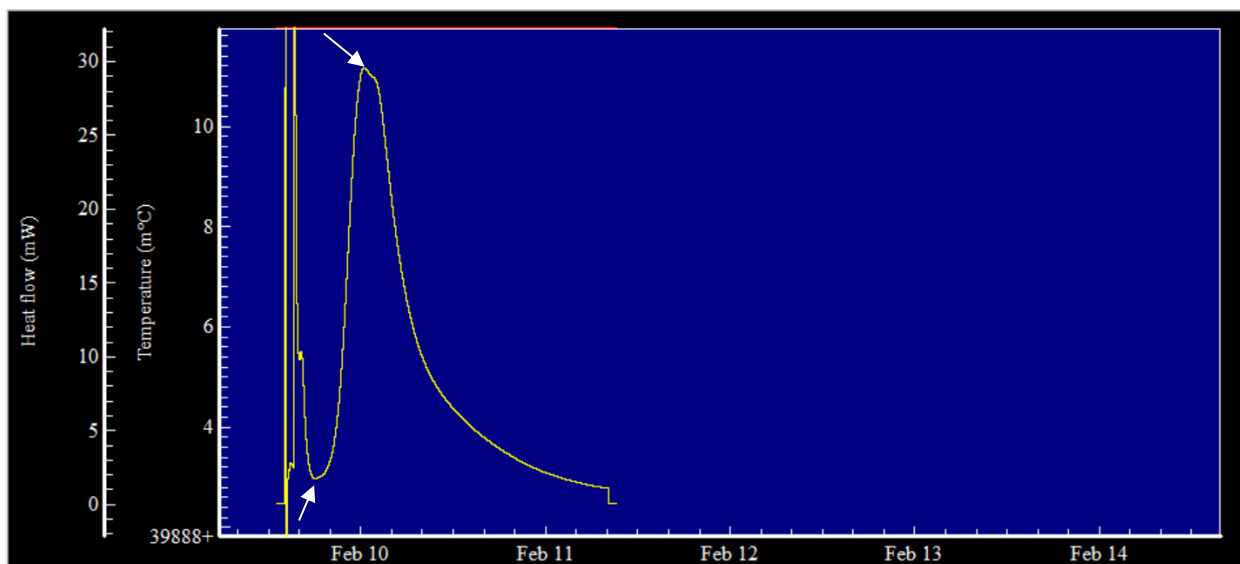
### 3.1.1.2. Zjištění hodnot z kalorimetrické křivky

V této podkapitole bude názorně na obrázcích vysvětleno, jak bylo odečtena z kalorimetrické křivky, tedy jak jsem k jednotlivým datům přišla.

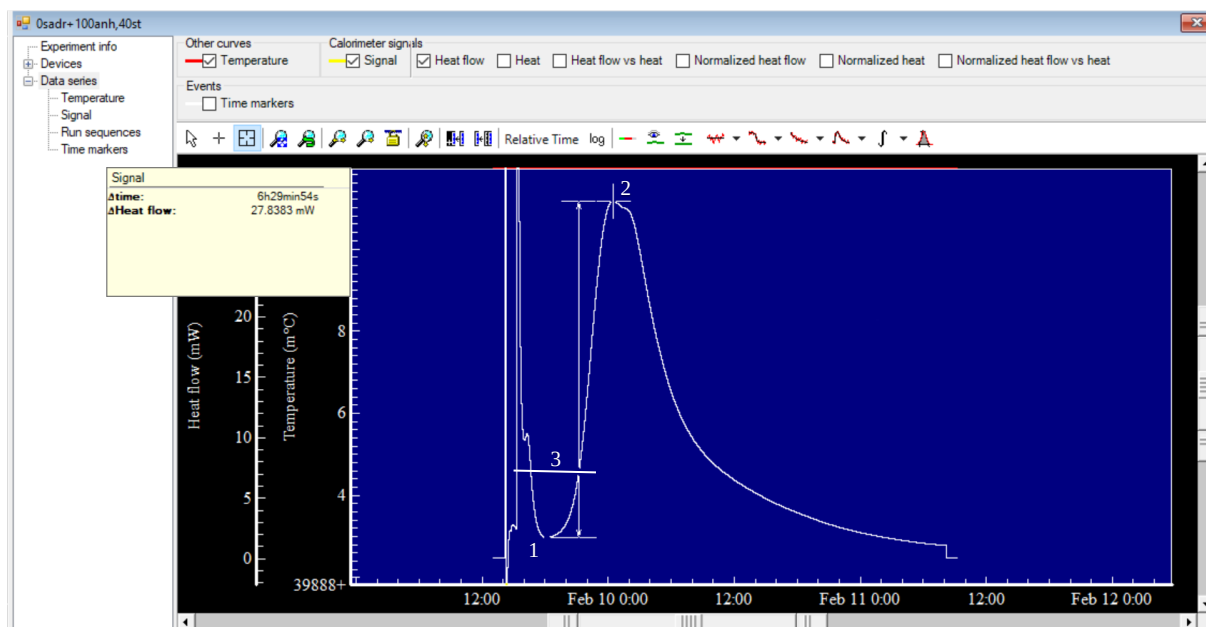
Všechna data byla převedena do MS Excel, takže nedošlo k nějakým nepřesnostem ze strany odečtu. Navíc díky tomu byl zjištěn i přesný čas dosáhnutí těchto odečtených hodnot.



Obrázek 14: určení maximálního tepelného toku v preindukční periodě



Obrázek 15: určení tepelného toku v maximum silikátového píku (horní šipka) a tepelného toku v minimum (spodní šipka)



Obrázek 16: stanovení délky indukční periody

Délka indukční periody byla stanovena následovně:

Byla zjištěna doba trvání od tepelného toku v minimu (1) do tepelného toku v maximu silikátového píku (2). Zjištění doby spočívalo v tom, že se označil nejnižší bod (1) a z tohoto bodu se jelo do bodu nejvyššího (2). Jak je vidět na Obrázek 16: stanovení délky indukční periody, programem byla určena doba trvání z bodu 1 do bodu 2 (v tomto případě 6 h 29 min 54 s). Přesně v polovině této doby byla vedena přímka na protilehlou křivku (3). Výsledkem bylo zjištění času trvání indukční periody.

Hydratační teplo bylo zjištěno programem, tudíž došlo pouze k jeho odečtu v MS Excel ve stanovenou dobu.

### 3.2. Použité přístroje

Kalorimetr TAM Air od firmy TA Instruments

### 3.3. Postup práce

#### 3.3.1. Postup při 25 °C

Dle poměrů uvedených v tabulkách 4–7 byly naváženy na analytických vahách různé typy sádrovců.

Následně byly doplněny slínkem do 4 g v třecí misce a pomocí tloučku došlo k homogenizaci. Poté byla směs přesypána do plastové lahvičky a uzavřena víčkem.

Vzorky byly temperovány na 25 °C.

Ke směsi bylo přidáno 1,6 ml destilované vody a byla míchána po dobu 1 min. Během míchání byla lahvička držena za hrdlo, aby nedocházelo k zbytečnému kontaktu.

Lahvička byla spolu s referencí ( $V_{\text{voda}} = 2,4 \text{ ml}$ ) vložena do kalorimetru a měření bylo zapnuto. Stejným způsobem byly připraveny ostatní vzorky.

### 3.3.2. Postup při 15 a 40 °C

Směsi byly připraveny naprosto stejně jako v postupu pro 25 °C až na pár rozdílů.

Lahvičky nebyly uzavřeny obyčejným víčkem, ale nástavcem admixem s míchátkem. (Nástavec slouží k přidání přesného množství vody již přímo v kalorimetru (obrázek 13) použitím se zachovávají izotermické podmínky).

Voda (1,6 ml) byla nabrána do stříkaček.

Následně byly lahvička a reference umístěny do kalorimetru a temperovány po dobu alespoň 1 hodiny.

Po temperaci bylo zapnuto měření, voda byla přidána k suché směsi a vše bylo mícháno též po dobu 1 min.

Po minutě bylo míchátko necháno spadnout do směsi a probíhalo měření.

Stejným způsobem byly připraveny ostatní vzorky.

Dle normy ČSN 196-11, byl měl být ideální součinitel  $v/c = 0,4$ , a proto je množství přidané vody 1,6 ml na 4 g směsi [43].

Tabulka 4: navážky pro směs sádrovec-hemihydrát

| % hemihydrátu ve směsi | sádrovec (g) | hemihydrát (g) | suma (g) |
|------------------------|--------------|----------------|----------|
|                        | 0,24         | 0,2023         |          |
| 0                      | 0,24         | 0              | 0,24     |
| 20                     | 0,192        | 0,04046        | 0,23246  |
| 40                     | 0,144        | 0,08092        | 0,22492  |
| 60                     | 0,096        | 0,12138        | 0,21738  |
| 80                     | 0,048        | 0,16184        | 0,20984  |
| 100                    | 0            | 0,2023         | 0,2023   |

Tabulka 5: navážky pro směs sádrovec-anhydrit

| % anhydritu ve směsi | sádrovec (g) | anhydrit (g) | suma (g) |
|----------------------|--------------|--------------|----------|
|                      | 0,24         | 0,1898       |          |
| 0                    | 0,24         | 0            | 0,24     |
| 20                   | 0,192        | 0,03796      | 0,22996  |
| 40                   | 0,144        | 0,07592      | 0,21992  |
| 60                   | 0,096        | 0,11388      | 0,20988  |
| 80                   | 0,048        | 0,15184      | 0,19984  |
| 100                  | 0            | 0,1898       | 0,1898   |

Tabulka 6: navážky pro směs hemihydrát-anhydrit

| %anhydritu ve směsi | hemihydrát (g) | anhydrit (g) | suma (g) |
|---------------------|----------------|--------------|----------|
|                     | 0,2023         | 0,1898       |          |
| 0                   | 0,2023         | 0            | 0,2023   |
| 20                  | 0,16184        | 0,03796      | 0,1998   |
| 40                  | 0,12138        | 0,07592      | 0,1973   |
| 60                  | 0,08092        | 0,11388      | 0,1948   |
| 80                  | 0,04046        | 0,15184      | 0,1923   |
| 100                 | 0              | 0,1898       | 0,1898   |

Tabulka 7: navážky pro směs sádrovec-hemihydrát-anhydrit

| S (%) | H (%) | A (%) | sádrovec (g) | hemihydrát (g) | anhydrit (g) | suma (g) |
|-------|-------|-------|--------------|----------------|--------------|----------|
|       |       |       | 0,24         | 0,2023         | 0,1898       |          |
| 60    | 20    | 20    | 0,144        | 0,04046        | 0,03796      | 0,22242  |
| 40    | 40    | 20    | 0,096        | 0,08092        | 0,03796      | 0,21488  |
| 20    | 60    | 20    | 0,048        | 0,12138        | 0,03796      | 0,20734  |
| 40    | 20    | 40    | 0,096        | 0,04046        | 0,07592      | 0,21238  |
| 20    | 40    | 40    | 0,048        | 0,08092        | 0,07592      | 0,20484  |
| 20    | 20    | 60    | 0,048        | 0,04046        | 0,11388      | 0,20234  |

## 4. Výsledky a diskuse

V této kapitole nalezneme ternární diagramy zobrazující vybrané parametry odečtené z kalorimetrických křivek (délka indukční periody, tepelný tok v minimu, tepelný tok v maximu silikátového píku, tepelný tok v preindukční periodě, hydratačního teplo po 24 a 40 hodinách) v závislosti na poměru sádrovce, hemihydrátu a anhydritu.

### 4.3. Délka indukční periody

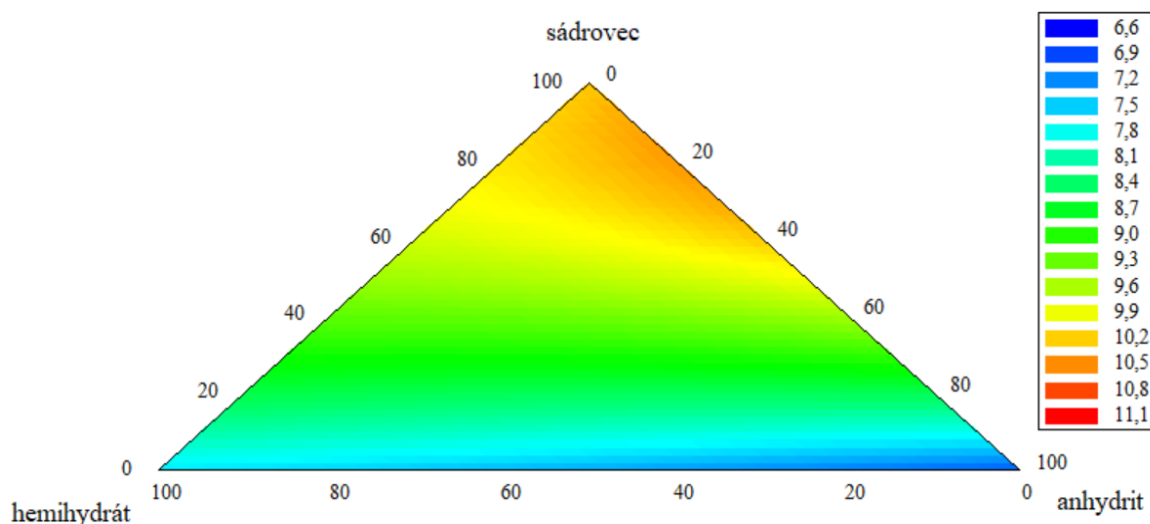
Na obrázcích 17, 18 a 19 lze vidět, jak se mění délka indukční periody v závislosti na poměru typů síranů. Lze vypožorovat, že při teplotě 15 °C je vliv typu síranu na délku indukční periody nejvíce viditelný a s rostoucí teplotou tento rozdíl klesá.

S rostoucí teplotou také klesá doba indukční periody. Je to v souladu jednak s výsledky publikovanými v práci [38] potvrzujícími, že vlivem rostoucí teploty dochází k rychlejšímu odpařování vody a jednak s Arrheniovou rovnicí:

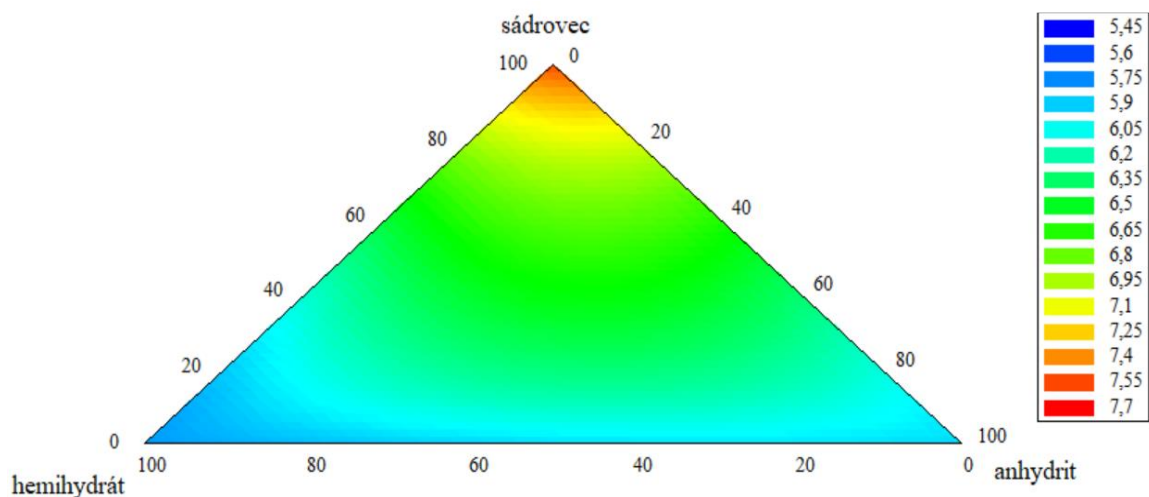
$$\Delta a = \exp[-(1/T_2 - 1/T_1) \cdot E_a / R] \quad (12)$$

kde  $\Delta a$  je rychlost nárůstu stupně hydratace,  $T_2$  je porovnávaná teplota,  $T_1$  je referenční teplota,  $E_a$  je aktivační energie a  $R$  je univerzální plynová konstanta [44]

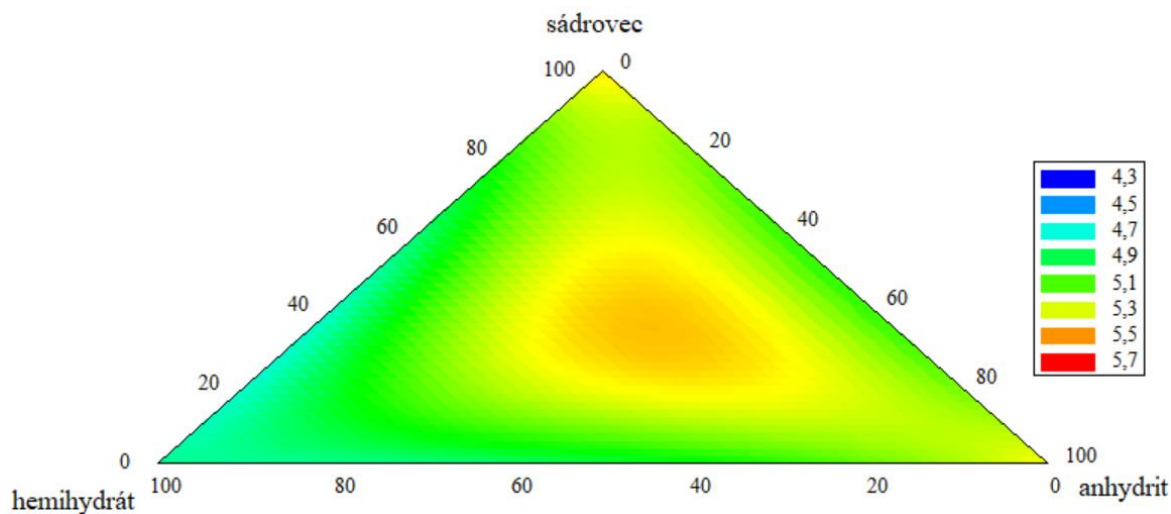
Dále byly potvrzeny výsledky prací [33, 34, 36, 37,], které tvrdí, že čím vyšší je rozpustnost síranu vápenatého, tím vyšší je optimální obsah síranu. Hemihydrát a rozpustný anhydrit jsou dle nich nejrozpustnější, následuje sádrovec a poté přírodní anhydrit. Čím je síran rozpustnější, tím kratší je indukční perioda.



Obrázek 17: délka indukční periody (h), 15 °C



Obrázek 18: délka indukční periody (h), 25 °C



Obrázek 19: délka indukční periody (h), 40 °C

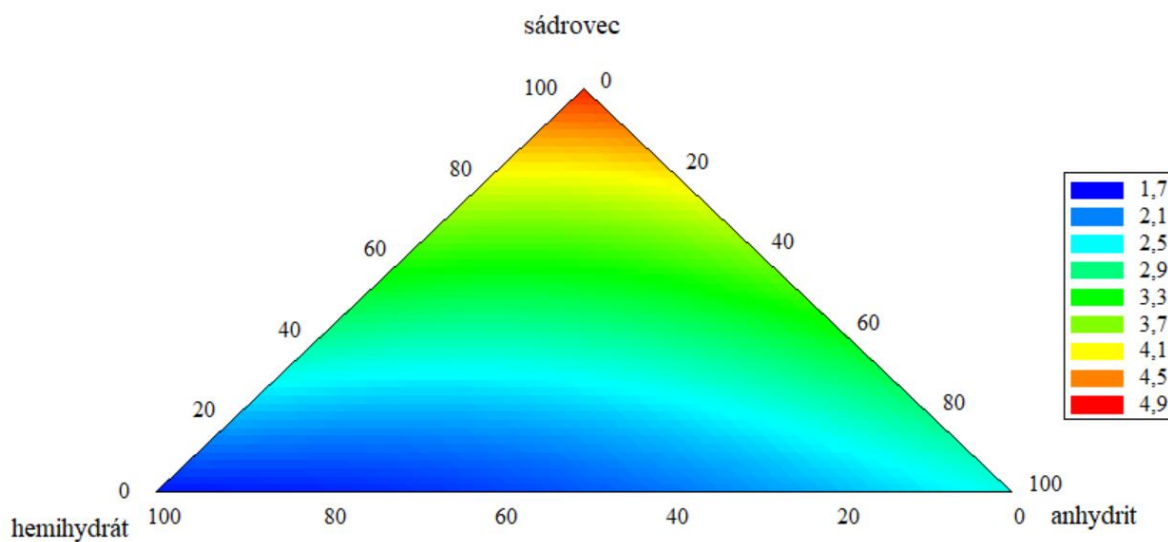
#### 4.4. Tepelný tok v minimu

Minimum v indukční periodě značí počátek tuhnutí. Jak je naznačeno v obrázku 12 tak minima mohou být dvě, z nichž to ostré představuje precipitaci portlanditu. V této práci bylo bráno jako minimum nejnižší hodnota (viz obrázek 15). Z obrázku 20, 21 a 22 je patrné, že nerychlejší dosažení minima nastane při použití hemihydrátu a následně anhydritu. To, že u anhydritu nastane dříve, potvrzuje i obrázek 2 v práci [45], kde byl anhydrit a sádrovec porovnáván. Z práce [46] též vyplývá, že doba tuhnutí je u anhydritu kratší než u sádrovce a že anhydrit více urychluje hydratační reakce. To potvrzují i data této bakalářské práce v kapitole 4.3.

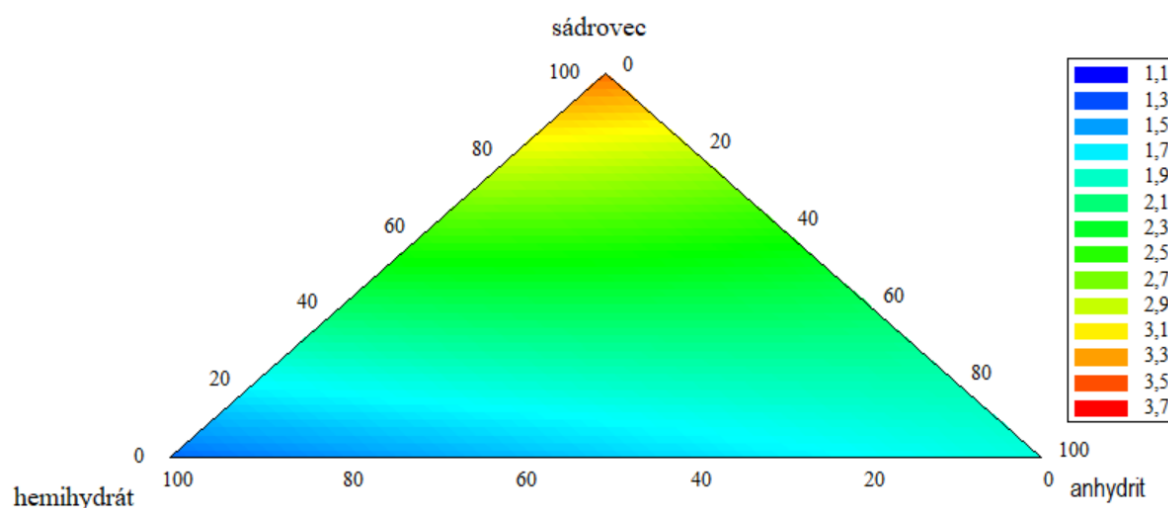
Převaha rychlosti anhydritu nad sádrovcem se změní při teplotě 40 °C, kde je právě anhydrit spojen s nejpomalejším počátkem tuhnutí. Obrázek 10 znázorňuje, že při 40 °C by nemělo

docházet k výrazným rozdílům mezi rozpustnostmi těchto síranů. To značí, že se jedná o projev vlivu teploty na hydrataci PC, přičemž vliv síranů není pozorovatelný.

K dalšímu porovnání byla použita práce [47]. Ta sice popisuje rozdíly hemihydrátu a sádrovce v hlinitanovém cementu, ale princip vlivu síranů na tuhnutí je stejný. Z grafů v tomto článku [47] lze vyčíst, že minimum nastává dříve, když použijeme hemihydrát. Tepelný tok v tomto případě porovnat nelze – v článku byla teplota nastavena na 20 °C, což je přesně mezi teplotami použitými v této práci.

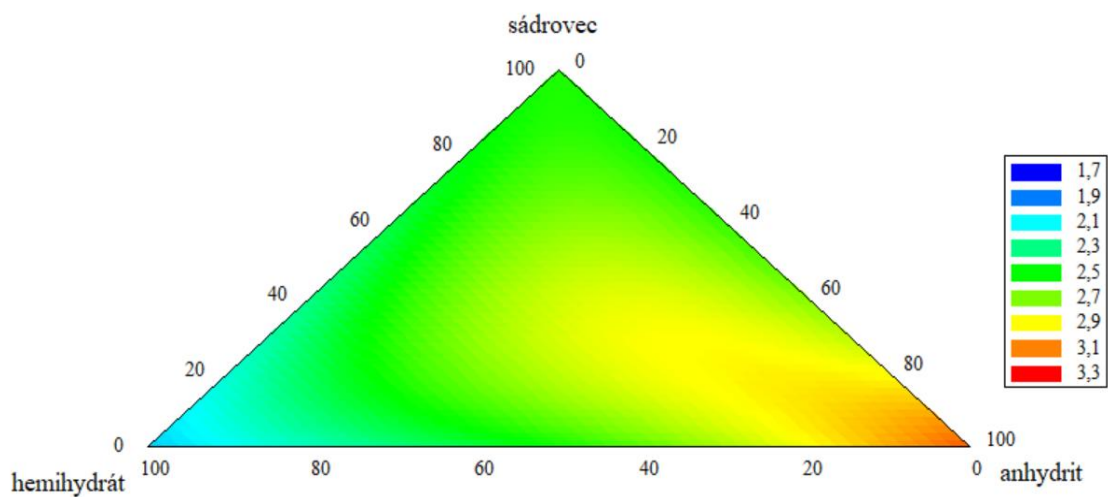


Obrázek 20: hodnota tepelného toku v minimum (h), 15 °C

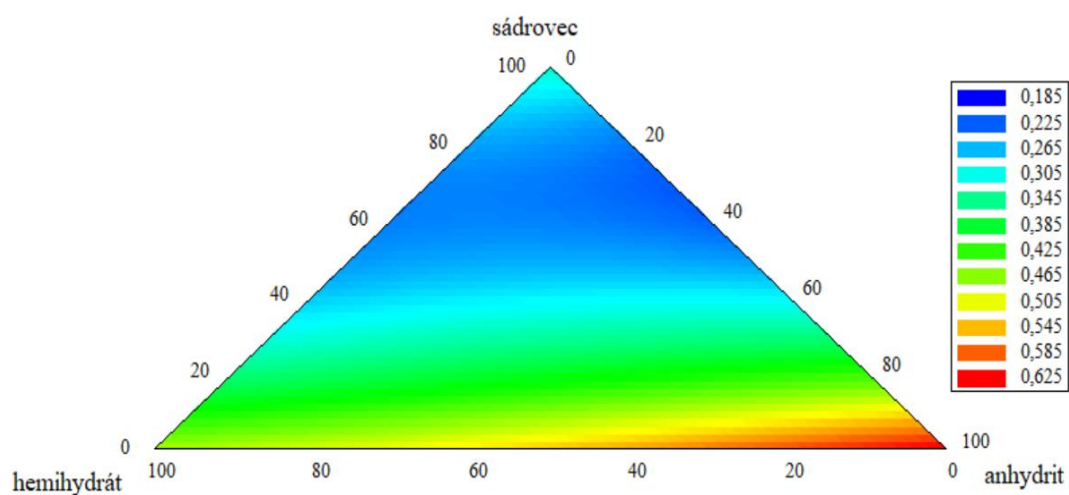


Obrázek 21: hodnota tepelného toku v minimum (h), 25 °C

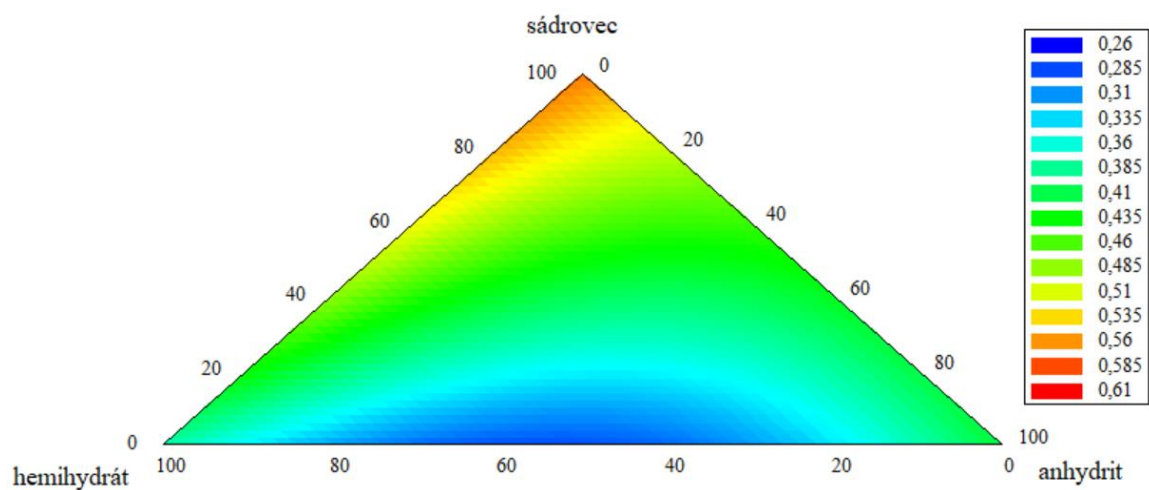




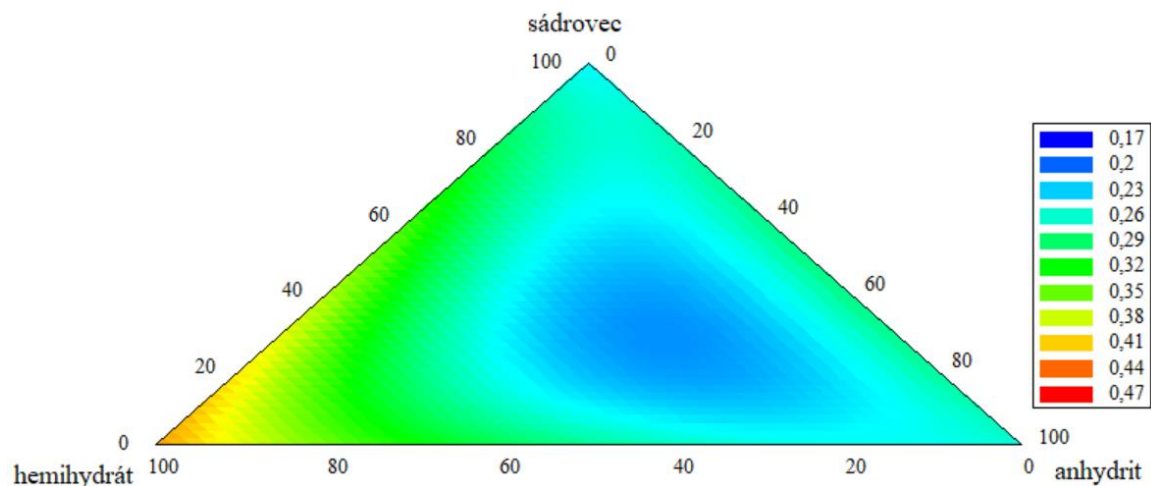
Obrázek 22: hodnota tepelného toku v minimu (h), 40 °C



Obrázek 23: hodnota tepelného toku v minimu (mW/g), 15 °C



Obrázek 24: hodnota tepelného toku v minimu (mW/g), 25 °C



Obrázek 25: hodnota tepelného toku v minimu (mW/g), 40 °C

#### 4.5. Hlavní silikátový pík

Hlavní silikátový pík je především tepelným projevem exotermické hydratace  $C_3S$ , ale jeho součástí je rovněž exotermický efekt spojený s vyčerpáním síranů z pórového roztoku. Typ použitého síranu vápenatého by neměl významně ovlivňovat vlastní hydrataci  $C_3S$ , a to ani čas/rychlost hydratace ani intenzitu tepelného toku. Použitý typ síranu vápenatého primárně posouvá okamžik vyčerpání síranů z pórového roztoku. Poloha maxima hlavního silikátového píku tedy zůstává relativně stabilní a kolem něho se v závislosti na typu síranu vápenatého pohybuje pík značící vyčerpání síranů.

S rostoucí teplotou klesá doba dosažení maxima silikátového píku. Práce [48] potvrzuje, že se vzrůstající teplotou během hydratace dochází k růstu tepelného toku a zároveň, že hydratace nastává dříve.

Práce [34] potvrzuje, že hydratace  $C_3A$  nastává dříve v přítomnosti hemihydrátu a poté až v přítomnosti sádrovce. V této bakalářské práci to dokazují obrázky 29 a 30. Obrázek 31 v tomto směru nevykazuje větší rozdíly.

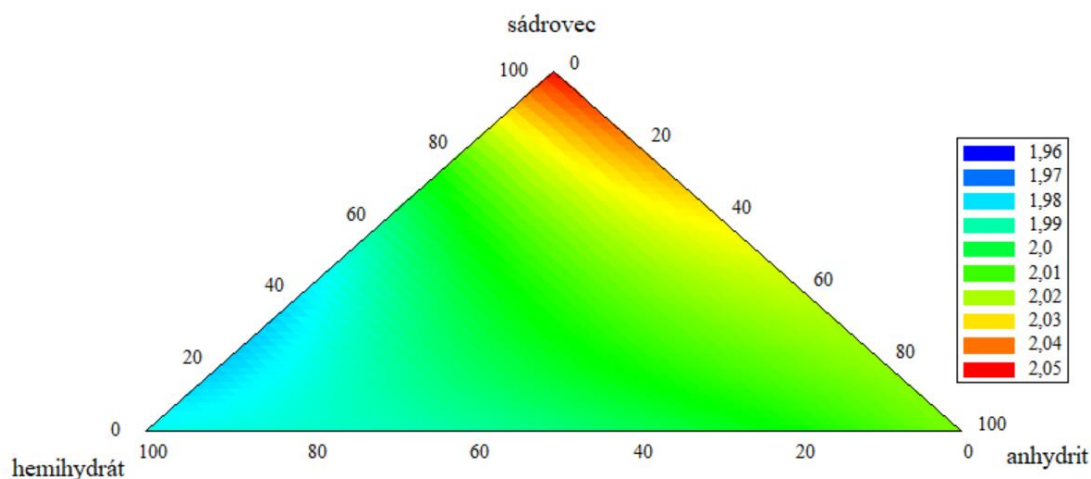
Výsledky práce [45] to potvrzují též. V této práci teplota nebyla uvedena, a tak předpokládám, že se jednalo o teplotu běžnou, tj. 20–25 °C. S tímto předpokladem by data získaná v této práci souhlasila.

Nejvyšší hodnota tepelného toku byla zaznamenána při použití sádrovce, a to jak při 15 °C (obrázek 26), tak i 25 °C (obrázek 27). Při teplotě 40 °C je nejvyšší hodnota tepelného toku spojená s přítomností hemihydrátu (obrázek 28).

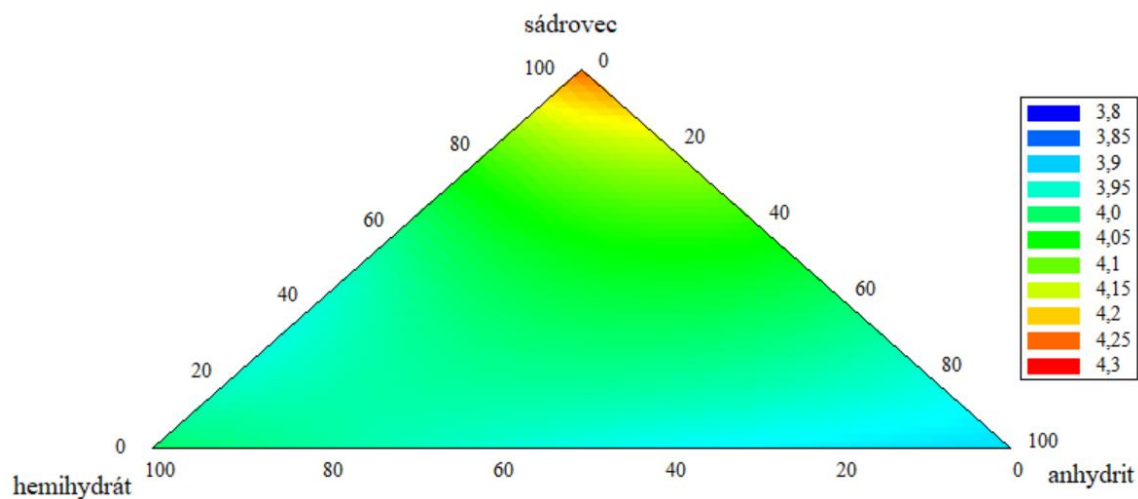
Výsledky ukazují, že hemihydrát a anhydrit nejen zkrátí čas dosažení minima, ale i zkrátí čas dosažení hlavního silikátového píku. Při 40 °C opět dojde ke změně a jako je viditelné na obrázku 22, i zde s rostoucím množstvím anhydritu roste čas dosažení maxima silikátového píku.

V práci [47] bylo zjištěno, že dříve nastane tuhnutí při použití hemihydrátu než sádrovce, ale větší tepelný tok bude uvolněn právě naopak. Tato tvrzení jsou rovněž v souladu s výsledky

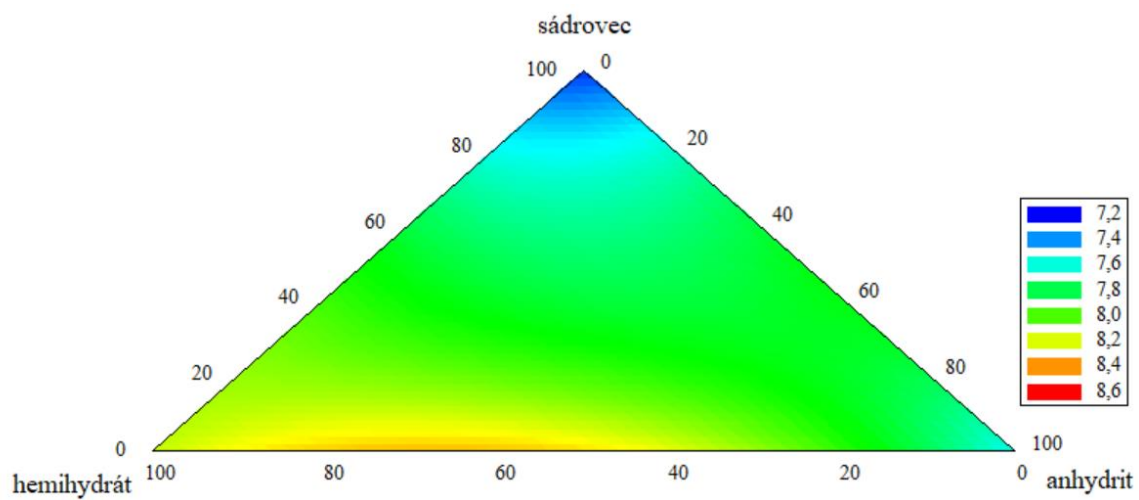
této práce. Při porovnání naměřených kalorimetrických křivek lze obecně konstatovat, že s rostoucí teplotou hydratace klesá vliv typu síranu vápenatého na posun okamžiku vyčerpání síranů z pórového roztoku. To odpovídá závislosti rozpustnosti jednotlivých typů síranu vápenatého na teplotě (obrázek 10), kde je zřejmé, že s rostoucí teplotou se rozdíly v rozpustnosti významně snižují.



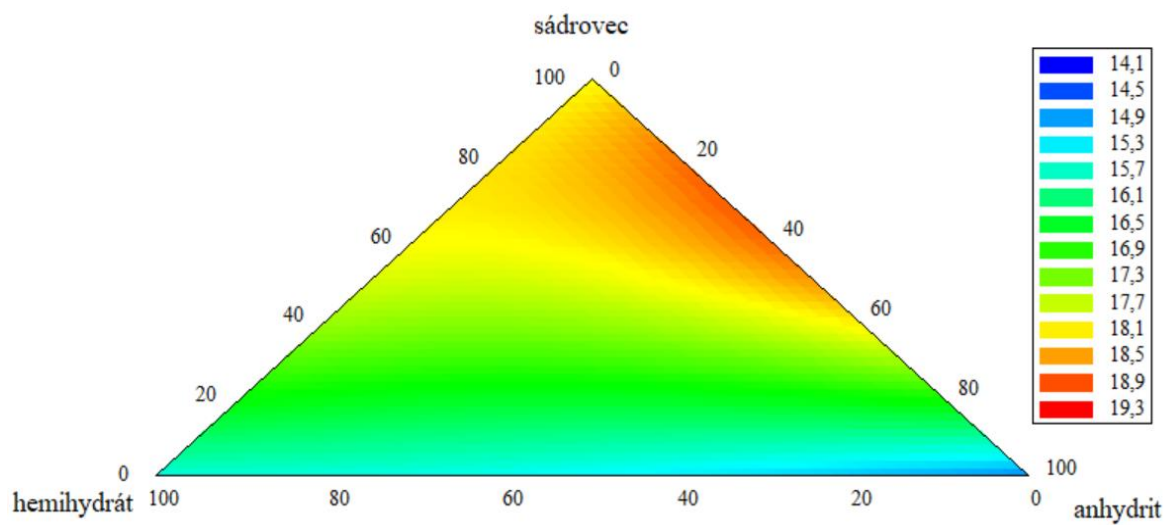
Obrázek 26: tepelný tok v maximu silikátového píku (mW/g), 15 °C



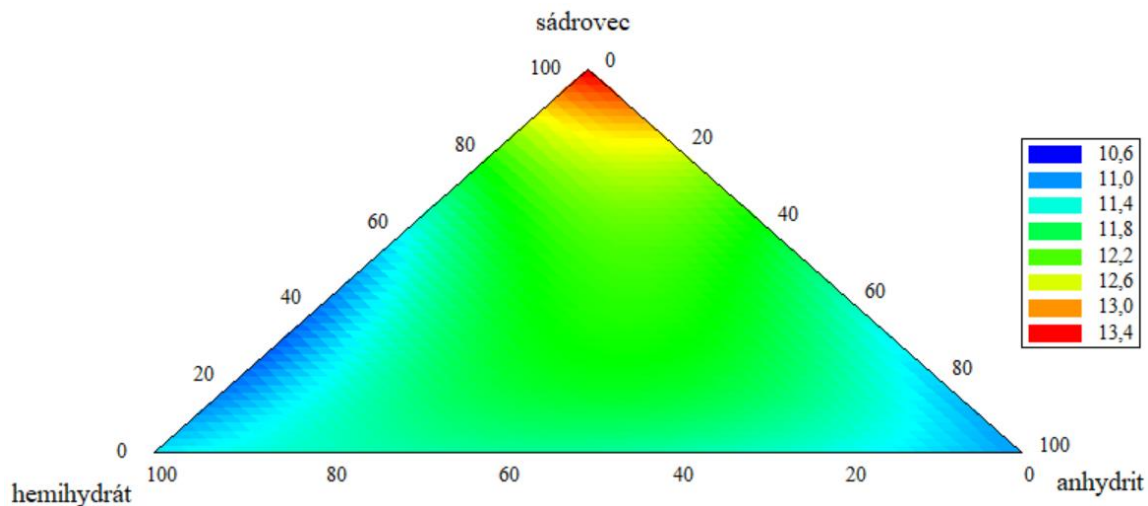
Obrázek 27: tepelný tok v maximu silikátového píku (mW/g), 25 °C



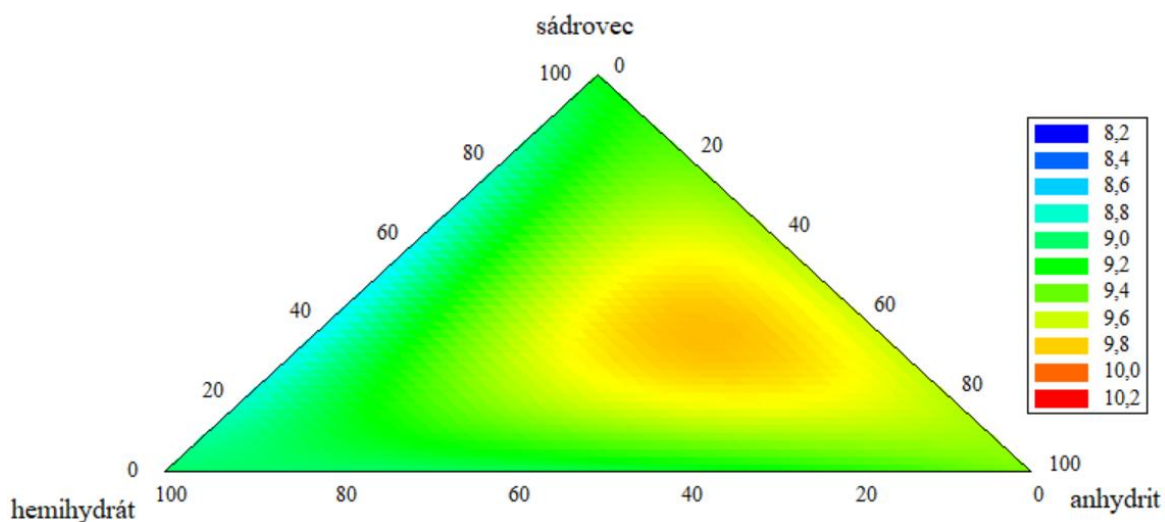
Obrázek 28: tepelný tok v maximu silikátového píku (mW/g), 40 °C



Obrázek 29: tepelný tok v maximu silikátového píku (h), 15 °C



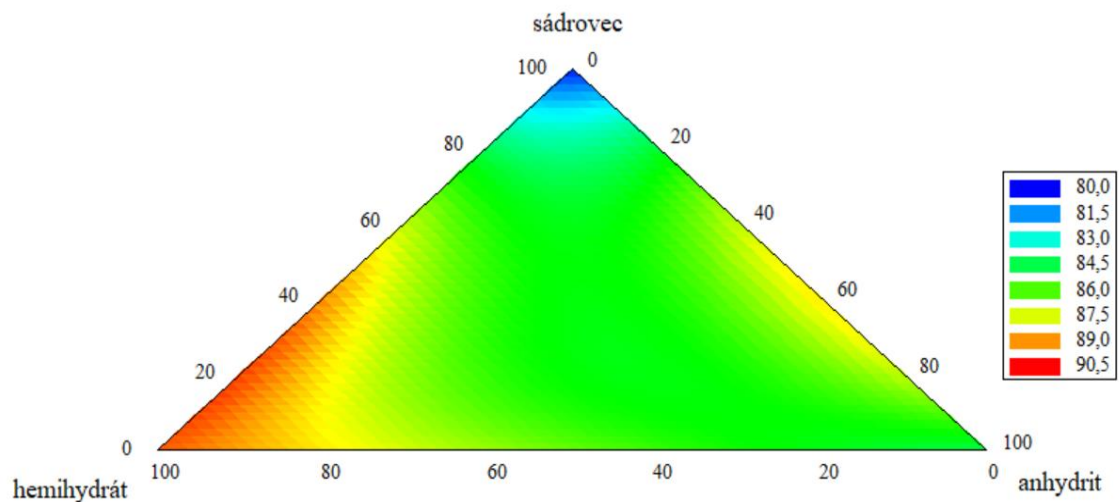
Obrázek 30: tepelný tok v maximu silikátového píku (h), 25 °C



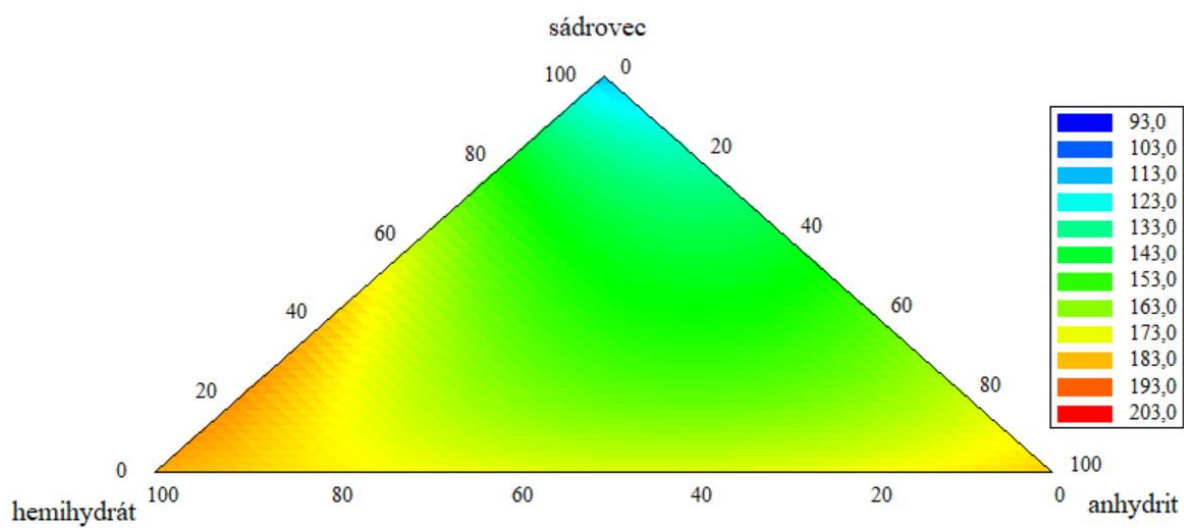
Obrázek 31: tepelný tok v maximu silikátového píku (h), 40 °C

#### 4.6. Tepelný rok v preindukční periodě

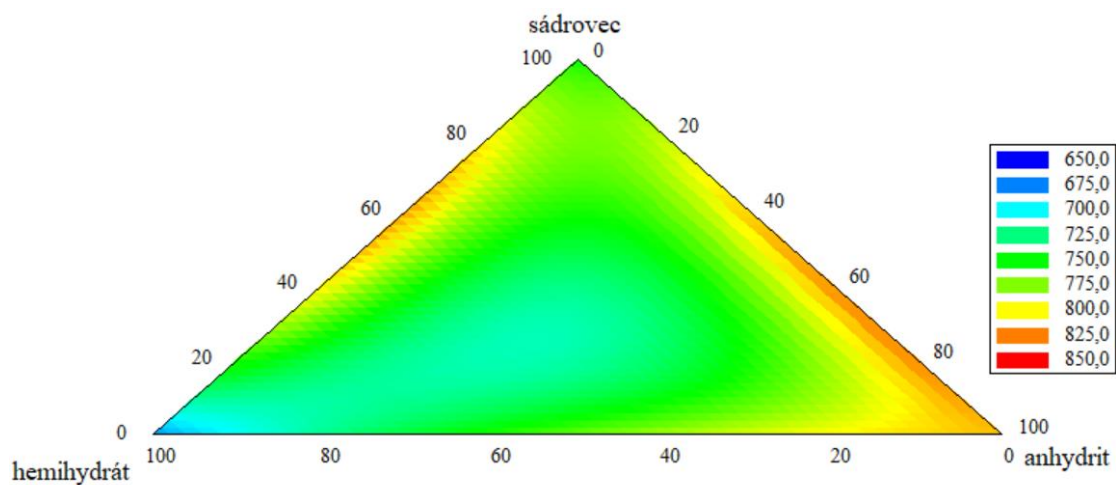
Jako preindukční periodu označujeme okamžik, kdy dojde k výraznému uvolnění tepla, což je způsobeno přidáním vody (smáčení zrn vodou = počátek hydratace). Začíná docházet k tvorbě ettringitu a malého množství C-S-H gelu. Při teplotách 15 a 25 °C (obrázky 32 a 33) je maximum tepelného toku nejvyšší při použití co největšího množství hemihydrátu a nejnižší při použití sádrovce. Při 40 °C opět dochází ke změně: nejvyšší tepelný tok v případě použití anhydritu a nejnižší u hemihydrátu (obrázek 34). Opět zde platí, že se zvyšující se teplotou roste i tepelný tok. To lze jasně vidět při porovnání obrázků 32 a 34, kde je rozdíl několikanásobný.



Obrázek 32: tepelný tok v preindukční periodě (mW), 15 °C



Obrázek 33: tepelný tok v preindukční periodě (mW), 25 °C



Obrázek 34: tepelný tok v preindukční periodě (mW), 40 °C

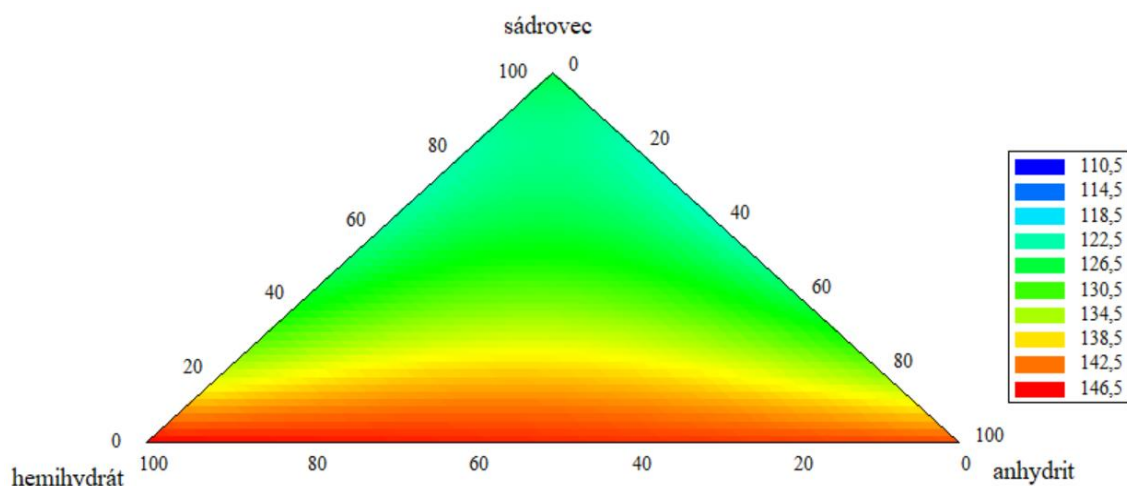


## 4.7. Hydratační teplo

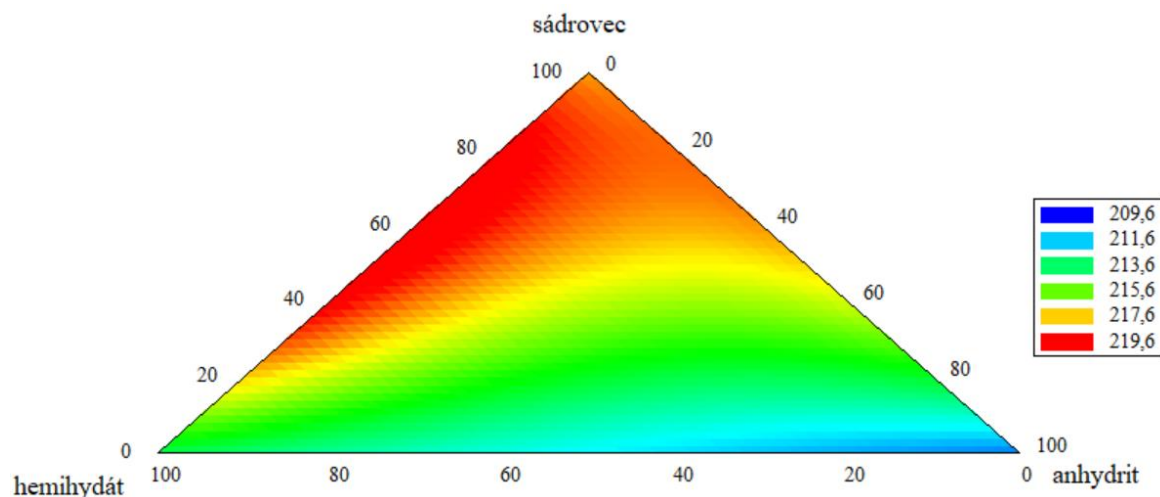
Hydratační teplo se uvolňuje v hydratačním procesu cementu po přidání vody. Čím vyšší je teplota, při které hydratace probíhala, tím více hydratačního tepla bylo uvolněno. To potvrzuje i experimentálně stanovená závislost uvolněného tepla v čase [44], která vycházela z Arrheniova zákona.

Práce [49] a [50] potvrzují, že v přítomnosti hemihydrátu dochází k většímu uvolnění hydratačního tepla než v přítomnosti anhydritu. S tímto tvrzením se shodují i výsledky této práce (viz obrázky 36, 37, 38, 39 a 40).

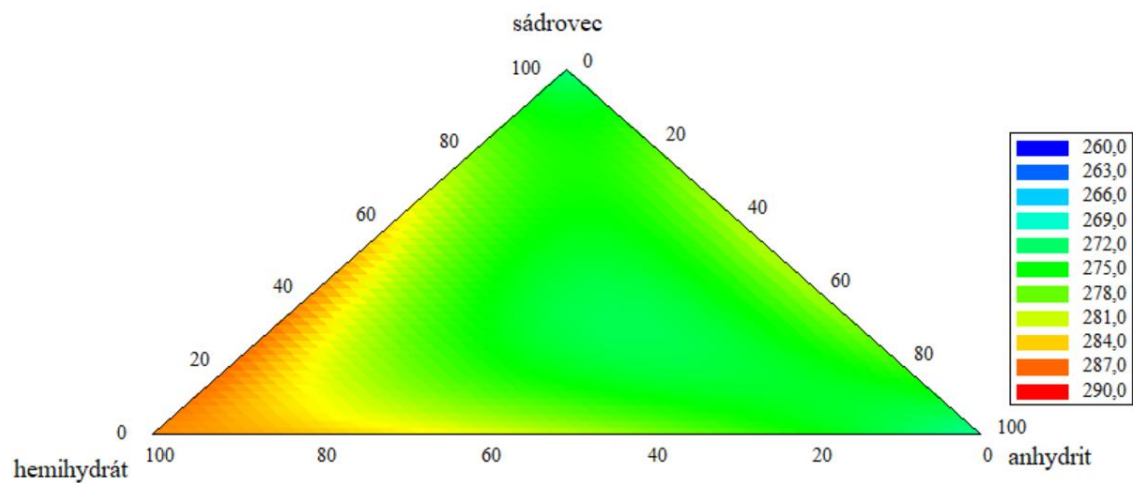
Práci [47] je potvrzeno, že uvolnění více tepla nastane při použití hemihydrátu než v případě použití sádrovce, a to jak po 24 h, tak po 40 h. Uvolněné teplo hydratací PC v přítomnosti anhydritu je menší než v přítomnosti hemihydrátu či sádrovce z toho důvodu, že anhydrit neobsahuje vodu, a tudíž nemusí být vynaložena energie na její odstranění.



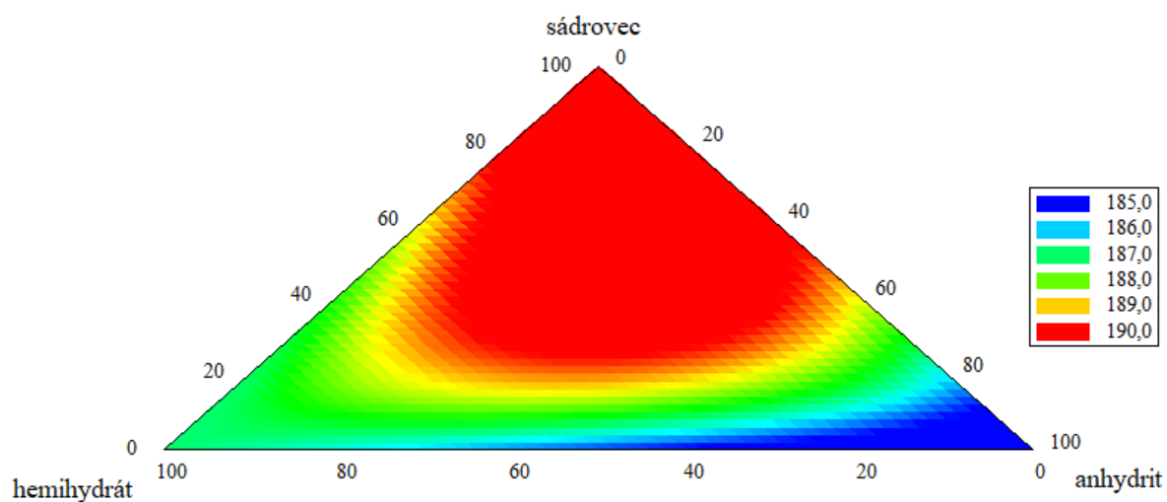
Obrázek 35: hydratační teplo po 24 hodinách v J/g, 15 °C



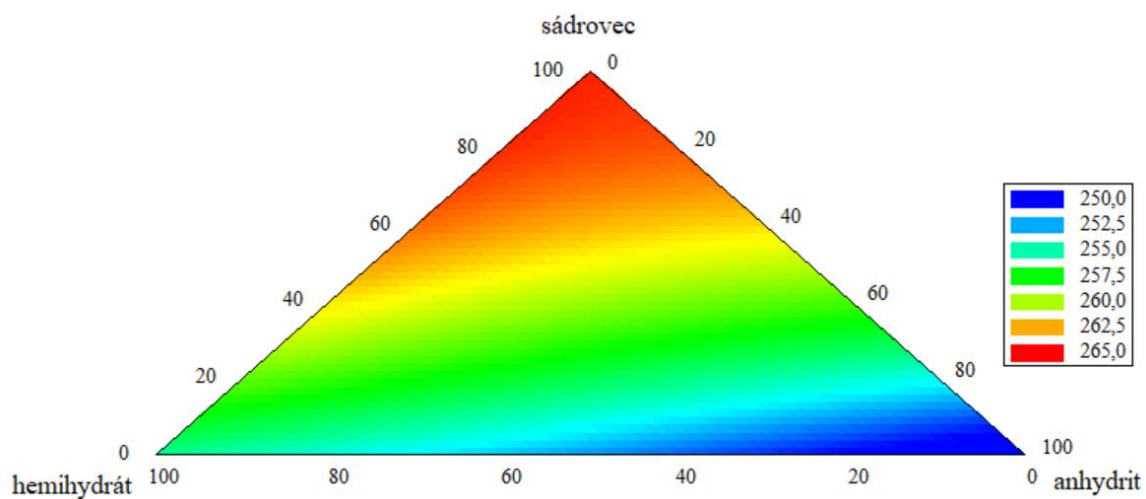
Obrázek 36: hydratační teplo po 24 hodinách v J/g, 25 °C



Obrázek 37: hydratační teplo po 24 hodinách v J/g, 40 °C

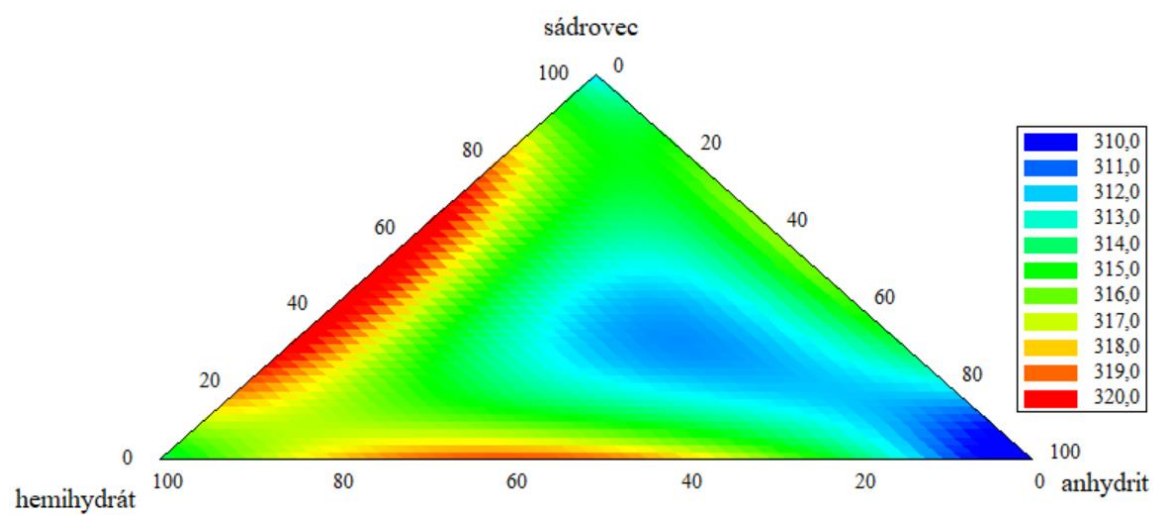


Obrázek 38: hydratační teplo po 40 hodinách v J/g, 15 °C



Obrázek 39: hydratační teplo po 40 hodinách v J/g, 25 °C





Obrázek 40: hydratační teplo po 40 hodinách v J/g, 40 °C

Kalorimetrické křivky všech měření jsou uvedeny v příloze.

## 5. Závěr

Tato bakalářská práce zkoumala vliv typů síranu vápenatého na hydrataci portlandského cementu. Kladla si za cíl stanovit vliv sádrovce, hemihydrátu a anhydritu na onu hydrataci při různých teplotách (15, 25 a 40 °C). Hydratace byla studována pomocí izotermického kalorimetru. Získané kalorimetrické křivky byly porovnány a byly z nich vyhodnoceny významné parametry charakterizující hydrataci portlandského cementu. Tyto parametry byly následně vyneseny do ternárních diagramů a diskutovány.

Ze získaných diagramů vyplývá, že s rostoucí teplotou klesá čas dosažení vybraného parametru. Na příkladu indukční periody to znamená, že při 15 °C může být její délka až 11,1 h, na rozdíl od indukční periody při 40 °C, kde nejdelší doba byla zaznamenána jako 5,7 h. To je téměř dvojnásobný rozdíl.

Následně byla touto bakalářskou prací potvrzena souvislost rozpustnosti síranu a rychlosti hydratace při jeho použití. Z ternárních diagramu vyplývá, že opravdu při vyšší rozpustnosti dochází k urychlení celého procesu hydratace. Na příkladu minima tepelného toku při 15 °C lze vidět, že při užití hemihydrátu nastává počátek tuhnutí o 3 hodiny dříve než v případě sádrovce.

Dalším prokázaným vlivem typu síranu na hydrataci PC je jeho vliv na hydratační teplo. Z diagramů vyplynulo, že s rostoucím obsahem vody v síranu roste i uvolněné hydratační teplo. Na uvolněné hydratační teplo má i teplota, při které hydratace probíhá. Platí zde, že čím vyšší je teplota, tím větší je i množství uvolněného tepla.

Z mé práce vyplývá, že při potřebě delší indukční periody je dobré zvolit sádrovec. Musí se ale počítat s větším množstvím uvolněného tepla než v případě použití např. anhydritu. Rozdíl uvolněného tepla v případě těchto dvou síranů je 10 J/g. V tomto malé množství se to nemusí jevit jako velký rozdíl, ovšem v případě objemných konstrukcí může být problémem zcela zásadním.

## 6. Zdroje

- [1 ] KNOTOVÁ, Bc. Kateřina. *Vliv aktuálně používaných plastifikačních přísad na hydratační teplotu betonu* [online]. Brno, 2019 [cit. 2021-11-20]. Dostupné z: [https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=186246](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=186246)  
Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Martin Sedlmajer, Ph.D.
- [2 ] Data 2020. *Svaz výrobců cementů ČR* [online]. Praha 5, Radotín, 2008 [cit. 2022-01-25]. Dostupné z: <https://www.svcement.cz/data/data-2020/>
- [3 ] Historie cementu. *Ebeton* [online]. [cit. 2021-12-11]. Dostupné z: <https://www.ebeton.cz/pojmy/historie-cementu/>
- [4 ] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠKVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [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 ] BÁRTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha 8: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961, 1108 s. D1-D3 | B10326.
- [7 ] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách PRŮMYSLOVÁ ODVĚTVÍ VÝROBY CEMENTU, VÁPNA A OXIDU HOŘEČNATÉHO: Průmyslová odvětví výroby cementu, vápna a oxidu hořečnatého* [online]. In.: s. 436 [cit. 2022-01-24]. Dostupné z: [https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2016/12/BREF-Cement-vapno\\_konecny.pdf](https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2016/12/BREF-Cement-vapno_konecny.pdf)
- [8 ] Cement – normalizované označení. *Ebeton* [online]. Praha 5, Radotín [cit. 2022-01-25]. Dostupné z: <https://www.ebeton.cz/pojmy/cement-normalizovane-oznaceni/>
- [9 ] ADÁMEK, CSC., Doc. Ing. Jiří, Ing. Bohumil NOVOTNÝ, CSC a Ing. Jan KOUKAL. *Stavební materiály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o. Brno, 1997. ISBN 80-214-0631-3.
- [10 ] AITCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. Praha: Informační centrum ČKAIT, 2005. ISBN 80-86769-39-9.
- [11 ] WALTER, Bc. Martin. *Vlastnosti portlandských cementů s ohledem na ekonomickou a ekologickou efektivitu výroby* [online]. Brno, 2013 [cit. 2022-01-25]. Dostupné z: [https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=77788](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=77788)  
Diplomová práce. VUT, Brno. Vedoucí práce Prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [12 ] ŠAUMAN, Z., Maltoviny I, 1. vydání, Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0

- [13 ] HLAVAČ, DRSC., prof. Ing. Jan. *Základy technologie silikátů*. Druhé. Praha: Nakladatelství technické literatury, n. p. DT 666.002 (075.8).
- [14 ] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. Praha: Pro českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT), 2009. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [15 ] *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4. Elsevier Science & Technology Books, 2004. ISBN 0750662565.
- [16 ] Hydration of C3A–gypsum systems. *ResearchGate* [online]. Německo, © 2008-2022 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z:  
[https://www.researchgate.net/publication/256679097\\_Hydration\\_of\\_C3A-gypsum\\_systems](https://www.researchgate.net/publication/256679097_Hydration_of_C3A-gypsum_systems)
- [17 ] *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Cambridge: Elsevier Science, © 2016. ISBN 978-0-08-100693-1.
- [18 ] *Latexem modifikované cementové kompozity* [online]. Brno, 2013 [cit. 2022-05-23]. Dostupné z:  
[https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=69850](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=69850)  
Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická.
- [19 ] Effects of sulfates on the hydration of Portland cement. *ScienceDirect* [online] Nizozemsko: Elsevier B.V. © 2022 [cit. 2022-03-30]. Dostupné z:  
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0950061821001884?token=713E7EC13B88AD0FA3F6904643EF61FDB43896C5C0502E5E325D5B7CD90B6861F465E4BC961BAF0F3E27BDF659D46E05&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220330181829>
- [20 ] Hydration Characteristics of Beta-C2S in the Presence of Some Accelerators. *ResearchGate* [online]. Německo, © 2008-2022 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z:  
[https://www.researchgate.net/publication/223046854\\_Hydration\\_Characteristics\\_of\\_Beta-C2S\\_in\\_the\\_Presence\\_of\\_Some\\_Accelerators](https://www.researchgate.net/publication/223046854_Hydration_Characteristics_of_Beta-C2S_in_the_Presence_of_Some_Accelerators)
- [21 ] *Optimalizace stanovení fázového složení portlandského slínku* [online]. Brno, 2017 [cit. 2022-05-26]. Dostupné z:  
[https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=146315](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=146315)  
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická.
- [22 ] The Influence of Activated Coal Mining Wastes on the Mineralogy of Blended Cement Pastes. In: *ResearchGate* [online]. Německo, © 2008-202 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z:  
[https://www.researchgate.net/publication/283939322\\_The\\_Influence\\_of\\_Activated\\_Coal\\_Mining\\_Wastes\\_on\\_the\\_Mineralogy\\_of\\_Blended\\_Cement\\_Pastes](https://www.researchgate.net/publication/283939322_The_Influence_of_Activated_Coal_Mining_Wastes_on_the_Mineralogy_of_Blended_Cement_Pastes)
- [23 ] MATYÁŠEK, CSC, doc. RNDr. Jiří a prof. RNDr. Miloš SUK, DRSC. Sádrovec. *Přehled minerálů a hornin* [online]. Brno, 2006 [cit. 2022-02-03]. Dostupné

- z:  
[https://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/sulfaty\\_sadrov ec.html](https://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/sulfaty_sadrov ec.html)
- [24 ] SUK, DRSC., prof. RNDr. Miloš a doc. RNDr. Jiří MATYÁŠEK, CSC.  
 Anhydrit. *Přehled minerálů a hornin* [online]. Brno, 2006 [cit. 2022-02-03]. Dostupné z:  
[https://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/sulfaty\\_anhydrit.html](https://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/sulfaty_anhydrit.html)
- [25 ] Anhydrit. *Wikipedie* [online]. San Francisco, 2001 [cit. 2022-02-03]. Dostupné z:  
[https://cs.wikipedia.org/wiki/Anhydrit#/media/Soubor:Anhydrite\\_HMNH1.jpg](https://cs.wikipedia.org/wiki/Anhydrit#/media/Soubor:Anhydrite_HMNH1.jpg)
- [26 ] LEDEREROVÁ, Jaroslava. Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot. *Časopis stavebnictví* [online]. Praha 2: Informační centrum ČKAIT, 2007, 11. dubna 2008 [cit. 2022-02-16]. Dostupné z:  
<https://www.casopisstavebnictvi.cz/clanky-vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-pri-vyrobe-stavebnich-hmot.html>
- [27 ] Energosádrovec. *SiloTransport* [online]. Praha 5 - Košíře, c2022 [cit. 2022-02-21]. Dostupné z: <https://www.silotransport.cz/energoadrovec>
- [28 ] *Vysokohodnotné síranové pojiva na báze sekundárných surovín* [online]. Brno, 2012 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z:  
[https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=53986](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=53986)  
 Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [29 ] *Maltoviny - laboratoře M* [online]. Brno, 2006 [cit. 2022-02-16]. Dostupné z:  
[http://lences.cz/domains/lences.cz/skola/subory/Skripta/BJ51-Maltoviny%20\(M\)/Maltoviny%20-%20laboraore.pdf](http://lences.cz/domains/lences.cz/skola/subory/Skripta/BJ51-Maltoviny%20(M)/Maltoviny%20-%20laboraore.pdf)
- [30 ] Pregips. *Precheza* [online]. Přerov, c2020 [cit. 2022-02-21]. Dostupné z:  
<https://www.precheza.cz/cz/produkty/pregips>
- [31 ] Hovorka, F.: *Technologie chemických látek*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. Str. 087. ISBN 80-7080-588-9
- [32 ] Effects of temperature on the scaling of calcium sulphate in pipes. *Science direct* [online]. Nizozemsko: Elsevier B.V., © 2022 [cit. 2022-05-18]. Dostupné z:  
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0032591006004980?token=01B3E330E0EAB6B1DA130948159997FFE2613F02FCE2E60EDBFDD728E1EFBE2B02F1EE295131A24A3092B1D3478EBA75&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220518201151>

- [33 ] SYPEK, Maciej, Rafał LATAWIEC a Waldemar PICHÓR. Gypsum dehydration in cement and its impact on air-void structure in air-entrained concrete. *Science direct* [online]. Nizozemsko: Elsevier, © 2022, 30. 9. 2019 [cit. 2022-03-14]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819314175>
- [34 ] Kinetics of Tricalcium Aluminate and Tetracalcium Aluminoferrite Hydration in the Presence of Calcium Sulfate. *The American ceramic society* [online]. Westerville: John Wiley, © 1999-2022 [cit. 2022-03-21]. Dostupné z: [https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1993.tb06597.x?saml\\_referrer](https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1993.tb06597.x?saml_referrer)
- [35 ] Influence of the clinker SO<sub>3</sub> on the cement characteristics. *ScienceDirect* [online]. Nizozemsko: Elsevier B.V., © 2022 [cit. 2022-03-27]. Dostupné z: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0008884611001268?token=38C97F67F1214F08664DF90E03773374CF22FFD92A1073D68502804A4850485F9510028B280203F3A27542923967AA04&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220327201934>
- [36 ] Vysokopevnostní a vysokohodnotný beton. *ADOC.PUB* [online]. Copyright © 2022 [cit. 2022-03-07]. Dostupné z: <https://adoc.pub/katedra-materialoveho-inenyrstvi-a-chemie-vysokopevnostni-a-.html>
- [37 ] Mbasha, Willy, Haldenwang, Rainer and Masalova, Irina. "The influence of sulfate availability on rheology of fresh cement paste" *Applied Rheology*, vol. 30, no. 1, 2020, pp. 54-63. <https://doi.org/10.1515/arh-2020-0106>
- [38 ] Optimization of the SO<sub>3</sub> content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties. *ScienceDirect* [online]. Nizozemsko: Elsevier B.V., © 2022 [cit. 2022-03-30]. Dostupné z: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0950061817326235?token=A8D4251FE26A819BC48587CBB0356FBB7E2AB5DDB21B7C6B992ADC2EC53285F0D1F8CB33DE0085348D8311ABD5E8EAEF&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220330114146>
- [39 ] *Laboratorní návod – Rozpouštěcí kalorimetrie* [online]. Praha [cit. 2022-01-22]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Kalorimetrie.pdf?redirected>
- [40 ] Kalorimetrická rovnice. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2022-01-23]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Kalorimetrick%C3%A1\\_rovnice](https://cs.wikipedia.org/wiki/Kalorimetrick%C3%A1_rovnice)
- [41 ] Měření hydratačního tepla cementu. *EBETON* [online]. Praha 5, Radotín: Svaz výrobců betonu ČR, ©2021, 10. 3. 2022 [cit. 2022-05-22]. Dostupné z: [https://www.ebeton.cz/clanky/2022\\_1\\_68\\_mereni-hydratacniho-tepla-cementu/](https://www.ebeton.cz/clanky/2022_1_68_mereni-hydratacniho-tepla-cementu/)

- [42 ] TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997. ISBN 0727725920.
- [43 ] *Metody zkoušení cementu: Část 11: Stanovení hydratačního tepla - Izotermní vodivostní kalorimetrická metoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2019.
- [44 ] KUBÍK, Martin. *Modelování vývinu hydratačního tepla na betonových konstrukcích* [online]. Praha, 2007 [cit. 2022-05-21]. Dostupné z: [https://mech.fsv.cvut.cz/~smilauer/pdf/diplom\\_final\\_Kubik.pdf](https://mech.fsv.cvut.cz/~smilauer/pdf/diplom_final_Kubik.pdf) .Diplomová práce. České vysoké učení technické, fakulta stavební.
- [45 ] *Analysis of anhydrite gypsum effects on quality of cement* [online]. 3. 2016 [cit. 2022-05-21]. ISSN 2395 -0056. Dostupné z: <https://www.irjet.net/archives/V3/i8/IRJET-V3I8151.pdf>
- [46 ] Alternative calcium sulfate-bearing materials as cement retarders: Part I. Anhydrite. *ScienceDirect* [online]. Nizozemsko: Elsevier B.V., © 2022 [cit. 2022-05-22]. Dostupné z: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0008884604001346?token=007E2129F90499B4DF9F94751F7B650D48D02114441438869B89D4330C2A65C893502F121889D483D28420C9D2868D8C&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220522090533>
- [47 ] Insight into the influences of  $\beta$ -hemihydrate and dihydrate gypsum on the properties and phase conversion of white calcium aluminate cement. *ScienceDirect* [online]. Nizozemsko: Elsevier B.V., © 2022 [cit. 2022-05-22]. Dostupné z: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0950061820321115?token=0C91E9CA20CD5042B6440971DB58F4D4DDA7A3399B95F3C1909E39072A4BCD608DFE6A0651515FEE3A90CC41D5FB956A&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220522172758>
- [48 ] Activation energies of high-volume fly ash ternary blends: Hydration and setting. *ScienceDirect* [online]. Nizozemsko: Elsevier B.V., © 2022 [cit. 2022-05-21]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894651400122X>
- [49 ] The kinetics of ettringite formation and dilatation in a blended cement with h-hemihydrate and anhydrite as calcium sulfate. *Science direct* [online]. Nizozemsko: Elsevier B.V., © 2022 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604004193>
- [50 ] Heat of Hydration of Calcium Sulfates. *ACS publications* [online]. Washington: ACS, © 2022 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50363a040>

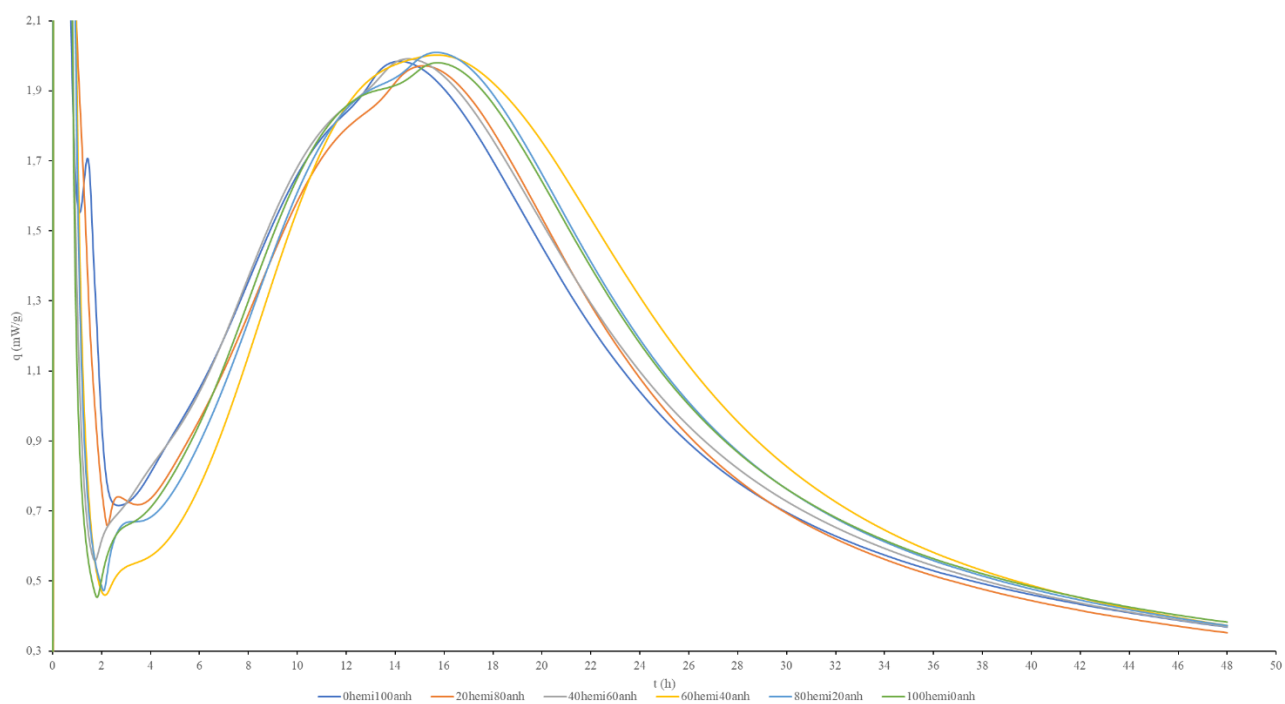
## 7. Seznam použitých zkratk a symbolů

|                   |                            |
|-------------------|----------------------------|
| h                 | hodina                     |
| mW/g              | miliwatt na gram           |
| v/c               | vodní součinitel           |
| J/g               | joule na gram              |
| g                 | gram                       |
| °C                | stupeň Celsia              |
| m <sup>2</sup> /g | metr čtvereční na gram     |
| m                 | hmotnost                   |
| c <sub>p</sub>    | tepelná kapacita           |
| %                 | procenta                   |
| hm. %             | hmotnostní procenta        |
| kg/m <sup>2</sup> | kilogram na metr čtvereční |
| MPa               | megapascal                 |
| t                 | teplota nebo čas           |
| ml                | mililitr                   |
| min               | minuta                     |
| T                 | termodynamická teplota     |
| PC                | portlandský cement         |

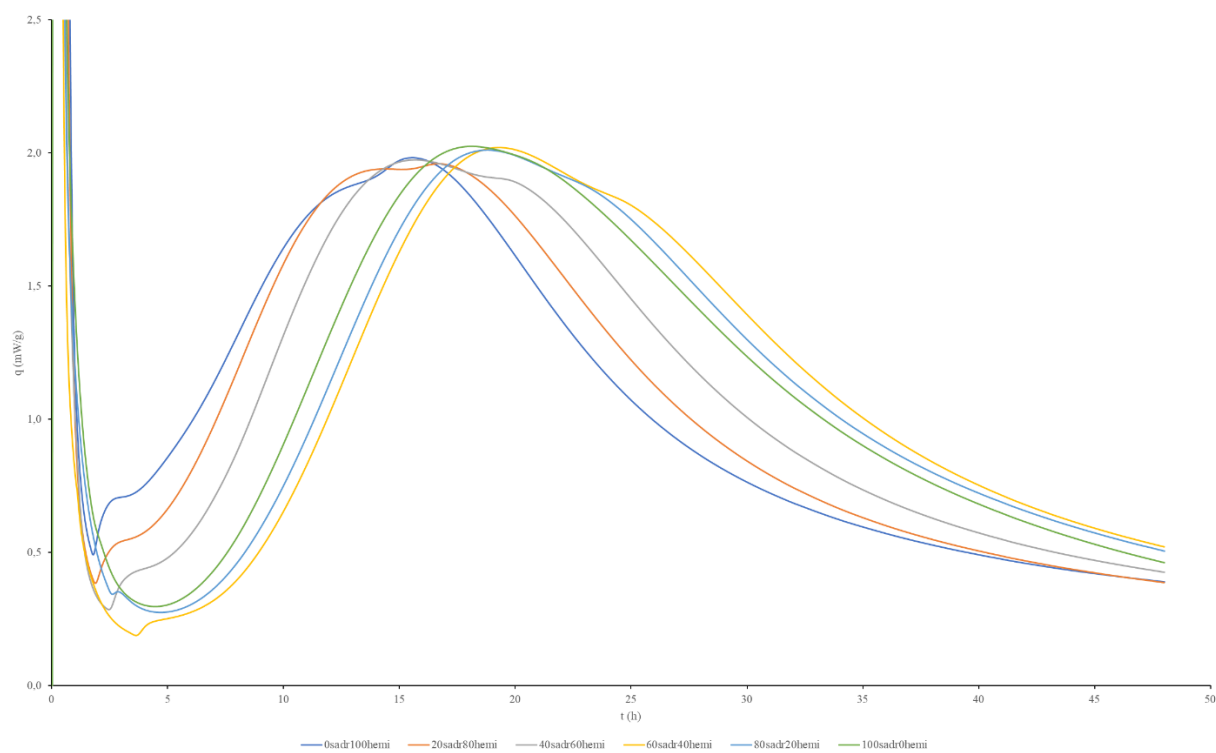


## 8. Přílohy

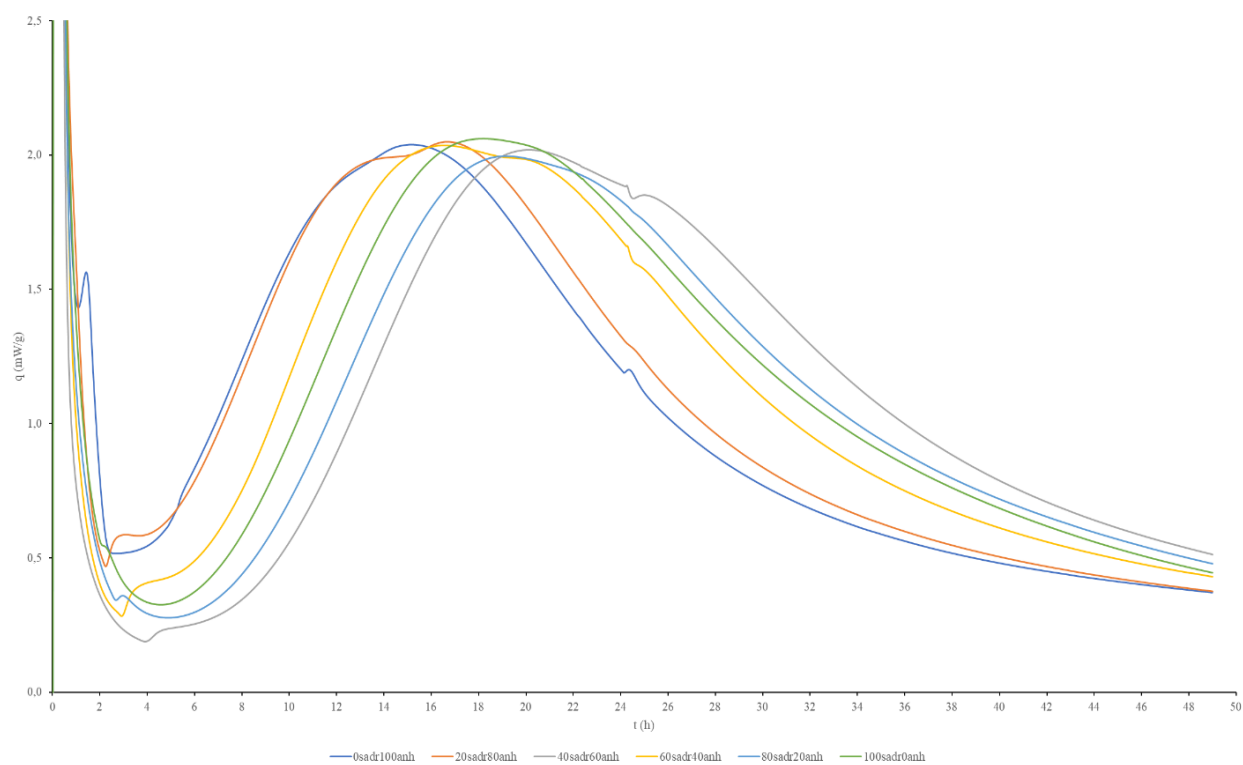
### 8.3. Příloha: Kalorimetrické křivky



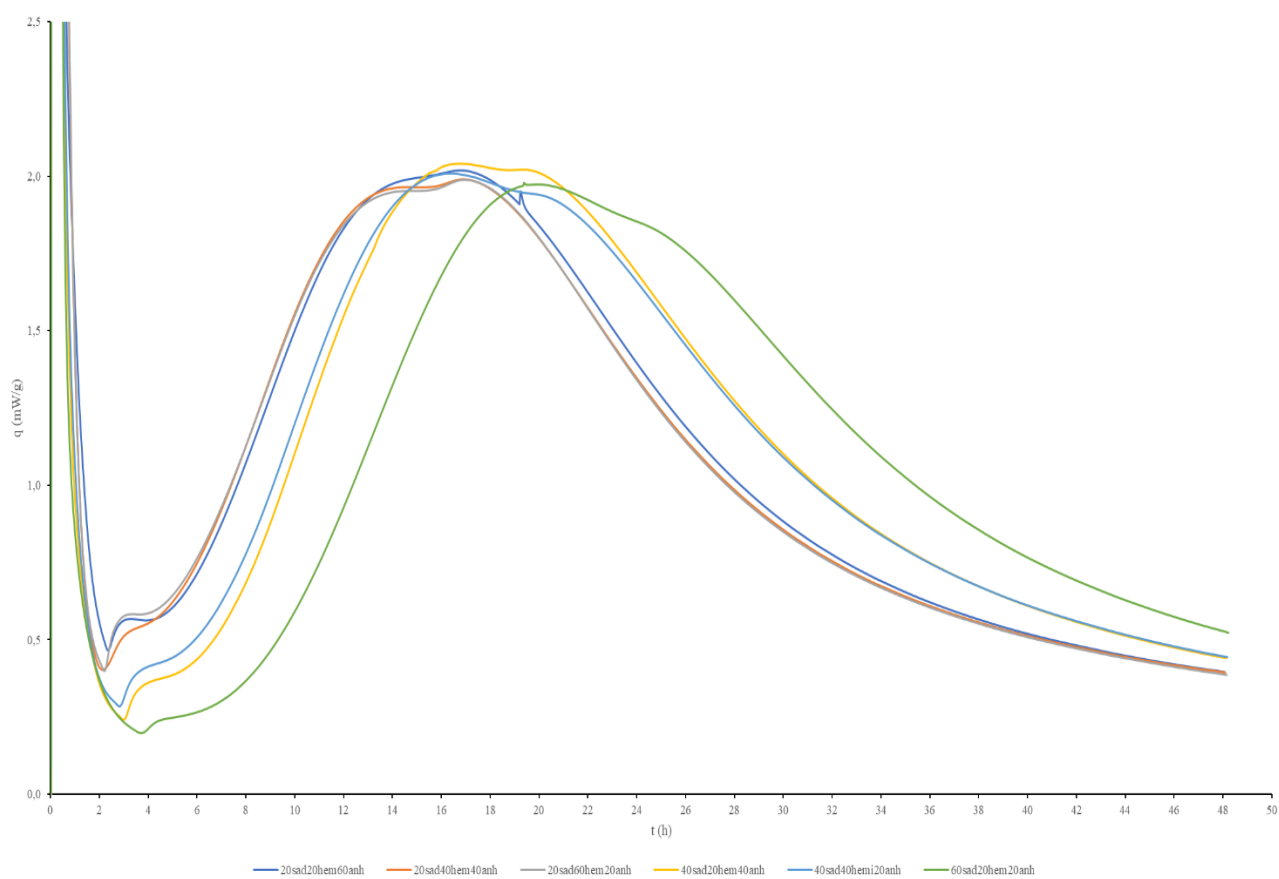
Příloha 1: tepelný tok v čase (hemihydrát-anhydrit, 15 °C)



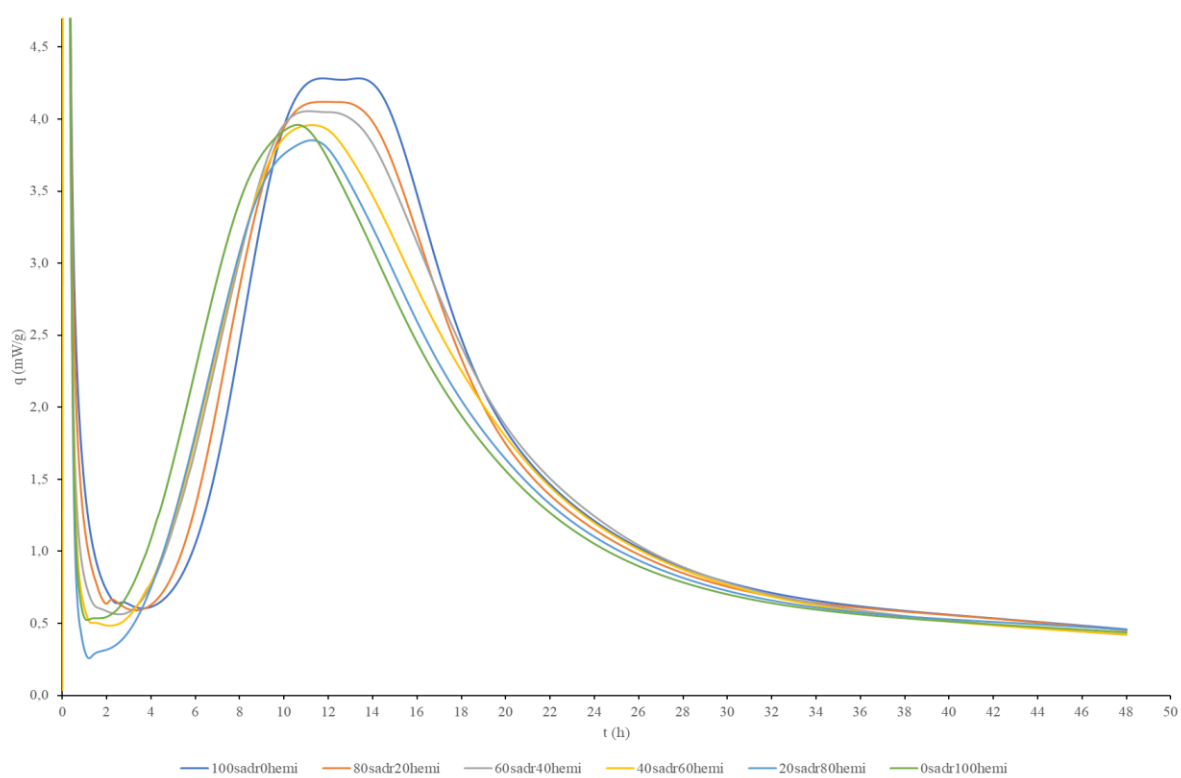
Příloha 2: tepelný tok v čase (hemihydrát-sádrovec, 15 °C)



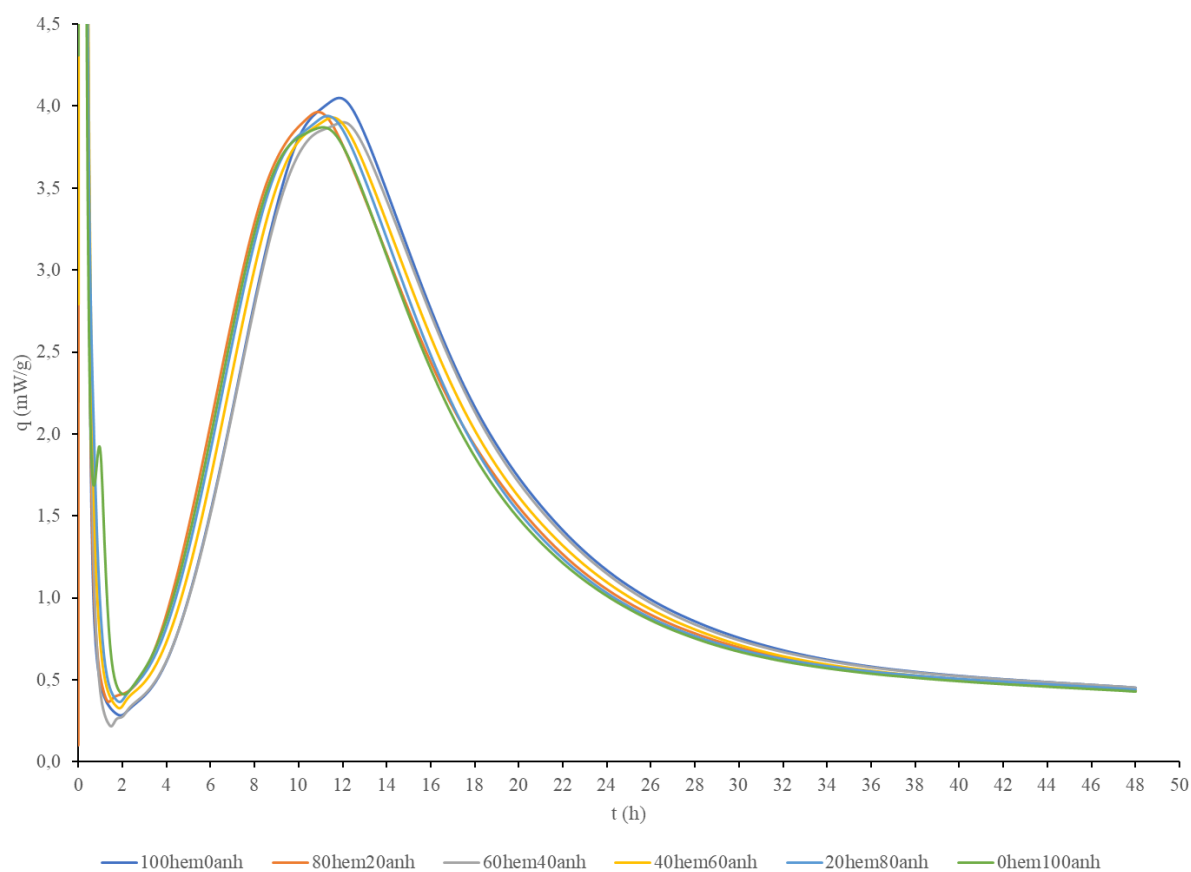
Příloha 3: tepelný tok v čase (sádrovec-anhydrit, 15 °C)



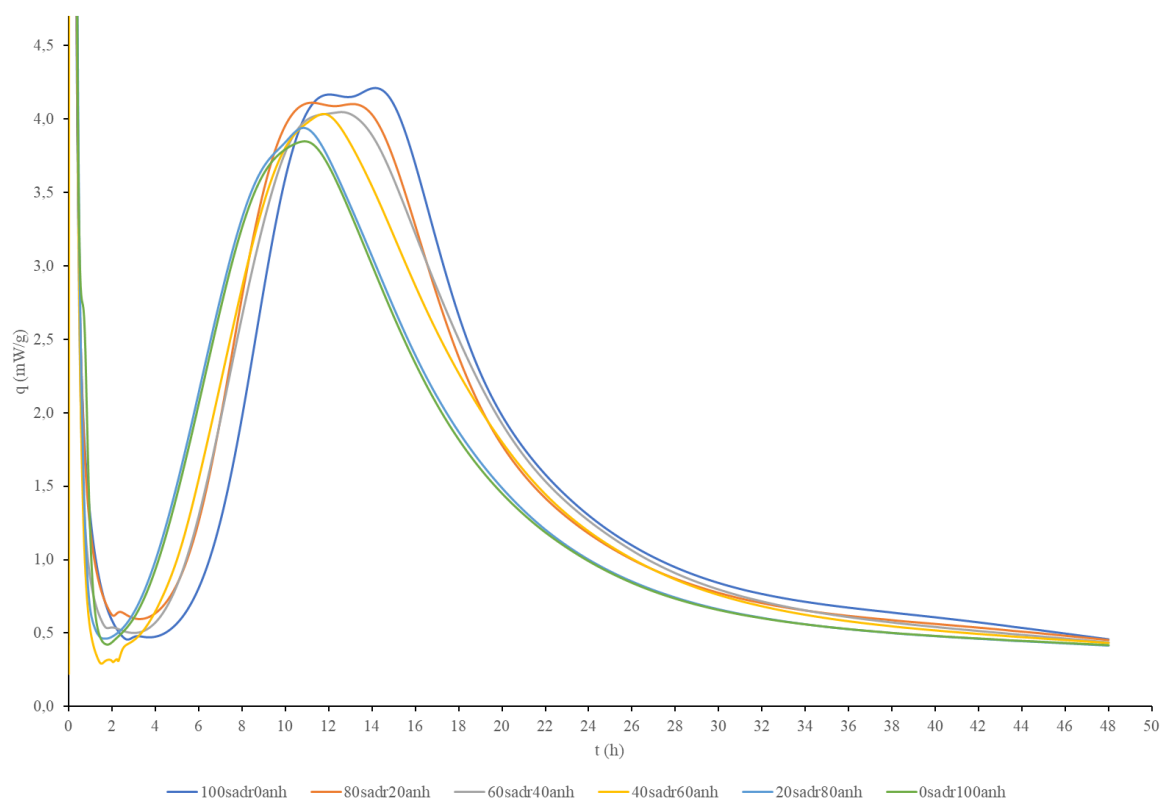
Příloha 4: tepelný tok v čase (sádrovec-hemihydrát-anhydrit, 15 °C)



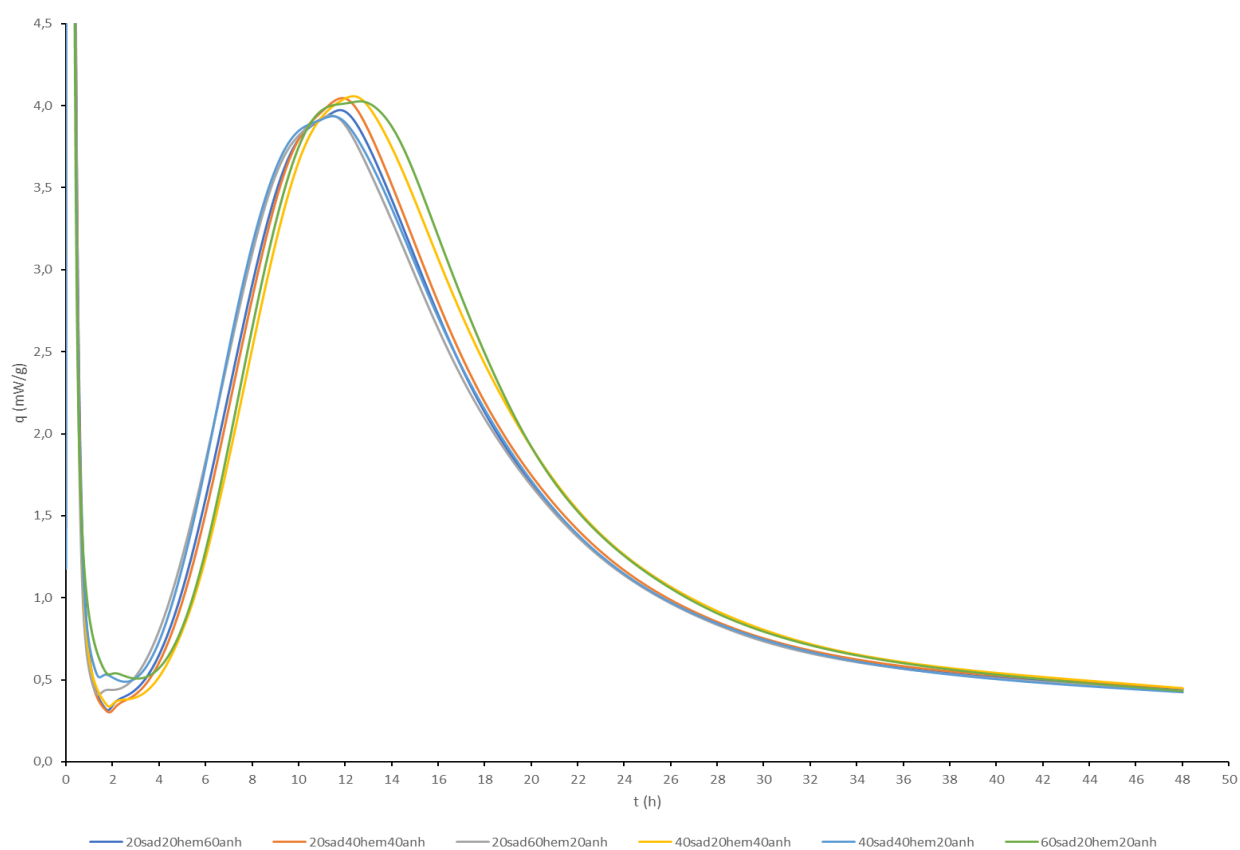
Příloha 5: tepelný tok v čase (sádrovec-hemihydrát, 25 °C)



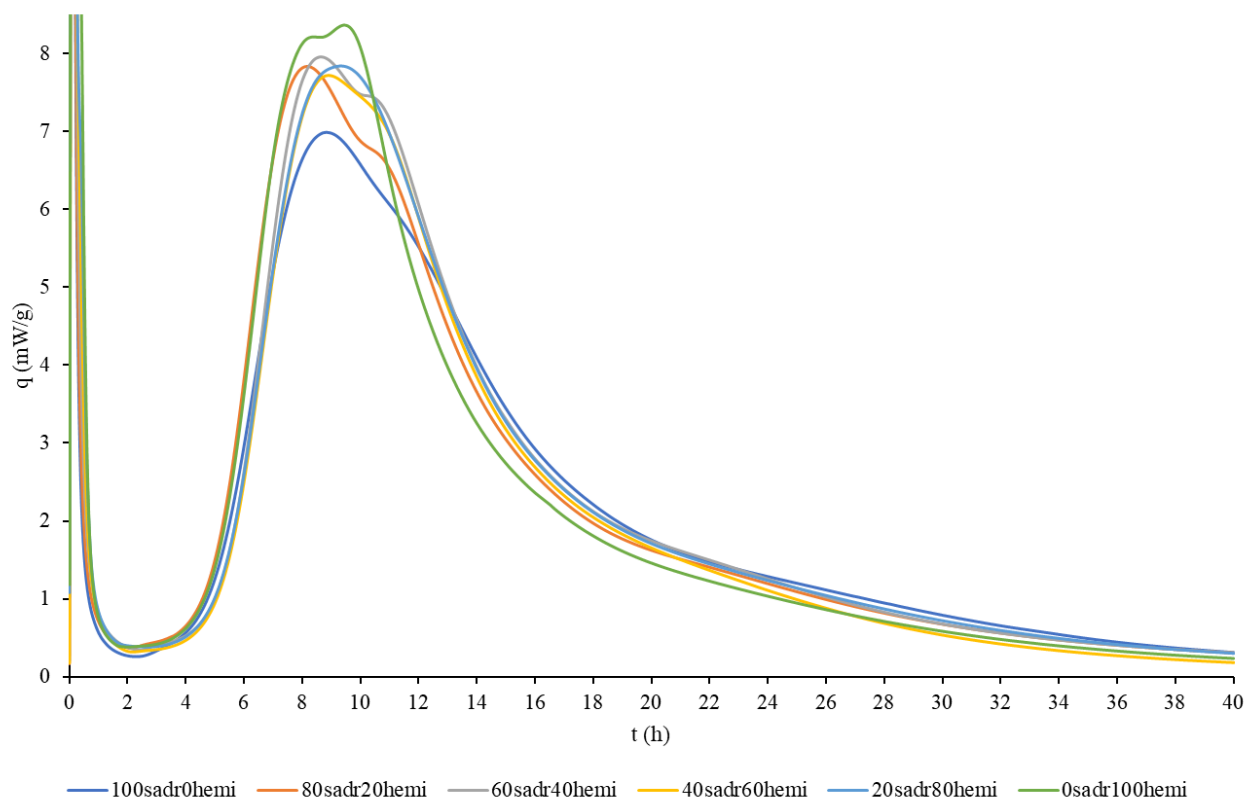
Příloha 6: tepelný tok v čase (hemihydrát-anhydrit, 25 °C)



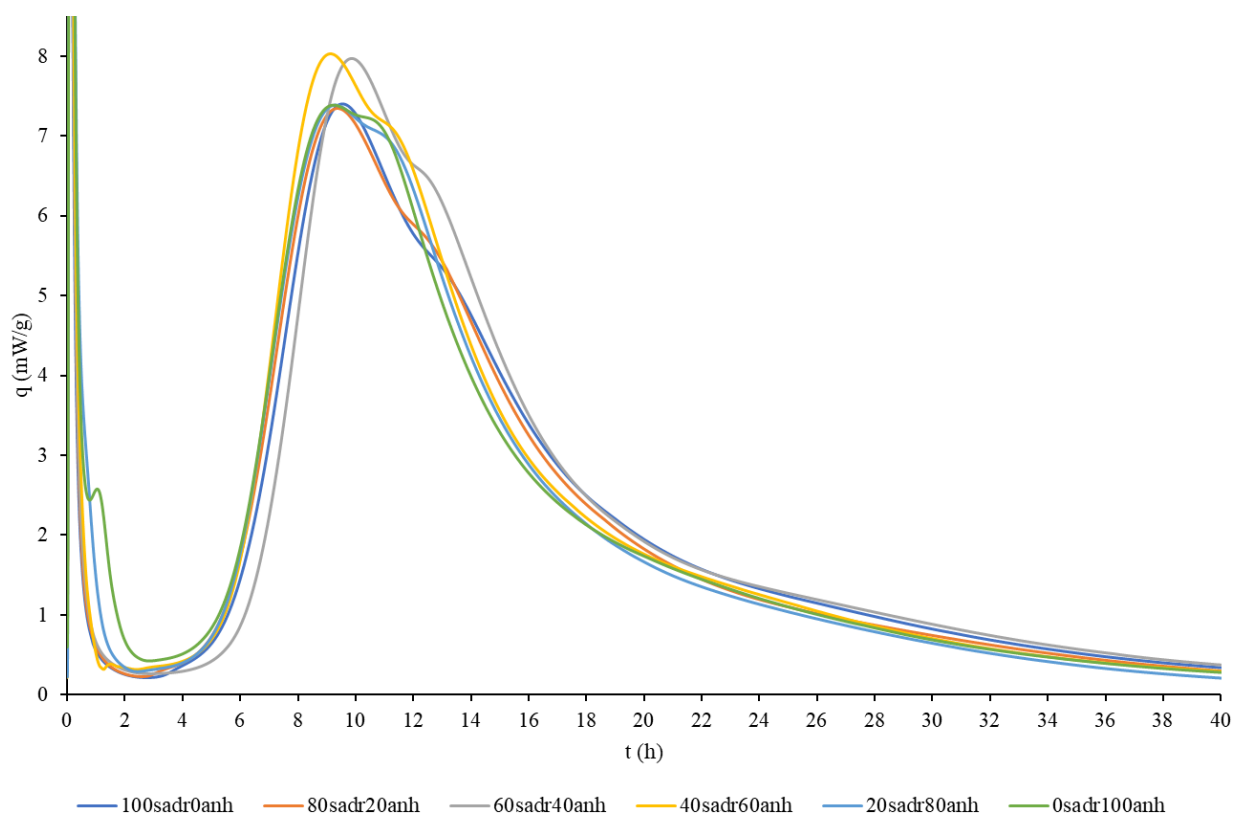
Příloha 7: tepelný tok v čase (sádrovec-anhydrit, 25 °C)



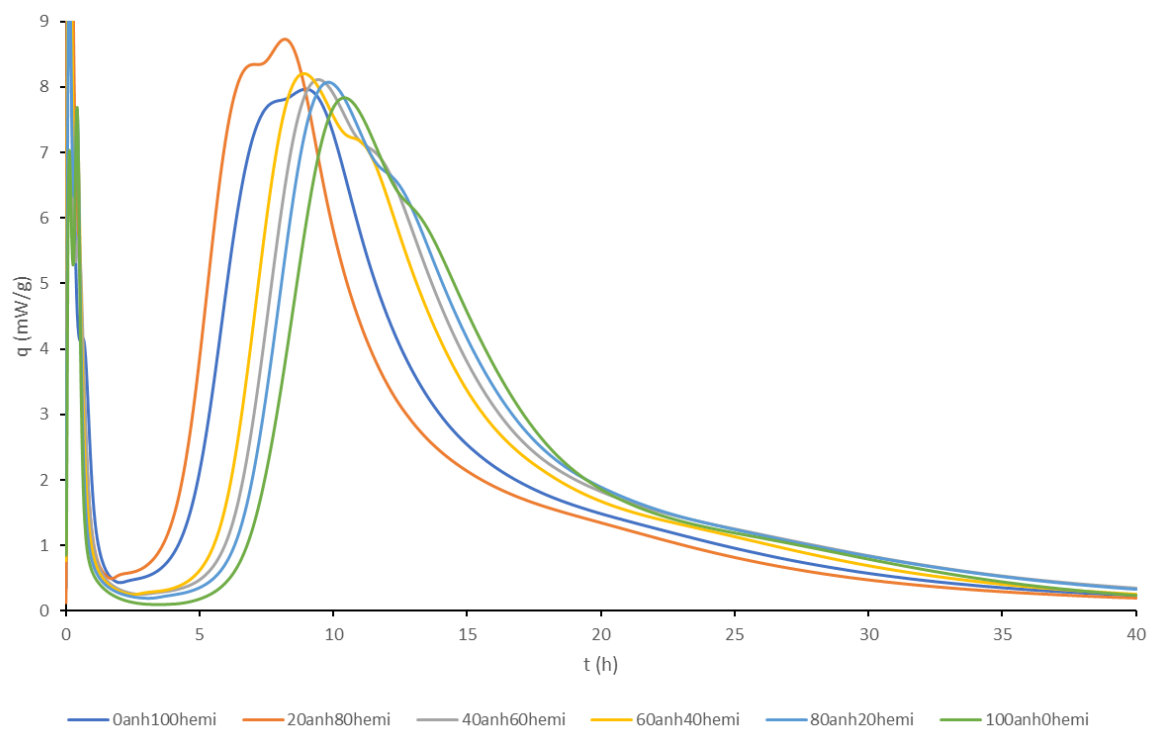
Příloha 8: tepelný tok v čase (sádrovec-hemihydrát-anhydrit, 25 °C)



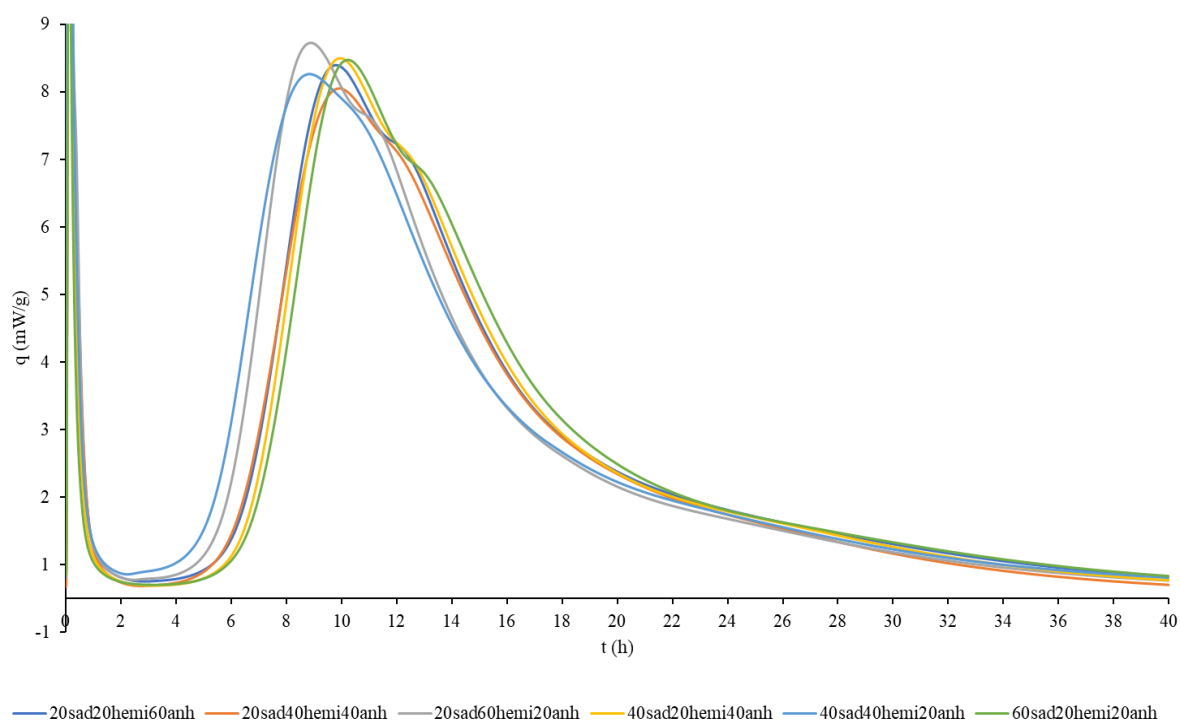
Příloha 9: tepelný tok v čase (sádrovec-hemihydrát, 40 °C)



Příloha 10: tepelný tok v čase (sádrovec-anhydrit, 40 °C)

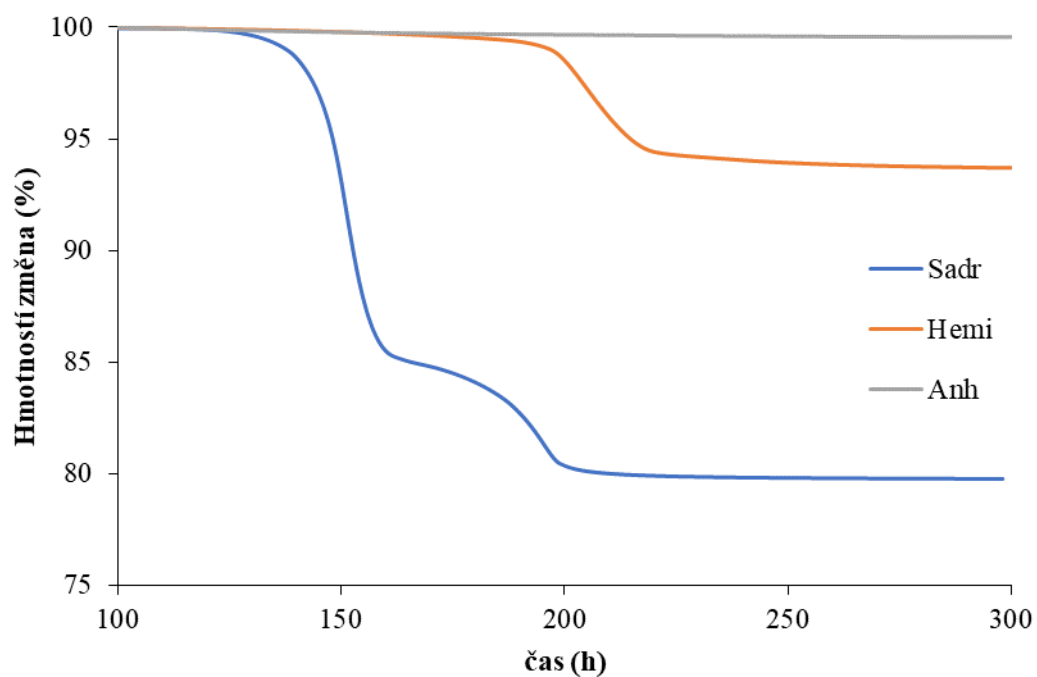


Příloha 11: tepelný tok v čase (hemihydrát-anhydrit, 40 °C)

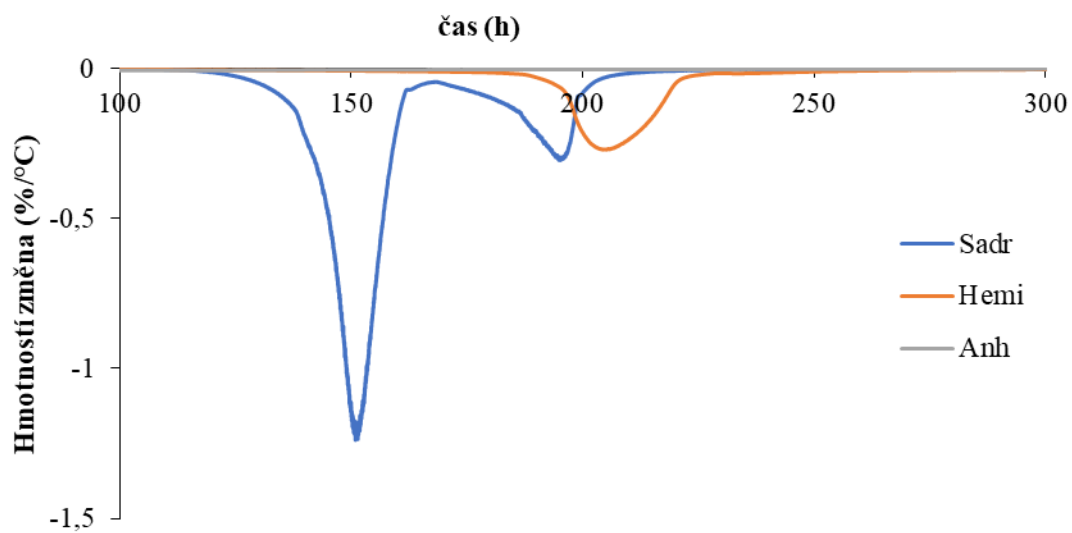


Příloha 12: tepelný tok v čase (sádrovec-hemihydrát-anhydrit, 40 °C)

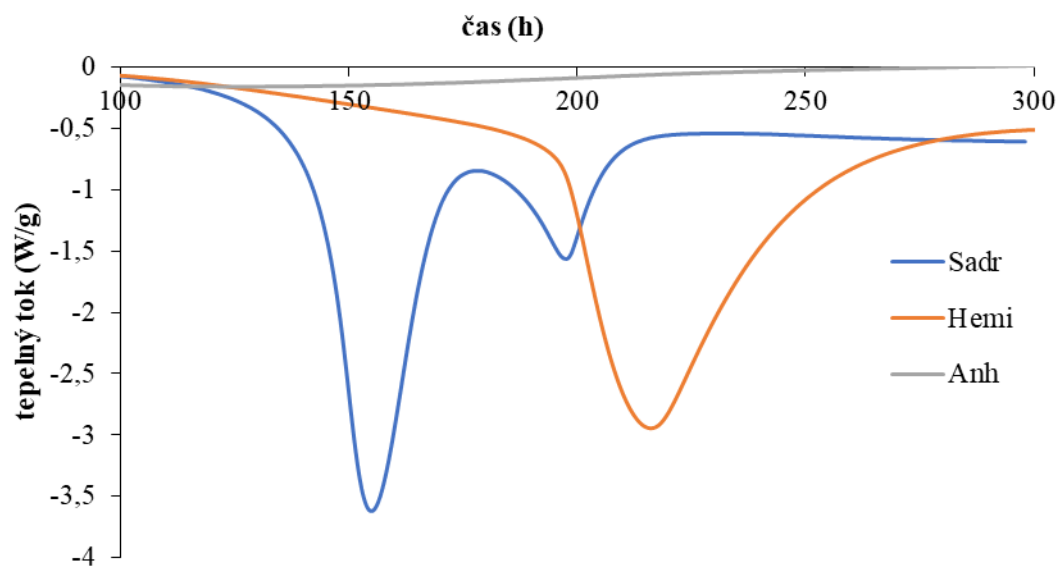
#### 8.4. Příloha: Analýza DTA



Příloha 13: změna v hmotnosti v závislosti na čase (sádrovec, hemihydrát, anhydrit)



Příloha 14: derivace změny hmotnosti v závislosti na čase (sádrovec, hemihydrát, anhydrit)



Příloha 15: změna tepelného toku v závislosti na čase (sádrovec, hemihydrát, anhydrit)