

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Přírodní cement: suroviny, výroba a možnosti identifikace

Bakalářská práce

Zdeněk Hübst



Vedoucí bakalářské práce: Doc. Mgr. Richard Příkryl, Dr.

Praha 2009

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce Doc. Mgr. Richardu Přikrylovi, Dr, za rady, připomínky, čas a materiály, které mi poskytl.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím literatury v ní uvedených.

Kolín, 2009

Zdeněk Hübst

Podpis:



Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá anorganickým pojivem-přírodním cementem, používaným hlavně v minulosti, převážně v 19. století. Práce pojednává o přírodních surovinách, ze kterých se cement vyrábí, a základními postupy při jeho výrobě. Dále se zaměřuje na základní analytické metody sloužící k identifikaci hydratačních produktů cementů v maltách.

Summary:

This bachelor thesis engages in an anorganic binder-natural cement used mostly in the past, predominantly in the 19th century. This thesis deals with the raw materials which are used for its production and with the basic processes in its production. Additionally, the thesis engages in the basic analytic methods which are used for the identification of the hydrating products of cements in mortars.

OBSAH

1. Úvod.....	1
2. Historie.....	2
3. Materiály a výroba přírodního cementu.....	3
4. Dělení vzdušných a hydraulických vápenných pojiv dle reakce s vodou.....	4
5. Umělá hydraulické vápna.....	5
6. Aditiva s pucolánovými vlastnostmi.....	6
7. Výroba přírodního cementu a jeho fázové složení.....	6
8. Složení a vlastnosti malt z přírodního cementu.....	8
9. Metody identifikace pojiv a plniv malt.....	10
9. 1. Rentgenová difrakce (XRD).....	11
9. 2. Fourierova transformace infračervené spektroskopické analýzy (FTIR)	13
9. 3. Optická mikroskopie výbrusů (petrologická mikroskopie)	14
9. 4. Rastrovací elektronická mikroskopie (SEM) s energeticky disperzní rentgenovou spektrometrií (EDX); SEM-EDX.....	16
10. Použití přírodního cementu a jeho degradace.....	19
11. Závěr.....	22
12. Použitá literatura.....	23

Poznámka:

při popisování chemického složení hydratačních produktů cementů jsou používány následující značky:

C...Ca

S...Si

A...Al

H...H₂O

1. Úvod

Cílem práce je porozumět surovinám, používaným pro výrobu přírodního cementu, základním procesům jeho výroby, jeho používání a základním analytickým metodám, sloužícím k identifikaci hydratačních produktů přírodního cementu v maltách.

Obecně jsou pojiva látky, které lze připravit v kašovité formě, z níž přecházejí do formy pevné. Jejich základní vlastností je schopnost pojit nesoudržné látky v hmotu soudržnou. Přechod z formy kašovité do formy pevné má dvě části. První částí je tuhnutí a tou druhou tvrdnutí. Proces tuhnutí zahrnuje vznik látky, jež má vlastnosti látek pevných. V procesu tvrdnutí dosahuje tato látka vyšších pevností.

Jednou z možností, jak lze pojiva dělit, je hledisko, zda ve směsi během tuhnutí a tvrdnutí dochází k chemické změně. Pokud během tuhnutí a tvrdnutí k chemické změně nedochází, hovoříme o pojivech mechanických. Na rozdíl od nich u pojiv chemických během tuhnutí a tvrdnutí chemické změny probíhají, zároveň vznikají nové sloučeniny.

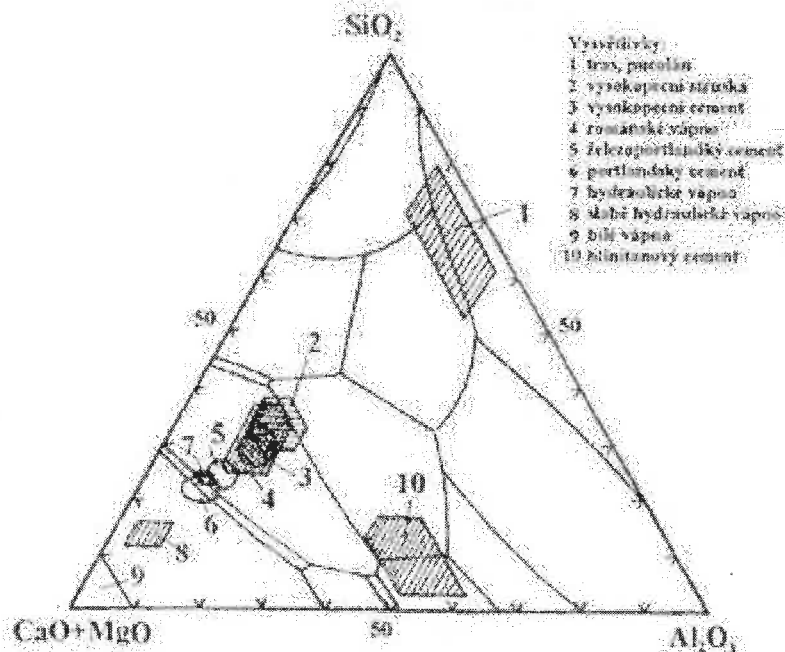
Dalšími možnými hledisky dělení pojiv je prostředí, v němž mohou tuhnout a tvrdnout, a reakce s vodou, která na ně po ztvrdnutí může působit.

Pojiva vzdušná tvrdnou jen na vzduchu, po ztvrdnutí jejich odolnost vůči vodě není dokonalá (např. sádra, vzdušné vápno). Pojiva hydraulická jsou schopná tuhnout a tvrdnout na vzduchu i pod vodou, po ztvrdnutí nedochází účinkem vody k jejich rozpouštění (např. cement, hydraulické vápno).

Při výrobě těchto pojiv se do směsi mohou přidávat různé přísady. Latentně hydraulické látky, které při smíchání s vodou a vápnem vykazují hydraulické vlastnosti (např. struska). Pucolány (pucolán-sopečný popel od Puteoli), ovšem lepším termínem je aditiva s pucolánovými vlastnostmi, hlinitokřemičité anorganické látky (viz. kapitola Aditiva s pucolánovými vlastnostmi).

V terminologii přírodního cementu musíme dbát na správné pojmenování a pochopení názvu. Zatímco v anglické literatuře se používá termín „Roman cement“, ve smyslu římský, v české literatuře se často objevuje termín románský cement, což může vzbuzovat představy, že se nejedná o cement římský (Římany používaný pro stavební účely), ale románský, ve smyslu románského slohu. Proto se jako nejlepší jeví použití termínu přírodní, popřípadě římský cement.

Dalším problémem je samotné složení směsi pojiva či cementu, které v literatuře také není zcela jednotné. Z vypáleného vápna smíchaného s určitým přídatkem drcených keramických střeptů (zdroj hlinitokřemičitanů) po přidání vody vzniká hašené vápno (hydroxid vápenatý), tudíž vzdušné pojivo. Směs rozdrceného vápence s příměsí látek s pucolánovými vlastnostmi vypálená společně se dle schopnosti tuhnout pod vodou dá dělit na slabě hydraulická pojiva, která se zhruba dva měsíce před použitím hasí, a silně hydraulická pojiva, která se nehasí a po přidání vody tvrdnou, a to i pod její hladinou. Někteří autoři již tuto skupinu silně hydraulických pojiv řadí k římskému cementu. Nicméně za skutečný „pravý“ přírodní cement je považována směs z vypáleného vápence s příměsí jílu kolem 30% bez uměle přidaných aditiv. Po výpalu přírodního cementu je převažující složkou belit C_2S , složka alit C_3S je zastoupena pouze v malém množství (vzniká při vyšším stupni výpalu, např. v portlandském cementu) a dále obsahuje určitý podíl aluminosilikátů. (Bárta, 1961)



Obr. 1. Chemismus anorganických pojiv v soustavě $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3$. (Gregerová, 1996; Hlaváč, 1988)

2. Historie

Hydraulické pojivo používali již Fénicičané 700 let př. n. l. Jako přísadu do vápna používali cihelnou moučku. Tu pak Řekové nahrazovali sopečnými tufy z ostrova Santorin. Římané podobně připravené pojivo používali nejvíce (odtud také označení římský cement). Betonovali jím akvadukty, přístavy a mosty. Pojivo vyráběli z hašeného vápna a z 25% až 75% sopečného popela z Puteoli (Puzzuolo v Kampanii, proto název pucolán) nebo z drcených hliněných nádob. Takto například vybudovali Pantheon, Koloseum, Konstantinovu basiliku, přístav v Neapoli (z betonových bloků, směs vápna a pucolánu v poměru 1:2), kolínský vodovod z Eifelu do Kolína nad Rýnem (do směsi přidávali roztlučené a rozemleté tufové kameny a trass).

Hydraulické pojivo (podobné římskému cementu) se nejvíce používalo v Porýní. Roku 1200 zpracovávali Nizozemci trass z Andernach na Rýnu u Koblence (holandské tyrras=pojivo, tmel). Ital Biviagarcio roku 1520 používal ke stavebním účelům pálený křemičitý vápenec. Leonardo Da Vinci (1452-1519) zhotovoval z betonu opevňovací stavby a vodní díla.

Nejvíce používaným se římský cement stává v 18. století. Francouz Béliodor (1698-1761) v roce 1729 objevil, že ne všechna vápna jsou vhodná k výrobě maltoviny, která má tuhnout i pod vodou. John Smeaton (1724-1792) došel k závěru, že tuto vlastnost nemají čisté vápence, ale právě jen vápence s vyšším obsahem jílu. Z takto připraveného cementu, který tuhnul i pod vodou, nechal vystavět Eddystonský maják. Ten je již prokazatelně zhotoven z přírodního cementu. Náklady byly dokonce nižší, než kdyby byl použit přírodní kámen. B. Higgis roku 1780 učinil několik objevů: vysoce vypálené vápno není vhodné, některé popely mají výhodné vlastnosti, pro dobrou pevnost je třeba malé množství rozdělovací vody. Saussure páčil směs vápna s jílem a křemičitými látkami (rok 1786). Hydraulické hmoty získali pálením vápna s různými kysličníky a dalšími příměsemi Hassentfrantz a

Alexander Brogniart (keramik, 1770-1847) v Sévres. James Parker roku 1796 objevil kvalitní hydraulický vápenec (značná příměs jílu) třetihorního útvaru na kentském pobřeží. Cement, který z něj vyrobil, nazval římský, posléze románský. Hydraulická maltovina se také vyráběla vypálením směsi rozemletých cihel a tašek s křídou nebo vápencem. Nejvíce se však o výrobu a výzkum románského cementu zasloužil Louis Joseph Vicat (1786-1861). Cementy analyzoval zejména po chemické stránce a zjistil, že k výrobě hydraulické malty je nutná přítomnost jílovité příměsi, respektive oxidu křemičitého a hlinitého. Zároveň dokázal, že pokud tato složka není ve vápenci přítomna, lze ji dodat uměle. Přírodním cementem (ciment naturel) nazval hmotu s vysokým obsahem hydraulických látek, vzniklou pálením (hmota se nehasila, ale mlela a následně rychle ztuhla). Roku 1811 vyráběl James Frost cement ze dvou dílů křídou a jednoho dílu jílu. Rusové, kteří se zabývali výrobou cementu, jsou Dvigubskij, V. M. Severgi a petrohradský profesor stavitelství De Charlevil. Ten učinil objev, že při pálení dochází k chemickému slučování částic jílu a vápna. Dalším byl Jegor G. Čeliev. Používání románského cementu bylo pak omezeno vynálezem portlandského cementu (patent č. 5022 z 18. 12. 1824) Johnem Aspdinem (zedník z Leeds, Yorkshire). (Bárta, 1961).

3. Materiály a výroba přírodního cementu

Přírodní cement patří mezi hydraulická pojiva (pojiva se schopností tuhnout pod vodou), stejně jako portlandský cement. Protože je však surovina pálena při nižší teplotě (cca. do 1250°C, tj. pod mezí slinutí), odlišuje se fázovým složením. Hlavní hydraulickou fází v přírodním cementu je belit C_2S . V cementu portlandském je to alit C_3S (vzniká nad 1250 °C).

Rakouská norma z roku 1878 definuje přírodní cement takto: jedná se o produkt vyrobený z hlinitého slínovce pálením pod teplotu slinutí, ve styku s vodou se nehasí (toto je důvodem jeho jemnosti).

Další normou je norma ASTM C 10 Standart z roku 1974: přírodní cement je vyroben pálením z přirozeného zdroje jílovitého vápence pod teplotou slinutí.

Přírodní cement se vyrábí ze slínu tzn. vápence obsahujícího jílu. Dle Vicata lze přírodní cement vyrobit pálením vápence, který obsahuje 27%-30% jílu. Slín je drcen na úlomky do velikosti deseti centimetrů. Poté se pálí v šachtových pecích (obr. 2.). Jako palivo se používá uhlí, koks, dřevo či rašelina. Tato přírodní kombinace vápnité a hlinité (zdroj oxidů křemíku, hliníku a železa) hmoty dovoluje pouze mírné pálení (800-1200°C), které musí být ovšem dostatečně dlouhé, aby došlo k rozkladu uhličitanu, avšak pod teplotu slinutí. Vzniklá hmota se následně nehasí, ale mele. Vzniká tak pevné pojivo s dlouhou životností.

Cement se balil do 60 kilogramových pytlů nebo 250 kilogramových sudů.

Přírodní cement se dá rozdělit do tří skupin podle doby tuhnutí: rychlý (bez přidání písku, začíná tuhnout po 7 minutách po přidání vody), střední (tuhne zhruba mezi 7-15 minutami po přidání vody), pomalý (tuhne po více než 15 minutách po přidání vody) (tab. 1.).

Dle Varase je rozdělení částečně odlišné. Rychlý přírodní cement je vyráběn ze slínovce s příměsí jílu 25%-35 %, který se pálí na 1000-1200°C po dobu 12-20 hodin, tuhne do 30 minut; pomalý přírodní cement se vyrábí ze slínovce s příměsí jílu 40 %, který se pálí na 800-1000°C po dobu 8-12 hodin, tuhne za 30 minut-12 hodin. (Hughes a kol., 2007a, 2007b, 2009; Kozłowski a kol., in print; Varaz a kol., 2005; Weber a kol., 2008)



Obr. 2. Šachtová pec v Sandsend, Whitby (Hughes a kol., 2008)

Tab. 1. Pevnost v tlaku a tahu přírodního (pro porovnání i portlandského) cementu dle Rakouské normy (1878, 1890) (Kozlovski a kol., in print; Weber a kol., 2008)

čas	pevnost v tahu [MPa]			pevnost v tlaku [MPa]		
	přírodní cement		portlandský cement	přírodní cement		portlandský cement
	rychlý ≤ 15 min	pomalý > 15 min		rychlý ≤ 15 min	pomalý > 15 min	
po 7 dnech	≥ 0,4	≥ 0,5	≥ 1	x	x	x
po 28 dnech	≥ 0,8	≥ 1	≥ 1,5	≥ 6	≥ 8	≥ 15

4. Dělení vzdušných a hydraulických vápenných pojiv dle reakce s vodou

Vápna se dají dělit dle Vicata do pěti skupin dle reakce s vodou, respektive, jak se mění jejich objem po přidání vody a jaká je jejich konzistence po určitém časovém úseku (tab.2). (Vicát, 1997)

Tab. 2. Dělení vápen dle reakce s vodou (Vicat, 1997)

Bohatá	Po hašení běžným způsobem zvětšují svůj objem dvakrát i více. Jejich konzistence zůstává po ponoření stejná, jako byla v první den, i po letech. V čisté vodě se zcela rozpouštějí. Složení: vápenec s příměsí 1-6% křemíku, hliníku, hořčíku, železa ve zhruba stejném poměru zastoupení.
Chudá	Hašením se jejich objem výrazně nemění, nicméně je možné pozorovat mírné zvětšení či zmenšení objemu. Konzistence se s časem po ponoření nemění. V čisté vodě se rozpouštějí za přítomnosti nerozpustného zbytku. Složení: vápenec s příměsí 15-30% křemíku ve formě zrněk písku, hořčíku, oxidů železa a manganu ve zhruba stejném poměru zastoupení.
Mírně hydraulická	Tuhnou (odolávají tlaku prstem, tvar mění za vzniku trhlin) za patnáct až dvacet dnů po ponoření. Nadále tvrdnou, ale proces se po šesti až osmi měsících zpomaluje. Po jednom roce je jejich konzistence podobná tvrdému mýdlu. V čisté vodě se obtížně rozpouštějí. Při hašení se různě rozpínají (například jako bohatá, ale i jako chudá). Složení: vápenec s příměsí jílu, 8-12% hořčíku, železa, manganu. Oxidy železa a manganu mohou zcela chybět.
Hydraulická	Tuhnou za šest až osm dní po ponoření a dále tvrdnou do jednoho roku (nejvýrazněji do šesti měsíců). Jejich tvrdost je po šesti až dvanácti měsících podobná měkkým druhům hornin. Ve vodě se nerozpouštějí. Při hašení se chovají stejně jako chudá vápna. Složení: vápenec s příměsí 15-18% křemíku, hliníku, hořčíku, železa, manganu. Křemík je vždy více zastoupen. Oxidy železa, manganu a hořčíku mohou zcela chybět.
Silně hydraulická	Tuhnou za dva až čtyři dny po ponoření. Po jednom měsíci jsou velmi tvrdá a ve vodě zcela nerozpustná. Po úderu se břídlíchnatě odlupují. Při hašení se chovají jako vápna chudá. Složení: vápenec obsahující 20-25% křemíku, hliníku, hořčíku, železa, manganu. Křemík je vždy zastoupen více. Hořčík a mangan často chybí.

5. Umělá hydraulická vápna

Pokud není k dispozici přírodní zdroj hlinitého vápence (slínovce), dají se hydraulická vápna připravit i uměle. Jsou připravována dvěma metodami.

Nejlepší, zároveň však nejdražší (rok 1837) metodou je míšení bohatého a hašeného vápna s určitým množstvím jílu. Nejlepší jíly jsou ty nejjemnější a nejměkčí. Tato směs se poté pálí. Vzniká umělé vápno dvakrát pálené.

Druhá metoda je založena na nahrazování vápna měkkou vápnitou hmotou (například křídou). Ta se snadno rozdrťe a po přidání vody vzniká pasta. Je ovšem méně kvalitní, jelikož mechanickým rozrušením jílovitých materiálů se nedosáhne takové jemnosti jako při hašení. Nicméně se používá více, poněvadž jeho vlastnosti jsou zcela dostačující.

Tímto způsobem se hydraulické vápno vyrábělo v Meudonu poblíž Paříže z křídou a jílu od Vaugirard (obsahoval 63% křemíku, 28% hliníku, 7% oxidů železa a 2% ostatních příměsí). Suroviny se nejdříve

nadrtily na úlomky o velikosti pěsti, poté se mlely v kruhové pánvi o průměru zhruba dvou metrů mlýnskými kameny, které byly připevněny na obruč a ta následně na středový sloup (jakýsi kolotoč). Celý systém byl poháněn dvěma koňmi a do pánve byla přiváděna voda. Po jeden a půl hodině bylo ze 4 dávek křídy a jedné dávky jílu vyrobeno 1,5 m² řídké kaše. Kaše se vypouštěla dnem pánve do jímek, kde se usazovala a přebytečná voda byla odpouštěna. Ze vzniklé hmoty byly formovány hranoly (přibližně 5 000 ks denně, 6 m² materiálu). Hranoly se umísťovaly do vysušovacích polic, kde v krátkém čase získaly potřebnou suchost a tvrdost pro následující proces pálení. Pokud nebyly dostatečně zbaveny vlhkosti, jejich hydraulické vlastnosti to značně omezovalo.

V 19. století se v Paříži cena 1 m² umělého vápna vyrobeného první metodou pohybovala okolo 40 franků, vyrobeného druhou metodou okolo 30 franků. (Vicat, 1997)

6. Aditiva s pucolánovými vlastnostmi

Jedná se o křemičité a hlinitokřemičité látky, které nemají žádné nebo jen velmi slabé pojivové vlastnosti, ale v jemně mleté formě za přítomnosti vody chemicky reagují s hydroxidem vápenatým a tvoří hmotu, která má významné pojivové vlastnosti.

Jsou to materiály jak přírodní - rozsivková zemina, sopečný popel, tufy, tufity (používané v okolí Neapole, ostrově Santorin), rýnský trass; materiály přírodní teplotně upravené-kalcinované jíly, kalcinované jílovité břidlice; tak materiály uměle vyrobené (většinou odpadní nebo vedlejší produkty průmyslového zpracování různých materiálů)-granulovaná vysokopecní struska, matakaolin.

V dřívějších dobách se využívaly i rozdrčené hliněné střepy. (Malhotra a Kumar Mehta, 1996)

7. Výroba přírodního cementu a jeho fázové složení

Přírodní cement se vyrábí pálením slínovců v teplotním rozmezí 900-1200 °C. Eckel odvozuje teplotu výpalu podle cementačního indexu (rovnice 1.), CI 2 odpovídá zhruba 900 °C. Čím vyšší index je, tím nižší musí být teplota výpalu.

Doba pálení by měla být 30-72 hodin. Závislost velikosti maximální teploty a času výpalu znázorňuje tabulka 3. Tato doba ovšem zahrnuje i cyklus roztápění, prohřívání a ochlazování. Pasley (1830) doporučuje vypalovat 2-3 hodiny do červena. Ovšem většinou byla doba i teplota odhadována empiricky.

Důležitými procesy, které musí během pálení proběhnout, jsou rozklad kalcitu na vápno, dehydratace a rozklad jílových minerálů na amorfní alumosilikáty a reakce vápna s křemenem a rozloženými produkty jílových minerálů. Těmito reakcemi vzniká dikalcium silikát (belit-směs dvou strukturních modifikací α' a β) a za vyšší teploty kalcium alumosilikát (gehlenit C₂AS), dále je zde přítomen i anhydrit (do 3%).

Při pokračujícím pálení se obsah kalcitu, křemene, amorfních produktů jílových minerálů a anhydritu zmenšuje. Naopak se zvyšuje obsah volného vápna, gehlenitu a belitu (α' -belit je dominantní za nižších teplot, při stoupající teplotě dochází k přeměně na β -belit) (obr. 3.). Proto při výrobě velmi

záleží na teplotě, za nižších teplot má přírodní cement větší pevnost. Nejlepší obsahují maximum α -belitové komponenty. Naopak více amorfních fází a kalcitu poukazuje na nedokonalé vypálení.

Chemické složení anglických přírodních cementů, vyrobených z různých zdrojů, ukazuje obrázek 4.

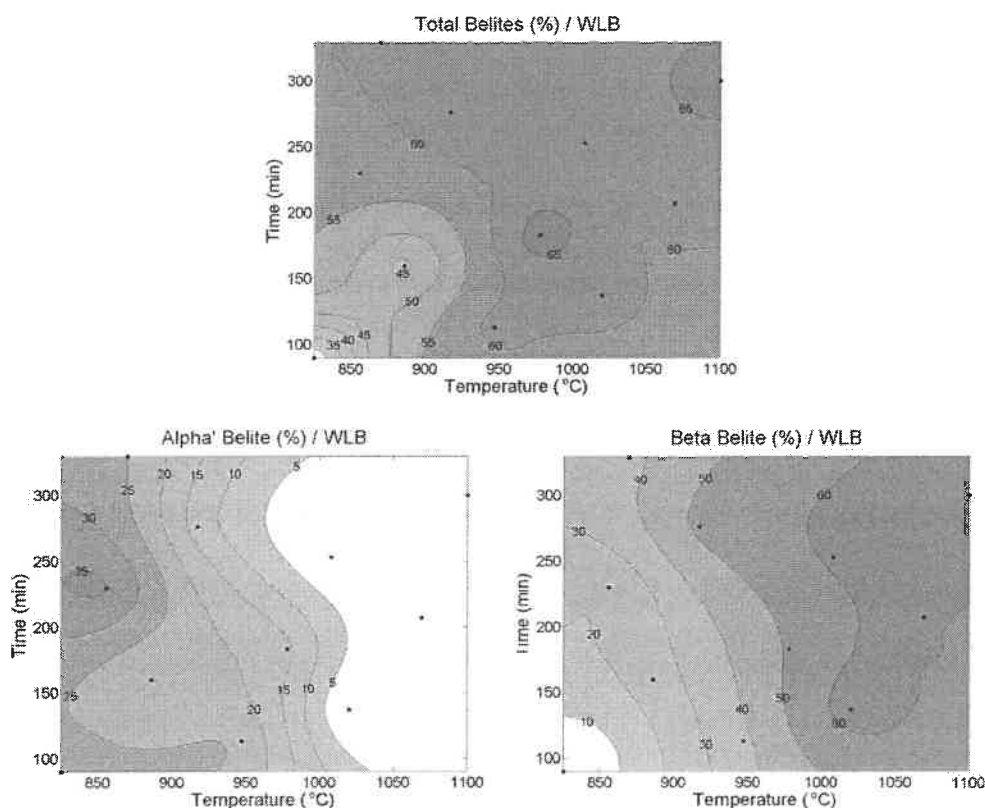
Při pálení se také mění barva vzniklé směsi, při nízkém stupni je žlutá až hnědá, při vysokém stupni matně růžová. (Hughes a kol., 2007a, 2007b, 2008, 2009; Kozłowski a kol., in print; Pasley 1830; Weber a kol., 2007)

Rovnice 1. Cementační index, CI (Hughes a kol., 2008, 2009; Weber a kol., 2008)

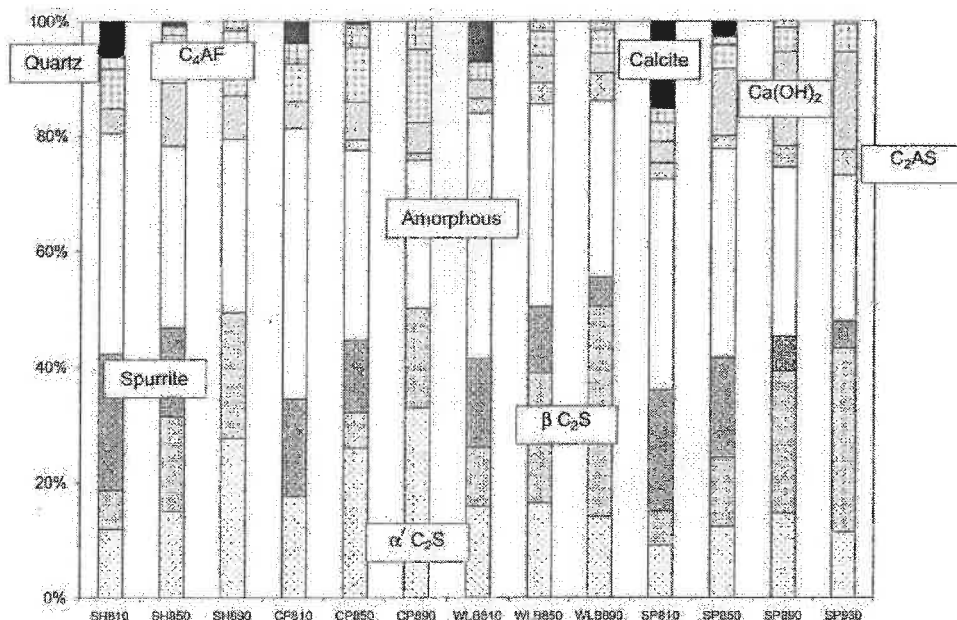
$$CI = (2,8 \times SiO_2 + 1,1 \times Al_2O_3 + 0,7 \times Fe_2O_3) / (CaO + 1,4 \times MgO) \quad (1)$$

Tab. 3. Závislost velikosti maximální teploty a času výpalu (Hughes a kol., 2008)

teplota [°C]	825	856	870	886	917	947	960	978	1008	1020	1069	1100
Čas [min]	90	160	330	230	276	113	315	183	253	137	207	300



Obr. 3. Závislost množství belitu a jeho polymorfů na teplotě výpalu (Hughes a kol., 2008)



Obr. 4. Chemické složení anglických přírodních cementů, vyrobených z různých zdrojů; zdroj surovin: SH-Sheppey, CP-Cobbolds Point, WLB-Whitby, SP-Speeton (Hughes a kol., 2009)

8. Složení a vlastnosti malt z přírodního cementu

Obsah plniv je různý od 20-25% (malta ručně zpracovaná, odlévané prefabrikáty) do 40-50% (omítková malta). Mineralogické složení plniv je závislé na původu (odráží místní geologické podmínky, obr. 5).

Mikrostruktura základní hmoty přírodního cementu obsahuje významné množství jemných zapouzdřených nehydratovaných zbytků původního cementu. V některých případech i více než inertních plniv. Neúplně hydratovaná zrna belitu (C_2S) (hlavní hydraulická složka přírodního cementu) jsou nejčastější, dále gehlenit (C_2AS), rankinit (C_3S_2), wollastonit (CS) a řada pevných roztoků v systému SiO_2 -CaO- Al_2O_3 - Fe_2O_3 .

Díky nehydratovaným zrnům se dají rozčlenit do tří skupin na základě stupně vypálení (přepálené, dobře vypálené, nedopálené). Rozdílný stupeň vypálení stejné vsázky je způsoben přirozenou nehomogenitou přírodního materiálu a teplotním gradientem uvnitř pece. Tyto nehydratované zbytky hrají velkou roli ve vlastnostech malty, stejně jako plniva pojí silně okolní hydratovanou základní hmotu cementu. Jejich maximální velikost je okolo jednoho milimetru a indikují poměrně hrubé rozemletí přírodního cementu.

Historické malty z přírodního cementu bývají často silně karbonatizovány.

Malta z přírodního cementu umožňuje použití daleko silnější vrstvy (2-50 mm), než je tomu u vápenných malt (10-12 mm), díky mnohem menší ztrátě objemu při tuhnutí. Lze je nanášet v jedné vrstvě přímo na zdivo nebo několik vrstev po sobě (obvykle dvě) (sendvičová struktura). Při opakovaném nanášení je svrchní vrstva jemnější než vnitřní. Obvykle byla ošetřována vápnem, později olejovými barvami a po roce 1850 cementovým mlékem (většinou nebarvena).

Výrazná je u těchto malt jejich pórovitost (30-40%), vysoká mechanická pevnost a životnost.

Malty s velikostí pórů do 0,2 μm jsou velmi dobře hydratované, u malt s velikostí pórů okolo 1 μm došlo k silnému vystavení na vzduch a jejich hydratační proces byl přerušen vypařováním vody.

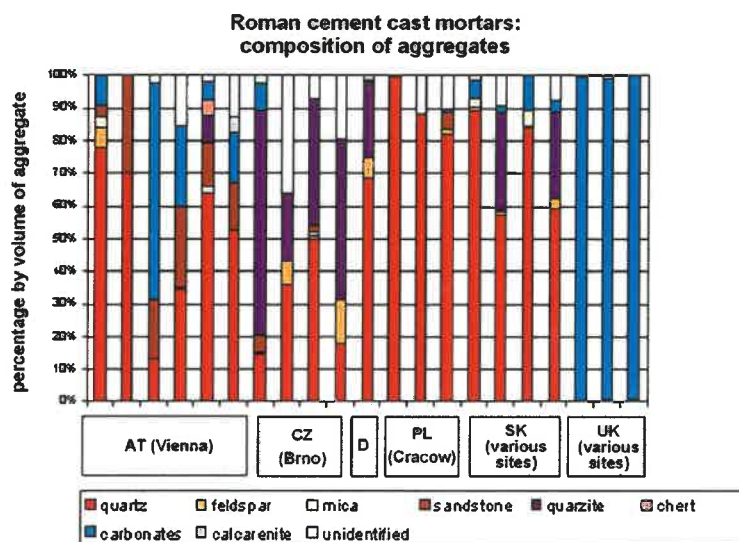
K dalším vlastnostem patří vysoká pevnost a modul pružnosti, ale i vysoká pórovitost. Po přidání vápna klesá pevnost, avšak vzrůstá pružnost, pórovitost, schopnost absorbovat vodu a propustnost par (tab. 4.).

Poměr voda/cement v maltách bývá z pravidla 0,65-1,0.

Hydratace a zvyšování pevnosti se odehrává ve dvou krocích. První krok tvrdnutí (zvýšení pevnosti) se odehrává během několika minut po počátečním utužení. Po šesti hodinách dosahuje zhruba 4 MPa. Je to způsobeno vznikem krystalů (C-A-H) hydrátů. Druhý krok vede po různě dlouhé neaktivní periodě závisující na typu přírodního cementu ke zvyšování pevnosti na hodnotu přesahující 20 MPa v tlaku. Zpravidla je však této hodnoty dosaženo po jednom roce.

Vývoj pevnosti také ovlivňuje teplota vypalování (obr. 6.). Další zvyšování pevnosti probíhá hydratací belitu (α' je reaktivnější než β), která umožňuje vznik kalcium silikátu (C-S-H gel). Postupně se malty zřejmě ještě více vytvrzují, jelikož malty staré zhruba okolo sta let dosahují pevnosti 50 MPa v tlaku (tab. 4.).

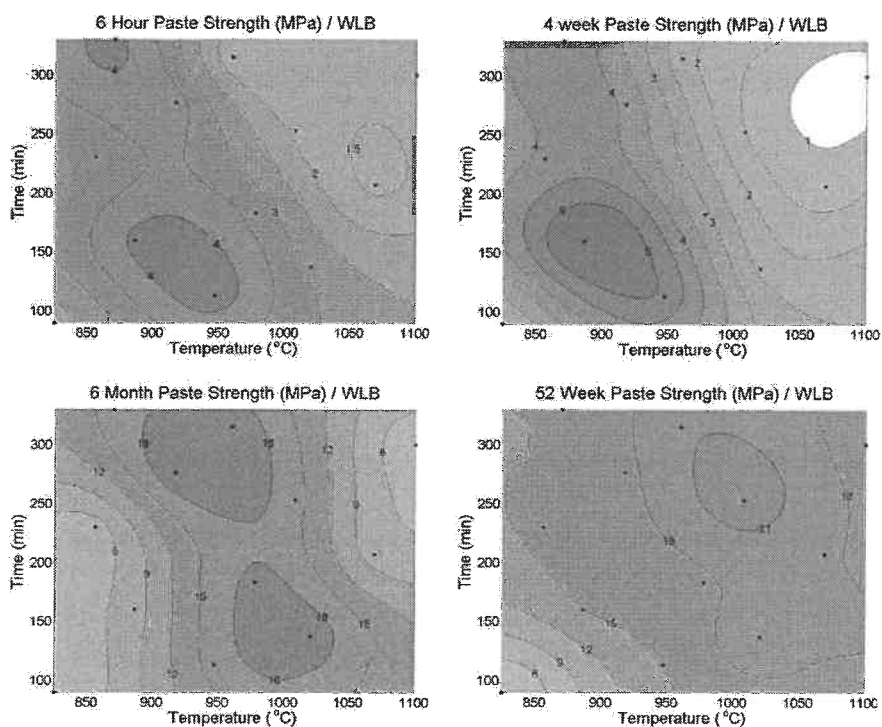
V rychle tvrdnoucí základní hmotě přírodního cementu vznikají při hydrataci typické pórové struktury. Z měření rtuťovou porozimetrií vyplývá, že distribuce velikosti pórů je přibližně unimodální. S rostoucí dobou vytvrzování dochází ke zmenšování póru v pórových strukturách na minimum. Z počátku rychlou produkcí a růstem C-A-H fází jsou pórové struktury relativně otevřené-rozměr pórů je 0,2-0,8 μm. Během latentní periody zůstává velikost nezměněna. Poté se původní větší póry zaplňují C-S-H krystaly a jejich velikost se zmenšuje až na 0,02 μm. Vývoj pórové struktury velmi dobře koreluje se změnou měrného povrchu, který je ovlivněn pohlcováním vody. Prvotní struktura tvořená rychlým růstem C-A-H fází nepřesahuje měrný povrch 20 m²/g, vznikem C-S-H krystalů se měrný povrch zvětšuje na hodnotu 120 m²/g. (Hughes a kol., 2008, 2009; Kozłowski a kol., in print; Tislova a kol., 2009; Vyskocilova a kol., 2007; Weber a kol., 2008)



Obr. 5. složení plniv v maltách (Weber a kol., 2008)

Tab. 4. Fyzikální a mechanické vlastnosti historických malt z přírodního cementu (Kozłowski a kol., in print; Weber a kol., 2008)

historické štuky z románského cementu	pevnost v tlaku [MPa]	pevnost v tahu [MPa]	modul pružnosti [GPa]	objemová hmotnost [g.cm ⁻³]	otevřená (efektivní) pórovitost [objemová %]	nasákavost působením kapilární vztlakovosti [kg.m ⁻² .h ^{1/2}]	propustnost vodní páry 10 ⁻¹⁰ [kg.m ⁻² sPa]
omítka (s vápnem)	11	0,6	5,4	1,43	39	23	11
omítka (jen z románského cementu)	38 +/- 19	1,6 +/- 0,8	21 +/- 10	1,7 +/- 0,04	28 +/- 9	9 +/- 4	4
prefabrikáty lité do forem	44 +/- 7	2,1 +/- 1,5	17 +/- 1	1,64 +/- 0,02	31 +/- 1	7 +/- 0,5	3



Obr. 6. Závislost vývoje pevnosti na podmínkách výpalu (Hughes a kol., 2008)

9. Metody identifikace pojiv a plniv malt

K získání kvalitativního mineralogického a chemického složení se používají následující metody:

9. 1. Rentgenová difrakce (XRD)

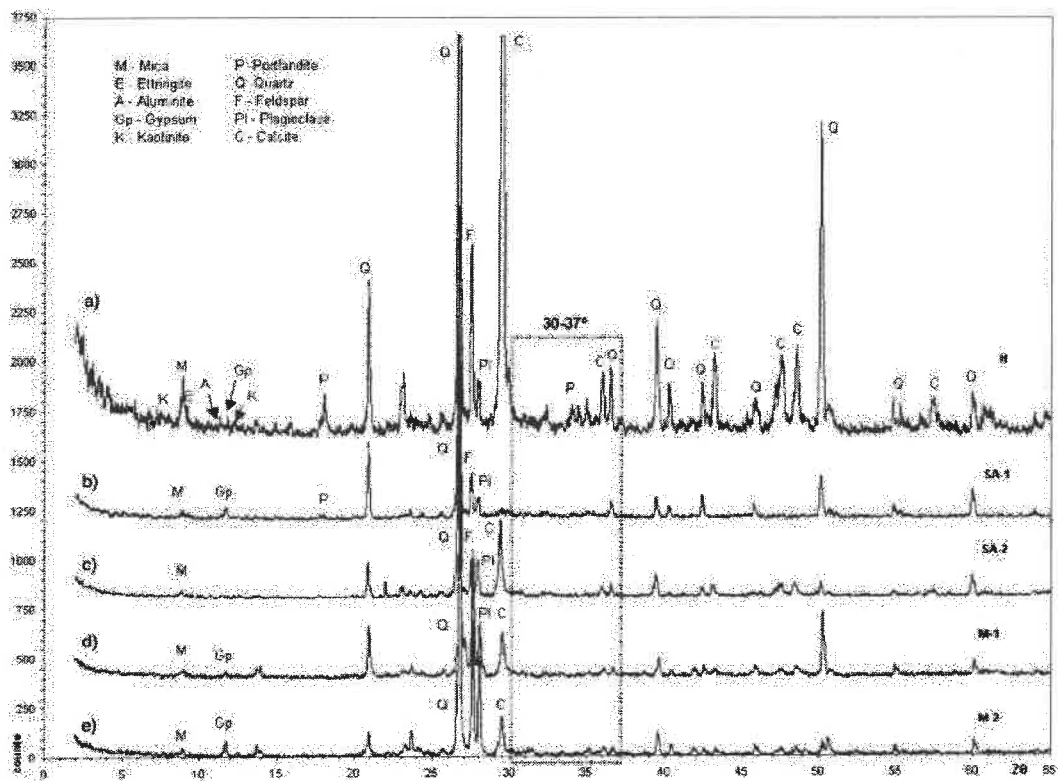
Tato metoda se používá k identifikaci krystalických minerálních fází malt (obr. 7.), jak plniv, tak i pojiv.

Plniva tvoří křemen, K-žvec, plagioklas, slídy, jílové minerály (kaolinit) a kalcit. Všechn kalcit však nemusí pocházet primárně z plniv, ale může přecházet při hydrataci cementu z pojiv do plniv.

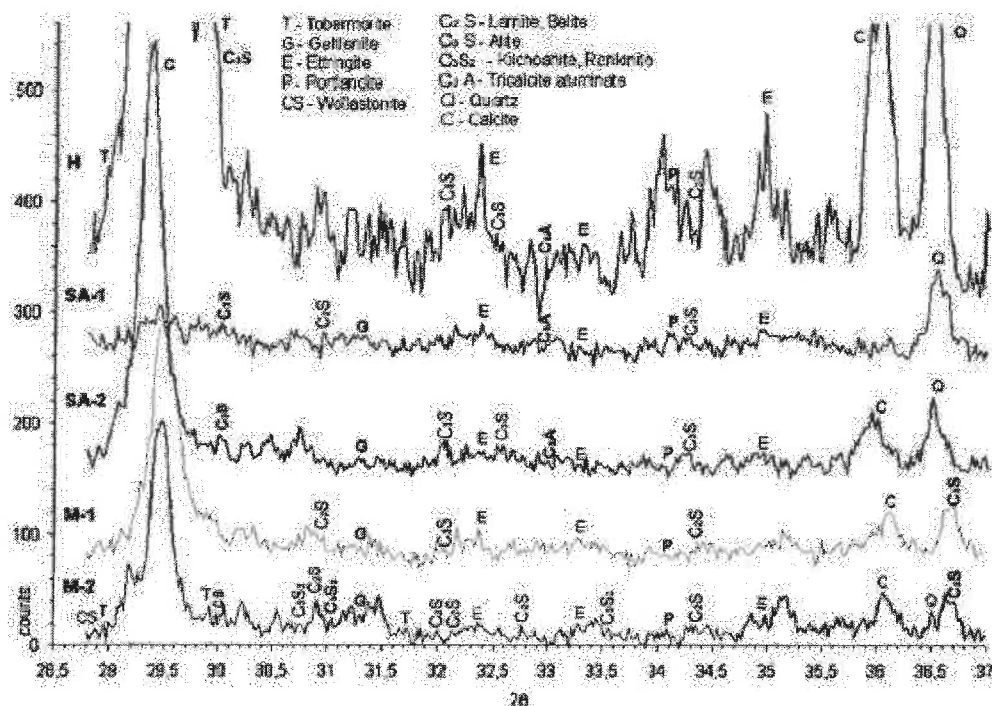
Rozsah difrakce vápenatých silikátů, které vnášejí hydraulické vlastnosti do pojiv, je 30° - 37° (obr. 8.). V přírodním cementu je to především C_2S (belit nebo larnit), C_2AS (gehlenit), tobermorit (CSH). V tzv. pomalém přírodním cementu se navíc nalézá wollastonit (CS), rankinit nebo kilchoanit (C_3S_2). Gehlenit (C_2AS) je v pomalém přírodním cementu přítomen ve větším množství než v rychlém přírodním cementu.

V portlandském cementu se tyto vápenaté silikáty vyskytují také s výjimkou gehlenitu, mizí ovšem bohatší křemíkem a vznikají bohatší vápníkem, jako je alit (C_3S). Portlandský cement obsahuje též daleko více vápníku, především v oblastech v kontaktu s vnějším prostředím (karbonatizace portlanditu na kalcit).

Dalšími minerálními fázemi, které se v maltách vyskytují a nepatří mezi silikáty jsou: trikalcium hlinitan (C_3A)-v přírodních cementech se nevyskytuje, v portlandském cementu v malém množství; portlandit ($Ca(OH)_2$) (vzniká hydratací karbonátů cementu)-vyskytuje se ve všech druzích cementů, hojnější je v maltách, kde nedocházelo ke kontaktu s vnějším prostředím (tudíž ke karbonatizaci na kalcit); sádrovec ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)-vyskytuje se převážně v pomalém přírodním cementu (vzniká při výpalu), do portlandského cementu se přidává jen malé množství až po výpalu, kvůli regulaci tvrdnutí; ettringit (Ca-Al sulfát)-vyskytuje se vzácně v obou typech cementů, jeho význam je však zanedbatelný díky rostoucímu znečištění atmosféry sírou.



Obr. 7. Rentgenový difraktogram cementových malt (prášková frakce); M-1-rychlý přírodní cement, M-2-pomalý přírodní cement, SA-1-starý portlandský cement (bez kontaktu s okolním prostředím), SA-2-starý portlandský cement (kontakt s okolním prostředím), H-moderní portlandský cement (Varas a kol., 2005)



Obr. 8. Rentgenový difraktogram cementových malt (prášková frakce) v intervalu 30°-37°; M-1-rychlý přírodní cement, M-2-pomalý přírodní cement, SA-1-starý portlandský cement (bez kontaktu s okolním prostředím), SA-2-starý portlandský cement (kontakt s okolním prostředím), H-moderní portlandský cement (Varas a kol., 2005)

9. 2. Fourierova transformace infračervené spektroskopické analýzy (FTIR)

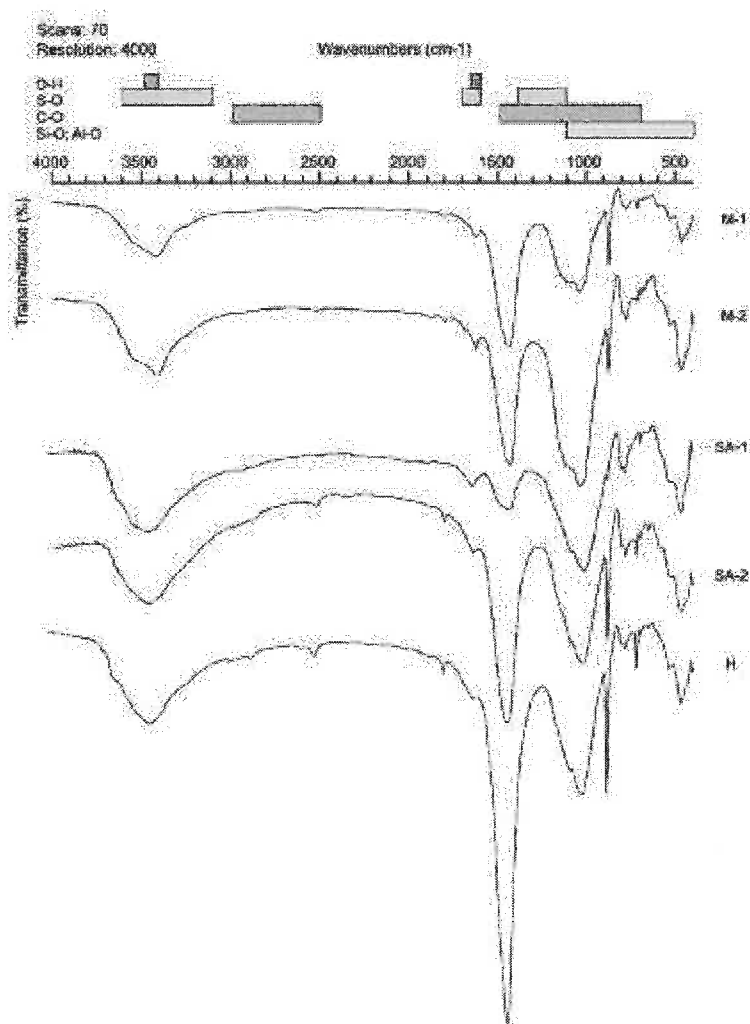
Slouží především ke zjištění chemismu charakteristických látek pojiv (např. uhličitanu vápenatého, sádrovce, silikátů, vody).

Pásmo 1100-400 cm^{-1} odpovídá křemíku a hliníku (případně skupinám Si-O, Si-O-Si, Al-O, Al-O-Al), toto pásmo má velmi viditelné píky u pomalého přírodního cementu (je to způsobeno vyšším obsahem jílové příměsi v surovině a nižší teplotou výpalu, při které vzniká množství alumosilikátů), u rychlého přírodního cementu je velikost píků menší (menší příměs jílových minerálů v surovině, teplota výpalu je o 200° vyšší, vzniká méně alumosilikátů). Portlandský cement má velikost píků srovnatelnou s pomalým přírodním cementem, jelikož jeho doba tuhnutí je také delší (řadí se k pomalu tuhoucím cementům).

Pásmo 1300-1100 cm^{-1} , 1685-1620 cm^{-1} a 3600-3100 cm^{-1} patří síře (popřípadě skupině S-O) (vzniká jako residuum při výpalu slínovce), síra je zde však většinou vázána ve struktuře sádrovce, sádrovec je hojně zastoupen v přírodních cementech, nejvíce v pomalém přírodním cementu.

Pásmo 1500-700 cm^{-1} a 3000-2500 cm^{-1} patří vápníku (popř. Ca-O), který je nejčastěji zastoupen kalcitem (vzniká výpalem), jeho obsah je vysoký v portlandském cementu (nejvíce v moderním).

Pásmo 3450-3400 cm^{-1} a 1650-1620 cm^{-1} náleží konstituční vodě (O-H), v přírodním cementu jsou patrné bezvodé podmínky indikované malými píky v tomto pásmu na rozdíl od portlandského cementu. (Obr. 9.)



Obr. 9. Fourierova transformace infračervené spektroskopické analýzy vzorků malt; M-1-rychlý přírodní cement, M-2-pomalý přírodní cement, SA-1-starý portlandský cement (bez kontaktu s okolním prostředím), SA-2-starý portlandský cement (kontakt s okolním prostředím), H-moderní portlandský cement (Varas a kol., 2005)

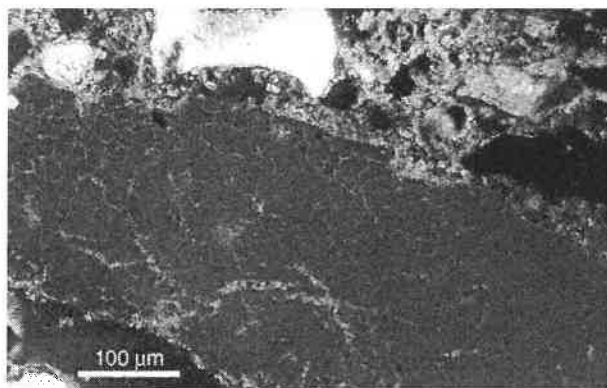
9. 3. Optická mikroskopie výbrusů (petrologická mikroskopie)

Slouží k určení petrologicko-mineralogického složení pojiv a plniv.

Důležitým poznatkem jsou reakce na kontaktech mezi pojivem a plnivem, které vedou ke strukturním a texturním změnám. Na okrajích zrn plniv vždy dochází k částečnému rozpouštění díky reakci s pojivem. Rozhodující je charakter tohoto kontaktu.

U rychlého přírodního cementu dochází ke vzniku opakních karbonatizovaných vlasových trhlinek (tzv. crazing; obr. 10.), je to výsledek rychlého vysušení. Výbrus pomalého přírodního cementu je průhledný a vykazuje daleko menší karbonatizaci, má značnou pórovitost vzniklou rozpouštěním, na kontaktu s plnivem dochází ke vzniku trhlin (tzv. fissuring, obr. 11.).

U malt z portlandského cementu záleží na tom, zda byly v kontaktu s okolím (došlo ke karbonatizaci) či nikoli. Obecně vliv okolního prostředí má nezanedbatelný dopad na charakter cementových malt. Pokud byly v kontaktu s okolním prostředím (hlavně CO_2), dochází ke karbonatizaci a vzniku pórů (omítky). Malty použité ke zdění (omezené působení CO_2) vykazují daleko menší karbonatizaci a pórovitost, vápník je zde přítomen ve formě CaO popř. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, což vede k silné alkalinitě pojiva (matrix) a k následnému rozpouštění zrn plniv (tzv. alkali-aggregate reakce; obr. 12.)



Obr. 10. Mikrofotografie (zkřížené nikoly)-crazing (malta z rychlého cementu) (Varas a kol., 2005)



Obr. 11. Mikrofotografie (zkřížené nikoly)-fissuring (malta z pomalého cementu) (Varas a kol., 2005)

9. 4. Rastrovací elektronická mikroskopie (SEM) s energeticky disperzní rentgenovou spektrometrií (EDX); SEM-EDX

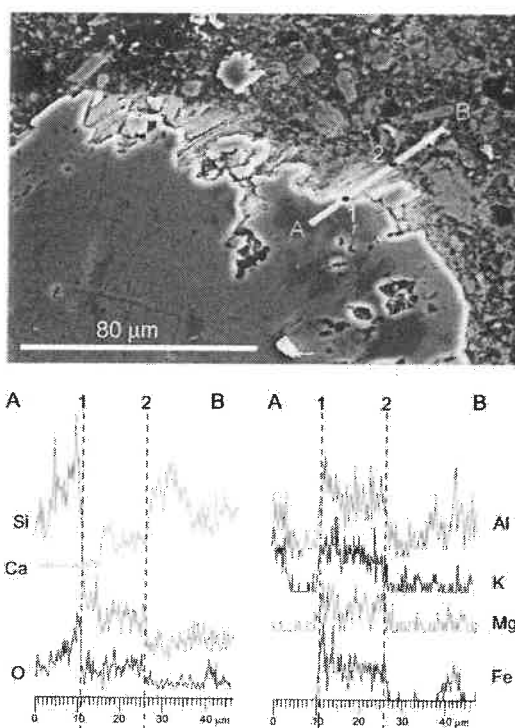
Využívá se k analýze pojiv. S její pomocí lze rozpoznat morfologické a chemické odlišnosti pojiv přírodního cementu (lze rozlišit pomalý i rychlý) a portlandského cementu.

Jak již bylo uvedeno, okraje plniv se rozpouštějí vlivem zásaditosti (alkalinity) pojiva v jakémkoli druhu malty bez závislosti na použitém cementu. Mezi okraji plniva a pojivem (matrix) vzniká přechodná zóna, která je ve specifických částech obohacena specifickými prvky oproti okolní hmotě. Blízko u okrajů zrn plniva je hmota obohacena o křemík a kyslík, přibližováním k přechodné zóně naopak koncentrace křemíku a kyslíku rychle klesá. Uvnitř přechodné zóny obsah křemíku nadále klesá, kyslík již svůj obsah nemění, vápník zde začíná svůj obsah navyšovat. Další prvky jako hliník, draslík, hořčík, železo mají zvýšené obsahy pouze v přechodné zóně, nikoliv na kontaktech plniva či pojiva s přechodnou zónou (obr.12.).

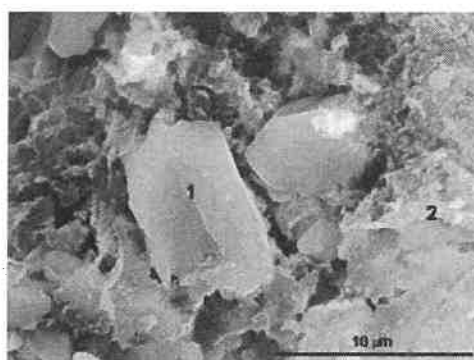
Pomalý přírodní cement je obohacen o křemík ($Si > Ca$), vznikají zde vločkovité a lupenité útvary (obr. 13.). Hexagonální útvary odpovídají sádrovci, viditelná je také absence karbonátů (kalcitu).

U rychlého přírodního cementu je ve větším množství přítomen vápník ($Ca > Si$), vznikají kulovité a jehlicovité útvary (obr. 14.). Jehlicovité útvary jsou tvořeny C_3S a C_4S , kulovité, tvořené C_2S (belit), jsou hojnější.

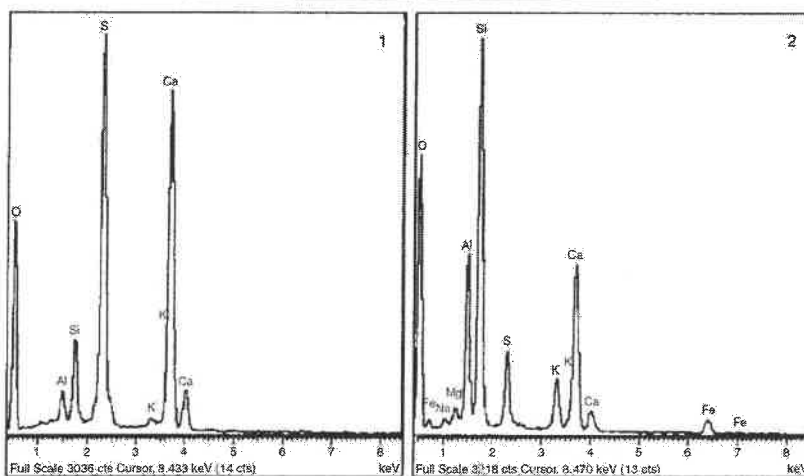
Portlandský cement je bohatší vápníkem, vznikají vláknité a jehlicovité útvary. Vlákenné jsou tvořeny C_3S (alit), jehlicovité sulfátem (např. ettringit) (obr. 15.). (Varas a kol., 2005; Weber a kol., 2008)



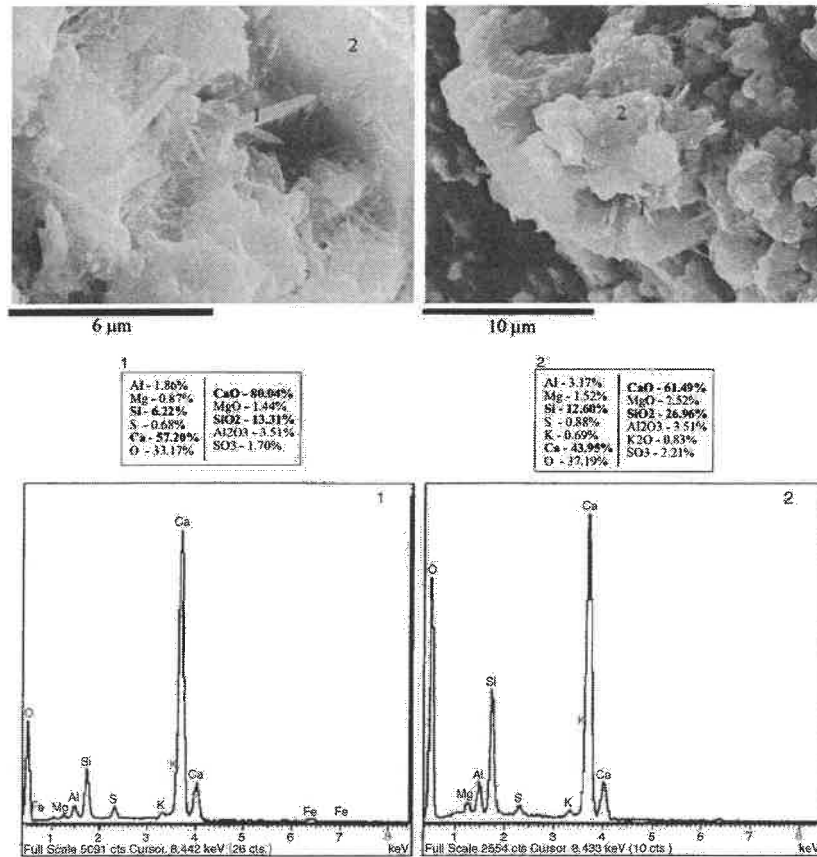
Obr. 12. SEM-EDX analýza přechodné zóny, alkali-aggregate reakce (Varas a kol., 2005)



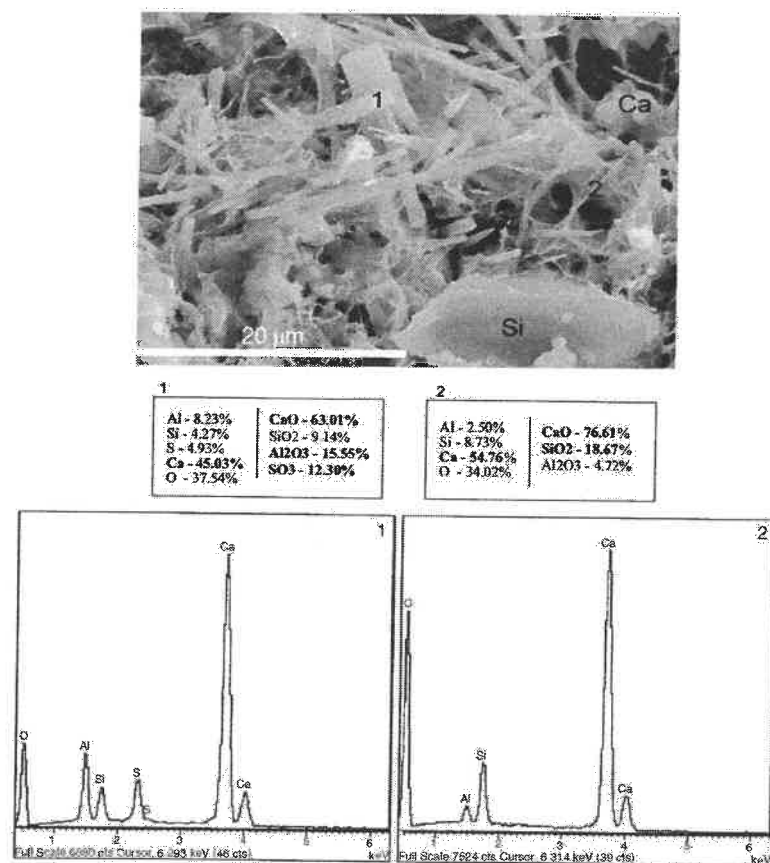
1		2	
Al - 1.59%	CaO - 38.23%	Al - 7.52%	CaO - 21.49%
Si - 4.37%	SiO2 - 9.35%	Mg - 0.66%	MgO - 1.10%
S - 19.58%	Al2O3 - 3.01%	Si - 23.62%	SiO2 - 50.52%
K - 0.43%	K2O - 0.52%	S - 0.46%	Al2O3 - 14.22%
Ca - 27.32%	SO3 - 48.89%	K - 4.33%	K2O - 5.22%
O - 46.70%		Na - 0.55%	Na2O - 0.73%
		Ca - 15.36%	Fe2O3 - 5.58%
		Fe - 3.90%	SO3 - 1.14%
		O - 43.60%	



Obr. 13. SEM-EDX analýza pojiva pomalého cementu; 1-sádrovec, 2-vápenaté silikáty (Varas a kol., 2005)



Obr. 14. SEM-EDX analýza pojiva rychlého cementu; 1, 2 vápenaté silikáty (Varas a kol., 2005)



Obr. 15. SEM-EDX analýza pojiva portlandského cementu; 1-ettringit, 2-alit (Varas a kol., 2005)

10. Použití přírodního cementu a jeho degradace

Přírodní cement se hojně využíval na omítky (obr. 16.), štukatury, plastiky (obr. 17.) a k výrobě do forem litých dekoračních prefabrikátů (obr. 18, 19, 20.).

Oproti sádře je přírodní cement odolnější při použití v exteriérech.

Pro lité prefabrikáty se používal rychlý přírodní cement odlévaný do forem z živočišného lepidla. Obvykle byly duté, ke zdivu upevněné železným hřebem. Výrobky zůstávaly obvykle nebarvené, jelikož jejich přirozená barva již byla narůžověle hnědá či tmavě hnědá. Poměr cement/plniva se pohybuje nejméně od 2:1, lépe 3:1. Velikost zrn plniv bývá maximálně do 1 cm. Čím více mají zrna zaoblenější tvar, tím lepší mají vlastnosti. Plniva je třeba používat zcela suchá, jelikož přírodní cement je velice citlivý na vlhkost. Ideální poměr voda/cement je 0,65. Po vlití do formy dochází v maltě k exotermické reakci, kdy teplota roste až ke 40°C, po zhruba 30 minutách je možné výrobek z formy vyjmout a skladovat jej několik týdnů v prostorách s dostatečnou vlhkostí, kvůli probíhající hydrataci cementu a dosažení vyšší pevnosti. Tuhnutí je možné zpomalit přidávkem kyseliny citronové (0,2-0,5 % kyseliny ve vodě) o několik minut.

Pro omítkové účely je poměr cement/plniva 1:1,5-1, maximální velikost zrn plniv je do 4 mm, poměr voda/cement 0,6. Opět je možné tuhnutí zpomalit přidavkem kyseliny citronové (0,5 % kyseliny ve vodě). Tloušťka omítek z přírodního cementu se pohybuje od 3 do 60 mm, aplikuje se na předem zvlhčený povrch, díky rychlému utužení (do 30 min) lze vytvářet omítky různě zdobené (profily, drážky, žlábký, ornamenty).

Ke zpomalení tuhnutí lze použít i citronan draselný, 0,6 % citronanu draselného ve vztahu k hmotnosti suchého cementu.

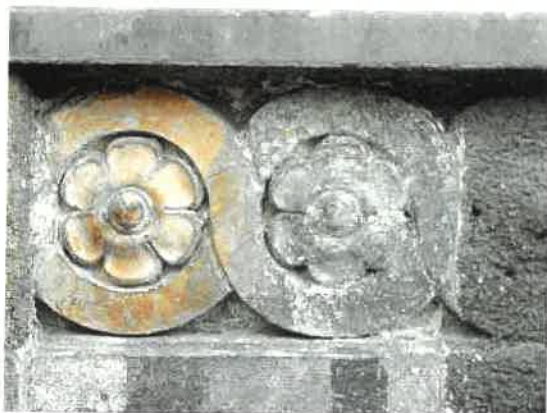
V městských zástavbách dochází na objektech s omítkami z přírodního cementu ke vzniku černých potahů/krust, tvořených sulfáty. Je to způsobeno přítomností SO_2 a SO_3 v atmosféře, kdy při kontaktu s omítkou dochází k povrchovému zvětvávání. Vnitřním zdrojem sulfátů může být přítomnost pyritu v pojivu, který může podléhat oxidaci. Ve vodě rozpustné sulfáty mohou reagovat s vápnatými hlinitany za vzniku ettringitu a sádrovce, především růst krystalů ettringitu v pórech malt (vznik velkého tlaku) může způsobovat mechanické poničení hmoty pojiv. (Gosselin a kol., 2009; Hughes a kol., 2007c, 2009; Kozłowski a kol., in print; Pecconi a kol., 2005; Sabbioni a kol., 2001)



Obr. 16. Fasáda z omítky z přírodního cementu (přízemí, přirozená barva); Vídeň (Weber a kol., 2008)



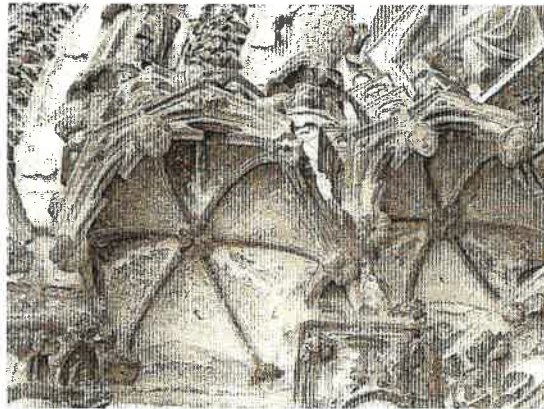
Obr. 17. ornament vyrobený z přírodního cementu (Hughes a kol., 2009)



Obr. 18. Do forem lité dekorační prefabrikáty (Weber a kol., 2008)



Obr. 19. Do forem lité dekorační prefabrikáty; Obchodní akademie v Krakově (Hughes a kol., 2008; Weber a kol., 2008)



Obr. 20. Do forem lité dekorační prefabrikáty; katedrála Bourges (Francie) (Gosselin a kol., 2009)

11. Závěr

Přírodní cement je anorganické pojivo, které se vyrábí ze slínovce (jílovitý vápenec s obsahem jílu alespoň 25 %). Slínovec je drcen a poté se pálí v šachtových pecích.

Teplota výpalu a setrvání suroviny v peci je závislé na množství jílu ve vápenci. Čím nižší obsah jílu v surovině, tím vyšší teplota a delší doba výpalu. V každém případě se však teplota pohybuje v rozmezí 800°C-1250°C, tedy pod mez slinutí, při vyšší teplotě by již vznikala hlavní hydraulická fáze portlandského cementu-alit. Základní hydraulickou fází přírodního cementu je belit.

Doba výpalu je opět závislá na složení suroviny a pohybuje se od 8-20 hodin. Směs vzniklá výpalem se poté mele.

Po přidání vody přírodní cement tuhne, doba tuhnutí (30 min až několik hodin) je opět závislá na obsahu jílu v surovině, při nižším obsahu jílu tuhne do 30 min.

K identifikaci různých druhů pojiv se jeví jako nejlepší užití analytické metody SEM-EDX, která umožňuje rozlišení jak chemického, tak morfologického charakteru.

Výhodou použití přírodního cementu je jeho přirozená barevnost, díky níž nevyžaduje barvení.

Je používán především na fasády, výzdoby v podobě ornamentů a výrobu prefabrikátů litých do forem. Jeho rychlá doba tuhnutí umožňuje vytvářet typické hrany a ostrá zakončení výzdob. V exteriérech je odolnější a trvanlivější oproti výrobkům ze sádry.

V současné době se na povrchu těchto fasád objevuje nežádoucí černý potah, který je tvořen sulfáty. Ty vznikají reakcí oxidů síry přítomných v ovzduší a pojiva.

12. Použitá literatura

- Bárta R., 1961. Chemie a technologie cementu. NČSAV, Praha
- Gosselin C., Verges-Belmin V., Royer A., Martinet G., 2009. Natural cement and monumental restoration. *Materials and Structures* 42: 749-763
- Gregerová M., 1996. Petrografie technických hmot. Masarykova univerzita, Brno
- Hlaváč J., 1988. Základy technologie silikátů. SNTL/Alfa, Praha
- Hughes D. C., Jaglin D., Kozłowski R., Mayr N., Mucha D., Weber J., 2007a. Calcination of marls to produce Roman cement. *Journal of the American Society for Testing Materials International* (Vol 4, No 1)
- Hughes D. C., Swann S., Gardner A., 2007b. Roman cements Part 1: Its Origins and Properties. *Journal of Architectural Conservation* 13(1): 21-37
- Hughes D. C., Swann S., Gardner A., 2007c. Roman cements Part 2: Stucco and decorative elements, a conservation strategy. *Journal of Architectural Conservation* 13(3): 41-58
- Hughes D. C., Sugden D. B., Jaglin D., Mucha D., 2008. Calcination of Roman cement: a pilot study using cement-stones from Whitby. *Construction and building materials* 22(7): 1446-1455
- Hughes D. C., Jaglin D., Kozłowski R., Mucha D., 2009. Roman cement-Belite cement calcined at low temperature. *Cement and Concrete Research* 39: 77-89
- Kozłowski R., Hughes D. C., Weber J., in print. Roman cement-key materials of the built heritage of nineteenth century.
- Malhotra V. M., Kumar Mehta P., 1996. *Puzzolanic and Cementitious materials*. Gordon and Breach publishers
- Pasley C. W., 1830. Observations, deduced from experiment, upon the natural water cement of England, and on the artificial cement, that may be used as substitutes for them. Printed by authority, at the Establishment for Field Instruction, London
- Pecconi E., Malesani P., Bellucci B., Fratini F., 2005. Artificial stones utilised in Florence historical palaces between the XIX and XX centuries. *Journal of Cultural Heritage* 6: 227-233

- Sabbioni C., Zappia G., Riontino C., Blanco M. T., Aguilera J., Puertas F., Van Balen K., Toumbakari E. E., 2001. Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars. *Atmospheric Environment* 35: 539-548
- Tislova R., Kozłowska A., Kozłowski R., Hughes D. C., 2009. Porosity and specific surface area of Roman cement pastes. *Cement and Concrete Research* 39: 950-956
- Varas M. J., Alvarez de Buergo M., Fort R., 2005. Natural cement as the precursor of Portland cement: methodology for its identification. *Cement and Concrete Research* 35: 2055-2065
- Vicat L. J., 1997. A practical and scientific treatise on calcareous mortars and cements, artificial and natural. Donhead Publishing Ltd, Shaftesbury (reprint z r. 1837)
- Vyskocilova R., Schwarz W., Mucha D., Hughes D. C., Kozłowski R., Weber J., 2007. Hydration processes in pastes of Roman cement and natural American cements. *Journal of the American Society for Testing Materials International* (Vol 4, No 2)
- Weber J., Gadermayr N., Kozłowski R., Mucha D., Hughes D. C., Jaglin D., Schwarz W., 2007. Microstructure and mineral composition of Roman cements produced at defined calcination conditions. *Mater. Charact.* 58: 1217-1228
- Weber J., Gadermayr N., Bayer K., Hughes D., Kozłowski R., Stillhammerova M., Ullrich D., Vyskocilova D., 2008. Roman cement mortars in Europe's architectural heritage of the 19th century. *Natural cement 1494*: 69-83 (American Society for testing and materials Special Publication)