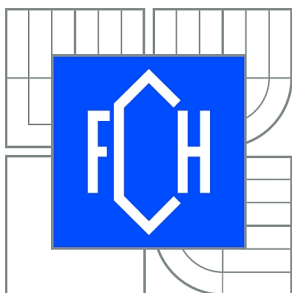




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

LATEXEM MODIFIKOVANÉ CEMENTOVÉ KOMPOZITY

LATEX MODIFIED CEMENT COMPOSITES

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. MICHAL KUNC

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.

BRNO 2013

ABSTRAKT

Předmětem disertační práce je studium fyzikálně-mechanických vlastností a tvorba prototypu samorozlivného polymercementového kompozitu z oblasti ternárního pojivového systému PC-CAC-C \bar{S} modifikovaného chemickými přísadami (aditivy) a polymerními látkami.

Práce systematicky popisuje ve čtyřech krocích optimalizaci kompozitu s ohledem na jeho klíčové vlastnosti. Experimentální práce byla zaměřena na sledování vlivu složek kompozitu na vybrané výsledné vlastnosti a pro hlubší pochopení vlivů jednotlivých komponent systému byly prozkoumány základní fyzikálně-mechanické a strukturní vlastnosti a jejich případné závislosti (pevnost v tlaku, porozita, tokové vlastnosti, doby tuhnutí). Jako doplňkové metody studia byly na vybraných kombinacích použity metody kvantifikující existenci nově vzniklého hydratačního produktu – ettringitu (XRD, SEM s EDS, kalorimetrie, dilatometrie).

Na základě systematického postupu za využití zkušebních postupů a měřících metod byl úspěšně vyvinut funkční prototyp samorozlivného polymercementového kompozitu.

ABSTRACT

The subject of dissertation is a study of physic-mechanical properties and development of self-leveling polymer-cement composite of the ternary binder system PC-CAC-C \bar{S} modified with chemical additives and polymeric substances.

The dissertation systematically describes a four-step optimalization of the composite considering its key properties. Experimental part has been focused on monitoring the impact of composite components on selected final properties. Basic physico-mechanical, structural properties and its relations (compressive strength, porosity, flow abilities, setting times) have been analyzed for deeper understanding of the effects of individual composite components. Methods which quantify the existence of the newly formed hydration product – ettringite (XRD, SEM with EDS, calorimetry, dilatometry) has been chosen as additional study methods on selected combinations.

A working prototype of self-leveling polymer-cement composite was successfully developed based on systematic process and using of testing procedures and measuring methods.

KLÍČOVÁ SLOVA

Ternární systém, smrštění, porozita, samonivelační kompozit, latex, polymermalta

KEYWORDS

Ternary system, shrinkage, porosity, self-leveling composite, latex, polymer-modified mortar

KUNC, M. Latexem modifikované cementové kompozity. Brno, 2013. 143 s. Disertační práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie materiálů. Školitel disertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis doktoranda

Poděkování

Děkuji svému školiteli prof. Ing. Jaromíru Havlicovi za odborné rady, podněty i čas. Dále děkuji za pomoc při úpravách softwarového vybavení Ing. Josefu Slezákovi (FEKT VUT Brno). V neposlední řadě děkuji rodině za poskytnutí důležitého zázemí, bez kterého by nemohla tato práce vzniknout.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	CÍLE PRÁCE.....	8
3	TEORETICKÁ ČÁST	9
3.1	Složky polymercementové malty	9
3.2	Hydratace složek ternárního systému.....	15
3.3	Modifikace cementového kompozitu ztekucujícími přísadami.....	22
3.4	Modifikace cementového kompozitu polymery.....	24
3.5	Modifikace cementového kompozitu aditivou	28
3.6	Tayloring samonivelační polymercementové malty	29
3.7	Popis hlavních použitých metod studia	33
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
4.1	Studium ternárního systému PC-CAC-C \bar{S}	40
4.1.1	Studované parametry kombinací směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S}	42
4.1.2	Zhodnocení	45
4.2	Studium plniv	47
4.2.1	Tokové vlastnosti, pevnosti v tlaku	51
4.2.2	Stanovení porozity.....	55
4.2.3	Stanovení obsahu ettringitu	57
4.2.4	Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu	57
4.2.5	Zhodnocení	60
4.3	Studium mikroplniv.....	61
4.3.1	Tokové vlastnosti, pevnosti v tlaku	61
4.3.2	Stanovení porozity.....	64
4.3.3	Stanovení obsahu ettringitu	67
4.3.4	Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu	68

4.3.5	Dodatkové metody studia	70
4.3.6	Zhodnocení	74
4.4	Studium aditiv	75
4.4.1	Tokové vlastnosti, pevnosti v tlaku	75
4.4.2	Stanovení porozity	78
4.4.3	Stanovení obsahu ettringitu	80
4.4.4	Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu	81
4.4.5	Další aditiva	84
4.4.6	Dodatkové metody studia	89
4.4.7	Zhodnocení	93
4.5	Studium redisperzních prášků	94
4.5.1	Tokové vlastnosti, pevnosti v tlaku	94
4.5.2	Stanovení porozity	97
4.5.3	Stanovení obsahu ettringitu	100
4.5.4	Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu	100
4.5.5	Dodatkové metody studia	103
4.5.6	Zhodnocení	108
5	ZÁVĚR	112
6	POUŽITÁ LITERATURA	114
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	122
8	SEZNAM OBRÁZKŮ	124
9	SEZNAM TABULEK	126
10	SEZNAM GRAFŮ	127
11	PŘÍLOHA A.....	130
12	PŘÍLOHA B.....	142

1 ÚVOD

Cílenou výrobu a použití prvních hydraulických pojiv lze datovat do republikánského období starověkého Říma (okolo roku 200 př. n. l.), kdy se jako vstupní materiál začal používat sopečný pucolán. Tento druh pojiv umožnil vybudování důležitých a monumentálních inženýrských sítí a staveb. Avšak až novodobá historie zažila průmyslové rozšíření výroby cementu. Za jeden z prvních milníků v novodobé historii lze považovat patent na výrobu cementu Johna Aspidina z roku 1824, který v Anglii odstartoval průmyslovou výrobu v oblasti North West Kent. V následujících letech se výroba cementu rozšířila do okolních zemí (Francie – 1840, Německo – 1850, Čechy – 1860, Spojené státy – 1860). V současnosti patří výrobky na bázi cementu mezi nejvíce rozšířené produkty používané ve stavebnictví a to i přes nevýhody plynoucí z podstaty cementové matrice. Hlavními nevýhodami jsou nízká tahová pevnost, relativně vysoké smrštění, nízká odolnost vůči chemikáliím a nutnost zajištění podmínek pro kvalitní vyzrání výrobku. Tyto nevýhody lze zmírnit až odstranit např. náhradou cementovými kompozity za využití polymerních látek, výztuží či specifických postupů výroby.

Latexem modifikované cementové kompozity představují v současné době širokou oblast stavební chemie s různorodým finálním využitím v rámci stavebního díla. Vylepšení vlastností cementového výrobku za využití polymerní složky je však provázeno navýšením jeho ceny, což v mnoha případech se může stát limitujícím faktorem reálného zužitkování v praxi.

Hlavním motivem disertační práce je nastavení komplexního přístupu při cíleném vývoji hmoty tzv. tayloringu, latexem modifikovaných samonivelujících cementových kompozitů. Samonivelující cementové kompozity pro průmyslové podlahy byly vybrány jakožto výrobky s vysokou mírou přidané hodnoty a lze tedy očekávat i praktické využití výsledků disertační práce.

První část disertační práce zakládá znalostní bázi popisem jednotlivých komponent následně zkoumaného systému, utřídil popis chemismu hydratací pojiv a čistě silikátovou oblast jsem zakončil popisem spolupůsobení jednotlivých pojiv systému PC-CAC-C \bar{S} . Následně jsem stejný postup použil na polymerní složku, přičemž jsem se pokusil nastínit základní mechanismy tvorby polymerního filmu. Další fáze teoretické části se soustředila na systematické rozdělení a popis latexem modifikovaných cementových kompozitů a bylo provedeno krátké zdůvodnění výběru úzké oblasti – samonivelujících průmyslových podlahových hmot na bázi latexem modifikovaného pojivového systému PC-CAC-C \bar{S} . Následně bylo vytvořeno zadání pro cílený tailoring a nastaven postup teoretického rozboru problematiky od stěžejních stavebních prvků systému až po jeho finální doladění za využití fyzikálně-mechanických testů i náročnějších instrumentálních postupů. Těmito postupy by se podařilo demonstrovat možnosti systematického vědeckého přístupu k mapování modelové problematiky.

2 CÍLE PRÁCE

- Nastavení metodiky tayloringu samonivelujícího polymercementového kompozitu
- Zmapování ternárního pojivového systému PC-CAC-CS̄ a jeho vizualizace pro základní sledované parametry (pevnost v tlaku, doba tuhnutí, délkové změny).
- Realizace prototypu samonivelujícího polymercementového kompozitu za využití základního testování (pevnostní charakteristiky, stanovení tokových vlastností) v kombinaci s hlavními instrumentálními metodami (rtuťová porozimetrie, isothermální kalorimetrie, laserová dilatometrie, XRD, SEM).
- Modifikace redisperzními prášky (práškovými latexy) s různými hodnotami MFFT.
- Ověření prototypu v praxi. Výsledkem práce by měl být funkční prototyp, u kterého jsou známy nejen základní fyzikálně-mechanické parametry, ale i vztahy mezi složením a vnějších chování hmoty.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Složky polymercementové malty

Pojiva

Pojivem označujeme látky nebo směsi látek, které se povětšinou upravují do tekuté nebo kašovitě formy a následně snadno přecházejí z této formy do formy pevné. Tato vlastnost umožňuje plnit základní pojivovou funkci, kterou lze spatřovat ve schopnosti spojovat původně nesoudržné heterogenní systémy v soudržnou hmotu.

Ve stavebnictví se majoritně využívají pojiva na anorganické bázi a lze je rozdělit na pojiva mechanická a pojiva chemická. U pojiv mechanických nedochází během tuhnutí a tvrdnutí ke změně chemické podstaty pojivového systému. Jako zástupce lze jmenovat hlíny a jíly. Při tuhnutí a tvrdnutí chemických pojiv dochází k chemickým reakcím za vzniku nových sloučenin či minerálních fází. Tuhnutí je charakterizováno postupným úbytkem tvárlivosti (růst meze toku a plastické viskozity) a tato etapa postupně přechází v tvrdnutí a zde již převládají typické vlastnosti pevných těles (pevnost, křehkost, pružnost).

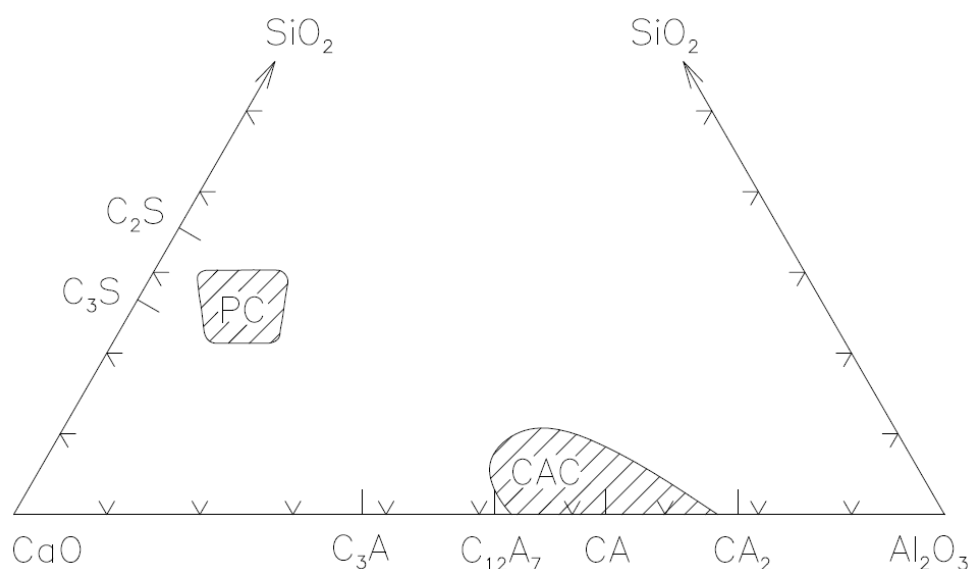
Chemická pojiva na anorganické bázi lze dále rozdělit podle prostředí, ve kterém dochází k tuhnutí a tvrdnutí a podle jejich stability ve vodném prostředí na pojiva vzdušná a hydraulická. U vzdušných pojiv dochází k tuhnutí a tvrdnutí pouze na vzduchu, přičemž ani po dokonalém vytvrdnutí nejsou tato pojiva odolná vůči působení vody. Jako zástupce vzdušných pojiv lze jmenovat síranová, hořečnatá pojiva a vzdušné vápno. Naproti tomu hydraulická pojiva často již po počátečním zatuhnutí na vzduchu jsou nadále schopná dalšího tuhnutí a tvrdnutí na vzduchu i pod vodou. Typickým zástupcem této oblasti jsou cementy a hydraulické vápno.

Chemické složení základních druhů vzdušných a hydraulických pojiv lze vyjádřit pomocí ternárních grafů soustavy SiO_2 -($\text{CaO}+\text{MgO}$)- Al_2O_3 . Tyto ternární diagramy se nazývají tzv. Rankin-Wrightovy diagramy, byly publikovány oběma vědci roku 1915 a za posledních téměř 100 let se dočkaly mnoha modifikací (Obr. 1). V mnoha pracích jsou názvy popisovaných slínkových materiálů nahrazeny zkratkami (Tab. 1).

Pro výrobu speciálních suchých stavebních směsí jsou v posledních letech využívány kombinovaná pojiva skládající se s portlandského cementu, hlinitanového cementu a síranu vápenatého.

Tab. 1: Zkratky užívané pro zjednodušení zápisu slínkových minerálů

Zkratka	Vzorec
C	CaO
S	SiO ₂
A	Al ₂ O ₃
F	Fe ₂ O ₃
S̄	SO ₃
H	H ₂ O

Obr. 2: Ternární graf CaO-Al₂O₃-SiO₂ s oblastmi PC a CAC

Portlandský cement

Obvyklé chemické složení průmyslově vyráběných portlandských cementů se pohybuje v následujících rozmezech: 62-67 % CaO, 18-24 % SiO₂, 4-8 % Al₂O₃, 1,5-4,5 % Fe₂O₃.

Slínky portlandských cementů obsahují následující minerální fáze v následujících rozsazích (Tab. 2):

Tab. 2: Přehled hlavních složek v portlandském slínku

Fáze	Označení	Obsah [%]
Alit	C ₃ S (pevný roztok)	35-65
Belit	C ₂ S (pevný roztok)	10-45
Světlá spojovací hmota	C ₄ AF (pevný roztok) + sklo obsahující oxidy železa	4-20
Tmavá spojovací hmota	C ₃ A (pevný roztok) + bezbarvé sklo	3-20
Volný CaO	-	< 2
Volný MgO	-	< 6

V současnosti kvalitativní parametry cementů na bázi portlandského slínku definuje technická norma EN 197-1 [91]. Jako portlandský cement je označován cement obsahující 95-100 % slínku a 0-5 % minoritních přídavných látek. Jednotlivé typy a normová složení cementu na bázi portlandského slínku jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 3).

Tab. 3: Cementy pro obecné použití dle EN 197-1

Hlavní druhy	Označení 27 výrobků (druhy výrobků pro obecné použití)		Složení [poměry složek podle hmotnosti]										Doplňující složky			
			Hlavní složky													
			Slínek	Vysokopecní struska	Křemičitý úlet	Pucolány		Popílky		Kalcinovaná břidlice	Vápenec					
K	S	D	P	Přírod. kalc.	Křemičité	Vápenaté	T	L	LL							
CEM I	Portlandský cement	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
	Portlandský struskový cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Portlandský pucolánový cement	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	CEM II	Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
			CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5	
Portlandský cement s vápencem		CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5	
Portlandský směsný cement	CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5		
	CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5		
CEM III	Vysokopecní cement	CEM II/A-M	80-94	6-20										0-5		
		CEM II/B-M	65-79	21-35										0-5		
CEM III/A		35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
CEM IV	Pucolánový cement	CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
CEM V	Směsný cement	CEM IV/A	65-89	-	-	11-35				-	-	-	-	0-5		
		CEM IV/B	25-64	-	-	36-65				-	-	-	-	0-5		
CEM V	Směsný cement	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-	-	-	0-5		
		CEM V/B	20-38	31-50	-	31-50			-	-	-	-	-	0-5		

Hlinitanový cement

Hlavní účinnou látkou běžného typu hlinitanového cementu je $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) a přibližné zastoupení hlavních složek je 40 % CaO, 45 % Al_2O_3 , 5 % SiO_2 a 10 % Fe_2O_3 .

Klíčové parametry hlinitanového cementu jsou určovány obsahem Al_2O_3 a také komerční značení nesou ve svém názvu obvykle i obsah tohoto oxidu.

Evropská norma EN 14 647 [92] předepisuje hlavní kvalitativní parametry uvedené v následující tabulce, přičemž nerozděluje hlinitanové cementy podle obsahu hlavních oxidů ani podle mechanických parametrů na více typů (Tab. 4)

Tab. 4: Dělení hlinitanových cementů dle EN 14 647

Parametr	Hodnota
pevnost v tlaku – 6 h [MPa]	≥ 18
pevnost v tlaku – 24 h [MPa]	≥ 40
počátek tuhnutí [min]	≥ 90

Poněkud exotičtější turecká norma TS 6271 rozděluje hlinitanové cementy na několik typů s vyšším počtem kritérií (Tab. 5).

Tab. 5: Dělení hlinitanových cementů dle TS 6271

Parametr	1st Class	2nd Class	3rd Class	4th Class
obsah Al_2O_3 [%]	> 77	> 70	> 50	> 38
obsah Fe_2O_3 [%]	< 0,5	< 0,7	< 3,5	< 18
obsah CaO [%]	< 22	< 30	< 40	< 40
zbytek na síti 90 μm [%]	< 5	< 5	< 5	< 5
počátek tuhnutí [min]	> 6	> 12	> 60	> 60
konec tuhnutí [h]	< 4	< 12	< 12	< 12
pevnost v tlaku – 24 h [MPa]	> 10	> 25	> 45	> 35

Následující tabulka sumarizuje složení hlavních průmyslově vyráběných hlinitanových cementů (Tab. 6).

Tab. 6: Složení hlavních průmyslově vyráběných hlinitanových cementů

Produkt	Obsah [%]				Fáze	
	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Hlavní	Vedlejší
FONDU	≥ 37	< 41	< 6	< 18,5	CA	C_{12}A_7 , C_2S , C_4AF
SECAR 41	≥ 43	≤ 40	≥ 4	$\leq 10,0$	CA	C_2AS
SECAR 51	≥ 50	$\leq 39,5$	≤ 6	$\leq 3,0$	CA	C_2AS
SECAR 71	$\geq 68,5$	≤ 31	$\leq 0,8$	$\leq 0,4$	CA	CA_2
SECAR 80	$\geq 78,1$	$\leq 21,4$	$\leq 0,4$	$\leq 0,3$	CA	A, CA_2
TERNAL W	> 68,5	< 31	< 0,8	< 0,4	CA, CA_2	C_{12}A_7 , A
GÓRKAL 40	> 40	> 36	< 4	< 15	CA	C_4AF , C_{12}A_7 , C_2AS
GÓRKAL 50	50-55	33-38	< 4	7-10	CA	CA_2 , C_4AF , C_{12}A_7 , C_2AS
GÓRKAL 70	69-71	28-30	< 0,5	< 0,3	CA, CA_2	C_{12}A_7 , A
ISTRA 40	38-42	37-40	≤ 6	13-17	CA	C_4AF , C_{12}A_7 , C_2AS
ISTRA 45	≥ 44	37-41	≤ 9	≤ 9	CA	C_{12}A_7 , C_2AS
ISTRA 50	50-53	≤ 40	≤ 6	≤ 3	CA	C_{12}A_7 , C_2AS
ISIDAC 40	40,7	38,2	2,2	17	n	n
CA 14	71	28	0,3	0,2	n	n
CA 25	81	18	0,3	0,2	n	n

Síranová pojiva

Základem těchto pojiv jsou různé formy síranu vápenatého, proto je někdy celá tato skupina označována jako vápenosíranová pojiva. Nejběžnějším vápenosíranovým pojivem je sádra. Sádra patří k nejdéle používaným pojivům, byla známa již v Egyptě a v Evropě je používána od raného středověku.

Z výchozí suroviny (sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tepelným zpracováním vznikají různé krystalické formy hemihydrátu síranu vápenatého (α -sádra a β -sádra), které vykazují rozdílné vlastnosti:

α -hemihydrát (α -sádra) – vzniká v prostředí nasyceném vodní parou již od 115 °C (vyrábí se autoklávovým procesem). α -hemihydrát má kompaktnější, uspořádanější krystalovou strukturu a vytváří pravidelně uspořádané, jehlicovité krystaly. Vyžaduje méně vody k hydrataci ($w/b = 0,40$), tuhne za 10 až 20 minut a po zatvrdnutí kaše vykazuje vyšší pevnosti.

β -hemihydrát (β -sádra) – vzniká v prostředí nenасыceném vodní parou běžným zahříváním sádrovce (na teplotu 100 až 150 °C) za atmosférických podmínek. Pro výrobu β -hemihydrátu je žádoucí co nejvyšší obsah dihydrátu (sádrovce), přítomnost anhydritu by mohla ovlivnit kvalitu výsledného produktu. Částice β -hemihydrátu jsou pórovité a mají nepravidelný tvar.

β -hemihydrát má větší počet krystalových poruch v krystalové mřížce, při stejné zrnitosti má větší měrný povrch než α -hemihydrát, a tím i větší potřebu záměsové vody ($w/b = 0,60$). Z toho pak vyplývá i nižší pevnost zatvrdlého β -hemihydrátu.

Kalcinací sádrovce za zvýšených teplot vznikají různé druhy anhydritu/hemihydrátu, které se liší reaktivitou i rozpustností ve vodě. Základní vztahy a vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 7).

Tab. 7: Různé druhy vápenosíranových pojiv

HYDRATAČNÍ STUPEŇ	OZNAČENÍ	SYMBOL	KRYSTALOVÁ SOUSTAVA	TERMODYN. STABILITA	VÝSKYT V PŘÍRODĚ
anhydrit CaSO_4	vysokoteplotní anhydrit	A-I	krychlová	> 1180 °C	ne
anhydrit CaSO_4	nerozpustný anhydrit	A-II	kosočtverečná	< 1180 °C	anhydrit
anhydrit CaSO_4	rozpustný anhydrit	A-III α, β -forma	šesterečná	metastabilní	ne
hemihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	α -hemihydrát	α -PH	kosočtverečná	metastabilní	ne
hemihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	β -hemihydrát	β -PH	kosočtverečná	metastabilní	ne
dihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	sádrovec	DH	jednoklonná	< 45 °C	sádrovec

Plniva, mikroplniva, aditiva a polymerní látky

Plniva tvoří nedílnou součást většiny stavebních výrobků a z hlediska makroskopického rozdělení je možné je rozdělit podle velikosti částic. Nejčastěji používanými plnivými jsou písky. Mikroplniva plní primárně výplňovou funkci v rámci tvorby matrice cementového kompozitu. Aditiva a polymerní látky jsou detailně komentovány v kap. 3.3, 3.4., 3.5.

3.2 Hydratace složek ternárního systému

Hydratace portlandského cementu

Bezvodé minerální fáze cementu se po smísení s vodou transformují na příslušné ve vodě nerozpustné hydratační produkty. Celý proces hydratace lze charakterizovat dvěma hlavníma pochody. Prvním je hydraulické tuhnutí a druhým je tvrdnutí. Nejrychleji reaguje s vodou C_3A , poté C_3S , C_4AF a C_2S [24, 28] .

Ve směsi portlandského cementu s vodou probíhá celá řada reakcí, které vedou k tvorbě hydrátů slínekových minerálů o různém složení. Podle vzniku produktu lze hydratační pochody portlandského cementu rozdělit na hydrataci C_3S , C_2S a na hydrataci C_3A , C_4AF [5, 46].

První hydratační reakce slínekových fází (C_3S , C_2S) za vzniku C-S-H gelu a hydroxidu vápenatého (CH) lze popsat rovnicemi:



Mnohem vyšší teplo se uvolňuje při hydrataci C_3S ($\Delta H = -500$ J/g) a také hydratace C_3S přispívá k rychlejším nárůstům pevností.

Hydrataci C_3A vznikají termodynamicky nestabilní hydráty C_2AH_8 a C_4AH_{13} a výsledným produktem je C_3AH_6 :



Hydratace probíhá velmi rychle a tento jev je popisován také jako „bleskové zatuhnutí“. Při teplotách nad 80 °C může docházet přímo ke tvorbě C_3AH_6 :



Reakce C_4AF probíhají podobně jako u C_3A , avšak výrazně pomaleji podle rovnic:

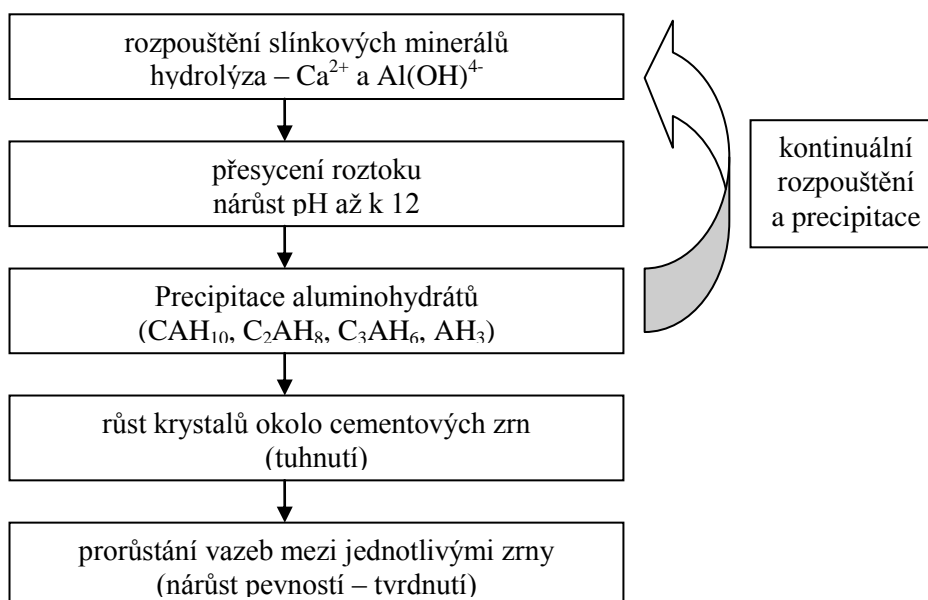


Termodynamicky stabilním produktem je však až $C_3(A, F)H_6$.

Hydratace hlinitanového cementu

Mineralogické složení hlinitanového cementu lze odvodit z fázového diagramu soustavy $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a prakticky se v hlinitanových cementech nachází vedle CA ještě CA_2 , A, C_{12}A_7 , C_2AS , C_2S a aluminoferity o složení mezi C_4AF a C_6AF , přičemž skutečné mineralogické složení může být vzdáleno od rovnovážného složení.

Hydratace CAC začíná rozpouštěním slínekových minerálů ve vodě, přičemž dochází k hydrolyze na Ca^{2+} a $\text{Al}(\text{OH})^4$ a pokračuje k nasycení při nárůstu pH. Při procesu jsou pozorovány fáze nukleace a precipitace vápenných aluminohydrátů a gibbsitu (AH_3). Růst těchto fází probíhá na částicích nezreagovaného slínku a na povrchu se vytváří gelová vrstva propustná pro vodu (odkazy). Tento postupný proces hydratace probíhá snadno po dobu kdy je k dispozici voda potřebná k hydrolyze a následnému vzniku hydratačních produktů (Obr. 3).



Obr. 3: Schematický náčrt hydratace CAC

Při reakci hlinitanového cementu s vodou dochází k rychlé hydrolyze, hydrataci hlavních aktivních fází a tyto skutečnosti lze popsat následujícími rovnicemi [1]:



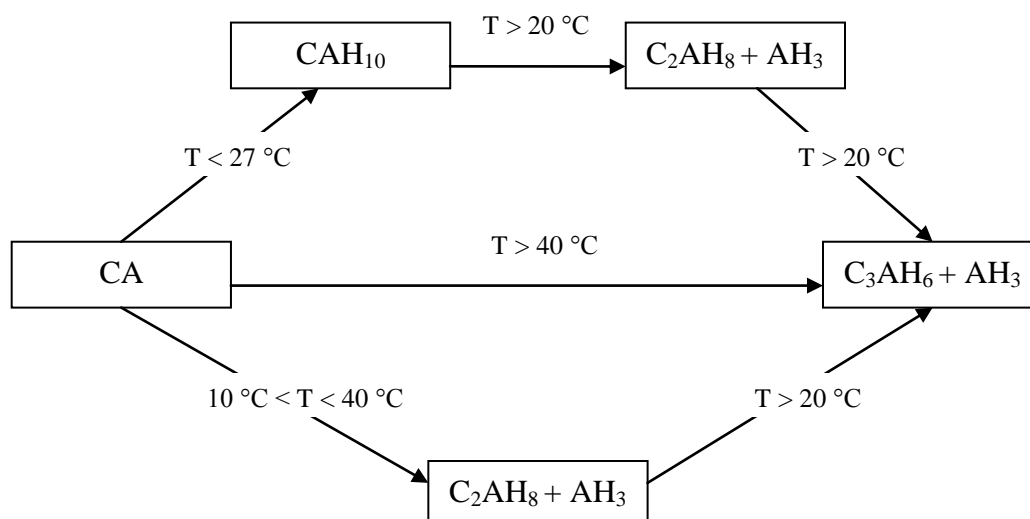
Tab. 8: Hydratační produkty CAC

Hydratační produkt	Forma	Hustota (g/cm ³)
CAH ₁₀	metastabilní hexagonální prismata	1,72
C ₂ AH ₈	metastabilní hexagonální destičky	1,95
C ₃ AH ₆	stabilní kubická	2,52
AH ₃	stabilní hexagonální prismata	2,42

Během hydratace CAC vznikají různé typy hydratačních produktů (CAH₁₀, C₂AH₈, C₃AH₆, AH₃) a jejich vznik je ovlivňován primárně teplotními podmínkami, přičemž vliv na jejich vznik má i vlhkost.

Při teplotách $T < 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ vznikají metastabilní hexagonální hydráty (CAH₁₀, C₂AH₈) a gibbsit (AH₃). V průběhu času se CAH₁₀, C₂AH₈ mění na stabilní kubické hydráty C₃AH₆.

Celý proces je názorně zobrazen v diagramu na obrázku 4.



Obr. 4: Diagram postupu hydratace CAC

Z diagramu je patrné, že při teplotách nad 40 °C je upřednostňován vznik kubické formy aluminohydrátu (C₃AH₆) a gibbsitu (AH₃), zatímco pod 10 °C je hlavním hydratačním produktem CAH₁₀ a tato fáze může vznikat společně s C₂AH₈ a AH₃ při teplotách nad 27 °C.

Stabilní hydráty C₃AH₆ a AH₃ se již dále nemění a metastabilní hydráty CAH₁₀ a C₂AH₈ mají tendenci postupně přecházet na C₃AH₆. Tato konverze je závislá na teplotě a se zvyšující teplotou je urychlována. K urychlení této konverze přispívá také zvýšený vodní součinitel w/b [38, 39, 47, 48]

Důsledkem konverze hydrátů CAH₁₀ a C₂AH₈ dochází k uvolňování vody vázané v krystalové struktuře, což resultuje ve zvýšení porosity CAC matrice a snížení její pevnosti. Dalším negativním příspěvkem ke snížení pevností je i zvýšení vodního součinitele w/b.

Z tohoto důvodu je také vodní součinitel $w/b = 0,4$ uváděn jako maximální doporučovaný v mnoha praktických technických postupech [25].

Konverzi CAH_{10} a C_2AH_8 na C_3AH_6 lze popsat následujícími rovnicemi:



Hydratace síranu vápenatého

Proces hydratace hemihydrátu či anhydritu síranu vápenatého je opakem výroby ze sádrovce a lze jej popsat rovnicemi:



Hlavními elementárními ději při tuhnutí a tvrdnutí anhydritu či sádry jsou rozpouštění, nukleace a růst krystalů dihydrátu. Dihydrát síranu vápenatého má především při nižších teplotách podstatně menší rozpustnost ve srovnání s rozpouštějícím se hemihydrátem a tak ve vodní suspenzi dojde k tvorbě nasyceného roztoku hemihydrátu, který je vzhledem k dihydrátu přesycen a ten se začne z něho vylučovat. Vylučování probíhá tak, že na povrchu dosud nerozpouštěných krystalů hemihydrátu se začínají tvořit zárodky dihydrátu a ty pak rostou směrem do roztoku ve formě jehlicovitých krystalů, které se navzájem proplétají, až vytvoří pevnou, plstnatou strukturu.

Pro výklad mechanismu tuhnutí pojiv na bázi vápenatých síranů je nutné uvažovat především jejich rozdílnost v rozpustnostech, která je předurčena především morfologií a způsobem přípravy [30,33].

Sádra je klasifikována především podle počátku a doby tuhnutí, jemností mletí a pevností v tlaku podle ČSN 72 2301. Běžně používaný vodní součinitel, tj. poměr hmotnosti vody k hmotnosti sádry bývá v rozmezí 0,6 až 0,8. V případě existence přebytečné vody dochází k zvyšování porézní struktury a poklesům pevností. Zvýšení pevnosti zatvrdlé sádry lze dosáhnout jejím vysušením při teplotě do 40 °C. Zatvrdlá sádra je hygroskopická (adsorbuje vodu z okolí) a hydratací vzniklý sádrovec je rozpustný (při teplotě 20 °C 256 mg ve 100 g vody). Z těchto důvodů je nevhodné používat sádra do prostředí s přímým stykem s vodou a vyšší relativní vlhkostí vzduchu než 75 %.

Hydratace portlandského cementu za účasti síranu vápenatého

K portlandskému cementu se jako regulátor tuhnutí přidává sádrovec $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (dále značen $C\bar{S}H_2$) a ten přechází do roztoku, který je následkem hydratačních procesů přesycen $Ca(OH)_2$ (dále značen CH). Za těchto podmínek se při vysokém obsahu síranu tvoří ettringit

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 30\text{-}32\text{H}_2\text{O}$ (označovaný také jako tzv. trisulfát, resp. fáze Aft, dále značený jako $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_{32}$), při menším množství vápenatých síranů $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$ (označovaný jako monosulfát, resp. fáze Afm, značená dále jako $\text{C}_3\text{A}\cdot\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_{12}$).

Hydratační reakce C_3A lze popsat rovnicemi:



Poslední rovnice popisuje jak trisulfát (ettringit) může přecházet na monosulfát reakcí s dalšími podíly C_3A .

Reakce za účasti $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$, aluminátové a feritové fáze jsou významné v počátečním stádiu tuhnutí a tvrdnutí. Konečné fyzikální a mechanické vlastnosti ztvrdlého cementu jsou však z velké části dílem C-S-H gelu a CH, tedy produktů vzniklých hydrolyzou alitu a belitu.

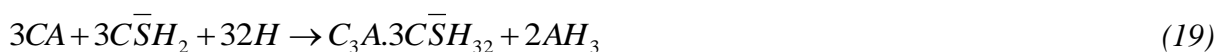
Časově lze rozdělit hydratační proces na následující periody:

- Perioda (tzv. indukční), kterou lze rozdělit na dvě dílčí období. První období (předindukční) je velmi krátké (obvykle 10-15 minut) a odpovídá smáčení zrn cementu. V tomto období dochází k rychlému uvolňování hydratačního tepla, rozpouštění aluminátů a síranů za vzniku CH a AFt (ettringitu). V druhém období již dochází k pomalému uvolňování hydratačního tepla, začíná se projevovat tuhnutí cementu spojené s růstem viskozity cementové suspenze. Také dochází k úbytku silikátů a ke tvorbě zárodků C-S-H a CH. Pokračuje tvorba AFt a voda proniká k zrnům cementu za tvorby hydratačních produktů. Toto období je ukončeno přibližně po 1-2 hodinách od smísení cementu s vodou [36, 37, 40, 41, 42, 43].
- Perioda (přechod do tuhého stavu) ve které dochází k urychlení hydratace, kdy C_3S rychle reaguje za vzniku dlouhovláknitého C-S-H a krystalů portlanditu CH. Dochází také k přibližování zrn cementu vlivem prorůstání krystalů hydratačních produktů. V této periodě, která trvá od 1-2 do 12-24 hodin, dochází ke tvorbě základů mikrostruktury cementového kamene, což je doprovázeno nárůstem pevnosti v tlaku do rozmezí 1-20 MPa.
- Perioda (tvorba stabilní struktury) ve které vznikají drobnovláknité C-S-H, AFt (ettringit) přechází na AFm (monosulfát) a probíhá hydratace belitu. Dále se snižuje vývin tepla a hydratační reakce jsou řízené difuzí. Tuto periodu lze taktéž rozdělit na období klesající rychlosti hydratace (přibližně do 28. dne) a na období dozrávání, které může trvat až několik let. V prostoru mezi zrny cementu nastává rekrystalizace fází a objem hydratačních produktů je cca 2-2,2x větší než původní objem cementu [44,45]

Hydratace hlinitanového cementu za účasti síranu vápenatého

Reálný průběh hydratačních reakcí za účasti síranů vápenatých je determinován typem použitého vápenatého síranu, přičemž jednou z hlavních vlastností majících vliv na průběh a kinetiku reakce je jeho rozpustnost. Významná krystalizace produktů reakce CA ve vodném prostředí za účasti $C\bar{S}$ (AFt a AH_3) začíná výrazně rychleji ve srovnání s hydratací CA bez přítomnosti $C\bar{S}$ [32].

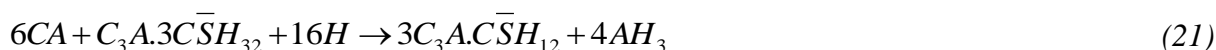
Hlavním hydratačním produktem stechiometrických a nadstechiometrických směsí se stává ettringit AFt.



Pro podstechiometrické směsi lze také sledovat vznik monosulfátu AFm.



Vzniklý ettringit AFt může dále reagovat s nezreagovaným CA:



Minoritní fáze jako je $C_{12}A_7$ reagují stejným postupem jako CA a podílí se na formování ettringitu [2]. Z hlediska morfologie se ettringit vyskytuje obvykle ve formě jehlicovitých útvarů, jež bývá ovlivňován mnoha faktory – např. podmínkami uložení [3, 60, 61], volným prostorem pro růst [4], chemickými přísadami [5].

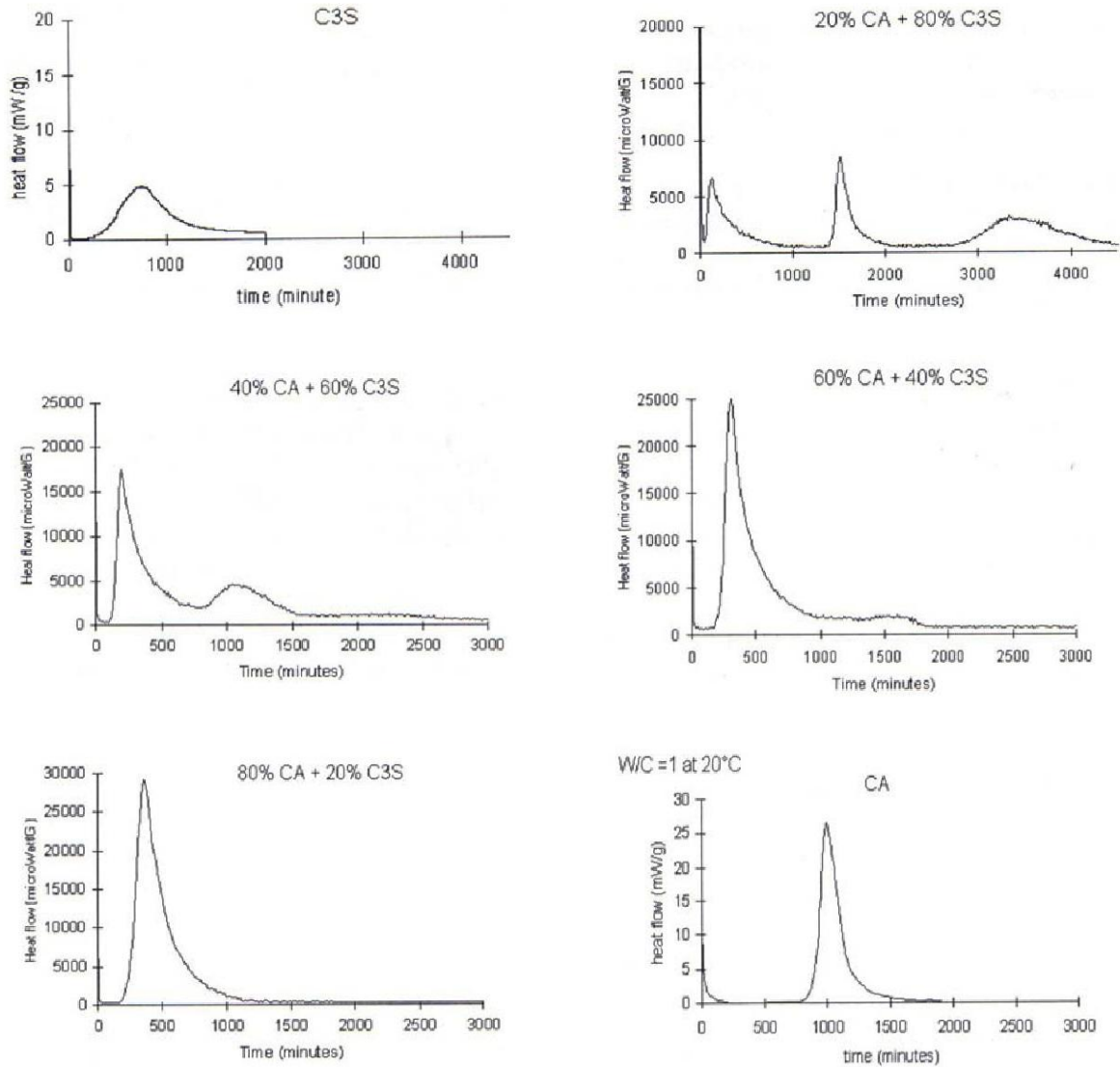
Hydratace ternárního systému PC-CAC- $C\bar{S}$

Hlinitanový cement je v odborných pracích [6] prezentován jako dobrý akcelerátor tuhnutí při hydrataci portlandského cementu a této skutečnosti se využívá při konstrukci formulace mnoha hmot (cementová lepidla, malty, stěrky, injektáže a další). Během hydratace binárního systému PC-CAC bylo také pozorováno oddálení hydratace C_3S [7]. Hlavní reakčním produktem či meziproduktem ve studovaném ternárním systému je ettringit, jehož formování počíná již v raném stádiu hmoty mechanismem přes roztok [8, 29]. Pokud dojde při rychlém rozpouštění hemihydrátu/anhydritu síranu vápenatého k dosažení koncentrace Ca^{2+} a SO_4^{2-} , která je vyšší než koncentrace $Al(OH)^4-$, tak dochází ke tvorbě objemných krystalů. V případě vyrovnané koncentrace je upřednostňován vznik jehlicovitých útvarů [9, 27].

Mezi další možné sulfátové novotvary lze zařadit thaumasit, který vzniká především za nižších teplot, za přídavku vápence a za splnění podmínky molárního poměru $SO_3/Al_2O_3 > 3$.

Mezi další známé hydratační produkty patří hemicarboaluminát, monocarboaluminát a monosulfoaluminát.

3.2 Hydratace složek ternárního systému



Obr. 5: Kinetika hydratační reakce binárního systému CA-C₃S s w/b = 1 [16].

Publikované práce [16] popisují i kinetiku hydratační reakce binárního systému CA-C₃S, přičemž byly uskutečněny následující závěry:

- Přídavkem CA se zvyšuje uvolňované teplo.
- Počátek hydratace směsného systému je iniciován hydratací CA.
- Hydratace C₃S je opožděna a redukována v přítomnosti Al iontů v roztoku.
- Přídavek C₃S akceleruje hydrataci CA.
- Hydratace CA se rozděluje na dva následné kroky, které jsou závislé na rozpouštění a nukleaci/růstu formujících se hydratačních produktů.

3.3 Modifikace cementového kompozitu ztekucujícími přísadami

Na principu elektrostatického odpuzování fungují přísady na bázi polykondenzovaných pryskyřic (sulfonovaný melaminformaldehyd – SMF, sulfonovaný naftalenformaldehyd – SNF), které se průmyslově používají od 60. let. Adsorbované molekuly SNF a SMF brání difúzi vody k zrnům cementu a ionty Ca^{2+} vytváří pak s těmito přísadami komplexy, které zpomalují nukleaci a uvolňování Ca^{2+} iontů do roztoku. Výsledky měření míry adsorpce přísady na povrchu cementových zrn bezprostředně po přidání vody prokazují, že u přísad na bázi polykondenzovaných pryskyřic se více než 80 % přísady okamžitě adsorbuje (do 60 sekund) na povrch ještě takřka nehydratovaného zrna cementu [10]. Toto zjištění je podporováno i makroskopickým pozorováním z praxe, kdy plastifikátory na bázi polykondenzátů ztekucují tím lépe, čím později byly přidány do maltové směsi po zamíchání. Současně s tím se prodlužuje doba plastifikačního účinku. Adsorpce SMF a SNF nezávisí na teplotě a je ireversibilní, což naznačuje, že mezi molekulami SMF a SNF a hydratovanými fázemi pojiv vznikají chemické vazby. Bylo identifikováno, že SMF a SNF se neváží na nehydratovanou fázi [11]. Písady tohoto typu mají vliv na vznik a morfologii vznikajícího ettringitu [10], [12], přičemž bylo prokázáno, že přítomnost polykondenzátů umožňuje vznikat robustním krystalům s nízkým poměrem délky k šířce krystalu, které jsou označovány jako krátkovláknité. Podle [13] se vlivem SMF a SNF přísad zpomaluje tvorba ettringitu a také je zpomalena konverze ettringitu na monosulfát v pozdější fázi hydratace.

Koncem 90. let se na trh počaly prosazovat první typy superplastifikátorů, které se souborně nazývají jako polykarboxyláty [21]. Princip ztekucujícího působení polykarboxylátů se liší od mechanismu fungování polykondenzátů, neboť na rozdíl od polykondenzátů není funkční mechanismus založen pouze na elektrostatickém odpuzování. První generace polykarboxylátů vznikla blokovou kopolymerací methylnakrylové kyseliny (MAK) a esteru kyseliny methylnakrylové a methoxypolyethylenglykolu (MAK – ester). V průběhu 90. let se na trhu etablovaly další, ještě účinnější chemicky modifikované polykarboxyláty, které se vyznačují tím, že mají hlavní a postranní řetězec propojen prostřednictvím etherové nebo amidové skupiny. V dostupné literatuře se uvádí, že bylo vyvinuto až 2000 možných amfoterních polykarboxylátů, které napomáhají snížit množství záměsové vody v betonu až o 60 % a dosahovat tak vodních součinitelů až 0,12 [10]. Majoritním principem funkčnosti je stericke odpuzování a je vyvoláno postranními řetězci polymeru. Dochází k adsorpci hydrofobní části přísady na povrch cementových zrn a hydrofilní, dlouhé postranní řetězce COOH^- , směřují do roztoku. Mnohé zdroje [10], [13], [14] uvádí, že polykarboxylátové superplastifikátory se na začátku hydratace absorbují na cementová zrna jen částečně a neadsorbovaná část polykarboxylátu, jenž zůstává v roztoku mezi zrny, kolísá podle struktury molekul od 20 do 80 %. Tento podíl je zvláště velký u polykarboxylátů s krátkými hustými postranními řetězci s počtem ethylenoxydových jednotek 20 – 40. Při hydrataci se polykarboxylátový superplastifikátor postupně adsorbuje a jeho koncentrace v roztoku mezi zrny se snižuje, přičemž tento princip vede k dlouhému plastifikačnímu účinku, který byl pozorován ve vědeckých pracích [15] i betonářské praxi. Výzkum hydratačních mechanismů [10] prokázal, že dochází k adsorpci polykarboxylátů i na vznikající hydratační produkty -

3.3 Modifikace cementového kompozitu ztekucujícími přísadami

zejména ettringit, přičemž např. adsorpce na portlanditu zjištěna nebyla. Publikované experimenty [10],[13] dokazují, že se polykarboxyláty přednostně váží na strany krystalizačních zárodků ettringitu, čímž zvýhodňují délkový růst krystalů ettringitu (ploch 001) a vznikají tak krystaly s velkým poměrem délky ku šířce krystalu (5-8) [13]. Se vzrůstajícím počtem jednotek COOH^- (čím mají delší postranní řetězec a nižší aniontickou hustotu náboje), tím výrazněji je podporován délkový růst krystalů ettringitu [10], [13]. Polykarboxyláty také ovlivňují i krystalickou strukturu C-S-H fáze, přičemž ji lze hodnotit jako velmi hustě prorostlou a tomu také odpovídá i nárůst pevností cementového kompozitu. Přídavky polykarboxylátů také způsobují zpomalení hydratace hemihydrátu síranu vápenatého. Dále díky nízké počáteční adsorpci na C_3A (v porovnání s polykondenzáty) a zpomalení rozpouštění hemihydrátu dochází k rychlejší hydrataci C_3A , což může způsobit falešné tuhnutí díky vznikajícím fázím C-A-H nebo C-A- $\bar{\text{S}}$ -H.

3.4 Modifikace cementového kompozitu polymery

Polymerní pojiva

V kombinaci s cementovou maticí se ve stavebnictví uplatňuje široká škála polymerních pojiv. Polymerní pojiva mohou působit jako ochranná povrchová vrstva (impregnace) nebo mohou být vnitřní součástí cementového kompozitu [20].

Výsledné vlastnosti polymerního pojiva jsou dány především jeho:

- chemickou podstatou;
- fyzikálními parametry pojiva (délka řetězce, struktura tedy parametry – mol. hmotnost, MFFT a T_g);
- velikostmi částic;
- aditivy (stabilizátory, koalescenty a další).

Polymerní pojiva mohou být ve formě tekuté (disperze/emulze/monomerní látky) nebo ve formě redisperzních prášků.

Polymery modifikované malty

V posledním půlstoletí byly pro účely modifikace cementových kompozitů použity veškeré dostupné varianty modifikačních příměsí založených na polymerním i monomerním základu.

Koexistence cementové matrice a polymerní látky umožňuje tvorbu nových materiálů spojujících výhody dvou původně odlišných bází.

Podmínky pro využití polymerního modifikátoru:

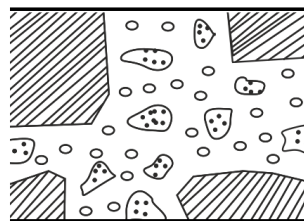
- vhodné parametry polymerní složky (MFFT, T_g) s ohledem na aplikaci i finální použití;
- dostatečná chemická stabilita proti působení kationtů uvolňujících se při hydrataci cementu;
- mechanická a teplotní stabilita proti namáhání smykovým třením při homogenizaci cementové pasty;
- minimální provzdušňující účinek;
- minimální vliv na hydrataci pojiv;
- odolnost proti vodě i alkáliím.




V praxi jsou nejčastěji používány polymerní disperze/emulze, redispergovatelné polymerní prášky a kapalné pryskyřice. Použití monomerů pro modifikace cementových kompozitů použitelných ve stavebním průmyslu je výrazně omezené na specifické aplikace (např. metakrylátové cementové kompozity tuhnoucí pod bodem mrazu).

Tvorba polymerních struktur v cementovém kompozitu je obecně popsána jakožto třífázový mechanismus, při kterém se cementové hydratační produkty a polymerní fáze penetrují do sebe navzájem (Obr. 6, Obr. 7).

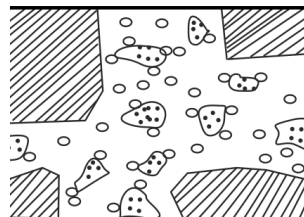
Ihned po smísení cementové směsi a latexu dochází k počátečnímu rovnoměrnému rozptýlení polymerních částic. V první fázi mechanismu se v cementové pastě tvoří gelové struktury, kapalná fáze se sytí hydroxidem vápenatým a také jsou přítomny nehydratované cementové částice, přičemž na těchto mixech dochází k částečnému obsazení povrchu polymerními částicemi. V druhé fázi dochází ke snížení objemu kapalné fáze z důvodu progresivní tvorby cement-gelové struktury, při které dochází k zahušťování prostoru v kapilárních pórech, přičemž polymerní částice flokulují za tvorby obalu na směsi nehydratovaných cementových částic s gelem. V třetí, poslední fázi, kdy dochází ke spotřebování volné vody hydratačními procesy, následuje odvodněním mezi vrstvami polymerních částic a ke koalescenci za vzniku nepřetržitých filmů či membrán na povrchu hydratačních produktů. V tomto kroku je tak dokonána tvorba spojitě kombinované sítě mezi hydratačními produkty, plnivem a polymerní složkou. Studiemi byla navrhována mikrostruktura a kompozitní mechanismus latexem modifikovaných cementových past a také objevena mezifázová vrstva hydratovaných cementových zrn s výskytem velkého množství polymerních částic na kamenivu a cementových částicích [6, 35].


Úvodní stav



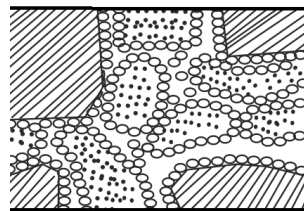
-  Nezhydratované částice cementu ve vodném prostředí
-  Polymerní částice
-  Plnivo


Fáze 1



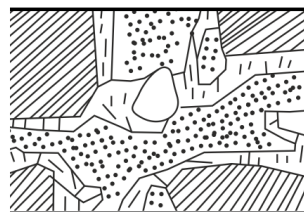
-  Systém doposud nezhydratovaných částic cementu a cementového gelu s částečným usazováním polymerních částic na povrchu



Fáze 2



-  Soustava cementového gelu a doposud nezhydratovaných částic cementu obalená vznikající vrstvou polymerních částic

Finální stav

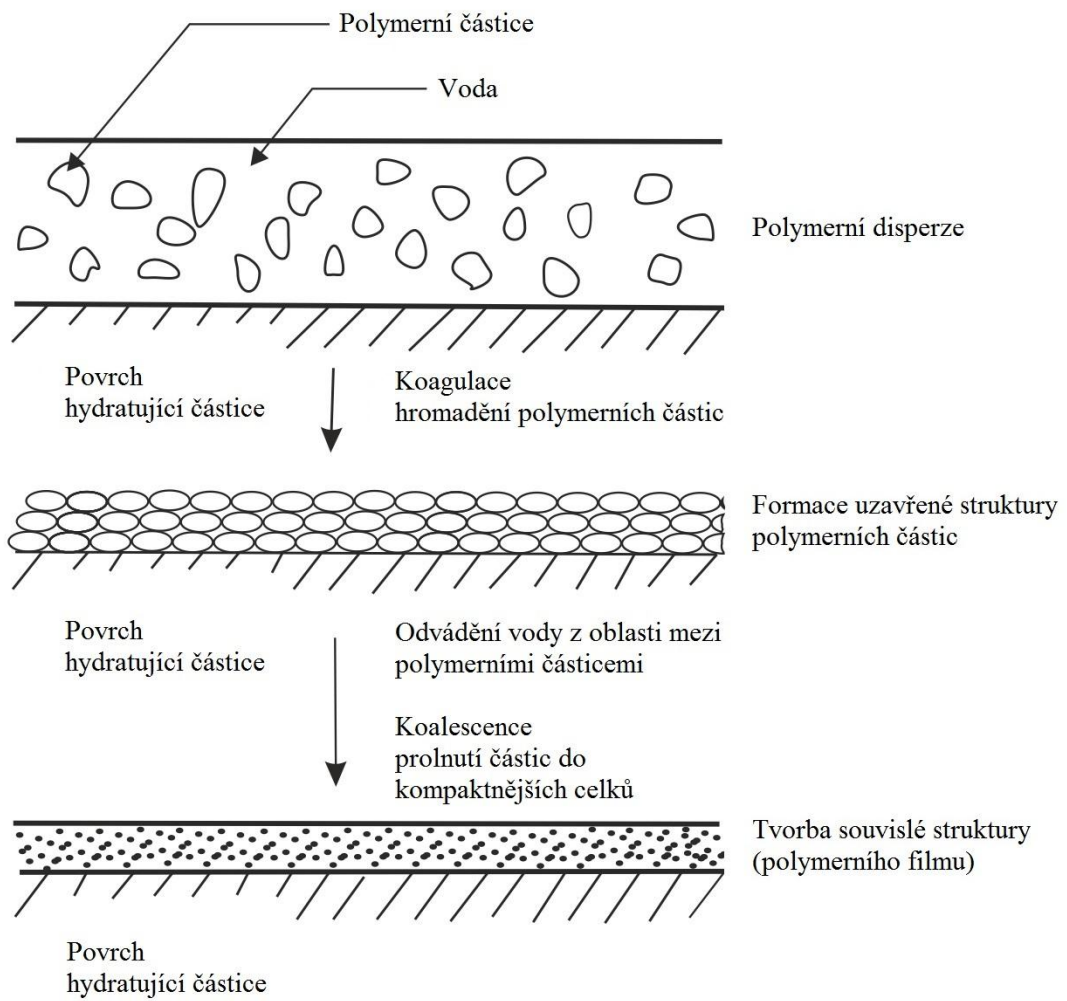


-  Hydratační produkty uzavřené polymerním filmem / membránou
-  Vzduchové póry

Obr. 6: Tvorba polymerních struktur v cementovém kompozitu

Tento model je však ideálně realizován pouze za příznivých podmínek pro koalescenci a tvorbu filmu – např. když je přibližně dosažena minimální filmotvorná teplota filmu polymerní složky. Výsledná flexibilita latexem modifikovaného kompozitu je dále také ovlivňována obsahem použitého latexu a typem polymeru (např. s ohledem na jeho skelný přechod T_g).

3.4 Modifikace cementového kompozitu polymery



Obr. 7: Detail tvorby polymerního filmu na povrchu hydratující částice

3.5 Modifikace cementového kompozitu aditiv

Chemické přísady (aditiva) jsou anorganické i organické sloučeniny, které ovlivňují již při malém obsahu hydratační procesy a to již od prvních minut od homogenizace čerstvé směsi. Vliv aditiv lze souhrnně popsat vlivem na jednotlivé fáze hydratace v čase [17].

Chemická aditiva lze rozdělit na:

- superplastifikátory,
- urychlovače tuhnutí (akcelerátory),
- zpomalovače tuhnutí (retardéry),
- reologická aditiva (záhustky)
- a odpěňovače.

Rozdělení a základní charakteristiky ztekucujících látek (superplastifikátorů) byly detailně komentovány v kapitole 3.3.

- Jakožto retardér tuhnutí bývá využíváno mnoho typů aditiv. V publikacích vztahujících se k ovlivňování počátku tuhnutí u ternárního systému PC-CAC-CŠ byly nejčastěji zmiňovány kyselina vinná, kyselina citronová a jejich soli [50]. Pro účely dalších simulací byla zvolena jako vhodná retardační komponenta kyselina vinná. Bezproblémové fungování a použitelnost retardéru z materiálového hlediska byly podmíněny použitím v jemně mleté formě. Při použití retardéru se zrna nad 0,5 mm nedocházelo u rychle tuhnoucí hmoty k včasnému rozpuštění zrn a nerozpuštěná zrna se hromadila na povrchu. Okolo těchto zrn docházelo k lokálnímu překoncentrování retardéru vedoucí k lokálním mikrodefektům tmavé barvy projevujících se jako nezatuhlé oblasti o průměru do 3 mm. Použití velmi jemně mletého retardéru by bylo z pohledu chemické funkčnosti nejvýhodnější, neboť by byla zajištěna rychlá rozpustnost. Bohužel výraznou nevýhodou byla skutečnost, že velmi jemný prášek při manipulacích při navažování vykazoval výrazně dráždivé vlastnosti pro sliznice dýchacích cest a jako takový by byl nevhodný až nepoužitelný pro praktické využití. Pro laboratorní simulace bylo tedy nakonec přistoupeno k použití retardéru o zrnitosti 200-400 μm , který nevykazoval žádné negativní účinky.
- Pro účely urychlení tvrdnutí se používá mnoho typů aditiv souhrnně označovaných jako akcelerátory. V mnoha publikacích je pro systémy obsahující hlinitanový cement doporučován jako nejvhodnější akcelerátor uhličitan lithný [51]. Při použití hrubšího uhličitanu lithného byla ve fázi laboratorních simulací sledována snížená účinnost doprovázená vizuálními defekty na povrchu (bílé tečky nerozpuštěného uhličitanu lithného zatuhlé v cementové matici). V první fázi byly proměřeny obsahy retardéru (s velikostí částic do 63 μm) pro nastavení dostatečně dlouhé fluidní periody (zpracovatelnosti hmoty) a v další fázi byl sledován vliv přídatku akcelerátoru na ukončení tuhnutí a nástup tvrdnutí cementového kompozitu.

3.6 Tayloring samonivelační polymercementové malty

První samonivelující hmoty na polymercementové bázi byly testovány po spuštění průmyslové výroby jednotlivých polymerních pojiv. Do konce minulého století bylo však jejich využití spíše okrajové a to zejména z důvodu vysoké ceny polymerního pojiva a nízké úrovně stavebního průmyslu. A tak do konce minulého století našly samonivelující polymercementové hmoty uplatnění především v občanské výstavbě a rekonstrukcích provozů s nízkou provozní zátěží. Tyto hmoty byly často vyráběny přímo na stavbě a mezi prakticky používané patřily polyvinylacetátové, styren-akrylátové a butadien-styrénové polymerní složky. V 80. letech byly aplikovány výrobky Unifil P, Hmota PVAC V8000 a V8002, Hmota V-4007, PÚP [8]. Tyto hmoty lze zařadit mezi první komerční pokusy o uplatnění ztekuceného podlahového cementového kompozitu, avšak jednalo se o směsi portlandského cementu, plniv, plastifikátoru (povětšinou na bázi lignosulfonanů) a polymerní disperze. Výsledný efekt tedy z dnešního pohledu nedosahoval požadovaných minimálních technických ani estetických parametrů. Skutečný rozmach zaznamenala výroba samonivelačních směsí až v 90. letech minulého století, kdy se ve stavební praxi začaly uplatňovat pytlované cementové směsi a především výrobky s vyšší přidanou hodnotou. Do konce minulého století se tyto průmyslově aplikovatelné hmoty dovážely do republiky ze zahraničí a jediným velkým průmyslovým výrobcem těchto hmot byla firma Morfíco, s. r. o., která však používala systém výroby z dovozového základu. Počátkem tohoto tisíciletí se společně s rozmachem stavební výroby a rozvojem nových technologií začaly uplatňovat na trhu i první průmyslové samonivelační stěrky vyvinuté v České republice. Na konci první dekády tohoto století lze konstatovat, že tyto hmoty se etablovaly na trhu a staly se nedílnou součástí mnoha stavebních systémů.

Základní principy

Pro konstrukci průmyslové samonivelující podlahové hmoty bylo využito kombinované PC-CAC-CŠ pojivo z důvodu:

- rychlého tuhnutí a tvrdnutí směsi,
- rychlého nárůstu počátečních pevností,
- dosažení dostatečných konečných pevností
- a kompenzovaného smrštění.

Využitím kombinace cementové matrice a polymerní látky dochází k vytvoření poměrně pevné vazbě mezi polymerním latexem, cementem, kamenivem a výsledné kompozity vykazují výborné chemické, fyzikální a zejména mechanické vlastnosti ve srovnání s materiálem na bázi prostého cementu [9].

Postup řešení modelového případu

Před započítím vlastních experimentů byl sestrojen diagram systematického postupu řešení. Postupným proměřením jednotlivých kroků lze docílit maximální kvality výsledného cementového kompozitu při minimalizaci nutných prací. V praktické oblasti aktivit průmyslového vývoje jsou tyto postupy často zcela ignorovány a výsledkem jsou tak:

- výrobky s vysokou materiálovou cenou, kde nadbytek aditiv, nadbytek pojiv či další opatření kompenzují nevhodně zvolené složení resultující v nedostatečné parametry základní hmoty;
- výrobky s velmi omezeným rozsahem funkčnosti, které lze bez defektů aplikovat pouze za dodržení velmi úzkého rozsahu podmínek (málo robustní konstrukce výrobku);
- výrobky zcela nekvalitní.

Při porovnání nákladů na kvalifikované řešení vývoje výrobku na straně jedné s produkcí nevyhovujícího, málo robustního či produkcí výrobku s nadměrnou materiálovou cenou na straně druhé, lze konstatovat, že ekonomická návratnost kvalifikovaného tayloringu produktů s vyšší přidanou hodnotou je v rozměrech typických výrobců suchých stavebních hmot v řádech měsíců. Nekvalifikované řešení sebou nese v důsledcích výrazně vyšší procento reklamací a přímých i nepřímých nákladů souvisejících se vznikem vad, ale i odliv odběratelů i zbytečné navyšování ceny produktu.

Základní řešení vývoje samorozlivné polymercementové hmoty bylo navrženo ve 4 krocích, na konci kterých se nalézá složení funkčního prototypu s dostatečnými znalostmi o jeho fungování a použitelnosti v praxi (Obr. 8).

Prvním krokem řešení bylo zmapování pojivového systému PC-CAC-CS̄ a výsledným výstupem bylo nalezení vhodné kombinace směsného pojiva [23]. Mezi základní požadavky na parametry pojivového systému byly zvoleny:

- rychlý nárůst pevnostní v tlaku po 24 hodinách;
- krátká doba tuhnutí;
- kompenzované objemové změny.

Druhým krokem řešení byla volba vhodného plniva a následně mikroplniva s nalezením optimálního poměru pojivo-plnivo-mikroplnivo. Mezi základní požadavky na parametry pojivového systému byly zvoleny:

- dobré tokové vlastnosti – rozliv;
- vysoké pevnosti v tlaku;
- minimalizované objemové změny.

3.6 Tailoring samonivelační polymercementové malty

Třetí krok řešení prověřoval možnosti vylepšení navrženého prostého kompozitu chemickými přísadami (aditivy), bez kterých by bylo řešení zadání výrazně omezeno. Mezi nejdůležitější aditiva byly vybrány:

- superplastifikátor – pro vylepšení tokových vlastností – rozlivu, snížení objemových změn, zvýšení pevností v tlaku;
- urychlovač tuhnutí (akcelerátor) a retardér tuhnutí (akcelerátor) – pro nastavení vhodného počátku a konce tuhnutí – tzv. zpracovatelnosti hmoty;
- reologická aditiva (záhustky) – pro eliminaci povrchových defektů souvisejících s mikro-bleedingem směsi;
- odpěňovače – pro snížení porozity s důrazem na uzavřenost povrchu.

Posledním, čtvrtým krokem, byla volba vhodného polymerního latexu či redispersního prášku. Hlavním motivem použití těchto polymerních látek bylo:

- zvýšení robustnosti systému;
- zvýšení odolnosti proti ohrusu;
- zvýšení pevností v tahu za ohybu;
- snížení objemových změn.

Vzhledem k tomu, že cílem práce je vyvinutí funkčního prototypu, u kterého lze očekávat použití především ve formě suché směsi, tak pro finální vzorové modifikace byl použit především tzv. polymerní latex v práškové podobě (redispersní polymerní prášek). Mezi hlavní důvody vedoucí k celosvětové preferenci jednosložkového produktu patří: nižší nároky na transport (objemové, teplotní i cenové), levnější a jednodušší výroba i skladové hospodářství a v neposlední řadě i jednoduchost použití [34].

Postupným řešením v následujících kapitolách experimentální části byl dokumentován vliv jednotlivých komponent, jejich poměrů na požadované vlastnosti a byly komentovány nejdůležitější parametry mající dopad na funkčnost systému.

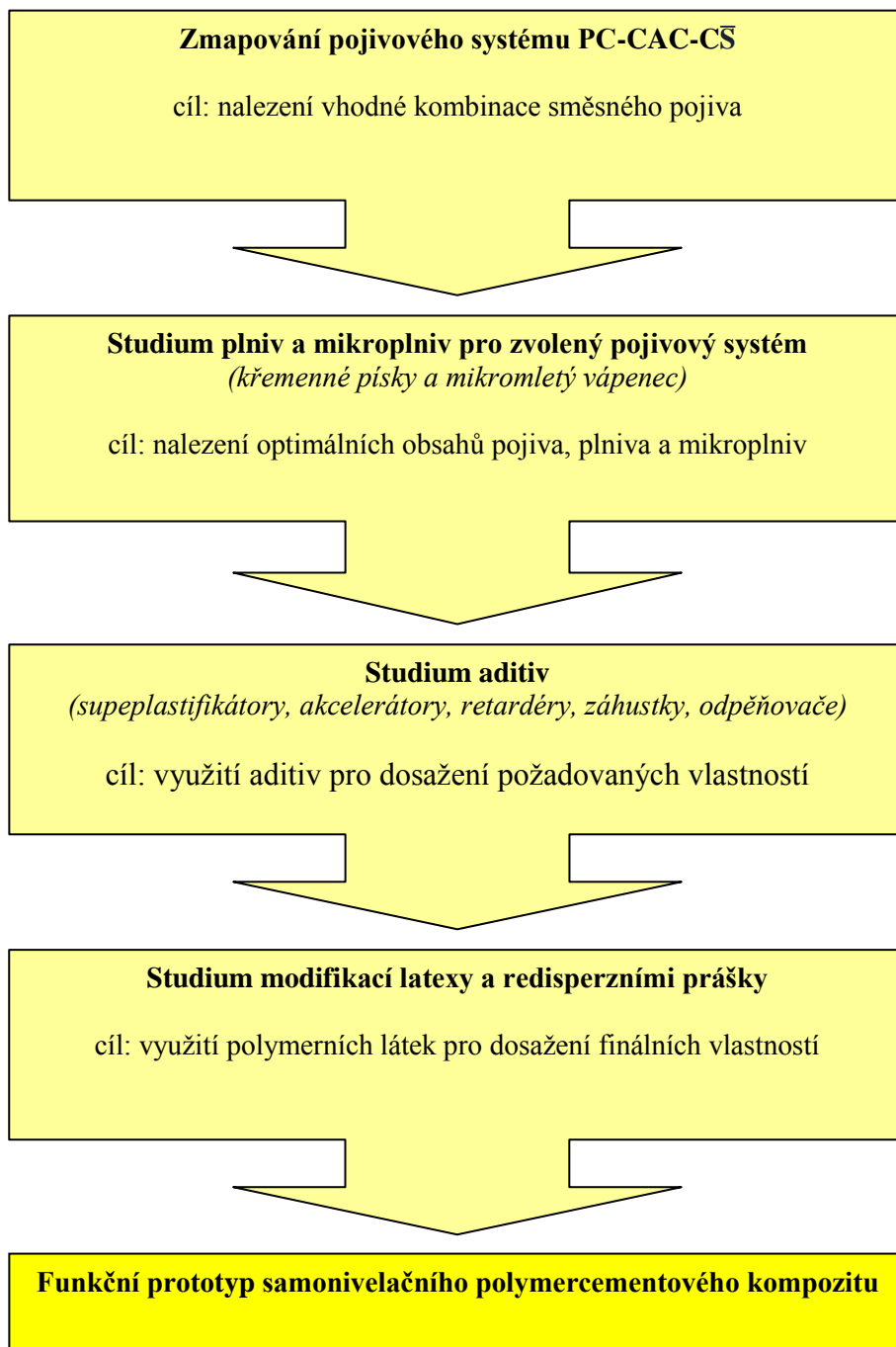
Tab. 9: Zadávací parametry jednosložkového samonivelujícího polymercementového kompozitu

w/b	Počátek tuhnutí	Rozliv	Pevnost v tlaku po 1 dni	Pevnost v tlaku po 28 dnech
max. 0,65	max. 30 min	min. 200 mm	min. 20 MPa	min. 30 MPa

Doplňující parametry pro použití prototypu v největším provozním zatížení:

Odolnost vůči ohrusu metodou BCA – třída AR0,5

Odolnost vůči ohrusu metodou Böhme – třída A3



Obr. 8: Postup řešení zvoleného modelového případu

3.7 Popis hlavních použitých metod studia

Stanovení tokových vlastností (rozlivná zkouška)

V literatuře byly nalezeny mnohé základní metody pro studium základních tokových vlastností na SCC betonech, sádrových pojivech. Pro zkoušení reologických vlastností čerstvé betonové SCC směsi byla vyvinuta celá řada zkušebních metod a zařízení (zkouška upraveného rozlité kužele – tzv. slump test, zkouška Orimet, J.Ring, zkoušky L-Box, U-Box a V-Funnel).

Mezi nejčastěji používané metody patří zkouška realizovaná pomocí upraveného rozlité kužele, která se používá pro vyhodnocení tekutosti a konzistence čerstvého samozhutitelného betonu za využití obráceného Abramsova kužele. Měří se čas, za který se beton rozteče na průměr 500 mm a maximální průměr rozlité.

Lze použít i kombinace metod J-Ring a Orimet, které asi nejvíce odpovídá reálnému ukládání betonové směsi do bedně. Při zkoušce beton vytéká z tubusu do kruhu opatřeného výztuží. Výztuž je umístěna rovnoměrně po obvodu kruhu s roztečí odpovídající velikosti maximálního zrna a měřenou veličinou je čas průtoku (Flow Time FT). Mezi často používané metody patří také zkoušení pomocí L-Boxu, kdy je studována samonivelační schopnost betonu a princip zkoušky spočívá v přechodu čerstvého betonu mezi vertikální a horizontální částí konstrukce L-Boxu.

Všechny výše uvedené zkoušky by bylo možné modifikovat na použití při popisu tokových schopností jemnozrnné, samorozlivné hmoty, která byla předmětem studia.

Homogenizace všech směsí pro veškeré další laboratorní měření byla prováděna na laboratorním mísícím zařízení v režimu „60 sekund při 180 otáčkách za minutu – 15 sekund bez homogenizace – 30 sekund při 60 otáčkách za minutu“. Tekutost byla měřena ihned po dokončení homogenizace

Pro studium nakonec byla použita triviální metoda rozlivu testované hmoty z dutého kužele o spodním vnitřním průměru 50 mm a objemu 130 cm³. Hodnoceným parametrem zkoušky byl tzv. „rozliv“, což byl aritmetický průměr plošného rozlité hmoty měřený ve dvou na sebe kolmých směrech. Nesporné výhody metody lze spatřovat nejen v její jednoduchosti, dostatečné popisnosti a reprodukovatelnosti, ale lze ji použít i v případě praktické aplikace finální hmoty jakožto kontrolního mechanismu (především v případě tzv. strojního lití hmoty kdy je konzistence nastavována průtokoměry a je tedy nutné odladit hmotu do rozmezí funkční konzistence).

Stanovení doby tuhnutí

Kompozice popisovaná v disertační práci složená ze směsného pojiva, plniv, mikroplniv a superplastifikátoru vykazovala rychlý nárůst viskozity (pokles tokových vlastností – snížení rozlivu hmoty) způsobený rychlým nástupem počátku i konce tuhnutí.

Měření bylo prováděno pomocí manuálního Vicatova přístroje pomocí normovaného zkušební postupu. Jedinou odchylkou byla skutečnost, že měření nebylo prováděno na cementových pastách, ale jemnozrnném vysoce tekutém cementovém kompozitu. Při měření lze zaznamenávat následující stádia:

- a) Fluidní perioda – je obdobím zrání hmoty, kdy se hmota po vnějším zásahu zcela slévá. Nedochozí ke vzniku otisku jehly Vicatova přístroje a místo po vpichu je po odstranění jehly zalito okolní hmotou. Toto období bývá ve stavební praxi u samorozlivných cementových hmot označováno jako „otevřená doba“ nebo „zpracovatelnost“.
- b) Plastická perioda – pozorovaná do dosažení počátku tuhnutí a je provázána nárůstem viskozity. Po odstranění jehly Vicatova přístroje dojde k zalití vpichu, nicméně na povrchu je již snadno pozorovatelná značka (mírná prohlubeň způsobená nedokonalým slitím okolní hmoty).
- c) Perioda tuhnutí – vpich jehly Vicatova přístroje zůstává i po odstranění jehly v celé tloušťce studované hmoty
- d) Perioda tvrdnutí – nastává v okamžiku, kdy jehla Vicatova přístroje neprojde studovanou hmotou.

Z výše uvedeného rozdělení plyne, že pro aplikační funkčnost hmoty je nutné, aby vykazovala dostatečný časový interval, po který je možné ji aplikovat. Tato tzv. „zpracovatelnost“ musí umožnit bezproblémové uložení hmoty (za minimální hodnotu lze považovat 20 minut) a není vhodné zbytečně tento interval zpracovatelnosti bezdůvodně rozšiřovat, neboť s nárůstem intervalu, po který je hmota v plastickém stavu se výrazně zvyšuje riziko vzniku defektů. Pro účely disertační práce byly vyhodnocovány pouze počátky tuhnutí.

Doba tuhnutí studovaného kompozitu nebyla z důvodu specifických požadavků na výsledné vlastnosti hmoty (velmi dobrá slévateľnost hmoty umožňující napojování aplikačních záběrů a nutnost do hmoty zasahovat podlahářskými nástroji v prvních minutách po rozlití hmoty) měřena pouze metodou obvyklou pro stanovení doby tuhnutí maltových těles – tj. zkouškou pomocí Vicatova přístroje (ČSN EN 13 279), ale byla využita i zkouška povětšinou aplikovaná na sádrová pojiva – tzv. nožová metoda.

Zkušební postup stanovení doby tuhnutí tzv. nožovou metodou je detailně popsán v ČSN EN 13 279-2.

Stanovení pevnosti v tlaku a v tahu ohybem

Při studiu byl využit hydraulický lis DESTTEST 3310 COMPACT (max. zatěžovací síla 3000 kN) pro měření pevnosti v tlaku na zlomcích zkušebních těles 40x40x160 mm i v uspořádání na měření pevnosti v tahu ohybem na trámcích 40x40x160 mm.

Měření délkových změn v raném stádiu tuhnutí

Pro měření volného smrštění byla využita vlastní konstrukce měřicí aparatury založená na laserových snímačích [22]. Tyto čidla vykazovaly vysokou míru přesnosti (0,001 mm), nebyly náchylné na rozladování ani v podmínkách širokého rozsahu vlhkovně-teplotních podmínek. Měřicí aparatura se skládala se dvou laserových detektorů a jednoho reflektoru (polystyrenová kostička s vysoce odrazivým Al-štitkem). Studovaná hmota navíc byla umístěna na citlivé laboratorní váhy a s přesností na 0,01 g byl do PC zaznamenán i úbytek hmotnosti v čase hydratačních procesů a vysychání. Na měřené aparatuře bylo umístěno i teplotní čidlo pro zajištění zpětné vazby při udržování konstantních podmínek. Na takto sestavené aparatuře bylo možné měřit objemové změny již pár desítek sekund po homogenizaci směsi, aparatura byla plně automatizována, měření mohlo být prováděno na vzorcích respektující tenkovrstvost studované hmoty a tedy i reálné použití. Zařízení je taktéž v základní verzi nabízeno firmou Schleibinger Geräte.

Měření střednědobých délkových změn

Bylo prováděno na tělesech 200x40x10 mm s indikací digitálními posuvnými měřidly (digitální úchytkoměry Mitutoyo) zapojenými přes datový převodník do PC.

Odolnost proti obrusu

Měření bylo realizováno na reálných zkušebních plochách výsledného samorozlivného polymercementového kompozitu pomocí přístroje na měření obrusu metodou BCA v souladu s normou EN 13 892-4 [96] a na vzorcích z podlah metodou Böhme dle EN 13 892-3 [95]. Zatřídění do příslušného typu odolnosti proti obrusu bylo provedeno podle normy EN 13 813 [93].

Porozimetrie

Ke studiu byla využita rtuťová porozimetre měřená na přístroji PORESIZER. Metoda studia struktury porézních látek je založena na jevu kapilární deprese, kdy při ponoření tuhého porézního materiálu do kapaliny, která jej špatně smáčí (rtuť), může tato kapalina vnikat do pórů studovaného materiálu jen působením vnějšího tlaku. Velikost tlaku, kterého je zapotřebí k vyplnění pórů rtutí, je závislý na velikosti zaplňovaných pórů. Pro velikost tlaku p a nejmenší poloměr pórů R , které jsou při tomto tlaku zaplněny, platí Washburnova rovnice:

$$h \cdot \rho \cdot g = p = - \frac{2\gamma \cdot \cos\theta}{R} \quad (22)$$

kde γ je povrchové napětí rtuti, ρ - hustota rtuti, R - poloměr póru kruhového průřezu, g - tíhové zrychlení, h - výška sloupce rtuti v póru, θ - úhel smáčení póru rtutí a p - celkový tlak, pod nímž rtuť vniká do póru. Každý přírůstek tlaku způsobí, že rtuť vniká do další frakce pórů příslušně menšího poloměru, takže postupným zvyšováním tlaku a současným měřením objemu rtuti vtačené do pórů lze zjistit rozdělení objemu pórů podle velikosti.

Uvedený vztah platí za několika zjednodušujících předpokladů:

- Póry studovaného materiálu mají válcovitý tvar s pevnými stěnami, které se použitým tlakem nedeformují (předpoklad pravidelného póru ovšem není v reálné tuhé látce splněn a veličina R má význam efektivního poloměru); korekce na elastickou kompresibilitu tuhé látky bývá zaváděna až při tlacích několika desítek MPa, její zanedbání však nezpůsobí významnější zkreslení výsledků.
- Je známa hodnota kontaktního úhlu.
- Povrchové napětí rtuti nezávisí na velikosti póru, do něhož byla rtuť vtlačena, ani na použitém tlaku. Fyzikální smysl povrchového napětí je zachován ještě pro póry s efektivním poloměrem 3,5 nm. Na tlaku závisí povrchové napětí rtuti velmi málo.

Princip měření rtuťovým porozimetroem spočívá ve sledování závislosti vloženého tlaku na úbytku rtuti v nádobce, z níž je rtuť vytlačována do pórů měřeného materiálu. Úbytek rtuti a tím zjištění tzv. intruzního objemu se v moderních přístrojích určuje například ze změny kapacity kondenzátoru, který je tvořen kovovou vrstvou nanesenou na skleněné kapiláře a rtutí, která kapiláru částečně zaplňuje. Vysokých tlaků (200 MPa nebo 400 MPa) je dosaženo pomocí tlakových násobičů (multiplikátorů). Stanovení lze provádět na kusových i práškových vzorcích, přičemž platí podmínka, že vzorky nesmí reagovat se rtutí a kontaktní úhel musí být vyšší jak 90° .

Pro srovnání výsledků i trendů měření byly zvoleny dvě techniky přípravy vzorku pro následná měření pomocí rtuťové porozimetrie [26, 68-85].

Metody přípravy vzorku:

- **Metoda I** – prosté vysušení vzorku po dobu 72 hodin při 65°C .
- **Metoda II** – vakuové vymražování (lyofilizace) za využití tekutého dusíku pod vakuem po dobu 7 dní.

Vlastní příprava vzorku byla prováděna tak, aby bylo respektováno celkové stáří měřeného vzorku (28 dní od homogenizace) a předcházelo mu suché uložení při laboratorní teplotě. Na vzorcích pak byly pozorovány různé velikosti pórů (Tab. 10).

Tab. 10: Rozdělení pórů cementového kompozitu dle velikosti

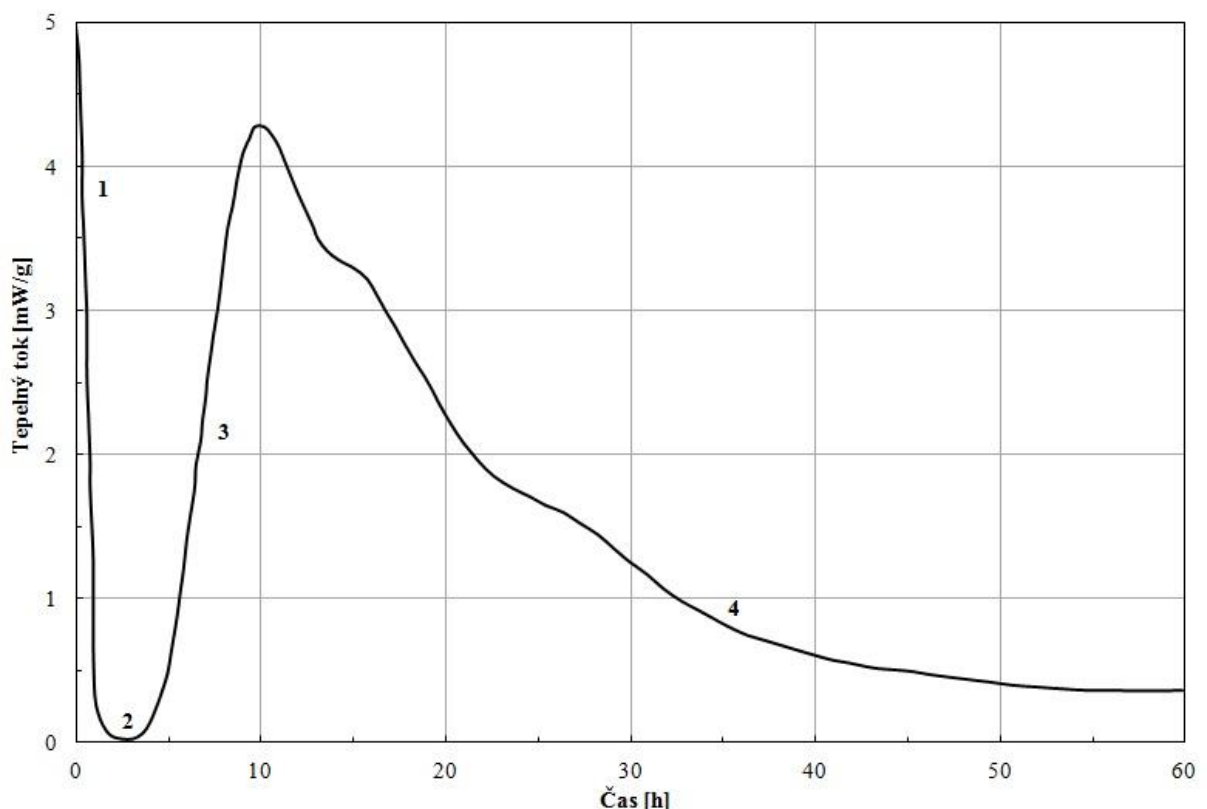
Klasifikace	Průměr [nm]	Popis	Ovlivněné vlastnosti
Kapilární póry	50-10000	velké kapiláry	pevnost; propustnost
	10-50	střední kapiláry	pevnost; propustnost při absenci velkých kapilár smrštění při RH větší než 80 %
Gelové póry	2,5-10	malé izolované kapiláry	smrštění při RH 50-80 %
	0,5-2,5	mikropóry	smrštění při každé RH
	< 0,5	póry mezi vrstvy gelu	dotvarování

Kalorimetrie

Kalorimetrická měření byla prováděna na isothermním kalorimetru TAM AIR (TA INSTRUMENTS). Jedná se o zařízení používané s výhodou pro pozorování hydratačních procesů anorganických pojivových systémů a přístroj umožňuje provádět v jednom kroku až 8 simultánních měření. Aparatura obsahuje vzduchový termostat s teplotním rozsahem 5-90 °C a stabilitou termostatu $\pm 0,02$ °C. Vzorky byly proměřovány ve 20 ml ampulích. Přístroj umožňuje použití ampulí s rotujícím malým míchadlem pro sledování tepelně zabarvených procesů již od počátku smísení dvousložkového systému.

Základem měření při izotermální kalorimetrii je detekce tepelného toku který provází hydratační procesy studované v disertační práci. Pro laboratorní simulace byl používán vzorek o hmotnosti cementové pasty 10 g.

Uvedené přístrojové vybavení je využíváno při výzkumných a vývojových aktivitách výrobců stavební chemie a umožňuje nalézat odpovědi na otázky teplotně zabarvených procesů. Výsledným výstupem jsou pak křivky popisující např. kinetiku hydratačních reakcí cementu (Obr. 9).



- Fáze 1: Rychlý počáteční průběh - rozpouštění iontů a počáteční hydratace
 Fáze 2: Dormantní perioda - spojená s nízkým vývinem tepla a pomalým rozpouštěním silikátů
 Fáze 3: Akcelerační perioda - hydratace silikátů
 Fáze 4: Zpomalovací perioda - vyčerpání síranu a zpomalování hydratace silikátů

Obr. 9: Vzorový graf hydratace portlandského cementu

Rentgenová difrakce

Měření byla prováděna na rentgenovém difraktometru EMPYREA, který disponuje rentgenovým difrakčním analyzátor s rychlým 2D detektorem a měděnou anodou.

Použitý přístroj byl vybaven automaticky motorizovanými divergenčními clonkami, vysokoteplotní komorou, která dovoluje měření až do 1500 °C a lze používat i vlhkostní komorou pro měření při téměř 100 % relativní vlhkosti.

Skenovací elektronová mikroskopie

Měření byla prováděna na skenovacím elektronovém mikroskopu Zeiss EVO LS 10, který dokáže pracovat až do rozlišení 2 nm ve vysokém vakuu a zvětšením 1 000 000 x.

Přístroj byl vybaven detektorem sekundárních elektronů, detektorem zpětně odražených elektronů a energodisperzním analyzátozem rentgenového záření pro prvkovou analýzu a prvkové mapování.

Vybrané ilustrativní foto použitých laboratorních a zkušebních přístrojů (Obr. 10 a 11).



Obr. 10: Laboratorní a zkušební přístroje 1

3.7 Popis hlavních použitých metod studia



Obr. 11: Laboratorní a zkušební přístroje 2

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Studium ternárního systému PC-CAC-C \bar{S}

Pro nalezení vhodných oblastí definovanými poměry jednotlivých složek ternárního systému PC-CAC-C \bar{S} byly provedeno celkové zmapování základními makroskopickými měřeními. Primárním důvodem k tomuto kroku byla skutečnost, že publikované ternární grafy systému PC-CAC-C \bar{S} jsou prozkoumány pouze v některých oblastech potřebných pro další autorovo studium. Sekundárním důvodem je fakt, že výsledky mapování ternárního systému jsou ovlivněny použitými vstupními komponentami systému. Vzhledem k velkému počtu kombinací násobenému nutným počtem testů pro zajištění reprezentativního statistického vzorku bylo přistoupeno při mapování systému pouze k jednoduchým fyzikálně-mechanickým testovacím metodám.

Byly připraveny všechny kombinace poměrů pojiv v rozsahu 0 – 100 % s krokem 5 % pro každé pojivo a byla proměřena celá oblast ternárního grafu PC-CAC-C \bar{S} . Všechny vzorky byly připraveny a uchovávány v suchém uložení při 20 °C a relativní vlhkosti 50 %. Při totožných podmínkách bylo prováděno testování vzorků.

Ternární grafy základních charakteristik

Pro výběr metod studia kombinací pojiv systému PC-CAC-C \bar{S} byly vzaty v úvahu hlavní požadavky na výsledný polymercementový kompozit. Mezi hlavní parametry výsledné hmoty ovlivnitelné pojivovým systémem patří:

- rychlý nárůst pevnostní v tlaku po 24 hodinách;
- krátká doba tuhnutí;
- kompenzované objemové změny.

Grafické znázornění a vyhodnocování pomocí řady binárních grafů nebylo z důvodů nízké celkové přehlednosti použito. Pro účely vizualizace a komplexního přehledu nad velkým počtem výsledků bylo přistoupeno k úpravě modulu MathLab ve kterém byly zkonstruovány výsledné ternární grafy PC-CAC-C \bar{S} . Příslušný software umožňuje nejen prostorovou rotaci ternárního 3D grafu, ale i standardní funkce jako je zoomování, zobrazení hodnot jednotlivých částí systému a další. Výsledné grafy umožňují kvalifikované a rychlé zhodnocení studovaných parametrů.

Formulace studovaných ternárních systémů měla následující složení malty:

- | | |
|---------------------------------|--------|
| • pojivo PC-CAC-C \bar{S} | 450 g |
| • plnivo (písek frakce 0-0,8mm) | 1350 g |
| • w/b | 0,5 |

Použité vstupní suroviny (zkratka – komerční označení – výrobce) a jejich vlastnosti (Tab. 11-13):

- PC CEM I 42,5R (Cement Hranice – Dyckerhoff);
- CAC CEMENT FONDU (Kerneos Aluminate Technologies);
- C \bar{S} ALPHA-hemihydrate Type AGLF (Knauf Gips KG);
- plnivo křemenný písek frakce 0-0,8mm (Kerkosand – upravené písky SH30-35).

Technické listy použitých vstupů jsou součástí přílohy A disertační práce.

Základní deklarované či naměřené parametry vstupních surovin ternárního systému

Tab. 11: PC – cement CEM I 42,5R

CEM I 42,5R	deklarovaná hodnota
parametr (průměrné hodnoty)	
měrný povrch	3260 cm ² /g
počátek tuhnutí	157 min
konec tuhnutí	208 min
pevnost v tahu po 28 dnech	8,62 N/mm ²
pevnost v tlaku po 28 dnech	55,6 N/mm ²

Tab. 12: CAC – cement Fondu

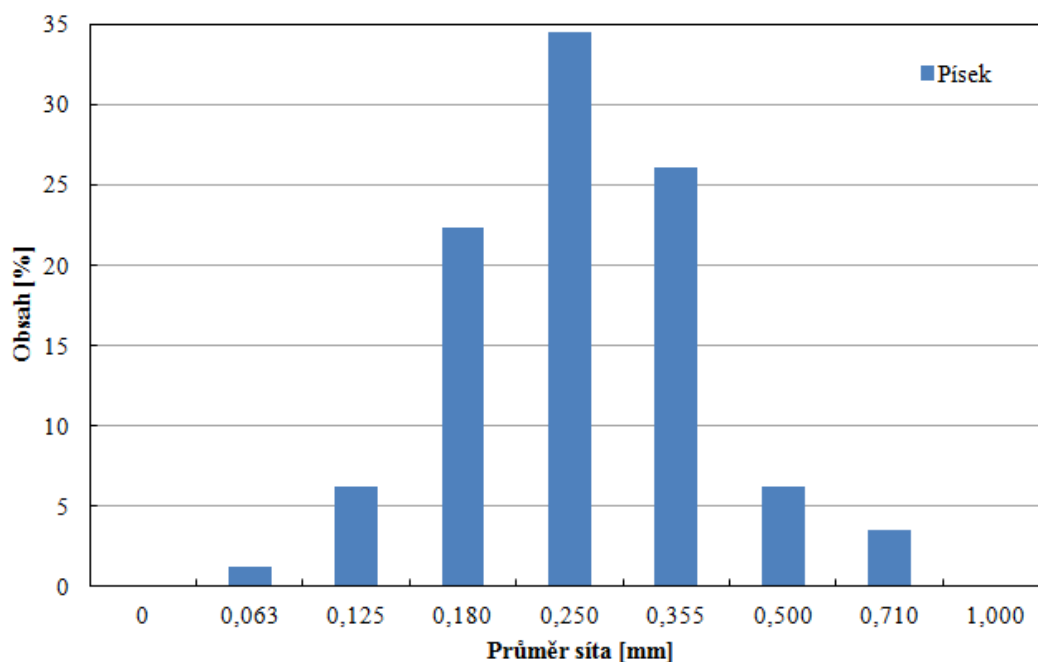
CEMENT FONDU	deklarovaná hodnota
parametr (průměrné hodnoty)	
měrný povrch	> 2700 cm ² /g
počátek tuhnutí	> 120 min
konec tuhnutí	< 480 min
pevnost v tlaku po 28 dnech	> 50 N/mm ²

Tab. 13: C \bar{S} – α -hemihydrát síranu vápenatého

ALPHA-hemihydrate Type AGLF	deklarovaná hodnota
Parametr	
měrný povrch	\geq 2600 cm ² /g
počátek tuhnutí (Vicat)	\geq 7 min
rozliv (Hägermannův kužel) při w/b = 0,47	\geq 250 mm
pevnost v tahu ohybem při konst. hmotnosti a w/b = 0,47	\geq 6,5 N/mm ²
pevnost v tlaku při konst. hmotnosti a w/b = 0,47	\geq 30 N/mm ²
vlhkost	< 0,5 hm. %

Pro účely celé disertační práce byly používány písky SH30-35 upravené tříděním na granulometrickou křivku – Graf 1.

Graf 1: Typická křivka použitého písku po úpravě na jednotnou granulometrii



4.1.1 Studované parametry kombinací směsného pojiva PC-CAC-CŠ

V souladu s hlavními požadavky na pojivový systém byly vybrány základní testovací postupy vedoucí k dokonalému zmapování kombinací směsného pojiva:

- pevnost v tlaku po 24 hodinách;
- objemové změny po 24 hodinách;
- doba tuhnutí (počátek tuhnutí).

Pevnosti v tlaku po 24 hodinách

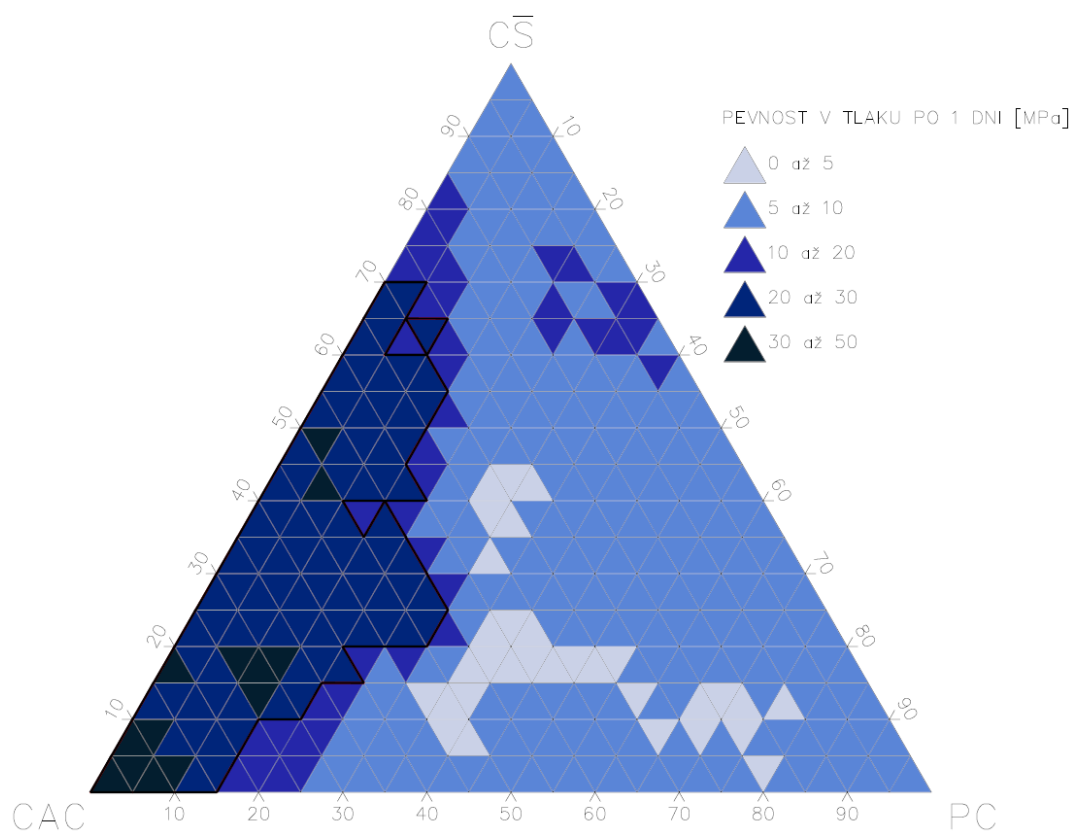
Pevnosti v tlaku byly stanoveny na zkušebních tělesech 40x40x160 mm na hydraulickém lisu po 24 hodinách od jejich přípravy. Vzorky byly uchovávány v suchém uložení při 20 °C a relativní vlhkosti 55 %. Pro každou z kombinací směsných pojiv bylo vyrobeno 5 zkušebních těles (10 zlomků pro testování). Naměřené hodnoty byly zaneseny do ternárního grafu (Obr. 12).

Objemové změny po 24 hodinách

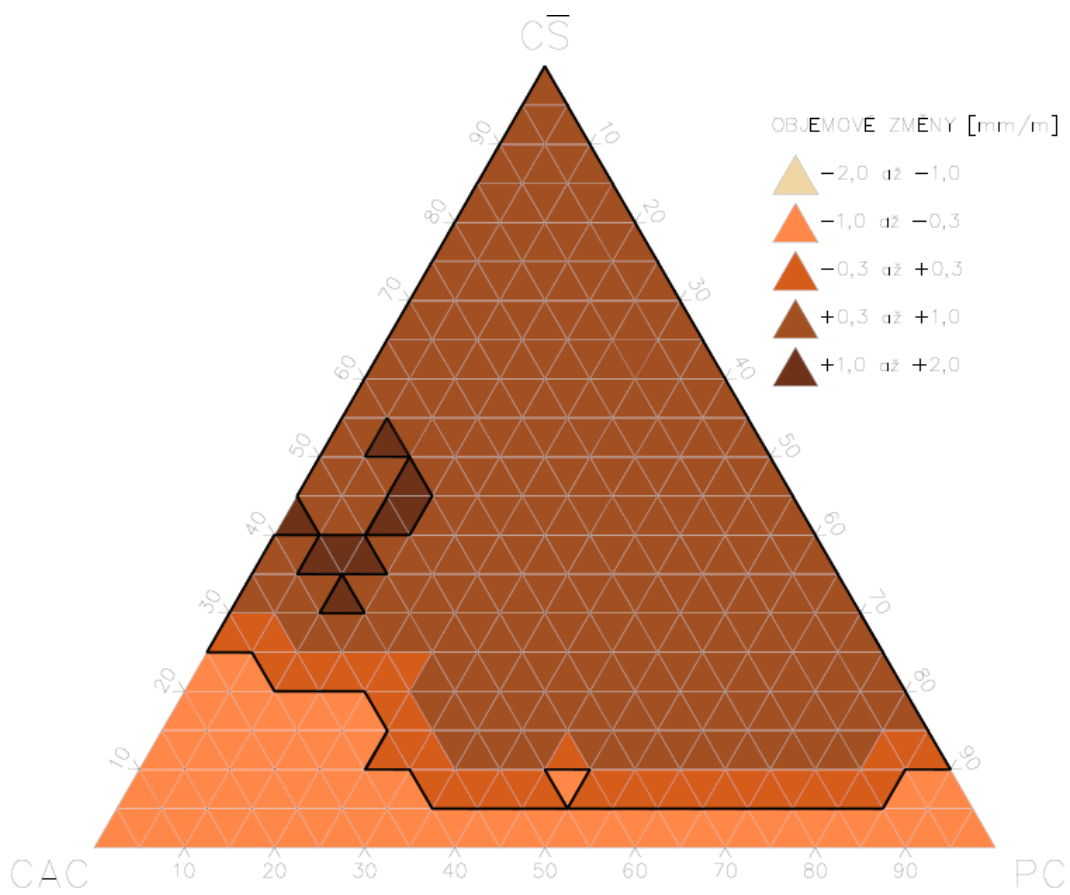
Objemové změny byly proměřovány ve formě 200x40 mm pro tloušťku testovaného kompozitu 10 mm. Měření byla prováděna po dobu 24 hodin při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti 55 %. Pro účely měření byly připraveny vždy dvě navážky o stejném předepsaném složení a vlastní měření bylo prováděno na dvou nezávislých aparaturách. Výsledná křivka byla tedy průměrem mezi jednotlivými měřeními. Hodnocenou veličinou byla objemová změna po 24 hodinách od homogenizace směsi a jako kladné hodnoty jsou značeny expanze hmoty, jako záporné pak smrštění. Naměřené hodnoty byly zaneseny do ternárního grafu (Obr. 13).

Doba tuhnutí (počátek tuhnutí)

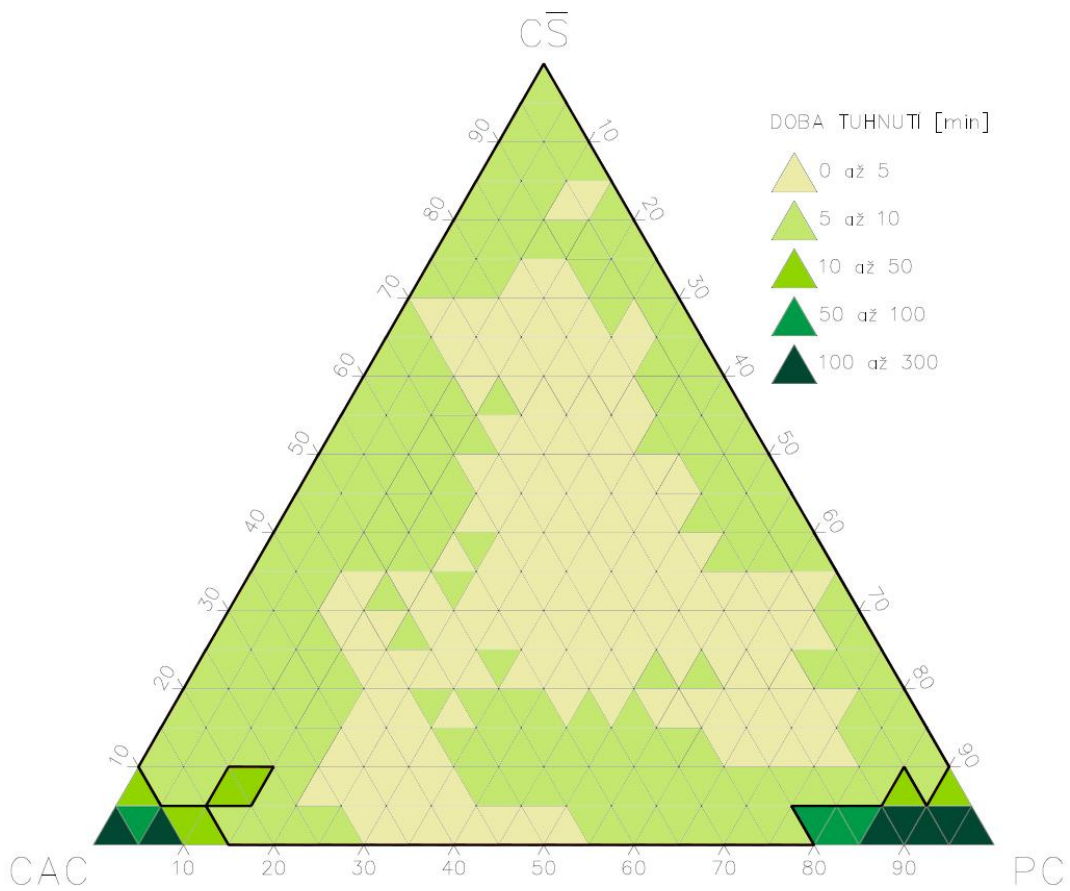
Vlastní měření bylo prováděno pomocí manuálního Vicatova přístroje. Výsledkem měření byly hodnoty počátku a konce tuhnutí. Pro účely disertační práce byly vyhodnocovány pouze doby počátku tuhnutí, které dostatečně popisovaly studovaný systém. Naměřené hodnoty byly zaneseny do ternárního grafu (Obr. 14).



Obr. 12: Pevnosti v tlaku smíšeného pojiva PC-CAC-C \bar{S} po 24 hodinách



Obr. 13: Objemové změny směsného pojiva PC-CAC-CS

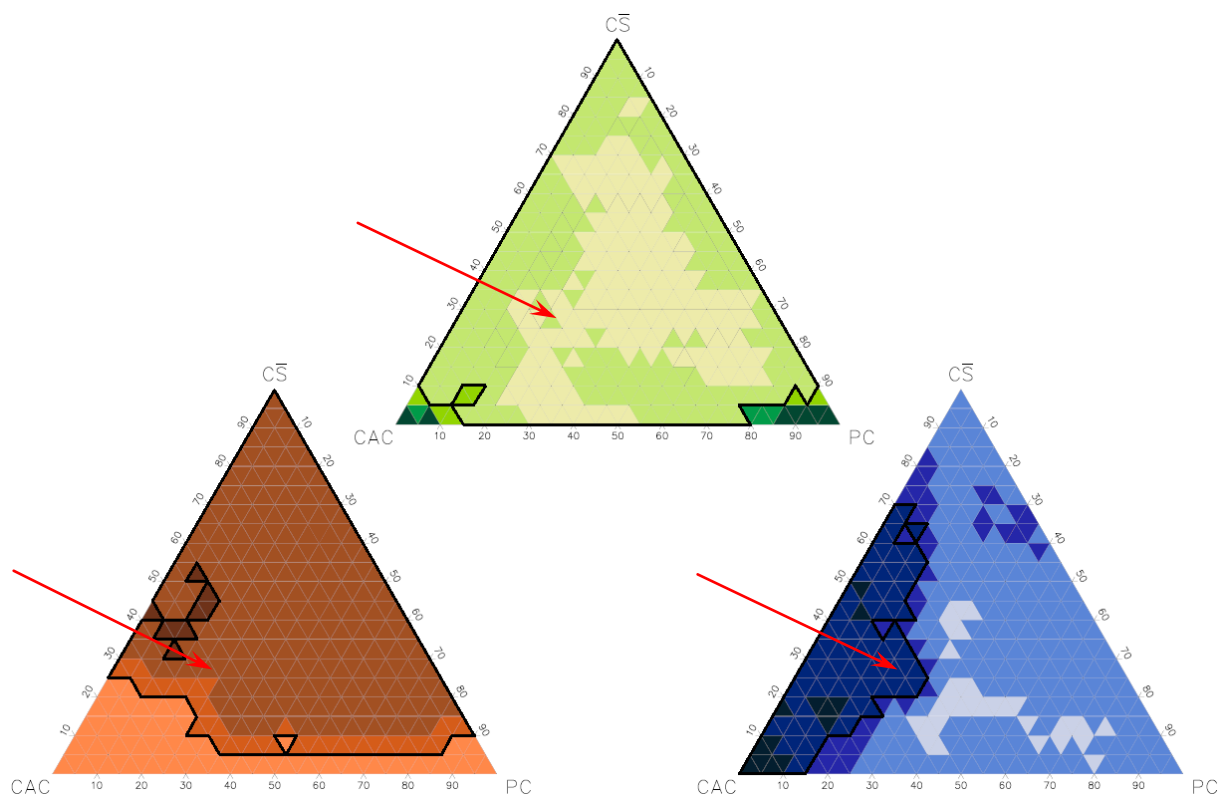


Obr. 14: Doba tuhnutí (počátek tuhnutí) směsného pojiva PC-CAC-CS

Výběr oblasti pojivového systému pro další studium

Byly proměřeny hodnoty základních charakteristik ternárního systému PC-CAC-C \bar{S} a v oblastech ternárních diagramů byly stanoveny oblasti s použitelnými vlastnostmi na směsný pojivový systém (v každém z grafů pro lepší orientaci ohraničeny tlustou černou čarou).

Průnikem množin oblastí s vyhovujícími parametry vznikla oblast, která byla zvolena jako vhodná pro další studium a z této oblasti pochází počáteční pojivová formulace (Obr. 15).



Obr. 15: Oblasti s vyhovujícími parametry směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S} (oblasti ohraničené černou čarou s výběrem složení pro další studium)

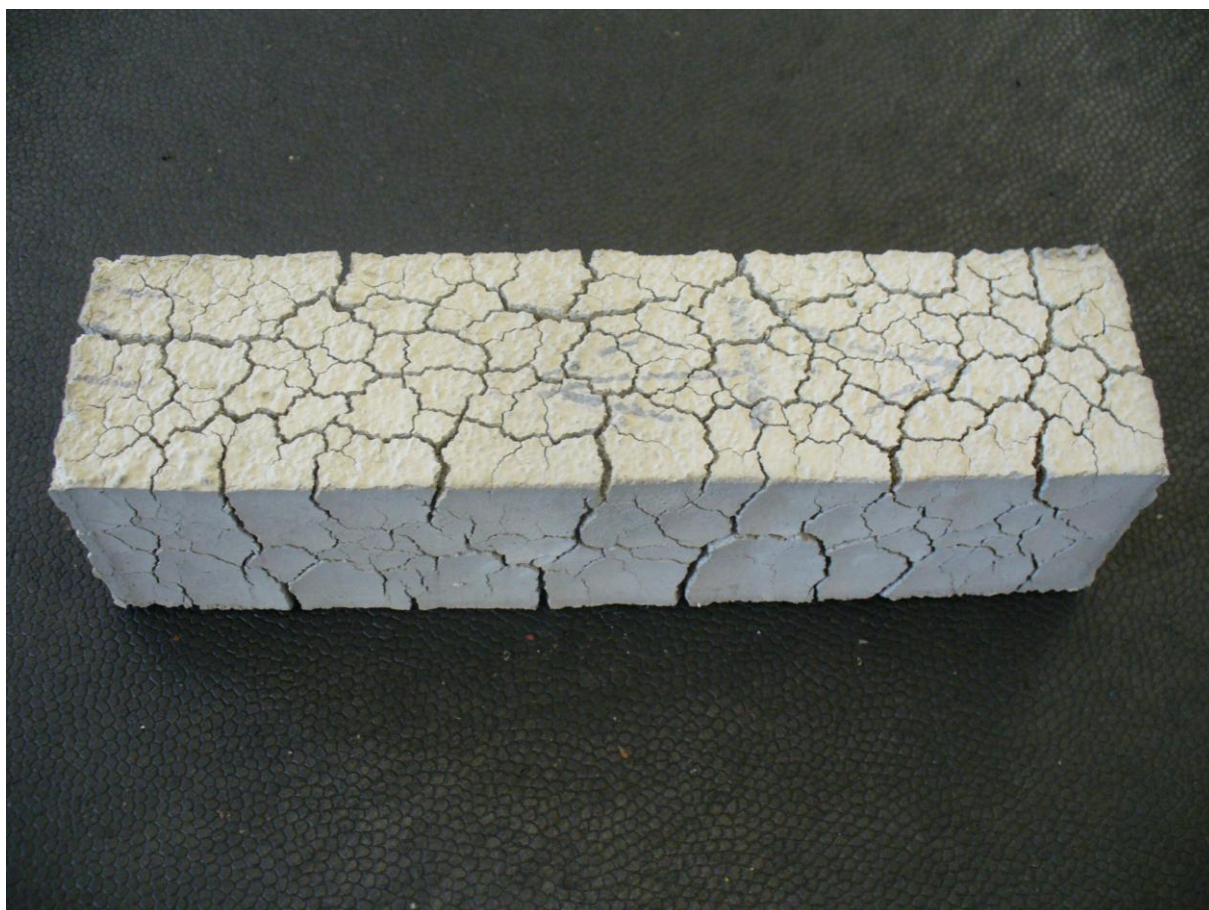
4.1.2 Zhodnocení

Na základě detailního průzkumu materiálových vlastností kombinací pojiv systému PC-CAC-C \bar{S} byla vybrána formulace směsného pojiva pro další postupy o složení v poměru 20:50:30 (Obr. 15). Zvolená metoda umožnila nalézt formulaci s vhodnými parametry pro splnění požadovaného zadání. Výsledný polymercementový samorozlivný kompozit by bylo možné sestavit i na bázi jiných formulací (mimo oblast průniků), nicméně z ekonomického i ekologického hlediska je vhodné využít v maximální míře vhodné vlastnosti pojivového systému. Pojivový systém tvoří základ polymercementového samorozlivného kompozitu a jeho maximální funkčnost je bazálním předpokladem pro další bezproblémové modifikace. V případě, že by byly požadovány zvláštní parametry výsledné hmoty (např. odolnost vůči vodě, odolnost vůči chemickým látkám apod.), poté by bylo nutné zmapovat příslušné ternární grafy dalšími specifickými metodami, neboť v mnoha směrech je použití výrobků na

bázi směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S} výrazně omezeno až znemožněno. Mezi nejčastější omezení je malá využitelnost hmot v trvale mokré prostředí, kdy dochází k enormním objemovým změnám – expanzi hmoty, která v mnoha případech vedla ke vzniku trhlin i totálnímu kolapsu zkušebního tělesa způsobené dalším rozvoji struktur ettringitu (Obr. 16), [56, 57, 58, 59].

Pro řešení této problematiky by bylo možné využít dalších metod (např. XRD, DTA/TG, SEM, porozimetrie, kalorimetrie aj.), které by dokázaly zpřesnit výběr vhodných oblastí kombinací směsných pojiv ze systému PC-CAC-C \bar{S} , nicméně vzhledem k vysokému počtu nutných kombinací není využití těchto metod na celoplošné mapování ekonomicky realizovatelné.

Při řešení disertační práce byl dopracován modul MathLab pro vizualizace a plnohodnotné studium ternárních systémů.



Obr. 16: Degradace zkušebního tělesa v mokrému uložení

4.2 Studium plniv

Po nalezení vhodné kombinace obsahů PC, CAC a CŠ bylo nutné stanovit obsah, poměry a materiálové parametry dalších složek výsledného kompozitu. Jako další složky pro studium byly zvoleny plniva a mikroplniva. Pro účely disertační práce byl vybrán tradiční zástupce plniv (křemenný písek) a mikroplniv (mikromletý vápenec). Jako alternativní (ekonomické) plnivo pro ověření použitelnosti byla zvolena ostrohranná uhelná struska, u které však existuje předpoklad, že tokové vlastnosti budou ostrohrannými zrny ovlivňovány. Zastoupení velikosti částic u plniv bylo stanoveno sítovým rozborem na vibračním třídíči, zastoupení velikosti částic u mikroplniv bylo stanoveno pomocí laserové difrakce (Tab. 14).

Tab. 14: Základní parametry plniv a mikroplniva

Parametr	Jednotka	Písek	Struska	Vápenec
měrná hmotnost	kg/m ³	2640	2560	2700
střední velikost částic D ₅₀	mm	0,2190	0,2160	0,0057

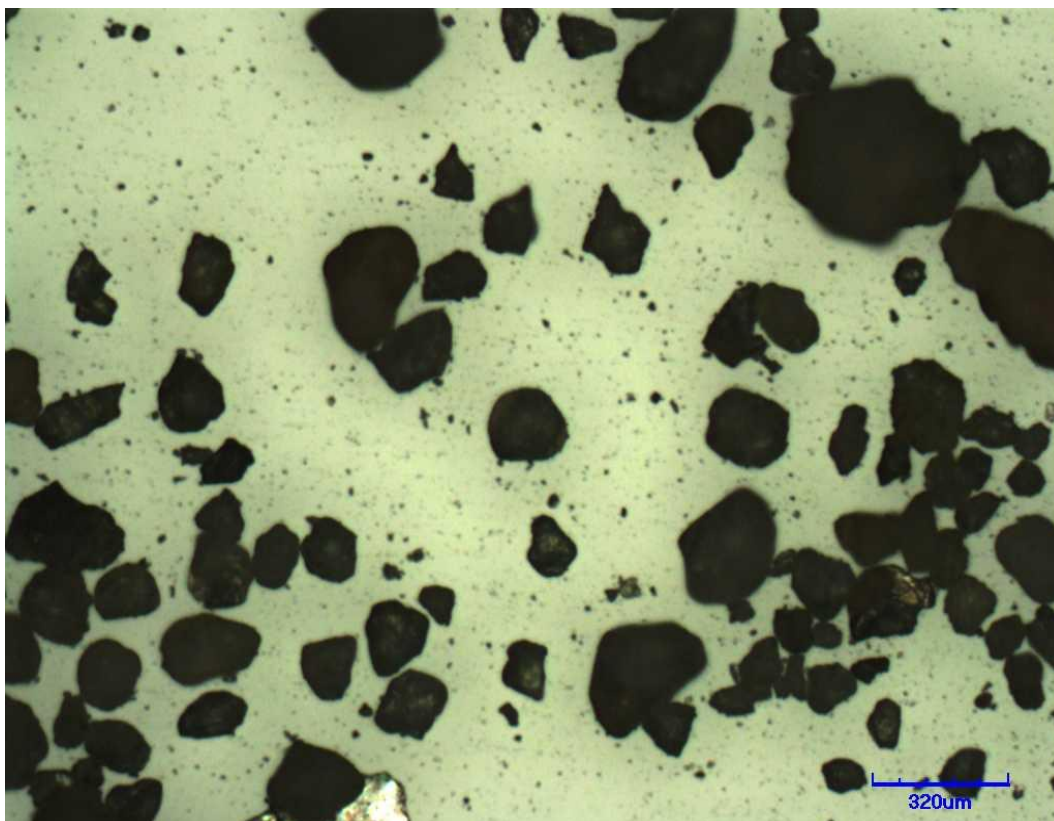
Přílohu disertační práce tvoří technické dokumentace základních vstupních surovin (křemenný písek SH, uhelná struska AMT, jemně mletý vápenec Omyacarb).

Velikost maximálního zrna kameniva u betonů na podlahové konstrukce je doporučována jako 1/3 celkové tloušťky betonové desky. U omítkovin je tento hraniční požadavek definující maximální vrstvu hlazené finální omítkoviny určen maximálním použitým zrnem plniva (písku, drcených vápenců). Pro samorozlivnou polymercementovou hmotu platí, že maximální zrnitost plniva je určována minimální aplikační tloušťkou. Typická minimální aplikační tloušťka činí 1-10 mm, z čehož plyne, že maximální zrno lze teoreticky uvažovat pod 0,8 mm. Z tohoto důvodu pro další práce bylo vybráno frakční rozmezí u písku 0-0,8 mm.

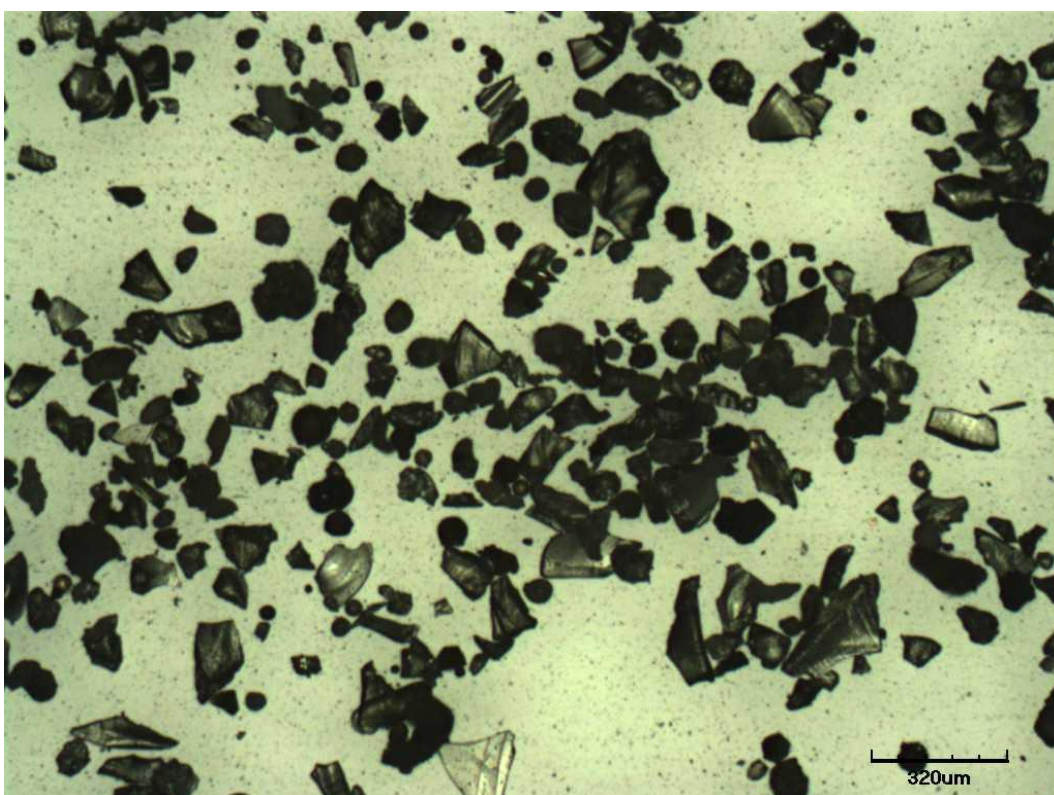
Lze předpokládat, že velikost, tvar a frakční rozdělení plniva a mikroplniv bude ovlivňovat především:

- rozlivné vlastnosti,
- pevnosti v tlaku,
- porozitu,
- smrštění,
- odolnost vůči bleedingu
- a odolnosti vůči obrusu.

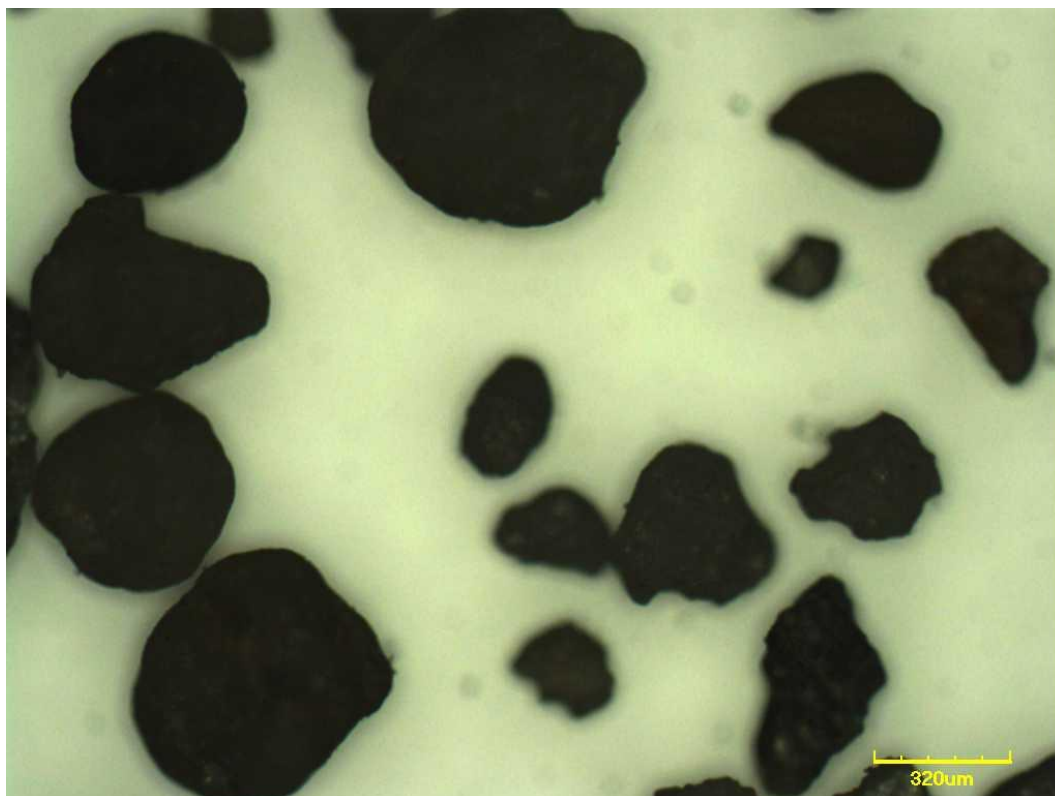
Tvary použitých plniv byly prostudovány pomocí optické mikroskopie a z pozorování byla vyhotovena fotodokumentace (Obr. 17-22). Z důvodů možnosti srovnání vlivu tvaru plniva na tokové vlastnosti byly poloprovozně připraveny co nejpodobnější křivky použitého písku a strusky (Graf 2).



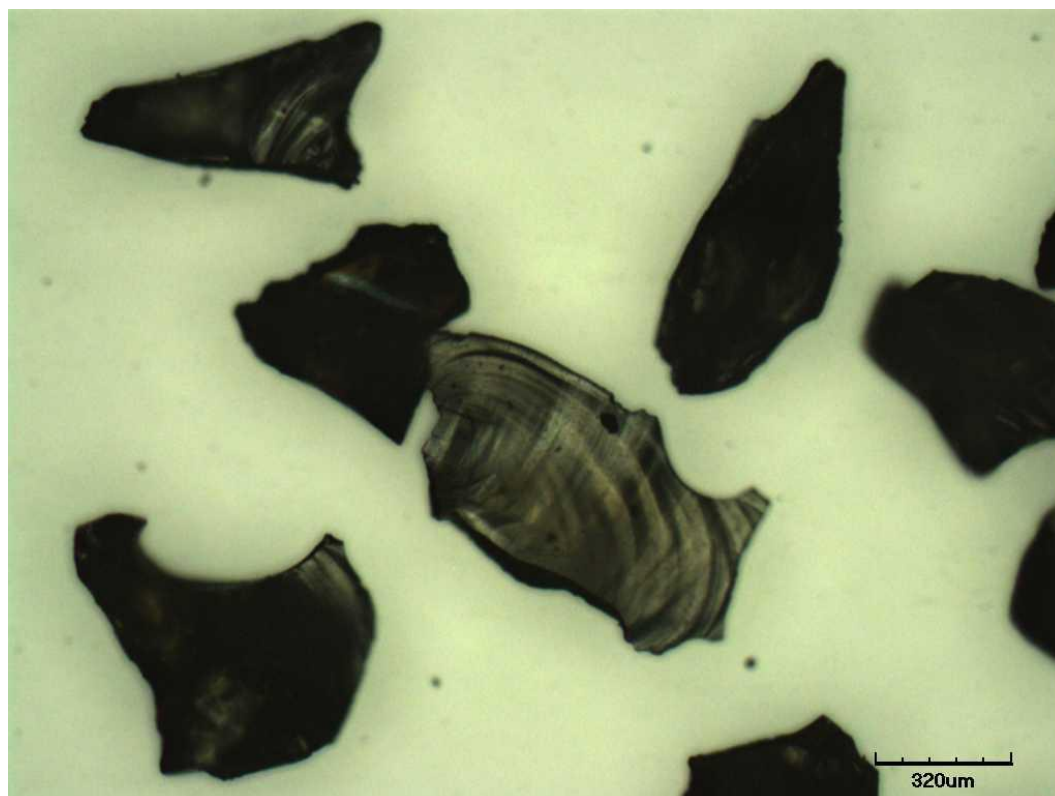
Obr. 17: Křemenný písek



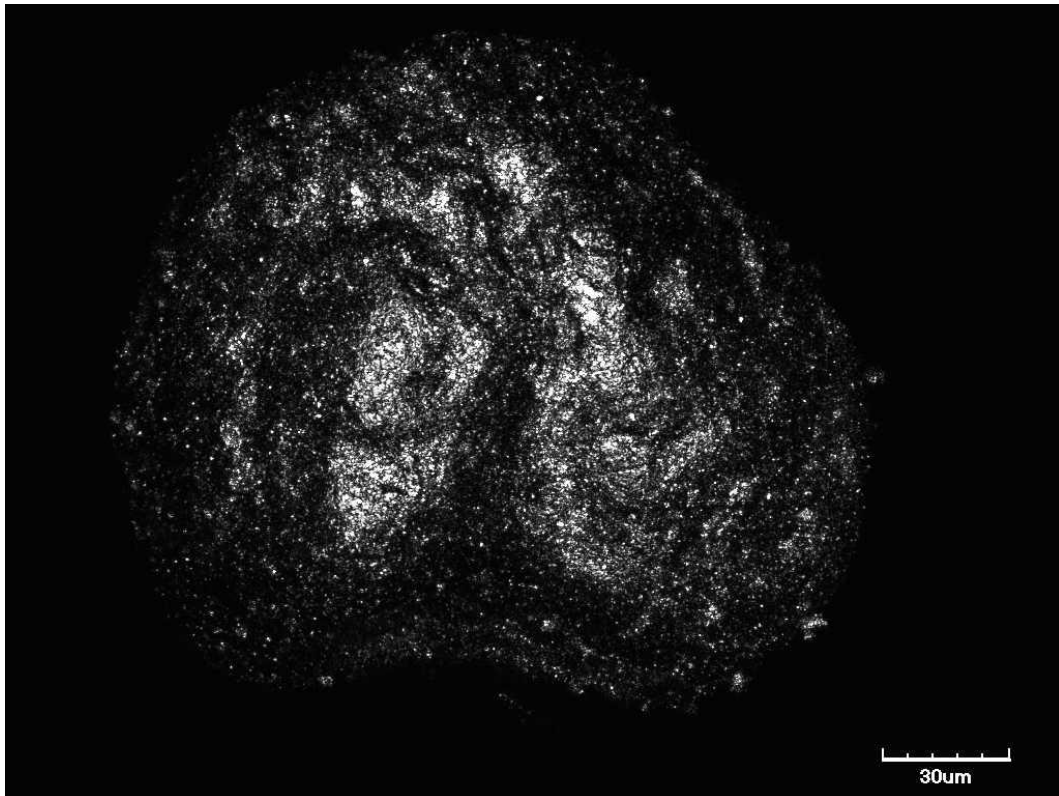
Obr. 18: Uhelná truska



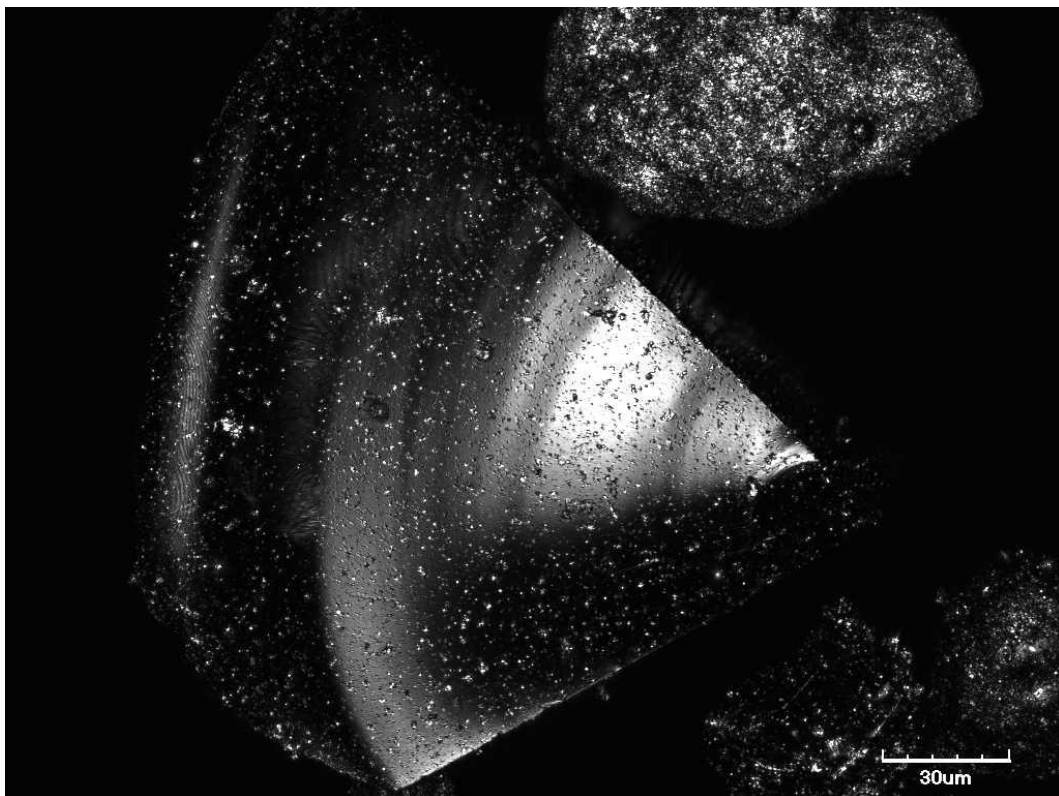
Obr. 19: Detail křemenný písek



Obr. 20: Detail uhelná struska

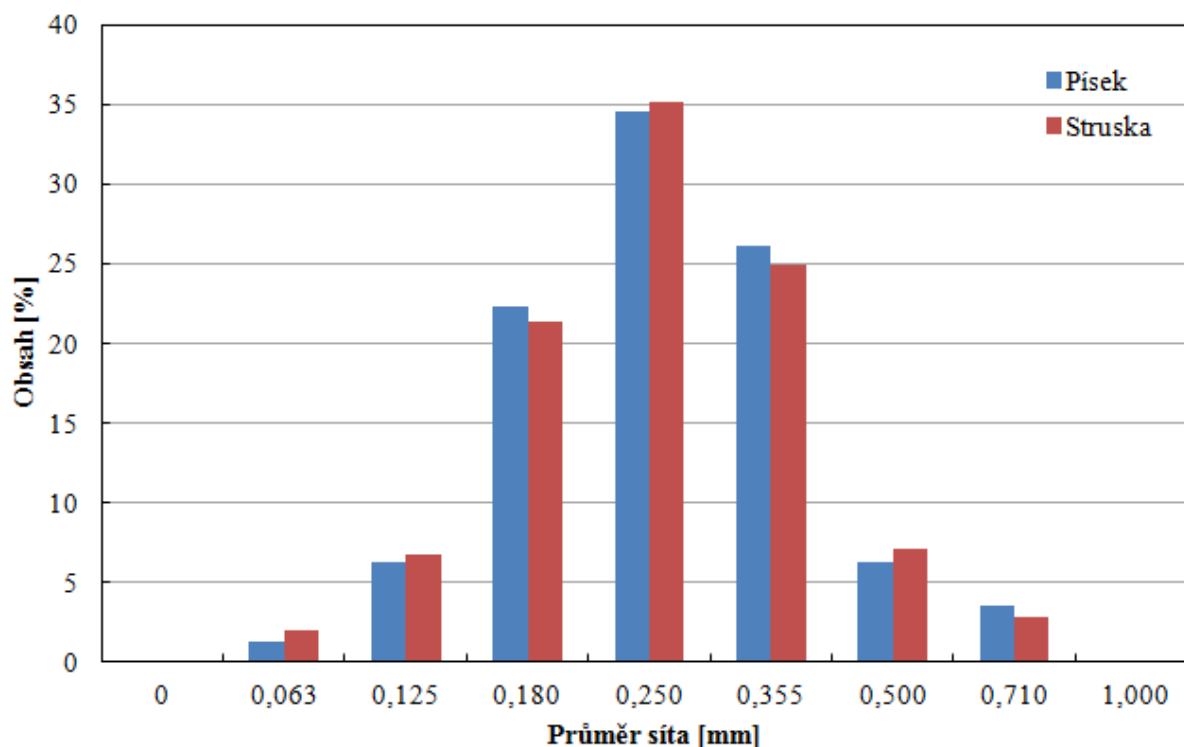


Obr. 21: Samostatné zrno křemenného písku – kulovitý tvar



Obr. 22: Samostatná částice uhelné strusky – ostrohranný tvar

Graf 2: Typická granulometrie použitého písku a strusky



4.2.1 Tokové vlastnosti, pevnosti v tlaku

Tokové vlastnosti

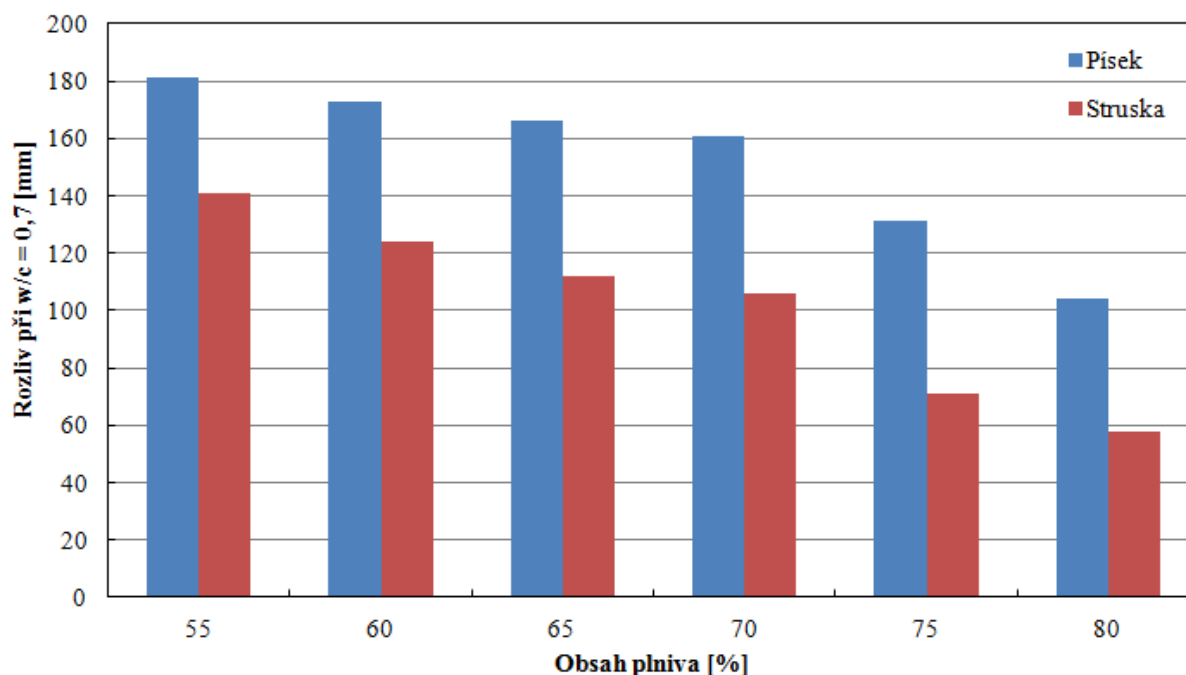
V první části laboratorních simulací byly připraveny simultánní vzorky s obdobnou granulometrickou křivkou o složení 20-45 % směsného pojiva PC-CAC-CS, 55-80 % příslušného plniva a vodním součinitelem $w/b = 0,7$. První vzorek byl složen pouze z křemenných písků (kulatá zrna), druhý z uhelné strusky (ostrohranná zrna). Primárním cílem laboratorní simulace bylo potvrzení teoretického předpokladu závislosti tokových vlastností na tvaru zrna.

Na obou vzorcích byl proveden test rozlivných vlastností metodou rozlití minikužele zkušební hmoty (Tab. 15, Graf 3).

Tab. 15: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele

OBSAH PLNIVA [%]	ROZLIV PŘI $w/b = 0,7$ [mm]	
	Písek	Struska
55	181	141
60	173	124
65	166	112
70	161	106
75	131	71
80	104	58

Graf 3: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele



Při laboratorních ověřováních vykazovaly receptury obsahující uhelnou strusku nižší hodnoty tokových vlastností hodnocených tzv. rozlivnou zkouškou. Tato skutečnost potvrdila teoretické předpoklady o nutnosti použití plniva s co nejvíce kulovým (oválným) tvarem. Polymercementový samonivelační kompozit v raném stádiu při tečení lze ve zjednodušeném popisu charakterizovat jako soustava částic fungujících jako „nekonečná ložiska“. Z těchto důvodů byl pro další simulace používán pouze křemenný písek a zjištění o reologii ostrohranných částic velice limitují jejich použitelnost. Lze konstatovat, že optimální hodnotou obsahu křemenného písku pro $w/b = 0,7$ je 70 %, kdy bude splněna podmínka dostatečné tekutosti hmoty a také dojde k maximálnímu použitelnému vyplnění cementového kompozitu plnivem, u kterého lze očekávat nižší objemové změny ve srovnání s formulacemi obsahujícími vyšší zastoupení pojiva.

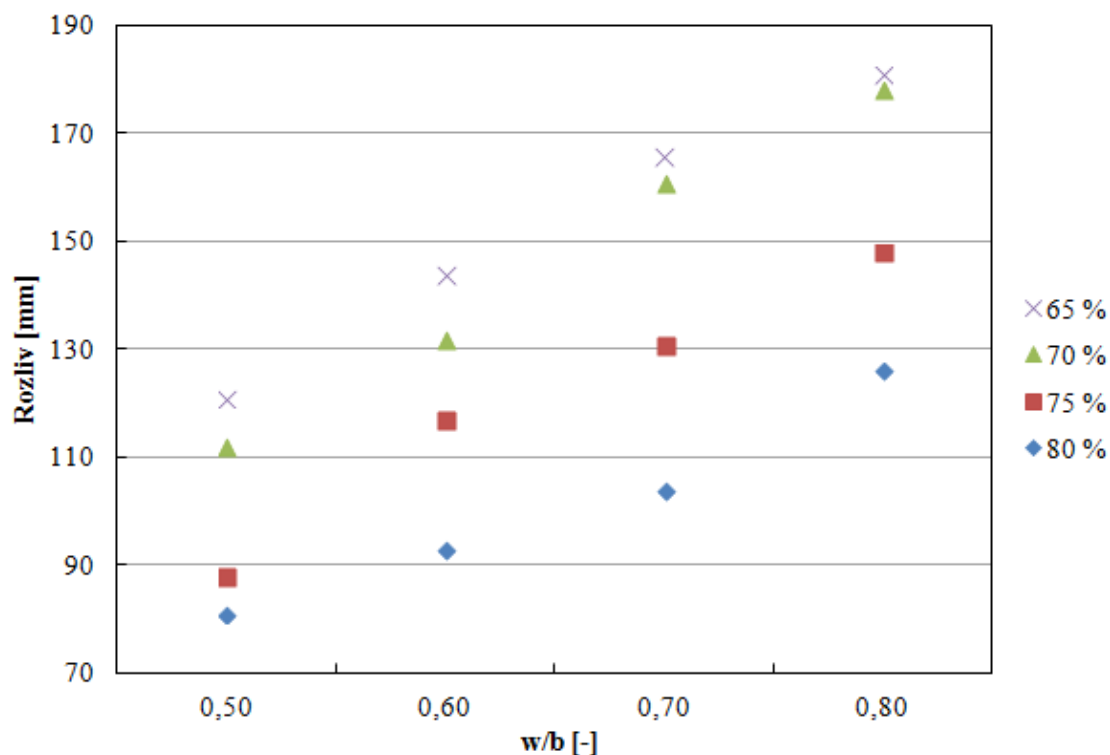
Na vzorcích obsahující různé obsahy plniva (65-80 %) a směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S} (20-35 %) s různými w/b poměry (0,5-0,8) byly proměřeny tokové vlastnosti (rozliv).

Složení základní receptury:

Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % C \bar{S})	20-35
Plnivo (křemenný písek)	65-80

Z naměřených hodnot lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem se zvyšovaly tokové vlastnosti hmoty (rozliv). Dále se vzrůstajícím obsahem pojiva při totožném vodním součiniteli w/b také narůstaly tokové schopnosti vlastnosti hmoty – rozliv (Graf 4). Jako optimální hodnota pro další použití byla vyhodnocena receptura s obsahem 70 % plniva (křemenného písku), 30 % směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S} .

Graf 4: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele



Pevnost v tlaku

Na vzorcích obsahující různé obsahy plniva (65-80 %) a směšného pojiva PC-CAC-C \bar{S} (20-35 %) s různými w/b poměry (0,5-0,8) byly proměřeny pevnosti v tlaku po 1 a 28 dnech. Měření byla prováděna na vzorcích po 28 dnech zrajících v suchém uložení.

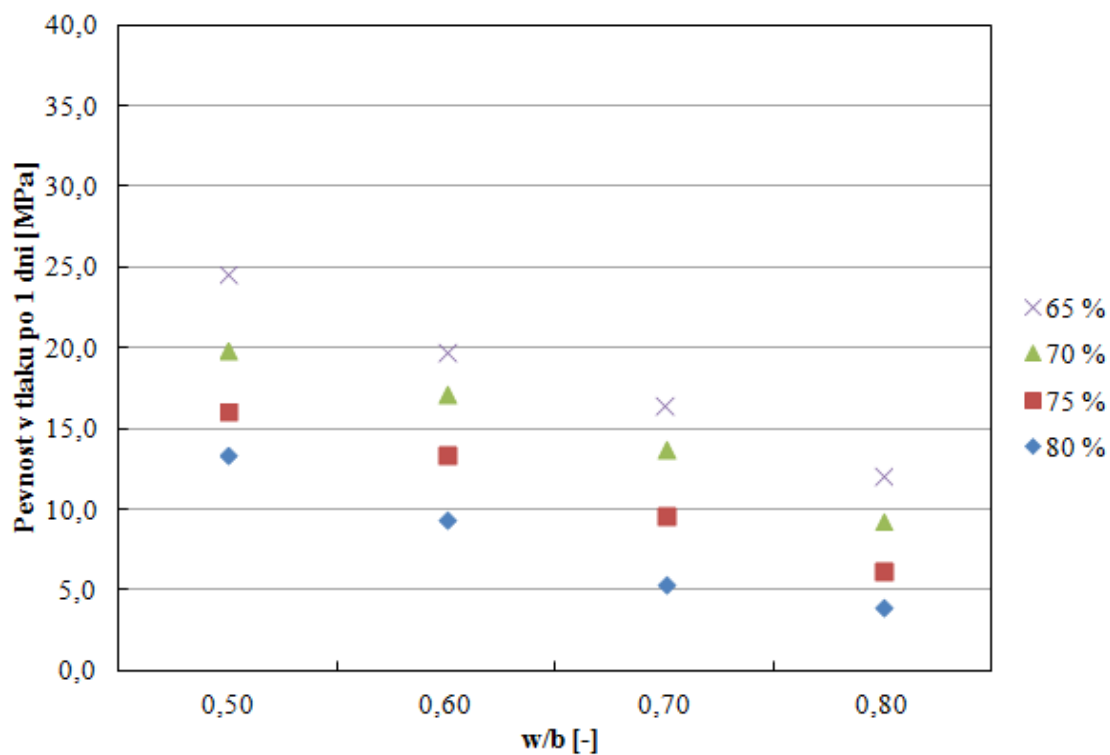
Složení základní receptury:

Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % C \bar{S})	20-35
Plnivo (křemenný písek)	65-80

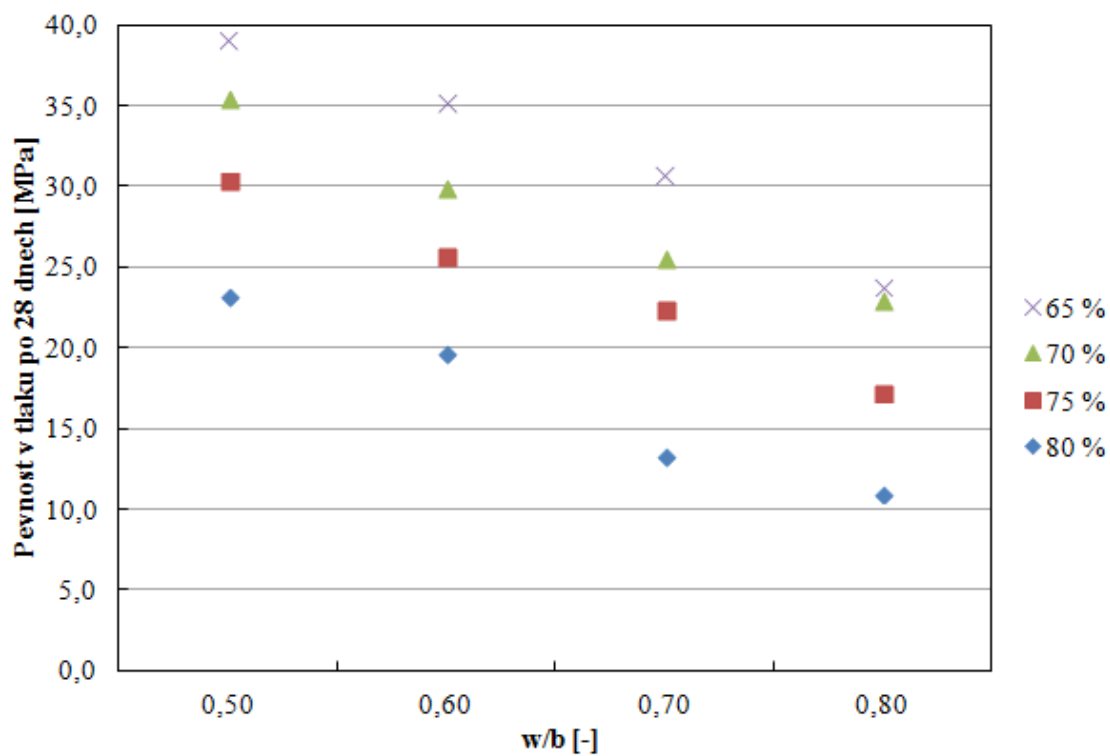
Z naměřených hodnot lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem klesají pevnosti v tlaku a také nárůst pevností v tlaku s rostoucím obsahem směšného pojiva (Graf 5 a 6).

Jako optimální hodnota pro další použití byla vyhodnocena receptura s obsahy 65-70 % plniva (křemenného písku), 30-35 % směšného pojiva PC-CAC-C \bar{S} .

Graf 5: Pevnost v tlaku po 1 dni



Graf 6: Pevnost v tlaku po 28 dnech



4.2.2 Stanovení porozity

Další parametrem, který bylo vhodné prostudovat při mapování vlastností samorozlivného, polymercementového kompozit byla jeho porozita. Jako vhodná i dostupná metoda byla zvolena metoda rtuťové vysokotlaké porozimetrie. V části přípravy vzorku před vlastním měřením byly vybrány dvě nejčastěji používané metody vedoucí k odstranění vody z porézní struktury.

- **Metoda I** – prosté vysušení vzorku po dobu 72 hodin při 65 °C.
- **Metoda II** – vakuové vymražování (lyofilizace) za využití tekutého dusíku pod vakuem po dobu 7 dní.

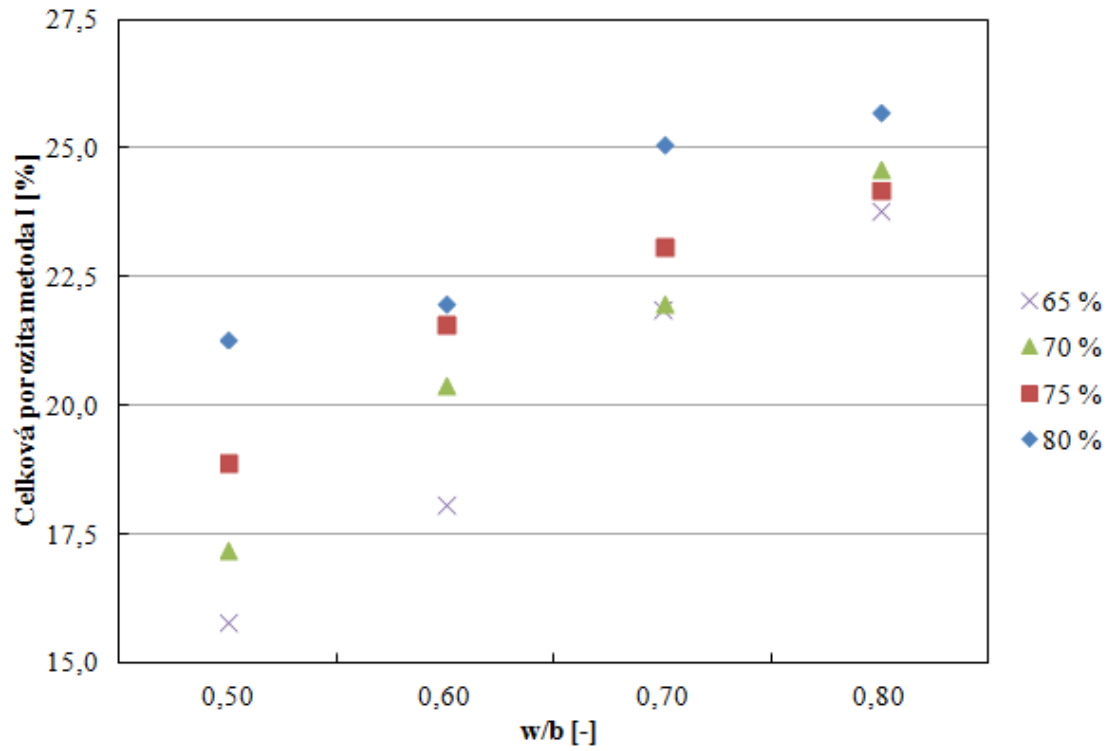
Na vzorcích obsahující různé obsahy plniva (65-80 %) a směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S} (20-35%) s různými w/b poměry (0,5-0,8) byly proměřeny celkové porozity. Měření byla prováděna na vzorcích po 28 dnech zrajících v suchém uložení.

Složení základní receptury:

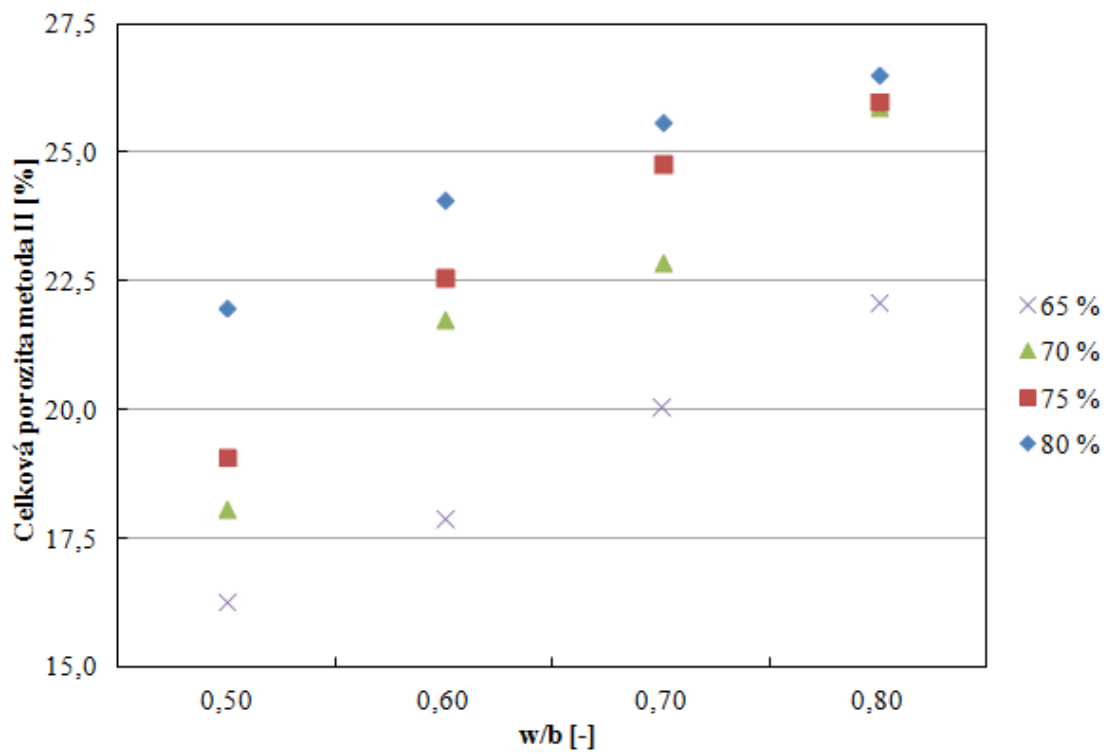
Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % C \bar{S})	20-35
Plnivo (křemenný písek)	65-80

Z naměřených hodnot lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem roste celková porozita a to bez vlivu použité metody na přípravu vzorku, neboť absolutní hodnoty porozit i celkové trendy závislosti jsou si velmi podobné. Dále lze učinit závěr, že s rostoucím obsahem plniva dochází k nárůstu celkové porozity, přičemž tuto skutečnost lze vysvětlit nárůstem porozity způsobené přesycením plnivem za snížení jeho tekutosti, což je v souladu s pozorováním při simulacích tokových vlastností. (Graf 7, Graf 8).

Graf 7: Celková porozita – metoda I



Graf 8: Celková porozita – metoda II



4.2.3 Stanovení obsahu ettringitu

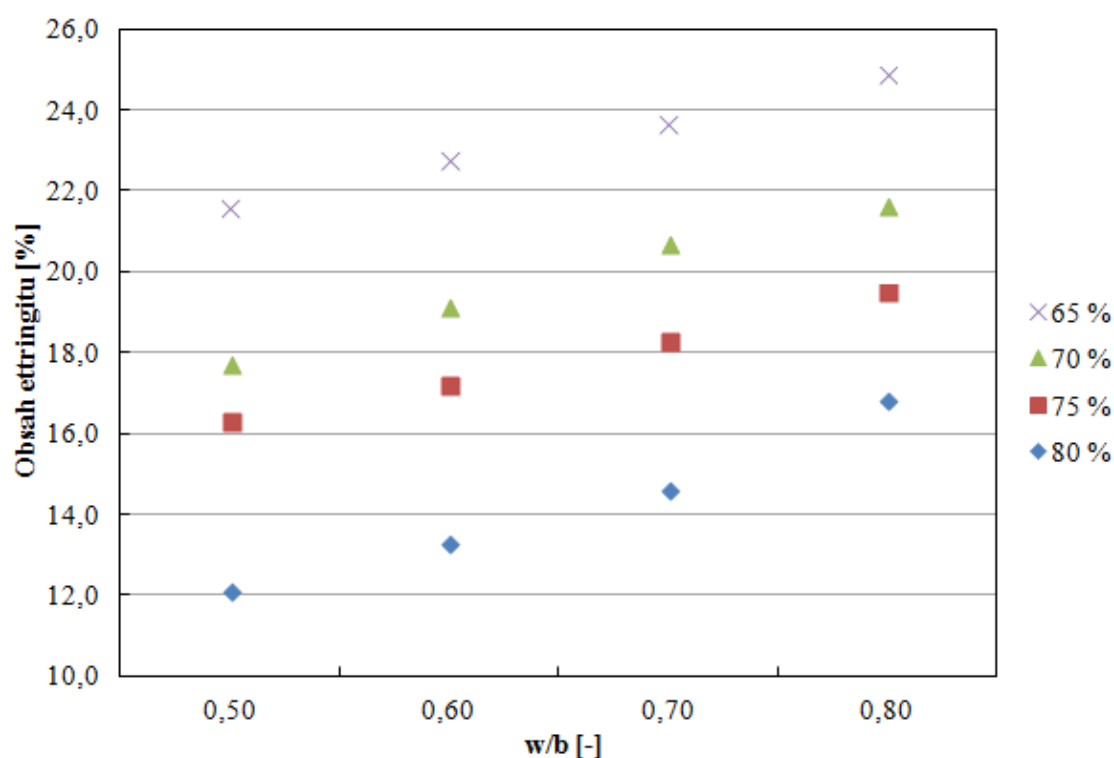
Na vzorcích obsahující různé obsahy plniva (65-80 %) a směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S} (20-35%) s různými w/b poměry (0,5-0,8) byly stanoveny obsahy vzniklého ettringitu pomocí XRD po 12 hodinách od homogenizace.

Složení základní receptury:

Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % C \bar{S})	20-35
Plnivo	65-80

Z naměřených hodnot lze vysledovat trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem roste obsah vzniklého ettringitu, což potvrzuje jeho vznik mechanismem přes roztok. Dále lze učinit závěr, že s rostoucím obsahem pojiva dochází k nárůstu obsahu vzniklého ettringitu (Graf 9).

Graf 9: Obsah ettringitu



4.2.4 Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu

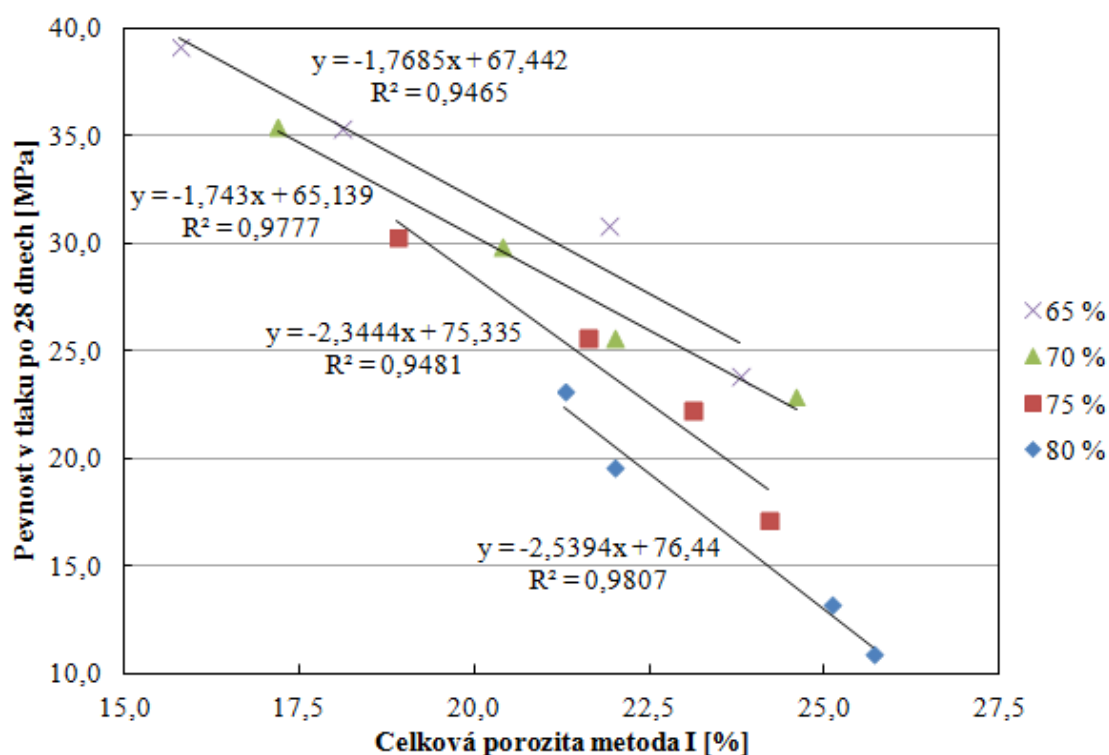
Z naměřených hodnot pevností tlaků po 28 dnech byly vyneseny jejich závislosti na:

- celkové porozitě vzorků připravených metodou I i metodou II (Graf 10 a 11)
- a obsahu vzniklého ettringitu (Graf 12).

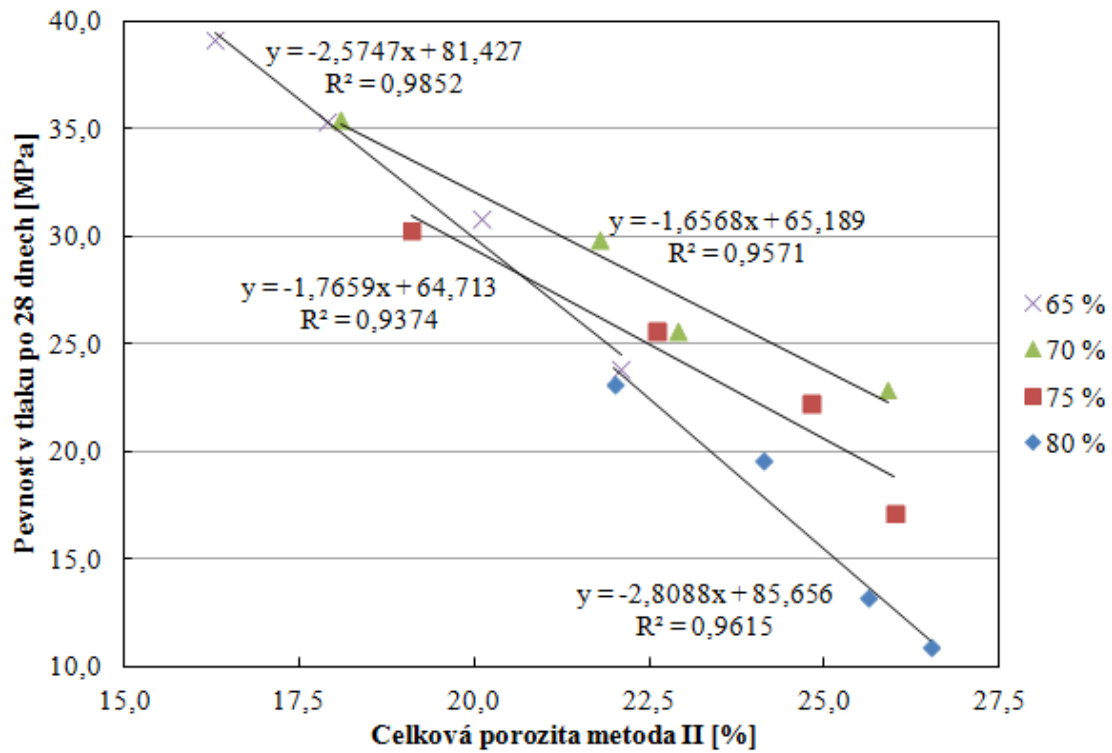
Ze sestavených grafických závislostí lze učinit následující závěry:

- Se vzrůstající celkovou porozitou kompozitu klesá pevnost v tlaku po 28 dnech [49, 85-90]
- S rostoucím obsahem plniva roste celková porozita.
- Výše uvedené trendy nejsou zatíženy vlivem přípravy zkušební vzorku před stanovením celkové porozity (metoda I, metoda II).
- Za daného rozsahu vodních součinitelů w/b lze závislosti charakterizovat jako lineární, což odpovídá mnohým pozorováním při studiu kompozitů s dobrými tokovými vlastnostmi s vyšším w/b.
- Rostoucí obsah ettringitu vede ke zvýšení pevností v tlaku po 28 dnech a ettringit se tak stává nositelem pevností studovaného systému.

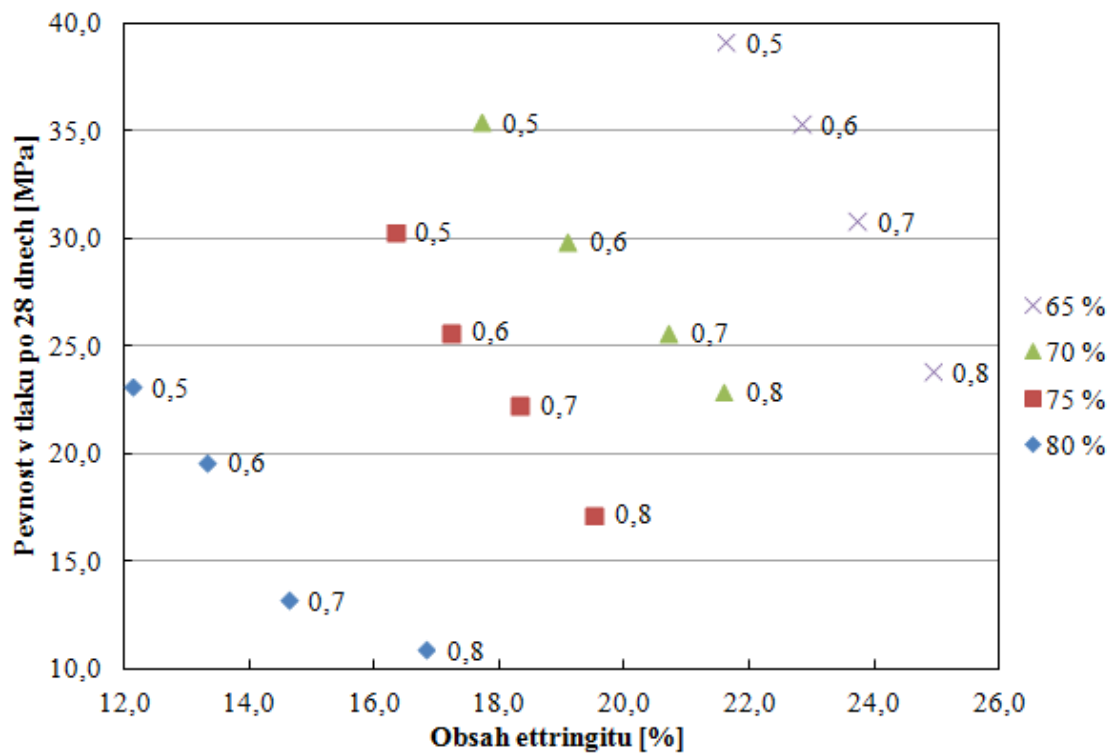
Graf 10: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 11: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 12: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech



4.2.5 Zhodnocení

Na základě výsledků lze učinit výběr vhodného složení k dalším modifikacím. Pro další studium bylo s ohledem na požadované dobré tokové vlastnosti hmoty a vysoké pevnosti v tlaku po 1 i 28 dnech vybráno složení 30 % směsného pojiva PC-CAC-CŠ a 70 % plniva (křemenného písku) použitelné v celém rozsahu testovaných vodních součinitelů w/b.

4.3 Studium mikroplniv

Jako jediné mikroplnivo studované pro účely disertační práce byl zkoumán mikromletý vápenec se základními vlastnostmi popsány v kap. 4.2. Jedním z motivů jeho volby byla plošná dostupnost, ekonomické parametry, ale i jeho vhodné vlastnosti a použitelnost do kompozitů s vysokou tekutostí.

4.3.1 Tokové vlastnosti, pevnosti v tlaku

Tokové vlastnosti

Na vzorcích obsahující různé obsahy plniva (55-70 %), mikroplniva (0-15 %) a směšného pojiva PC-CAC-C \bar{S} (30 %) s různými w/b poměry (0,6-0,9) byly proměřeny tokové vlastnosti (rozliv).

Složení základní receptury:

Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný písek)	55-70
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	0-15

Z naměřených hodnot lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem se zvyšovaly tokové vlastnosti hmoty (rozliv). Dále se vzrůstajícím obsahem pojiva, při totožném vodním součiniteli w/b, také narůstaly tokové schopnosti vlastnosti hmoty – rozliv (Graf 13). Jako optimální hodnota pro další použití byla vyhodnocena receptura s obsahem 60 % plniva (křemenného písku), 10 % mikroplniva a 30 % směšného pojiva PC-CAC-C \bar{S} . U směsi obsahující 15 % mikroplniva již bylo patrné výrazné snížení tokových vlastností hmoty v celém rozsahu testovaných vodních součinitelů w/b.

Pevnost v tlaku

Na vzorcích obsahující různé obsahy plniva (55-70 %), mikroplniva (0-15 %) a směšného pojiva PC-CAC-C \bar{S} (30 %) s různými w/b poměry (0,6-0,9) byly proměřeny pevnosti v tlaku po 1 a 28 dnech. Měření byla prováděna na vzorcích po 28 dnech zrajících v suchém uložení.

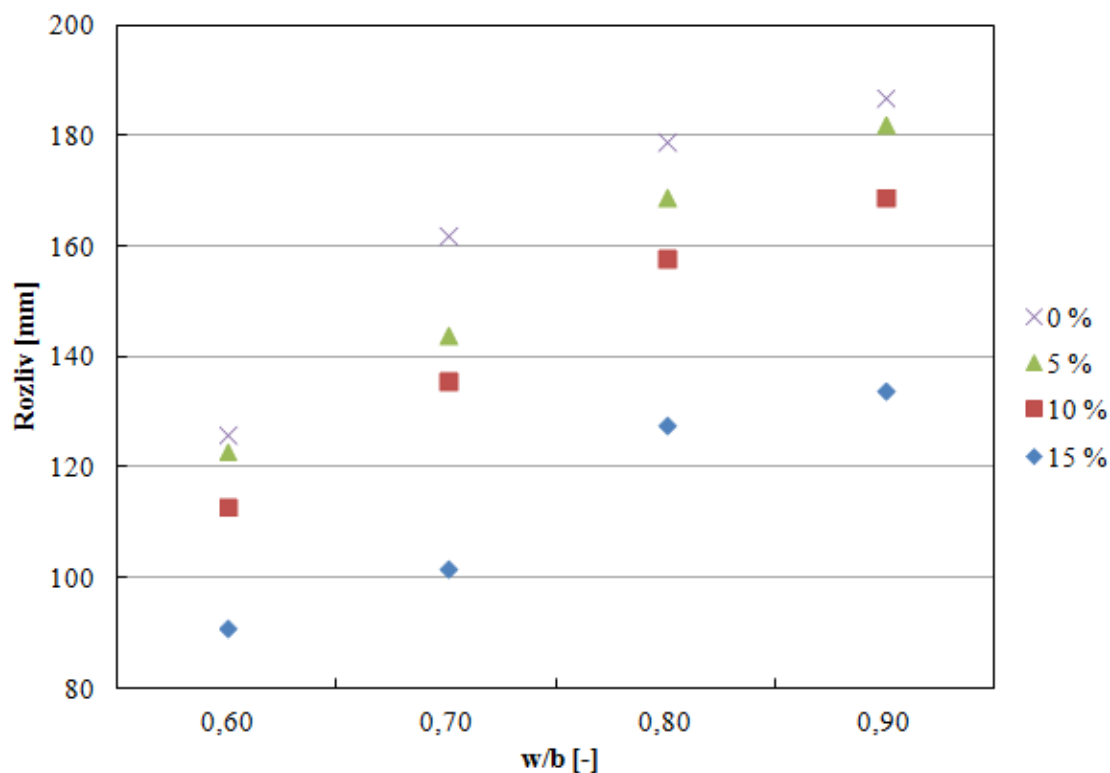
Složení základní receptury:

Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný písek)	55-70
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	0-15

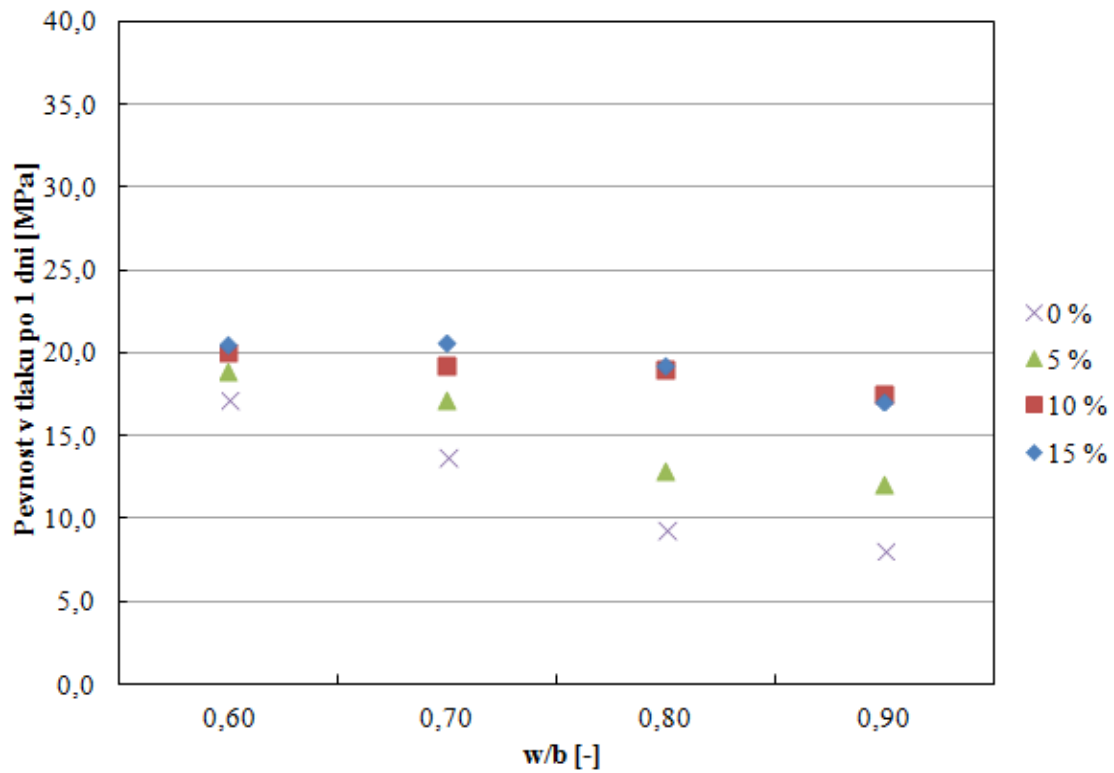
Z naměřených hodnot lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem klesají pevnosti v tlaku po 28 dnech. Pevnosti v tlaku po 1dni vykazovaly u kompozitů s obsahy mikroplniva 10 a 15 % téměř konstantní průběh závislosti v rozsahu vodních součinitelů $w/b = 0,6-0,8$, což lze vysvětlit jejich funkčním působením výplňovým mechanismem a proto i zde byly provedeny měření porozity (Graf 14 a 15).

Jako optimální hodnota pro další použití byla vyhodnocena receptura s obsahem 10 % mikroplniva (velmi jemně mletého vápence), 60 % plniva a 30 % směšného pojiva PC-CAC-C \bar{S} .

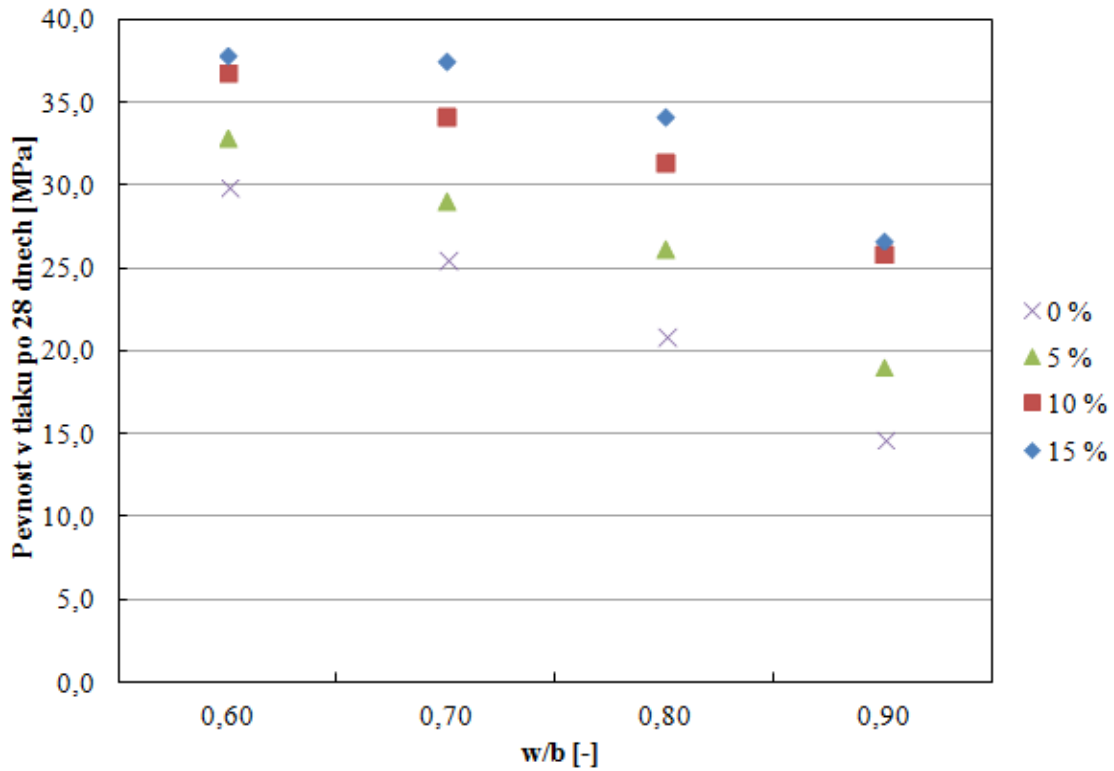
Graf 13: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele



Graf 14: Pevnosť v tlaku po 1 dni



Graf 15: Pevnosť v tlaku po 28 dnoch



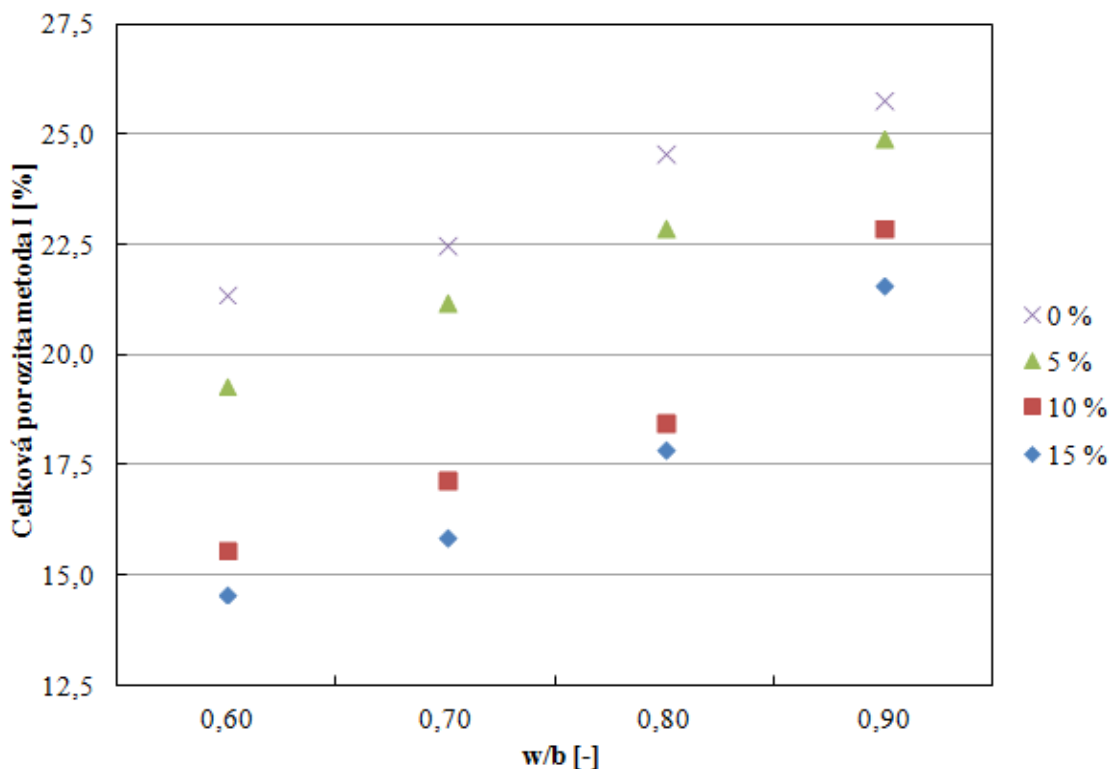
4.3.2 Stanovení porozity

Na vzorcích obsahující různé obsahy plniva (55-70 %), mikroplniva (0-15 %) a směšného pojiva PC-CAC-CS (30 %) s různými w/b poměry (0,6-0,9) byly proměřeny celkové porozity. Měření byla prováděna na vzorcích po 28 dnech zrajících v suchém uložení. Metodika přípravy vzorků byla zvolena totožná jako v kapitole 4.2.2.

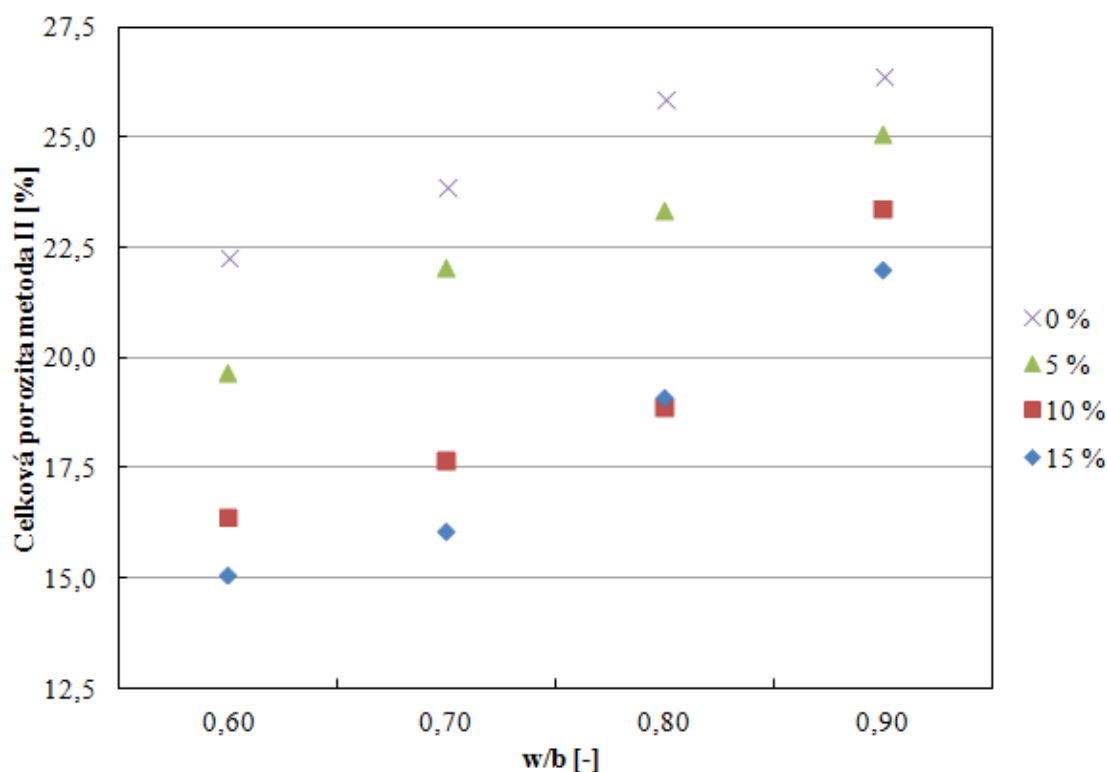
Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný písek)	55-70
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	0-15

Z naměřených hodnot lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem roste celková porozita a to bez vlivu použité metody na přípravu vzorku, neboť absolutní hodnoty porozit i celkové trendy závislosti jsou si velmi podobné. Dále lze učinit závěr, že s rostoucím obsahem mikroplniva dochází k poklesu celkové porozity, přičemž tuto skutečnost lze vysvětlit mechanismem kdy mikroplnivo začíná fungovat jako výplňový materiál porézní struktury (Graf 16-17).

Graf 16: Celková porozita – metoda I



Graf 17: Celková porozita – metoda II



Všechny naměřené hodnoty potvrdily funkci mikroplniva jakožto výplňové komponenty cementového kompozitu. Formulace neobsahující mikroplnivo vykazovaly nejvyšší hodnoty porozity pro všechny použité součinitele w/b. Dále byl potvrzen fakt, že se zvyšujícím se použitým součinitelem w/b dochází k nárůstu porozity. Na výsledcích lze také sledovat efekt, kdy k nejvyššímu poklesu porozity dochází u formulací s nízkým w/b již při nízkém obsahu mikroplniva – tj. 5 %.

Porézní struktura cementového kompozitu ovlivňuje primárně materiálové charakteristiky, u kterých lze tyto závislosti z principiálních důvodů očekávat. Porézní struktura přispívá k vyšší nasákavosti materiálu, snížení odolnosti vůči působení zmrazovacích cyklů a mnoha dalším parametrům. Jednou z hodnot, kterou porozita ovlivňuje je i pevnost v tlaku. Tato problematika je řešena na maltových směsích a existuje několik základních modelů popisujících závislost mezi porozitou a pevností v tlaku (Tab. 16). Pro účely disertační práce byly zmapovány bazální závislosti mezi celkovou porozitou a pevností v tlaku po 28 dnech s důrazem na působení mikroplniva. Pro detailnější studium by bylo nutné proměřit závislosti na větším počtu vzorků a především při širším rozsahu vodních součinitelů, neboť veškerá měření byla prováděna na konzistencích velmi měkkých až samorozlivných, kde závislosti mezi pevností v tlaku a porozitou vykazovaly lineární průběh.

Tab. 16: Publikované porozitní modely

Základní modely závislosti mezi pevností a porozitou	
autor	model porozity a tlakové pevnosti
Balshin	$\sigma_c = \sigma_0 \cdot (1-P)^k$
Ryshkewitch	$\sigma_c = \sigma_0 \cdot e^{-k \cdot P}$
Schiller	$\sigma_c = k \cdot \ln(P_0/P)$
Hasselmann	$\sigma_c = \sigma_0 \cdot (1-k \cdot P)$

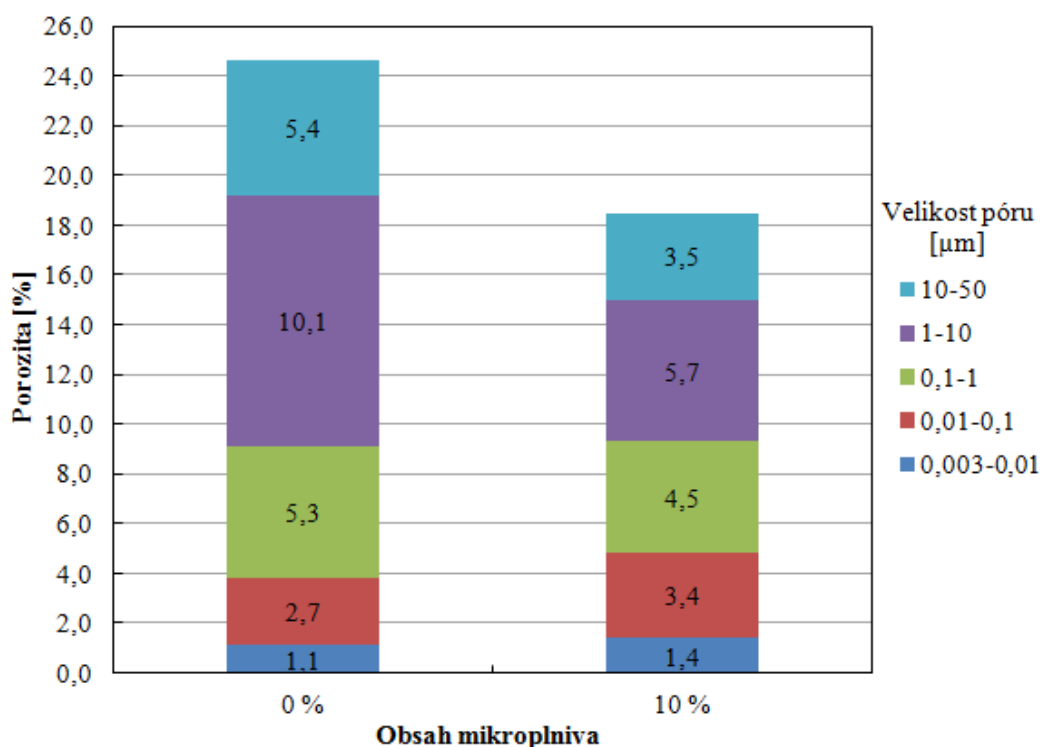
(P : porozita; P_0 : porozita při nulové pevnosti; σ_c : tlaková pevnost; σ_0 : tlaková pevnost při nulové porozitě; k : empirický parametr)

Z důvodů hlubšího pochopení mechanismu fungování mikroplniva bylo provedeno srovnání distribuce pórů (při celkové porozitě stanovené metodou I) pro cementové kompozity s 0 % a 10 % mikroplniva při $w/b = 0,7$ (Tab. 17, Graf 18). Na základě výsledků lze konstatovat, že byl potvrzen výplňový mechanismus fungování mikroplniva, neboť bylo pozorováno výrazné snížení obsahu pórů v rozsahu 1-10 a 10-50 μm .

Tab. 17: Distribuce porozity – metoda I

VELIKOST PÓRU [μm]	POROZITA [%]	
	w/b = 0,8	
	obsah mikroplniva	
	0 %	10 %
0,003-0,01	1,1	1,4
0,01-0,1	2,7	3,4
0,1-1	5,3	4,5
1-10	10,1	5,7
10-50	5,4	3,5
celkem (0,003-50)	24,6	18,5

Graf 18: Distribuce porozity – metoda I



4.3.3 Stanovení obsahu ettringitu

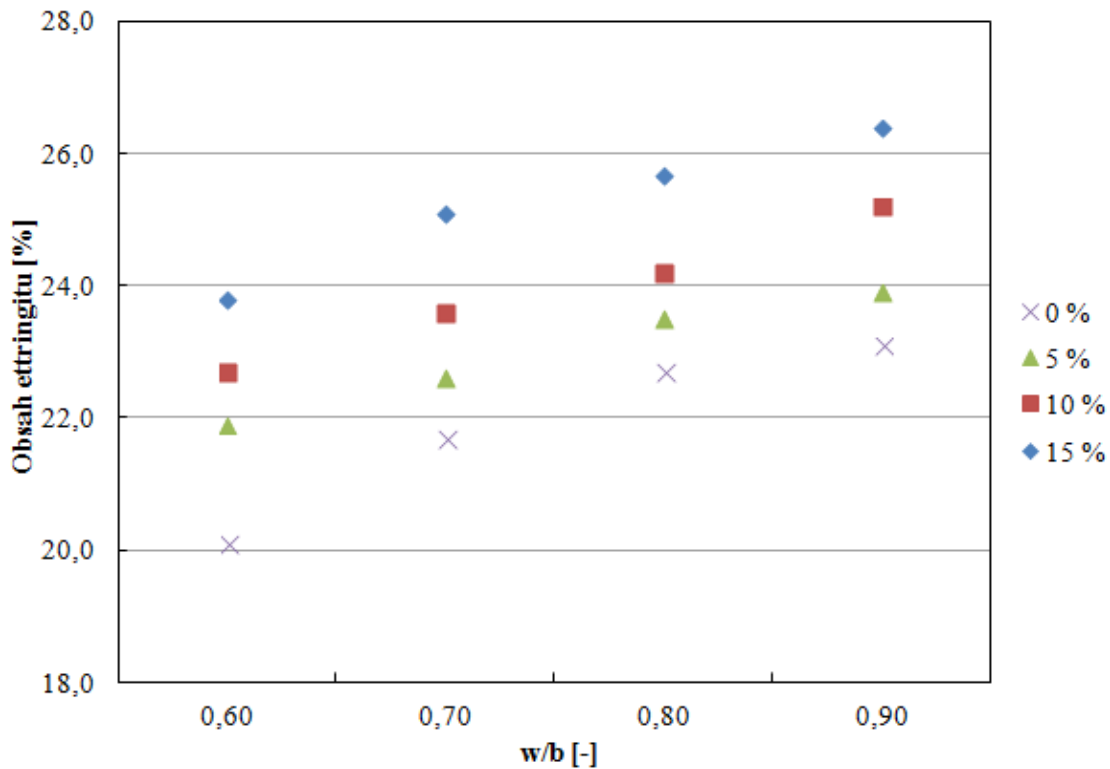
Na vzorcích obsahující různé obsahy plniva (55-70 %), mikroplniva (0-15 %) a směsného pojiva PC-CAC-CS (30 %) s různými w/b poměry (0,6-0,9) byly stanoveny obsahy vzniklého ettringitu po 12 hodinách od homogenizace.

Složení základní receptury:

Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný písek)	55-70
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	0-15

Z naměřených hodnot lze vysledovat trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem roste obsah vzniklého ettringitu, což potvrzuje jeho vznik mechanismem přes roztok. Dále lze učinit závěr, že s rostoucím obsahem mikroplniva dochází k nárůstu obsahu vzniklého ettringitu, což patrně souvisí se zvýšením počtu nukleačních center (mikročástic), na kterých je umožněn růst krystalů ettringitu (Graf 19).

Graf 19: Obsah ettringitu



4.3.4 Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu

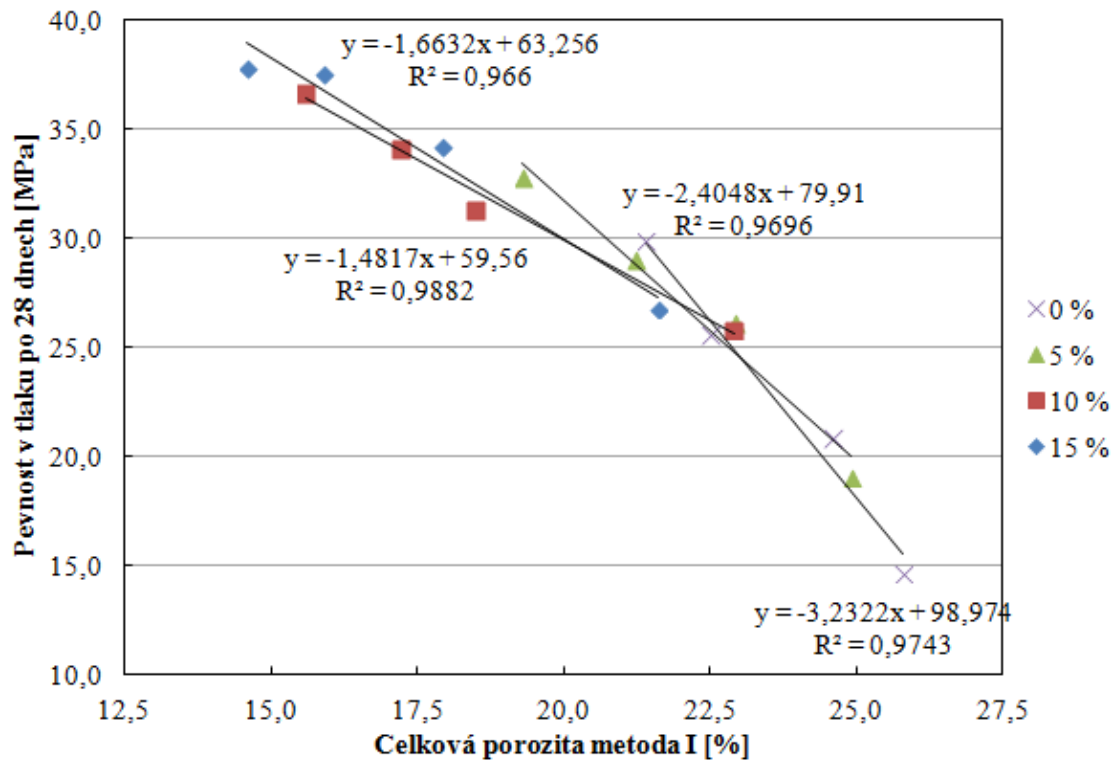
Z naměřených hodnot pevností tlaků po 28 dnech byly vyneseny jejich závislosti na:

- celkové porozitě vzorků připravených metodou I i metodou II (Graf 20 a 21);
- obsahu vzniklého ettringitu (Graf 22).

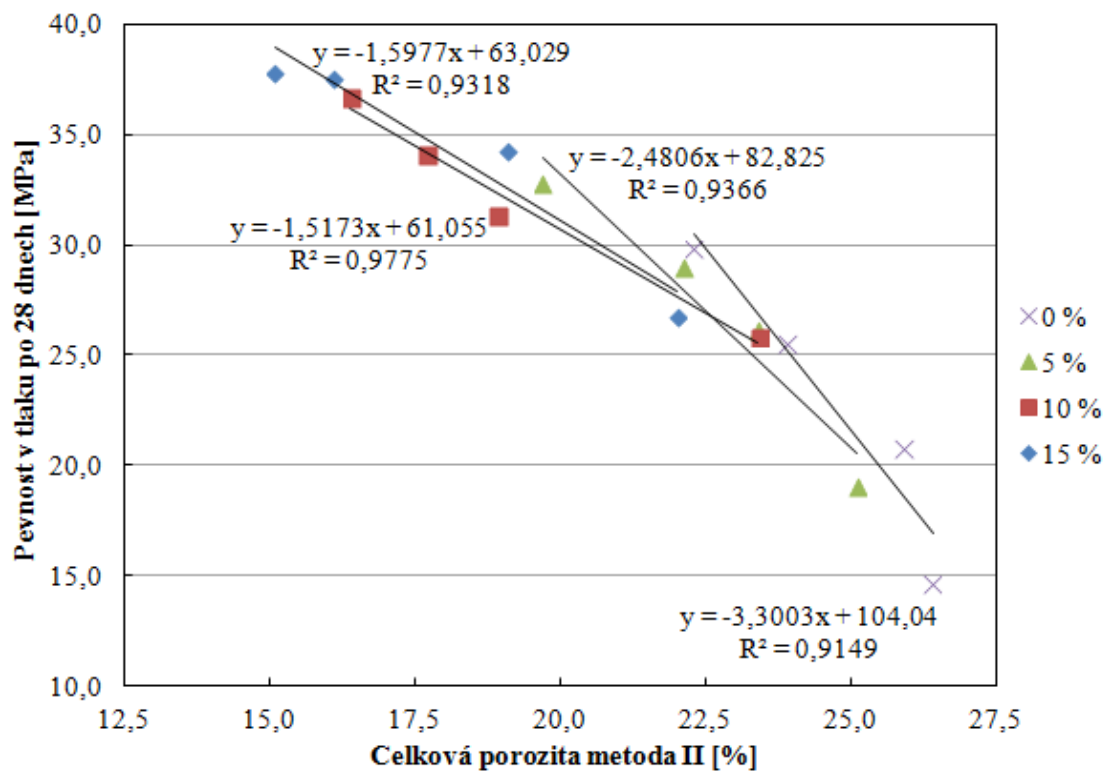
Ze sestavených grafických závislostí lze učinit následující závěry:

- Se vzrůstající celkovou porozitou kompozitu klesá pevnost v tlaku po 28 dnech [49, 85-90]
- S rostoucím obsahem mikroplniva klesá celková porozita.
- Výše uvedené trendy nejsou zatíženy vlivem přípravy zkušebního vzorku před stanovením celkové porozity (metoda I, metoda II).
- Za daného rozsahu vodních součinitelů w/b lze závislosti charakterizovat jako lineární, což odpovídá mnohým pozorováním při studiu kompozitů s dobrými tokovými vlastnostmi s vyšším w/b.
- Rostoucí obsah ettringitu vede ke zvýšení pevností v tlaku po 28 dnech a ettringit se tak stává nositelem pevností studovaného systému.

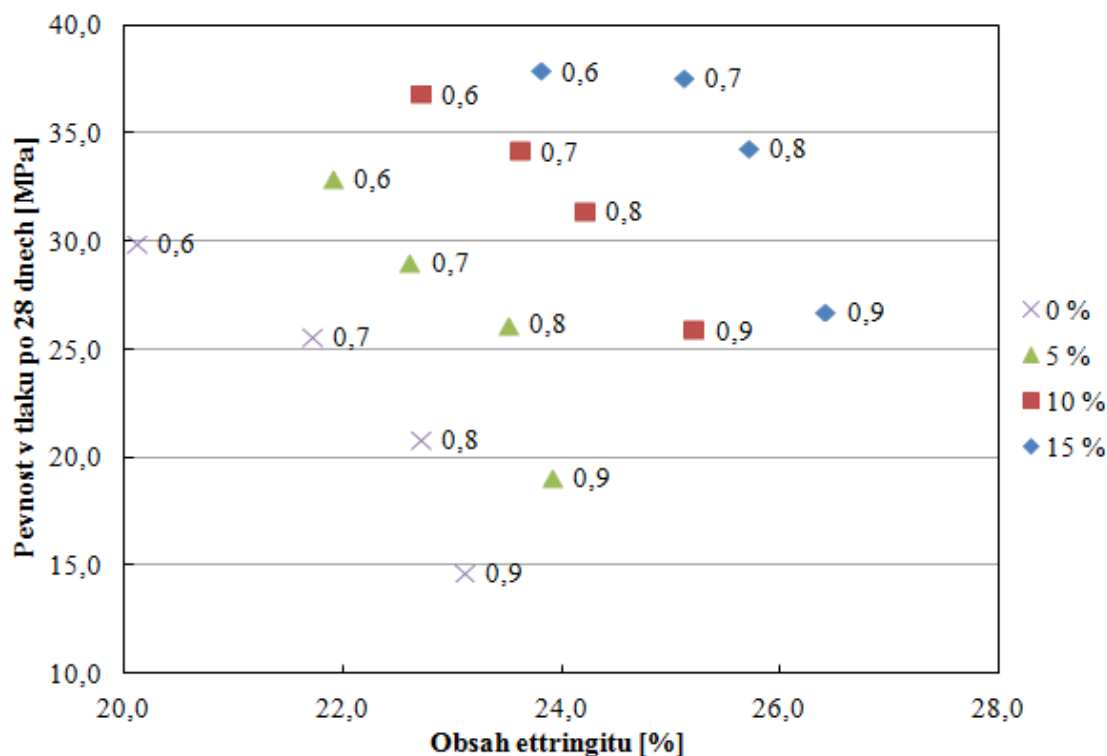
Graf 20: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 21: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 22: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech



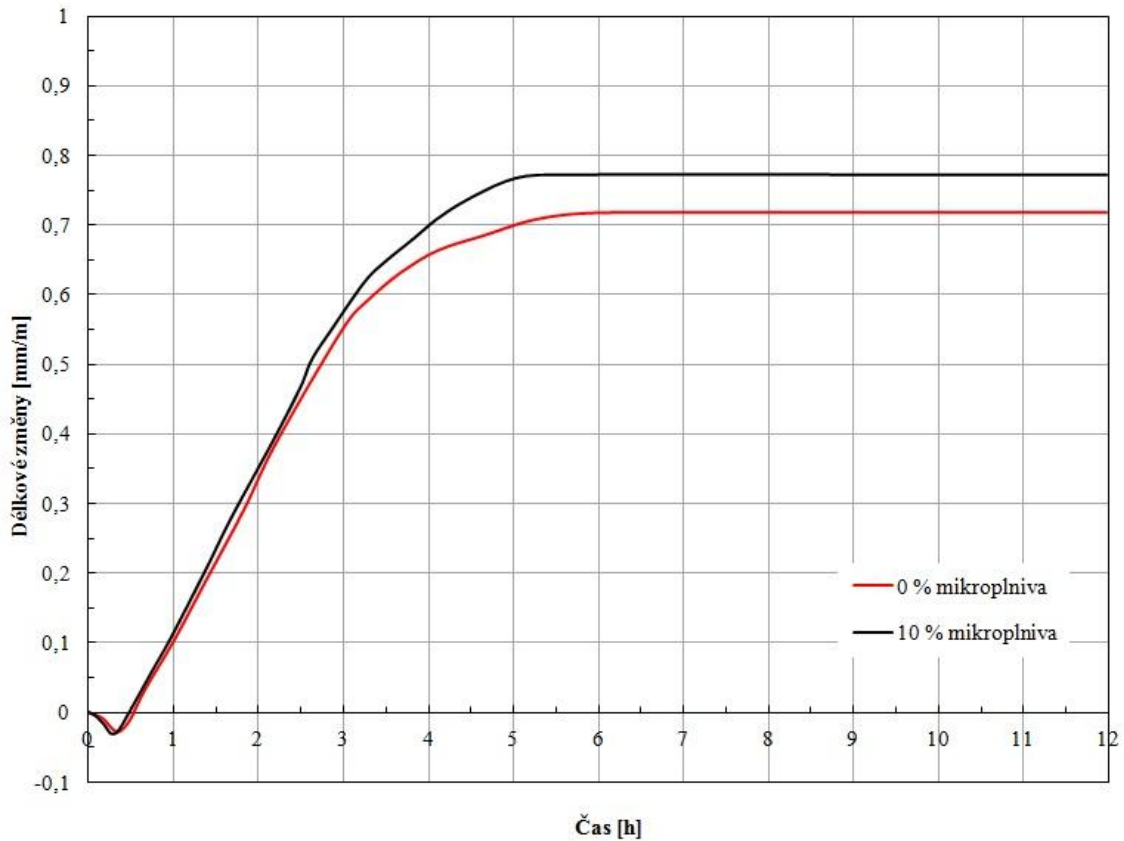
4.3.5 Dodatkové metody studia

Měření délkových změn

Pro srovnávací měření délkových změn cementového kompozitu byla použita laserová metoda měření nevázaných délkových změn v tenké vrstvě – 10 mm. Měření bylo prováděno na vzorku bez mikroplniva a s využitím 10 % mikroplniva při konstantním součiniteli $w/b = 0,7$, přičemž i další parametry přípravy a uchování obou vzorků byly totožné (teplota prostředí 20 %, relativní vlhkost 55 %).

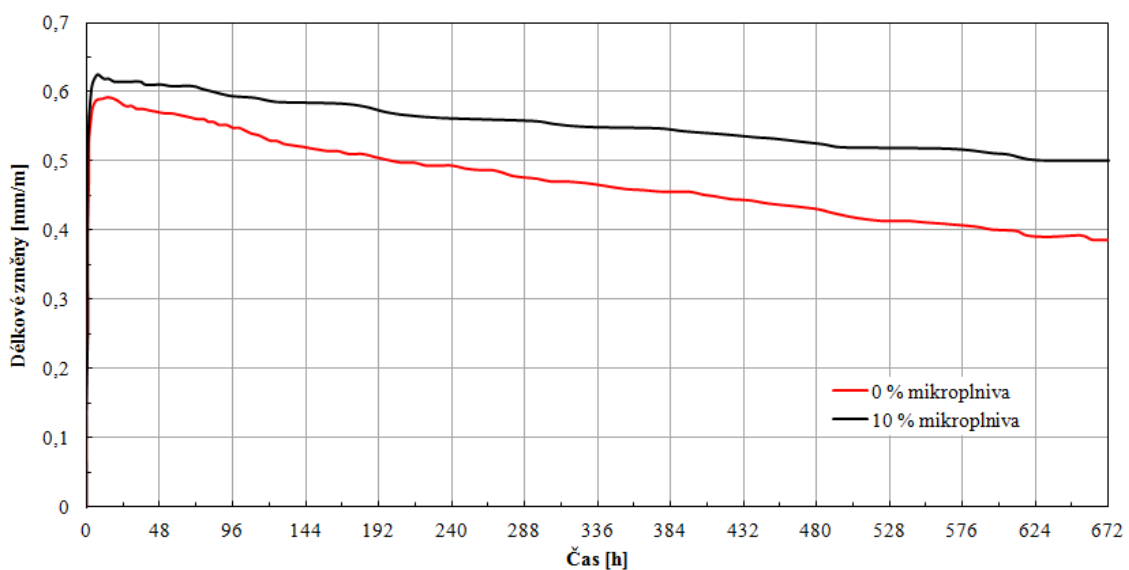
Z naměřených závislostí (Graf 23) bylo možné konstatovat, že přidavek 10 % mikroplniva mírně zvyšoval výsledné objemové změny v raném stádiu zrání hmoty. Tento efekt mohl být způsoben několika možnými mechanismy. Prvním je možnost, že částice mikroplniva působí jako zárodky pro růst krystalů ettringitu. Druhou možností by byla tvorba monacarb-aluminátové fáze, jejíž vznik je komentován v některých publikacích, avšak ta nebyla detekována v disertační práci použitými měřicími metodami (XRD) [63, 64, 65, 66, 67].

Graf 23: Délkové změny v raném stádiu



Na základě těchto skutečností bylo provedeno i měření délkových změn na tělesech 200x40x10 mm po dobu 28 dní pomocí digitálních posuvných měřidel (digitálních úchylkoměrů Mitutoyo) zapojených přes datový převodník do PC (Graf 24). Oba principy měření respektovaly skutečnost, že výsledná polymercementová samonivelující hmota bude aplikována v tloušťkách 1-10 mm a tak i výška proměřovaných vzorků byla 10 mm.

Graf 24: Délkové změny

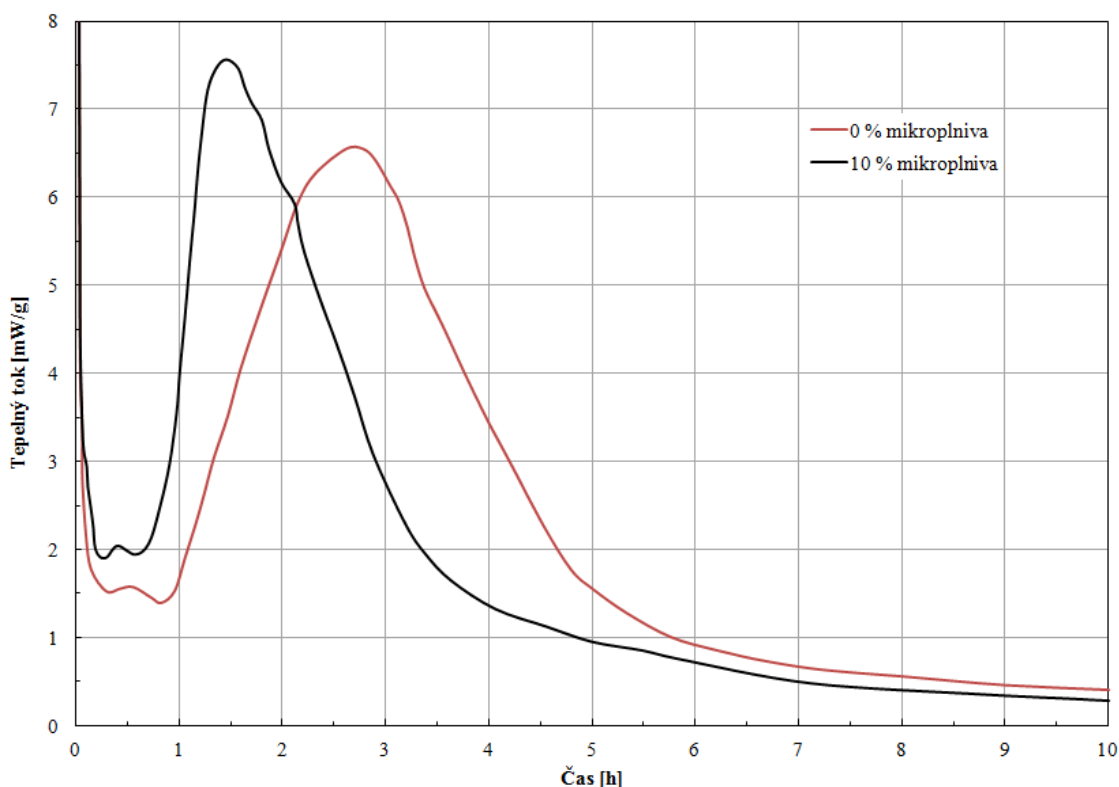


Výsledky měření objemových změn do 28 dne prokázaly, že mezi maximem expanzního chování studovaných hmot a konečným smrštěním po 28 dnech dochází k výraznému rozdílu mezi formulací obsahující 10 % mikroplniva a formulací bez mikroplniva. Tuto pozorovanou skutečnost lze vysvětlit nižší porozitou vzorku obsahující 10 % mikroplniva oproti poréznějšímu vzorku bez mikroplniv.

Kalorimetrie

Další metodou vhodnou ke studiu mikroplniv, která byla použita k osvětlení mechanismu fungování byla mikrokolorimetrie. Bylo provedeno srovnání vzorku s 10 % mikroplniva oproti vzorku bez mikroplniv při totožném součiniteli $w/b = 0,7$. Výsledné kalorimetrické křivky jsou znázorněny v Grafu 25.

Graf 25: Kalorimetrická křivka

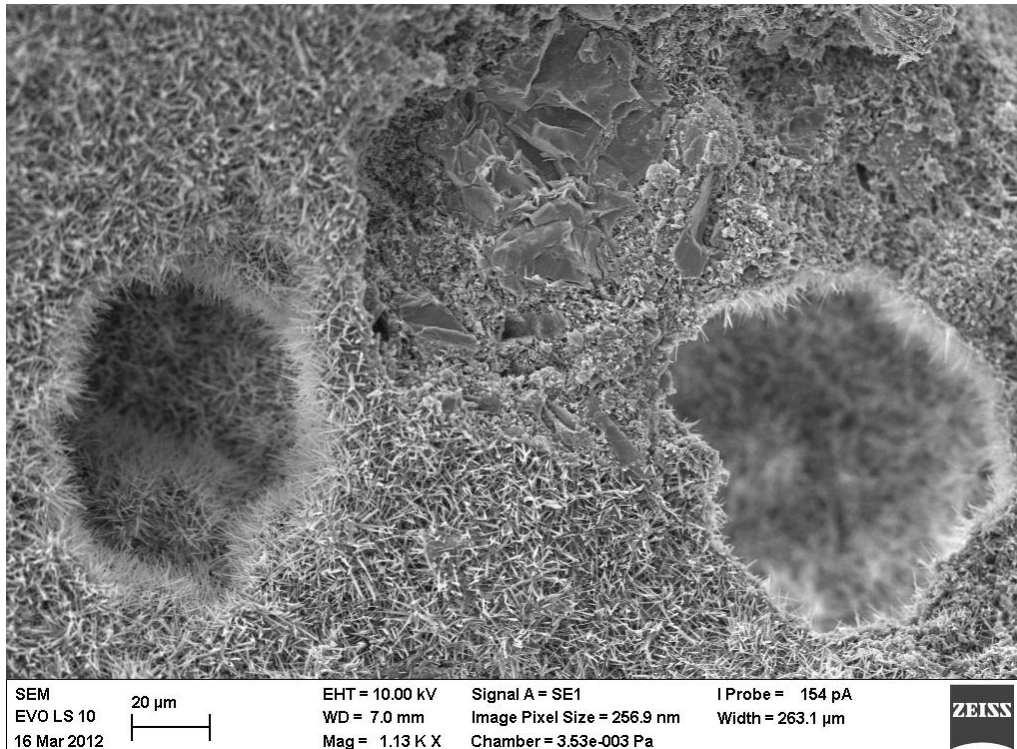


Obě studované formulace vykazovaly podobné tvary kalorimetrických křivek s významnými maximy. Nejvýraznější odchylka byla pozorována v posunu polohy nejintenzivnějšího tepelně zabarveného děje z času 2,7 hodiny u formulace bez mikroplniv na 1,4 hodiny u formulace obsahující 10 % mikroplniva. Tento posun provázelo i zvýšení hodnoty maximálního dosaženého tepelného toku.

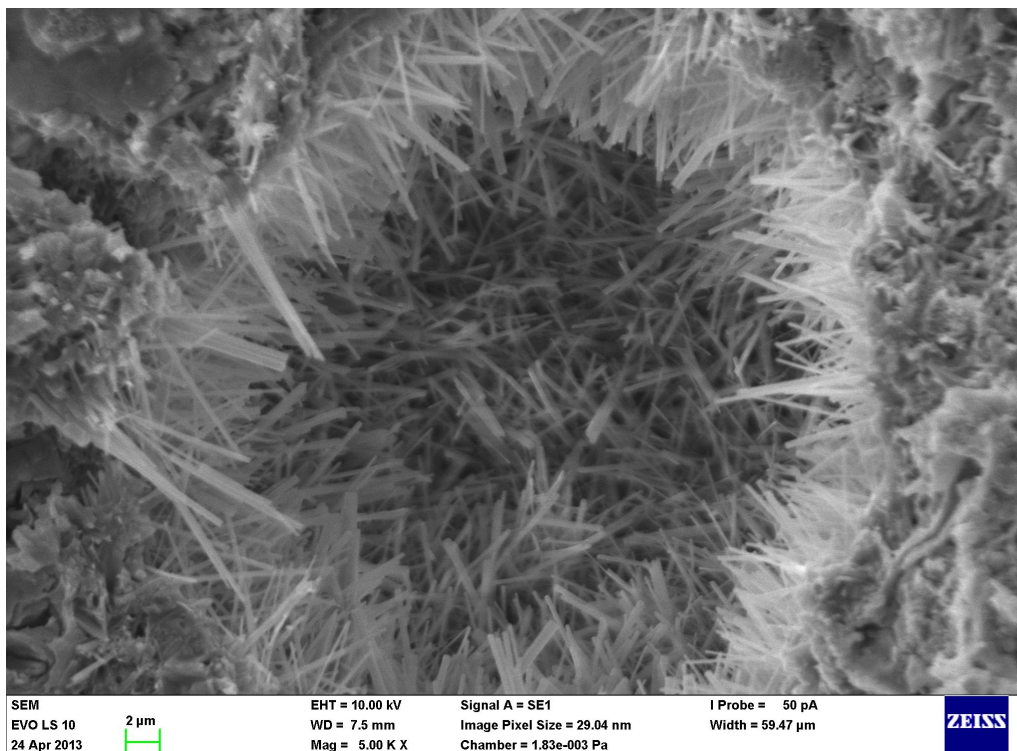
Pozorovaný děj byl způsoben obsahem mikroplniva, které v počátečních hydratačních fázích umožňovalo rychlejší vývoj struktur ettringitu.

Skenovací elektronová mikroskopie s EDS analyzátozem

Pomocí metody SEM s EDS byly identifikovány husté, jehlicovité útvary ettringitu, které jsou typické jakožto hlavní hydratační produkt směšného pojiva PC-CAC-CŠ (Obr. 23 a 24).



Obr. 23: Tvorba husté jehlicovité formy ettringitu a lokální porozita



Obr. 24: Detail jehlicovitého ettringitu v póru

4.3.6 Zhodnocení

Na základě výsledků lze učinit výběr vhodného složení k dalším modifikacím. Pro další studium bylo s ohledem na požadované dobré tokové vlastnosti hmoty, vysoké pevnosti v tlaku po 1 dni i 28 dnech, nízkou porozitu vybráno složení: 30 % směsného pojiva PC-CAC-CŠ, 60 % plniva (křemenného písku) a 10% mikroplniva (velmi jemně mletého vápence) použitelné v celém rozsahu testovaných vodních součinitelů w/b.

Použité doplňkové metody (měření objemových změn, kalorimetrie) prokázaly vhodnost použití mikroplniva pro zušlechtění materiálových vlastností a zvýšení robustnosti systému.

4.4 Studium aditiv

V předchozích fázích tayloringu polymercementového kompozitu byla vyřešena oblast pojivového systému, plniv i mikroplniv. V další fázi bylo nutné provést další „zušlechťení“ systému. Jedním z důvodů bylo další vylepšení materiálových vlastností hmoty, druhým z důvodů bylo vhodné nastavení hmoty pro aplikovatelnost v reálných podmínkách. K tomuto účelu sloužily aditiva umožňující i při velmi malém dávkování měnit požadované parametry.

Mezi základní použitá aditiva patřily:

- práškový superplastifikátor – polykarboxylátový typ (Melflux 2641F, BASF);
- akcelerátor tuhnutí – uhličitan lithný (Lifetech Ultrafine, FMC LITHIUM);
- retardér tuhnutí – kyselina vinná (L-(+) kyselina vinná, FARAVELLI);
- záhustka – hydroxypropylmethylcelulóza (Methocel CP 1119, DOW);
- odpeňovač – polyglykolový typ (Agitan P803, MÜNZING CHEMIE).

Mezi nejzákladnější a tedy i nejvíce studované z hlediska vlivu na vlastnosti polymercementového kompozitu patřil superplastifikátor.

4.4.1 Tokové vlastnosti, pevnosti v tlaku

Tokové vlastnosti

Na vzorcích obsahujících plnivo (60 %), mikroplnivo (10 %), směsné pojiv PC-CAC-C \bar{S} (30 %) a superplastifikátor (0-2,4 % z hm. cementu) s různými w/b poměry (0,3-0,6) byly proměřeny tokové vlastnosti (rozliv).

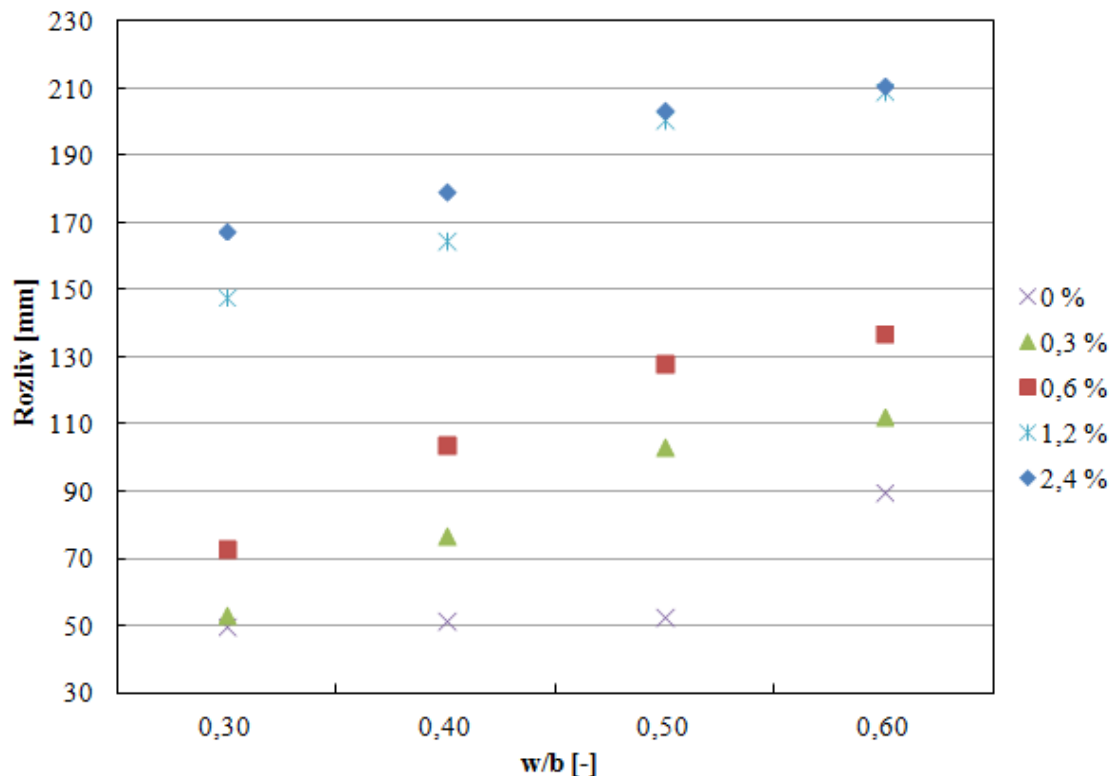
Složení základní receptury:

Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný píse)	60
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	10
Superplastifikátor (vztaženo na hmotnost cementu)	0-2,4

Z naměřených hodnot lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem se zvyšovaly tokové vlastnosti hmoty (rozliv). Dále se vzrůstajícím obsahem superplastifikátoru, při totožném vodním součiniteli w/b, také narůstaly tokové schopnosti vlastnosti hmoty (rozliv). Jako optimální hodnota pro další použití byla vyhodnocena receptura s obsahem 1,2 % superplastifikátoru (vztaženo na hmotnost cementu). U směsi obsahující pod 0,6 % superplastifikátoru již bylo patrné výrazné snížení tokových vlastností

hmoty v celém rozsahu testovaných vodních součinitelů w/b. Také bylo pozorováno vymizení tokových vlastností hmoty při nulovém obsahu superplastifikátoru v rozsahu w/b do 0,5, kdy se hmota již chovala jako netekoucí (Graf 26).

Graf 26: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele



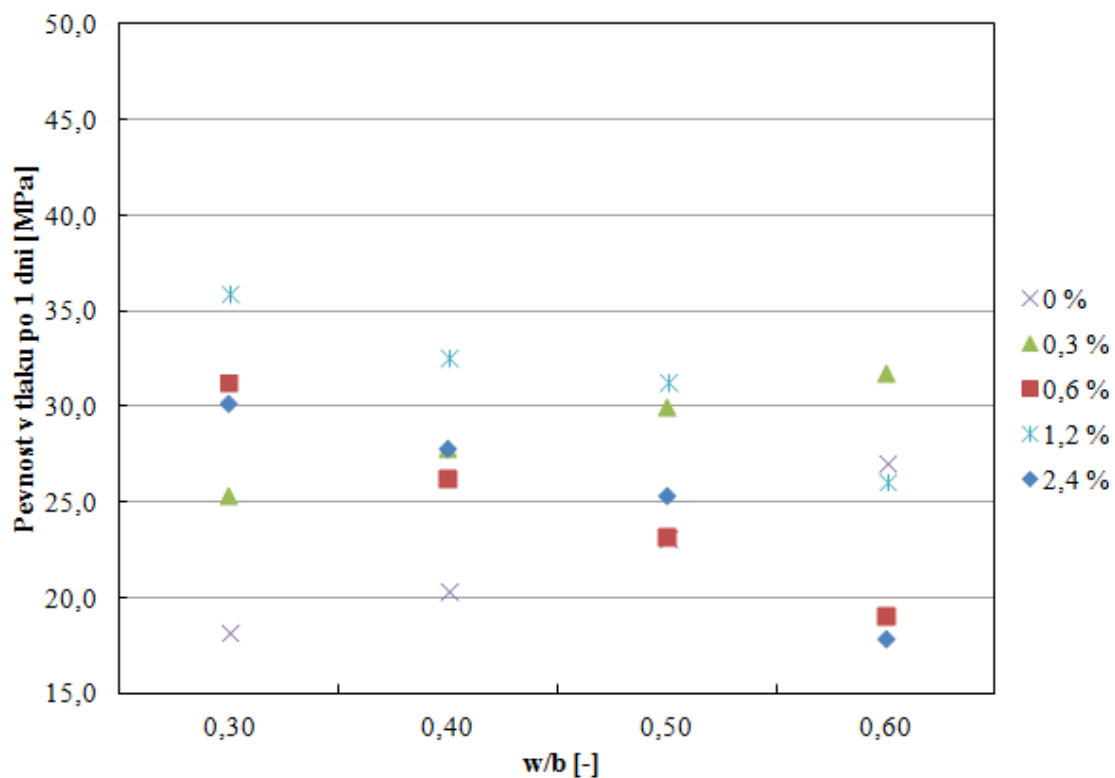
Pevnost v tlaku

Na vzorcích obsahujících plnivo (60 %), mikroplnivo (10 %), směsné pojivo PC-CAC-CŠ (30 %) a superplastifikátor (0-2,4 % z hm. cementu) s různými w/b poměry (0,3-0,6) byly proměřeny pevnosti v tlaku po 1 a 28 dnech. Měření byla prováděna na vzorcích po 28 dnech zrajících v suchém uložení.

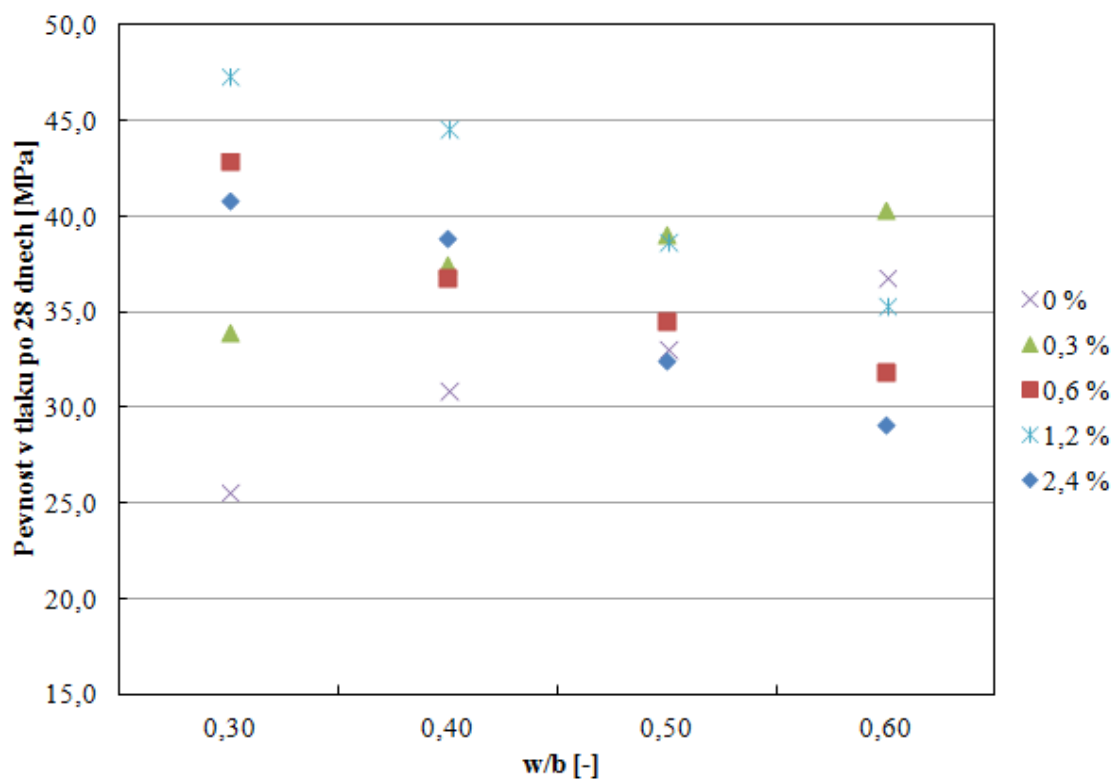
Složení základní receptury:

Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný píse)	60
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	10
Superplastifikátor (vztaženo na hmotnost cementu)	0-2,4

Graf 27: Pevnost v tlaku po 1 dni



Graf 28: Pevnost v tlaku po 28 dnech



Z naměřených hodnot s obsahy superplastifikátoru (0 a 0,3 %) lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem rostou pevnosti v tlaku po 1 i 28 dnech (Graf 27 a 28). U hodnot s vyšším dávkováním plastifikátoru (0,6-2,4 %) lze pozorovat opačný efekt, který lze přičítat tomu, že hmota již byla velmi tekutá a docházelo k lehkému oddělování směsi s pozorovaným mikro-bleedingem (jemným krvácením směsi na povrchu hmoty). Nicméně výsledné hodnoty pevností v tlaku po 28 dnech i při vyšším dávkování superplastifikátoru umožňují dosahovat velmi dobrých pevností v tlaku s vynikající tekutostí. Nevýhoda pramenící z mikro-bleedingu je ve velké míře odstranitelná použitím reologických aditiv (záhustek), které pouze nepatrně zvyšují viskozitu směsi (snižují tečení), avšak již při nízkém dávkování eliminují tento efekt.

Jako optimální hodnota pro další použití byla vyhodnocena receptura s obsahem 10 % mikroplniva (velmi jemně mletého vápence), 60 % plniva a 30 % směšného pojiva PC-CAC-CŠ.

4.4.2 Stanovení porozity

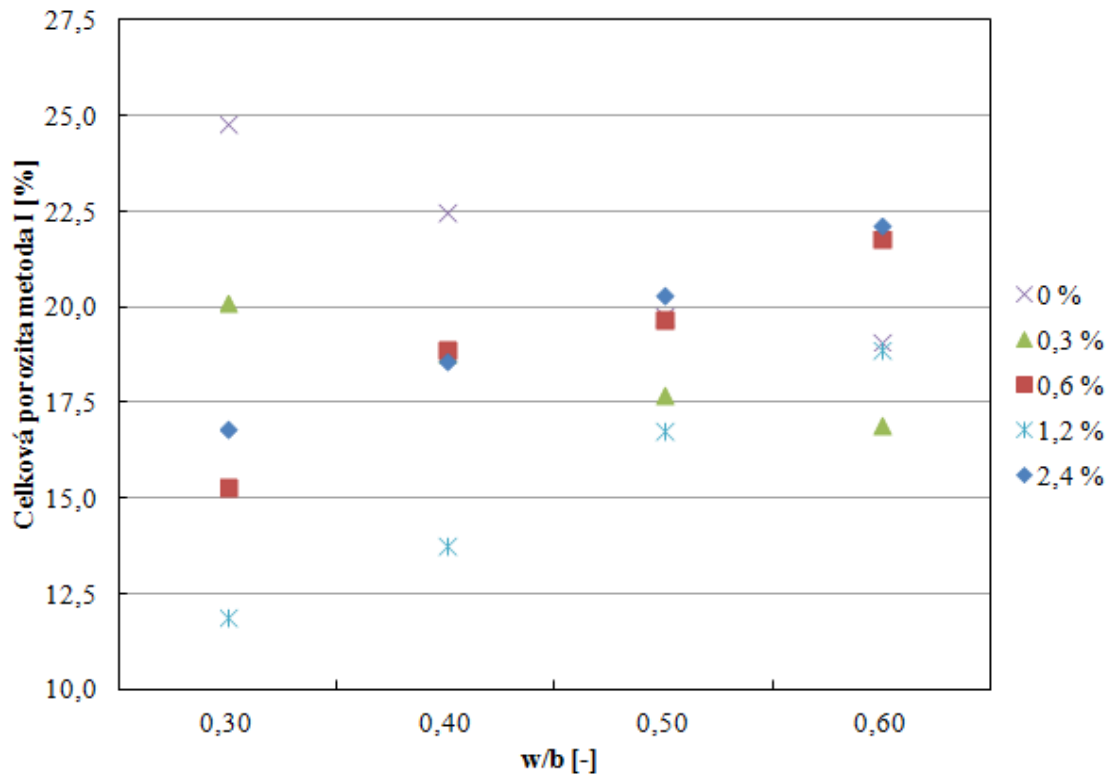
Na vzorcích obsahujících plnivo (60 %), mikroplnivo (10 %), směšné pojivo PC-CAC-CŠ (30 %) a superplastifikátor (0-2,4 % z hm. cementu) s různými w/b poměry (0,3-0,6) byly proměřeny celkové porozity. Měření byla prováděna na vzorcích po 28 dnech zrajících v suchém uložení. Metodika přípravy vzorků byla zvolena totožná jako v kapitole 4.2.2.

Složení základní receptury:

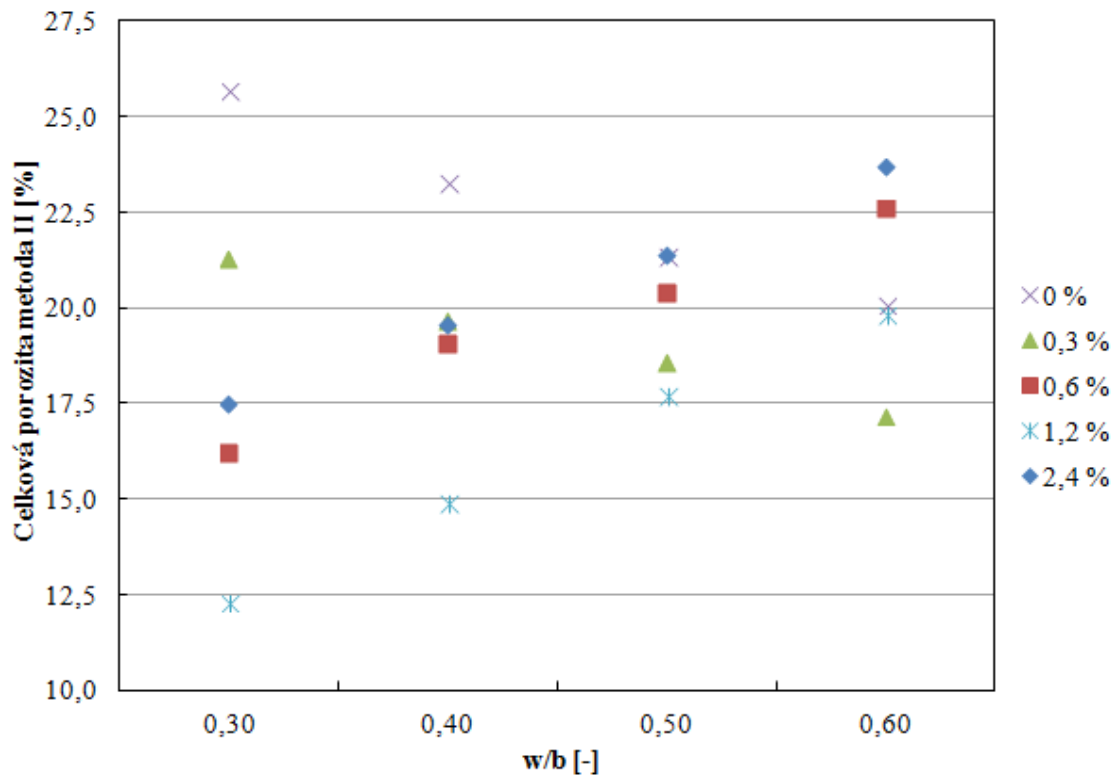
Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný píse)	60
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	10
Superplastifikátor (vztaženo na hmotnost cementu)	0-2,4

Z naměřených hodnot lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem roste celková porozita u vzorků s obsahem 0,6-2,4 % superplastifikátoru a to bez vlivu použité metody na přípravu vzorku, neboť absolutní hodnoty porozit i celkové trendy závislosti jsou si velmi podobné (Graf 29 a 30). U hodnot s nízkým dávkováním superplastifikátoru (0 a 0,3 %) lze sledovat zcela opačný trend, který lze přičítat faktu, že tyto vzorky nevykazovaly samorozlivnou konzistenci a jejich chování by se dalo charakterizovat jakožto hmoty netekoucí, výrazně husté konzistence. Tuto skutečnost potvrzuje i srovnání distribuce porozit pro dávky superplastifikátoru (0 a 1,2 %) při w/b = 0,3, kdy je patrný nárůst porozity u vzorku bez přísady a to především s velikostmi pórů 1-10 a 10-50 μm (Tab. 18 a Graf 31). Toto pozorování potvrzuje i pokles porozity vzorku bez přísady s vodním součinitelem w/b = 0,6, který již vykazuje tečení.

Graf 29: Celková porozita – metoda I



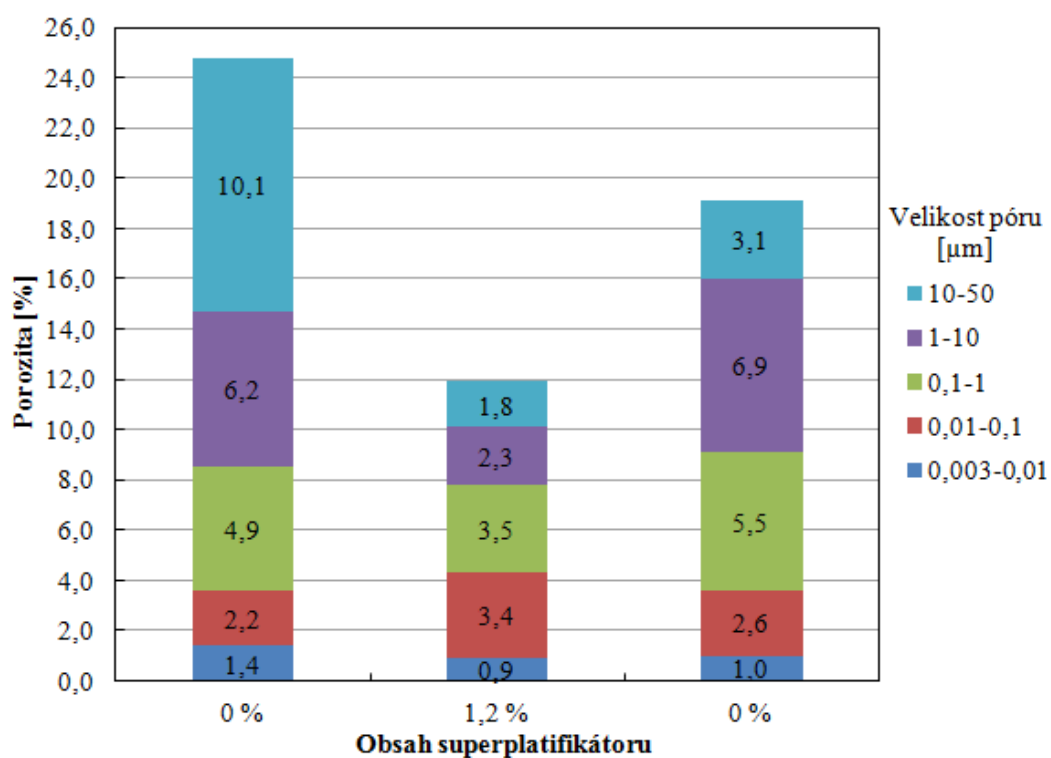
Graf 30: Celková porozita – metoda II



Tab. 18: Distribuce porozity – metoda I

VELIKOST PÓRU [μm]	POROZITA [%]		
	w/b = 0,3		w/b = 0,6
	obsah superplastifikátoru		
	0 %	1,2 %	0 %
0,003-0,01	1,4	0,9	1,0
0,01-0,1	2,2	3,4	2,6
0,1-1	4,9	3,5	5,5
1-10	6,2	2,3	6,9
10-50	10,1	1,8	3,1
celkem (0,003-50)	24,8	11,9	19,1

Graf 31: Distribuce porozity – metoda I



4.4.3 Stanovení obsahu ettringitu

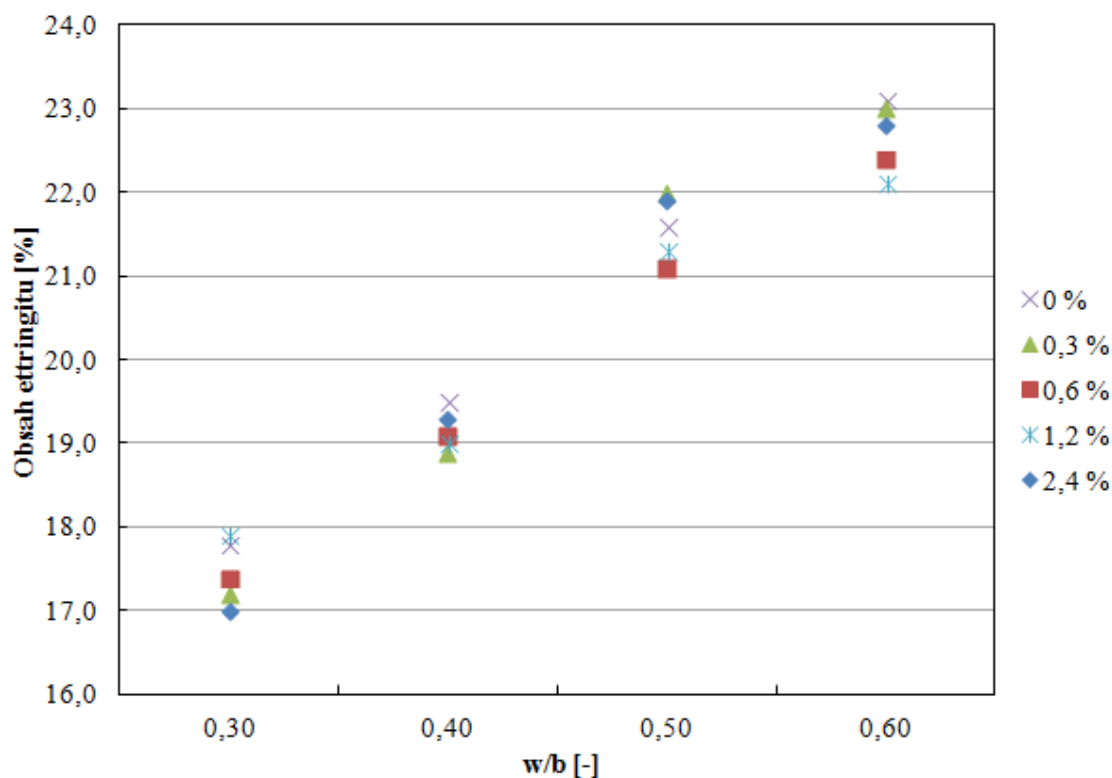
Na vzorcích obsahujících plnivo (60 %), mikroplnivo (10 %), směsné pojivo PC-CAC-C \bar{S} (30 %) a superplastifikátor (0-2,4 % z hm. cementu) s různými w/b poměry (0,3-0,6) byly stanoveny obsahy vzniklého ettringitu po 12 hodinách od homogenizace.

Složení základní receptury:

Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný písek)	60
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	10
Superplastifikátor (vztaženo na hmotnost cementu)	0-2,4

Z naměřených hodnot lze vysledovat trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem roste obsah vzniklého ettringitu, což potvrzuje jeho vznik mechanismem přes roztok. Dále lze učinit závěr, že obsah vzniklého ettringitu nesouvisí s koncentrací superplastifikátoru (Graf 32).

Graf 32: Obsah ettringitu



4.4.4 Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu

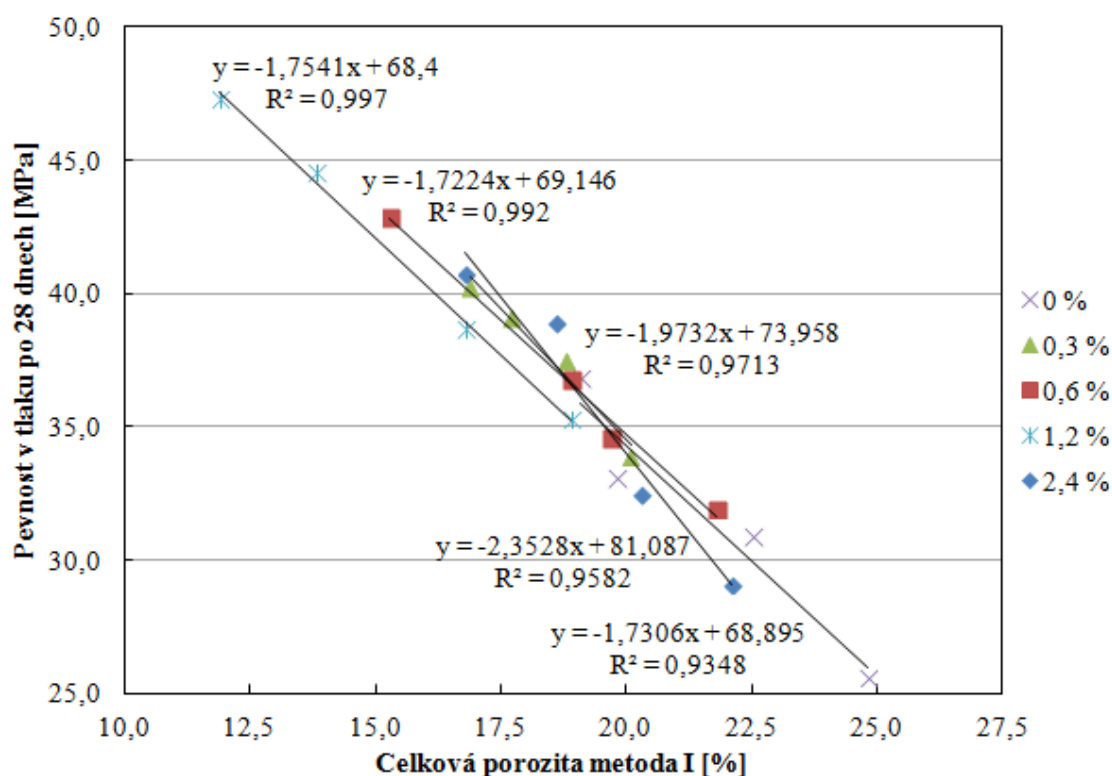
Z naměřených hodnot pevností tlaků po 28 dnech byly vyneseny jejich závislosti na:

- celkové porozitě vzorků připravených metodou I i metodou II (Graf 33 a 34);
- obsahu vzniklého ettringitu (Graf 35).

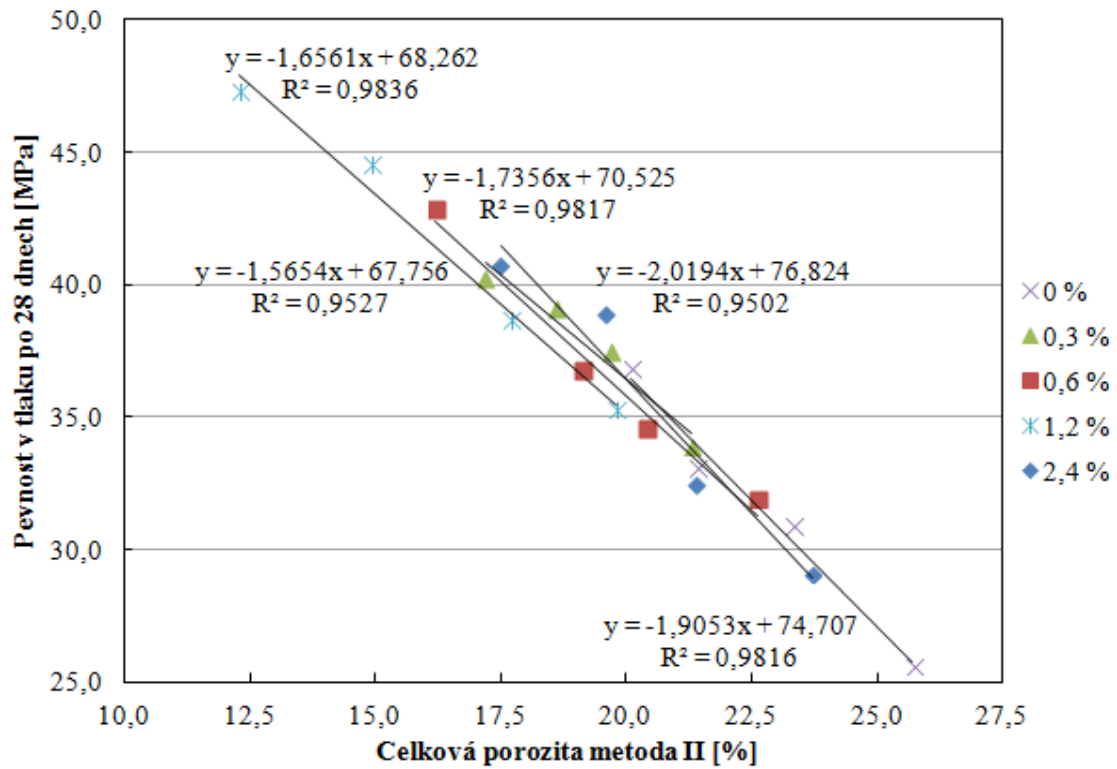
Ze sestavených grafických závislostí lze učinit následující závěry:

- Se vzrůstající celkovou porozitou kompozitu klesá pevnost v tlaku po 28 dnech [49, 85-90]
- Obsah plastifikátoru nemá vliv na výslednou celkovou porozitu.
- Výše uvedené trendy nejsou zatíženy vlivem přípravy zkušební vzorku před stanovením celkové porozity (metoda I, metoda II).
- Za daného rozsahu vodních součinitelů w/b lze závislosti charakterizovat jako lineární, což odpovídá mnohým pozorováním při studiu kompozitů s dobrými tokovými vlastnostmi s vyšším w/b.
- Rostoucí obsah ettringitu vede ke zvýšení pevností v tlaku po 28 dnech a ettringit se tak stává nositelem pevností studovaného systému u kompozitů s nižším obsahem superplastifikátoru (0-0,3 %). Při vyšších dávkováních superplastifikátoru (0,6-2,4 %) je závislost deformována vlivem nadměrné porozity kompozitů.

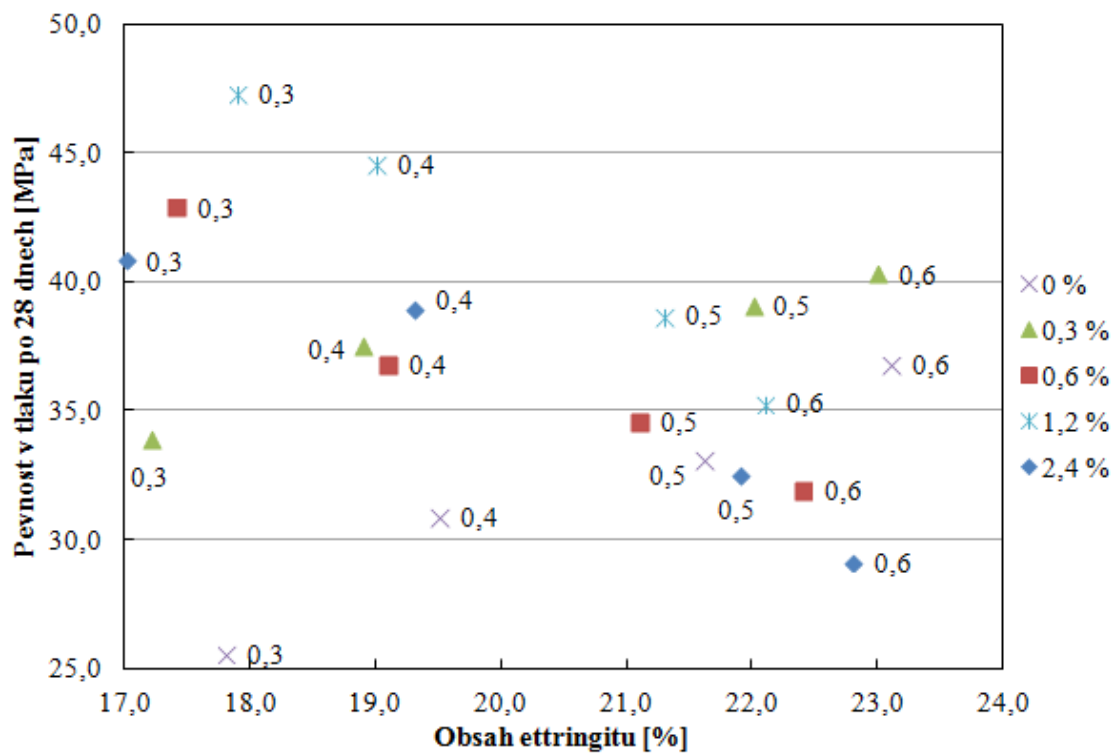
Graf 33: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 34: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 35: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech



4.4.5 Další aditiva

Z dalších aditiv nezbytných pro bezproblémové použití v řešeném případě je nutné zakomponovat do systému přísady regulující kinetiku hydratačního procesu tak, aby se co v nejširší možné míře přizpůsobila aplikačním možnostem v reálném použití stavební produkce. Z těchto důvodů se v tayloringu výsledné hmoty neobejdeme bez urychlovačů tuhnutí (akcelerátorů) ani zpomalovačů tuhnutí (retardérů).

Urychlovače tuhnutí (akcelerátory)

Na vzorcích obsahujících plnivo (60 %), mikroplnivo (10 %), směsné pojiv PC-CAC-C \bar{S} (30 %) a superplastifikátor (0-2,4 % z hm. cementu) s vodním součinitelem w/b = 0,6 a dávkou urychlovače tuhnutí (Li₂CO₃) v rozsahu 0-1,0 % (vztaženo na hmotnost cementu) byly proměřeny následující vlastnosti:

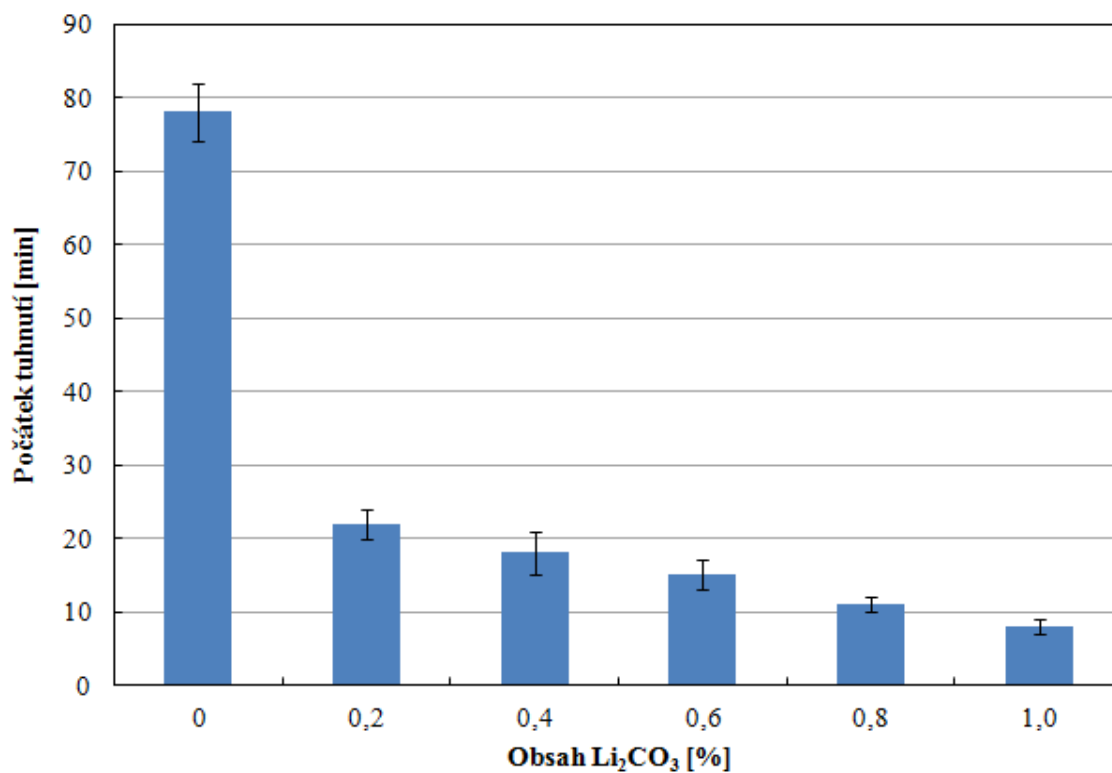
- počátek tuhnutí měřený nožovou metodou
- a pevnost po 1 a 28 dnech.

Složení základní receptury:

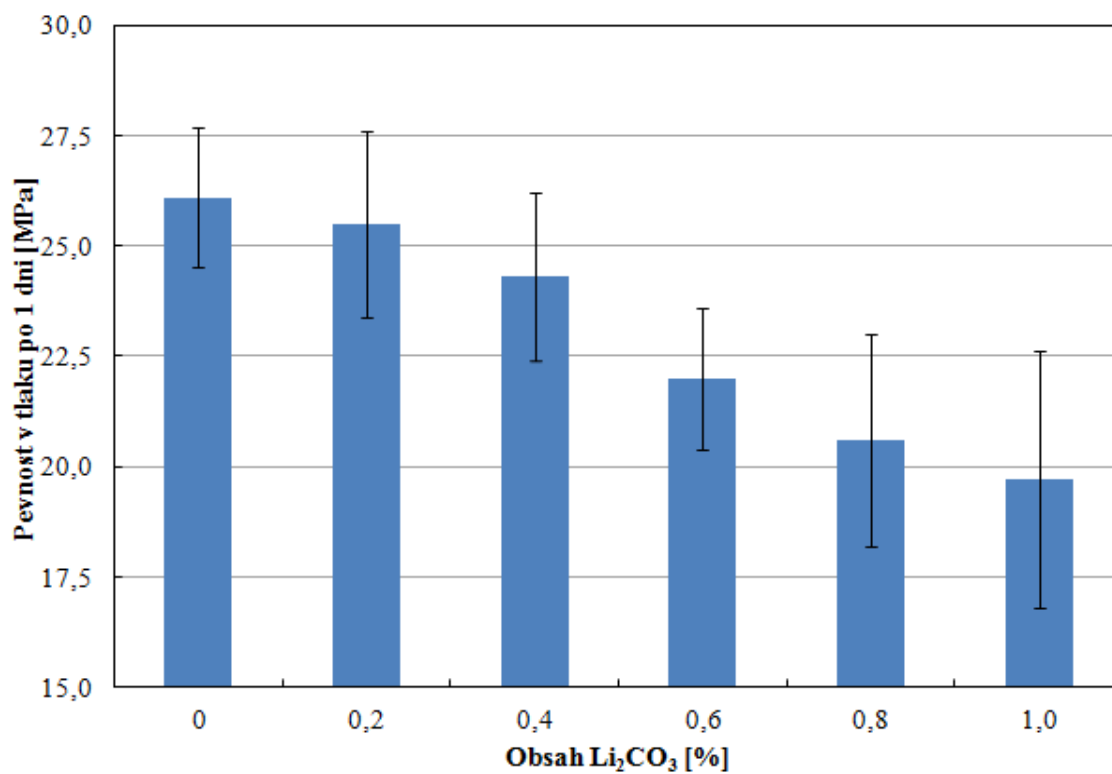
Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný písek)	60
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	10
Superplastifikátor (vztaženo na hmotnost cementu)	0-2,4
Urychlovač tuhnutí (vztaženo na hmotnost cementu)	0-1,0
Zpomalovač tuhnutí (vztaženo na hmotnost cementu)	0-0,2

Stanovení počátku tuhnutí nožovou metodou bylo použito pro přesnější stanovení doby iniciace tuhnutí, kdy dochází již k viditelnému profilu po provedení zkoušky.

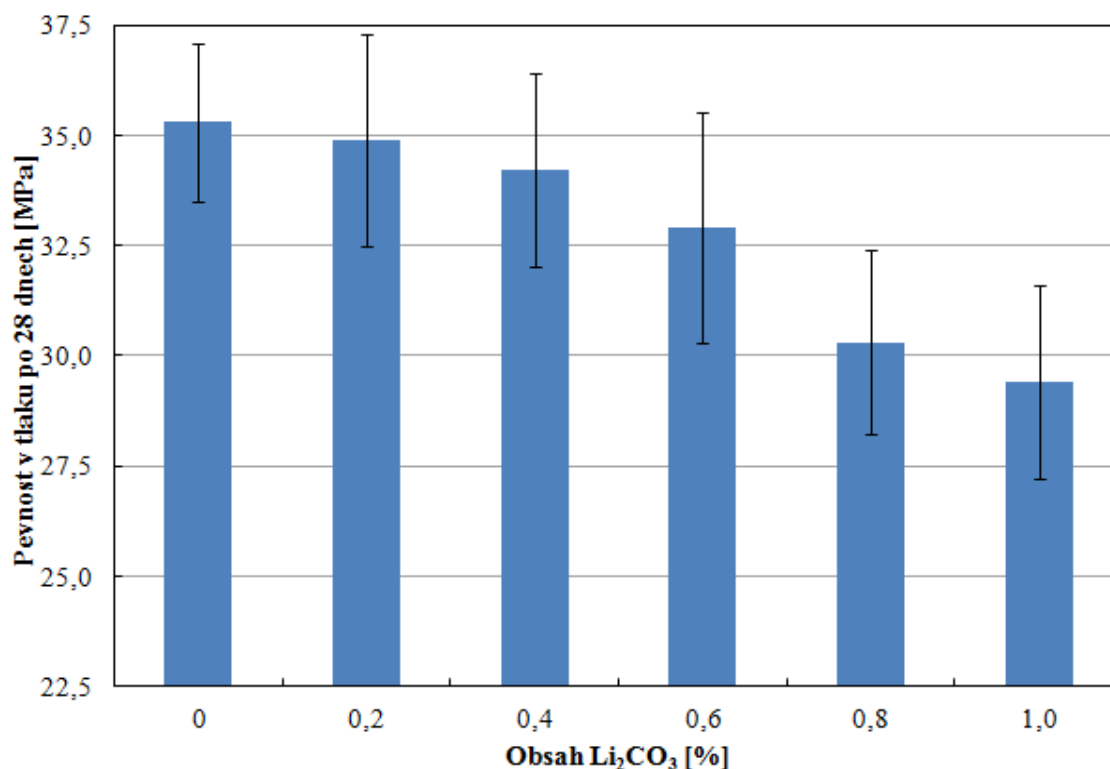
Graf 36: Počátek tuhnutí nožovou metodou



Graf 37: Pevnost v tlaku po 1 dni s dávkami urychlovače tuhnutí



Graf 38: Pevnost v tlaku po 28 dnech s dávkami urychlovače tuhnutí



Na základě naměřených hodnot lze konstatovat, že použití urychlovače tuhnutí – uhličitanu lithného, již v malých dávkách urychluje počátek tuhnutí polymercementového kompozitu (Graf 36). Výraznou nevýhodou tohoto urychlení počátku tuhnutí je skoková změna mezi počátkem a koncem tuhnutí (dochází k bleskovému zatuhnutí hmoty do 5 minut), což znemožňuje aplikovatelnost hmoty v reálném měřítku. Z tohoto důvodu bylo nutné v dalším zušlechťování hmoty nalézt aditivum, které by rozšířilo dobu zpracovatelnosti. Výrazný vliv retardačních schopností na pokles pevností v tlaku po 1 i 28 dnech byl pozorován až od dávek 0,6 % výše (Graf 37 a 38).

Zpomalovače tuhnutí (retardéry)

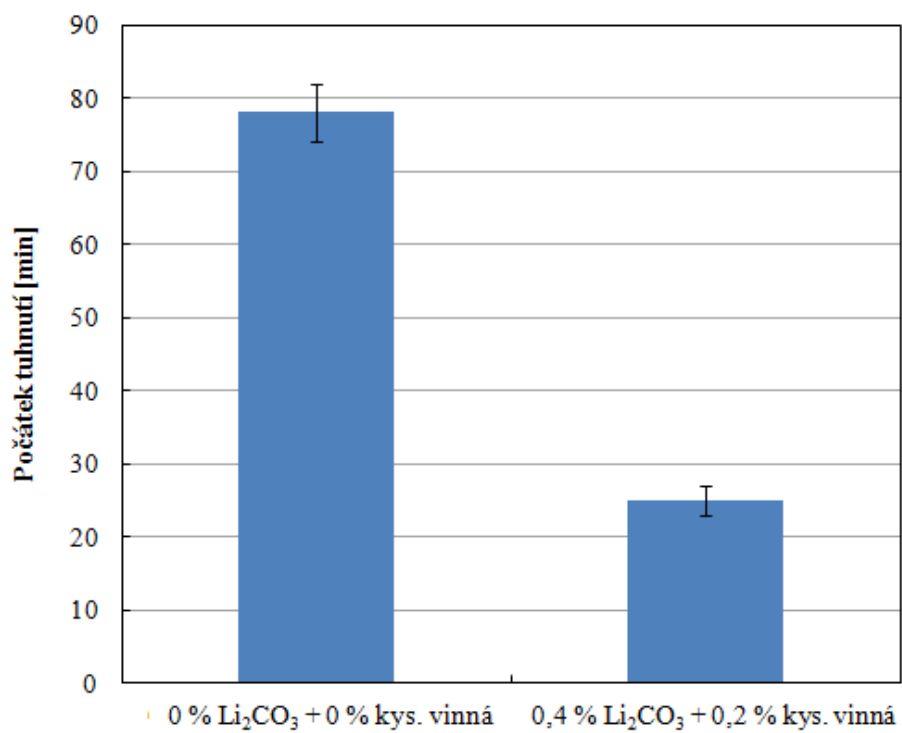
Na vzorcích obsahujících plnivo (60 %), mikroplnivo (10 %), směsné pojiv PC-CAC-C $\bar{\text{S}}$ (30 %) a superplastifikátor (0-2,4 % z hm. cementu) s vodním součinitelem $w/b = 0,6$ a dávkou urychlovače tuhnutí 0,4 % Li_2CO_3 (vztaženo na hmotnost cementu) byly proměřeny následující vlastnosti s a bez přídavku 0,2 % zpomalovače tuhnutí (kyselina vinná):

- počátek tuhnutí měřený nožovou metodou (Graf 39)
- a pevnost po 1 a 28 dnech (Graf 40 a 41).

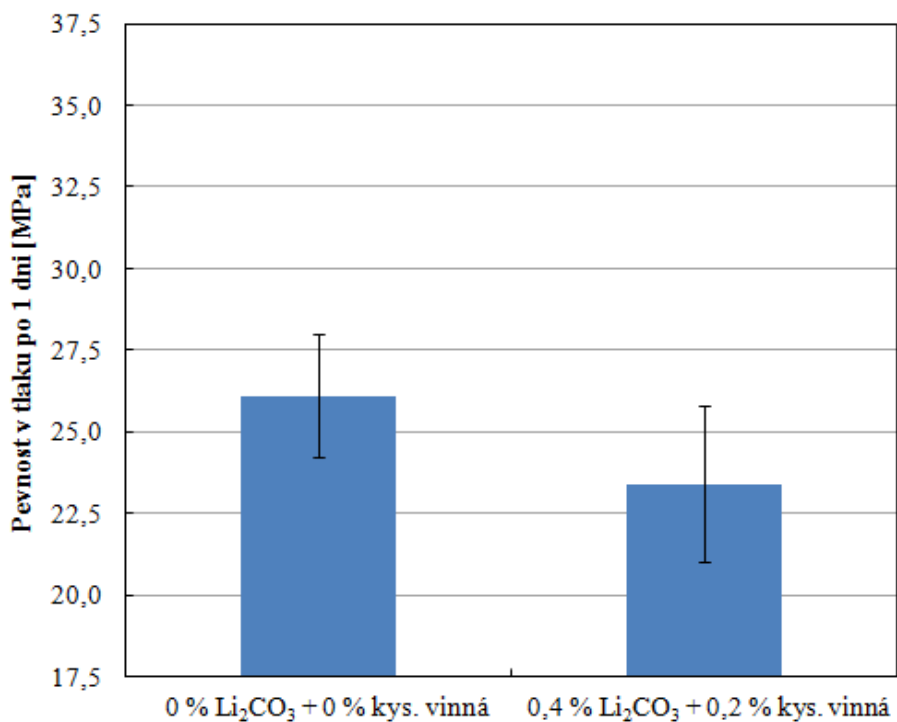
Složení základní receptury:

Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný píse)	60
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	10
Superplastifikátor (vztaženo na hmotnost cementu)	0-2,4
Urychlovač tuhnutí (vztaženo na hmotnost cementu)	0-1,0
Zpomalovač tuhnutí (vztaženo na hmotnost cementu)	0-0,2

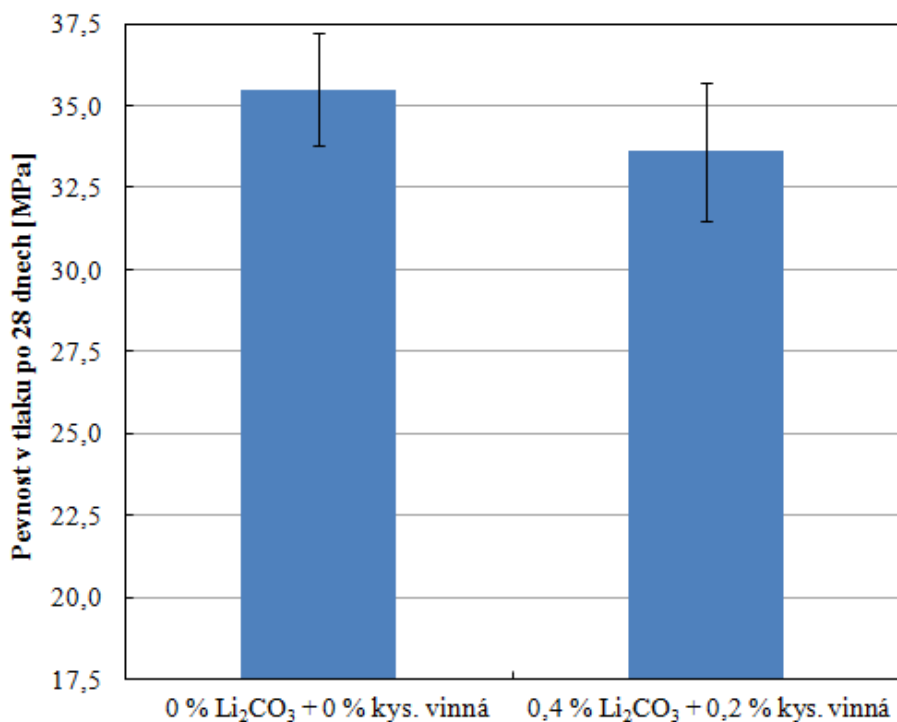
Graf 39: Počátek tuhnutí nožovou metodou



Graf 40: Pevnost v tlaku po 1 dni s dávkami urychlovače a zpomalovače tuhnutí



Graf 41: Pevnost v tlaku po 28 dnech s dávkami urychlovače a zpomalovače tuhnutí



Na základě naměřených hodnot lze konstatovat, že použití kombinace urychlovače tuhnutí – uhličitanu lithného (0,4 % z hmotnosti cementu) a retardéru tuhnutí - kyseliny vinné (0,2 % z hmotnosti cementu), již v těchto malých dávkách dostatečně urychluje počátek tuhnutí

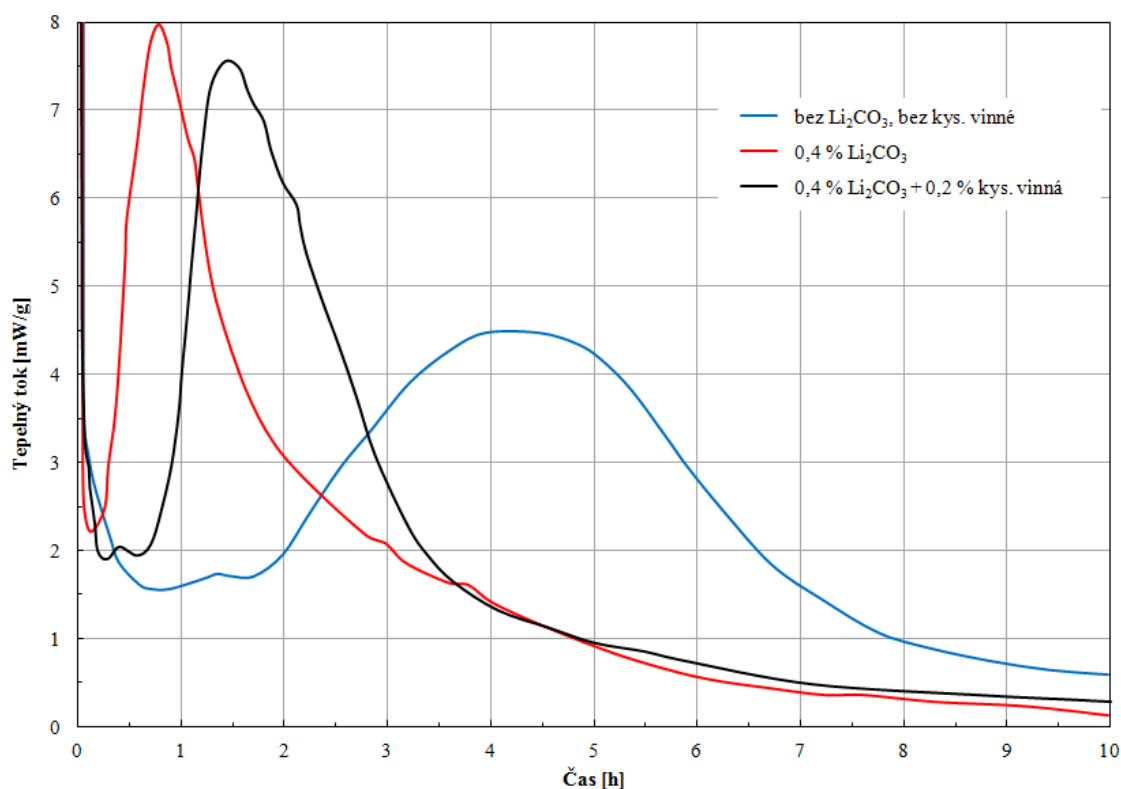
polymercementového kompozitu a posouvá jeho konec tuhnutí do oblastí, které umožňují bezproblémovou aplikovatelnost (rozšíření doby zpracovatelnosti). Pokles pevností v tlaku po 1 a 28 dnech lze považovat vzhledem k funkčnímu využití aditivace za nepatrný.

4.4.6 Dodatkové metody studia

Kalorimetrická měření

Urychlovače i zpomalovače tuhnutí významným způsobem již v malých dávkách ovlivňují kinetiku hydratačních procesů a z tohoto důvodu byl také ověřen tento teoretický předpoklad měřeními na isothermním mikrokcalorimetru, kde je možné pozorovat kinetiku hydratačních procesů pojivového systému již od smísení s vodou.

Graf 42: Kalorimetrické křivky

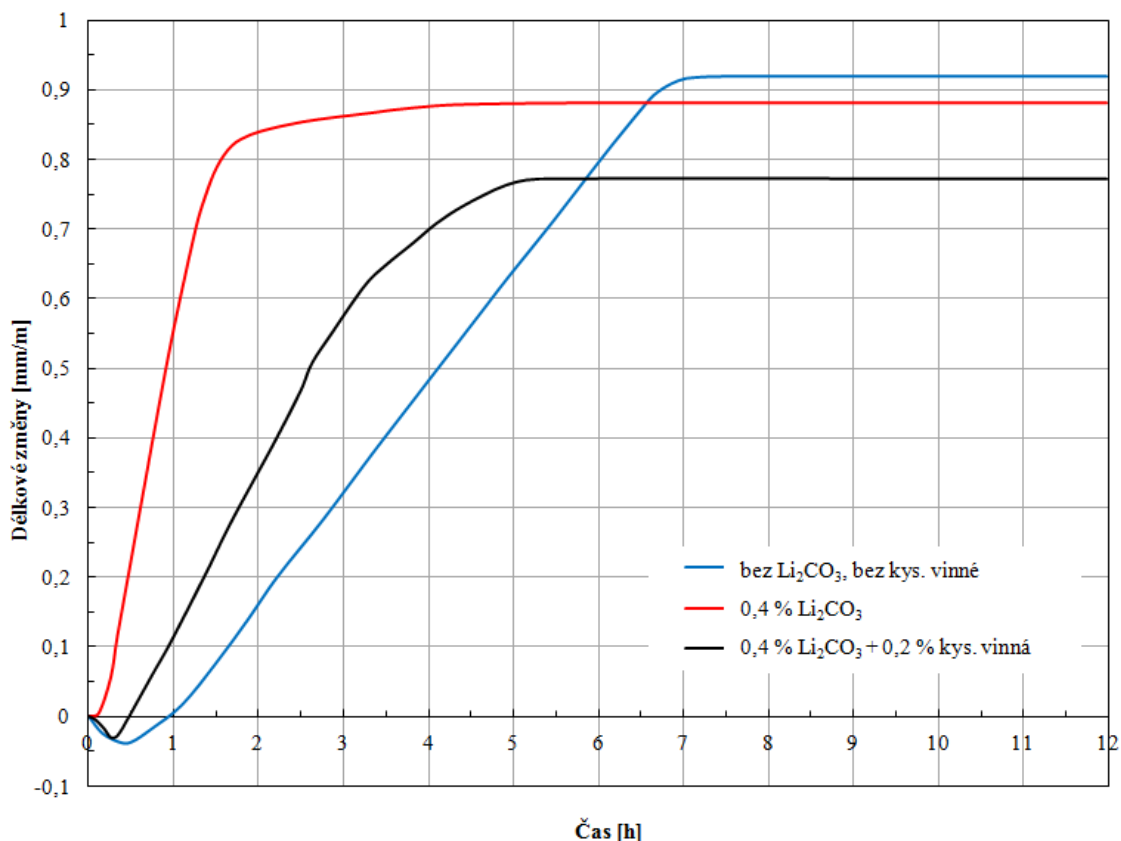


Provedená měření prokázala vliv testovaných přísad (Li_2CO_3 a kyseliny vinné) na kinetiku hydratačních procesů [52]. Obsah urychlovače tuhnutí urychlil tepelně zabarvený proces (maximum – červený pík se posunul nalevo od původní hodnoty maxima neaditivované verze – maximum na modré křivce). Kombinací urychlovače a zpomalovače tuhnutí se podařilo požadované vnější vlastnosti (počátek, konec tuhnutí) vyřešit, což je patrné i z křivky upravené hydratace pojiv (Graf 42), [53,55].

Měření délkových změn

Totožné výsledky vlivu na kinetiku hydratace přineslo i pozorování délkových změn v raném stádiu tuhnutí a tvrdnutí proměřované na dilatometru s laserovými snímači (Graf 43)

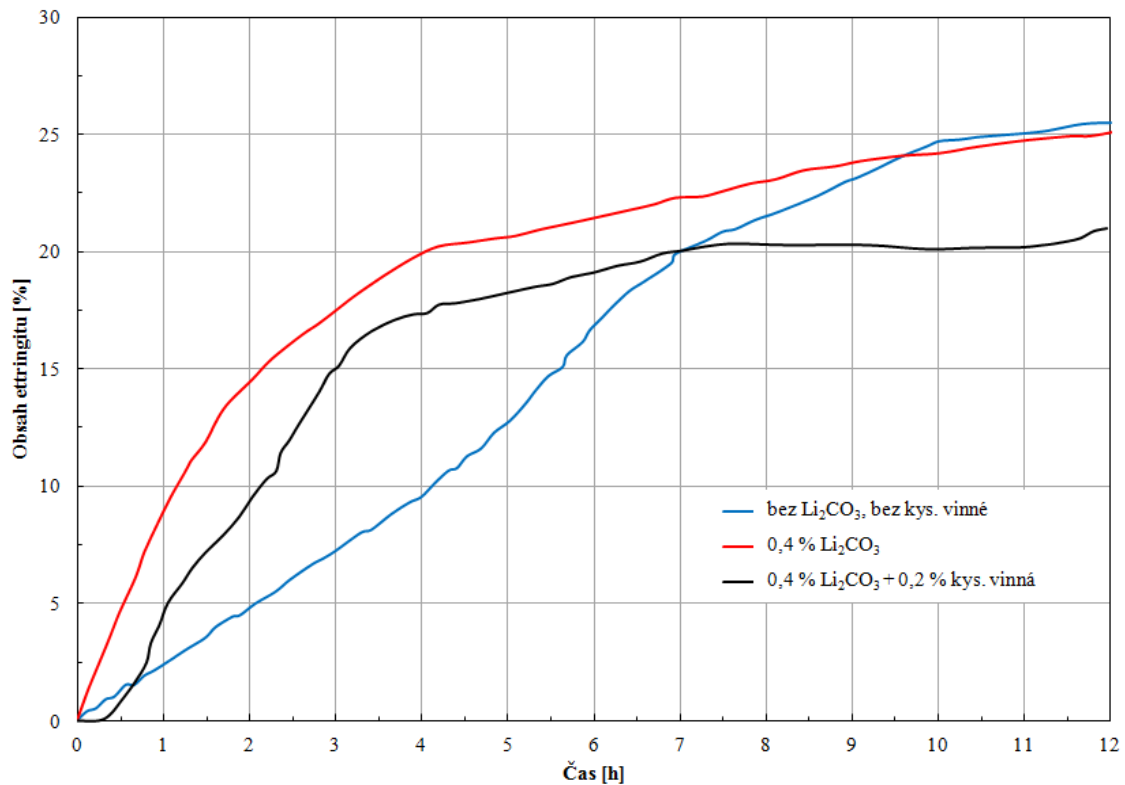
Graf 43: Objemové změny v raném stádiu



Rentgenová difrakční analýza

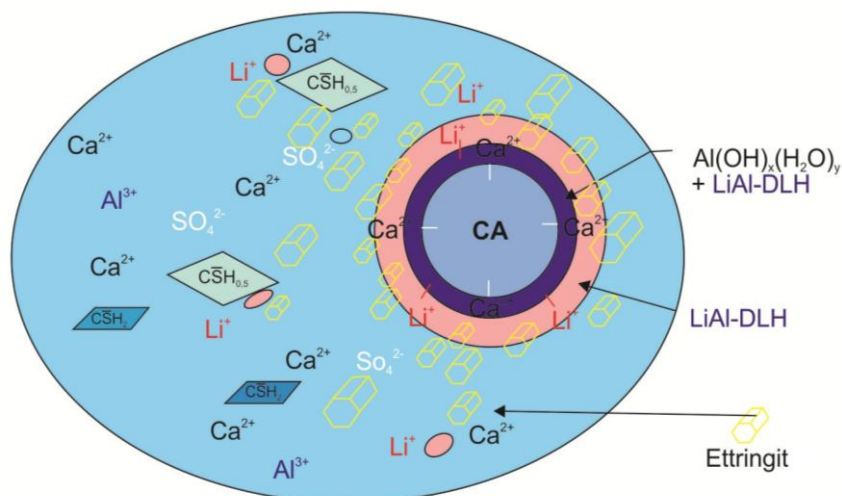
Poslední metodou, kterou byl zkoumán vliv obou aditiv na pojivový systém PC-CAC-C $\bar{\text{S}}$ byla rentgenová difrakční analýza, kde sledovaným parametrem byl vývin ettringitu v čase. (Graf 44). Naměřené výsledky korespondují s předchozími pozorováními a přidávky regulátorů tuhnutí ovlivňují nejen kinetiku hydratační reakce (rychlost vývinu ettringitu v čase), ale i výsledný obsah produkovaného ettringitu a také jeho morfologii.

Graf 44: Obsah ettringitu



Mechanismus fungování pojivového systému urychleného pomocí uhličitanu lithného nebyl doposud komplexně vysvětlen a současné poznatky v oblasti chemismu fungování se omezují na popis vzniku mezivrstvy $\text{LiAl-DLH} + \text{Al(OH)}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ vedoucí k urychlené nukleaci ettringitu (Obr. 25).

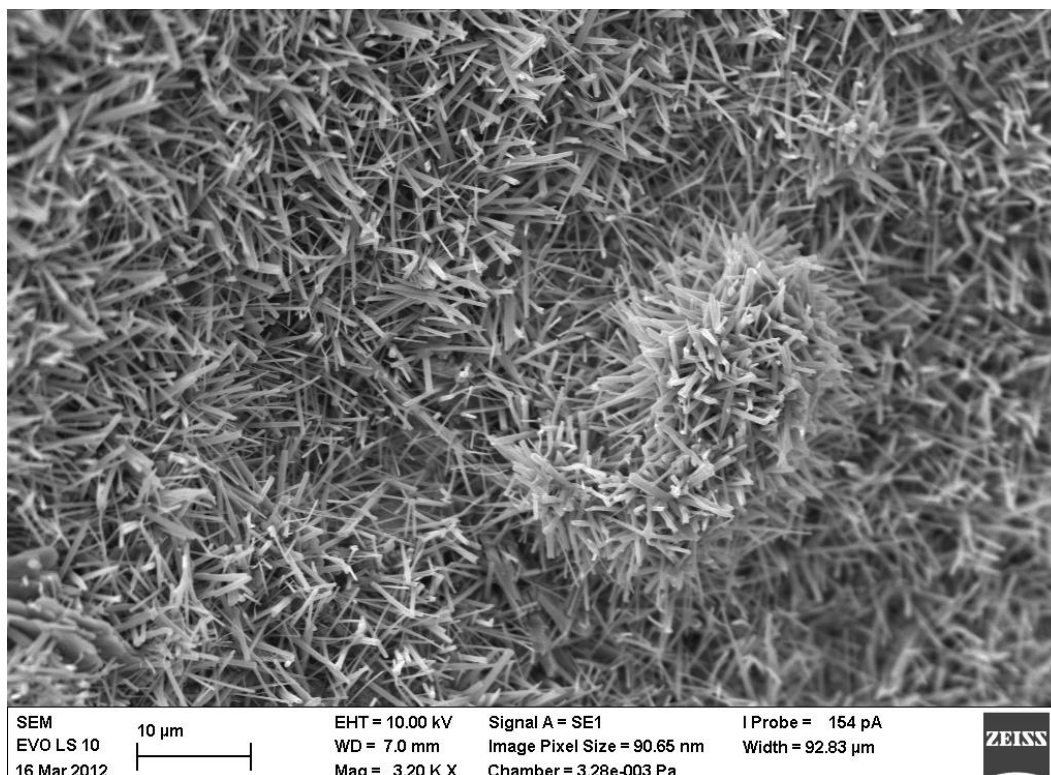
Mechanismus retardace pomocí kyseliny vinné (či dalších ovocných kyselin) je popsán mechanismem, při kterém vzniká obalová vrstva na příslušných hydrátech a tak dochází k oddálení hydratačního procesu.



Obr. 25: Vznik ettringitu za účasti uhličitanu lithného

Skenovací elektronová mikroskopie s EDS analyzátozem

Pomocí metody SEM s EDS byly identifikovány husté, jehlicovité útvary ettringitu, které jsou typické jakožto hlavní hydratační produkt směšného pojiva PC-CAC-CŠ (Obr. 26), [54].



Obr. 26: Husté jehlicovité útvary ettringitu

Mezi další aditiva, která tvoří nedílnou součást samorozlivného polymercementového kompozitu patří reologické přísady a odpěňovače.

Reologické přísady (záhustky) používané při konstrukci výsledné hmoty zaujímají především roli v eliminaci povrchového mikrokrvácení (mikro-bleeding), při kterém není destruktivně narušena celá hmota, avšak tento jev má za následek výrazné snížení mechanických parametrů svrchní vrstvy, ve které došlo k lokálnímu navýšení vodního součinitele a dále dochází k vyplavování jemných částic, které může vést až ke vzniku trhlin či povrchovému sprášování hmoty.

Odpěňovače fungují na principu snižování povrchového napětí mezifáze a umožňují tak odstranění porozity, která byla do výrobku vnesena homogenizačními procesy, které jsou v praxi výrazně rozmanitější než v laboratorních simulacích. Výsledným efektem funkčního odpěňovače je hladká povrchová struktura bez defektů podobných vpichům jehly/špendlíku do tuhnutí hmoty – tzv. „pin hole.“

4.4.7 Zhodnocení

Na základě výsledků lze učinit výběr vhodného složení k dalším modifikacím. Pro další studium bylo s ohledem na požadované dobré tokové vlastnosti hmoty, vysoké pevnosti v tlaku po 1 dni i 28 dnech, nízkou porozitu vybráno složení: 30 % směsného pojiva PC-CAC-CS , 60 % plniva (křemenného písku) a 10 % mikroplniva (velmi jemně mletého vápence) s aditivy (1,2 % superplastifikátoru, 0,4 % urychlovače tuhnutí Li_2CO_3 , 0,2 % retardéru tuhnutí – kyseliny vinné) použitelné v celém rozsahu testovaných vodních součinitelů w/b.

Použité doplňkové metody (měření objemových změn, kalorimetrie, XRD) prokázaly nezbytnost použití aditiv pro zušlechtnění materiálových vlastností i zvýšení robustnosti systému.

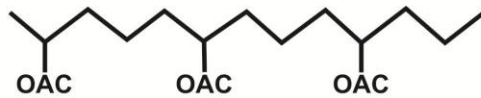
4.5 Studium redisperzních prášků

Poslední fází tayloringu polymercementového kompozitu bylo studium přidavků polymerních látek řešené při zušlechťování hmoty. Z široké palety produkovaných polymerních látek byly pro účely modifikací zvoleny polymerní latexy v práškové podobě, které rozšiřují využitelnost výsledného polymercementového kompozitu. Pro prezentaci výsledků byly využity série nejčastěji používaných polymerů na bázi kopolymerů PVA/VeoVA/EE s $MFFT = 5^{\circ}\text{C}$ a $T_g = 17^{\circ}\text{C}$ ([18], [19]).

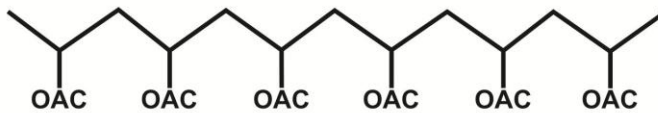
Polyethylen



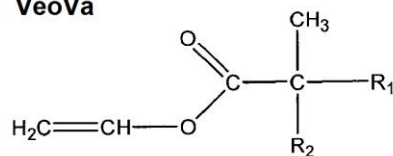
Acetoxylovaný polye



Polyvinylacetát



VeoVa



Obr. 27: Vzorce základních látek – k produktu PVA/VeoVa/EE

4.5.1 Tokové vlastnosti, pevnosti v tlaku

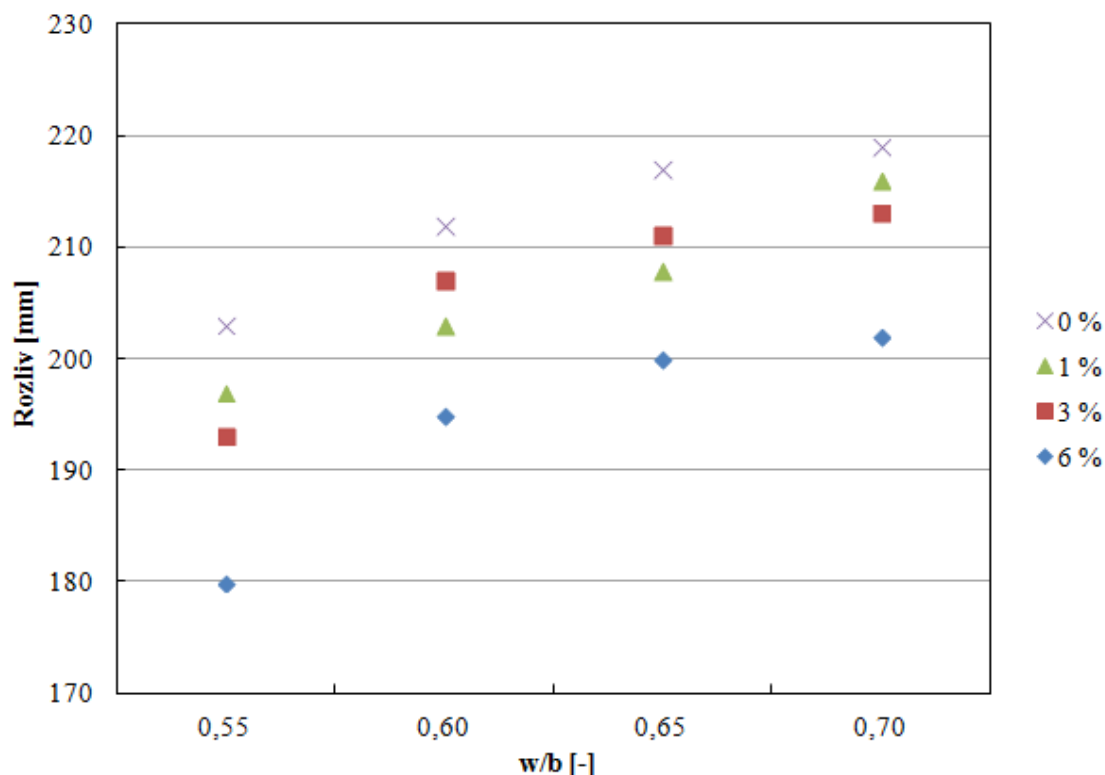
Tokové vlastnosti

Na vzorcích obsahujících plnivo (60 %), mikroplnivo (10 %), směsné pojiv PC-CAC-C $\bar{\text{S}}$ (30 %) a superplastifikátor (0-2,4 % z hm. cementu) a dávkou urychlovače tuhnutí 0,4 % Li_2CO_3 (vztaženo na hmotnost cementu) a 0,2 % zpomalovače tuhnutí (kyselina vinná) byly proměřeny tokové vlastnosti pro dávky redisperzního prášku v rozsahu 0-6 % (vztaženo na hmotnost celku) s vodním součinitelem $w/b = 0,55-0,70$.

Složení základní receptury:

Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný píse)	60
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	10
Superplastifikátor (vztaženo na hmotnost cementu)	0-2,4
Urychlovač tuhnutí (vztaženo na hmotnost cementu)	0-1,0
Zpomalovač tuhnutí (vztaženo na hmotnost cementu)	0-0,2
Redisperzní prášek (vztaženo na hmotnost celku)	0-6

Graf 45: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele

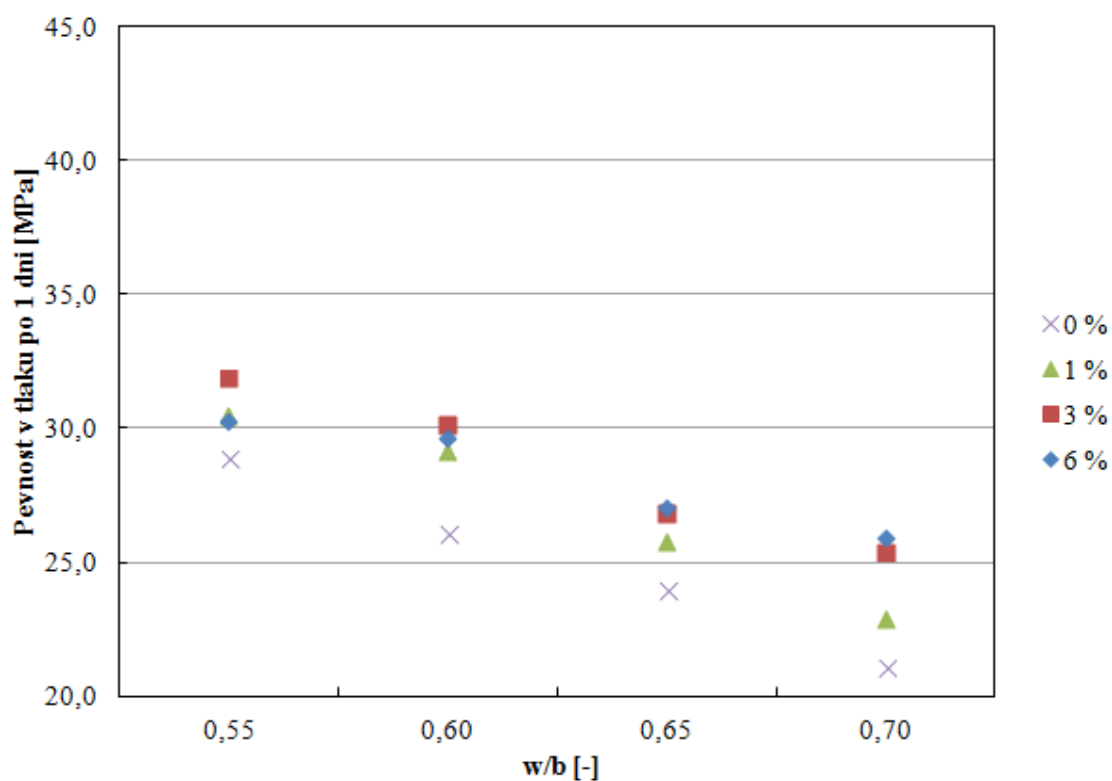


Z naměřených hodnot lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem se zvyšovaly tokové vlastnosti hmoty – rozliv (Graf 45). Dále se vzrůstajícím obsahem redisperzního prášku, při totožném vodním součiniteli w/b, také klesaly tokové schopnosti vlastnosti hmoty (rozliv). Jako optimální hodnota pro další použití byla vyhodnocena receptura s obsahem 3 % redisperzního prášku (vztaženo na hmotnost celku). U směsi obsahující 6 % redisperzního prášku již bylo patrné vyšší snížení tokových vlastností hmoty v celém rozsahu testovaných vodních součinitelů w/b, které by si vyžadovalo zpětnou korekci receptury vedoucí k navýšení dávky superplastifikátoru či dalších komponent.

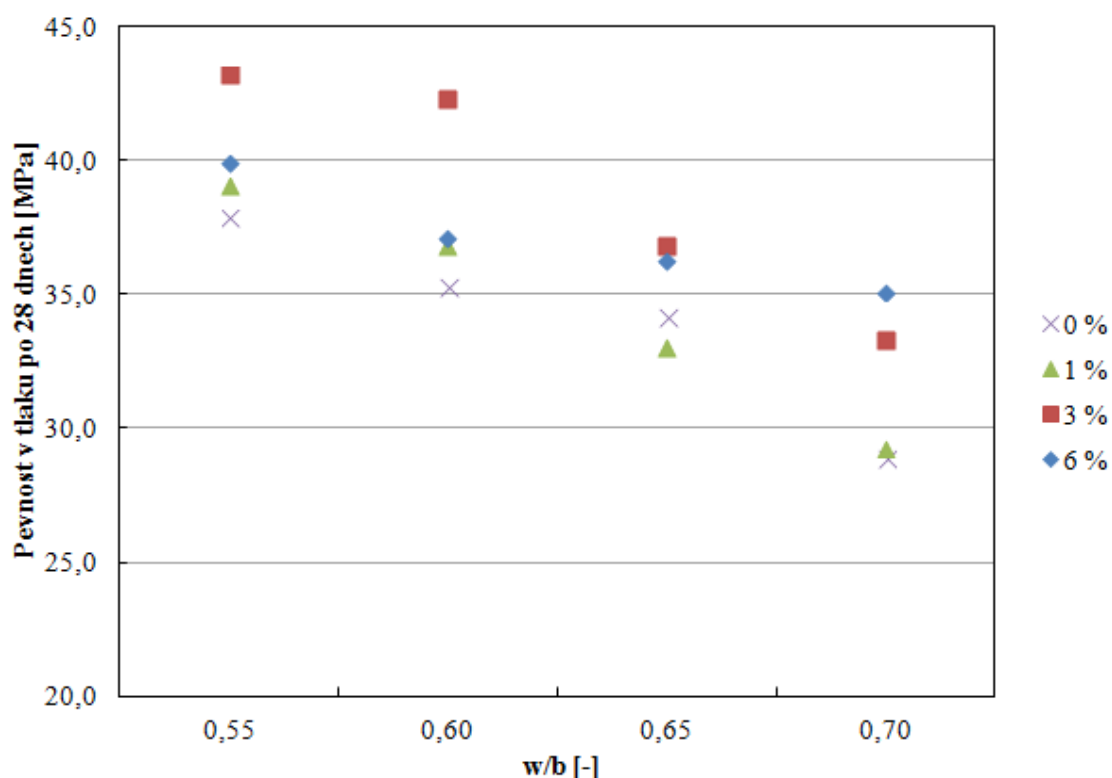
Pevnost v tlaku

Na vzorcích obsahujících plnivo (60 %), mikroplnivo (10 %), směsné pojiv PC-CAC-C \bar{S} (30 %) a superplastifikátor (0-2,4 % z hm. cementu) a dávkou urychlovače tuhnutí 0,4 % Li₂CO₃ (vztaženo na hmotnost cementu) a 0,2 % zpomalovače tuhnutí (kyselina vinná) byly proměřeny dávky pevnosti v tlaku po 1 a 28 dnech pro dávky redisperzního prášku v rozsahu 0-6 % (vztaženo na hmotnost celku) s vodním součinitelem w/b = 0,55-0,70. Měření byla prováděna na vzorcích po 28 dnech zrajících v suchém uložení.

Graf 46: Pevnost v tlaku po 1 dni



Graf 47 : Pevnost v tlaku po 28 dnech



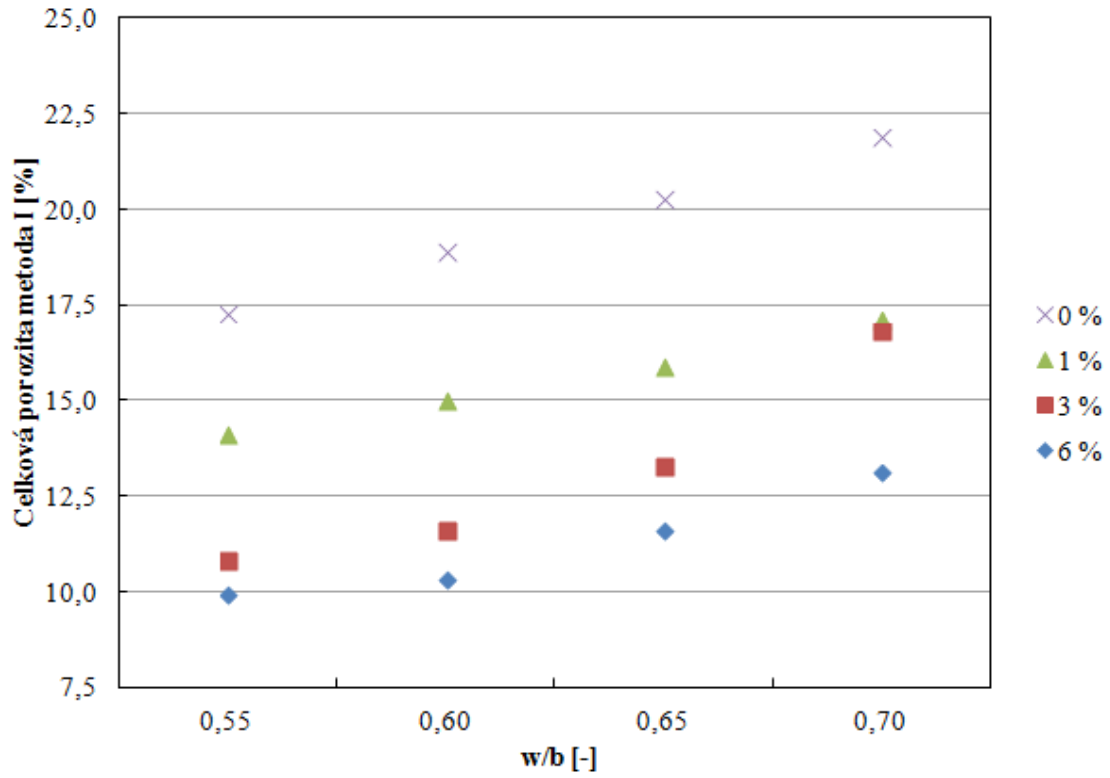
Z naměřených hodnot v celém rozsahu dávkování (0–6 %) lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem klesají pevnosti v tlaku po 1 i 28 dnech (Graf 46 a 47). Nejvyšších hodnot pevností bylo dosaženo při dávkování 3 % redisperzního prášku a z grafů lze vysledovat trend, kdy při vyšších dávkách redisperzního prášku (6 %) dochází k poklesům pevností v tlaku.

Jako optimální hodnota pro další použití byla vyhodnocena receptura s obsahem 3 % redisperzního prášku.

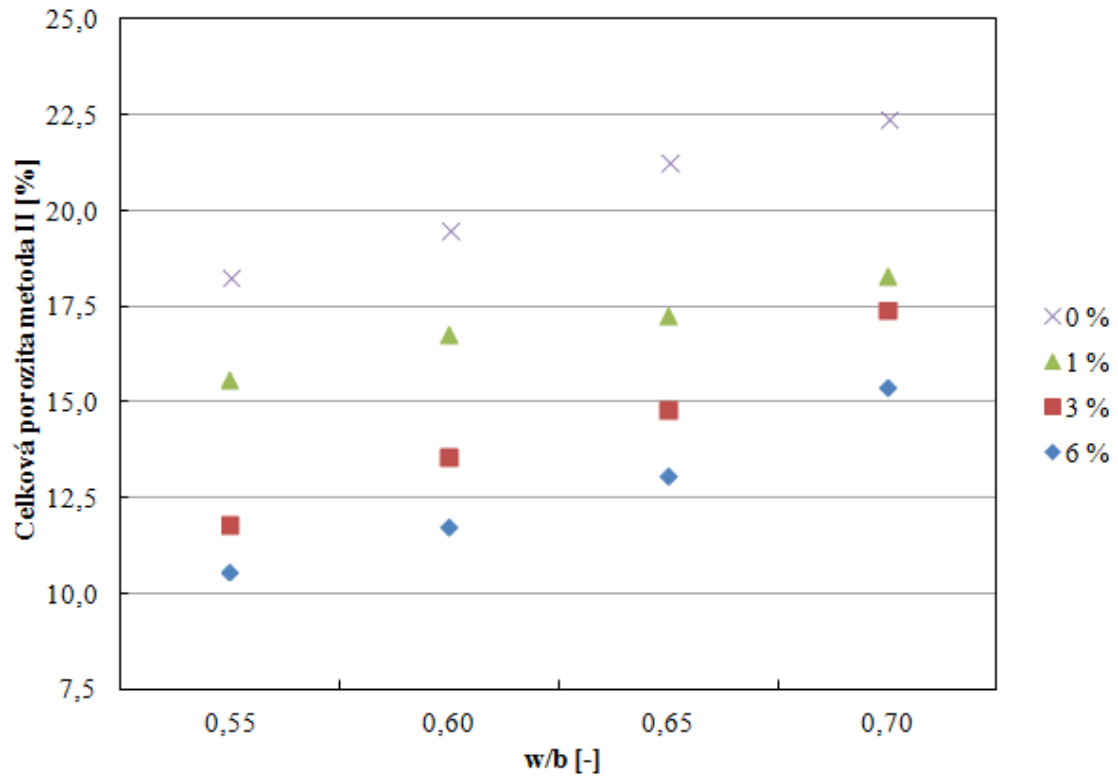
4.5.2 Stanovení porozity

Na vzorcích obsahujících plnivo (60 %), mikroplnivo (10 %), směsné pojiv PC-CAC-C \bar{S} (30 %) a superplastifikátor (0-2,4 % z hm. cementu) a dávkou urychlovače tuhnutí 0,4 % Li₂CO₃ (vztaženo na hmotnost cementu) a 0,2 % zpomalovače tuhnutí (kyselina vinná) byly proměřeny celkové porozity pro dávky redisperzního prášku v rozsahu 0-6 % (vztaženo na hmotnost celku) s vodním součinitelem w/b = 0,55-0,70. Měření byla prováděna na vzorcích po 28 dnech zrajících v suchém uložení. Metodika přípravy vzorků byla zvolena totožná jako v kapitole 4.2.2.

Graf 48: Celková porozita – metoda I



Graf 49: Celková porozita – metoda II



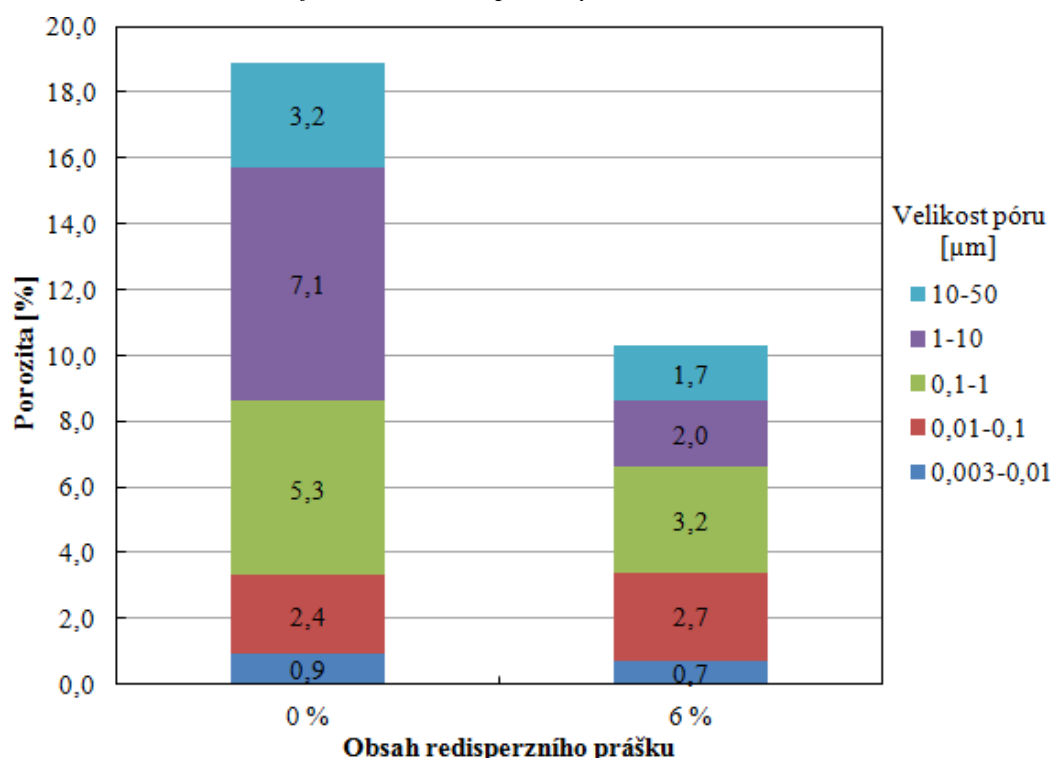
Z naměřených hodnot lze vysledovat očekávaný trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem roste celková porozita u všech studovaných vzorků s obsahem 0-6 % redisperzního prášku a to bez vlivu použité metody na přípravu vzorku, neboť absolutní hodnoty porozit i celkové trendy závislosti jsou si velmi podobné (Graf 48 a 49). Se zvyšováním obsahu redisperzního prášku byl sledován za všech vodních součinitelů pokles celkové porozity. Optimální hodnotou z pohledu celkových porozit byla stanovena na obsah 3 % redisperzního prášku.

Z důvodů hlubšího pochopení mechanismu fungování redisperzního prášku bylo provedeno srovnání distribuce pórů pro cementové kompozity s 0 % a 6 % redisperzního prášku při $w/b = 0,6$. Na základě výsledků lze konstatovat, že byl potvrzen vliv fungování redisperzního prášku spojený s tvorbou lokálních polymerních oblastí v polymercementové matici, neboť bylo pozorováno výrazné snížení obsahu pórů v rozsahu 1-10 a 10-50 μm (Tab. 19 a Graf 50).

Tab. 19: Distribuce porozity – metoda I

VELIKOST PÓRU [μm]	POROZITA [%]	
	w/b = 0,6	
	obsah redisperzního prášku	
	0 %	6 %
0,003-0,01	0,9	0,7
0,01-0,1	2,4	2,7
0,1-1	5,3	3,2
1-10	7,1	2,0
10-50	3,2	1,7
celkem (0,003-50)	18,9	10,3

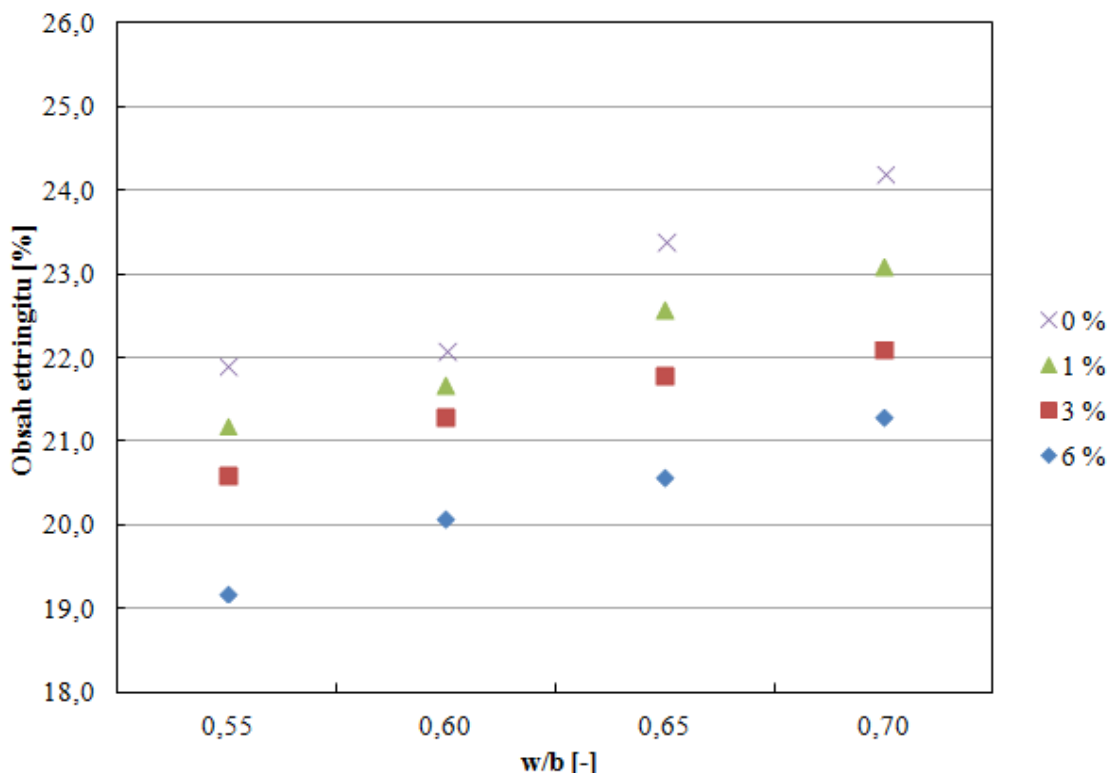
Graf 50: Distribuce porozity – metoda I



4.5.3 Stanovení obsahu ettringitu

Na vzorcích obsahujících plnivo (60 %), mikroplnivo (10 %), směsné pojiv PC-CAC-C \bar{S} (30 %) a superplastifikátor (0-2,4 % z hm. cementu) a dávkou urychlovače tuhnutí 0,4 % Li₂CO₃ (vztaženo na hmotnost cementu) a 0,2 % zpomalovače tuhnutí (kyselina vinná) byly stanoveny obsahy vzniklého ettringitu po 12 hodin od homogenizace pro dávky redisperzního prášku v rozsahu 0-6 % (vztaženo na hmotnost celku) s vodním součinitelem w/b = 0,55-0,70.

Graf 51: Obsah ettringitu



Z naměřených hodnot lze vysledovat trend, kdy se vzrůstajícím vodním součinitelem roste obsah vzniklého ettringitu, což potvrzuje jeho vznik mechanismem přes roztok (Graf 51). Dále lze učinit závěr, že obsah vzniklého ettringitu klesá se vzrůstajícím obsahem redisperzního prášku, což lze interpretovat prostorovým omezováním hydratačních procesů souvisejících s tvorbou polymerních struktur.

4.5.4 Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu

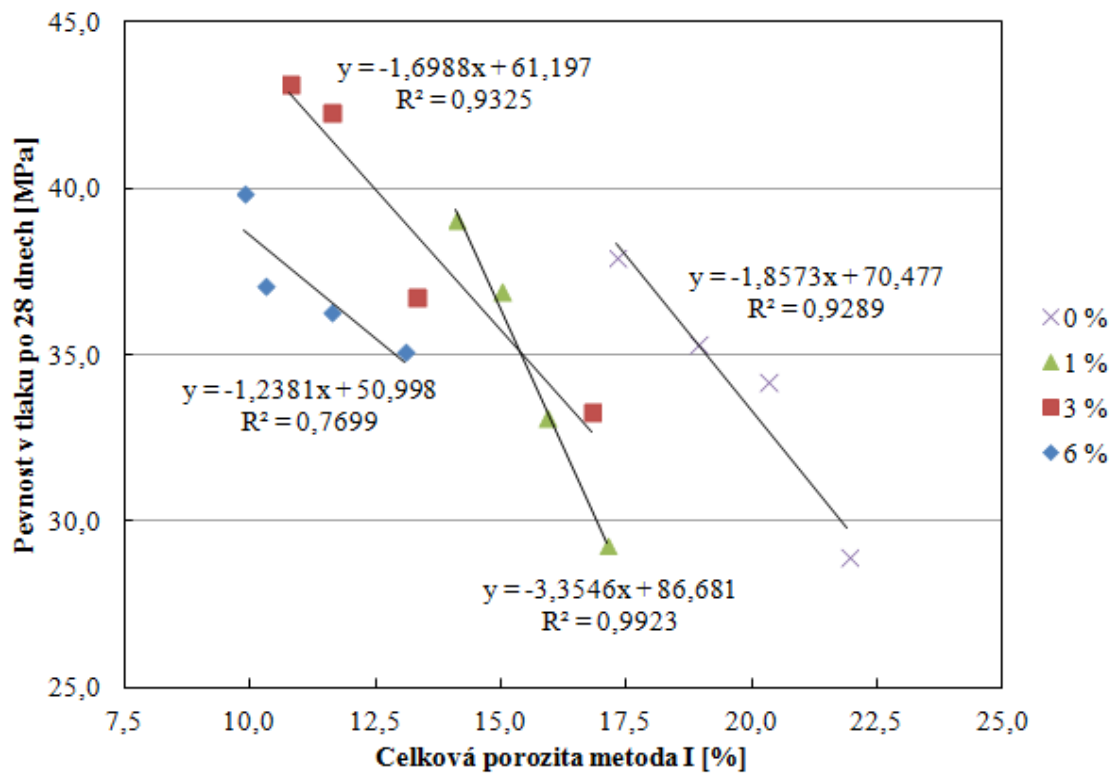
Z naměřených hodnot pevností tlaků po 28 dnech byly vyneseny jejich závislosti na:

- celkové porozitě vzorků připravených metodou I i metodou II (Graf 52 a 53)
- a obsahu vzniklého ettringitu (Graf 54).

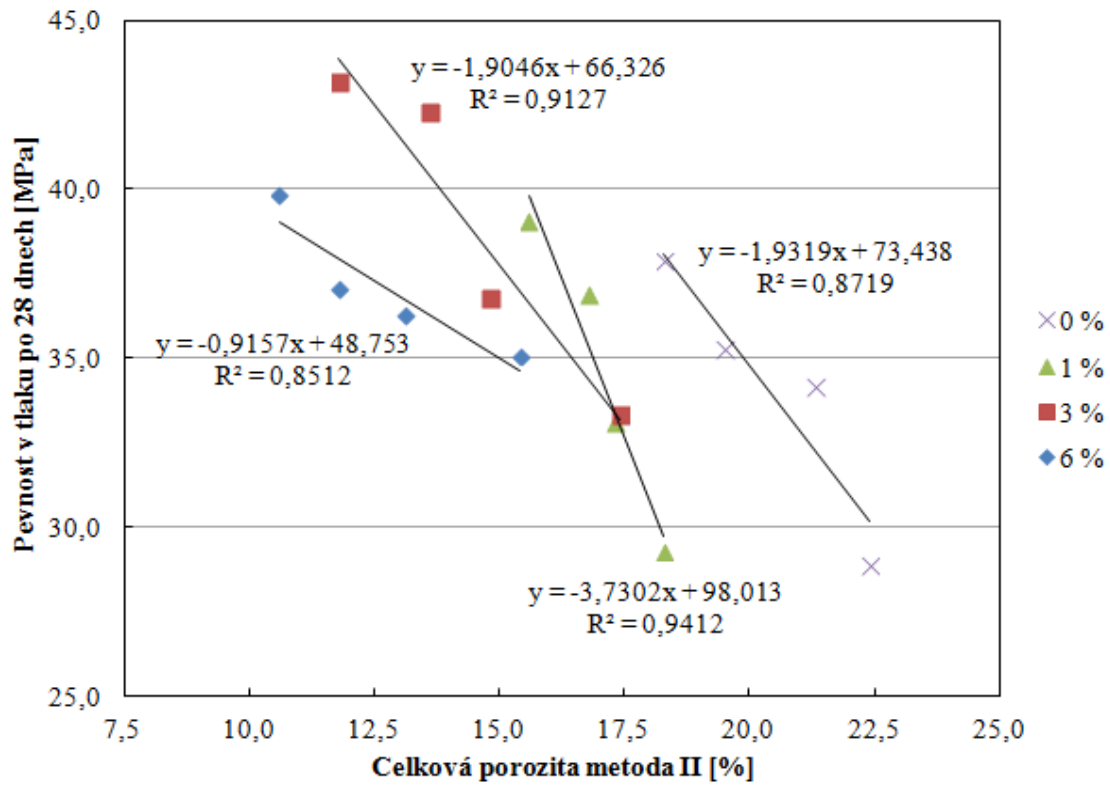
Ze sestavených grafických závislostí lze učinit následující závěry:

- Se vzrůstající celkovou porozitou kompozitu klesá pevnost v tlaku po 28 dnech [49, 85-90]
- Se vzrůstajícím obsahem redisperzního prášku klesá celková porozita.
- Výše uvedené trendy nejsou zatíženy vlivem přípravy zkušebního vzorku před stanovením celkové porozity (metoda I, metoda II).

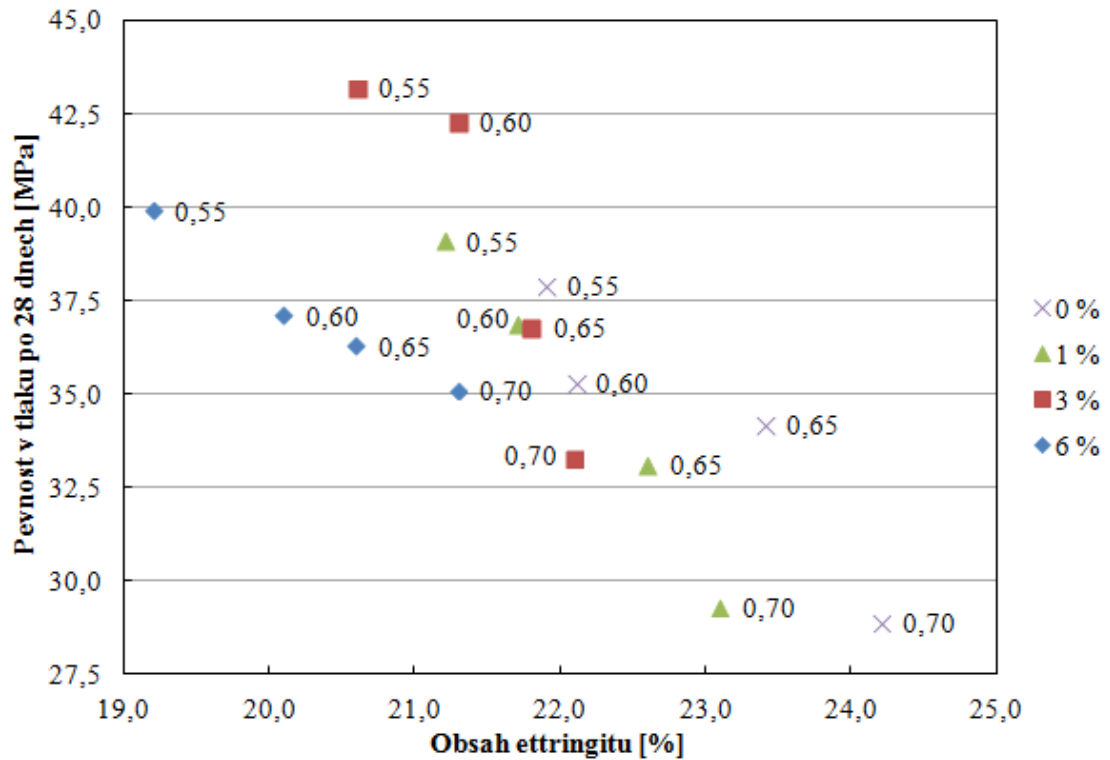
Graf 52: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 53: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 54: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech



4.5.5 Dodatkové metody studia

Pro zjištění vlivu MFFT na vlastnosti výsledného kompozitu byly provedeny laboratorní simulace za využití práškového kopolymeru s MFFT = 15 °C (kopolymer VA:VeOVA10 = 80:20) a kopolymeru PVA/VeoVA/EE s MFFT = 3 °C.

Vliv MFFT byl studován na vzorcích, které byly vyrobeny a zrály při teplotě 10 °C a byly uloženy v klimatizované komoře s relativní vlhkostí 50 %. V případě měření objemových změn byla celá aparatura umístěna do klimatizační komory o objemu 1000 litrů.

Kalorimetrická měření

Vzorky s obsahem polymerní složky s MFFT pod aplikační/zkušební teplotou vykazovaly nižší vývin hydratačního tepla, což bylo způsobeno redukcí vznikajícího ettringitu a tento předpoklad byl potvrzen stanovením vzniklého ettringitu v čase, kdy vzorky s MFFF pod teplotou prostředí T_p vykazovaly nižší vývin ettringitu ve srovnání se vzorky bez redisperzního prášku (Graf 55).

Měření délkových změn

Výsledné hodnoty prokazují, že pro to, aby polymercementový kompozit využil potenciál polymerní složky, tak je nutné vhodně zvolit nejen jeho chemické parametry, ale i parametry fyzikálně-mechanické. Vzorky obsahující redisperzní prášek s MFFT pod aplikační / zkušební teplotou vykazovaly velmi podobné objemové změny v raném stádiu tuhnutí jako vzorky bez obsahu redisperzního prášku. Naopak vzorky obsahující redisperzní prášek s MFFT nad aplikační/zkušební teplotou vykazovaly nižší objemové změny, což bylo způsobeno tvorbou polymerních oblastí v cementovém kompozitu či redukováním obsahem vznikajícího ettringitu (Graf 56).

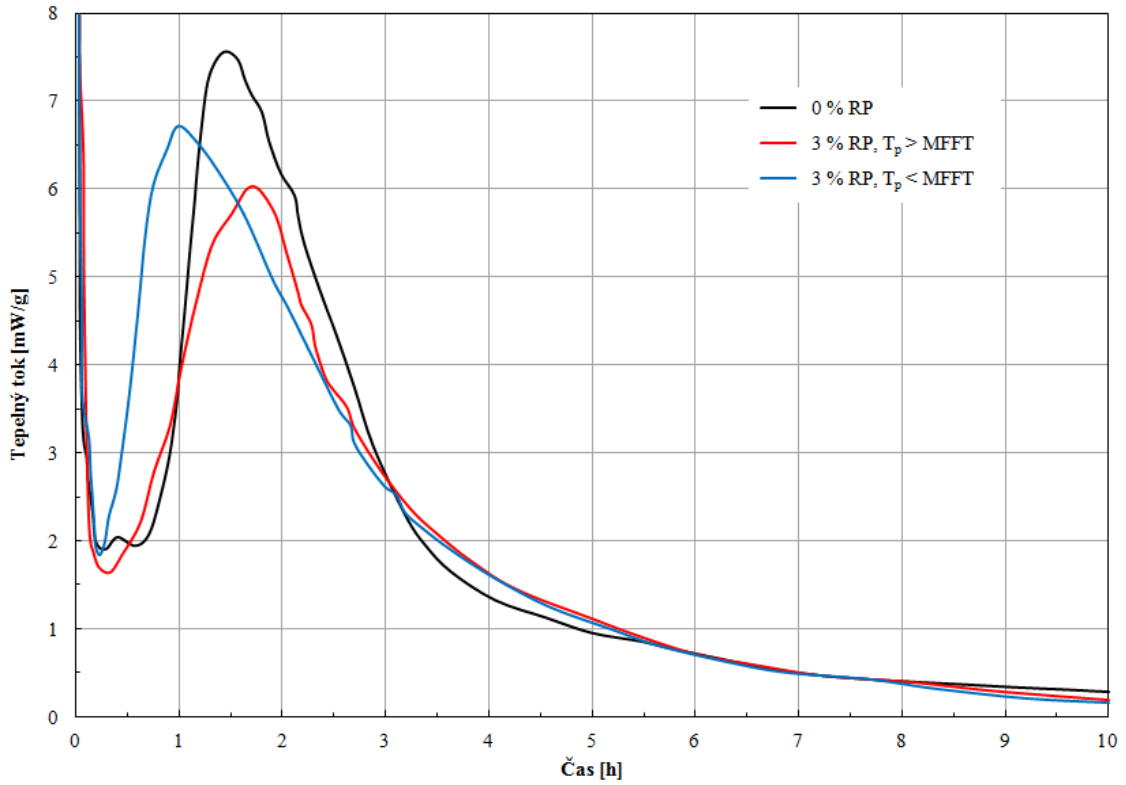
Rentgenová difrakční analýza

Obsahy ettringitu a dalších fází byly proměřovány pomocí rentgenové difrakční analýzy. Typické složení v raném stádiu dokumentuje záznam (Obr. 31). Typickými složkami jsou mimo vznikajícího ettringitu i uhličitán vápenatý, síran vápenatý, složky pocházející z použitých cementů (hatrurit, larnit, brownmillerit) a malé množství portlanditu.

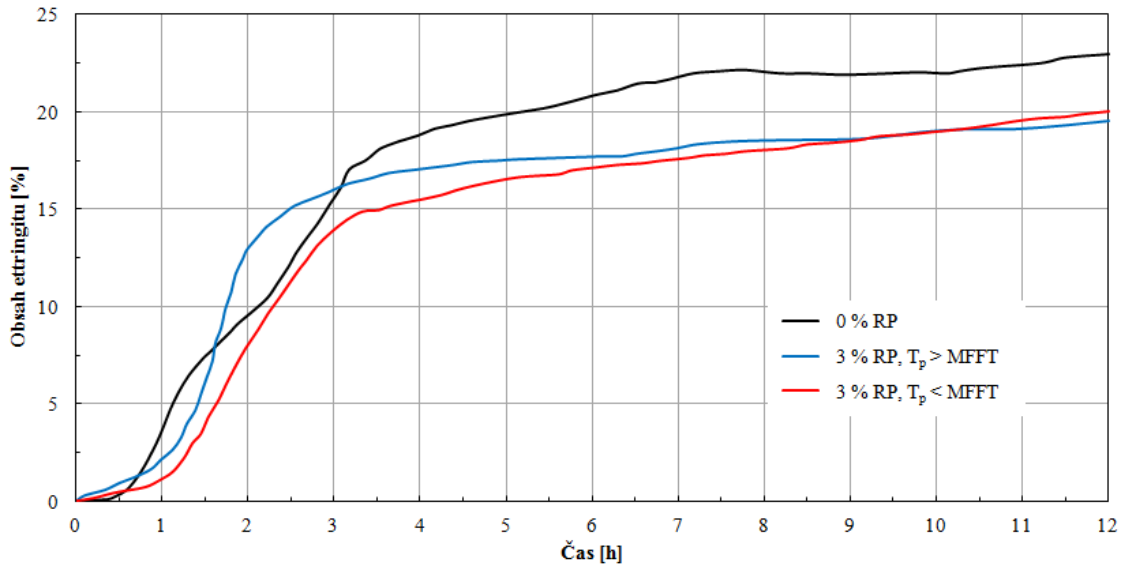
Skenovací elektronová mikroskopie s EDS analyzátozem

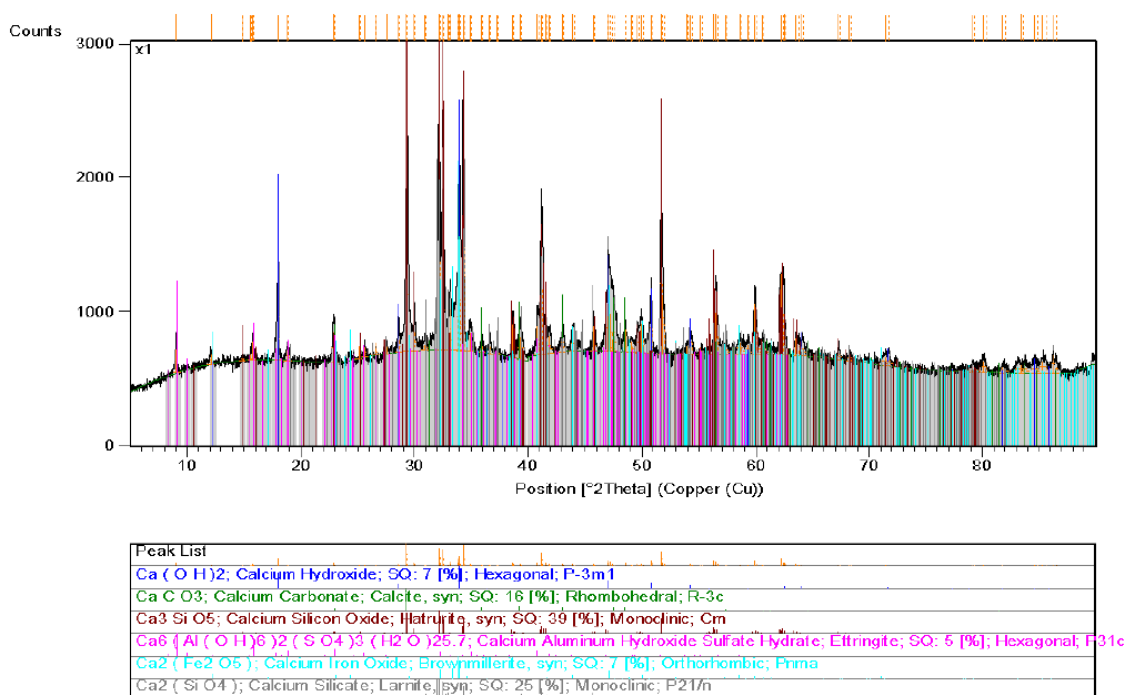
Pomocí metody SEM s EDS byly identifikovány husté, jehličkovité útvary ettringitu, které jsou typické jakožto hlavní hydratační produkt směšného pojiva PC-CAC-CŠ (Obr. 32 a 33).

Graf 55: Kalorimetrická křivka

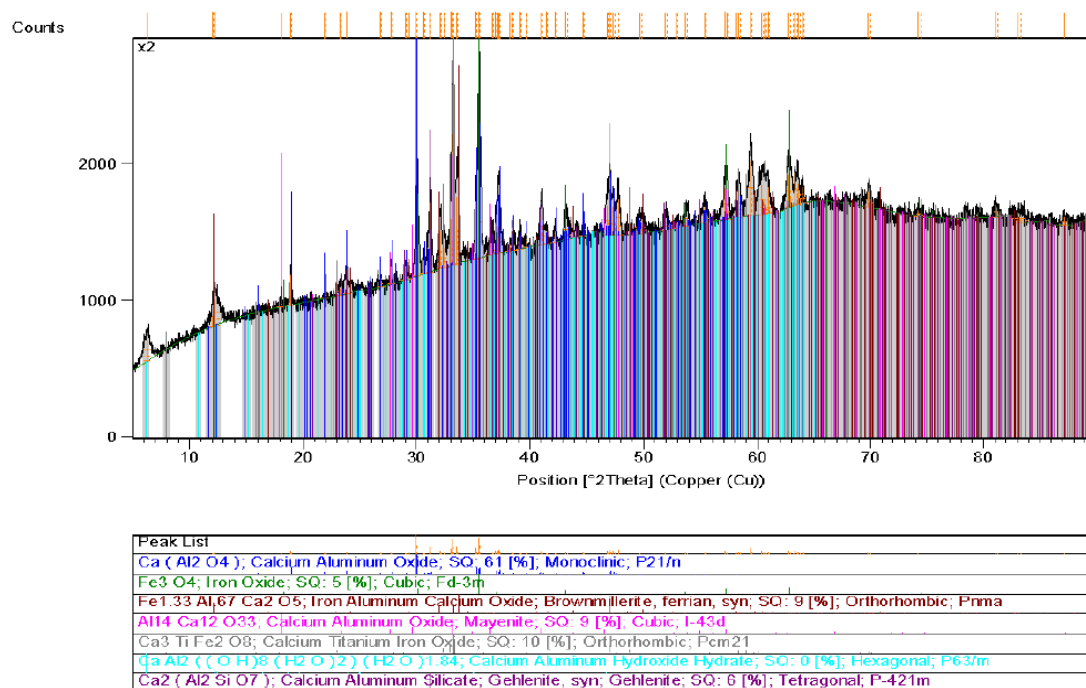


Graf 56: Délkové změny v raném stádiu

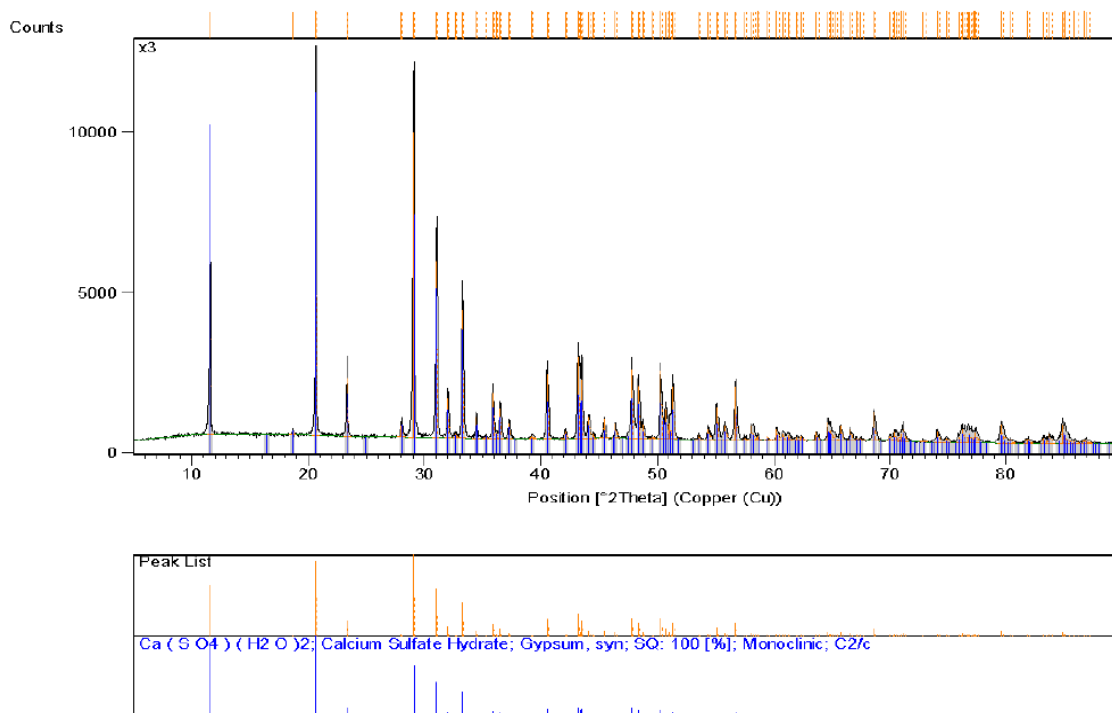




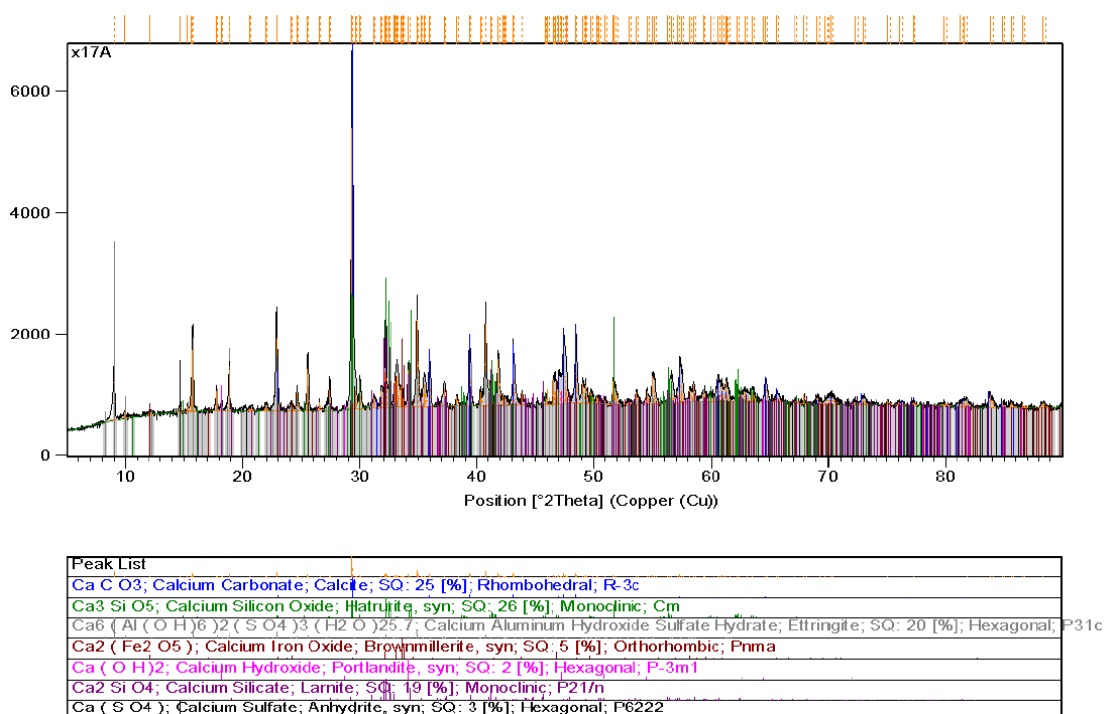
Obr. 28: Typický XRD záznam hydratačních produktů PC



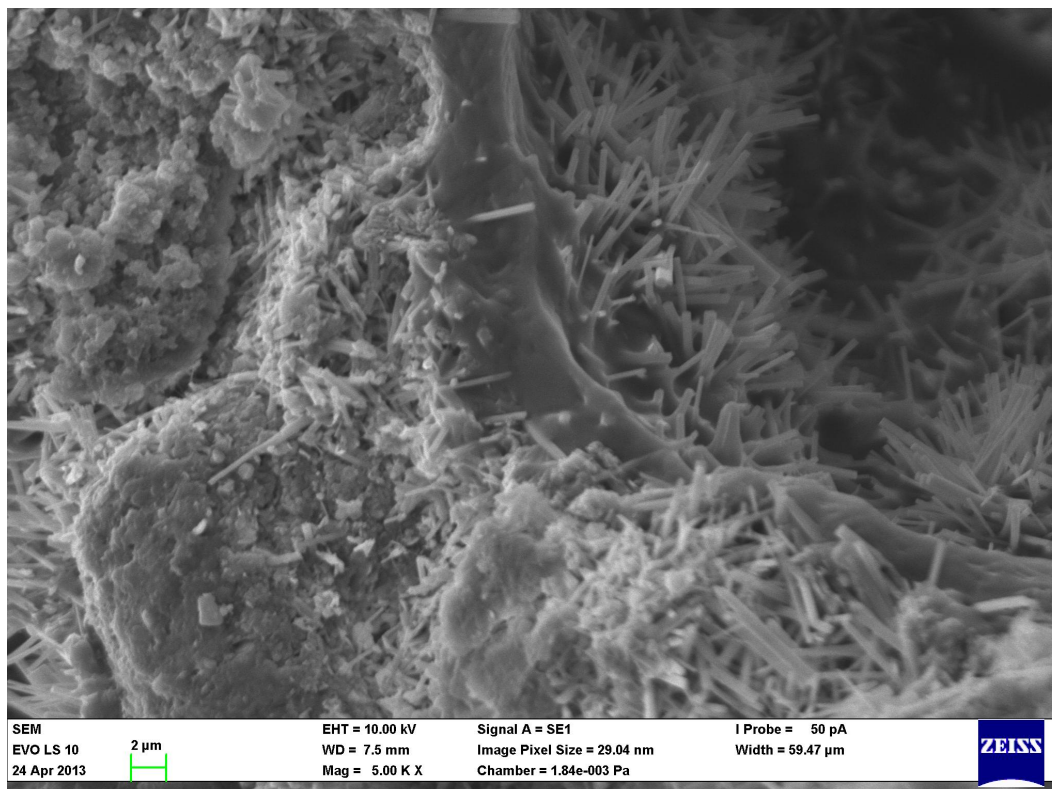
Obr. 29: Typický XRD záznam hydratačních produktů CAC



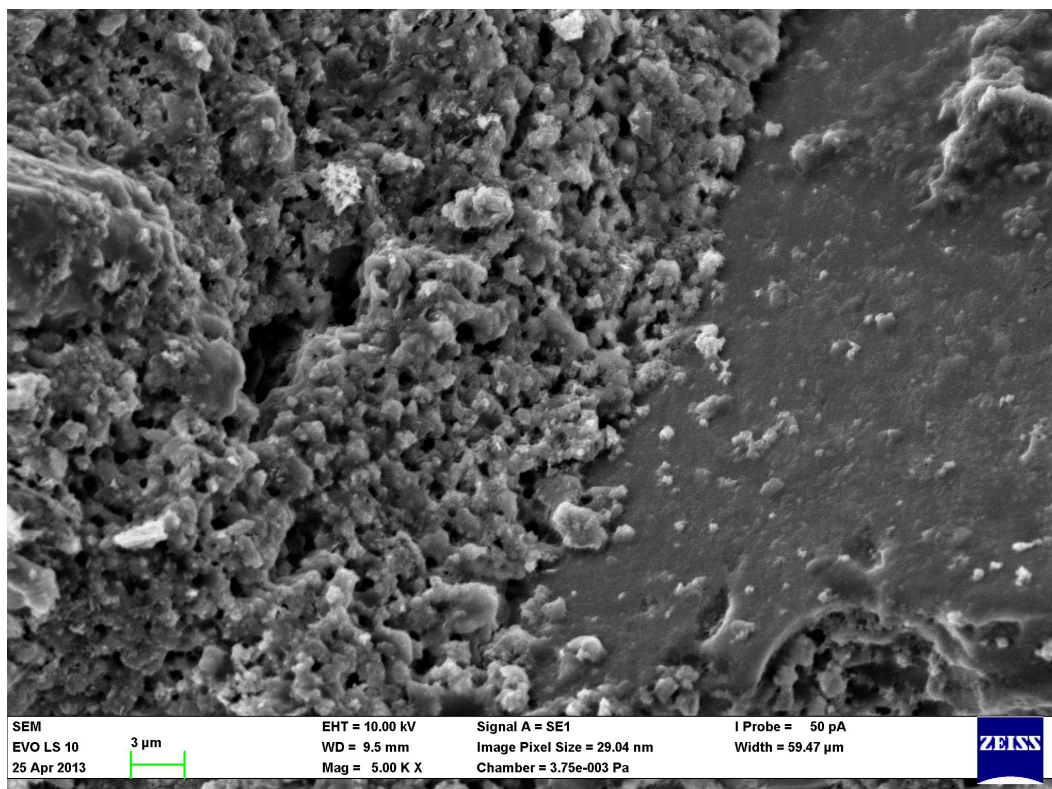
Obr. 30: Typický XRD záznam hydratačních produktů CŠ



Obr. 31: Typický záznam XRD polymercementového kompozitu založeném na ternárním pojivu PC-CAC-CŠ



Obr. 32: Tvorba polymerních filmů mezi hydratačními produkty pojivového systému PC-CAC-CS



Obr. 33: Tvorba polymerního filmu na povrchu kompozitu a tvorba polymerních struktur na hydratovaných částicích pojivového systému PC-CAC-CS

4.5.6 Zhodnocení

Na základě výsledků studia disperzních prášků bylo možné učinit výběr vhodného finálního složení samorozlivného polymercementového kompozitu.

Výsledný polymercementový kompozit měl následující složení:

- 30 % směsného pojiva PC-CAC-CS̄;
- 60 % plniva (křemenného písku);
- 10 % mikroplniva (velmi jemně mletého vápence);
- aditivy (1,2 % superplastifikátoru, 0,4 % urychlovače tuhnutí Li_2CO_3 , 0,2 % retardéru tuhnutí – kyseliny vinné – vztaženo na hmotnost cementu);
- 3 % redisperzního prášku (RP) z celku;
- za optimálního vodního součinitele $w/b = 0,6$,

Výsledný samorozlivný kompozit vykazuje parametry požadované pro průmyslové využití a modifikace redisperzními prášky se tak stala finálním krokem pro úspěšné vyřešení zadání.

Výsledný prototyp byl podroben laboratorním i in-situ zkouškám a byly zhotoveny testovací aplikační plochy průmyslových rozměrů. Na těchto plochách byly ověřeny materiálové vlastnosti i vysoká užitná hodnota v provozním zatížení (Tab. 20). Realizované plochy byly podrobeny mj. testům odolnosti v obrusu metodou BCA i metodou Böhme s následujícími výsledky (Tab. 21, Tab. 22, Obr. 34-37).

Tab. 20: Výsledné parametry jednosložkového samonivelujícího polymercementového kompozitu

w/b	Počátek tuhnutí	Rozliv	Pevnost v tlaku po 1 dni	Pevnost v tlaku po 28 dnech
max. 0,65	max. 25 min	nad 200 mm	nad 25 MPa	nad 35 MPa

Tab. 21: Odolnost obrusu metodou BCA

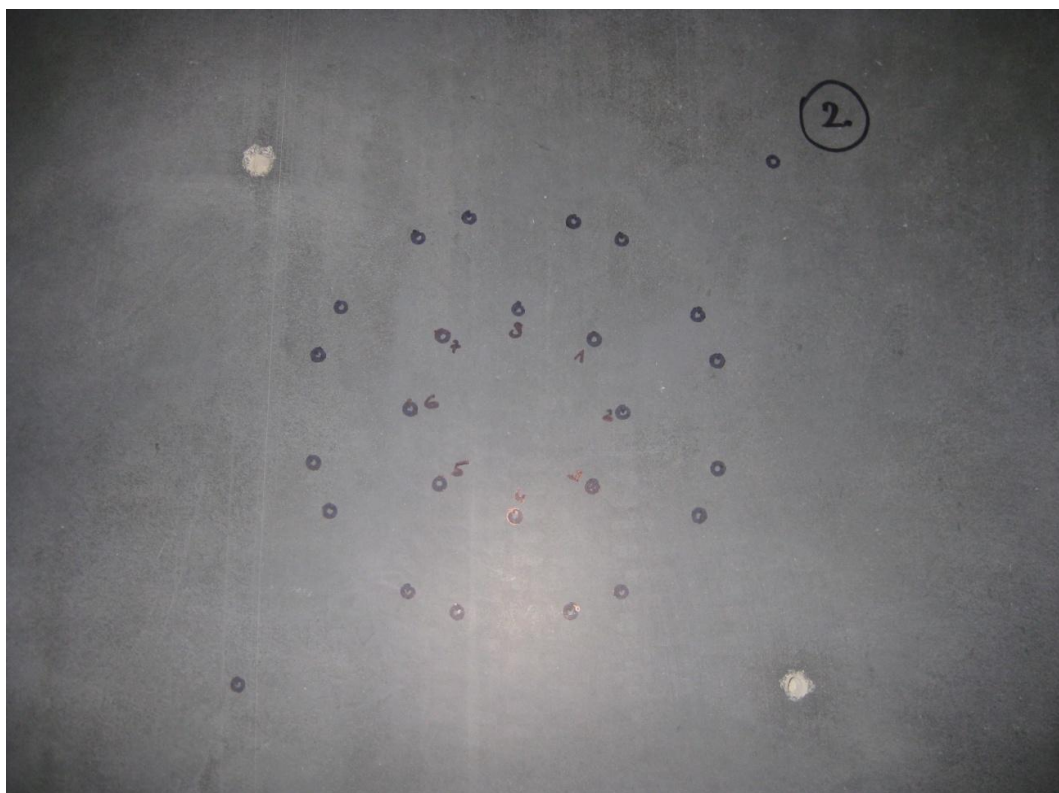
ODOLNOST VŮČI OBRUSU – BCA	OBSAH REDISPERZNÍHO PRÁŠKU	
	0 %	3 %
Hodnota obrusu [μm]	325	41
Zatřídění dle EN 13 813	AR4	AR0,5

Tab. 22: Odolnost obrusu metodou Böhme

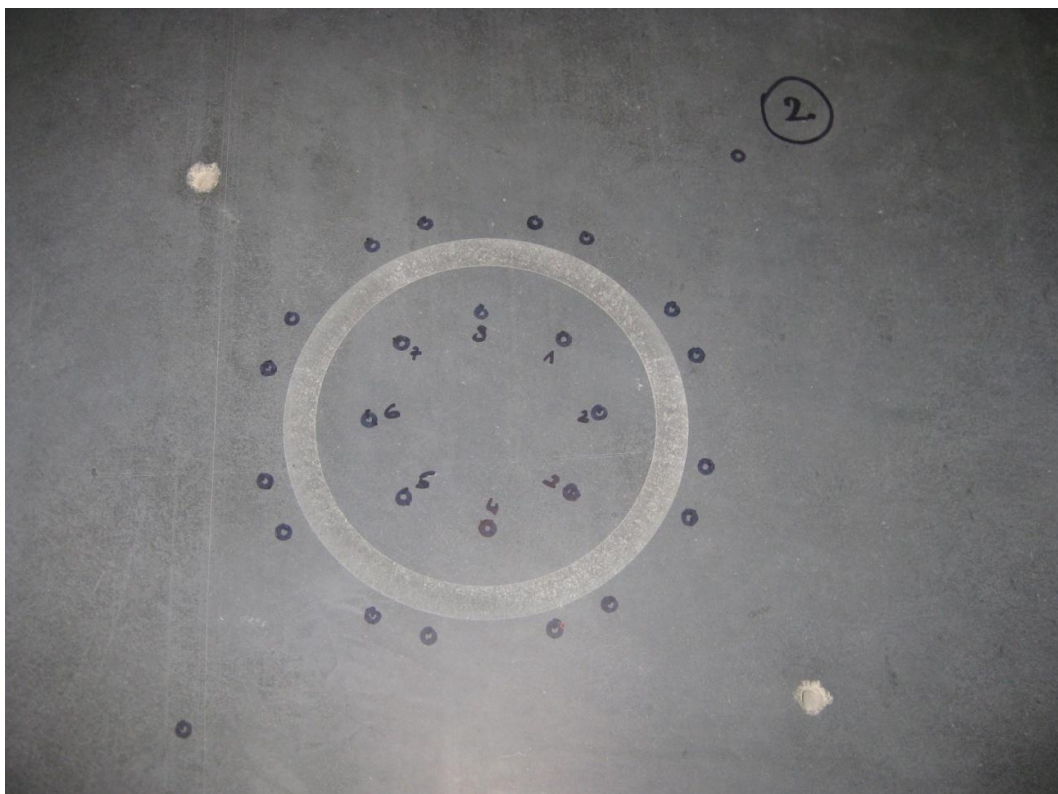
ODOLNOST VŮČI OBRUSU – BÖHME	OBSAH REDISPERZNÍHO PRÁŠKU	
	0 %	3 %
Hodnota obrusu [$\text{g}/50 \text{ cm}^2$]	13,2	2,6
Zatřídění dle EN 13 813	A15	A3

Hodnoty obrusu metodou BCA i Böhme naměřené na prototypch s obsahem 3 % redisperzního prášku výrazně přesahují normové požadavky ČSN EN 74 4505 (max. třída AR2 obrusu podle metody BCA nebo max. třída A6 podle metody Böhme), [94]. Odolnost obrusu podle zadání disertační práce – max. AR0,5 a max. A3.

Hodnoty naměřené oběma metodami na formulacích bez redisperzního prášku nedosahují hodnot požadovaných na podlahoviny pro průmyslové použití.



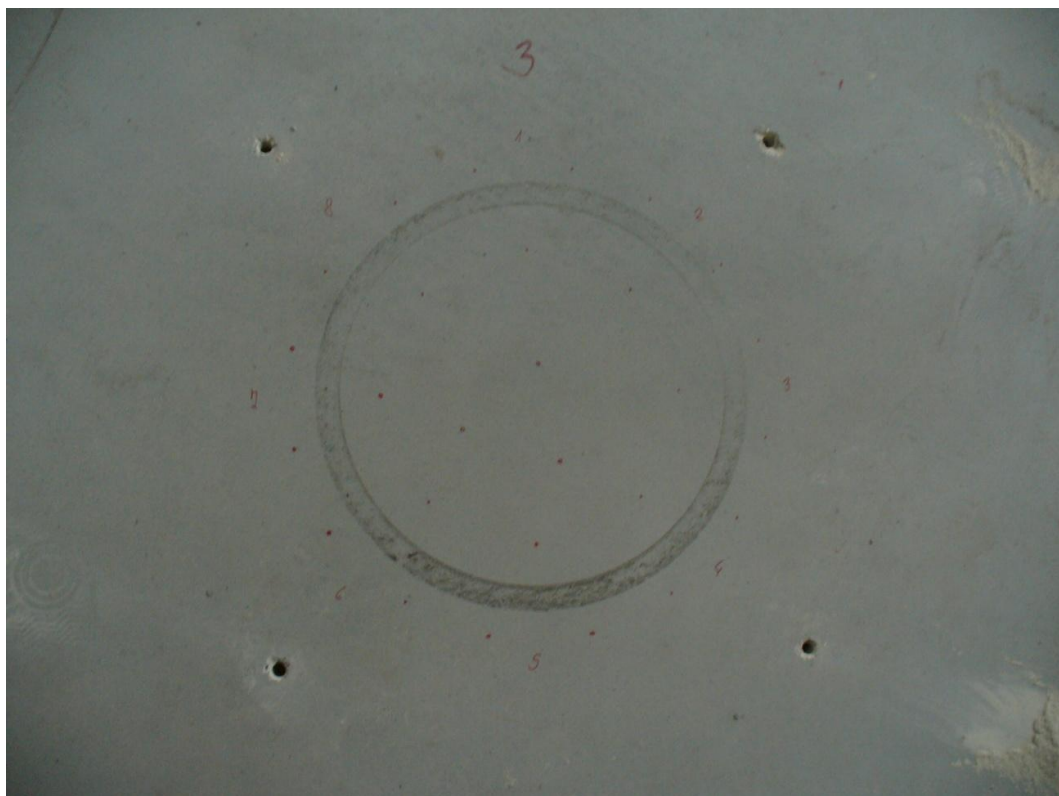
Obr. 34: 0 % RP redisperzního prášku před provedením testu obrusu metodou BCA



Obr. 35: 0 % RP redisperzního prášku po provedení testu obrusu metodou BCA



Obr. 36: 3 % RP redisperzního prášku před provedení testu obrusu metodou BCA



Obr. 37: 3 % RP redisperzního prášku po provedení testu obrusu metodou BCA

5 ZÁVĚR

V úvodní teoretické části disertační práce byly shromážděny z dostupných informačních zdrojů podklady o jednotlivých pojivech, popsány jejich hydratační mechanismy a zvoleny přiměřené metody studia postihující makroskopické chování hmoty i její vnitřní mikrosvětla. Mimo základní metody testování polymercementového kompozitu (tokové vlastnosti, doby tuhnutí, pevnosti v tlaku) byly využity především metody – rtuťová vysokotlaká porozimetrie, rentgenová difrakční analýza, isothermní kalorimetrie, laserová dilatometrie a skenovací elektronová mikroskopie. Veškeré metody se ukázaly v průběhu řešení jako vhodně zvolené a jejich výsledky byly v souladu s výsledky fyzikálně-mechanických měření.

Byl navržen postup popisující jednotlivé kroky s parciálními cíly, kterými se vývoj prototypu ubíral a členění postupu řešení bylo dodrženo i v rámci řešení jednotlivých částí disertační práce.

V počáteční fázi řešení disertační práce byl detailně zmapován ternární pojivový systém PC-CAC-C \bar{S} z pohledu základních parametrů kladených na pojivou část samorozlivného polymercementového kompozitu. Z naměřených hodnot byly vyhotoveny ternární grafy, které byly použity pro kvalifikované rozhodnutí o rozsahu využitelných oblastí pro konstrukci samorozlivného, polymercementového kompozitu, ze kterých bylo vybráno přesné složení definované poměry mezi jednotlivými složkami ternárního systému. I přes vysokou laboratorní náročnost způsobenou vysokým počtem kombinací lze zvolený postup hodnotit jako přínosný pro komplexní řešení při volbě jedné z nejdůležitějších složek systému – pojiva.

V dalších fázích řešení disertační práce byly postupně prozkoumány vlivy dalších složek výsledné formulace. V části řešení věnujících se použitému plnivu byl zdůvodněn maximální použitý rozměr částic a především nutnost správné volby tvaru zrna (kulové křemičité písky). V následném kroku bylo učiněno zjištění, že použití mikroplniva (velmi jemně mletého vápence) výrazně vylepšuje chování i fyzikálně-mechanické parametry studovaného cementového kompozitu. U obou prvních kroků vývoje prototypu byla potvrzena lineární závislost mezi pevnostmi v tlaku po 28 dnech a naměřenou celkovou porozitou v rozsahu studovaných vodních součinitelů w/b, při kterých hmota vykazovala dobré tokové vlastnosti bez výrazných defektů (především bez krvácení směsi – bleedingu). Bližším rozbořem distribuce porozit byl potvrzen výplňový mechanismus fungování pojiva v rámci cementového kompozitu. Byly ověřeny očekávatelné závislosti mezi vodním součinitelem w/b a tokovými vlastnostmi a pevnostmi v tlaku. Po dostatečném zmapování oblastí vybraných plniv a mikroplniv byly stanoveny jejich optimální obsahy pro další práce.

Při dalším řešení zušlechťování cementového kompozitu byl největší podíl intenzity průzkumu věnován ztekucujícím látce – superplastifikátoru. Vzhledem k výraznému snížení vodních součinitelů w/b za využití superplastifikátoru bylo dosaženo na srovnávacích kombinacích neobsahujících superplastifikátor při nejnižších vodních součinitelích w/b vymizení tečení a výrazný nárůst celkové porozity. Při studiu distribuce porozit byl zjištěno, že vlivem vymizení tokových vlastností a nárůstu viskozity cementového kompozitu dochází k výraznému nárůstu porozit v rozsahu pórů 1-50 μm . Studium závislosti pevnosti tlaku po 28 dnech na obsahu superplastifikátoru bylo prokázáno, že obsah superplastifikátoru nemá ve studovaném rozmezí obsahu vliv na obsah ettringitu vyvinutého v prvních 12 hodinách od

homogenizace. V souladu s výsledky testování superplastifikátoru lze konstatovat, že bylo umožněno použít podle očekávání nižší vodní součinitele u vzorků obsahujících superplastifikátor, který tvoří tak další nepostrádatelnou složku systému.

Následné kapitoly disertační práce vyřešily již specifické vlastnosti nutné pro bezproblémovou aplikovatelnost v rozměrech staveništní praxe. S použitím vhodné kombinace urychlovačů a zpomalovačů tuhnutí byla nastavena optimální doba tekutosti hmoty (zpracovatelnost) i její rychlý náběh následného tuhnutí a tvrdnutí (pochůznost). Kalorimetrická i dilatometrická měření byla v souladu s pozorovanými vnějšími vlastnostmi hmoty (doba tuhnutí stanovovaná nožovou metodou, pevnosti v tlaku po 1 a 28 dnech).

Poslední kapitola věnovaná tayloringu hmoty prověřila vliv redisperzního prášku (sušeného latexu) na pevnosti v tlaku, celkovou porozitu i finální nadstavbové vlastnosti hmoty (odolnost proti obrusu). Lze konstatovat, že pokles celkové porozity při navyšování obsahu použitého redisperzního prášku, souvisí s tvorbou lokálních oblastí polymerních filmů a shluků polymerních částic v porézní struktuře kompozitu, které byly pozorovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie s EDS analyzátozem. Příznivý účinek redisperzního prášku byl sledován i na objemové změny polymercementového kompozitu. Byl také prozkoumán vliv minimální filmotvorné teploty MFFT, která se ukázala jako velmi důležitá při volbě použitelného redisperzního prášku, neboť při aplikaci při teplotě pod MFFT vymizely jeho pozitivní přínosy na chování i vlastnosti hmoty.

V celém studiu systému byl jakožto majoritní vznikající produkt sledován ettringit pomocí rentgenové difrakce, který je nositelem rychlého nárůstu počátečních pevností v tlaku. Existence majoritního výskytu tohoto produktu byla dána především volbou kombinace jednotlivých složek pojivového systému PC-CAC-C \bar{S} i použitím laboratorních teplot při studiu.

Poslední fází experimentální části disertační práce bylo ověření požadovaných fyzikálně-mechanických vlastností výsledného samorozlivného polymercementové kompozitu a to v podmínkách laboratoře i v podmínkách validačních ploch na reálných stavbách, čímž byl uzavřen vývoj zadaného prototypu.

Veškeré provedené kroky vedly efektivním způsobem k vývoji prototypu, poznání závislosti chování a vlastností hmoty a jejich ověření dostupnými laboratorními a instrumentálními metodami. Lze konstatovat, že se podařilo vyvinout funkční prototyp s maximální robustností s minimalizovanou jednotkovou cenou produktu. Takto vyvinutý prototyp nejen že splňuje parametry ekonomické, ale především ekologické hledisko, neboť je plnohodnotně použitelný v oblasti rekonstrukcí průmyslových podlah. Základní báze cementového kompozitu disponuje potenciálem pro vývoj dalších stavebních produktů s vyšší přidanou hodnotou (cementové injektáže, zálivky, správkové malty, cementové dekorativní omítkoviny a další).

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] HEWLETT, P.C.: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 2003, Elsevier, ISBN: 9780750662567
- [2] DAMIDOT, D., et al.: Effect of gypsum on CA and $C_{12}A_7$ hydration at room temperature, *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of cement*, 2003
- [3] YAN, P., QIN, X., YANG, W., PENG, J.: The semiquantitative determination and morphology of ettringite in pastes containing expansive agent cured elevated temperature, 2001, pp. 1285-1290
- [4] METHA, P.K.: Scanning electron micrography studies of ettringite formation, *Cement and concrete research*, 1976, pp. 169-182
- [5] MOULIN, E., SABIO, S., BROYER, V.: Effect of SP type on ettringite morphology and on the rheology of Portland cement mortars as function of type of added calcium sulfates, *Proceedings of the 23rd Annual International Concrete on Cement Microscopy*, 2001, pp. 29-42
- [6] AMATHIEU, L., VALDELIEVRE, B.: Calcium aluminate cement - a versatile binder for various applications in the dry mortar industry, *Proceedings of the 2004 International Dry Mortar production and Application Techniques Seminar, Beijing*, 2004, pp. 63-70
- [7] GU, P., BEAUDOIN, J.J., QUIN, E.G., MYERS, R.E.: Early strength development and hydration of Ordinary Portland cement – Calcium Aluminate cement paste, *Advanced cement based materials*, 1997, pp. 53-58
- [8] GU, P., BEAUDOIN, J.J.: A conduction calorimetric study early hydration of ordinary portland cement high alumina cement pastes, *Journal of Materials Science*, 1997, pp. 3875-3881
- [9] LAMBERET, S.: Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate, *Thesis at the EPFL*, 2005
- [10] PLANK, J.: Neues zur Wirkungsweise von Polycarboxylat-basierenden Fließmitteln, *15. Internationale Baustofftagung, Weimar*, 2003, pp. 1393-1407
- [11] KAZIRUKANYO, J.B.: Investigation between superplasticizers and C_3A , C_4AF and calciumsulfoaluminates through the adsorption mechanism, *14th Internationale Baustofftagung - Weimar*, 2000, pp. 357-369.
- [12] RÖBLER, CH., STARK, J. The influence of superplasticizers on the hydration of normal Portland cement. *15. Internationale Baustofftagung, Weimar*, 2003, pp. 10509-11337

- [13] MOLLAH, M a kol.: A review of cement-superplasticizers interactions and their models, *Advance in Cement Research*, 2000, 12, pp. 153-161
- [14] WWW prezentace Schleibinger Geräte [online]: URL: <http://www.schleibinger.com>
- [15] KUČEROVÁ, H., RÖBLER, CH., Spolupůsobení cementu a superplastifikačních přísad z pohledu reologického chování cementové pasty, *Juniorstav*, 2004, s. 56-61
- [16] DAMITOT, D., RETTEL, A.: Study of the interaction between the hydration of CA and C₃S at room temperature, *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of cement*, 2003
- [17] BIER, T., AMATHIEU, L.: Calcium aluminate Cement in Building Chemistry Formulations, *Conchem congress*, technical paper F97, 1997
- [18] OHAMA, Y.: *Polymers in concrete*, CRC Press, Florida, 1994, pp. 85.
- [19] ŠŇUPÁREK, J., FORMÁNEK, L.: *Vodné disperze syntetických polymerů*, SNTL, Praha, 1979, s. 201-204
- [20] JENNI, A.: *Microstructural evaluation and physical properties of polymer-modified mortars thesis*, Institute of Geology University Bern, 2003
- [21] PRINCE, W., EDWARDS-LAJNEF, M., AĚIN, P.C.: Interaction between ettringite and polynaphtalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste, *Cement and concrete Research*, 2002, 32, pp. 79-85
- [22] GEIKER, M.: *Studies of Portland cement hydration by measurements of chemical shrinkage and a systematic evaluation of hydration curves by means of the dispersion model thesis*, Institute of Mineral Industry, Technical University Denmark
- [23] ZURBRIGGEN, R., LANG, J., BENG, P.: Self-levelling flooring compounds: application, products, mechanismus and properties, *Proceedings of the 7th International scientific and technological conference MixBUILD*, Moscow, 2005, pp. 57-60
- [24] EMANUELSON, A.: *Portland cement clinker – composition and hydration thesis*, Lund Institute of Technology, Sweden, 2001
- [25] AMATHIEU, L., BIER, T., SCRIVENER, K.: Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition, *Calcium Aluminate Cements*, 2001, pp. 303
- [26] MORO, F., BOHNI, H.: Ink-bottle effect in mercury intrusion porosimetry of cement-based materials, *Journal of Colloid and Interface Science* 246, pp. 135-149
- [27] WÖRMAYER, C., BIER, T., AMATHIEU, L.: Calcium aluminates for demanding thin bed mortars, *IBAUSIL – 14. Internationale Baustofftagung - Weimar*, 2000, pp. 323-328

- [28] SCIVENER, K.,L.: The development of microstructure during the hydration of Portland cement thesis, University of London, 1984
- [29] AMATHIEU, L., ESTIENNE, F.: Impact of the condition of ettringite formation on the performance of products based on CAC+CS̄+OPC, 15. Internationale Baustofftagung, Weimar, 2003
- [30] BOISVERT J., P., DOMENECH, M., FOISSY, A., PERSELLO, J., MUTIN, J.,C.: Hydration of calcium sulfate hemihydrate into gypsum. The influence of the sodium poly(acrylate) / surface interaction and molecular weight, Journal of crystal growth, 2000, pp. 579-591
- [31] EVJU, C., HANSEN, S.: Expansive properties of ettringite in a mixture of calcium aluminate cement, Portland cement and β -calcium sulfate hemihydrate, Cement and concrete research, 2001, 31, pp. 257-261
- [32] HERWEGH, M., ZURBRIGGEN, R., SCIVENER, K., DE GASPARO, A., KIGHELMAN, J., JENNI, A.: A comparison between tile adhesive mortars and self levelling flooring compounds: What can we learn about the role of polymers in thin-bed mortars, IBAUSIL – 16. Internationale Baustofftagung, Weimar, 2006
- [33] SOLBERG, C., HANSEN, S.: Dissolution of $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and precipitation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a kinetic study by synchrotron X-ray diffraction, Cement and Concrete Research, 2001, p.31, pp. 641-646
- [34] BUENFELD, N., R.: Measuring and modelling transport phenomena in concrete for life prediction, Prediction of concrete durability, N.Glanville, pp. 77-90
- [35] DE GASPARO A.: Fractionation behaviour of organic additives and resulting microstructural evolution of mixed binder self-leveling flooring compounds thesis, Institute of Geology, Bern, 2006
- [35] DE GASPARO A.: Fractionation behaviour of organic additives and resulting microstructural evolution of mixed binder self-leveling flooring compounds thesis, Institute of Geology, Bern, 2006
- [36] ODLER, I., ABDULMAULA, S.: Possibilities of quantitative-determination of Aft (Ettringite) and AFm (Monosulfate) phases in hydrated Cement Pastes, Cement and Concrete Research, 1984, 14, pp. 133-141
- [37] BARNETT, S., J., MACPHEE, D.E.: XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite, Cement and Concrete Research, 2002,32, pp. 719-730
- [38] SORRENTINO, D.: Mechanisms of hydration of calcium aluminate cements, Material science of concrete, vol.4, 1995, pp. 41-90

- [39] BAYOUX, J.,P.: Study of the hydration properties of aluminous cement and calcium sulfate mixes, Calcium aluminates cement, London, 1990, pp. 320-334
- [40] ZHOU, Q.: Metaettringite , a decomposition product of ettringite, Cement and Concrete Research, 2004, 34, pp. 703-710
- [41] ZHOU, Q., GLASSER, F., P.: Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120 °C, Cement and Concrete Research, 2001, 31, pp. 1333-1339
- [42] SKOBLINSKAYA, N., N.: Changes in crystal structure of ettringite on dehydration, Cement and Concrete Research, 1975, 5, pp. 419-432
- [43] SKOBLINSKAYA, N., N., KRASILNIKOV, K., G.: Changes in crystal structure of ettringite on dehydration, Cement and Concrete Research, 1975, 1, pp. 381-394
- [44] LACHOWSKI, E., E.: Transmission elektron optical study of ettringite and thaumasite, Cement and Concrete Composites, 2003, 25, pp. 819-822
- [45] DAMIDOT, D., GLASSER, F., P.: Investigation of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: Transmission elektron optical study of ettringite and thaumasite, Cement and Concrete Composites, 1995, p.25, pp. 819-822
- [46] PRATT, P., L., JENNINGS, H., M.: The microchemistry and microstructure of Portland cement, Annual Review of Materials Science, 1981, 11, pp.123-149
- [47] GU, P. et al.: A study of the hydration and setting behavior of OPC-HAC pastes, Cement and Concrete Research, 1994, 24, pp. 682-694
- [48] GU, P. et al.: Electrochemical behavior of Portland cement-High alumina cement systems at early hydration times, Journal of Materials Science Letters, 1993, 12, pp. 1771-1773
- [49] GOETZ-NEUNHOEFFER, F., NEUBAUER, J.: Refined ettringite structure for quantitative X-Ray diffraction analysis, Journal of Powder Diffraction, Vol.21, 2006, p.4-11
- [50] GOETZ-NEUNHOEFFER, F., NEUBAUER, J.: Effects of inorganic admixtures on the early hydration of monocalciumaluminate, 11th International Congress of the Chemistry Cement, Durban, 2003, Vol.2, pp. 1045-1059
- [51] SCHMID, M., GOETZ-NEUNHOEFFER, F., NEUBAUER, J.: Hydratation von eisenfreiem tonerdezement unter einfluss von portlandit und Li₂CO₃ lösung, GDCh monographie Bauchemie, 2002, pp- 176-178
- [52] NUBAUER, J., GOETZ-NEUNHOEFFER, F.: Efficiency of highly sensitive heat flow calorimetry in examination of OPC hydration, 24th Conference of Cement Microscopy, San Diego, 2003, pp.56-68

- [53] EVJU, C., HANSEN, S.: The kinetics of ettringite formation and dilatation in a blended cement with β -hemihydrate and anhydrite as calcium sulfate, *Cement and Concrete Research*, 2005, 35, pp. 2310-2321
- [54] AMATHIEU, L., BIER, T.: Impact of the conditions of ettringite formation on the performance of products based on CAC/CS/OPC, 15. Internationale Baustofftagung, Weimar, 2003, pp.253-263
- [55] ZHANG, X., YANG, Y., ONG, C., K.: Study of early hydration of OPC-HAC blends by microwave and calorimetry technique, *Cement and Concrete Research*, 1997, 9, pp.1419-1428
- [56] KUZEL, H., J., MEYER, H.: Mechanisms of ettringite and monosulfate formation in cement and concrete in the presence of CO_3^{2-} , 15th Conference ICMA, Dalas, 1993, p. 191-203
- [57] MEHTA, P., K.: Mechanism of expansion associated with ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, 1973, 3, pp.1-6
- [58] DENG, M., TANG, M.: Formation and expansion of ettringite crystals, *Cement and Concrete Research*, 1994, 24, pp.119-126
- [59] TAYLOR, H., F., W. et al.: Delayed ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, 2001, 31, pp.683-693
- [60] XIANTUO, C., RUIZHEN, Z.: Kinetic study of ettringite carbonation reaction, *Cement and Concrete Research*, 1994, 24, pp.1383-1389
- [61] SCRIVENER, K., et al.: Effect of CO_2 and humidity on the mechanical properties of a formulated product containing calcium aluminate cement, 13. Internationale Baustofftagung, Weimar, 1997, pp. 741-751
- [62] NISHIKAWA, T., et al.: Decomposition of synthesized ettringite by carbonation, *Cement and Concrete Research*, 1992, 31, pp.6-14
- [63] ZHOU, Q., GLASSER, F., P.: Kinetics and mechanism of the carbonation, of ettringite, *Cement and Concrete Research*, 2000, 12, pp. 131-136
- [64] GABRISOVA, A., et al.: Stability of calcium sulfoaluminate hydrates in water solutions with various pH values, *Cement and Concrete Research*, 1991, 21, pp. 1023-1027
- [65] ANDRADE, C., et al.: Effect of humidity in the natural carbonation of CAC, *Calcium Aluminate Cements*, 2001, pp. 361-369
- [66] GAZTANAGA, M., T., et al.: Accelerated carbonation of calcium aluminate cement paste, *Calcium Aluminate Cements*, 2001, pp. 375-381
- [67] GONI, S., et al.: Role of cement type on carbonation attack, *Journal of Material Research*, 2002, pp. 1834-1842

- [68] MOUKWA, M., AITCIN, P., C.: The effect of drying on cement paste pore structure as determined by mercury porosimetry, *Cement and Concrete Research*, 1988, 18, pp. 745-752
- [69] GALLE, C.: Effect of drying on cement based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry – a comparative study between oven-, vacuum- and freeze-drying, *Cement and Concrete Research*, 2001, 31, pp. 1467-1477
- [70] LANGE, D., A., et al.: Characterization of cement pore structure using Woods metal and mercury porosimetry, *Imaging Technologies*, 1998, pp. 197-206
- [71] ABDEL-JAWAD, Y.: Pore structure of hydrated cement determined by mercury porosimetry and nitrogen sorption techniques, *Pore structure and permeability of cementitious materials*, Boston, p. 137, pp. 105-118
- [72] DAY, R., L., MARSH, B., K.: Measurement of porosity in blended cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 1988, 18, pp. 63-73
- [73] JUENGER, M., C., G., JENNINGS, H., M.: The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste, *Cement and Concrete Research*, 2001, 31, pp. 883-892
- [74] THOMAS, M., D., A.: The suitability of solvent exchange techniques for studying the pore structure of hardened cement paste, *Advances in Cement Research* 2, 1989, pp. 29-34
- [75] FELDMAN, R., F., BEAUDOIN, J., J.: Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements, *Cement and Concrete Research*, 1991, 21, pp. 297-308
- [76] KONECNY, L., NAQVI, S., J.: The effect of different drying techniques on the pore size distribution of blended cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 1993, 23, pp. 1223-1228
- [77] MARSH, B., et al.: The effect of solvent replacement upon the pore structure characterization of portland cement paste, *Principles and Application of Pore Structural Characterization – RILEM*, Milan, 1997, pp. 365-374
- [78] DIAMOND S.: Mercury porosimetry – an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, pp. 1517-1525
- [79] CHATTERJI, S.: A discussion of the paper „Mercury porosimetry – an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials“ by S. Diamond, *Cement and Concrete Research*, 2001, 31, pp. 1657-1658
- [80] COOK, R., A., HOVER, K., C.: Mercury porosimetry of hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 1999, 29, pp. 933-943

- [81] PARROT, L., J.: Effect of drying history upon the exchange of pore water with metanol and upon subsequent metanol sorption behavior in hydrated alite paste, *Cement and Concrete Research*, 1981, 11, pp. 651-658
- [82] MARCDARGENT, R., A., et al.: Water metanol exchange in mortars and concrete: a method of studying mass transfer, *International Colloquium „Materials Science and restoration“*, Germany, 1983, pp. 51-55
- [83] FELDMAN, F., R.: Diffusion measurements in cement paste by water replacement using propan-2-ol, *Cement and Concrete Research*, 1987, 17, pp. 602-612
- [84] GRAN, H., C., HANSEN, E., W.: Exchange rates of ethanol with water in water saturated cement pastes probed by NMR, *Advanced Cement Based Materials* 8, 56-65
- [85] BEADUOIN, J., J., et al.: Solvent exchange in partially saturated and saturated microporous systems – length chase anomalies, *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, pp. 359-370
- [85] TAKAHASHI, T., et. al.: Relationship between compressive strength and pore structure of hardened cement pastes, *Advances in Cement Research* 33, pp. 25-30
- [86] BEADUOIN, J., J., et al.: Pore structure of hardened portland cement pastes and its influence on properties, *Advanced Cement Based Materials* 1, pp. 224-236
- [87] ROBLER, M., ODLER, I.: Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes I, *Effect of porosity*, *Cement and Concrete Research*, 15, pp. 320-330
- [88] MATUSINOVIC, T., et al.: Porosity-strength relation in calcium alumininate cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 1801-1806
- [89] BARRETT, E., P., et al.: The determination of pore volume and area distribution in porous substances, *Journal of American Chemical Society* 73, pp. 373-380
- [90] WONG, S., F., et al.: Study of water movement in unsaturated porous materials, *Magazine of Concrete Research* 53, pp. 205-220
- [91] ČSN EN 197-1: Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití, Praha, Český normalizační institut, 2012
- [92] ČSN EN 14 647: Hlinitanový cement - Složení, specifikace a kritéria shody, Praha, Český normalizační institut, 2006
- [93] ČSN EN 13 813: Potěrové materiály a podlahové potěry - Potěrové materiály - Vlastnosti a požadavky, Praha, Český normalizační institut, 2003
- [94] ČSN 74 4505: Podlahy - Společná ustanovení, Praha, Český normalizační institut, 2012

- [95] ČSN EN 13 892-3: Zkušební metody potěrových materiálů - Část 3: Stanovení odolnosti proti ohrusu metodou Böhme, Praha, Český normalizační institut, 2005
- [96] ČSN EN 13 892-4: Zkušební metody potěrových materiálů - Část 4: Stanovení odolnosti proti ohrusu metodou BCA, Praha, Český normalizační institut, 2003

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	třída odolnosti ohrusu metodou Böhme
AR	třída odolnosti ohrusu metodou BCA
BCA	metoda testování ohrusu podle EN 13 892-4
D ₅₀	střední velikost částice
DTA/TG	diferenciální termická analýza / termogravimetrie
EE	polyetylen
ΔH	hydratační teplo
MAK	metylakrylová kyselina
MFFT	minimální filmotvorná teplota
pH	hodnota popisující kyselost-zásaditost roztoku
PVA	polyvinylacetát
SCC	samozhutnitelný beton
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SLC	samonivelační hmota
SMF	sulfonovaný melaminformaldehyd
SNF	sulfonovaný naftalenformaldehyd
T	teplota
T _g	teplota skelného přechodu
RH	relativní vlhkost
XRD	rentgenová difrakční analýza
VeOVA	vinylester kyseliny versatikové
w/b	vodní součinitel, podíl hmotnosti vody k hmotnosti pojiva

Afm	monosulfát ($C_3A \cdot \bar{C}\bar{S}H_{12}$)
Aft	ettringit ($C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S}H_{32}$)
AH ₃	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
CA	$CaO \cdot Al_2O_3$
CA ₂	$CaO \cdot 2Al_2O_3$
C ₂ S	$2CaO \cdot SiO_2$
CAH ₁₀	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$
C ₂ AH ₈	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$
C ₂ AS	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$
C ₃ A	$3CaO \cdot Al_2O_3$
C ₃ AH ₆	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$
C ₃ S	$3CaO \cdot SiO_2$
C ₃ (A,F)H ₆	$3CaO \cdot Al_2O_3 (Fe_2O_3) \cdot 6H_2O$
C ₄ AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
C ₄ AH ₁₃	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$
C ₆ AF	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
C ₁₂ A ₇	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$
CH	$Ca(OH)_2$
$\bar{C}\bar{S}H_2$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

8 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Rankin-Wrightův diagram	10
Obr. 2: Ternární graf CaO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂ s oblastmi PC a CAC	11
Obr. 3: Schematický nákres hydratace CAC	16
Obr. 4: Diagram postupu hydratace CAC	17
Obr. 5: Kinetika hydratační reakce binárního systému CA-C ₃ S s w/b = 1 [16].	21
Obr. 6: Tvorba polymerních struktur v cementovém kompozitu	26
Obr. 7: Detail tvorby polymerního filmu na povrchu hydratující částice	27
Obr. 8: Postup řešení zvoleného modelového případu	32
Obr. 9: Vzorový graf hydratace portlandského cementu	37
Obr. 10: Laboratorní a zkušební přístroje 1	38
Obr. 11: Laboratorní a zkušební přístroje 2	39
Obr. 12: Pevnosti v tlaku směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S} po 24 hodinách	43
Obr. 13: Objemové změny směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S}	44
Obr. 14: Doba tuhnutí (počátek tuhnutí) směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S}	44
Obr. 15: Oblasti s vyhovujícími parametry směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S} (oblasti ohraničené černou čarou s výběrem složení pro další studium)	45
Obr. 16: Degradace zkušebního tělesa v mokřém uložení	46
Obr. 17: Křemenný písek	48
Obr. 18: Uhelná truska	48
Obr. 19: Detail křemenný písek	49
Obr. 20: Detail uhelná struska	49
Obr. 21: Samostatné zrno křemenného písku – kulovitý tvar	50
Obr. 22: Samostatná částice uhelné strusky – ostrohranný tvar	50
Obr. 23: Tvorba husté jehlicovité formy ettringitu a lokální porozita	73
Obr. 24: Detail jehlicovitého ettringitu v póru	73

Obr. 25: Vznik ettringitu za účasti uhličitanu lithného	91
Obr. 26: Husté jehlicovité útvary ettringitu	92
Obr. 27: Vzorce základních látek - k produktu PVA/VeoVa/EE.....	94
Obr. 28: Typický záznam XRD hydratačních produktů PC.....	1075
Obr. 29: Typický záznam XRD hydratačních produktů CAC	105
Obr. 30: Typický záznam XRD hydratačních produktů CŠ.....	106
Obr. 31: Typický záznam XRD polymercementového kompozitu založeném na ternárním pojivu PC-CAC-CŠ.....	1076
Obr. 32: Tvorba polymerních filmů mezi hydratačními produkty pojivového systému PC-CAC-CŠ	107
Obr. 33: Tvorba polymerního filmu na povrchu kompozitu a tvorba polymerních struktur na hydratovaných částicích pojivového systému PC-CAC-CŠ	107
Obr. 34: 0 % RP redisperzního prášku před provedením testu ohrusu metodou BCA	109
Obr. 35: 0 % RP redisperzního prášku po provedením testu ohrusu metodou BCA	110
Obr. 36: 6 % RP redisperzního prášku před provedením testu ohrusu metodou BCA	110
Obr. 37: 6 % RP redisperzního prášku po provedení testu ohrusu metodou BCA	111

9 SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Zkratky užívané pro zjednodušení zápisu slínekových minerálů	11
Tab. 2: Přehled hlavních složek v portlandském slínku.....	11
Tab. 3: Cementy pro obecné použití dle EN 197-1	12
Tab. 4: Dělení hlinitanových cementů dle EN 14 647	12
Tab. 5: Dělení hlinitanových cementů dle TS 6271	13
Tab. 6: Složení hlavních průmyslově vyráběných hlinitanových cementů.....	13
Tab. 7: Různé druhy vápenosíranových pojiv.....	14
Tab. 8: Hydratační produkty CAC	17
Tab. 9: Zadávací parametry jednosložkového samonivelujícího polymercementového kompozitu	31
Tab. 10: Rozdělení pórů cementového kompozitu dle velikosti.....	36
Tab. 11: PC – cement CEM I 42,5R	41
Tab. 12: CAC – cement Fondu.....	41
Tab. 13: $C\bar{S}$ – α -hemihydrát síranu vápenatého	41
Tab. 14: Základní parametry plniv a mikroplniva.....	47
Tab. 15: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele.....	51
Tab. 16: Publikované porozitní modely	66
Tab. 17: Distribuce porozity – metoda I	66
Tab. 18: Distribuce porozity – metoda I	80
Tab. 19: Distribuce porozity – metoda I	99
Tab. 20: Výsledné parametry jednosložkového samonivelujícího polymercementového kompozitu	108
Tab. 21: Odolnost obrus metodou BCA.....	108
Tab. 22: Odolnost obrusu metodou Böhme	108

10 SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Typická křivka použitého písku po úpravě na jednotnou granulometrii	42
Graf 2: Typická granulometrie použitého písku a strusky	51
Graf 3: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele	52
Graf 4: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele	53
Graf 5: Pevnost v tlaku po 1 dni.....	54
Graf 6: Pevnost v tlaku po 28 dnech	54
Graf 7: Celková porozita – metoda I.....	56
Graf 8: Celková porozita – metoda II.....	56
Graf 9: Obsah ettringitu.....	57
Graf 10: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech	58
Graf 11: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech.....	59
Graf 12: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech.....	59
Graf 13: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele	62
Graf 14: Pevnost v tlaku po 1 dni.....	63
Graf 15: Pevnost v tlaku po 28 dnech	63
Graf 16: Celková porozita – metoda I.....	64
Graf 17: Celková porozita – metoda II.....	65
Graf 18: Distribuce porozity – metoda I	67
Graf 19: Obsah ettringitu.....	68
Graf 20: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech	69
Graf 21: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech.....	69
Graf 22: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech.....	70
Graf 23: Délkové změny v raném stádiu.....	71
Graf 24: Délkové změny	71
Graf 25: Kalorimetrická křivka	72

Graf 26: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele	76
Graf 27: Pevnost v tlaku po 1 dni.....	77
Graf 28: Pevnost v tlaku po 28 dnech	77
Graf 29: Celková porozita – metoda I.....	79
Graf 30: Celková porozita – metoda II.....	79
Graf 31: Distribuce porozity – metoda I	80
Graf 32: Obsah ettringitu	81
Graf 33: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech	82
Graf 34: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech.....	83
Graf 35: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech.....	83
Graf 36: Počátek tuhnutí nožovou metodou.....	85
Graf 37: Pevnost v tlaku po 1 dni s dávkami urychlovače tuhnutí	85
Graf 38: Pevnost v tlaku po 28 dnech s dávkami urychlovače tuhnutí	86
Graf 39: Počátek tuhnutí nožovou metodou.....	87
Graf 40: Pevnost v tlaku po 1 dni s dávkami urychlovače a zpomalovače tuhnutí.....	88
Graf 41: Pevnost v tlaku po 28 dnech s dávkami urychlovače a zpomalovače tuhnutí	88
Graf 42: Kalorimetrické křivky	89
Graf 43: Objemové změny v raném stádiu.....	90
Graf 44: Obsah ettringitu.....	91
Graf 45: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele	95
Graf 46: Pevnost v tlaku po 1 dni.....	96
Graf 47 : Pevnost v tlaku po 28 dnech	97
Graf 48: Celková porozita – metoda I.....	98
Graf 49: Celková porozita – metoda II.....	98
Graf 50: Distribuce porozity – metoda I	99
Graf 51: Obsah ettringitu.....	100

Graf 52: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech	101
Graf 53: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech.....	102
Graf 54: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech.....	102
Graf 55: Kalorimetrická křivka	104
Graf 56: Délkové změny v raném stádiu.....	104

11 PŘÍLOHA A

PŘEHLED KVALITY PRODUKCE Cement Hranice, akciová společnost

Výrobek : CEM I 42.5 R (sc)

Rok : 2010

Měsíc : Prosinec

Parametr	Jednotka	Průměr	Maximum	Minimum	Směr. odchylka	Počet vzorků
Obsah SO ₃	%	3,05	3,08	3,01	0,02	7
Obsah Cl ⁻	%	0,0524	0,0594	0,0452	0,0044	7
Ztráta žiháním	%	1,04	1,20	0,86	0,17	3
Kyselinou nerozložitelný podíl	%	0,14	0,20	0,08	0,08	2
Obsah Na ₂ O	%	0,15	0,20	0,13	0,02	7
Obsah K ₂ O	%	1,02	1,05	0,95	0,04	7
Obsah Na ₂ O ekv	%	0,83	0,84	0,81	0,01	7
Obsah C ₃ A	%	6,54	6,69	6,25	0,18	7
Cr ⁶⁺	ppm	-	-	-	-	0
Záměsová voda	%	28,4	29,0	28,0	0,5	7
Počátek tuhnutí	h.m	02:37	02:50	02:15	00:12	4
Konec tuhnutí	h.m	03:28	03:50	03:00	00:17	4
Objemová stálost	mm	1,7	3,0	1,0	1,2	3
Měrný povrch	cm ² /g	3290	3392	3105	104	7
Pevnost v tlaku za 2 dny	N/mm ²	29,0	30,7	28,1	0,9	7
Pevnost v tlaku za 7 dnů	N/mm ²	-	-	-	-	0
Pevnost v tlaku za 28 dnů	N/mm ²	55,6	57,3	53,2	1,9	7
Pevnost v tahu za 2 dny	N/mm ²	5,80	6,30	5,43	0,31	7
Pevnost v tahu za 7 dnů	N/mm ²	-	-	-	-	0
Pevnost v tahu za 28 dnů	N/mm ²	8,62	8,81	8,30	0,20	7

Cement Hranice, a.s.

Sestava : Chemická analýza

Období : 01/12/2010 - 31/12/2010

Výrobek : CEM I 42.5 R (sc)

Číslo vzorku	Odběr vzorku	SiO2 %	Al2O3 %	Fe2O3 %	CaO %	MgO %	Na2O %	K2O %	SO3		Cl' %	Cr %	Cr6 ppm	C3A %	ZŽ %	NP %	Na2O ekv.
									RFA %	Klas %							
20101491	30/11/2010	19,85	5,12	4,07	65,28	1,06	0,15	1,05	3,06	0,0514	0,0148	6,69	0,84
20101500	01/12/2010	19,93	4,78	3,80	64,87	1,16	0,20	0,95	3,04	0,0594	0,0072	6,25	1,07	0,83
20101507	03/12/2010	19,88	5,10	4,04	65,32	1,05	0,13	1,05	3,03	0,0516	0,0159	6,69	0,82
20101516	07/12/2010	19,84	5,10	4,05	65,22	1,06	0,14	1,04	3,01	0,0530	0,0152	6,67	0,82
20101531	10/12/2010	19,79	4,93	3,94	64,96	1,12	0,17	1,00	3,07	2,77	0,0555	0,0132	6,41	1,20	0,08	0,83
20101541	14/12/2010	19,79	5,12	4,11	64,96	1,05	0,14	1,05	3,05	0,0507	0,0134	6,62	0,86	0,20	0,83
20101557	17/12/2010	19,90	5,02	4,07	65,00	1,06	0,15	1,00	3,08	0,0452	0,0100	6,42	0,81
Max		19,93	5,12	4,11	65,32	1,16	0,20	1,05	3,08	2,77	0,0594	0,0159	6,69	1,20	0,20	0,84
Min		19,79	4,78	3,80	64,87	1,05	0,13	0,95	3,01	2,77	0,0452	0,0072	6,25	0,86	0,08	0,81
Počet		7	7	7	7	7	7	7	7	1	7	7	7	3	2	7
Průměr		19,85	5,02	4,01	65,09	1,08	0,15	1,02	3,05	2,77	0,0524	0,0128	6,54	1,04	0,14	0,83
s(n)		0,05	0,13	0,11	0,18	0,04	0,02	0,04	0,02	0,0044	0,0031	0,18	0,17	0,08	0,01
Vx		0,27	2,55	2,67	0,28	3,96	15,36	3,75	0,79	8,37	24,49	2,69	16,44	60,61	1,21



Cement Hranice, a.s.

Sestava : Normové parametry

Období : 01/12/2010 - 31/12/2010

Výrobek : CEM I 42.5 R (sc)

Číslo vzorku	Odběr vzorku	SP produktu cm2/g	CH mm	Záměs. voda %	Počátek tuhnutí hh:mm	Konec tuhnutí hh:mm	t2 N/mm2	t7 N/mm2	t28 N/mm2	T2 N/mm2	T7 N/mm2	T28 N/mm2	SO3		ZŽ %	NP %	Cl' %
													RFA %	%			
20101491	30/11/2010	3352	28,0	02:30	03:20	5,88	8,41	29,7	53,2	3,06	0,0514
20101500	01/12/2010	3105	28,0	02:50	03:45	6,04	8,30	28,3	54,4	3,04	1,07	0,0594
20101507	03/12/2010	3367	1,0	28,5	02:50	03:25	6,30	8,81	30,7	57,3	3,03	0,0516
20101516	07/12/2010	3392	28,0	02:35	03:20	5,44	8,75	28,8	56,9	3,01	0,0530
20101531	10/12/2010	3206	3,0	29,0	02:40	03:50	5,83	8,78	28,4	53,4	3,07	1,20	0,08	0,0555
20101541	14/12/2010	3345	28,0	02:15	03:00	5,71	8,56	28,1	57,3	3,05	0,86	0,20	0,0507
20101557	17/12/2010	3260	1,0	29,0	02:40	03:40	5,43	8,75	29,4	57,0	3,08	0,0452
Max		3392	3,0	29,0	02:50	03:50	6,30	8,81	30,7	57,3	3,08	1,20	0,20	0,0594
Min		3105	1,0	28,0	02:15	03:00	5,43	8,30	28,1	53,2	3,01	0,86	0,08	0,0452
Počet		7	3	7	7	7	7	7	7	7	7	3	2	7
Průměr		3290	1,7	28,4	02:37	03:28	5,80	8,62	29,0	55,6	3,05	1,04	0,14	0,0524
s(n)		104	1,2	0,5	00:12	00:17	0,31	0,20	0,9	1,9	0,02	0,17	0,08	0,0044
Vx		3,17	69,28	1,68	7,76	8,39	5,40	2,32	3,14	3,38	0,79	16,44	60,61	8,37



Product Data Sheet

Reference FC-CF-GE-GB-LAF-032007

Ciment Fondu® Construction Application

Updated 06/03/2007

1 General characteristics

- A rapid hardening cement allowing concrete to be put into service between 6 and 24 hours after placing
- Excellent resistance to chemical attack, $\text{pH} \geq 4$
- Ideal for high temperature applications
- Particularly suited to areas subject to abrasion
- Used mixed with ortland cement, it allows settlement between 3 and 30 minutes according to the dosage.

Ciment Fondu® is a cement based on calcium aluminates, rather than calcium silicates which are the basis of Portland cement. This difference gives Ciment Fondu® properties ideally suited to specific applications which complement the traditional uses of Portland cement.

Ciment Fondu® has a setting time similar to that of Portland cement, but is very rapid hardening. Concretes and mortars achieve a high early strength allowing fast tripping of formwork, and a rapid return to service (e.g. road repairs) normally between 6 and 24 hours after placing.

Ciment Fondu®, unlike Portland cement, does not release free lime during hydration. This means that concretes with low porosities (low Water.Cement ratio) have an excellent resistance to chemical attack, $\text{pH} \geq 4$, from a wide range of aggressive substances. Furthermore Ciment Fondu® is ideally suited for heat resistant and refractory concretes.

Ciment Fondu® concretes and mortars formulated to achieve high strength and low porosity exhibit better abrasion and wear resistance. Even greater performance can be achieved by the selection of appropriate aggregates such as Alag®. Thus, it is an ideal choice for applications where the concrete is subject to abrasion : industrial floors, flume linings, piers, discharge and transfer areas, spillways, etc. Ciment Fondu® is also an accelerator for Portland cement. Application include renders, screeds and grouting materials. Ciment Fondu®/Portland cement mixes should not be used for structural concrete.

Ciment Fondu® is produced and controlled within a quality management system that is certified according to ISO 9001.

2 Spécifications

The properties of Ciment Fondu® produced in Europe conform to the requirements defined in the norm EN 14647 : "Calcium Aluminate Cement".

The *specification limits* indicated are determined with an acceptable quality level (AQL) of 2.5 % defined in the standard ISO 3951.

The *strict specification limits* define the absolute limits of product conformity applicable for individual values.

The EN specification limits are conformed with the requirement defined in the norm EN 14647.

The *usual range* represents typical values of production.

Chemical composition

Main constituents (%) :

	Usual range	Specification limit
Al_2O_3	37.5 - 41.0	> 37.0
CaO	35.5 - 39.0	< 41.0
SiO_2	3.5 - 5.5	< 6.0
Fe_2O_3	13.0 - 17.5	< 18.5
MgO	-	< 1.5
TiO_2	-	< 4.0

Other constituents (%) :

	Strict specification limit
S (as sulphide ions)	≤ 0.1
Cl (as chloride ions)	≤ 0.1
$\text{Na}_2\text{O} + 0,659 \text{ K}_2\text{O}$ (%)	≤ 0.4
SO_3	≤ 0.5

The chemical characteristics of Ciment Fondu® have been determined according to the following:

- EN 196-2 : Méthods of testing cement - Chemical analysis of cement.

Kerneos SA
8 rue des Gravieres 92521 Neuilly sur Seine France
Tel. : +33 1 46 37 90 00 - Fax : +33 1 46 37 92 00

 Kerneos®
ALLUMINATE TECHNOLOGIES

Fineness

	Usual range	Specification limit
specific surface Blaine(cm ² /g)	2850 - 3450	> 2700

- Determined in accordance with EN 196-6: Methods of testing cement - Measurement of fineness.

Neat paste setting time

	Usual range	Specification limit
Initial set (min)	180 - 300	> 120
Final set (min)	210 - 330	< 480

- Determined in accordance with EN 196-3: neat cement paste at standard consistency; mechanical mixing; Vicat test equipment using 300g weight; temperature 20°C; relative humidity > 90%.

Mechanical strength

Compressive strength, MPa		
Age	Usual range	Strict specification limit
6 h	35 - 50	> 30
24 h	60 - 80	> 50

- Composition of mortar according to EN 14647: 1350g of sand, 500g of calcium aluminate cement, 200g of water
- Test conditions according to EN 196-1: test prisms 40x40x160mm; temperature 20°C; prisms cured at >90% relative humidity for 24 hours (NF standard) or 6 hours (BS standard), followed by immersion in water.

3 Additional information

This information is given for guidance only.

- Principal mineralogical phase* : CA
- Secondary phases* : C₁₂A₇ C₂S C₂AS C₄AF
- Bulk density : 1100 kg/m³
- Specific gravity : 3,2 - 3,3 g/cm³
- Pyrometric cone equivalent (on neat cement paste): 1270 - 1290 °C
- Heat of hydration

6 h :	340 kJ/kg
24 h :	445 kJ/kg
5 days:	445 kJ/kg

* C=CaO, A=Al₂O₃, S=SiO₂, F=Fe₂O₃

Beyond the minimal requirement of the standard EN 14647, the French production benefits from controls and complementary requirements such as defined in the reference frame NF 002.

Workability - French production

	Specification limit
Spread after 15 min (%)	> 30

The workability of Ciment Fondu® has been determined by measuring the flow properties using the ASTM C230 flow table. The test is carried out using a standard siliceous sand mortar.

- Composition of mortar according to EN 14647: 1350g of sand, 500g of calcium aluminate cement, 200g of water
- Test carried out with 25 shocks after 15 min retained in cone mould, d₁ (diameter of base) = 100mm.
%of flow = d₂ (mm) - d₁ (mm).

Mortar setting time - French production

	Usual range	Specification limit
Initial set (min)	130 - 200	> 120
Final set (min)	140 - 220	< 240

- Composition of mortar to EN 14647 : 1350g of sand, 500g of calcium aluminate cement, 200g of water
- Preparation according to EN 196-1
- Measurement according to NF P15-431: Vicat test equipment as EN 196-3 but using a 1000g test weight, temperature 20°C, samples immersed in water or cured at >90% relative humidity.
- Final setting measured in accordance to NF P15-330 : the Vicat needle no longer penetrates the mortar.

Mechanical strength - French production

Mechanical strength in MPa		
Age	Modulus of rupture strict specification limit	Compressive strength strict specification limit
6 h	> 4	> 30
24 h	> 5	> 50
28 days	> 6.5	> 60

- Composition of mortar according to EN 14647 : 1350g of sand, 500g of calcium aluminate cement, 200g of water
- Test conditions according to EN 196-1: test prism 40x40x160mm, temperature 20°C, prism cured at >90% relative humidity for 24 hours (NF standard) or 6h (BS standard), followed by immersion in water.

Kerneos SA
8 rue des Gravieres 92521 Neuilly sur Seine France
Tel. : +33 1 46 37 90 00 - Fax : +33 1 46 37 92 00

 **kerneos**
ALLUMINATE TECHNOLOGIES



1107

1107 Alpha - hemihydrate Type AGLF

Knauf Gips KG
Werk Lochau
Hauptstraße, Schkopau
06258 Lochau

Knauf industrial customers

11/2007

Technical data

■ free moisture	< 0.5 weight %	■ flow rate with Hägermann cone (w/f = 0.47)	≥ 250 mm	■ Blaine value	≥ 2600 cm ² /g
■ constitutional water	5.5 – 6.2 weight %	■ beginning of solidification VB (Vicat cone)	≥ 7 min	■ bending tension strength at constant weight (w/f = 0.47)	≥ 6.5 N/mm ²
				■ compressive strength at constant weight (w/f = 0.47)	≥ 30 N/mm ²

Contact person

▶ Germany:	Mrs. Fischer +49 151 17104765	7
	Mr. Egeling +49 172 660 21 8	
▶ France:	Mr. Geisler +49 162 2557253	
▶ Poland, Slovakia,		
Czechia:	Mr. Hermesen +49 162 2557190	
▶ Abroad:	Mr. Fischer +49 151 1951893	4

Knauf Gips KG Am Bahnhof 7, 97346 Iphofen

www.knauf.de



Subject to modifications in the context of technical development. Only the current issue is valid. Our warranty is expressly limited to our products in flawless condition. All rights reserved. Modifications, reprints and photomechanical as well as electronic reproduction, including those of excerpts, require the express permission of Knauf Gips KG, Am Bahnhof 7, 97346 Iphofen, Tel.: +49 9323 31-0, Fax: +49 9323 31-277.

IC003|engl./D/11.07/FB/D

Determination method according to Knauf test procedure, can be asked for, if required. All given data are reference values with tolerance due to source and production.



Údaje o materiále

Zlievarenské piesky SH30 – SH 35

Zlievarenské piesky sú triedením upravené, chemicky a fyzikálne štandardizované výrobky. Zvlášť vhodné sú pre použitie v zlievarňach pri výrobe formovacích zmesí a jadier, ktoré slúžia na odlievanie odliatkov zo sivej s tvárnej liatiny, neželezných odliatkov a ich zliatin. V závislosti od granulometrie je možné ich ďalšie využitie vo všeobecnom stavebníctve, stavebnej chémii a v iných odvetviach priemyslu. Obsah SiO₂ je nad 95 %.

Všetky vyrábané druhy sú dodávané vlhké po praní alebo sušené, volne ložené pre nakládku na nákladné automobily a vagóny. Sušené piesky môžu byť dodávané vo veľkoobjemových vreciach (Big-Bag) s ložnou kapacitou do 1,5 t, v 50 kg alebo 25 kg papierových vreciach.

Zrnitostné rozdelenie (typické hodnoty)

Označenie	SH 30	SH 31	SH 32	SH 33	SH 34	SH 35
AFS	19	30	38	49	57	65
D ₅₀ [mm]	0.70	0.50	0.38	0.29	0.24	0.21
D _{75/25}	70	65	70	60	68	75

Trieda zrnitosti [mm]	Podiel v hmot. %					
> 1.4						
1 - 1.4	15					
0.71 - 1	45	10	0.2			
0.5 - 0.71	34	45	11	6		
0.355 - 0.5	5	30	51	20	2	0.2
0.25 - 0.355	1	14	36	41	43	12
0.18 - 0.25		1	1.5	25	41	63
0.125 - 0.18			0.3	7	12	22
0.063 - 0.125				1	2	2.8
< 0.063						

Chemické a fyzikálne vlastnosti (typické hodnoty)

SiO ₂ [%]	96.00	Strata žiňaním [%]	0.3
Fe ₂ O ₃ [%]	0.18	Vlhkosť [%]	8 / 0.1
Al ₂ O ₃ [%]	1.8	Vyplaviteľné látky [%]	0.2
		Spekavosť [°C]	> 1300

CAS-č.: 14808-60-7

HS-č.: 250 510 000

Viate kremenné piesky z ložiska v Šajdikových Humenciach sú upravené prírodné nerastné suroviny. Všetky údaje sú typické hodnoty s toleranciou podmienenou geologickými pomermi ložiska a technologickým postupom výroby. Užívateľovi prináleží posúdiť vhodnosť použitia pieskov pre svoje účely. Na požiadavku radi poskytneme informáciu o rozpätí tolerancií a užívateľsko-technických vlastnostiach. Predaj sa realizuje podľa našich predajných a dodacích podmienok.

Predaj:

KERKOSAND spol. s r.o., 90607 Šajdikove Humence 134, Slovenská republika
Telefón - predaj: +421 / 34 69400 22, 34 69400 23
Fax - predaj: +421 / 34 69400 17

3
11/2011
<1807>

Obchodný register Okresného sudu Trnava, oddiel Sro, vložka c. 13834/T
KERKOSAND spol. s r.o. IČO: 36219371
SK-90607 Šajdikove Humence 134 IČ DPH: SK2020187246

Tel.: +421 34 69400 13 kerkosand@kerkosand.sk
Fax: +421 34 69400 16 www.kerkosand.sk



Omya CZ s.r.o.
Vápenná č. 445
CZ-790 64 Vápenná
Tel +420584492 111
Fax +420584439117
www.omya.com

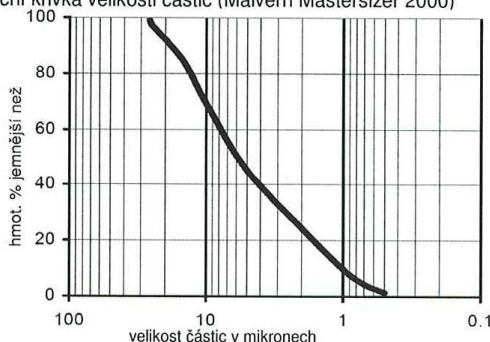
Omyacarb[®] 5 - VA

Původ:	Vápenná, Česká Republika certifikace ISO 9001 a ISO 14001 A OHSAS 18001
Krátký popis výrobku:	Mikro mletý prášek vyrobený z přírodního vysoce jakostního bílého uhličitanu vápenaného - mramoru
Chemický rozbor suroviny:	Obsah uhličitanu (CaCO ₃ + MgCO ₃) 98 % Fe ₂ O ₃ 0,1 % HCl - nerozp. zbytek 1,8 %
Technické vlastnosti výrobku:	Jemnost: Zbytek na síť 45 μm (ISO 787/7) 0,1 % Horní řez (d98%) 26 μm Střední velikost částic (d50%) 6 μm Obsah částic < 2 μm 24 % Bělost: Bělost (Ry, C/2°, DIN 53163) 92,5 % Žlutost (DIN 6167) 3 Vlhkost ze závodu (ISO 787/2) 0,2 %
Všeobecné vlastnosti výrobku:	Hustota (ISO 787/10) 2,7 g/ml Hodnota pH (ISO 787/9) 9 Olejové číslo (ISO 787/5) 14 g/100g DOP-číslo (ISO 787/5) 26 g/100g

Oblasti použití:

Barvy	emulzní barvy glazované smalty základní nátěry barva pro značení silnic
Povrchová úprava zdí	Emulzní povrchová úprava
Plasty	měkčené PVC podlahové krytiny epoxidové a polyesterové lisovací hmoty
Lepidla	

Distribuční křivka velikosti částic (Malvern Mastersizer 2000)



Informace obsažené v tomto technickém listu se vztahují pouze k materiálu, který je uveden v tomto dokumentu a nevztahují se na použití v kombinaci s jakýmkoli jiným materiálem nebo postupem. Informace, které jsou poskytnuty v tomto dokumentu, jsou založeny na technických údajích, které Omya považuje za spolehlivé, nicméně Omya tímto nevjadřuje nebo nezaručuje ani úplnost ani přesnost a Omya nepřebírá žádné závazky vyplývající z jeho použití nebo z jakýchkoliv reklamací, ztrát nebo škod jakékoliv třetí strany. Příjemci, kteří dostávají tyto informace, musí provést své vlastní posouzení vhodnosti jejich použití a je odpovědností uživatele, aby ohodnotil vhodnost materiálu (včetně bezpečnosti) pro konkrétní účel použití před tímto použitím.

Edice: 10/01/2008
CORP 6-PRODINFO: CZVA
I64500_CZ
Verze: 006

Construction Polymers

Technical Data Sheet

Melflux[®] 2641 F



Chemical Nature Melflux[®] 2641 F is a free-flowing spray dried powder of a modified polycarboxylic ether. High performance superplasticizer for cement based construction materials.

Properties

Typical Properties	Physical shape	powder
	Appearance	characteristic, slightly to intensely pastel colored
	Drying loss	max. 2.0%
	Bulk density	350 – 550 kg/m ³
	Dosage recommendation	0.05 – 1.00%
	by weight of cementitious material	
	pH value at 20 °C, 20% solution	6.5 – 8.5

Applications

Fields of application Melflux[®] 2641 F is optimized for plastification and water reduction of cementitious construction materials provides an excellent development of early strength; including the following:

- Self-leveling underlayments (SLU)
- Feather edge products
- Cementitious fast-setting floor screeds
- Cementitious self-leveling floor screeds
- Injection mortars
- Repair mortars
- Non-shrink grouts
- Cementitious floor screeds
- Tile adhesives and joint fillers
- Dry mix concrete

Safety

General The usual safety precautions when handling chemicals must be observed. These include the measures described in Federal, State and Local health and safety regulations, thorough ventilation of the workplace, good skin care and wearing of protective goggles.

Material Safety Data Sheet All safety information is provided in the Material Safety Data Sheet for Melflux[®] 2641 F.

Transport Regulation Not known as a dangerous good according to transport regulations.



Description An odorless, white powder.
Lithium carbonate based admixture.

Product Specifications

	Typical	Guaranteed
Li ₂ CO ₃	99.4 wt%	99.0 wt% min
H ₂ O*	0.52 wt%	0.6 wt% max
Na	550 ppm	1500 ppm max
Ca	125 ppm	350 ppm max
SO ₄	0.03 wt%	0.1 wt% max
Fe	2 ppm	20 ppm max
Mg	50 ppm	100 ppm max
Cl	70 ppm	120 ppm max
Insolubles (in HCl)	0.002 wt%	0.01 wt% max
Malvern median	5.2 μm	3.6 – 6.8 μm
Size at 90	12 μm	25 μm max

* Loss at 500°C

Typical Properties

Bulk Density	0.8 g/cm ³ (50 lb/ft ³), tap
Loose Density	0.5 g/cm ³ (31 lb/ft ³)
Molecular Weight	73.89
Melting Point	720 ^o C
Specific Heat @ 25 ^o C	0.315 cal/g ^o C
Standard Heat of Formation	-290.64 kcal/mole
Standard Heat of Fusion	10.7 kcal/mole
Water Solubility @ 20 ^o C	1.3 wt %

Applications

LifeTech ultrafines is the finest of the LifeTech grades of lithium carbonate available from FMC. Because of its fine particle size and narrow particle size distribution, this product has been chosen as the grade of choice where reactivity and performance are based on the surface area of the lithium carbonate particles providing controllable, uniform and predictable rates of reaction. Since it is the finest of the grades, it is also the most reactive in these situations. If a slower reaction is desired, the other LifeTech grades should be evaluated in use.

Air Treatment Construction Energy Fine Chemicals Glass & Ceramics Greases & Lubricants Polymers Pool Water Treatment

MARKETS SERVED	NORTH AMERICA AND HEADQUARTERS FMC Lithium Seven Lakes/Pointe Plaza 2801 Yorkmont Road, Suite 300 Charlotte, NC 28208 P: +1.704.426.5300 F: +1.704.426.5370	EUROPE FMC Chemicals Commercial Road Bramborough Mansfield CH82 3NL, England P: +44.151.482.7356 F: +44.151.482.7361	JAPAN FMC Lithium 9F, Aoyama Building 1-3-3, 10ba-Aoyama Minato-ku, Tokyo 107-0061, Japan T: +81.3.3402.3716 F: +81.3.3402.3700	CHINA FMC Lithium 15F Far East International Plaza No. 317 Xiansia Road Shanghai 200051 P. R. China T: +86.21.6235.1919 F: +86.21.6235.1917	INDIA FMC India Private Limited Embassy Star 8, Palace Road High Grounds Bengaluru 560052, India T: +91.80.2238.4311 F: +91.80.2238.5255	TAIWAN FMC Lithium 9F-1, 263 Tun Hwa S. Rd. Sec. 1 Tapei, Taiwan T: +886.2.2705.4400 F: +886.2.2702.7460
----------------	--	--	---	--	--	---



FARAVELLI s.r.o.

SPECIFIKACE

Kyselina L-(+) vinná (přírodní)

Chemický vzorec: $C_4H_6O_6$
CAS: 87-69-4
EINECS: 201-766-0
E: E 334

Kvalita a vzhled:

Odpovídá požadavkům norem: FCC V - Ph.Eur.V – USP XXVI – JP XIV – D.M. 356 (04/08/97) – DIR. 96/77/CE. Bílý nebo téměř bílý krystalický prášek nebo bezbarvé krystaly, velmi dobře rozpustné ve vodě, volně rozpustné v alkoholu. Balení: pytle 25 kg.

Specifikace:

Typ „1“ < 200 mikronů
Typ „2C“ 125 - 250 mikronů
Typ „2“200 - 400 mikronů
Typ „3“300 - 600 mikronů
Typ „4“500 - 1000 mikronů

Obsah účinné látky	99,7 – 100,5 %	
Roztok je čirý, mírně zabarvený oproti referenčnímu		roztoku
Specifická otáčivost	12,0 – 12,8 °	
Chloridy	max. 100 ppm	
Sírany (SO ₄)	max. 150 ppm	
Soli kys. šťavelové	max. 100 ppm	
Železo	max. 5 ppm	
Vápník	max. 200 ppm	
Těžké kovy (jako olovo)	< 10 ppm	
Sulfátový popel	< 0,05 %	

Poznámka:

Skladujte v originálních uzavřených obalech v suchých a čistých skladech.

27/05/2005

Sídlo společnosti:
Vojtěšská 211/6
110 00 Praha 1

Živnostenská banka, a.s.
Č.Ú.Č. 14300000000000000000

Kancelář:
KUTA centrum
Zelený Pruh 95/97
140 00 Praha 4

Č.Ú.Č. 14300000000000000000



METHOCEL™ CP 1119
Hydroxypropyl Methyl Cellulose

Introduction

METHOCEL™ CP 1119 hydroxypropyl methyl cellulose is designed primarily for use in self-leveling floor screeds. Its low viscosity is specially adapted to this application to yield good flow properties and to reduce segregation.

Typical Physical Properties

These properties are typical but should not be considered specifications.

Ubbelohde viscosity, 2% in water at 20°C, mPa·s	300
Moisture content, %	< 6.0
Particle size, < 70 U.S. Standard Sieve, 212 µm, %	> 97

AGITAN® P 803

Powder defoamer

Physical and chemical data

Composition:

Blend of liquid hydrocarbons and polyglycols on an inorganic carrier.

Appearance:	Powder
Colour:	White
Typical Properties:	
Ash:	approx. 33 %
Consistency:	free flowing powder
Apparent density:	approx. 290 g/l
Solubility in water:	hydrophobic product, dispersible in water

This information is intended as a guideline only and should not be used to issue specifications. Slight deviations do not affect application and capability of the product. For specifications please consult the Certificate of Analysis.

Properties and applications

AGITAN P 803 is recommended for application in dry blends which are dissolved in water before application. The addition of AGITAN P 803 results in low foaming solutions, specifically aqueous pastes or masses with very low air content. In some mortar systems AGITAN P 803 shows a plastisizing effect, meaning the spreading value is increased. This is ideal for jointless flooring compounds.

- Main applications:
- Joint fillers and putties
 - Leveling compounds
 - Screeds (cement and anhydride based)
 - Gypsum
 - Cement
 - Mortars
 - Powder paints
 - Adhesives

Recommended levels and use

Ladder studies are recommended to determine optimum concentration level. Normal dosage ranges from 0.1 to 1 % on finished product. Handling of AGITAN P 803 is convenient with respect to flowability, dusting and ease of incorporation.

Storage and handling

AGITAN P 803 is not sensitive to freezing. For better handling it should be stored dry between 15 and 25 °C. The minimum shelf life in closed containers is 12 months from the date of dispatch.

Packaging

Pallet with 30 bags, each 15 kg (450 kg)

We believe all information in this literature to be reliable. No warranties, express or implied are made, any implied warranty of fitness for a particular purpose is expressly disclaimed. We recommend that the prospective user determine the suitability of our materials and recommendations before adopting them on a commercial scale. Patents or other legal rights may not be violated under any given circumstances.

PŘÍLOHA B

OBSAH PLNIVA [%]	ROZLIV [mm]						PEVNOST V TLAKU PO 1 DNI [MPa]						PEVNOST V TLAKU PO 28 DNECH [MPa]					
	w/b						w/b						w/b					
	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
65	121	144	166	181	198	212	24,6	19,8	16,5	12,1	9,4	7,2	39,1	35,3	30,8	23,8	19,1	15,3
70	112	132	161	178	199	217	19,9	17,2	13,8	9,4	7,2	5,1	35,4	29,9	25,6	22,9	19,1	15,3
75	88	117	131	148	161	178	16,1	13,5	9,7	6,2	4,8	3,5	30,3	25,7	22,3	17,2	14,8	11,4
80	81	93	104	126	148	161	13,3	9,3	5,3	3,9	2,8	2,1	23,1	19,6	13,2	10,9	8,1	6,2
OBSAH PLNIVA [%]	CELKOVÁ POROZITA metoda I [%]						CELKOVÁ POROZITA metoda II [%]						OBSAH ETTRINGITU [%]					
	w/b						w/b						w/b					
	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
65	15,8	18,1	21,9	23,8	24,6	25,7	16,3	17,9	20,1	22,1	25,9	26,0	21,6	22,8	23,7	24,9	25,9	26,0
70	17,2	20,4	22,0	24,6	24,2	25,7	18,1	21,8	22,9	25,9	26,0	26,5	17,7	19,1	20,7	21,6	22,3	23,1
75	18,9	21,6	23,1	24,2	24,2	25,7	19,1	22,6	24,8	26,0	26,5	26,5	16,3	17,2	18,3	19,5	20,7	21,6
80	21,3	22,0	25,1	25,7	25,7	26,5	22,0	24,1	25,6	26,5	26,5	26,5	12,1	13,3	14,6	16,8	18,3	19,5

OBSAH MIKROPLNIVA [%]	ROZLIV [mm]						PEVNOST V TLAKU PO 1 DNI [MPa]						PEVNOST V TLAKU PO 28 DNECH [MPa]					
	w/b						w/b						w/b					
	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10
0	126	162	179	187	199	212	17,2	13,8	9,4	8,1	7,2	6,2	29,9	25,6	20,9	14,7	12,1	10,9
5	123	144	169	182	199	217	18,9	17,2	12,9	12,1	11,4	10,5	32,9	29,1	26,2	19,1	17,2	15,3
10	113	136	158	169	185	201	20,1	19,4	19,1	17,6	17,2	16,5	36,8	34,2	31,4	25,9	23,8	22,3
15	91	102	128	134	148	161	20,5	20,6	19,3	17,1	16,5	15,8	37,9	37,6	34,3	26,8	24,2	22,3
OBSAH MIKROPLNIVA [%]	CELKOVÁ POROZITA metoda I [%]						CELKOVÁ POROZITA metoda II [%]						OBSAH ETTRINGITU [%]					
	w/b						w/b						w/b					
	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10
0	21,4	22,5	24,6	25,8	26,5	27,2	22,3	23,9	25,9	26,4	26,4	26,4	20,1	21,7	22,7	23,1	23,1	23,1
5	19,3	21,2	22,9	24,9	24,9	25,7	19,7	22,1	23,4	25,1	25,1	25,1	21,9	22,6	23,5	23,9	24,2	24,2
10	15,6	17,2	18,5	22,9	22,9	23,1	16,4	17,7	18,9	23,4	23,4	23,4	22,7	23,6	24,2	25,2	25,2	25,2
15	14,6	15,9	17,9	21,6	21,6	22,3	15,1	16,1	19,1	22,0	22,0	22,0	23,8	25,1	25,7	26,4	26,4	26,4

OBSAH SUPERPLASTIFIKÁTORU [%]	ROZLIV [mm]			PEVNOST V TLAKU PO 1 DNI [MPa]			PEVNOST V TLAKU PO 28 DNECH [MPa]					
	w/b			w/b			w/b					
	0,30	0,40	0,50	0,60	0,30	0,40	0,50	0,60	0,30	0,40	0,50	0,60
0,0	50	52	53	90	18,2	20,3	23,1	27,0	25,6	30,9	33,1	36,8
0,3	53	77	103	112	25,4	27,9	30,1	31,8	33,9	37,5	39,1	40,3
0,6	73	104	128	137	31,3	26,3	23,3	19,1	42,9	36,8	34,6	31,9
1,2	148	165	201	209	35,9	32,6	31,3	26,1	47,3	44,6	38,7	35,3
2,4	168	180	204	211	30,2	27,9	25,4	17,9	40,8	38,9	32,5	29,1
OBSAH SUPERPLASTIFIKÁTORU [%]	CELKOVÁ POROZITA metoda I [%]			CELKOVÁ POROZITA metoda II [%]			OBSAH ETTRINGITU [%]					
	w/b			w/b			w/b					
	0,30	0,40	0,50	0,60	0,30	0,40	0,50	0,60	0,30	0,40	0,50	0,60
0,0	24,8	22,5	19,8	19,1	25,7	23,3	21,4	20,1	17,8	19,5	21,6	23,1
0,3	20,1	18,8	17,7	16,9	21,3	19,7	18,6	17,2	17,2	18,9	22,0	23,0
0,6	15,3	18,9	19,7	21,8	16,2	19,1	20,4	22,6	17,4	19,1	21,1	22,4
1,2	11,9	13,8	16,8	18,9	12,3	14,9	17,7	19,8	17,9	19,0	21,3	22,1
2,4	16,8	18,6	20,3	22,1	17,5	19,6	21,4	23,7	17,0	19,3	21,9	22,8

OBSAH REDISPERZNIHO PRÁŠKU [%]	ROZLIV [mm]			PEVNOST V TLAKU PO 1 DNI [MPa]			PEVNOST V TLAKU PO 28 DNECH [MPa]					
	w/b			w/b			w/b					
	0,55	0,60	0,65	0,70	0,55	0,60	0,65	0,70	0,55	0,60	0,65	0,70
0	203	212	217	219	28,9	26,1	24,0	21,1	37,9	35,3	34,2	28,9
1	197	203	208	216	30,5	29,2	25,8	22,9	39,1	36,9	33,1	29,3
3	193	207	211	213	31,9	30,2	26,9	25,4	43,2	42,3	36,8	33,3
6	180	195	200	202	30,3	29,7	27,1	26,0	39,9	37,1	36,3	35,1
OBSAH REDISPERZNIHO PRÁŠKU [%]	CELKOVÁ POROZITA metoda I [%]			CELKOVÁ POROZITA metoda II [%]			OBSAH ETTRINGITU [%]					
	w/b			w/b			w/b					
	0,55	0,60	0,65	0,70	0,55	0,60	0,65	0,70	0,55	0,60	0,65	0,70
0	17,3	18,9	20,3	21,9	18,3	19,5	21,3	22,4	21,9	22,1	23,4	24,2
1	14,1	15,0	15,9	17,1	15,6	16,8	17,3	18,3	21,2	21,7	22,6	23,1
3	10,8	11,6	13,3	16,8	11,8	13,6	14,8	17,4	20,6	21,3	21,8	22,1
6	9,9	10,3	11,6	13,1	10,6	11,8	13,1	15,4	19,2	20,1	20,6	21,3