

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING INSTITUTE OF CHEMISTRY

OMÍTKY MODIFIKOVANÉ PŘÍMĚSÍ PÁLENÝCH JÍLŮ plasters modified by burnt clays

DISERTAČNÍ PRÁCE DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHORIng. EVA NAVRÁTILOVÁVEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISORprof. RNDr. PAVLA ROVNANÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2015

Abstrakt

Disertační práce se zabývá reaktivitou pálených jílů v souvislosti s modifikovanými vápennými maltami. Teoretická část disertační práce obsahuje přehled vlastností vápenných malt, jejich kvalitu a způsoby jejich degradace. Jsou uvedeny různé typy pálených jílů (cihelný prach, bentonity a metalupek), jejich původ, vlastnosti a faktory ovlivňující reaktivitu, a způsoby jejího hodnocení.

V experimentální části disertační práce jsou hodnoceny vlastnosti a reaktivita pálených jílů na základě stanovení pucolánové aktivity, mineralogického a chemického složení, měrného povrchu, měrné hmotnosti, obsahu amorfní fáze a granulometrie. Jsou uvedena složení vápenných malt s pálenými jíly a hodnocení vlivu pálených jílů na vlastnosti malt v čerstvém i ztvrdlém stavu. V čerstvém stavu je u malt hodnocena konzistence, objemová hmotnost, doba zpracovatelnosti a obsah vzduchu. V zatvrdlém stavu jsou u malt hodnoceny pevnostní charakteristiky v časové závislosti, nasákavost, pórovitost, kapilární vzlínavost, přídržnost, součinitel difúzního mrazuvzdornost, smrštění, odporu, mineralogické složení a mikrostruktura. Pozornost ie věnována také vlivu přídavku éteru celulózy do modifikovaných vápenných malt.

Klíčová slova

Pálený jíl, vápno, pucolánová aktivita, vápenná malta

Abstract

The doctoral thesis deals with the reactivity of burnt clays in connection with modified lime mortars. The theoretical part of the doctoral thesis provides an overview of the properties of lime mortars, their quality and ways of their degradation. The different types of burnt clays (brick powder, bentonites and burnt clay shale), their origin, properties and factors affecting their reactivity and methods of its evaluation are stated.

The properties and reactivity of burnt clays are evaluated on the basis of determination of pozzolanic activity, mineralogical and chemical composition, surface area, density, content of the amorphous phase and granulometry in the experimental part of the doctoral thesis. The compositions of lime mortars containing burnt clays and evaluation of an impact of burnt clay on the properties of mortars in the fresh and hardened state are given. Consistency, bulk density, workability and air content of mortars in the fresh state are evaluated. Strength characteristics depending on the time, water absorbability, porosity, capillary attraction, adhesion, coefficient of diffusion resistance, frost resistance, shrinkage, mineralogical

composition and microstructure of mortars in the hardened state are evaluated. Attention is also paid to the influence-of the cellulose ether addition into the modified lime mortars.

Key words

Burnt clay, lime, pozzolanic activity, lime mortar

Bibliografická citace

NAVRÁTILOVÁ, Eva. *Omítky modifikované příměsí pálených jílů : disertační práce*. Brno, 2015. 157 s. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav chemie. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem disertační práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 10.4.2015

.....

podpis autora Ing. Eva Navrátilová

Poděkování

Za odborné vedení a podporu při řešení disertační práce děkuji prof. RNDr. Pavle Rovnaníkové, CSc. Také bych ráda poděkovala Naděždě Krmíčkové za pomoc při práci v laboratoři a Ing. Patriku Bayerovi, Ph.D. za odborné konzultace. Dále bych ráda poděkovala kolektivu Ústavu chemie a dalším pracovníkům Fakulty stavební, kteří přispěli cennými radami při zpracování této práce.

Velký dík také patří mým rodičům, kteří mě podporovali po celou dobu mého studia. V neposlední řadě bych také ráda poděkovala Radkovi.

Obsah

1 Úvod	11
2 Omítky	13
3 Suroviny pro výrobu vápna	14
4 Pucolány a pucolánová aktivita	15
4.1 Pucolány	15
4.2 Pucolánová aktivita	16
4.3 Způsoby stanovení pucolánové aktivity	17
4.3.1 Metody přímé	17
4.3.2 Metody nepřímé	18
5 Pálené jíly	18
5.1 Cihelný prach	21
5.2 Metalupek a metakaolin	22
5.3 Bentonit	22
6 Pucolánová aktivita pálených jílů	23
6.1 Zvyšování pucolánové aktivity pálených jílů	27
7 Vápenné malty modifikované pálenými jíly	28
7.1 Vytváření pevné struktury vápenných malt modifikovaných pálenými jíly	28
7.2 Vlastnosti vápenných malt modifikovaných pálenými jíly	28
7.3 Degradace vápenných malt modifikovaných pálenými jíly	31
8 Cíl práce	33
9 Metodika práce	34
9.1 I. ETAPA	34
9.2 II. ETAPA	34
9.3 III. ETAPA	34
9.4 IV. ETAPA	36
9.5 Použité metody	38
9.5.1 Pucolánová aktivita	38
9.5.2 Chemické složení	39
9.5.3 Mineralogické složení	39
9.5.4 Obsah amorfní fáze	39
9.5.5 Měrný povrch	39
9.5.6 Měrná hmotnost	39

9.5.7 Granulometrie	
9.5.8 Konzistence	
9.5.9 Objemová hmotnost	
9.5.10 Obsah vzduchu	
9.5.11 Zpracovatelnost	
9.5.12 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku	
9.5.13 Nasákavost	
9.5.14 Pórovitost	
9.5.15 Pucolánová aktivita stanovená z pevností zatvrdlých malt	
9.5.16 Kapilární vzlínavost	
9.5.17 Přídržnost	
9.5.18 Součinitel difúzního odporu	
9.5.19 Mrazuvzdornost	
9.5.20 Smrštění	
9.5.21 Velikost a objem mikropórů	
9.5.22 Studium mikrostruktury	
9.5.23 Diferenční termická analýza	
9.5.24 Zpracování výsledků	
9.5.25 Výroba zkušebních malt	
10 Výsledky I. ETAPY	
10.1 Výběr vstupních složek	
10.2 Stanovení charakteristických vlastností vybraných vstupních složek	
10.2.1 Chemické složení, měrný povrch, měrná hmotnost a granulometrie vápenn	iého
hydrátu	
10.2.2 Mineralogické složení a granulometrie omítkového písku	
10.2.3 Chemické složení pálených jílů	
10.2.4 Mineralogické složení pálených jílů	
10.2.5 Diferenční termická analýza nevypálených jílů	
10.2.6 Granulometrie pálených jílů	
10.2.7 Měrná hmotnost pálených jílů	
10.2.8 Pucolánová aktivita pálených jílů	
10.2.9 Obsah amorfní fáze v pálených jílech	
10.2.10 Měrný povrch pálených jílů	

10.2.11 Vliv obsahu amorfní fáze, měrného povrchu a chemického složení pálených jí	1ů na
jejich pucolánovou aktivitu	58
10.2.12 Vliv měrného povrchu pálených jílů na jejich pucolánovou aktivitu	59
10.2.13 Pucolánová aktivita v čase	60
11 Výsledky II. ETAPY	61
11.1 Receptury a výroba zkušebních malt	61
11.2 Sledování vlastností čerstvých malt	
11.2.1 Objemová hmotnost čerstvých malt	
11.2.2 Konzistence (spotřeba záměsové vody) čerstvých malt	
11.2.3 Doba zpracovatelnosti čerstvých malt	64
11.3 Zkoušení a stanovení vlastností zatvrdlých malt	
11.3.1 Objemová hmotnost zatvrdlých malt	
11.3.2 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt	
11.3.3 Pórovitost zatvrdlých malt	75
11.3.4 Nasákavost zatvrdlých malt	76
11.3.5 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt	77
11.3.6 Vizuální podoba zatvrdlých malt	
12 Výsledky III. ETAPY	
12.1 Vybrané receptury	
12.2 Technologické, fyzikální a fyzikálněchemické vlastnosti	
12.2.1 Obsah vzduchu v čerstvých maltách	
12.2.2 Součinitel difúzního odporu pro vodní páru zatvrdlých malt	
12.2.3 Kapilární vzlínavost zatvrdlých malt	
12.2.4 Přídržnost zatvrdlých malt	
12.2.5 Mrazuvzdornost zatvrdlých malt	
12.2.6 Smrštění zatvrdlých malt	
12.3 Studium mikrostruktury zatvrdlých malt	91
12.3.1 Porozimetrie zatvrdlých malt	91
12.3.2 Diferenční termická analýza zatvrdlých malt	
12.3.3 Rentgenová difrakční analýza zatvrdlých malt	
12.3.4 Mikrostruktura zatvrdlých malt	106
13 Výsledky IV. ETAPY	108
13.1 Vybrané receptury	108
13.2 Sledování vlastností čerstvých malt	109

13.2.1 Objemová hmotnost čerstvých malt	109
13.2.2 Konzistence (spotřeba záměsové vody) čerstvých malt	110
13.2.3 Doba zpracovatelnosti čerstvých malt	
13.2.4 Obsah vzduchu v čerstvých maltách	
12.2.7 roužaní o stanovaní vlastností zeturdlých melt	
12.2.1 Objement i stanoveni vlastnosti zatvrdiých malt	
13.3.1 Objemova nmotnost zatvrdiých malt	
13.3.2 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt	
13.3.3 Vizuální podoba zatvrdlých malt	
13.3.4 Pórovitost zatvrdlých malt	
13.3.5 Nasákavost zatvrdlých malt	
13.3.6 Součinitel difúzního odporu zatvrdlých malt	116
13.3.7 Kapilární vzlínavost zatvrdlých malt	117
13.3.8 Přídržnost zatvrdlých malt	
13.3.9 Mrazuvzdornost zatvrdlých malt	119
13.3.10 Smrštění zatvrdlých malt	
13.4 Studium mikrostruktury zatvrdlých malt	
13.4.1 Porozimetrie zatvrdlých malt	
13.4.2 Diferenční termická analýza zatvrdlých malt	
13.4.3 Rentgenová difrakční analýza zatvrdlých malt	
13.4.4 Mikrostruktura zatvrdlých malt	
14 Diskuse dosažených výsledků	
15 Přínos pro vědní obor a praxi	
16 Závěr	
17 Seznam použité literatury	144
18 Seznam použitých zkratek	
19 Seznam tabulek	151
20 Seznam obrázků	

1 Úvod

Omítky tvořily a dodnes tvoří esteticky významnou část stavebních objektů. Na jejich vytváření byly používány různé materiály, avšak nejdelší historii používání má vápno. Již v nejstarší historii se interiérové omítky používaly jako podklad pro nástěnné malby, exteriérové omítky nesly spíše funkci ochrannou. V nejstarších dobách omítky obsahovaly jako pojivo dobře zpracované plastické hlíny, které byly ostřeny neplastickým materiálem (pískem) nebo byly vyztuženy přírodními vlákny rostlinného nebo živočišného původu.

Omítky ve své dlouhé historii měly svoje specifika, a to jak z hlediska používaných materiálů, tak i z hlediska technologie přípravy malty a jejího nanášení na zdicí materiál. Nejvíce používaným pojivem v omítkách bylo v historii, a je do současné doby, vápno. To se používalo buď samostatně, nebo ve směsi s dalšími přídavky a přísadami.

Při rozborech omítek historických budov je možno nalézt řadu anorganických příměsí, jako jsou drcené či mleté keramické střepy, jemně drcené sklo, různé druhy strusek, popely rostlinného a živočišného původu. Tyto příměsi nepředstavují v omítkách inertní složky, ale ve většině případů mají funkci pojiva díky jejich pucolánové nebo hydraulické aktivitě. Pucolány a hydraulické příměsi v závislosti na velikosti částic zlepšují vlastnosti vápenných omítek, mohou mít funkci pojiva, v případě větší velikosti částic mají částečně i funkci plniva. Reaktivní příměsi vedou ke zlepšení mechanických vlastností, zvyšují odolnost vůči korozi, a tím i trvanlivost omítek. Cihelný střep je příměs, která se často nachází v historických maltách a omítkách. Vápenné malty a omítky s drceným cihelným střepem byly široce používány pro zvýšenou odolnost proti agresivním vlivům z okolního prostředí a byly proto uplatněny na stavbách, kde malty a omítky byly vystaveny náročným povětrnostním podmínkám nebo musely odolávat působení vlhkosti či kapalné vody. Uplatnily se také při stavbě aquaduktů, mostů, nádrží a dalších vodních staveb. V dávných dobách používali keramický střep do malt Féničané, Řekové i Římané. Na našem území jsou to zejména stavby ze středověku, na kterých lze v omítkových maltách identifikovat velmi jemnou cihelnou drť. Příkladem může být státní zámek v Českém Krumlově, kde byly v omítkách nelezeny kousky cihel o velikosti 0,5 až 2 mm.

Cihelný střep lze obecně zařadit do skupiny pálených jílových surovin, podobně jako další druhy keramiky. Vlastnosti cihelného střepu jsou v současné době zkoumány z hlediska jeho uplatnění v maltách pro obnovu zejména fasádních omítek historických objektů, a dále možností jeho uplatnění při zvyšování trvanlivosti malt pro zdění a omítání. Pálené jíly, mezi něž lze zařadit i cihelný střep, mají z pohledu chemického a mineralogického složení velmi dobrou kompatibilitu s původním materiálem omítek historických staveb.

Výroba vápna je spojena s vysokou energetickou náročností, a také s nadměrnou produkcí CO₂ do ovzduší, následkem toho je dnes tendence tyto negativní jevy eliminovat, tj. snižovat spotřebu energie a produkci CO₂ při technologických procesech. Jednou z cest je částečná náhrada vápna a cementu silikátovými příměsemi, které mohou s výhodou pocházet ze škály vedlejších silikátových produktů, vznikajících v různých průmyslových odvětvích, např. v hutnictví, energetice, ale i ve stavebnictví. Jako příklad lze jmenovat hutnické strusky, elektrárenské popílky a také odpad z výroby cihlářského zboží (cihelný střep) nebo cihelný recyklát z demolic cihlových staveb a střešní krytiny.

2 Omítky

Omítky jsou prastarým prvkem stavitelství, kde plnily svou primární funkci ochrany člověka před povětrnostními vlivy. S vývojem lidstva také začínaly plnit funkci estetickou [1]. Omítky tedy vytváří povrchovou úpravu staveb, chrání nosné konstrukce staveb před atmosférickými vlivy a tvoří estetiku dané stavby. Z hlediska stavebně historického průzkumu napomáhají k zařazení stavby do historického období.

Malty pro omítky jsou tvořeny pojivem, plnivem, vodou a přísadami. V historii bylo jako pojivo omítek používáno nejčastěji vzdušné vápno. V historických omítkách je velmi často nacházena řada anorganických příměsí i organických přísad. Nejčastěji používané anorganické příměsi jsou mleté keramické střepy, jemně drcené sklo, popely a strusky, které měly za úkol zlepšit vlastnosti malt v čerstvém i zatvrdlém stavu. Tyto přísady se chovají jako pucolány, v přítomnosti vápna vytváří produkty hydraulického tvrdnutí. Také organické přísady se přidávaly do omítek za účelem zlepšení jejich vlastností, jednalo se zejména o zvířecí krev, vejce, mléko, pivo, ovocné šťávy. Tyto organické přírodní látky sloužily v omítkách jako urychlovače, zpomalovače, plastifikátory, atd. Do omítek byly také přidávány vlasy, zvířecí chlupy, sláma nebo pazdeří, které měly za úkol omezit zejména smršťování omítek [2,3].

Mezi první pojivo užívané k povrchovým úpravám zdiva patří hlína. Asi 7500 let př. n. l. lidé žijící na území dnešního Jordánska používali k nátěrům stěn vápno ve směsi s nepáleným drceným vápencem. Povrchové úpravy stěn v Sýrii, datované 7000 let př. n. l. byly na bázi sádry. Také Egypťané znali výrobu a použití sádry, podobně jako Římané či Féničané. Také v Číně a Indii byly vnější omítky z hlíny a vnitřní omítky ze sádry. Na území Čech a Moravy byly nalezeny důkazy o použití vápna již v době kamenné. Vápno bylo používáno v maltách při výstavbě církevních staveb již v 9. století. Ve 13. století bylo v Evropě rozšířeno používání dekorativních omítek ze sádry, omítky sloužily jak pro interiéry, tak pro exteriéry. Jako výztuž do omítek se používaly vlasy či zvířecí chlupy. V tomto období však bylo hlavním pojivem vápno. Ke zlepšení plasticity malt a regulaci jejich tuhnutí byly používány slad, moč, pivo, mléko a vejce. V 16. století byl vyvinut nový typ dekorativních omítek pro interiéry, které byly složeny ze sádry, klihu a pigmentů. Tyto omítky se používaly jako náhrada přírodního mramoru. Ve stejném období se začíná na fasádách objevovat sgrafitová technika, kterou vyvinuli umělci z Německa a Itálie. V 18. století se rozvinula vápenická výroba i na území Čech a Moravy. Na území dnešní Prahy bylo několik vápenek, které vyráběly kvalitní vápna, jež byla velmi ceněna v okolních zemích, zejména to bylo vápno známé pod názvem pasta di Praga. V 18. století dochází k rozvoji výroby hydraulického vápna a v 19. století k rozvoji výroby cementu. Na konci 19. a na začátku 20. století měli stavebníci jako pojivo k dispozici vzdušné vápno, hydraulické vápno, cement, sádru, De Wyldeho sádrovinu, Keenovu sádrovinu, pariánskou sádru a Sorelovu hořečnatou maltovinu. Všechna pojiva byla používána k tvorbě omítek, velmi často byla kombinována; vápenné omítky byly modifikovány cementem nebo sádrou [2].

Z technologického hlediska lze omítky rozdělit dle různých kritérií. Rozdělení omítek dle: [2]:

- druhu pojiva hliněné, sádrové, sádrovápenné, vápenosádrové, hořečnaté, ze vzdušného vápna, z hydraulického vápna, vápenopucolánové, vápenocementové, cementové omítky
- způsobu použití interiérové, exteriérové
- plniva jemnozrnné, hrubozrnné, s vláknitou výztuží, s organickým plnivem
- technologie aplikace ručně nanášené (hlazené, utahované, s nerovným povrchem, zpracované speciálními technikami (sgrafito, umělý mramor)), strojně nanášené
- funkce, kterou plní s funkcí estetickou, tepelně izolační, sanační, obětované omítky používané při odsolování zdiva
- postavení vrstvy vyrovnávací, jádrové, štukové
- počtu vrstev jednovrstvé, vícevrstvé
- barevnosti probarvené, neprobarvené

3 Suroviny pro výrobu vápna

Hlavní surovinou pro výrobu vápna je vápenec, z chemického hlediska se jedná o uhličitan vápenatý, CaCO₃. Čisté vápence se v přírodě vyskytují méně často. Nejčastěji bývají vápence znečištěné dolomitem CaCO₃·MgCO₃ a jílovými minerály. Pro výrobu vzdušného vápna se používají čisté vysokoprocentní vápence, z vápenců znečištěných dolomitem se vyrábějí vápna dolomitická, z vápenců znečištěných jílovými minerály se vyrábějí vápna hydraulická. Kvalita vápence je velmi důležitá pro finální kvalitu a chemické složení připraveného produktu. Důležitou roli v kvalitě vápna také hraje použité palivo při výrobě vápna [4 - 6].

Výroba vápna je založena na tepelném rozkladu vápence za vzniku oxidu vápenatého a oxidu uhličitého. Výpal vápence probíhá v šachtových či rotačních pecích za teploty 900 až 1200 °C. V rozmezí teplot 1050 až 1100 °C se vypalují měkce pálená vápna, která vykazují nízkou objemovou hmotnost, vysokou porozitu a vysoký měrný povrch. Naproti tomu vápna tvrdě pálená, vypalovaná nad teplotu 1100 °C, mají vyšší objemovou hmotnost, nižší porozitu a menší měrný povrch [4 - 6].

Pálené vápno se v praxi používá ve formě vápenného hydrátu, tedy hydroxidu vápenatého Ca(OH)₂. Hašení vzdušného vápna může probíhat suchou nebo mokrou cestou. Suché hašení je dnes využíváno v průmyslu. Vápno se hasí s menším přebytkem vody při teplotách blízkých bodu varu vody. Hydratace probíhá v hydratačních vanách, kde se v kontinuálním procesu přidává k nadrcenému vápnu odměřené množství teplé vody. Vzniklá polosuchá směs se během průchodu hasící vanou promíchává, dochází ke vzrůstu teploty na 96 - 99 °C a vzniká téměř suchý vápenný hydrát. Konečný produkt mívá kolem 1 % vlhkosti. Mokré hašení probíhá tak, že měkce pálené vápno se vnáší do nadbytečného množství vody, reakce oxidu vápenatého s vodou probíhá při teplotách blížících se 100 °C. Při hašení vápna je velmi důležitá teplota hašení. Při vyšší teplotě dochází k uzavření povrchu částic vápna hrubě krystalickým hydroxidem vápenatým a při reakci s vodou k nedostatečné hydrataci. Nezhydratovaná zrna oxidu vápenatého následně dodatečně hydratují za zvětšení objemu, což vede k odlupování vrstvičky omítky. Reologické vlastnosti vápenného hydrátu vyrobeného mokrým způsobem hašení jsou lepší než vlastnosti vápenného hydrátu připraveného suchým způsobem hašení. Ovšem pro stavební účely suchý vápenný hydrát zcela vyhovuje nárokům, které jsou na něj ve stavební praxi kladeny [4 - 6].

Odležením vápenné kaše lze výrazně ovlivnit kvalitu vápna. Po vyhašení tvoří hydroxid vápenatý shluky, které se rozpojují až po delší době. Krystalky portlanditu se postupně ve vodě obalují molekulami vody za vznili hydrogelu. V minulosti se vápenná kaše ukládala v zemních jámách. Dnes se odležení vápenné kaše provádí pomocí mechanických aktivátorů, které vápennou kaši intenzivně míchají ve speciálních zařízeních. Nevyhašená zrna se mechanicky rozdružují a mohou dále reagovat s vodou [2].

4 Pucolány a pucolánová aktivita

4.1 Pucolány

Pucolány jsou definovány jako křemičité nebo hlinitokřemičité látky, které samy o sobě nemají žádnou vazebnou schopnost, ale v jemně rozptýlené formě za normální teploty v přítomnosti vody chemicky reagují s hydroxidem vápenatým za vzniku sloučenin podobných produktům hydratace cementu. Tyto sloučeniny tuhnou, tvrdnou a jsou stálé na vzduchu i pod vodou [7 - 9]. Z chemického hlediska jsou pucolány materiály, které obsahují amorfní oxid křemičitý SiO₂ nebo reaktivní křemičitany, hlinitany a hlinitokřemičitany. Oxid křemičitý je v pucolánech přítomen v amorfní formě, reaguje s oxidem vápenatým za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých, které jsou stálé

na vzduchu i pod vodou. Tyto sloučeniny jsou odolnější vůči působení kyselého prostředí než produkt karbonatace vápna ve vápenných omítkách [2].

Pucolány lze rozdělit podle původu vzniku na přírodní a technogenní. Mezi přírodní pucolány lze zařadit tufy, tufity, křemelinu, diatomitovou zeminu, některé druhy spongilitů, pemzu, čedič, chalcedony, opály, slídy a živce [2, 8]. Jako technogenní pucolány lze využít různé druhy vedlejších produktů, např. popílky z vysokoteplotního spalování, křemičité úlety, popely ze spalování biomasy, pálené jíly a další [2]. Ze jmenovaných pucolánů se řada používala v minulosti, např. popely ze spalování dřeva, výhonky vinné révy, slámy a kostí. Římané používali přírodní pucolány z oblasti Pozzuoli, kde se nacházely v podobě drobných zrn nebo ve formě velkých tuhých porézních zrn - pemzy. Podle historiků používali Féničané a Římané pálené jíly ve formě úlomků a drcených cihel (prachu) nebo jiného keramického zboží. Malty obsahující tyto pucolány měly vysokou pevnost a odolnost ve vlhku, proto se používaly na výstavbu veřejných lázní, akvaduktů, mostů a přístavních mol, tedy staveb vystavených zvýšené vlhkosti či dokonce kapalné vodě. Rozhodující pro využití pucolánů ve vápenných maltách je jejich pucolánová aktivita [2, 10 - 12].

4.2 Pucolánová aktivita

Pucolánová aktivita je schopnost látek reagovat v přítomnosti vody za normální teploty s hydroxidem vápenatým za vzniku hydratačních produktů. Lze ji určit množstvím oxidu vápenatého, který se spotřebuje při reakci s pucolánem, a také reakční kinetikou této reakce. Hydroxid vápenatý je silný hydroxid, který je ve vodném prostředí zcela disociován na ionty.

$$Ca(OH)_2 \to Ca^{2+} + 2 OH^- \tag{1}$$

Při 25 °C má nasycený roztok hydroxidu vápenatého hodnotu pH = 12,45. Tato vysoká koncentrace OH⁻ iontů způsobuje rozštěpení vazeb v SiO₂, křemičitanech a hlinitokřemičitanech za vzniku jednoduchých iontů [2, 13].

$$\equiv \text{Si} - 0 - \text{Si} \equiv +8 \ 0 H^{-} \to 2 \left[Si(0H)_{3} \right]^{-} + H_{2} 0 \tag{2}$$

$$\equiv \text{Si} - 0 - \text{Al} \equiv +7 \ 0 \ H^{-} \rightarrow [Si(0H)_3]^- + [Al(0H)_4]^-$$
(3)

Při kontaktu vzniklých křemičitanových a hlinitanových iontů s Ca^{2+} ionty dojde k tvorbě hydratovaných křemičitanů typu CSH sloučenin, hlinitanů vápenatých C_4AH_{13} a gehlenit hydrátů C_2ASH_8 , C_3AH_6 , C_3AS_2 a $C_3A\cdot CaCO_3\cdot 12H_2O$ [13 - 15]. Křemičitanové složky se rozpouštějí rychleji než hlinitanové a pro tvorbu hlinitanů vápenatých je třeba vyšší koncentrace Ca^{2+} iontů. Na částečkách pucolánů se srážejí nejprve CSH gely a na jejich povrchu hlinitany vápenaté ve formě hexagonálních lístků [2, 16].

Pucolánová aktivita je termín, který zahrnuje všechny reakce, které probíhají mezi aktivními složkami pucolánu, vápna a vody. Tento termín zahrnuje dva parametry: maximální množství vápna, které s pucolánem reaguje a rychlost, s jakou tato reakce nastane. Celkové množství vápna, které bude reagovat, závisí na kvalitě a množství aktivních fázích, které jsou v pucolánu přítomny. Pucolánová reakce bude také záviset na podmínkách zkušební metody, kterou bude pucolánová aktivita měřena, a to na poměru vápna a pucolánu a na délce reakce [7].

4.3 Způsoby stanovení pucolánové aktivity

Existuje řada metod stanovení pucolánové aktivity, které lze rozdělit na přímé a nepřímé. Přímé metody sledují úbytek množství hydroxidu vápenatého při probíhající pucolánové reakci za použití analytických metod. Nepřímé metody zahrnují měření fyzikálních vlastností jako je elektrická vodivost, mechanické vlastnosti, termický rozklad složek nebo vedení tepla [9, 14].

4.3.1 Metody přímé

Test Frattini se běžně používá jako přímá metoda, která spočívá v tom, že se nechá reagovat cement CEM I s pucolánem v suspenzi. Chemickou analýzou se pak stanoví obsah hydroxidu vápenatého ve vodní suspenzi a porovná se s obsahem hydroxidu vápenatého v nasyceném roztoku stejné alkality. Pucolanita se posuzuje podle toho, zda koncentrace hydroxidu vápenatého v suspenzi při daném pH je nižší nebo vyšší než koncentrace v nasyceném roztoku. Z této metody vychází i norma ČSN EN 196-5 [17], která je definována pro pucolánový cement. Zjednodušenou metodou Frattiniho testu je metoda nasyceného roztoku hydroxidu vápenatého, kdy se nechá reagovat pucolán s nasyceným roztokem hydroxidu vápenatého místo s cementem [9].

Tironi et al. popisují test LC – Lime Consumption Test. V tomto testu se stanovuje spotřeba hydroxidu vápenatého v nasyceném roztoku hydroxidu vápenatého a pucolánu v různém stáří. Nejdříve se připraví nasycený roztok hydroxidu vápenatého, který se zfiltruje a přidá se k němu pucolán. Takto připravené suspenze jsou ve stáří 1, 7, 14 a 28 dnů titrovány odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové. Výsledky testu LC jsou vyjádřeny jako poměr mezi spotřebou kyseliny chlorovodíkové získané titrací roztoku v daném čase a spotřebou kyseliny chlorovodíkové [7].

Test Chapelle slouží pro určení relativní schopnosti pucolánů reagovat s hydroxidem vápenatým. Jedná se o reakci definovaného množství pucolánu s přesně definovaným

množstvím hydroxidu vápenatého po dobu 24 hodin. Reakce probíhají za zvýšené teploty v Erlenmayerově baňce uzavřené zpětným chladičem Výsledek zkoušky je uváděn jako množství hydroxidu vápenatého zreagované s 1 g pucolánového materiálu [18].

Kreshkova metoda pro určování množství amorfního oxidu křemičitého je velmi rychlou titrační metodou. Titrace se provádí ve vodném roztoku glycerinu hydroxidem barnatým [19].

Stanovení pucolánové aktivity silikátových materiálů podle Brandštetra je metodou termochemickou. Princip spočívá v tom, že se do reakčního roztoku, tvořeného zředěnou silnou minerální kyselinou vpraví nejprve navážka tuhého vzorku v práškové formě, pak zředěná kyselina fluorovodíková a nakonec roztok rozpustné draselné soli, přičemž se po každém přídavku změří teplotní impuls, který odpovídá vyvinutému teplu. Dosažené teplotní pulsy se vyhodnotí se podle kalibračních grafů, pro které se používá čistý amorfní oxid křemičitý (aerosil).

4.3.2 Metody nepřímé

Nepřímé metody jsou založeny na měření fyzikálních veličin souvisejících s pucolánovou reakcí. Jednou z možností je využití termické analýzy, kdy se produkty pucolánové reakce sledují z hlediska úbytku hmotnosti v důsledku jejich rozkladu při rostoucí teplotě [20].

Metoda SAI – Strenght Activity Index spočívá v přípravě zkušebních malt, ve kterých je 20 % cementu nahrazeno pucolánem. Po uplynutí 7 nebo 28 dnů je stanovena jejich pevnost v tlaku. SAI index se stanoví jako poměr pevnosti v tlaku zkušebních malt obohacených pucolánem a malt, které pucolán neobsahují [9].

Tashiro et al. popisují možnost stanovení pucolánové aktivity pomocí měření elektrického odporu a množství spotřeby portlanditu pomocí rentgenové difrakční analýzy. Elektrický odpor byl měřen na zkušebních směsích, které obsahovaly hydroxid vápenatý a pucolán v poměru 9 : 1 [21].

Hodnocení pucolánové aktivity lze také provádět pomocí sledování elektrické vodivosti v nasyceném roztoku hydroxidu vápenatého a pucolánu v pravidelných časových intervalech. Hodnoty elektrické vodivosti roztoku se časem snižují, tak jak jsou ionty hydroxidu vápenatého spotřebovávány k pucolánové reakci [7, 22, 23].

5 Pálené jíly

Jíly představují směs jílových minerálů (kaolinit, illit, montmorillonit a další), které jsou z chemického hlediska hydratovanými hlinitokřemičitany. Jíly dále obsahují křemen, kalcit, živce, slídy, anatas a sulfidy. Nejvýznamnějšími jílovými minerály z hlediska keramické

technologie jsou kaolinit, illit, chlorit, montmorillonit a halloysit. Jílové minerály jsou krystalické látky s vrstevnatou strukturou, v níž se střídají vrstvy tetraedrů SiO₄ a oktaedrů AlO₆. Kromě jílových minerálů mohou keramické suroviny obsahovat i jiné minerály, např. krystalické i nekrystalické modifikace SiO₂, živce, zeolity, uhličitany, oxidy nebo hydroxidy železa a hliníku, nekrystalické jílové minerály ze skupiny alofanu a organické příměsi [24].

Tepelným zpracováním (600 až 900 °C) dochází k dehydroxylaci jílových minerálů a dochází ke vzniku amorfních fází, které jsou reaktivní [7, 25, 26].

Výpal je tepelné zpracování keramické zeminy, ten je spojen s fyzikálními pochody i chemickými reakcemi. Zvýšená teplota umožňuje zvýšenou pohyblivost atomů a dalších základních stavebních látek, jejich difúzi i chemické reakce v pevné fázi. Dále umožňuje modifikační přeměny původních i nově vzniklých fází, jejich rekrystalizaci, tvorbu kapalné fáze, zhutňování a slinování materiálu. Při výpalu keramických surovin dochází k dehydrataci jílových minerálů. Tak na příklad kaolinit se mění na metakaolinit při teplotě okolo 540 °C, metakaolinit se při teplotě 950 až 1050 °C mění na mullitovou fázi a cristobalit [24, 25].

Při výpalu jílů dochází k dále popsaným základním procesům. Při teplotách nižších než 300 °C dochází k vypařování fyzikálně vázané vody. Při teplotě 450 až 700 °C dochází k dehydroxylaci jílových minerálů. V rozmezí teplot 300 až 1040 °C se spalují organické příměsi a uhlík. Za teplot 400 až 1000 °C probíhají vratné i nevratné modifikační přeměny, rozklad síranů, uhličitanů, oxidů a dalších příměsí. K reakci složek v pevném stavu dochází při teplotách 500 až 1050 °C. Skelná fáze se tvoří při teplotách nad 900 °C. Při teplotách nad 1000 °C dochází k nukleaci a krystalizaci nových fází. Ke slinování a rozpouštění některých fází v tavenině dochází při teplotách nad 1100 °C [24].

Dehydroxylace kaolinitu probíhá při teplotách 450 až 600 °C podle následující rovnice:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \to Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$$
 (4)

Vzniklý metakaolinit je rentgenoamorfní fází, která je stabilní pouze v teplotním intervalu 450 až 600 °C. Při dehydroxylaci kaolinitu se z jeho krystalické mřížky uvolňuje 14 hmotnostních procent vody, která byla původně vázána v jeho struktuře chemickou vazbou ve formě hydroxylových skupin. Při teplotách 950 až 1050 °C se metastabilní metakaolinit přeměňuje na mullitovou fázi a cristobalit [24,27,28].

Illit obsahuje určité množství fyzikálně vázané vody, a to i mezi jednotlivými strukturními vrstvami. Takto vázaná voda se uvolňuje v teplotním intervalu 100 až 350 °C. Dehydroxylace chemicky vázané vody v illitu probíhá v teplotním intervalu 500 až 600 °C. Podle následujících rovnic:

$$K_{2-x}Al_4(Si_{6+x}Al_{2-x})O_{22}(OH)_4 \to K_{2-x}Al_4(Si_{6+x}Al_{2-x})O_{22} + 2H_2O$$
(5)

 $K_{2-x}Al_4(Si_{6+x}Al_{2-x})O_{22}(OH)_4 \rightarrow směs (K_2O + 3 Al_2O_3 + 6 SiO_2 + 2 H_2O$ (6) Za předpokladu jisté analogie s dehydroxylací kaolinitu lze předpokládat, že dehydroxylace illitu bude probíhat podle rovnice (5), kdy vznikne nekrystalický produkt podobný metakaolinitu a voda. Dehydroxylace illitu pravděpodobně probíhá podle rovnice (6), kdy vznikne směs nekrystalických reaktivních oxidů a voda. Při dehydroxylaci illitu se uvolní až 22 hmotnostních procent vody. Illit při dehydroxylaci neztrácí svou původní krystalickou strukturu až do teploty 700 °C. Po přechodu této teploty se krystalická struktura rozpadá na reaktivní nekrystalický jemnozrnný produkt. Tento rozklad končí při výpalu v oxidačním prostředí při teplotě cca 930 °C. V redukčních podmínkách výpalu začíná proces rozpadu struktury illitu až při teplotě 800 °C a končí při teplotě 850 °C. Nad teplotu 1050 °C se illit přeměňuje na mullit [24, 27, 28].

Třívrstvý jílový minerál montmorillonit uvolňuje fyzikálně vázanou vodu v teplotním intervalu 100 až 120 °C. V teplotním intervalu 100 až 200 °C dochází k uvolňování vody, která je vázaná mezi jednotlivými vrstvami montmorillonitu. K intenzivnímu průběhu dehydroxylace montmorillonitu dochází v rozmezí teplot 600 až 800 °C podle následujících rovnic:

$$(Si_{8-x}Al_{x})(Al_{4-x-z}Fe_{y}^{3+}Mg_{z})_{4}O_{20}(OH)_{4}Me_{+z}^{+x} \to g' \to (Si_{8-x}Al_{x})(Al_{4-x-z}Fe_{y}^{3+}Mg_{z})_{4}O_{22}Me_{+z}^{+x} + 2H_{2}O$$

$$(Si_{8-x}Al_{x})(Al_{4-x-z}Fe_{y}^{3+}Mg_{z})_{4}O_{20}(OH)_{4}Me_{+z}^{+x} \to g' \to sm\check{e}s \ (Fe_{2}O_{3} + MeO + 2Al_{2}O_{3} + 8SiO_{2} + MgO + 2H_{2}O$$

$$(8)$$

Za předpokladu jisté analogie s dehydroxylací kaolinitu lze předpokládat, že dehydroxylace monmorillonitu bude probíhat podle rovnice (7), kdy vznikne nekrystalický produkt, který je podobný metakaolinitu a voda. Dehydroxylace monmorillonitu bude pravděpodobně probíhat podle rovnice (8), kdy vznikne směs nekrystalických reaktivních oxidů a voda. U monmorillonitu dochází v důsledku dehydroxylace k zániku jeho původní krystalové struktury. V teplotním intervalu 700 až 950 °C se jeho krystalová struktura rozpadá na jemně disperzní nekrystalický a reaktivní produkt. Při teplotě cca 1000 °C dochází ke vzniku nových stabilních krystalických fází – mullit, cristobalit, enstatit. Často také vzniká určitý podíl taveniny, která poté tvoří skelnou fázi [24, 27, 28].

Jíly mohou také obsahovat křemen, jehož charakteristickou vlastností je, že tvoří řadu modifikací, které zahříváním snadno přecházejí jedna v druhou. Při teplotě 573 °C dochází k vratné přeměně β -křemene na α -křemen, tato modifikační přeměna je spojena s velkou

objemovou změnou. Při teplotě 870 °C se β-křemene přeměňuje na tridymit, který při teplotě 1470 °C přechází v cristobalit, z něhož při teplotě 1730 °C vzniká tavenina [24, 29].

Obsahuje-li vypalovaný jíl kromě jílových minerálů i další minerály, mohou se tyto minerály ve vhodném teplotním intervalu také rozkládat a tvořit reaktivní látky. Zrna kalcitu se začínají rozkládat nad teplotu 700 °C a vzniká oxid vápenatý, který může v teplotním intervalu 760 až 900 °C reagovat s metakaolinitem za vzniku nestabilního krystalického gehlenitu. Gehlenit může dále reagovat s metakaolinitem a oxidem křemičitým za vzniku krystalického anortitu či wollastonitu. Gehlenit také může vznikat reakcí oxidu vápenatého s rozkladnými produkty dehydroxylace illitu nebo montmorillonitu. Pokud je v jílu přítomen dolomit, tak z něj vzniklý oxid hořečnatý může reagovat s oxidem křemičitým při teplotě nad 800 °C na diopsid. Další složkou, která se může při výpalu rozkládat je hematit, který se rozkládá na magnetit, a ten se může dále redukovat na wüstit, který může dále reagovat s oxidem hlinitým za vzniku hercynitu [24, 27, 28].

Dalšími součástmi, které mohou být v jílu přítomny, jsou slídy a živce. Slídy (muskovit a biotit) uvolňují během výpalu při teplotě 800 °C ze své krystalické struktury vodu a dochází k rozkladu jejich původní krystalické struktury a ve střepu jsou jejich pseudomorfózy. Nad teplotu 950 °C dochází ke vzniku mullitu. Skelná fáze může během výpalu vznikat z lokální eutektické taveniny při teplotách 800 až 850 °C, a to ve směsích s vysokým obsahem oxidu vápenatého. U směsí s velmi nízkým obsahem oxidu vápenatého vznikají taveniny při teplotách 950 až 1000 °C [24, 27, 28].

Během výpalu jílu dochází k různým změnám, jedná se zejména o změny v jílových minerálech, které ztrácí svou původní krystalickou strukturu. Tím dochází ke vzniku nekrystalických fází, které jsou schopny reagovat s vodou. Také dochází k rozkladu dalších přítomných minerálů a ke vzniku složek, které reagují s nekrystalickými fázemi za vzniku nových krystalických fází. Z jílu uniká vodní pára či další plyny a dochází ke smršťování a vzniku soustavy otevřených pórů [24, 27, 28].

5.1 Cihelný prach

Keramika (zahrnuje i cihlářské výrobky) je definována jako anorganický nekovový materiál, ve vodě prakticky nerozpustný, obsahující krystalické sloučeniny (cca 30 %). Vyrábí se keramickým výrobním způsobem z minerálních surovin s převládající složkou jílových minerálů, zpracovaných na tvárnou hmotu, která se vytvaruje a vypaluje na vysokou teplotu (většinou nad 800 °C). Procesem slinování nastává zpevnění mikrostruktury střepu [30].

Cihelný prach je vedlejším produktem při výrobě kalibrovaných cihelných výrobků, broušením se cihly upravují za účelem dosažení přesnějších rozměrů. Tvoří ho velmi jemný prach, který je někdy využíván jako ostřivo do další keramické výroby nebo se stává nevyužitelným odpadem.

5.2 Metalupek a metakaolin

Lupek je sedimentační hornina vzniklá usazením vrstev jílovce na dně prehistorického moře ve všech geologických obdobích. Podstatnou část lupku tvoří jílový minerál kaolinit [31].

Metalupek se tedy připravuje ze surovin, které jsou tvořeny převážně jílovým minerálem kaolinitem, ale obsahují i další jílové minerály. Výpalem v rozmezí teplot 650 až 850 °C se minerály převedou do bezvodé formy, při tomto procesu dojde k odstranění vody z krystalové mřížky. Odvodnění je spojeno s vývinem páry, která způsobí, že metalupek má výrazně porézní strukturu. Metalupek je v amorfní formě, která způsobuje jeho vysokou reaktivitu [2, 13, 32].

Pálením kaolínů s vysokým obsahem kaolinitu vzniká metakaolin, který se výpalem převede do bezvodé reaktivní formy $Al_2Si_2O_7$. Při výpalu dochází k dehydroxylaci a v důsledku toho ke zborcení krystalové mřížky. Amorfní stav je příčinou pucolánové aktivity metakaolinu.

5.3 Bentonit

Bentonit je jílová jemnozrnná hornina, jejíž podstatnou součástí je minerál montmorillonit, který je nositelem charakteristických vlastností bentonitu [29]. Montmorillonit NaAl₃MgSi₈O₂₀(OH)₄ je trojvrstvý jílový minerál. V jeho struktuře se vyskytují dvě vrstvy tetraedrů SiO₄ a mezi nimi je umístěna vrstva oktaedrů AlO₆. Mezi základním dvojvrstvým jsou běžně umístěny kationty Na⁺, Ca²⁺ a Mg²⁺ [26]. Kromě montmorillonitu, bentonit obsahuje i další jílové minerály (kaolinit, illit a beidellit), nebo další minerály, jako je křemen, živec a nerozložené sopečné sklo [29].

Vznik ložisek bentonitu je vázán na vznik montmorillonitu, který téměř ve všech světových ložiscích souvisí s rozkladem vulkanitů obsahujících sopečné sklo. Rozpad sopečného skla a následující chemická přeměna, která vede ke vzniku bentonitu, může probíhat v různém prostředí (mořské prostředí, sladkovodní jezerní prostředí a prostředí hydrotermálních roztoků) [29].

Bentonit je považován za přírodní pucolán, bentonity se rozdělují podle obsahu sodíku a vápníku. Sodné bentonity se označují jako vysoce bobtnající, které absorbují vodu v osminásobném množství svého objemu a tvořící ve vodě poměrně stálou suspenzi. Vápenaté bentonity se označují jako nízko bobtnající, ve vodě se usazující a mající velké absorpční vlastnosti. Bentonity obsahující sodík a vápník se označují jako středně bobtnající [29, 33].

6 Pucolánová aktivita pálených jílů

Jíly vypálené na teplotu 600 až 900 °C získávají pucolánovou aktivitu. Po výpalu obsahují bezvodé hlinitokřemičitany, a dále složky, které se výpalem nezměnily a byly přítomny v surovině, resp. v surovinové směsi, jako je oxid křemičitý, oxid hlinitý, anatas, muskovit ap. V důsledku výpalu a ztráty vody dochází ke zhroucení krystalové mřížky za vzniku metastabilních amorfních fází. Obsahují-li jílové složky převážně jílový minerál kaolinit, který při výpalu mezi teplotami 500 až 600 °C přechází na metakaolinit, může docházet ke třem různým reakcím s hydroxidem vápenatým za vzniku produktů C₄AH₁₃, C₃AH₆, C₂ASH₈ a CSH.

$$AS_2 + 6 CH + 9 H \rightarrow C_4 AH_{13} + 2 CSH$$
 (9)

Metakaolinit + vápno + voda \rightarrow tetrakalciumaluminát hydrát + tobermorit (CSH1)

$$AS_2 + 5 CH + 3 H \rightarrow C_3 AH_6 + 2 CSH \tag{10}$$

Metakaolinit + vápno + voda → trikalciumaluminát hydrát + tobermorit (nebo CSH1)

$$AS_2 + 3 CH + 6 H \rightarrow C_2 ASH_8 + CSH \tag{1}$$

Metakaolinit + vápno + voda \rightarrow gehlenit hydrát + tobermorit (nebo CSH1)

Jestliže teplota výpalu přesáhne 900 °C, mohou být amorfní fáze opět přeměněny do nových stabilních krystalických sloučenin – mullitu, cristobalitu, tridymitu, které již s hydroxidem vápenatým za běžných teplot nereagují. Takto vypálené jíly ztrácejí pucolánovou aktivitu [7, 10, 15, 24, 34].

Literatura [15] uvádí, že při vyšších teplotách nebo delší době vytvrzování se mohou metastabilní produkty C_2ASH_8 a C_4AH_{13} transformovat na stabilní hydrogranát s proměnlivým složením $C_3AS_zH_{6-2z}$. Dále uvádí, že hydrogranát může přinášet negativní účinky v maltách složených z vápna a pálených jílů. Tyto negativní účinky se mohou projevit oslabením mechanických vlastností a trvanlivostí malt. Také v literatuře [35] je uvedeno, že v dlouhodobém horizontu při teplotách 20 až 50 °C může docházet k přeměně C_2ASH_8 a C_4AH_{13} na hydrogranát. Důsledkem je snížení objemu o 13,3 %, což vede ke zvyšování pórovitosti a ztrátě kompaktnosti malt.

1)

Autoři Santos Silva at al. [36] připravili pasty, které obsahovaly vápenný hydrát a různé množství metakaolinu. U těchto past sledovali průběh pucolánové reakce pomocí rentgenové difrakční analýzy a diferenční termické analýzy. Autoři u připravených past detekovali přítomnost gehlenit hydrátu C_2ASH_8 , C_4AH_{13} , monokarbonataluminátu $C_4AC'H_{11}$ (C'= CO₃), hydroxidu vápenatého Ca(OH)₂, Ca₂Al(OH)₇·6,5H₂O, katoitu Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈. Gehlenit hydrát C₂ASH₈, je hlavní produkt pucolánové reakce vzniklý v pastách s vysokým obsahem metakaolinu, jeho přítomnost byla detekována i u past s nízkým obsahem metakaolinu, ale u past s nejnižším obsahem metakaolinu detekován nebyl. Gehlenit hydrát uděluje pevnost vápenným maltám modifikovaným metakaolinem, vysoký obsah metakaolinu by měl tedy zajistit vysoké pevnosti v těchto maltách. Přítomnost C4AH13 byla autory u zkoumaných past zjištěna pouze do doby 28 dnů po začátku vytvrzování past, následně docházelo k tvorbě Ca₂Al(OH)₇·6,5H₂O, jehož obsah se v průběhu doby vytvrzování past mění. Na změnu obsahu Ca₂Al(OH)₇·6,5H₂O má také vliv obsah metakaolinu v pastách. Pokles obsahu Ca₂Al(OH)₇·6,5H₂O autoři zaznamenali u past s nízkým obsahem metakaolinu. Jeho nestabilní chování může vést ve vápenných maltách obohacených metakaolinem k poklesu pevností. Autoři u past detekovali katoit, který vzniká při dlouhé době vytvrzování a způsobuje pokles pevností u vápenných malt s metakaolinem. Tvorba katoitu je spojena s přítomností hydroxidu vápenatého a C₂ASH₈. U past s nejvyšším obsahem metakaolinu autoři katoit neidentifikovali, neboť všechen hydroxid vápenatý byl spotřebován na pucolánovou reakci a tvorbu C₂ASH₈. U past s nižším obsahem metakaolinu byl přítomen hydroxid vápenatý i C₂ASH₈, takže k tvorbě katoitu nedošlo. U past s nejnižším obsahem metakaolinu nebyl katoit autory detekován, neboť se v nich nevytvořil C₂ASH₈.

Ovšem literatura [14] uvádí, že po 6 hodinách probíhající pucolánové reakce dochází ke vzniku hydratovaných křemičitanů typu CSH. Po 12 hodinách lze ve směsi vápna a páleného jílu detekovat mimo CSH fáze také produkty C₂ASH₈ a C₄AH₁₃. Hydrogranát vzniká po 21 hodinách od začátku pucolánové reakce. I po 9 dnech probíhající pucolánové reakce je ve směsi přítomen C₄AH₁₃. Obsah C₂ASH₈ a C₄AH₁₃ se nemění a zároveň dochází ke vzniku hydrogranátu, z čehož vyplývá, že tyto fáze se nepřeměňují na hydrogranát. Autoři ale upozorňují na krátkou dobu sledování tvorby uvedených produktů.

Pucolánovou aktivitu pálených jílů ovlivňují různé fyzikálně-chemické a chemické vlastnosti, jako je obsah amorfní fáze, celkový obsah oxidu křemičitého, chemické a mineralogické složení, velikost zrna, měrný povrch, stupeň dehydroxylace a v neposlední řadě kvalita primárních surovin [15, 20].

Teplota výpalu pálených jílů ovlivňuje jejich pucolánovou aktivitu. Literatura [37] uvádí, že optimální teplota výpalu metakaolinu je 700 °C, pokud je teplota výpalu nižší než 700 °C vzniká méně reaktivního metakaolinitu a v surovině zůstává nedehydroxylovaný kaolinit. Jestliže teplota výpalu metakaolinu přesáhne teplotu 850 °C, dochází k poklesu reaktivity metakaolinitu. Shvarzman et al. [38] sledovali stupeň dehydroxylace kaolinitu po zahřívání na teploty 400 až 700 °C a sledovali obsah vzniklé amorfní fáze metakaolinitu. Zjistili, že zahřívání pod teplotou 450 °C vede k nízké hodnotě dehydroxylačního stupně, menší než 0,18. V rozmezí teplot 450 až 570 °C vzroste stupeň dehydroxylace na 0,95 a při zahřívání na teploty 570 až 700 °C je kaolinit zcela dehydroxylován. Dehydroxylace ovlivňuje obsah metakaolinitu, tedy amorfní fáze, která je odpovědná za reaktivitu tepelně opracovaného kaolinitu. Autoři dále uvádějí, že méně než 20 % amorfní fáze ve vzorku způsobuje, že se materiál chová jako inertní. Jiní autoři [39] studovali dehydroxylaci tří druhů kaolinů při teplotách 500 až 850 °C. Reaktivitu tepelně ošetřených materiálů hodnotili reakcí s hydroxidem vápenatým, kdy stanovili nezreagovaný hydroxid ve směsi obsahující 50 % metakaolinu a 50 % hydroxidu vápenatého po 7, 28 a 90 dnech. Zjistili, že neexistuje přímá úměra mezi pucolánovou aktivitou metakaolinu a stupněm dehydroxylace. Nejvyšší aktivita byla dosažena u více než 95% dehydroxylaci. Fabbri et al. [40] provedli dehydroxylaci tří druhů kaolinů při teplotách 550 až 850 °C. Při charakterizaci surovin použitých pro tepelnou úpravu se zaměřili pouze na krystalické fáze (kaolinit, illit, křemen, a další). Pomocí NMR v tuhé fázi zjistili, že tepelná úprava má za následek dehydroxylaci kaolinitu, agregaci částic metakaolinitu a počátek spékání částic metakaolinu.

Velký měrný povrch pálených jílů má vliv na pucolánovou aktivitu v krátkodobém měřítku, z dlouhodobého měřítka je pucolánová aktivita ovlivněna chemickým a mineralogickým složením přítomných amorfních fází v pálených jílech [7].

Vlivem velikosti částic na průběh pucolánové reakce se zabývali Ranganath et al. [41] a to u vysokoteplotního popílku při reakci s hydroxidem vápenatým. Velikost částic popílku je jedním z parametrů, který má zásadní vliv nejen na jeho pucolánovou aktivitu, ale i na vlastnosti čerstvé i ztvrdlé malty. Popílek obsahující částice o velikosti pod 20 µm má větší měrný povrch, a tím dosahuje i vyšší reaktivity, průběh reakce je rychlejší, naopak popílek s velikostí částic 75 až 150 µm vykazuje nižší hodnoty. Lze předpokládat, že podobné závěry lze vztáhnout i na pucolánovou aktivitu pálených jílů ve vztahu k velikosti částic.

Moropoulou et al. [20] studovali reaktivitu tří druhů pucolánů, které použili na přípravu past obsahujících vápno a pucolány v poměru 1 : 1 a 1 : 2. Mezi použité pucolány patřil průmyslově vyráběný metakaolin, cihelný prach vypálený na teplotu nižší než 900 °C

a přírodní pucolán z oblasti Milos v Řecku. Jejich pucolánovou aktivitu v průběhu času hodnotili pomocí DTA analýzy. U past obsahujících vápno a metakaolin byl po třech dnech zjištěn obsah CSH, C₂ASH₈ a C₄AH₁₃ fází, jejich obsah se v průběhu času zvyšoval a docházelo k poklesu hydroxidu vápenatého, který nebyl již v čase 14 dnů identifikován. Nebyl identifikován hydrogranát, jehož vznik uvádí literatura [14, 15, 35]. U past, které obsahovaly cihelný prach, probíhala tvorba produktů pucolánové reakce velmi obdobně. Nebyla ovšem zaznamenána přítomnost C₄AH₁₃ a obsah hydroxidu vápenatého se s časem snižoval, ale byl identifikován ve všech sledovaných časech. Pasty s obsahem přírodního pucolánu vykazovaly pouze tvorbu CSH fází a obsah hydroxidu vápenatého se snižoval a byl detekován ve všech sledovaných časech. Dále autoři zjistili, že u past s metakaolinem byl v čase 14 dní spotřebován všechen hydroxid vápenatý, u past s cihelným prachem namíchaných v poměru 1 : 1 bylo ve 14 dnech spotřebováno 18 % hydroxidu vápenatého, u past s cihelným prachem připravených v poměru 1 : 2 bylo v čase 14 dnů spotřebováno 20 % hydroxidu vápenatého. Pasty obsahující vápno a přírodní pucolán v poměru 1 : 1 vykazovaly spotřebu hydroxidu vápenatého v čase 14 dnů 20 % a pasty, které měly vápno a přírodní pucolán smíchán v poměru 1 : 2, vykazovaly ve 14 dnech spotřebu hydroxidu vápenatého 40 %. Autoři na základě uvedených výsledků vyslovili závěr, že ze zkoumaných pucolánů vykazuje nejlepší pucolánovou aktivitu metakaolin, přírodní pucolán vykazuje nižší pucolánovou aktivitu a nejnižší pucolánovou aktivitu vykazuje cihelný prach. Tyto výsledky jsou v souladu s granulometrií a chemickým složením uvedených pucolánů, neboť metakaolin obsahuje z chemického hlediska nejvíce hydraulických oxidů (92,9 %), nejnižší množství oxidu vápenatého (0,7 %) a kumulativní podíl částic pod 64 µm je 100 %. Přírodní pucolán z oblasti Milos obsahuje 84,2 % hydraulických oxidů, 2 % oxidu vápenatého a kumulativní podíl částic pod 64 µm je 95,9 %. Cihelný prach obsahuje nejméně hydraulických oxidů (71,4 %), nejvyšší množství oxidu vápenatého (16,5 %) a kumulativní podíl částic pod 64 µm je 88,1 %. S rostoucím množstvím hydraulických oxidů, se snižujícím se množstvím oxidu vápenatého a se stoupajícím množstvím jemných částic se zvyšuje pucolánová aktivita.

Tironi at al. [42] se zabývali pucolánovou aktivitou kaolinitických jílů. Závěrem jejich práce bylo, že nejvyšší pucolánovou aktivitu vykazovaly jíly, jejichž struktura byla před kalcinací neuspořádaná a měly vysoký a střední obsah kaolinitu. Po kalcinaci se tyto jíly s vysokou pucolánovou aktivitou vyznačovaly velkým měrným povrchem a velkým objemem pórů o velikosti 20 až 100 nm. Jíly, které se před kalcinací měly uspořádanou strukturou, dosahovaly nižší pucolánové aktivity i přes vysoký obsah kaolinitu. Nejnižší pucolánové aktivity dosahoval jíl, jenž měl před kalcinací uspořádanou strukturu, obsahoval nejméně

kaolinitu, vyznačoval se velkým podílem hrubých pórů a měl vysoký obsah alkalických nečistot.

6.1 Zvyšování pucolánové aktivity pálených jílů

Existují metody, které vedou ke zvyšování pucolánové aktivity pucolánů. Tyto metody mohou být rozděleny na tři skupiny: tepelné, mechanické a chemické metody [8].

Tepelné metody aktivace pucolánů lze rozdělit do dvou kategorií: kalcinace pucolánů a tepelné vytvrzování past, které obsahují pucolány [8]. Pticen et al. [43] uvádí, že plavený kaolin se svými specifickými vlastnostmi může být reaktivní už po speciálním sušení v oblasti teplot asi 100 až 500 °C po dobu od několika minut až po cca 30 minut. Touto úpravou se dosáhne pucolánová aktivita v rozmezí asi 600 až 1000 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu. Autoři dále uvádějí, že vysokoteplotní kalcinací nad cca 600 °C, zpravidla podle doby prodlení, formy vypalovaného plaveného kaolinu a způsobu kalcinace při teplotě asi 800 až 1050 °C, lze získat vysoce reaktivní metakaoliny s pucolánovou aktivitou často vysoko nad 1200 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu, v některých případech až 1700 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu.

Mechanické metody spočívají ve zvýšení reaktivity křemičitých materiálů, jako je např. křemen, který není považován za zdroj aktivního pucolánu tím, že jsou rozemlety do ultra jemných prášků. V důsledku dlouhodobého mletí se na povrchu částic vytvoří narušená reaktivní vrstva, která způsobí aktivitu daného materiálu [8]. Literatura [43] uvádí, že pucolánovou aktivitu je možné rovněž zvyšovat technologickou úpravou suroviny. Množství kaolinitu v surovém kaolinu lze zvyšovat i částečným odtříděním balastních látek například za sucha.

Askarinejad et al. [8] se zabývali přípravou pucolánů s nanostrukturou z přírodních pucolánů pomocí sonochemické reakce. Tyto pucolány se připravují z přírodních pucolánů, které jsou rozdispergované ve vodě a ethanolu, a poté jsou vystaveny ultrazvukovým vlnám. Pucolány s nanostrukturou připravené pomocí sonochemické reakce mají totožné mineralogické složení jako přírodní pucolány, které nebyly vystaveny sonochemické reakci, obsahují částice o velikosti 20 až 70 nm. Pucolány s nanostrukturou a přírodní pucolány byly smíchány s hydroxidem vápenatým v poměru 1 : 1 a pomocí DTA analýzy byla stanovena spotřeba hydroxidu vápenatého v pucolánové reakci. U pucolánů připravených pomocí sonochemické reakce byla spotřeba hydroxidu vápenatého vyšší než u přírodního pucolánu. Vystavení přírodních pucolánů sonochemické reakci tedy vede ke zvýšení jejich pucolánové aktivity. Reaktivita pucolánů s nanostrukturou byla autory ještě ověřena přípravou

cementových malt s těmito pucolány. Takto připravené malty dosahovaly vyšších pevností v tlaku než cementové malty, které obsahovaly přírodní pucolány.

7 Vápenné malty modifikované pálenými jíly

Tyto malty jsou tvořeny vzdušným vápnem ve formě vápenné kaše nebo pevným vápenným hydrátem, jemně mletými pálenými jíly, které jsou součástí pojiva, protože se účastní pucolánové reakce, i plniva (kameniva).

7.1 Vytváření pevné struktury vápenných malt modifikovaných pálenými jíly

Vytváření pevné struktury vápenných malt modifikovaných pálenými jíly závisí na mnoha faktorech. Mezi tyto faktory lze zařadit: druh páleného jílu a jeho pucolánovou aktivitu, velikost zrn, kvalitu použitého vápenného hydrátu, teplotu okolního vzduchu, relativní vlhkost vzduchu a parciální tlak CO_2 [2].

U těchto malt současně probíhají dva konkurenční děje – karbonatace hydroxidu vápenatého a pucolánová reakce. Nejdůležitějším faktorem pro pucolánovou reakci je přítomnost páleného jílu (pucolánu), jeho složení a distribuce velikosti jeho částic. Při stejném složení pálených jílů bude výsledek reakce za určitou dobu rozdílný v závislosti na velikosti zrn páleného jílu. Rychlost reakce se s časem zpomaluje, protože roztok hydroxidu vápenatého musí difundovat k nezreagovanému povrchu vrstvou reakčních produktů vzniklých na povrchu zrn pálených jílů. U velkých zrn tedy zůstane část pucolánu v původní nezreagované formě. Složení pálených jílů je pro pucolánovou reakci neméně důležité. Amorfní oxid křemičitý a amorfní bezvodé hlinitokřemičitany reagují snadno s hydroxidem vápenatým. Naopak jíly pálené na teplotu nad 1000 °C nejsou vhodné, protože produkty pálení jílů nejsou reaktivní [2, 34].

Hydroxid vápenatý reaguje s oxidem uhličitým za vzniku uhličitanu vápenatého. K reakci pálených jílů s hydroxidem vápenatým je potřebná voda, která s hydroxidem vápenatým vytvoří roztok, čímž vznikají hydratované produkty. Karbonatační reakce probíhá největší rychlostí při 70 až 95 % relativní vlhkosti vzduchu. Pokud je malta vlivem okolních podmínek vysušena a relativní vlhkost okolního vzduchu je velmi nízká, rychlost pucolánové i karbonatační reakce je velmi pomalá [2].

7.2 Vlastnosti vápenných malt modifikovaných pálenými jíly

Použití pálených jílů ve vápenných omítkách vede ke zlepšení celé řady vlastností těchto omítkových malt, zejména ke zvýšení tlakových a ohybových pevností. Pálené jíly zvyšují odolnost vůči povětrnostním vlivům, dochází tedy k prodloužení trvanlivosti omítek. Dále

v těchto omítkách dochází ke snížení rizika tvorby výkvětů a zvýšení odolnosti vůči zmrazování [44].

Özkaya a Böke [45] prováděli analýzu vzorků omítek ze stěn chrámu Serapis ve městě Pergamon v Turecku. Výsledkem jejich analýzy bylo, že historické omítky byly tvořeny vápnem, hrubým kamenivem a jemným kamenivem, které se vyznačovalo pucolánovými vlastnostmi. Typické pro tyto omítky byla vysoká pórovitost, jejich pevnost v tlaku dosahovala hodnot kolem 6,6 MPa a jejich modul pružnosti vykazoval hodnotu 630,6 MPa.

Uğurlu a Böke [34] studovali vliv vnitřního klimatu v objektu několika teplých lázní v Izmiru na vlastnosti historických vápenných malt s cihelným střepem. Stanovili základní fyzikální vlastnosti, chemické a mineralogické složení, mikrostrukturu a hydraulické vlastnosti zbytků interiérových omítek. Dochované zbytky omítek vykazovaly dostatečnou pevnost a přídržnost k podkladu i přesto, že jejich životní cyklus se odehrával ve vlhkých a horkých podmínkách. Význačná trvanlivost byla způsobena právě přítomností drceného cihelného střepu, který s vápnem vytvořil pevné a odolné pojivo.

Böke et al. [24] se zabývali analýzou vápenných omítek s cihelným prachem pocházejících z osmanských lázní postavených ve 14. a 15. století ve městech Edirne a Bursa v Turecku. Tyto omítky vykazovaly kompaktní vzhled, byly složeny převážně z vápence, křemene a živců. DTA analýza potvrdila přítomnost hydratovaných křemičitanů a hlinitanů. Zkoumané omítky vykazovaly pevnost v tlaku nad 10 MPa. Dochování těchto omítek je způsobeno přítomností cihelného prachu, který v kombinaci s vápnem zajistil omítkám značné prodloužení jejich životnosti.

Baronio a Binda [10] zkoumali úlohu cihelného střepu ve vápenných maltách. Zjistili, že cihelný střep, který měl pucolánové vlastnosti, měl na styku s pojivem zreagovanou vrstvu. Nicméně, i cihelný střep, který nevykazoval pucolanitu, ovlivňoval vlastnosti malty. Malta byla kompaktní a pevnější než malta vyrobená pouze z vápenné kaše, a to i v případě velmi silných vrstev.

Černý et al. [46] zkoumali vliv cihelného prachu a metakaolinu na mechanické, tepelné a vlhkostní vlastnosti vápenných omítek. Připravili omítky, které obsahovaly vápno a cihelný prach nebo metakaolin v poměru 1 : 1. Přídavkem cihelného prachu nebo metakaolinu do vápenných omítek docházelo k nárůstu pevností ve srovnání s referenční maltou, která neobsahovala pucolány. Autoři uvádějí, že čistě vápenná omítka má vhodné tepelné a vlhkostní vlastnosti, které jsou vhodné pro aplikaci na historické stavby. U omítky s cihelným prachem nedošlo k ovlivnění tepelných vlastností, které byly srovnatelné s omítkou čistě vápennou. Omítka obsahující metakaolin dosahovala nižší tepelné vodivosti a nižšího koeficientu tepelné roztažnosti než vápenná omítka. Snížení tepelné vodivosti u malty s metakaolinem je zřejmě důsledkem toho, že metakaolin je porézní materiál a zvyšuje pórovitost matrice omítky. Difúzní odpor pro vodní páru byl u omítky obsahující cihelný prach nižší než u omítky vápenné, tedy lepší. U omítky s metakaolinem byl difúzní odpor pro vodní páru srovnatelný s vápennou omítkou. Autoři uvádějí, že tyto výsledky jsou pozitivní, jelikož nízká hodnota difúzního odporu je charakteristická pro vápenné omítky. Dále autoři uvádějí výsledky sorpce vodní páry zkoumaných omítek. Sorpce vodní páry byla u omítky s obsahem cihelného prachu srovnatelná s vápennou omítkou. U omítky, která obsahovala metakaolin, byla sorpce vodní páry vyšší, což je dle autorů opět spojeno s tím, že metakaolin je porézní materiál, který zvyšuje pórovitost omítky. Autoři uvádějí, že vyšší sorpce vodní páry u omítky s metakaolinem by byla výhodná pro použití pro vnitřní omítky, kde by tato omítka regulovala množství vodní páry v interiéru. U exteriérových omítek by vyšší sorpce vodní páry vedla k akumulaci vody v porézním systému omítky, což by zejména v kombinaci s teplotami pod 0 °C nebylo pozitivní. Autoři také ověřovali vlhkostní vodivost a vlhkostní roztažnost připravených omítek. Vlhkostní vodivost u omítky s cihelným prachem byla srovnatelná s omítkou vápennou. Vlhkostní vodivost u omítky s metakaolinem byla nižší i přes vyšší pórovitost této omítky. Tato vlastnost může zajistit pomalejší transport vody ve hmotě omítky. Vlhkostní roztažnost se zhoršila u omítek s obsahem cihelného prachu i metakaolinu ve srovnání s vápennou maltou. Vyšší vlhkostní roztažnost znamená vyšší vlhkostní stres a vyšší nároky na mechanické vlastnosti.

Aggelakopolou et al. [47] zkoumali vlastnosti vápenných malt modifikovaných metakaolinem. Autoři připravili malty, které byly složeny z vápenného hydrátu, metakaolinu a písku frakce 0 – 2 mm. Poměr pojiva ku plnivu byl v těchto maltách 3 : 7 a poměr vápenného hydrátu a metakaolinu byl v těchto maltách 1 : 1, 2 : 1, 5 : 1 a 11 : 1. Autoři u zkoumaných malt provedli DTA analýzu, stanovili porozitu, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku statický modul pružnosti. U malt byl také stanoven obsah vzduchu, který se u všech připravených malt pohyboval v rozmezí 2,5 až 3 %. Výsledky DTA analýzy po 1 měsíci vytvrzování malt ukázaly, že produkt obsahuje CSH, C₂ASH₈ a C₄AH₁₃ fáze. Tyto produkty pucolánové reakce byly v maltách detekovány i po 12 měsících vytvrzování. Obsah hydroxidu vápenatého se časem v maltách snižuje, po 12 měsících vytvrzování malt nebyl identifikován. Po 12 měsících vytvrzování malt byla zjištěna přítomnost uhličitanu vápenatého, který vznikl v důsledku karbonatace vápenného hydrátu a metakaolinu 1 : 1 a 2 : 1 se kumulativní objem pórů a otevřená pórovitost v období 1 až 3 měsíců vytvrzování zvyšovaly.

80 % pórů vykazovalo velikost pórů pod 0,1 μm. U malt s poměrem vápenného hydrátu a metakaolinu 5 : 1 a 11 : 1 se kumulativní objem pórů v období 1 až 6 měsíců vytvrzování zvyšoval, a poté docházelo k jeho poklesu. Otevřená pórovitost se u těchto malt během vytvrzování zvyšovala a 70 % pórů vykazovalo velikost pórů nad 0,1 μm. Autoři dále zjistili, že nejvyšších pevností dosahovaly malty s poměrem vápenného hydrátu a metakaolinu 1 : 1, čím malty obsahovaly méně metakaolinu, tím se jejich pevnosti více snižovaly. V období 1 až 3 měsíců vytvrzování malt dochází k nárůstu pevností u všech zkušebních malt a poté se pevnosti malt snižují. Autoři vyslovili domněnku, že tato ztráta pevnosti by mohla být spojena s mikropraskáním v důsledku smršťování. Všechny malty vykazovaly nízké hodnoty statického modulu pružnosti, pravděpodobně také v důsledku mikropraskání.

Vejmelková et al. [48] studovali vliv páleného lupku na vlastnosti vápenných malt. Vápenný hydrát v maltách nahrazovali 20 % páleného lupku s různou velikostí zrna. Malty, které obsahovaly pálený lupek, vykazovaly výrazné zlepšení pevností v porovnání s maltou, která obsahovala pouze vápenný hydrát. Také došlo k výraznému zlepšení mrazuvzdornosti u malt s obsahem metalupku. Tyto malty také měly o 30 % nižší absorpci vody a vodní páry než čistě vápenné malty. Nejlepších výsledků dosahovala malta obsahující pálený lupek s průměrnou velikostí částic 4 µm. Autoři vyslovili domněnku, že u menších částic dochází k lepší reakci křemičitanů a hlinitanů s vápenatými ionty, což vede k efektivnější tvorbě produktů pucolánové reakce.

7.3 Degradace vápenných malt modifikovaných pálenými jíly

Ve vápenných maltách, které jsou modifikované pálenými jíly a pojivo je tvořeno z produktů karbonatace vápna (CaCO₃) a produktů pucolánové reakce (C₄AH₁₃, C₃AH₆, C₂ASH₈ a CSH), probíhá zpočátku degradace jako ve vápenných maltách, později dojde k napadení produktů pucolánové reakce [2].

Pojivem ve vápenných maltách je uhličitan vápenatý, který je ve vodě téměř nerozpustný (rozpustnost CaCO₃ je 1,4 mg ve 100 g vody při 20 °C). Odolnost uhličitanu vápenatého vůči působení kyselých plynů z ovzduší je velmi malá. Dochází k rozkladu pojiva, za vzniku rozpustnějších sloučenin a k následnému vymývání produktů rozkladu ze zatvrdlé malty dešťovou vodou. Tím se zatvrdlá malta ochuzuje o pojivo a při překročení hranice soudržnosti se rozpadá. K rozkladu uhličitanu vápenatého může dojít při reakci s oxidem uhličitým, kdy proběhne reakce, která produkuje rozpustný hydrogenuhličitan vápenatý. Reakce je vratná, za vhodných podmínek dojde k rozkladu rozpustného hydrogenuhličitanu ze zatvrdlé

malty, pak dochází ke snižování obsahu pojiva v maltě a tvorbě pevné vrstvy na povrchu tzv. zkamenělé vápno nebo se zatvrdlá malta rozpadá [2].

S oxidem siřičitým za přítomnosti vlhkosti se uhličitan vápenatý rozkládá za vzniku siřičitanu vápenatého, který se následnou reakcí oxiduje na síran vápenatý. Vytvořený sádrovec má velký molární objem a za vhodných vlhkostních podmínek může vykrystalizovat do velkých krystalů, které vyvolají tlakem na stěny pórů napětí ve hmotě zatvrdlé malty, jež se může projevit jejím poškozením. V mnohých případech se na povrchu omítky tvoří sulfatovaná vrstvička, která povrch zpevňuje. Může však také dojít k jejímu odloupnutí vlivem napětí, vyvozených vlivem rozdílné pevnosti povrchové vrstvy a vrstvy nepoškozené omítky a jejich reakce na vlhkostně teplotní podmínky. Reakce s oxidem sírovým, který reaguje s vodou na kyselinu sírovou, má stejné následky jako reakce předchozí. S oxidy dusíku v přítomnosti vody vzniká převážně kyselina dusičná a dochází ke vzniku dobře rozpustného dusičnanu vápenatého, který může být ze zatvrdlé malty vyplaven dešťovou vodou [2].

Produkty pucolánové reakce C₄AH₁₃, C₃AH₆, C₂ASH₈ a CSH jsou poškozovány kyselými složkami obsaženými v okolním vzduchu nebo aerosoly roztoků. Tyto produkty reagují s oxidem uhličitým velmi složitými reakčními mechanizmy. Tyto reakce vedou ke vzniku hydratovaného oxidu křemičitému SiO2·nH2O a hydroxidu hlinitého Al(OH)3 ve formě gibbsitu. Ovšem při studiu starověkých malt, které jsou tvořeny vápnem a pucolány, bylo zjištěno, že malty obsahují vápenaté zeolity phillipsitu tyto typu 3CaO·3Al₂O₃·10SiO₂·12H₂O, ale také sloučeniny s alkalickou složkou, sodíkem nebo draslíkem. Tyto sloučeniny se vyznačují vysokou stabilitou proti působení agresivních látek. Důkazem jejich stability je jejich nález ve starověkých pojivech [2].

Rozpustné složky kameniva mohou byt vyluhovány čistou vodou, např. sádrovec, který je obsažen v některých píscích (ropzpustnost CaSO₄· 2H₂O je 256 mg ve 100 g vody při 20 °C). Degradace kameniva může být také vyvolána kyselými roztoky, agresivním oxidem uhličitým a alkáliemi, kterými je poškozováno uhličitanové kamenivo – vápenec a dolomit. Pyrit FeS₂ obsažený v kamenivu je v zásaditém prostředí malt oxidován na síran železitý Fe₂(SO₄)₃, který po čase hydrolyzuje za vzniku hydroxidu železitého Fe(OH)₃ a kyseliny sírové H₂SO₄, což se projeví tvorbou izolovaných skvrn v původních místech výskytu pyritu. Zatvrdlé malty mohou být také poškozovány alkáliovým rozpínáním kameniva, které nastává ve chvíli, kdy je v kamenivu přítomen oxid křemičitý ve formě kompaktního xerogelu, alkálie a dostatečná vlhkost. Na povrchu zrn kameniva vzniká gel s větším objemem než původní xerogel a dochází ke vzniku trhlin [2].

8 Cíl práce

Disertační práce byla zaměřena na vývoj, přípravu a studium vlastností vápenných malt, ve kterých je část vápna nahrazena pálenými jíly. Jde o pálené jíly, které jsou odpadem z primární výroby – cihelný prach je vedlejším produktem při výrobě kalibrovaných cihelných výrobků, broušením se cihly upravují za účelem dosažení přesnějších rozměrů. Se zvyšující se produkcí takto kalibrovaných výrobků se zvyšuje i odpad z této technologie. Tvoří ho velmi jemný prach, který je někdy využíván jako ostřivo v původní keramické technologii. Z důvodu jiných než požadovaných vlastností na vstupní suroviny keramických výrobků se tento odpad často stává ve výrobní technologii nevyužitelným. Výroba vápna je spojena s vysokou energetickou náročností, a také s nadměrnou produkcí CO_2 do ovzduší, následkem toho je dnes tendence tyto negativní jevy eliminovat, tj. snižovat spotřebu energie a produkci CO_2 při technologických procesech. Jednou z cest jsou modifikované vápenné malty, v nichž je část vápna nahrazena silikátovými příměsemi, např. odpadem z výroby cihlářského zboží (cihelný prach), nebo pálenými jíly, které jsou cíleně vyráběny – metalupek a bentonity.

Hlavním cílem disertační práce bylo sledování vlivu pálených jílů na vlastnosti vápenných malt jimi modifikovaných. Úkolem bylo zhodnocení vhodnosti pálených jílů k pucolánové reakci a studium mechanických a fyzikálněchemických vlastností modifikovaných malt, v souvislosti s jejich mikrostrukturou a složením ztvrdlého pojiva. Pro zhodnocení reaktivity pálených jílů stanovit pucolánovou aktivitu, a také faktory, které pucolánovou aktivitu pálených jílů ovlivňují, např.: chemické složení, mineralogické složení, měrný povrch atd.

Na základě studia vlastností vápenných malt modifikovaných pálenými jíly vyhodnotit vhodnost receptur pro jejich použití.

Dosažené experimentální výsledky komplexně vyhodnotit a vyjádřit přínos pro praxi a pro rozvoj vědní disciplíny – stavebně materiálového inženýrství.

9 Metodika práce

Experimentální část této práce je členěna na čtyři etapy, které jsou níže popsány a schematicky vyjádřeny.

9.1 I. ETAPA

Stěžejním krokem první etapy byl výběr vhodných vstupních surovin, zejména pálených jílů. Součástí této etapy bylo stanovení charakteristických vlastností vybraných vstupních složek a také hodnocení reaktivity pálených jílů. Charakteristické vlastnosti pálených jílů byly hodnoceny na základě stanovení jejich pucolánové aktivity, mineralogického složení, obsahu amorfní fáze, chemického složení, měrného povrchu, měrné hmotnosti, granulometrie a provedení diferenční termické analýzy u nevypálených jílů. U kameniva bylo stanoveno mineralogické složení a granulometrie. U pojiva bylo stanoveno chemické složení, měrný povrch, měrná hmotnost a granulometrie.

9.2 II. ETAPA

V této etapě byly navrženy receptury na výrobu zkušebních malt. Jako pojivo bylo použito vápno ve formě vápenného hydrátu CL 90-S, které bylo nahrazováno pálenými jíly v množství 10, 20, 30 a 40 %. Pálené jíly zahrnovaly cihelný střep z různých zdrojů, metalupek a bentonity. Jako plnivo (kamenivo) byl použit křemenný písek. Množství pojiva k plnivu bylo v poměru 1 : 4. Čerstvé malty byly ukládány do forem velikosti 40×40×160 mm. Dále bylo sledováno chování čerstvých malt, a to prostřednictvím stanovení konzistence čerstvých malt, stanovení objemové hmotnosti čerstvých malt a stanovení doby zpracovatelnosti čerstvých malt. V další části této etapy byly sledovány vlastnosti zatvrdlých malt. U zatvrdlých malt byla hodnocena objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, nasákavost, pórovitost a byla také stanovena pucolánová aktivita pálených jílů z pevností zatvrdlých malt.

9.3 III. ETAPA

V této etapě byly vybrány optimální receptury na základě výsledků z druhé etapy. Byly vyrobeny další sady zkušebních malt a hodnocení jejich vlastností bylo dále rozšířeno o hodnocení dalších technologických, fyzikálních a mechanických vlastností, včetně mikrostruktury. Byl stanoven obsah vzduchu v čerstvých maltách. Fyzikální a mechanické vlastnosti byly hodnoceny prostřednictvím stanovení součinitele difúzního odporu, kapilární vzlínavosti, přídržnosti, mrazuvzdornosti a smrštění. Mikrostruktura byla zkoumaná pomocí

elektronové mikroskopie, diferenční termické analýzy, rentgenové difrakční analýzy a porozimetrie.



Obr. 1 Schematické znázornění I. etapy disertační práce

9.4 IV. ETAPA

Ve IV. etapě byla na základě výsledků vybrána optimální receptura ze III. etapy a tato vybraná receptura byla modifikována éterem celulózy, také referenční zkušební malta byla modifikovaná éterem celulózy. Byly vyrobeny zkušební malty, u kterých byly hodnoceny stejné vlastnosti jako ve druhé etapě a třetí etapě. Tyto vlastnosti pak byly srovnány s vlastnostmi zkušebních malt, které nebyly modifikovány éterem celulózy.



Obr. 2 Schematické znázornění II. etapy disertační práce


Obr. 3 Schematické znázornění III. etapy disertační práce



Obr. 4 Schematické znázornění IV. etapy disertační práce

9.5 Použité metody

9.5.1 Pucolánová aktivita

Pucolánová aktivita pálených jílů byla stanovena pomocí Chapelleho testu, který slouží pro posouzení schopnosti pucolánů reagovat s Ca(OH)₂. Metoda je založena na reakci pucolánu s hydroxidem vápenatým a stanovení nezreagovaného množství hydroxidu vápenatého odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové v přítomnosti sacharózy.

Postup stanovení:

- Do autoklávu o objemu 80 ml se naváží přežíhnutý CaO a pucolán a přidá se destilovaná voda neobsahující CO₂.
- Autokláv se vloží do sušárny a zahřívá se na 93 °C za současného míchání na magnetické míchačce po dobu 24 hodin.
- 3. Po vyjmutí, ochlazení a otevření autoklávu se obsah reakční nádoby přelije do Erlenmayerovy baňky, autokláv je do téže baňky vypláchnut roztokem sacharózy.
- Roztok je poté zfiltrován do suché nádoby a obsah nezreagovaného Ca(OH)₂ se stanoví sacharátovou metodou.
- 5. Tento postup je vždy doplněn slepým pokusem.
- 6. Pucolánová aktivita se vyjádří jako množství Ca(OH)₂, který zreagoval s 1 g pucolánu.

9.5.2 Chemické složení

Chemické složení pálených jílů a pojiva bylo stanoveno pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF). Stanovení chemického složení pálených jílů bylo prováděno automatickým sekvenčním spektrometrem PANalytical Axios 2,4 kW s Rh anodou a průtokovým proporcionálním detektorem. Spektra byla získána a vyhodnocena pomocí SUPERQ software V4.0.

9.5.3 Mineralogické složení

Mineralogické složení pálených jílů, omítkového písku a zatvrdlých malt bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Byla prováděna na difraktografu PHILIPS PW 1130 se stabilní vlnovou délkou Cu-anody = 1,5405 Å, napětí 40 kV, proud 25 mA a na difraktografu PANalytical Empyrean se stabilní délkou Cu-anody = 1,5406 Å, napětí 40 kV, proud 40 mA.

9.5.4 Obsah amorfní fáze

Obsah amorfní fáze pálených jílů byl stanoven pomocí difraktometru Bruker D8.

9.5.5 Měrný povrch

Měrný povrch pálených jílů a pojiva byl stanoven metodou dynamické desorpce dusíku při -196 °C. Měření bylo provedeno na chromatografu CHROM4.

9.5.6 Měrná hmotnost

Měrná hmotnost pálených jílů a vápenného hydrátu byla stanovena pyknometricky.

Výpočtový vztah:

$$\rho_m = \frac{m}{m - (m_1 - m_2)} \cdot 1000 \, [kg \cdot m^{-3}] \tag{12}$$

 ρ_m – měrná hmotnost zatvrdlé malty [kg·m⁻³]

m – hmotnost navážky [g]

m1 – hmotnost pyknometru s navážkou a vodou [g]

m2 – hmotnost pyknometru s vodou [g]

9.5.7 Granulometrie

Analýza velikost částic pálených jílů a pojiva byla stanovena laserovým analyzátorem Mastersizer 2000 Ver. 5.60. Stanovení velikosti částic omítkového písku bylo provedeno sítovým rozborem podle normy ČSN EN 933-1 Zkoušení geometrických vlastností kameniva – Část 1: Stanovení zrnitosti – Sítový rozbor [50].

9.5.8 Konzistence

Konzistence čerstvých malt byla zkoušena podle normy ČSN EN 1015-3 Zkušební metody malt pro zdivo – Část 3: Stanovení konzistence čerstvé malty (s použitím střásacího stolku) [51].

9.5.9 Objemová hmotnost

Objemová hmotnost čerstvých malt byla zkoušena podle normy ČSN EN 1015-6 Zkušební metody malt pro zdivo – Část 6: Stanovení objemové hmotnosti čerstvé malty [52]. Objemová hmotnost zatvrdlé malty byla zkoušena podle normy ČSN EN 1015-10 Zkušební metody malt pro zdivo – Část 10: Stanovení objemové hmotnosti suché zatvrdlé malty [53].

9.5.10 Obsah vzduchu

Obsah vzduchu v čerstvé maltě byl zkoušen podle normy ČSN EN 1015-7 Zkušební metody malt pro zdivo – Část 7: Stanovení obsahu vzduchu v čerstvé maltě [54].

9.5.11 Zpracovatelnost

Zpracovatelnost čerstvé malty byla zkoušena podle normy ČSN EN 1015-9 Zkušební metody malt pro zdivo – Část 9: Stanovení doby zpracovatelnosti a času pro úpravu čerstvé malty [55].

9.5.12 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku

Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt byla zkoušena podle normy ČSN EN 1015-11 Zkušební metody malt pro zdivo – Část 11: Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku [56].

9.5.13 Nasákavost

Nasákavost zatvrdlých malt byla zkoušena ponořením zkušebních těles do vody na dobu 24 hodin při atmosférickém tlaku a poté bylo zkušební těleso vysušeno do konstantní hmotnosti.

Výpočtový vztah:

$$N = \frac{m_m - m_s}{m_s} \cdot 100 \, [\%] \tag{13}$$

N – nasákavost [%]

m_m-hmotnost zkušebního tělesa ponořeného ve vodě [g]

m_s – hmotnost zkušebního tělesa vysušeného do konstantní hmotnosti [g]

9.5.14 Pórovitost

Pórovitost zatvrdlých malt byla stanovena výpočtem na základě zjištěných hodnot objemových hmotností zatvrdlých malt a jejich měrné hmotnosti.

Výpočtový vztah:

$$PS = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_m}\right) \cdot 100 \,[\%] \tag{14}$$

PS – pórovitost [%]

 ρ – objemová hmotnost zatvrdlé malty [kg·m⁻³]

 $\rho_m - m \check{e} rn \acute{a} \ hmotnost \ zatvrdl\acute{e} \ malty \ [kg \cdot m^{-3}]$

$$\rho_m = \frac{m}{m - (m_1 - m_2)} \cdot 1000 \, [kg \cdot m^{-3}] \tag{15}$$

 ρ_m – měrná hmotnost zatvrdlé malty [kg·m⁻³]

m – hmotnost navážky [g]

m1 – hmotnost pyknometru s navážkou a vodou [g]

m₂ – hmotnost pyknometru s vodou [g]

9.5.15 Pucolánová aktivita stanovená z pevností zatvrdlých malt

Pucolánová aktivita z pevností zatvrdlých malt byla stanovena výpočtem na základě zjištěných hodnot pevností v tlaku zatvrdlých malt modifikovaných pucolánem a zatvrdlé malty referenční.

Výpočtový vztah:

$$PA = \frac{R_{c,mod}}{R_{c,ref}} \tag{16}$$

PA – pucolánová aktivita

R_{c,puc} – pevnost v tlaku malty modifikované pucolánem [MPa]

R_{c,ref} – pevnost v tlaku malty referenční [MPa]

9.5.16 Kapilární vzlínavost

Kapilární vzlínavost byla u zatvrdlých malt zkoušena tak, že zkušební těleso bylo rozříznuto na půl, povrch těles (kromě spodní a horní plochy) byl opatřen parotěsnou zábranou. Takto ošetřené zkušební těleso bylo zavěšeno na závěs. Menší plocha zkušebního tělesa byla ponořena do vody tak, že vodní hladina sahala 1 mm nad hranu zkušebního tělesa. Pomocí záznamového zařízení byl v pravidelných časových intervalech sledován hmotnostní přírůstek vody.

9.5.17 Přídržnost

Přídržnost zatvrdlých malt byla stanovena podle normy ČSN EN 1015-12 Zkušební metody malt pro zdivo – Část 12: Stanovení přídržnosti zatvrdlých malt pro vnitřní a vnější omítky k podkladu [57].

9.5.18 Součinitel difúzního odporu

Pro stanovení součinitele difúzního odporu pro vodní páru zatvrdlých malt byla vyrobena kruhová zkušební tělesa o průměru 100 mm a tloušťce 20 mm. Byla zvolena metoda "suché" misky, kdy miska pod vzorkem byla naplněna silikagelem, který vytváří prostředí s relativní vlhkostí vzduchu cca 5 % a miska je umístěna v exikátoru, ve kterém byla pomocí nasyceného roztoku chloridu sodného vytvořena relativní vlhkost vzduch 74,5 %. U zkušebních těles byly zjištěny rozměry a poté byla zkušební tělesa po svém obvodu natřena epoxidovým lakem, který zabrání průniku vodní páry bočními stranami vzorku a umístěna do misek, ve kterých byl silikagel. Otvor mezi miskou a zkušebním tělesem byl utěsněn modelovací hmotou. Misky se zkušebními tělesy byly zváženy a umístěny do exsikátoru. Misky se zkušebními tělesy byly váženy v pravidelných intervalech až do ustálení hmotnosti.

Výpočtové vztahy:

$$\delta = \frac{\Delta m \cdot d}{S \cdot \tau \cdot \Delta p_p} [S] \tag{17}$$

 δ – součinitel difúzní propustnosti vodní páry [s]

 $\Delta m - množství vodní páry prošlé zkušebním tělesem [kg]$

- d tloušťka zkušebního tělesa [m]
- S plocha zkušebního tělesa [m²]
- $\tau-\check{c}as$ odpovídající hmotnosti prošlé vodní páry [s]

 Δp_p – rozdíl parciálních tlaků pod zkušebním tělesem a prostředí nad vzorkem [Pa]

$$D = \frac{\delta \cdot R \cdot T}{M} [m \cdot s^{-1}] \tag{18}$$

D – součinitel difúze vodní páry $[m \cdot s^{-1}]$

 δ – součinitel difúzní propustnosti vodní páry [s]

R – univerzální plynová konstanta $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$

 $M - molární hmotnost vody [kg \cdot mol^{-1}]$

T – absolutní teplota [K]

$$\mu = \frac{D_a}{D}$$

 μ – součinitel difúzního odporu pro vodní páru

 D_a – součinitel difúze vodní páry ve vzduchu [m·s⁻¹]

D – součinitel difúze vodní páry [m·s⁻¹]

9.5.19 Mrazuvzdornost

Mrazuvzdornost zatvrdlých malt byla zkoušena podle normy ČSN 72 2452 Zkouška mrazuvzdornosti malty [58].

9.5.20 Smrštění

Smrštění zatvrdlých malt bylo stanoveno na základě měření rozměrů zkušebního tělesa po uložení do forem a poté po jejich odformování v pravidelných intervalech.

Výpočtový vztah:

$$S = \frac{l_0 - l_s}{l_0} \cdot 100 \, [\%] \tag{20}$$

S – smrštění [%]

 l_0 – délka zkušebního tělesa po uložení do formy [mm]

 l_s – délka zkušebního tělesa po vyschnutí malty [mm]

9.5.21 Velikost a objem mikropórů

Velikost a objem mikropórů v zatvrdlých maltách byly stanoveny rtuťovým porozimetrem Micromeritics PoroSizer 9310.

9.5.22 Studium mikrostruktury

Analýza mikrostruktury zatvrdlých malt byla studována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu MIRA3 TESCAN.

9.5.23 Diferenční termická analýza

Diferenční termická analýza byla provedena u nevypálených jílů a u zatvrdlých malt pomocí STAR SW 9.01 METTLER TOLEDO.

9.5.24 Zpracování výsledků

Průměrné hodnoty byly počítány ze všech naměřených hodnot pro každou maltu, resp. zkušební těleso.

(19)

Výpočtový vztah:

$$X = \frac{\sum x_i}{n} \tag{21}$$

X – průměrná hodnota

 $x_i - i\text{-}t\acute{a} \ hodnota$

n – počet měření

9.5.25 Výroba zkušebních malt

Ověření vlastností vstupních surovin, příprava a výroba zkušebních malt a studium vlastností těchto malt bylo realizováno v laboratořích Ústavu chemie. Výroba zkušebních malt probíhala ručně, postup výroby byl následující:

- nejdříve byly do mísící nádoby hmotnostně nadávkovány všechny suché komponenty,
- následně došlo k jejich homogenizaci v suchém stavu,
- poté byla do mísící nádoby hmotnostně nadávkována záměsová voda,
- proběhlo důkladné promísení zkušebních malt a byly studovány vlastnosti čerstvých malt.

Čerstvé malty byly ukládány do forem o velikosti $40 \times 40 \times 160$ mm a zhutněny na vibračním stolku. Malty tuhly ve formách po dobu 48 hodin. Poté byly zkušební malty odformovány a uloženy v laboratorních podmínkách při teplotě 21 ± 1 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 ± 5 %.

Poté byly u zkušebních malt stanovovány mechanické a fyzikální parametry a také byla studována mikrostruktura těchto malt, podle navržené metodiky disertační práce.

10 Výsledky I. ETAPY

10.1 Výběr vstupních složek

Na výrobu zkušebních malt bylo použito bílé vápno ve formě vápenného hydrátu CL 90-S (Carmeuse Czech Republic, s. r. o., Mokrá), omítkový písek frakce 0 - 4 mm (Českomoravský štěrk a. s., Hulín) obsahující nízký podíl jílových částic a záměsová voda, jejíž množství bylo voleno, tak aby rozliv čerstvé malty s použitím střásacího stolku byl 160 ± 5 mm.

Z pálených jílů byly vybrány cihelné prachy FL, FH, P15H, OH, DB, které pochází z oblasti Hevlína (FH, P15H a OH), Libochovic (FL) a Dolního Bukovska (DB) (Heluz cihlářský průmysl v. o. s., Hevlín, Libochovice, Dolní Bukovsko). Cihelný střep pocházející z Hevlína a z Dolního Bukovska se pálí na teplotu 900 °C. Cihelný prach pocházející z Libochovic se pálí na teplotu 780 °C. Dále byly vybrány bentonity BB z lokality Lutila (okres Žiar nad Hronom, SK) a BH z ložiska Rokle (Keramost a. s., Most), které byly vypáleny v laboratorních podmínkách na teplotu 840 °C podle normy ČSN 72 1565-4 Zkoušení cihlářských zemin. Vytváření, sušení a výpal zkušebních tělísek byly provedeny podle normy [59], a poté byly pomlety na vibračním mlýně po dobu 4 minut. Metalupek ML (ČLUZ a. s., Nové Strašecí) byl vypálen na teplotu 1150 až 1350 °C. 1350 °C.

10.2 Stanovení charakteristických vlastností vybraných vstupních složek

U všech vybraných vstupních složek byly stanoveny jejich charakteristické vlastnosti. U vápenného hydrátu bylo stanoveno chemické složení, měrný povrch, měrná hmotnost a granulometrie. U omítkového písku bylo stanoveno mineralogické složení a jeho granulometrie. U pálených jílů bylo stanoveno chemické složení, mineralogické složení, pucolánová aktivita, obsah amorfní fáze, měrný povrch, měrná hmotnost, granulometrie a u nevypálených jílů byla provedena diferenční termická analýza.

10.2.1 Chemické složení, měrný povrch, měrná hmotnost a granulometrie vápenného hydrátu

Chemické složení vápenného hydrátu je uvedeno v tabulce 1. Vápenný hydrát dosahuje hodnoty měrného povrchu 16,4 m²·g⁻¹ a jeho měrná hmotnost je 1,69 g·cm⁻³. V grafu na obrázku 5 je uvedena distribuce částic vápenného hydrátu. Vápenný hydrát vykazuje zrno $d_{10} = 2,556 \mu m$, zrno $d_{50} = 16,315 \mu m$ a zrno $d_{90} = 96,317 \mu m$.

	10	D. I Chemic	ke siozeni v	<u>upenneno n</u>	yaraia CL 9	0-5	
Složka	Al_2O_3	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Na ₂ O
Obsah [%]	0,871	94,819	0,106	0,534	0,523	0,044	0,230
Složka	P_2O_5	K ₂ O	SiO ₂	SO ₃	SrO	TiO ₂	
Obsah [%]	0,065	0,033	1,058	0,031	0,029	0,199	





Obr. 5 Distribuce částic vápenného hydrátu

10.2.2 Mineralogické složení a granulometrie omítkového písku

Mineralogické složení omítkového písku je uvedeno v grafu na obrázku 6. Omítkový písek obsahuje převážně křemen a také albit, anortit, ortoklas a biotit, obsahuje tedy i část živců a slíd. Křivka zrnitosti omítkového písku je uvedena v grafu na obrázku 7.



Obr. 6 Mineralogické složení omítkového písku



Obr. 7 Sítový rozbor omítkového písku

10.2.3 Chemické složení pálených jílů

Chemické složení pálených jílů FL, FH, P15H, OH, DB, BB, BH a ML je uvedeno v tabulce 2. Pálené jíly obsahují poměrně velké množství oxidu křemičitého od 52,7 do 66,3 % a oxidu hlinitého od 12 do 47 %. Množství oxidu železitého se pohybuje v rozmezí od 1,2 do 12,5 % a množství oxidu vápenatého je od 0,07 do 14 %. Ostatní oxidy se

		Tab.	2 Chemick	ké složení j	pálených j	ílů		
Obsah [%]	FL	FH	P15H	OH	DB	BB	BH	ML
Al ₂ O ₃	15,178	13,449	14,143	13,866	16,404	21,957	11,907	42,583
CaO	14,036	8,490	9,850	10,998	2,328	1,204	2,085	0,073
Fe ₂ O ₃	3,411	4,426	4,617	4,406	4,866	2,656	12,477	1,172
K ₂ O	2,769	2,695	2,856	2,775	2,251	0,777	0,597	0,548
MgO	1,649	2,891	3,090	0,998	1,418	1,247	2,331	0,152
MnO	0,045	0,040	0,045	0,042	0,082	0,013	0,017	0,000
Na ₂ O	0,266	0,802	0,888	0,838	0,730	0,141	0,036	0,050
P_2O_5	0,221	0,128	0,144	0,144	0,150	0,024	0,492	0,046
SiO ₂	53,093	52,657	55,252	53,634	60,888	66,338	53,807	53,997
SO ₃	1,110	0,576	0,666	0,610	0,216	0,000	0,000	0,244
TiO ₂	1,016	0,348	0,376	0,360	1,395	0,860	2,122	1,275

v pálených jílech vyskytují v množství do 3,1 %. Z chemického složení pálených jílů tedy vyplývá, že obsahují poměrně velké množství hydraulických oxidů od 70,5 do 97,8 %.

10.2.4 Mineralogické složení pálených jílů

Mineralogické složení pálených jílů FL, FH, P15H, OH, DB, BB, BH a ML je uvedeno v grafech na obrázcích 8 až 15. Mineralogické složení jednotlivých pálených jílů si je velmi podobné. Všechny pálené jíly obsahují ortoklas, kalcit, albit, křemen, muskovit, anortit a gehlenit. Pouze pálené jíly FL a ML neobsahují albit a pouze pálený jíl DB neobsahuje gehlenit. Rankinit obsahuje pouze cihelný prach FL a halloysit obsahuje cihelný prach DB. Mullit je přítomen pouze u páleného jílu ML, který byl vypálen na teplotu 1150 až 1350 °C. U ostatních pálených jílů se mullit nevyskytuje, neboť tyto pálené jíly byly vypáleny do teploty 900 °C, při této teplotě nedochází ke vzniku mullitu.



Obr. 8 Mineralogické složení páleného jílů FL



Obr. 9 Mineralogické složení páleného jílů FH



Obr. 10 Mineralogické složení páleného jílů P15H



Obr. 11 Mineralogické složení páleného jílů OH







Obr. 13 Mineralogické složení páleného jílu BB



Obr. 14 Mineralogické složení páleného jílu BH



Obr. 15 Mineralogické složení páleného jílu ML

10.2.5 Diferenční termická analýza nevypálených jílů

Difraktogramy nevypálených jílů FL, FH, P15H, OH, DB, BB, BH a ML, ze kterých byly připraveny pálené jíly, jsou uvedeny v grafech na obrázku 16 až 23. U nevypálených jílů, které jsou původcem cihelných prachů FL, FH, P15H, OH, DB, dochází kolem teploty 100 °C k ukončení uvolňování fyzikálně vázané vody, při 250 až 350 °C dochází k vyhořívání organických látek, např. papírenské kaly nebo piliny, které se užívají k vylehčování cihlářských výrobků. K dehydroxylaci jílových minerálů dochází při teplotě 450 až 600 °C (mezi 450 až 600 °C dochází k dehydroxylaci kaolinitu a mezi 500 až 600 °C dochází k dehydroxylaci kaolinitu a mezi 500 až 600 °C dochází k dehydroxylaci illitu). Kolem teploty 700 °C začíná docházet k rozkladu uhličitanu

vápenatého, jehož rozklad je ukončen zhruba za teploty 850 °C. Přítomnost uhličitanu vápenatého v cihelných praších také potvrdila mineralogická a chemická analýza těchto prachů. Nevypálený jíl, z kterého pochází cihelný prach DB, obsahuje menší množství uhličitanu vápenatého, což je patrné z difrakční termické analýzy i z chemické analýzy toho prachu, který obsahuje pouze 2,3 % oxidu vápenatého oproti zbývajícím cihelným prachům, které obsahují od 8,5 do 14 % oxidu vápenatého.



Obr. 16 DTA analýza páleného jílu FL



Obr. 17 DTA analýza páleného jílu FH



Obr. 18 DTA analýza páleného jílu P15H



Obr. 19 DTA analýza páleného jílu OH



Obr. 20 DTA analýza páleného jílu DB

U nevypálených bentonitů BB a BH dochází při teplotě 100 °C k uvolnění fyzikálně vázané vody. V teplotním intervalu 300 až 350 °C nedochází k endotermní prodlevě, nevypálené bentonity tedy neobsahují organické látky jako nevypálené jíly, ze kterých byly připraveny cihelné prachy. Při teplotě 420 až 590 °C dochází k dehydroxylaci jílových minerálů (mezi 450 až 600 °C dochází k dehydroxylaci kaolinitu a mezi 500 až 600 dochází k dehydroxylaci illitu). Za teploty 620 až 750 °C probíhá dehydroxylace montmorillonitu. Obsah uhličitanu vápenatého nebyl DTA analýzou potvrzen, ovšem z mineralogické analýzy je přítomnost CaCO₃ patrná a také chemická analýza potvrdila přítomnost CaCO₃. Obsah uhličitanu vápenatého je pravděpodobně příliš malý, aby byl DTA analýzou zaznamenán.



Obr. 21 DTA analýza páleného jílu BB



Obr. 22 DTA analýza páleného jílu BH

U nevypáleného metalupku ML dochází kolem 100 °C k uvolnění fyzikálně vázané vody. Z DTA analýzy metalupku je patrné, že neobsahuje organické látky a uhličitan vápenatý. Přítomnost uhličitanu vápenatého nebyla potvrzena difrakční rentgenovou analýzou, z chemické analýzy vyplývá, že metalupek obsahuje pouze 0,07 % oxidu vápenatého. V teplotním intervalu 450 až 700 °C u něj dochází k dehydroxylaci jílových minerálů (mezi 450 až 600 °C dochází k dehydroxylaci kaolinitu a mezi 500 až 600 dochází k dehydroxylaci illitu, za teploty 620 až 750 °C probíhá dehydroxylace montmorillonitu).



Obr. 23 DTA analýza páleného jílu ML

10.2.6 Granulometrie pálených jílů

V grafu na obrázku 24 je uvedena distribuce částic pálených jílů FL, FH, P15H, OH, DB, BB, BH a ML. Distribuce částic cihelných prachů FL, FH, P15H, OH, DB si je velmi podobná. Bentonity BB a BH vykazují odlišnou distribuci částic než cihelné prachy, a také distribuce částic metalupku ML se liší od rozložení částic cihelných prachů a bentonitů.

V tabulce 3 je uvedeno zastoupení velikosti částic pálených jílů FL, FH, P15H, OH, DB, BB, BH a ML. Nejjemnější pálený jíl je metalupek ML, který má zrno $d_{90} = 19\mu m$. Nejhrubější je cihelný prach FH, jež má zrno $d_{90} = 340 \mu m$. Ostatní pálené jíly vykazují zrno d_{90} v rozmezí od 109 do 222 μm .



Obr. 24 Distribuce částic pálených jílů

		<i>Tub. 5</i>	Zasioupeni	venkosn c	usiic puier	іусп јши		
	FL	FH	P15H	OH	DB	BB	BH	ML
d ₁₀ [µm]	1,95	1,986	1,913	1,789	2,768	3,170	3,159	1,715
d ₅₀ [µm]	16,375	18,057	13,926	14,314	22,993	44,472	45,955	6,531
d ₉₀ [µm]	95,635	340,794	109,213	183,459	129,181	188,342	222,527	19,039

Tab. 3 Zastoupení velikosti částic pálených jílů

10.2.7 Měrná hmotnost pálených jílů

V tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty měrné hmotnosti pálených jílů FL, FH, P15H, OH, DB, BB, BH a ML. Hodnoty měrné hmotnosti pálených jílů se od sebe liší velmi málo.

Tab. 4 Měrná hmotnost pálených jílů

1			oinosi pe	iich ych	jiin			
	FL	FH	P15H	OH	DB	BB	BH	ML
Měrná hmotnost [g·cm ⁻³]	2,53	2,68	2,78	2,71	2,67	2,56	2,45	2,57

10.2.8 Pucolánová aktivita pálených jílů

V tabulce 5 jsou uvedeny hodnoty pucolánové aktivity pálených jílů FL, FH, P15H, OH, DB, BB, BH a ML.

Tab. 5 Pucolánová aktivita pálených jílů								
	FL	FH	P15H	OH	DB	BB	BH	ML
Pucolánová aktivita [mg Ca(OH) ₂ /1 g pucolánu]	460	345	326	296	408	972	661	1247

10.2.9 Obsah amorfní fáze v pálených jílech

V tabulce 6 je uveden obsah amorfní fáze v pálených jílech FL, FH, P15H, OH, DB, BB, BH a ML.

Tab. 6 Obsah amorfní fáze v pálených jílech	
---	--

	FL	FH	P15H	OH	DB	BB	BH	ML
Obsah amorfní fáze [%]	72,13	65,36	64,27	63,66	67,84	85,16	80,27	95,16

10.2.10 Měrný povrch pálených jílů

V tabulce 7 jsou uvedeny hodnoty měrných povrchů pálených jílů FL, FH, P15H, OH, DB, BB, BH a ML

Tab. 7 Měrný povrch pálených jílů								
	FL	FH	P15H	OH	DB	BB	BH	ML
Měrný povrch [m ² ·g ⁻¹]	7,31	3,44	3,06	3,61	2,08	25,00	17,00	14,92

10.2.11 Vliv obsahu amorfní fáze, měrného povrchu a chemického složení pálených jílů na jejich pucolánovou aktivitu

V tabulce 8 je uvedena pucolánová aktivita, obsah amorfní fáze, měrný povrch, obsah hydraulických oxidů a obsah oxidu vápenatého pálených jílů FL, FH, P15H, OH, DB, BB, BH a ML.

Z uvedené tabulky je patrné, že na pucolánovou aktivitu pálených jílů má největší vliv obsah amorfní fáze. Se zvyšujícím se obsahem amorfní fáze v pálených jílech se zvyšuje i jejich pucolánová aktivita.

Na pucolánovou aktivitu pálených jílů má také vliv i hodnota jejich měrných povrchů. Pálené jíly FL, FH, P15H, OH a DB s nižší pucolánovou aktivitou (269 až 460 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu) vykazují nižší hodnoty měrného povrchu než pálené jíly BB, BH a ML s vyšší pucolánovou aktivitou (661 až 1247 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu), jež vykazují vyšší hodnoty měrného povrchu.

Také vyšší obsah hydraulických oxidů v pálených jílech přispívá k jejich vyšší pucolánové aktivitě. Opět pálené jíly FL, FH, P15H, OH a DB, které mají nižší pucolánovou aktivitu, vykazují nižší obsah hydraulických oxidů než pálené jíly BB, BH a ML s vyšší pucolánovou aktivitou a vyšším obsahem hydraulických oxidů. V případě vlivu obsahu hydraulických oxidů na pucolánovou aktivitu pálených jílů ale nelze vyjádřit přímou závislost mezi obsahem hydraulických oxidů.

Obsah CaO také ovlivňuje pucolánovou aktivitu pálených jílů. Pálené jíly FL, FH, P15H a OH vykazují obsah CaO v rozmezí 8,5 až 14 % a pálené jíly s vyšší pucolánovou aktivitou obsahují CaO v množství 0,1 až 2,1 %. Vyšší obsah CaO bude tedy pravděpodobně pucolánovou aktivitu pálených jílů snižovat. Z tohoto trendu se vymyká pouze pálený jíl DB, jež obsahuje 2,3 % CaO.

Pucolánová aktivita pálených jílů je tedy nejvíce ovlivněna obsahem amorfní fáze a na její hodnotu má vliv hodnota měrného povrchu a obsah hydraulických oxidů a oxidu vápenatého. Vzhledem k tomu, že pálené jíly neobsahují nereaktivní krystalické sloučeniny, kromě páleného jílu ML, jako je mullit či tridymit, což bylo dokázáno difrakční rentgenovou analýzou (viz kap. 10.2.4), a také diferenční termickou analýzou (viz kap. 10.2.5), nebyla pucolánová aktivita pálených jílů jejich přítomností ovlivněna.

	,		5 5 *		/ 1	1 1	5	
	FL	FH	P15H	OH	DB	BB	BH	ML
Pucolánová aktivita [mg Ca(OH)2/1 g pucolánu]	460	345	326	296	408	972	661	1247
Obsah amorfní fáze[%]	72,13	65,36	64,27	63,66	67,84	85,16	80,72	95,16
Měrný povrch [m ² ·g ⁻¹]	7,31	3,44	3,06	3,61	2,08	25,00	17,00	14,92
Obsah hydraulických oxidů [%]	71,70	70,50	74,00	71,90	82,20	91,00	78,20	97,80
Obsah CaO [%]	14,00	8,50	9,90	11,00	2,30	1,20	2,10	0,10

Tab. 8 Pucolánová aktivita, obsah amorfní fáze a měrný povrch pálených jílů

10.2.12 Vliv měrného povrchu pálených jílů na jejich pucolánovou aktivitu

Pálený jíl BB byl mlet ve vibračním mlýně po různou dobu 2, 4, 6, 8 a 10 minut, aby bylo u tohoto páleného jílu docíleno různých hodnot měrného povrchu, a poté byla u takto získaných zkušebních vzorků pálených jílů BB2, BB4, BB6, BB8 a BB10 stanovena pucolánová aktivita. Výsledky měrného povrchu a pucolánové aktivity jsou uvedeny v tabulce 9. Z uvedených hodnot je patrné, že čím déle byl pálený jíl BB mlet ve vibračním mlýně, tím se zvyšuje hodnota jeho měrného povrchu a se zvyšující se hodnotou měrného povrchu páleného jílu se zvyšuje jeho pucolánová aktivita. Lze tedy říci, že pucolánovou aktivitu pálených jílů lze zvyšovat jejich úpravou - zvýšením jejich měrného povrchu.

^	BB2	BB4	BB6	BB8	BB10
Doba mletí [min]	2	4	6	8	10
Měrný povrch [m²∙g⁻¹]	23	25	29	30	30
Pucolánová aktivita [mg Ca(OH) ₂ /1 g pucolánu]	906	972	998	1029	1045

Tab. 9 Vliv měrného povrchu pálených jílů na jejich pucolánovou aktivitu

10.2.13 Pucolánová aktivita v čase

Pucolánová aktivita byla stanovena u páleného jílu FH v čase, aby bylo zjištěno, kolik mg $Ca(OH)_2$ je pálený jíl schopen, při daném měrném povrchu, navázat. Pálený jíl byl ponechán ve styku se suspenzí $Ca(OH)_2$ po dobu 1, 2, 3, 4 a 5 dnů v autoklávu při teplotě 93 °C (viz kap. 9.5.1). Výsledky pucolánové aktivity uvádí tabulka 10. Z výsledků je patrné, že po třech dnech je reakce s $Ca(OH)_2$ u daného páleného jílu ukončena.

Z uvedených výsledků je patrné, že zvolená metoda stanovení pucolánové aktivity podává o pucolánové aktivitě pouze orientační hodnotu a skutečná hodnota pucolánové aktivity může být výrazně vyšší.

Tab. 10 Pucolánová aktivita v čase

Doba reakce [dny]	1	2	3	4	5
Pucolánová aktivita [mg Ca(OH) ₂ /1 g pucolánu]	345	485	554	556	556

11 Výsledky II. ETAPY

V této etapě byly navrženy receptury na výrobu zkušebních malt. Bylo sledováno chování čerstvých malt a v další části této etapy byly sledovány vlastnosti zatvrdlých malt.

11.1 Receptury a výroba zkušebních malt

Pro výrobu zkušebních malt byly navrženy receptury, jež jsou uvedeny v tabulce 11. Jako pojivo bylo použito vápno ve formě vápenného hydrátu CL 90-S, omítkový písek frakce 0 - 4 mm, pálené jíly FL, FH, P15H, OH, DB, BB, BH a ML a záměsová voda, jejíž množství bylo voleno tak, aby rozliv čerstvé malty s použitím střásacího stolku byl 160 ± 5 mm. Vlastnosti jednotlivých složek zkušebních malt jsou uvedeny v kapitole 10.2.

Vápenný hydrát byl ve zkušebních maltách nahrazován pálenými jíly v množství 10, 20, 30 a 40 %. Množství pojiva k plnivu bylo v poměru 1 : 4. Složení zkušebních malt je uvedeno v tabulce 11. Poměry mísení jsou uvedeny v hmotnostních dílech. Výroba zkušebních malt je detailně popsána v kapitole 9.5.25.

	MFL10	MFL20	MFL30	MFL40
Vápenný hydrát	0,9	0,8	0,7	0,6
Pálený jíl	0,1	0,2	0,3	0,4
Omítkový písek	4	4	4	4
	MFH10	MFH20	MFH30	MFH40
Vápenný hydrát	0,9	0,8	0,7	0,6
Pálený jíl	0,1	0,2	0,3	0,4
Omítkový písek	4	4	4	4
	MP15H10	MP15H20	MP15H30	MP15H40
Vápenný hydrát	0,9	0,8	0,7	0,6
Vápenný hydrát Pálený jíl	0,9 0,1	0,8 0,2	0,7 0,3	0,6 0,4
Vápenný hydrát Pálený jíl Omítkový písek	0,9 0,1 4	0,8 0,2 4	0,7 0,3 4	0,6 0,4 4
Vápenný hydrát Pálený jíl Omítkový písek	0,9 0,1 4 MOH10	0,8 0,2 4 MOH20	0,7 0,3 4 MOH30	0,6 0,4 4 MOH40
Vápenný hydrát Pálený jíl Omítkový písek Vápenný hydrát	0,9 0,1 4 MOH10 0,9	0,8 0,2 4 MOH20 0,8	0,7 0,3 4 MOH30 0,7	0,6 0,4 4 MOH40 0,6
Vápenný hydrát Pálený jíl Omítkový písek Vápenný hydrát Pálený jíl	0,9 0,1 4 MOH10 0,9 0,1	0,8 0,2 4 MOH20 0,8 0,2	0,7 0,3 4 MOH30 0,7 0,3	0,6 0,4 4 MOH40 0,6 0,4

Tab. 11 Složení zkušebních malt

	MDB10	MDB20	MDB30	MDB40
Vápenný hydrát	0,9	0,8	0,7	0,6
Pálený jíl	0,1	0,2	0,3	0,4
Omítkový písek	4	4	4	4
	MBB10	MBB20	MBB30	MBB40
Vápenný hydrát	0,9	0,8	0,7	0,6
Pálený jíl	0,1	0,2	0,3	0,4
Omítkový písek	4	4	4	4
	MBH10	MBH20	MBH30	MBH40
Vápenný hydrát	0,9	0,8	0,7	0,6
Pálený jíl	0,1	0,2	0,3	0,4
Omítkový písek	4	4	4	4
	MML10	MML20	MML30	MML40
Vápenný hydrát	0,9	0,8	0,7	0,6
Pálený jíl	0,1	0,2	0,3	0,4
Omítkový písek	4	4	4	4
	REF			
Vápenný hydrát	1			
Pálený jíl	0			
Omítkový písek	4			

11.2 Sledování vlastností čerstvých malt

U připravených zkušebních malt byly sledovány jejich vlastnosti v čerstvém stavu, a to objemová hmotnost, konzistence a doba zpracovatelnosti.

11.2.1 Objemová hmotnost čerstvých malt

V grafu na obrázku 25 je uvedena objemová hmotnost čerstvých zkušebních malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30, MDB40, MBB10, MBB20, MBB30, MBB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40. Referenční zkušební malta dosahuje hodnoty objemové hmotnosti 1940 kg·m⁻³, stejné hodnoty objemové hmotnosti dosahují i všechny zkušební malty, které obsahují 10 % pálených jílů, výjimku tvoří pouze zkušební malta

MBH10. U všech zbývajících zkušebních malt došlo k nárůstu hodnoty objemové hmotnosti, výjimkou je pouze zkušební malta MP15H20, jež vykazuje hodnotu objemové hmotnosti čerstvé malty 1940 kg·m⁻³ při 20% náhradě vápenného hydrátu páleným jílem. Hodnota objemové hmotnosti narůstá se zvyšujícím se množstvím páleného jílu ve zkušebních maltách.

K nárůstu objemové hmotnosti u malt modifikovaných pálenými jíly dochází díky tomu, že měrná hmotnost pálených jílů je větší $(2,45 - 2,78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})$ než měrná hmotnost vápenného hydrátu, který vykazuje hodnotu měrné hmotnosti 1,69 g·cm⁻³.



Obr. 25 Objemová hmotnost čerstvých malt

11.2.2 Konzistence (spotřeba záměsové vody) čerstvých malt

V grafu na obrázku 26 je uvedena spotřeba záměsové vody čerstvých zkušebních malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30, MDB40, MBB10, MBB20, MBB30, MBB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40. Nejvyšší spotřebu záměsové vody vykazuje referenční zkušební malta. U ostatních zkušebních malt, které byly modifikovány pálenými jíly, dochází ke snížení spotřeby záměsové vody. Spotřeba záměsové vody u zkušebních malt klesá se zvyšujícím se množstvím pálených jílů obsažených ve zkušebních maltách.

Spotřeba záměsové vody u modifikovaných zkušebních malt klesá pravděpodobně v důsledku rozlišného měrného povrchu a velikosti částic u vápenného hydrátu a pálených

jílů. Cihelné prachy FL, FH, P15H, OH a DB vykazují nižší měrný povrch (2,08 až 7,31 m²·g⁻¹) než vápenný hydrát (16,4 m²·g⁻¹). Cihelné prachy vykazují srovnatelnou nebo vyšší hodnotu d₉₀ než vápenný hydrát (viz kap. 10.2.1 a kap. 10.2.6). Cihelné prachy potřebují méně záměsové vody ke smočení svých částic než částice vápenného hydrátu. Metalupek ML vykazuje nižší hodnotu d₉₀ než vápenný hydrát (viz kap. 10.2.1 a kap. 10.2.6), ale hodnota jeho měrného povrchu je 14,92 m²·g⁻¹ tedy nižší než u vápenného hydrátu. V případě malt modifikovaných metalupkem ML je spotřeba záměsové vody ovlivněna hodnotou měrného povrchu metalupku ML a vápenného hydrátu. Jelikož hodnota měrného povrchu u vápenného hydrátu je vyšší než u metalupku, je i spotřeba záměsové vody vyšší u čistě vápenné malty. Také u malt, jež obsahují bentonity, je spotřeba záměsové vody nižší než u referenční malty, která obsahuje pouze vápenný hydrát. V případě těchto malt nemá na spotřebu záměsové vody vliv hodnota měrného povrchu 17 až 25 m²·g⁻¹, tedy vyšší než vápenný hydrát, ale bentonity vykazují vyšší hodnotu d₉₀ než vápenný hydrát (viz kap. 10.2.1 a kap. 10.2.6), bude tedy potřeba většího množství záměsové vody na smočení menších částic vápenného hydrátu.



Obr. 26 Spotřeba záměsové vody čerstvých malt

11.2.3 Doba zpracovatelnosti čerstvých malt

V grafu na obrázku 27 je uvedena doba zpracovatelnosti zkušebních čerstvých malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30, MDB40, MBB10, MBB20, MBB30, MBB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40,

MML10, MML20, MML30 a MML40. Referenční zkušební malta vykazuje dobu zpracovatelnosti 45 minut. U ostatních zkušebních malt je doba zpracovatelnosti delší než u malty referenční, výjimku tvoří zkušební malta MML30, která dosahuje stejné doby zpracovatelnosti jako malta referenční, a zkušební malta MML40 dosahující doby zpracovatelnosti 15 minut. U zkušebních malt MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30, MDB40 se doba zpracovatelnosti prodlužuje se zvyšujícím se obsahem pálených jílů. Tyto zkušební malty byly modifikovány cihelnými prachy. U zkušebních malt MBB10, MBB20, MBB30, MBB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30, MML40 se doba zpracovatelnosti se zvyšujícím se množstvím pálených jílů ve zkušebních maltách zkracuje.



Obr. 27 Doba zpracovatelnosti čerstvých malt

Doba zpracovatelnosti u zkušebních malt MBB10, MBB20, MBB30, MBB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30, MML40 se pravděpodobně zkracuje proto, že pálené jíly (metalupek a bentonity) použité k jejich modifikaci vykazují poměrně vysokou hodnotu pucolánové aktivity, viz kap. 10.2.8. Čím více těchto pálených jílů zkušební malty obsahují, tím dříve dochází k nastartování pucolánové reakce, a tím dochází ke zkrácení doby zpracovatelnosti čerstvých malt. U zkušebních malt modifikovaných cihelným prachem také dochází po smíchání páleného jílu a vápenného hydrátu k počátku pucolánové reakce, ovšem cihelné prachy vykazují nižší hodnoty pucolánové aktivity (326 až 460 mg Ca(OH)₂/1

g pucolánu), než metalupek a bentonity a k reakci vápenného hydrátu s cihelným prachem nedochází tak rychle, a proto se doba zpracovatelnosti u těchto zkušebních malt prodlužuje.

11.3 Zkoušení a stanovení vlastností zatvrdlých malt

U zatvrdlých malt byly stanoveny a zkoušeny jejich vlastnosti v zatvrdlém stavu. Byla hodnocena objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, pórovitost, nasákavost a byla také stanovena pucolánová aktivita pálených jílů z pevností zatvrdlých malt. Byla také hodnocena vizuální podoba zkušebních malt.

11.3.1 Objemová hmotnost zatvrdlých malt

V grafech na obrázcích 28 až 35 je uvedena objemová hmotnost zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30, MDB40, MBB10, MBB20, MBB30, MBB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40 ve stáří 7, 28, 90, 150, 240 a 365 dnů.

Objemové hmotnosti jsou u všech zatvrdlých zkušebních malt nejvyšší ve stáří 7 dnů. Ve stáří 28 dnů dochází k poklesu objemových hmotností zkušebních malt, což je způsobeno odpařováním záměsové vody z hmoty tvrdnoucích malt. V průběhu dalšího tvrdnutí zkušebních malt dochází k mírnému nárůstu objemových hmotností těchto malt. Tento nárůst není příliš výrazný, pohybuje se v řádu desítek kg·m⁻³. Ovšem u některých zkušebních malt byl zaznamenán mírný pokles objemových hmotností, jež lze přisoudit chybě měření. Převládá tedy trend nárůstu objemových hmotností zatvrdlých malt. K nárůstu objemové hmotnosti u zatvrdlé referenční zkušebních malt, jež byly modifikovány pálenými jíly, je nárůst objemových hmotností způsoben také přeměnou hydroxidu vápenatého na uhličitan vápenatý. U zkušebních malt, jež byly modifikovány pálenými jíly, je nárůst objemových hmotností způsoben také přeměnou hydroxidu vápenatého na uhličitan vápenatých křemičitanů typu CSH, gehlenit hydrátů C_2ASH_8 či hlinitanů vápenatých C_4AH_{13} .

Objemové hmotnosti zkušebních malt modifikovaných pálenými jíly by měly dosahovat vyšších hodnot objemových hmotností, než vykazuje referenční zkušební malta, jež obsahuje pouze vápenný hydrát a písek, neboť pálené jíly vykazují vyšší hodnoty měrné hmotnosti (od 2,45 do 2,78 g·cm⁻³ viz kap. 10.2.7) než vápenný hydrát (1,69 g·cm⁻³). Tento předpoklad nesplňují zkušební malty MFL10 ve stáří 7 a 28 dnů, MFL20 ve stáří 7 dnů, MFL30 ve stáří 7 dnů, MFL30 ve stáří 7 dnů, MFL40 ve stáří 7 dnů, MP15H10 ve stáří 7 dnů, MP15H20 ve stáří 7, 28 a 90 dnů, MP15H30 ve stáří 7 a 28 dnů, MOH10 ve stáří 7, 28, 90, 150 a 240 dnů, MDB10 ve stáří 7,

28, 150 a 240 dnů a MDB20 ve stáří 7 dnů. Ostatní zkušební malty splňují předpoklad uvedený výše, tedy vykazují vyšší objemovou hmotnost než referenční zkušební malta.

Objemová hmotnost zkušebních malt modifikovaných pálenými jíly narůstá se zvyšujícím se množstvím pálených jílů použitých k jejich modifikaci. Zkušební malty, jež obsahovaly cihelné prachy FL, FH, P15H, OH a DB, dosahují nižších objemových hmotností než zkušební malty, které obsahovaly bentonity BB, BH a metalupek ML. Ovšem rozdíl v hodnotách objemových hmotností není příliš výrazný.



Obr. 28 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40



Obr. 29 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MFH10, MFH20, MFH30 a MFH40



Obr. 30 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40



Obr. 31 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40



Obr. 32 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MDB10, MBD20, MBD30 a MBD40



Obr. 33 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MBB10, MBB20, MBB30 a MBB40



Obr. 34 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MBH10, MBH20, MBH30 a MBH40



Obr. 35 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MML10, MML20, MML30 a MML40

11.3.2 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt

V grafech na obrázcích 36 až 43 jsou znázorněny výsledky pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30, MDB40, MBB10, MBB20, MBB30, MBB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40 ve stáří 7, 28, 90, 150, 240 a 365 dnů.

Pevnosti referenční zkušební malty se v průběhu času zvyšují. Pouze v čase 90 dní došlo k mírnému poklesu pevnosti v tahu za ohybu i pevnosti v tlaku. Tento pokles pevností je možné přisoudit chybě měření, neboť pokles pevnosti v tahu za ohybu je 0,04 MPa a pokles pevnosti v tlaku je 0,1 MPa.

U zkušebních malt obsahujících pálené jíly se pevnosti vůči maltě referenční zvyšují. Přídavek pálených jílů vede tedy u vápenných modifikovaných malt k nárůstu pevností. S vzrůstajícím množstvím pálených jílů dochází k nárůstu pevností, i když u zkušebních malt, které obsahují cihelné prachy, není nárůst pevností se zvyšujícím množstvím cihelného prachu tak výrazný jako u zkušebních malt, jež obsahují bentonity nebo metalupek.

Téměř u všech zkušebních malt, obsahujících pálené jíly, dochází k nárůstu pevností v čase. Pokles pevností u některých zkušebních malt může být způsoben chybou měření nebo také tím, který proces převažoval v době vytvrzování zkušebních malt. Hydroxid vápenatý, který byl použit k přípravě zkušebních malt, může být přeměněn karbonatací na uhličitan vápenatý nebo může vstupovat do pucolánové reakce a podílet se na tvorbě hydratovaných křemičitanů typu CSH, gehlenit hydrátů C₂ASH₈ či hlinitanů vápenatých C₄AH₁₃. Uhličitan vápenatý i hydratované fáze jsou ve vápenných maltách modifikovaných pálenými jíly nositeli pevnosti, ovšem malty, ve kterých převládají hydratované fáze, vykazují vyšší pevnosti než malty, u nichž je dominantní uhličitan vápenatý.

Nejvyšších pevností dosahují zkušební malty, na jejichž přípravu byl použit metalupek ML, který vykazoval nejvyšší pucolánovou aktivitu (1247 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu). Zkušební malty obsahující bentonity BB a BH dosahují o něco nižších pevností než zkušební malty s metalupkem. Bentonity také vykazují nižší pucolánovou aktivitu než metalupek. Porovnají-li se zkušební malty obsahující bentonity mezi sebou, vyšších pevností dosahují zkušební malty s obsahem bentonitu BB, jehož pucolánová aktivita je 972 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu, než zkušební malty s obsahem bentonitu BH, který vykazuje pucolánovou aktivitu 661 Ca(OH)₂/1 g pucolánu. Zkušební malty, které obsahovaly cihelné prachy, dosahují nejnižších pevností ze všech zkoušených malt. Jejich pucolánová aktivita (296 až 460 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu) byla výrazně nižší než pucolánová aktivita metalupku ML a bentonitů BB a BH (viz kap. 10.2.8).

Pevnosti zkušebních malt jsou tedy ovlivněny pucolánovou aktivitou pálených jílů, jež byly použity k přípravě zkušebních malt. Se vzrůstající pucolánovou aktivitou pálených jílů vzrůstají pevnosti vápenných malt jimi modifikovanými.



Obr. 36 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40



Obr. 37 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MFH10, MFH20, MFH30 a MFH40


Obr. 38 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40



Obr. 39 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40



Obr. 40 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MDB10, MDB20, MDB30 a MDB40



Obr. 41 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MBB10, MBB20, MBB30 a MBB40



Obr. 42 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MBH10, MBH20, MBH30 a MBH40



Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MML20, MML30 a MML40

11.3.3 Pórovitost zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 44 je uvedena pórovitost zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30,

MDB40, MBB10, MBB20, MBB30, MBB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40 ve stáří 28 dnů. Nejvyšší hodnoty pórovitosti dosahuje malta referenční. U ostatních zkušebních malt dochází k poklesu pórovitosti se zvyšujícím se množstvím pálených jílů. Pórovitost zkušebních malt modifikovaných pálenými jíly klesá, předpoklad ovšem je, že je-li do malt přidáván porézní materiál, tedy pálený jíl (cihelný prach, bentonit a metalupek), bude pórovitost oproti referenční čistě vápenné maltě stoupat. Vzhledem k velikosti částic a reaktivitě pálených jílů se jejich pórový charakter neprojeví, naopak vznikem hydratovaných produktů pucolánové reakce dojde ke zhutnění miukrostruktury ztvrdlých malt. Pórovitost zkušebních malt by stoupala za předpokladu, že přidávané pálené jíly by byly hrubějšího charakteru.



Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt

11.3.4 Nasákavost zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 45 je uvedena nasákavost zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30, MDB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40 ve stáří 28 dnů. Podobně jako u výsledků pórovitosti, také nejvyšší nasákavosti dosahuje malta referenční a u zbývajících zkušebních malt se nasákavost se zvyšujícím se přídavkem pálených jílů snižuje. Výsledky nasákavosti jsou tedy v souladu s výsledky pórovitosti zkušebních malt.



Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt

11.3.5 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 46 jsou uvedeny výsledky pucolánové aktivity pálených jílů stanovené z pevností zatvrdlých zkušebních malt MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30, MDB40, MBB10, MBB20, MBB30, MBB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40 ve stáří 28 dnů. Pucolánová aktivita stanovená z pevností stoupá u jednotlivých zkušebních malt s rostoucím přídavkem páleného jílu. Uvedené výsledky pucolánové aktivity zkušebních malt stanovené z pevností korespondují s výsledky pucolánové aktivity pálených jílů stanovené titrační metodou. Nejvyšší hodnotu pucolánové aktivity stanovené z pevností vykazuje zkušební malta MML40, která je modifikovaná metalupkem ML, jež vykazoval nejvyšší hodnotu pucolánové aktivity (1247 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu). Poměrně vysokou hodnotu pucolánové aktivity stanovené z pevností vykazují zkušební malty MBB30, MBB40, které byly modifikované bentonitem BB s pucolánovou aktivitou 972 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu, zkušební malty MBH30, MBH40, které obsahují bentonit BH s pucolánovou aktivitou 661 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu, a zkušební malty MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40, které byly modifikované cihelným prachem FL, který vykazoval pucolánovou aktivitu 460 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu. U zkušebních malt MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30 a MDB40, které byly modifikovány cihelnými prachy FH, P15H, OH a DB, dosahuje pucolánová aktivita stanovená z pevností nízkých hodnot, také cihelné prachy použité k jejich modifikaci dosahují nízkých hodnot pucolánové aktivity stanovené titrační metodou (296 až 408 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu.



Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt

11.3.6 Vizuální podoba zatvrdlých malt

Vizuální podoba zatvrdlých malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30, MDB40, MBB10, MBB20, MBB30, MBB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40 je uvedena na obrázcích 47 až 54. Zkušební malty MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MFH10, MFH20, MFH30, MFH40, MP15H10, MP15H20, MP15H30, MP15H40, MOH10, MOH20, MOH30, MOH40, MDB10, MDB20, MDB30, MDB40, MBH10, MBH20, MBH30, MBH40, které obsahují cihelný prach a bentonit BH, dosahují oranžových a narůžovělých odstínů, jelikož cihelné prachy a bentonit BH obsahují oxid železitý, který má za následek oranžové až červené zbarvení uvedených pálených jílů, tedy i zabarvení zkušebních malt dosahuje podobných barevných odstínů. Intenzita zabarvení zkušebních malt se zvyšuje se zvyšujícím se množstvím pálených jílů použitých k jejich modifikaci.

Zbarvení zkušebních malt MBB10, MBB20, MBB30, MBB40, MML10, MML20, MML30 a MML40 se shoduje s maltou referenční, která neobsahuje pálené jíly, protože

barva bentonitu BH je bílá a barva metalupku ML je světle šedá. Jejich zabarvení tedy nemělo vliv na barvu zkušebních malt.



Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40



Obr. 49 Zkušební malty REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40



Obr. 48 Zkušební malty REF, MFH10 MFH20, MFH30 a MFH40



Obr. 50 Zkušební malty REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40



Obr. 51 Zkušební malty REF, MDB10, MDB20, MDB30 a MDB40



Obr. 53 Zkušební malty REF, MBH10, MBH20, MBH30 a MBH40



Obr. 52 Zkušební malty REF, MBB10, MBB20, MBB30 a MBB40



Obr. 54 Zkušební malty REF, MML10, MML20, MML30 a MML40

12 Výsledky III. ETAPY

V této etapě byly vybrány receptury na základě výsledků z II. etapy. Byly vyrobeny další sady zkušebních malt a hodnocení jejich vlastností bylo dále rozšířeno o hodnocení dalších technologických, fyzikálních a fyzikálněchemických vlastností, včetně mikrostruktury.

12.1 Vybrané receptury

Receptury k dalšímu zpracování byly vybrány na základě výsledků z II. etapy, sledovány byly zejména pevnostní charakteristiky a pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt. Nejlepších výsledků z hodnocených parametrů dosahovaly z malt modifikovaných cihelnými prachy zkušební malty MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, z malt modifikovaných bentonity zkušební malty MBB30, MBB40, MBH30, MBH40 a z malt modifikovaných metalupkem zkušební malty MML10, MML20, MML30 a MML40. V tabulce 12 jsou uvedeny receptury vybraných zkušebních malt.

Stejně jako ve II. etapě bylo pro výrobu zkušebních malt použito vápno ve formě vápenného hydrátu CL 90-S, omítkový písek frakce 0 – 4 mm, pálené jíly FL, BB, BH a ML a záměsová voda, jejíž množství bylo voleno, tak aby rozliv čerstvé malty s použitím střásacího stolku byl 160 ± 5 mm. Vlastnosti jednotlivých složek zkušebních malt jsou uvedeny v kapitole 10.2. Vápenný hydrát byl ve zkušebních maltách nahrazován pálenými jíly v množství 10, 20, 30 a 40 %. Množství pojiva k plnivu bylo v poměru 1 : 4. Poměry mísení jsou uvedeny v hmotnostních dílech. Výroba zkušebních malt je detailně popsána v kapitole 9.5.25.

	MFL10	MFL20	MFL30	MFL40
Vápenný hydrát	0,9	0,8	0,7	0,6
Pálený jíl	0,1	0,2	0,3	0,4
Omítkový písek	4	4	4	4
	MBB30	MBB40	MBH30	MBH40
Vápenný hydrát	0,7	0,6	0,7	0,6
Pálený jíl	0,3	0,4	0,3	0,4
Omítkový písek	4	4	4	4

	MML10	MML20	MML30	MML40
Vápenný hydrát	0,9	0,8	0,7	0,6
Pálený jíl	0,1	0,2	0,3	0,4
Omítkový písek	4	4	4	4
	REF			
Vápenný hydrát	1			
Pálený jíl	0			
Omítkový písek	4			

12.2 Technologické, fyzikální a fyzikálněchemické vlastnosti

U čerstvých zkušebních malt byl stanoven obsah vzduchu. Fyzikální a fyzikálněchemické vlastnosti zatvrdlých malt byly hodnoceny prostřednictvím stanovení součinitele difúzního odporu, kapilární vzlínavosti, přídržnosti, mrazuvzdornosti a smrštění.

12.2.1 Obsah vzduchu v čerstvých maltách

V grafu na obrázku 55 jsou uvedeny výsledky stanovení obsahu vzduchu v čerstvých zkušebních maltách REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MBB30, MBB40, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40.



Obr. 55 Obsah vzduchu v čerstvých maltách

Nejvyššího obsahu vzduchu v čerstvém stavu dosahuje referenční zkušební malta. U zbývajících zkušebních malt dochází k poklesu obsahu vzduchu v čerstvých maltách. Obsah vzduchu je přibližně stejný pro všechny zkoušené malty. Se zvyšujícím se množstvím pálených jílů ve zkušebních maltách se obsah vzduchu v těchto čerstvých maltách snižuje.

12.2.2 Součinitel difúzního odporu pro vodní páru zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 56 jsou uvedeny výsledky součinitele difúzního odporu pro vodní páru zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MBB30, MBB40, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40.

Referenční zkušební malta vykazuje součinitel difúzního odporu pro vodní páru 28,4. U zkušebních malt, jež obsahovaly cihelný prach FL, byl součinitel difúzního odporu pro vodní páru nižší než referenční zkušební malty. Zkušební malty, které byly modifikovány 30 % bentonitu BB a BH, vykazovaly součinitel difúzního odporu pro vodní páru nižší než malta referenční. Součinitel difúzního odporu pro vodní páru dosahoval u zkušebních malt, jež obsahovaly 40 % bentonitu BB a BH, vykazovaly součinitel difúzního odporu pro vodní páru nižší než u malty referenční. Zkušební malty, jež obsahovaly metalupek ML, vykazovaly součinitel difúzního odporu pro vodní páru nižší než referenční zkušební malty, kromě zkušební malty MML40, která obsahovala 40 % metalupku. U zkušebních malt, jež byly modifikovány pálenými jíly, dochází se zvyšujícím se přídavkem pálených jílů ke zvyšování součinitele difúzního odporu pro vodní páru.



Obr. 56 Součinitel difúzního odporu pro vodní páru zatvrdlých malt

12.2.3 Kapilární vzlínavost zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 57 jsou uvedeny výsledky kapilární vzlínavosti zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL40, MBB40, MBH40 a MML40 ve stáří 28 dnů.

Z uvedeného grafu je patrné, že nejrychleji voda vzlíná v referenční zkušební maltě. Přídavkem pálených jílů do zkušebních malt se rychlost vzlínání vody snižuje. Toto je pravděpodobně způsobeno tím, že ve zkušebních maltách, jež obsahovaly pálené jíly, došlo k tvorbě hydratovaných produktů, které tvoří ve zkušebních maltách modifikovaných pálenými jíly odlišnou pórovou strukturu, než má referenční zkušební malta, která je tvořena pouze vápnem a pískem. Výsledky kapilární vzlínavosti odpovídají výsledkům pórovitosti zkušebních malt. Nejvyšší pórovitosti (43,2 %) dosahovala referenční zkušební malta, což je patrné z uvedeného grafu (sklon křivky je největší). Zkušební malty MFL40, MBB40 a MBH40 vykazovaly pórovitost v rozmezí 32,9 až 33,7 %, také sklon křivek těchto malt si je velmi podobný. Nejnižší pórovitosti (28,6 %) dosahovala zkušební malta MML40, také sklon její křivky byl nejmenší. Nejvyšší pórovitost vykazovala referenční zkušební malta, přídavkem pálených jílů do zkušebních malt se pórovitost snižovala.



Obr. 57 Kapilární vzlínavost zatvrdlých malt

12.2.4 Přídržnost zatvrdlých malt

Zkouška přídržnosti zatvrdlých malt REF, MFL40, MBB40 a MML40 byla provedena po 28 dnech od nanesení zkušebních malt na podkladní povrch. Při provádění zkoušky přídržnosti se zkušební malty REF a MML40 odtrhly od podkladu, což znamená, že došlo k porušení spojení mezi maltou a podkladem. Přídržnost referenční zkušební malty byla 0,03 MPa a přídržnost zkušební malty MML40 byla 0,13 MPa.

U zbývajících zkušebních malt MFL40, MBB40 a MBH40 došlo při provádění zkoušky přídržnosti k odtržení ve hmotě zatvrdlé malty, což znamená, že došlo k porušení soudržnosti. Tyto malty vykazovaly větší přídržnost k podkladu, než byla jejich soudržnost. V jejich případě není možno hovořit o přídržnosti. V podstatě byla u těchto malt stanovena soudržnost, která dosahovala u zkušební malty MFL40 hodnoty 0,1 MPa, u zkušební malty MBB40 byla soudržnost 0,14 MPa a zkušební malty MBH40 byla soudržnost 0,08 MPa. Tyto zkušební malty vykazovaly nižší pevnosti než zkušební malta MML40, ale dosahovaly vyšších pevností než malta referenční. Nelze tedy objasnit, proč došlo k jejich utržení ve hmotě zatvrdlé malty.

12.2.5 Mrazuvzdornost zatvrdlých malt

V tabulce 13 jsou uvedeny výsledky mrazuvzdornosti zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MBB30, MBB40, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40. Zkouška mrazuvzdornosti byla provedena u zkušebních malt ve stáří 28 dnů. Z tabulky je patrné, že žádná ze zkoušených zkušebních malt není mrazuvzdorná. Dále je z uvedené tabulky patrné, že se zvyšujícím se množstvím pálených jílů ve zkušebních maltách se zvyšuje počet zmrazovacích cyklů, kterým jsou zkušební malty schopny odolat. Počet zmrazovacích cyklů je také závislý na tom, jakým páleným jílem byly modifikovány. Zkušební malty řady MFL byly modifikovány cihelným prachem FL, jenž vykazoval nejnižší pucolánovou aktivitu (460 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu) z použitých pálených jílů ve III. etapě, tyto zkušební malty dosahovaly nejnižších pevností z vybraných malt pro III. etapu (viz kap. 11.3.2). Vyšším počtem zmrazovacích cyklů bez poškození prošly zkušební malty řady MBH, které byly modifikovány bentonitem BH, a ten vykazoval pucolánovou aktivitu 661 Ca(OH)₂/1 g pucolánu, a tedy i jeho pevnosti byly vyšší než pevnosti zkušebních malt MFL (viz kap. 11.3.2). Dále následovaly zkušební malty řady MBB, jež byly obohaceny bentonitem BB s pucolánovou aktivitou 972 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu a vyššími pevnostmi než výše uvedené zkušební malty. Nejvyššímu počtu zmrazovacích cyklů odolaly zkušební malty řady MML, jež byly modifikovány metalupkem ML, který vykazoval hodnotu pucolánové aktivity 1247 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu a tyto malty také dosahovaly nejvyšších pevností z uvedených zkušebních malt (viz kap. 11.3.2). Počet zmrazovacích cyklů, kterým jsou zkušební malty schopny odolat, je závislý na hodnotě pucolánové aktivity páleného jílu, který byl použit k modifikaci zkušební malty. Se zvyšující pucolánovou aktivitou páleného jílu se zvyšují také pevnosti malt, a tedy i jejich odolnost vůči zmrazovacím cyklům.

Zkušební malta	Počet cyklů	Koeficient mrazuvzdornosti
REF	1	0,24
MFL10	3	0,55
MFL20	3	0,31
MFL30	5	0,39
MFL40	8	0,17
MBB30	8	0,38
MBB40	18	0,41
MBH30	3	0,36
MBH40	6	0,72
MML10	3	0,28
MML20	8	0,32
MML30	18	0,29
MML40	20	0,30

Na následujících obrázcích 58 až 70 jsou zobrazeny zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MBB30, MBB40, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40 po absolvování zmrazovacích cyklů.



Obr. 58 Zkušební malta REF po 1 zmrazovacím cyklu



Obr. 59 Zkušební malta MFL10 po 3 zmrazovacích cyklech



Obr. 60 Zkušební malta MFL20 po 3 zmrazovacích cyklech



Obr. 61 Zkušební malta MFL30 po 5 zmrazovacích cyklech



Obr. 62 Zkušební malta MFL40 po 8 zmrazovacích cyklech



Obr. 63 Zkušební malta MBB30 po 8 zmrazovacích cyklech



Obr. 64 Zkušební malta MBB40 po 18 zmrazovacích cyklech



Obr. 65 Zkušební malta MBH30 po 3 zmrazovacích cyklech



Obr. 66 Zkušební malta MBH40 po 6 zmrazovacích cyklech



Obr. 67 Zkušební malta MML10 po 3 zmrazovacích cyklech



Obr. 68 Zkušební malta MML20 po 8 zmrazovacích cyklech



Obr. 69 Zkušební malta MML30 po 18 zmrazovacích cyklech



Obr. 75 Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech

Zkouška mrazuvzdornosti se provádí na zkušebních tělesech, jež se po dobu 24 hodin nasycují vodou, což není příznivé pro nehydraulické malty, jejichž pojivem je vápno a ne cement. Poté, co byla zkušební tělesa zkušebních malt nasycována po dobu 24 hodin vodou, byly jejich póry zcela nasyceny vodou. Při běžném využití malt pro omítání není příliš reálné, aby tyto malty měly póry zcela nasyceny vodou. Tento případ může nastat pouze v soklové části zdiva nebo při velmi prudkých větrem metaných deštích proti fasádě. Pro ilustraci je v grafu na obrázku 71 uveden průběh vlhkosti ve zdi, jež byla extrémně namáhaná vlhkostí (zemní, srážkovou i z tajícího sněhu).



Obr. 71 Průběh vlhkosti ve zdi [60]

Z uvedeného grafu je patrné, že v extrémně namáhaném zdivu je vlhkost ve výšce 0,2 m asi 15 % a póry budou pravděpodobně z cca 50 % nasyceny vodou. Ovšem ve výšce asi 0,7 m je vlhkost ve zdivu přibližně 6 až 7 % a póry nasyceny vodou cca z 25 %. Proto byla na zkušební maltě MML40, jež byla schopna unést 20 zmrazovacích cyklů a její koeficient mrazuvzdornosti byl 0,3, provedena upravená zkouška mrazuvzdornosti. Zkušební tělesa zkušební malty nebyla po 24 hodin nasycovaná vodou, takže její póry nebyly zcela nasyceny vodou, ale byla umístěna v prostředí se 100% vlhkostí. Poté co zkušební tělesa dosahla 6,3 % vlhkosti, byly prováděny zmrazovací cykly, pokud nebyla tělesa umístěna ve zmrazovacím zařízení, byla umístěna v prostředí se 100% vlhkostí při laboratorní teplotě 21±1 °C. Po provedení 20 zmrazovacích cyklů byl u zkušební malty MML40 stanoven koeficient který vykázal hodnotu 0,9. Po provedení mrazuvzodrnosti, upravené zkoušky mrazuvzdornosti lze konstatovat, že tato zkušební malta je mrazuvzdorná. Takto provedená zkouška mrazuvzdornosti dokazuje, že normová zkouška mrazuvzdornosti není vhodná pro malty, jejichž pojivem je vápno.

12.2.6 Smrštění zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 72 jsou uvedeny výsledky smrštění zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MBB30, MBB40, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40 ve stáří 7 dnů. Měření smrštění bylo prováděno v intervalu po 7 dnech do stáří 28 dnů zkušebních malt. Je uvedeno pouze měření ve stáří 7 dnů, neboť smrštění zatvrdlých malt se v průběhu dalšího měření neměnilo. Největšího smrštění dosahuje referenční zkušební malta. U ostatních zkušebních malt dochází ke snížení smrštění. Ke snížení smrštění u zkušebních malt MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MBB30, MBB40, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40 dochází v důsledku menší spotřeby záměsové vody při výrobě těchto malt než u malty referenční (viz kap. 11.2.2). Spotřeba záměsové vody u zkušebních malt modifikovaných pálenými jíly klesala se zvyšujícím se množstvím pálených jílů ve zkušebních maltách. Také smrštění těchto malt se zvyšujícím

Zkušební malty nebyly během měření smrštění nijak ošetřovány, pouze zkušební malta MML10 V byla během měření mlžena vodou z ručního rozprašovače. Z obrázku je patrné, že zkušební malta MML10 dosahuje smrštění 1,2 % (bez ošetření vodou) a zkušební malta MML10 V (ošetřena vodou), která má stejné složení jako zkušební malta MML 10, dosahuje smrštění pouze 0,9 %. Ošetřování vodou z ručního rozprašovače tedy vede k omezení smrštění zkušebních malt.



Obr. 72 Smrštění zatvrdlých malt

12.3 Studium mikrostruktury zatvrdlých malt

Mikrostruktura zatvrdlých zkušebních malt byla zkoumána pomocí rtuťové porozimetrie, diferenční termické analýzy, rentgenové difrakční analýzy a elektronové mikroskopie.

12.3.1 Porozimetrie zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 73 jsou uvedeny výsledky porozimetrie zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL40, MBB40, MBH40 a MML40 ve stáří 28 dnů.

Z uvedeného grafu vyplývá, že zkušební malta MML40 obsahuje více pórů o průměru 10 µm, a také více pórů s průměrem menším než 0,01 µm. Zkušební malta MML40 vykazuje odlišný průběh závislosti objemu pórů na jejich velikosti od ostatních zkušebních malt. U této zkušební malty se přídavek páleného jílu (metalupku ML) projevil nejvíce. Zkušební malty MFL40, MBB40 a MBH40 mají přibližně stejný průběh závislosti objemu pórů na jejich velikosti jako referenční zkušební malta. Tyto malty se od referenční zkušební malta MBB40 v oblasti velikosti pórů o průměru 10 až 1 µm. Dále se odlišuje zkušební malta MBB40 v oblasti velikosti pórů s průměrem 0,1 µm od zkušebních malt REF, MFL40 a MBH40 Přídavek pálených jílů do zkušebních malt se na porozitě projevil nejvíce v oblasti velikosti pórů o průměru 10 až 1 µm.



Obr. 73 Porozimetrie zatvrdlých malt

12.3.2 Diferenční termická analýza zatvrdlých malt

Difraktogramy zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MBB30, MBB40, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40 jsou uvedeny na obrázcích 74 až 86. Diferenční termická analýza byla u zkušebních malt provedena ve stáří 28, 150, 240 a 365 dnů.

Z uvedených záznamů vyplývá, že u všech zkušebních malt dochází v rozmezí teplot 0 až 105 °C k odstranění fyzikálně vázané vody, kolem teploty 450 °C dochází k rozkladu hydroxidu vápenatého a v teplotním intervalu 700 až 900 °C se ze zkušebních malt uvolňuje oxid uhličitý, čímž dochází k rozkladu uhličitanu vápenatého.

U zkušebních malt, jež obsahují pálené jíly, dochází k rozkladu CSH a CAH produktů, jež se rozkládají v rozmezí teplot 100 až 200 °C. Rozklad hydratovaných křemičitanů může být také překryt endotermní prodlevou při uvolňování fyzikálně vázané vody.

Z DTA analýzy referenční zkušební malty je patrné, že obsažený hydroxid vápenatý postupně karbonátuje na uhličitan vápenatý. Také TG křivky nevykazují v rozmezí teplot 150 až 450 °C žádný razantní pokles.

U zkušebních malt, jež byly modifikovány pálenými jíly, je z DTA analýzy patrné, že čím více tyto malty obsahují pálených jílů, tím je pokles TG křivek v intervalu 150 až 450 °C výraznější. Tento výraznější pokles TG křivek dokazuje, že zkušební malty obsahují hydratované křemičitany.

Zkušební malty, které obsahovaly cihelný prach FL, je pokles TG křivek v intervalu 150 až 450 °C mírnější, to bude způsobeno tím, že pucolánová aktivita cihelného prachu je nízká a cihelný prach tvoří s hydroxidem vápenatý méně produktů CSH a CAH. Oproti tomu u zkušebních malt, které obsahují metalupek ML, je pokles TG křivek v intervalu 150 až 450 °C výrazný, což je způsobeno tím, že pucolánová aktivita metalupku je vysoká a metalupek vytvoří s hydroxidem vápenatým více hydratovaných křemičitanů.

Z výsledků diferenční termické analýzy vyplývá, že zkušební malty obsahují hydroxid vápenatý, uhličitan vápenatý a hydratované křemičitany a hlinitany vápenaté. Dále je z výsledků patrné, že se zvyšujícím se množstvím pálených jílů ve zkušebních maltách a se zvyšující se pucolánovou aktivitou pálených jílů dochází k větší tvorbě hydratovaných produktů, a také se zvyšuje spotřeba hydroxidu vápenatého k pucolánové reakci a méně ho bude k dispozici ke karbonataci. Obsah CSH a CAH ve zkušebních maltách je obtížné určit, protože jejich rozklad se identifikuje množstvím uvolněné vody, ale vzniklé sloučeniny nejsou přesně definovány. Navíc, rozklad CSH sloučenin může být překryt endotermní prodlevou při uvolňování fyzikálně vázané vody ve zkušebních maltách.



Obr. 74 DTA analýza zkušební malty REF, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 75 DTA analýza zkušební malty MFL10, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 76 DTA analýza zkušební malty MFL20, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 77 DTA analýza zkušební malty MFL30, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 78 DTA analýza zkušební malty MFL40, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 79 DTA analýza zkušební malty MBB30, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 80 DTA analýza zkušební malty MBB40, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 81 DTA analýza zkušební malty MBH30, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 82 DTA analýza zkušební malty MBH40, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 83 DTA analýza zkušební malty MML10, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 84 DTA analýza zkušební malty MML20, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 85 DTA analýza zkušební malty MML30, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů



Obr. 86 DTA analýza zkušební malty MML40, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů

12.3.3 Rentgenová difrakční analýza zatvrdlých malt

Výsledky rentgenové difrakční analýzy zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, MBB30, MBB40, MBH30, MBH40, MML10, MML20, MML30 a MML40 jsou uvedeny v grafech na obrázcích 87 až 99. Rentgenová difrakční analýza byla u zkušebních malt provedena ve stáří 28, 90, 150, 240 a 365 dnů.

Z RTG analýzy zkušební malty REF je patrné, že referenční zkušební malta obsahuje portlandit a kalcit. Píky kalcitu se s narůstajícím se stářím zkušební malty REF zvyšují, u píků portlanditu bylo zaznamenáno, že jejich velikost s narůstajícím stářím zkušební malty REF kolísá. U zkušební malty REF dochází ke karbonataci portlanditu na kalcit.

Zkušební malty, jež obsahují pálené jíly, obsahují portlandit a kalcit podobně jako malta referenční, která neobsahuje pálené jíly. Ovšem jak u píků portlanditu, tak i u píků kalcitu, dochází v průběhu stárnutí zkušebních malt ke kolísání jejich velikosti. Toto je způsobeno tím, jestli převládala v průběhu tvrdnutí zkušebních malt karbonatace portlanditu nebo se portlandit účastnil pucolánové reakce.

Dále z RTG analýzy vyplývá, že zkušební malty s obsahem pálených jílů obsahují vaterit, jež se začíná v těchto maltách objevovat ve stáří 90 či 150 dnů. Vaterit je metastabilní fáze uhličitanu vápenatého, je méně stabilní než aragonit a kalcit a jeho rozpustnost je vyšší než u aragonitu a kalcitu. Vaterit se později transformuje na termodynamicky stabilní kalcit. Za vhodných podmínek se vaterit může stabilizovat. Mechanismus této stabilizace není přesně znám, ale klíčovou roli hrají faktory jako teplota, pH a stupeň nasycení. Některé látky

(kovové ionty, povrchově aktivní látky a organické látky) mohou stabilizovat vaterit a zabránit jeho transformaci na kalcit nebo aragonit [61, 62].



Obr. 87 RTG analýza zkušební malty REF, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlandit, C – kalcit



Obr. 88 RTG analýza zkušební malty MFL10, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlanidt, C – kalcit, V – vaterit



Obr. 89 RTG analýza zkušební malty MFL20, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlandit, C – kalcit, V – vaterit



Obr. 90 RTG analýza zkušební malty MFL30, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P- portlandit, C – kalcit, V – vaterit



Obr. 91 RTG analýza zkušební malty MFL40, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlandit, C – kalcit, V – vaterit



Obr. 92 RTG analýza zkušební malty MBB30, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlandit, C – kalcit, V – vaterit



Obr. 93 RTG analýza zkušební malty MBB40, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlandit, C – kalcit, V – vaterit



Obr. 94 RTG analýza zkušební malty MBH30, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlandit, C- kalcit, V – vaterit



Obr. 95 RTG analýza zkušební malty MBH40, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlandit, C – kalcit, V – vaterit



Obr. 96 RTG analýza zkušební malty MML10, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlandit, C – kalcit, V – vaterit



Obr. 97 RTG analýza zkušební malty MML20, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlandit, C – kalcit, V – vaterit



Obr. 98 RTG analýza zkušební malty MML30, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlandit, C – kalcit, V – vaterit



Obr. 99 RTG analýza zkušební malty MML40, černá křivka – stáří 28 dnů, růžová křivka – stáří 90 dnů, červená křivka – stáří 150 dnů, modrá křivka – stáří 240 dnů, zelená křivka – stáří 365 dnů, P – portlandit, C – kalcit, V – vaterit

12.3.4 Mikrostruktura zatvrdlých malt

Na obrázcích 100 až 104 jsou uvedeny snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu zatvrdlých zkušebních malt REF, MFL40, MBB40, MBH40 a MML40 ve stáří 28 dnů.





Obr. 100 Mikrostruktura zkušební malty REF (zvětšení 10000×)

Obr. 101 Mikrostruktura zkušební malty MFL40 (zvětšení 10000×)

Na snímku referenční zkušební malty jsou výrazné krystalky kalcitu, jež byly nalezeny pouze na snímku referenční zkušební malty, která se skládá z vápenného hydrátu a písku. U zkušebních malt, jež obsahovaly pálené jíly, lze na uvedených snímcích pozorovat krystaly hydroxidu vápenatého, na kterých se tvoří amorfní útvary nově vzniklých hydratovaných produktů. Tenké vláknité částice, které je možné zaznamenat na uvedených snímcích, jsou pravděpodobně CSH produkty.



Obr. 102 Mikrostruktura zkušební malty MBB40 (zvětšení 10000×)



Obr. 103 Mikrostruktura zkušební malty MBH40 (zvětšení 10600×)



Obr. 104 Mikrostruktura zkušební malty MML40 (zvětšení 20000×)

13 Výsledky IV. ETAPY

V této etapě byla vybrána jedna receptura na základě výsledků ze II. a III. etapy. Vybraná zkušební malta a referenční zkušební malta byla modifikovaná éterem celulózy. U těchto zkušebních malt byly hodnoceny stejné vlastnosti jako u zkušebních malt ve druhé a třetí etapě disertační práce. Bylo také provedeno srovnání vlastností zkušebních malt modifikovaných éterem celulózy a zkušebních malt, které nebyly modifikovány éterem celulózy.

13.1 Vybrané receptury

Receptury k dalšímu zpracování byly vybrány na základě výsledků z II. a III. etapy. Vybrány byly receptury REF a MML40, jejich označení bylo změněno na REF-C a MML40-C. V tabulce 14 jsou uvedeny receptury vybraných zkušebních malt. Referenční zkušební malta byla vybrána tak, aby mohl být zhodnocen vliv éteru celulózy i na nemodifikované zkušební maltě a zkušební malta MML40 byla vybrána na základě výsledků, jež dosahovala v předchozích etapách. Tato zkušební malta dosahovala nejvyšších pevností, odolala nejvíce zmrazovacím cyklům, vykazovala jedno z nejmenších smrštění a docházelo u ní k nejvyšší tvorbě hydratovaných produktů.

Stejně jako ve II a III. etapě bylo pro výrobu zkušebních malt použito vápno ve formě vápenného hydrátu CL 90-S, omítkový písek frakce 0 - 4 mm, pálený jíl ML a záměsová voda, jejíž množství bylo voleno, tak aby rozliv čerstvé malty s použitím střásacího stolku byl 160 ± 5 mm. Dále byl použit éter celulózy (TER HELL & CO, LTD. GMBH, Hamburk), který byl do zkušebních malt přidáván v množství 1 % z hmotnosti pojiva. Konkrétně byla použita hydroxypropyl methylcelulóza HPMC, jedná se o vodorozpustný derivát celulózy. Jeho použití v maltových směsích vede k omezení smrštění, neboť HPCM reguluje zadržování vody, k ovlivnění reologických vlastností, přilnavosti a lpění na podkladu. HPMC obsahuje 88 % nemodifikované hydroxypropyl methylcelulózy a 12 % éteru škrobu [63]. Vlastnosti vápenného hydrátu, omítkového písku a páleného jílu jsou uvedeny v kapitole10.2. Vápenný hydrát byl ve zkušebních maltách nahrazován páleným jílem v množství 40 %. Množství pojiva k plnivu bylo v poměru 1 : 4. Poměry mísení jsou uvedeny v hmotnostních dílech. Výroba zkušebních malt je detailně popsána v kapitole 9.5.25.
Tab. 14 Složení vybraných zkušebních malt		
	REF-C	MML40- C
Vápenný hydrát	1	0,6
Pálený jíl	0	0,4
Omítkový písek	4	4
HPCM	0,01	0,01

13.2 Sledování vlastností čerstvých malt

U připravených zkušebních malt byly sledovány jejich vlastnosti v čerstvém stavu, a to objemová hmotnost, konzistence, doba zpracovatelnosti a obsah vzduchu.

13.2.1 Objemová hmotnost čerstvých malt

V grafu na obrázku 105 je uvedena objemová hmotnost čerstvých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C. Referenční zkušební malta, která neobsahuje HPCM, dosahuje hodnoty objemové hmotnosti 1940 kg·m⁻³, zkušební malta MML40 dosahuje hodnoty objemové hmotnosti 1950 kg·m⁻³. K nárůstu objemové hmotnosti u malt modifikovaných pálenými jíly dochází díky rozdílné měrné hmotnosti pálených jílů a vápenného hydrátu viz kap. 11.2.1 U čerstvých zkušebních malt, které obsahují HPCM dochází k výraznému poklesu objemové hmotnosti. Stejně jako u čerstvých zkušebních malt nemodifikovaných HPCM dosahuje zkušební malta obohacena páleným jílem vyšší hodnoty objemové hmotnosti než malta referenční, která neobsahuje pálený jíl.





K nárůstu objemové hmotnosti u malt modifikovaných pálenými jíly dochází díky tomu, že měrná hmotnost pálených jílů je větší $(2,45 - 2,78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})$ než měrná hmotnost vápenného hydrátu, který vykazuje hodnotu měrné hmotnosti 1,69 g·cm⁻³. Přídavek HPCM do čerstvých zkušebních malt vede ke snížení objemové hmotnosti.

13.2.2 Konzistence (spotřeba záměsové vody) čerstvých malt

V grafu na obrázku 106 je uvedena spotřeba záměsové vody čerstvých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C. Nejvyšší spotřebu záměsové vody vykazuje referenční zkušební malta, která obsahuje HPCM. Nárůst spotřeby záměsové vody je u této malty oproti maltě referenční neobsahující HPCM 50 ml. Stejný trend je zaznamenán u malty MML40 obsahující metalupek a malty MM40-C obsahující metalupek i HPCM. U nich je rozdíl ve spotřebě záměsové vody 63 ml. Malty obsahující HPCM dosahují vyšší spotřeby záměsové vody bez ohledu na to, zda obsahují pálené jíly či ne. Tento nárůst spotřeby u malt obohacenými HPCM je pravděpodobně dán jeho vlastnostmi, neboť HPCM reguluje zadržování vody. U malt, které obsahují metalupek (MML40 a MML40-C), je spotřeba záměsové vody nižší než u malt referenčních (REF a REF-C) bez obsahu pálených jílů. Spotřeba záměsové vody u modifikovaných zkušebních malt klesá pravděpodobně v důsledku rozlišného měrného povrchu a velikosti částic u vápenného hydrátu a pálených jílů (viz kap. 11.2.2).



Obr. 106 Spotřeba záměsové vody v čerstvých maltách

13.2.3 Doba zpracovatelnosti čerstvých malt

V grafu na obrázku 107 je uvedena doba zpracovatelnosti zkušebních čerstvých malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C. U zkušebních malt, které obsahují HPCM se doba zpracovatelnosti výrazně prosloužila v porovnání se zkušebními maltami, které HPCM neobsahují. Referenční zkušební malta obsahující HPCM byla zpracovatelná ještě po době 420 minut, která je uvedena v grafu. U této zkušební malty docházelo v průběhu zkoušení ke zvětšování koláče, který vzniká na střásacím stolku po provedení zkoušky stanovení doby zpracovatelnosti. Toto chování a prodloužení doby zpracovatelnosti u obou zkušebních malt REF-C a MML40-C je dáno přídavkem HPCM, který zvýšil spotřebu záměsové vody u těchto malt (viz kap. 13.2.2), a také tuto záměsovou vodu v průběhu stanovování doby zpracovatelnosti postupně z čerstvých malt uvolňoval. Doba zpracovatelnosti čerstvých malt je kratší u malt, které obsahovaly metalupek než u malt referenčních. Doba zpracovatelnosti zkušebních malt MML40 a MML40-C je kratší, protože jsou modifikovány metalupekm, který se vyznačuje poměrně vysokou pucolánovou aktivitou, a ten nastartuje pucolánovou reakci, jež vede k tuhnutí malty, a tedy ke zkrácení doby zpracovatelnosti.



Obr. 107 Doba zpracovatelnosti čerstvých malt

13.2.4 Obsah vzduchu v čerstvých maltách

V grafu na obrázku 108 jsou uvedeny výsledky stanovení obsahu vzduchu v čerstvých zkušebních maltách REF, REF-C, MML40 a MML40-C. Čerstvé malty obsahující HPCM dosahují vyššího obsahu vzduchu než malty, které ho neobsahují. U zkušební

malty MML40-C způsobil přídavek HPCM výrazný nárůst obsahu vzduchu v čerstvé maltě v porovnání s maltou MML40 neobsahující HPCM. U malty REF-C, která neobsahuje pálený jíl, také došlo k nárůstu obsahu vzduchu oproti maltě referenční bez HPCM. I když tento nárůst nebyl tak výrazný jako v případě malt modifikovanými metalupkem.



Obr. 108 Obsah vzduchu v čerstvých maltách

13.3 Zkoušení a stanovení vlastností zatvrdlých malt

U zatvrdlých malt byly stanoveny a zkoušeny jejich vlastnosti v zatvrdlém stavu. Byla hodnocena objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, pórovitost a nasákavost.

Další fyzikální a fyzikálněchemické vlastnosti zatvrdlých malt byly hodnoceny prostřednictvím stanovení součinitele difúzního odporu, kapilární vzlínavosti, přídržnosti, mrazuvzdornosti a smrštění.

13.3.1 Objemová hmotnost zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 109 jsou uvedeny výsledky objemové hmotnosti zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C ve stáří 7, 28, 90, 150, 240 a 365 dnů. Všechny zkušební malty vykazují nejvyšší objemovou hmotnost ve stáří 7 dnů, poté dochází k jejímu poklesu v důsledku odpařování záměsové vody. V průběhu času nedochází k výrazným změnám v hodnotách objemové hmotnosti u všech zkušebních malt. Drobné výkyvy hodnoty objemové hmotnosti jsou pravděpodobně způsobeny chybou měření. Zkušební malta MML40 s přídavkem metalupku ML dosahuje vyšší objemové hmotnosti než malta referenční, což je

způsobeno tím, že metalupek ML vykazuje vyšší měrnou hmotnost (2,57 g·cm⁻³) než vápenný hydrát (1,69 g·cm⁻³). Zkušební malty, které obsahují HPCM vykazují nižší objemové hmotnosti než zkušební malty bez jeho přídavku. U zkušebních malt REF-C a MML40-C s přídavkem HPCM dosahuje hodnota objemové hmotnosti přibližně stejné velikosti. V jejich případě tedy již na objemovou hmotnost nemá příliš velký vliv hodnota měrné hmotnosti metalupku ML a vápenného hydrátu, ale pouze přídavek HPCM, jež tedy vede ke snížení objemové hmotnosti zatvrdlých zkušebních malt.



Obr. 109 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C

13.3.2 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 110 jsou uvedeny výsledky pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tahu zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C ve stáří 7, 28, 90, 150, 240 a 365 dnů. Referenční malty, jak obohacené HPCM, tak i bez přídavku HPCM dosahují nižších pevností než malty obohacené metalupkem ML s přídavkem HPCM i bez přídavku HPCM. U všech zkušebních malt dochází k nárůstu pevností v čase. Výjimku tvoří pouze zkušební malta MML40-C, u níž došlo v čase 90 a 150 dnů k poklesu pevností v tlaku oproti pevnosti v tlaku ve stáří 28 dnů. Tento pokles pevností mohl být zapříčiněn chybou měření nebo také tím, který proces v průběhu stárnutí zkušebních malt převládal (karbonatace nebo pucolánová reakce a tvorba hydratovaných produktů), jak je popsáno v kapitole 11.3.2.

Zkušební referenční malta REF-C vykazuje mírný nárůst pevností oproti zkušební maltě REF, jež neobsahovala přídavek HPCM. I když tato malta vykazovala nižší objemovou hmotnost než malta bez přídavku HPCM. U malt, které byly modifikované metalupkem ML je situace odlišná. Zkušební malta obohacená přídavkem HPCM vykazuje nižší pevnosti než zkušební malta bez přídavku HPCM. Pokles pevností je výraznější u pevností v tlaku než u pevností v tahu za ohybu. U zkušebních malt, jež byly obohaceny přídavkem metalupku ML výsledky pevností korespondují s výsledky objemové hmotnosti. Zkušební malty s přídavkem HPCM vykazovaly nižší objemovou hmotnost než malty bez přídavku HPCM. V případě referenčních zkušebních malt, lze říci, že přídavek HPCM nesnižuje pevnosti malt, dokonce dochází k mírnému nárůstu pevností. Ovšem v případě zkušebních malt s metalupkem ML přídavek HPCM snižuje pevnosti zkušebních malt.



Obr. 110 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C

13.3.3 Vizuální podoba zatvrdlých malt

Vizuální podoba zatvrdlých malt REF-C a MML40-C je uvedena na obrázku 111. Zabarvení zkušební malty MML40-C se shoduje s maltou referenční, která neobsahuje pálené jíly, jelikož barva metalupku ML, jež byl použit k modifikaci zkušební malty, je šedá a neměla tedy vliv na zabarvení zkušební malty. Také modifikace těchto malt HPCM neměla vliv na zabarvení zkušebních malt.



Obr. 111 Zkušební malty REF-C a MML40-C

13.3.4 Pórovitost zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 112 je uvedena pórovitost zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C ve stáří 28 dnů. Nejvyšších hodnot pórovitosti dosahují referenční zkušební malty, malta obsahující HPCM dosahuje o 0,5 % vyšší hodnoty pórovitosti než malta neobsahující HPCM.



Obr. 112 Pórovitost zatvrdlých malt

Zkušební malty modifikované 40 % metalupku dosahují nižších hodnot pórovitosti než malty referenční. Zkušební malta s obsahem metalupku a HPCM dosahuje vyšší hodnoty pórovitosti než zkušební malta, jež obsahuje stejné množství metalupku, ale neobsahuje HPCM. U těchto malt má tedy HPCM vliv na jejich pórovitost, tyto výsledky jsou v souladu s výsledky obsahu vzduchu v čerstvých maltách (viz kap. 13.2.4). Přídavek pálených jílů snižuje pórovitost zkušebních malt (viz kap. 11.3.3), ovšem přídavek HPCM vede ke zvýšení jejich pórovitosti.

13.3.5 Nasákavost zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 113 je uvedena nasákavost zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C ve stáří 28 dnů. Výsledky nasákavosti zkušebních malt jsou v souladu s výsledky pórovitosti těchto malt. Nejvyšší nasákavosti dosahuje zkušební malta s obsahem 40 % metalupku a obsahem HPCM, ovšem hodnoty nasákavosti referenčních zkušebních malt s obsahem HPCM i bez něj dosahují přibližně stejné velikosti jako malta MML40-C. Nejnižší nasákavost vykazovala zkušební malta s obsahem metalupku bez HPCM. Přídavek pálených jílů snižuje nasákavost zkušebních malt (viz kap. 11.3.4), ovšem přídavek HPCM vede ke zvýšení jejich nasákavosti.



Obr. 113 Nasákavost zatvrdlých malt

13.3.6 Součinitel difúzního odporu zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 114 jsou uvedeny výsledky součinitele difúzního odporu pro vodní páru zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C.

Z uvedeného grafu je patrné, že zkušební malty, jež byly obohaceny o HPCM vykazují nižší součinitel difúzního odporu pro vodní páru než zkušební malty, které neobsahovaly HPCM. Přídavek HPCM tedy snižuje součinitel difúzního odporu pro vodní páru. Tyto výsledky jsou v souladu s výsledky obsahu vzduchu v čerstvých maltách (viz kap. 13.2.4). Zkušební malty obsahující HPCM vykazovaly vyšší obsah vzduchu v čerstvém stavu, a také pórovitost těchto malt byla vyšší než u malt, jež HPCM neobsahovaly, zejména u zkušební malty MML40-C (viz kap. 13.3.4).



Obr. 114 Součinitel difúzního odporu pro vodní páru zatvrdlých malt

13.3.7 Kapilární vzlínavost zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 115 jsou uvedeny výsledky kapilární vzlínavosti zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C ve stáří 28 dnů.

Z uvedeného grafu je patrné, že rychleji voda vzlíná v referenční zkušební maltě a zkušební maltě MML40, tyto zkušební malty nebyly obohaceny přídavkem HPCM. Přídavkem HPCM do zkušebních malt (REF-C a MML40-C) se rychlost vzlínání vody snižuje. Toto je způsobeno tím, že HPCM na sebe váže vodu, neboť je do malt přidáváno za účelem retence vody, a tím mění rychlost kapilární vzlínavosti ve zkušebních maltách, jež obsahovaly HPCM.



Obr. 115 Kapilární vzlínavost zatvrdlých malt

13.3.8 Přídržnost zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 116 jsou uvedeny výsledky přídržnosti zatvrdlých malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C. Zkouška přídržnosti byla provedena po 28 dnech od nanesení zkušebních malt na podkladní povrch.



Obr. 116 Přídržnost zatvrdlých malt

Při provádění zkoušky přídržnosti se všechny zkušební malty odtrhly od podkladu, což znamená, že došlo k porušení spojení mezi maltou a podkladem. Nejvyšší přídržnost

vykazovala zkušební malta MML40 bez přídavku HPCM. Přídavek HPCM ve zkušební maltě MML40-C pravděpodobně způsobil pokles přídržnosti, která je nižší i než u referenční zkušební malty s přídavkem HPCM i bez přídavku HPCM. Zkušební malta MML40 vykazovala vyšší pevnosti než zkušební malta MML40-C (viz kap. 13.3.2), jež byla obohacena HPCM, pokles přídržnosti bylo možno očekávat. Ovšem pokles 0,1 MPa je překvapivý. Nižší přídržnost vykazuje referenční zkušební malta bez HPCM než malta referenční s HPCM, také zkušební malta REF vykazovala nižší pevnosti než zkušební malta REF-C (viz kap. 13.3.2). Nelze tedy říci jaký vliv na přídržnost zkušebních malt má přídavek HPCM.

13.3.9 Mrazuvzdornost zatvrdlých malt

V tabulce 15 jsou uvedeny výsledky mrazuvzdornosti zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C. Zkouška mrazuvzdornosti byla provedena u zkušebních malt ve stáří 28 dnů. Z tabulky je patrné, že žádná ze zkoušených zkušebních malt není mrazuvzdorná. U referenční zkušební malty REF-C nemá přídavek HPCM vliv na její mrazuvzdornost. Tato zkušební malta neodolala ani jednomu zmrazovacímu cyklu a nebylo u ní možné stanovit koeficient mrazuvzdornosti, neboť po absolvování zmrazovacího cyklu byla zkušební tělesa této malty rozlomena. Referenční zkušební malta neobsahující HPCM byla schopna odolat pouze jeden zmrazovací cyklus. Zkušební malty obsahující 40 % metalupku také nejsou po prodělání 20 zmrazovacích cyklů mrazuvzdorné, pouze u zkušební malty MML40-C, která je obohacena o HPCM, došlo k navýšení koeficientu mrazuvzdornosti oproti zkušební maltě MML40 neobsahující HPCM. U zkušební malty, u které bylo 40 % vápenného hydrátu nahrazeno metalupkem, je patrný vliv přídavku HPCM. Tato zkušební malta obsahovala v čerstvém stavu výrazně více vzduchu a vykazovala vyšší pórovitost než zkušební malta MML40 bez přídavku HPCM (viz kap. 13.2.4 a 13.3.4). Je tedy možno přepokládat, že přídavek HPCM ve zkušební maltě MML40-C vytvořil pórovou strukturu, která byla prostorem, v němž mohl vzniklý led expandovat.

Zkušební malta	Počet cyklů	Koeficient mrazuvzdornosti
REF	1	0,24
REF-C	1	-
MML40	20	0,30
MML40-C	20	0,67

Tab. 15 Mrazuvzdornost zatvrdlých mali

Na následujících obrázcích 117 až 120 jsou zobrazeny zkušební malty REF, REF-C, MML40 a MML40-C po absolvování zmrazovacích cyklů.



Obr. 117 Zkušební malta REF po 1 zmrazovacím cyklu



Obr. 119 Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech



Obr. 118 Zkušební malta REF-C po 1 zmrazovacím cyklu



Obr. 119 Zkušební malta MML40-C po 20 zmrazovacích cyklech

13.3.10 Smrštění zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 121 jsou uvedeny výsledky smrštění zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C ve stáří 7 dnů. Měření smrštění bylo prováděno v intervalu po 7 dnech do stáří 28 dnů zkušebních malt. Je uvedeno pouze měření ve stáří 7 dnů, neboť smrštění zatvrdlých malt se v průběhu dalšího měření neměnilo. Většího smrštění dosahují zkušební malty REF-C a MML40-C obohacené HPCM než zkušební malty REF a MML40 bez jeho přídavku. Existoval ovšem předpoklad, že přídavek HPCM omezí smrštění u zkušebních malt, neboť HPCM má podle výrobce tuto funkci. Smrštění zkušebních malt obsahující metalupek je menší než u malt referenčních, které obsahují pouze vápenný hydrát. Zkušební malty obohacené o HPCM vykazovaly vyšší spotřebu záměsové vody při výrobě

čerstvých malt než zkušební malty bez HPCM. Zkušební malty, jež vykazovaly nižší spotřebu záměsové vody vykazují menší smrštění. Malty, u kterých byl vápenný hydrát nahrazen 40 % metalupku, vykazovaly nižší spotřebu záměsové vody při jejich výrobě než malty referenční a bylo u nich také zaznamenáno menší smrštění než u malt referenčních. Smrštění u vápenných modifikovaných omítek tedy ovlivňuje přídavek metalupku a ne přídavek HPCM.



Obr. 121 Smrštění zatvrdlých malt

13.4 Studium mikrostruktury zatvrdlých malt

Mikrostruktura zatvrdlých zkušebních malt byla zkoumaná pomocí porozimetrie, diferenční termické analýzy, rentgenové difrakční analýzy a elektronové mikroskopie.

13.4.1 Porozimetrie zatvrdlých malt

V grafu na obrázku 122 jsou uvedeny výsledky porozimetrie zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C ve stáří 28 dnů.

Z výsledků porozimetrie je patrné, že zkušební malty REF a REF-C vykazují zcela odlišný průběh závislosti objemu pórů na jejich velikosti. Zkušební malta REF-C s obsahem HPCM vykazuje větší objem pórů než malta REF bez přídavku HPCM. Přídavek HPCM do referenční zkušební malty způsobil zvýšení objemu póru ve zkušební maltě REF-C. Také zkušební malty, jež obsahovaly metalupek vykazují odlišný průběh závislosti objemu pórů na jejich velikosti. Tyto zkušební malty se liší v oblasti velikosti pórů o průměru 20 až 2 µm, 0,6 až 0,1 µm a také v oblasti velikosti pórů o průměru menším než 0,1 µm. U zkušební malty

MML40-C nelze říci, že přídavek HPCM způsobil zvýšení objemu pórů. Z výsledků není jasné jaký vliv má přídavek HPCM na pórovitost zkušebních malt.



Obr. 122 Porozimetrie zatvrdlých malt

13.4.2 Diferenční termická analýza zatvrdlých malt

Difraktogramy zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C jsou uvedeny na obrázcích 123 až 126. Diferenční termická analýza byla u zkušebních malt provedena ve stáří 28, 90 a 150 dnů.

Z uvedených difraktogramů vyplývá, že u všech zkušebních malt dochází v rozmezí teplot 0 až 150 °C k odstranění fyzikálně vázané vody, kolem teploty 450 °C dochází k rozkladu hydroxidu vápenatého a v teplotním intervalu 700 až 900 °C se ze zkušebních malt uvolňuje oxid uhličitý, čímž dochází k rozkladu uhličitanu vápenatého.

U zkušebních malt MML40 a MML40-C, jež obsahují metalupek, pravděpodobně také dochází k rozkladu CSH produktů, jež se rozkládají v rozmezí teplot 100 až 200 °C. Z uvedených difraktogramů zkušebních malt MML40 a MML40-C, jež byly obohaceny pálenými jíly, je patrné, že pokles TG křivek je výraznější než u zkušebních malt REF a REF-C, které nebyly obohaceny pálenými jíly, což naznačuje vznik hydratovaných produktů právě u zkušebních malt modifikovaných pálenými jíly.

U zkušební malty REF-C je ve stáří 28 dnů patrný velký úbytek vlhkosti okolo teploty 100 °C, toto je pravděpodobně způsobeno tím, že HPCM reguluje zadržování vody. Zkušební malta obohacena o HPCM bude obsahovat více vlhkosti než zkušební malta REF, jež nabyla o HPCM obohacena. Ve stáří 150 dnů je již obsah vlhkosti u zkušební malty REF-C nižší, což

je způsobeno odpařováním vody. Také u zkušební malty MML40-C je z DTA analýzy patrný velký úbytek vlhkosti okolo teploty 100 °C, což je stejně jako u zkušební malty REF-C způsobeno přídavkem HPCM.

Vliv přídavku HPCM na tvorbu hydratovaných produktů a uhličitanu vápenatého není z uvedených grafů patrný.



Obr. 123 DTA analýza zkušební malty REF-C, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 90 dnů, modrá křivka – stáří 150 dnů



Obr. 124 DTA analýza zkušební malty MML40-C, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 90 dnů, modrá křivka – stáří 150 dnů



Obr. 125 DTA analýza zkušební malty REF a REF-C, černá křivka – REF-C stáří 28 dnů, červená křivka – REF stáří 28 dnů, modrá křivka – REF-C stáří 150 dnů, zelená křivka – REF stáří 150 dnů



Obr. 126 DTA analýza zkušební malty MML40 a MML40-C, černá křivka – MML40-C stáří 28 dnů, červená křivka – MML40 stáří 28 dnů, modrá křivka – MML40-C stáří 150 dnů, zelená křivka – MML40 stáří 150 dnů

13.4.3 Rentgenová difrakční analýza zatvrdlých malt

Výsledky rentgenové difrakční analýzy zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C jsou uvedeny v grafech na obrázcích 127 až 130. Rentgenová difrakční analýza byla u zkušebních malt provedena ve stáří 28, 90 a 150 dnů. Z RTG analýzy zkušební malty REF-C je patrné, že tato zkušební malta obsahuje portlandit a kalcit. U zkušební malty REF-C dochází ke karbonataci portlanditu na kalcit. Také zkušební malta MML40-C obsahuje portlandit a kalcit. Dále tato zkušební malta obsahuje vaterit, jež je v této maltě přítomen ve stáří 90 a 150 dnů. Výsledky rentgenové difrakční analýzy zkušebních malt obohacených HPCM se shodují s výsledky rentgenové difrakční analýzy zkušebních malt bez přídavku HPCM. Z grafů na obrázcích 129 a 130 nevyplývá žádný vliv přídavku HPCM na tvorbu portlanditu, kalcitu a vateritu.



Obr. 127 RTG analýza zkušební malty REF-C, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 90 dnů, modrá křivka – stáří 150 dnů, P- portlandit, C – kalcit



Obr. 128 RTG analýza zkušební malty MML40-C, černá křivka – stáří 28 dnů, červená křivka – stáří 90 dnů, modrá křivka – stáří 150 dnů, P – portlandit, C – kalcit, V – vaterit



Obr. 129 RTG analýza zkušební malty REF a REF-C, černá křivka – REF stáří 28 dnů, červená křivka – REF-C stáří 28 dnů, modrá křivka – REF stáří 90 dnů, zelená křivka – REF-C stáří 90 dnů, růžová křivka – REF stáří 150 dnů, oranžová křivka – REF-C stáří 150 dnů,



Obr. 130 RTG analýza zkušební malty MML40 a MML40-C, černá křivka – MML40 stáří 28 dnů, červená křivka – MML40-C stáří 28 dnů, modrá křivka – MML40 stáří 90 dnů, zelená křivka – MML40-C stáří 90 dnů, růžová křivka – MML40 stáří 150 dnů, oranžová křivka – MML40-C stáří 150 dnů, P – portlandit, C – kalcit, V – vaterit

13.4.4 Mikrostruktura zatvrdlých malt

Na obrázcích 131 až 134 jsou uvedeny snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu zatvrdlých zkušebních malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C ve stáří 28 dnů.



Obr. 131 Mikrostruktura zkušební malty REF (zvětšení 10000×)



Obr. 132 Mikrostruktura zkušební malty REF-C (zvětšení 10000×)



Obr. 133 Mikrostruktura zkušební malty MML40 (zvětšení 20000×)



Obr. 134 Mikrostruktura zkušební malty MML40-C (zvětšení 10000×)

Na snímcích referenčních zkušebních malt REF a REF-C jsou vidět krystalky kalcitu, jež byly nalezeny pouze na snímcích referenčních zkušebních malt. Tyto malty se skládaly

z vápenného hydrátu a písku. Ze snímků je patrné, že přídavek HPCM do zkušební malty REF-C neměl vliv na její mikrostrukturu. U zkušebních malt, jež obsahovaly metalupek, lze na uvedených snímcích pozorovat krystaly hydroxidu vápenatého, na kterých se tvoří amorfní útvary nově vzniklých hydratovaných produktů. Také z těchto snímků je patrné, že přídavek HPCM do zkušební malty MML40-C neměl vliv na její mikrostrukturu. Na snímku zkušební malty MML40 lze sledovat vrstevnatou strukturu metalupku, jež byl použit k modifikaci této zkušební malty.

14 Diskuse dosažených výsledků

Stěžejní částí I. etapy bylo stanovení charakteristických vlastností pálených jílů, u kterých bylo stanoveno chemické složení, mineralogické složení, pucolánová aktivita, obsah amorfní fáze, měrný povrch, měrná hmotnost, granulometrie a u nevypálených jílů byla provedena diferenční termická analýza. Bylo také stanoveno chemické složení vápenného hydrátu, jeho měrný povrch, měrná hmotnost a granulometrie. U omítkového písku bylo stanoveno jeho mineralogické složení a granulometrie.

Z chemického složení pálených jílů bylo zjištěno, že obsahují velké množství hydraulických oxidů (SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃). Mineralogická analýza pálených jílů prokázala, že pálené jíly obsahují převážně ortoklas, kalcit, albit, křemen, muskovit, anortit a gehlenit. Pouze metalupek ML obsahoval mullit, neboť byl vypálen na teplotu 1150 až 1350 °C. U ostatních pálených jílů se mullit nevyskytuje, protože tyto pálené jíly byly vypáleny do teploty 900 °C.

Diferenční termická analýza ukázala, že všechny pálené jíly obsahují jílové minerály. Pouze cihelné prachy obsahují organické látky. Výsledky diferenční termické analýzy byly potvrzeny výsledky chemické a mineralogické analýzy.

Z výsledků distribuce částic pálených jílů je patrné, že cihelné prachy vykazují velmi podobné rozložení velikosti částic, bentonity a metalupek mají odlišnou distribuci částic vzhledem k cihelným prachům, ale také k sobě navzájem.

Dále bylo zjištěno, že pucolánová aktivita pálených jílů je ovlivněna obsahem amorfní fáze. Se zvyšujícím se obsahem amorfní fáze v pálených jílech se zvyšuje jejich pucolánová aktivita. Na pucolánovou aktivitu pálených jílů má vliv i hodnota měrného povrchu a obsah hydraulických oxidů a oxidu vápenatého. Z uvedených výsledků vyplývá, že hodnotu pucolánové aktivity pálených jílů lze zvýšit úpravou měrného povrchu, tedy jeho mletím, čímž se zvyšuje měrný povrch, a tím i jeho pucolánová aktivita.

Také byla stanovena pucolánová aktivita u vybraného páleného jílu v čase a bylo zjištěno, že reakce hydroxidu vápenatého s páleným jílem je ukončena po třech dnech. Výsledky tohoto měření ukázaly, že stanovení pucolánové aktivity reakcí pucolánu a hydroxidem vápenatým po dobu 24 h podává pouze orientační hodnotu pucolánové aktivity, neposkytuje konečnou spotřebu hydroxidu.

Pucolánová aktivita je nejdůležitější vlastností pro hodnocení reaktivity pálených jílů a jejich následného využití v modifikovaných vápenných maltách. Z hlediska hodnocení pucolánové aktivity dosáhl nejlepších výsledků metalupek ML, jehož pucolánová aktivita dosáhla hodnoty 1247 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu. Z cihelných prachů vykazoval nejvyšší

pucolánovou aktivitu cihelný prach FL. Hodnota jeho pucolánové aktivity je 460 mg $Ca(OH)_2/1$ g pucolánu. Také bentonity BB a BH dosáhly vysoké hodnoty pucolánové aktivity, bentonit BB má pucolánovou aktivitu 972 mg $Ca(OH)_2/1$ g pucolánu a bentonit BH má pucolánovou aktivitu 661 mg $Ca(OH)_2/1$ g pucolánu.

Ve II. etapě byly navrženy receptury na výrobu zkušebních malt, které se skládaly z vápenného hydrátu, omítkového písku a pálených jílů. Množství pojiva k plnivu bylo zvoleno v poměru 1 : 4. Vápenný hydrát byl ve zkušebních maltách nahrazován pálenými jíly v množství 10, 20, 30 a 40 %. V další části II. etapy bylo sledováno chování čerstvých malt, vlastnosti zatvrdlých malt a jejich vizuální podoba.

U čerstvých malt byla sledována jejich objemová hmotnost, konzistence (spotřeba záměsové vody) a doba zpracovatelnosti. Nejnižší objemové hmotnosti v čerstvém stavu dosahovala malta referenční, a také zkušební malty, jež obsahovaly 10 % pálených jílů. U ostatních zkušebních malt se objemová hmotnost zvyšovala s přídavkem pálených jílů. K nárůstu objemové hmotnosti u zkušebních malt dochází v důsledku odlišné měrné hmotnosti pálených jílů a vápenného hydrátu. Pálené jíly vykazují vyšší hodnotu měrné hmotnosti než vápenný hydrát.

Z výsledků spotřeby záměsové vody je patrné, že nejvyšší spotřebu záměsové vody vykazuje referenční malta. U zkušebních malt, které byly modifikovány pálenými jíly, dochází ke snížení spotřeby záměsové vody, jejíž spotřeba se snižuje se zvyšujícím se množstvím pálených jílů ve zkušebních maltách. Spotřeba záměsové vody u modifikovaných zkušebních malt klesá pravděpodobně v důsledku odlišného měrného povrchu a velikosti částic u vápenného hydrátu a pálených jílů.

Doba zpracovatelnosti je u referenční malty 45 minut. U zkušebních malt, které byly modifikovány cihelnými prachy, se doba zpracovatelnosti prodlužuje se zvyšujícím se obsahem cihelného prachu. U zkušebních malt, které obsahovaly bentonity a metalupek se doba zpracovatelnosti se zvyšujícím se množstvím bentonitů a metalupku ve zkušebních maltách zkracuje. Důvodem k rychlejšímu průběhu reakce je vyšší hodnota pucolánové aktivity u metalupku a bentonitů. Čím více těchto pálených jílů zkušební malty obsahují, tím dochází ke zkrácení doby zpracovatelnosti čerstvých malt. U zkušebních malt modifikovaných cihelným prachem také dochází po smíchání páleného jílu a vápenného hydrátu k počátku pucolánové reakce, ovšem cihelné prachy vykazují nižší hodnoty pucolánové aktivity než metalupek a bentonity a k reakci vápenného hydrátu s cihelným prachem nedochází tak rychle, a proto je doba zpracovatelnosti u těchto zkušebních malt delší.

U zatvrdlých malt byla sledována jejich objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, pórovitost, nasákavost a byla stanovena pucolánová aktivita pálených jílů z pevností zatvrdlých malt.

Objemová hmotnost zkušebních malt modifikovaných pálenými jíly narůstá se zvyšujícím se množstvím pálených jílů použitých k jejich modifikaci. Zkušební malty, jež obsahovaly cihelné prachy FL, FH, P15H, OH a DB, dosahují nižších objemových hmotností než zkušební malty, které obsahovaly bentonity BB, BH a metalupek ML, ale rozdíl v hodnotách objemových hmotností není příliš výrazný. Vyšší objemová hmotnost u malt s BB, BH a metalupkem souvisí s jejich reaktivitou, protože dojde k vytvoření hutnější struktury, díky vzniku většího podílu CSH a CAH sloučenin. Roli v hodnotě objemové hmotnosti také hraje poměr vzniklých produktů, tedy CaCO₃ a CSH s CAH. Výpočtem lze zjistit, že při karbonataci 1 molu (74 g) Ca(OH)₂ je přírůstek hmotnosti 26 g, zatímco, bude-li hydroxid reagovat s pucolánem, vznikají hydratované produkty, kde 1 molekula hydroxidu (ve formě CaO) se v produktu váže až na více než 1 molekulu vody (CSH, C₂ASH₈, C₄AH₁₃), tedy produkty vzniklé z 1 molu (74 g) Ca(OH)₂ vytvoří produkty zvyšující hmotnost o více než 26 g.

Z výsledků pevností zkušebních malt vyplývá, že přídavek pálených jílů vede u vápenných modifikovaných malt k nárůstu pevností. Se vzrůstajícím množstvím pálených jílů dochází k nárůstu pevností, i když u zkušebních malt, které obsahují cihelné prachy, není nárůst pevností se zvyšujícím množstvím cihelného prachu tak výrazný, jako u zkušebních malt, jež obsahují bentonity nebo metalupek. Téměř u všech zkušebních malt obsahujících pálené jíly dochází k nárůstu pevností v čase. Pokles pevností u některých zkušebních malt může být způsoben chybou měření, nebo také tím, který proces převažoval v době vytvrzování zkušebních malt. Hydroxid vápenatý, který byl použit k přípravě zkušebních malt, může být přeměněn karbonatací na uhličitan vápenatý nebo může vstupovat do pucolánové reakce a podílet se na tvorbě hydratovaných křemičitanů typu CSH, gehlenit hydrátů C₂ASH₈ či hlinitanů vápenatých C₄AH₁₃. Rovněž pravděpodobně hraje roli přeměna kalcitu na vaterit, který byl v některých maltách zjištěn RTG analýzou. Mechanizmus konverze kalcitu ve vaterit prozatím nebyl popsán. Je ale možno předpokládat, že pevnosti vápenných modifikovaných malt rostou v důsledku tvorby Ca2SiO4 reakcí hydroxidu vápenatého s amorfním SiO₂ nebo s 2SiO₂·Al₂O₃. Ca₂SiO₄ začne postupně karbonátovat za vzniku vateritu, produkty mají větší molární objem než Ca₂SiO₄, protože reaguje s CO₂ za vzniku CaCO₃ a uvolnění SiO₂ (hustoty uvedených sloučenin: Ca₂SiO₄ – 3,28 g·cm⁻³, kalcit – 2,72 g·cm⁻³, vaterit – 2,54 g·cm⁻³, SiO₂ – 2,33 g·cm⁻³). V důsledku vzniku vateritu začnou pevnosti vápenných modifikovaných malt klesat. Uhličitan vápenatý i hydratované fáze jsou ve vápenných maltách modifikovaných pálenými jíly nositeli pevnosti, malty, ve kterých převládají hydratované fáze, vykazují vyšší pevnosti než malty, u nichž je dominantní uhličitan vápenatý.

Nejvyšších pevností dosahují zkušební malty, na jejichž přípravu byl použit metalupek ML, který vykazoval nejvyšší pucolánové aktivity (1247 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu). Zkušební malty obsahující bentonity BB a BH dosahují o něco nižších pevností než zkušební malty s metalupkem. Souvisí to s nižší pucolánovou aktivitou bentonitů. Porovnají-li se zkušební malty obsahující bentonity mezi sebou, vyšších pevností dosahují zkušební malty s obsahem bentonitu BB, jehož pucolánová aktivita je 972 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu, než zkušební malty s obsahem bentonitu BH, který vykazuje pucolánovou aktivitu 661 Ca(OH)₂/1 g pucolánu. Zkušební malty, které obsahovaly cihelné prachy, dosahují nejnižších pevností ze všech zkoušených malt. Jejich pucolánová aktivita (296-460 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu) byla výrazně nižší než pucolánová aktivita metalupku ML a bentonitů BB a BH. Pevnosti zkušebních malt jsou tedy ovlivněny pucolánovou aktivitou pálených jílů, jež byly použity k přípravě zkušebních malt. S vzrůstající pucolánovou aktivitou pálených jílů vzrůstají pevnosti vápenných malt jimi modifikovaných.

Z výsledků pórovitosti vyplývá, že nejvyšší pórovitosti dosahuje malta referenční. U zkušebních malt modifikovaných pálenými jíly se pórovitost snižuje se zvyšujícím se množstvím pálených jílů. Bylo očekáváno, že pórovitost zkušebních malt se bude zvyšovat, jelikož je do nich přidáván porézní materiál (pálené jíly), ale tento materiál je příliš jemný. Pórovitost zkušebních malt, jež byly modifikovány pálenými jíly, klesá také proto, že přídavkem pálených jílů dochází k tvorbě hydratovaných produktů, které mění pórovou strukturu zkušebních malt.

Výsledky nasákavosti odpovídají výsledkům pórovitosti zatvrdlých zkušebních malt. Nejvyšší nasákavost vykazuje malta referenční. U modifikovaných zkušebních malt se nasákavost se zvyšujícím se množstvím pálených jílů snižuje.

Stanovení pucolánové aktivity pálených jílů z pevností zatvrdlých malt ukázalo, že takto stanovená pucolánová aktivita koresponduje s výsledky pucolánové aktivity pálených jílů titrační metodou.

Ve III. etapě byly vybrány receptury na základě výsledků z II. etapy, ve které byly sledovány zejména pevnostní charakteristiky a pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z mechanických zkoušek. Nejlepších výsledků z hodnocených parametrů dosahovaly z malt modifikovaných cihelnými prachy zkušební malty MFL10, MFL20, MFL30, MFL40, z malt

modifikovaných bentonity zkušební malty MBB30, MBB40, MBH30, MBH40 a z malt modifikovaných metalupkem zkušební malty MML10, MML20, MML30 a MML40. Byly vyrobeny další sady zkušebních těles, hodnocení vlastností malt bylo dále rozšířeno o hodnocení dalších technologických, fyzikálních a fyzikálněchemických vlastností, včetně mikrostruktury. Množství pojiva k plnivu bylo zvoleno v poměru 1 : 4. Vápenný hydrát byl ve zkušebních maltách nahrazován pálenými jíly v množství 10, 20, 30 a 40 %.

U čerstvých zkušebních malt byl stanoven obsah vzduchu. Nejvyššího obsahu vzduchu v čerstvém stavu dosahovala referenční zkušební malta. U zbývajících zkušebních malt dochází k poklesu obsahu vzduchu v čerstvých maltách. Obsah vzduchu je přibližně stejný pro všechny zkoušené malty. Se zvyšujícím se množstvím pálených jílů ve zkušebních maltách se obsah vzduchu v těchto čerstvých maltách snižuje.

Fyzikální a fyzikálněchemické vlastnosti zatvrdlých malt byly hodnoceny prostřednictvím stanovení součinitele difúzního odporu, kapilární vzlínavosti, přídržnosti, mrazuvzdornosti a smrštění.

U zkušebních malt, jež obsahovaly cihelný prach FL, byl součinitel difúzního odporu pro vodní páru nižší než referenční zkušební malty. Zkušební malty, které byly modifikovány 30 % bentonitu BB a BH, vykazovaly součinitel difúzního odporu pro vodní páru nižší než malta referenční. Součinitel difúzního odporu pro vodní páru dosahoval u zkušebních malt, jež obsahovaly 40 % bentonitu BB a BH, vyšších hodnot než u malty referenční. Zkušební malty, jež obsahovaly metalupek ML, vykazovaly součinitel difúzního odporu pro vodní páru nižší než referenční zkušební malty, kromě zkušební malty MML40, která obsahovala 40 % metalupku. U zkušebních malt, jež byly modifikovány pálenými jíly, dochází se zvyšujícím se přídavkem pálených jílů ke zvyšování součinitele difúzního odporu pro vodní páru. Je to způsobeno tvorbou CSH a CAH sloučenin, které strukturu malt zhutňují.

Z výsledků kapilární vzlínavosti je patrné, že nejrychleji voda vzlíná v referenční zkušební maltě. Přídavkem pálených jílů do zkušebních malt se rychlost vzlínání vody snižuje. Toto je pravděpodobně způsobeno tím, že ve zkušebních maltách, jež obsahovaly pálené jíly, došlo k tvorbě hydratovaných produktů, které tvoří odlišnou pórovou strukturu, než má referenční zkušební malta, která je tvořena pouze vápnem a pískem. Výsledky kapilární vzlínavosti odpovídají výsledkům pórovitosti zkušebních malt. Nejvyšší pórovitost vykazovala referenční zkušební malta, přídavkem pálených jílů do zkušebních malt se pórovitost snižovala.

Přídržnost referenční zkušební malty byla 0,03 MPa a přídržnost zkušební malty MML40 byla 0,13 MPa. Při provádění zkoušky přídržnosti se zkušební malty REF a MML40 odtrhly od podkladu, což znamená, že došlo k porušení spojení mezi maltou a podkladem.

U zbývajících zkušebních malt MFL40, MBB40 a MBH40 došlo při provádění zkoušky přídržnosti k odtržení ve hmotě zatvrdlé malty, což znamená, že došlo k porušení soudržnosti malty. Tyto malty vykazovaly větší přídržnost k podkladu, než byla jejich soudržnost. V tomto případě není možno hovořit o přídržnosti. Tyto zkušební malty vykazovaly nižší pevnosti než zkušební malta MML40, ale dosahovaly vyšších pevností než malta referenční. Nelze tedy objasnit, proč došlo k jejich utržení ve hmotě zatvrdlé malty.

Z výsledků mrazuvzdornosti je patrné, že žádná ze zkoušených zkušebních malt není mrazuvzdorná. Se zvyšujícím se množstvím pálených jílů ve zkušebních maltách se zvyšuje počet zmrazovacích cyklů, kterým jsou zkušební malty schopny odolat. Počet zmrazovacích cyklů, je také závislý na tom, jakým páleným jílem byly modifikovány a jaké vykazovaly pevnosti. Zkušební malty řady MFL byly modifikovány cihelným prachem FL, jenž vykazoval nejnižší pucolánovou aktivitu (460 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu) z použitých pálených jílů ve III. etapě a tyto zkušební malty také dosahovaly nejnižších pevností z vybraných malt pro III. etapu. Vyššímu počtu zmrazovacích cyklů odolaly zkušební malty řady MBH, které byly modifikovány bentonitem BH a ten vykazoval pucolánovou aktivitu 661 Ca(OH)₂/1 g pucolánu, a tedy i jeho pevnosti byly vyšší než pevnosti zkušebních malt MFL. Ještě vyšší odolnost proti zmrazovacím cyklům měly zkušební malty řady MBB s bentonitem BB s pucolánovou aktivitou 972 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu a vyššími pevnostmi než výše uvedené zkušební malty. Nejvyššímu počtu zmrazovacích cyklů odolaly zkušební malty řady MML, jež byly modifikovány metalupkem ML, který vykazoval hodnotu pucolánové aktivity 1247 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu a tyto malty také dosahovaly nejvyšších pevností z uvedených zkušebních malt. Počet zmrazovacích cyklů, kterým jsou zkušební malty schopny odolat, je závislý na hodnotě pucolánové aktivity páleného jílu, který byl použit k modifikaci zkušební malty. Se zvyšující pucolánovou aktivitou páleného jílu se zvyšují také pevnosti malt a i jejich odolnost vůči zmrazovacím cyklům. Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech měla koeficient mrazuvzdornosti byl 0,3. U této malty byla provedena upravená zkouška mrazuvzdornosti (nasycení malty vlhkostí na hodnotu 6,3 %) a po 20 zmrazovacích cyklech byla dosažena hodnota koeficientu mrazuvzdornosti 0,9. Po provedení upravené zkoušky mrazuvzdornosti lze konstatovat, že tato zkušební malta je mrazuvzdorná. Tento experiment ukazuje, že normová zkouška mrazuvzdornosti není příliš vhodná pro malty, jejichž pojivem je vápno.

Největšího smrštění dosahuje referenční zkušební malta. U ostatních zkušebních malt dochází ke snížení smrštění. Ke snížení smrštění u zkušebních malt, jež byly modifikovány pálenými jíly, dochází v důsledku menší spotřeby záměsové vody při výrobě těchto malt než u malty referenční. Spotřeba záměsové vody u zkušebních malt modifikovaných pálenými jíly klesala se zvyšujícím se množstvím pálených jílů ve zkušebních maltách. Také smrštění těchto malt se zvyšujícím se obsahem pálených jílů ve zkušebních maltách se snižuje. Zkušební malty nebyly během měření smrštění nijak ošetřovány, pouze zkušební malta MML10 V byla během měření mlžena vodou z ručního rozprašovače. Zkušební malta MML10 dosahuje smrštění 1,2 % (bez ošetření vodou) a zkušební malta MML 10 V (ošetřena vodou), která má stejné složení jako zkušební malta MML 10, dosahuje smrštění pouze 0,9 %. Ošetřování vodou vede k omezení smrštění zkušebních malt.

Mikrostruktura zatvrdlých zkušebních malt byla zkoumaná pomocí porozimetrie, diferenční termické analýzy, rentgenové difrakční analýzy a elektronové mikroskopie.

Z výsledku porozimetrie vyplývá, že zkušební malty MFL40, MBB40 a MBH40 mají přibližně stejný průběh závislosti objemu pórů na jejich velikosti jako referenční zkušební malta. Tyto malty se od referenční zkušební malty liší pouze v oblasti velikosti pórů o průměru 10 až 1 µm. Zkušební malta MML40 vykazuje odlišný průběh závislosti objemu pórů na jejich velikosti od ostatních zkušebních malt. Přídavek pálených jílů do zkušebních malt se na porozitě projevil nejvíce v oblasti velikosti pórů o průměru 10 až 1 µm.

Z diferenční termické analýzy vyplývá, že u všech zkušebních malt dochází v rozmezí teplot 0 až 105 °C k odstranění fyzikálně vázané vody, v rozmezí teplot 450 až 490 °C dochází k rozkladu hydroxidu vápenatého a v teplotním intervalu 700 až 900 °C se ze zkušebních malt uvolňuje oxid uhličitý, rozkladem uhličitanu vápenatého. U zkušebních malt, jež obsahují pálené jíly, dochází k rozkladu CSH a CAH produktů, ty se rozkládají v rozmezí teplot 100 až 200 °C. Rozklad hydratovaných křemičitanů může být také překryt endotermní prodlevou při uvolňování fyzikálně vázané vody. Z DTA analýzy referenční zkušební malty je patrné, že obsažený hydroxid vápenatý postupně karbonátuje na uhličitan vápenatý. Také TG křivky nevykazují v rozmezí teplot 150 až 450 °C žádný razantní pokles. U zkušebních malt, jež byly modifikovány pálenými jíly, je z DTA analýzy patrné, že čím více tyto malty obsahují pálených jílů, tím je pokles TG křivek v intervalu 150 až 450 °C výraznější. Tento výraznější pokles TG křivek dokazuje, že zkušební malty obsahují hydratované křemičitany. Zkušební malty, které obsahovaly cihelný prach FL, měly pokles TG křivek v intervalu 150 až 450 °C mírnější, což bude způsobeno tím, že pucolánová aktivita cihelného prachu je nízká a cihelný prach tvoří s hydroxidem vápenatým méně produktů CSH a CAH. Oproti tomu u zkušebních malt, které obsahují metalupek ML, je pokles TG křivek v intervalu 150 až 450 °C výrazný, což je způsobeno tím, že pucolánová aktivita metalupku je vysoká a metalupek vytvoří s hydroxidem vápenatým více

hydratovaných křemičitanů. Z výsledků diferenční termické analýzy vyplývá, že zkušební malty obsahují hydroxid vápenatý, uhličitan vápenatý a hydratované křemičitany a hlinitany vápenaté. Dále je z výsledků patrné, že se zvyšujícím se množstvím pálených jílů ve zkušebních maltách a se zvyšující se pucolánovou aktivitou pálených jílů dochází k větší tvorbě hydratovaných produktů, a také se zvyšuje spotřeba hydroxidu vápenatého k pucolánové reakci a méně ho bude k dispozici ke karbonataci. Obsah CSH a CAH ve zkušebních maltách je obtížné určit, protože jejich rozklad se identifikuje množstvím uvolněné vody, ale vzniklé sloučeniny nejsou přesně definovány. Navíc, rozklad CSH sloučenin může být z části překryt endotermní prodlevou při uvolňování fyzikálně vázané vody ve zkušebních maltách

Z RTG analýzy zkušební malty REF je patrné, že referenční zkušební malta obsahuje portlandit a kalcit. Píky kalcitu se s narůstajícím se stářím zkušební malty REF zvyšují, u píků portlanditu bylo zaznamenáno, že jejich velikost s narůstajícím stářím zkušební malty REF kolísá. U zkušební malty REF dochází ke karbonataci portlanditu na kalcit, což odpovídá výsledkům diferenční termické analýzy. Zkušební malty, jež obsahují pálené jíly, obsahují portlandit a kalcit podobně jako malta referenční, která neobsahovala pálené jíly. Ovšem jak u píků portlanditu, tak i u píků kalcitu, dochází v průběhu stárnutí zkušebních malt ke kolísání jejich velikosti. To je spojeno s tím, zda převládala v průběhu stárnutí zkušebních malt karbonatace portlanditu nebo se portlandit účastnil pucolánové reakce. Dále z RTG analýzy vyplývá, že zkušební malty s obsahem pálených jílů obsahují vaterit, jenž se začíná v těchto maltách objevovat ve stáří 90 či 150 dnů. Předpokládaný vznik vateritu je popsán výše.

Na snímcích z elektronového rastrovacího mikroskopu bylo možno u referenční zkušební malty rozeznat krystalky kalcitu. U zkušebních malt, jež obsahovaly pálené jíly, bylo možné na snímcích z REM pozorovat krystaly hydroxidu vápenatého, na kterých se vytvořily amorfní útvary nově vzniklých hydratovaných produktů. Tenké vláknité částice, které bylo možno zaznamenat na snímcích z REM, jsou pravděpodobně CSH produkty.

V IV. etapě byla vybrána receptura pro modifikaci éterem celulózy, na základě výsledků ze II. a III. etapy. U zkušebních malt byly hodnoceny stejné vlastnosti jako u zkušebních malt ve druhé a třetí etapě této práce. Bylo také provedeno srovnání vlastností zkušebních malt modifikovaných éterem celulózy a zkušebních malt, které nebyly modifikovány éterem celulózy. Vybrány byly receptury REF a MML40, jejich označení bylo změněno na REF-C a MML40-C. Referenční zkušební malta byla vybrána, aby mohl být zhodnocen vliv éteru celulózy (hydroxypropyl methylcelulóza HPMC) i na nemodifikované zkušební maltě a zkušební malta MML40 byla vybrána na základě výsledků, jež dosahovala v předchozích

etapách. Tato zkušební malta dosahovala nejvyšších pevností, vykázala odolnost vůči nejvyššímu počtu zmrazovacích cyklů, vykazovala jedno z nejmenších smrštění a docházelo u ní k nejvyšší tvorbě hydratovaných produktů. Vápenný hydrát byl ve zkušebních maltách nahrazen páleným jílem v množství 40 %. Množství pojiva k plnivu bylo v poměru 1 : 4.

Referenční zkušební malta, která neobsahuje HPCM, dosahuje hodnoty objemové hmotnosti 1940 kg·m⁻³, zkušební malta MML40 dosahuje hodnoty objemové hmotnosti 1950 kg·m⁻³. U čerstvých zkušebních malt, které obsahují HPCM dochází k výraznému poklesu objemové hmotnosti oproti maltám, jež HPCM neobsahují. Přídavek HPCM do čerstvých zkušebních malt vedl ke snížení objemové hmotnosti.

Nejvyšší spotřebu záměsové vody vykazovala referenční zkušební malta, která obsahovala HPCM. Nárůst spotřeby záměsové vody byl u této malty oproti maltě referenční neobsahující HPCM 50 ml. Stejný trend byl zaznamenán u malty MML40 a malty MM40-C. U těchto malt je rozdíl ve spotřebě záměsové vody 63 ml. Malty obsahující HPCM dosahují vyšší spotřeby záměsové vody bez ohledu na to, zda obsahují pálené jíly či ne. Tento nárůst spotřeby u malt obohacenými HPCM je pravděpodobně dán jeho vlastnostmi, neboť HPCM reguluje zadržování vody.

U zkušebních malt, které obsahují HPCM se doba zpracovatelnosti výrazně prodloužila v porovnání se zkušebními maltami, které HPCM neobsahují. Referenční zkušební malta obsahující HPCM byla zpracovatelná ještě po době 420 minut. U této zkušební malty docházelo v průběhu zkoušení ke zvětšování koláče, který vzniká na střásacím stolku po provedení zkoušky stanovení doby zpracovatelnosti. Toto chování a prodloužení doby zpracovatelnosti u obou zkušebních malt REF-C a MML40-C je dáno přídavkem HPCM, který zvýšil jak spotřebu záměsové vody u těchto malt, tak i tuto záměsovou vodu v průběhu stanovování doby zpracovatelnosti postupně z čerstvých malt uvolňoval. Doba zpracovatelnosti čerstvých malt je kratší u malt, které obsahovaly metalupek než u malt referenčních. Doba zpracovatelnosti zkušebních malt MML40 a MML40-C je kratší, protože jsou modifikovány metalupkem, který se vyznačuje vysokou pucolánovou aktivitou, a ten nastartuje pucolánovou reakci, jež vede k tuhnutí malty, a tedy ke zkrácení doby zpracovatelnosti.

Čerstvé malty obsahující HPCM mají vyšší obsah vzduchu než malty, které ho neobsahují. U zkušební malty MML40-C způsobil přídavek HPCM výrazný nárůst obsahu vzduchu v čerstvé maltě v porovnání s maltou MML40 neobsahující HPCM. U malty REF-C, která neobsahuje pálený jíl, také došlo k nárůstu obsahu vzduchu oproti maltě referenční bez HPCM, i když tento nárůst nebyl tak výrazný, jako v případě malt modifikovaných metalupkem.

U zatvrdlých malt byla hodnocena objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, pórovitost a nasákavost. Další fyzikální a fyzikálněchemické vlastnosti zatvrdlých malt byly hodnoceny prostřednictvím stanovení součinitele difúzního odporu, kapilární vzlínavosti, přídržnosti, mrazuvzdornosti a smrštění.

Všechny zkušební malty vykazují nejvyšší objemovou hmotnost ve stáří 7 dnů, poté dochází k jejímu poklesu v důsledku odpařování záměsové vody, a následně se objemová hmotnost mírně zvyšuje v důsledku tvorby kalcitu. Drobné výkyvy hodnoty objemové hmotnosti jsou pravděpodobně způsobeny chybou měření. Zkušební malta MML40 dosahuje vyšší objemové hmotnosti než malta referenční, což je způsobeno tím, že metalupek ML vykazuje vyšší měrnou hmotnost (2,57 g·cm⁻³) než vápenný hydrát (1,69 g·cm⁻³). Zkušební malty, které obsahují HPCM vykazují nižší objemové hmotnosti než zkušební malty bez jeho přídavku. U zkušebních malt REF-C a MML40-C s přídavkem HPCM dosahuje hodnota objemové hmotnosti přibližně stejné velikosti. V jejich případě tedy již na objemovou hmotnost nemá příliš velký vliv hodnota měrné hmotnosti metalupku ML a vápenného hydrátu, ale pouze přídavek HPCM, jež tedy vede ke snížení objemové hmotnosti zatvrdlých zkušebních malt.

Z výsledků pevností je patrné, že referenční malty, jak obohacené HPCM, tak i bez přídavku HPCM dosahují nižších pevností, než malty obohacené metalupkem ML s přídavkem HPCM i bez přídavku HPCM. U všech zkušebních malt dochází k nárůstu pevností v čase. Výjimku tvoří pouze zkušební malta MML40-C, u níž došlo v čase 90 a 150 dnů k poklesu pevností v tlaku oproti pevnosti v tlaku ve stáří 28 dnů. Tento pokles pevností mohl být zapříčiněn vznikem vateritu, jak bylo popsáno výše.

Zkušební referenční malta REF-C vykazuje mírný nárůst pevností oproti zkušební maltě REF, jež neobsahovala přídavek HPCM, i když tato malta vykazovala nižší objemovou hmotnost než malta bez přídavku HPCM. U malt, které byly modifikované metalupkem ML je situace odlišná. Zkušební malta s přídavkem HPCM vykazuje nižší pevnosti než zkušební malta bez přídavku HPCM. Pokles pevností je výraznější u pevností v tlaku než u pevností v tahu za ohybu. U zkušebních malt, jež byly obohaceny přídavkem metalupku ML výsledky pevností korespondují s výsledky objemové hmotnosti. Zkušební malty s přídavkem HPCM vykazovaly nižší objemovou hmotnost než malty bez přídavku HPCM. V případě referenčních zkušebních malt, lze říci, že přídavek HPCM nesnižuje pevnosti malt, dokonce dochází k mírnému nárůstu pevností, ale v případě zkušebních malt s metalupkem ML přídavek HPCM jejich pevnosti snižuje.

Nejvyšší pórovitosti dosahují referenční zkušební malty, malta obsahující HPCM dosahuje o 0,5 % vyšší hodnoty pórovitosti než malta neobsahující HPCM. Zkušební malty modifikované 40 % metalupku dosahují nižších hodnot pórovitosti než malty referenční. Zkušební malta s obsahem metalupku a HPCM dosahuje vyšší hodnoty pórovitosti než zkušební malta, jež obsahuje stejné množství metalupku, ale neobsahuje HPCM. U těchto malt má tedy HPCM vliv na jejich pórovitost, tyto výsledky jsou v souladu s výsledky obsahu vzduchu v čerstvých maltách. Přídavek pálených jílů snižuje pórovitost zkušebních malt, ovšem přídavek HPCM vede ke zvýšení jejich pórovitosti.

Výsledky nasákavosti zkušebních malt jsou v souladu s výsledky pórovitosti těchto malt. Nejvyšší nasákavosti dosahuje zkušební malta s obsahem 40 % metalupku a obsahem HPCM, hodnoty nasákavosti referenčních zkušebních malt s obsahem HPCM i bez něj dosahují přibližně stejné nasákavosti jako malta MML40-C. Nejnižší nasákavost vykazovala zkušební malta s obsahem metalupku bez HPCM. Přídavek pálených jílů snižuje nasákavost zkušebních malt, ale přídavek HPCM vede ke zvýšení jejich nasákavosti.

Z výsledků stanovení součinitele difúzního odporu pro vodní páru je patrné, že přídavek HPCM snižuje součinitel difúzního odporu pro vodní páru u zkušebních malt.

Výsledky kapilární vzlínavosti ukázaly, že přídavkem HPCM do zkušebních malt se rychlost vzlínání vody snižuje. Toto je způsobeno tím, že HPCM na sebe váže vodu, neboť je do malt přidáván za účelem retence vody, a tím mění rychlost kapilární vzlínavosti ve zkušebních maltách, jež obsahovaly HPCM.

Z výsledku přídržnosti je patrné, že nejvyšší přídržnost vykazovala zkušební malta MML40 bez přídavku HPCM. Přídavek HPCM ve zkušební maltě MML40-C pravděpodobně způsobil pokles přídržnosti, která je nižší i než u referenční zkušební malty s přídavkem HPCM i bez přídavku HPCM. Zkušební malta MML40 vykazovala vyšší pevnosti než zkušební malta MML40-C, jež byla obohacena HPCM, pokles přídržnosti se tedy dal očekávat. Ovšem pokles o 0,1 MPa je překvapivý. Nižší přídržnost vykazuje referenční zkušební malta bez HPCM než malta referenční s HPCM, také zkušební malta REF vykazovala nižší pevnosti než zkušební malta REF-C. Nelze tedy říci jaký vliv na přídržnost zkušebních malt má přídavek HPCM.

Z výsledků mrazuvzdornosti vyplývá, že žádná ze zkoušených zkušebních malt není mrazuvzdorná. U referenční zkušební malty REF-C nemá přídavek HPCM vliv na její mrazuvzdornost. Zkušební malty obsahující 40 % metalupku také nejsou po prodělání 20

zmrazovacích cyklů mrazuvzdorné, pouze u zkušební malty MML40-C, která obsahuje HPCM, došlo k navýšení koeficientu mrazuvzdornosti oproti zkušební maltě MML40 bez HPCM. U zkušební malty, u které bylo 40 % vápenného hydrátu nahrazeno metalupkem, je patrný vliv přídavku HPCM. Tato zkušební malta obsahovala v čerstvém stavu výrazně více vzduchu a vykazovala vyšší pórovitost než zkušební malta MML40 bez přídavku HPCM. Je tedy možno přepokládat, že přídavek HPCM ve zkušební maltě MML40-C vytvořil pórovou strukturu, která byla prostorem, v němž mohl vzniklý led expandovat.

Výsledky smrštění zatvrdlých malt ukázaly, že většího smrštění dosahují zkušební malty REF-C a MML40-C obohacené HPCM než zkušební malty REF a MML40 bez jeho přídavku. Existoval však předpoklad, že přídavek HPCM omezí smrštění u zkušebních malt, neboť HPCM má podle výrobce omezovat smrštění malt. Smrštění zkušebních malt obsahujících metalupek je menší než u malt referenčních, které obsahují pouze vápenný hydrát. Zkušební malty s HPCM vykazovaly vyšší spotřebu záměsové vody při výrobě čerstvých malt než zkušební malty bez HPCM. Zkušební malty s nižší potřebou záměsové vody mají menší smrštění. Malty, u kterých byl vápenný hydrát nahrazen 40 % metalupku vykazovaly nižší spotřebu záměsové vody při jejich výrobě než malty referenční a bylo u nich také zaznamenáno menší smrštění než u malt referenčních. Smrštění u vápenných modifikovaných omítek tedy ovlivňuje přídavek metalupku a ne přídavek HPCM.

Mikrostruktura zatvrdlých zkušebních malt byla zkoumaná pomocí porozimetrie, diferenční termické analýzy, rentgenové difrakční analýzy a elektronové mikroskopie.

Z výsledků porozimetrie je patrné, že zkušební malty REF a REF-C vykazují zcela odlišný průběh závislosti objemu pórů na jejich velikosti. Přídavek HPCM do referenční zkušební malty způsobil zvýšení objemu póru ve zkušební maltě REF-C, která vykazuje větší objem pórů než malta REF bez přídavku HPCM. Také zkušební malty, jež obsahovaly metalupek vykazují odlišný průběh závislosti objemu pórů na jejich velikosti. U zkušební malty MML40-C nelze říci, že přídavek HPCM způsobil zvýšení objemu pórů. Z výsledků není jasné, jaký vliv má přídavek HPCM na pórovitost zkušebních malt.

Z výsledků diferenční termické analýzy vyplývá, že u všech zkušebních malt dochází v rozmezí teplot 0 až 150 °C k odstranění fyzikálně vázané vody, kolem teploty 450 °C dochází k rozkladu hydroxidu vápenatého a v teplotním intervalu 700 až 900 °C se ze zkušebních malt uvolňuje oxid uhličitý, rozkladem uhličitanu vápenatého. U zkušebních malt MML40 a MML40-C, jež obsahují metalupek, také dochází k rozkladu CSH produktů, jež se rozkládají v rozmezí teplot 100 až 200 °C. Z uvedených difraktogramů zkušebních malt

MML40 a MML40-C, jež byly obohaceny pálenými jíly, je patrné, že pokles TG křivek v oblasti teplot 700 až 900 °C je výraznější než u zkušebních malt REF a REF-C, které nebyly obohaceny pálenými jíly. U zkušební malty REF-C je ve stáří 28 dnů patrný velký úbytek vlhkosti okolo teploty 100 °C, toto je pravděpodobně způsobeno tím, že HPCM má schopnost vázat molekuly vody. Zkušební malta obohacena o HPCM obsahuje více vlhkosti než zkušební malta REF, jež nebyla o HPCM obohacena. Ve stáří 150 dnů je již obsah vlhkosti u zkušební malty REF-C nižší, což je způsobeno odpařováním vody. Také u zkušební malty MML40-C je z DTA analýzy patrný velký úbytek vlhkosti okolo teploty 100 °C, což je stejně jako u zkušební malty REF-C způsobeno přídavkem HPCM. Vliv přídavku HPCM na tvorbu hydratovaných produktů a uhličitanu vápenatého není z uvedených grafů patrný.

RTG analýza zkušební malty REF-C ukázala na přítomnost portlanditu a kalcitu. U zkušební malty REF-C dochází ke karbonataci portlanditu na kalcit, což odpovídá výsledkům diferenční termické analýzy. Také zkušební malta MML40-C obsahuje portlandit a kalcit. Dále tato zkušební malta obsahuje vaterit, jež je v této maltě přítomen ve stáří 90 a 150 dnů. Výsledky rentgenové difrakční analýzy zkušebních malt obohacených HPCM se shodují s výsledky rentgenové difrakční analýzy zkušebních malt bez přídavku HPCM. Z uvedených výsledků nevyplývá žádný vliv přídavku HPCM na tvorbu portlanditu, kalcitu a vateritu. Předpokládaný vznik vateritu je popsán výše.

Na snímcích z elektronového rastrovacího mikroskopu bylo možno u referenčních zkušebních malt REF a REF-C pozorovat krystalky kalcitu, jež byly nalezeny pouze na snímcích referenčních zkušebních malt. Tyto malty se skládaly z vápenného hydrátu a písku. Ze snímků je patrné, že přídavek HPCM do zkušební malty REF-C neměl vliv na její mikrostrukturu. U zkušebních malt, jež obsahovaly metalupek, lze na snímcích z REM sledovat krystaly hydroxidu vápenatého, na kterých se tvoří amorfní útvary nově vzniklých hydratovaných produktů. Také z těchto snímků je patrné, že přídavek HPCM do zkušební malty MML40-C neměl vliv na její mikrostrukturu. Na snímku zkušební malty MML40 lze sledovat vrstevnatou strukturu metalupku, jež byl použit k modifikaci této zkušební malty.

15 Přínos pro vědní obor a praxi

Přínos pro vědní obor a praxi jsou shrnuty v následujících bodech:

- Návrh receptur modifikovaných vápenných malt, s částečnou náhradou vápna cihelnými prachy, bentonity a metalupkem. Malty svým složením jsou vhodné k obnově fasád historických staveb, neboť vykazují velmi dobrou kompatibilitu s původními omítkami a jejich složení je v souladu s požadavky památkové péče.
- V modifikovaných vápenných maltách bylo částečně nahrazeno vápno pálenými jíly, což vede ke snížení spotřeby energie a snížení emisí oxidu uhličitého při technologických procesech výroby vápna, a také dochází ke spotřebě druhotné suroviny, kterou cihelný prach je.
- Pucolánová aktivita je nejdůležitější vlastností pro hodnocení reaktivity pálených jílů a jejich následného využití ve vápenných modifikovaných maltách. V této práci bylo zjištěno a dokázáno, že hodnota pucolánové aktivity pálených jílů je výrazně závislá na obsahu amorfní fáze v pálených jílech. Se zvyšujícím se obsahem amorfní fáze se zvyšuje pucolánová aktivita, která se v maltách projeví vyššími pevnostmi a jejich rychlejším nárůstem. Tato skutečnost doposud nebyla známa a je tedy významným posunem v hodnocení reaktivity pálených jílů.
- Přídavek pálených jílů do vápenných modifikovaných malt nevedl k zvýšení pórovitosti, přestože se jedná o pórovitý materiál. Vliv přídavku pálených jílů na výslednou pórovitost je závislá na velikosti jejich zrn. Při zkoušení mrazuvzdornosti podle ČSN 72 2452 se ukázalo, že plně nasycené vzorky vodou, i přes vyhovující pevnostní charakteristiky, nejsou mrazuvzdorné Vzhledem k tomu, že k plnému nasycení vodou u omítek dochází jen výjimečně, a to v soklové části staveb, byl navržen postup stanovení mrazuvzdornosti zkušebních těles s vlhkostí 6,3 %, který se více blíží reálným podmínkám in situ.
- Byly kvantifikovány empirické zkušenosti při přípravě a využití malt modifikovaných cihelným střepem.

16 Závěr

Cílem disertační práce bylo sledování vlivu pálených jílů na vlastnosti vápenných malt jimi modifikovanými. Dále byla hodnocena vhodnost pálených jílů k jejich použití do vápenných modifikovaných malt, u kterých byly stanoveny mechanické a fyzikálněchemické vlastnosti a mikrostruktura. Také byla hodnocena reaktivita pálených jílů a byly stanoveny faktory, které ovlivňují reaktivitu pálených jílů. Jedním z cílů disertační práce bylo zhodnotit přídavek éteru celulózy na vápenné a modifikované vápenné malty.

Na základě výsledků disertační práce lze konstatovat, že reaktivita pálených jílů je ovlivněna obsahem amorfní fáze, hodnotou měrného povrchu, obsahem hydraulických oxidů a oxidu vápenatého.

V práci byly navrženy receptury malt, které sledovaly možnost snížení obsahu vápenného pojiva v souvislosti s přídavkem pálených jílů. Z výsledků disertační práce vyplývá, že přídavek pálených jílů do vápenných modifikovaných malt vedl ke zvýšení pevností. Se vzrůstajícím množstvím pálených jílů ve vápenných modifikovaných maltách se pevnosti zvyšovaly. Nejvyšších pevností dosahovala zkušební malta s metalupkem, který vykázal nejvyšší pucolánovou aktivitu.

Vliv přídavku pálených jílů do vápenných malt měl také vliv na omezení smrštění těchto malt. Výsledky mrazuvzdornosti ukázaly, že modifikované vápenné malty nejsou mrazuvzdorné podle ČSN 72 2452, ale přídavkem pálených jílů do malt se zvyšuje počet zmrazovacích cyklů, kterým jsou schopny tyto malty odolat.

Vliv přídavku éteru celulózy neměl očekávaný vliv na vlastnosti vápenných a vápenných malt modifikovaných pálenými jíly. Éter celulózy byl do malt přidáván zejména za účelem omezení smrštění, čehož nebylo dosaženo. Pozitivní vliv měl přídavek éteru celulózy na objemovou hmotnost a pórovitost modifikovaných vápenných malt. Došlo k jejímu snížení, což může být pro některé aplikace výhodné, ale také došlo ke snížení jejich pevností. Pozitivní vliv přídavku éteru celulózy do vápenných a vápenných modifikovaných malt se projevil u prodloužení doby zpracovatelnosti, což může být významné při aplikaci těchto malt.

Lze tedy učinit závěr, že použití pálených jílů do vápenných malt je užitečné z pohledu technologického a zlepšení jejich vlastností, nezanedbatelné je i hledisko ekologické.

17 Seznam použité literatury

- [1] HOŠEK, J., LOSOS, L. *Historické omítky, průzkumy, sanace, typologie*. Praha: Grada, 2007.
- [2] ROVNANÍKOVÁ, P. *Omítky*. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, 2002.
- [3] NEČAS, R., BOHÁČ, M., PERSAŇ, V. Vliv historických přísad na vlastnosti vápenných kaší a malt. *TZB-info*. 2013, 10. ISSN 1801-4399.
- [4] KOTLÍK, P., BLÁHA, J., DOUBRAVOVÁ, K., HEIDINGSFELD, V., ROVNANÍKOVÁ, P., VANĚČEK, I. Vápno. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, 2001.
- [5] KOTLÍK, P., A KOL. Stavební materiály historických objektů. [online]. [23. května 2014]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-978-80-7080-347-9/anotace/
- [6] Průmyslová odvětví výroby cement, vápna a oxidu hořečnatého. [online]. [23. května
 2014]. Dostupné z: http://www.svcement.cz/images/stories/bref/bref-cz.pdf
- [7] TIRONI, A., TREZZA, M. A., SCIAN, A. N., IRASSAR, E. F. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites*. 2013, 37, 319-327. ISSN 0958-9465.
- [8] ASKARINEJAD, A., POURKHORSHIDI, A. R., PARHIZKAR, T. Evaluation the pozzolanic reactivity of sonochemically fabricated nano natural pozzolan. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2012, 19(1), 119-124. ISSN 1350-4177.
- [9] DONATELLO, S., TYRER, M., CHEESEMAN, C. R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*. 2010, 32(2), 121-127. ISSN 0958-9465.
- [10] BARONIO, G., BINDA, L. Study of the pozzolanicity of some brick and clays. Construction and Building Materials. 1997, 11(1), 41-46. ISSN 0950-0618.
- [11] MOROPOULOU, A., BAKOLAS, A., BISBIKOU, K. Investigation of the technology of historic mortars. *Journal of Cultural Heritage*. 2000, 1(1), 45-85. ISSN 1296-2074.
- [12] AGGELAKOPOULOU, E., BAKOLAS, A., MOROPOULOU, A. Properties of lime-metakaolin mortars for restoration of historic mesonries. *Applied Clay Science*. 2011, 53(1), 15-19. ISSN 0169-1317.
- [13] BENEŠOVÁ, H., VOLFOVÁ, P., PERNICOVÁ, M. Stanovení pucolánové activity alternativních silikátových pojiv. In *METAKAOLIN 2010*. Brno, Vysoké učení technické v Brně. 2010. s. 5-11. ISBN 978-80-214-4064-7.
- [14] CABRERA, J., ROJAS, M. F. Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system. *Cement and Concrete Research*. 2001, 31(2), 177-182. ISSN 0008-8846.
- [15] GAMEIRO, A., SANTOS SILVA, A., VEIGA, R., VELOSA, A. Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. *Thermochimica Acta*. 2012, 535, 36-41. ISSN 0040-6031.
- [16] SECO, A., RAMIREZ, F., MIQUELEIZ, L., URMENETA, P., GARCÍA, B., PRIETO, E., OROZ, V. Types of waste for the production of pozzolanic materials – A review. [online]. [23. května 2014]. Dostupné z: http://www.intechopen.com/books/industrial-waste/sustainable-construction-withpozzolanic-industrial-waste-a-review
- [17] ČSN EN 196-5 Metody zkoušení cementu Část 5: Zkoušení pucolanity pucolánových cementů. Praha : Český normalizační institut, 2011. 12 s.
- [18] Francouzská norma NF P 18-513, příloha A
- [19] PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V., MELLADO, A., ORDOÑEZ, L.
 M. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. *Cement and Concrete Research.* 2001, 31(2), 227-231. ISSN 0008-8846.
- [20] MOROPOULOU, A., BAKOLAS, A., AGGELAKOPOULOU, E. Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. *Thermochimica Acta*. 2004, 420(1-2), 135-140. ISSN 0040-6031.
- [21] TASHIRO, CH., IKEDA, K., INOUE, Y. Evaluation of pozzolanic activity by the electric resistance measurement method. *Cement and Concrete Research*. 1994, 24(6), 1133-1139. ISSN 0008-8846.
- [22] PAYÁ, J., BORRACHERO, M. V., MONZÓ, J., PERIS-MORA, E., AMAHJOUR, F. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*. 2001, 31(1), 41-49. ISSN 0008-8846.
- [23] MAXIMILIEN, S., PÉRA, J., CHABANNET, M. Study of the reactivity of clinkers by means of the conductometric test. *Cement and Concrete Research*. 1997, 27(1), 63-73. ISSN 0008-8846.

- [24] HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖRFER, J. *Technologie keramiky*. Praha: Silikátový svaz, 2000.
- [25] BÖKE, H., AKKURT, S., İPEKOĞLU, B., UĞURLU, E. Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters. *Cement and Concrete Research.* 2006, 36(6), 1115-1122. ISSN 0008-8846.
- [26] TURANLI, L., BEKTAS, F., MONTEIRO, P. J. M. Use of ground clay brick as a pozzolanic material to reduce the alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research.* 2003, 33(10), 1539-1542. ISSN 0008-8846.
- [27] HANYKÝŘ, V., KLOUŽKOVÁ, A., BOUŠKA, P., VOKÁČ, M. Ageing of historical ceramics. Acta Geodynamica et Geomaterialia. 2009, 6(1), 59-66. ISSN 1214-9705.
- [28] ZEMENOVÁ, P., KLOUŽKOVÁ, A., KOHOUTKOVÁ. Ageing of low-firing prehistoric ceramics in hydrothermal conditions. *Processing and Application of Ceramics*. 2012, 6(1), 59-64. ISSN 1820-6131
- [29] POLÁK, A. Nerudné nerosté suroviny. Praha: SNTL, 1972.
- [30] PYTLÍK, P., SOKOLÁŘ, R. Stavební keramika: technologie, vlastnosti a využití. Brno: CERM, 2002.
- [31] Pálené lupky obecné informace: ČLUZ a. s. [online]. [23. května 2014]. Dostupné z: http://www.cluz.cz/cz/palene-lupky-obecne-informace
- [32] RAMLOCHAN, T., THOMAS, M., GRUBER, K. A. The effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete. *Cement and Concrete Research*. 2000, 30(3), 339-344. ISSN 0008-8846
- [33] MIRZA, J., RIAZ, M., NASEER, A., REHMAN, F., KHAN, A. N., ALI, Q. Pakistani bentonite in mortars and concrete as low cost construction material. *Applied Clay Science*. 2009, 45(4), 220-226. ISSN 0169-1317.
- [34] UĞURLU, E., BÖKE, H. The use of brick-lime plasters and their relevance to climatic conditions of historic bath buildings. *Construction and Building Materials*. 2009, 23(6), 2442-2450. ISSN 0950-0618.
- [35] ROJAS, M. F. Study of hydrated phases present in a MK-lime system cured at 60 °C and 60 months of reaction. *Cement and Concrete Research*. 2006, 36(5), 827-831. ISSN 0008-8846.

- [36] SANTOS SILVA, A., GAMEIRO, A., GRILO, J., VEIGA, R., VELOSA A. Longterm behaviour of lime-metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition. *Applied Clay Science*. 2014, 88-89, 49-55. ISSN 0169-1317.
- [37] SABIR, B. B., WILD, S., BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*. 2001, 23(6), 441-454. ISSN 0958-9465.
- [38] SHVARZMAN, A., KOVLER, K., GRADER, G. S., SHTER, G. E. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement* and Concrete Research. 2003, 33(3), 405-416. ISSN 0008-8846.
- [39] BICH, CH., AMBROISE, J., PÉRA, J. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*. 2009, 44(3-4), 194-200. ISSN 0169-1317.
- [40] FABBRI, B., GUALTIERI, S., LEONARDI, C. Modifications induced by thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Applied Clay Science*. 2013, 73, 2-10. ISSN 0169-1317.
- [41] RANGANATH, R. V., BHATTACHARJEE, B., KRISHNAMOORTHY, S. Influence of size fraction of ponded ash on its pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*. 1998, 28(5), 749-761. ISSN 0008-8846.
- [42] TIRONI, A., TREZZA M. A., SCIAN, A. N., IRASSAR, E. F. Kaolinitic calcined clays: factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials*. 2012, 28(1), 276-281. ISSN 0950-0618.
- [43] PTICEN, F., NAVRÁTILOVÁ, E., ŠUSTEK, P., ROVNANÍKOVÁ, P. Primární a sekundární pucolánová aktivita aluminosilikátů. In *METAKAOLIN 2014*. Brno, Vysoké učení technické v Brně. 2014. s. 53-58. ISBN 978-80-214-4881-0.
- [44] SIDDIQUE, R., KLAUS, J.Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*. 2009, 43(3-4), 392-400. ISSN 0169-1317.
- [45] ÖZKAYA, Ö. A., BÖKE, H. Properties of Roman bricks and mortars used in Serapis temple in city of Pergamon. *Materials Characterization*. 2009, 60(9), 995-1000. ISSN 1044-5803.
- [46] ČERNÝ, R., KUNCA, A., TYDLITÁT, V., DRCHALOVÁ, J., ROVNANÍKOVÁ, P. Effect of pozzolanic admixtures on mechanical, thermal and hygric properties of lime plasters. *Construction and Building Materials*. 2006, 20(10), 849-857. ISSN 0950-0618.

- [47] AGGELAKOPOULOU, E., BAKOLAS, A., MOROPOULOU, A. Properties of lime-metakaolin mortars for the restoration of historic masonries. *Applied Clay Science*. 2011, 53(1), 15-19. ISSN 0169-1317.
- [48] VEJMELKOVÁ, E., KEPPERT, M., ROVNANÍKOVÁ, P., KERŠNER, Z., ČERNÝ, R. Application of burnt clay shale as pozzolan addition to lime mortar. *Cement and Concrete Composites*. 2012, 34(4), 486-492. ISSN 0958-9465.
- [49] VEJMELKOVÁ, E., KEPPERT, M., ROVNANÍKOVÁ, P., KERŠNER, Z., ČERNÝ, R. Application of burnt clay shale as pozzolan addition to lime mortar. *Cement and Concrete Composites*. 2012, 34(4), 486-492. ISSN 0958-9465.
- [50] ČSN EN 933-1 Zkoušení geometrických vlastností kameniva Část 1: Stanovení zrnitosti – Sítový rozbor. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012. 20 s.
- [51] ČSN EN 1015-3 Zkušební metody malt pro zdivo Část 3: Stanovení konzistence čerstvé malty (s použitím střásacího stolku). Praha: Český normalizační institut, 2000. 12 s.
- [52] ČSN EN 1015-6 Zkušební metody malt pro zdivo Část 6: Stanovení objemové hmotnosti čerstvé malty. Praha: Český normalizační institut, 1999. 11 s.
- [53] ČSN EN 1015-10 Zkušební metody malt pro zdivo Část 10: Stanovení objemové hmotnosti suché zatvrdlé malty. Praha: Český normalizační institut, 2000. 8 s.
- [54] ČSN EN 1015-7 Zkušební metody malt pro zdivo Část 7: Stanovení obsahu vzduchu v čerstvé maltě. Praha: Český normalizační institut, 1999. 12 s.
- [55] ČSN EN 1015-9 Zkušební metody malt pro zdivo Část 9: Stanovení doby zpracovatelnosti a času pro úpravu čerstvé malty. Praha: Český normalizační institut, 2000. 12 s.
- [56] ČSN EN 1015-11 Zkušební metody malt pro zdivo Část 11: Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku. Praha: Český normalizační institut, 2000. 14 s.
- [57] ČSN EN 1015-12 Zkušební metody malt pro zdivo Část 12: Stanovení přídržnosti zatvrdlých malt pro vnitřní a vnější omítky k podkladu. Praha: Český normalizační institut, 2000. 12 s.
- [58] ČSN 72 2452 Zkouška mrazuvzdornosti malty. Praha: Úřad pro normalizaci a měření, 1970. 4 s.
- [59] ČSN 72 1565-4 Zkoušení cihlářských zemin. Vytváření, sušení a výpal zkušebních tělísek. Praha: Český normalizační institut, 1986. 8 s.

- [60] ROVNANÍKOVÁ, P. Přednášky předmětu Technologie sanace, Brno: FAST VUT v Brně, 2007
- [61] FIORI, C., VANDINI, M., PRATI, S., CHIAVARI, G. Vaterite in the mortars of mosaic in the Saint Peter basilica, Vatican (Rome). *Journal of Cultural Heritage*. 2009, 10(2), 248-257. ISSN 1296-2074.
- [62] TRUSHINA, D. B., BUKREEVA, T. V., KOVALCHUK, M. V., ANTIPINA, M. N. CaCO₃ vaterite microparticles for biochemical and personal care applications. *Materials Scince and Engineering: C.* 2014, 45, 644-658. ISSN 0928-4931.
- [63] http://www.radka.cz/cs/produkty/mecellose-fmc-21010/ [18. října 2014]

18 Seznam použitých zkratek

 $AS_2 - Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ metakaolinit

C-kalcit

 $C_4AC^{\prime}\!H_{11}-4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CO_3{\cdot}11H_2O\ monokarbonaluminát$

 $C_3A\cdot CaCO_3\cdot 12H_2O - 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaCO_3\cdot 12H_2O$

 $C_4AH_{13}-4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O \ tetrakalciumaluminát \ hydrát$

 $C_3AH_6 - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ trikalciumaluminát hydrát

 $C_2ASH_8-2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2{\cdot}8H_2O \text{ gehlenit hydrát}$

 $C_3AS_zH_{6\text{-}2z}-3CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}zSiO_2\text{-}6\text{-}2zH_2O\text{ hydrogranát}$

CC'- CaCO3 uhličitan vápenatý

CH – Ca(OH)₂ hydroxid vápenatý, vápno

 $CSH - CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ kalciumsilikát hydrát

DTA – diferenční termická analýza

 $H-H_2O \ voda$

- HPCM hydroxypropyl methylcelulóza
- LC Lime Consumption Test
- NMR spektroskopie nukleární magnetické resonance
- P-portlandit
- RTG rentgenová difrakční analýza
- SAI Strenght Activity Index
- TG termogravimetrická křivka

V – vaterit

19 Seznam tabulek

Tab. 1 Chemické složení vápenného hydrátu CL 90-S	
Tab. 2 Chemické složení pálených jílů	
Tab. 3 Zastoupení velikosti částic pálených jílů	57
Tab. 4 Měrná hmotnost pálených jílů	57
Tab. 5 Pucolánová aktivita pálených jílů	
Tab. 6 Obsah amorfní fáze v pálených jílech	58
Tab. 7 Měrný povrch pálených jílů	58
Tab. 8 Pucolánová aktivita, obsah amorfní fáze a měrný povrch pálených jílů	59
Tab. 9 Vliv měrného povrchu pálených jílů na jejich pucolánovou aktivitu	60
Tab. 10 Pucolánová aktivita v čase	60
Tab. 11 Složení zkušebních malt	61
Tab. 12 Složení vybraných zkušebních malt	81
Tab. 13 Mrazuvzdornost zatvrdlých malt	86
Tab. 14 Složení vybraných zkušebních malt	
Tab. 15 Mrazuvzdornost zatvrdlých malt	

20 Seznam obrázků

Obr. 1 Schematické znázornění I. etapy disertační práce	. 35
Obr. 2 Schematické znázornění II. etapy disertační práce	. 36
Obr. 3 Schematické znázornění III. etapy disertační práce	. 37
Obr. 4 Schematické znázornění IV. etapy disertační práce	. 38
Obr. 5 Distribuce částic vápenného hydrátu	. 46
Obr. 6 Mineralogické složení omítkového písku	. 47
Obr. 7 Sítový rozbor omítkového písku	. 47
Obr. 8 Mineralogické složení páleného jílů FL	. 49
Obr. 9 Mineralogické složení páleného jílů FH	. 49
Obr. 10 Mineralogické složení páleného jílů P15H	. 50
Obr. 11 Mineralogické složení páleného jílů OH	. 50
Obr. 12 Mineralogické složení páleného jílů DB	. 51
Obr. 13 Mineralogické složení páleného jílu BB	. 51
Obr. 14 Mineralogické složení páleného jílu BH	. 52
Obr. 15 Mineralogické složení páleného jílu ML	. 52
Obr. 16 DTA analýza páleného jílu FL	. 53
Obr. 17 DTA analýza páleného jílu FH	. 53
Obr. 18 DTA analýza páleného jílu P15H	. 54
Obr. 19 DTA analýza páleného jílu OH	. 54
Obr. 20 DTA analýza páleného jílu DB	. 55
Obr. 21 DTA analýza páleného jílu BB	. 55
Obr. 22 DTA analýza páleného jílu BH	. 56
Obr. 23 DTA analýza páleného jílu ML	. 56
Obr. 24 Distribuce částic pálených jílů	. 57
Obr. 25 Objemová hmotnost čerstvých malt	. 63
Obr. 26 Spotřeba záměsové vody čerstvých malt	. 64
Obr. 27 Doba zpracovatelnosti čerstvých malt	. 65
Obr. 28 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40	. 67
Obr. 29 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MFH10, MFH20, MFH30 a MFH40	. 67
Obr. 30 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a	
MP15H40	. 68
Obr. 31 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40	. 68
Obr. 32 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MDB10, MBD20, MBD30 a MBD40	. 69

Obr. 33 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MBB10, MBB20, MBB30 a MBB40	0 69
Obr. 34 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MBH10, MBH20, MBH30 a MBH4	070
Obr. 35 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, MML10, MML20, MML30 a MML	4070
Obr. 36 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MFL10, MFL2	20,
MFL30 a MFL40	72
Obr. 37 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MFH10, MFH	20,
MFH30 a MFH40	72
Obr. 38 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MP15H10,	
MP15H20, MP15H30 a MP15H40	73
Obr. 39 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MOH10, MOH	H20,
MOH30 a MOH40	73
Obr. 40 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MDB10, MDE	320,
MDB30 a MDB40	74
Obr. 41 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MBB10, MBB	820,
MBB30 a MBB40	74
Obr. 42 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MBH10, MBH	H20,
MBH30 a MBH40	75
Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MMI	L20,
Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MML MML30 a MML40	L20, 75
Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MM MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt	L20, 75 76
Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MM MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt	L20, 75 76 77
Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MM MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt	L20, 75 76 77 78
Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MM MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40	L20, 75 76 77 78 79
 Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MMI MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40 Obr. 48 Zkušební malty REF, MFH10 MFH20, MFH30 a MFH40 	L20, 75 76 77 78 79 79
 Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40 Obr. 48 Zkušební malty REF, MFH10 MFH20, MFH30 a MFH40 Obr. 49 Zkušební malty REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40 	L20, 75 76 77 78 79 79 79
 Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MMI MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40 Obr. 48 Zkušební malty REF, MFH10 MFH20, MFH30 a MFH40 Obr. 49 Zkušební malty REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40 Obr. 50 Zkušební malty REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40 	L20, 75 76 77 78 79 79 79 79
 Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MMI MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40 Obr. 48 Zkušební malty REF, MFH10 MFH20, MFH30 a MFH40 Obr. 49 Zkušební malty REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40 Obr. 50 Zkušební malty REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40 Obr. 51 Zkušební malty REF, MDB10, MDB20, MDB30 a MDB40 	L20, 75 76 77 78 79 79 79 79 79
 Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MMI MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40 Obr. 48 Zkušební malty REF, MFH10 MFH20, MFH30 a MFH40 Obr. 49 Zkušební malty REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40 Obr. 50 Zkušební malty REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40 Obr. 51 Zkušební malty REF, MB10, MB20, MB30 a MB40 	L20, 75 76 77 78 79 79 79 79 79 80 80
 Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MMI MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40 Obr. 48 Zkušební malty REF, MFH10 MFH20, MFH30 a MFH40 Obr. 49 Zkušební malty REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40 Obr. 50 Zkušební malty REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40 Obr. 51 Zkušební malty REF, MBB10, MBB20, MBB30 a MBB40 Obr. 53 Zkušební malty REF, MBH10, MBH20, MBH30 a MBH40 	L20, 75 76 77 78 79 79 79 79 79 80 80 80
 Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MMI MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40 Obr. 48 Zkušební malty REF, MFH10 MFH20, MFH30 a MFH40 Obr. 49 Zkušební malty REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40 Obr. 50 Zkušební malty REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40 Obr. 51 Zkušební malty REF, MBB10, MBB20, MBB30 a MBB40 Obr. 53 Zkušební malty REF, MBH10, MML20, MML30 a MML40 	L20, 75 76 77 78 79 79 79 79 79 80 80 80 80
 Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MMI MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40 Obr. 48 Zkušební malty REF, MFH10 MFH20, MFH30 a MFH40 Obr. 49 Zkušební malty REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40 Obr. 50 Zkušební malty REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40 Obr. 51 Zkušební malty REF, MBB10, MBB20, MBB30 a MBB40 Obr. 53 Zkušební malty REF, MBH10, MBH20, MBH30 a MBH40 Obr. 54 Zkušební malty REF, MBH10, MML20, MML30 a MML40 	L20, 75 76 77 78 79 79 79 79 79 79 79 79 80 80 80 80 82
 Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MMI MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40 Obr. 48 Zkušební malty REF, MFH10 MFH20, MFH30 a MFH40 Obr. 49 Zkušební malty REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40 Obr. 50 Zkušební malty REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40 Obr. 51 Zkušební malty REF, MBB10, MBB20, MBB30 a MBB40 Obr. 53 Zkušební malty REF, MBH10, MBH20, MBH30 a MBH40 Obr. 54 Zkušební malty REF, MBH10, MML20, MML30 a MML40 Obr. 55 Obsah vzduchu v čerstvých maltách Obr. 56 Součinitel difúzního odporu pro vodní páru zatvrdlých malt 	L20, 75 76 77 78 79 79 79 79 79 79 79 79 80 80 80 80 82 83
 Obr. 43 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, MML10, MMI MML30 a MML40 Obr. 44 Pórovitost zatvrdlých malt Obr. 45 Nasákavost zatvrdlých malt Obr. 46 Pucolánová aktivita pálených jílů stanovená z pevností zatvrdlých malt Obr. 47 Zkušební malty REF, MFL10, MFL20, MFL30 a MFL40 Obr. 48 Zkušební malty REF, MFH10 MFH20, MFH30 a MFH40 Obr. 49 Zkušební malty REF, MP15H10, MP15H20, MP15H30 a MP15H40 Obr. 50 Zkušební malty REF, MOH10, MOH20, MOH30 a MOH40 Obr. 51 Zkušební malty REF, MBB10, MBB20, MBB30 a MBB40 Obr. 53 Zkušební malty REF, MBH10, MML20, MML30 a MML40 Obr. 54 Zkušební malty REF, MML10, MML20, MML30 a MML40 Obr. 55 Obsah vzduchu v čerstvých maltách Obr. 57 Kapilární vzlínavost zatvrdlých malt 	L20, 75 76 77 78 79 79 79 79 79 79 79 80 80 80 80 81 81 81

Obr. 59 Zkušební malta MFL10 po 3 zmrazovacích cyklech	86
Obr. 60 Zkušební malta MFL20 po 3 zmrazovacích cyklech	87
Obr. 61 Zkušební malta MFL30 po 5 zmrazovacích cyklech	87
Obr. 62 Zkušební malta MFL40 po 8 zmrazovacích cyklech	87
Obr. 63 Zkušební malta MBB30 po 8 zmrazovacích cyklech	87
Obr. 65 Zkušební malta MBH30 po 3 zmrazovacích cyklech	87
Obr. 66 Zkušební malta MBH40 po 6 zmrazovacích cyklech	88
Obr. 67 Zkušební malta MML10 po 3 zmrazovacích cyklech	88
Obr. 68 Zkušební malta MML20 po 8 zmrazovacích cyklech	88
Obr. 69 Zkušební malta MML30 po 18 zmrazovacích cyklech	88
Obr. 75 Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech	88
Obr. 71 Průběh vlhkosti ve zdi	89
Obr. 72 Smrštění zatvrdlých malt	90
Obr. 73 Porozimetrie zatvrdlých malt	91
Obr. 74 DTA analýza zkušební malty REF	93
Obr. 75 DTA analýza zkušební malty MFL10	93
Obr. 76 DTA analýza zkušební malty MFL20	94
Obr. 77 DTA analýza zkušební malty MFL30	94
Obr. 78 DTA analýza zkušební malty MFL40	95
Obr. 79 DTA analýza zkušební malty MBB30	95
Obr. 80 DTA analýza zkušební malty MBB40	96
Obr. 81 DTA analýza zkušební malty MBH30	96
Obr. 82 DTA analýza zkušební malty MBH40	97
Obr. 83 DTA analýza zkušební malty MML10	97
Obr. 84 DTA analýza zkušební malty MML20	98
Obr. 85 DTA analýza zkušební malty MML30	98
Obr. 86 DTA analýza zkušební malty MML40	
Obr. 87 RTG analýza zkušební malty REF	100
Obr. 88 RTG analýza zkušební malty MFL10	100
Obr. 89 RTG analýza zkušební malty MFL20	101
Obr. 90 RTG analýza zkušební malty MFL30	101
Obr. 91 RTG analýza zkušební malty MFL40	102
Obr. 92 RTG analýza zkušební malty MBB30	102
Obr. 93 RTG analýza zkušební malty MBB40	103

Obr. 94 RTG analýza zkušební malty MBH30	103
Obr. 95 RTG analýza zkušební malty MBH40	104
Obr. 96 RTG analýza zkušební malty MML10	104
Obr. 97 RTG analýza zkušební malty MML20	105
Obr. 98 RTG analýza zkušební malty MML30	105
Obr. 99 RTG analýza zkušební malty MML40	106
Obr. 101 Mikrostruktura zkušební malty MFL40	106
Obr. 102 Mikrostruktura zkušební malty MBB40	107
Obr. 103 Mikrostruktura zkušební malty MBH40	107
Obr. 104 Mikrostruktura zkušební malty MML40	107
Obr. 105 Objemová hmotnost čerstvých malt	109
Obr. 106 Spotřeba záměsové vody v čerstvých maltách	110
Obr. 107 Doba zpracovatelnosti čerstvých malt	111
Obr. 108 Obsah vzduchu v čerstvých maltách	112
Obr. 109 Objemová hmotnost zatvrdlých malt REF, REF-C, MML40 a MML40-C	113
Obr. 110 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku zatvrdlých malt REF, REF-C, MM	IL40
a MML40-C	114
Obr. 111 Zkušební malty REF-C a MML40-C	115
Obr. 112 Pórovitost zatvrdlých malt	115
Obr. 113 Nasákavost zatvrdlých malt	116
Obr. 114 Součinitel difúzního odporu pro vodní páru zatvrdlých malt	117
Obr. 115 Kapilární vzlínavost zatvrdlých malt	118
Obr. 116 Přídržnost zatvrdlých malt	118
Obr. 117 Zkušební malta REF po 1 zmrazovacím cyklu	120
1 2	120
Obr. 118 Zkušební malta REF-C po 1 zmrazovacím cyklu	
Obr. 118 Zkušební malta REF-C po 1 zmrazovacím cyklu Obr. 119 Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech	120
Obr. 118 Zkušební malta REF-C po 1 zmrazovacím cyklu Obr. 119 Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 119 Zkušební malta MML40-C po 20 zmrazovacích cyklech	120 120
Obr. 118 Zkušební malta REF-C po 1 zmrazovacím cyklu Obr. 119 Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 119 Zkušební malta MML40-C po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 121 Smrštění zatvrdlých malt	120 120 121
Obr. 118 Zkušební malta REF-C po 1 zmrazovacím cyklu Obr. 119 Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 119 Zkušební malta MML40-C po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 121 Smrštění zatvrdlých malt Obr. 122 Porozimetrie zatvrdlých malt	120 120 121 122
Obr. 118 Zkušební malta REF-C po 1 zmrazovacím cyklu Obr. 119 Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 119 Zkušební malta MML40-C po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 121 Smrštění zatvrdlých malt Obr. 122 Porozimetrie zatvrdlých malt Obr. 123 DTA analýza zkušební malty REF-C	120 120 121 122 123
Obr. 118 Zkušební malta REF-C po 1 zmrazovacím cyklu Obr. 119 Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 119 Zkušební malta MML40-C po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 121 Smrštění zatvrdlých malt Obr. 122 Porozimetrie zatvrdlých malt Obr. 123 DTA analýza zkušební malty REF-C Obr. 124 DTA analýza zkušební malty MML40-C	120 120 121 122 123 123
Obr. 118 Zkušební malta REF-C po 1 zmrazovacím cyklu Obr. 119 Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 119 Zkušební malta MML40-C po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 121 Smrštění zatvrdlých malt Obr. 122 Porozimetrie zatvrdlých malt Obr. 123 DTA analýza zkušební malty REF-C Obr. 124 DTA analýza zkušební malty MML40-C Obr. 125 DTA analýza zkušební malty REF a REF-C	120 120 121 122 123 123 124
Obr. 118 Zkušební malta REF-C po 1 zmrazovacím cyklu Obr. 119 Zkušební malta MML40 po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 119 Zkušební malta MML40-C po 20 zmrazovacích cyklech Obr. 121 Smrštění zatvrdlých malt Obr. 122 Porozimetrie zatvrdlých malt Obr. 123 DTA analýza zkušební malty REF-C Obr. 124 DTA analýza zkušební malty MML40-C Obr. 125 DTA analýza zkušební malty REF a REF-C Obr. 126 DTA analýza zkušební malty MML40 a MML40-C	120 120 121 122 123 123 124 124

Obr. 128 RTG analýza zkušební malty MML40-C	
Obr. 129 RTG analýza zkušební malty REF a REF-C	
Obr. 130 RTG analýza zkušební malty MML40 a MML40-C	
Obr. 131 Mikrostruktura zkušební malty REF	
Obr. 132 Mikrostruktura zkušební malty REF-C	
Obr. 133 Mikrostruktura zkušební malty MML40	
Obr. 134 Mikrostruktura zkušební malty MML40-C	