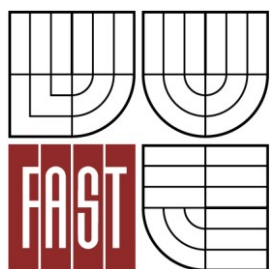




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

STUDIUM VLASTNOSTÍ MALT S PUCOLÁNOVĚ AKTIVNÍMI MATERIÁLY

STUDY OF THE PROPERTIES OF MORTARS WITH POZZOLANIC ACTIVE MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. ŠTĚPÁN VANÍČEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. NIKOL ŽIŽKOVÁ, Ph.D.



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

| | |
|--------------------------------|---|
| Studijní program | N3607 Stavební inženýrství |
| Typ studijního programu | Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia |
| Studijní obor | 3607T020 Stavebně materiálové inženýrství |
| Pracoviště | Ústav technologie stavebních hmot a dílců |

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

| | |
|--|--|
| Diplomant | Bc. Štěpán Vaníček |
| Název | Studium vlastností malt s pucolánově aktivními materiály |
| Vedoucí diplomové práce | doc. Ing. Nikol Žižková, Ph.D. |
| Datum zadání diplomové práce | 31. 3. 2014 |
| Datum odevzdání diplomové práce | 16. 1. 2015 |
| V Brně dne 31. 3. 2014 | |

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

OHAMA, Y., Handbook of Polymer-modified Concrete and Mortars, Noyes Publications, New Jersey, USA 1995, ISBN 0-8155-1358-5.

MILLER, M., Polymers in Cementitious Materials, Smithers Rapra Publishing, 2005, ISBN 1-85957-491-2.

SAKAI, E., SUGITA, J. Composite Mechanism of Polymer Modified Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 25, 1995, p. 127–135.

DEGIRMENCI, N., YILMAZ, A. Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars, Construction and Building Materials, Vol. 23, 2009, p. 284–288.

Zásady pro vypracování

Diplomová práce bude zaměřena na sledování změn vlastností cementových, polymery modifikovaných cementových malt, v důsledku použití pucolánově aktivních příměsí. Konkrétně budou použity pucolánové příměsí na bázi amorfního oxidu křemičitého.

V diplomové práci proveďte:

1. V teoretické části zpracujte rešerši zaměřenou na vliv pucolánových příměsí s amorfním SiO₂ na vlastnosti cementových, polymery modifikovaných malt (PMM), zejména určených pro povrchové úpravy.
2. Na základě provedené rešerše vyberte vhodné pucolánové příměsí a stanovte jejich vlastnosti (chemické a mineralogické složení, distribuci velikosti částic, pucolánovou aktivitu). Kromě primárních pucolánových surovin vyberte také jednu odpadní látku, u které je předpoklad vhodného materiálového využití.
3. Navrhněte postup laboratorních prací, nejlépe formou etapizace a vyberte vhodné zkušební postupy (stanovení porozity, faktoru difúzního odporu, mechanických vlastností, přídržností) umožňující sledovat změny vlastností malt a PMM po přidavku pucolánově aktivních příměsí.
4. U vybraných hmot proveďte studium mikrostruktury (REM, RDA, DTA, vysokotlaká rtuťová porozimetrie) za účelem objasnění dosažených výsledků a získání nových poznatků z oblasti mikrostruktury předmětných hmot.
5. Získané výsledky zpracujte do přehledných tabulek a grafů.
6. Proveďte zhodnocení dosažených výsledků a rozbor problematiky s praktickými dopady do stavební praxe.

Doporučený rozsah DP 60–80 stran.

Předepsané přílohy

Licenční smlouva o zveřejňování vysokoškolských kvalifikačních prací

.....
doc. Ing. Nikol Žižková, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na studium vlastností malt a past s pucolánově aktivními materiály. Zabývá se sledováním cementových kompozitů, kdy popisuje jednak vliv náhrady cementu v maltě pucolánově aktivní příměsí na bázi amorfního oxidu křemičitého, tak i modifikaci polymerním aditivem. Hlavními kritérii pro posuzování těchto modifikovaných malt a past jsou zejména přídržnost k podkladu a dosažené pevnosti ve srovnání s referenčními maltami. Podrobně je v práci zkoumána i mikrostruktura past prostřednictvím snímků z REM, záznamů RTG, DTA a vysokotlaké rtuťové porozimetrie.

Klíčová slova

Malta, pasta, amorfní oxid křemičitý, pucolán, kopolymer EVA, přídržnost, mikrostruktura

Abstract

This thesis is focused on the study of the properties of mortars and pastes with active pozzolanic materials. It deals with monitoring cementitious composites which describes both the effect of compensation pozzolanic cement mortar admixtures active based on amorphous silica and the modifying polymeric additive. The main criteria for the assessment of these modified mortars and pastes are particularly adhesive and achieved strength compared with the reference mortar. The detailed work also examined the microstructure past through images from REM, records RTG, DTA and high pressure mercury porosimetry.

Keywords

Malta, paste, amorphous silica, pozzolana, EVA copolymer, adhesion, microstructure

Bibliografická citace VŠKP

Bc. Štěpán Vaniček *Studium vlastností malt s pucolánově aktivními materiály*. Brno, 2015.
101 s., Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Nikol Žižková, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 15.1.2015

.....
podpis autora
Bc. Štěpán Vaníček

Poděkování:

Rád bych poděkoval vedoucí práce doc. Ing. Nikol Žižkové Ph.D. za odborné rady a vstřícnost při vypracování diplomové práce.

Obsah

| | |
|--|----|
| A Úvod | 4 |
| B Cíl práce | 6 |
| C Teoretická část | 7 |
| 1 Malty | 7 |
| 1.1 Vybrané malty ve stavební praxi | 7 |
| 1.2 Polymery modifikované malty | 9 |
| 1.2.1 Modifikace malt | 9 |
| 1.2.2 Způsoby modifikací cementových malt | 10 |
| 1.2.3 Studie vlastností modifikovaných malt | 14 |
| 1.2.4 Polymerní materiály modifikující malty | 16 |
| 1.3 Pucolány | 18 |
| 1.3.1 Pucolánová reakce | 19 |
| 1.3.2 Pucolánová reakce amorfního oxidu křemičitého | 20 |
| 1.3.3 Vliv pucolánově aktivních materiálů na vlastnosti malt | 20 |
| 1.3.4 Materiály využívané jako pucolánově aktivní materiály | 23 |
| D Praktická část | 29 |
| 1 Metodika práce | 29 |
| 1.1 Vstupní suroviny | 29 |
| 1.2 Etapa I A: Ověření vlastností | 29 |
| 1.3 Etapa I B: Referenční záměsi | 30 |
| 1.4 Etapa II: Křemelina | 31 |
| 1.5 Etapa III: Křemenný písek | 32 |
| 1.6 Etapa IV: Mleté sklo | 33 |
| 1.7 Etapa V: Studium mikrostruktury | 34 |
| 1.8 Etapa VI: Další zkoušky vybraných hmot | 34 |
| 1.8.1 Referenční záměsi | 35 |
| 1.8.2 Křemelina typu „C“ a „S“, Křemenný písek „A“ a Mleté sklo „A“ | 36 |
| 2 Vstupní suroviny Etapa I A: Ověření vlastností použitých materiálů | 37 |
| 2.1 Provádění zkoušky na vstupních surovinách | 37 |
| 2.1.1 Pucolánová aktivita | 37 |
| 2.1.2 Mineralogické vlastnosti | 37 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.1.3 | Jemnost mletí | 37 |
| 2.1.4 | Měrná hmotnost | 38 |
| 2.1.5 | Laserová difrakční analýza | 38 |
| 2.1.6 | Rastrovací elektronová mikroskopie REM | 38 |
| 2.2 | Cement | 38 |
| 2.3 | EVA | 39 |
| 2.4 | Křemelina typu „S“ | 39 |
| 2.5 | Křemelina typu „C“ | 40 |
| 2.6 | Křemelina typu „L“ | 41 |
| 2.7 | Mletý skelný recyklát „A“ | 43 |
| 2.8 | Mletý sklený recyklát „B“ | 44 |
| 2.9 | Křemenný písek „A“ | 45 |
| 2.10 | Křemenný písek „B“ | 46 |
| 3 | Prováděné zkoušky na zkušebních tělesech | 47 |
| 3.1 | Pevnost v tahu za ohybu | 47 |
| 3.2 | Pevnost v tlaku | 47 |
| 3.3 | Stanovení přídržnosti | 48 |
| 3.4 | Studium mikrostruktury REM | 48 |
| 3.5 | Rentgenová difrakční analýza RTG | 48 |
| 3.6 | Diferenční termická analýza DTA | 48 |
| 3.7 | Vysokotlaká rtuťová porozimetrie | 49 |
| 4 | Příprava zkušebních těles | 49 |
| 4.1 | Navržené receptury | 49 |
| 4.2 | Postup přípravy surovin a výroby zkušebních těles | 53 |
| 5 | Výsledky zkoušek na zkušebních tělesech podle etap | 55 |
| 5.1 | Etapa I B: Referenční hmoty | 55 |
| 5.2 | Etapa II: Křemelina | 57 |
| 5.3 | Etapa III: Křemenný písek | 60 |
| 5.4 | Etapa IV: Mleté sklo | 64 |
| 5.5 | Etapa V: Studium mikrostruktury zkušebních těles | 67 |
| 5.5.1 | Rastrovací elektronová mikroskopie | 67 |
| 5.5.2 | Rentgenová difrakční analýza | 77 |
| 5.5.3 | Diferenční termická analýza | 81 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.5.4 | Vysokotlaká rtuťová porozimetrie..... | 86 |
| 5.6 | Etapa VI: Další zkoušky vybraných hmot | 87 |
| 6 | Diskuze a shrnutí výsledků..... | 91 |
| 6.1 | Cementové pasty s pucolánově aktivními příměsemi..... | 91 |
| 6.1.1 | Chování cementových past v čerstvém stavu | 91 |
| 6.1.2 | Etapa I A: Ověření vlastností použitých materiálů..... | 92 |
| 6.1.3 | Etapa I B: Referenční záměsi | 92 |
| 6.1.4 | Etapa II: Křemelina | 92 |
| 6.1.5 | Etapa III: Křemenný písek..... | 93 |
| 6.1.6 | Etapa IV: Mleté sklo..... | 94 |
| 6.1.7 | Etapa V: Studium mikrostruktury zkušebních těles | 94 |
| 6.2 | Cementové malty s pucolánově aktivními příměsemi | 95 |
| 6.2.1 | Etapa VI: Další zkoušky vybraných hmot..... | 95 |
| E | Závěr | 97 |
| F | Seznam použité literatury | 99 |
| G | Seznam použitých zkratk | 101 |

A Úvod

Malta patří mezi historicky tradiční stavební materiály, jež po celé generace tvoří jeden ze základních prvků stavebního díla. Bez ohledu na to, jedná-li se o maltu využívanou v dávných dobách pro lepení starověkých cihel nebo v dnešní době k moderním sanačním aplikacím, tak základem každé malty je smísení tří primárních komponent: pojiva, plniva a vody.

V zásadě lze notoricky známé užití malt rozdělit do třech kategorií, jimiž jsou malty pro zdění, omítání a pokládkové. V současné době se v praxi stále setkáváme s maltami připravovanými „in situ“, tedy vyráběných přímo na staveništi, zejména pro jejich jednoduchost přípravy a nízkou cenu. Avšak vlivem progresivního vývoje nových technologií ve všech vědních odvětvích a stále narůstající poptávky po kvalitních a trvanlivých materiálech se klasická vápenná a cementová malta, při speciálních moderních aplikacích, stává trochu abstraktním pojmem. Problémy tradiční malty tkví v nedostatečné pevnosti v tahu za ohybu, přídržnosti k podkladu nebo nízké chemické odolnosti.

Stále častěji se využívají maltové kompozity, tedy materiály skládající se ze dvou nebo více fází, které spolu působí ve vzájemné synergii. Jedná se o modifikaci tradičních malt přísadami a příměsemi, čímž se dosáhne vylepšení vlastností původní malty pro danou konkrétní aplikaci. V posledních desetiletích se malty běžně modifikují polymerními aditivami a jsou označovány jako polymery modifikované malty (PMM). Polymer má pozitivní vliv na zpracovatelnost směsi, ale hlavně vytváří v cementové matici lokální pružné a stabilní polymerní filmy, které vznikají nejen v cementovém kameni, ale i na povrchu plniva, čímž výrazně přispívají ke zlepšení pevnosti v tahu za ohybu. Malta se rovněž stává, díky polymerní přísadě, pružnějším materiálem, což je důležité u správkových sanačních malt. Požadavky na přídržnost malty jsou důležité například u pokládky keramických obkladů, kdy malta modifikovaná polymerem, a tím protkaná polymerním filmem, zlepšuje tahovou přídržnost na rozhraní obklad/lepidlo.

Primárně je v maltě hlavním nositelem mechanických charakteristik pojivo, nejčastěji cement. Při výrobě cementu se spotřebovávají neobnovitelné nerostné suroviny a velké množství tepelné energie. Tepelná energie vzniká spalováním fosilních paliv a s ním jsou spojeny exhalace agresivních plynů do atmosféry. V rámci trvale udržitelného rozvoje je třeba se zabývat otázkou náhrady cementu v maltách a betonech. Pro tento účel se používají pucolánově aktivní příměsi, které jsou schopny reagovat v zásaditém prostředí cementové matrice a vytvářet hydratační produkty (C-S-H produkty) podobné těm cementovým. Ukázalo

se, že pucolánové malty jsou nepostradatelné pro aplikace s korozním nebo chemickým zatížením. Důvod je ten, že vzniklé C-S-H produkty se vyznačují hutnější strukturou matrice a ta se stává pro agresivní media těžko prostupnou. Pucolány lze získat i jako druhotnou surovinu z výrobních průmyslových procesů (popílek) nebo recyklací odpadních materiálů (sklo), což je výhodné z ekologického hlediska.

B Cíl práce

Cílem diplomové práce je sledovat chování vlastností cementových a polymery modifikovaných malt, jež jsou dále obohaceny o pucolánově aktivní příměsi na bázi amorfního oxidu křemičitého. Cíle práce lze strukturalizovat do následujících bodů:

1. Na základě vypracované teoretické rešerše vhodně navrhnout receptury maltových směsí, které by mohly být využívány pro povrchové úpravy konstrukcí.
2. U pucolánových příměsí, použitých do malt v praktické části, stanovit jejich vlastnosti (chemické složení, jemnost mletí, měrnou hmotnost, pucolánovou aktivitu).
3. Podrobně předdefinovat metodiku laboratorních zkoušek a postupů pomocí etapizace.
4. Posoudit účinek použité pucolánové příměsi, podle jejího typu, v synergii s polymerní přísadou na přídržnost k podkladu a mechanické pevnosti malt oproti maltám referenčním.
5. Studium mikrostruktury a pucolánové aktivity posoudit schopnost reakce pucolánových příměsí v zásaditém prostředí malty a celkový přínos pro cementovou matici.
6. Výstupem diplomové práce je souhrnné zhodnocení dosažených výsledků a jejich význam pro stavební praxi.

C Teoretická část

1 Malty

Malty jsou důležitým stavivem využívaným ve stavebnictví. Tento materiál slouží k ochraně a úpravě povrchů staveb, spojování stavebních prvků, k těsnění dutin a spár, k izolaci před vodou a agresivním prostředím, k ochraně výztuže. Malta je zatvrdlá směs komponentů v maltě obsažených, tedy pojivo, plnivo, voda, přísady a příměsi. V čerstvém stadiu se malta nejčastěji nachází ve formě plastické kaše, méně často v tekuté formě. Do malt se také přidávají přísady pro úpravu jejich vlastností [27].

Malta může být vyráběná přímo na stavbě, tzv. staveništní malta nebo ke stejnému účelu průmyslově vyrobená malta (suchá maltová směs), která již obsahuje všechny potřebné komponenty včetně příměsí, přísad a na staveništi se smíchá pouze s vodou. Třetí variantou je výroba kompletní malty (všechny složky včetně vody) ve výrobě. Tato malta se pak dopravuje přímo na místo použití jako mokrá maltová směs.

Malty se dále rozlišují podle jejich použití, rozeznáváme malty pro zdění, omítání, kladení dlažeb a obkladů, ke spárování, malty sanační a k úpravě povrchů stavebních konstrukcí. Vedle těchto klasických malt se dále vyrábějí malty s makromolekulárními pojivy nebo malty těmito pojivy modifikované. Rozeznáváme také malty speciální využívané pro injektáže, žáruvzdorné a kyselinovzdorné aplikace, stínící (barytové) a další [26].

1.1 Vybrané malty ve stavební praxi

V následující kapitole budou uvedeny vybrané malty, které se běžně vyskytují ve stavební praxi. Každý typ malty má svá specifika, ať už jde o složení směsi, způsob nanášení na danou konstrukci a tloušťky vrstvy. Při složení malty je třeba brát zřetel jednak na lokální dlouhodobé klima místa, kde bude malta aplikována a zároveň zohlednit aktuální povětrnostní podmínky při provádění díla. U průmyslově vyráběných malt je třeba vždy dbát pokynů výrobce.

Malty pro zdění

Jedná se o směs cementu, písku a vody, popřípadě vápenného hydrátu. Portlandský cement je hlavním nositelem pevnostních charakteristik, avšak málo váže vodu a tento fakt s sebou bere riziko smršťovacích trhlin. Vápenný hydrát sice nedává maltě vysoké pevnosti,

ale velice dobře váže vodu a činí tak zdící maltu plastičtější. Písek plní jednak funkci plniva, což snižuje celkovou cenu materiálu, ale hlavně omezuje smrštění malty při tunutí.

V současné době, kdy je kladen důraz na kvalitu stavebního díla, jsou postupně vytlačovány staveništní malty (připravované na místě) s nezaručenou kvalitou maltami průmyslově vyráběnými. Nicméně staveništní malta si nadále uchovává určitý význam, hlavně vzhledem k nižší ceně oproti průmyslové maltě. V ČR deklaruje požadavky na průmyslově vyráběné malty pro zdění norma ČSN EN 998-2.

Malty pro vnitřní a vnější omítky

V současné době se nedoporučuje aplikovat staveništní malty, pro vnitřní a vnější omítky se využívají malty vyráběné průmyslově. Hlavním aktivním pojivem těchto malt je cement, vápno (vzdušné nebo hydraulické) nebo směs obou pojiv. Výrobci dodávají ucelený sortiment omítkových malt s ohledem na druh podkladu. Zmíníme-li například zdivo z cihelných bloků nebo lehkého betonu, je při aplikaci vnitřní omítky vhodné nanést nejprve podkladní vápenocementovou vrstvu (obyčejná, lehká, tepelně izolační) a následně ve druhé vrstvě konečnou krycí vrstvu z vápenocementové obyčejné malty nebo ze štukové sádrové stavební malty. Požadavky na omítkové malty se řídí normou ČSN EN 998-1.

Tenkovrstvé omítky a sanační omítky

Tenkovrstvé omítky se od těch klasických liší tím, že jejich tloušťky jsou v řádech jednotek milimetru. Průmyslově vyráběné omítky se aplikují na rovný čistý povrch. Tyto omítky se dělí na akrylátové, silikonové a silikátové.

Sanační omítky se využívají k povrchové úpravě vlhkého a zasoleného zdiva, na které je možno narazit například u historických budov. Aby sanační omítka plnila svou funkci, je nutno nejprve u sanované zdi provést účinné hydroizolace. Sanační omítka díky svým difúzním vlastnostem umožní postupné vysychání a odsolování (soli jsou transportovány společně s vlhkostí) zdiva. U sanační omítky nedochází k takové degradaci jako u klasických vápenocementových omítek, protože soli krystalizují uvnitř pórovité struktury sanační omítky. Pojivo sanačních omítek je hydraulické (např. portlandský cement), pórovitý systém se vytváří pomocí napěňujících přísad. Póry jsou součástí pojivového systému a tak je možné používat klasické hutné plnivo. Sanační systém se sestává ze tří částí, z podhozu (zajišťuje adhezi k podkladu a obvykle se nenanáší celoplošně), podkladní omítky (pro vyrovnání hrubých nerovností) a ze samotné sanační omítky. Sanační omítka se nanáší jako jedno nebo

vícevrstvá, kdy tloušťka každé vrstvy musí být alespoň 1 cm. Dále se na povrch aplikují ochranné nátěry, které zabraňují průniku dešťové vody a současně umožňují uvolnění vodních par z omítek.

Pokládací malty

Pokládací malta se využívá pro obkládání stěn a podlah keramickými prvky, v dnešní době se jedná zejména o tzv. lepicí tmely. Tenkovrstvé lepicí hmoty jsou, oproti dříve užívaným klasickým vápenocementovým maltám, dříve pochůzné a mohou se tak začít dříve spárovat. K postupnému vytlačení klasických pokládkových malt cementovými tmely přispěl i fakt, že keramické výrobky jsou stále hutnější a nepropustnější, a soudržnost na rozhraní „klasická malta/obklad“ je tedy nevyhovující. Avšak svůj význam si i nadále zachovávají tradiční speciální pokládací malty (např. na bázi vodního skla) pro kyselinovzdorné nebo žáruvzdorné vyzdívky.

Existují také chemicky odolné malty, které se dodávají jako dvousložkové, tvořené tekutým pojivem a práškovým plnivem, do této směsi je následně rozptýlena vytvrzovací složka. Jiná forma této malty se skládá z pojiva a inertního plniva, ke kterým se bezprostředně před použitím přidá kapalné nebo pastovité tvrdidlo [26].

1.2 Polymery modifikované malty

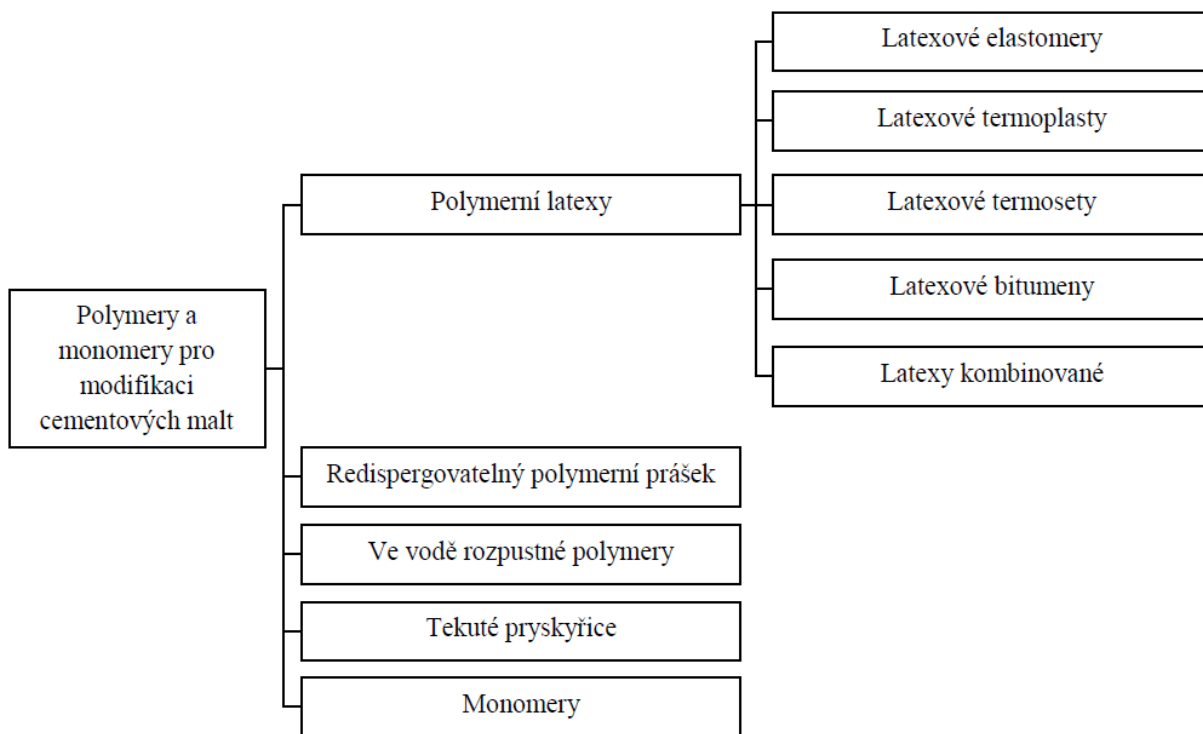
Běžné cementové malty a betony mají při náročnějších aplikacích, jako mohou být například sanace betonu atp., zásadní nevýhody. Jakožto nevýhodné vlastnosti obyčejných malt lze uvést nízkou pevnost v tahu za ohybu, vysoké smrštění, nízkou přídržnost malty k podkladu nebo nízkou chemickou odolnost. Modifikací, tedy úpravou výsledných vlastností cementové malty polymerem, lze tyto limitující charakteristiky výrazně redukovat.

Polymery modifikované malty (PMM) a polymery modifikované betony (PMC) jsou řazeny do kategorie kompozitů. Tyto materiály se vyrábí z tradičních složek (pojivo, plnivo), ovšem pro modifikaci jejich výsledných vlastností se jako přísada používá polymer. Rovněž lze polymerem modifikovat i cementové pasty, které se od výše uvedených liší tím, že neobsahují plnivo [10].

1.2.1 Modifikace malt

Polymery modifikované malty se připraví smísením polymeru nebo monomeru s čerstvou cementovou maltou. Základní reakce v polymerní maltě spočívá v koalescenci polymerních částic nebo polymeraci monomerů. Dále se tvoří jednotná struktura, kde se

vzájemně prolíná cementová fáze a polymerní film, který prostupuje skrz cementový kámen. Tyto polymerní modifikační materiály se dávkují buď ve formě disperze, prášku nebo kapalné podobě. Způsoby modifikace cementových malt lze podle Ohamy [10] v zásadě rozdělit, viz schéma uvedené na *Obr. č. 1*.



Obr. č. 1 Způsoby modifikace cementových malt dle Ohamy [10]

1.2.2 Způsoby modifikací cementových malt

Ohama [10] rozdělil modifikace cementových malt na pět základních způsobů.

Polymerní latexy

Spojení polymerního filmu a cementového gelu v jednotnou síť popsal nejprve Ohama [10] pomocí třech modelových kroků. Ovšem tento model byl Ohamou, Beeldensenovou a Van Gemertem [22] doplněn o další poznatky, z čehož vyplynul model čtyřfázový.

Formování polymerního filmu může začít, když se k sobě polymerní kapičky začnou přibližovat a překonají odpudivé síly z povrchově aktivních látek. Tento proces probíhá během hydratace cementu, při němž se spotřebovává voda, čímž se k sobě kapičky polymeru mohou přiblížit a splynout v souvislý film. Čtyřfázový model [22] popisuje jednotlivé kroky od smíchání polymeru s cementem a vodou až po vznik polymerního filmu.

V první fázi po smísení cementové malty s polymerem a vodou jsou polymerní i cementové částice rovnoměrně rozloženy ve vodě. V polymer-cementové fázi cement postupně hydratuje a vytváří se póry s alkalickým roztokem.

V druhé fázi jsou polymerní částice buď ještě volné a neváží se nebo se začínají vázat na kamenivo a hydratační produkty. Polymerní částice mají tendenci se přednostně vázat na hydratační produkty, jelikož jsou přitahovány silami hydratace, při níž dochází ke spotřebování vody. Na povrchu hydratačních produktů již může dojít k postupnému splývání polymerních částic a tak k postupnému utváření polymerního filmu. Avšak snaha polymerních částic vázat se na povrch cementového zrna může vést k tomu, že na povrchu nehydratovaného zrna vznikne film, který zrno „zakonzervuje“, což může vést ke zpomalení nebo úplnému zastavení hydratace.

Ve třetí fázi dále pokračuje hydratace cementu, polymerní částice se spojují v čím dál větší celky, až dojde k vytvoření souvislého filmu. Spojení polymerních částic v jeden film. Rychlost formování polymerního filmu je přímo závislá na způsobu ošetřování. Dostatečný přísun vlhkosti současně podporuje jak tvorbu hydratační fáze, tak tvorbu polymerního filmu.

V poslední čtvrté fázi probíhá další stadium hydratace a dotváření polymerních filmů, procházejících skrz celý polymer-cementový kompozit. Část polymerních složek se nachází ve formě disperze na rozhraní polymer-cementová fáze/kamenivo, kde se ukazuje hlavní vliv polymeru na konečné pevnosti a elasticitu hmoty. V pojivové fázi vliv polymeru není tak významný, jedině v případě vysoké dávky polymerní přísady, za účelem dosažení souvislejšího filmu [10].

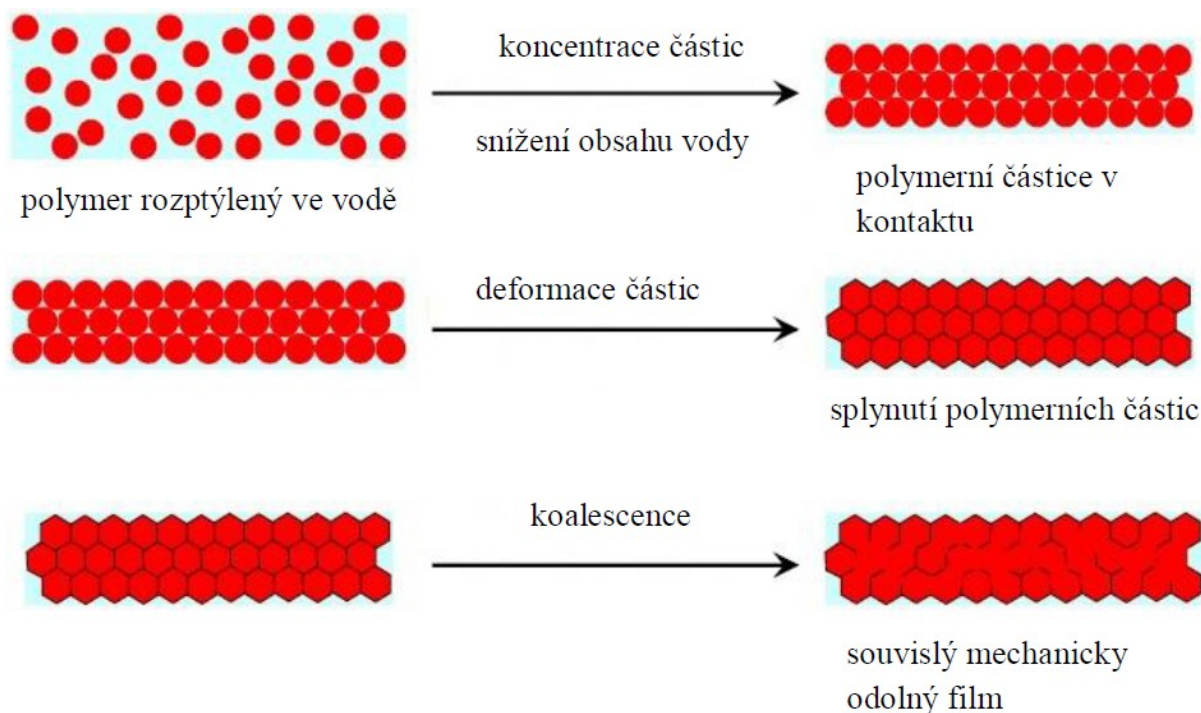
Redispergovatelný polymerní prášek

Redispergovatelné polymerní prášky jsou organické polymerní materiály vyrobené z latexové disperze a jejím následným rozprašováním a sušením. Latexové disperze se vyrábějí polymerací emulze. Výchozí emulze se skládá z ve vodě nerozpustných monomerů (p. e. vinyl acetát, etylen, styren atd.) a povrchově aktivního činidla (emulgátoru). Pro stabilizaci emulze se přidávají ve vodě rozpustné tzv. ochranné koloidy (PVA nebo ethery celulosy). Polymerace se zahájí např. přidávkem peroxidů. Na konci polymeračního procesu obsahuje polymerní disperze 40 až 70 % latexových částic o průměru 0,1 až 20 μm . Poté se disperze suší (foukáním ohřátého vzduchu) pomocí rozprašovacího zařízení a tak se získá polymerní prášek. Typickou polymerní emulzí používanou v lepidlech na obkladové prvky

jsou kopolymery etylenu a vinyl acetátu (EVA). Dávka polymerního prášku do lepidla se pohybuje od 0 do 5 % [28].

Princip modifikace cementové malty redispergovatelným polymerním práškem je podobný jako u modifikace polymerním latexem. Nejčastěji se provede nejprve „suché mísení“, kdy se smísí cement, polymer a plnivo. Následně se přidá voda a uskuteční se „mokré mísení“, přičemž je polymerní prášek v cementové maltě neemulgovatelný [10].

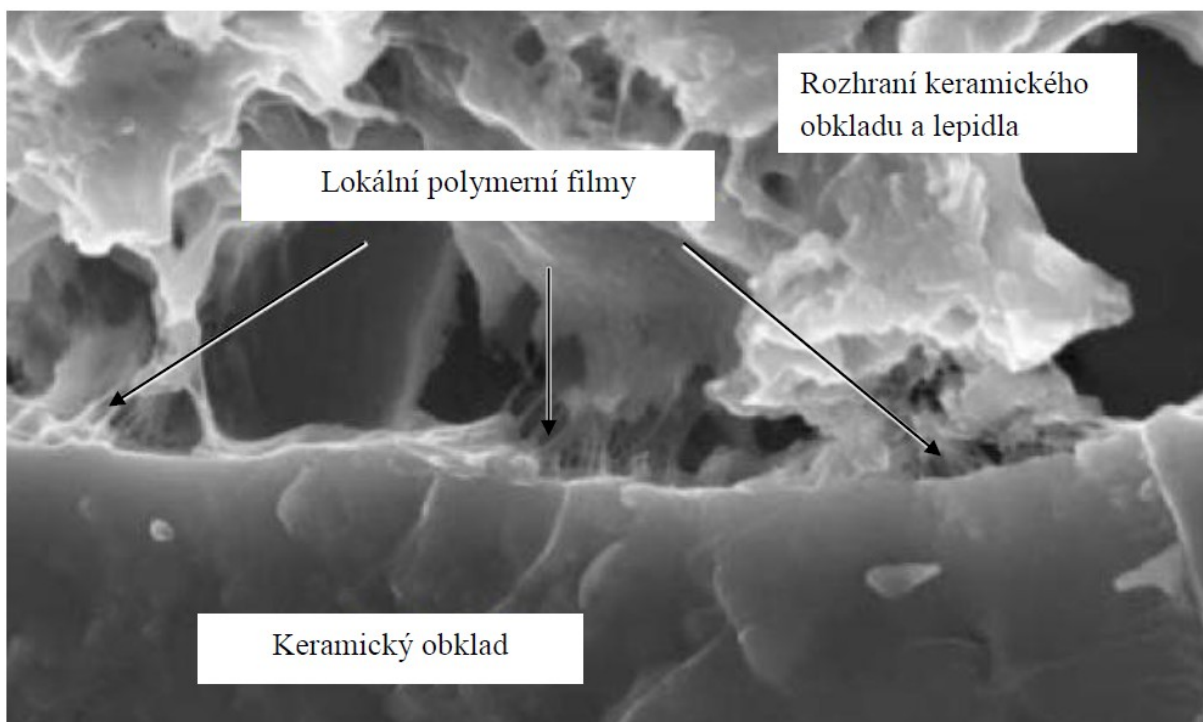
Felixberger [28] popisuje mechanismus vzniku polymerního filmu z redispergovatelného prášku ve třech praktických krocích, viz Obr. č. 2. V první fázi po nanesení lepidla na obklad lepidlo ztrácí vodu, a to vzhledem k hydrataci cementu, kapilárnímu sání substrátu a odpaření vody do okolní atmosféry. Tím, že část vody z malty odejde je umožněno částčkám latexu dostat se blíže k sobě. V dalším kroku pokračuje ztráta vody z lepidla a dochází k deformaci latexových částic a k jejich nezvratnému splynutí. Ke srůstání latexových částic dojde pouze, pokud je teplota vyšší než minimální teplota pro tvorbu filmu (u redispergovatelných prášků je asi 0 až 5 °C), ovšem tento film je ještě mechanicky velmi slabý. V závěrečné etapě nastává kompletní splynutí a vytvoří se pružný a pevný film.



Obr. č. 2 Proces vytváření polymerního filmu podle Felixbergera [28]

Polymerní film vzniklý v tenkovrstvém lepidle na bázi cementu není kontinuální, nýbrž pouze cementovou maticí lokálně protkává a tím se stává hmota celkově pružnější.

Tyto lokální polymerní filmy rovněž zlepšují vazbu na rozhraní neporézní podklad/malta/obklad. Na Obr. č. 3 je vidět rozhraní lepidlo/obklad a zároveň jsou šipkou označena místa, kde se nachází polymerní film.



Obr. č. 3 Rozhraní keramický obklad/lepidlo a výskyt polymerního filmu [28]

Obecně jsou vlastnosti lepidla, do něhož se kladou keramické obklady, ovlivněny množstvím redispergovatelného polymerního prášku. Felixberger [28] rozdělil účinky polymerního aditiva podle procentuálního množství následovně:

- < 0,5 % zlepšení zpracovatelnosti a adheze,
- 0,5 až 2,0 % zlepšení pružnosti, pevnosti v tahu a adheze,
- 2,0 až 5,0 % zlepšení flexibility, přilnavost na kritické podklady (hladké),
- > 5,0 % výrazné zpevnění cementové matrice, vysoká flexibilita.

Modifikace ve vodě rozpustnými polymery

Během této modifikace cementových malt se přidává pouze malé množství polymeru (např. PVA) ve formě prášku nebo roztoku, a to přímo během mísení. Tato modifikace je významná tím, že modifikovaná malta v čerstvém stavu dosáhne lepší zpracovatelnosti, a to vlivem povrchové aktivity ve vodě rozpustných polymerů. Výsledný efekt spočívá ve vytvoření tenkých vodě nepropustných filmů, což zvýší vodotěsnost malty.

V praxi to vypadá tak, že PVA obalí povrch ideálně každého zrna redispergovatelného prášku (např. EVA) a tím zabrání jejich flokulaci. Po přidání vody do směsi se PVA jednoduše rozpustí a již nic nebrání tvorbě polymerního filmu.

Tekuté pryskyřice

Tyto polymery o nízké molekulové hmotnosti se přidávají do malty během míchání. Dávkování je oproti latexům podstatně vyšší. Polymerace je zahájena ihned po smíchání s maltou a zároveň s formováním polymerního filmu se vytváří i hydratační produkty. Takto vzájemně propojená síť polymerní fáze a fáze vytvořená v důsledku hydratace vytváří podobný způsob modifikace jako u latexu.

Monomery

Způsob modifikace monomery je obdobný jako při modifikaci tekutými pryskyřicemi. Monomer se přidává během mísení, a to ve velkém množství. Zároveň se spouští jak polymerace, tak i hydratace cementu a vzniká jednotná monolitická matrice obalující kamenivo. Je nutno podotknout, že tato modifikace se v praxi nesešla s velkou oblibou, jelikož dochází v zásaditém prostředí k degradaci monomerů. Dalším problémem je fakt, že monomer v cementové maltě nelze snadno rovnoměrně rozmíchat [10].

1.2.3 Studie vlastností modifikovaných malt

Tato kapitola bude věnována výzkumným studiím zabývajícím se modifikacím malt a past polymerními disperzemi a vlivům této modifikace na jejich reologické vlastnosti v čerstvém stavu i mechanické vlastnosti v zatvrdlém stavu.

1.2.3.1 Vliv modifikace polymery na čerstvou maltu

Polymerní látka používaná jako přísada modifikující malty určitým způsobem ovlivňuje rovněž vlastnosti malty v čerstvém stavu. Betioli ve své studii [11] ověřoval účinek kopolymeru EVA (kopolymer etylenu a vinyl acetátu) na zpracovatelnost malty a dále vliv na hydrataci cementu. Kopolymer EVA je ve vodě redispergovatelný velice jemný prášek přidávaný do malt a betonů pro zlepšení vlastností, jako je nepropustnost a adheze. Betioli zjistil, pomocí izotermické kalorimetrie (stanovení hydratačního tepla cementových past), že kopolymer EVA ukázal významný vliv na hydrataci cementu v indukční periodě.

Indukční perioda je doba, kdy po počáteční krátké silně exotermické reakci cementu s vodou (za vzniku krystalů ettringitu – etapa I), nastává na několik hodin nízké uvolňování

tepla „čas klidu“ (etapa II), teprve později se rozbíhá etapa III, která odpovídá hlavní fázi hydratace, kdy dochází ke vzniku křemičitanu vápenatého a hydroxidu vápenatého [12].

Referenční cementová pasta měla indukční periodu dlouhou 90 minut, ovšem v přítomnosti EVA (10 % z m_c) byla tato doba prodloužena na 120 minut. Toto lze vysvětlit tím, že částice EVA jsou schopny se naadsorbovat na povrch cementových zrn, zamezit přístupu vody a tím tak zpomalit hydrataci. V další části studie byl zkoumán vliv EVA na reologii cementové pasty. Zde Betioli zjistil zlepšení zpracovatelnosti modifikované pasty oproti referenční pastě. V počáteční fázi, hned po smísení, přičítá jistý vliv zlepšení zpracovatelnosti ultra jemnému prášku EVA. Dále přisuzuje plastifikační účinek adsorbci EVA na povrchu cementových částic a vzniku elektrostérické bariéry, která zamezuje flokulaci cementových částic [11].

V této kapitole je ještě nutno poukázat na skutečnost, že během mechanického míchání dochází v čerstvé směsi k nerovnoměrnému provzdušnění. K provzdušnění mírně přispívá i sama polymerní přísada. Důsledky nerovnoměrného provzdušnění směsi v čerstvém stavu se stávají problematické v zatvrdlém stavu. Vytváří se zvětšená lokální pórovitost, což může negativně ovlivnit budoucí mechanické vlastnosti.

Komerčně dostupná lepidla pro obkladové prvky jsou modifikována nejen redispergovatelným polymerním práškem, ale obvykle také ethery celulosy (CE) viz kapitola 1.3.3.2 [15].

1.2.3.2 Vliv modifikace polymery na zatvrdlou maltu

V posledním půlstoletí se ve stavební praxi hojně používají polymery pro modifikaci malt a betonů, jak již bylo řečeno, tak tato modifikace může zásadním způsobem zlepšit přídržnost k podkladu, vodotěsnost a mnoho dalších vlastností materiálů na cementové bázi. V návaznosti na vývoj těchto přísad je masivní využitelnost u lepidel na pokládku dlažby a obkladů nebo ve správkových hmotách.

Ve své studii Y. Ohama [10] potvrzuje znatelné zvýšení pevnosti v tahu za ohybu. Ovšem existují i studie, ve kterých nepřevládaly pouze pozitivní vlivy, například M. Pei [33] zjistil, že začlenění polymerního latexu negativně ovlivňuje pevnost v tahu za ohybu i pevnost v tlaku. Skutečnost je však taková, že nelze úplně jednoznačně výsledky ze studií navzájem porovnávat. Je zjevné, že polymery se do cementových kompozitů přidávají ve výzkumech dvěma různými způsoby. První způsob je za udržení konstantního vodního součinitele a druhý způsob je při udržení konstantní konzistence. První metoda je typicky laboratorní, zatímco druhá novější metoda zkoušení je přímo použitelná v praxi. Barluenga a Hernández-

Olivares [34] uvádí, že zvyšování procentuálního obsahu latexu v maltě a udržování konstantního vodního součinitele mělo za následek výrazné snížení pevnosti v tlaku. Naopak při zvyšování procentuálního obsahu latexu v maltě, ale při zachování konstantní konzistence, došlo ke zvýšení pevnosti v tlaku [13]. (u druhé jmenované možnosti zkoušení se vodní součinitel snižuje – polymer ztekucuje směs, ale zpracovatelnost zůstává stejná, což umožňuje nárůst pevností.)

Malty modifikované polymerní přísadou se běžně využívají jako lepidla pro keramické obklady a dlažby, schopnost tohoto lepidla zlepšit pevnost spoje na rozhraní lepidlo/keramický obklad je rozhodující pro dlouhodobou stabilitu, trvanlivost a spolehlivost obkladových systémů. Kvalitu rozhraní malty/obklad ovlivňuje více aspektů, zejména schopnost obkladového prvku absorbovat vodu. Je-li tato schopnost nulová, pak není možné, aby se voda z lepidla na rozhraní vsákla do obkladu a tím lepidlo lépe zakotvilo. Navíc na rozhraní bude mít lepidlo vysoký vodní součinitel, což může způsobit krvácení, dále zde vzniknou krystaly $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a to má za důsledek poréznější strukturu, tedy nižší kvalitu spoje.

Na druhé straně obkládací prvky s vysokou absorpcí vody (nasákavost vyšší než cca 6 %) mohou v lepidle lépe mechanicky zakotvit, a to v důsledku „nasátí“ cementového mléka dovnitř pórové struktury obkladových prvků. V kombinaci s polymerní přísadou je ještě na rozhraní vytvořen souvislejší polymer-cementový film, který zvýší kvalitu přechodové zóny (malty/obklad). Polymer má v maltě schopnost lépe dispergovat cementová zrna a zabraňovat jejich flokulaci, tím zvýší kontaktní plochu mezi keramickým obkladem a lepidlem. Nedovolí vznik hrubších krystalů hydroxidu vápenatého přímo na hranici rozhraní, které vytvářejí pórovitou strukturu. Další přínos polymerní přísady spočívá v její schopnosti zadržovat vodu, čímž maltu stabilizuje a snižuje inklinaci ke krvácení směsi [14].

Studie A. Jenniho [15] prokázala až 100% zlepšení přídržnosti malty modifikované kopolymerem EVA + CE oproti maltě modifikované pouze CE. Mikrostrukturní výzkum prokázal, že kopolymer EVA + CE je schopen se v maltě rovnoměrně rozptýlit, čemuž autor připisuje zlepšení adhezivních vlastností.

1.2.4 Polymerní materiály modifikující malty

V posledním půlstoletí byly polymerní materiály ve stavební praxi široce využívány pro modifikaci malt a betonů, zejména pak pro speciální aplikace, jako jsou sanace betonů, pokládka dlažby, zkrátka tam, kde je třeba pružný a adhezivní materiál. Tyto přísady jsou ve formě latexu, emulze nebo redispergovatelného prášku. Je třeba dodat, že v modifikované

maltě se většinou nachází dva typy polymerů, z nichž každý má v maltě či lepidle svou nenahraditelnou funkci. Rozlišuje se polymer, jež je hlavním nositelem zlepšení adheze (např. kopolymer EVA). Tento „hlavní“ polymer se zpravidla v maltě ještě doplňuje polymerem rozpustným ve vodě (např. CE), jehož funkcí je čerstvou směs stabilizovat (zabránit odloučení vody ze směsi).

1.2.4.1 Kopolymer etylenu a vinylacetátu - EVA

Významný představitel kopolymerů využívaný pro modifikace malt je kopolymer etylenu a vinylacetátu (EVA). Tento polymer se běžně využívá jako aditivum v suchých maltových směsích ve formě redispergovatelného prášku. Mechanismy vzniku tvorby polymerního redispergovatelného prášku filmu byly popsány v kapitole 1.3.1.

Felixberger [28] uvádí ve své publikaci studii, v níž se posuzuje vliv EVA na adhezi k podkladu kameninové dlaždice, která má nasákavost pod 0,5 %. Výsledky 28 denních pevností v tahu ukázaly lineární nárůst se zvyšujícím se procentuálním podílem EVA z hmotnosti cementu. Dávka kopolymeru činila 0 až 4,5 % z m_c a pevnost v tahu byla od 1,3 do 1,7 N/mm². Avšak výraznou měrou ke zvýšení adheze lepidlo/podklad lze přispět vyšší dávkou polymerní přísady, což autor demonstruje na betonové desce, glazované obkládače a oceli, na které je nanášeno lepidlo. Ukázalo se, že když lepidla neobsahují polymerní přísadu, tak na glazovaném obkladu a oceli dosahují nulových přídržností. Pro trvalé spojení s podkladem glazovaného obkladu je nutná minimální dávka EVA 3 %, u oceli vyšší než 5 % z m_c . Další série testů srovnává vliv polymeru na přídržnost kameninového obkladu za různých podmínek (laboratorní uložení, vodní uložení, tepelné stárnutí, zmrazovací a rozmrazovací cykly). Výsledky jasně ukázaly, že po tepelném stárnutí zabezpečí dostatečnou přídržnost dávka polymeru okolo 4 %, pouze dostatečně pružná lepidla jsou schopna kompenzovat různé tepelné roztažnosti zúčastněných materiálů (lepidlo, obklad, podklad). Na druhou stranu byl při vodním uložení a po zmrazovacích cyklech pozorován 20% pokles pevností, což si autor vysvětluje oslabením cementové matrice na rozhraní v místech výskytu polymerního filmu. Felixberger považuje za optimální dávku EVA 3 až 4 %, při vyšších dávkách kopolymeru nastává problém při vodním uložení a rozmrazovacích cyklech, naopak při nižších dávkách by nastal problém při tepelném stárnutí.

1.2.4.2 Polymery rozpustné ve vodě (CE)

Polymery rozpustné ve vodě se do malt a betonů dávkují v malém množství, a to buď ve formě jemného prášku, nebo vodných roztoků. Jestliže se polymer nachází ve formě

prášku, je nejprve vhodné „suché mísení“, tedy polymer, cement, plnivo a až následně přidat vodu. Dávka ve vodě rozpustných polymerů je obvykle v desetinách procent, a jelikož mají provzdušňující a plasticizující efekt, tak již toto malé množství zlepšuje zpracovatelnost. Polymer také zvyšuje schopnost malt zadržovat vodu, což rovněž zlepšuje zpracovatelnost směsi, ale přispívá i lepší adhezi k poréznímu podkladu. Naopak pevnostní charakteristiky se oproti čistě cementové maltě zhoršují. Mezi polymery rozpustné ve vodě se řadí polyvinyl alkohol, CE a další [10].

Hlavním úkolem CE je zahušťování směsi, rovnoměrné provzdušňování a zadržování vody, to znamená zabránění krvácení lepidla při kontaktu s podkladem. CE je povrchově aktivní činidlo, které stabilizuje vzduchové bubliny vzniklé při mechanickém míchání. Tento vzduch rovnoměrně obsažený ve směsi v čerstvém stavu zlepšuje zpracovatelnost, a tím i aplikovatelnost na plochu. Obsažený vzduch rovněž zlepšuje stlačitelnost lepidla a usnadňuje tak kladení obkladů do malty [15]. Nicméně J. Pourchez [29] ve své studii poukazuje na možnost geneze nežádoucího efektu CE. Etery celulosy mohou v maltě způsobit zpomalení kinetiky hydratace. Autor se tedy ve výzkumu zabývá působením CE na rozpustnost hlavní složky portlandského cementu C_3S , na mechanismus tvorby fází C-S-H a vliv na $Ca(OH)_2$. Ukázalo se, že dopad CE na rozpustnost C_3S je minimální až zanedbatelný, naproti tomu CE zpomaluje mechanismus tvorby C-S-H na povrchu zrna C_3S . Posléze na povrchu zrna C_3S vzniká silnější a více propustná vrstva C-S-H. Dále byla monitorována schopnost adsorpce CE na produkty $Ca(OH)_2$ /C-S-H a potvrdil se předpoklad, že CE má tendenci se vázat na povrch těchto produktů a zpomalovat tak kinetiku reakce.

1.2.4.3 Polyestery

Při modifikaci se nejprve polyesterová pryskyřice rozpustí ve styrenu a smísí se s portlandským cementem a ve vodě rozpustným redoxním katalyzátorem, přičemž dávka polymeru je více než 30 % z hmotnosti cementu. Bezprostředně před použitím se pryskyřice dále smísí s plnivem a vodou. Katalyzátor se aktivuje přidáním vody a tak hydratace cementu i polymerace probíhá současně. Výsledný materiál se vyznačuje rychlými nárůsty pevností, dále nízkou nasákavostí a odolností vůči chemicky agresivním vlivům [10].

1.3 Pucolány

Vývoj nových stavebních hmot vyžaduje, mimo jiné, použití velmi jemných minerálních příměsí. Avšak tyto příměsi výrazně zvyšují potřebné množství vody pro zachování reologických vlastností. Tyto jemné minerální látky používané jako příměsi sami

o sobě nemají žádnou vazebnou schopnost, ovšem v zásaditém prostředí malt a betonů jsou chemicky reaktivní. Vytvářejí hydratační produkty podobné vzniklým produktům hydratací cementu. Celkově přispívají ke snížení poréznosti matrice, zvýšení její mechanické pevnosti a odolnosti vůči napadení korozními medií [1].

1.3.1 Pucolánová reakce

Pucolánová reakce je schopnost pucolánových materiálů, obsahujících oxid křemičitý v amorfni formě, reagovat s hydroxidem vápenatým a přítomnou vodou za vzniku hydratačních produktů [7]. Tato reakce může vzniknout teprve tehdy, až začnou v cementu hydratovat minerály C_2S a C_3S , čímž se uvolní hydroxid vápenatý. Pucolánová reakce se vyznačuje tím, že v počáteční fázi reakce dosahují zkušební tělesa s pucolánovou příměsí nižších pevností v tlaku, než jsou pevnosti referenčních zkušebních těles čistě z portlandského cementu. Ovšem dále v čase pucolán pokračuje v reakci s hydroxidem vápenatým, což vede ke zhušťování mikrostruktury. Podíl pucolánově aktivní příměsi se začne prokazovat v době mezi 28 až 40 dny vytvrzování, v této době již zkušební tělesa s pucolány vykazují mírně lepší pevnosti než referenční. Pucolánová reakce pokračuje až do doby dokud je v maltě k dispozici volný hydroxid vápenatý a dostatek volné vody. V celkovém důsledku mohou být roční pevnosti v tlaku až o 50 % vyšší oproti referenčním vzorkům [8].

Stanovení pucolánové aktivity

Pucolánová aktivita se v zásadě měří metodami přímými a nepřímými. Přímou metodou se sleduje obsah $Ca(OH)_2$, který se při pucolánové reakci snižuje. Snižující se obsah $Ca(OH)_2$ se analyzuje pomocí klasických metod, jako je rentgenová difrakční analýza nebo termogravimetrická analýza. Jednou z nejvyužívanějších přímých metod pro stanovení pucolánové aktivity je Chappelleho test. Jedná se o reakci vlastního pucolánu s přesně stanoveným množstvím $Ca(OH)_2$ za zvýšené teploty a po dobu 16 hodin. Výsledkem zkoušky je množství $Ca(OH)_2$ zreagované s 1 g pucolánového materiálu.

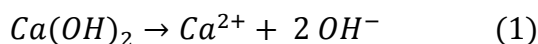
Nepřímé metody pro stanovení pucolánové aktivity se zabývají sledováním fyzikálních vlastností zkušebních těles. Toto zahrnuje pevnostní charakteristiky, elektrickou vodivost nebo vedení tepla [24].

Naprosto zásadní vliv na pucolánovou aktivitu má velikost pucolánových částic, obecně pro pucolánové příměsi platí, že čím menší částice, tím vyšší pucolánová reaktivita [23].

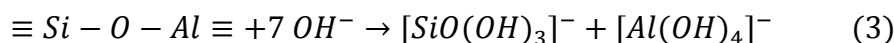
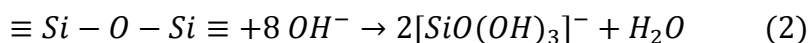
1.3.2 Pucolánová reakce amorfního oxidu křemičitého

Z chemického hlediska jsou hlavními reaktivními složkami pucolánového materiálu amorfni oxid křemičitý dále reaktivní křemičitany, hlinitany a hlinitokřemičitany. Amorfni SiO_2 reaguje s hydroxidem vápenatým a vytváří společně C-S-H a C-A-H fáze [7]. Vzniklé hydratované křemičitany a hlinitany vápenaté jsou v kyselém prostředí odolnější než produkty vzniklé pouze hydratací cementu.

Je známo, že hydroxid vápenatý je silný hydroxid, který je ve vodě disociován na ionty, viz následující reakce (1):



Vzniklá vysoká koncentrace OH^- iontů způsobuje rozštěpení vazeb v SiO_2 , křemičitanech a hlinitokřemičitanech za vzniku jednoduchých iontů, viz rovnice (2) a (3).



Jakmile se vzniklé křemičitanové a hlinitanové ionty dostanou do kontaktu s Ca^{2+} ionty vzniknou hydratované křemičitany (C-S-H gely) a hlinitany vápenaté. Avšak pro tvorbu hlinitanů vápenatých je nutná vyšší koncentrace Ca^{2+} iontů, protože jejich rozpustnost je pomalejší než u křemičitanů. Na částech pucolánů se nejprve srážejí C-S-H gely a teprve na jejich povrchu hlinitany vápenaté [23].

1.3.3 Vliv pucolánově aktivních materiálů na vlastnosti malt

Efekt pucolánů závisí na jejich chemickém složení, zejména pak na procentuálním podílu amorfniho SiO_2 . Klíčovou roli rovněž hraje jemnost mletí materiálu, platí totiž, že čím je jemnější, tím lépe s hydroxidem vápenatým reaguje. Materiály na bázi amorfniho oxidu křemičitého projevují svou pucolanitu pozvolna a pouze za dostatečného přísunu volné vody, aby se tedy naplno prokázal účinek těchto minerálních příměsí, je třeba u malt a betonů dbát na správné ošetřování. Malty s pucolánově aktivními materiály jsou odolnější vůči napadení chemickými látkami, korozivním mediím a mohou zlepšit i mechanickou odolnost.

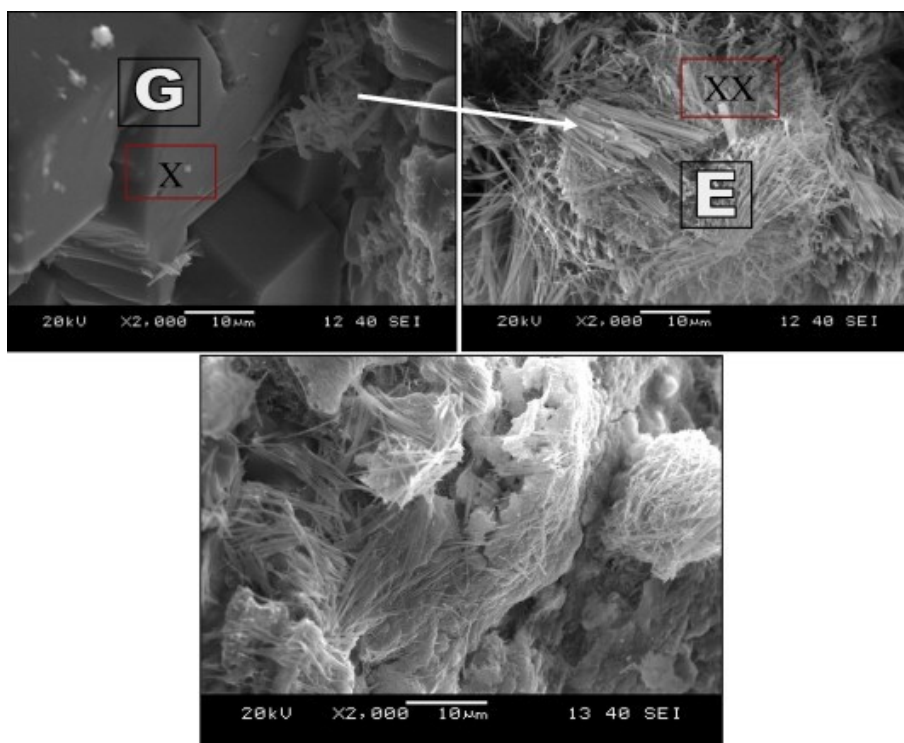
1.3.3.1 Chemická odolnost

Stavební dílo v praxi přichází do kontaktu s řadou agresivních medií, která mohou způsobit jeho degradaci. V takovém prostředí jsou schopny pucolánové příměsi zvýšit odolnost malt a betonů. Přidávkem pucolánových příměsí přispějeme k další tvorbě chemicky odolnějších C-S-H a C-A-H fází a snížení pórovitosti s hustší mikrostrukturou cementové matrice, čímž se snižuje rychlost difúze agresivních roztoků a plynů. Dalším důvodem zlepšení chemické odolnosti je pucolánová reakce, při níž se spotřebovává hydroxid vápenatý z cementového tmelu. Je známo, že hydroxid vápenatý je méně odolný hydratační produkt, snadno reaguje s kyselými roztoky nebo plyny a tak může postupně vytvářet látky se zvětšeným objemem. Látky se zvětšeným objemem způsobují vnitřní tlaky, způsobující odprýskávání horních vrstev betonu.

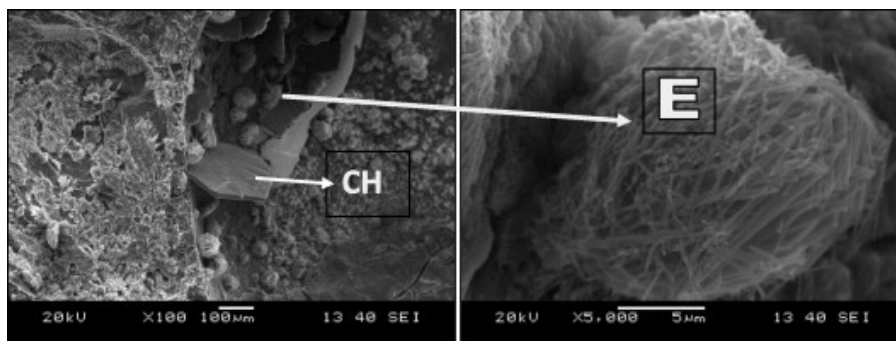
Ve studii Y. Senhadjiho [2] byly do cementové malty odděleně použity pucolánové příměsi mikrosilika a jemně drcený vápenec (max. zrno do 80 μm) a porovnávány s referenční cementovou maltou (CEM I 42,5 R). Vzorky byly vystaveny působení 5% roztoku kyseliny sírové nebo 5% kyseliny dusičné. Sledovány byly hmotnostní úbytky. Ukázalo se, že vzorky obsahující 10 % mikrosiliky z m_c , v případě napadení roztokem kyseliny dusičné (56 dní), bylo dosaženo snížení hmotnostních úbytků o 30 % oproti referenční maltě a vápenec ve stejné dávce snížil hmotnostní úbytky o 10 %. Ovšem při působení agresivnějšího roztoku kyseliny sírové docházelo u vzorků s mikrosilikou k o 15 % větším hmotnostním úbytkům, než u referenční malty. Jinými slovy konverze z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do C-S-H nezlepšila chemickou odolnost vůči poměrně těžkému napadení kyseliny sírové. Lepší odolnost vůči napadení kyseliny sírové vykazovala cementová malta s vápencem. Snížení hmotnostního úbytku bylo o 20 %, což je možno přičíst vysokému obsahu odolnějšího uhličitanu vápenatého. Větší hmotnostní ztráty tedy způsobila kyselina dusičná, která vytváří s cementovou maticí ve vodě rozpustné vápenaté soli a způsobuje postupné vymývání povrchu [2].

Závislost morfologie ettringitu na odolnosti vůči napadení síranů popisuje ve své studii A. Mardani [25]. Tvorba ettringitu a jeho morfologie jsou podle Mardaniho nejdůležitější faktory, které při napadení sírany ovlivňují expanzi a destrukci malt. Bylo zjištěno, že přítomnost a typ minerálních příměsí ovlivňují morfologii shluků ettringitu. U malt pouze s portlandským cementem byly pozorovány všechny formy shluků ettringitu (kulovité, samostatné jehlice a masivní viz Obr. č. 4). Jehlicovité a kulovité shluky ettringitu

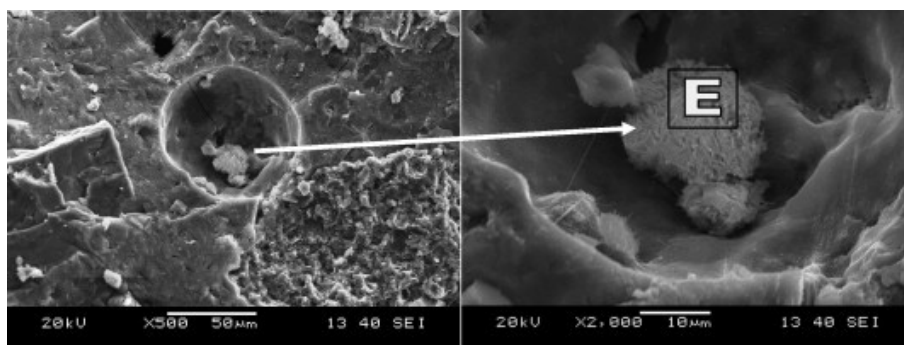
byly pozorovány u malty s příměsí popílku (Obr. č. 5), kulovité shluky ettringitu byly identifikovány u malt s křemičitým úletem (Obr. č. 6).



Obr. č. 4 Referenční pasta: ettringit v jehlicovité formě, v kulovitých shlucích a v masivních uskupeních zvětšení 2000 x, ettringit (E), sádra (G) [25]



Obr. č. 5 Pasta s příměsí popílku: ettringit v jehlicovité formě a v kulovitých shlucích, zvětšení 100 x a 5000 x, ettringit (E), hydroxid vápenatý (CH) [25]



Obr. č. 6 Pasta s příměsí křemičitého úletu: ettringit ve formě kulovitých shluků, zvětšení 500 x a 2000 x, ettringit (E) [25]

A. Mardani dále uvádí, že ettringit tvořící shluky kulového tvaru nemá expanzivní charakter, naopak ettringit jehlicovitého typu napadený sírany má expanzivní charakter. Vzhledem k nepřítomnosti jehlicovitých forem ettringitu v maltách nesoucích křemičitý úlet, dosahovaly tyto malty nejnižší hodnoty expanze. Autor dále ve své studii poukazuje na skutečnost, že u malt s křemičitým úletem se ettringit ve formě kulového tvaru tvořil v pórech. Kulový shluk ettringitu vytvořený uvnitř pórů může být transformován do jehlicovitého charakteru, proniknutí síranových iontů se tak stane snadnější a tím může být zvýšena tvorba mikrotrhlin v matrici. A konečně může nastat i situace, kdy jehlicovité ettringity jsou spojeny dohromady v masivní shluk ettringitu, který je při těžkém napadení síranovými ionty doprovázen výraznou expanzí a destrukcí matrice.

1.3.4 Materiály využívané jako pucolánově aktivní materiály

Použití pucolánových materiálů ve stavebnictví je běžná praxe již mnoho let. Je známo, že aplikací těchto příměsí se zlepšují výsledné vlastnosti betonů a malt. V praxi se s pucolány lze setkat v různých formách. Pucolány, které se získávají, jako vedlejší produkt z určitého technologického procesu (hutní průmysl, spalovny) se nazývají průmyslové pucolány. Chemické složení těchto pucolánů bývá velmi proměnlivé, ale vzhledem k tomu, že se jedná o vedlejší produkt, je jejich využití ekologicky výhodné. Dále se rozeznávají ještě pucolány ve formě přírodní a recyklované. Recyklovanými pucolány se rozumí takové odpadní materiály, které mají vhodné chemické složení (hlavně dostatek amorfního SiO_2), avšak tyto materiály bývá nutno před samotným použitím ještě patřičným způsobem upravit (např. granulometrii u skelného recyklátu apod.).

1.3.4.1 Křemelina

Křemelina je sedimentární hornina složená převážně z koster mikroskopických jednobuněčných vodních rostlin zvaných rozsivky, podle nichž se označuje také jako rozsivková zemina. Dále se také používá označení diatomit, což je hornina různého stupně zpevnění složená z diatom (rozsivek), v sypkém stavu křemelina (diatomová zemina). Křemelina je jemnozrnný práškovitý sediment, který má v čistém stavu bílou barvu. Kvalitní křemelina může obsahovat až 90 % SiO_2 . Křemelina je velice pórovitý materiál, který dosahuje hranice pórovitosti až 80 %. Objemová hmotnost se obvykle pohybuje v rozmezí 0,3 až 0,5 g/cm³. Mezi významné vlastnosti křemeliny se řadí dobré tepelně izolační vlastnosti, žáruvzdornost a odolnost vůči kyselinám [3].

Křemelina se využívá v řadě aplikací, zejména jako filtrační činidlo na oleje nebo tuky a funkční plnivo pro barvy a plasty, protože je odolná vůči vysokým teplotám a chemickým vlivům. Vzhledem ke svému chemickému složení a vysokému podílu reaktivního SiO_2 se křemelina využívá také jako doplňující pucolánová složka cementu nebo příměs do cementových malt.

Například ve studii Degirmenciho a Yilmaze [16] se zkoumal vliv křemeliny na pevnostní charakteristiky a chemickou odolnost u cementových malt. Dávkování křemeliny bylo 0 %, 5 %, 10 % a 15 % z hmotnosti cementu a vodní součinitel byl konstantní. Výsledky ukázaly, že se zvyšujícím se obsahem křemeliny klesá pevnost v tlaku oproti referenčním zkušebním vzorkům z portlandského cementu. Nejvyšší pevnost se prokázala při náhradě 5 % křemeliny z hmotnosti cementu. Po 28 dnech zrání byla pevnost referenčních vzorků o 8 % vyšší než u vzorků s křemelinou, po 56 dnech zrání to bylo již pouze o 3 %. Pevnost v tahu za ohybu při 5 % křemeliny byla po 28 dnech o 22 % nižší než u referenční malty a po 56 denním zrání o 8 %. V další fázi byly vzorky podrobeny 25 zmrazovacím cyklům, kde se zjistilo, že vzorky s křemelinou po zmrazovacích cyklech obecně zvýšily svou pevnost v tlaku a odolnost vůči poškození zmrazování a rozmrazování. V poslední části výzkumu byly vzorky (25 x 25 x 285 mm) po 28 denním uložení ve vodě vystaveny působení 5% roztoku síranu sodného po dobu 8 týdnů, v tomto prostředí se měřila expanze. Tento experiment ukázal, že nejnižší expanzi měly vzorky s obsahem 15 % křemeliny a ukázaly tak výbornou odolnost vůči síranům.

Malty s křemelinou mají pomalejší náběhy pevností, než je tomu u malt čistě z portlandského cementu, ovšem po delší době zrání se začínou pevnostní rozdíly srovnávat.

1.3.4.2 Mletý skelný recyklát

Každý rok se po celém světě hromadí na skládkách miliony tun skleněných střepů. Jsou-li jednotlivé odstíny skelného odpadu smíseny dohromady, tak nemohou být recyklovány na „nové sklo“, zejména pro nekontrolovatelnost odstínu při výrobě „nového skla“. Nicméně existují stroje, které jsou schopny sklo efektivně třídít podle barvy pomocí optických senzorů, ale tato varianta není ekonomická. Roste tedy poptávka po znovu využití skelného odpadu. Možnost se naskýtá u betonů jako kamenivo nebo jako doplňkový materiál k cementu do malt [4].

Různé studie ukázaly, že při použití odpadního skla, jakožto část hrubého kameniva do betonu docházelo, vlivem reaktivního oxidu křemičitého obsaženého ve skle, k nadměrné expanzi a dále ke snižování pevností. Dále byly provedeny experimenty na možnost využití

tohoto odpadního materiálu jako suroviny pro výrobu portlandského cementu. Nicméně v tomto případě bylo dokázáno, že se rapidně zvýšil obsah alkálií v cementu [5]. Alkalické oxidy (Na_2O , K_2O) obsažené v cementu mohou reagovat s reaktivními částicemi SiO_2 obsažených v kamenivu. Výsledkem této reakce je alkalicko-křemičitý gel a vznik osmotického tlaku (alkalicko-křemičitá reakce) [6].

Vzhledem k tomu, že jemně mletý skelný prach může vykazovat pucolánovou aktivitu, je možné ho využít jako náhradu cementu v maltách. Výzkum A. Khmiriho [5] ukázal účinky pucolánové reakce na pevnostní charakteristiky posuzované podle vztahu (4):

$$SIN = \left(\frac{A}{B}\right) \times 100 (\%) \quad (4)$$

SIN – Pevnostní index aktivity (Strength Activity Index)

A – Průměrná pevnost malty s náhradou cementu odpadním sklem

B – Průměrná pevnost referenční cementové malty

Při nahrazení cementu 20 % skelným recyklátem namletým pod 20 μm , byly po 90 dnech zrání přesaženy o 2 % pevnosti v tlaku referenčních těles z portlandského cementu. Z toho vyplývá, že skelný prach může částečně nahradit, cement bez toho, aniž by poklesly mechanické charakteristiky malty. Norma ASTM C 618 doporučuje Pevnostní index aktivity (Strength activity index) minimálně 75 % [5].

1.3.4.3 Jemně mletý křemenný písek

Křemenný písek je přírodní surovina vyznačující se svou vysokou chemickou čistotou. V praxi se využívá ve sklářském a slévárenském průmyslu. Písek se získává těžbou například pomocí kráčivých rypadel.

Křemenný písek je sám o sobě krystalické povahy, ovšem navzdory tomu obsahuje z chemického hlediska dostatečně vysoké procento SiO_2 , které je schopné pucolánové reakce. Další aspekt výrazně ovlivňující schopnost pucolánové reakce písku je velikost částic [17].

Vliv velikosti a struktury částic na reaktivitu, respektive pucolánovou aktivitu křemenného písku popsal ve své studii JC Benezet [18]. Zjistil, že křemičitá zrna jsou schopna reakce s vápnem a krystalická struktura částic křemenného prachu není překážkou jejich reaktivity. Rovněž uvádí, že reaktivita úzce souvisí s velikostí částic. Definoval pojem „kritický průměr částic“, to znamená, že částice menší než „kritický průměr“ (pod 5 μm ,

odpovídá jemnosti mletí 10 000 cm²/g) výrazně přispívají k pucolánové aktivitě křemenného prachu.

Výzkum Guettala [17] se zabýval možnostmi využití písečného prachu jako náhrady portlandského cementu. Nahrazení cementu jemným pískem je dáno hmotnostními procenty z m_c a to 5 %, 10 %, 15 % a 20 %. Výsledky poukazují na to, že při zvýšení jemnosti mletí pískového prachu z 3000 cm²/g na 4000 cm²/g, jsou pevnosti v tlaku cementových past o 12 % vyšší, stalo se tak hlavně z důvodu snížení pórovitosti cementového kamene. Dále lze konstatovat, že vzorky ve stáří 28 dní mají a s 5, 10 a 15 % písku vyšší pevnosti než referenční srovnávací vzorky. Další výstup z výzkumu je, že při 20% náhradě cementu pískovým prachem o jemnosti mletí 4000 cm²/g, nebyl zjištěn negativní vliv na pevnost v tlaku. Pucolánová aktivita byla potvrzena i rentgenovou diffrakcí, kdy v difraktogramu po 28 dnech zráni vystoupila intenzita C-S-H a klesla intenzita C₃S a βC₂S, což potvrzuje reakci amorfního oxidu křemičitého.

1.3.4.4 Popílek

Popílek vzniká při spalování uhlí, tento vznikající vedlejší energetický produkt je zachycován v odlučovačích. Popílek vzniká dvěma různými způsoby, a to buď klasickým spalováním za vysokých teplot (1100 – 1400 °C) nebo fluidním spalováním v kotlích s fluidním ložem (800 – 900 °C) [19].

Popílky se dále klasifikují podle chemického složení např. v souladu s normou ASTM C618 viz Tab. č. 1. Přiřazení popílku do příslušné kategorie se posuzuje podle jeho původu a již zmíněného chemického složení v Tab. č. 1 [19].

Tab. č. 1 Klasifikace popílků podle ASTM C618 [19]

| Označení | Třída N | Třída F | Třída C |
|----------|--|--|--|
| Původ | Přírodní pucolány | Popílky vzniklé spalováním antracitu a bitumenózního uhlí | Popílky vzniklé spalováním antracitu a sub-bitumenózního uhlí |
| Složení | Min. 70 % (SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃) | Min. 70 % (SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃) | Min. 50 % (SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃) |

Popílek představuje světově nejpoužívanější příměs do malt a betonů. Popílký samy o sobě s vodou nereagují, až v alkalickém prostředí díky obsahu pucolánově aktivních látek vytváří hydratační produkty. Vzhledem ke kulatému tvaru a malé velikosti částic popílku má tato příměs pozitivní vliv na zpracovatelnost, ale hlavně zaručí pevnější spojení cementového kamene s kamenivem v tzv. tranzitní zóně. Hydratace popílku s hydroxidem vápenatým výrazně snižuje pórovitost cementového kamene, výsledkem toho je méně propustná struktura [20]. Ve studii Saraswathyho [21] bylo potvrzeno, že popílek zlepšil odolnost vůči korozi a pevnost betonu.

Výzkum Yilmaze Kocaka [20] posuzoval účinek popílku na hydratační vlastnosti cementu a pevnosti. V chemické analýze byl nejprve klasifikován popílek v souladu s normou ASTM C618, kdy součet S + F + A byl vyšší než 70 %, dále obsah CaO byl nižší než 10 %, popílek byl zařazen do kategorie F (low kalcium) a obsah SiO₂ činil 86 %. Byl stanoven měrný povrch popílku 4150 g/cm² a portlandského cementu 3880 g/cm². Ve vzorcích, kde byl přidán popílek, byl při XRD analýze pozorován výrazný pokles intenzity píků Ca(OH)₂, z čehož lze konstatovat, že popílek prokázal pucolánovou aktivitu reakcí s Ca(OH)₂, při níž se Ca(OH)₂ spotřebovává za vzniku nových hydratačních produktů (C-S-H). Podle normy ASTM C 618 Pevnostní index aktivity (Strength aktivity index) zkoušené popílkové pasty vyhověly, protože přesáhly hranici 75% pevnosti v tlaku referenčních past z PC.

1.3.4.5 Mikrosilika

Mikrosilika, též křemičitý úlet, vzniká jako vedlejší produkt při procesu tavení křemíku. Používá se k výrobě ferosilicia redukcí křemene v elektrické obloukové peci. Mikrosilika se vyznačuje svými malými kulovými částicemi s extrémně vysokým měrným povrchem a vysokým obsahem reaktivního amorfního oxidu křemičitého. Tento velmi jemný prášek se vyznačuje vysokou pucolánovou aktivitou a přispívá tak k celkovému zlepšení chemické a mechanické odolnosti malt a betonů [9].

Mikrosilika tvoří kulové částice se středním zrnem o průměru 150 nm, obsahuje až 90 % amorfního oxidu křemičitého a její měrný povrch je 15 000 až 30 000 m²/kg (cement 200 až 500 m²/kg) [2]. Kromě toho mikrosilika zlepšuje u čerstvých betonů jejich zpracovatelnost a snižuje sklony ke krvácení směsi [25].

Ve studii A. Mardaniho [25] byl testován vliv křemičitého úletu, popílku a metakaolinu na pevnost v tlaku, odolnost vůči síranům a zmrazovacím cyklům. Dávka příměsi činila 10 % z m_c při konstantním vodním součiniteli. Mikrosilika potvrdila nejlepší zpracovatelnost z použitých příměsí a to díky extrémní jemnosti. Maltová směs obsahující

mikrosiliku dosáhla ze zkoušených nejvyšší pevnosti (po 300 dnech o 20 % než u referenční). Z výsledků pevnostních zkoušek je zřejmé, že pucolánové malty v ročních pevnostech dosahují vyšších hodnot než malty referenční. Toto lze vysvětlit tak, že pro vznik C-S-H fáze, která by přispívala k větším pevnostem, je potřeba dostatečné množství Ca(OH)_2 , které v rané fázi hydratace cementu ještě není k dispozici. Při napadení roztoku MgSO_4 a Na_2SO_4 byl celkově vyšší destruktivní účinek pozorován při síranem hořečnatým, nicméně C-S-H fáze (méně propustná) vzniklá u pucolánových se ukázala jako odolnější oproti referenčním vzorkům. Po zmrazovacích cyklech byly zaznamenány největší hmotnostní úbytky u referenčních vzorků a nejnižší u mikrosiliky, rovněž referenční malty měly největší poklesy pevností v tlaku (o 26 %), mikrosilika (o 7 %). Důležitou roli při zmrazování-rozmrazování hraje nasycení materiálu vodou. Propustnost proti pronikání chloridových iontů do maltových směsí obohacených o minerální příměsi byla snížena o 75 %.

D Praktická část

1 Metodika práce

Práce je rozdělena do šesti etap, které jsou graficky znázorněny schémata č. 1-č. 9.

1.1 Vstupní suroviny

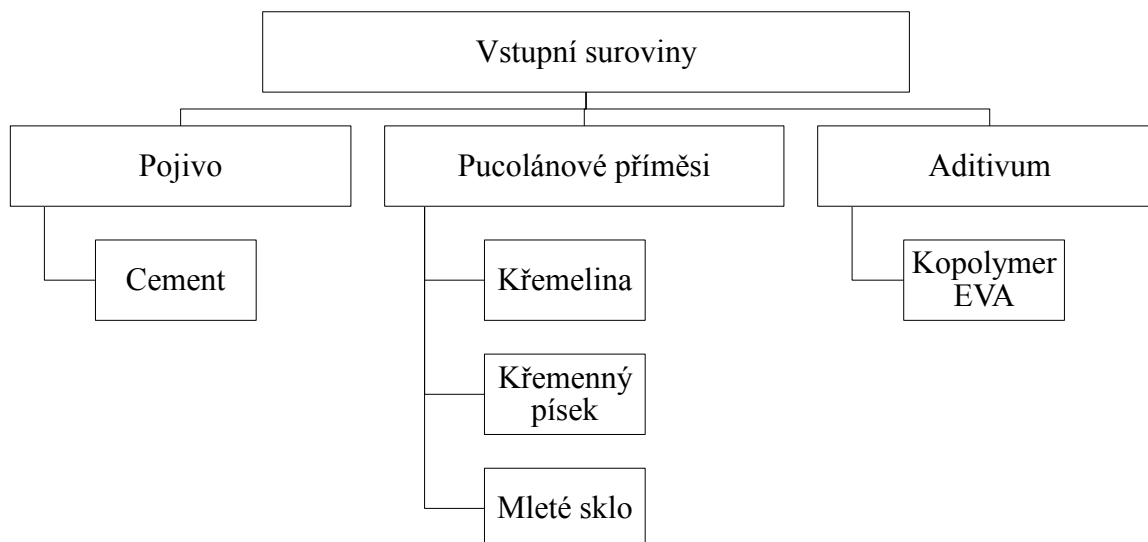


Schéma č. 1 Vstupní suroviny

1.2 Etapa I A: Ověření vlastností

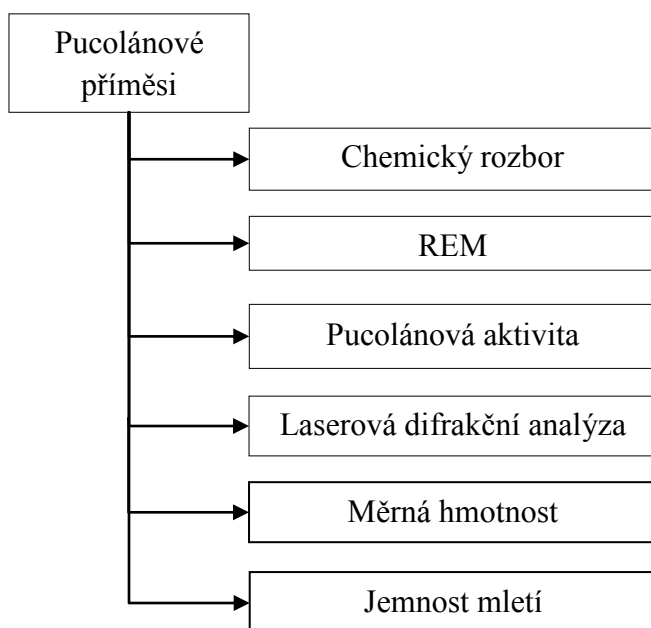


Schéma č. 2 Etapa I A: Ověření vlastností

1.3 Etapa I B: Referenční záměsi

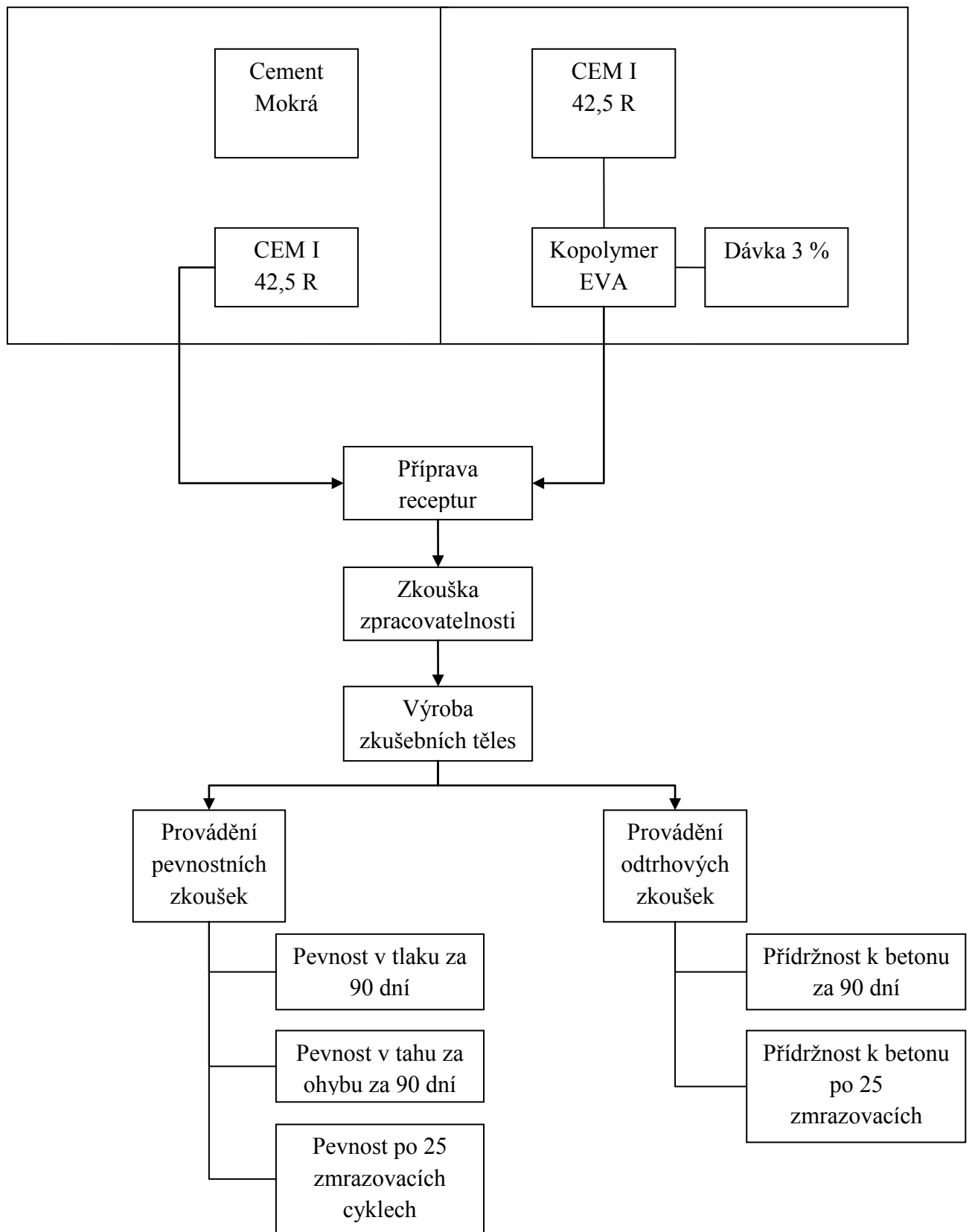


Schéma č. 3 Etapa I B: Referenční záměsi

1.4 Etapa II: Křemelina

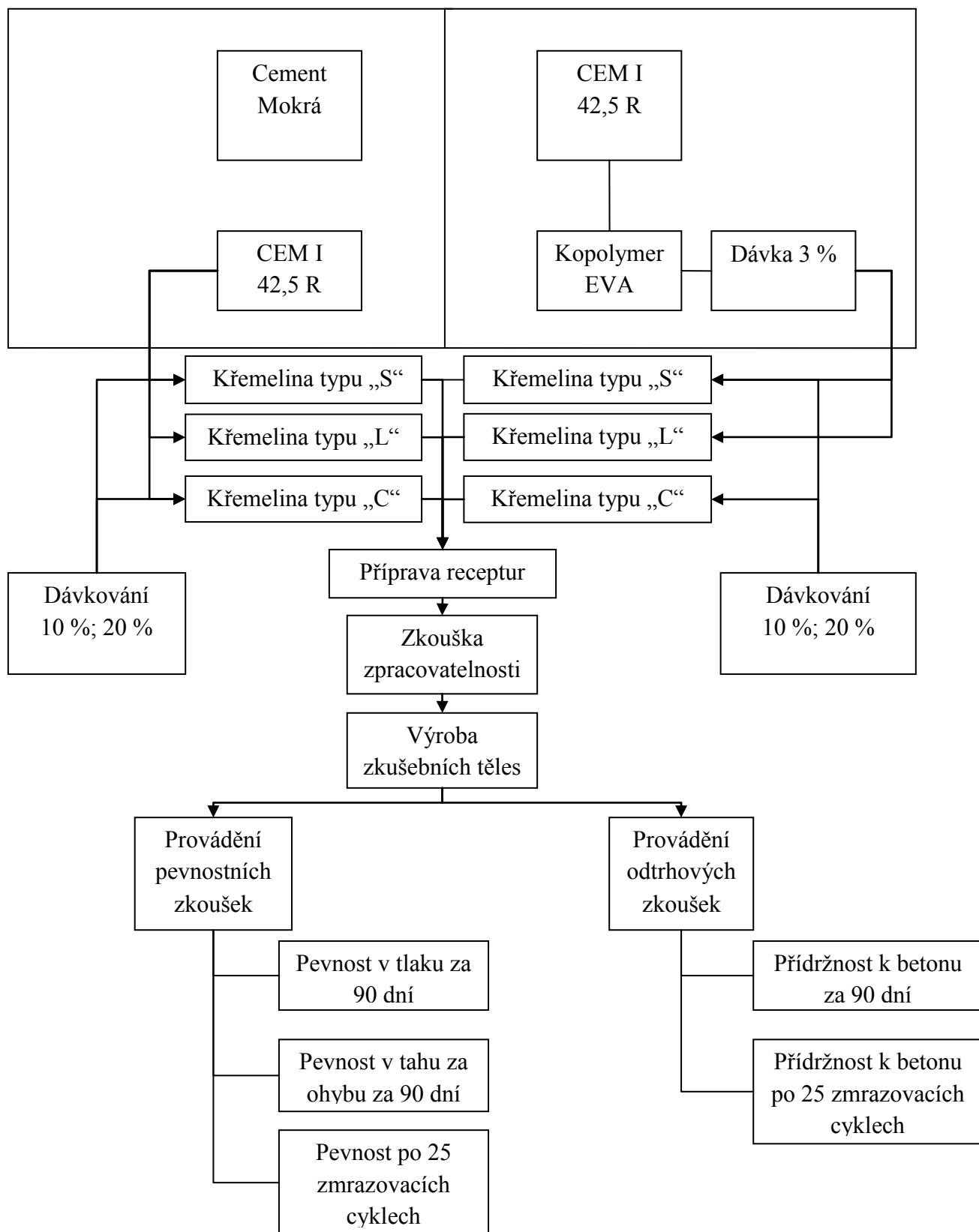


Schéma č. 4 Etapa II: Křemelina

1.5 Etapa III: Křemenný písek

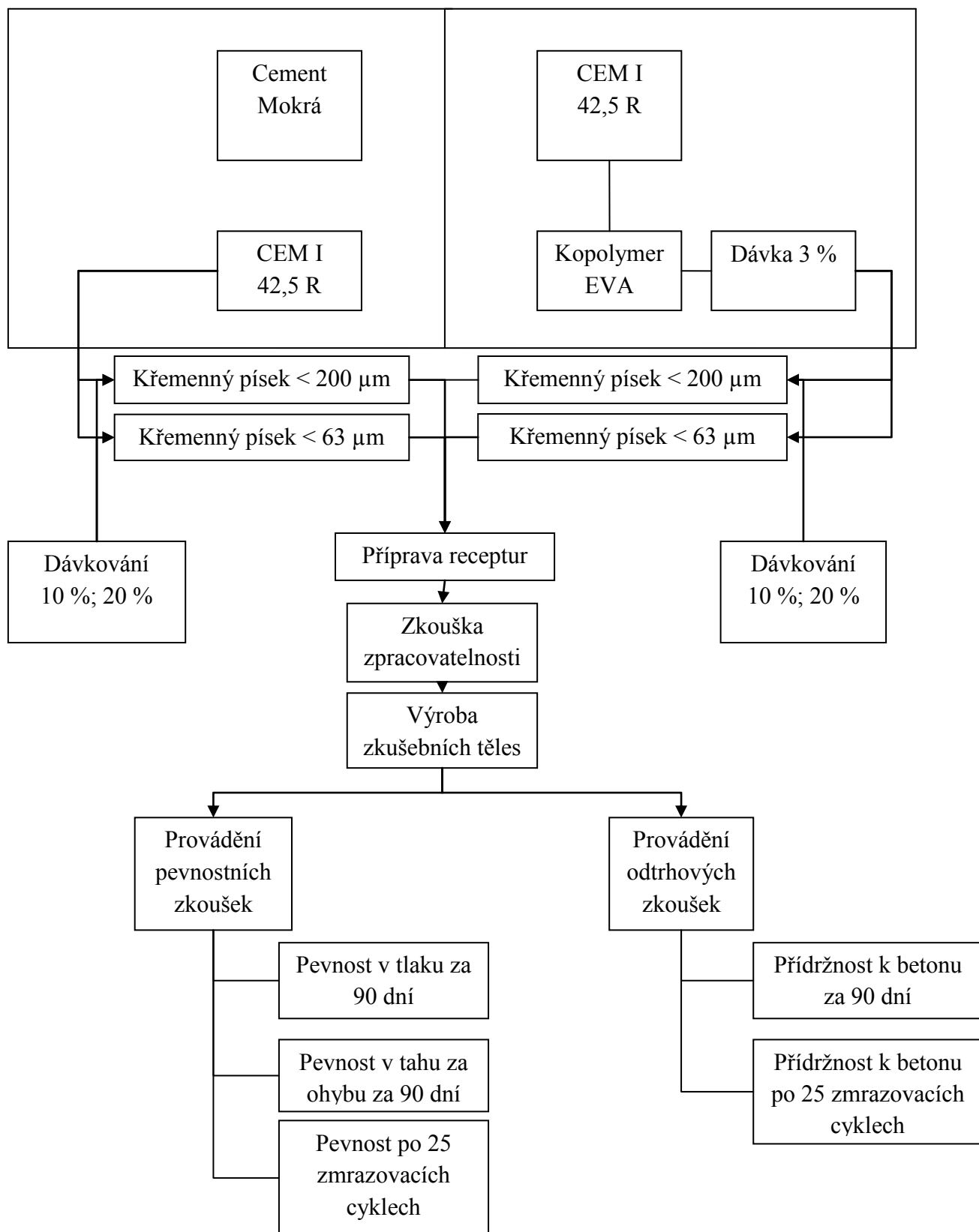


Schéma č. 5 Etapa III: Křemenný písek

1.6 Etapa IV: Mleté sklo

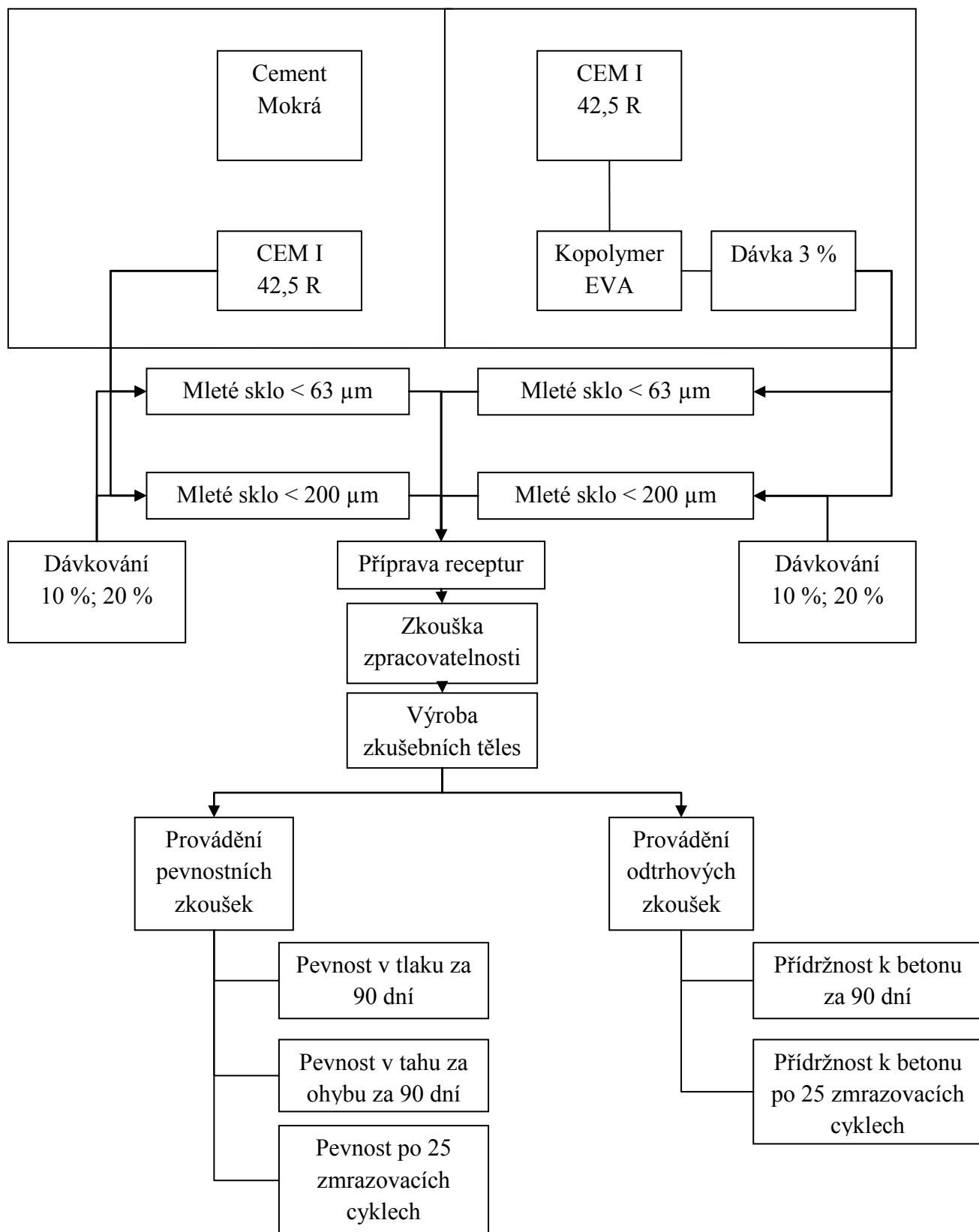


Schéma č. 6 Etapa IV: Mleté sklo

1.7 Etapa V: Studium mikrostruktury

Studium mikrostruktury bylo provedeno na vzorcích odebraných ze zlomků zkušebních těles cementových past. Pro studium mikrostruktury byly aplikovány metody rastrovací mikroskopie, diferenční termické analýzy, rtuťové porozimetrie a rentgenové difrakční analýzy.

1.8 Etapa VI: Další zkoušky vybraných hmot

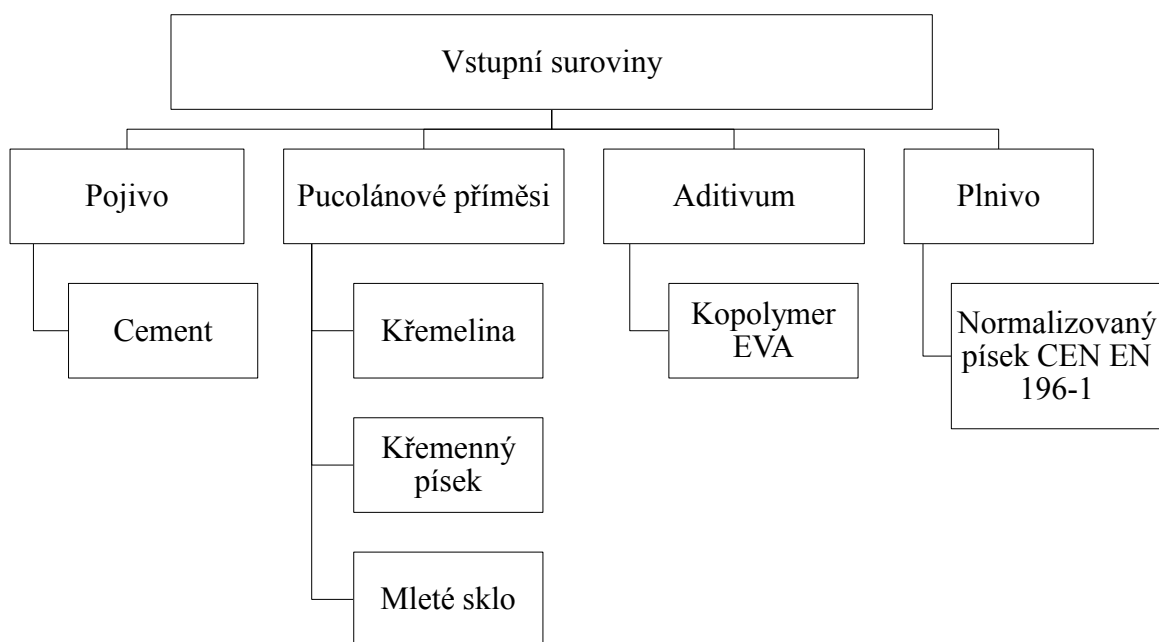


Schéma č. 7 Etapa VI: Další zkoušky vybraných hmot

1.8.1 Referenční záměsi

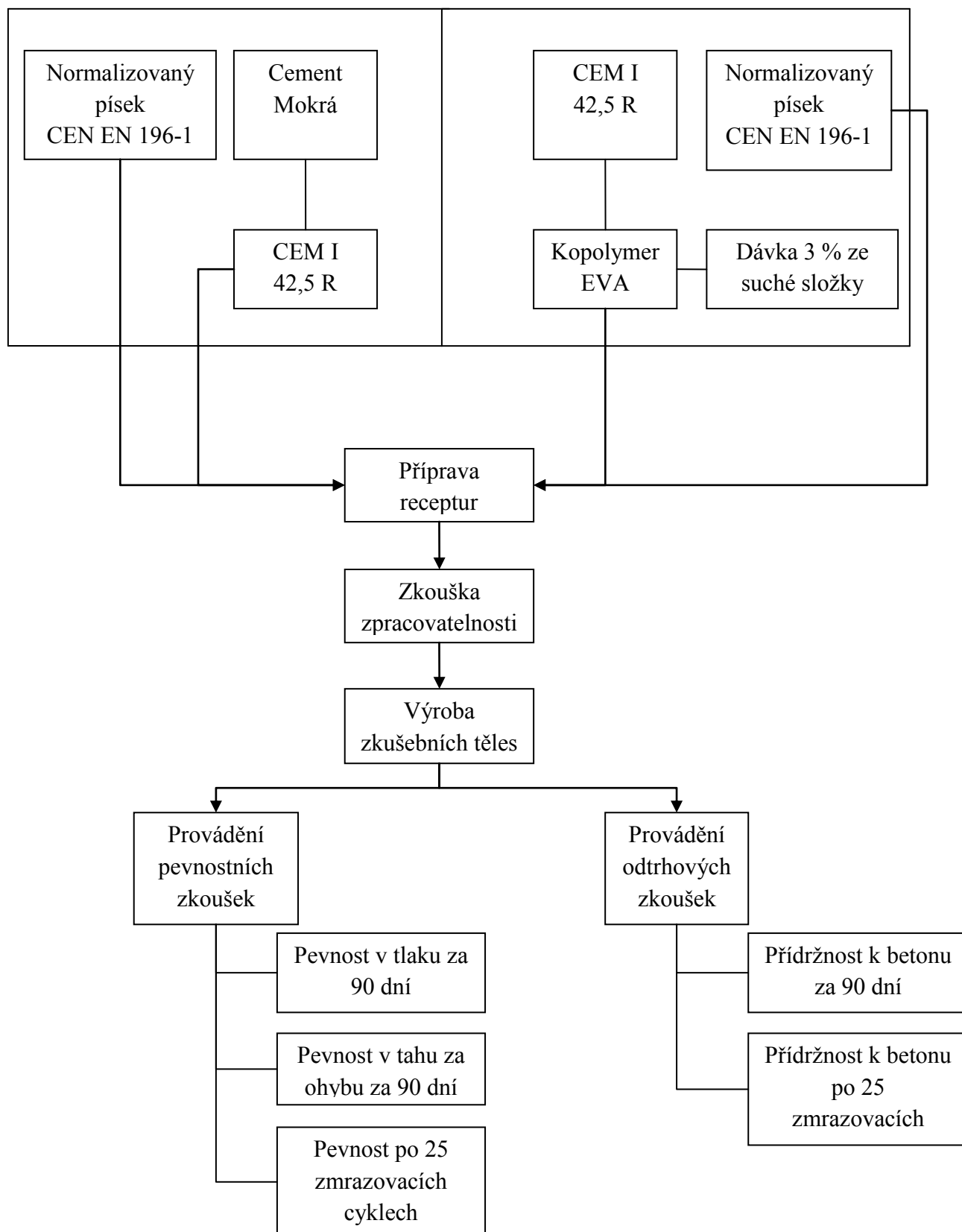


Schéma č. 8 Etapa VI: Referenční záměsi

1.8.2 Křemelina typu „C“ a „S“, Křemenný písek „A“ a Mleté sklo „A“

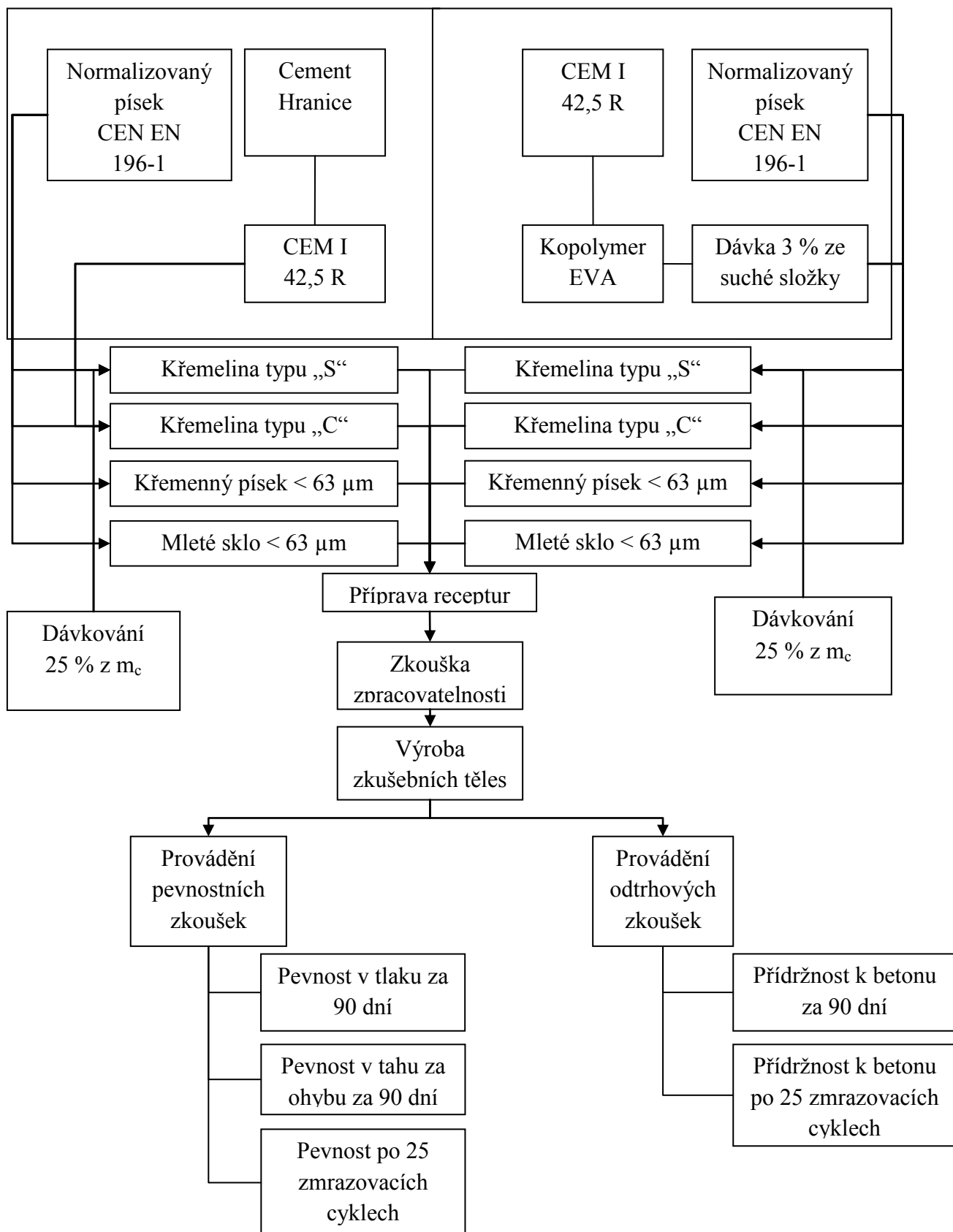


Schéma č. 9 Etapa VI: Křemelina typu „C“ a „S“, Křemenný písek „A“ a Mleté sklo „A“

2 Vstupní suroviny Etapa I A: Ověření vlastností použitých materiálů

Vlastnosti vstupních surovin byly ověřeny prostřednictvím laboratorních zkoušek, popis aplikovaných zkoušek a získané výsledky jsou uvedeny v kapitole 2.

2.1 Prováděné zkoušky na vstupních surovinách

Pracovní postupy pro zkoušení vstupních surovin probíhaly v souladu s normami ČSN resp. ČSN EN. V následujících podkapitolách jsou uvedeny principy zkoušek provedených na vstupních surovinách.

2.1.1 Pucolánová aktivita

Pucolánová aktivita byla stanovena Chapelleho testem. Jedná se o reakci vlastního pucolánu s přesně stanoveným množstvím Ca(OH)_2 za zvýšené teploty a po dobu 16 hodin. Výsledkem zkoušky je množství Ca(OH)_2 zreagované s 1 g pucolánového materiálu [24].

2.1.2 Mineralogické vlastnosti

Stanovení mineralogického složení proběhlo metodou rentgenové difrakční analýzy. Tato metoda je založena na interferenci rentgenového záření. Vychází se z toho, že se v pevné látce nachází vzájemně rovnoběžné roviny, jež jsou od sebe vzdáleny mezimřížkovou vzdáleností d . RTG záření na těchto rovinách zesiluje (nárůst intenzity záření I). Krystalické látky obsahují mnoho různých rovin o mezimřížkových vzdálenostech d , na kterých intenzita I vzroste a právě tyto hodnoty charakterizují každou krystalickou látku [30].

2.1.3 Jemnost mletí

Jemnost mletí byla stanovena permeabilní metodou dle Blaina. Jemnost mletí se vyjadřuje jako měrný povrch, vypočtený z času, který je potřebný pro průtok určitého množství vzduchu zhutněným lůžkem (tvořené zkoušeným materiálem) dané velikosti a porozity. Měrný povrch je úměrný \sqrt{t} , t je doba potřebná pro průtok vzduchu zhutněným lůžkem. Počet a velikost pórů ve zhutněném vzorku je ovlivněna velikostí a rozdělením zrn materiálu a je jimi tak ovlivňována i doba nutná pro průchod vzduchu. Jemnost mletí zkoušeného materiálu se stanoví v $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

2.1.4 Měrná hmotnost

V praktické části byla měrná hmotnost stanovena pyknometricky. V metodě se využívá nádoba s kalibrovaným objemem tzv. pyknometr. Nejprve se zjistí hmotnost navážky, dále hmotnost pyknometru, hmotnost pyknometru s vodou a vzorkem, nakonec hmotnost pyknometru s vodou. Počtetním vztahem získáme měrnou hmotnost, tj. jednotku hmotnosti bez dutin, pórů a mezer mezi zrný vyjádřenou v $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [31].

2.1.5 Laserová difrakční analýza

Metodou laserové difrakční analýzy se stanovuje velikost částic jemných sypkých materiálů používaných jako plniva nebo příměsi do malt. Pro stanovení velikosti částic byl na VUT FAST vydán pokyn MP VUT č.5 – Stanovení - granulometrie sypkých materiálů do velikosti 2,0 mm přístrojem Mastersizer 2000. Princip metody laserové difrakce je založen na měření intenzity laserového záření vyvolaného bodovým zdrojem a procházejícího měřeným vzorkem, jež je rozptýlen v disperzním prostředí. Úhel odrazu laserového paprsku je tím větší, čím menší je velikost částic. Záznam výše intenzity odraženého laserového paprsku vyjadřuje přímo úměrnou závislost na velikosti částic. Vysoká intenzita odraženého laserového paprsku znamená velké částice, nízká intenzita malé částice.

2.1.6 Rastrovací elektronová mikroskopie REM

V rastrovacím elektronovém mikroskopu (interakce urychlených elektronů s analyzovaným materiálem) se jednotlivé body zkoumaného vzorku zobrazují časově po sobě, bod po bodu a řádek po řádku, dohromady pak vytvoří výsledný obraz [30].

2.2 Cement

V praktické části byl použit pro výrobu zkušebních těles portlandský cement CEM I 42,5 R z cementárny Mokrá, závod patří pod Českomoravský cement, a.s. Sledované vlastnosti cementu jsou uvedeny v Tab. č. 2 a Tab. č. 3.

Tab. č. 2 Průměrné chemické složení cementu CEM I 42,5 R Mokrá

| Chemické složení cementu [%] | | | | | | | | | |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | S ^{II-} | Cl ⁻ | Na ₂ O | K ₂ O |
| 65,00 | 19,00 | 4,00 | 3,00 | 1,00 | 3,00 | 0,04 | 0,05 | 0,15 | 0,75 |

Tab. č. 3 Měrná hmotnost a Jemnost mletí CEM I 42,5 R Mokrá

| Pojivo | Měrná hmotnost [g/cm ³] | Jemnost mletí [cm ² /g] |
|--------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| CEM I 42,5 R | 3,08 | 3520 |

2.3 EVA

Kopolymer EVA je redispergovatelný polymerní prášek, jež byl dodán od výrobce Wacker chemie, AG. Jedná se o velmi jemný bílý prášek, který byl dodán v plastových dózách uzavíratelných pomocí šroubovacích uzávěrů. Kopolymer se dávkoval vždy 3 % ze suché složky směsi.

2.4 Křemelina typu „S“

Mikromletá křemelina „S“ je odpadní křemelina dodána společností LB minerals – Borovany ve formě bílého jemného prášku. Tato křemelina není vzhledem k její čistotě vhodná pro využití v potravinářském průmyslu. Označení „S“ souvisí s lokalitou těžby křemeliny. Sledované vlastnosti křemeliny jsou uvedeny v Tab. č. 4 - Tab. č. 6 a na Obr. č. 7 a Obr. č. 8.

Tab. č. 4 Chemické složení křemeliny typu „S“

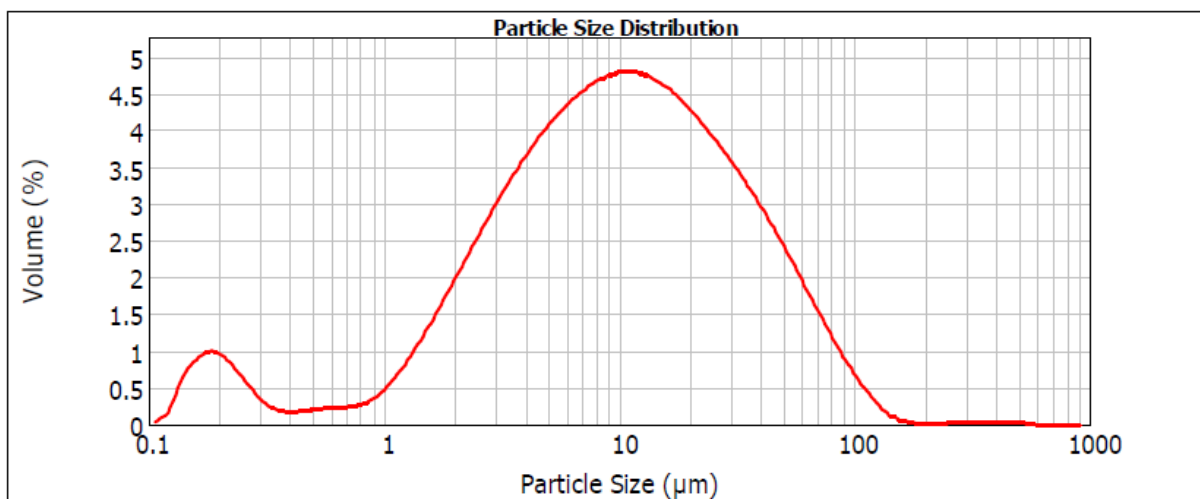
| Chemické složení křemeliny typu „S“ [%] | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------------|
| SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O + K ₂ O |
| 71,50 | 2,75 | 22,50 | 0,40 | 0,45 | 1,15 |

Tab. č. 5 Pucolánová aktivita křemeliny typu „S“

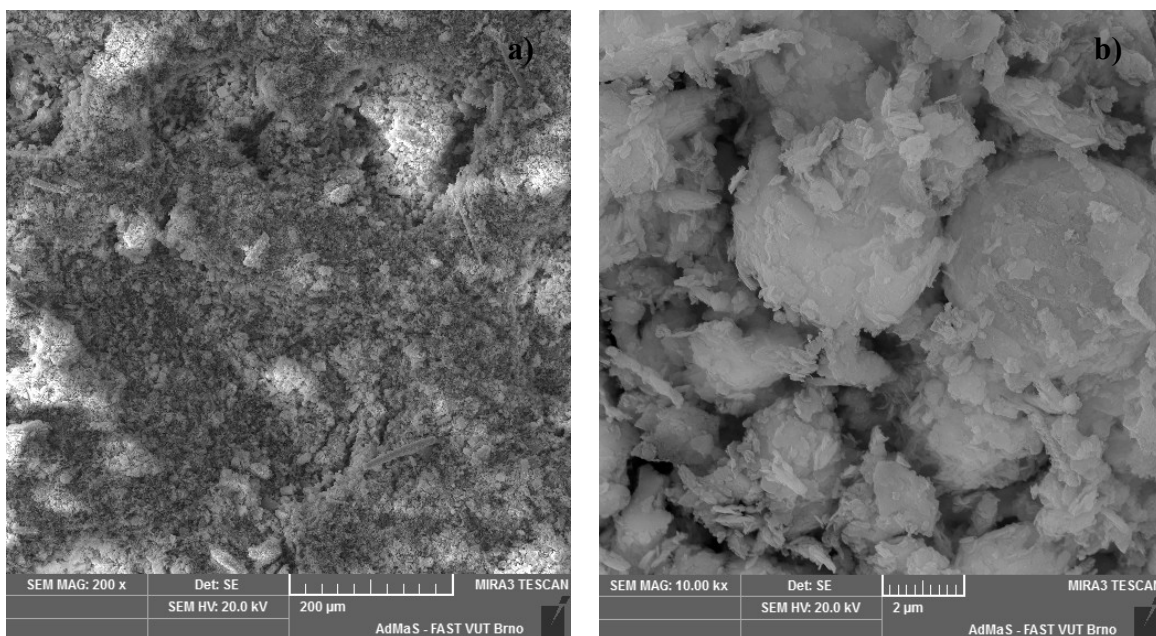
| Příměs | Ca(OH) ₂ [mg]/ 1g pucolánu |
|-----------------------|---------------------------------------|
| Odpadní křemelina "S" | 648 |

Tab. č. 6 Měrná hmotnost a Jemnost mletí křemeliny typu „S“

| Příměs | Měrná hmotnost [g/cm ³] | Jemnost mletí [cm ² /g] |
|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Odpadní křemelina "S" | 2,29 | 20821 |



Obr. č. 7 Křivka zrnitosti křemeliny typu „S“



Obr. č. 8 Křemelina typu „S“ zvětšení 200x (a) a 10 000x (b)

2.5 Křemelina typu „C“

Křemelina typu „C“ nese komerční název Enorandall 7, jedná se o velmi jemnou křemelinu světle nahnědlé barvy, která se nachází v přírodní čisté formě. Tato křemelina se využívá zejména jako filtrační činidlo v potravinářském průmyslu. Sledované vlastnosti křemeliny jsou uvedeny v Tab. č. 7 - Tab. č. 9 a na Obr. č. 9.

Tab. č. 7 Chemický rozbor křemeliny typu „C“

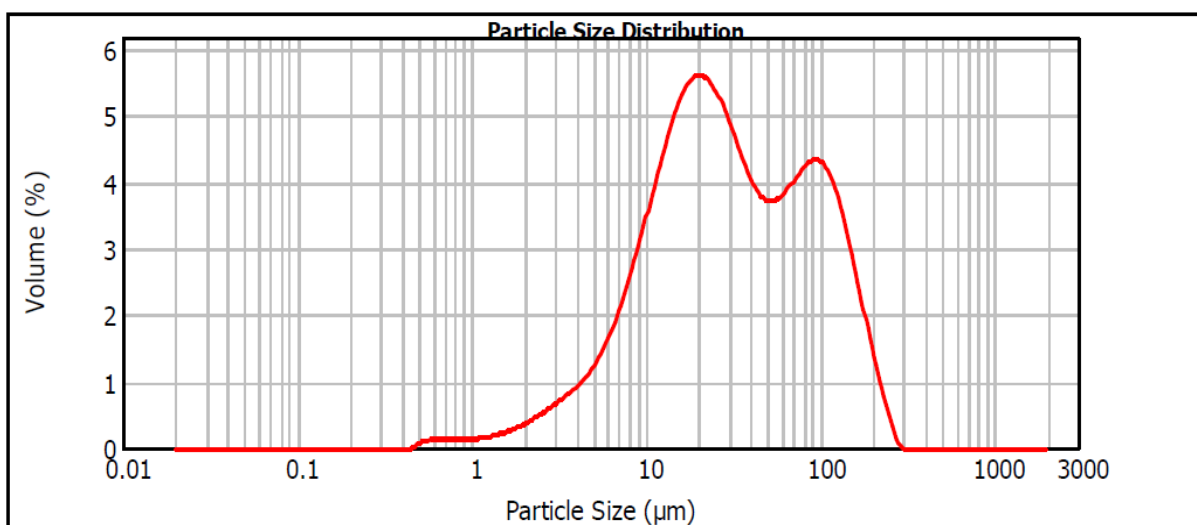
| Chemické složení křemeliny typu „C“ [%] | | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|
| SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O |
| 91,7 | 3,46 | 3,61 | 0,6 | 0,57 | 0,33 | 0,181 | 0,335 |

Tab. č. 8 Pucolánová aktivita křemeliny typu „C“

| Příměs | Ca(OH) ₂ [mg]/ 1g pucolánu |
|--------------------|---------------------------------------|
| Křemelina typu „C“ | 2059 |

Tab. č. 9 Měrná hmotnost a Jemnost mletí křemeliny typu „C“

| Příměs | Měrná hmotnost [g/cm ³] | Jemnost mletí [cm ² /g] |
|---------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Křemelina "C" | 2,24 | 4751 |



Obr. č. 9 Křivka zrnitosti křemeliny typu „C“

2.6 Křemelina typu „L“

Mikromletá křemelina „L“ je odpadní křemelina dodána společností LB minerals – Borovany ve formě bílého jemného prášku. Tato křemelina není vzhledem k její čistotě vhodná pro využití v potravinářském průmyslu. Označení „L“ souvisí s lokalitou těžby křemeliny. Sledované vlastnosti křemeliny jsou uvedeny v Tab. č. 10 - Tab. č. 12 a na Obr. č. 10 a Obr. č. 11.

Tab. č. 10 Chemické složení křemeliny typu „L“

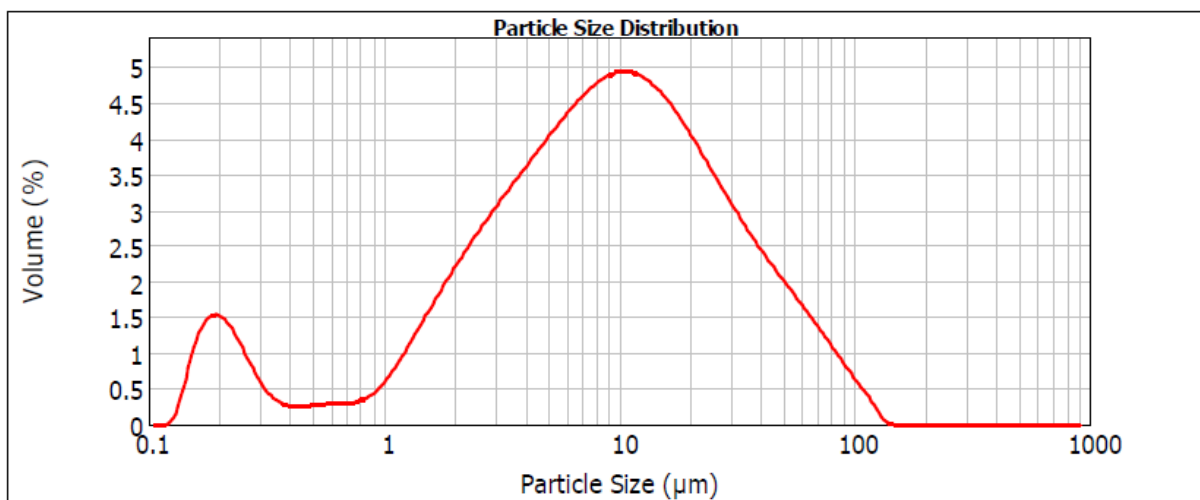
| Chemické složení křemeliny typu „L“ [%] | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------------|
| SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O + K ₂ O |
| 78,20 | 1,50 | 16,60 | 0,48 | 0,42 | 0,93 |

Tab. č. 11 Pucolánová aktivita křemeliny typu „L“

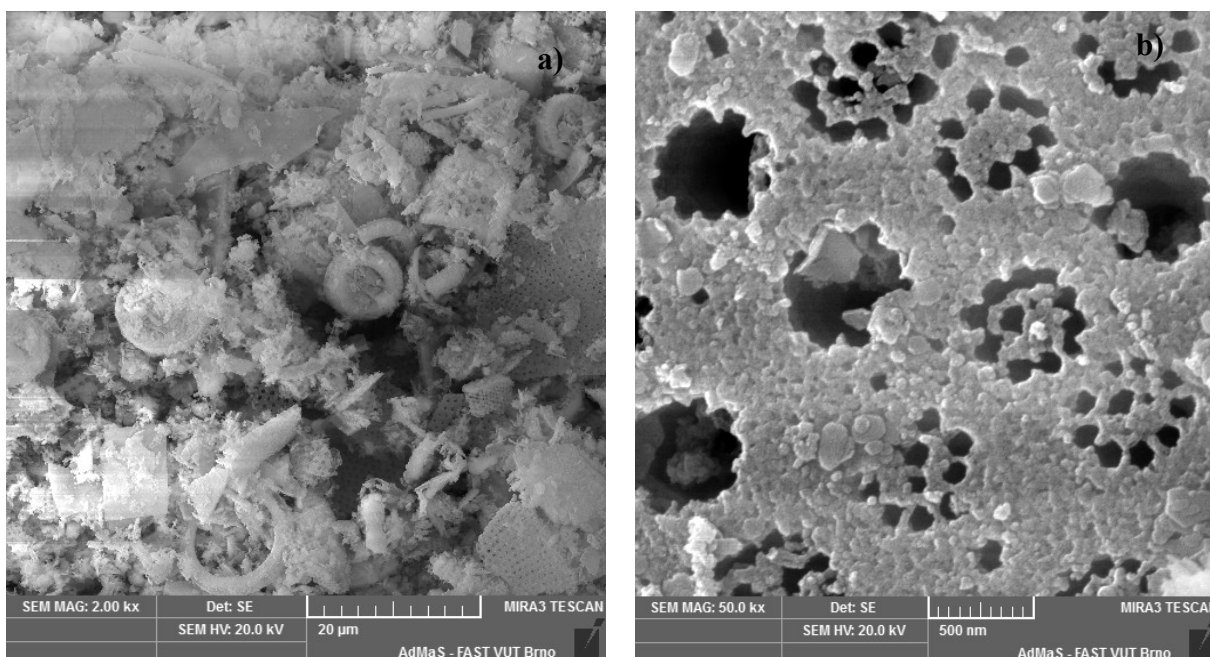
| Příměs | Ca(OH) ₂ [mg]/ 1g pucolánu |
|-----------------------|---------------------------------------|
| Odpadní křemelina "L" | 582 |

Tab. č. 12 Měrná hmotnost a Jemnost mletí křemeliny typu „L“

| Příměs | Měrná hmotnost [g/cm ³] | Jemnost mletí [cm ² /g] |
|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Odpadní křemelina "L" | 2,01 | 12257 |



Obr. č. 10 Křivka zrnitosti křemeliny typu „L“



Obr. č. 11 Křemelina typu „L“ zvětšení 2000x (a) a 50 000x (b)

2.7 Mletý skelný recyklát „A“

Skelný recyklát „A“ byl získán pomletím hrubozrnného skelného recyklátu v laboratorním mlecím zařízení na jemný bílý prášek. Získaný pomletý recyklát byl následně přeset přes síto o velikosti ok 0,063 mm. Sledované vlastnosti skelného recyklátu jsou uvedeny v Tab. č. 13 - Tab. č. 15 a na Obr. č. 12.

Tab. č. 13 Chemické složení skelného recyklátu „A“

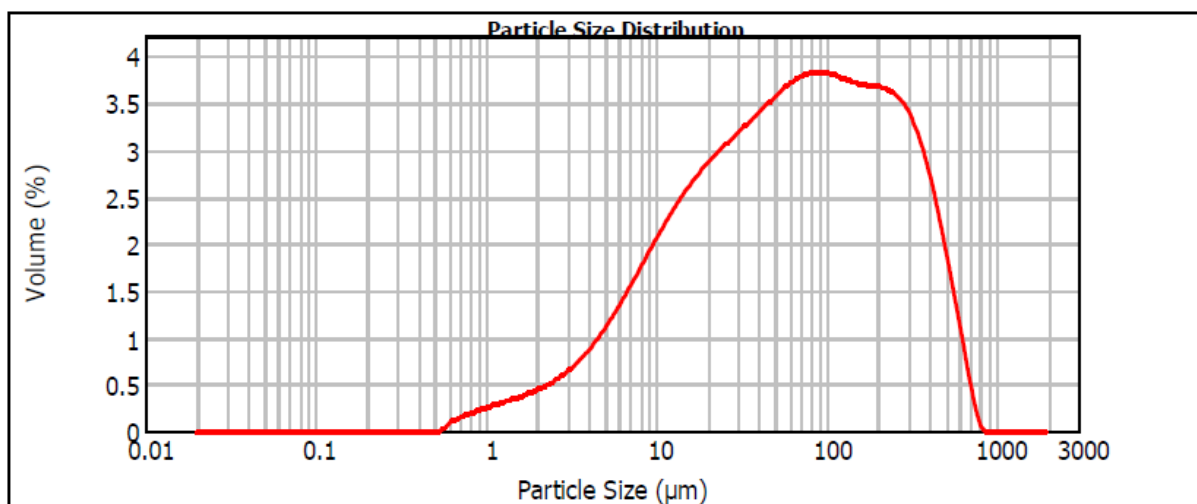
| Chemické složení skelného recyklátu "A" (%) | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|
| SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O |
| 70,83 | 0,22 | 0,97 | 9,95 | 3,44 | 13,30 | 0,32 |

Tab. č. 14 Pucolánová aktivita skelného recyklátu „A“

| Příměs | Ca(OH) ₂ [mg]/ 1g pucolánu |
|---------------------|---------------------------------------|
| Skelný recyklát "A" | 1400 |

Tab. č. 15 Měrná hmotnost a Jemnost mletí skelného recyklátu „A“

| Příměs | Měrná hmotnost [g/cm ³] | Jemnost mletí [cm ² /g] |
|----------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Sklo "A" | 2,47 | 2685 |



Obr. č. 12 Křivka zrnitosti skelného recyklátu „A“

2.8 Mletý sklený recyklát „B“

Sklený recyklát „B“ byl získán pomletím hrubozrnného skelného recyklátu v laboratorním mlecím zařízení na jemný bílý prášek. Získaný pomletý recyklát byl následně přeset přes síto o velikosti ok 0,200 mm. Sledované vlastnosti skelného recyklátu jsou uvedeny v Tab. č. 16 - Tab. č. 18 a na Obr. č. 13.

Tab. č. 16 Chemické složení skelného recyklátu „B“

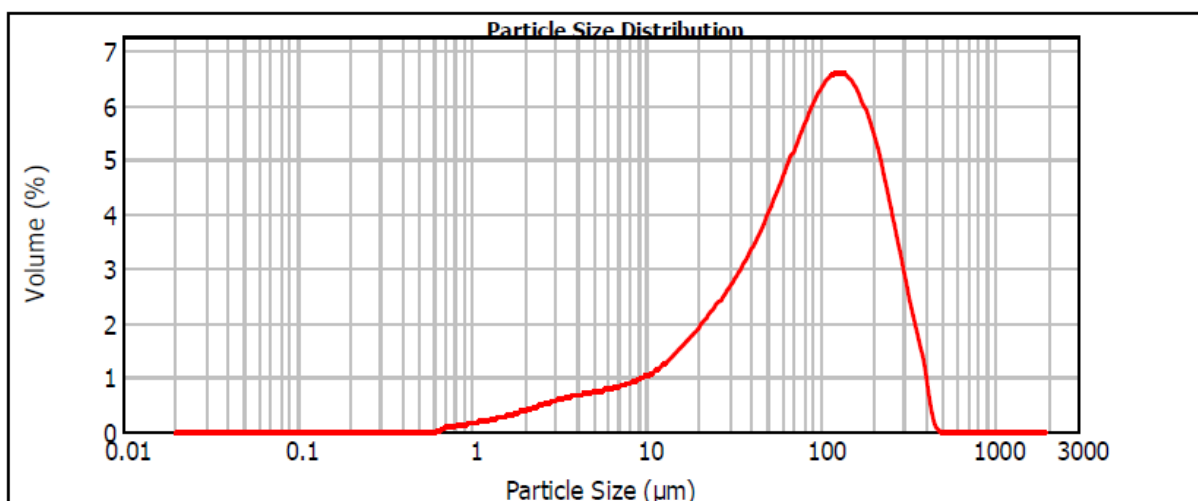
| Chemické složení skelného recyklátu "B" (%) | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|
| SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O |
| 70,83 | 0,22 | 0,97 | 9,95 | 3,44 | 13,30 | 0,32 |

Tab. č. 17 Pucolánová aktivita skelného recyklátu „B“

| Příměs | Ca(OH) ₂ [mg]/ 1g pucolánu |
|---------------------|---------------------------------------|
| Sklený recyklát "B" | 938 |

Tab. č. 18 Měrná hmotnost a Jemnost mletí skelného recyklátu „B“

| Příměs | Měrná hmotnost [g/cm ³] | Jemnost mletí [cm ² /g] |
|----------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Sklo "B" | 2,47 | 1538 |



Obr. č. 13 Křivka zrnitosti skelného recyklátu „B“

2.9 Křemenný písek „A“

Křemenný písek „A“ se získal pomletím sklářského písku ST 60 v laboratorním mlecím zařízení na jemný prášek. Sklářský písek ST 60 je dodáván společností Sklopísek Střeleč, a.s. a je využíván k výrobě skla. Pomletý písek byl přiset přes síto o velikosti ok 0,063 mm. Sledované vlastnosti křemenného písku jsou uvedeny v Tab. č. 19 - Tab. č. 21 a na Obr. č. 14.

Tab. č. 19 Chemické složení křemenného písku „A“

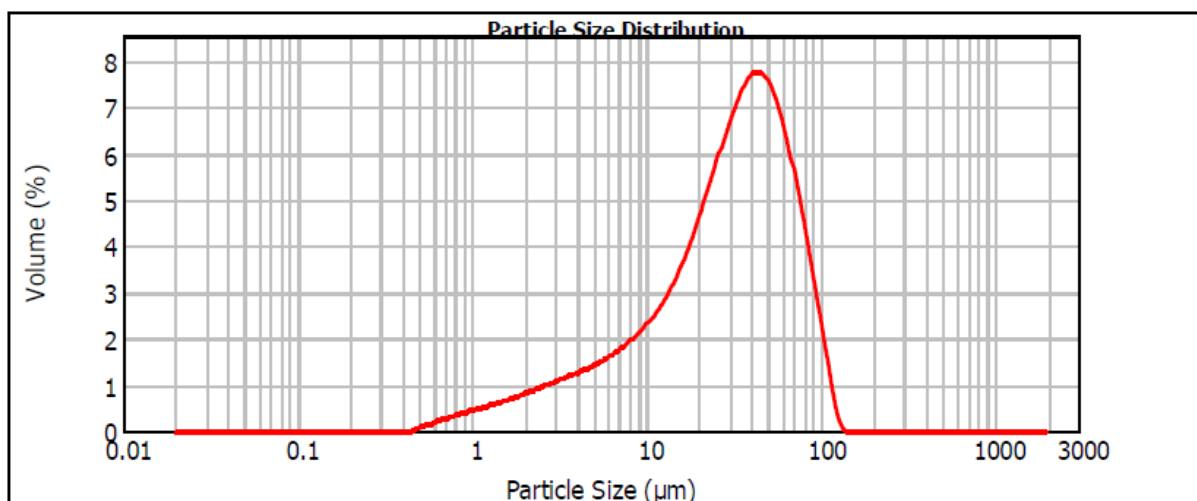
| Chemické složení křemenného písku „A“ [%] | | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------------------|------------------|
| SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O |
| 99,65 | 0,035 | 0,162 | 0,048 | 0,003 | 0,002 | 0,004 | 0,012 |

Tab. č. 20 Pucolánová aktivita křemenného písku „A“

| Příměs | Ca(OH) ₂ [mg]/ 1g pucolánu |
|--------------------|---------------------------------------|
| Křemenný písek "A" | 236 |

Tab. č. 21 Měrná hmotnost a Jemnost mletí křemenného písku „A“

| Příměs | Měrná hmotnost [g/cm ³] | Jemnost mletí [cm ² /g] |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Písek "A" | 2,65 | 2956 |



Obr. č. 14 Křivka zrnitosti křemenného písku „A“

2.10 Křemenný písek „B“

Křemenný písek „B“ se získal pomletím sklářského písku ST 60 v laboratorním mlecím zařízení na jemný prášek. Sklářský písek ST 60 je dodáván společností Sklopísek Střeleč, a.s. a je využíván k výrobě skla. Pomletý písek byl přeseť přes síto o velikosti ok 0,200 mm. Sledované vlastnosti křemenného písku jsou uvedeny v Tab. č. 22 – č. Tab. č. 24 a na Obr. č. 15.

Tab. č. 22 Chemické složení křemenného písku „B“

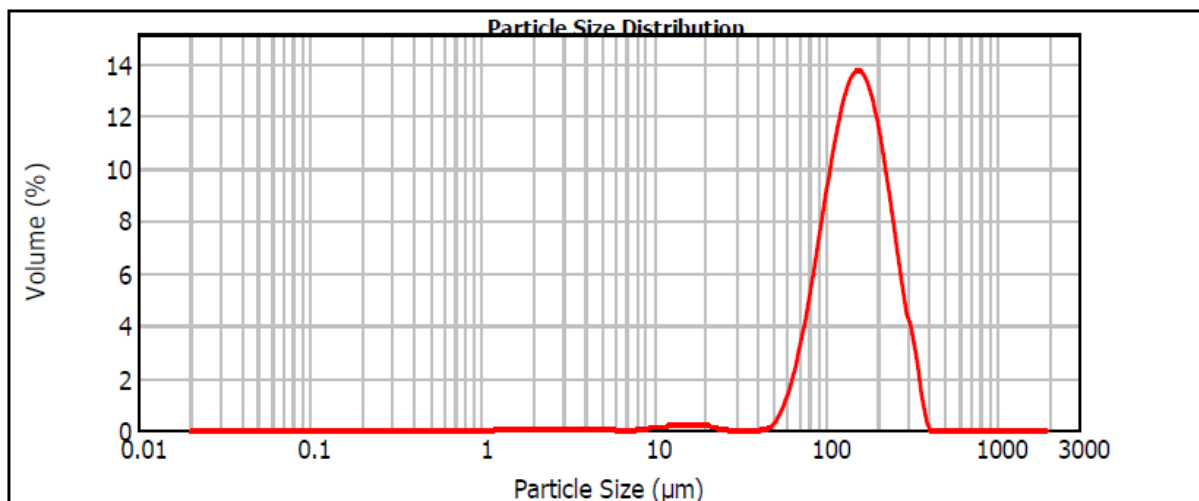
| Chemické složení křemenného písku „B“ [%] | | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------------------|------------------|
| SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O |
| 99,65 | 0,035 | 0,162 | 0,048 | 0,003 | 0,002 | 0,004 | 0,012 |

Tab. č. 23 Pucolánová aktivita křemenného písku „B“

| Příměs | Ca(OH) ₂ [mg]/ 1g pucolánu |
|--------------------|---------------------------------------|
| Křemenný písek "B" | 35 |

Tab. č. 24 Měrná hmotnost a Jemnost mletí křemenného písku „B“

| Příměs | Měrná hmotnost [g/cm ³] | Jemnost mletí [cm ² /g] |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Písek "B" | 2,65 | 979 |



Obr. č. 15 Křivka zrnitosti křemenného písku „B“

3 Provádění zkoušky na zkušebních tělesech

V kapitole 3 je popsán princip zkoušek provedených na maltách a pastách po 90 dnech uložení v laboratorním prostředí, popř. podrobeným zmrazovacím cyklům.

3.1 Pevnost v tahu za ohybu

Zkouška pevnosti v tahu za ohybu byla v etapách I až IV provedena na nenormových trámečcích z cementové pasty o rozměrech 20 x 20 x 100 mm a při rozpětí podpor „l“ 80 mm. V etapě VI byla zkouška v tahu za ohybu provedena na trámečcích o normových rozměrech podle ČSN EN 196-1 – Část 1 (40 x 40 x 160 mm a při rozpětí podpor „l“ 100 mm). Lis zatěžuje zkušební tělesa rovnoměrně a plynule až do zlomu, přičemž zlomky uchováme pro zkoušku pevnosti v tlaku. Ze stupnice lisu se odečítá hodnota síly F v kN, jež je potřebná pro zlomení trámečku. Výsledná hodnota pevnosti v tahu za ohybu R_f se získá jako aritmetický průměr třech hodnot stanovených na třech zkušebních trámečcích.

$$R_f = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad [\text{MPa}]$$

F – zatížení vyvolané lisem potřebné pro zlomení trámečků [N]

b – šířka průřezu trámečku [mm]

h – výška lámaného průřezu [mm]

l – rozpětí podpor trámečku [mm]

3.2 Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku se zkouší na zlomcích získaných ze zkoušky v tahu za ohybu. Zlomky se vloží mezi dvě destičky (plocha „S“), které mají rozměry podle průřezu trámečku, a plynule se zatíží tlakem kolmo na směr zhuštění až do destrukce. Na stupnici lisu se odečte hodnota síly „F“ potřebná k destrukci vyjádřená v kN. Pevnost v tlaku R_c se spočítá ze vztahu:

$$R_c = \frac{F}{S} \quad [\text{MPa}]$$

F – zatížení vyvolané lisem potřebné pro destrukci trámečků [N]

S – tlačná plocha [mm²]

3.3 Stanovení přídržnosti

Stanovení přídržnosti spočívá v tahovém namáhání, jež působí kolmo k povrchu přídržované plochy dle normy ČSN 73 2577. Na zkoušenou plochu se pomocí dvousložkového lepidla nalepí ocelový terč o průměru 50 mm, přičemž vytvrzení lepidla trvá 24 hodin. Následně se pomocí ruční pily terč ořeže tak, aby výřez zasahoval nejméně 5 mm do podkladu. Pak se do terče zašroubuje ocelový trn, za který se uchytí trhací přístroj Dyna Z16E. Hodnota odtrhu se odečte z měřicího zařízení v N. Přídržnost se vypočítá jako podíl zatížení vedoucího k porušení plochy a plochy terče:

$$R_t = \frac{F}{A} \quad [\text{MPa}]$$

F – zatížení vyvolané tahem potřebné k odtržení terče [N]

S – plocha terče [mm²]

3.4 Studium mikrostruktury REM

Studium mikrostruktury bylo provedeno na rastrovacím elektronovém mikroskopu (viz kapitola 2.1.6) v souladu s Metodickým postupem VUT FAST, č.30-33/1.

3.5 Rentgenová difrakční analýza RTG

Princip rentgenové difrakční analýzy je založen na difrakci a používá se ke stanovení mineralogického složení látek, jež mají krystalický charakter (viz kapitola 2.1.2).

3.6 Diferenční termická analýza DTA

Jedná se o dynamickou, tepelně analytickou metodu založenou na měření rozdílů teplot mezi analyzovaným vzorkem a inertním standardem současně zahřívány v peci měřicího přístroje. Během zahřívání dochází u vzorku k endotermním nebo exotermním reakcím. Při těchto reakcích je zaznamenávána diference mezi teplotou inertního standardu a analyzovaného vzorku. Výsledný záznam DTA analýzy obsahuje křivku DTA, jež vyjadřuje rozdíl teplot a zachycuje tepelné zabarvení proběhnuvších reakcí, dále DTG křivka určující počátek a konec reakcí (inflexní body) a TG křivka zachycující změnu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě [30].

3.7 Vysokotlaká rtuťová porozimetrie

Metoda rtuťové porozimetrie je založena na tom, že rtuť není schopna smáčet povrchy většiny pevných látek. Rtuť je tedy schopna vlivem definovaného zvyšujícího se tlaku vnikat do pórů analyzovaného vzorku. Touto metodou jsme schopni zjistit velikost a objem mikropórů ve vzorku obsažených [30].

4 Příprava zkušebních těles

Receptury jsou navrženy v souladu s metodikou práce a bylo postupováno přesně podle zvoleného systému etapizace.

4.1 Navržené receptury

Receptury modifikovaných a nemodifikovaných záměsí cementových past a malt jsou uvedeny v Tab. č. 25 - Tab. č. 32.

Etapa I B: Referenční záměsi

Složení referenčních záměsí cementové pasty jsou uvedeny v Tab. č. 25.

Tab. č. 25 Receptury referenční pasty

| Složení záměsi | | | |
|-----------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Označení záměsi | Cement CEM I 42,5 R [g] | Kopolymer EVA [g] | Voda v g/1000 g suché směsi |
| RP | 1000,0 | 0,0 | 400,0 |
| RPE | 1000,0 | 30,0 | 400,0 |

Etapa II: Křemelina

Složení záměsí cementových past obsahujících křemelinu typu „C“, „L“ a „S“ jsou uvedeny v Tab. č. 26.

Tab. č. 26 Receptury past s příměsí křemeliny typu „C“, „L“ a „S“

| Složení záměsí | | | | | | |
|-----------------|-------------------------|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Označení záměsí | Cement CEM I 42,5 R [g] | Kopolymer EVA [g] | Křemelina typu "C" [g] | Křemelina typu "L" [g] | Křemelina typu "S" [g] | Voda v g/1000 g suché směsi |
| KC10 | 1350,0 | 0,0 | 150,0 | 0,0 | 0,0 | 570,0 |
| KC20 | 1200,0 | 0,0 | 300,0 | 0,0 | 0,0 | 735,0 |
| KCE10 | 1350,0 | 45,0 | 150,0 | 0,0 | 0,0 | 510,0 |
| KCE20 | 1200,0 | 45,0 | 300,0 | 0,0 | 0,0 | 675,0 |
| KL10 | 1350,0 | 0,0 | 0,0 | 150,0 | 0,0 | 555,0 |
| KL20 | 1200,0 | 0,0 | 0,0 | 300,0 | 0,0 | 680,0 |
| KLE10 | 1350,0 | 45,0 | 0,0 | 150,0 | 0,0 | 490,0 |
| KLE20 | 1200,0 | 45,0 | 0,0 | 300,0 | 0,0 | 650,0 |
| KS10 | 1350,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 150,0 | 435,0 |
| KS20 | 1200,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 300,0 | 510,0 |
| KSE10 | 1350,0 | 45,0 | 0,0 | 0,0 | 150,0 | 420,0 |
| KSE20 | 1200,0 | 45,0 | 0,0 | 0,0 | 300,0 | 450,0 |

Etapa III: Křemenný písek

Složení záměsí cementových past obsahujících křemenný písek typu „A“ a „B“ jsou uvedeny v Tab. č. 27.

Tab. č. 27 Receptury past s příměsí křemenného písku dle frakce

| Složení záměsí | | | | | |
|-----------------|-------------------------|-------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Označení záměsí | Cement CEM I 42,5 R [g] | Kopolymer EVA [g] | Křemenný písek < 63 µm [g] | Křemenný písek < 200 µm [g] | Voda v g/1000 g suché směsi |
| PA10 | 1350,0 | 0,0 | 150,0 | 0,0 | 390,0 |
| PA20 | 1200,0 | 0,0 | 300,0 | 0,0 | 400,0 |
| PAE10 | 1350,0 | 45,0 | 150,0 | 0,0 | 380,0 |
| PAE20 | 1200,0 | 45,0 | 300,0 | 0,0 | 360,0 |
| PB10 | 1350,0 | 0,0 | 0,0 | 150,0 | 375,0 |
| PB20 | 1200,0 | 0,0 | 0,0 | 300,0 | 335,0 |
| PBE10 | 1350,0 | 45,0 | 0,0 | 150,0 | 330,0 |
| PBE20 | 1200,0 | 45,0 | 0,0 | 300,0 | 335,0 |

Etapa IV: Mleté sklo

Složení záměsí cementových past obsahujících mletého skla typu „A“ a „B“ jsou uvedeny v Tab. č. 28.

Tab. č. 28 Receptury past s příměsí mletého skla dle frakce

| Složení záměsí | | | | | |
|-----------------|-------------------------|-------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Označení záměsí | Cement CEM I 42,5 R [g] | Kopolymer EVA [g] | Mleté sklo < 63 µm [g] | Mleté sklo < 200 µm [g] | Voda v g/1000 g suché směsí |
| SA10 | 1350,0 | 0,0 | 150,0 | 0,0 | 360,0 |
| SA20 | 1200,0 | 0,0 | 300,0 | 0,0 | 440,0 |
| SAE10 | 1350,0 | 45,0 | 150,0 | 0,0 | 360,0 |
| SAE20 | 1200,0 | 45,0 | 300,0 | 0,0 | 345,0 |
| SB10 | 1350,0 | 0,0 | 0,0 | 150,0 | 385,0 |
| SB20 | 1200,0 | 0,0 | 0,0 | 300,0 | 370,0 |
| SBE10 | 1350,0 | 45,0 | 0,0 | 150,0 | 380,0 |
| SBE20 | 1200,0 | 45,0 | 0,0 | 300,0 | 375,0 |

Etapa VI: Další zkoušky vybraných hmot

Receptury modifikovaných a nemodifikovaných záměsí cementových malt jsou uvedeny v Tab. č. 29 - Tab. č. 32.

Referenční záměsí

Složení referenčních záměsí cementové malty jsou uvedeny v Tab. č. 29.

Tab. č. 29 Receptura referenční malty

| Složení záměsí | | | | |
|-----------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Označení záměsí | Cement CEM I 42,5 R [g] | Kopolymer EVA [g] | Normalizovaný písek [g] | Voda v g/1000 g suché směsí |
| R | 450,0 | 0,0 | 1350,0 | 125,0 |
| RE | 450,0 | 54,0 | 1350,0 | 125,0 |

Křemelina typu „C“ a „S“

Složení záměsí cementových malt obsahujících křemelinu typu „C“ a „S“ jsou uvedeny v Tab. č. 30.

Tab. č. 30 Receptury malt s příměsí křemeliny typu „C“ a „S“

| Složení záměsí | | | | | | |
|-----------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Označení záměsí | Cement CEM I 42,5 R [g] | Kopolymer EVA [g] | Normalizovaný písek [g] | Křemelina typu "C" [g] | Křemelina typu "S" [g] | Voda v g/1000 g suché směsi |
| KC | 337,5 | 0,0 | 1350,0 | 112,5 | 0,0 | 225,0 |
| KCE | 337,5 | 54,0 | 1350,0 | 112,5 | 0,0 | 200,0 |
| KS | 337,5 | 0,0 | 1350,0 | 0,0 | 112,5 | 220,0 |
| KSE | 337,5 | 54,0 | 1350,0 | 0,0 | 112,5 | 180,0 |

Křemenný písek

Složení záměsí cementových malt obsahujících křemenný písek typu „A“ jsou uvedeny v Tab. č. 31.

Tab. č. 31 Receptury malt s příměsí křemenného písku

| Složení záměsí | | | | | |
|-----------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Označení záměsí | Cement CEM I 42,5 R [g] | Kopolymer EVA [g] | Normalizovaný písek [g] | Křemenný písek < 63 µm [g] | Voda v g/1000 g suché směsi |
| PA | 337,5 | 0,0 | 1350,0 | 112,5 | 130,0 |
| PAE | 337,5 | 54,0 | 1350,0 | 112,5 | 125,0 |

Mleté sklo

Složení záměsí cementových malt obsahujících mleté sklo typu „A“ jsou uvedeny v Tab. č. 32.

Tab. č. 32 Receptury malt s příměsí mletého skla

| Složení záměsí | | | | | |
|-----------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Označení záměsí | Cement CEM I 42,5 R [g] | Kopolymer EVA [g] | Normalizovaný písek [g] | Mleté sklo < 63 µm [g] | Voda v g/1000 g suché směsi |
| SA | 337,5 | 0,0 | 1350,0 | 112,5 | 140,0 |
| SAE | 337,5 | 54,0 | 1350,0 | 112,5 | 125,0 |

4.2 Postup přípravy surovin a výroby zkušebních těles

V kapitole 4.2 jsou popsány laboratorní postupy aplikované v praktické části, zahrnující přípravu surovin, výrobu zkušebních těles, sledování chování malt v čerstvém stavu a provádění zmrazovacích cyklů.

Příprava surovin

Jednalo se zejména o přípravu sypkých pojivových složek a pucolánově aktivních příměsí. Základní pojivovou složku zastával cement CEM I 42,5 R dodávaný jako pytlovaný z cementárny Mokrý. Dále bylo třeba upravit pucolánové příměši. Odpadní křemeliny typu „L“ a „S“ bylo nejprve nutno vysušit v sušárně do konstantní hmotnosti a následně přesít přes síto o průměru ok do 1 mm. Čistá křemelina typu „C“ byla již dodána v suché formě a v požadované granulometrii. Mleté sklo bylo získáno pomletím skelného recyklátu v laboratorním mlýně. Čas mletí byl stanoven vždy na 4,5 minuty. Pomletý recyklát byl dále proset přes síto 0,063 mm (Sklo A) a 0,200 mm (Sklo B). Poslední pucolánovou surovinou byl sklářský křemenný písek ST 60, který byl rovněž pomlet na frakce pod 0,063 mm (Písek A) a 0,200 (Písek B), čas mletí byl znovu určen na dobu 4,5 minuty. Pro malty v Etapě VI. bylo použito plnivo ve formě normalizovaného písku CEN EN 196-1 v sáčcích o hmotnosti 1350 ± 5 g. Polymerní přísada kopolymer EVA byl dodán výrobcem Wacker v plastových nádobách uzavíratelných na závit.

Výroba zkušebních těles:

V Etapách I B až IV byly zhotoveny zkušební trámečky (20 x 20 x 100 mm) a nanášeny vrstvy past na betonové povrchy. Podle zvolených receptur se nejprve na laboratorních vahách navážily jednotlivé složky směsi, přičemž příměs se dávkovala jako 10% nebo 20% náhrada z hmotnosti cementu a kopolymer EVA 3 % z hmotnosti suché složky směsi. Dále proběhlo suché mletí, z důvodu rovnoměrného rozmísení jak pucolánové složky, tak polymerní přísady ve směsi. Mísení suché složky s vodou proběhlo na automatickém míchacím zařízení Hobrat. Čas míchání byl experimentálně stanoven u referenčních past, a to hlavně s ohledem na pasty modifikované kopolymerem EVA, protože při delším míchání by totiž mohlo dojít k nežádoucímu provzdušnění směsi. Samotné míchání se sestávalo ze dvou cyklů, vždy po dvou minutách. Po uběhnutí jednoho cyklu bylo míchání přerušeno a došlo k očištění míchadla a stěn nádoby, poté se míchání opět rozběhlo a zastavilo se opět po dvou minutách. Konzistence záměsi se ladila na střešacím stolku

a hodnotě rozlité 22 ± 2 mm. Takto připravená pasta byla nejprve použita na výrobu trámečků ($20 \times 20 \times 100$ mm) a následně na očištěný betonový povrch nanese ocelovým hladítkem vrstva do 5 mm.

Metodika Etapy VI. byla zpracována v návaznosti na předchozí čtyři etapy. Příměsí, které byly v Etapě VI. použity se vybíraly s ohledem na výsledky mechanických zkoušek cemento-pucolánových past. Vybrané příměsí byly následně zakomponovány do malt plněných normalizovaným pískem podle CEN EN 196-1 a dávkovány podle ČSN EN 196-5: Část 5: Zkoušení pucolanity pucolánových cementů, kde se hovoří o náhradě cementu popílkem (25 % z m_c). Tento přístup byl aplikován i u vybraných příměsí, kdy dávky činily tedy 25 % z hmotnosti cementu. Procentuální podíl kopolymeru EVA zůstal zachován, tedy 3 % ze suché složky. Praktický postup míchání se neměnil, ovšem na rozdíl od prvních čtyř etap byly zhotoveny normové trámečky o rozměrech $40 \times 40 \times 160$ mm. Předpoklad byl, že využití hutného plniva eliminuje vznik smršťovacích trhlin na povrchu nanesené malty pro zkoušku přídržnosti.

Chování vybraných past a malt v čerstvém stavu

Během výroby zkušebních těles nelze opomenout monitorování chování past a malt v čerstvém stavu, jelikož každá pucolánová příměs se chová v maltě popř. pastě jinak a může se nakonec ukázat, že je dotyčná směs v praxi nepoužitelná. Klíčové vlastnosti příměsí, vzhledem k ovlivnění zpracovatelnosti směsi, jsou zejména její nasákavost a měrný povrch látky. Dále je třeba sledovat chování/konzistenci malt a past modifikovaných polymerem s ohledem na studii Betiolioho [11], která ukázala významný plasticizující účinek polymerního aditiva na maltovou směs. S tímto je nutno ve stavební praxi počítat při stanovení vodního součinitele. Posouzení zpracovatelnosti bylo vyhodnoceno vždy u malt/past, kde docházelo k výrazným odchylkám, tzn. nadměrné krvácení nebo segregace, viz kapitola 6.1.1.

Provádění zmrazovacích cyklů

Zkušební trámečky byly spolu s betonovými prvky, na jejichž povrchu byly naneseny cementové malty a pasty, uloženy do cyklovacího zařízení. V cyklovacím zařízení jsou vzorky vystavovány střídavému zmrazování ($- 20$ °C) a rozmrazování ($+ 20$ °C) za spolupůsobení vody. Zmrazovací interval trvá 4 hodiny, rozmrazovací 2 hodiny a toto celkově tvoří jeden cyklus. Po skončení 25 cyklů se tělesa vyjmou z cyklovacího zařízení a uloží se do sušárny (60 ± 5 °C) a nechají se vysušit do konstantní hmotnosti

5 Výsledky zkoušek na zkušebních tělesech podle etap

Vyhodnocení zkoušek provedených na cementových maltách a pastách bylo provedeno odděleně podle jednotlivých etap I až VI.

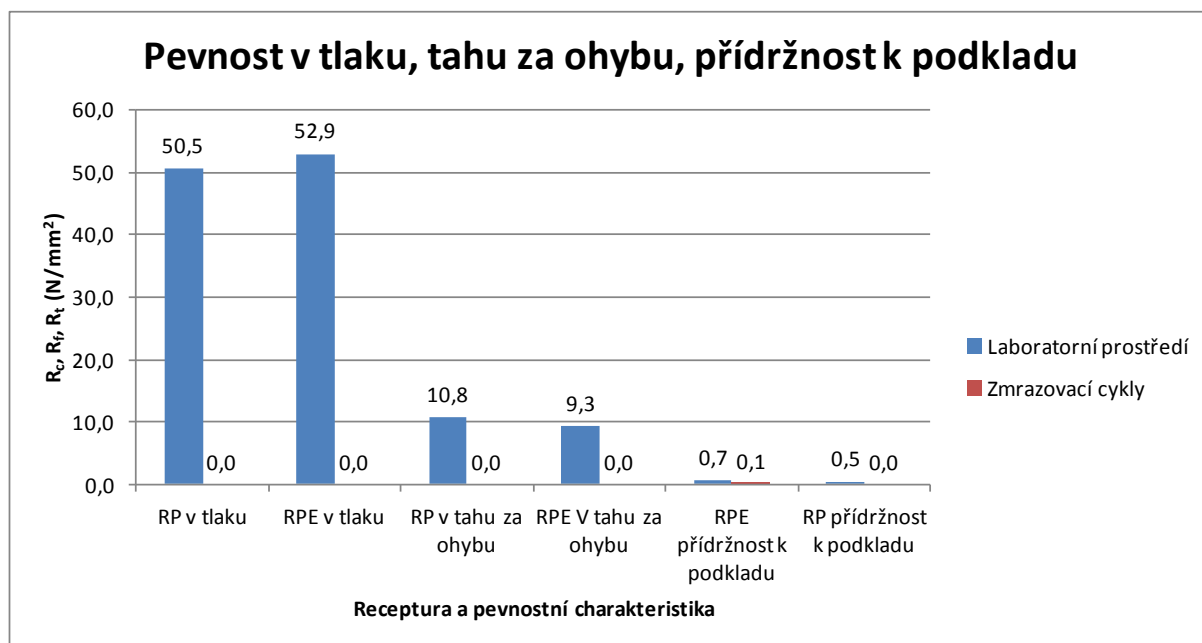
5.1 Etapa I B: Referenční hmoty

Výsledky zkoušek provedených u referenčních hmot v rámci etapy I B jsou uvedeny v Tab. č. 33 a v grafu č.1 a č.2.

Tab. č. 33 Výsledky stanovených vlastností referenční hmoty po 90 dnech uložení v laboratorním prostředí a 25 zmrazovacích cyklech

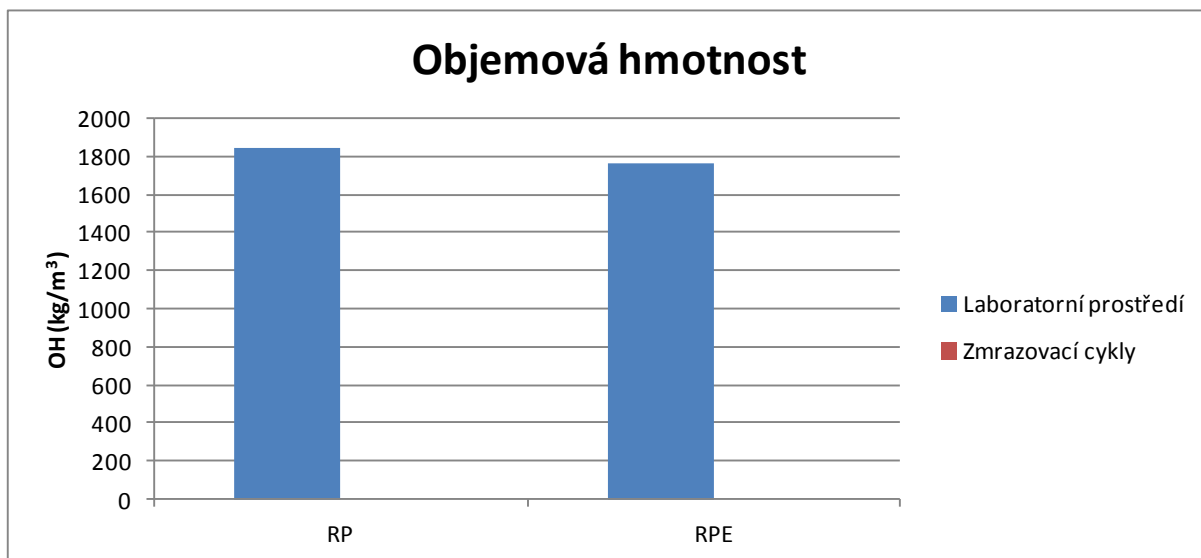
| Označení záměsi | Přidržnost k podkladu R_t [N/mm ²] | Objemová hmotnost OH [kg/m ³] | Pevnost v tahu za ohybu R_f [N/mm ²] | Pevnost v tlaku R_c [N/mm ²] |
|-----------------|--|---|--|--|
| RP | 0,5 | 1840 | 10,8 | 50,5 |
| RPZ | 0,0* | 0,0* | 0,0* | 0,0* |
| RPE | 0,5 | 1760 | 9,3 | 52,9 |
| RPEZ | 0,1 | 0,0* | 0,0* | 0,0* |

* vzorek po podrobení zmrazovacím cyklům zkolaboval



Graf č. 1 Pevnost v tlaku, pevnost v tahu za ohybu a přidržnost k podkladu referenčních past v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Výsledky pevnostních charakteristik, všech receptur cementových past, budou srovnávány s výsledky pevností referenčních past, po 90 dnech uložení v laboratorních podmínkách (Graf č. 1). Srovnání všech receptur s referenční hmotou bude vyobrazeno v každém grafu čárovou kresbou. U referenčních vzorků podrobených zmrazovacím cyklům došlo ve většině případů ke kolapsu a hodnoty přídržnosti byly téměř nulové.



Graf č. 2 Objemová hmotnost referenčních past v laboratorním prostředí a po 25 zmrazovacích cyklech

Mírný pokles objemové hmotnosti byl zaznamenán u referenční pasty s polymerní přísadou, oproti pastě referenční bez přísady (Graf č. 2).

5.2 Etapa II: Křemelina

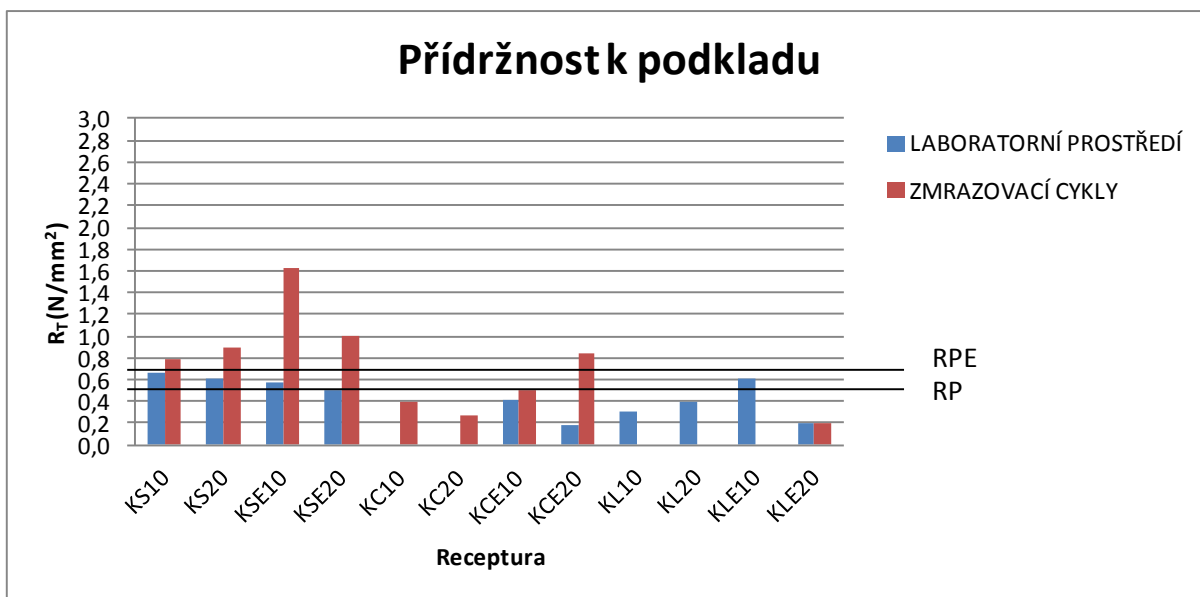
Výsledky zkoušek provedených u hmot s příměsí křemeliny typu „S“, „C“ a „L“ v rámci etapy II jsou uvedeny v Tab. č. 34 a v grafu č. 3 – č. 6.

Tab. č. 34 Výsledky stanovených vlastností hmot s příměsí křemeliny typu „S“, „C“ a „L“ po 90 dnech uložení v laboratorním prostředí a 25 zmrazovacích cyklech

| Označení záměsi | Přídržnost k podkladu R_t [N/mm ²] | Objemová hmotnost OH [kg/m ³] | Pevnost v tahu za ohybu R_f [N/mm ²] | Pevnost v tlaku R_c [N/mm ²] |
|-----------------|--|---|--|--|
| KS10 | 0,7 | 1600 | 2,7 | 42,2 |
| KSZ10 | 0,8 | 1860 | 4,1 | 47,4 |
| KS20 | 0,6 | 1470 | 3,2 | 22,6 |
| KSZ20 | 0,9 | 1790 | 3,4 | 39,2 |
| KSE10 | 0,6 | 1660 | 5,9 | 39,7 |
| KSEZ10 | 1,6 | 1870 | 3,6 | 56,4 |
| KSE20 | 0,5 | 1540 | 5,6 | 34,1 |
| KSEZ20 | 1,0 | 1800 | 3,8 | 48,2 |
| KC10 | 0,0** | 1530 | 4,9 | 33,7 |
| KCZ10 | 0,4 | 1700 | 3,8 | 40,3 |
| KC20 | 0,0** | 1350 | 4,0 | 22,9 |
| KCZ20 | 0,3 | 1520 | 1,3 | 28,4 |
| KCE10 | 0,4 | 1600 | 6,4 | 34,0 |
| KCEZ10 | 0,5 | 1820 | 3,2 | 49,1 |
| KCE20 | 0,2 | 1280 | 5,1 | 25,4 |
| KCEZ20 | 0,8 | 1600 | 4,8 | 27,3 |
| KL10 | 0,3 | 1510 | 2,7 | 31,6 |
| KL20 | 0,4 | 1340 | 5,3 | 22,6 |
| KLE10 | 0,6 | 1550 | 6,2 | 35,1 |
| KLE20 | 0,2 | 1320 | 6,3 | 23,2 |
| KLZ10 | 0,0* | 0,0* | 0,0* | 0,0* |
| KLZ20 | 0,0* | 0,0* | 0,0* | 0,0* |
| KLEZ10 | 0,0* | 0,0* | 0,0* | 0,0* |
| KLEZ20 | 0,2 | 0,0* | 0,0* | 0,0* |

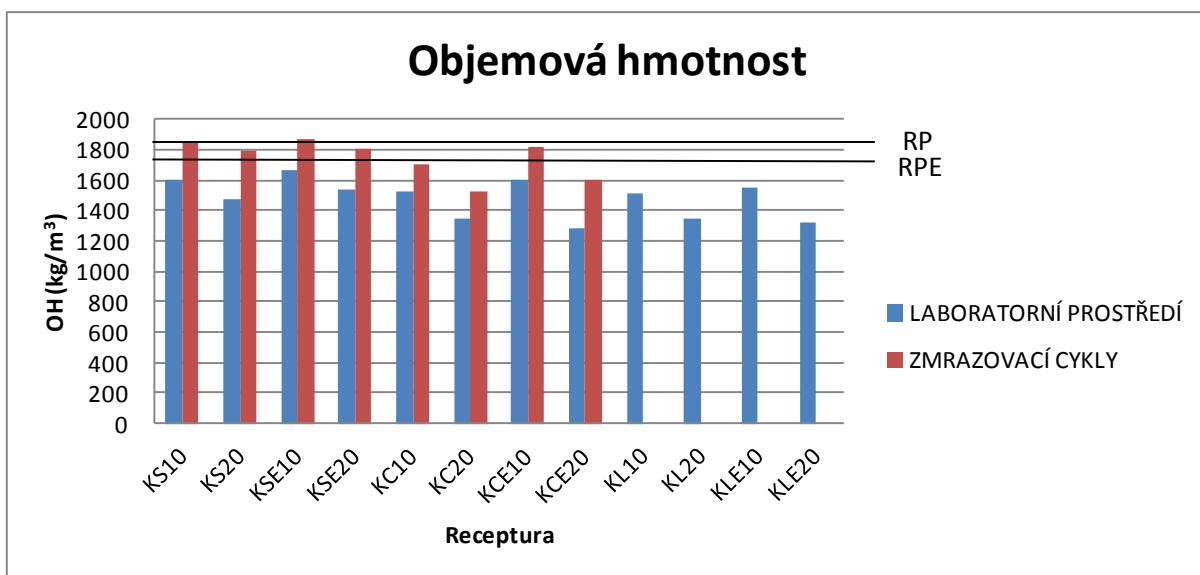
* vzorek po podrobení zmrazovacím cyklům zkolaboval

** vzorek zkolaboval v laboratorním prostředí



Graf č. 3 Přidržnost k podkladu hmot s příměsí křemeliny typu „S“, „C“ a „L“ v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

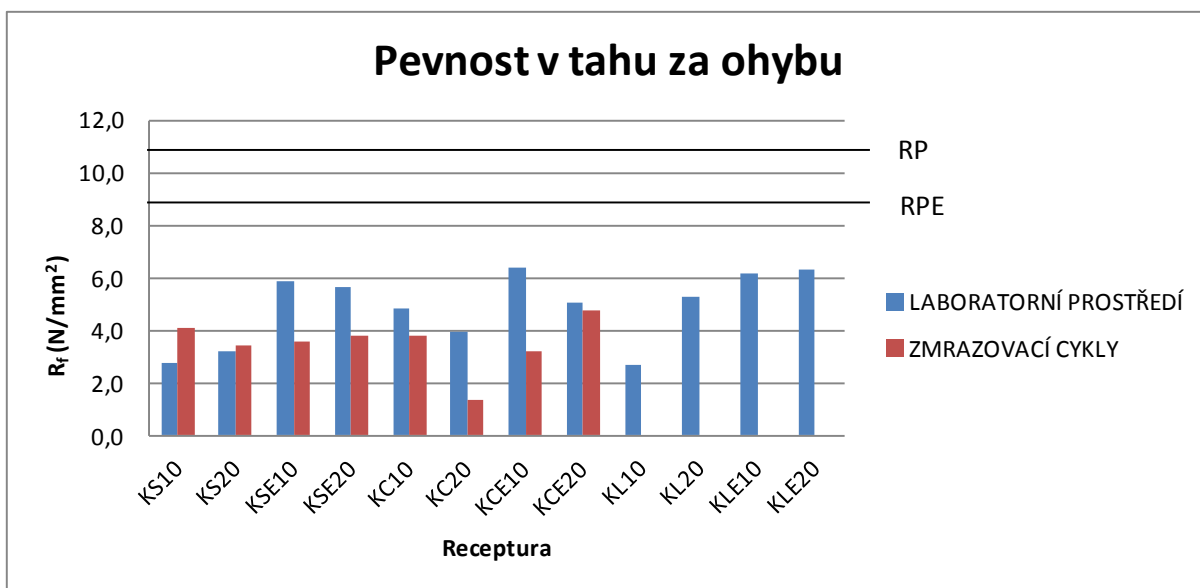
Oproti referenčním vzorkům dosáhly vyšších hodnot přidržnosti po 90 dnech vzorky obsahující 10 % a 20 % křemeliny „S“ modifikované kopolymerem EVA a zároveň podrobeny zmrazovacím cyklům (Graf č. 3). Ostatní typy křemeliny zkolabovaly buď vlivem zmrazovacích cyklů, nebo došlo vlivem náhrady křemeliny za cement ke snížení přidržnosti.



Graf č. 4 Objemová hmotnost hmot s příměsí křemeliny typu „S“, „C“ a „L“ v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

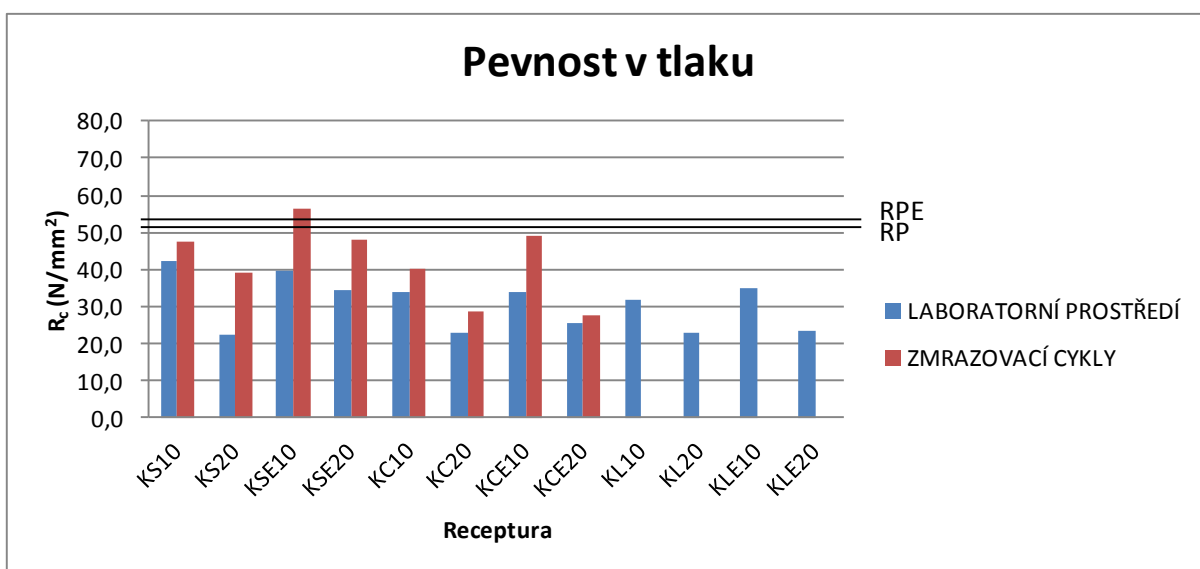
U všech typů křemeliny (Graf č. 4) byl indikován pokles objemové hmotnosti. Největší pokles objemové hmotnosti, oproti referenční hmotě, měly vzorky obsahující

křemelinu typu „C“ a typu „L“. Vliv na pokles měl nejen procentuální obsah křemeliny (má nižší měrnou hmotnost než cement), ale i přidaná polymerní přísada.



Graf č. 5 Pevnost v tahu za ohybu hmot s příměsí křemeliny typu „S“, „C“ a „L“ v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Všechny tři zkoušené typy křemeliny měly vliv na pokles pevnosti v tahu za ohybu (Graf č. 5), oproti referenčním vzorkům. Obecně u sledovaného parametru platí, že čím větší je procentuální obsah křemeliny ve vzorku, tím nižší pevnost v tahu za ohybu, ta se ovšem mírně zlepšila u směsí obohacených o polymerní přísadu. Další zhoršení pevnosti v tahu za ohybu, nebo dokonce kolaps vzorků, byl důsledek zmrazovacích cyklů.



Graf č. 6 Pevnost v tlaku hmot s příměsí křemeliny typu „S“, „C“ a „L“ v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

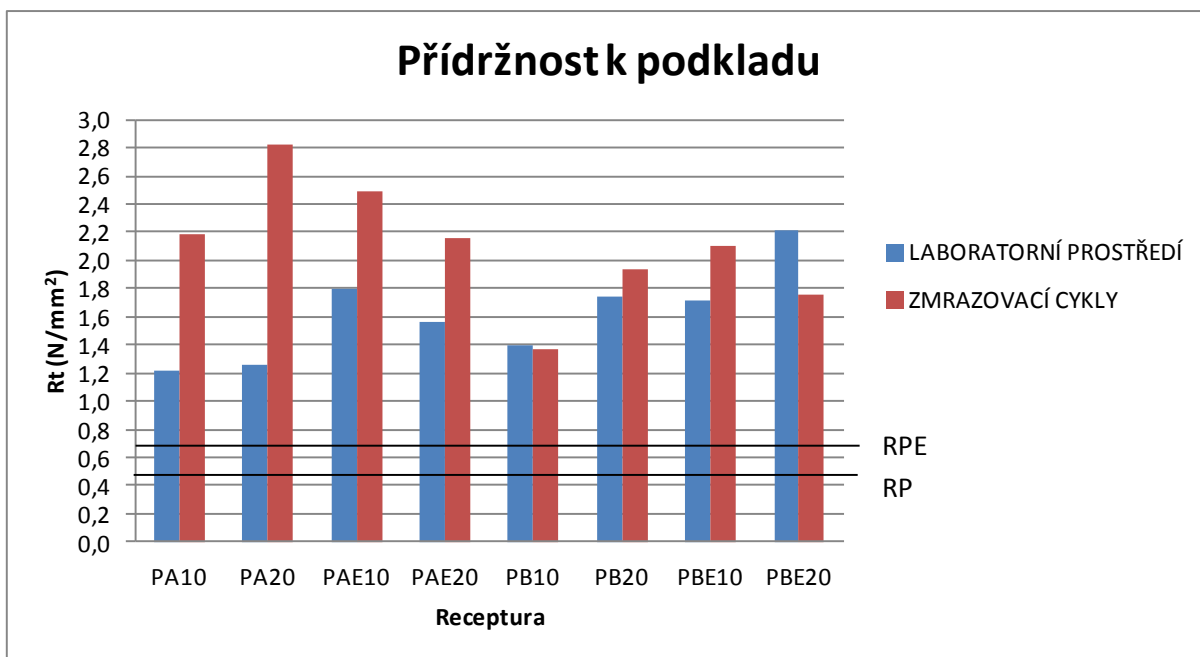
U pevnosti v tlaku vzorků obsahujících křemelinu nenastal tak výrazný pokles pevností oproti referenční hmotě, zejména pasty s příměsí křemeliny typu „S“ vykazovaly srovnatelné hodnoty (Graf č. 6). Ukázalo se, že příznivý vliv na pevnost v tlaku měly zmrazovací cykly a tím přísun další volné vody pro tvorbu hydratačních produktů. Dále platí u všech typů křemeliny, že s vyšším procentuálním podílem křemeliny se pevnosti snižují.

5.3 Etapa III: Křemenný písek

Výsledky zkoušek provedených u hmot s příměsí křemenného písku v rámci etapy III jsou uvedeny v Tab. č. 35 a na grafu č. 7 – č. 10.

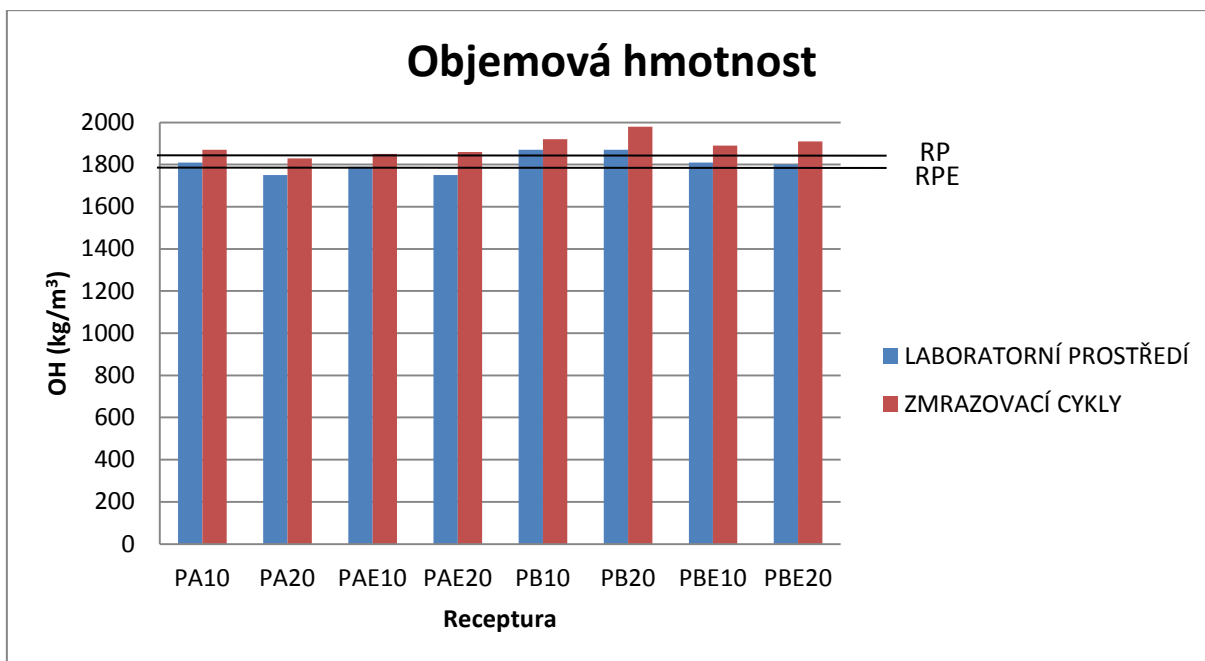
Tab. č. 35 Výsledky stanovených vlastností hmot s příměsí křemenného písku po 90 dnech uložení v laboratorním prostředí a 25 zmrazovacích cyklech

| Označení záměsi | Přídržnost k podkladu R_t [N/mm ²] | Objemová hmotnost OH [kg/m ³] | Pevnost v tahu za ohybu R_f [N/mm ²] | Pevnost v tlaku R_c [N/mm ²] |
|-----------------|--|---|--|--|
| PA10 | 1,2 | 1810 | 9,0 | 42,0 |
| PAZ10 | 2,2 | 1870 | 3,5 | 70,8 |
| PA20 | 1,3 | 1750 | 8,4 | 39,9 |
| PAZ20 | 2,8 | 1830 | 4,8 | 56,8 |
| PAE10 | 1,8 | 1790 | 8,3 | 47,5 |
| PAEZ10 | 2,5 | 1850 | 3,6 | 60,8 |
| PAE20 | 1,6 | 1750 | 8,5 | 43,5 |
| PAEZ20 | 2,2 | 1860 | 5,4 | 61,2 |
| PB10 | 1,4 | 1870 | 8,2 | 51,1 |
| PBZ10 | 1,4 | 1920 | 4,3 | 70,4 |
| PB20 | 1,7 | 1870 | 6,5 | 54,8 |
| PBZ20 | 1,9 | 1980 | 6,1 | 77,9 |
| PBE10 | 1,7 | 1810 | 9,1 | 51,3 |
| PBEZ10 | 2,1 | 1890 | 4,8 | 65,0 |
| PBE20 | 2,2 | 1800 | 8,7 | 44,4 |
| PBEZ20 | 1,8 | 1910 | 5,5 | 60,7 |



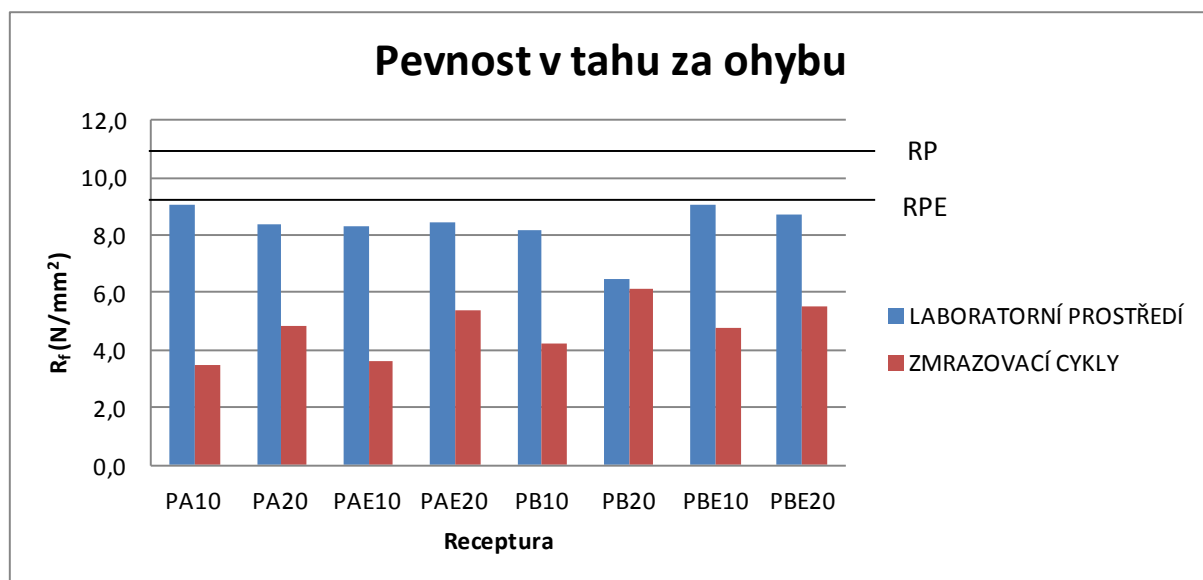
Graf č. 7 Přídržnost k podkladu past s příměsí křemenného písku v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Z hodnot přídržnosti cementových hmot, uložených v laboratorním prostředí a obsahujících křemenný písek a kopolymer EVA, je vidět zřetelný nárůst sledovaného parametru (Graf č. 7). Avšak nejvyšších hodnot přídržnosti k podkladu prokázaly vzorky podrobené zmrazovacím cyklům, zde se projevil i příznivý vliv jemnosti materiálu, písku „A“ (vyšší pucolánová aktivita), jež po zmrazovacích cyklech v cementové matrici lépe reagoval než písek „B“. Oproti referenčním recepturám, bylo u vzorků s hrubším křemenným pískem „B“ (pod 0,200 mm) zamezeno výrazným smršťovacím trhlinám, kdy křemenný písek „B“ částečně fungoval jako plnivo, což v konečném důsledku rovněž přídržnost zlepšilo.



Graf č. 8 Objemová hmotnost hmot s příměsí křemenného písku v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

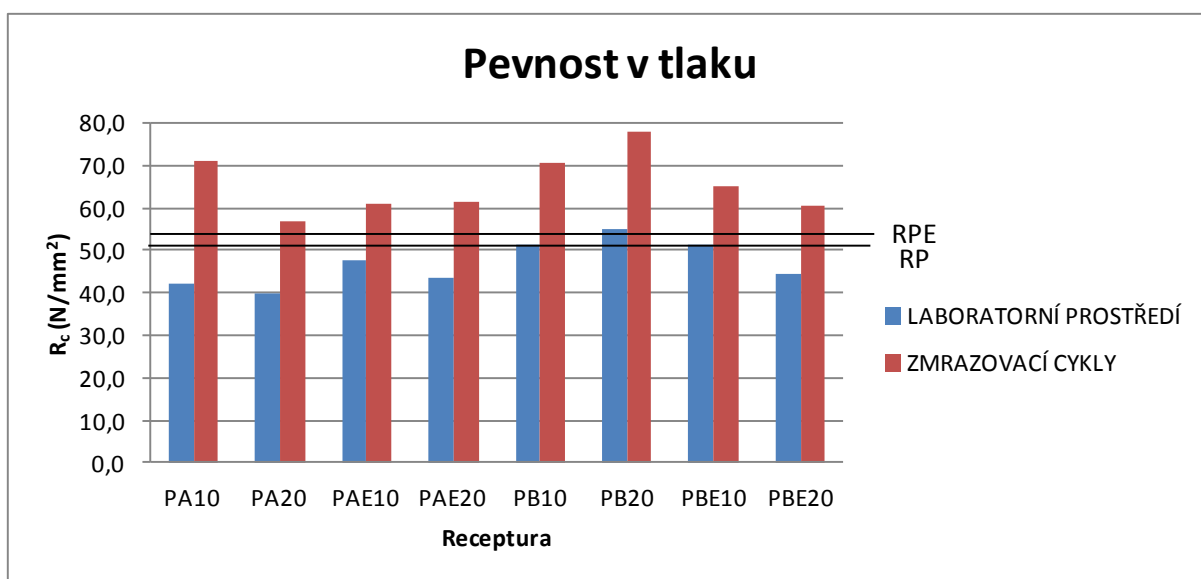
Objemová hmotnost u všech hmot s příměsí křemenného písku dosahovala přibližně stejných hodnot (Graf č. 8) a to i ve srovnání s referenčními hmotami.



Graf č. 9 Pevnost v tahu za ohybu hmot s příměsí křemenného písku v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Při stanovení pevnosti v tahu za ohybu byl zaznamenán výrazný pokles pevnosti u vzorků podrobených zmrazovacím cyklům, a to jak zkušebních těles využívajících písku

„A“ i „B“ (Graf č. 9). Hmoty s příměsí frakce „A“ i „B“ dosahovaly podobných pevností jako referenční pasty.



Graf č. 10 Pevnost v tlaku hmot s příměsí křemenného písku v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

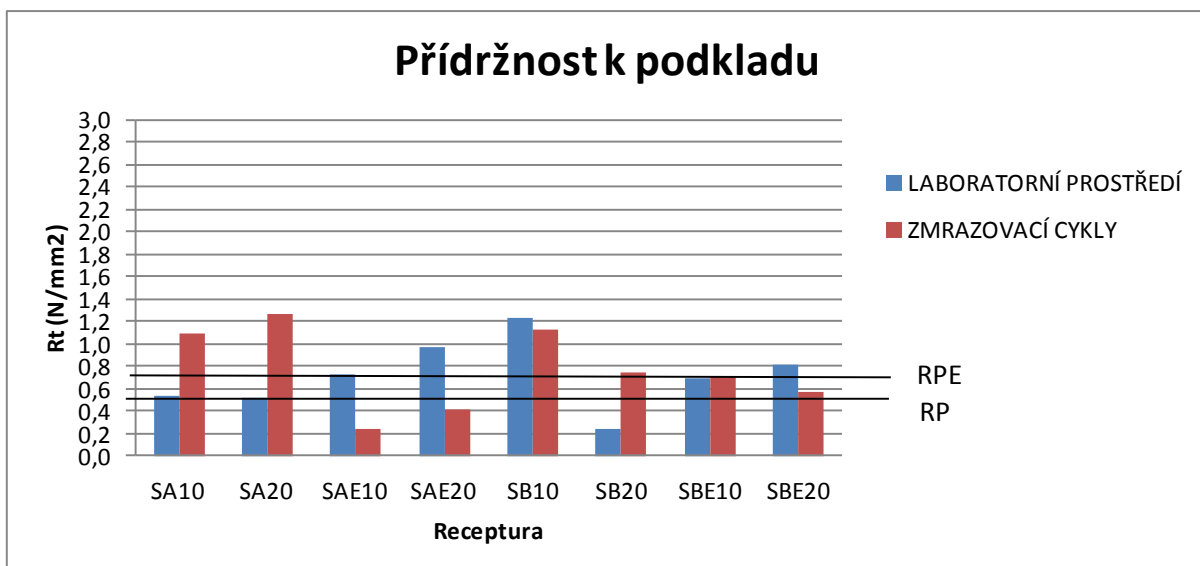
Sledování pevností v tlaku (Graf č. 10) vzorků uložených v laboratorním prostředí ukázalo, že pasta s hrubší frakcí křemenného písku „B“ nabývala vyšších hodnot pevností v tlaku, oproti pastě „A“. Hrubší frakce (pod 200 μm) plnila pravděpodobně i funkci plniva, což mělo pozitivní účinek na pevnost v tlaku. U hmot obou frakcí došlo pak k výraznému nárůstu pevností po zmrazovacích cyklech, které byly vyšší než u referenčních vzorků.

5.4 Etapa IV: Mleté sklo

Výsledky zkoušek provedených u hmot s příměsí mletého skla v rámci etapy IV jsou uvedeny v Tab. č. 36 a grafu č. 11 – č. 14.

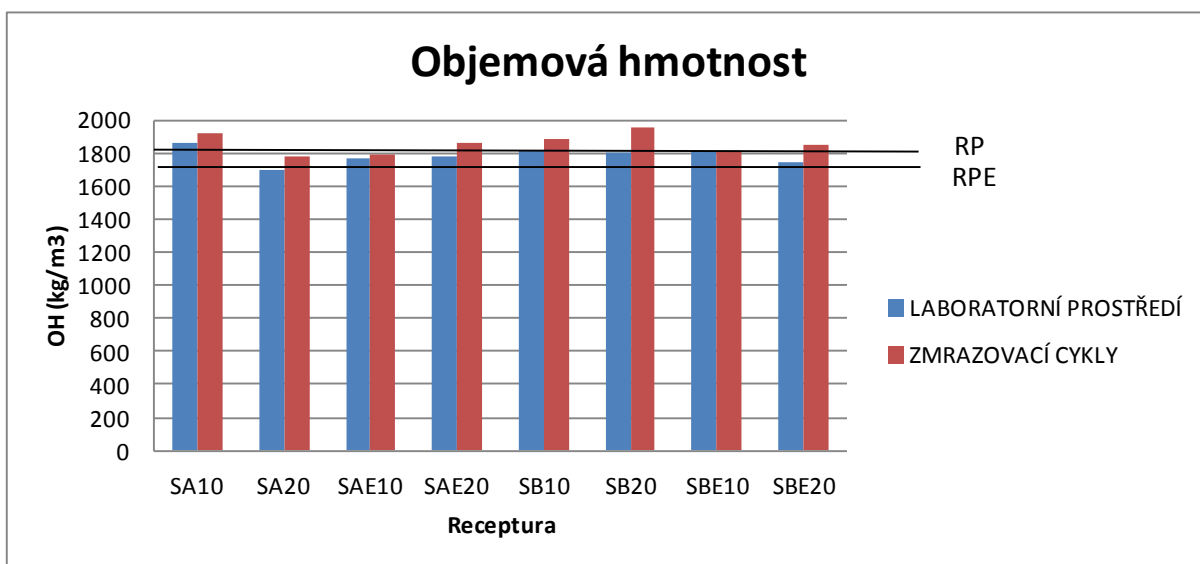
Tab. č. 36 Výsledky stanovených vlastností hmot s příměsí mletého skla po 90 dnech uložení v laboratorním prostředí a 25 zmrazovacích cyklech

| Označení záměsi | Přídržnost k podkladu R_t [N/mm ²] | Objemová hmotnost OH [kg/m ³] | Pevnost v tahu za ohybu R_f [N/mm ²] | Pevnost v tlaku R_c [N/mm ²] |
|-----------------|--|---|--|--|
| SA10 | 0,5 | 1860 | 8,1 | 59,5 |
| SAZ10 | 1,1 | 1920 | 7,7 | 52,8 |
| SA20 | 0,5 | 1700 | 7,4 | 47,0 |
| SAZ20 | 1,3 | 1780 | 3,5 | 27,7 |
| SAE10 | 0,7 | 1770 | 11,1 | 54,3 |
| SAEZ10 | 0,2 | 1790 | 7,3 | 50,6 |
| SAE20 | 1,0 | 1780 | 9,9 | 49,5 |
| SAEZ20 | 0,4 | 1860 | 7,7 | 48,3 |
| SB10 | 1,2 | 1820 | 5,9 | 56,0 |
| SBZ10 | 1,1 | 1890 | 9,1 | 53,0 |
| SB20 | 0,2 | 1800 | 7,9 | 52,9 |
| SBZ20 | 0,7 | 1960 | 8,7 | 54,2 |
| SBE10 | 0,7 | 1810 | 11,7 | 60,0 |
| SBEZ10 | 0,7 | 1820 | 5,1 | 47,3 |
| SBE20 | 0,8 | 1750 | 10,2 | 56,5 |
| SBEZ20 | 0,6 | 1850 | 7,3 | 45,2 |



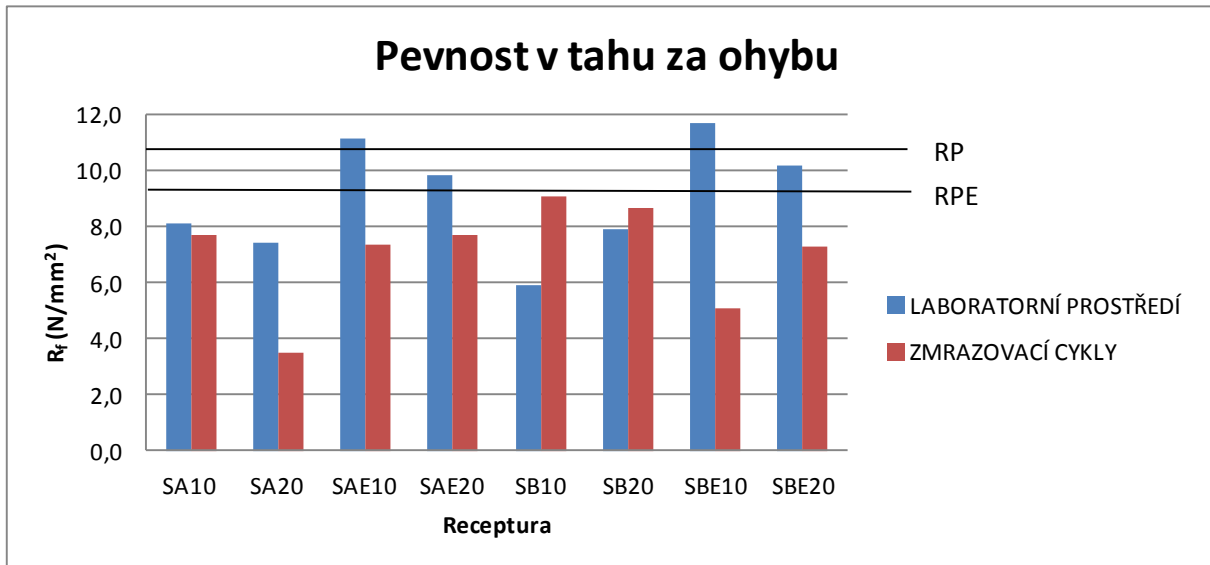
Graf č. 11 Přidržnost k podkladu hmot s příměsí mletého skla v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Hodnoty přidržnosti receptur cementových past, obsahující skelný recyklát (Graf č. 11), neprokázaly výrazné zlepšení oproti referenčním hmotám (Graf č. 1). U výsledků nelze, s ohledem na vliv polymerní přísady nebo procentuální dávky příměsí, zcela jasně určit trend zlepšení přidržnosti. K určitému nárůstu přidržností však po zmrazovacích cyklech došlo u past s příměsí recyklátu „A“ (frakce pod 0,063 mm).



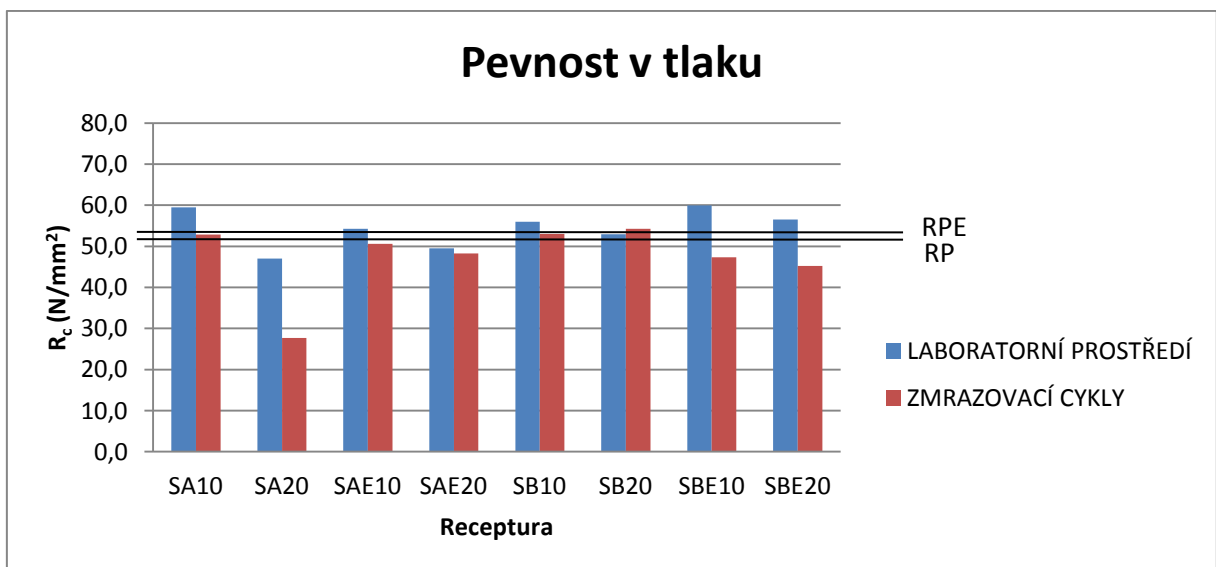
Graf č. 12 Objemová hmotnost hmot s příměsí mletého skla v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Hmoty s příměsí mletého skla dosáhly téměř stejných hodnot objemové hmotnosti, jako referenční hmoty (Graf č. 12).



Graf č. 13 Pevnost v tahu za ohybu hmot s příměsí mletého skla v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Nárůst hodnot pevnosti v tahu za ohybu nastal v recepturách s kopolymerem EVA, a to jak u hmot využívající frakci „A“ tak „B“ (Graf č. 13). U past obou frakcí se ukázala jako ideální dávka 10% náhrada cementu skleným recyklátem. Zmrazovací cykly pevnost v tahu za ohybu snižovaly. Pasty s kopolymerem EVA nabývaly vyšších hodnot pevnosti v tahu za ohybu než referenční receptury.



Graf č. 14 Pevnost v tlaku hmot s příměsí mletého skla v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Vyhodnocení pevnosti v tlaku (Graf č. 14) při zkoušení past obsahujících skelný recyklát, ukázalo v případě obou frakcí „A“ i „B“, že ideální dávka je 10% náhrada z hmotnosti cementu. Při 10% náhradě došlo ke zlepšení pevnosti v tlaku oproti referenční

receptuře, u jemnější frakce „A“ lze toto připsat schopnosti pucolánové reakce, u frakce „B“ se pravděpodobně jedná spíše o funkci plniva.

5.5 Etapa V: Studium mikrostruktury zkušebních těles

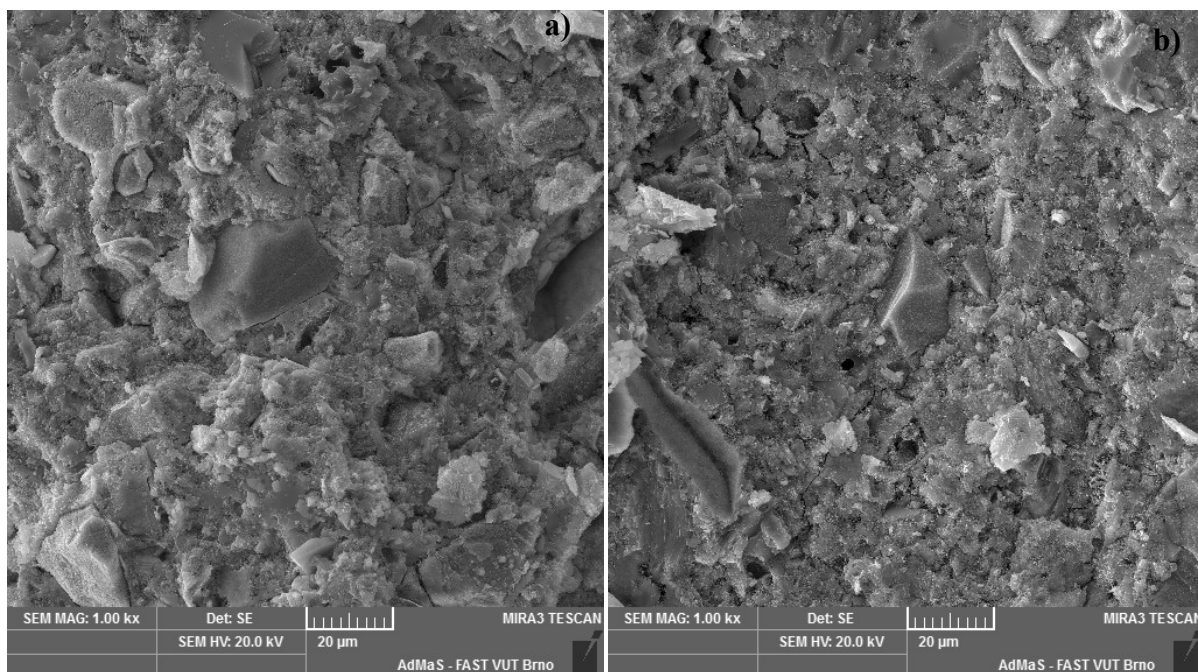
Studium mikrostruktury bylo provedeno na vybraných recepturách cementových past, které byly vybrány v návaznosti na výsledky sledovaných charakteristik po 90 dnech, uložených v laboratorním prostředí nebo podrobených zmrazovacím cyklům. Předmět studia mikrostruktury spočíval v podrobném zkoumání vybraných receptur, kdy každá vybraná receptura svým způsobem vybočovala (dobré mechanické vlastnosti nebo kolaps) mezi dosaženými hodnotami sledovaných charakteristik. Pro výzkum mikrostruktury byly aplikovány metody rastrovací elektronové mikroskopie (REM), rentgenové difrakční analýzy (RTG), diferenční termické analýzy (DTA) a vysokotlaké rtuťové porozimetrie.

5.5.1 Rastrovací elektronová mikroskopie

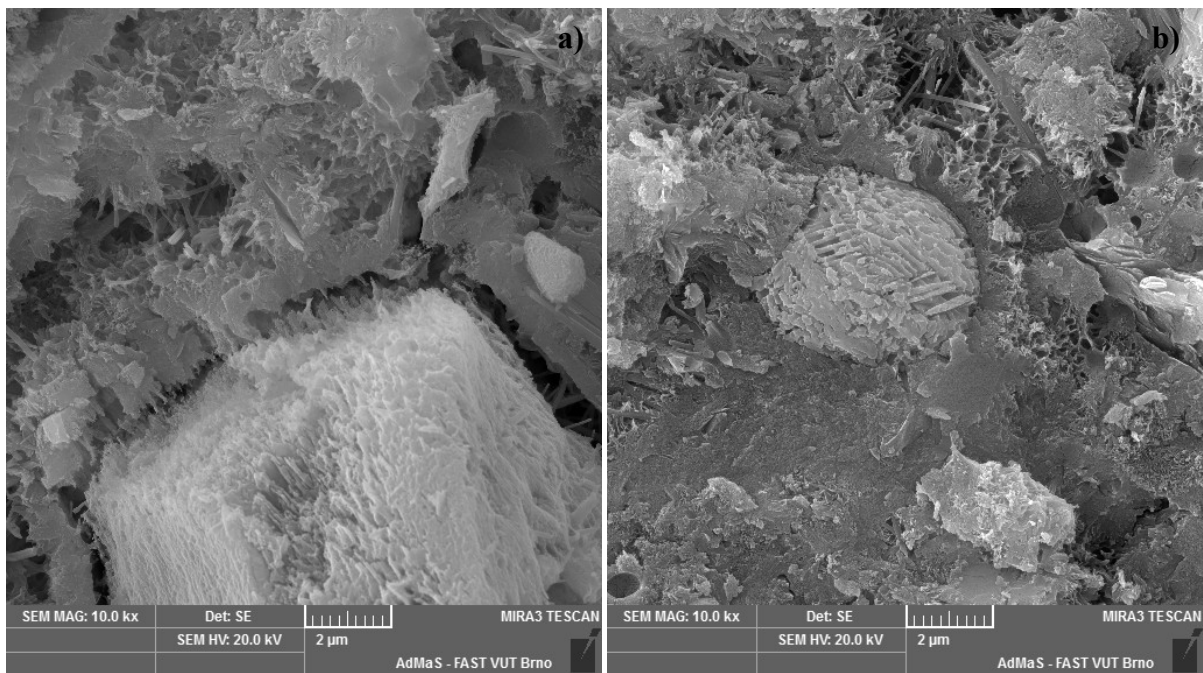
Snímky získané z rastrovací elektronové mikroskopie jsou uvedeny na Obr. č. 16 - Obr. č. 33.

Skelný recyklát

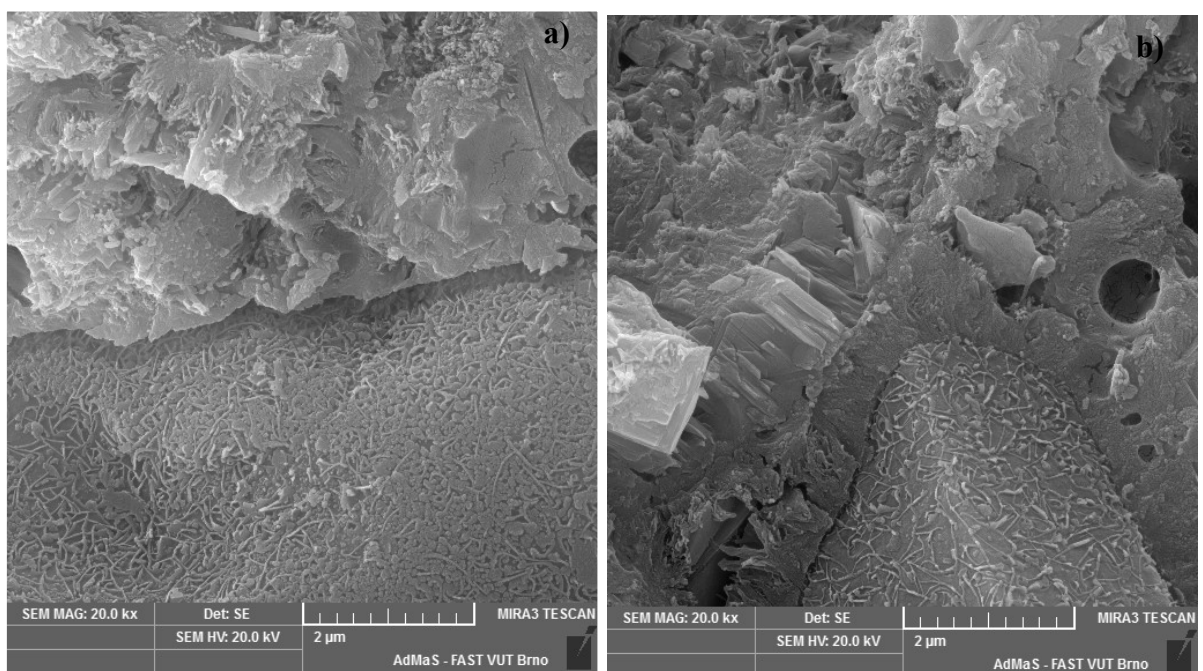
Snímky z REM cementových past obsahujících skelný recyklát jsou zobrazeny na Obr. č. 16 - Obr. č. 18.



Obr. č. 16 Snímek směsi SAE10 (a) ve struktuře hmoty je viditelné ostrohranné zrno skelného recyklátu, zabudované v matrici, (b) SAEZ10 viditelná ostrohranná zrna skelného recyklátu a hutnější struktura po ZC oproti (a), zvětšeno 1000x.



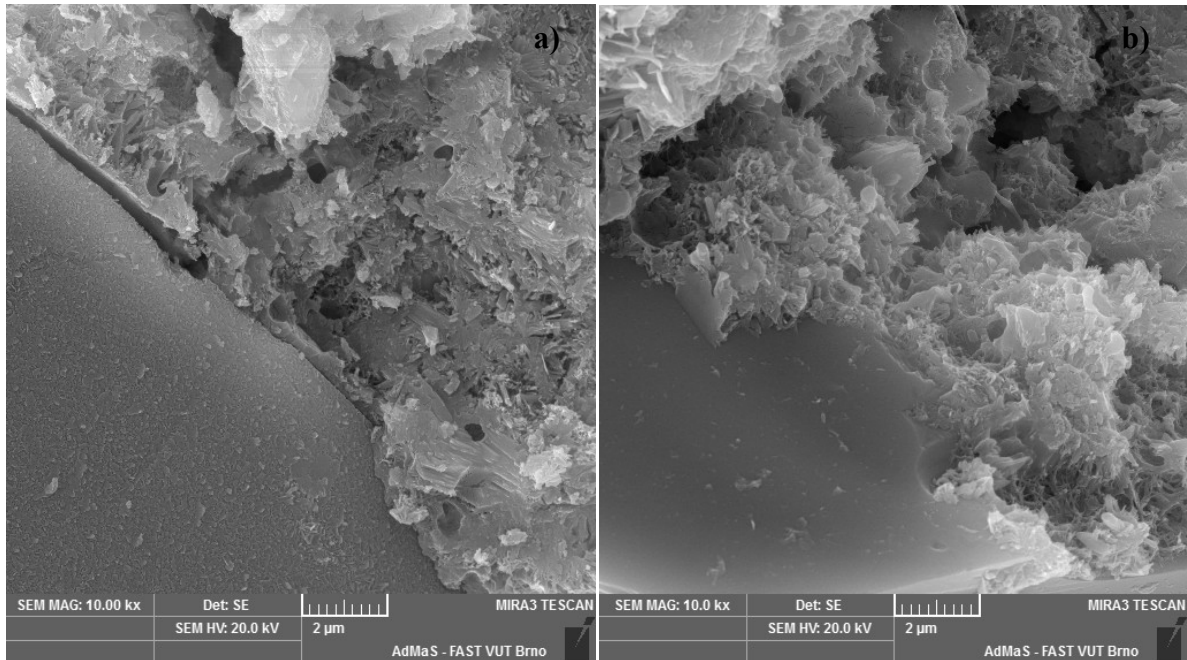
Obr. č. 17 Snímek směsi SAE10 (a) nedokonale zreagované zrno slínku, (b) SAEZ10 zreagované zrno slínku vytvářející hutnější strukturu oproti (a), zvětšeno 10 000x.



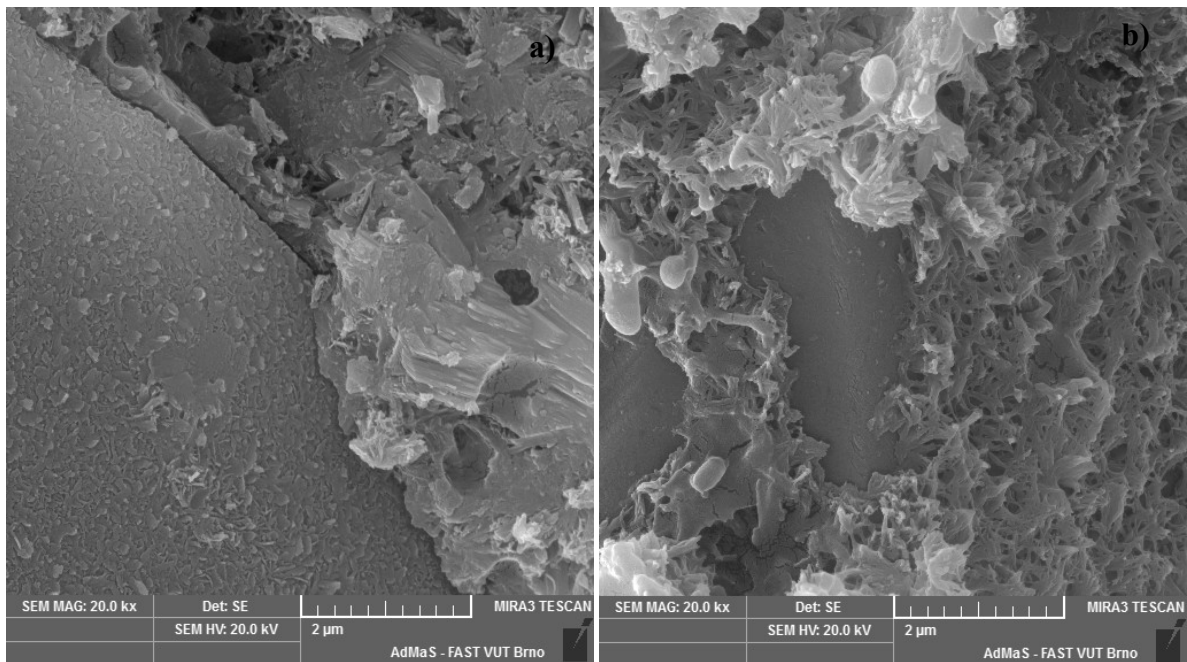
Obr. č. 18 Snímek směsi SAE10 (a) detail zrna skelného recyklátu a viditelné rozhraní mezi zrnem a matricí, (b) SAEZ10 zrno skelného recyklátu, na povrchu zrna viditelné C-S-H produkty, lépe zabudované v matrici oproti (a), zvětšeno 20 000x.

Křemenný písek

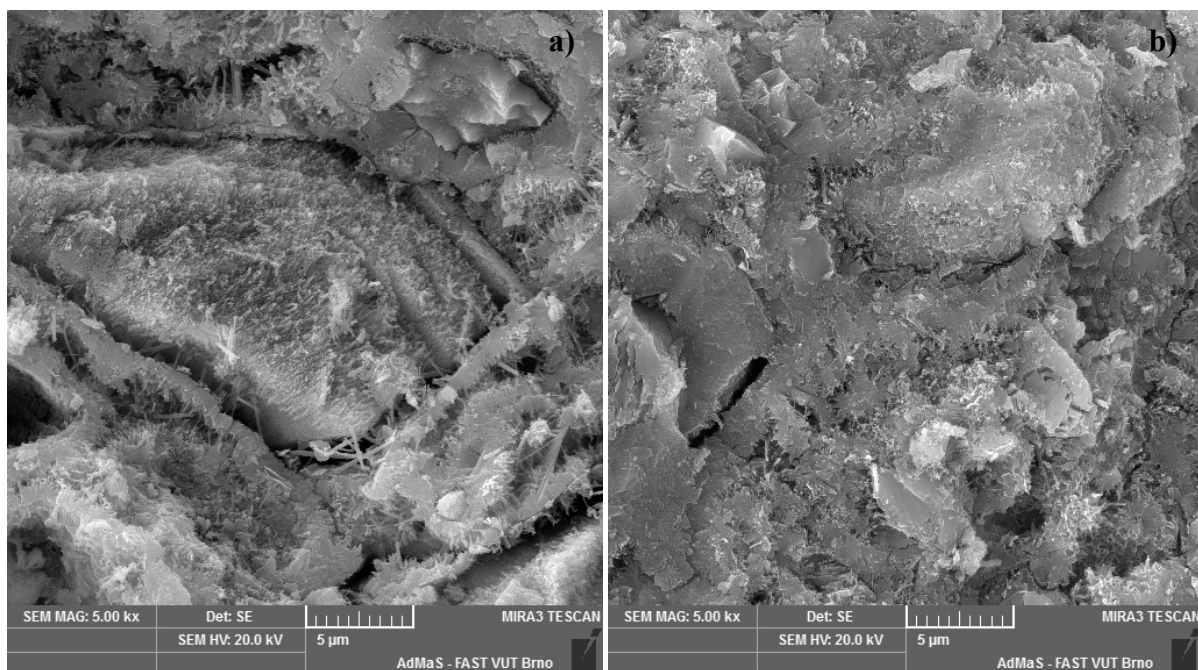
Snímky z REM cementových past obsahujících křemenný písek jsou zobrazeny na Obr. č. 19 - Obr. č. 23.



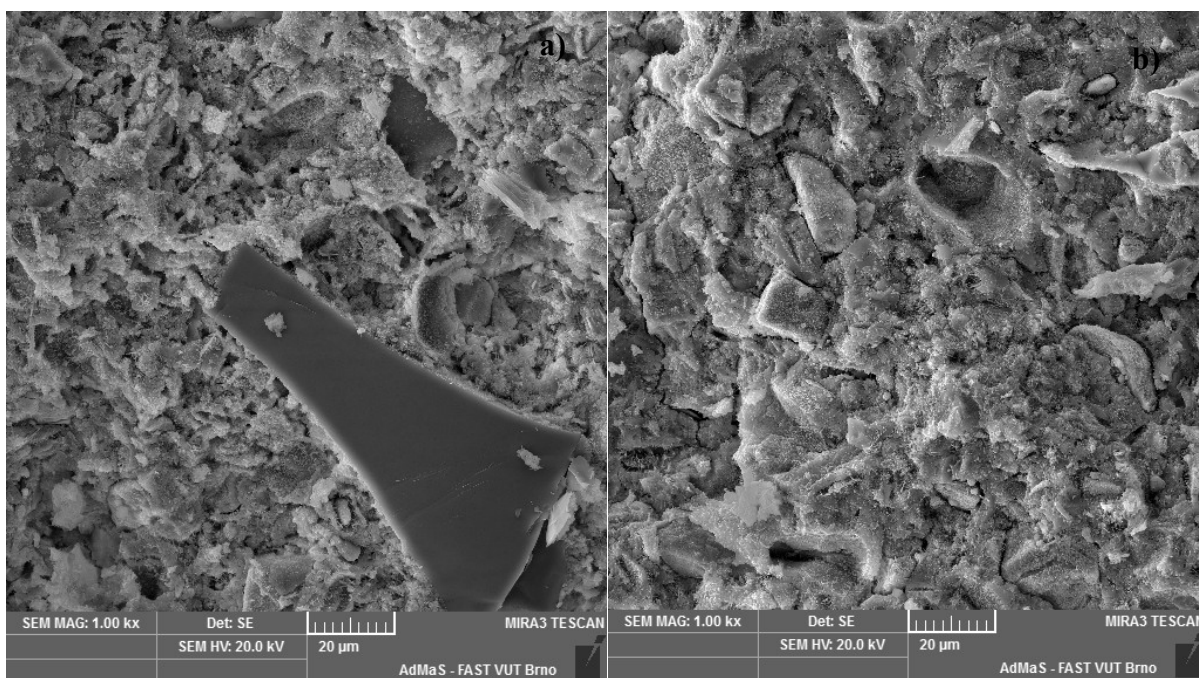
Obr. č. 19 Snímek směsi PAE10 (a) detail hrany zrna křemenného písku a cementové matrice, zrno písku lokálně porostlé C-S-H, (b) PAEZ10 zrno křemenného písku zreagovalo v prostředí hydroxidu vápenatého, zvětšení 10 000x.



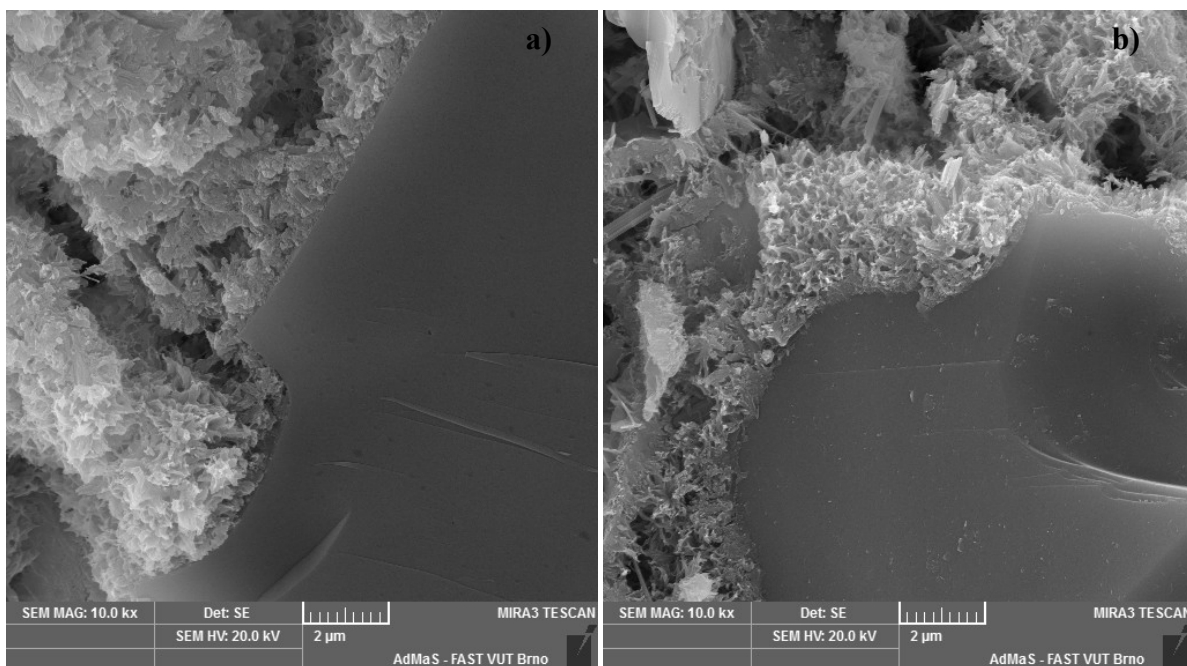
Obr. č. 20 Snímek směsi PAE10 (a) detail zrna křemenného písku lokálně porostlý produkty C-S-H, snímek (b) PAE10 povrch zrna křemenného písku téměř celý porostlý C-S-H, zvětšeno 20 000x.



Obr. č. 21 Snímek směsi PA10 (a) detail nedokonale zhydratovaného zrna slínku, (b) PAZ10 zhydratované zrna slínku po zmrazovacích cyklech (hutnější struktura matrice), zvětšeno 5000x.



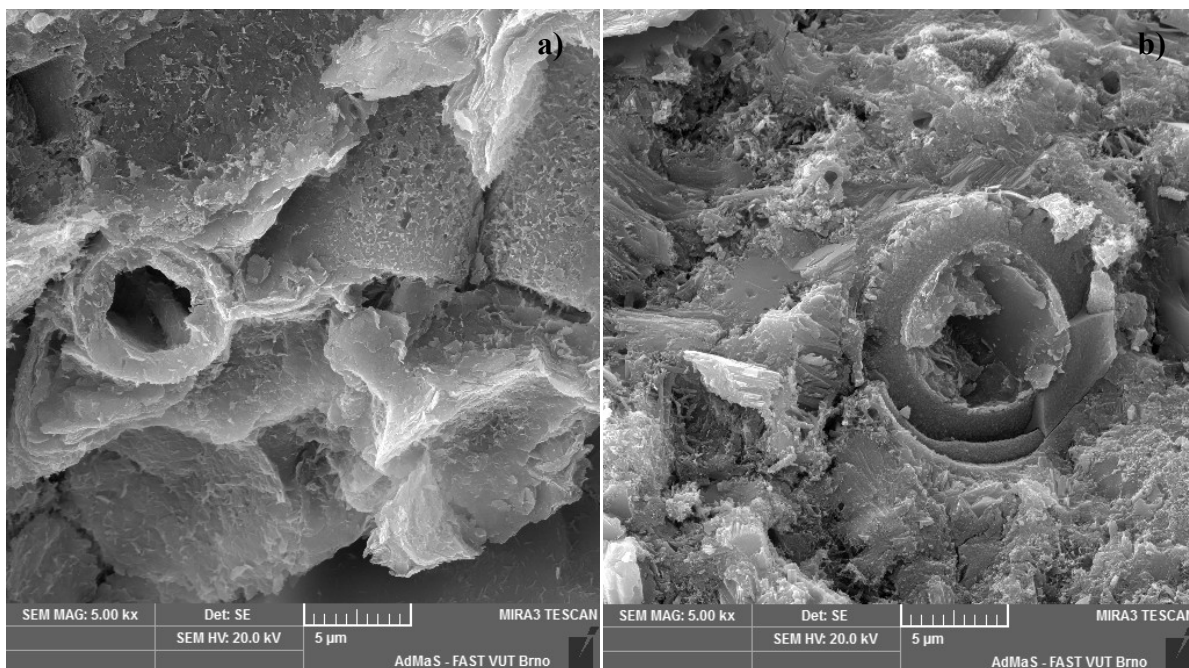
Obr. č. 22 Snímek směsi nemodifikované PA10 (a), modifikovaná směs PAE10 (b) oproti (a) více nezhydratovaných zrn slínku, zvětšeno 1000x.



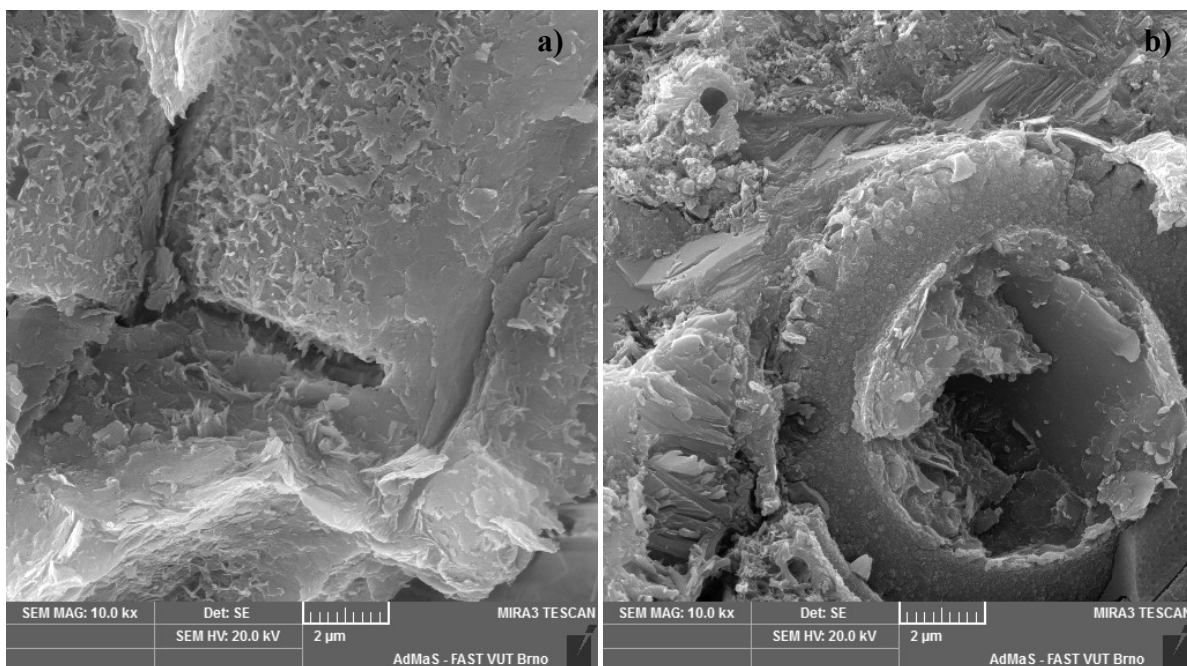
Obr. č. 23 Snímek směsi PA10 (a), PAZ10 (b) detail povrchu zrna křemenného písku porostlého produkty C-S-H, snímek (b) výraznější tvorba C-S-H fáze, zvětšeno 10 000x.

Křemelina

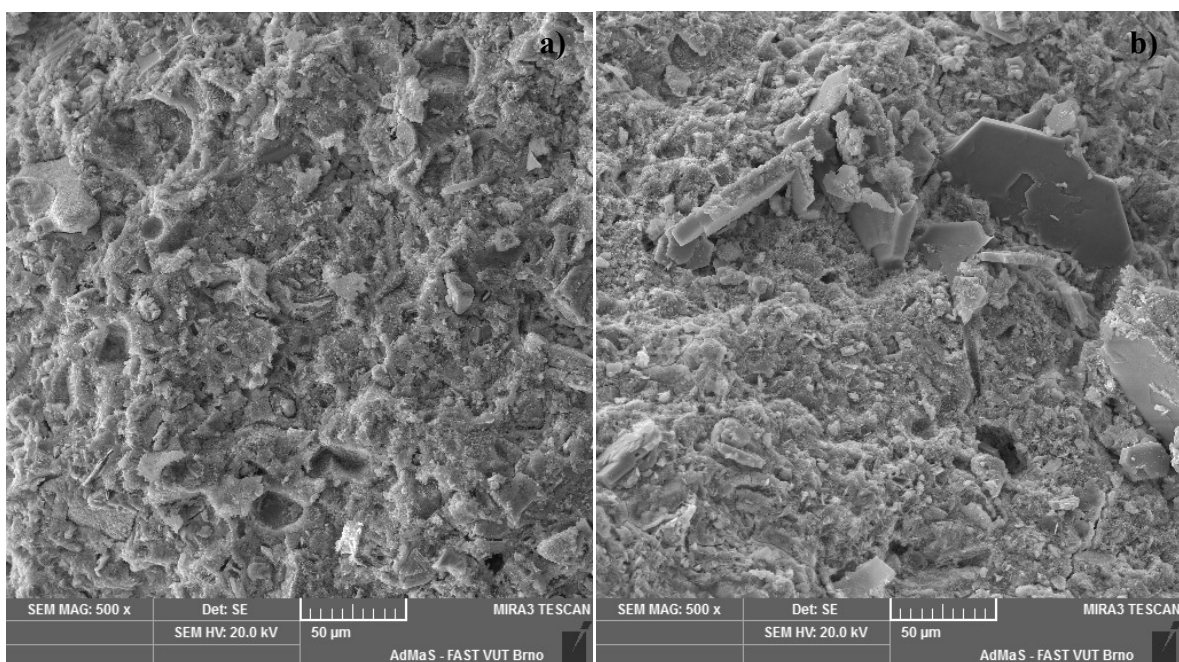
Snímky z REM cementových past obsahujících křemelinu jsou zobrazeny na Obr. č. 24 - Obr. č. 33.



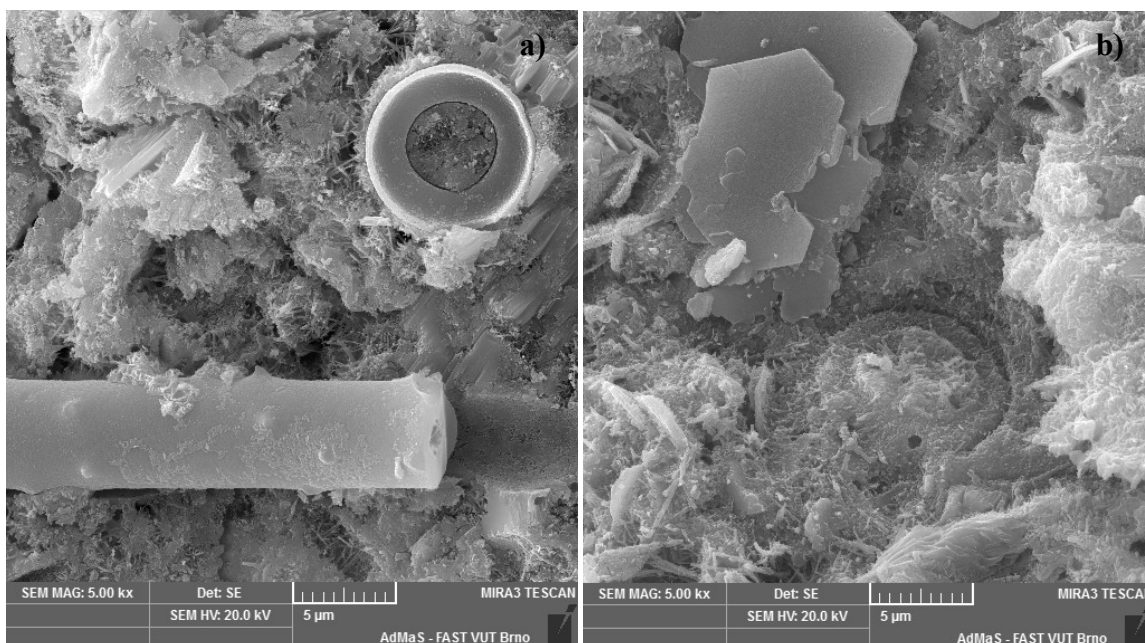
Obr. č. 24 Snímek směsi KSE10 (a) viditelný agregát schránek křemeliny „S“, snímek (b) KSEZ10 schránka křemeliny porostlá C-S-H produkty, zvětšeno 5000x.



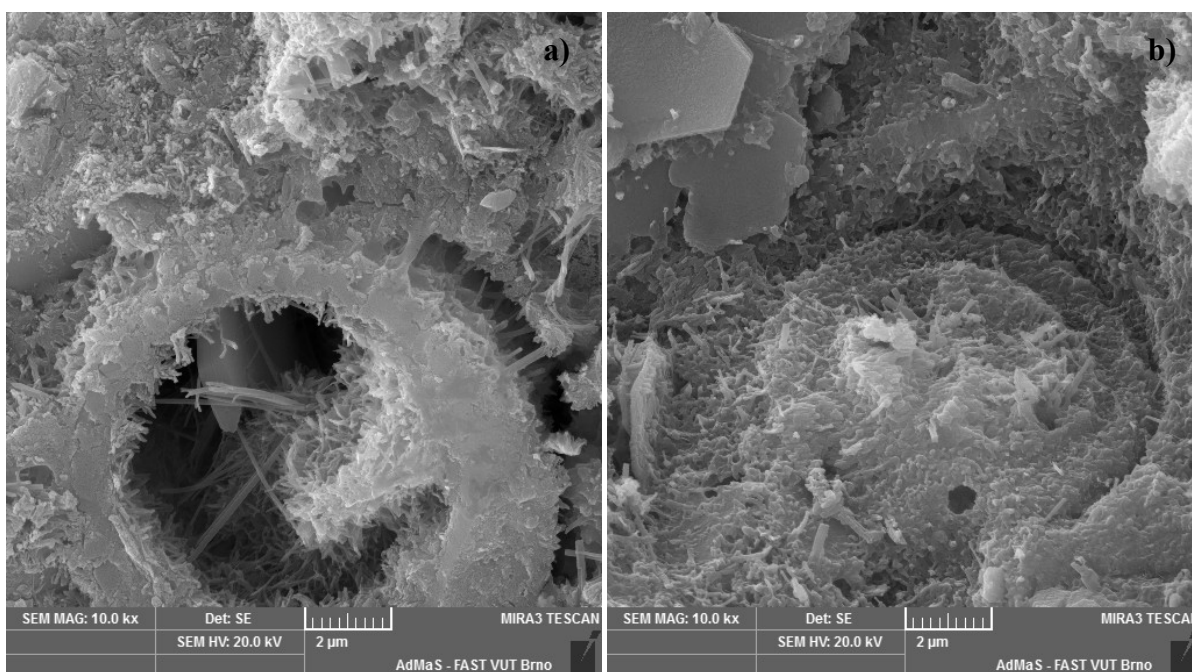
Obr. č. 25 Snímek směsi KSE10 (a), KSEZ10 (b) detail schránky křemeliny „S“ na jejichž povrchu vznikly produkty C-S-H, zvětšeno 10 000x.



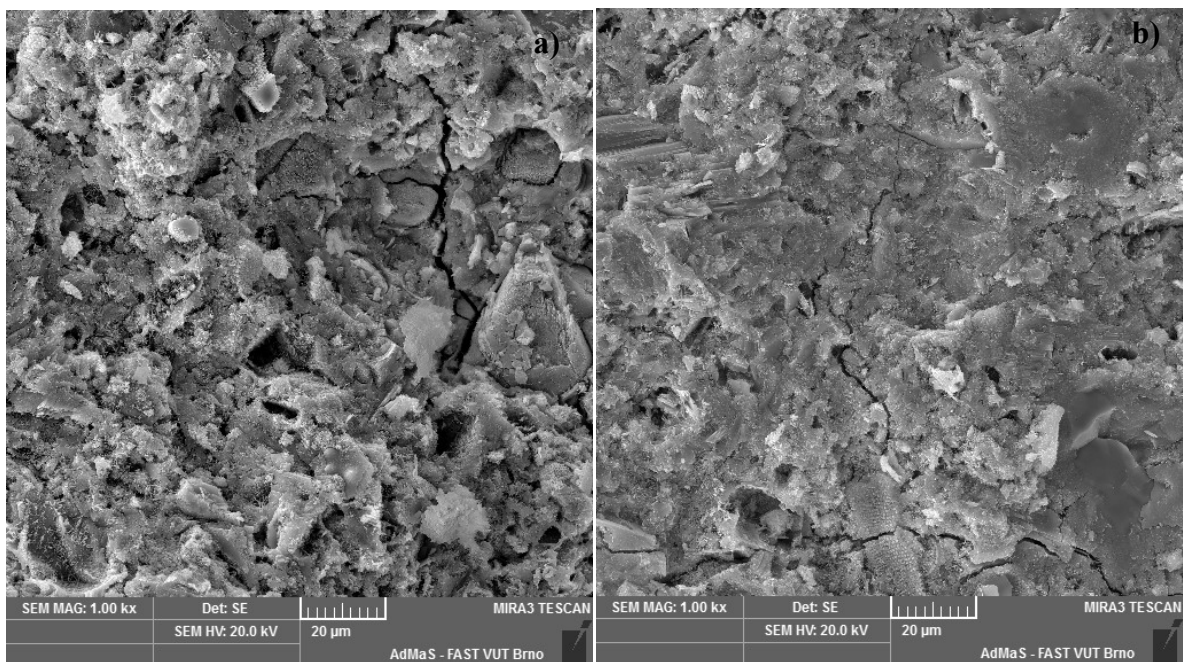
Obr. č. 26 Snímek směsi KLE10 (a) struktura matrice s křemelinou „L“, (b) KLEZ10 nárůst portlanditu (ploché destičky) po zmrazovacích cyklech, zvětšeno 500x.



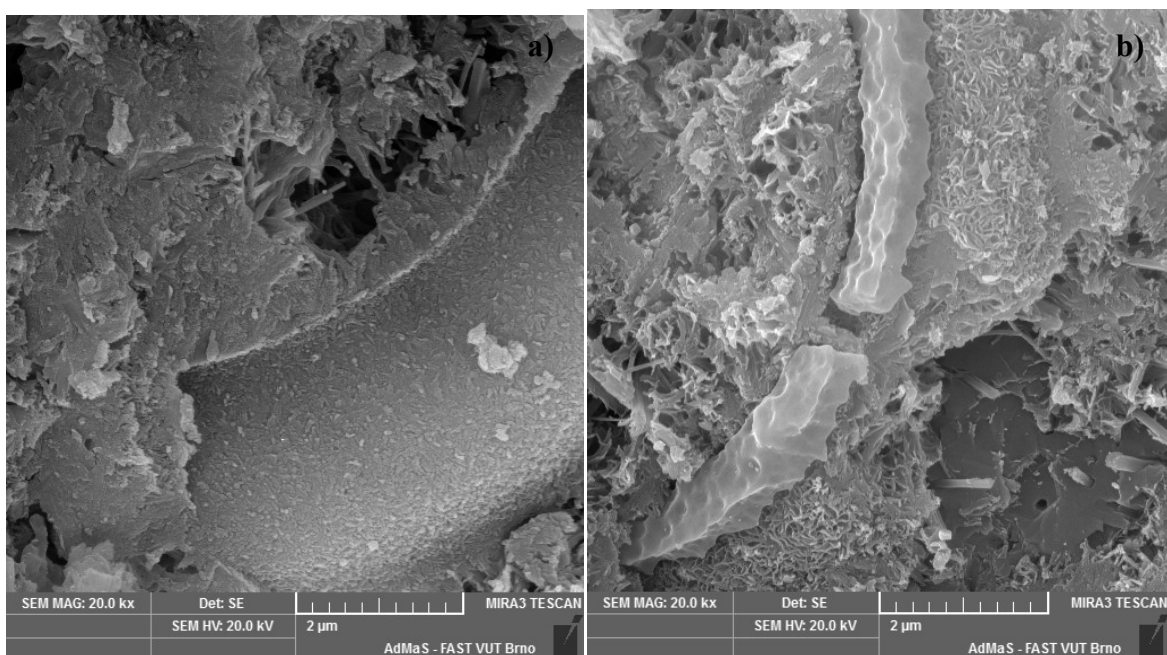
Obr. č. 27 Snímek směsi KLE10 (a) viditelné schránky křemeliny „L“, (b) KLEZ10 zreagovaná křemelina, kompletně zabudovaná do matrice a viditelné destičky portlanditu, zvětšeno 5000x.



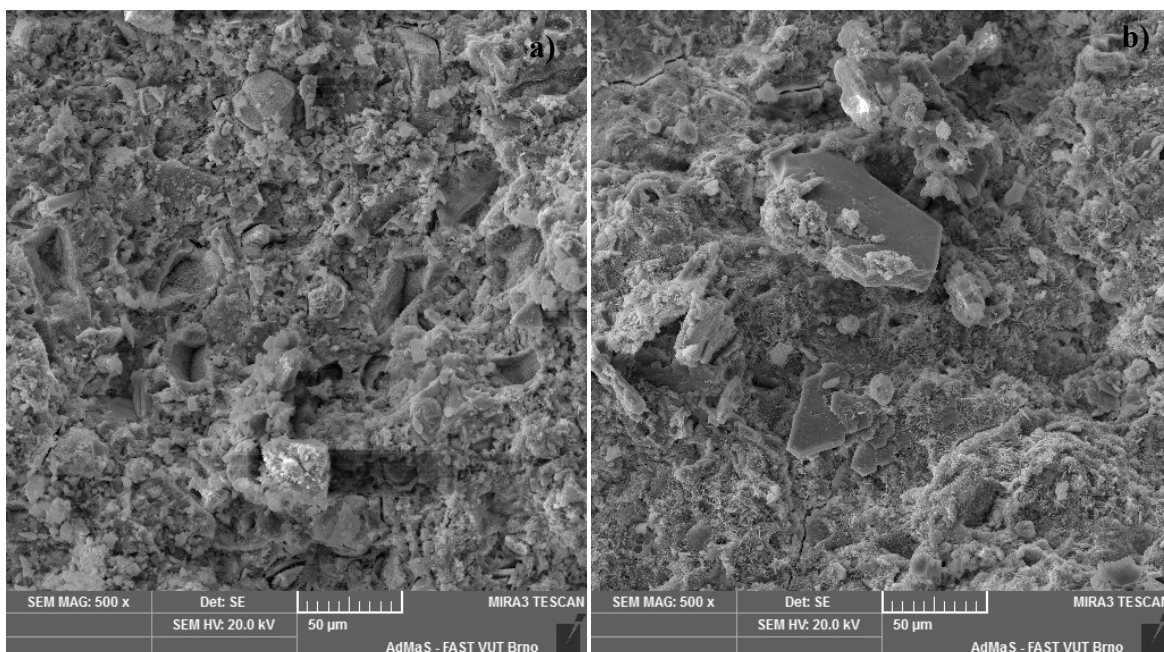
Obr. č. 28 Snímek směsi KLE10 (a) čelo schránky křemeliny „L“, viditelné jehličky ettringitu a C-S-H produkty, snímek (b) KLEZ10 po zmrazovacích cyklech zreagovaná křemelina a dále destičky portlanditu, zvětšeno 10 000x.



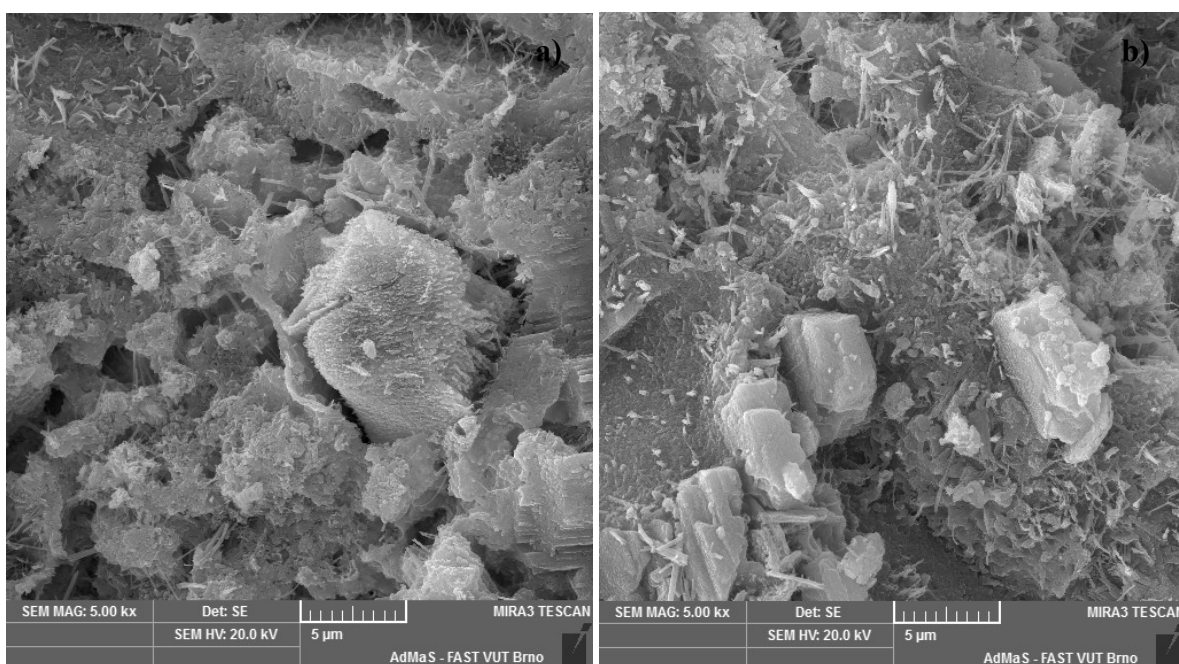
Obr. č. 29 Snímek směsi KS10 (a) poměrně porézní struktura matrice, vlivem nedokonale zreagovaných slídkových zrn, (b) KSZ10 hutnější struktura oproti (a), zvětšeno 1000x.



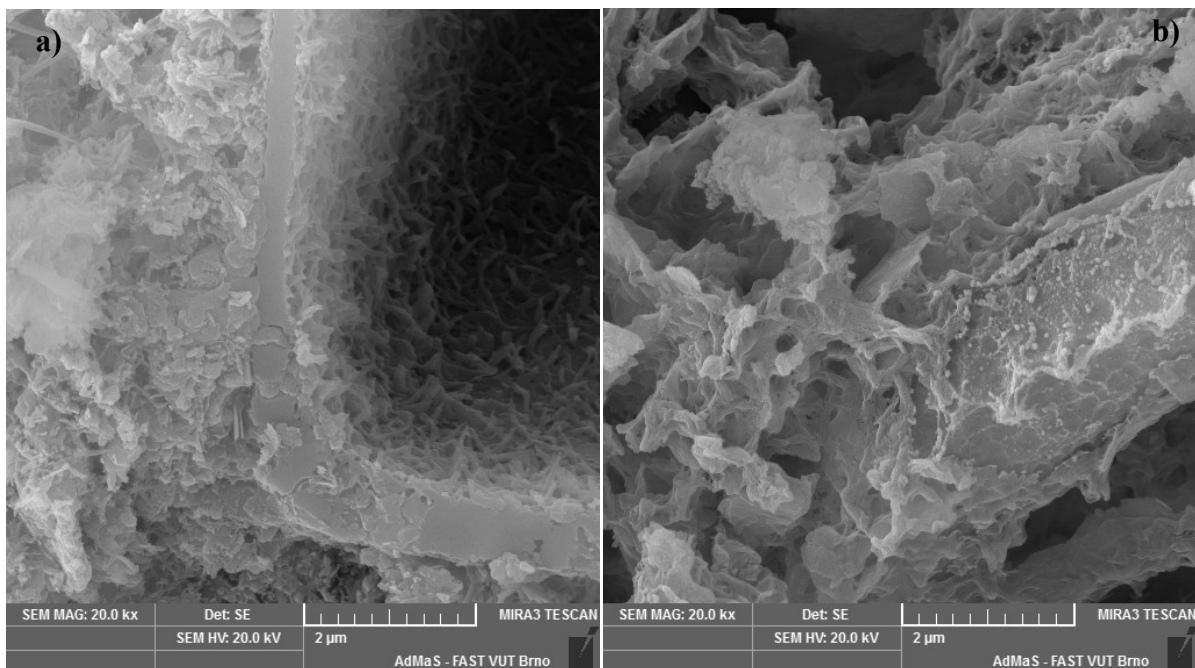
Obr. č. 30 Snímek směsi KS10 (a) rub schránky křemeliny „S“ porostlý C-S-H produkty, (b) KSZ10 schránka křemeliny zreagovala a její obrys téměř neidentifikovatelný, zvětšeno 20 000x.



Obr. č. 31 Snímek směsi KL10 (a) viditelný agregát křemeliny, (b) KLZ10 nárůst portlanditu, vzorku podrobenému zmrazovacímu cyklu, zvětšeno 500x.



Obr. č. 32 Snímek směsi KL10 (a) detail slinkového zrna a cementové matrice, (b) KLZ10 oproti (a) hutnější matrice, zvětšeno 5000x.



Obr. č. 33 Snímek směsi KL10 (a) detail rubu schránky křemeliny „L“ C-S-H produkty vznikají na vnitřní i vnější straně schránky křemeliny, (b) KLZ10 rub křemeliny značně porostlý C-S-H mnohem masivněji než u (a), zvětšeno 20 000x.

Obecně lze konstatovat, že použití redispergovatelného kopolymeru EVA má za následek jisté zpomalení hydratace cementu. Kopolymer EVA může obalovat jednotlivá cementová zrna a zabraňovat tak přístupu vody k zrnům. Snímky z rastrovací elektronové mikroskopie potvrdily, že u vzorků modifikovaných polymerem, se v matrici nacházelo více nezreagovaných zrn cementu než u vzorků bez modifikace (Obr. č. 22). Dále se ukázalo, že vlivem zmrazování a rozmrazování se do matrice vzorku dostala „nová“ volná voda a mohlo tak dojít k sekundární hydrataci nezreagovaných cementových zrn. Tento přísun volné vody a s ním spojená pokračující hydratace výrazným způsobem přispělo k vytvoření hutnější struktury cementové matrice (např. Obr. č. 17). Zmrazovací cykly měly rovněž pozitivní vliv na pucolánovou reakci s tvorbou C-S-H produktů (např. Obr. č. 19).

Snímky z rastrovací mikroskopie také posloužily ke zhodnocení schopnosti reakce jednotlivých příměsí v zásaditém prostředí cementové pasty. Z analyzovaných vzorků měla podle snímků REM nejvyšší schopnost pucolánové reakce křemelina „L“, kdy zejména po zmrazování křemelina zreagovala (Obr. č. 28). Ovšem u tohoto typu „L“ nastal po zmrazování celkový kolaps vzorku, kdy byly identifikovány destičky portlanditu (Obr. č. 26), které mohly způsobit vnitřní pnutí. U křemeliny typu „S“ a „L“ bylo potvrzeno, že se jednotlivé schránky rozsivek měly tendenci se shlukovat do agregátů (např. Obr. č. 24), tyto agregáty se vizuálně projevovaly jako bílá tečka na vzorku. Vzorky obsahující křemenný

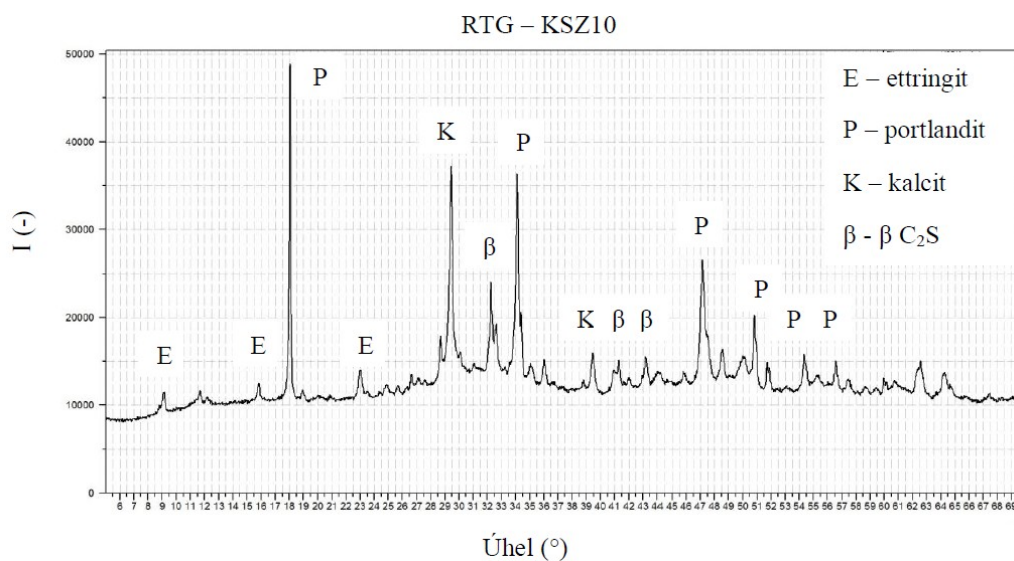
písek „A“ (frakce pod 0,063 mm) rovněž prokázaly jistou pucolánovou reakci zejména po zmrazovacích cyklech (Obr. č. 19) a na Obr. č. 20 jsou vidět vzniklé C-S-H produkty. Zkušební vzorky se skelným recyklátem „A“ (frakce pod 0,063 mm) nezaznamenaly výrazný růst C-S-H produktů (Obr. č. 18), jako tomu bylo u křemeliny nebo křemenného písku. Jednotlivá zrna skelného recyklátu byla v cementové matici identifikována jako ostrohranné částice (Obr. č. 16).

5.5.2 Rentgenová difrakční analýza

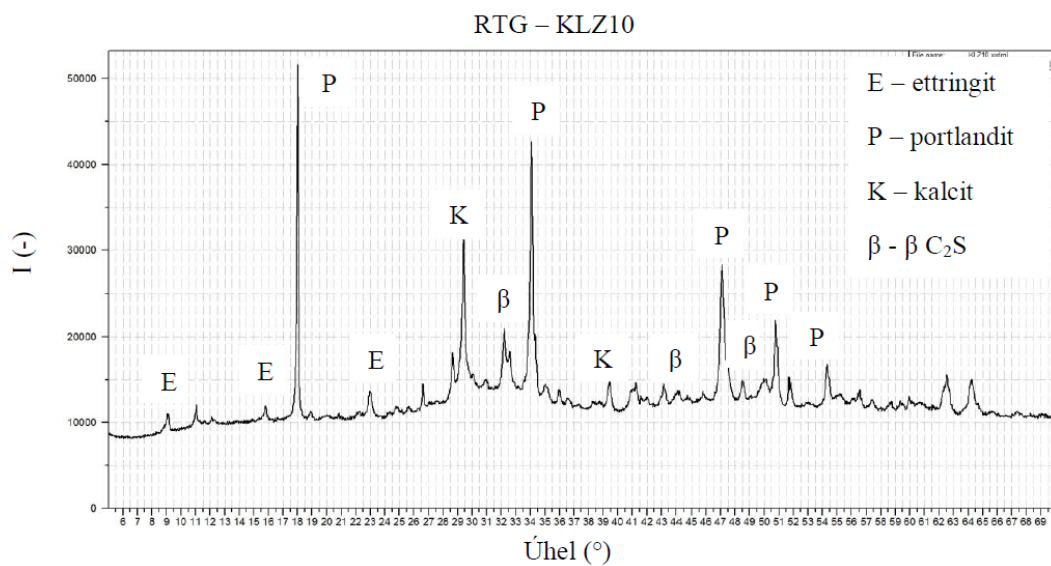
Vyhodnocené záznamy difraktogramů rentgenové difrakční analýzy je uvedeny na grafu č. 15 - č. 22.

Křemelina

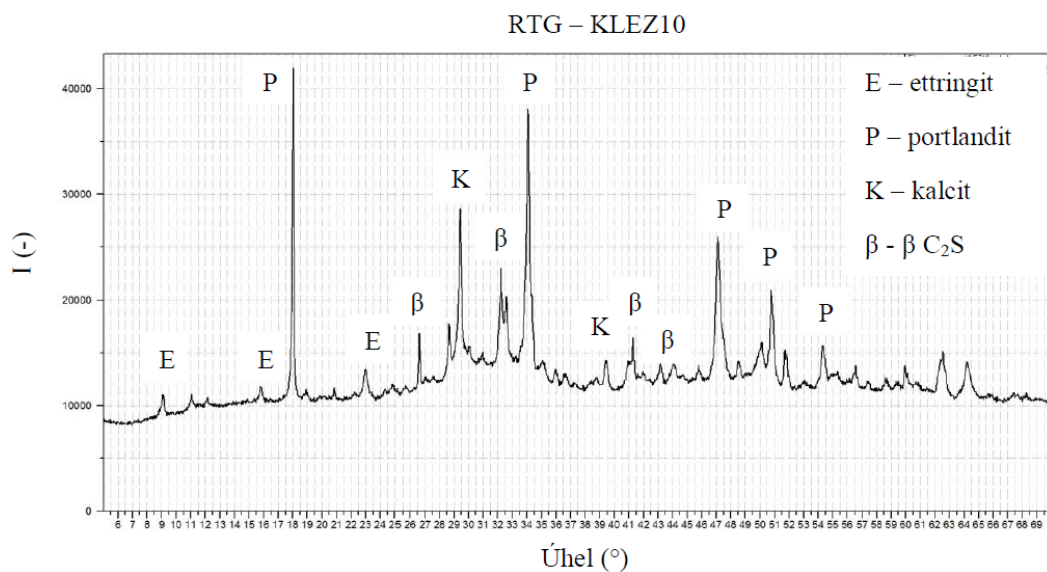
Záznamy z RTG cementových past obsahujících křemelinu jsou zobrazeny na grafu č. 15 - č. 18.



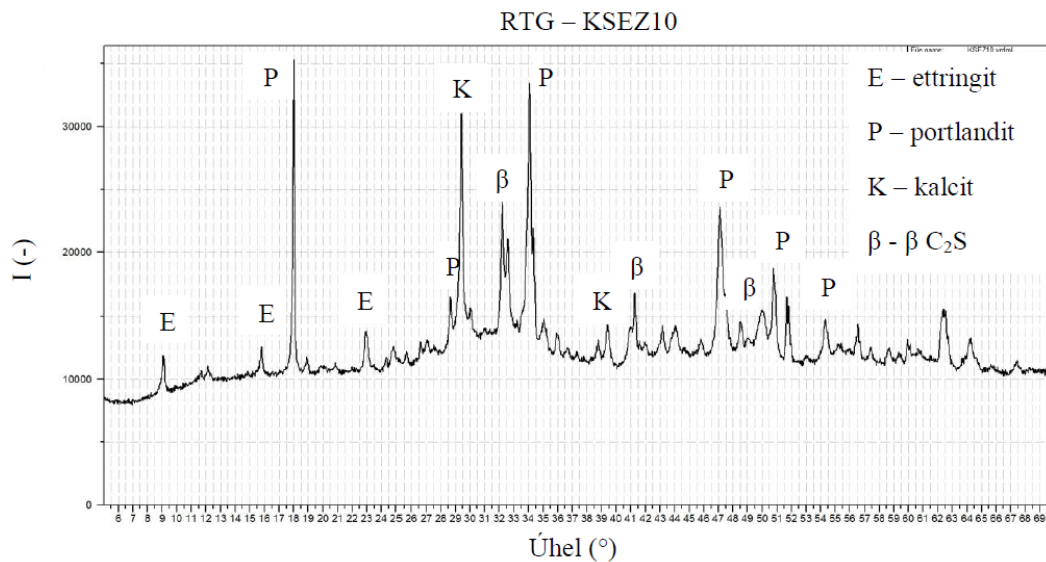
Graf č. 15 RTG difraktogram směsi KSZ10



Graf č. 16 RTG difraktogram směsi KLZ10



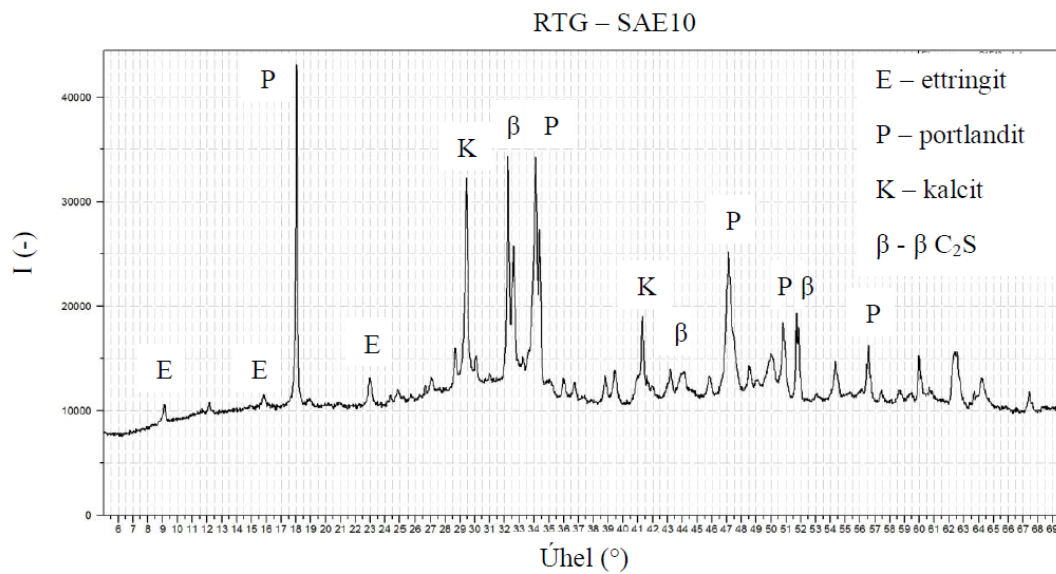
Graf č. 17 RTG difraktogram směsi KLEZ10



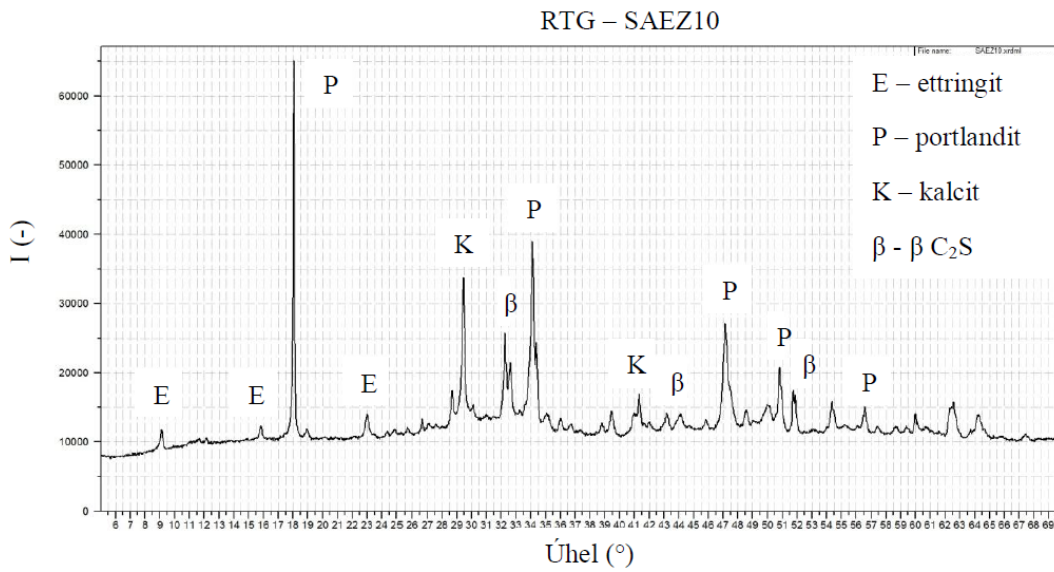
Graf č. 18 RTG difraktogram směsi KSEZ10

Skelný recyklát

Záznamy z RTG cementových past obsahujících skelný recyklát jsou zobrazeny na grafu č. 19 a grafu č. 20.



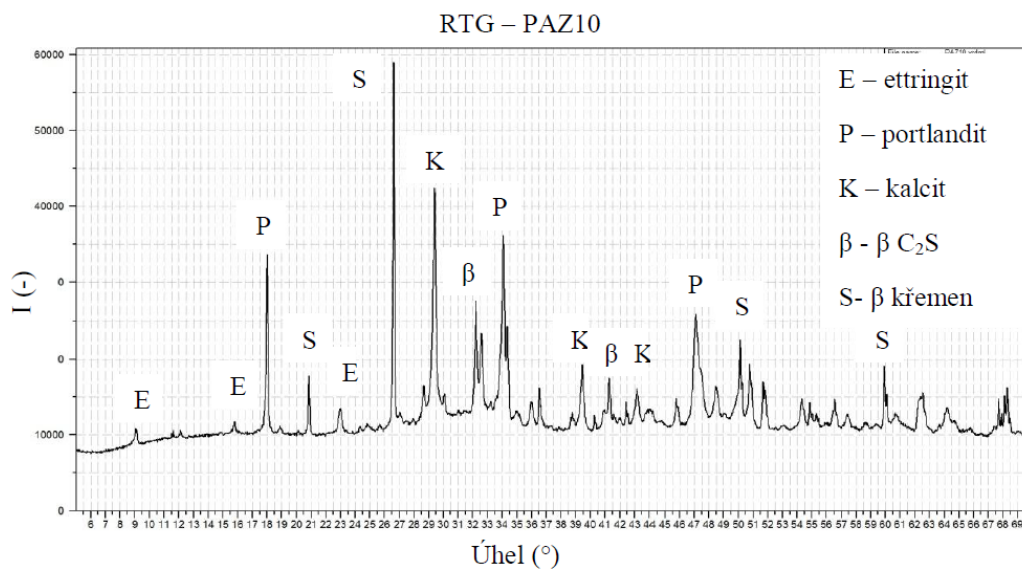
Graf č. 19 RTG difraktogram směsi SAE10



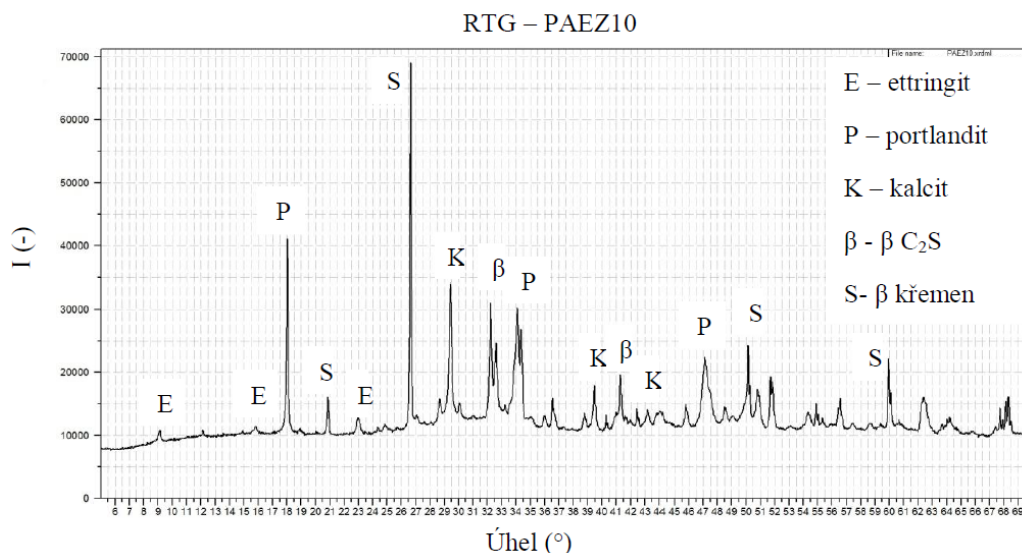
Graf č. 20 RTG difraktogram směsi SAEZ10

Křemenný písek

Záznamy z RTG cementových past obsahujících křemenný písek jsou zobrazeny na grafu č. 21 a grafu č. 22.



Graf č. 21 RTG difraktogram směsi PAZ10

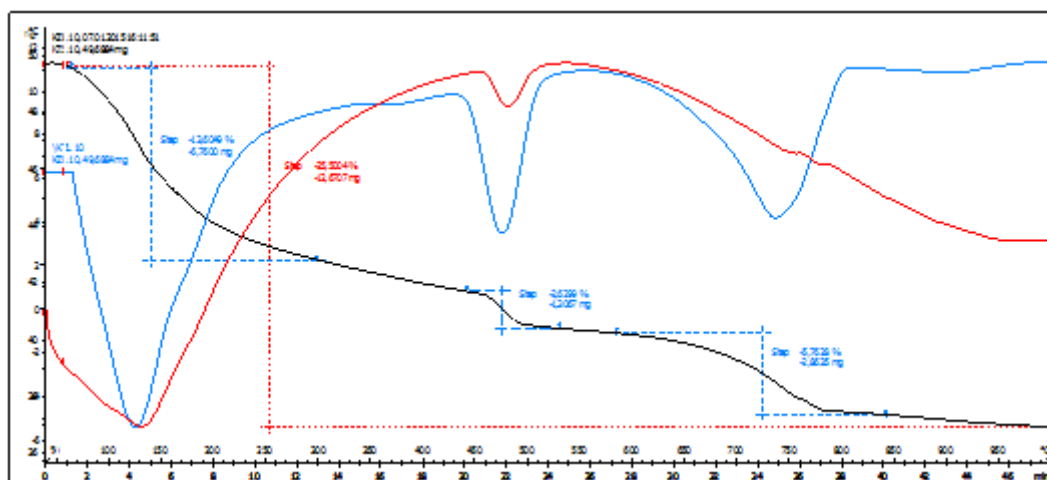


Graf č. 22 RTG difraktogram směsi PAEZ10

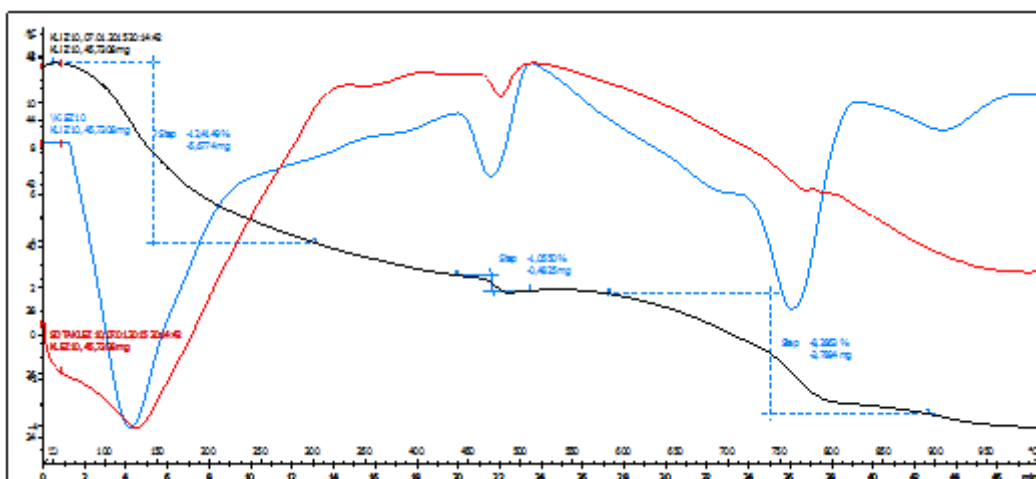
Na základě vyhodnocených difraktogramů lze konstatovat, že jednotlivé záznamy se mineralogicky liší s typem přidané příměsi. Prakticky totožné mineralogické složení bylo indikováno u křemeliny „S“ (Graf č. 15), „L“ (Graf č. 16) a skelného recyklátu „A“ (Graf č. 19), kdy byl zjištěn minerál portlandit, kalcit, ettringit a β C₂S. V difraktogramu křemenného písku „A“ (Graf č. 21) byly, kromě zmíněných minerálů u křemeliny a skelného recyklátu, navíc zjištěny intenzivní píky β křemenu, který je v písku obsažen.

5.5.3 Diferenční termická analýza

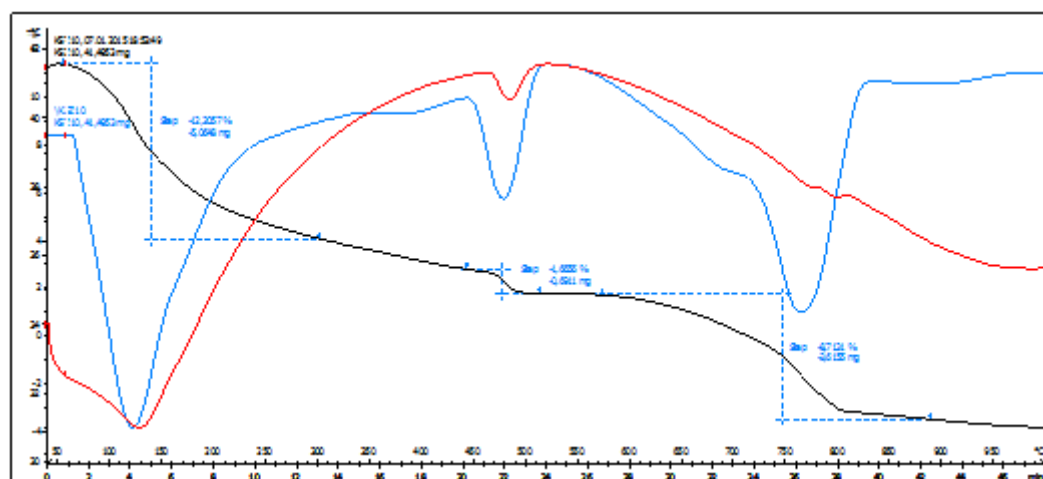
Vyhodnocené záznamy DTA jsou zobrazeny na Obr. č. 34 - Obr. č. 41, v Tab. č. 37 jsou uvedeny výsledky hmotnostních úbytků a hmotnostních obsahů hmot, v grafu č. 23 jsou znázorněny hmotnostní úbytky sledovaných past.



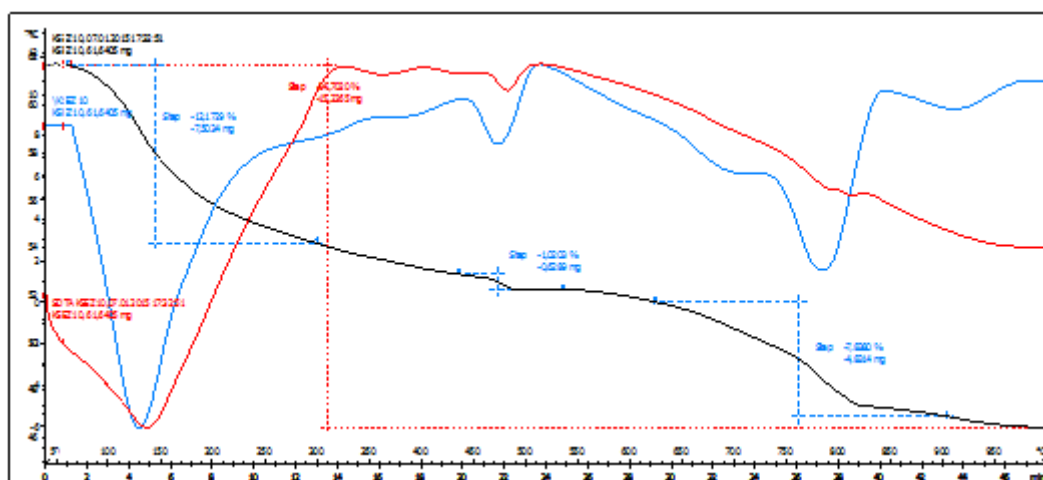
Obr. č. 34 DTA záznam směsi KLZ10



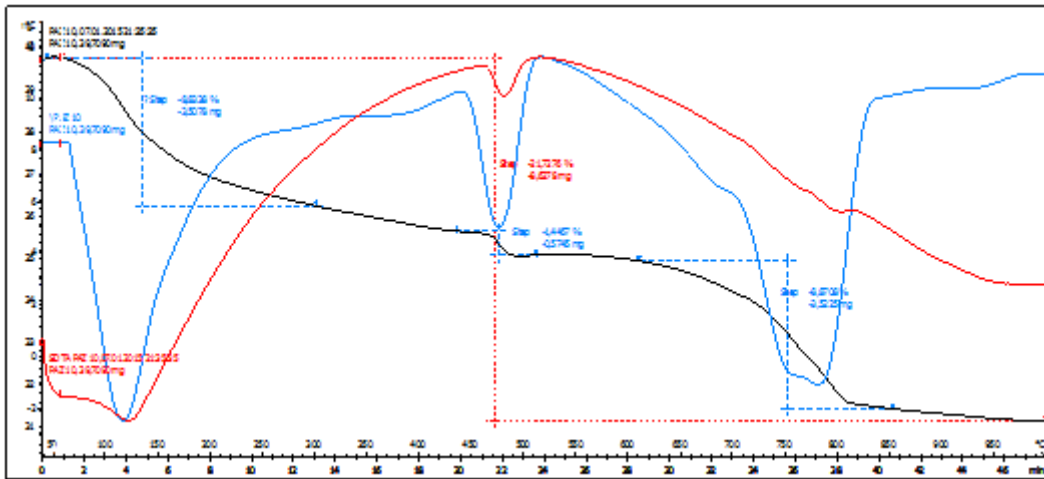
Obr. č. 35 DTA záznam směsi KLEZ10



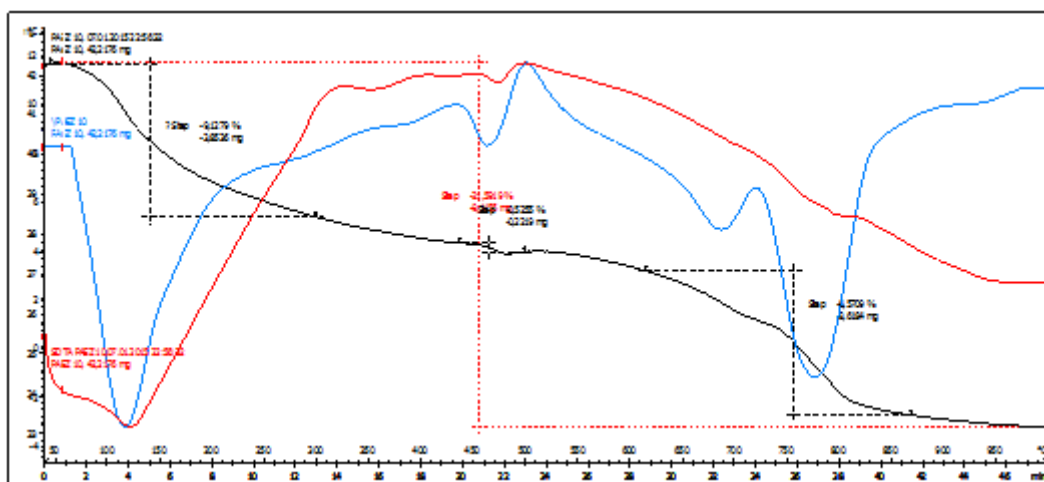
Obr. č. 36 DTA záznam směsi KSZ10



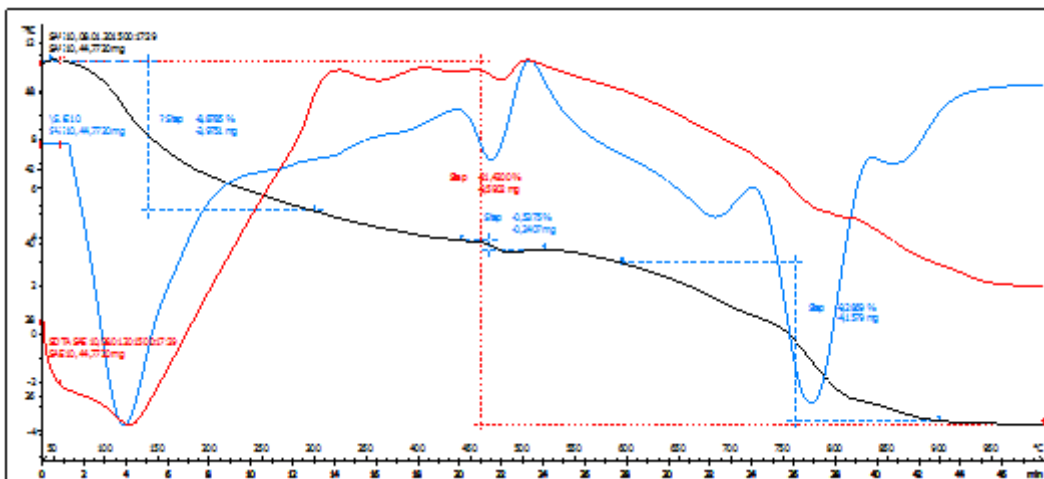
Obr. č. 37 DTA záznam směsi KSEZ10



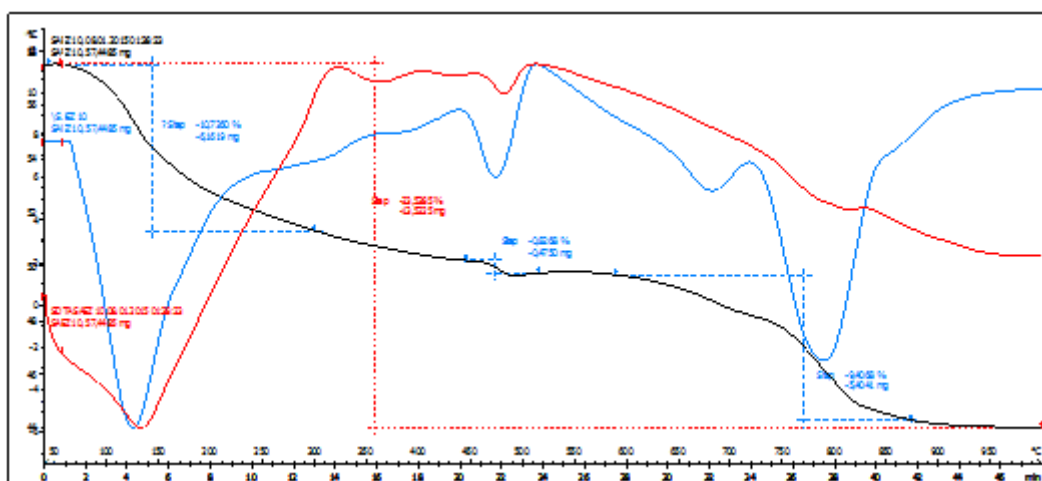
Obr. č. 38 DTA záznam směsi PAZ10



Obr. č. 39 DTA záznam směsi PAEZ10



Obr. č. 40 DTA záznam směsi SAE10



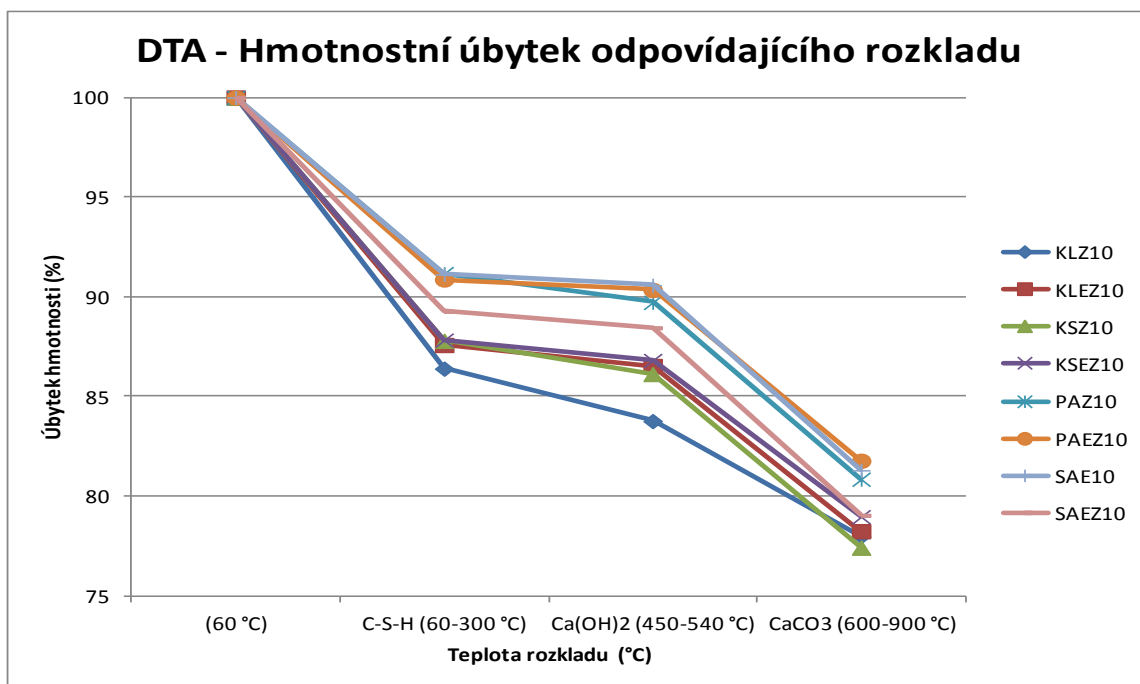
Obr. č. 41 DTA záznam směsi SAEZ10

V záznamech DTA byly sledovány reakce a hmotnostní úbytky ve hmotě s příměsí křemelinou „L“ a „S“, křemenného písku „A“ a skelného recyklátu „A“. Teplotní rozklady minerálů byly vždy doprovázeny endotermickou reakcí při určité teplotě spojenou s úbytkem hmotnosti. U všech vzorků byly indikovány tři základní reakce, tj. rozklad C-S-H (60 – 300 °C), Ca(OH)_2 (450 – 540 °C) a CaCO_3 (600 – 900 °C). U past modifikovaných kopolymerem EVA se přítomnost polymerní přísady projevila endotermickou reakcí začínající při teplotě 320 °C. Z DTA záznamů je zřejmé, že nejen pucolánově aktivní příměsí, ale také kopolymer EVA měl vliv na pokles množství portlanditu vzniknuvšího ve hmotě. Dále byl kromě C-S-H produktů a Ca(OH)_2 zjištěn také obsah CaCO_3 , který v pastě vznikl v důsledku karbonatace (Tab. č. 37).

Tab. č. 37 DTA Hmotnostní úbytky a hmotnostní obsah Ca(OH)_2 a CaCO_3 ve hmotě

| Označení záměsi | Hmotnostní úbytek odpovídající rozkladu [%] | | | Hmotnostní obsah [%] | |
|-----------------|---|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| | C-S-H [%] | Ca(OH)_2 [%] | CaCO_3 [%] | Ca(OH)_2 [%] | CaCO_3 [%] |
| KLZ10 | 13,6049 | 2,6299 | 5,7628 | 10,8118 | 13,0973 |
| KLEZ10 | 12,4149 | 1,055 | 8,2863 | 4,3372 | 18,8325 |
| KSZ10 | 12,2057 | 1,6656 | 8,7131 | 6,8475 | 19,8025 |
| KSEZ10 | 12,1729 | 1,0203 | 7,838 | 4,1946 | 17,8136 |
| PAZ10 | 8,8338 | 1,4467 | 8,8708 | 5,9475 | 20,1609 |
| PAEZ10 | 9,1279 | 0,5255 | 8,5709 | 2,1604 | 19,4793 |
| SAE10 | 8,8785 | 0,5375 | 9,2869 | 2,2097 | 21,1066 |
| SAEZ10 | 10,726 | 0,8268 | 9,4068 | 3,3991 | 21,3791 |

V první části Tab. č. 37 jsou uvedeny hodnoty procentuálního hmotnostního úbytku z navážky vzorku při zahřátí na určitou teplotu, které odpovídal rozklad určitého minerálu. Ve druhé části Tab. č. 37 jsou uvedeny hodnoty procentuálního hmotnostního obsahu minerálů v pastě, které byly dopočítány podle molárních hmotností rozkládajícího se minerálu. Největší množství portlanditu bylo zjištěno u pasty KLZ10, nejvyšší hmotnostní obsah kalcitu vykazovala pasta SAEZ10.



Graf č. 23 DTA hmotnostní úbytky odpovídajících rozkladů

Graf č. 23 je vyjádřením procentuálních hmotnostních úbytků vzorků past podrobených analýze DTA. Ukázalo se, že nejvyšší hmotnostní úbytek při rozkladu C-S-H produktů, byl zjištěn ve hmotě s příměsí křemeliny „L“.

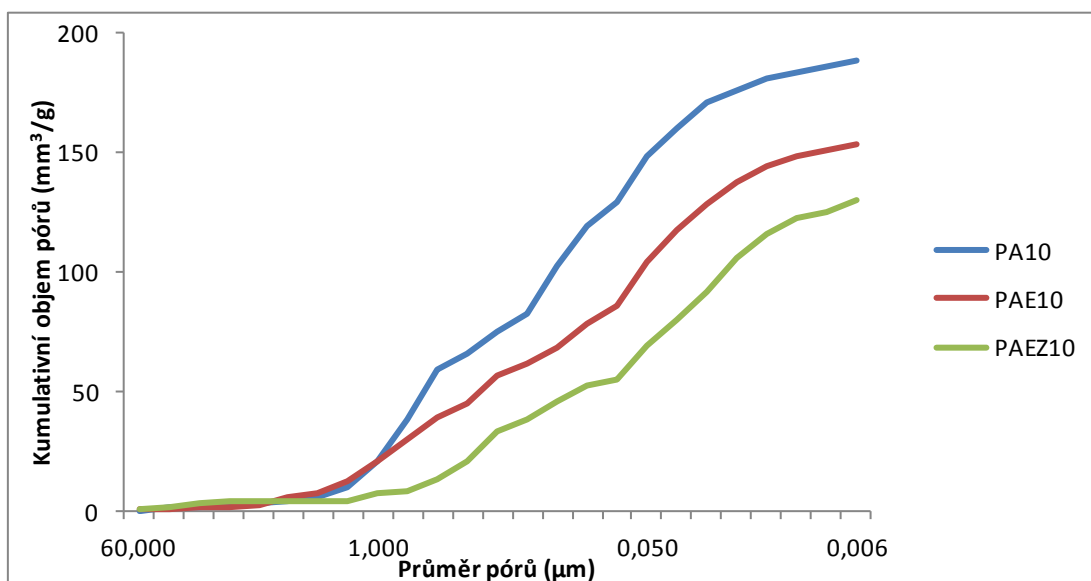
5.5.4 Vysokotlaká rtuťová porozimetrie

Hodnoty získané zkouškou vysokotlaké rtuťové porozimetrie jsou uvedeny v Tab. č. 38 a v grafu č. 24.

Tab. č. 38 Výsledky stanovení pórovitosti

| Označení záměsi | Celkový objem pórů [mm ³ /g] | Celková plocha pórů [m ² /g] | Objemová hmotnost [g/cm ³] | Měrná hmotnost [g/cm ³] | Celková pórovitost [%] |
|-----------------|---|---|--|-------------------------------------|------------------------|
| PA10 | 188,2 | 11,3513 | 1,6856 | 2,4685 | 31,71562 |
| PAE10 | 153,4 | 12,6076 | 1,7412 | 2,3756 | 26,70483 |
| PAEZ10 | 130,6 | 16,5564 | 1,8011 | 2,3553 | 23,52991 |

V Tab. č. 38 jsou hodnoty stanovení pórovitosti past obsahující jemný křemenný písek. Z výsledků je vidět, že objem pórů poklesl po zmrazovacích cyklech a logicky tak narostla celková objemová hmotnost. Nižší pórovitost pasty PAEZ10, oproti PA10 a PAE10, ukazuje i Graf č. 24, kde je vidět nejnižší objem pórů ve vzorku s velikostí nad 0,050 μm.



Graf č. 24 Kumulativní objem pórů cementových past PA10, PAE10 a PAEZ10

5.6 Etapa VI: Další zkoušky vybraných hmot

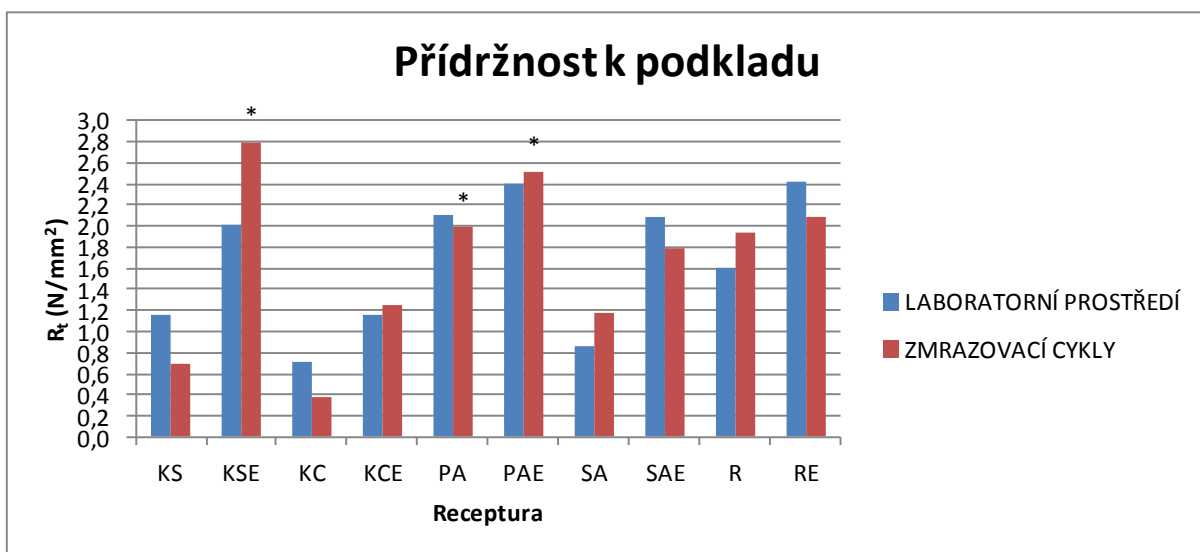
Materiály pro další zkoušení mechanických vlastností malt byly vybrány na základě výsledků Etap I až V. Hlavní kritéria výběru sestávala z posouzení pucolánové aktivity příměsi (Chapelleho test) a z dalších dosažených výsledků. Vybrané pucolánové příměsi tvořily náhradu vždy 25 % cementu, plnivo tvořil normalizovaný písek (CEN EN 196-1) a polymerní přísada EVA byla dávkována jako 3 % ze suché složky.

Výsledky stanovených vlastností referenčních malt, dále malt s přidavkem křemeliny „S“, křemeliny „C“, křemenného písku „A“ a skelného recyklátu „A“ jsou uvedeny v Tab. č. 39 a vyjádřeny grafem č. 25 – č. 28, složení záměsí je zobrazeno Tab. č. 29 - Tab. č. 32.

Tab. č. 39 Výsledky stanovených vlastností malt s příměsí křemeliny „S“, křemeliny „C“, křemenného písku „A“ a skelného recyklátu „A“ po 90 dnech uložení v laboratorním prostředí a 25 zmrazovacích cyklech

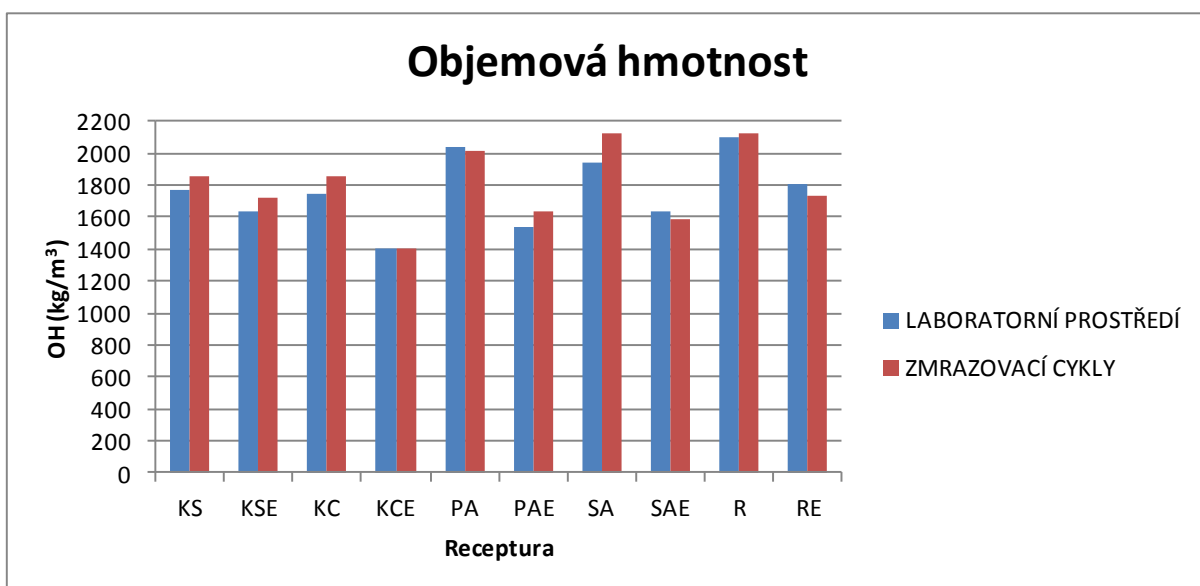
| Označení záměsi | Přídržnost k podkladu R_t [N/mm ²] | Objemová hmotnost OH [kg/m ³] | Pevnost v tahu za ohybu R_f [N/mm ²] | Pevnost v tlaku R_c [N/mm ²] |
|-----------------|--|---|--|--|
| KS | 1,2 | 1770 | 4,5 | 15,8 |
| KSE | 2,0 | 1630 | 8,2 | 20,3 |
| KC | 0,7 | 1740 | 6,2 | 16,9 |
| KCE | 1,2 | 1400 | 5,3 | 8,9 |
| PA | 2,1* | 2040 | 9,7 | 36,6 |
| PAE | 2,4* | 1540 | 6,9 | 14,6 |
| SA | 0,9 | 1940 | 9,1 | 32,5 |
| SAE | 2,1 | 1640 | 7,9 | 18,5 |
| R | 1,6 | 2100 | 9,5 | 39,0 |
| RE | 2,4 | 1810 | 10,2 | 25,2 |
| KSZ | 0,7 | 1850 | 3,2 | 20,3 |
| KSEZ | 2,8* | 1720 | 6,0 | 16,3 |
| KCZ | 0,4 | 1860 | 4,5 | 19,1 |
| KCEZ | 1,2 | 1400 | 4,5 | 8,4 |
| PAZ | 2,0 | 2020 | 7,1 | 35,9 |
| PAEZ | 2,5 | 1640 | 5,7 | 12,6 |
| SAZ | 1,2 | 2130 | 7,0 | 29,1 |
| SAEZ | 1,8 | 1590 | 5,4 | 11,2 |
| RZ | 1,9 | 2130 | 8,6 | 56,0 |
| REZ | 2,1 | 1730 | 6,9 | 18,7 |

* došlo k porušení v podkladu



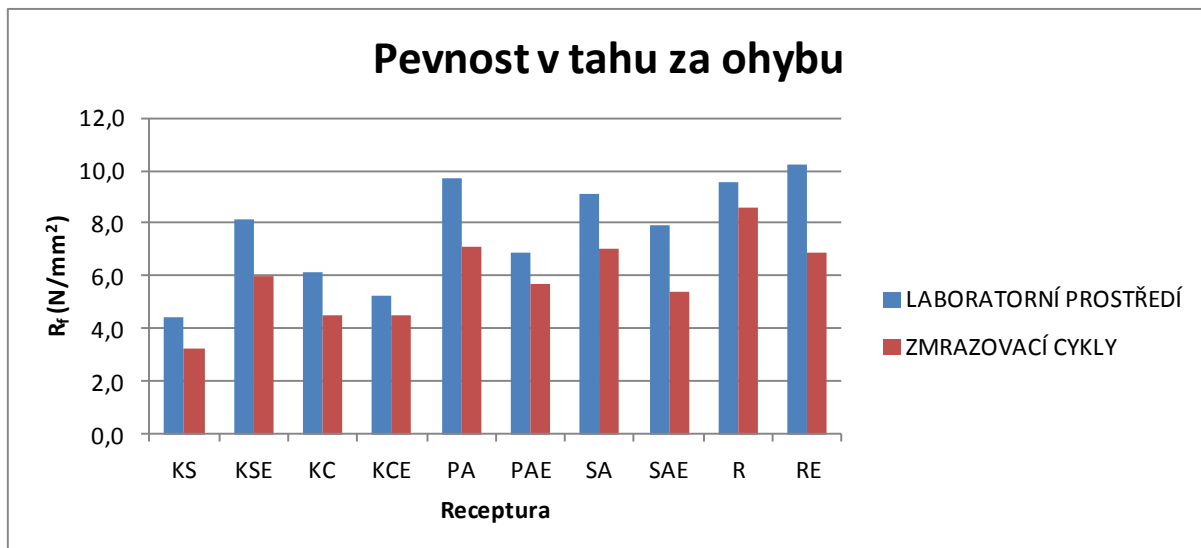
Graf č. 25 Přidržnost k podkladu malt s příměsí křemeliny typu „S“, křemeliny „C“, křemenného písku „A“ a skelného recyklátu „A“ v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Získané výsledky přidržnosti malt k podkladu (Graf č. 25) potvrdily zlepšení tohoto parametru při použití kopolymeru EVA. Vyšší hodnoty přidržnosti než referenční malta měla malta obsahující křemelinu „S“ a křemenný písek „A“, přičemž k nárůstu došlo po zmrazovacích cyklech. Skutečné hodnoty přidržností, u posledně zmíněných příměsí, mohly být ještě vyšší, jelikož při zkoušce došlo k porušení v podkladu tvořeném betonovou deskou (označeno hvězdičkou).



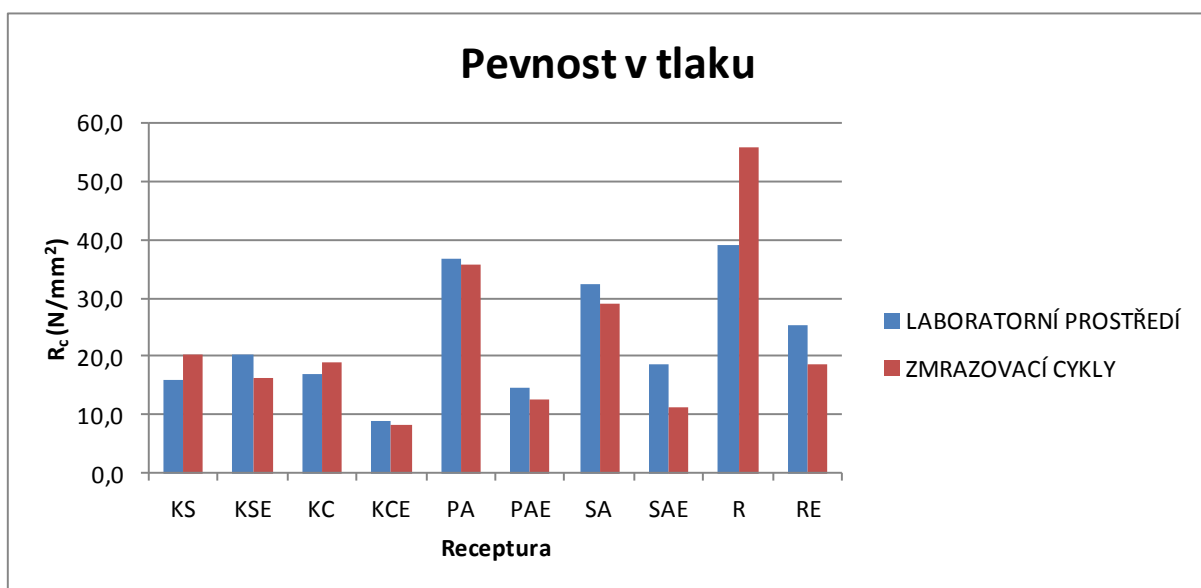
Graf č. 26 Objemová hmotnost malt s příměsí křemeliny typu „S“, křemeliny „C“, křemenného písku „A“ a skelného recyklátu „A“ v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Pokles objemové hmotnosti (Graf č. 26) byl zaznamenán u malt modifikovaných kopolymerem EVA, který způsoboval celkové vylehčení hmoty. Snížení objemové hmotnosti, oproti referenčním maltám, zapříčinil i samotný typ použité příměsi, jak tomu bylo např. u křemeliny „C“.



Graf č. 27 Pevnost v tahu za ohybu malt s příměsí křemeliny typu „S“, křemeliny „C“, křemenného písku „A“ a skelného recyklátu „A“ v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Pokles pevnosti v tahu za ohybu byl u všech malt zaznamenán po zmrazovacích cyklech (Graf č. 27). Malty s křemenným pískem „A“ a mletým skelným recyklátem „A“ dosáhly podobných hodnot jako referenční malty. U malty s křemelinou „S“ byl pozorován nárůst pevnosti v tahu za ohybu po modifikaci kopolymerem EVA.

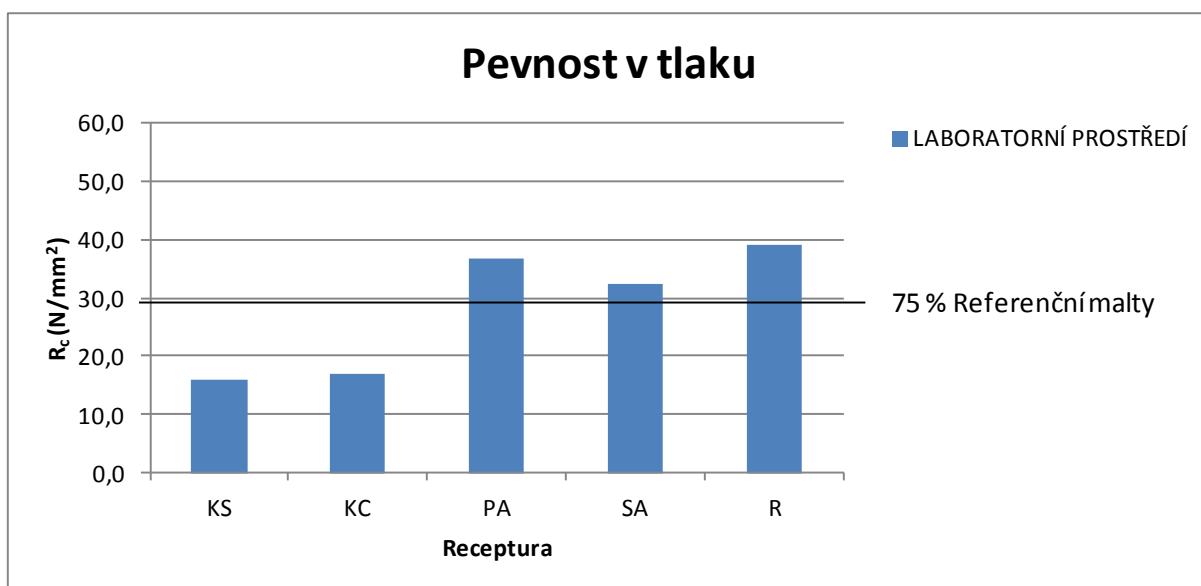


Graf č. 28 Pevnost v tlaku malt s příměsí křemeliny typu „S“, křemeliny „C“, křemenného písku „A“ a skelného recyklátu „A“ v laboratorním prostředí (90 dní) a po 25 zmrazovacích cyklech

Referenčním pevnostem v tlaku vzorků uložených v laboratorním prostředí, se přiblížily nemodifikované malty s křemenným pískem „A“ a mletým skelným recyklátem „A“ (Graf č. 28). Pokles pevnosti v tlaku byl zřetelný u modifikovaných malt, kdy vlivem použití kopolymeru EVA došlo k vylehčení hmoty a vzniku poréznější mikrostruktury. K dalšímu snížení pevností v tlaku došlo po zmrazovacích cyklech.

Index aktivity

Zhodnocením indexu aktivity, lze ověřit pucolánovou aktivitu příměsi. Jelikož byly příměsi dávkovány podle ČSN EN 196-5: Část 5: Zkoušení pucolanitivy pucolánových cementů, byla pro hodnocení použita metoda zkoušení z normy ČSN 72 2071:2000. Malta s přídatkem příměsi splňuje požadavky v případě, že dosáhne minimálně 75% pevnosti v tlaku referenční malty, princip viz kapitola 1.3.4.2. Posouzeny jsou malty bez přísady (kopolymer EVA), vyjádřením výsledků je Graf č. 29. Norma ČSN 72 2071:2000 se aplikuje na malty obsahující popílky, avšak vzhledem k množství studií zabývajících se maltami s náhradou cementu popílkem, tak bylo rozhodnuto, že se v praktické části toto posouzení aplikuje i na příměsi použité v diplomové práci.



Graf č. 29 Index aktivity

Při porovnání pevností v tlaku malt s pucolánově aktivními materiály s výsledky referenční malty (Graf č. 29), bylo zjištěno, že požadavkům normy ČSN 72 2071:2000 vyhověla malta s příměsí křemenného písku „A“ a mletého skla „A“.

6 Diskuze a shrnutí výsledků

Ucelený souhrn výsledků jednotlivých etap je rozdělen do dvou základních kategorií, na cementové pasty a malty s pucolánově aktivními přísadami. Vzájemným porovnáním jednotlivých receptur z hlediska sledovaných vlastností nebo studia mikrostruktury bude vyjádřen potenciál využití třech přísad, křemeliny, mletého skla a křemenného písku.

6.1 Cementové pasty s pucolánově aktivními přísadami

6.1.1 Chování cementových past v čerstvém stavu

Při sledování chování cementových past v čerstvém stavu bylo zjištěno, že aplikovaný kopolymer nebo konkrétní pucolánová přísada může výrazným způsobem ovlivnit zpracovatelnost směsi nebo zvýšit sklony k segregaci a množství vody potřebné k dosažení požadované zpracovatelnosti.

Optimální zpracovatelnost byla u všech receptur určována jako rozlité na střešacím stolku (22 ± 2 mm), což umožnilo sledování chování cementových past v čerstvém stavu. U všech záměsí, bez ohledu na druh přísady, se ukázalo, že ke zlepšení zpracovatelnosti docházelo vždy po přidání polymerního aditiva EVA. V souladu se studií Betioliho [11], kde autor popisuje plastifikační účinek kopolymeru EVA, jež obaluje cementová zrna a snižuje tak mezi nimi povrchové napětí, tak i v praktické části této práce prokázal kopolymer svůj plasticizující účinek. Jeho použitím se výrazně snížilo množství vody pro optimální zpracovatelnost (např. pasta KC10 měla o 10 % vyšší vodní součinitel než pasta KCE10), oproti pastám bez polymeru. Modifikací kopolymerem EVA byl u některých směsí pozorován stabilizační efekt. Například pasta obsahující křemenný písek „A“ měla v čerstvém stavu tendenci segregovat, avšak modifikovaná pasta při použití stejné dávky i typu přísady, již sklony k segregaci nevykazovala. Podobné chování, jako u křemenného písku „A“, bylo možno sledovat i u modifikované pasty se skelným recyklátem „A“.

Každá přísada se v čerstvé směsi chovala odlišným způsobem. Odlišnost od chování ostatních past byla sledována zejména u křemeliny typu „C“. Pro dosažení optimální konzistence bylo při 20% dávce křemeliny „C“ z m_c nutno použít vůbec nejvyššího množství vody, možnosti použitelnosti křemeliny „C“ v praxi dále snižuje i její výrazná segregace ve směsi. Další typy křemeliny, tedy „L“ a „S“, působily problémy při dávkování přísady do pasty. Křemeliny typu „L“ a „S“ nebylo možno ve směsi rovnoměrně rozptýlit a tvořily početné lokální agregáty. V případě použití křemenného písku „A“ a skelného recyklátu „A“

docházelo u modifikovaných směsí k mírnému provzdušnění vlivem kopolymeru EVA. Ovšem z celkového hlediska zpracovatelnosti lze křemenný písek i skelný recyklát považovat za příměsí, jež neinklinovaly k segregaci a pro praktické použití jsou, z hlediska zpracovatelnosti, ze všech odzkoušených příměsí nejlépe vyhovující.

6.1.2 Etapa I A: Ověření vlastností použitých materiálů

První etapa byla rozdělena na část „A“ a „B“. V etapě označené písmenem „A“ bylo úkolem ověření vlastností surovin, jež byly následně použity do cementových past a malt jako pucolánově aktivní příměsí. Charakterizace vlastností příměsí proběhla prostřednictvím laboratorních zkoušek. Pro pucolánové příměsí je klíčové zejména jejich chemické složení a pucolánová aktivita a jemnosti mletí. Při chemickém rozboru byl sledován zejména procentuální podíl SiO_2 , téměř 100% složení z SiO_2 měl podle očekávání křemenný písek, 90% hranici podílu SiO_2 přesáhla i křemelina „C“. Nejvyšší pucolánovou aktivitu vykazovala křemelina typu „C“ (kap. 2.5), avšak vysokou pucolánovou aktivitu měl i mletý skelný recyklát „A“ (kap. 2.7).

6.1.3 Etapa I B: Referenční záměsí

Úkolem etapy I „B“ bylo stanovení 90 denních pevnostních charakteristik referenční pasty připravené z cementu CEM I 42,5 R, aby byly následně porovnány se vzorky obohacenými pucolánovými příměsími. Byla vyrobena zkušební tělesa pasty nemodifikované a modifikované kopolymerem EVA (3 % z m_c) pro zkoušku pevnosti v tlaku, tahu za ohybu a přídržnosti k podkladu. Dále byla jedna polovina vzorků vystavena 25 zmrazovacím cyklům a druhá polovina uložena po celých 90 dnů v laboratorním prostředí. Vzorky po zmrazovacích cyklech zkolabovaly, hodnoty referenčních těles uložených v laboratorním prostředí byly využity pro další srovnání (kap. 5.1).

6.1.4 Etapa II: Křemelina

Úkolem druhé etapy bylo ověřit 90 denní mechanické vlastnosti cementových past s náhradou cementu třemi různými typy křemeliny. Výsledky přídržnosti k podkladu, v rámci zkoušených past s křemeliny, ukázaly, oproti referenčním pastám, zlepšení tohoto parametru při použití křemeliny „S“ u modifikované záměsí (např. KSEZ10 o 40 % vyšší přídržnost než referenční pasty). U modifikovaných past s křemeliny typu „C“ a „L“ byl pozorován nárůst přídržnosti. Pasta s přídatkem křemeliny typu „L“ zkolabovala po zkoušce

mrazuvzdornosti, což mohlo způsobit vnitřní pnutí sekundárně vzniklého portlanditu. Všechny typy křemeliny způsobily významný pokles objemové hmotnosti, což se také podepsalo na poklesu pevností v tahu za ohybu o 30 až 70 % a tlaku o 20 až 60 %, oproti referenčním vzorkům. U hmot s křemelinami a modifikované kopolymerem EVA, bylo indikováno zlepšení pevnosti v tahu za ohybu. Nejvyšších hodnot pevností v tlaku, v rámci zkoušení past s křemelinami, dosáhl typ „S“. Pasty s příměsí křemeliny „S“ dosáhly po zmrazovacích cyklech podobných pevností jako referenčních vzorky, což zřejmě znamená, že další voda dodaná při zkoušce zmrazování a rozmrazování pomohla k vývoji hutnější mikrostruktury. Zlepšení pevnosti v tlaku po zmrazovacích cyklech koresponduje i se studií Degirmenciho a Yilmaze [16], kde autoři rovněž posuzovali mrazuvzdornost malt obsahujících křemelinu. Celkově nejlepší mechanické parametry tak byly zjištěny u hmot s křemelinou „S“, přičemž ideální náhrada byla 10 % z m_c , s vyšším podílem křemeliny se mechanické vlastnosti zhoršovaly.

6.1.5 Etapa III: Křemenný písek

Ve třetí etapě byly ověřovány 90 denní vlastnosti cementových past a polymery modifikovaných cementových past s přidavkem křemenného písku, který vzhledem ke svému chemickému složení (téměř 100% SiO_2) a vhodně upravené granulometrii na frakci „A“ (pod 0,063 mm) a „B“ (pod 0,200 mm), měl předpoklady pro pucolánové vlastnosti. Avšak dosud nebylo publikováno mnoho studií zabývajících se možností náhrady cementu křemenným pískem.

Výsledky přídržnosti poukázaly na příznivý efekt modifikace pasty kopolymerem EVA. Na zlepšení přídržnosti cementové pasty k podkladu vlivem kopolymeru EVA upozorňuje Felixberger [28] ve své studii a za ideální dávku EVA považuje 3 až 4 % z hmotnosti cementu. Avšak i samotný přídavek křemenného písku zvýšil, oproti referenčním záměsím, přídržnost k podkladu. Ovšem o pucolánové aktivitě lze, vzhledem k testu pucolánové aktivity, hovořit pouze u frakce „A“ (o 85 % vyšší aktivita než „B“), což dokazuje i nárůst přídržnosti po zmrazovacích cyklech a to i při 20% náhradě cementu. Vyšší hodnota přídržností vzorků obsahujících frakci „B“ (v průměru o 30 % vyšší než u pasty „A“), uložených v laboratorním prostředí, je pravděpodobně přičítána hrubší frakcí příměsí „B“, která plní spíše funkci mikroplniva a byla tak schopna více eliminovat problematické hydratační smršťovací trhliny. Pevnost v tahu za ohybu byla po zmrazování zhoršena, ovšem v laboratorním prostředí dosahovala pasta s přidavkem frakce „A“ téměř referenčních

pevností, ačkoliv význam modifikace nebyl v tomto případě tak zřetelný. Pevnost v tlaku byla zlepšena po zmrazování a všechny hmoty s přídatkem křemenného písku dosáhly o 10 až 30 % vyšších hodnot než referenční pasty. Ukázalo se, že optimální složení pasty s přídatkem křemenného písku bylo, s ohledem na zlepšení přídržnosti, 10% náhrada cementu současně modifikovaná kopolymerem EVA. Rovněž je nutno dodat, že hmoty s křemenným pískem vykazovaly dobrou zpracovatelnost a neměly sklony k segregaci.

6.1.6 Etapa IV: Mleté sklo

Úkolem etapy IV bylo stanovit 90 denní vlastnosti cementových past a modifikovaných cementových past s přídatkem skelného recyklátu. Mleté sklo se v etapě I A ukázalo jako materiál s pucolánovou aktivitou. Ovšem výsledky přídržnosti hmoty s frakcí „A“, uložené v laboratorním prostředí, vykazovaly dokonce nižší hodnoty než referenční pasta, ke zlepšení došlo až při modifikaci kopolymerem EVA (o 25 % vyšší přídržnost než u referenční pasty). Vynikajících výsledků dosáhly pasty obsahující skelný recyklát při zkoušení pevnosti v tahu za ohybu, kdy dokonce přesáhly referenční pevnosti. Nárůst pevnosti v tahu za ohybu o přibližně 15 % ukázaly modifikované směsi využívající frakce „A“ i „B“, avšak pokles přibližně o 30 % byl indikován u vzorků podrobených zmrazovacím cyklům, oproti zkušebním tělesům uložených v laboratoři. Pevnosti v tlaku hmot obou frakcí byly podobné referenčním hodnotám, ovšem při použití frakce „B“ to mohlo být způsobeno hrubší frakcí příměsi. Idir R. [35] ve svém výzkumu popisuje rozdíl pucolánové aktivity jemného a hrubšího mletého skla v cementové pastě, kdy jemné sklo má aktivitu samozřejmě vyšší, autor ovšem podotýká, že i hrubší částice (do 2,5 mm) jsou schopny produkovat C-S-H produkty. Frakce „B“ tedy zřejmě plní jak funkci mikroplniva, tak v určité míře produkuje C-S-H. Na závěr etapy IV lze konstatovat, že zejména mleté sklo, tj. frakce „A“ prokázalo schopnost reagovat jako pucolánově aktivní látka a v kombinaci s polymerním aditivem vykazuje lepší mechanické pevnosti než referenční vzorky.

6.1.7 Etapa V: Studium mikrostruktury zkušebních těles

Nejrozsáhlejší část studia mikrostruktury probíhala prostřednictvím REM. Vyhodnocením snímků byl potvrzen pozitivní vliv zmrazovacích cyklů na hutnost cementového kamene a to nejen s ohledem na reakci pucolánové příměsi, ale i některých nezreagovaných cementových zrn. Dále byl na několika snímcích pozorován zřejmě efekt zpomalovacího účinku kopolymeru EVA na hydrataci. Na zpomalovací účinky EVA

poukazuje ve své studii Betioli [11], kde se zmiňuje, že v počáteční fázi hydratace má polymerní přísada schopnost obalovat zrna cementu a zamezit přísunu vody. Při vyhodnocování jednotlivých pucolánových příměsí se ukázalo, že schopnost reakce mají křemeliny „L“ a „S“, které byly zreagovány v cementovém kameni. Ovšem na druhé straně, některé snímky potvrzují, že křemeliny „L“ a „S“ působily problémy v jejich dispergaci ve směsi a měly tendenci se shlukovat do agregátů. Rovněž byl odhalen vznik destiček portlanditu po zmrazování křemeliny „L“, což mohlo vést k celkovému kolapsu vzorku. Studii snímků REM byla také prokázána pucolánová aktivita křemenného písku frakce „A“.

Rentgenovou difrakční analýzou bylo u vybraných cementových past zjištěno mineralogické složení, které se liší s ohledem na druh použité příměsi.

Zkouškou vysokotlaké rtuťové porozimetrie byl ve vzorku pasty, obsahující křemenný písek „A“ po zmrazovacích cyklech, pozorován celkový pokles objemu pórů, což potvrzuje tvrzení o hutnější mikrostruktuře zmrazovaných vzorků.

Analýza DTA identifikovala endotermické reakce, při nichž došlo k rozkladu C-S-H (60 – 300 °C), Ca(OH)_2 (450 – 540 °C) a CaCO_3 (600 – 900 °C). Kopolymer EVA se v záznamu projevil endotermickou reakcí okolo 320 °C. Ukázalo se, že vlivem kopolymeru v pastě byl omezen vznik portlanditu, kdy např. u hmoty KLZ10 byl hmotnostní obsah portlanditu o 60 % vyšší než u modifikované KLEZ10.

6.2 Cementové malty s pucolánově aktivními příměsemi

6.2.1 Etapa VI: Další zkoušky vybraných hmot

V etapě VI byly stanoveny vlastnosti malt po 90 dnech. Výsledky ukázaly, že oproti cementovým pastám se na přídržnosti malt pozitivně projevilo použití normalizovaného plniva, jež eliminovalo vznik smršťovacích trhlin, a tak nedocházelo ke kolapsům vzorků vlivem trhlin (např. malta SAE měla o 60 % vyšší přídržnost než pasta SAE20). Dle předpokladu sehrál významnou roli v otázce přídržnosti k podkladu kopolymer EVA, u modifikovaných malt po zmrazování byl identifikován nárůst přídržností, zejména pak u hmot s příměsí křemeliny „S“ o 25 % a křemenného písku „A“ o 15 % vyšších přídržností než referenční malty, což svědčí o jejich schopnosti pucolánové reakce. U pevnosti v tahu za ohybu a tlaku se hodnotám referenčních malt nejvíce přibližovaly malty využívající křemenný písek „A“ a mletý skelný recyklát „A“, kdy se dá předpokládat, že tyto příměsi jsou jak pucolánově aktivní, tak pravděpodobně plní funkci mikroplniva. Vliv na pokles pevností v tahu za ohybu a tlaku měla modifikace kopolymerem EVA. V etapě VI bylo dále provedeno

posouzení malty podle indexu aktivity, kdy bylo zjištěno, že v souladu s požadavky normy ČSN 72 2071:2000 vyhověla malta obsahující křemenný písek „A“ a skelný recyklát „A“.

E Závěr

Tato diplomová práce byla zaměřena na studium vlastností cementových past a malt s pucolánově aktivními materiály. V praktické části byly využity materiály, o nichž je všeobecně známo, že obsahují dostatečné množství reaktivního SiO_2 potřebného pro pucolánovou reakci. Na základě teoretické rešerše byly pro praktickou část práce vybrány tři základní typy příměsí: křemelina, křemenný písek a mleté sklo. Příměsi byly dávkovány procentuálně z hmotnosti cementu. Současně s pucolánově aktivními materiály se do cementových past a malt přidávala polymerní přísada, konkrétně se jednalo o kopolymer EVA (kopolymer etylenu a vinylacetátu). Základní záměr modifikace polymerní přísadou spočíval ve zlepšení pevnosti v tahu za ohybu a přídržnosti k podkladu, čehož lze dosáhnout prostřednictvím polymerního filmu vznikajícího v cementové matici.

Získané výsledky v praktické části diplomové práce prokázaly možnost využití pucolánově aktivních materiálů ve stavební praxi, jakožto náhrady části cementu v maltě. O schopnosti reakce pucolánové příměsi v zásaditém prostředí malty rozhoduje nejen chemické složení, ale také jemnost mletí materiálu. Ke zlepšení některých sledovaných vlastností malt došlo při kombinaci pucolánových materiálů s polymerním aditivem. Z dosažených výsledků v praktické části lze také vyvodit čtyři ovlivnitelné aspekty, jež mohou mít vliv na vlastnosti malty. Jedná se o postup přípravy směsi, dávku a předúpravu příměsí, modifikaci kopolymerem EVA a způsob uložení vzorků.

Postup přípravy malty či pasty je jedním z faktorů ovlivňující kvalitu hmoty. Musí být jednak zabezpečeno rovnoměrné rozmísení pucolánové příměsi, a také je třeba co nejvíce omezit napětí čerstvé hmoty při použití kopolymeru EVA. Nežádoucí napětí lze omezit přesně stanoveným postupem a dobou míchání. Díky plastifikačnímu účinku kopolymeru EVA lze snížit vodní součinitel u modifikovaných záměsí, což pozitivně ovlivnilo sledované vlastnosti zatvrdlých past a malt.

Pevnost v tlaku a přídržnost hmot k podkladu ovlivnil způsob jejich uložení, kdy vyšších hodnot dosahovaly vzorky, jež byly podrobeny cyklům zmrazování a rozmrazování. Naopak pevnosti v tahu za ohybu zmrazovací cykly snižovaly. U polymery modifikovaných past došlo ke zlepšení přídržnosti a pevnosti v tahu za ohybu oproti nemodifikovaným cementovým pastám. V případě cementových malt se jako nejvhodnější jeví použití pucolánové příměsi v kombinaci s polymerní přísadou

Složení „ideální“ receptury malty se odvíjí od požadavků na hmotu pro konkrétní aplikaci. Očekává-li se od hmoty např. vysoká pevnost v tahu za ohybu a tlaku, tak se nabízí

využití příměsí křemenného písku nebo skelného recyklátu. U hmot, kde je snahou dosáhnout nižší objemové hmotnosti a vyšší přídržnosti jsou vhodnou variantou pucolánové příměsí křemelina nebo jemněji mletý křemenný písek v kombinaci s polymerní přísadou. Zvýšené požadavky na hodnoty přídržnosti lze splnit použitím polymerní přísady.

Poznatky získané z praktické studie cementových malt a past s pucolánově aktivními látkami prokázaly, že jako pucolánové příměsí lze efektivně využít také vhodně upravené odpadní látky. Otázka náhrady cementu je vzhledem ke stále se zpřísnujícím požadavkům na ekologii, ochranu životního prostředí a trvale udržitelný rozvoj velmi aktuální a v moderním stavebnictví má využití alternativních surovinových zdrojů vysoký potenciál.

F Seznam použité literatury

- [1] KORPA, A., KOWALD, T., TRETTIN R., Hydration behavior, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives, *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, 2008, p. 955-962.
- [2] SENHADJI, Y., ESCADEILLAS, G., MOULI, M., KHELAFI BENOSMAN, H. Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar, *Powder Technology*, Vol. 254, 2014, p. 314-323.
- [3] Dostupné z <http://www.en.wikipedia.org> [online]
- [4] MIRZAHOSSEINI, M., Effect of curing temperature and glass type on the pozzolanic reactivity of glass powder, *Cement and concrete research*, Vol. 58, 2014, p. 103-111.
- [5] KHMIRI, A., CHAABOUNI, M., SAMET, B., Chemical behaviour of ground waste glass when used as partial cement replacement in mortars, *Construction and building materials*, Vol. 44, 2013, p. 74-80.
- [6] FOJTÍK, T., Současný stav problematiky alkalicko-křemičité reakce v betonu a metody její detekce. VUT FAST Brno, ÚTHD.
- [7] ROVNANÍKOVÁ, P. Omítky. 1. vyd. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, 2002. 89 s. ISBN 80-86657-00-0.
- [8] Dostupné z <http://www.crminerals.com/> [online]
- [9] ABO-EL-ENEIN, S., A., EL-KADY, G., EL-SOKKARY, T., M., , GHARIEB, M., Physico-mechanical properties of composite cement pastes containing silica fume and fly ash, *HBRC Journal*, 2014.
- [10] OHAMA, Y., *Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars and Process Technology*, ISBN: 0-8155-1358-5, 1995.
- [11] BETIOLI, A., M., Effect of EVA on the fresh properties of cement paste, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 34, 2012, p. 255-260.
- [12] Dostupné z <http://www.understanding-cement.com/hydration.html> [online]
- [13] MA, H., LI, Z., Microstructures and mechanical properties of polymer modified mortars under distinct mechanisms, *Construction and building materials*, Vol. 47, 2013, p. 579-587.
- [14] MANSUR, A., A., NASCIMENTO, P., O., L., MANSUR, H., S., Physico-chemical characterization of EVA-modified mortar and porcelain tiles interfaces, *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, 2009, p. 1199-1208.
- [15] JENNI, A., Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, p. 35-50.
- [16] DEGIRMENCI, N., YILMAZ, A., Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars, *Construction and building materials*, Vol. 23, 2009, p. 284-288.
- [17] GUETTALA, S., MEZGHICHE, B., Compressive strength and hydration with age of cement pastes containing dune sand powder, *Construction and building materials*, Vol. 25, 2011, p. 1263-1269

- [18] BENEZET, J., C., BENHASSAINE, A., The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder, *Powder Technology*, Vol. 103, 1999, p. 26-29.
- [19] ŽIŽKOVÁ, N., Polymercementové malty s alternativními surovinami, Habilitační práce, 2013.
- [20] KOCAK, Y., NAS, S., The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements, *Construction and building materials*, Vol. 73, 2014, p. 25-32.
- [21] SARASWATHY, V., MURALIDHARAN, S., THANGAVEL, K., SRINIVASAN S., Influence of activated fly ash on corrosion-resistance and strength of concrete, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, 2003, p. 673-680.
- [22] BEELDENS, A. Polymers in Concrete: The Synergistic Effect between Japan and Belgium, *Proceedings of ICPIIC 2007, XII. International Congress on Polymers in Concrete*, Chunchon, Korea, Kangwon National University, 2007, ISBN 89-960-0450-2, p.919-928.
- [23] ROVNANÍK, P., ROVNANÍKOVÁ, P., *Metakaolin 2012. SUPMAT-Podpora vzdělávání pracovníků center pokročilých stavebních materiálů*, Vysoké učení technické v Brně, 2012, ISBN 978-80-214-4438-6.
- [24] NAVRÁTILOVÁ, E., *Metody stanovení pucolánové activity*, Ústav chemie, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně, 2012.
- [25] MARDANI-AGHABAGLOU, A., Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point, *Construction and Building Materials*, Vol. 70, 2014, p. 17-25.
- [26] SVOBODA L., A KOL., *Stavební hmoty*, 2007, ISBN 978-80-8076-057-1.
- [27] ADÁMEK, J., A KOL., *Stavební materiály*, Brno, 1996.
- [28] FELIXBERGER, J., K., *Polymer-modified thin-bed tile adhesives*, 2008
- [29] POURCHEZ, J., GROSSEAU, P., RUOT, B. Changes in C₃S Hydration in the Presence of Cellulose Ethers, *Cement and Concrete Research*, Vol.40, 2010, p.179–188
- [30] DUFKA, A., NOVÁK, J. *Laboratorní a experimentární metody, studijní opory VUT FAST v Brně*, 2007.
- [31] BYDŽOVSKÝ, J., NOVÁK, J. *Maltoviny – Laboratoře (M), Modul 01, studijní opory VUT FAST v Brně*, 2006.
- [32] KOTLÍK, P. *Stavební materiály historických objektů, 1. Vydání Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 1999*, ISBN 80-7080-347-9
- [33] PEI, M., KIM, W., HYUNG, W., ANGO, A., SOH, Y., Effects of emulsifiers on properties of poly(styrene-butyl acrylate) latex-modified mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002, p. 837-841.
- [34] BARLUENGA, G., HERNÁNDEZ-OLIVARES, F., SBR latex modified mortar rheology and mechanical behaviour, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 2004, p. 527-535.
- [35] IDIR, R., CYR, M., Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet, *Cement and concrete Composites*, Vol. 33, 2011, p. 19-29.

G Seznam použitých zkratk

| | |
|-------|--|
| C-A-H | CaO·Al ₂ O ₃ ·H ₂ O (hydratovaný hlinitan vápenatý) |
| CE | ether celulosy |
| C-S-H | CaO·SiO ₂ ·H ₂ O (hydratovaný hlinitan vápenatý) |
| DTA | diferenční termická analýza |
| EVA | kopolymer etylenu a vinylacetátu |
| PMM | polymerem modifikovaná malta |
| Ref | referenční vzorek bez použití pucolánových příměsí |
| REM | rastrovací elektronová mikroskopie |
| RTG | rentgenová difrakční analýza |