České vysoké učení technické v Praze

Fakulta stavební

Katedra materiálového inženýrství a chemie

Dizertační práce

Vliv vybraných aktivních křemičitanů na vlastnosti cementových kompozitů

2018 Ing. Jaroslav Pokorný

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení vedoucí prof. Ing. Mileny Pavlíkové, Ph.D.

Dále prohlašuji, že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

……

podpis

Chtěl bych poděkovat své vedoucí dizertační práce paní prof. Ing. Mileně Pavlíkové, Ph.D. za poskytnuté informace, věcné připomínky a výbornou spolupráci. Dále Ing. Martině Záleské za provedené analýzy pucolánové aktivity, Ing. Janu Fořtovi za stanovení dynamických modulů pružnosti na zkušebních tělesech, Ing. Lence Scheinherrové za realizaci a vyhodnocení termo gravimetrických měření a prof. Ing. Mileně Pavlíkové, Ph.D., která prováděla FTIR analýzy a přispěla k jejich vyhodnocení.

Tato práce vznikla v rámci projektu GA ČR 14-04522S – Výzkum procesů při vytváření pevné struktury v soustavě oxid křemičitý-portlandský cement ve vztahu k vlastnostem pojiva.

Vliv vybraných aktivních křemičitanů na vlastnosti cementových kompozitů

The influence of chosen active silicates on properties of cement based composites

Anotace:

Betony a cementové kompozity jsou jak z historického hlediska, tak i v současnosti, široce používanými stavebními materiály. S výrobou hlavní pojivové složky, cementu, je spojena spotřeba značného množství přírodních surovin a energie, doprovázených vypouštěním skleníkových plynů.

Tato práce kombinuje teoretické a experimentální poznatky působení aktivních minerálních příměsí na hydrataci cementového pojiva sledováním změn chování čerstvých kompozitů a stanovením vlastností na zatvrdlých zkušebních tělesech po 28 a 90 dnech ošetřování. Hlavním cílem této práce je objasnit působení aktivních minerálních příměsí v cementových maltách a umožnit efektivní náhradu části pojiva v recepturách cementových past a malt, které by vedlo k vývoji modifikovaného stavebního materiálu, přispívajícího ke zvýšení energetické efektivnosti budov. Výsledkem práce je návrh receptury nového kompozitního materiálu.

Klíčová slova: *cementová pasta, pucolánová aktivita, minerální příměs, lehčený kompozit*

Abstract:

Concretes and cement-based composites are historically, and currently, broadly used building materials. Production of main binder substance, cement, is connected with consummation of high amount of nature resources and energy, coupled with the release of greenhouse gases.

This work combines the theoretical knowledge and experimental investigation of the influence of active mineral admixtures on cement binder hydration on the bases of behavior changes of fresh mixes as well as of measured properties on hardened samples after especially 28 and 90 days of curing. The main objective of this work is to reveal the effect of active mineral admixtures on cement hydration and in this connection effectively replace part of cement binder in cement pastes and mortar mixes leading to the development of modified building material that would contribute to the energy efficiency of buildings. The result of the paper is the mix design of newly developed composite material.

Keywords: *cement paste, pozzolanic activity, mineral admixture, lightweight composite*

Obsah

Seznam použitých symbolů ... 4

1 Úvod ... 5

1.1 Cíl a motivace práce ... 7

2 Hydratace cementu ... 8

3 Hydratace cementu s pucolánem ... 10

4 Faktory ovlivňující hydratační proces ... 12

4.1 Měrný povrch cementu ... 12

4.2 Vliv vodního součinitele a způsobu ošetřování ... 14

5 Minerální příměsi ... 15

5.1 Křemičitý úlet ... 16

5.2 Křemelina ... 17

5.3 Vodní sklo ... 18

5.4 Drcené sklo ... 20

5.5 Křemenný prach ... 23

6 Vliv pucolánu na vývoj hydratačního tepla ... 24

7 Pucolánová aktivita ... 26

7.1 Přímé metody stanovení pucolánové aktivity ... 27

7.1.1 Frattiniho zkouška ... 27

7.1.2 Stanovení dle ČSN EN 196-5 ... 27

7.1.3 Chapelleho test a jeho modifikace ... 29

7.1.4 Zkouška pucolanity nasyceným vápenným roztokem ... 29

7.2 Nepřímé metody stanovení pucolánové aktivity ... 29

7.2.1 Chemická analýza dle ČSN EN 196-2 ... 29

7.2.2 Zkouška elektrické vodivosti ... 30

7.2.3 Index pevnostní aktivity (Strength Activity Index - SAI) ... 32

7.3 Porovnání vybraných metod ... 34

8 Reologické vlastnosti cementových kompozitů ... 34

8.1 Tixotropní chování ... 37

8.2 Vřetenová metoda stanovení napětí na mezi toku ... 41

9 Alkalicko-křemičitá reakce ... 43

9.1 Vliv druhu kameniva ... 47

9.2 Posouzení reaktivnosti kameniva s alkáliemi ... 48

9.2.1 Petrografický rozbor ... 48

9.2.2 Chemická zkouška kameniva ... 49
9.2.3 Dlouhodobá dilatometrická zkouška rozpínání malty ... 49
9.2.4 Urychlená dilatometrická zkouška rozpínání malty ... 50
9.2.5 Polní kolorimetrické metody ... 50

9.3 Poškození a renovace konstrukcí postižených ASR ... 52

10 Experimentální část práce ... 53

10.1 Použité materiály ... 53

10.2 Přehled receptur ... 58
10.2.1 Cementové pasty ... 58
10.2.1.1 I. série - počáteční receptury ... 58
10.2.1.2 II. série – receptury s konstantní hodnotou rozlivu ... 59
10.2.1.3 III. série – receptury s konstantní hodnotou vodního součinitele ... 61
10.2.2 Cementové malty ... 63
10.2.2.1 Receptury s hmotnostní náhradou pojiva ... 63
10.2.2.2 Receptury s objemovou náhradou pojiva ... 63
10.2.3 Napěněné jemnozrnné betony ... 64

10.3 Příprava zkušebních těles ... 66
10.3.1 Cementové pasty a malty ... 66
10.3.2 Napěněné jemnozrnné betony ... 67

10.4 Popis zkušebních metod a měření ... 69
10.4.1 Stanovení měrného povrchu vstupních materiálů ... 69
10.4.2 Stanovení distribuce velikosti částic použitých materiálů ... 71
10.4.3 FTIR spektrometrie ... 72
10.4.4 Základní fyzikální vlastnosti ... 73
10.4.5 Stanovení pH ... 76
10.4.6 Termická analýza ... 76
10.4.7 Stanovení počátku a konce tuhnutí, doby penetrace ... 77
10.4.8 Stanovení viskozity cementových past ... 79
10.4.9 Charakterizace porézního prostoru kompozitů ... 80
10.4.10 Dynamický modul pružnosti ... 82
10.4.11 Pevnostní charakteristiky ... 84
10.4.12 Tepelně-fyzikální parametry ... 86
10.4.13 Transport kapalné vody ... 87

11 Výsledky a diskuze ... 89

11.1 Distribuce velikosti částic ... 89

11.2 FTIR analýza ... 92

11.3 pH výluhů ... 94

11.4 Vliv příměsí na vlastnosti cementových past ... 94
11.4.1 I. série – počáteční experimenty ... 95
11.4.2 II. série – pasty s konstantní hodnotou rozlivu ... 98
11.4.2.1 Práškové pucolány ... 98
11.4.2.2 Koloidní roztoky kyseliny křemičité ... 102
11.4.3 III. série – pasty s konstantní hodnotou vodního součinitele ... 105
11.4.3.1 Receptury s v/p = 0,3 ... 105
11.4.3.2 Receptury s v/p = 0,5 ... 108

11.4.4 Porovnání přístupů metod dávkování záměsové vody 120
11.5 Cementové malty 123
11.5.1 Hmotnostní náhrady pojiva 123
11.5.2 Objemové náhrady pojiva 126
11.6 Napěněné jemnozrnné betony 132
11.6.1 Optimalizace základní receptury 132
11.6.2 Výsledné směsi 135
11.6.3 Porovnání vlastností vybraných hutných a napěněných směsí 140
11.7 Hodnocení potenciální ASR 143

12 Závěr a motivace budoucího výzkumu 146

Literatura 150

Seznam obrázků 169

Seznam tabulek 172

Seznam publikovaných příspěvků v rámci řešeného projektu 175

Seznam použitých symbolů

η	[Pa·s]	dynamická viskozita
$\lvert\eta\rvert$	[Pa·s]	vnitřní viskozita suspenze
τ	[Pa]	smykové napětí
τ_0	[Pa]	smykové napětí na mezi toku
τ_{0s}	[Pa]	statické smykové napětí na mezi toku
τ_{0d}	[Pa]	dynamické smykové napětí na mezi toku
γ	[s^{-1}]	smyková rychlost
G	[Pa]	elastický dynamický modul
γ_c	[-]	kritická deformace
ρ_v	[kg/m^3]	objemová hmotnost
ρ_{mat}	[kg/m^3]	hustota matrice
ψ	[%]	otevřená porozita
E_d	[Pa]	dynamický modul pružnosti
f_{cd}	[Pa]	pevnost v tahu ohybem
f_c	[Pa]	pevnost v tlaku
λ	[W/(m·K)]	součinitel tepelné vodivosti
a	[m^2/s]	součinitel teplotní vodivosti
c	[$J/(m^3 \cdot K)$]	objemová tepelná kapacita
A	[kg/m^2]	absorpční koeficient
w_c	[kg/m^3]	kapilárně nasycený obsah vody
χ	[$m^2 \cdot s$]	součinitel vlhkostní vodivosti

1 Úvod

V současné době patří beton a jemu podobné cementové kompozity k celosvětově nejrozšířenějším stavebním materiálům. Ačkoli moderní betony obsahují různé druhy moderních složek, cement stále představuje nezastupitelný pojivový materiál. Navíc, cementářský průmysl je jedním z největších přispěvatelů ke globálnímu oteplování planety, neboť při výrobě cementového slínku dochází k uvolňování značného množství CO_2, SO_2 a oxidů dusíku do atmosféry [1]. Spotřeba cementového pojiva může být částečně redukována jeho náhradou minerálními příměsemi, což přináší výhody jednak ekonomické, ale i ekologické, spojené s omezením využívání vstupních přírodních surovin. Tyto, obvykle jemně mleté materiály mohou být buďto přírodního nebo industriálního původu, kdy se jedná o průmyslové odpady či vedlejší produkty. Minerální příměsi s obsahem aktivních forem křemičitanů a hlinitanů jsou běžně používány pro zvýšení pevnostních a trvanlivostních charakteristik cementových kompozitů. Tyto minerální příměsi mohou být užity ve směsných cementech, nebo přidány samostatně do kompozitní směsi [2].

Začlenění aktivních materiálů do receptur ovlivňuje vlastnosti cementových malt a betonů jak v čerstvém, tak zatvrdlém stavu. Tyto fenomény souvisí na jedné straně s distribucí velikosti částic a hodnotou měrného povrchu těchto příměsí, což je úzce spjato s jejich reaktivitou a s množstvím spotřebované záměsové vody. Na druhou stranu hraje důležitou roli rovněž jejich chemické složení, zejména z hlediska obsahu aktivní amorfní fáze [3].

Mimo úspory surovinových zdrojů a postupného omezování CO_2 v souvislosti s produkcí cementových kompozitů a všeobecně stavebních materiálů, vznikají navíc potřeby optimalizovat energetické chování staveb, které je vynuceno vládními nařízeními. Vhodný návrh a volba stavebních materiálů, tvořících pláště budov a jejich komponenty, jsou nezbytné metody k omezení nákladů potřebných na vytápění a klimatizování vnitřních prostor [4]. Energetická účinnost budov je z pohledu mezinárodního významu řešena různými druhy technických norem. V evropských zemích jsou úspory energie podpořeny pomocí směrnic, jako například Energy Performance of Building Directive (EPBD) a dále Energy Efficiency Directive (EDD). Aplikace těchto směrnic by měla přispět k redukci energie vyžadované pro vytápění a chlazení o 8% v roce 2020, 12% ve 2030 a 17% v roce 2050, v porovnání se zpřístupněnými daty v roce 2005 [5; 6]. Výše zmíněné normy jsou doplněny dalšími mezinárodními dohodami o snížení množství vypouštěných skleníkových plynů, jako je současná COP21 Pařížská dohoda. Tento dokument zahrnuje okamžité jednání k prosazování

radikálních změn v souvislosti s očekávaným dvojnásobným zvýšením spotřeby energie v roce 2050, v porovnání se současnými nároky [7].

V souvislosti s výše zmíněnými informacemi se jeví jako výhodné používat minerální příměsi a modifikovat strukturu hutných cementových kompozitů za pomoci vhodných druhů vysoce efektivních chemických přísad za účelem získat lehčené trvanlivé materiály s výhodnými tepelnými vlastnostmi. Mezi takovéto aktivní přísady patří různé druhy napěňovacích přípravků, které iniciují formování sítě uzavřených bublin o specifickém rozměru, čímž dochází k pozitivní modifikaci celé řady vlastností kompozitu. Hlavní přínos je spatřován zejména ve výrazném zlepšení zpracovatelnosti čerstvých směsí, snížení hmotnosti zatvrdlého kompozitu, zvýšení tepelně-izolační funkce a v neposlední řadě i zvýšení požární odolnosti [8]. Kompozity s objemovou hmotností 400 – 1800 kg/m^3 vylehčené uměle připravenou pěnou se řadí do skupiny lehčených betonů, přičemž obsahují síť vzduchových bublin generovanou vhodným zpracováním pěnotvorné přísady a záměsové vody. Existují dvě základní techniky přípravy napěněných směsí, zahrnující metodu předpěnění a výroby pěny vhodným míšením záměsi. Příprava předpěnění je realizována za pomoci průmyslového pěnotvorného generátoru, kdy se pěnotvorná přísady mísí ve vhodném poměru s vodou za vysokého tlaku ve směšovací hubici stříkací pistole. Výhodou metody je produkce velkého množství velice stabilních bublin, s průměrem menším než 1 mm. Jednodušší variantu představuje výroba pěny přímo při přípravě čerstvé směsi v míchačce, kdy aktivní přísada je přidávána společně s vodou. Nicméně, aby nastalo dostatečné napěnění čerstvé směsi, musí být běžný míchací proces upraven a musí být prodloužena doba intenzivního rychlého míchání. Vzniklá pěna by měla být dostatečně pevná a stabilní, aby odolala tlaku cementové malty, než nastane počáteční tuhnutí cementu [8; 9].

Napěněné betony a kompozity mohou být s výhodou použity pro vyrovnávací a výplňové práce. Avšak tyto materiály nalézají využití rovněž v tepelně izolačních vrstvách plochých střech, lehčených izolačních panelech, atd.

1.1 Cíl a motivace práce

Teoretická část práce se zaměřuje na objasnění vlivu aktivního SiO_2 a Al_2O_3 na vznik vazeb u kompozitů, jejichž pojivovou složkou je portlandský cement. V tomto ohledu je primárně cílena pozornost na procesy, ke kterým dochází při hydrataci cementu, respektive cementu s aktivní minerální příměsí. Dále práce také poukazuje na vybrané druhy minerálních příměsí, z hlediska jejich složení a možnosti použití v kompozitech. Schopnost práškových materiálů podpořit hydratační procesy cementového pojiva je možné charakterizovat na základě jejich pucolánové aktivity. Stanovení pucolánové aktivity je v práci věnován značný prostor, zahrnuje různé druhy metod, modifikovaných postupů a přináší tak různý pohled na hodnocení minerálních příměsí. V neposlední řadě je určitá pozornost věnována i problematice alkalicko-křemičité reakce, která je spojena s přítomností aktivních křemičitanů či s vyšším zastoupením alkálií v cementových kompozitech v kombinaci s dalšími faktory.

Navazující praktická část odhaluje jednotlivé materiálové vlastnosti vybraných druhů aktivních minerálních příměsí, jmenovitě tří druhů křemeliny, koagulované siliky, borokřemičitého a sodnovápenatého skelného prachu, koloidních roztoků kyseliny křemičité a okrajově jemného křemenného prachu, a sleduje následný přímý vliv na vlastnosti čerstvých past a malt, na jejich počátek a konce tuhnutí, popřípadě měřené doby penetrace. Na zatvrdlých tělesech jsou sledovány základní fyzikální vlastnosti, pevnostní charakteristiky, tepelně a vlhkostně vodivostní parametry, zejména po 28 a 90 dnech zvoleného typu ošetřování. K lepšímu objasnění získaných dat je porézní prostor zkoušených těles charakterizován pomocí metody rtuťové porozimetrie. Některým typům aktivních materiálů, především křemelinovým horninám, a jejich působení na hydratační procesy cementových past, je věnována zvýšená pozornost. Jejich charakterizace je rozšířena s využitím dalších metod, jako je IR spektrometrie, kalorimetrie, aj. Praktické experimenty navíc zahrnují jednoduchou kolorimetrickou metodu, pomocí níž je možné odhalit tvorbu alkalicko-křemičitého gelu na vzorcích past a malt.

Prvním z cílů práce je vyhodnotit změny výše popsaných vlastností kompozitů a na základě toho stanovit vhodnost a optimální množství jednotlivých druhů minerálních příměsí. Druhým cílem je vytvoření cementového kompozitního materiálu se specifickými vlastnostmi, který by byl vhodný jako částečná náhrada, či doplňující materiál ke klasickému hutnému betonu. Převládající praktická stavební aplikace by mohla zahrnovat jeho využití ve formě lehkých tepelně-izolačních panelů, popřípadě litých tepelně-izolačních podlahových vrstev, či vyrovnávacích a spádových vrstev plochých střech.

2 Hydratace cementu

Cement je hydraulické pojivo, jehož hydratace probíhá za aktivní účasti vody. Reakcí s vodou se minerální fáze cementu přeměňují na takzvané hydratační produkty neboli sloučeniny obsahující chemicky vázanou vodu. Tyto produkty jsou velice stálé a ve vodě prakticky nerozpustné [10; 11].

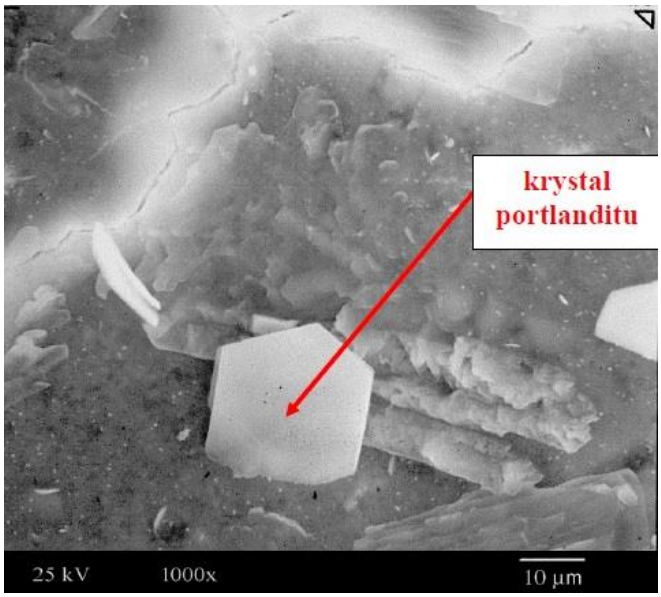
Slínkové minerály reagují s vodou, dochází k tzv. hydrolýze a následné hydrataci. Minerálními fázemi, které se nejvíce účastní hydratačních procesů, jsou trikalciumaluminát (C_3A), trikalciumsilikát (C_3S) a β- dikalciumsilikát (β-C_2S). Voda je pro zdárný průběh hydratace nezbytná, pokud se vyskytuje v přebytku, může nastat až úplná hydrolýza slínkových minerálů a vzniká křemičitý gel (1) [10; 11; 12]:

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + SiO_2 \cdot (n-3)H_2O. \quad (1)$$

Při dostatečném množství vody a za normální teploty dochází hydratací ke vzniku rentgenoamorfní fáze, tzv. hydratované křemičitany vápenaté (C-S-H), a hydroxidu vápenatého (CH) podle vztahu (2) [10]:

$$2(3CaO \cdot SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O. \quad (2)$$

Současně při vzniku hydratovaných sloučenin nastává přesycování roztoku portlanditem ($Ca(OH)_2$), jenž se postupně vylučuje v šestiúhelníkových destičkových krystalech (Obr. 1) [3]. Tento hydroxid způsobuje vysokou alkalitu pórového roztoku, kdy se pH blíží hodnotě 12,5 [11; 12].



Obr. 1: Ukázka portlanditu ze snímku elektronového mikroskopu [12]

Hydratací C_3S a β-C_2S vznikají dle výše uvedených vztahů C-S-H fáze, jejichž složení a struktura je různá podle složení slínku, množství přidané záměsové vody, vlivu prostředí a způsobu ošetřování. Může tak docházet ke vzniku tobermoritu ($5CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}5H_2O$), který bývá velice často detekován a uváděn v literatuře, dále afwillitu ($3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O$), hildebranditu ($2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$) a xonotlitu ($6CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}H_2O$) [10; 11].

Hydratačních procesů se také účastní aluminátové fáze, které mají sklon k tvorbě hydratovaných aluminátů výrazně krystalického charakteru. Mezi stabilní produkty hydratace trikalciumaluminátu (C_3A) patří $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$, jehož vznik je možné vyjádřit pomocí vztahu (3) [10]:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O. \quad (3)$$

Při hydrataci C_3A za přítomnosti portlanditu ($Ca(OH)_2$) vznikají hexagonální kalciumhydroalumináty podle vztahu (4) [10]:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + 12H_2O \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O. \quad (4)$$

Součástí běžných cementů je sádrovec ($CaSO_4{\cdot}2H_2O$), který se při výrobě cementu přidává k portlandskému slínku jako zpomalovač tuhnutí. Přítomnost sádrovce silně ovlivňuje reakci C_3A. Výsledné produkty reakce jsou závislé na poměru C_3A a sádrovce, viz Tab. 1 [11; 12].

Tab. 1: Závislost vzniklých produktů hydratace na poměru C_3A a sádrovce [12]

$C\hat{S}H_2/C_3A$	produkt hydratace
> 3	trisulfát a sádrovec
3	trisulfát
1 - 3	trisulfát a monosulfát
1	monosulfát
< 1	monosulfát a C_4AH_{13}, C_2AH_8,
0	C_3AH_6

Při hydrataci aluminátového cementu, který neosahuje sádrovec, dochází k velmi rychlé reakci C_3A s vodou a uvolňuje se velké množství hydratačního tepla. Vznikají hydratační produkty $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}19H_2O$ a $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O$, které jsou za běžné teploty kolem 20 ˚C nestabilní a přecházejí $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$ a vodu. Následkem tohoto rozpadu se ve struktuře kompozitu vytvářejí póry, které snižují výsledné mechanické vlastnosti [12].

Při hydratačním procesu sádrovec přechází do roztoku, který je přesycen portlanditem. Za těchto podmínek se při větším obsahu sádrovce může formovat ettringit ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}30\text{-}32H_2O$), který bývá v literatuře často označován jako trisulfát. Ten se vyskytuje ve tvaru hexagonálních prismat a obsahuje až 32 molekul chemicky vázané vody [10;

11; 12]. Je-li množství obsaženého sádrovce nižší, vzniká tzv. monosulfát ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaSO_4{\cdot}10\text{-}12H_2O$), který se převážně vyskytuje ve tvaru pseudohexagonálních destiček a obsahuje zhruba třetinové množství chemicky vázané vody. Vznik těchto sloučenin je vázán na koncentraci $Ca(OH)_2$, která musí být vyšší jak 1,1 g/dm^3, jinak jejich vznik nenastane [11; 13; 14]. Vznik ettringitu a monosulfátu iniciovaný hydratací C_3A lze popsat dle vztahů (5, 6) [13]:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 26H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O. \quad (5)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 10H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O. \quad (6)$$

Primární ettringit a monosulfát mají významnou úlohu v počáteční fázi hydratace, kdy na povrchu cementových zrn vytvářejí nepropustnou vrstvu, která po určitou dobu zabraňuje pronikání vody k rychle hydratujícím slínkovým minerálům a prodlužuje tak dobu zpracovatelnosti směsi [11; 13].

Procesu hydratace se dále účastní i tetrakalciumaluminátferrit (C_4AF), jehož reakce je mnohem pomalejší, než u C_3A, a je výrazně ovlivněna množstvím železa. Při hydrataci vytváří C_4AF poměrně stálý meziprodukt $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}14H_2O$, jenž přechází na stabilnější formu $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}6H_2O$. Případný přebytek Al_2O_3 vytváří amorfní hydroxid hlinitý. Za obvyklé přítomnosti sádrovce v cementu tvoří tento slínkový minerál ettringit dle vztahu (7) [10]:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 29H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + Fe_2O_3 \cdot 3H_2O. \quad (7)$$

Za konečné fyzikální a mechanické vlastnosti zatvrdlého cementu odpovídají převážně C-S-H fáze a portlandit, které vznikají převážně hydratací alitu (C_3S) a belitu (C_2S). Alit je většinou složkou s největším objemovým zastoupením nejdůležitější složkou cementu a je převážně odpovědný za množství uvolněného hydratačního tepla, výsledné pevnosti kompozitu, jakož i dotvarování, smrštění a další vlastnosti. [11; 12; 14].

3 Hydratace cementu s pucolánem

Minerální příměsi, označované jako pucolány lze označit za křemičité či hlinitokřemičité látky, které sami o sobě nemají žádnou vazebnou schopnost, ale reakcí s portlanditem ($Ca(OH)_2$), vznikajícím hydratací C_3S a C_2S. Za běžných teplot vytvářejí C-S-H fáze, které jsou částečně odlišné od fází vznikajících samotnou hydratací cementu, obvykle tyto C-S-H

fáze přecházejí na tobermorit ($5CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}5H_2O$) [13; 15]. Pucolánové materiály obsahují převážně amorfní oxid křemičitý (SiO_2), reaktivní křemičitany, amorfní hlinitany a hlinitokřemičitany. Amorfní oxid křemičitý reaguje s hydroxidem vápenatým za vzniku různých forem hydratovaných křemičitanů vápenatých (C-S-H fází). Tyto fáze jsou velice stálé a odolné, napomáhají vytvářet méně porézní a pevnější strukturu kompozitu, což zvyšuje trvanlivost a odolnost výsledného zatvrdlého kompozitu. Mezi přírodně získávané pucolány se řadí tufy, tufity, křemelinové horniny a další. Dalším typem jsou takzvané technogenní pucolány, kdy se jedná o různé průmyslové odpady jako například křemičitý úlet, elektrárenský popílek, aj [14; 15; 16].

Rozhodující vlastností pro použití jednotlivých pucolánů je jejich pucolánová aktivita, neboli schopnost pucolánu reagovat v přítomnosti vody za normální teploty s hydroxidem vápenatým za vzniku vazných hydratačních produktů. Pucolánová aktivita je určována pomocí přímých i nepřímých metod, které budou detailněji rozebrány. [15; 17].

Hydroxid vápenatý ($Ca(OH)_2$) je silná zásada a ve vodném prostředí pórového roztoku disociuje na ionty dle vztahu (8) [15; 17]:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^{-}. \tag{8}$$

Za běžných podmínek vykazuje nasycený roztok hydroxidu vápenatého vysokou hodnotu pH, až 12,5. Takto vysoká koncentrace iontů OH^- způsobuje štěpení vazeb v oxidu křemičitém, křemičitanech a hlinitokřemičitanech za vzniku jednoduchých iontů podle vztahů (9, 10) [15; 17]:

$$\equiv Si - O - Si \equiv +8OH^{-} \rightarrow 2[SiO(OH)_3]^{-} + H_2O, \tag{9}$$

$$\equiv Si - O - Al \equiv +7OH^{-} \rightarrow [SiO(OH)_3]^{-} + [Al(OH)_4]^{-}. \tag{10}$$

Při následném kontaktu nově vzniklých křemičitanových a hlinitanových iontů s ionty Ca^{2+} dochází k tvorbě hydratovaných křemičitanů (C-S-H fází) a hlinitanů vápenatých (C-A-H fází) [15; 18]. V případě minerálních příměsí obsahujících zejména aktivní formy oxidu křemičitého, např. křemičitý úlet, je možné popsat vznik hydratovaných křemičitanů dle vztahu (11) [19]:

$$2SiO_2 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O. \tag{11}$$

Touto reakcí vniká $3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O$, který se zdá být podobný produktu hydratace C_3S a C_2S v portlandském cementu. Dále z tohoto výrazu vyplývá, že při tvorbě C-S-H fáze nevstupuje do reakce žádná přidaná voda [19].

Reaktivní hlinitany se vyskytují pouze v hlinitokřemičitých amorfních fázích např. C_3A, zatímco hlinitany v krystalických fázích, jako je korund, nejsou reaktivní. Reakce aktivních hlinitanů s portlanditem může být popsána vztahem (12) [20; 21]:

$$Al_2O_3 + 4Ca(OH)_2 + 9H_2O \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O. \quad (12)$$

Část aktivních kalciumaluminátů může taktéž reagovat s portlanditem a/nebo sádrovcem. Tyto reakce mohou být naznačeny dle vztahů (13, 14) [21]:

$$Al_2O_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3Ca(OH)_2 + 7H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O, \quad (13)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 10H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O. \quad (14)$$

Výše uvedený vztah (14) je dominantní pro systémy s vyšším obsahem sádrovce. Většina reakcí je doprovázena další vazbou vody. Musí být také vzato v potaz, že ettrigit postupně přechází na monosulfát v souvislosti se spotřebou sádrovce. V případě oxidů železa často minerální příměsi jeho krystalické formy, jako je hematit (Fe_2O_3) nebo magnetit (Fe_3O_4), které se neúčastní pucolánových reakcí [20; 21].

Výše uvedená pozorování potvrzují skutečnost, že nekarbonatované produkty reakce portlanditu a aktivních hlinitanů jsou hlavně C_4AH_{13}, C_4ASH_{12}, $C_3AC\hat{S}_3H_{32}$ a C_3AH_6. Z těchto sloučenin se zpočátku formují ettringit a trikalciumaluminát hydrát a postupně přecházejí na stabilnější formy monosulfátu a tetrakalciumaluminát hydrátu. Tyto produkty obsahují vázanou vodu, snižují obsah volné vody a napomáhají tak snižovat porozitu kompozitu [20; 21].

4 Faktory ovlivňující hydratační proces

Nejen rychlost hydratace a s ní spojený vývoj hydratačního tepla, ale i samotný vývoj struktury kompozitu závisí na mnoha faktorech. Mezi základní faktory, které mají přímým vliv na hydrataci, patří vliv pojiva, v tomto případě cementu. Rozhoduje jeho mineralogické složení slínku, obsah fází a příměsí a jemnost mletí. Dalšími důležitými faktory jsou vodní součinitel, teplota při hydrataci a vliv minerálních příměsí a chemických přísad [14; 16].

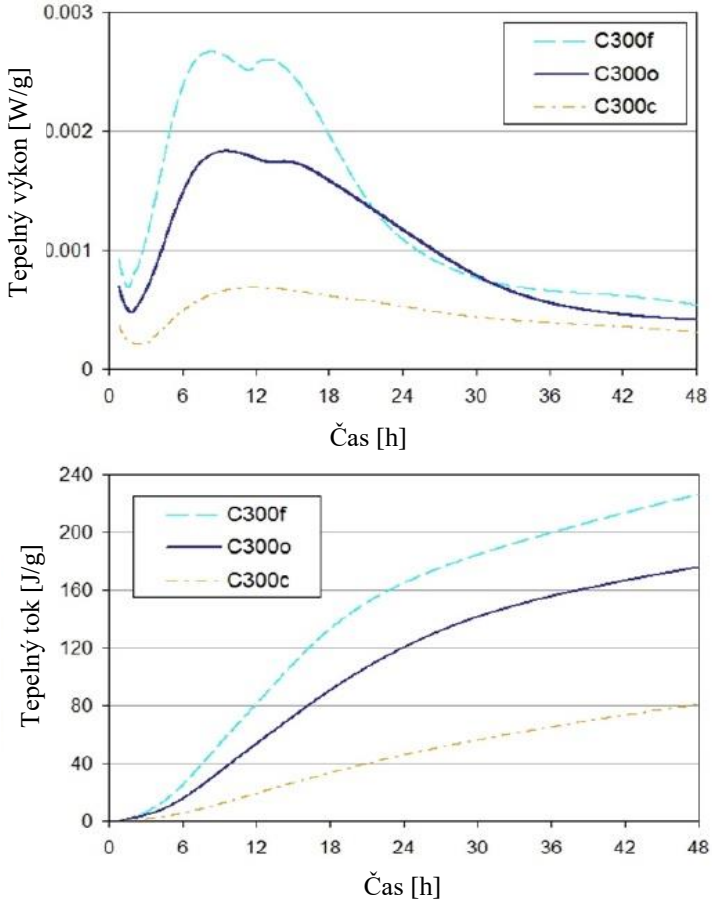
4.1 Měrný povrch cementu

Jemnost mletí je významným faktorem, jenž ovlivňuje rychlost hydratace a množství uvolněného hydratačního tepla, a dále má významný vliv na tvorbu výsledné struktury kompozitu, která předurčuje jeho pevnostní parametry a trvanlivost. Hydratace cementových

zrn probíhá postupně od povrchu, přičemž rychlost počáteční penetrace zrn bývá uváděna okolo 0,02 μm/h pro cementy, které obsahují vyšší zastoupení C_2S. Pro cementy, které obsahují převážně C_3S, se rychlost penetrace přibližuje až k 0,07 μm/h v prvních 24 hodinách. Avšak rychlost penetrace cementových zrn není možné považovat za časově konstantní veličinu. Rychlost bude postupně klesat v závislosti na vývoji gelových struktur kolem cementového zrna. Uvedené hodnoty naznačují určitý trend rychlosti penetrace. Hloubka penetrace se po 6 měsících uvádí zhruba 3 až 15 μm, pokud má cementové zrno velikost až 100 μm, dojde k hydrataci pouze povrchové vrstvy cementového zrna, zbytek tedy zůstává nezhydratovaný a plní funkci mikro plniva [12; 22].

Měrný povrch cementů se pohybuje v rozmezí 225 až 600 m^2/kg dle Blaina, u běžných portlandských cementů se jeho hodnota obvykle pohybuje kolem 300 m^2/kg. Při tomto měrném povrchu je přibližně 17% zrn větších než 50 μm, 33% zrn v rozmezí 25 až 50 μm, 27% zrn v rozmezí 10 až 25 μm, a 23% zrn menších než 10 μm [12; 23]. Cementy, s vyšším měrným povrchem rychleji a úplněji hydratují, zvyšují zastoupení menších kapilárních pórů o velikosti 10^{-7} až 10^{-8} m. Nevýhodou jemněji mletých cementů je energeticky náročnější výroba a větší smrštění z důvodu vyšší spotřeby záměsové vody [11; 20].

Jako příklad může být uveden vývoj tepelného výkonu a toku při hydrataci cementu o měrném povrchu 300 m^2/kg, který byl ponechán v původním stavu a dále přesát na hrubou a jemnou frakci. Střední velikost zrn se pohybovala okolo 15 μm pro jemnou frakci (C300f), 45 μm pro původní stav (C300o) a kolem hodnoty 60 μm pro hrubou frakci (C300c). Časový vývoj tepelného výkonu a toku je naznačen na Obr. 2. Na první pohled je vidět vyšší pík přisouzený kalcium silikátu pro jemnější frakci cementu. Vyšší je v tomto případě také množství celkového tepelného toku. Hrubá frakce cementu má naopak poměrně nevýrazný pík tepelného výkonu a také celková hodnota vyvinutého tepelného toku po 48 hodinách je přibližně poloviční v porovnání s původním cementem (C300o). Tyto rozdíly mohou být vysvětleny jednak rozdílnou velikostí částic, s tím, že jemné částice jsou reaktivnější, a dále také různým obsahem sádrovce. Protože sádrovec přidávaný při mletí cementu se vyskytuje ve formě jemných zrn a při prosívání přes síto o velikosti ok 45 μm pak hrubší část cementu obsahuje méně sádrovce [24]. Sádrovec působí buďto jako retardér hydratace nebo její akcelerátor v závislosti na dalších faktorech, jako je obsah C_3A a alkálií ve slínku [25].



Obr. 2: Vliv měrného povrchu cementu na jeho hydrataci [24]

4.2 Vliv vodního součinitele a způsobu ošetřování

Aby mohl hydratační proces vůbec proběhnout, je nezbytná přítomnost záměsové vody. Vodní součinitel ovlivňuje výslednou strukturu kompozitu, zejména porozitu, v menší míře pak rychlost hydratace. S vodním součinitelem je taktéž úzce spjata zpracovatelnost a reologie kompozitní směsi, která klesá s klesajícím vodním součinitelem. Pro úplnou hydrataci cementu je potřeba minimální vodní součinitel 0,25 až 0,27. Při vodním součiniteli vyšším jak 0,38 vznikají v cementovém kameni nadbytečné kapilární póry, řádově 10^{-5} až 10^{-8} m, které snižují výsledné mechanické a trvanlivostní parametry [12]. Důležité je také vhodné ošetřování, a to zejména u záměsí s nízkým vodním součinitelem. Při nedostatečném ošetřování dochází k rychlému spotřebování vody ještě v průběhu hydratace. Následkem je pouze částečné zhydratování cementových zrn, pokud se následně dodá ošetřovací voda, nastává výrazné zpomalení hydratace. Výsledný kompozit je velice porézní a nedosahuje vhodných technických parametrů [12; 16; 22].

5 Minerální příměsi

Vhodnou volbou surovin je možné značně ovlivnit porozitu materiálu. Zejména je důležité vytvořit hladkou zrnitostní křivku vhodnými poměry různých frakcí drobného a hrubého kameniva, aby byl minimalizován vliv mezerovitosti. Tento zásah se týká velikosti zrn minimálně do desetin či setin milimetru. Cementová zrna mají velikost v rozmezí několika desítek mikrometrů, v závislosti na jemnosti mletí, a ne všechna v kompozitní směsi zhydratují, tudíž slouží také jako tzv. mikroplnivo. K lepšímu vyplnění prostoru mezi cementovými zrny je tak možno část cementu nahradit jednou či kombinací minerálních příměsí, což přináší nejen ekonomický efekt, ale i příznivý dopad na reologii. Minerální příměsi se dělí podle ČSN EN 206-1 na inertní nebo aktivní. Inertní příměsi jsou většinou přidávány pro dosažení hutnější struktury kompozitu, nebo pro zlepšení jeho reologických vlastností. Tyto příměsi svým chemickým a mineralogickým složením netuhnou a netvrdnou ani za přítomnosti budičů. Jejich úkolem je zvýšit hutnost struktury směsi a zvýšit množství jemné cementové malty, a tím přispět k lepší zpracovatelnosti [14; 16; 22]. Nejčastěji se jedná o kamennou moučku nebo o speciální příměsi, např. barevné pigmenty a další. Je však nutné vzít v úvahu zvýšenou spotřebu záměsové vody potřebné ke smočení povrchu zrn příměsi. Do inertních příměsí se řadí i mikromletý vápenec, ovšem podle posledních studií se u této příměsi dá pozorovat určitá reaktivnost, zvláště s rostoucí jemností mletí [22; 23].

Aktivní příměsi jsou látky, které díky svému složení aktivně přispívají k vývinu pevnosti cementového tmele. Podle typu působení je lze dělit na látky latentně hydraulické a pucolánové. Latentně hydraulické jsou anorganické látky, které sami o sobě netuhou ani netvrdnou, ale jejich hydraulické schopnosti mohou být vyvolány přítomností budičů. Dle povahy je můžeme dělit na alkalické (pH > 7) a síranové (vedou ke tvorbě ettringitu). Mezi nejvýznamnější představitele této skupiny patří vysokopecní struska. Hydraulicky aktivní (pucolánové) jsou anorganické látky, které sami netuhnou, netvrdnou, nejsou latentně hydraulické, ale obsahují amorfní křemičitany či hlinitokřemičitany, které jsou schopné reagovat s $Ca(OH)_2$ za vzniku hydratovaných fází. Dle původu je dělíme na přírodní, jako jsou tufy, trasy, křemelinové horniny a jiné, dále umělé vysokoteplotní popílky, jemně mletý cihlářský střep, křemičitý úlet, aj. [14; 19; 22; 23].

5.1 Křemičitý úlet

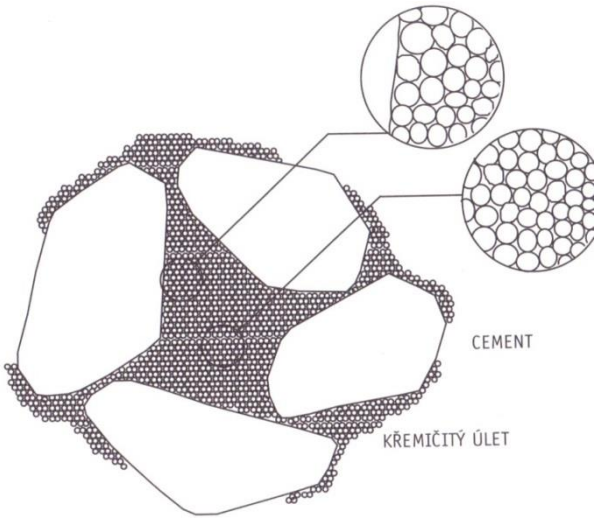
Křemičité úlety se aktivně používají jako minerální příměs do betonu, a zejména do vysokohodnotných kompozitů. Tyto materiály vznikají jako vedlejší a odpadní produkty některých hutnických provozů, jako je například výroba ferrosilicia, a jsou velice bohaté na amorfní oxid křemičitý (SiO_2), který mohou obsahovat v běžném množství od 80 až do 98% [14; 16].

Tab. 2: Ukázka typického složení křemičitých úletů [16]

	Šedý křemík	Šedé ferrosilicium	Bílé ferrosilicium
	[hmot. %]		
SiO_2	93,7	87,3	90,0
Al_2O_3	0,6	1,0	1,0
Fe_2O_3	0,3	4,4	2,9
CaO	0,2	0,4	0,1
MgO	0,2	0,3	0,2
Na_2O	0,2	0,2	0,9
K_2O	0,6	0,6	1,3
Ztráta žíháním	2,9	0,6	1,2

Z důvodu specifických podmínek výrob, při kterých vzniká, není vhodné mísit křemičitý úlet od různých výrobců, jelikož výsledná směs by vykazovala nehomogenní vlastnosti. Hlavní výhodou je velikost zrn křemičitého úletu, která jsou přibližně 100 krát menší než velikost zrn portlandského cementu, což vede k lepšímu vyplnění prostoru mezi cementovými zrny a k vytlačení přebytečné záměsové vody. Dochází tak k dobrému prorůstání krystalů portlanditu, hydratovaných kalciumsilikátů a kalciumaluminátů a následnému vytvoření velice hutné struktury (Obr. 3). Díky vysokému obsahu silikátové fáze a malé velikosti zrn je mikrosilika velice reaktivní a tím přispívá k vyšším počátečním pevnostem kompozitů. Vysoká reaktivnost je také výhodná z důvodu vázání vysokého množství portlanditu, mezi 7 a 28 dny hydratace ve stabilních C-S-H fázích, který se tak nemůže účastnit chemických degradačních reakcí. Tím dochází ke zvýšení odolnosti kompozitu vůči degradačním účinkům. Tvar zrn je přibližně kulovitý, napomáhá ke zlepšení reologie směsi.

Větší nevýhodou mikrosiliky bývá její cena, která často několikrát převyšuje cenu portlandského cementu, proto se vesměs využívá pro přípravu vysokohodnotných kompozitů. Často bývá dávkována v rozmezí 8 – 10 hm. % z množství cementu, ale záleží především na individuálních požadavcích kladených na vlastnosti dané směsi [14; 16; 22].



Obr. 3: Zaplnění prostorů mezi zrny cementu křemičitým úletem [16]

Důležitým aspektem pro výběr mikrosiliky do kompozitu je její specifický měrný povrch, který má přímý vliv na reaktivnost a množství spotřebované záměsové vody. Zkouškami bylo prokázáno, že bílá mikrosilika o specifickém povrchu 12,5 m^2/g byla sice méně reaktivní, ale klesla spotřeba záměsové vody ve srovnání se stejným druhem mikrosiliky o specifickém povrchu 22 m^2/g. Také bylo zjištěno, že vyšší množství Na_2O + K_2O napomáhá k mírnému zvýšení pevnosti kompozitu [18].

5.2 Křemelina

Křemelina je hornina sedimentárního biogenního původu s vysokým obsahem amorfního oxidu křemičitého. Amorfní oxid křemičitý se nejčastěji vyskytuje jako opál-A. Ten je především tvořen shluky rozsivek, sekundárně fragmenty hub a křemičitých koster bičíkovců. Amorfní oxid křemičitý reaguje s portlanditem ($Ca(OH)_2$) a vytváří C-S-H fáze, které jsou zodpovědné za vývoj pevnosti. Kromě opálu-A, obsahují křemelinové horniny také uhličitanové a jílové minerály, křemen, živce a vulkanické sklo. Křemelina je charakterizována jako přírodní pucolán v závislosti na požadovaném obsahu amorfního oxidu křemičitého, který je určen v normě ČSN EN 197-1. Pucolánová povaha křemeliny způsobuje formování vyššího množství hydratačních produktů, obzvláště v období prvních 28 dní [26].

V průmyslovém odvětví bývá křemelina používána hlavně jako filtrační materiál a dále jako funkční plnidlo pro nátěrové hmoty a plasty. Díky své odolnosti vůči teplu a chemickým procesům je také využívána jako plnivo do protipožárního cementu, do cihelných bloků a ostatních výrobků pro tepelně a zvukově izolační účely. Unal a kol. studovali fyzikální a

mechanické vlastnosti lehčených betonů vyráběných z křemeliny. Výsledky ukazovaly, že lehčené betony mohou být použity v konstrukcích požadujících vysoké izolační nároky a nízkou hmotnost [27].

Tab. 3: Příklad chemického složení křemeliny [28]

Složky	Obsah
SiO_2	91 – 93 % hm.
Al_2O_3	0,5 - 1,0 % hm.
CaO	2,5 - 4,5 % hm.
Pb	< 5 ppm
As	< 1,5 ppm

Křemelina připravená mletím z křemelinové horniny má poměrně vysokou hodnotu měrného povrchu a tak bývá často používána jako pucolánově aktivní materiál do cementových kompozitů, kde částečně nahrazuje pojivovou složku. Mnozí autoři poukázali na fakt, že částečná náhrada cementu křemelinou nepřinesla zlepšení mechanických vlastností. Ale jiní autoři, jako např. Fragoulis a kol., Yilmaz a Ediz zjistili zvýšení tlakové pevnosti malty obsahující 10% náhradu cementu křemelinou [27]. Aydin a Gul studovali vliv křemeliny jako příměsi na vlastnosti betonu a tito naznačují, že s vyšší dávkou křemeliny v maltách docházelo ke zvýšení vodního součinitele, což se nepříznivě projevilo snížením pevností [28]. Fragoulis a kol. pozorovali, že přídavek křemeliny k cementu zvýší jeho měrný povrch, který byl stanovován metodou podle Blaina. Za velký měrným povrchem křemeliny stála zejména přírodní hornina, která byla složena z velmi jemně zrnitých částí, takových jako jsou shluky rozsivek, jílových součástí a vápenných zrn. Kombinace reaktivního oxidu křemičitého a velkého měrného povrchu vede k formování velkého množství hydratačních produktů, zejména v období prvních 28 dní a k následnému zlepšení mechanických vlastností kompozitů [27]. Křemelinové horniny jsou velice jemnými materiály a jejich mletí společně se slínkem a sádrovcem přispívá k nižší spotřebě energie. Aruntas ukázal, že přídavek křemeliny k cementu má velký efekt pro zvýšení podílu jemných zrn [28; 29].

5.3 Vodní sklo

Křemičitany alkalických kovů se používají nejčastěji ve formě koloidních roztoků. Běžně se lze setkat se třemi základními druhy vodního skla a to sodným, draselným a lithným. Nejrozšířenějším typem je sodné vodní sklo, které běžně obsahuje 30 – 40 hm. % sušiny a jeho hustota se pohybuje od 1300 do 1500 kg/m^3. Průměrné složení rozpuštěných křemičitanů

sodných odpovídá molárnímu zlomku SiO_2 : Na_2O 3,1 – 3,3 [30]. Sodné vodní sklo se vyrábí z křemenného sklářského písku, jenž se taví se sodou (Na_2CO_3) při teplotě pohybující se v intervalu 1200 až 1400 °C. Po následném vodním chlazení taveniny vzniká pevný křemičitan sodný (Na_2SiO_3). Následné rozpouštění vodního skla ve vodě se provádí za zvýšené teploty a tlaku, načež vzniká roztok křemičitanu sodného o různé koncentraci [31]. Tab. 4 ukazuje příklad složení a vybrané fyzikálních vlastností sodného vodního skla.

Tab. 4: Ukázka složení a vybraných fyzikálních vlastností sodného vodního skla [32]

SiO_2 (% hm.)	29,4 - 31,5
Na_2O (% hm.)	0,15 - 0,25
Hustota (kg/m^3)	1200 - 1218
pH	8,8 -10,2
Velikost částic (nm)	max. 12
Viskozita (mPa/s)	6

Tuhnutí a tvrdnutí alkalických křemičitanů je založené na tvorbě pevného gelu kyseliny křemičité. K vytvrzovací reakci dochází snížením hodnoty pH, kdy přímým kontaktem vodního skla s kyselou látkou probíhá okamžité tvrdnutí. Jako kyselá příměs se mohou použít křemenné, čedičové popřípadě šamotové minerální moučky [30]. Alkalicky aktivovaná pojiva byla objevena jako alternativa ke klasickému portlandskému cementu, který má vysokou trvanlivost a dostatečnou pevnost [33]. V současné době se alkalické roztoky, jako je například vodní sklo, hojně používají jako alkalické aktivátory vysokopecních strusek, elektrárenských popílků a jiných, popřípadě struskoportlandských cementů. Wang a kol. dospěli k názoru, že alkalicky aktivované cementy s obsahem vysokopecní strusky představují efektivnější pojivo, se kterým je možno vytvořit kvalitní kompozit, než v případě běžného portlandského cementu [34]. V případě alkalicky aktivovaných pojiv je obecně známo, že velice vhodnými jsou kalcinované materiály, které mají vysoký obsah oxidu křemičitého a oxidu hlinitého. Jako účinné alkalické aktivátory mohou být zvoleny alkalické hydroxidy (ROH), soli slabých kyselin bez obsahu křemíku (R_2CO_3, R_2S, aj.), nebo křemičité soli typu $R_2O{\cdot}(n)SiO_2$ (R naznačuje možný obsah iontu alkalického kovu jako je Na, K, nebo Li) [33].

Jako příklad praktického využití vodního skla může být uvedena kompozitní směs, která byla používána pro roznos geostatického zatížení horninového nadloží na prefabrikované prstence skládaného ostění, použitého při ražení posledního úseku pražského metra. Použitá receptura směsi je naznačena v Tab. 5. Tato směs byla používána jako stříkaný beton. V případě složky A hrála roli dostatečná tekutost a doba zpracovatelnosti až 72 h. Samotné vodní sklo (složka B) byla k základní směsi přidávána až ve směšovacím ventilu na ústí trysky. Po

smíchání těchto složek nastala gelace po min. 10 s, což byl dostatečný interval na dopravu směsi od ústí trysky na místo výplně. Uvedené směsi přesahovaly požadované hodnoty tlakové pevnosti 0,5 MPa/24 h (směs B05) a 1,0 MPa/24 h (směs B1) [35].

Tab. 5: Receptura výplňového stříkaného betonu [35]

Složky		Specifikace	B05	B1
Složka A	Cement	CEM II B-M 42.5 N	350 kg	450 kg
	Bentonit	S 130 Envigeo	40 kg	40 kg
	Plastifikátor	Liquol BV 18	5,25 kg	6,75 kg
	Stabilizátor	Delvo Stabilisator 10	3,5 kg	4,5 kg
	Voda	-	816 l	782 l
Složka B	Vodní sklo	MEYCO SA 411	110,25 kg	128,25 kg

5.4 Drcené sklo

Aplikace různých sodnovápenatých skel jako příměsi v cementových kompozitech je intenzivněji zkoumána v posledních 20 letech. Existují dva různé přístupy k užití skla, a to jako inertní částečné náhrady jemného kameniva, nebo více výhodné použití jemně mletého aktivního skelného prachu jako doplňkového cementového materiálu [36]. Sklo je pevný materiál, který se obvykle skládá z oxidu křemičitého (SiO_2), oxidu sodného (Na_2O), oxidu vápenatého (CaO) a dalších sloučenin. Chemické složení skla je odvislé na použitých surovinách a mírně se liší pro jednotlivé druhy skla. Nejběžnější sodnovápenaté sklo se skládá z přibližně 70% amorfního SiO_2, 12% Na_2O a 5% CaO. Příklad složení skelného prachu ukazuje Tab. 6. Díky vysokému obsahu oxidu křemičitého může sklo představovat vhodný pucolánový materiál pro výrobu betonu, za předpokladu, že je ve formě jemného prášku, který může částečně nahrazovat cement. Aktivní forma SiO_2 ochotně reaguje za přispění vody s hydroxidem vápenatým, vzniklým při hydrataci cementu, za vzniku nízko zásaditých C-S-H fází. Velikost zrn jemně mletého skla hraje velice důležitou roli z hlediska jeho pucolánové aktivity a následného potenciálu jeho využití jako částečné náhrady cementu [37]. Ve studii Shi a kol. bylo zaznamenáno, že index pevnostní aktivity (SAI) pro malty připravené se sklem s průměrnou velikostí částic 100 μm dosahoval přibližně 74%. Snížením velikosti částic skla ze 100 μm až 10 μm se zvýšila pucolánová aktivita o 49% [38]. Tudíž při použití jemně mletého skla v množství 30% náhrady hmotnosti cementu se střední velikostí částic kolem 10 μm byly tlakové pevnosti srovnatelné s referenčním materiálem. Naopak Nwaubani a kol. ukazují, že skelný prach s průměrnou velikostí zrn 300 μm nevykazuje žádné pucolánové vlastnosti a může sloužit pouze jako filler [37].

Tab. 6: Ukázka chemického složení borokřemičitého skla (A) a sodnovápenatého skla (B) [39; 40]

Chemické složení [hmot. %]		
Typ skla	A	B
SiO_2	78,5	72,76
Al_2O_3	2,94	1,67
Fe_2O_3	0,19	0,79
CaO	-	9,74
MgO	-	2,09
Na_2O	4,55	12,56
K_2O	1,09	0,76
TiO_2	-	0,04
B_2O_3	10,50	-
P_2O_5	0,16	0,02
Ztráta žíháním	0,02	1,00

Sklo, se díky obsahu aktivního oxidu křemičitého a alkalických oxidů může účastnit alkalicko-křemičité reakce. Tento nepříznivý efekt je podmíněn dostatečným množstvím alkálií ve směsi a jejich dobré rozpustnosti. Amorfní oxid křemičitý obsažený ve skle je v prostředí s vysokou alkalitou napadán a depolymerizován a vytváří monomery $Si(OH)_4$. Ty mohou dále reagovat s alkalickými kationty Na^+, K^+ a Ca^{2+} za vzniku ARS gelu, který je schopen absorbovat vodu a vytvářet tlak uvnitř struktury kompozitu. [41; 39]. Avšak fenomén ASR v cementových maltách obsahujících hrubá zrna skla ve funkci drobného kameniva či skelného prachu je předmětem mnoha studií, nicméně se značně odlišnými závěry. [41].

Podle normy EN 206:2013 je obsah Na_2O omezen hodnotou 0,8%. Existují případy, kdy byl tento limit několikanásobně překročen a výsledný kompozit nevykazoval žádné nepříznivé změny [42]. Corinaldesi a kol. prověřovali mikrostrukturu malt s 30 – 70% náhradou jemného písku s velikostí zrn do 100 μm za skelný prach, přičemž hodnota vodního součinitele se pohybovala od 0,56 do 1,0. Následkem této modifikace došlo ke zvýšení tlakové pevnosti z 32 na 60 MPa [43]. Shafaatian a kol. zjistili, že po přidání skelného prachu do cementových malt s vodním součinitelem 0,47, se gel kyseliny křemičité vyskytoval pouze v mikrotrhlinách mletých skelných částic. Vnější povrch skelných částic se podílí na pucolánové reakci, avšak tato zrna obsahují vnitřní mikrotrhliny v důsledku rozbíjení a mletí skla. Tyto trhliny významně podporují ASR. Ale v případě velice jemných skel není projev ASR výrazný a navíc je možné jej snížit tepelným žíháním agregátů před jejich použitím. Velikost skelných částic se v tomto experimentu pohybovala od 150 μm do 4,75 mm [44]. Alkalický křemičitý gel vzniklý

v důsledku hydrolýzy reaktivního amorfního oxidu křemičitého má obdobné vlastnosti jako křemičitan sodný, též nazývaný vodní sklo [45]. Idir a kol. realizovali experimenty na cementových pastách se skelným prachem o rozdílných velikostech částic. Zjistili, že největší expanze těles nastala, když velikost částic skla byla rovna nebo menší než 1000 μm. Avšak nejcitelnější vliv pucolánové aktivity byl pozorován, když se velikost částic pohybovala mezi 10 a 20 μm [46]. Nasar a Soroushian pracovali s betonem (vodní součinitel v rozmezí 0,38 – 0,5) s obsahem odpadního skla a popsali, že sklo s velikostí částic 13 μm podstupovalo pucolánovou reakci a zlepšilo mikrostrukturu betonu. Výsledkem bylo snížení sorpce vlhkosti a permeability chloridů. Expanze betonových těles se pohybovala od 0,006 do 0,016% [47]. Vliv skelného prachu na formování a zlepšení vlastností struktury kompozitu závisí na chemickém složení, velikosti částic a na množství obsažených nečistot, popřípadě nežádoucích součástí. V případě recyklovaného skla se zdá, že pokud je uloženo v alkalickém prostředí, může se rozpouštět a částečně chovat jako vodní sklo [39]. Saccani a Bignozzi vyšetřovali rozpustnost tří druhů skel v 1 M roztoku NaOH. Poukázali na to, že olovnatokřemičité sklo vykazovalo nejvyšší míru rozpustnosti, borokřemičité sklo bylo méně rozpustné a jako nejvíce stabilní se ukázalo sodnovápenaté sklo. Taktéž zkoumali vliv roztoku nasyceného vápenatými ionty na rozpustnost skel. Ukázalo se, že bez ohledu na chemické složení skla nedocházelo k rozpouštění [42].

Chemická reakce skelného prachu a portlanditu vede primárně k tvorbě C-S-H fází různého složení a struktury, jak popsal v mnoha publikacích např. Richardson. Jedním z výrazných faktorů, který ovlivňuje složení výsledných C-S-H fází je obsah reaktantů v pórovém roztoku, zejména relativní zastoupení vápníku a křemíku. Je známo, že v systémech bohatých na vápník (který se uvolňuje při hydrataci cementu) jsou vzniklé C-S-H fáze podobné jennitu (Ca/Si = 1,5), jehož formování může vyjádřit vztah (15) [36]:

$$9Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 2H_2O \rightarrow 9CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 11H_2O. \quad (15)$$

V systémech, kde je nízká dostupnost vápníku, popřípadě vysoký obsah křemíku (například během pucolánové reakce), vznikají C-S-H fáze více podobné tobermoritu (Ca/Si = 0,83), jak naznačuje vztah (16) [36]:

$$5Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 3H_2O \rightarrow 6CaO \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O. \quad (16)$$

Proces vzniku C-S-H fází je taktéž ovlivněn teplotou a způsobem ošetřování kompozitu. Významnou roli hraje, pokud je kompozit vystaven postupnému smáčení a vysychání [36].

5.5 Křemenný prach

V poslední době je pozornost také zaměřena na přírodní minerální příměsi (písky), které by mohli modifikovat vlastnosti cementových materiálů, v závislosti na jejich měrném povrchu a na jejich více či méně významné reaktivitě s cementem [48]. Písek, jako běžná součást omítek, malt, betonů či betonových potěrů, které se používají například jako finální vrstvy průmyslových podlah, výrazně ovlivňuje jejich pevnost, obrus a celkovou životnost. S velkou spotřebou písků pro průmysl souvisí intenzivní těžba a vzrůstající environmentální problémy. Cílem udržitelného rozvoje je lépe využít lokální zdroje pevných a odolných kameniv. Průmyslové písky jsou vyráběny drcením a mletím vhodných hornin. Takto vzniklý produkt obsahuje taktéž vysoké procento jemnozrnných částic s velikostí menší než 75 μm, jejichž obsah může dosahovat až 20% celkového obsahu částic [49].

Částice přidaného křemenného prachu či moučky do záměsi částečně modifikují tření mezi zrny a vyplňují porézní prostor mezi hrubšími zrny, čímž uvolňují záměsovou vodu vázanou stěnovým efektem k hrubým zrnům. Tento účinek vede ke zlepšení zpracovatelnosti čerstvých směsí se zachovaným vodním součinitelem nebo k redukci vodního součinitele se zachovanou zpracovatelností a ke zlepšení celkové kompaktnosti směsi. V případě, kdy jemná zrna mají pouze vliv na tření mezi většími zrny a neovlivňují výrazně zrnitostní křivku, je výsledný účinek minimální. Kronlof studoval vliv ultra jemného prachu na chování cementových past. Začlenění křemenného prachu o třech různých jemnostech vedlo ke snížení množství záměsové vody, které bylo úměrné množství přidaného prachu [50].

Vliv jemných zrn na fyzikálně-mechanické vlastnosti výsledného kompozitu souvisí s interakcemi mezi zrny minerální příměsi a zrny cementu. Přítomnost jemné minerální příměsi vede k urychlení hydratačního procesu zejména v počátku hydratace a dále podporuje lepší disperzi cementových zrn, která přispívá k vytvoření hutnější matrice kompozitu [51]. Care a kol. poukázali na vliv inertní minerální příměsi na hydrataci cementových malt, u kterých byla počáteční hydratace intenzivnější, než v případě referenční směsi bez příměsi [52]. V tomto kontextu minerální příměs hraje roli nukleačních míst v průběhu hydratace cementu. Tato nukleace je proces způsobující chemickou aktivaci hydratace cementu a závisí na jemnosti zrn příměsi a na jejím množství ve směsi [53].

Při hydrataci reagují zrna křemenného prachu s vodou a bezvodými nebo hydratovanými komponenty cementu za vytvoření nových minerálních fází, které navyšují mechanickou pevnost kompozitu. Benezet a Benhassaini poukázali na vliv křemičitého prachu, který reagoval s portlanditem za vzniku stabilních hydrátů [53]. Pucolánová aktivita je připisována

amorfnímu povrchu velice jemných zrn, která jsou adsorbována na povrchu větších zrn. K obdobným závěrům došel i Lawrence a kol., kteří zjistili, že úroveň hydratace malt obsahujících křemičitý prach byla výraznější, než u kontrolních vzorků bez příměsi [54]. Tato pozorování byla potvrzena i v případě aplikace pouštního písku, který se používá jako příměs v mnoha státech. Malé množství portlanditu se v přítomnosti pouštního prachu účastní pucolánové reakce a zvyšuje pevnost a kompaktnost cementové pasty [51].

Tab. 7: Příklad chemického složení pouštního písku použitého v cementových kompozitech [51]

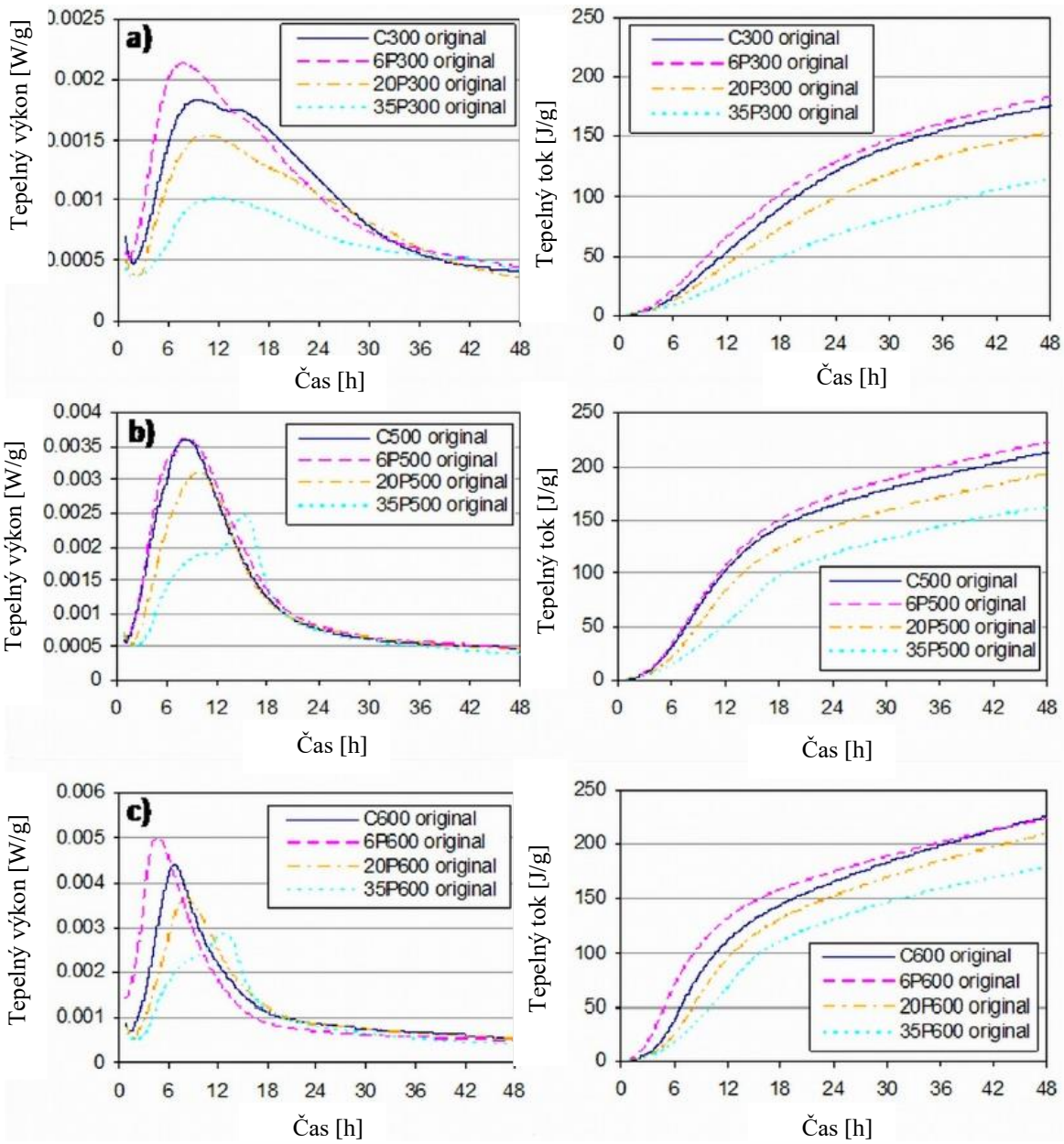
Chemické složení [% hm.]	
SiO_2	74,61
Al_2O_3	1,35
Fe_2O_3	0,86
CaO	17,3
MgO	0,29
K_2O	0,47
SO_3	0,04
Cl^-	0, 05
Ztráta žíháním	5,04

6 Vliv pucolánu na vývoj hydratačního tepla

Přídavek pucolánu stejně jako fázové složení a jemnost mletí cementu, vodní součinitel, teplota, množství přísad, atd. významně ovlivňují hydrataci cementu. Změny v rychlosti a množství vyvinutého hydratačního tepla v počátečních fázích hydratace mohou být způsobeny právě částečnou náhradou portlandského cementu pucolánem [27]. Pucolány jsou obecně považovány za látky, které napomáhají redukovat vývoj tepla díky snížení množství cementu v záměsi [55]. Mnohá pozorování však dokládají zvýšení úrovně hydratace cementu a množství uvolněného hydratačního tepla způsobené přídavkem pucolánu. Jiné experimenty naopak potvrdily nevýrazné změny, nebo dokonce zpoždění vývoje počáteční hydratace spojené s pucolány. Rozdílné výsledky mohou být vysvětleny rozdílnými typy použitých pucolánů, složením směsí a jemností použitých složek [28].

Obrázek 4 ukazuje vliv příměsi jednoho druhu pucolánu v množství 6; 20 a 35 hm. % na vývoj tepelného výkonu a toku tepla při hydrataci cementových past se zachovaným vodním součinitelem 0,4. Navíc má použitý cement rozdílné hodnoty měrného povrchu 300; 500

a 600 m^2/kg (Blaine), se zachovaným chemickým složením. V označení jednotlivých směsí je vždy uvedeno množství obsaženého pucolánu a měrný povrch cementu. Výrazný pík tepelného výkonu, který se projevuje u směsi s vyšším měrným povrchem (500 a 600 m^2/kg) je obvykle spojen s hydratací C_3S a C_3A [27]. Samotná pucolánová reakce však ovlivňuje velikost píku [28; 27]. Jak je vidět z uvedených grafů, největší nárůst hydratačního tepla probíhá v období přibližně prvních 6 až 12 hodin hydratace, následně dochází ke snížení tepelného výkonu. Vývin hydratačního tepla je výrazně ovlivněn jemností mletí cementu, která se pohybovala od 300 do 600 m^2/kg (Blaine). Pro nižší měrný povrch (300 m^2/kg) je dosaženo přibližně poloviční hodnoty tepelného toku v prvních 6 hodinách hydratace oproti cementu s měrným povrchem 600 m^2/kg, jak naznačuje Obr. 4 [27]. Dále je množství hydratačního tepla ovlivněno množstvím přidaného pucolánu. Směsi obsahující 6 hm. % pucolánu dosahují vyššího množství vyvinutého hydratačního tepla bez ohledu na jemnost mletí cementu. Navíc, malé množství pucolánu urychluje nástup intenzivní hydratace [54]. Se zvyšujícím se množstvím pucolánu, na 20 a 35 hm. %, dochází k výraznému snížení vyprodukovaného hydratačního tepla a taktéž k prodloužení nečinné (mrtvé) periody hydratace. Při takto vysokém obsahu pucolánu je dokonce množství vyvinutého hydratačního tepla nižší než v případě samotného cementu. Existují dvě hypotézy k vysvětlení zvýšení hydratace vlivem přidané minerální příměsi. Jednou je vysoký měrný povrch minerálních příměsí, kdy při hydrataci dochází ke snadnější tvorbě hydratačních produktů a dále snížení tloušťky hydratované vrstvy kolem cementových zrn, která následně usnadní hydrataci zbývajících nezhydratovaných částí [29; 54]. Dalším důvodem zvýšení počátečního hydratačního tepla může být vyšší množství C_3A v jemnějších zrnech cementu (< 45 μm). Jelikož hlavní slínkové minerály mají odlišnou melitelnost, díky rozdílné tvrdosti, velikosti krystalů, atd., je C_3A z hlavních slínkových minerálů nejměkčí a při mletí slínku je tato sloučenina akumulována v nejjemnějších částicích cementu [29; 56]. V tomto kontextu, obsah C_3A v jemných zrnech cementu se mírně zvyšuje s intenzitou a dobou mletí [27].



Obr. 4: Vliv pucolánu na vývoj hydratačního tepla v cementových kompozitech [27]

7 Pucolánová aktivita

Jak již bylo zmíněno výše, pucolánové materiály jsou látky s obsahem amorfních křemičitanů, hlinitanů a hlinitokřemičitanů, které jsou schopné za běžných podmínek reagovat s hydroxidem vápenatým $Ca(OH)_2$ za vzniku stabilních sloučenin stálých jak na vzduchu, tak ve vodném prostředí. Nově vzniklé vláknité fáze napomáhají zvyšovat odolnost kompozitu proti působení různých agresivních látek tím, že vzniká hutnější struktura kompozitu, která se tak stává méně propustnou a odolnější proti působení vody a v ní rozpustných škodlivých látek.

Vlastní metody používané pro stanovení pucolánové aktivity je možno rozdělit na přímé a nepřímé. Přímé metody jsou zaměřeny na stanovení množství spotřebovaného $Ca(OH)_2$ při probíhající pucolánové reakci s využitím analytických metod, jmenovitě rentgenové difrakční analýzy, termo gravimetrické analýzy nebo klasické volumetrie. Na druhou stranu, metody nepřímé se zaměřují na materiálové charakteristiky přímo ovlivněné pucolánovou reakcí, jako jsou fyzikální vlastnosti, pevnostní charakteristiky zkoušených materiálů, jejich elektrická vodivost, či schopnost vedení tepla [57].

7.1 Přímé metody stanovení pucolánové aktivity

7.1.1 Frattiniho zkouška

Frattiniho test pochází z roku 1954 a představuje přímou metodu stanovení pucolanity na základě stanovení koncentrace Ca^{2+} a OH^- iontů. V uzavíratelné nádobě se smísí přibližně 6 g pucolánu s 20 g cementu a 100 ml destilované vody. Vzniklá suspenze je uchovávána při teplotě 40°C po dobu 7 dnů a následně je obsah přefiltrován přes filtrační papír (2,7 μm). Dle stanoveného obsahu Ca^{2+} a OH^- je možné zjistit míru nasycenosti roztoku hydroxidem vápenatým [58].

7.1.2 Stanovení dle ČSN EN 196-5

Z Frattiniho testu vychází i norma ČSN EN 196-5 Metody zkoušení cementu [59]. Pro stanovení pucolanity se srovnává obsah hydroxidu vápenatého, který se vytvoří po určité době v suspenzi pucolánu s cementem, s obsahem hydroxidu vápenatého v nasyceném roztoku stejné alkality. Do polyethylenové uzavíratelné nádoby se pipetuje 100 ml převařené destilované vody a po vyrovnání teploty se umístí do termostatu vytemperovaného na 40°C. Po vyjmutí z termostatu se do láhve vsype pomocí nálevky 20 ± 0,01 g zkoušeného pucolánu s cementem připravené ve zvoleném poměru. Po uzavření je nádoba po dobu 20 sekund intenzivně promíchávána vodorovným kruhovým pohybem. Láhev je poté uložena v termostatu při 40°C po dobu 8, popřípadě 15 dní. Po expozici je obsah odsán pomocí Bücherovy nálevky sdvojitým filtrem do odsávačky a roztok zchlazen na teplotu pracovního prostředí. 50 ml ochlazeného roztoku je pipetováno do 250 ml kádinky, přidá se 5 kapek indikátoru methyloranže a titruje se kyselinou chlorovodíkovou pro stanovení celkové alkalinity k barevnému přechodu ze žlutého do oranžového zbarvení [80, 81].

Koncentrace hydroxylových iontů (OH^-) [mmol OH^-/l] je stanovena dle vztahu (17) [59]:

$$[OH^-] = \frac{1000 \cdot 0{,}1 \cdot V_3 \cdot f_1}{50}, \tag{17}$$

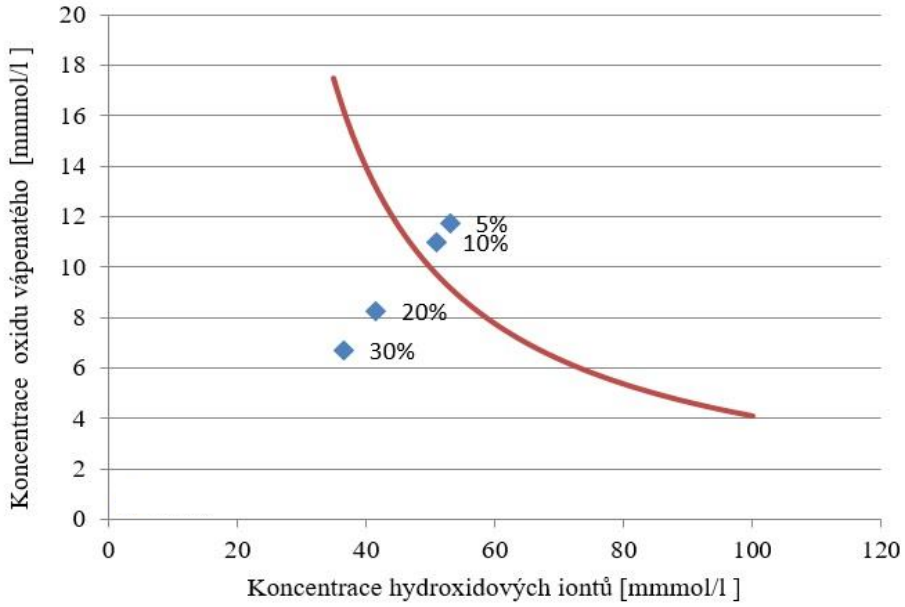
kde V_3 je spotřeba 0,1 mol/l roztoku kyseliny chlorovodíkové při titraci a f_1 představuje faktor 0,1 mol/l kyseliny chlorovodíkové [59].

Shodný titrovaný roztok se doplní 5 ml roztoku hydroxidu sodného, dále je přidáno přibližně 5 mg indikátoru murexid a titruje se roztokem EDTA byretou k trvalé změně zabarvení roztoku z purpurově červeného do fialového. Je důležité, aby hodnota pH roztoku byla před titrací i po ní nejméně 13. V případě, že je nižší, musí být zvýšen obsah hydroxidu sodného. Koncentrace CaO [mmol CaO/l] je vypočtena ze vztahu (18) [59]:

$$[CaO] = \frac{1000 \cdot 0{,}025 \cdot V_4 \cdot f_2}{50}, \tag{18}$$

kde V_4 je spotřeba roztoku EDTA při titraci a f_2 představuje faktor EDTA [59].

Průměrné hodnoty koncentrace hydroxylových iontů a oxidu vápenatého jsou vyneseny do grafu rozpustnosti oxidu vápenatého v závislosti na obsahu hydroxylových iontů při teplotě 40°C. Aby zvolený vzorek vyhověl dle ČSN EN 196-5, musí vynesený bod ležet pod izotermou nasycenosti oxidu vápenatého, viz ilustrační Obr. 5 [59; 15].



Obr. 5: Ukázka diagramu s izotermou nasycenosti při 40°C pro křemelinu F4 zastoupenou v množství 5 – 30% hmotnosti

7.1.3 Chapelleho test a jeho modifikace

Metoda Chapelleho testu je definována např. ve francouzské normě NF P 18-513. Při této metodě jsou standardně smíchány 2 g oxidu vápenatého (CaO) s 1 g pucolánu. Existují různé modifikace této metody. Jak popisuje Raverdy a kol., využili zkušební suspenzi CaO : pucolán v poměru 1 : 1 [60]. Další autoři, jako např. Pontes a kol., uvádějí vyšší poměr CaO : pucolán odpovídající 3 : 1 [61]. Výsledný poměr složek se odrazí ve výpočtu vázaného CaO a dále na výsledné hodnotě v mg $Ca(OH)_2$ vázaného na 1 g pucolánu [60; 61].

Při vlastním provádění metody je nejprve suchá směs v požadovaném poměru vsypána do 500 ml Erlenmayerovy baňky a zalita 250 ml destilované vody. Nádoba s obsahem se utěsní a je promíchávána po dobu 30 min. Po této době je směs promíchávána při 90 ± 5°C po dobu 16 ± 2 h. Po následném ochlazení je přidáno 250 ml roztoku sacharózy (240 g/l), Erlenmayerova baňka se opět uzavře a roztok je promícháván po dobu 15 minut. Obsah je poté zfiltrován přes skládaný filtr. Ustavená alkalita filtrátu se stanoví pomocí 0,1M kyseliny chlorovodíkové. Vlastní filtraci a pipetování je nutné realizovat v co nejkratším čase, aby nedocházelo k absorbci vzdušného CO_2, který by zkresloval výsledek. Výsledná hmotnost $Ca(OH)_2$ odpovídá rozdílu hmotnosti $Ca(OH)_2$ vzniklého z navážky CaO a hmotnosti hydroxidu vápenatého obsaženého ve filtrátu. Výsledek je pak následně vyjádřen v mg $Ca(OH)_2$ vázaného na 1 g pucolánu [58; 60].

7.1.4 Zkouška pucolanity nasyceným vápenným roztokem

V tomto případě se jedná o úpravu Frattiniho testu, kdy portlandský cement je nahrazen nasyceným roztokem $Ca(OH)_2$. Zkušební směs je složena z 1 g pucolánu smíchaného se 75 ml nasyceného roztoku hydroxidu vápenatého, který je připraven rozpuštěním 2 g $Ca(OH)_2$ v 1 l destilované vody. Vzniklá suspenze je dále neprodyšně uzavřena v nádobě a vložena do temperované komory na 40°C po dobu 1, 3, 7 a 28 dní. Ze zfiltrovaného obsahu jsou poté stanoveny koncentrace iontů OH^- a Ca^{2+}, jak je blíže popsáno v ČSN EN 196-5 [57].

7.2 Nepřímé metody stanovení pucolánové aktivity

7.2.1 Chemická analýza dle ČSN EN 196-2

Možný způsob, jak stanovit množství aktivního SiO_2 nepřímou metodou, představuje norma ČSN EN 196-2 [62], která je původně určena pro chemický rozbor cementu. Avšak tento postup

lze použít i pro pucolánové materiály. Metoda je založena na porovnání obsahu SiO_2 ve zkoušeném vzorku před a po zkoušce. Z tohoto důvodu se nejdříve stanoví celkový obsah oxidu křemičitého např. pomocí rentgenové fluorescenční analýzy. Dále se stanoví zbylé SiO_2 ze vzorku, které není rozpustné v HCl a KOH. Do vhodné porcelánové misky se naváží 1 ± 0,05 g pucolánu, který se smísí s 25 ml vody a promíchává skleněnou tyčinkou. Následně je přidáno 40 ml koncentrované HCl a vzorek je tepelně rozkládán za současného rozmělňování skleněnou tyčinkou. Po dokončení je miska vložena např. do vodní lázně, obsah se odpaří a následně je nadávkováno 20 ml koncentrované HCl a opět pokračuje proces odpařování, který se opakuje dvakrát vždy s 20 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Ke zbytku je přidáno 100 ml kyseliny chlorovodíkové objemově ředěné v poměru 1:3 s vodou, roztok se zahřeje a zfiltruje papírovým filtrem se střední hustotou. Zbytek na filtru je minimálně desetkrát promyt vroucí destilovanou vodou z důvodu odstranění chloridů. Pro ověření přítomnosti chloridů je přidán $AgNO_3$ a pokud vznikne bílá sraženina, jsou chloridy stále ještě přítomny. Po odstranění veškerých chloridů je filtrát umístěn do Erlenmayerovy baňky s kuličkovým chladičem a přidáno 100 ml roztoku KOH a vzniklá suspenze je ponechána 16 hodin při pokojové teplotě. Následně se roztok vaří 4 hodiny pod zpětným chladičem, zfiltruje se a promyje destilovanou vodou. Přidá se 100 ml HCl 1+9 (objemový poměr kyseliny a vody 1:9) a opět se opakuje promývání vroucí destilovanou vodou do úplného odstranění chloridů. Filtr s obsahem je následně žíhán při 950 ± 25°C do konstantní hmotnosti, přibližně 30 minut [79, 84]. Po ochlazení v exikátoru se stanoví množství nerozpustného SiO_2 [%] dle vztahu (19) [62]:

$$SiO_{2\ Nerozpustný} = \frac{m_{14}}{m_{13}} \cdot 100, \qquad (19)$$

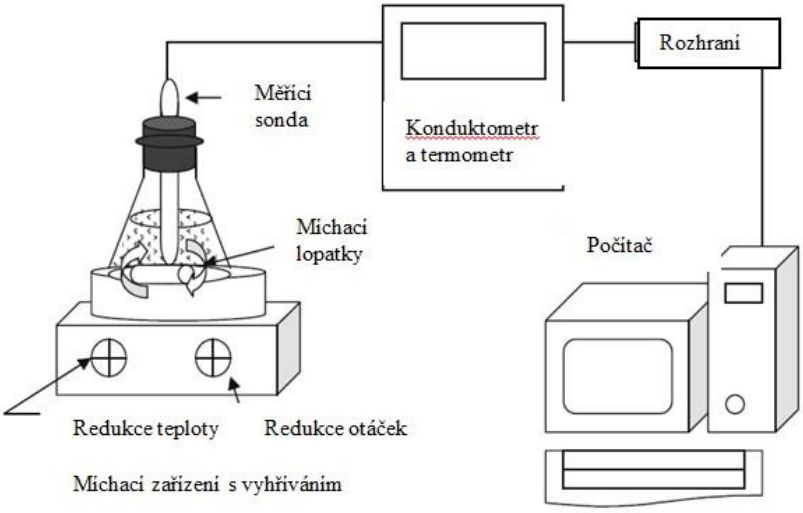
kde m_{13} je hmotnost zkušebního vzorku [g] a m_{14} reprezentuje hmotnost vyžíhaného nerozpustného zbytku [g]. Obsah aktivního oxidu křemičitého je poté získán jako rozdíl počátečního množství SiO_2 a množství stanoveného chemickým rozborem [62].

7.2.2 Zkouška elektrické vodivosti

Měření změn elektrické vodivosti mezi hydroxidem vápenatým a pucolánem patří mezi velice rychlé a spolehlivé metody [63].

Počáteční experimenty stanovení pucolánové aktivity byly realizovány smícháním pucolánu a saturovaného roztoku vápenného hydrátu. Díky pucolánové reakci byl postupně sledován pokles elektrické vodivosti vápeno-pucolánové suspenze způsobené interakcí iontů Ca^{2+} a OH^- s amorfními složkami obsaženými v pucolánu za následné tvorby C-S-H fází. Hlavní

komplikací této metody bylo získat nasycený roztok hydroxidu vápenatého, neboť za normální teploty vykazuje nízkou rozpustnost (při 40°C byla rovnováha získána až po 24 hodinách). Proto Payá a kol. navrhli a odzkoušeli roztok po 1 hodině rozpouštění [64]. Tashima a kol. ve své práci uvádějí upravený postup přípravy saturované suspenze s přebytkem hydroxidu vápenatého v pevném stavu. Výhodou tohoto přístupu je snadná příprava suspenze, která obsahuje dostatek $Ca(OH)_2$ dostupného pro pucolánovou reakci. Pro tato pozorování činila hmotnost pucolánu 1 g. Nejprve bylo 50 ml deionizované vody nalito do Erlenmayerovy baňky, která byla uzavřena a utěsněna a dále vložena do termostatické lázně o teplotě 40°C. Po 30 minutách byl do baňky přidán hydroxid vápenatý. Připravované suspenze se jevily jako saturované $Ca(OH)_2$, neboť část hydroxidu zůstávala v pevné fázi. Baňka byla opět uzavřena a izolována tak, aby nedocházelo k vypařování a absorbci vzdušného CO_2 roztokem. V následném kroku byla baňka znovu umístěna do termostatické lázně po dobu 15 minut. Po vyjmutí byla naměřena počáteční hodnota elektrické vodivosti a obsah $Ca(OH)_2$ v suspenzi. Nakonec byl do suspenze přidán pucolán a kontinuálně sledována změna elektrické vodivosti po dobu 7 dní [65].



Obr. 6: Ukázka uspořádání experimentu se záznamem změny elektrické vodivosti [63]

V současné době probíhají experimenty stanovení pucolanity změnou elektrické vodivosti na směsích obsahujících roztok portlandského cementu, jak naznačují Sinthaworn a Nimityongskul [64]. Saturovaný roztok hydroxidu vápenatého je také možné získat smícháním vhodného množství Portlandského cementu s vodou [65]. Pro tuto metodu připravený roztok obsahoval 350 g portlandského cementu a 1000 ml vody. Směs se promíchala a nechala se po dobu 30 min sedimentovat. Poté byl opatrně oddělen čistý roztok do těsné nádoby a uzavřen proti karbonataci. K hodnocení pucolánové aktivity bylo 200 ml cementového roztoku

smícháno s 1 g pucolánu a ponecháno za stálého promíchávání při 80°C po 24 hodin. Změna elektrické vodivosti byla kontinuálně zaznamenávána 24 hodin [63].

7.2.3 Index pevnostní aktivity (Strength Activity Index - SAI)

Tento typ nepřímé metody stanovení pucolánové aktivity je detailně popsán a definován v ASTM C 311 a výsledky zkoušky jsou klasifikovány dle ASTM C 618 [66]. Metoda porovnává pevnostní charakteristiky referenční záměsi se zkoušenou směsí, u níž je 20% hmotnosti portlandského cementu nahrazeno pucolánem. Referenční směs se skládá z 500 g portlandského cementu, 1375 g normalizovaného písku a 242 ml vody (v/c = 0,484). U testovací směsi je složení obdobné, pouze 100 g cementu je nahrazeno zkoušeným pucolánem. Jedním z požadavků na připravované směsi je konstantní hodnota rozlivu 100 – 115 mm na rozlivovém stolku. Z připravené zkušební malty jsou odlita tělesa krychlí o hraně 50 mm vždy v počtu 6 kusů [57].

Naplněné formy jsou ponechány po dobu 24 hodin ve vlhkém prostředí a poté jsou tělesa odformována a uložena do vápenné vody až do doby zkoušení. Tlaková pevnost se stanovuje po 7 a 28 dnech, ale je možné stanovit pevnost pouze v jednom zvoleném časovém období. Výsledný index pevnostní aktivity SAI [%] je stanoven na základě vztahu (20) [57; 67]:

$$SAI = \frac{A}{B} \cdot 100, \tag{20}$$

kde A představuje průměrnou hodnotu pevnosti v tlaku [MPa] těles s obsahem pucolánu, B je průměrná pevnost v tlaku referenčních těles. Vyhodnocení SAI se provádí podle ASTM C 618, která stanovuje minimální hodnotu indexu na 75% pevnosti v tlaku kontrolních těles [57].

Norma ČSN 72 2072-1 [68] a ČSN EN 450-1 [69] definují tzv. index účinnosti, který napomáhá charakterizovat popílek pro stavební účely. Tento je charakterizován jako poměr pevnosti v tlaku cementové malty s obsahem 25% hmotnosti popílku a referenční záměsi. Vodní součinitel neboli poměr vody a cementu, respektive vody a pojiva, je udržován konstantní 0,5. Pokud není připravená směs zpracovatelná je možné vodní součinitel zvýšit a změny zaznamenat [68; 69]. Směs obsahuje normalizovaný písek CEN, který je v poměru s cementem (pojivem) 1:3. Vlastnosti normalizovaného písku jsou popsány v ČSN EN 196-1 [70]. Jedná se o přírodní křemičitý písek složený ze zaoblených částic, a jehož obsah oxidu křemičitého je minimálně 98%. Důležitým parametrem tohoto písku je jeho zrnitost, která musí splňovat požadavky naznačené v Tab. 8. Zrnitost se stanoví sítovým rozborem na vzorku písku o hmotnosti minimálně 1345 g. Prosévání probíhá tak dlouho, dokud propad na každém sítě

není menší než 0,5 g/minutu. Rovněž obsah vlhkosti musí být nižší než 0,2% hmotnosti. Pří vyšší vlhkosti je vzorek sušen při 105 - 110°C do konstantní hmotnosti [70].

Tab. 8: Zrnitost normalizovaného písku (institut) [70]

Síto se čtvercovým okem [mm]	2,00	1,60	1,00	0,50	0,16	0,08
Celkový zbytek na sítě [%]	0	7 ± 5	33 ± 5	67 ± 5	87 ± 5	99 ± 1

Podle této normy se také provede příprava zkušebních těles a stanovení pevnosti v tlaku. Index účinnosti je definován jako v případě SAI a stanovuje se po 28, respektive 90 dnech a jeho hodnoty musí odpovídat minimálně 75% pevnosti v tlaku referenčních těles [68]. Postup je taktéž definován v ČSN EN 450-1 [69].

V případě indexu pevnostní aktivity (SAI) je provedena náhrada cementu pucolánem v množství 20% hmotnostně, popřípadě 25% dle indexu účinnosti. Avšak pucolánové materiály používané pro náhradu cementu mívají vyšší měrný povrch a nižší hustotu v porovnání s portlandským cementem. Z tohoto důvodu mohou mít výrazný vliv na zpracovatelnost cementového kompozitu a současně na spotřebu záměsové vody. Se zhoršenou zpracovatelností nastávají komplikace při ukládání a hutnění čerstvé směsi. Možné řešení představuje zvýšení množství záměsové vody, se kterým kalkuluje ASTM C311, která pro připravované směsi požaduje konstantní rozliv, který u záměsí s obsahem velice jemných práškovitých příměsí není prakticky možný [66]. Zvýšené množství vody v záměsi se neblaze projeví na snížení pevnostních a trvanlivostních charakteristik kompozitu a odrazí se i na hodnocení pucolánu. Jedním z možných řešení, které jsou užívané v betonářské praxi, je použití plastifikačních, popřípadě superplastifikačních přísad, umožňujících zlepšení zpracovatelnosti se zachovaným vodním součinitelem. Avšak aplikací těchto chemických látek dochází jednak ke zvýšení výsledné ceny kompozitu a dále tyto látky používané ve vyšším množství mohou mít přímý vliv na vlastnosti čerstvé směsi a na průběh hydratace, kdy může například dojít např. k její retardaci. Dalším racionálním řešením je objemová náhrada cementu pucolánem, která lépe zohledňuje nižší hustotu pucolánů a napomáhá udržovat vyrovnanější poměr mezi pojivovou složkou, kamenivem a záměsovou vodou. S tímto předpokladem částečně počítá ASTM C595 specifikující směsné cementy, kdy definuje možnou náhradu cementu pucolánem v objemu 35% [66].

Navíc, u některých druhů pucolánů se jejich aktivita a následný příspěvek k pevnostním vlastnostem projeví až po několika týdnech. Proto zkoušení připravených kompozitů po7 či 28 dnech vytvrzování může být zavádějící. Z tohoto důvodu je vhodné vzít v úvahu doby zkoušení po 56, 90 dnech či dokonce po 6 měsících tvrdnutí [66].

7.3 Porovnání vybraných metod

Jak je naznačeno výše, pro stanovení, popřípadě charakterizaci účinků pucolánové aktivity minerálních příměsí, je navržena široká řada jak přímých, tak nepřímých metod, které využívají různé zkušební postupy. V práci Donatella a kol. jsou popsány a na základě experimentů porovnány tři metody stanovující účinnost pucolánů, jmenovitě procedura popsaná v ČSN EN 196-5 (Frattini), zkouška pucolanity nasyceným vápenným roztokem (SL) a index pevnostní aktivity (Strength Activity Index – SAI). Základním rozdílem aplikovaných metod je hmotnostní zastoupení pucolánu ve zkoušené směsi, které činilo pro SAI a Frattiniho 20% - tedy vzájemně 1:1, kdežto pro metodu SL 0,15:1. Dalším aspektem je, že v případě procedury SL reaguje pucolán přímo s roztokem hydroxidu vápenatého a nikoli s portlandským cementem, jak je tomu i u reálných kompozitů. Tím může docházet, a často se tak stává, k výrazným odlišnostem ve výsledcích mezi metodami SL a Frattiny. Jak naznačuje autor, některé pucolány, které se jeví pro metodu SL aktivní, v případě Frattiniho testu aktivní nejsou. Relevantnější výsledky byly pozorovány v porovnání Frattiniho zkoušky SAI indexu. Avšak metoda SAI pracuje s hmotnostní náhradou 20%, což u velice jemných pucolánů způsobuje jejich vysoké objemové zastoupení a zároveň požaduje shodnou hodnotu rozlivu jako má referenční směs bez pucolánu. Pokud se upraví vodní součinitel, popř. se aplikuje plastifikační přísada, není možné získaná data porovnat. Mezi metodou SAI a SL nebyla možné díky výrazné odlišnosti zastoupení pojivových složek zjistit souvislost [57].

8 Reologické vlastnosti cementových kompozitů

Kapaliny je možné ze základního pohledu rozdělit na Newtonské a Nenewtonské. Skupinu, označenou jako Newtonské, je možné charakterizovat pomocí hodnoty dynamické viskozity, jak naznačuje vztah (21) [71; 72]:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma}, \tag{21}$$

kde η vyjadřuje dynamickou viskozitu [Pa·s], τ představuje smykové napětí [Pa] a γ je smyková rychlost [s^{-1}] [72].

Jestliže je na kapalinu aplikována smyková síla, dochází v ní k indukci rychlostního gradientu. Proporční faktor mezi působící sílou a rychlostním gradientem je nazýván dynamickou viskozitou. Vlastní rychlostní gradient je velice často substituován smykovou rychlostí γ. Závislost smykového napětí a smykové rychlosti popisuje toková křivka, která je

v případě Newtonských kapalin lineární. Z jejího lineárního charakteru vyplývá nezávislost na smykové rychlosti a jí odpovídajícímu napětí a naopak. Mezi látky newtonského charakteru patří celá řada tekutin, jako je např. voda, olej aj. [71; 72].

Naopak koncentrované suspenze, jako jsou cementové kompozity, se řadí mezi nenewtonské látky. U těchto je častou snahou ustanovit vztah mezi koncentrací suspenze a viskozitou či napětím na mezi toku a smykovou rychlostí jako jeden parametr, který by plně charakterizoval celý systém. Pro stanovení či předpoklad viskozity je používána celá řada výpočetních modelů, do kterých vstupují různé parametry [71; 72]. V případě cementových past se může jednat např. o vztahy vyjádřené v Tab. 9.

Tab. 9: Vztahy spojující viskozitu a koncentraci suspenzí – cementové pasty [71]

Označení rovnice	Tvar rovnice	Poznámka
Roscoe	$\eta = \eta_0 \cdot (1 - 1{,}35 \cdot \phi)^{-K}$	Vtah uvažuje interakci částic.
Krieger-Dougherty	$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right) - \lvert\eta\rvert \cdot \phi_{\max}$	Zahrnut vztah mezi viskozitou a flokulací částic (bere do úvahy maximální flokulační faktor).
Mooney	$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\lvert\eta\rvert \cdot \phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}}\right)$	Vztah zahrnuje maximální flokulační faktor.

Ve výše uvedených vztazích figuruje η [Pa·s] jako viskozita suspenze, ϕ objemový podíl pevné fáze, ϕ_{max} maximální flokulační faktor, K konstanta, η_0 viskozita užitého tekutého média [Pa·s] a $|\eta|$ vnitřní viskozita suspenze [Pa·s] [71].

Avšak tyto vztahy nejsou použitelné pro cementové malty a betony, jejichž základní cementový tmel je doplněn o různé frakce kameniva. Výběr běžně používaných vztahů pro cementové kompozity s obsahem kameniva je shrnut v Tab. 10.

Parametry a proměnné vyjádřené v Tab. 10 jsou následující: τ smykové napětí [Pa], τ_0 smykové napětí na mezi toku [Pa], A; a; B; b; C; K; α; β; δ jsou konstanty, η zdánlivá viskozita [Pa·s] a γ smyková rychlost [s^{-1}]. Ve výše uvedených vztazích figuruje jako druhý faktor napětí na mezi toku (τ_0), které je fyzikálně charakterizováno jako napětí potřebné k iniciaci toku uvnitř suspenze [71].

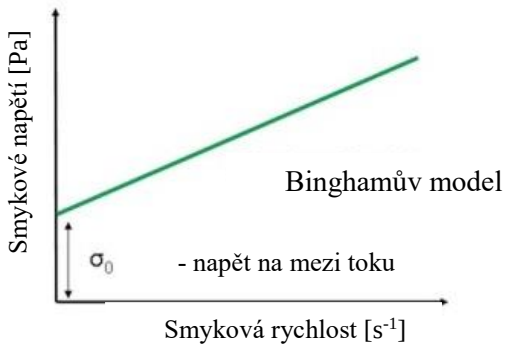
Tab. 10: Vztahy spojující smykové napětí a smykovou rychlost [71]

Označení rovnice	Tvar rovnice

Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \gamma$
Herschel and Bulkley	$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \gamma^n$
Silový zákon	$\tau = A \cdot \gamma^n$ n = 1 Newtonská kapalina n > 1 smykový nárůst n < 1 smykový pokles
Vom Berg	$\tau = \tau_0 + B \cdot \sin^{-1}\left(\frac{\gamma}{C}\right)$
Eyring	$\tau = a \cdot \gamma + B \cdot \sin^{-1}\left(\frac{\gamma}{C}\right)$
Robertson - Stiff	$\tau = a \cdot (\gamma + C)^b$
Atzeni a kol.	$\gamma = \alpha \cdot \tau^2 + \beta \cdot \tau + \delta$

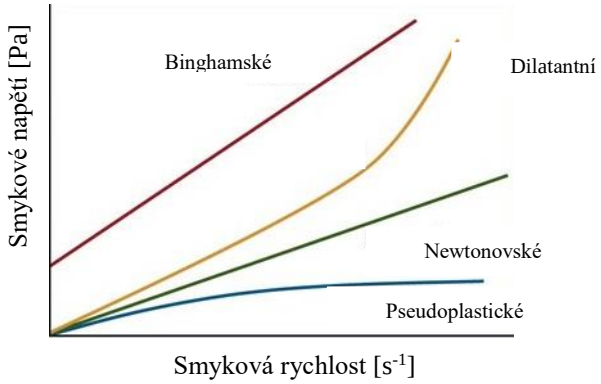
Od doby publikování Binghamova modelu vzniklo mnoho dalších, které se snaží přiblížit vyšetřované materiálové parametry tak, aby odpovídaly rovnovážné tokové křivce. Obecně lze říci, že malty a samozhutnitelné betony jsou považovány za Binghamovské materiály, vykazující lineární vztah mezi smykovým napětím a smykovou rychlostí. Zatímco z důvodu tixotropního chování cementových past a smykového nárůstu pozorovaného pro běžný beton, tyto kompozity jsou zpravidla posuzovány Herschel-Bulkleyovým modelem (kde n<1 odpovídá tixotropnímu chování a n>1 naopak smykovému nárůstu). Díky aplikaci těchto modelů a možnosti kvantifikování rovnovážné tokové křivky na základě rovnováhy mezi smykovým napětím a smykovou rychlostí, je zpřístupněn parametr dynamického napětí na mezi toku (τ_{0d}) [73].

Pro kapaliny je napětí na mezi toku možné detekovat jako průsečík křivky (linie) funkční závislosti smykového napětí a smykové rychlosti se svislou osou smykového napětí. Výsledná hodnota plastické viskozity je stanovena jako sklon linie vyjadřující poměr mezi smykovým napětím a smykovou rychlostí, jak naznačuje Obr. 7 pro Binghamův model [71].



Obr. 7: Binghamův model pro kapaliny [71]

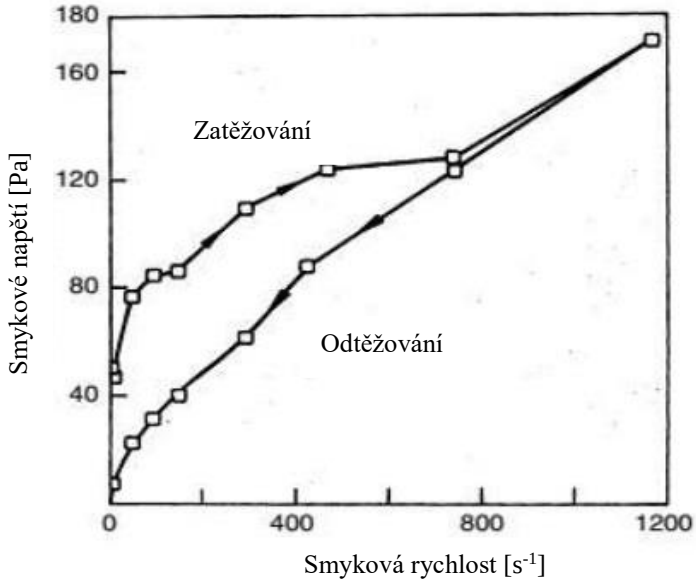
U nenewtonských látek je stanovená plastická viskozita označována jako zdánlivá, neboť hodnota této charakteristiky je značně závislá na smykové rychlosti či smykovém napětí. Chování nenewtonských kapalin může být charakterizováno dle tří základních skupin, tj. na chování pseudoplastické, Binghamské a dilatantní, jak naznačuje Obr. 8 [71].



Obr. 8: Křivky znázorňující chování Nenewtonských látek [71]

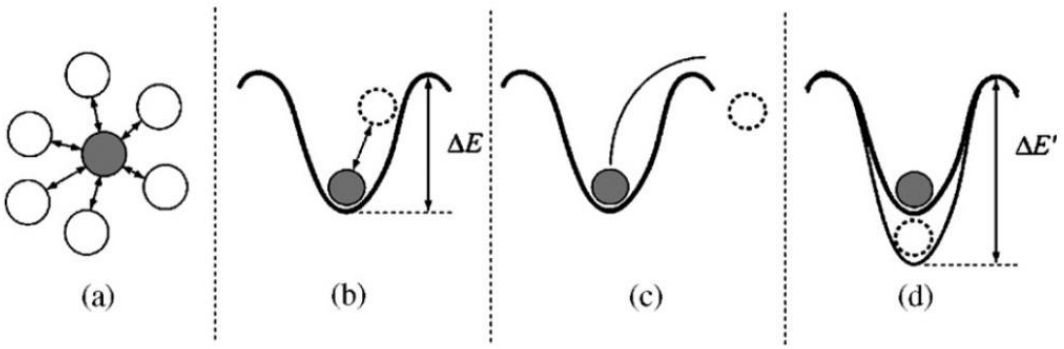
8.1 Tixotropní chování

Tixotropní chování je fenomén spojovaný zejména s plastickými a pseudoplastickými látkami, jako jsou např. cementové pasty. Při jejich zatěžování zvyšující se smykovou rychlostí narůstá hodnota smykového napětí v důsledku rozrušení počáteční flokulované struktury. Naopak při odtěžovacím procesu, kdy dochází k opětovné flokulaci, se smyková rychlost postupně snižuje, přičemž detekované okamžité smykové napětí dosahuje nižších hodnost než při počátečním zatěžování. Nastává tak tzv. hysterezní chování, jak naznačuje Obr. 9 [72]. Plocha vymezená zatěžovací a odtěžovací větví odpovídá práci na jednotkový objem za jednotku času, jež by byla zapotřebí k rozrušení vazeb počáteční struktury cementové pasty [72; 74].



Obr. 9: Toková křivka cementové pasty s hysterezí [72]

Koloidní interakce částic jsou způsobeny silami, které ustanovují pro každou částici (zrno) určitou potenciální energii. V případě rovnováhy je hodnota potenciální energie pro každé zrno minimální, jak naznačuje Obr. 10a. Pokud je do systému vložena energie ΔE, která je menší než hodnota minimální potenciální energie, částice neopustí svou danou pozici, viz Obr. 10b. Po odeznění aplikovaného napětí či deformace se částice ustanoví zpět do své původní pozice (elastické chování). Avšak pokud je energie dodaná systému vyšší než minimální, částice je schopna opustit svou původní danou pozici (Obr. 10c) a dochází k iniciaci toku. V případě systémů vykazujících tixotropní chování, potenciální energie částic se značně zvyšuje i v klidové fázi následkem Braunovu pohybu a potenciálních koloidních interakcí. Energie ΔE´ potřebná pro to, aby částice opustila svou počáteční polohu, postupně narůstá, a tak narůstá i hodnota zdánlivého napětí na mezi toku (Obr. 10d) [74].



Obr. 10: Interpretace tixotropního chování cementových materiálů [74]

V případě cementových materiálů do oblasti viskozity a tokového chování vstupuje hydratační proces, který začíná v podstatě ihned po vzájemném smíšení cementu s vodou. Hodnota zdánlivé viskozity těchto materiálů se neustále vyvíjí a během krátkých časových úseků dominuje vliv flokulace a de-flokulace, vyúsťující v rychlý vratný tixotropní efekt. Zatímco v delším časovém měřítku převládá vliv hydratačního procesu, který vede k nevratnému vývoji struktury a postupné ztrátě vazkosti [74].

Drtivá většina cementových kompozitů je schopna přenést určité smykové napětí, aniž by se u nich projevil tok. Makroskopický tok však nastává tehdy, když je na systém aplikováno smykové napětí, které rozruší vazby v síti interagujících částic. Tato kritická hodnota je nazývána napětím na mezi toku (τ_0) a v betonářské praxi je označována jako zpracovatelnost.

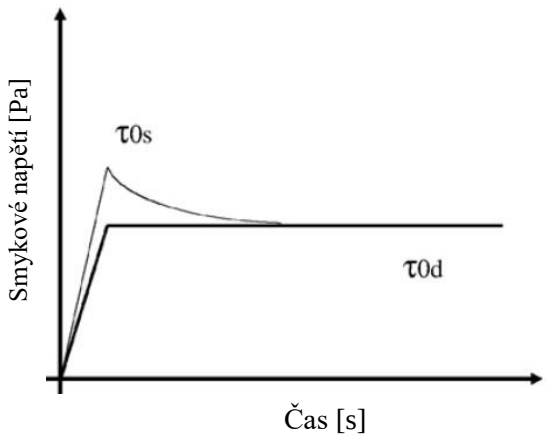
U mnohých cementových kompozitů je možné pozorovat reverzibilní neboli vratný vývoj reologického chování v dormantní (nečinné) fázi hydratačního procesu, kdy zřejmé či statické napětí na mezi toku vykazuje kontinuálně rostoucí režim. Avšak opětovnou aplikací smykového napětí, či opětovným promíšením čerstvé směsi, je možné materiál přivést zpět do referenčního stavu. Tento druh chování je vysvětlován na základě reverzní koloidní flokulace vazebných částic [75].

Napětí na mezi toku je silně ovlivněno strukturou a pevností vazeb v propojené síti interagujících cementových zrn. Porušení vazeb vyvolané kritickou deformací způsobí roztrhání sítě v částicové suspenzi a modifikaci dosud vzniklé struktury. V případě čistých cementových past může být smyková deformace a napětí na mezi toku svázáno dle vztahu (22) [75]:

$$\tau_0 = G \cdot \gamma_c \,, \tag{22}$$

kde τ_0 [Pa] odpovídá napětí na mezi toku, G [Pa] představuje elastický smykový modul, a γ_c je kritická deformace [-] [75].

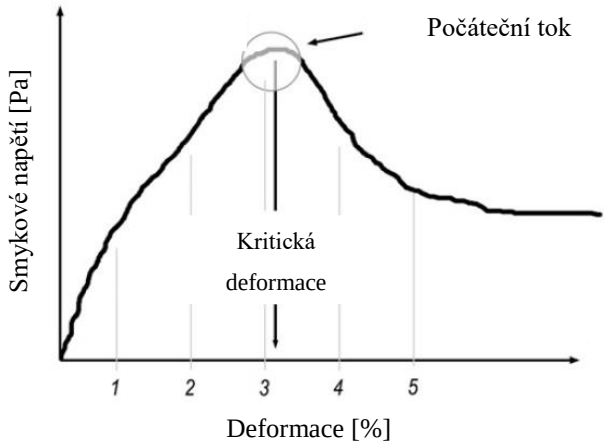
V případě smykového napětí na mezi toku je potřebné rozlišovat jeho dva základní stavy. Záznam zatěžování cementové pasty působením nízké smykové rychlosti při klasické vrtulkové zkoušce je naznačen na Obr. 11. Typickou odezvou materiálů na bázi cementového pojiva, v závislosti na čase, je počáteční nárůst smykového napětí v důsledku elastického chování. Statické napětí na mezi toku (τ_{0s}) odpovídá nejvyššímu dosaženému bodu napětí na této křivce. Avšak toto stanovení je silně závislé na hodnotě smykové rychlosti [74]. Dalším zatěžováním dochází k následnému poklesu smykového napětí až do jeho vyrovnání. Dynamické napětí na mezi toku (τ_{0d}) je charakterizováno ustálenou hladinou napětí a není závislé na počáteční tokové historii materiálu [74; 76].



Obr. 11: Ukázka tokového chování tixotropních látek [76]

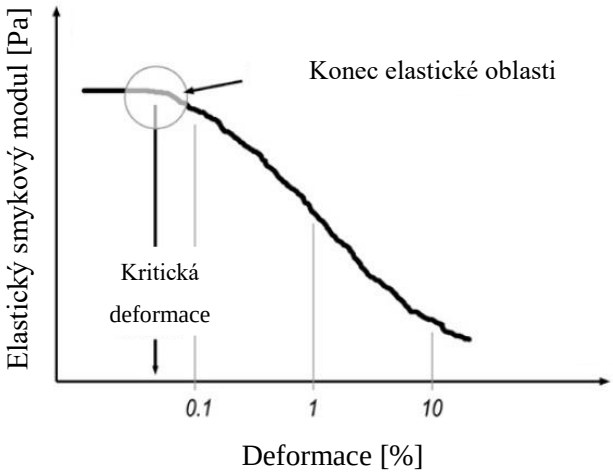
Navzdory dynamickému napětí na mezi toku (τ_{0d}) stanovenému z ustálené tokové křivky, tixotropní materiály navíc vykazují statické napětí na mezi toku (τ_{0s}). Dynamické napětí na mezi toku je nezbytné ke stanovení hodnoty toku a je detekováno poté, co dojde v materiálu ke smykovým deformacím a nastává zhroucení dosavadní mikrostruktury. V porovnání statického napětí na mezi toku představuje hladinu napětí potřebnou k iniciaci toku v dobře propojené mikrostruktuře. Běžným způsobem, používaným pro charakterizaci statického napětí na mezi toku, je aplikace střední konstantní smykové rychlosti a zaznamenání výsledného smykového napětí [74].

Na problematiku kritické deformace cementových past jsou interpretovány dva pohledy. Jak naznačují Schmidt a Schlegel ve své studii, přechod z počátečního stavu až do vyvolání toku v cementové pastě je iniciován kritickou deformací v rámci několika procent. Při použití téhož vybavení (oscilační reometr) však byly v dalších studiích stanoveny hodnoty kritické deformace v rámci několika stovek procent. V prvním případě dochází k počátečnímu toku, který je přímým odkazem strukturálních změn v materiálu. Během těchto experimentů je zaznamenáváno smykové napětí jako funkce času při nízké konstantní smykové rychlosti (často je využívána vrtulková zkouška popsaná dle ČSN 72 1026 [77]). Výsledkem je křivka vykazující pík, jehož vrchol naznačuje hodnotu kritického napětí a odpovídající kritické deformace, při které je v materiálu iniciován počáteční tok. Hodnota detekovaného napětí je označována za zdánlivé či statické napětí na mezi toku (τ_{0s}) [76].



Obr. 12: Interpretace kritické deformace iniciující počáteční tok [76]

V druhém případě kritická deformace naznačuje konec lineárního elastického chování. Hodnoty elastického smykového modulu je možné stanovit na základě zaznamenaného napětí vyvolaného oscilací při frekvenci 1 Hz. Kritická deformace je definována počátkem výrazného poklesu smykového modulu pružnosti G [Pa]. Tedy tok u jednodušších koloidních suspenzí je odezvou na konec elastického režimu [76].



Obr. 13: Detekce toku na konci elastického režimu [76]

8.2 Vřetenová metoda stanovení napětí na mezi toku

Napětí na mezi toku je velice důležitou veličinou pro různé vazké materiály, jako jsou cementové pasty, koncentrované suspenze aj. a hraje zásadní roli v různých odvětvích průmyslu. Jedná se o jakési tranzitní napětí mezi elastickým chováním pevné látky a viskózním chován kapaliny. Vlastní měření napětí na mezi toku je obecně realizováno za pomoci přímých reologických metod, které zahrnují vnesení pomalé smykové rychlosti do zkoušeného materiálu za současného záznamu smykového napětí, které je potřebné k iniciaci toku. Dalšími metodami

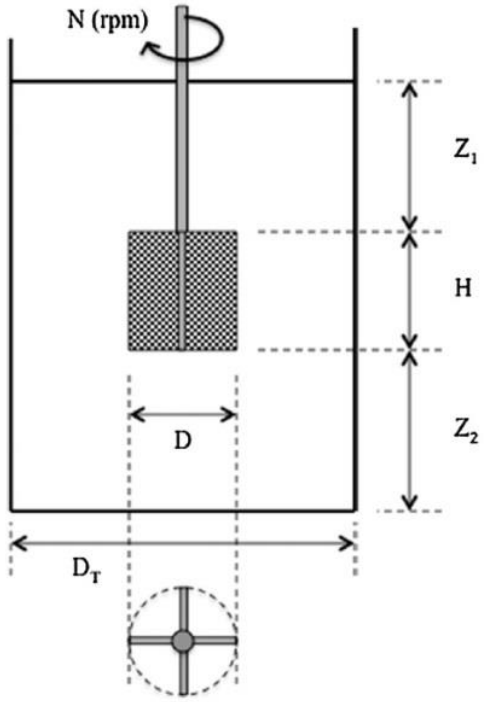
pro detekci napětí na mezi toku jsou metody nepřímé. Při nich se zpravidla využívá extrapolace k nulové smykové rychlosti na základě využití měření několika smykových napětí a dat odpovídajících aktuální úrovni smyku. Avšak tato měření jsou velice citlivá a problematická v souvislosti se zachováním dostatečné přesnosti měření, zejména při nízkých smykových rychlostech [78; 79].

Velice důležitým parametrem, který ovlivňuje volbu vhodné metody, je chování na rozhraní oddělujícím stěnu nádoby a zkoušený vzorek. V tomto místě často dochází k tzv. skluzovému efektu, spojovaného s výtlakem dispergovaných částic pryč z hranice a vytvoření vrstvy s nižší viskozitou. V ideálním případě, při stanovení meze toku, nastává vyvození smyku pouze v hmotě zkoušeného materiálu a nikoli mezi materiálem a zkušební nádobou. K tomu může docházet například v důsledku vzniku shluků hrubších částic v záměsi.

V posledních desetiletích byla vyvinuta celá řada technik, snažících se překonat komplikace se stěnovým stékáním vzorku a umožňujících poskytnout spolehlivé výsledky. Nejvíce aplikovanými technikami jsou ty, které využívají kvazi-statických podmínek a požadují vznik smyku uvnitř samotného materiálu [78; 79].

Metoda stanovení smykového napětí, která využívá vřetena různých tvarů a velikostí, se stala nejčastěji používanou zejména díky své jednoduchosti a možnosti vytvoření toku přímo v hmotě zkoušeného vazkého materiálu. Koncept této metody byl původně vyvinut pro mechaniku zemin, jmenovitě pro stanovení smykové pevnosti půd popsané v ASTM D2573 [80] a ČSN 72 1026 [77]. Vřeteno o různé velikosti a geometrii je plně ponořeno do zkoušeného materiálu a rotací při dostatečně nízké smykové rychlosti je měřena maximální hodnota točivého momentu, který iniciuje tok materiálu. Přítomnost měřeného točivého momentu je základní charakteristikou materiálů vykazujících smykové napětí, které může být vysvětleno na základě konceptu strukturních deformací a porušení vazeb ve flokulovaném systému [79].

Při realizaci experimentů bývají často používány rotující vřetenové nástavce, které mohou obsahovat různé množství břitů, často však 4, 6 nebo 8. Jejich dalším velice důležitým parametrem je také průměr lopatky D a její výška H. Vřetenová lopatka je spojena s rotorem umožňujícím regulovat smykovou rychlost a dosáhnout tak potřebného smykového napětí k navození toku ve směsi. Nguyen a Boger navrhli řadu kritérií k dostatečně přesnému stanovení smyku na mezi toku různě koncentrovaných suspenzí a stanovili proporcionální poměry aparatury, jmenovitě $H/D < 3{,}5$, $D_T/D > 2$, $Z_1/D > 1$ a $Z_2/D > 0{,}5$ (Obr. 14) [79]. Alderman a kolektiv ve své práci prezentovali částečně odlišné nastavení aparatury $Z_2 = H$, $Z_1 = 1/2H$ a $D_T = 3D$ [80].

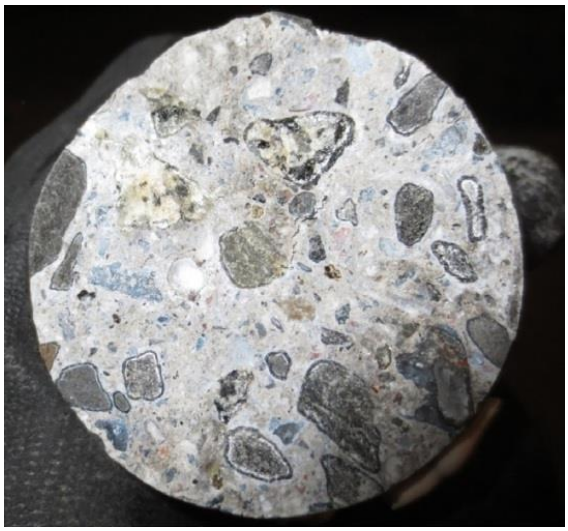


Obr. 14: Proporcionální poměry aparatury [79]

9 Alkalicko-křemičitá reakce

Alkalicko-křemičitá reakce byla poprvé popsána v USA v Kalifornii, ve 40. létech 20. století, jako porucha povrchu pozemních komunikací. Tento druh chemické reakce patří stále mezi aktuální problémy, které jsou řešeny u cementových kompozitů obsahujících reaktivní kamenivo, vysoké množství alkálií (nad 0,6%) a nutná je i přítomnost vysoké vlhkosti [81]. Alkalicko-křemičitá reakce je po chemické stránce velice komplikovaný proces, pro jehož vysvětlení existuje řada hypotéz. Avšak podle druhu použitého kameniva je vhodné rozlišovat alkalicko-křemičitou reakci (ASR), v případě křemičitého kameniva, a alkalicko-karbonátovou reakci (ACR) pro kamenivo s obsahem karbonátů a příměsi jílů. Je potřebné dodat, že výskyt hornin podléhajících ACR je spíše výjimečný [82].

Jako nejčastěji pozorovaný projev ASR bývá vznik trhlin v cementových kompozitech v důsledku zvýšeného objemu křemičitých gelů. Cementový tmel v blízkosti trhlin může mít odlišnou barvu, jak naznačuje Obr. 15 [82].



Obr. 15: Beton postižený ASR – odlišná barva cementového tmelu na hranici zrn kameniva [82]

Odlišní zbarvení cementového tmelu však není spolehlivým ukazatelem a je doporučeno z napadené konstrukce odebrat vzorky a povést petrografický rozbor, či jinou vhodnou zkoušku. Dalším možným projevem může být odprýskání povrchu kompozitu v podobě malých kónických kráterů anebo výronů křemičitého gelu na povrchu [81]. Křemičitý gel může vykazovat různý vzhled, jako průhledný křemičitý gel na povrchu kompozitu, sklovitý gel rozptýlený v cementové matrici, či zrnitý gel uvnitř zrn kameniva [81; 82].

K tomu, aby reakce mohla vůbec proběhnout, jsou zapotřebí reaktivní formy oxidu křemičitého, vysoká koncentrace hydroxylových iontů (vysoká hodnota pH), alkalických iontů a voda. Voda zajišťuje v porézním prostoru transport alkálií a hydroxylových iontů k povrchu reaktivních zrn. Navíc je vstřebávána nově vznikajícími křemičitými gely. Rychlost reakce je dále ovlivněna okolními podmínkami, zejména teplotou a vlhkostí, ale také nezanedbatelným rozmístěním reaktivních složek v hmotě kompozitu. Významný vliv poskytuje vlhkost prostředí, protože v suchém prostředí ASR neprobíhá. Při poklesu vnitřní vlhkosti kompozitu pod 85% reakce ustává [82]. Naopak je pro tento druh reakce nejpříznivější opakující se navlhání a vysychání v kombinaci s vysokou teplotou. Jedná se zejména o konstrukce a cementové kompozity vystavené cyklickému působení deště a sněhu. Dalším, často uváděným významným faktorem, je působení chloridu sodného (NaCl), který se do prostředí dostává z prostředků používaných pro zimní údržbu, nebo bývá obsažen v půdách a zeminách. Jeho působení spočívá v dodávání sodíku, přičemž chloridové skupiny mohou reagovat s hlinitany za vzniku různých forem chloroaluminátů [83].

Alkalicko-křemičitá reakce je, mimo jiné, závislá na obsahu alkálií v portlandském cementu, tedy Na_2O a K_2O. Množství alkálií v cementu je řešeno za pomoci alkalického ekvivalentu Na_2O_E [%], [kg/m^3]. Ekvivalent zahrnuje přepočet oxidu draselného na oxid sodný na základě poměru jejich molárních hmotností, jak naznačuje vztah (23), [84]:

$$Na_2O_E = Na_2O + 0{,}658 \cdot K_2O. \tag{23}$$

V tomto ohledu Diamond stanovil vztah mezi obsahem alkálií v cementu a koncentrací hydroxylových iontů v pórovém roztoku a označil hydroxylové ionty jako řídicí složku ASR [83]. Jako limitní ekvivalentní obsah alkálií Na_2O_E častou bývá uváděna hodnota 0,6% [84]. Zaznamenány jsou však případy, kdy i při takto nízkém obsahu alkálií k reakci došlo. Z tohoto důvodu je v některých případech doporučena nižší hodnota alkalického ekvivalentu na 0,4% [83].

Penetrace hydroxylových iontů a rozrušení pevných vazeb mezi kyslíkem a křemíkem může nastat díky povrchovému poškození jinak hutných a dobře vykrystalizovaných forem křemíku. Proces rozrušování křemičité struktury je poměrně pomalý a je doprovázen tvorbou křemičitých iontů, které dále přecházejí do roztoku. Slabě rozpuštěný oxid křemičitý umožňuje penetraci hydroxylových, sodných a draselných iontů do jeho vnitřní struktury. Poškození Si-O-Si vazeb hydroxylovými ionty uvolňuje síťové vazby a umožňuje následné vytváření zesíťovaných polyelektrolytických iontů alkalických kovů [85]. V případě, že se tento typ struktur dostane do přímého kontaktu s vodou, vzniká gel, který dále může přijímat vlhkost a zvyšovat tím svůj objem. Následně dojde k vývinu expanzivních tlaků, které běžně mohou dosáhnout 6-7 MPa, což může v cementových kompozitech vést ke vzniku trhlin [82; 85; 86].

Rozpouštění různých modifikací SiO_2 je možné popsat dle vztahu (24) [87]:

$$SiO_2(s) + 2H_2O \rightarrow H_4SiO_4(aq), \tag{24}$$

s rovnovážnou konstantou (25):

$$K = \frac{a_{H_4SiO_4}}{a_{SiO_2} \cdot a_{H_2O}^2}. \tag{25}$$

Poněvadž poměr SiO_2 : H_2O nemusí vždy být 1:2, je možné definovat obecný vztah (26) [87]:

$$SiO_2(s) + nH_2O \rightarrow SiO_4 \cdot nH_2O(aq). \tag{26}$$

Rozpustnost jednotlivých fází je závislá na koncentraci alkálií, vlastnostech vnějšího prostředí, velikosti částic SiO_2, atd. Nejvyšší míru rozpustnosti lze pozorovat pro amorfní SiO_2, a dále se postupně snižuje pro tridimit, β-cristobalit, α-cristobalit a křemen. Dále je možné

zaznamenat závislost rozpustnosti SiO_2 na hodnotě pH, která je při pH 2 nejnižší a s rostoucím pH se zvyšuje. Kolem hodnoty pH 9-10 začíná rozpustnost růst exponenciálně [87]. Rozpouštění je možné popsat vztahem (27):

$$H_4SiO_4 \rightarrow nH_2O \rightarrow H_3SiO_4^- + H^+. \tag{27}$$

Při dlouhodobě vysoké hodnotě pH, kterou disponují cementové kompozity, se dále SiO_2 může rozpouštět dle následujících vztahů (28, 29, 30, 31) [87]:

$$SiO_2(s) + 2H_2O \rightarrow H_3SiO_4^- + H^+, \tag{28}$$

$$H_3SiO_4^- \rightarrow H_2SiO_4^{2-} + H^+, \tag{29}$$

$$H_2SiO_4^{2-} \rightarrow HSiO_4^{3-} + H^+, \tag{30}$$

$$HSiO_4^{3-} \rightarrow SiO_4^{4-} + H^+. \tag{31}$$

Proces rozpouštění oxidu křemičitého je závislý nejenom na velikosti, ale taktéž na tvaru jeho částic. Konvexní částice se rozpouštějí tím rychleji čím se změnšuje jejich velikost [87]. Rozpustnost různých strukturních modifikací oxidu křemičitého může být ovlivněna existencí různých povlaků a sorbovaných látek na povrchu částic, např. různé ionty kovů. Experimentálně byl např. ověřen účinek Al^{3+}, který zpomaluje rozpouštění částic [87; 88].

Belteel a kol. a dále Gracía-Diaz a kol. sledovali ASR na betonových subsystémech – křemičitém kamenivu a portlanditu ($Ca(OH)_2$) s působením KOH. Průběh ASR, při které vznikají alkalicko-křemičité gely, je možné rozdělit do dvou kroků. Nejprve dochází k formování Q_3 tetraedrů $(SiO_{5/2})^-$ v důsledku působení hydroxylových iontů na základní Q_4 tetraedry (SiO_2). Následuje narušení siloxanové vazby, jak naznačuje vztah (32) [89; 90]:

$$2SiO_2 + OH^- \rightarrow SiO_{5/2}^- + SiO_{5/2}H. \tag{32}$$

Ze strukturálního hlediska SiO_2 reprezentuje křemičitý tetraedr (Q_4), ve kterém se sdílí čtyři kyslíky se čtyřmi sousedními. $(SiO_{5/2})^-$ je reprezentován siloxanovou strukturou (Q_3) tetraedru, který vzniká v běžném roztoku. Působením iontů OH^- na tyto struktury se ustaluje rovnováha dle vztahu (33) [90]:

$$SiO_{5/2}H + OH^- \leftrightarrow SiO_{5/2}^- + H_2O. \tag{33}$$

V kontaktu s alkalickým roztokem negativně nabité $(SiO_{5/2})^-$ ochotně reaguje s K^+ a Ca^{2+} kationty (34, 35) [90]:

$$SiO_{5/2}^- + K^+ \rightarrow SiO_{5/2}K, \tag{34}$$

$$SiO_{5/2}^- + Ca^{2+} \rightarrow SiO_{5/2}CaSiO_{5/2}. \tag{35}$$

V druhé etapě dochází k rozpouštění Q_3 tetraedrů za vzniku křemičitých iontů $(H_2SiO_4)^{2-}$ dle rovnice (36) [90]:

$$SiO_{5/2}^{-} + OH^{-} + 1/2H_2O \rightarrow H_2SiO_4^{2-}. \tag{36}$$

Reakcí křemičitých iontů a kationty obsaženými v pórovém roztoku kompozitu nastává vznik C-S-H a/nebo C-K-S-H fází, které je možno zjednodušeně naznačit dle (37, 38) [90]:

$$H_2SiO_4^{2-} + Ca^{2+} + xH_2O \rightarrow C - S - H, \tag{37}$$

$$H_2SiO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2K^{+} + yH_2O \rightarrow C - K - S - H. \tag{38}$$

9.1 Vliv druhu kameniva

Jak již bylo zmíněno výše, jednou z nezbytných složek potřebných k vyvolání ASR je přítomnost kameniva obsahujícího reaktivní formy SiO_2. Přednostně bývá pro přípravu kompozitů používáno přírodní kamenivo na bázi křemene, ve kterém se mohou vyskytnouti aktivní formy oxidu křemičitého, jako je opál, tridimit, chalcedon a cristobalit [91]. Reaktivnost s alkáliemi mohou také vykazovat metamorfované horniny, jmenovitě rohovce a jemnozrnné ruly [92]. Další skupinu představují středně kyselé a kyselé horniny vulkanického původu, jakými jsou vulkanická skla, dacity, ryolity, latity a andezity. Reakce schopné horniny mohou být metamorfované sedimenty, např. jílové břidlice, metadroby, fylity a břidlice [91]. Z hlediska podpory ochrany životního prostředí a úspory přírodních surovinových zdrojů se do kompozitů využívají jako kamenivo různé průmyslové odpady či druhotné suroviny, které často bývají na silikátové bázi. Příkladem mohou být různé druhy průmyslově vyráběných skel, které opět mohou přispět k ASR [91].

Tab. 11: Ukázka možného rozdělení hornin podle reaktivnosti s alkáliemi [93]

Reaktivnost	Skupina hornin		Petrografický druh
Nízká	Magmatické		Granit, granodiorit, gabro, čedič, melafyr, diabas, spilit, znělec
	Sedimentární	-zpevněné	Vápence bez přítomnosti rohovců
		-nezpevněné	Čistý křemenný písek (z druhohorních pískovců)
	Metamorfované		Granulit, amfibolit, hadec, krystalický vápenec
Střední	Magmatické		Ryolit, porfyr, porfyrit, melafyr s mandlovci
	Sedimentární	-zpevněné	Droba, slepencová droba
		-nezpevněné	Písek, štěrkopísek (dle oblasti výskytu)
	Metamorfované		Pararula, ortorula, rohovec, metamorfované prachovce, prachové břidlice
Vysoká	Magmatické		Metamorfované vulkanické sklo, sopečný tuf, andezit
	Sedimentární	-zpevněné	Droba, vápenec s rohovcem organického původu, křemenec, dolomit*
		-nezpevněné	Písek, štěrkopísek (dle oblasti výskytu)
	Metamorfované		Rohovec, metadroba, buližník, kvarcit, deformované křemenné agregáty, pararula, ortorula

*V případě dolomitu nastává alkalicko-karbonátová reakce, nevznikají křemičité gely, ale projevují se objemové změny.

9.2 Posouzení reaktivnosti kameniva s alkáliemi

Pro stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi a následné probíhající alkalicko-křemičité reakce se v současné době používá široké spektrum sofistikovaných metod, které často hodnotí odolnost kameniva nebo kombinaci kameniva a cementu proti působení alkálií.

9.2.1 Petrografický rozbor

Možné reaktivní složky kameniva lze určit na základě petrografického hodnocení, které se provádí normativními postupy, jmenovitě dle ČSN 72 1153, popřípadě ČSN EN 932-3. Petrografický rozbor je zkouškou přírodního stavebního kamene, jehož úkolem je stanovit systematické začlenění horniny a popsat její vlastnosti, které mají zásadní význam pro její technické užití. Tento druh rozboru je složen z makroskopického a mikroskopického zhodnocení. Pro účely makroskopického rozboru jsou odebírány tzv. dokumentační vzorky dle ČSN 72 1152. Při popisu vzorků makroskopickým pozorováním se stanovuje barva horniny vč. skvrn, žilek, zrnitosti, makroskopicky rozpoznatelný minerálů, vč. jejich tvaru a velikosti, makroskopicky patrné strukturní a texturní znaky. Vzorky pro mikroskopický rozbor jsou

odebrány odštípnutím či odříznutím z dokumentačních vzorků. Odebraný materiál se brousí na tenké destičky, které se lepí kanadským balzámem na podkladní sklíčko. Dále se destičky brousí a leští na tloušťku 0,02 mm a 0,04 mm a překryjí krycím sklíčkem. Mikroskopickým popisem jsou stanoveny všechny minerály zastoupené v hornině, jejich velikost a tvar zrn, lomové plochy, optické vlastnosti, atd. Petrografický rozbor představuje jeden z možných prvotních zhodnocení kameniva před dalšími navazujícími zkouškami. Tento typ zkoušky nemůže jistě předpovědět, jestli přítomné potenciálně reaktivní složky způsobí škodlivé rozpínání. Navíc, v některých případech není jednotlivé minerály možno plně identifikovat a tak je tato metoda doplňována rentgenovou difrakcí [94].

9.2.2 Chemická zkouška kameniva

Dle ČSN 72 1179 je možné reaktivnost kameniva s alkáliemi a jeho vhodnost do cementových kompozitů stanovit na základě chemické zkoušky. Zkouška samotného kameniva je založena na stanovení množství oxidu křemičitého, který přešel z kameniva do roztoku alkalického hydroxidu za definovaných podmínek a na úbytku zásaditosti roztoku při této reakci. Jemně rozemletý a vysušený vzorek kameniva o velikosti zrn 0,125 až 0,250 mm je zahříván 24 hodin při 80 ± 1°C s 1 M roztokem hydroxidu sodného (NaOH). Po následné filtraci se stanoví hmotnostní obsah oxidu křemičitého a pomocí titrace úbytek zásaditosti. Oba údaje jsou následně vyjádřeny v milimolech na 1 litr roztoku [66].

Obdobná chemická zkouška je zavedena v normě ASTM C289 a opět využívá jemně mletého kameniva, v tomto případě s velikostí zrn od 150 – 300 μm, ponechaného v 1 M roztoku hydroxidu sodného při 80 ± 1°C po dobu 24 hodin. Graficky umožňuje rozdělit kamenivo do 3 kategorií, kamenivo považované za nezávadné, kamenivo potencionálně reaktivní a kamenivo škodlivé [95].

9.2.3 Dlouhodobá dilatometrická zkouška rozpínání malty

Další možností posouzení reaktivnosti kameniva s alkáliemi dle ČSN 72 1179 je dlouhodobá dilatometrická zkouška rozpínavosti malty. Zkoušené kamenivo je však nejdříve nutno upravit na normovou velikost. Hrubá zrna jsou nadrcena na velikost pod 4 mm a proseta soupravou sít od 0,125 – 4 mm. Na přípravu zkušebního vzorku jsou spojeny shodná množství frakcí 0,125-0,250, 0,250-0,500, 0,500-1,0, 1,0-2,0, 2,0-4,0. Z malty připravené ze tří hmotnostních dílů zkoušeného kameniva, a z jednoho hmotnostního dílu cementu při vodním součiniteli 0,5 se zhotoví zkušební tělesa trámců o rozměrech 40 x 40 x 160 mm. Naplněná forma je ihned po

odlití uchovávána v prostředí s relativní vlhkostí vzduchu nejméně 90 ± 5% při 20 ± 2°C po dobu 22 až 26 hodin. Poté jsou trámcová tělesa uložena ve vlhkém vzduchu, nad vodní hladinou v uzavřeném a utěsněném boxu, který je uložen v komoře o teplotě 40 ± 2°C. Před každým měřením délky jsou trámce uchovávány v prostředí při 20 ± 2°C po dobu 16 hodin. Délka trámců se měří po 1, 2, 3, 6, 9 a 12 měsících od doby přípravy těles, jeli nutno tak ještě dále po dalších 6 měsících. Výsledky jsou vyjádřeny v procentech původní délky. Aby kamenivo splnilo požadavky pro použití do cementových kompozitů, musí vykazovat maximální míru rozpínání do 0,05% po 3 měsících a 0,1% po 6 měsících expozice [95].

9.2.4 Urychlená dilatometrická zkouška rozpínání malty

Pro účely snížení časové náročnosti existuje celá řada odnoží a modifikací dlouhodobé dilatometrické zkoušky. Metoda popsaná v normě ASTM C1260 byla vyvinuta na základě zkoušky National Building Research Institute (NBRI). V této zkoušce jsou opět maltové trámce 40 x 40 x 160 mm vystaveny 1 M roztoku NaOH, který poskytuje prostředí s vysokým obsahem sodných a hydroxylových iontů, které při teplotě 80 ± 1°C výrazně urychlující postup ASR. Vyhodnocení zkoušky probíhá po 16 dnech po výrobě zkušebních těles, a pokud je hodnota průměrného rozpínání nižší nebo maximálně rovna 0,1% lze kamenivo považovat za nereaktivní. Při hodnotě rozpínání mezi 0,1 – 0,2% vykazuje kamenivo pomalou reakci a je nezbytné provést další zkoušky. Kamenivo vykazující rozpínání nad 0,2% je považováno za škodlivé a pro výrobu kompozitů je proto zcela nevhodné [69].

Nicméně, hodnotu rozpínání 0,1% nemusí být úplně bezpečnou a to zejména u pomalu reagujících kameniv, kdy již rozpínání překračující hodnotu 0,08% může být označeno za potenciálně škodlivé. Za typicky neškodná kameniva je možno onačit pouze ta, která nepřekročí výše popsanou hodnotu [96].

9.2.5 Polní kolorimetrické metody

Tyto metody byly vyvinuty z důvodu potřeby realizace rychlých polních zkoušek s využitím přenosného vybavení, které by prokázaly alkalicko-křemičitou reakci betonu, zejména v silničním stavitelství.

Pro detekci vznikajících křemičitých gelů byla vyvinuta metoda využívající fluorescence uranyl acetátu navázaného na gel, jejíž pomocí je možno odhalit ASR dříve, než nastane závažné nevratné poškození betonu. Práškový uranyl acetát $UO_2(C_2H_3O_2)_2$ v množství 5 g se za současného vaření rozpustí ve 200 g 2,5% roztoku kyseliny octové a vzniklý odstátý roztok

je možné nanášet přímo na jakýkoli povrch betonu. Z praktických zkušeností se však doporučuje aplikace na čerstvě oddělený povrch např. z válcového odvrtu betonu. Připravený povrch se nejprve smočí vodou, následně je možné zkoušený povrch potřít či postříkat připraveným uranylovým roztokem. Během této činnosti je nezbytné používat ochranné pomůcky, jako jsou gumové rukavice a ochranné brýle. Po 3 až 5 minutách, při kterých roztok reaguje s ASR gely, je smyt z povrchu pitnou vodou. Pro vizuální detekci přítomnosti křemičitých gelů je nezbytné ošetřený povrch betonu vystavit UV světlu v temné komoře, popřípadě při polním použití průhledem přes vhodný box, který slouží jako ochrana před světlem, které by se odráželo od povrchu vzorku. Jednou ošetřený povrch vzorku může být pozorován opakovaně i v pozdějším období, bez nutnosti opětovné aplikace roztoku [97; 98].

Alkalicko- křemičité gely vznikající v průběhu ASR mohou dlouhodobě v průběhu reakce měnit částečně své složení. Typickým úkazem bývá zejména zvýšení obsahu vápníku vázaného v gelových strukturách. Pro rychlé kvalitativní stanovení přítomnosti křemičitých gelů byly již v minulosti navrženy různé druhy metod.

Osvědčila se také aplikace koncentrovaného vodného roztoku rhodaminu B ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), který se sorbuje na alkalicko-křemičité gely bohaté na vápník. Koncentrace, respektive přesné množství rhodaminu v roztoku není podstatné, ale nejlepších výsledků je dosahováno, když konečný roztok obsahuje nerozpuštěné pevné částice. Je doporučeno odebrat vzorek zkoušeného povrchu materiálu z většího vysušeného tělesa odštípnutím, popřípadě odříznutím. Čerstvě odštípnutý (odříznutý) povrch kompozitu, který bude vyšetřován, je nejprve smočen vodou a poté je následně aplikován roztok rhodaminu B. Po 30 až 60 sekundách je vzorek opláchnut proudem vody. V případě přítomnosti ASR gelů se na povrchu vzorku objeví světle růžové oblasti. Konečné opláchnutí vzorku vodou je nezbytné, neboť po čase růžový rhodaminový povlak pokryje celý povrch zkoušeného povrchu. Viditelnost původního zbarvení povrchu lze opět obnovit vysušením kompozitu a opětovným ošetřením rhodaminovým roztokem dle výše popsaného postupu. Při porovnání obou metod je nutné zdůraznit, že v případě uranyl-acetátové metody se experimentátor vystavuje potenciální expozici uranu, navíc jakýkoli vyprodukovaný odpad bude kontaminovaný uranem a je s ním potřeba zacházet jako s nebezpečným odpadem. Samotná metoda, mimo uranyl acetátu, vyžaduje pro odhalení ASR gelů zdroj UV světla a temnou komoru pro sledování fluorescenčních odrazů absorbovaných uranylových sloučenin. Z tohoto důvodu je aplikace této procedury limitována a není příliš vhodná pro rychlé terénní vyšetřování konstrukcí [99].

9.3 Poškození a renovace konstrukcí postižených ASR

Alkalicko-křemičitá reakce je jevem způsobujícím nevratné destrukce stavebním materiálů a potažmo celých konstrukčních vrstev. Jako vhodné prvky pro ochranu a prevenci alkalicko-křemičité reakce jsou doporučeny regulace a omezení vlhkosti cementového kompozitu, stanovení typu a množství potenciálně reaktivních složek v použitém kamenivu a případné snížení pH pórového roztoku a aplikace jemných minerálních příměsí [100].

Užití pucolánových materiálů částečně nahrazujících cementové pojivo, které napomáhají k omezení expanzí způsobených alkalicko-křemičitou reakcí, je dobře známo. Mnohé práce ukazují, že v případě použití nízko-vápenatých úletových popílků je možné považovat za dostatečnou střední úroveň náhrady cementu v množství 20 – 30% hmotnosti pro potlačení ASR při zkouškách dlouhodobé odolnosti. Naopak úletové popílky s vysokým obsahem vápníku se ukázaly být méně efektivní, tudíž je jejich náhrada cementu je doporučena vyšší jak 50% hmotnosti, v kombinaci s reaktivním kamenivem a cementem s vyšším obsahem alkálií [101]. Další práce ukazují, že při použití křemičitého úletu, jako částečné náhrady cementu, je doporučena pro efektivní potlačení ASR expanze náhrada překračující 10% hmotnosti pojiva [101]. V práci K. Afshinnia a A. Poursaee je naznačeno použití jemného cihelného prachu jako částečné náhrady cementu ke zmírnění alkalicko-křemičité reakce. Výsledky ukazují, že cihelný prach vykazuje nejenom dostatečnou pucolánovou aktivitu, ale v množství 25% z hmotnosti pojiva snižuje ARS expanzi o 67% po 14 dnech urychlených testů [102].

V případě ASR dokládají některé studie vhodnost velice jemného skelného prášku jako vhodné varianty pro zmírnění alkalicko-křemičité reakce. Dhir a kol. ve své studii poukazují, že při použití 30% skelného prachu o střední velikosti 10 μm jako náhrady pojiva přispívá k omezení ASR expanze při urychlené dilatometrické zkoušce [37]. Obdobné výsledky prezentuje Nassar akol. při aplikaci skelného prachu o průměrné velikosti zrn 15 μm [47]. Použitím barevného skla jako inhibitoru alkalicko-křemičité expanze se objevují odkazy, že zelené sklo vykazuje nižší míru expanze v porovnání s hnědým a čirým sklem a to díky obsahu Cr_2O_3 [41]. Nicméně, v práci Ozkana a Yuksela se objevují pouze malé rozdíly v alkalicko-křemičité reaktivitě zeleného, hnědého a čirého skla. Na druhé straně Dhir a kol. ukazují, že zelené sklo vykazuje vyšší míru expanze v porovnání s čirým sklem [41].

10 Experimentální část práce

Experimentální část dizertační práce je zaměřena na vliv vybraných minerálních příměsí, částečně nahrazujících cementové pojivo, z hlediska jejich vlivu na vlastnosti čerstvých směsí, jmenovitě dobu zpracovatelnosti, reologické vlastnosti a popřípadě množství vyvinutého hydratačního tepla. Dále jsou zkoumány vlastnosti na zatvrdlých kompozitech, jako jsou mechanické, fyzikální a tepelně-fyzikální parametry a charakteristiky popisující transport kapalné vody. Z tohoto pohledu byly realizovány počáteční experimenty jednak na cementových pastách s konstantní hodnotu vodního součinitele, tak i na pastách, u kterých byl kladen hlavní důraz na dodržení vhodné zpracovatelnosti. V druhé fázi byly výzkumné záměry cíleny na vytvoření a testování záměsí cementových malt s vybranou skupinou aktivních minerálních příměsí. Cementové malty byly zvoleny z důvodu eliminace vzniku smršťovacích trhlin, které jsou charakteristické při vysychání cementových past, a citelně tak omezují jejich praktickou použitelnost. Třetí fáze experimentů byla zaměřena na modifikaci cementových malt a jejich praktické uplatnění jako např. lehčené vyrovnávací, popřípadě roznášecí vrstvy podlahových konstrukcí a plochých střech běžné občanské výstavby, ve formě napěněného jemnozrnného betonu. Lehčené kompozity všeobecně vykazují nižší zatížení nosných konstrukcí a výhodnější tepelně-technické parametry v porovnání s klasickými hutnými maltovinami a betony. Vyšší míra jejich tepelně izolační schopnosti snižuje nároky na mocnost vrstev případných přidávaných tepelných izolací, které z hlediska úspory energie a požadavků na tepelnou ochranu budov dle ČSN EN 73 0540-2 [103] hrají významnou roli.

10.1 Použité materiály

Jako hlavní pojivová složka připravovaných směsí byl zvolen portlandský cement 42,5 R, závod Radotín, Heidelberg Cement Group. Tento typ rychlovazného cementu je vyráběn v radotínské cementárně a pro potřeby experimentální práce byl pravidelně každých 6 měsíců odebírán přímo ze sil cementárny. Zejména z environmentálního hlediska byl ve většině receptur portlandský cement nahrazen zvolenými typy pucolánově či částečně pucolánově aktivními materiály, jmenovitě koagulovaná silika, tři typy křemelin, dva druhy skelného prachu a dva koloidní roztoky kyseliny křemičité.

Chemické složení všech používaných surovin bylo stanoveno na základě klasické chemické analýzy podle ČSN EN ISO 11885 [104] a ČSN 72 0101 [105]. V této metodice je nejdříve analyzovaný materiál mlet dohromady s $LiBO_2$ a směs je následně převedena do roztoku.

Složení roztoku bylo analyzováno s využitím ICP spektrometru JY Ultima 2 (Horiba Scientific) v laboratoři Labtech s.r.o. v Brně. Zastoupení slínkových minerálů v použitém cementu bylo vypočítáno s využitím Bogueových rovnic [106]. Jednotlivé fáze, jmenovitě C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF, jsou definovány na základě tří parametrů: I) rovnic, které mohou být odvozeny přímo pro každé složení fáze z pohledu kontrolních parametrů, II) zastoupením oxidů, které lze stanovit buďto na slínkové základně, nebo přímo ze suroviny, jelikož jejich poměry nejsou závislé na ztrátě žíháním, III) relativní chybou vápenného faktoru, která je nižší, než relativní chyba vypočtená v obsahu C_3S, stanovená oxidovou analýzou. Pucolánová aktivita aplikovaných materiálů byla stanovena na základě modifikovaného Chapelleho testu, který je blíže specifikován v NF P 18-513 [107]. Obsah amorfního oxidu křemičitého byl analyzován pomocí XRD analýzy (Labtech s.r.o., Brno). Jednotlivé difraktogramy byly pořízeny přístrojem Siemens D-5000 X-Ray s Bragg-Brentano configurací (CuKα source, λ =1,5405 Å). K identifikaci fází bylo využito softwarové vybavení Crystallographica Search Match (Version 2.0.3.1, Oxford Cryosystems), aplikující metodu celkového vzorového uspořádání struktury (Whole Pattern Fitting Structure Refinement), kterou zavedl Rieteveld [108].

V této souvislosti, dle ASTM C618-91 je doporučen celkový obsah hydraulických oxidů (SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3) v pucolánově aktivních materiálech alespoň kolem 70 hmot. % a zastoupení aktivního SiO_2 ne méně než 25 hmot. % [109].

Jako jeden z vhodných materiálů pro částečnou náhradu cementového pojiva byla aplikována koagulovaná silika VP 4, produkovaná společností AV ECO-COLOR. Jedná se o bílý prášek ze syntetického amorfního křemičitanu, který vykazuje vysokou hodnotu měrného povrchu, a v kombinaci s vysokým obsahem amorfního SiO_2 se velice aktivně podílí na pucolánové aktivitě. Procesem koagulace z roztoku jsou velice drobná zrna siliky shlukována ve větší aglomeráty, proto je možné tento typ minerální příměsi využívat v suchém práškovém stavu.

Pro stanovení vlivu materiálů, obsahujících aktivní formy SiO_2 a Al_2O_3, na vlastnosti cementových kompozitů, byly dále zvoleny tři druhy křemeliny, jmenovitě ze zahraniční produkce Enorandall 3 a 7 (Dal Cin Gildo, Spa) a dále filtrační křemelina F4 Borovany (LB MINERALS, s.r.o.). Křemeliny jsou usazené horniny známé zejména díky svým filtračním účinkům v čištění tekutých sedlin, kvasinek, atd. v potravinářském průmyslu. Avšak jedná se i o materiál využívaný v dalších oblastech průmyslu a to jako např. plnivo do barev, epoxidových pryskyřic a díky své zdravotní nezávadnosti pro výrobu tablet ve farmacii. Z hlediska materiálového inženýrství se tyto upravené práškové materiály stávají zajímavými

díky své vysoké jemnosti (měrnému povrchu) a vysokému obsahu SiO_2, běžně až 90%. Rozdíly chemického složení křemelin jsou dány zejména jejich původem. Křemeliny Eno 3 a 7 reprezentují mořské sedimenty a křemelina F4 je sladkovodního původu. Tento fakt se odráží také na zastoupení alkálií.

Dále byla materiálová základna rozšířena o dva typy jemně mletého skla. V prvním případě se jednalo o prach borokřemičitého skla (MS-B), připravený experimentálně z vyřazeného laboratorního skla. Baňky a prachovnice byly nejprve umyty ručně a následně v ultrazvukové lázni speciálním čisticím prostředkem na laboratorní sklo a vysušeny. V následujícím kroku byly rozdrceny za pomoci ocelového hmoždíře na drobné skelné střepy, které byly mlety v diskovém mlýnu po dobu 2 minut. Skelný prach byl ukládán a homogenizován v 10 l nádobě, která byla uzavřena víkem a izolována elastickou fólií proti vnikání vlhkosti až do doby aplikace minerální příměsi. Druhý typ zvoleného skelného materiálu představuje průmyslově vyráběný materiál s garantovanou střední velikostí zrna pod 100 μm, připravený ze sodnovápenatého separovaného a recyklovaného obalového skla (MS-R) od společnosti Recifa a.s.. Základní fyzikální parametry a chemické složení použitého cementu, siliky VP 4, křemelin, borokřemičitého a sodnovápenatého skla je naznačeno v Tab. 12, 13 a 14.

Tab. 12: Zastoupení slínkových minerálů v CEM I 42,5 R

Hmotnostní zastoupení [%]						
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	SO_3	MgO	Na_2O
65,9	4,7	7,4	7,3	3,24	1,8	0,14

Tab. 13: Chemické a fázové složení siliky VP 4, křemelin Enorandall 3 a 7, F4 Borovany, skelného prachu MS-B a MS-R porovnané s použitým typem cementu

Složka	CEM I	VP 4	Eno 3	Eno 7	F 4	MS-B	MS-R
	Obsah [hmot. %]						
SiO_2 amorfní fáze	19,0	92,13	37,7	66,10	53,9	78,5	70,22
SiO_2 křemen		7,83	8,8	17,03	6,0		
TiO_2 anatas	0,28	0,04	-	0,39	-	-	-
Al_2O_3	4,31	0,10	3,83	3,61	11,0	2,94	1,70
Fe_2O_3	2,40	0,03	2,08	3,46	1,34	0,19	0,38
TiO_2	-	-	0,62	0,60	0,55	-	0,07
CaO	62,9	-	0,56	0,57	0,16	-	9,98
MgO	1,80	-	0,36	0,33	0,23	-	2,26
K_2O	0,82	<0,01	0,30	0,36	0,78	1,09	0,81
Na_2O	0,14	0,78	3,31	0,18	0,12	4,55	13,81
P_2O_5	-	-	-	-	-	0,16	0,02
SO_3	3,24	-	-	-	-	10,50	0,12

Tab. 14: Materiálové charakteristiky siliky VP 4, křemelin Enorandall 3 a 7, F4 Borovany, skelného prachu MS-B a MS-R a CEM I

Materiál	Měrný povrch (Blaine) [m^2/kg]	Měrný povrch (BET) [m^2/g]	Hustota [kg/m^3]	Sypná hmotnost, volně sypaná [kg/m^3]	Pucolánová aktivita [mgCa$(OH)_2$/1g]
CEM I	360	5,5	3129	1019	-
VP 4	5210	145,6	2348	186	1530
Eno 3	785	10,2	2334	280	246
Eno 7	1865	16,8	2399	235	1349
F 4	2095	18,3	2416	302	1441
MS-B	196	2348	1228	712	712
MS-R	180	2523	1860	413	413

Pozornost byla taktéž věnována průmyslově vyráběným koloidním roztokům kyseliny křemičité. Tyto roztoky se mohou jevit jako potenciálně výhodný aktivní materiál s vysokým obsahem oxidu křemičitého. Jako zástupci byly zvoleny dva druhy roztoků, Bindzil 1430 a Levasil N200. Jedná se o mléčně zbarvené roztoky koloidní kyseliny křemičité s pH 8,0 – 10,5 a s nízkým obsahem stabilizačních alkálií. Přehled základních vlastností koloidních roztoků je uveden v Tab. 15.

Tab. 15: Základní materiálové charakteristiky koloidních roztoků Bindzil 1430 a Levasil N200

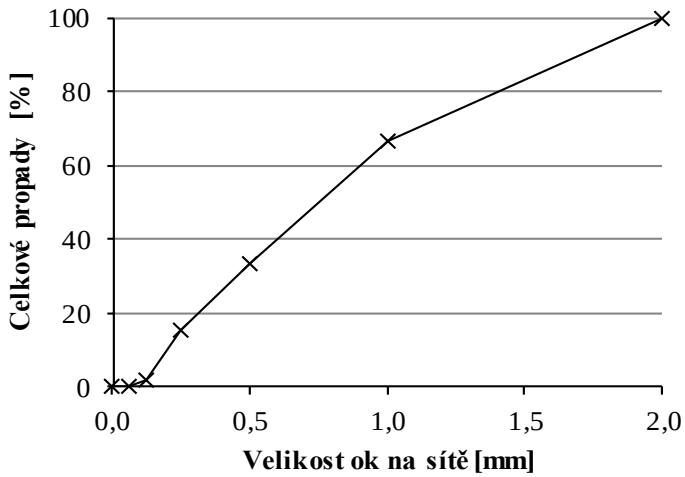
Materiál	Sušina [hmot.%]	SiO_2 [hmot.%]	Na_2O [hmot.%]	Hustota [kg/m^3]	Pucolánová aktivita [mgCa$(OH)_2$/1g]
Bindzil 1430	32,44	27,42	3,33	1207	237
Levasil N200	30,02	16,71	3,24	1163	118

Rozdíly v zastoupení aktivního SiO_2 jsou jasně zřetelné, přičemž nejvyšší obsah je detekován pro materiál Eno 7, další dva vykazují nižší hodnotu o 6% Eno 3 a o 12% v případě křemeliny F4. Přítomnost krystobalitu, který je vysokoteplotní modifikací křemene, svědčí o způsobu zpracování surovin. Zatímco křemelina F4 je získávána mechanickou cestou (těžbou), Eno 3 a 7 jsou navíc podrobeny kalcinaci. Obsah opálu ve vzorku Eno 3, naznačuje nižší působení nižšího tlaku navrstvy křemelinové horniny, protože opál je u kompaktnějších hornin nahrazen křemenem. Přítomnost kaolinitu a ilitu v případě vzorku F4 je adekvátní vzhledem k lokalitě výskytu v blízkosti jihočeských Borovan.

Tab. 16: XRD analýza křemelin (Labtech s.r.o.,Brno)

Složka	Eno 3	Eno 7	F4
	Obsah [hmot. %]		
SiO_2 amorfní fáze	37,70	66,10	53,90
Opal CT	22,05	0,00	0,00
SiO_2 křemen	0,00	17,00	6,00
SiO_2 tridymit	1,10	0,00	0,00
SiO_2 krystobalit	39,20	16,10	0,00
$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ kaolinit	0,00	0,00	32,70
$K_2(Al_4FeO)(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$ ilit	0,00	0,00	7,30

V případě cementových malt byly základní receptury cementových past doplněny o směs písků PG 1 (0,5/1,0); PG 2 (0,5/1,0) a PG 3 (1,0/2,0), (Chlum u Doks). Jemná kameniva o velikosti zrn do 2 mm byla do záměsí vždy přidávána v hmotnostním poměru 1 : 1 : 1. Jedná se o těžené křemičité písky, jejichž velikost a zastoupení zrn ve směsi, s výše uvedeným hmotnostním poměrem, je naznačena v Obr. 16. Zrnitostní rozbor byl proveden dle ČSN EN 1015-1 [110], metodou prosévání za sucha.



Obr. 16: Zrnitostní rozbor směsi kameniv PG 1; 2 a 3 v hmotnostním poměru 1:1:1

V poslední fázi experimentů byly receptury cementových malt modifikovány za vzniku jemně zrnitého pěnobetonu. Pro tento účel byla použita tekutá pěnotvorná přísada Basf MasterCell 285, splňující požadavky EN 206-1 pro výrobu lehkého betonu. Jedná se o čirý pěnivý roztok o hustotě 1,12 g/cm^3, na bázi směsi anionických a neionických tenzidů. Výrobcem udávaná maximální přípustná dávka činí 5 ml přísady na 1 kg cementu. Pěnotvorný přípravek, zpracovaný pomocí pěnotvorného generátoru či přidaný do záměsové vody při přípravě kompozitu, vytváří jemnou stabilní pěnu modifikující porézní strukturu a umožňující vyrábět lehké cementové kompozity s objemovou hmotností běžně od 400 do 1600 kg/m^3. V rámci experimentální práce byl přípravek dávkován pouze v malém množství, 0,7 ml/kg

pojiva, a směs byla zpracovávána klasickým způsobem v míchačce. Záměrem byla příprava dostatečně stabilního a dostupného pěnobetonu klasickou cestou, bez použití speciálního pěnotvorného generátoru.

10.2 Přehled receptur

Z výše popsaných materiálů byly připraveny kompozitní směsi, které byly následně ošetřovány ve vodném prostředí, popřípadě ošetřované zkrápěním a poté ponechané na vzduchu po dobu 7; 28 a 90 dní. V tomto ohledu byla experimentální práce a samotná příprava směsí rozdělena do tří fází, a to, na přípravu cementových past, cementových malt a napěněných cementových jemnozrnných směsí.

10.2.1 Cementové pasty

Připravované receptury cementových past jsou pro vyšší přehlednost řazeny do tří základních skupin. První zahrnuje počáteční směsi, které poskytují základní vodítko k ustanovení vhodné kombinace dávky záměsové vody a maximálního množství minerálních příměsí. Druhá část experimentů upřednostňuje přístup zachování vhodné zpracovatelnosti čerstvých past, jenž se projevuje změnami vodního součinitele. Třetí skupina receptur reprezentuje cementové pasty s konstantním množstvím přidávané vody, které byly podstoupeny více intenzivnímu výzkumu působení vybraných druhů aktivních minerálních příměsí.

10.2.1.1 I. série - počáteční receptury

První část experimentální práce cílila na aplikaci minerálních příměsí, jmenovitě křemeliny Enorandall 3 a 7 a siliky VP 4 do cementových past v množství 5; 10; 15; 20; 25 a 30 hm. % náhrady cementového pojiva. Z hlediska množství přidávané vody byl zvolen základní přístup, respektive snaha o dodržení konstantního vodního součinitele. Hodnota vodního součinitele je ve všech případech specifikována jako hmotnostní poměr záměsové vody k pojivové složce, tj. k hmotnostnímu součtu portlandského cementu a zvoleného typu minerální příměsi. Přehled základních receptur včetně hodnot rozlivu čerstvých směsí je naznačen v Tab. 17.

Tab. 17: Složení cementových past a hodnoty rozlivu pro I. sérii receptur

Označení	Hmotnostní poměr	

	CEM I 42,5 R	Minerální příměs	Záměsová voda	Rozliv [mm]
RP	1,00	-	0,40	240/240 ± 5
E 3/5	0,95	0,05	0,40	200/200 ± 5
E 3/10	0,90	0,10	0,40	165/165 ± 5
E 3/15	0,85	0,15	0,40	140/140 ± 5
E 3/20	0,80	0,20	0,45	145/145 ± 5
E 3/25	0,75	0,25	0,50	145/150 ± 5
E 3/30	0,70	0,30	0,55	145/145 ± 5
E 7/5	0,95	0,05	0,40	185/180 ± 5
E 7/10	0,90	0,10	0,40	155/150 ± 5
E 7/15	0,85	0,15	0,40	125/125 ± 5
E 7/20	0,80	0,20	0,50	150/150 ± 5
E 7/25	0,75	0,25	0,55	150/150 ± 5
E 7/30	0,70	0,30	0,65	160/160 ± 5
VP 4/5	0,95	0,05	0,40	140/145 ± 5
VP 4/10	0,90	0,10	0,55	145/145 ± 5
VP 4/15	0,85	0,15	0,65	140/140 ± 5
VP 4/20	0,80	0,20	0,80	140/145 ± 5
VP 4/25	0,75	0,25	0,95	145/150 ± 5
VP 4/30	0,70	0,30	1,10	155/155 ± 5

Jako referenční hodnota vodního součinitele byla zvolena 0,4. Avšak, jak naznačují výsledky reprezentované hodnotou rozlivu čerstvé směsi, provedeného dle ČSN EN 1015-3 [111], tuto hodnotu bylo možné držet v případě křemelin Enorandall 3 a 7 do maximálně 15% hmotnosti náhrady cementu, u siliky VP 4 pouze při 5 % náhradě. Nad tyto hodnoty náhrad pojiva, při v/p = 0,4, docházelo k silné ztrátě zpracovatelnosti směsí a vodní součinitel musel být, se zvyšující se náhradou, úměrně navýšen. V tomto případě hraje významnou roli hodnota měrného povrchu minerální příměsi, která se projevila zejména u směsí s obsahem siliky VP 4. Její hodnota měrného povrchu činí 5210 m^2/kg, kdy v porovnání s portlandským cementem (360 m^2/kg), stoupá i množství vody potřebné na smočení povrchu ultra jemných zrn, přičemž významnou roli hraje taktéž vliv flokulace částic.

10.2.1.2 II. série – receptury s konstantní hodnotou rozlivu

Výše uvedená pozorování jasně ukázala, že v případě křemelin dochází nad 15 hm. % náhrady pojiva ke ztrátě zpracovatelnosti a při použití siliky VP 4 byl odhalen extrémní nárůstu vodního součinitele se zachováním alespoň minimální zpracovatelnosti. V tomto ohledu byla pro další experimenty hmotnostní náhrada pojiva omezena maximální dávkou 20 hm. %. Předchozí experimenty navíc naznačily problém s rozdílnou hodnotou rozlivu směsí, při dodržení v/p = 0,4. Proto byl upřednostněn přístup dodržující konstantní hodnotu rozlivu

čerstvé směsi 160/160 ± 5 mm, zabezpečující vhodnou zpracovatelnost. Kromě zaběhlých náhrad pojiva pucolány bylo, v případě siliky VP 4, přistoupeno k jejímu přídavku v množství 5 – 20 hm. % ke konstantní dávce portlandského cementu. Navíc byl seznam materiálů nahrazujících pojivo rozšířen o koloidní roztoky kyseliny křemičité, Bindzil 1430 (VS-B) a Levasil N200 (VS-L). Receptury připravovaných cementových past s práškovými pucolány, i koloidními roztoky, jsou shrnuty v Tab. 18 a 19.

Tab. 18: Složení cementových past s obsahem práškových pucolánů a konstantní hodnotou rozlivu

Označení	Hmotnostní poměr			Rozliv [mm]
	CEM I 42,5 R	Minerální příměs	Záměsová voda	
RP	1,00	-	0,30	160/160 ± 5
E 3/5	0,95	0,05	0,35	160/160 ± 5
E 3/10	0,90	0,10	0,40	160/160 ± 5
E 3/15	0,85	0,15	0,45	160/160 ± 5
E 3/20	0,80	0,20	0,50	160/160 ± 5
E 7/5	0,95	0,05	0,35	160/160 ± 5
E 7/10	0,90	0,10	0,43	160/160 ± 5
E 7/15	0,85	0,15	0,47	160/160 ± 5
E 7/20	0,80	0,20	0,55	160/160 ± 5
F 4/5	0,95	0,05	0,36	160/160 ± 5
F 4/10	0,90	0,10	0,43	160/160 ± 5
F 4/15	0,85	0,15	0,50	160/160 ± 5
F 4/20	0,80	0,20	0,58	160/160 ± 5
VP 4/5	0,95	0,05	0,43	160/160 ± 5
VP 4/10	0,90	0,10	0,58	160/160 ± 5
VP 4/15	0,85	0,15	0,72	160/160 ± 5
VP 4/20	0,80	0,20	0,87	160/160 ± 5
VP 4/5 P	1,00	0,05	0,44	160/160 ± 5
VP 4/10 P	1,00	0,10	0,57	160/160 ± 5
VP 4/15 P	1,00	0,15	0,68	160/160 ± 5
VP 4/20 P	1,00	0,20	0,79	160/160 ± 5

Z uvedených hodnot rozlivu je jasně zřetelné, že náhrada části portlandského cementu jemně zrnitou sypkou minerální příměsí s vysokým měrným povrchem má za následek okamžité výrazné zvýšení vodního součinitele, v porovnání s referenční pastou s nízkým v/p = 0,3. Obdobné chování bylo zaznamenáno pro koloidní roztoky kyseliny křemičité. Nicméně nárůst množství přidávané vody není tak výrazný (pouze o maximálně 0,1), jako v případě práškových minerálních příměsí.

Tab. 19: Receptury cementových past se zastoupením koloidních roztoků kyseliny křemičité

Označení	Hmotnostní poměr			Rozliv [mm]
	CEM I 42,5 R	Minerální příměs	Záměsová voda	
RP	1,00	-	0,30	160/160 ± 5
VS-B 5	0,95	0,05	0,30	160/160 ± 5
VS-B 10	0,90	0,10	0,32	160/160 ± 5
VS-B 15	0,85	0,15	0,35	160/160 ± 5
VS-B 20	0,80	0,20	0,37	160/160 ± 5
VS-L 5	0,95	0,05	0,32	160/160 ± 5
VS-L 10	0,90	0,10	0,35	160/160 ± 5
VS-L 15	0,85	0,15	0,37	160/160 ± 5
VS-L 20	0,80	0,20	0,40	160/160 ± 5

Přímým následkem zvyšujícího se množství přidávané vody je výhodnější referenční stav, z hlediska předpokládaných vyšších pevnostních charakteristik, doprovázených nižší porozitou zatvrdlé pasty, který se negativně projeví při hodnocení efektivnosti minerálních příměsí dle indexu účinnosti (ČSN EN 450-1 [69]), popřípadě dle indexu pevnostní aktivity (SAI) podle ASTM C 311 a C 618 [66]. Na tomto základě se mohou použité minerální příměsi jevit jako méně efektivní, nicméně připravené směsi stále disponují vhodnou míru zpracovatelnosti.

10.2.1.3 III. série – receptury s konstantní hodnotou vodního součinitele

Pro potřeby intenzivnějšího zkoumání vlivu aktivních minerálních příměsí na vlastnosti systémů s cementovou pojivovou složkou, byl pro přípravu receptur zahrnut přístup dodržující konstantní množství přidávané vody a současně zabezpečující dostatečnou míru zpracovatelnosti. Z pohledu použitých materiálů byl nově aplikován jemně mletý borokřemičitý (MS-B) a sodnovápenatý skelný prach (MS-R), v množství do 20 hm. % náhrady pojiva. Díky svým vlastnostem a zejména distribuci velikosti částic (viz 11.1) umožnily tyto materiály přípravu čerstvých past s velice nízkým vodním součinitelem 0,3. Receptury připravovaných cementových past se skelným prachem jsou naznačeny v Tab. 20.

Tab. 20: Pasty s konstantním vodním součinitelem a zastoupením skelného prachu

Označení	Hmotnostní poměr			Rozliv [mm]
	CEM I 42,5 R	Minerální příměs	Záměsová voda	
RP	1,00	-	0,30	160/160 ± 5
MS-B 5	0,95	0,05	0,30	165/165 ± 5
MS-B 10	0,9	0,10	0,30	170/165 ± 5
MS-B 20	0,8	0,20	0,30	180/180 ± 5
MS-R 5	0,95	0,05	0,30	160/160 ± 5
MS-R 10	0,90	0,10	0,30	170/170 ± 5
MS-R 20	0,80	0,20	0,30	190/190 ± 5

Na první pohled je patrný nárůst hodnot rozlivu čerstvých past se zvyšujícím se zastoupením obou druhů skelného prachu, v porovnání s referenční recepturou. V případě aplikace práškové příměsi s nižším měrným povrchem a specifickou granulometrií, vzhledem k použitému cementu, klesá množství vody potřebné ke smočení povrchu zrn a naopak nastává zlepšení zpracovatelnosti, při zachované dávce záměsové vody. Obecným úskalím nižšího měrného povrchu aktivních minerálních příměsí je nižší hodnota jejich pucolánové aktivity a naopak jejich částečné působení jako výplňového materiálu.

Další typy receptur aplikují ověřené a dostatečně aktivní příměsi křemelin Enorandall 3 a 7, křemelinu F4, s konstantním vodním součinitelem 0,5. Množství použité siliky VP 4 muselo být omezeno na 10 hm. %, jak naznačují receptury sumarizované v Tab. 21.

Tab. 21: Složení cementových past s konstantní hodnotou vodního součinitele 0,5

Označení	Hmotnostní poměr			Rozliv [mm]
	CEM I 42,5 R	Minerální příměs	Záměsová voda	
RP	1,00	-	0,50	>300/300 ± 5
E 3/5	0,95	0,05	0,50	280/280 ± 5
E 3/10	0,90	0,10	0,50	240/245 ± 5
E 3/15	0,85	0,15	0,50	210/210 ± 5
E 3/20	0,80	0,20	0,50	180/180 ± 5
E 7/5	0,95	0,05	0,50	255/260 ± 5
E 7/10	0,90	0,10	0,50	210/210 ± 5
E 7/15	0,85	0,15	0,50	175/175 ± 5
E 7/20	0,80	0,20	0,50	140/140 ± 5
F 4/5	0,95	0,05	0,50	260/260 ± 5
F 4/10	0,90	0,10	0,50	210/210 ± 5
F 4/15	0,85	0,15	0,50	165/165 ± 5
F 4/20	0,80	0,20	0,50	145/145 ± 5
VP 4/5	0,95	0,05	0,50	200/205 ± 5
VP 4/10	0,90	0,10	0,50	130/130 ± 5

Protože tato práce sleduje vliv aktivních minerálních příměsí na hydrataci systému s portlandským cementem, nebyly pro žádné směsi použity plastifikační přísady. Vysoká hodnota vodního součinitele se podílela na vysoké tekutosti referenční záměsi RP a past obsahujících minerální příměsi do 10 až 15 hm. % náhrady pojiva. V těchto případech směsi nebyly hutněny a musela být z jejich povrchu pipetou odsáta nadbytečná záměsová voda odloučená v době tuhnutí a tvrdnutí. Výjimku v tomto případě představuje směs VP 4/10, která vykazovala nízkou hodnotu rozlivu a výrazně horší míru zpracovatelnosti. Z tohoto důvodu nebylo přistoupeno k přípravě směsí s hmotnostními náhradami pojiva 15 a 20 hm. %.

10.2.2 Cementové malty

S využitím základních poznatků o chování jak čerstvých, tak zatvrdlých cementových past, bylo přistoupeno k jejich modifikaci na malty. Za tímto účelem byla k základním pastám s jednotným vodním součinitelem 0,5 přidána směs písků PG 1; 2 a 3 v hmotnostním poměru 1:1:1, která byla vzhledem k pojivové složce v hmotnostním poměru 1:3.

10.2.2.1 Receptury s hmotnostní náhradou pojiva

V počáteční fázi výzkumu byly opět zvoleny hmotnostní náhrady cementu v množství 5; 10; 15 a 20% a konstantní hodnota vodního součinitele 0,5. Škála materiálů nahrazujících cementové pojivo byla již omezena na křemeliny F4 Borovany, Enorandall 3 a 7 a siliku VP 4, které vykazovaly vysokou pucolánovou aktivitu a podílely se na vzniku pojivových gelů.

Tab. 22: Složení cementových malt s hmotnostními náhradami pojiva

Označení	Hmotnostní poměr				Rozliv [mm]
	CEM I 42,5 R	Minerální příměs	Plnivo	Voda	
RM	1,00	-	3,00	0,50	160/160 ± 5
E 7/5	0,95	0,05	3,00	0,50	140/140 ± 5
E 7/10	0,90	0,10	3,00	0,50	-
VP 4/5	0,95	0,05	3,00	0,50	-
VP 4/10	0,90	0,10	3,00	0,50	-

Z výše uvedeného je patrné, že příměsi byly aplikovány pouze do 10 hm. % a dále se již s experimenty nepokračovalo. Důvodem byla velice obtížná zpracovatelnost čerstvých malt, kdy jmenovitě u receptur E7/10, VP 4/5 a VP 4/10 není uvedena hodnota rozlivu čerstvé směsi. Tyto záměsi byly po přípravě velice sypké a obtížně zpracovatelné i silnou vibrací po dobu působení 1 minuty. Vhodnějším způsobem zpracování by bylo dusání či válcování běžně využívané pro zavlhlé betony. Z toho pohledu se jevily vytvořené malty pro běžné stavební účely obtížně použitelné.

10.2.2.2 Receptury s objemovou náhradou pojiva

Hmotnostní náhrady pojiva se ukázaly být problematické z pohledu ztráty zpracovatelnosti při obsahu příměsí nad 10 hm. %. Vzhledem k praktické použitelnosti malt nebylo vhodné zvyšovat množství přidávané vody a navíc s ohledem k základní ideji sledování vlivu aktivních minerálních příměsí, nebylo přistoupeno k aplikaci plastifikačních přísad, které by mohly

následný hydratační proces ovlivňovat. Výsledným řešením byla aplikace příměsí v objemovém %, jmenovitě náhrada cementu v množství 5; 10; 15 a 20 obj. %. Výsledné připravované receptury jsou shrnuty v Tab. 23 a vyjádřeny v hmotnosti jednotlivých složek v kg na objemovou jednotku m^3 čerstvé malty.

Tab. 23: Složení cementových malt s objemovými náhradami pojiva

Označení	Zastoupení [kg/m^3]				Rozliv [mm]
	CEM I 42,5 R	Minerální příměs	Plnivo*	Voda	
RM	496,2	-	1488,7	248,1	160/160 ± 5
E 3/5	492,1	7,1	1497,6	249,6	165/165 ± 5
E 3/10	481,5	14,7	1488,6	248,1	160/160 ± 5
E 3/15	474,1	22,9	1491,0	248,5	160/155 ± 5
E 3/20	465,7	31,8	1492,5	248,8	145/150 ± 5
E 7/5	489,7	6,0	1487,1	247,9	160/165 ± 5
E 7/10	482,0	12,4	1483,2	247,2	160/160 ± 5
E 7/15	473,7	19,3	1479,0	246,5	155/160 ± 5
E 7/20	466,9	26,9	1481,4	246,9	140/140 ± 5
F 4/5	490,3	7,7	1494,0	249,0	155/155 ± 5
F 4/10	481,6	15,8	1492,2	248,7	145/145 ± 5
F 4/15	470,6	24,5	1485,3	247,6	140/140 ± 5
F 4/20	462,4	34,3	1490,1	248,4	130/130 ± 5
VP 4/5	493,2	4,3	1492,5	248,8	160/160 ± 5
VP 4/10	487,4	9,1	1489,5	248,3	145/150 ± 5
VP 4/15	481,3	14,4	1487,1	247,9	130/130 ± 5
VP 4/20	475,8	20,0	1487,4	247,9	120/120 ± 5

*směs kameniv PG1; 2 a 3 v hmotnostním poměru 1:1:1

Hodnoty uvedeného rozlivu čerstvých malt (ČSN EN 1015-3 [111]) ukazují vhodnou zpracovatelnost receptur s obsahem křemeliny Enorandall 3 a 7 v celém rozsahu náhrad cementového pojiva a v případě křemeliny F 4 do 15% obj. Ostatní směsi byly díky působení vibrace ještě zpracovatelné, pouze směs VP 4/20 byla na hranici zpracovatelnosti s použitím vibračního stolu.

10.2.3 Napěněné jemnozrnné betony

V poslední etapě experimentální práce bylo přistoupeno k přípravě jemnozrnných napěněných cementových směsí, jejichž základní složení vycházelo z referenční malty a malt s obsahem příměsí 20 obj. %. Tyto směsi byly modifikovány přídavkem pěnotvorného činidla Basf MasterCell 285, který může být dávkován dle doporučení výrobce až do množství 5 ml na 1 kg cementu. Protože v počátku přípravy napěněných směsí nebylo zřejmé, jakým způsobem se budou chovat čerstvé směsi, a jakých pevností budou dosahovat zatvrdlé kompozity, byla

zvolena dávka přísady v maximálním množství 5 ml/kg pojiva, aplikovaná na referenční směs RM F 5 a E7 F 5. Čerstvé receptury byly připraveny za pomoci míchačky splňující požadavky ČSN EN 196-1 [70]. Značnou nevýhodou a problémem, který se projevil jen několik minut po přípravě čerstvé směsi, byla značná nestabilita pěny nakypřující základní maltovou směs. Přímý důsledek byl detekován při stanovení objemové hmotnosti čerstvé směsi, která s postupujícím časem narůstala. Následně byla snížena dávka pěnotvorného činidla na 2,5 ml/kg pojiva a připravena směs E7 F 2,5. V tomto případě byla opět zaznamenána nestabilita připraveného pěnobetonu, jež se projevila po cca 8 minutách od přípravy čerstvé směsi, tudíž bylo přistoupeno ke snížení množství přísady na 1,25; 1,0; 0,8 a 0,6 ml/kg pojiva, pro směs s obsahem křemeliny Enorandall 7. Praktické zkušenosti ukázaly, že připravené záměsi, obsahující přísadu v množství pod 1 ml/kg pojiva jsou již dostatečné stálé a nebyly u nich sledovány poklesy pěnivého účinku. S ohledem na pevnostní charakteristiky připravených napěněných malt byla za vhodnou zvolena receptura s obsahem pěnícího činidla 0,7 ml/kg pojivové složky. Receptury jak počátečních směsí, tak výsledné složení napěněných malt ukazují Tab. 24 a 25. Množství záměsové vody bylo redukováno o množství vody obsažené v dávce tekuté pěnotvorné přísady.

Tab. 24: Receptury počátečních napěněných jemnozrnných směsí

Označení	Zastoupení [kg/m^3]					Rozliv [mm]
	CEM I 42,5 R	Minerální příměs	Plnivo*	Pěnotvorná přísada	Voda	
RM F 5	217,1	-	651,3	1,22	108,2	175/175 ± 5
E7 F 5	190,7	11,0	605,1	1,13	100,5	175/175 ± 5
E7 F 2,5	193,5	11,2	614,1	0,57	102,2	175/175 ± 5
E7 F 1,5	218,4	12,6	693,0	0,39	115,4	170/170 ± 5
E7 F 1,25	223,4	12,8	708,6	0,33	118,0	170/170 ± 5
E7 F 1,0	254,2	14,7	806,7	0,30	134,4	170/170 ± 5
E7 F 0,8	277,7	16,0	881,1	0,26	146,8	165/165 ± 5
E7 F 0,6	289,5	16,7	918,6	0,21	153,0	165/165 ± 5

*směs kameniv PG1; 2 a 3 v hmotnostním poměru 1:1:1

Tab. 25: Složení konečných receptur napěněných jemnozrnných směsí

Označení	Zastoupení [kg/m^3]					Rozliv [mm]
	CEM I 42,5 R	Minerální příměs	Plnivo*	Pěnotvorná přísada	Voda	
RM F 0,7	301,0	-	903,0	0,23	150,4	180/180 ± 5
E3 F 0,7	278,4	19,0	892,2	0,23	148,6	160/160 ± 5
E7 F 0,7	288,8	16,6	916,2	0,24	152,6	165/165 ± 5
F4 F 0,7	280,0	20,7	902,1	0,23	150,2	170/170 ± 5
VP4 F 0,7	306,4	12,9	957,9	0,25	159,5	150/150 ± 5

*směs kameniv PG1; 2 a 3 v hmotnostním poměru 1:1:1

10.3 Příprava zkušebních těles

Zásadní úkol, na který navazují následné experimentální činnosti, představovala příprava čerstvých kompozitních směsí a následné odlití zkušebních těles. Vlastní příprava receptur zahrnovala primární operace jako přesné vážení a odměření složek, jejich míšení a vytvoření čerstvých směsí.

10.3.1 Cementové pasty a malty

V počáteční fázi experimentů s cementovými pastami a hledání vhodné hodnoty vodního součinitele byla použito normové míchací zařízení Matest E 093, splňující podmínky dle ČSN EN 196-1 [70]. Tento druh zařízení umožňoval přípravu dostatečného množství směsi pro realizaci stanovení konzistence, na základě rozlivu čerstvé směsi na setřásacím stole po 15 rázech definované v ČSN EN 1015-3 [111].

Obr. 17: Stanovení konzistence čerstvé směsi setřásacím stolkem

Navážené suroviny byly nejprve smíchány v suchém stavu při I. rychlostním stupni (106 ot/min) po dobu jedné minuty pro docílení dobré homogenity. Následně za pokračujícího míchání byla během 30 sekund postupně přilévána záměsová voda a míchací proces pokračoval do uplynutí druhé minuty. Po této době bylo míchání na 30 sekund přerušeno a manuálně za pomoci stěrky provedeno ruční promíchání směsi kvůli odstranění suché sedliny ze dna nádoby a docílení dobré výsledné homogenity směsi. Míchání nadále pokračovalo v II. stupni míchacího režimu (196 ot/min) po dobu 2 minut. V poslední fázi byla míchačka opět přepnuta do I. rychlostního stupně a míchání bylo ukončeno po 1 minutě. Tento technologický postup

byl zvolen vzhledem k počáteční praktické zkušenosti, kdy delší doba míchání, a to zejména v II. rychlostním stupni, napomáhala pozitivně rozrušovat aglomerované shluky jemných částic s vodou v případě cementových past, a připravené směsi tak vykazovaly lepší míru zpracovatelnosti. Po ověření vlastností čerstvých směsí a ustanovení konečných receptur bylo zvoleno za vhodnější míchací zařízení s vertikální osou Spar 200D-B, které disponovalo dostatečnou objemovou kapacitou 10 l pro přípravu zkušebních těles. Hnětací metla přístroje umožňovala promíchávání směsi opět ve dvou rychlostních režimech (106 a 196 ot/min), čímž bylo možné dodržet výše popsaný postup.

V případě receptur cementových past a cementových malt byla od každé směsi odlita zkušební tělesa hranolů o rozměrech 40 x 40 x 160 mm v počtu 18 kusů a krychlí o hraně 70 mm v množství 12 kusů. Pro přípravu jak hranolových těles, tak krychlí, byly použity ocelové formy dle ČSN EN 12 390-1 [112], které byly ošetřeny nezbytným množstvím minerálního oleje. Připravená směs byla do nich ukládána ve dvou rovnoměrných vrstvách, kdy každá byla hutněna na vibračním stole BS VIB 02 R (Beton Systém) s vibrátorem EVU 500 s nastavením odstředivé síly na 6. stupeň, po dobu 30 sekund. Po dokončeném uložení směsí byly formy překryty PE fólií a ponechány po dobu 24 ± 1 hod v klimatizované místnosti při teplotě 20 ± 1°C a 40 ± 5% relativní vlhkosti. Částečně vytvrzená tělesa byla následně odformována a uložena do termostatického boxu s vodou o teplotě 20 ± 2°C, kde pokračoval vytvrzovací proces po dobu výsledných 28 či 90 dní.

Obr. 18: Zkušební tělesa trámců 40 x 40 x 160 mm

10.3.2 Napěněné jemnozrnné betony

Výchozí receptury, které byly modifikovány a použity pro přípravu jemnozrnných napěněných betonů, vycházejí z referenční cementové malty (RM) a malt s 20% objemovou náhradou cementu křemelinami a silikou. Prvním zásadním úkolem bylo ustanovení technologie výroby pěny, která by přinesla očekávané vylehčení malty. Podle některých autorů

[8; 9] je za vhodnou pro přípravu napěněných kompozitů považována pěna o objemové hmotnosti 30 – 50 kg/m^3, která se získá smícháním potřebného množství pěnotvorné přísady s vodou pomocí směšovací pistole pěnotvorného generátoru. Neboli, k přípravě pěny je zapotřebí sofistikované průmyslové zařízení. Cílem této experimentální činnosti je připravit receptury pěnobetonů, které budou dostatečně stabilní, a k jejichž přípravě bude využito běžně dostupné vybavení. Pugh ve své práci naznačuje generování pěny (tzv. wet foam) za pomoci tlakového sprejování vodného roztoku pěnotvorné přísady přes jemné ocelové síto [113]. V návaznosti byl realizován pokus přípravy pěny pomocí běžného pístového kompresoru s maximálním operačním tlakem 8 barů, stříkací pistolí na barvu a ocelovým sítem o vhodné velikosti ok, v rozmezí několika stovek mikrometrů. Následné praktické pokusy měly odhalit vhodný poměr pěnotvorné přísady (Basf MasterCell 285) a vody. Zkoušeny byly směsi v poměru (pěnotvorná přísada : vodě) 1:30, 1:25, 1:15 a 1:5. Připravený vodný roztok byl vždy nalit do zásobníku stříkací pistole, která byla spojena s vysokotlakým pístovým kompresorem. Hodnota tlaku vzduchu vháněného do stříkací pistole byla regulována na hodnotu mezi 0,3 až 0,4 bary. Zásadní roli pro výrobu pěny hrála volba vhodné velikosti ok síta, přes které byl prostříkáván vzduchem tlačený roztok. Po několika pokusech se osvědčila velikost ok 500 µm a aplikace roztoku ze vzdálenosti cca. 10 cm. Nově vzniklá pěna byla jímána do 20 l otevřené nádoby. Nejlépe se osvědčil poměr pěnotvorné přísady a vody 1:15 a 1:5, kdy produkované pěny vykazovaly vydatnost cca. 6,2 a 10,7 kg/m^3. Je patrné, že v porovnání s výše uvedeným doporučením, měly produkované pěny 3 – 4 krát nižší vydatnost. Zásadním problémem pěn byla jejich stabilita, která je nezbytná k tomu, aby odolali tlaku maltové směsi, dokud nedojde k počátečnímu tuhnutí cementu. Při pozorování stability pouze samotných pěn však bylo zaznamenáno, že během 1 – 2 hodin začínaly postupně přecházet ve vodný roztok a v tomto ohledu nemohly dostatečně plnit svou funkci. Tento předpoklad se také prokázal při postupném přimíchávání hotové pěny k připravené čerstvé maltové směsi (příprava dle kapitoly 10.3.1) při I. rychlostním režimu (96 ot/min.), kdy nenastal očekávaný vylehčující efekt. Tato metoda přípravy napěněných směsí byla označena za nevhodnou.

Arman a kol. ve své práci popisují, že je možné směsi napěněných betonů připravit klasickou cestou v míchačce na maltu. Nicméně doba míchání musí být dostatečně prodloužena a navíc v kombinaci s přednostním využitím vyššího rychlostního režimu míchání, aby bylo docíleno dostatečného pěnotvorného efektu [9]. Pro vlastní přípravu napěněných směsí bylo použito stejné míchací zařízení jako v případě cementových past a malt. Obdobný byl taktéž počáteční postup přípravy zahrnující promíchání suchých složek při I. rychlostním režimu po dobu jedné minuty. Následně přidávaná záměsová voda, obsahovala přimíchanou rozpuštěnou

pěnotvornou přísadu, byla postupně přilévána za stálého míchání po dobu 30 s. Po uplynutí dalších 30 s byl míchací postup přerušen a opět provedeno ruční promíchání směsi. Míchací procedura byla dokončena při II. rychlostním režimu po dobu 4 min. Čerstvá směs byla poté ihned uložena do forem tak, že byla ukládána ve dvou rovnoměrných vrstvách, kdy každá z nich byla hutněna celkem 6 rázy formy o laboratorní stůl. To znamená, že jedna část formy v podélném směru byla zdvihnuta nad podložku do výšky cca. 8 cm, zatímco druhá strana byla opřena o stůl, a 3 krát spuštěna. Obdobný postup byl aplikován i na protější část formy. Zkušebními tělesy jemnozrnných napěněných směsí byly opět hranoly a krychle o shodné velikosti, jak je uvedeno výše, pouze s tím rozdílem, že celkový počet připravených trámců činil 27 kusů od každé záměsi. Uložené směsi byly překryty PE fólií a ponechány po dobu 24 ± 1 hodina v klimatizované místnosti při teplotě 20 ± 1°C a 40 ± 5% relativní vlhkosti. Odbedněná tělesa byla ošetřována při avizovaných konstantních podmínkách v klimatizované místnosti, přikryta PE folií a jejich horní povrch byl smáčen vodou z rozprašovače 1 krát denně po dobu 7či 28 dní. Zkušební tělesa testovaná v době 90 dní byla po 28. dnu ponechána odkrytá na vzduchu při teplotě 20 ± 1°C a 40 ± 5% relativní vlhkosti.

10.4 Popis zkušebních metod a měření

10.4.1 Stanovení měrného povrchu vstupních materiálů

Vstupním pojivovým materiálem používaným v této práci je portlandský cement 42,5 R (Radotín), který byl částečně, ať hmotnostně či objemově, nahrazován jemně mletými aktivními minerálními příměsemi. Pro jejich základní charakterizaci, predikci chování a odhadnutí vlivu na zpracovatelnost čerstvých směsí, byl stanoven jejich měrný povrch pomocí Blaineovy metody a metody adsorpce dusíku (BET).

Základní permeabilní metoda dle Blaina patří mezi poměrně jednoduché, rychlé a velice rozšířené metody. Podmínky na technické vybavení, postup a vyhodnocení metody jsou specifikovány dle ČSN EN 196-6 [114]. Základním předpokladem k úspěšnému provedení zkoušky představovala příprava vlastního vzorku. Jemně zrnitý materiál byl po dobu 2 minut roztírán ve třecí misce, aby došlo k rozptýlení shluků částic. Předem připravená navážka zkušebního vzorku, zohledňující vhodnou míru porozity *e*, byla vložena do cementového lůžka průtokové komory a stlačena pomocí přesného pístu do lůžka s definovaným objemem. Kuželová část průtokové komory byla dále usazena do kuželového protikusu hrdla na horní straně manometru. Horní část průtokové komory byla ucpána ucpávkou, stlačen pryžový

balónek a pomalým pohybem byl otvírán kohout, kdy docházelo k postupnému nasávání kapaliny až k horní značce. Následně byl kohout uzavřen a odstraněna ucpávka. Hladina kapaliny začala klesat a v okamžiku, kdy dosáhla v pořadí druhé rysky, počalo měření času stopkami s přesností ± 0,01 s. Měření času bylo ukončeno při dosažení třetí značky. Celý postup se opakoval celkem třikrát pro dané cementové lůžko a poté opět pro nové cementové lůžko druhého vzorku. Experimenty probíhaly v laboratorních podmínkách při teplotě 20 ± 2°C a relativní vlhkosti 40 ± 5%.

Princip druhé metody spočívá v monomolekulární adsorpci inertního plynu, nejčastěji dusíku, hélia, popřípadě jejich směsi. Při kontaktu plynu (adsorptiv) s pevnou látkou (adsorbent) může docházet k zachycení molekul plynu na povrchu adsorbentu. Adsorpce probíhá za všech teplot a tlaků, avšak měřitelnou se stává až za velmi nízkých teplot. Z tohoto důvodu se měření obvykle provádí při teplotě varu kapalného dusíku (- 196°C) při atmosférickém tlaku. Před započetím měření byl každý měřený práškovitý materiál vysušen při 105 ± 5°C do konstantní hmotnosti. Následně byla připravena navážka, která byla opatrně naplněna do adsorpční nádoby (byrety) odpovídajícího typu. Množství navážky je závislé na předpokládané velikosti měrného povrchu, kdy jeho absolutní velikost by měla dosahovat kolem hodnoty alespoň 5 m^2/g. Zvážená nádoba se vzorkem byla dále vložena do předehřívacího zařízení přístroje Sorptomatic 1990 (Thermo Fischer Scientific Inc.) a horní část připojena na vakuovou pumpu. Zahříváním na 105°C po 6 hodin za současného působení vakua byl vzorek zbaven povrchové kontaminace. Následně po vychladnutí a předchozí kalibraci snímače tlaku a hodnoty saturovaného tlaku dusíku, byla skleněná byreta se vzorkem připojena do měřící komory přístroje a opět evakuována. Současně s probíhající evakuací byla pomocí ventilů otevřena první část měřící kolony. K byretě byl pomocí spon připevněn snímač saturovaného tlaku a celá sestava byla následně ponořena do Dewarovy termostatické nádoby naplněné z poloviny kapalným dusíkem. Vedle ní byl umístěn a připevněn druhý zásobní Dewariův reservoár zcela naplněný kapalným dusíkem. Po otevření ventilu začalo probíhat chlazení projevující se difúzí kapalného dusíku z nádoby rezervoáru do testovací Dewarovy nádoby, až do automatického ustálení hladiny na horní úrovni. Po úspěšném ukončení chlazení byla spuštěna analýza vzorku, kdy se vzorek dostal do kontaktu s plynným dusíkem. V jejím průběhu si přístroj v potřebných okamžicích otvírá příslušné ventily a pomocí pístu v cyklech vtlačuje plynný dusík. Cyklus je vždy ukončen po vyrovnání relativního tlaku. Doba měření je závislá na textuře zrn vzorku a jejich měrné povrchu, tudíž může trvat od několika hodin pro hrubší materiály, jako je např. cement, až po více jak 10 hod. pro velice jemné materiály

(příměsi). Experimenty probíhaly v laboratorních podmínkách při teplotě 20 ± 2°C a relativní vlhkosti 40 ± 5%.

Obr. 19: Blainův přístroj (vlevo) a přístroj Sorptomatic 1990 (vpravo)

10.4.2 Stanovení distribuce velikosti částic použitých materiálů

Distribuce velikosti částic aplikovaných minerálních příměsí poskytuje dobrou počáteční představu a odhad o jejich vhodnosti a efektivnosti při nahrazování cementového pojiva. Pro účely experimentálního zkoušení byl použit přístroj Analyssete 22 Micro Tec plus (Fritsch) umožňující detekci částic o velikosti 0,08 – 2000 µm. Měřící jednotka obsahuje zdroj červeného a zeleného laserového záření, o výstupním výkonu 7 mW a vlnové délce 532 nm a 940 nm. Ultrazvuková lázeň, která představuje součást disperzní jednotky, disponuje výkonem 50 wattů, čímž umožňuje na tekutiny v rezervoáru působit vibrací o frekvenci 40 Hz a tím zajistit dostatečné rozrušení aglomerátů. Pro vyhodnocení a kalkulaci difrakčních obrazů je využíván Fraunhoferův difrakční model. Výsledky měření poskytují distribuční a frekvenční křivky, které lze doplnit o výpočty objemového zastoupení částic při 10, 50 a 90% zastoupení. Distribuce velikosti částic materiálů nahrazujících cement byly stanoveny ve vodním prostředí. V případě hydraulického CEM I 42,5 R byl pro měření využit technický etanol. Všechny experimenty byly realizovány při okolní teplotě 22 ± 2°C.

Obr. 20: Laserový analyzátor částic Analyssete 22

10.4.3 FTIR spektrometrie

Infračervená spektrometrie patří mezi optické analytické techniky určené především pro identifikaci a strukturální charakterizaci organických a anorganických látek. Technika je založena na interakci infračerveného záření s analyzovaným vzorkem. IR záření se vyskytuje v rozsahu vlnočtů 12800 – 10 cm^{-1} a celá tato oblast bývá dále členěna na blízkou (13000 – 4000 cm^{-1}), střední (4000 – 200 cm^{-1}) a vzdálenou infračervenou oblast (200 – 10 cm^{-1}). Avšak pro praktická měření bývá nejpoužívanější střední oblast.

Výstupem vlastního měření je IR spektrum, neboli grafické zobrazení funkční závislosti energie, obvykle vyjádřené v procentech transmitance, nebo jednotkách absorbance, v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření [115].

Infračervená (IR) spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) může být použita v módu transmitančním či reflektančním, podle toho jsou zvoleny příslušné nástavce a destičky s měrnými krystaly. Měření vzorků probíhala na spektrometru Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific). Zařízení se skládá z HeNe laseru, vysoko intenzitního IR zdroje EverGlo TM, interferometru s KBr rozdělovačem paprsků, pohyblivých a statických zrcadel pokrytých zlatou fólií, pyroelektrického detektoru HP DLaTGS a odnímatelného zásobníku se zkoušeným materiálem. Přístroj pracuje ve spektrálním rozsahu 7800–350 cm^{-1}, se spektrálním rozlišením 0,4 cm^{-1}.

Vzorky surovin a cementových past byly rozemlety v oscilačním kulovém mlýnu Retch MM 400 při frekvenci 30 Hz (1800 kmitů/min) po dobu 5 min. a vysušeny do ustálené hmotnosti při 105 ± 5°C.

Charakterizace práškovitých surovin může být provedena přímo pomocí ATR reflektanční techniky, nebo na vzorcích tablet. V tomto případě byl testovaný práškový vzorek dispergovaný s KBr (1/150 mg) v achátové misce, směs následně uložena do lisu a za současné evakuace byly vylisována tableta. Vyvinutá tlaková síla 40 kN působila po dobu 1 min a dále

po dobu 4 minuty síla 80 kN. Získané čiré tablety s tloušťkou cca. 500 µm byly testovány s pomocí transmisního E.S.P. nástavce v transmitančním módu.

V případě práškových materiálů se využívá metoda zeslabené totální reflektance – ATR (Attenuated Total Reflectance). Totální reflektance infračerveného záření je vyvolána několikanásobným odrazem záření krystalem o velkém indexu lomu. Ve vzorku, který je v těsném kontaktu s měřícím ATR krystalem, vzniká při totálním odrazu na rozhraní opticky hustšího prostředí (ATR hranol) a s prostředím opticky řidším (měřený vzorek) zeslabující se absorpční vlna, která exponenciálně klesá se vzdáleností od rozhraní [115]. Pro měření byl použit transmitanční nástavec a deska s diamantovým krystalem, který poskytuje informaci v rozsahu 4000 – 400 cm^{-1}. Získané spektrální křivky byly normalizovány, byly odstraněny odezvy způsobené okolním prostředím a identifikovány charakteristické pásy. Na základě praktických zkušeností s analýzou infračervených spekter byly identifikovány jednotlivé hydratační produkty.

Obr. 21: FTIR spektromert (vlevo), detailní pohled na rameno (vpravo)

10.4.4 Základní fyzikální vlastnosti

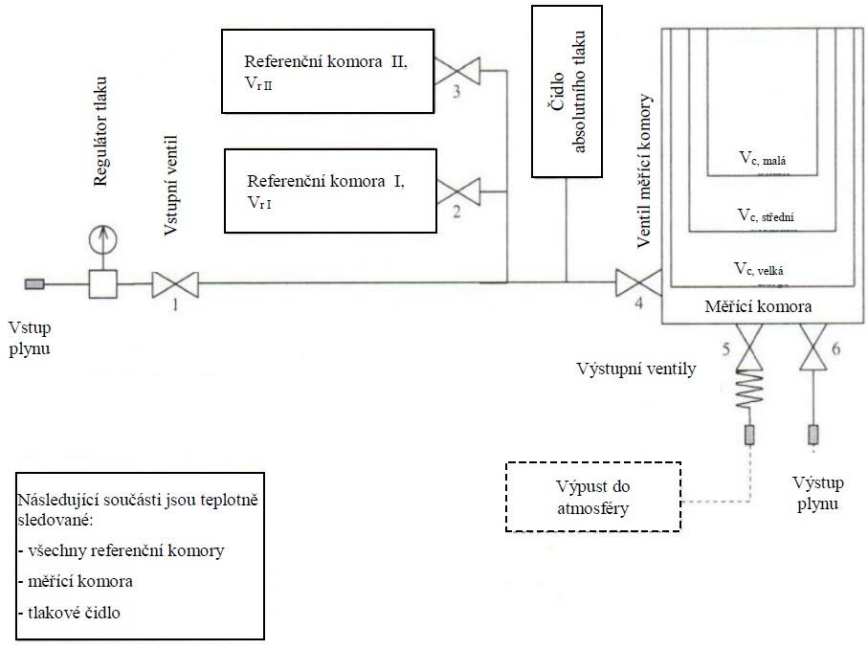
Mezi základní fyzikální vlastnosti, které byly stanoveny na všech typech vyvinutých kompozitů, patří objemová hmotnost, hustota matrice a celková hodnota otevřené porozity. Objemová hmotnost byla stanovena dle ČSN EN 1015-10 [116], na základě klasické gravimetrické metody. Pro stanovení hodnot suché objemové hmotnosti byla zkušební tělesa trámců, popřípadě krychlí, v první fázi sušena při teplotě 60 ± 5°C po dobu 3 dní a následně při teplotě 105 ± 5°C až do dosažení ustálené hmotnosti ± 0,1 g. Rozměry zkušebních těles byly měřeny za pomoci digitálního posuvného měřítka s přesností ± 0,01 mm. Každý rozměr byl měřen ve třech rovnoměrně rozložených místech průřezu a výsledná hodnota byla vyjádřena

jako průměr těchto měření s přesností ± 0,1 mm. Hodnoty objemové hmotnosti ρ_v [kg/m^3] byly stanoveny na základě vztahu (39):

$$\rho_v = \frac{m_s}{V}, \tag{39}$$

kde m_s představuje vysušenou hmotnost zkušebního tělesa [kg], V je objem zkušebního tělesa [m^3]. Měření probíhala v laboratorních podmínkách při teplotě 22 ± 2°C a relativní vlhkosti 40 ± 5%. Rozšířená kombinovaná nejistota aplikované metody činila nejvýše 2,4%.

Dalším stanoveným parametrem byla hustota matrice. Měření byla realizována s pomocí přístroje Pycnomatic ATC (Thermo Scientific), který pracuje na principu plynové pyknometrie. Jako měřící plyn se nejčastěji využívá plynný dusík, či hélium, uchovávané v tlakových lahvích připojených přes tlakový ventil s redukcí tlaku k přístroji. V tomto případě bylo jako měřící plyn aplikováno hélium, které díky velikosti molekul, pohybující se kolem hodnoty 0,2 nm, je schopné penetrovat i do velice malých gelových pórů. Před vlastním měřením byly testované vzorky vysušeny při teplotě 105 ± 5°C až do dosažení ustálené hmotnosti ± 0,1 g. Vychladlé a stabilizované vzorky byly nejprve zváženy s přesností na 0,0001 g a následně uloženy do měřícího kelímku, který se vloží do redukce v měřící komoře přístroje. Dle velikosti vzorku je možné zvolit vhodnou velikost kelímku a příslušné redukce. Ty jsou k dispozici tři, přičemž každé náleží daná kalibrační koule o definovaném objemu. Obr. 22 naznačuje uspořádání měřící aparatury. Nejprve otevřením ventilu dochází k propojení kalibrační nádoby Vr s měřící nádobou Vc, které jsou následně vyplněny héliem z důvodu vyčištění vnitřního prostoru od zbytku atmosférických plynů. Následně je ventil 4 uzavřen a ventilem 1 je kalibrační komora naplněna héliem při tlaku vyšším, než je aktuální tlak atmosférický (obvykle kolem hodnoty 2 barů). Po ustanovení rovnovážné teploty a tlaku je hodnota tlaku zaznamenána a následně je otevřen ventil 4 a plyn expanduje do měřící komory V_c. V tomto okamžiku hélium dosahuje tlaku, který je funkcí volného prostoru a dutin mezi strukturou zkoušeného vzorku a měřící nádobou. Pokud je hodnota teploty a tlaku plynu v rovnováze, je opět zaznamenána nová hodnota tlaku. Na konec je hélium vypuštěno do atmosféry (ventil 5 či 6) a zaznamenána hodnota atmosférického tlaku. Výše zmíněné operace jsou poté dále cyklicky opakovány, dokud není dosaženo reprodukovatelné a stabilní měřené hodnoty objemu vzorku.



Obr. 22: Schéma přístroje Pycnomatic ATC

Výsledný objem zkoušeného vzorku se vypočte dle vztahu (40):

$$V_s = V_{cv} + V_{rz} \cdot \frac{P_{ch} - P_{rh}}{P_{ch} - P_{atmh}}, \tag{40}$$

kde V_s odpovídá objemu vzorku [m^3], V_{cv} je objem měřící nádoby s redukcí [m^3], V_{rz} představuje objem odpovídající referenční nádoby [m^3], P_{ch} je tlak [Pa] zaznamenaný v propojené referenční (V_r) a meřící (V_c) komoře při daném měřícím cyklu, P_{rh} odpovídá tlaku [Pa] v referenční komoře při daném měřícím cyklu, P_{atmh} je hodnota atmosférického tlaku [Pa] při daném měřícím cyklu. Při znalosti objemu a hmotnosti suchého vzorku je možné dle vztahu (40) dopočítat hustotu matrice. Nejistota měření hustoty matrice se díky přesnému automatizovanému postupu pohybovala na nízké hranici do 1%.

Na základě znalosti výše zmíněné objemové hmotnosti a hustoty matrice mohla být vypočítána hodnota celkové otevřené porozity ψ [%] dle vztahu (41):

$$\psi = \left(1 - \left(\frac{\rho_v}{\rho_{mat}}\right)\right) \cdot 100, \tag{41}$$

kde ρ_v [kg/m^3] představuje objemovou hmotnost zkušebního tělesa v suchém stavu, ρ_{mat} [kg/m^3] je hustota matrice. Relativní rozšířená nejistota stanovení otevřené porozity se pohybovala do hranice 6%.

10.4.5 Stanovení pH

V případě aplikovaných křemelin F 4, Eno 3 a 7 byly stanoveny jejich hodnoty pH ve výluhu. Každý z roztoků byl připraven v poměru 1:10, to znamená, že obsahoval 10 g zkoušeného práškového materiálu a 100 g destilované vody. Vzniklé suspenze byly promíchávány na laboratorní třepačce IKA KS 501 při rychlosti 110 ± 2 ot/min a dále vyhodnoceny dle ČSN EN 12457-2 [117]. Měřeno bylo skleněnou elektrodou pomocí potenciometrické metody za použití přístroje inoLab 740 pH/ION (WTW). Hodnoty pH byly stanoveny s přesností ± 0,02.

10.4.6 Termická analýza

Při pucolánové reakci reagují amorfní fáze s hydroxidem vápenatým za vzniku různých forem hydratovaných gelů. Množství spotřebovaného portlanditu a nově vzniklých gelových fází bylo monitorováno pomocí termo-gravimetrické analýzy. Tato metoda je založena na tepelném zatížení sledovaného materiálu a analyzování změn složení pomocí měřitelných parametrů, jako jsou změny hmotnosti nebo objemu, či spotřeba nebo uvolnění energie. Tyto fyzikální jevy jsou právě důsledkem probíhajících chemických reakcí v průběhu tepelného zatěžování zkoumaného vzorku. Aplikované tepelné zatěžování může být dynamické, s tepelným růstem či poklesem, nebo statické (při konstantní teplotě v závislosti na čase). Existuje celá řada metod, kdy mezi v současnosti nejpoužívanější patří TG – termogravimetrická analýza, DTA – diferenční termická analýza a DSC – diferenční skenovací kalorimetrie [118; 119; 120].

V současnosti existují přístroje, které spojují různé metody jako je např. kombinace TGA-DSC. Základem přístroje je trubková pec z tepelně odolného materiálu (křemen, korund, atd.) elektricky vyhřívána. Zkoušený materiál je uložen v kelímku, který je dále umístěn na nosiči propojeném s držákem. V případě nosiče vzorku se používají různé materiály, avšak převažujícím je platina, díky své vysoké tepelné vodivosti. Ve spodní části nosiče je zabudovaný termočlánek, snímající tepelné změny během vysokoteplotního působení. Nosič je dále spojen s ramenem velice přesné termováhy (citlivost až 0,1 μg), využívajících kompenzační metodu měření hmotnosti, kdy vzorek během měření zůstává na stejném místě a změna hmotnosti je kompenzována pohybem ramena váhy [121; 122].

U některých materiálů může při tepelném rozkladu docházet k sekundárním reakcím, které by mohly ovlivnit výsledná data. Pro minimalizaci tohoto jevu se užívá dynamické pecní atmosféry, neboli plynu procházejícího pecí definovaným průtokem [ml/min] [119]. Pecní

atmosféra může být oxidační (vzduch), redukční (vodík) nebo inertní (dusík, argon). V tomto druhu zařízení běžně probíhají experimenty v teplotním rozsahu 25 - 1000°C v argonové atmosféře. Výsledkem této procedury je graf znázorňující tepelný tok (množství spotřebované, popřípadě uvolněné energie na endo/exotermické reakce) v závislosti na teplotě [120]. Jednotlivé minerální fáze a složky tvořící materiál se rozkládají nebo mění své modifikace a strukturální uspořádání, v závislosti na působící teplotě, které se projeví ve výsledném tvaru křivky v grafu.

Vybrané druhy cementových past byly nejdříve odebrány z vnitřní části zkušebních těles trámců 40 x 40 x 160 mm. Následně byly rozemlety v oscilačním kulovém mlýnu Retch MM 400 při frekvenci 30 Hz (1800 kmitů/min) po dobu 5 min. Vzniklý prach byl před vlastním měřením vysušen do konstantní hmotnosti při teplotě 105 ± 5°C.

Navážka připraveného a tepelně stabilizovaný vzorku byla uložena do platinového kelímku a celá sestava byla dále zafixována na rameni velice citlivých termovah přístroje Labsys Evo (Setaram). Všechna měření byla provedena při teplotním rozsahu od 25°C do 1000°C, s postupným teplotním zatěžováním 5°C/min v argonové atmosféře. Tento druh měření je velice citlivý na změny okolního prostředí. Experimenty byly realizovány v laboratorních podmínkách při teplotě 25 ± 1°C a relativní vlhkosti 30 ± 5%.

Obr. 23: TGA-DSC přístroj Labsys Evo

10.4.7 Stanovení počátku a konce tuhnutí, doby penetrace

Vliv minerálních příměsí na postup hydratace cementových past byl sledován na základě měřených dob počátku a konce tuhnutí. Za tímto účelem byl použit automatický Vicatův přístroj B 26600 (Form Test), který odpovídá požadavkům referenční metody dle ČSN EN 196-3 [123]. Pro měření byla nejprve připravena čerstvá pasta dle postupu v kapitole 10.3, se kterou byl následně vyplněn minerálním olejem vymazaný Vicatův prstenec ležící na podložní destičce. Vzduch zachycený v cementové pastě byl odstraněn poklepáním sestavy o pěst ruky a

přebytečná pasta byla pomocí pravítka seříznuta pilovitým pohybem. Vicatův prstenec s cementovou pastou byl dále uložen do válcové nádoby, která se min. 5 mm nad horní okraj Vicatova prstence naplnila vodou, z důvodu udržení stabilního prostředí 20 ± 1°C v průběhu zkoušky. Pro stanovení počátku tuhnutí byla do přístroje upnuta a urovnána do měřící polohy jehla o průměru 1,13 ± 0,05 mm s účinnou délkou min. 45 mm. Přístroj byl dále vybaven diagramovým papírem pro záznam hloubky jednotlivých vpichů. Po urovnání sestavy s prstencem a nastavení jehly těsně nad povrch pasty byl proveden první vpich volným pádem horního dílu aparatury s hmotností 300 ± 1 g. Jehla se ponechala volně vnikat do pasty po dobu max. 30 s. Následně byla vytažena do horní úvrati a po zvoleném časovém intervalu následoval další vpich. Minimální vzdálenost vpichů byla 8 mm od kraje formy a 5 mm od sebe, kdy vzdálenost od přechozího vpichu byla min. 10 mm. Měření bylo ukončeno a vyhodnoceno tehdy, když se jehla zastavila v hmotě směsi 6 ± 3 mm nad podložkou. Výsledkem byla doba, která uplynula od počátečního (nulového) času s přesností 5 min. Experimenty probíhaly při kontrolované teplotě 20 ± 1°C a relativní vlhkosti 40 ± 5%.

Pro stanovení konce tuhnutí byla výše uvedená jehla nahrazena jehlou se spodním nástavcem o průměru cca. 5 mm. Zkoušenou směsí naplněný prstenec z předchozího stanovení se obrátil spodní stranou vzhůru a opět uložil do výše zmíněného prostředí. Opět obdobným způsobem se stejným rozvržením byly prováděny vpichy. Měření bylo ukončeno, když jehla vnikla do cementové kaše 0,5 mm a kruhový nástavec zanechal na povrchu kružnicový obrys. Výsledkem byla doba, která uplynula od úplného počátečního (nulového) času s přesností 15 minut. Experimenty probíhaly při kontrolované teplotě 20 ± 1°C a relativní vlhkosti 40 ± 5%. Výsledné hodnoty jsou průměrem z minimálně dvou nezávislých měření.

V případě cementových malt a napěněných jemnozrnných směsí byl stanoven jejich průběh tuhnutí dle ČSN 73 1332 [124]. Metoda omezuje velikost zrna kameniva hodnotou nejvýše 6,3 mm a tuhnutí malty/betonu je stanoveno na základě penetračního odporu 0,5 MPa, který odpovídá době pro dopravu a vhodného zpracování směsi. Penetrační odpor byl stanoven penetrometrem BS PNE-02 DIGIT (Beton System), který respektuje požadavky výše zmíněné normy. Pro experimentální vyšetřování byla připravena čerstvá maltová, popřípadě napěněná směs, která byla uložena 10 mm pod okraj a náležitě zhutněna do ocelové formy o hraně 150 mm. Nižší plnění formy bylo za účelem odstranění případné přebytečné záměsové vody. Naplněná forma byla umístěna pod měřící hlavu přístroje, která byla manuálně ustanovena cca. 10 mm nad povrch čerstvé směsi. Následně bylo provedeno první pomalé vniknutí penetračního válečku během 10 s do hloubky 25 ± 5 mm pod povrch. Přístroj je vybaven motorickým posuvem zajišťující vhodnou rychlost penetrace a tenzometrickým snímačem měřícím

penetrační odpor [MPa], který je zaznamenáván řídicí jednotkou. Stejným způsobem, ve zvolených časových intervalech, byly provedeny další penetrace, kdy vzdálenost jednotlivých vpichů mezi sebou a od kraje formy byla min. 20 mm. Mezi jednotlivými vpichy byla forma překryta PE fólií kvůli zabránění odparu záměsové vody. Zkouška byla ukončena, když hodnota penetračního odporu dosáhla 0,5 MPa. Výsledkem byla doba s přesností 15 min. od počátečního smíchání pojiva s vodou, až do dosažení kýženého penetračního odporu. Pro jedno stanovení penetračního odporu byla provedena dvě nezávislá měření. Experimenty byly prováděny při teplotě 22 ± 2°C a relativní vlhkosti 40 ± 5%.

Obr. 24: Automatický Vicatův přístroj (vlevo), penetromert s ovládací a zaznamenávací ústřednou

10.4.8 Stanovení viskozity cementových past

V případě cementových past s obsahem křemeliny a konstantní hodnotou vodního součinitele v/p = 0,5 bylo přistoupeno k charakterizaci čerstvých směsí na základě jejich viskozity. Již po přidání záměsové vody k promíšeným suchým základním surovinám, nastává spuštění procesu hydratace cementového pojiva, kdy vzniklá čerstvá směs postupně přechází z tekutého stavu ve viskózní suspenzi. Tento přechod se projeví výrazným nárůstem viskozity. V tomto ohledu byly čerstvé cementové pasty připravené dle kapitoly 10.3 podrobeny měření časového vývoje okamžité viskozity přístrojem Haake Viscometer E. Tento druh zařízení, rotačního viskometru, zaznamenává hodnotu krouticího momentu, který se přenáší otáčejícím se miskovitým vřetenem za specifické rychlosti, jež je ponořeno do vazkého vzorku. Sestava disponuje sadou vřeten o různé velikosti spodní miskovité části, které umožňují široký rozsah

měření od 50 do $400 \cdot 10^6$ mPa·s. V tomto ohledu však musí být i přizpůsobena rychlost otáčení vřetene, která je v závislosti na rozsahu viskozity tabelována výrobcem zařízení.

Cementové pasty představují nenewtonské kapaliny s časově závislou viskozitou a navíc s tixotropním chováním. Zaznamenané hodnoty okamžité viskozity zahrnují pouze určitý interval postupu hydratace, neboť rozsah měření zvoleného vřetene je vždy omezen výše zmíněnou rychlostí otáčení. Z důvodu získání kontinuálních dat nebyla měření přerušena a nebylo přistoupeno k výměně vřeten. Měřitelný rozsah vřetene zahrnuje hodnoty viskozity od 10 do 90% předepsaného rozsahu. Všechna stanovení byla realizována v laboratorním prostředí při teplotě 22 ± 2°C a relativní vlhkosti 40 ± 5%.

Obr. 25: Haake Viscotester E

10.4.9 Charakterizace porézního prostoru kompozitů

Účinky vlivu minerálních příměsí na formování pevné porézní struktury vyvinutých kompozitů byly sledovány za pomoci metody rtuťové porozimetrie (Mercury Intrusion Porosimetry). Základní princip této metody je založen na kapilární depresi rtuti, což znamená, že rtuť za běžných podmínek nesmáčí povrch silikátových materiálů. K jejímu vtlačení do porézního prostoru vzorku musí tedy být vyvinut externí tlak. Závislost vyvinutého tlaku a průměru póru, do kterého může rtuť vniknout, vykazuje inverzní charakter. Neboli čím je vyšší hodnota aplikovaného tlaku, tím menší póry jsou rtutí vyplněny. Pro potřeby měření je využívána skleněná nádoba dilatometru, do níž je umístěn zkušební vzorek. Tato nádoba může mít tři různé velikosti podle typu měřeného materiálu (kusový materiál, práškovitý materiál, atd.) a je složena ze dvou částí. Spodní část tvoří vlastní baňaté skleněné tělo se zábrusem v horní části. Do zábrusu se umisťuje horní část s kapilárou, ve které je snímáno množství vtlačené rtuti. Při vlastním tlakovém zatěžování, až několik stovek MPa, je přístrojem sledován

pokles hladiny rtuti v kapiláře, často na základě změny kapacity kondenzátoru, popřípadě změny odporu potenciometru. Výsledkem měření je množství do vzorku penetrované rtuti v závislosti na aplikovaném tlaku. Tato závislost je pomocí softwaru přístroje transformována na kumulativní, popřípadě specifický, objem póru na hmotnostní jednotku vzorku [cm^3/g] versus průměr pórů [μm].

V rámci této metody byl nejprve odebrán zkušební vzorek z vnitřního prostoru trámce 40 x 40 x 160 mm, který byl umístěn do skleněné váženky a vysušen při teplotě 105 ± 5°C do konstantní hmotnosti. Následně byl vzorek uchováván v exikátoru vyplněném aktivovaným silikagelem, poskytujícím stabilní prostředí relativní vlhkosti do 5%, až do doby zkoušení. Pro vlastní měření byla ze vzorku odebrána navážka o hmotnosti do 1g a vložena do skleněného dilatometru. Složený a zajištěný dilatometr byl umístěn do pneumaticky zatěžujícího přístroje Pascal 140, disponujícího maximální hodnotou tlaku 400 kPa. Tento přístroj je schopen detekovat póry o průměru od 10 – 500 μm. Jako první byla provedena evakuace vakuovou pumpou přístroje. Po té byl dilatometr se vzorkem naplněn rtutí ze zásobníku. Běžné plnění dilatometru střední velikosti se pohybuje od 470 do cca 510 mm^3. Další operací bylo postupné zatěžování vzduchovým čerpadlem do 100 kPa. Po jeho ukončení byla celá sestava dilatometru včetně obsahu zvážena. Následně byl dilatometr vložen do ocelové zatěžovací komory druhého přístroje Pascal 440, disponujícího vyvinutým tlakem hydraulického pístu až 400 MPa. V tomto tlakovém rozmezí je možné detekovat póry o průměru 0,003 – 10 μm. Zatěžování probíhá v uzavřené okruhu vyplněném speciálním dielektrickým olejem. Uzavřená měřící komora byla s přispěním čerpadla vyplněna dielektrickým olejem pro odstranění všech nežádoucích vzduchových bublin, negativně ovlivňujících měření. Jako poslední operace byla spuštěna automatická analýza v podobě postupného zatěžování až do nataveného tlaku max. 350 MPa. Experimenty probíhaly v laboratorních podmínkách při teplotě 22 ± 2°C a relativní vlhkosti 40 ± 5%. Uvažovaná hodnota smáčecího úhlu rtuti pro cementové kompozity byla 130°, kapilární rádius 1,5 mm a uvažovaná hustota rtuti 13,5414 g/cm^3. Analyzovaný vzorek byl uskladněn do speciální sběrné nádoby na nebezpečný odpad a rtuť recyklována a filtrována ve sběrné nádobě v odvětrávané digestoři.

Obr. 26: Přístroje Pascal 140 a 440, složený skleněný dilatometr ve stojanu

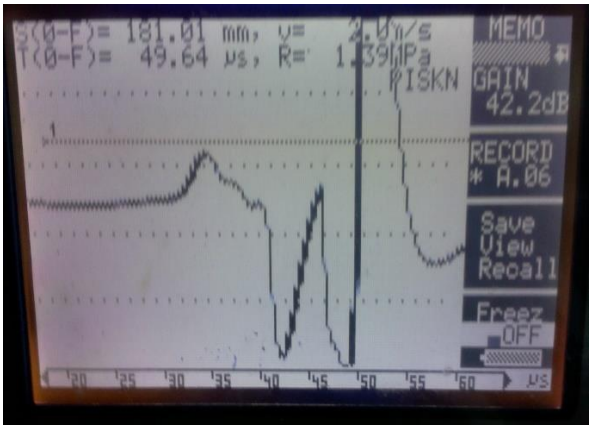
10.4.10 Dynamický modul pružnosti

Vysušené hranoly o rozměrech 40 x 40 x 160 mm byly podrobeny nedestruktivní zkoušce stanovení dynamického modulu pružnosti, na základě detekce rychlosti šíření ultrazvukových vln popsané v ČSN EN 12504-4 [125]. Původně byla tato metoda vyvinuta a hojně používána ve slévárenství a metalurgii, díky níž byly zjišťovány a detekovány defekty a strukturní vady odlitků, popřípadě svařovaných materiálů. Pro ultrazvukovou impulsní metodu se jako budiče a přijímače ultrazvukových vln využívají sondy nejčastěji kruhového nebo čtvercového průřezu a různé velikosti, které pracují na principu piezoelektrické přeměny elektrické energie na mechanické vlnění. Po přiložení budiče ultrazvukových vln se přeměněná energie vyzařuje do masy zkušebního tělesa v krátkých opakovaných impulsech, s opakovací frekvencí v řádu kHz. Avšak vlastní nosné vlny mívají kvůli zajištění dostatečné přesnosti měření frekvenci v jednotkách MHz. Je nutné zabezpečit vhodný průchod ultrazvukových vln mezi tělesem a budící sondou za pomoci akustické vazby. K navázání této vazby se používá viskózní kapalné médium ve formě vodivé vazelíny či gelu. Budičem generovaný impuls je na jedné straně vyslán do masy měřeného materiálu a na straně druhé zachytáván pomocí přijímače. Výsledkem je čas [μs], za který ultrazvuková vlna překoná vzdálenost mezi přijímačem a budičem umístěnými na analyzovaném tělese [126].

Pro měření byl použit ultrazvukový impulzní přístroj Starmans Dio 562, složený ze stanice a dvou připojených sond, jmenovitě budiče a přijímače ultrazvukových vln. Testované vzorky byly při měření umístěny na dřevěný hranol, z důvodu lepší přístupnosti bočních stran. Následně byla na jeden a druhý konec trámce přiložena sonda opatřená vrstvou vodivého gelu a navázán akustický můstek. Před vlastním měřením byla vhodně nastavena a ověřena hodnota

frekvence opakovacích vln, která se pohybovala okolo hranice 50 kHz. Po elektronickém zpracování dat se v měřící stanici objevil záznam se zobrazenými charakteristickými píky. Po jejich ustanovení do stabilní polohy mohl být odečten čas, za který ultrazvuková vlna překonala délku hranolu.

Obr. 27: Ukázka praktického měření ultrazvukovou metodou



Obr. 28: Záznam měření ultrazvukovým impulzním přístrojem

Díky známé hodnotě času průchodu ultrazvukové vlny, rozměrů zkušebního tělesa a jeho vysušené hmotnosti bylo možno stanovit hodnotu dynamického modulu pružnosti E_d dle vztahu (42) [125]:

$$E_d = \frac{m_s}{a \cdot b \cdot l} \cdot \left(\frac{l}{t}\right)^2, \tag{42}$$

kde E_d [Pa] představuje dynamický modul pružnosti, m_s [kg] je hmotnost zkoušeného tělesa v suchém stavu, a [m] odpovídá šíři průřezu tělesa, b [m] popisuje výšku průřezu tělesa, l [m] je délka tělesa, t [s] představuje čas potřebný k průchodu ultrazvukové vlny po délce zkoušeného vzorku. Relativní rozšířená nejistota měření dynamického modulu pružnosti činila 2%.

10.4.11 Pevnostní charakteristiky

Pevnost zatvrdlých cementových kompozitů poskytla základní ukazatel o efektivnosti jednotlivých aktivních minerálních příměsí a dále o jejich vhodném množství v záměsi. Základní zkoušení pevnostních charakteristik bylo prováděno na hranolových tělesech 40 x 40 x 160 mm, která nejprve podstoupila zkoušku v tahu za ohybu v trojbodem uspořádání a na vzniklých zlomcích trámců byla následně provedena zkouška v tlaku. Destruktivní tahová zkouška v ohybu byla realizována na mechanickém zkušebním zařízení Heckert PF 100 se zatěžovací kapacitou 100 kN, který byl osazen zkušební aparaturou umožňující vyvinutí ohybu ve třech bodech.

Obr. 29: Zkouška v tahu za ohybu – porušení křehkým lomem

Zařízení je propojeno s počítačem a díky ovládacímu softwaru a přednastavenými druhy zatěžovacích režimů pro různé materiály poskytuje možnost volby vhodné zatěžovací rychlosti dle požadavků dle ČSN EN 1015-11 [127]. Zatěžovací rychlost jak pro cementové pasty, tak pro oba druhy malt byla zvolena 40 N/s, aby byl dodržen normový požadavek, že porušení nastane v intervalu mezi 30 a 90 s. Zkušební těleso bylo umístěno kolmo na směr ukládání a vycentrováno v aparatuře a následně, po navolení potřebných parametrů, byl spuštěn zkušební program. Jelikož zkušební tělesa byla tvořena pouze základní kompozitní matricí a neobsahovala žádné vyztužující prvky, došlo k jejich porušení křehkým lomem, který je charakteristický vznikem centrální trhliny ve střední části zkušebního tělesa, jak naznačuje Obr. 29. Výpočet tahového napětí pro tříbodový ohyb byl proveden dle vztahu (43) [127]:

$$f_{cd} = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot d_1 \cdot d_2 \cdot d_2}, \tag{43}$$

kde f_{cd} [MPa] je pevnost kompozitu v tahu ohybem, F [N] je maximální zatěžovací síla při porušení zkušebního tělesa, l [mm] popisuje vzdálenost podpor aparatury pro tříbodový ohyb

(v tomto případě l=100 mm), d_1 [mm] je šíře příčného řezu tělesa, d_2 [mm] je výška příčného řezu tělesa.

Na zlomcích zkušebních trámců byla provedena zkouška v tlaku a stanovena tlaková pevnost dle ČSN EN 1015-11 [127]. Z důvodu velkého množství připravovaných směsí a velké škály použitých vodních součinitelů byl mechanický přístroj Heckert PF 100 nahrazen hydraulickým zařízením Heckert ED 60, disponující maximálním zatížením až 600 kN. Úlomek trámce byl na tlačné plochy uložen kolmo na směr ukládání směsi a opatřen tlačnými destičkami s jasně definovanou šíří 40 ± 0,1 mm. Koncové strany úlomků přesahovaly tlačné destičky vždy min. 16 ± 0,1 mm. Byla zvolena plynulá zatěžovací rychlost 500 N/s, při které docházelo k porušení těles v rozmezí 30 – 90 s. Při každém porušení byla zaznamenána maximální tlaková síla, ze které bylo vypočteno tlakové napětí dle vztahu (44) [127]:

$$f_c = \frac{F}{A_c}, \tag{44}$$

kde f_c [MPa] představuje pevnost kompozitu v tlaku, F [N] je maximální zatěžovací tlaková síla, A_c [mm^2] reprezentuje zatěžovací plochu, maximálně omezenou 1600 mm^2, na níž působí zatěžovací síla. Rozšířená nejistota měření pro obě metody činila 2,5%.

Obr. 30: Zkouška pevnosti v tlaku

Pro cementové malty naznačovalo výsledné porušení, odpovídající tvaru dvou špičkami proti sobě stojících jehlanů, zdárné provedení zkoušky. V případě napěněných jemnozrnných směsí se porušení projevilo vznikem charakteristických trhlin kolmo na plochu zatěžovacích destiček. Cementové pasty byly charakteristické kumulací tlakového napětím a následným šokovým selháním projevujícím se v závislosti na tlakové pevnosti odstřelováním materiálu.

10.4.12 Tepelně-fyzikální parametry

Částečná náhrada cementového pojiva vedla u všech druhů kompozitů ke změně celkové otevřené porozity, která přímo ovlivňuje jejich tepelně-fyzikální vlastnosti. S vyšší hodnotou porozity struktura materiálu obsahuje vyšší množství vzduchu, který díky své velice nízké hodnotě součinitele tepelné vodivosti zabezpečuje výhodnější tepelně technické parametry. Tepelně-fyzikální vlastnosti byly stanoveny na krychlích o hraně 70 mm, v jejich suchém stavu. Zkušební tělesa po 28 či 90 dnech hydratace byla ponechána 3 dny přirozeně na vzduchu, po té uložena do sušárny při teplotě 60 ± 5°C po dobu dalších 3 dnů a následně dosušena do hodnoty konstantní hmotnosti při teplotě 105 ± 5°C. Vysušené vzorky byly dále skladovány v uzavřených exikátorech obsahujících aktivovaný silikagel.

Pro experimentální stanovení tepelně-fyzikálních parametrů, jmenovitě součinitele tepelné vodivosti λ [W/(m·K)], součinitele teplotní vodivosti a [m^2/s] a objemové tepelné kapacity $c\rho$ [J/(m^3·K)] byl použit ruční přenosný měřicí přístroj Isomet 2114 (Applied Precision). Zařízení je vybaveno dvěma druhy sond, jehlovou pro měření měkkých, vláknitých, popřípadě sypkých materiálů, a plošnou sondou pro vzorky s pevným rovným povrchem. Sondy se liší také přednastaveným rozsahem měření. Měření je založené na analýze teplotní odezvy testovaného materiálu vůči tepelnému tokovému impulsu sondou. Tepelný tok je generován elektrickým odporovým tělesem zabudovaným uvnitř sondy, která je v přímém tepelném kontaktu se vzorkem. Součinitel tepelné vodivosti a objemová tepelná kapacita je stanovena na základě časového cyklického zaznamenávání teplotní odezvy vzorku. Rozsah měření součinitele tepelné vodivosti se pohybuje od 0,015 do 6 W/(m·K) při operační teplotě přístroje od 0 do 40°C. Při stanovení tepelné vodivosti činí měřící přesnost 5% ze čtené hodnoty + 0,001 W/(m·K). Reprodukovatelnost měření je 3% ze čtené hodnoty + 0,001 W/(m·K). V případě objemové tepelné kapacity odpovídá přesnost měření 10% a reprodukovatelnost 3% ze čtené hodnoty + 0,001 J/(m^3·K).

Pro měření bylo využito dvou plošných sond s rozsahem tepelné vodivosti 0,3 – 2,0 W/(m·K) a 2,0 – 6,0 W/(m·K). Na rovný povrch zkoušeného tělesa byla přiložena plošná sonda a celé uspořádání bylo dále umístěno do PE uzavíratelného vaku pro omezení vlivu proudícího vzduchu procházejících osob. Zkoušky byly vždy provedeny minimálně na 3 třech zkušebních tělesech a probíhaly v laboratorních podmínkách při teplotě 22 ± 2°C a relativní vlhkosti 40 ± 5%.

Obr. 31: Ukázka měření přístroje Isomet 2114 s plošnou sondou

10.4.13 Transport kapalné vody

Aplikace aktivních minerálních příměsí do cementových kompozitů přináší po následné hydrataci změny v jejich porézní struktuře. Tyto změny mají zásadní vliv na velikost pórů a zejména kapilár, které jsou zodpovědné za transport kapalné vody. Obsažená kapalná voda ve stavebních matriálech přináší problémy s jejich odolností vůči cyklickému mrazovému působení. Voda je navíc velice dobrým rozpouštědlem pro různé druhy solí, jakou jsou chloridy, sírany, dusičnany, aj., které jsou za jejího přispění transportovány do porézní struktury kompozitů. Při cyklickém vysušování a navlhání kompozitů může docházet k rekrystalizaci solí a při úplném vyplnění prostoru pórů a následné další expanzi, překračující tahovou pevnost kompozitu, nastane poškození jejich struktury, doprovázené vznikem trhlin a poklesem pevnosti. Na povrchu se tato degradace projeví jako nežádoucí výkvěty.

Charakteristiky, popisující transport kapalné vody v zatvrdlých tělesech po 28 a 90 dnech zrání, byly stanoveny metodou nasákavosti z volné vodní hladiny na základě normy ČSN EN 1015-18 [128]. Pro účely testování byla použita zkušební tělesa krychlí s hranou 70 mm, která byla nejprve vysušena. Vzorky byly ponechány 3 dny přirozeně na vzduchu, po té uloženy do sušárny při teplotě 60 ± 5°C po dobu dalších 3 dnů pro cementové malty a napěněné směsi. Cementové pasty byly při této teplotě sušeny až do dosažení konstantní hmotnosti. Ostatní druhy těles byly dosušeny do hodnoty konstantní hmotnosti při teplotě 105 ± 5°C. K zajištění jednorozměrného transportu vody byly krychle opatřeny vrstvou epoxidu po čtyřech obvodových stranách, které byly ve styku se stěnami formy. Horní strana krychle, která byla vně formy, a strana jí protilehlá zůstaly volné. Upravená tělesa se zatvrdlou epoxidovou vrstvou byla finálně dosušena při teplotě 60 ± 5°C do konstantní hmotnosti. Po vysušení byly vzorky skladovány v uzavřeném exikátoru s aktivovaným silikagelem.

Teplotně stabilizovaný vzorek byl fixován do speciálního drátěného držáku tak, aby strana krychle, která nebyla zaepoxidována , směřovala dolů. Horní část drátěné aparatury se zavěsila na digitální váhu, s přesností ± 0,01g, umístěnou na nezávislém stolku. Tato váha byla spojena s počítačem, jehož software zaznamenával v pravidelných intervalech hmotnost krychle během měření. Pod váhou bylo umístěné akvárium částečně naplněné destilovanou vodou, jejíž hladina nedosahovala k měřící straně zavěšené krychle. Odměrkou byla následně dolívána destilovaná voda, až sahala zhruba 3 – 5 mm nad spodní hranu krychle. Následně bylo spuštěno měření, kdy využitý software automaticky zaznamenával hodnoty hmotnosti krychle po 10 s intervalech. Pro potřeby stanovení absorpčního koeficientu probíhala všechna měření po dobu 20 minut na minimálně 3 zkušebních krychlích od každého druhu záměsi, v prostředí o teplotě 22 ± 2°C a relativní vlhkosti 40 ± 5%. Rozšíření nejistota měření se pohybovala do 5%.

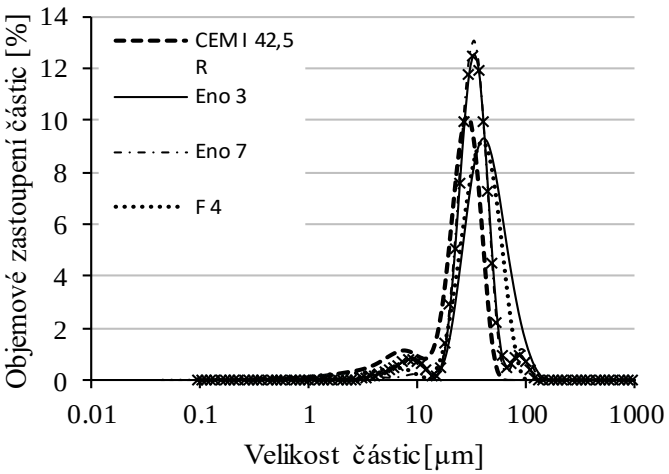
Obr. 32: Uspořádání experimentu jednorozměrného transportu vody

11 Výsledky a diskuze

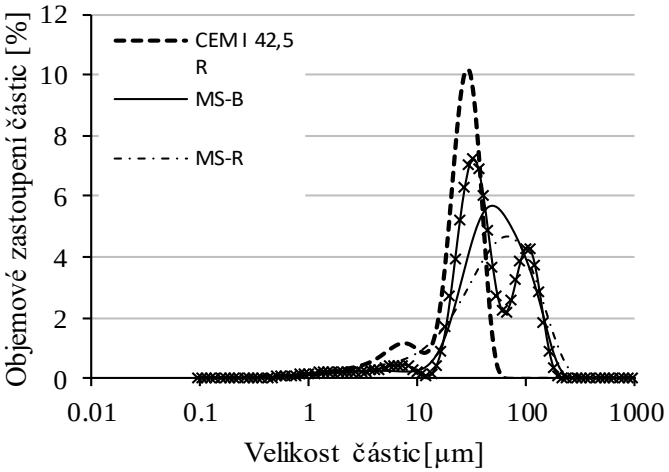
V první části této kapitoly jsou shrnuty a diskutovány vlastnosti a chování minerálních příměsí použitých k náhradě cementového pojiva. Tyto materiály přinášejí zásadní dopad na chování čerstvých směsí v důsledku jejich distribuce velikosti částic, rozdílných hodnot měrného povrchu. Důležitou roli, mající přímý dopad na výsledné vlastnosti zatvrdlých kompozitů, hraje jejich chemické složení, zejména zastoupení amorfních oxidů podporujících pucolánovou reakci. Druhá část je věnována výsledkům stanovených na zatvrdlých kompozitech (cementových pastách, maltách a napěněných jemnozrnných betonech), které napomáhají potvrdit hypotézy materiálového působení pucolánů, stanovené chemickými rozbory, a vytipovat nejvhodnější druhy materiálů nahrazujících cement, a dále jejich optimální zastoupení v recepturách.

11.1 Distribuce velikosti částic

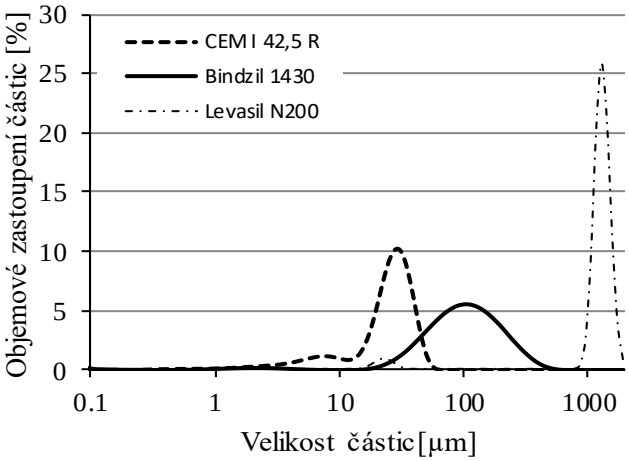
Základní vliv na spotřebu záměsové vody a reologii čerstvých směsí, potažmo i na výsledné vlastnosti zatvrdlých kompozitů, měla distribuce velikosti částic materiálů nahrazujících cement. Následující obrázky, Obr. 33, 34 a 35, shrnují objemové zastoupení částic získané laserovou analýzou testovaných příměsí v porovnání s CEM 42,5 R. Minerální příměsi jsou rozděleny do tří skupin, kdy první zahrnuje vysoce pucolánově aktivní křemeliny Enorandall 3 a 7, křemelinu F 4 a dále koagulovanou siliku VP 4. Druhá skupina reprezentuje materiály vykazující částečně pucolánový a výplňový efekt, jako jsou mleté borokřemičité (MS-B) a sodnovápenaté sklo (MS-R) a téměř neaktivní mletý křemičitý písek (DP). Poslední skupina je věnována koloidním silikátům, neboli koloidním roztokům oxidu křemičitého, které přestavují bohatý zdroj SiO_2.



Obr. 33: Distribuce velikosti částic pro CEM I 42,5 R Radotín a křemeliny Enorandall 3 a 7, F4 Borovany a koagulovanou siliku VP 4.



Obr. 34: Distribuce velikosti částic pro CEM I 42,5 R Radotín, borokřemičitý (MS-B) a sodnovápenatý skelný prach (MS-R, křemenný prach (DP)



Obr. 35: Distribuce velikosti částic pro CEM I 42,5 R Radotín, a roztoky vodních skel Bindzil 1430 a Levasil N200

Z Obr. 33 je patrné, že v přímém porovnání s cementem, který vykazuje hlavní pík kolem 30 µm, jsou křemeliny Enorandall 3 a 7 nepatrně hrubší s hlavním píkem odpovídajícím 39 a 33 µm. Naopak křemelina F4 je s píkem 27 µm nepatrně jemnější oproti použitému cementu. Provedené rozbory naznačují, že jak křemeliny, tak aplikovaná silika, jsou velice jemně zrnité materiály, vhodné pro náhradu cementového pojiva. Nicméně, velkou podobnost distribuce částic k použitému druhu cementu mají křemelina Enorandall 7 a silika VP 4. Popisované materiály se však od sebe zásadně odlišují hodnotou měrného povrchu, 5210 m^2/kg (Blaine) pro siliku VP 4 a 1865 m^2/kg v případě křemeliny Enorandall 7. Vlastní portlandský cement vykazuje hodnotu měrného povrchu 360 m^2/kg. Poskytnutá data poukazují na vysoké množství velice jemných zrn shlukovaných ve větší aglomeráty (silika VP 4), popřípadě na různou morfologii zrn ovlivněnou původem materiálu. Zmíněné aspekty mají zásadní dopad na zvýšení množství spotřebované záměsové vody, se zvyšujícím se množstvím minerální příměsi.

Z křivek distribuce částic pro skelné prachy a písek na Obr. 34 je patné vyšší zastoupení zrn atakujících hranici 90 µm. Při bližším zaměření se na křivku mletého křemičitý písku (PD) je patrný její výrazný bimodální charakter s nevyváženostní zastoupení objemu částic mezi cca 50 –100 µm. Vyšší zastoupení hrubých zrn se i za předpokladu obsahu amorfních fází v daleko nižší míře účastní pucolánové reakce a ve vznikající struktuře kompozitu působí spíše jako mikrofiler, který může napomáhat distribuci záměsové vody kolem menších cementových zrn [37]. Na základě výše uvedených poznatků, v kombinaci s pucolánově neaktivním charakterem, bylo od praktické aplikace křemenného prachu do kompozitů upuštěno. V porovnání s potenciálem pouštních písků, diskutovaným v teoretické části, uměle připravený křemičitý prach nevykazoval žádnou podobnost.

Zrna jak skelného, tak křemičitého prachu byla výrazně méně smáčivá, v porovnání s křemelinami a koagulovanou silikou, čímž navíc k přihlédnutí k jejich zrnitosti, podporovala zpracovatelnost připravovaných směsí.

Distribuce velikostí částic zaznamenané na Obr. 35 ukazují, že aplikované roztoky vodních skel mají výrazně hrubší částice, než je tomu u použitého cementu. Náhrada části pojiva se tak stává velice neefektivní a rovněž nelze očekávat intenzivnější pucolánovou reakci s produkty hydratace cementu, s přihlédnutím k nízkému obsahu SiO_2 27,42% pro Bindzil 1430 a 16,71% v případě Levasilu N200.

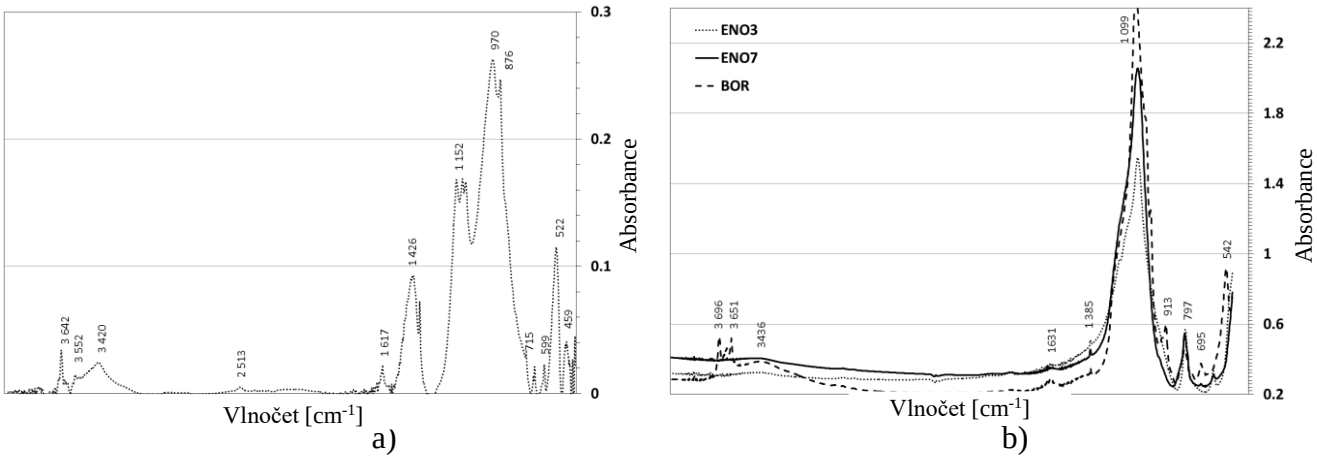
Po porovnání jsou grafické výsledky shrnuty do přehledné tabulky, viz Tab. 26.

Tab. 26: Distribuce velikosti částic

Materiál	Velikost částic [μm]		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
CEM I	6,0	22,8	32,4
Eno 3	22,3	37,5	63,5
Eno 7	19,6	29,0	43,0
F4	9,5	23,0	32,5
VP4	21,7	39,8	61,7
MS-B	13,0	69,8	222,7
MS-R	9,0	46,3	118,5
DP	17,3	35,4	110,5
Bindzil	38,0	105,4	242,1
Levasil	1031,7	1293,0	1581,4

11.2 FTIR analýza

Větší pozornost bude věnována aplikovaným křemelinám, jelikož se jedná o materiál s celosvětovými bohatými depozity, historicky hojným využitím a v neposlední řadě i poměrně levnějším v porovnání se silikou, která nachází mimo jiné nezastupitelné využití pro kompozity speciálních užitných vlastností. Použité křemeliny vykazují velké zastoupení SiO_2 běžně přes 80%, jak naznačuje kapitola 10.1. Nicméně celková chemická analýza neposkytuje dostatečný údaj o jejich reaktivitě v alkalickém prostředí. Zajímavé informace poskytuje také analýza pomocí FTIR spektrometrie. Obr. 36 a) a b) prezentují spektra CEM 42,5 R a testovaných křemelin. Tab. 27 a 28 shrnuje přehled maxim vlnových délek a příslušných fází.



Obr. 36: FTIR spektra použitých surovin: a) CEM I 42,5 R, b) křemeliny

Tab. 27: Přiřazení hlavních absorpčních skupin CEM I 42,5 R Radotín v pevné fázi, užito Gaussova rozdělení skupin [129]

Vlnová délka [cm^{-1}]	Přiřazená fáze
3641	ν (O-H) v portlanditu ($Ca(OH)_2$)
3552	ν (O-H) ve vodě, chemisorbovaná voda na povrchu molekul
3420	ν (H-O-H) ve vodě, chemisorbovaná voda na povrchu molekul
2513, 1426, 876, 715	ν (C=O) calcite kalcitu ($CaCO_3$)
1617	ν_2 (O-H) ve vodě
1384	ν (C=O) v CO_3^{2-} sloučeninách
1152, 1114, 1095	ν_3 (SO_4^{2-}) v anhydritu
970, 924	ν_3 (Si-O) v C_3S
902, 780, 516, 509, 421	ν (Al-O) v C_3A
845	ν_4 (Si-O) v b-C_2S
522	ν_4 (Si-O) v C_3S
700-500	ν (Fe-O) v C_4AF
459	ν_4 (Si-O-Si)

Tab. 28: Přiřazení hlavních absorpčních skupin testovaných křemelin, užito Gaussova rozdělení skupin [130]

Vlnová délka [cm^{-1}]	Přiřazená fáze
3696	ν (H-O-H) volná
3651	ν (O-H) ve vnitřním povrchu
3620	ν (O-H) v krystalických molekulách
~3436	ν (H-O-H) ve vodě, chemisorpce vody na povrchu molekul
1631	ν (H-O-H) ve vodě v minerálech
1385	ν (C=O) v CO_3^{2-} sloučeninách
1099	ν (Si-O-Si) asymetrická rovinná vibrace
950	ν (Si-OH)
797, 695	ν (Si-O)
650-500	ν (Si-O-Al^{IV})
538	ν (Fe-O) in Fe_2O_3
470	ν_4 (Si-O-Si)

FTIR spektra silikátových materiálů vykazují maxima pásů ve dvou odlišných oblastech, při vlnové délce > 2500 cm^{-1} a < 1300 cm^{-1}. První skupina je typická pro O-H vibrace absorbované, popřípadě molekulární vody, zatímco druhá oblast je přiřazována modifikacím křemičitých sloučenin. Pásy vlnové délky 400 – 500 cm^{-1} mohou být přisouzeny specifickým pohybům atomů kyslíku v siloxanových vazbách Si-O-Si. Symetrické vibrace atomů křemíku v siloxanových vazbách nastávají kolem ~ 800 cm^{-1}. Široký pás překrývajících se spekter

v oblasti ~ 1100 až 950 cm^{-1} je přisuzován pohybu křemíku v siloxanových a silanolových vazbách [131].

11.3 pH výluhů

Velice důležitým fenoménem, který může hrát zásadní roli při vývoji porézní struktury během pucolánové reakce je pH pórového roztoku. V této souvislosti byly stanoveny hodnoty pH výluhů cementu a křemelin Eno 3, Eno 7 a F 4. Hodnoty pH, které jsou naznačeny v Tab. 29, byly stanoveny s přesností ± 0,02.

Tab. 29: Hodnoty pH stanovené na výluzích vstupních materiálů

Materiál	Hodnota pH [-]
CEM I 42,5 R	12,45
Eno 3	9,34
Eno 7	7,11
F 4	6,49

Rozdílné hodnoty pH deklarují rozdílný původ testovaných křemelin a naznačují, jak může být ovlivněno pH prostředí hydratujících cementových záměsí. Při vysokých hodnotách pH, charakteristických pro portlandský cement, se za účasti silně polarizovaných Ca^{2+} skupin, obsažených v pórovém roztoku, vyvíjejí vláknité C-(A)-S-H produkty. Avšak začleněním kyselého typu minerální příměsi může nastat razantní snížení hodnoty pH. Čím je nižší hodnota pH, tím spíše nastane vývoj otevřených struktur zeolitového typu [132].

11.4 Vliv příměsí na vlastnosti cementových past

Kapitola cementových past je chronologicky rozdělena na tři základní části: cementové pasty I. Série, odrážející počáteční experimenty, ze kterých byly ustanoveny později připravované receptury; cementové pasty II. série, aplikující konstantní hodnotu rozlivu čerstvé směsi a nakonec receptury cementových past III. série, jež jsou charakteristické konstantní hodnotou vodního součinitele v/p = 0,3, respektive 0,5. Detailněji bude zkoumáno a popsáno působení aktivních pucolánů na pastách s křemelinami s 10% náhradou pojiva a konstantním vodním součinitelem 0,5. Celou experimentální část, týkající se cementových past uzavírá porovnání přístupů zohledňující dávkování záměsové vody (kapitola 11.4.4). V souvislosti s níže uvedenými výsledky bych chtěl upozornit, že u hodnot fyzikálních, pevnostních parametrů, atd. není uváděna nula na druhém desetinném místě z důvodu omezeného prostoru formátu stran.

11.4.1 I. série – počáteční experimenty

Před započetím vlastní experimentální práce bylo řešeno, v jakém množství bude nahrazeno cementové pojivo a jaký budou mít náhrady dopad na spotřebu záměsové vody. I. série zkušebních receptur byla realizována s hmotnostními náhradami pojiva v množství 5; 10; 15; 20; 25 a 30% a počátečním vodním součinitelem 0,4. Vlastnosti čerstvých cementových past, vč. počátku a konce tuhnutí, jsou shrnuty v Tab. 30.

Tab. 30: Vlastnosti čerstvých cementových past – I. série

Označení	v/p	Rozliv čerstvé směsi [mm]	Počátek tuhnutí [min]	Konec tuhnutí [min]
RP	0,40	240/240 ± 5	290	415
E 3/5	0,40	200/200 ± 5	230	470
E 3/10	0,40	165/165 ± 5	220	455
E 3/15	0,40	140/140 ± 5	215	400
E 3/20	0,45	145/145 ± 5	215	420
E 3/25	0,50	145/150 ± 5	225	445
E 3/30	0,55	145/145 ± 5	240	520
E 7/5	0,40	185/180 ± 5	225	450
E 7/10	0,40	155/150 ± 5	220	365
E 7/15	0,40	125/125 ± 5	210	350
E 7/20	0,50	150/150 ± 5	215	415
E 7/25	0,55	150/150 ± 5	225	425
E 7/30	0,65	160/160 ± 5	225	470
VP 4/5	0,40	140/145 ± 5	200	385
VP 4/10	0,55	145/145 ± 5	215	370
VP 4/15	0,65	140/140 ± 5	250	405
VP 4/20	0,80	140/145 ± 5	295	420
VP 4/25	0,95	145/150 ± 5	305	460
VP 4/30	1,10	155/155 ± 5	315	535

Výsledky poukazují na značné rozdíly zpracovatelnosti cementových směsí, kdy hodnoty rozlivu oscilují od 240/240 mm pro referenční pastu až po 140/140 mm pro směsi s obsahem minerálních příměsí. Hodnota rozlivu u receptur s obsahem křemelin Eno 3 a Eno 7 klesá se s jejich zvyšujícím se podílem ve směsi. Při zastoupení nad 15 hm. % byla pozorována ztráta zpracovatelnosti pro oba případy a musel být zvýšen vodní součinitel. Daleko více je tento aspekt viditelný v případě aplikace siliky VP 4, kdy již nad 5% zastoupení se směsi stávají nezpracovatelné. Aby mohly být tyto pasty vůbec uloženy, musel být opět postupně navyšován obsah vody. Avšak při 30 hm. % atakuje vodní součinitel hranici 1,0, a tak lze očekávat velice

vysokou porozitu zatvrdlých těles, tudíž se náhrada pojiva stává velice neefektivní. Množství přidávané záměsové vody bylo silně závislé na kombinaci měrného povrchu jednotlivých druhů minerálních příměsí a jejich procentuálního zastoupení v recepturách. V případě křemelin Eno 3 a Eno 7 bylo možné dodržet v/p = 0,4 do 15 hm. %, u siliky VP 4 pouze v počátečním množství 5%. Změny vodního součinitele se podepsaly také na průběhu počátku a konce tuhnutí. Pro pasty se zastoupením křemelin do 15 hm. % a vodním součinitelem 0,4 lze pozorovat postupné zkrácení počátku i konce tuhnutí, které je intenzivnější v případě více reaktivní křemeliny Eno 7. Nejvýraznější zkrácení počátku a konce tuhnutí bylo zaznamenáno pro recepturu VP 4/5 s 5% siliky, v porovnání s referenční pastou. Avšak, se zvyšujícím se vodním součinitelem, jak demonstrují pasty s vyšším jak 15% zastoupením křemelin a řada s obsahem siliky, nastává postupné prodlužování dob tuhnutí a to tím výrazněji, čím více se zvyšuje zastoupení vody v receptuře, vyžádané vysokým měrným povrchem jednotlivých druhů pucolánů.

Na zatvrdlých pastách po 28 a 90 dnech hydratace byly stanoveny základní materiálové charakteristiky, které jsou uvedeny v Tab. 31.

Tab. 31: Základní materiálové charakteristiky cementových past – I. série

Označení	v/p	Objemová hmotnost [kg/m^3]		Hustota matrice [kg/m^3]		Otevřená porozita [%]	
		28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
RP	0,40	1692,8 ± 19,8	1710,7 ± 16,7	2238,1 ± 8,9	2185,4 ± 10,4	23,6 ± 1,2	22,5 ± 0,8
E 3/5	0,40	1701,8 ± 25,1	1734,0 ± 20,6	2218,3 ± 11,0	2181,0 ± 8,7	22,6 ± 1,5	20,5 ± 1,2
E 3/10	0,40	1718,6 ± 16,9	1719,2 ± 18,2	2220,6 ± 7,4	2169,5 ± 9,2	23,3 ± 1,0	20,8 ± 1,0
E 3/15	0,40	1630,0 ± 17,5	1640,4 ± 20,4	2178,6 ± 8,7	2161,2 ± 8,6	25,2 ± 0,9	24,1 ± 1,3
E 3/20	0,45	1540,8 ± 20,5	1590,4 ± 14,7	2171,1 ± 10,9	2141,1 ± 10,0	29,0 ± 1,2	25,7 ± 0,7
E 3/25	0,50	1402,0 ± 23,9	1452,5 ± 18,0	2165,2 ± 10,6	2057,3 ± 8,2	35,2 ± 1,6	29,4 ± 1,2
E 3/30	0,55	1304,0 ± 15,7	1346,8 ± 14,2	2147,3 ± 8,2	2034,5 ± 9,3	39,3 ± 1,0	33,8 ± 0,8
E 7/5	0,40	1689,0 ± 20,1	1708,8 ± 14,8	2168,9 ± 8,7	2128,3 ± 9,9	22,1 ± 1,2	19,7 ± 0,6
E 7/10	0,40	1622,2 ± 13,3	1648,6 ± 20,4	2096,4 ± 10,2	2070,0 ± 10,3	22,6 ± 0,5	20,4 ± 1,2
E 7/15	0,40	1555,5 ± 19,6	1563,4 ± 18,9	2066,6 ± 9,3	2045,7 ± 8,2	24,7 ± 1,1	23,6 ± 1,2
E 7/20	0,50	1451,3 ± 12,7	1474,3 ± 17,2	1966,7 ± 9,6	1953,4 ± 7,7	26,2 ± 0,5	24,5 ± 1,2
E 7/25	0,55	1342,1 ± 21,0	1371,7 ± 17,8	1943,8 ± 7,3	1914,3 ± 9,6	31,0 ± 1,6	28,3 ± 1,1
E 7/30	0,65	1251,0 ± 16,2	1270,3 ± 13,9	1901,9 ± 8,6	1819,9 ± 7,3	34,2 ± 1,2	30,2 ± 1,0
VP 4/5	0,40	1573,7 ± 17,4	1619,8 ± 21,0	2104,3 ± 8,0	2069,7 ± 10,3	22,3 ± 1,1	21,7 ± 1,3
VP 4/10	0,55	1384,5 ± 12,0	1401,1 ±21,8	1917,7 ± 9,6	1898,4 ± 8,2	27,8 ± 0,5	26,2 ± 1,6
VP 4/15	0,65	1207,6 ± 18,3	1250,4 ± 13,6	1879,9 ± 7,6	1835,7 ± 7,3	35,8 ± 1,3	31,9 ± 0,9
VP 4/20	0,80	1088,0 ± 16,0	1102,3 ± 10,8	1766,1 ± 8,8	1750,3 ± 7,0	38,4 ± 1,2	37,0 ± 0,7
VP 4/25	0,95	915,1 ± 10,2	925,3 ± 11,8	1570,4 ± 6,3	1575,7 ± 7,8	41,7 ± 0,8	41,3 ± 0,9
VP 4/30	1,10	828,3 ± 8,4	830,1 ± 7,9	1480,9 ± 7,2	1482,4 ± 5,9	44,1 ± 0,6	44,0 ± 0,6

Díky ošetřování ve vodním prostředí částečně poklesla po 90 dnech porozita všech zkoumaných receptur cementových past, v porovnání s 28 denními vzorky. Nicméně další pohled na výsledky odhaluje, že potřeba zvýšení vodního součinitele kvůli zachování zpracovatelnosti past, měla za následek zvýšení jejich celkové otevřené porozity. Nižší porozity, v porovnání s referenční recepturou, měly materiály se shodným vodním součinitelem (0,4) a obsahem křemeliny Eno 3 a Eno 7 v množství 5 a 10% a dále koagulované siliky se zastoupením 5% hmotnosti. Na druhou stranu, materiál VP 4 potřeboval pro vhodné zpracování vyšší množství vody, neboť jeho zrna zodpovídají za vysoký měrný povrch. Proto pasty s vyšším zastoupením siliky vykazují výrazně vyšší porozitu, vzhledem k poměrně kompaktní referenční pastě (RP).

Tab. 32 ukazuje pevnostní charakteristiky, doplněné o hodnoty dynamického modulu pružnosti, stanovené na zatvrdlých pastách po 28, respektive 90 dnech ošetřování. Pokles porozity, jenž byl pozorován pro některé zkoušené směsi, vyústil ve zvýšení mechanické odolnosti vzhledem k referenční záměsi.

Tab. 32: Pevnostní charakteristiky a dynamické moduly pružnosti cementových past – I. série

Označení	v/p	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Dynamický modul pružnosti [GPa]	
		28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
RP	0,40	8,6 ± 0,2	10,8 ± 0,3	64,5 ± 0,8	73,5 ± 1,4	20,1 ± 0,2	22,6 ± 0,5
E 3/5	0,40	8,8 ± 0,2	12,6 ± 0,3	69,3 ± 0,7	80,8 ± 1,9	20,5 ± 0,4	25,2 ± 0,5
E 3/10	0,40	9,5 ± 0,3	12,1 ± 0,3	66,5 ± 0,4	78,2 ± 1,6	21,5 ± 0,4	24,9 ± 0,5
E 3/15	0,40	8,1 ± 0,1	8,9 ± 0,2	61,1 ± 1,0	63,9 ± 0,5	18,8 ± 0,2	19,5 ± 0,3
E 3/20	0,45	6,7 ± 0,1	8,1 ± 0,1	50,3 ± 0,8	59,9 ± 1,1	15,6 ± 0,3	17,6 ± 0,4
E 3/25	0,50	4,3 ± 0,1	6,7 ± 0,2	34,8 ± 0,2	50,1 ± 1,2	9,9 ± 0,2	14,3 ± 0,3
E 3/30	0,55	3,3 ± 0,1	5,1 ± 0,1	26,7 ± 0,5	39,5 ± 0,7	7,1 ± 0,1	10,8 ± 0,2
E 7/5	0,40	12,0 ± 0,3	13,1 ± 0,2	75,9 ± 1,5	83,7 ± 2,0	23,2 ± 0,3	26,0 ± 0,4
E 7/10	0,40	11,6 ± 0,2	12,1 ± 0,3	73,8 ± 1,3	79,9 ± 1,8	22,8 ± 0,4	24,9 ± 0,4
E 7/15	0,40	8,6 ± 0,2	8,9 ± 0,2	63,8 ± 0,9	66,5 ± 1,0	16,8 ± 0,3	19,0 ± 0,3
E 7/20	0,50	7,5 ± 0,2	8,5 ± 0,2	53,8 ± 1,3	61,6 ± 0,8	16,1 ± 0,2	18,5 ± 0,4
E 7/25	0,55	5,8 ± 0,1	7,1 ± 0,1	45,8 ± 0,8	53,4 ± 1,3	13,1 ± 0,2	15,5 ± 0,3
E 7/30	0,65	4,9 ± 0,1	6,1 ± 0,1	39,2 ± 0,6	48,2 ± 1,0	10,5 ± 0,2	14,3 ± 0,2
VP 4/5	0,40	8,1 ± 0,2	11,7 ± 0,2	71,3 ± 1,8	75,2 ± 0,5	21,7 ± 0,4	23,5 ± 0,3
VP 4/10	0,55	7,5 ± 0,2	8,0 ± 0,2	54,2 ± 0,6	57,6 ± 0,6	15,4 ± 0,2	16,9 ± 0,3
VP 4/15	0,65	4,4 ± 0,1	5,5 ± 0,1	35,2 ± 0,4	43,6 ± 0,8	6,9 ± 0,1	8,6 ± 0,2
VP 4/20	0,80	3,6 ± 0,1	4,1 ± 0,1	30,3 ± 0,7	32,9 ± 0,7	1,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1
VP 4/25	0,95	2,6 ± 0,1	2,9 ± 0,1	22,7 ± 0,2	23,1 ± 0,2	-	-
VP 4/30	1,10	2,0 ± 0,1	2,2 ± 0,1	18,1 ± 0,4	18,5 ± 0,5	-	-

Nejvyšší hodnoty pevností byly zaznamenány pro recepturu E 7/5, která dosahuje 75,9 MPa po 28 dnech a 83,7 MPa v době 90 dní, v porovnání s 64,5 a 73,5 MPa naměřených pro RP. Obdobných, nicméně nižších pevností, dosahují zkušební tělesa receptur E 3/5 a VP 4/5 pro oba časové intervaly. Z výsledků porovnaných s referenční pastou dále vyplývá, že velice efektivní jsou náhrady cementu křemelinami až do množství 10 hm. %. Je možné konstatovat, že všechny zkoušené aktivní materiály byly přínosné a přispěly ke zvýšení mechanické odolnosti cementových past, v závislosti na jejich množství a obsahu záměsové vody nutné pro jejich zpracování. V případě materiálů obsahujících minerální příměsi (zejména siliku VP 4) v množství nad 20 hm. % jsou dávky vody vysoké a výrazně degradují všechny výše popsané vlastnosti. V tomto ohledu bylo v následném experimentálním vyšetřování kompozitů omezeno zastoupení pucolánů horní hranicí 20%.

11.4.2 II. série – pasty s konstantní hodnotou rozlivu

Na základě výsledků a praktických zkušeností, získaných v první fázi experimentů na pastách I. série, byla další část výzkumu orientována na cementové pasty, které by z praktického pohledu měly vhodnou zpracovatelnost, charakterizovanou konstantní hodnotou rozlivu 160/160 ± 5 mm. Navíc byla materiálová základna aplikovaných materiálů nahrazujících cement rozšířena o křemelinu F 4 a dva roztoky koloidní kyseliny křemičité, označené VS B a VS L. Navíc byly testovány receptury s koagulovanou silikou VP 4, která byla použita jako přídavek ke konstantnímu množství cementu (receptury označené přídomkem P).

11.4.2.1 Práškové pucolány

Vlastnosti stanovené na čerstvých pastách s konstantní hodnotou rozlivu jsou shrnuty v Tab. 33. Dodržení hodnoty rozlivu se, v závislosti na procentuálním zastoupení minerálních příměsí, značně podepsalo na široké škále vodního součinitele, od 0,3 pro referenční pastu (RP), až po 0,87 charakterizující směs VP 4/20. Množství přidané vody se zvyšovalo se zvyšujícím se množstvím náhrady cementu, ale nejvyšší požadavky měly receptury obsahující siliku VP 4. Získaná data naznačují trend prodlužování doby tuhnutí a tvrdnutí čerstvých past, se zvyšujícím se zastoupením příměsí, v porovnání s referenční pastou. Výsledné prodloužení zpracovatelnosti je přímo také ovlivněno rostoucím vodním součinitelem jednotlivých receptur. Nejvýraznější prodloužení počátku tuhnutí o 80 min, v porovnání s RP, bylo měřeno pro recepturu F 4/20. Konec tuhnutí se nejvíce prodloužil u směsi s 20% náhradou cementu

křemelinou Eno 3 a 20% přídavkem siliky VP 4, s rozdílem 145 min, vzhledem k referenční záměsi. Prodloužená doba zpracovatelnosti se jeví pozitivní z pohledu transportu čerstvých kompozitů na delší vzdálenosti.

Tab. 33: Vlastnosti čerstvých cementových past s konstantní hodnotou rozlivu

Označení	v/p	Rozliv směsi [mm]	Počátek tuhnutí [min]	Konec tuhnutí [min]
PR	0,3	160/160 ± 5	175	320
E 3/5	0,35	160/160 ± 5	205	355
E 3/10	0,40	160/160 ± 5	220	435
E 3/15	0,45	160/160 ± 5	230	445
E 3/20	0,50	160/160 ± 5	240	455
E 7/5	0,35	160/160 ± 5	185	340
E 7/10	0,43	160/160 ± 5	215	365
E 7/15	0,47	160/160 ± 5	220	400
E 7/20	0,55	160/160 ± 5	225	445
F 4/5	0,36	160/160 ± 5	235	425
F 4/10	0,43	160/160 ± 5	240	440
F 4/15	0,50	160/160 ± 5	250	450
F 4/20	0,58	160/160 ± 5	255	460
VP 4/5	0,43	160/160 ± 5	210	430
VP 4/10	0,58	160/160 ± 5	220	430
VP 4/15	0,72	160/160 ± 5	250	435
VP 4/20	0,87	160/160 ± 5	300	440
VP 4/5 P	0,44	160/160 ± 5	215	420
VP 4/10 P	0,57	160/160 ± 5	225	430
VP 4/15 P	0,68	160/160 ± 5	230	445
VP 4/20 P	0,79	160/160 ± 5	245	455

Materiálové vlastnosti, stanovené na zatvrdlých tělesech po 28 a 90 dnech hydratace ve vodě, jsou zobrazeny v Tab. 34. Z výsledků je na první pohled patrné, že u všech zatvrdlých těles klesá objemová hmotnost a hustota matrice s vyšší náhradou cementu. Vyšší množství záměsové vody, které navíc roste s vyšší náhradou pojiva pucolány, způsobuje (i vzhledem k nejistotě měření) zachování či zvýšení otevřené porozity, v porovnání s referenční pastou. Toto zjištění poukazuje na částečnou modifikaci struktury cementových past hydratovanými gelovými fázemi, zejména pro aplikované křemeliny zastoupené do 5 hm. %. Aplikace siliky VP 4 ve formě náhrady pojiva stejně jako přídavku k pojivu nepřinesla pokles porozity pro žádnou z připravených receptur, což je způsobeno vysokými dávkami vody, potřebné pro zachování předepsané zpracovatelnosti. Obdobné výsledky byly zaznamenány rovněž pro ostatní receptury s obsahem pucolánových materiálů nad 10% z hmotnosti pojiva.

Tab. 34: Základní materiálové parametry stanovené na cementových pastách s konstantní hodnotou rozlivu po 28 a 90 dnech

Označení	v/p	Objemová hmotnost [kg/m^3]		Hustota matrice [kg/m^3]		Otevřená porozita [%]	
		28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
PR	0,30	1897,1 ± 21,0	1904,1 ± 17,9	2318,4 ± 9,7	2290,0 ± 11,9	18,2 ± 1,1	16,9 ± 0,7
E 3/5	0,35	1699,6 ± 13,7	1725,6 ± 22,8	2184,8 ± 8,3	2168,2 ± 10,4	22,2 ± 0,7	20,4 ± 1,2
E 3/10	0,40	1566,7 ± 18,6	1577,4 ± 16,9	2077,7 ± 10,1	2069,6 ± 7,7	24,6 ± 1,1	23,8 ± 1,1
E 3/15	0,45	1451,9 ± 15,9	1479,5 ± 12,8	2014,5 ± 7,7	1990,3 ± 11,3	27,9 ± 1,0	25,7 ± 0,4
E 3/20	0,50	1307,6 ± 18,0	1363,7 ± 15,7	1920,1 ± 9,6	1909,6 ± 7,1	31,9 ± 1,2	28,6 ± 1,5
E 7/5	0,35	1774,3 ± 20,4	1801,8 ± 23,6	2208,2 ± 11,0	2185,8 ± 8,1	19,6 ± 1,0	17,6 ± 1,1
E 7/10	0,43	1687,4 ± 21,6	1694,2 ± 17,0	2188,8 ± 8,9	2169,5 ± 10,5	22,9 ± 1,3	21,9 ± 0,8
E 7/15	0,47	1586,1 ± 14,3	1612,6 ± 18,9	2155,4 ± 8,5	2139,8 ± 7,5	26,4 ± 0,7	24,6 ± 1,2
E 7/20	0,55	1446,9 ± 19,9	1460,6 ± 13,5	2093,1 ± 10,4	2062,1 ± 9,2	30,9 ± 1,6	29,2 ± 0,7
F 4/5	0,36	1711,4 ± 23,4	1720,7 ± 16,9	2159,3 ± 7,2	2148,0 ± 7,9	20,7 ± 1,2	19,9 ± 1,0
F 4/10	0,43	1564,9 ± 13,2	1586,2 ± 19,6	2105,2 ± 9,3	2084,0 ± 10,3	25,7 ± 0,6	23,9 ± 1,1
F 4/15	0,50	1417,1 ± 17,7	1426,5 ± 13,4	2000,4 ± 10,0	1988,3 ± 10,2	29,2 ± 1,1	28,3 ± 0,6
F 4/20	0,58	1222,7 ± 15,1	1230,9 ± 17,2	1875,4 ± 6,7	1862,3 ± 6,9	34,8 ± 1,1	33,9 ± 1,4
VP 4/5	0,43	1530,2 ± 17,2	1562,6 ± 18,6	2063,2 ± 7,8	2057,9 ± 7,9	25,8 ± 1,1	24,1 ± 1,2
VP 4/10	0,58	1326,1 ± 14,8	1363,7 ± 20,9	1907,3 ± 9,3	1917,2 ± 10,0	30,5 ± 0,9	28,9 ± 1,4
VP 4/15	0,72	1139,9 ± 13,4	1148,8 ± 15,4	1798,3 ± 6,8	1800,9 ± 6,8	36,6 ± 1,0	36,2 ± 1,2
VP 4/20	0,87	998,1 ± 9,3	1013,7 ± 13,1	1683,3 ± 8,4	1673,5 ± 8,7	40,7 ± 0,5	39,4 ± 0,9
VP 4/5 P	0,44	1513,7 ± 20,2	1537,9 ± 17,1	2049,8 ± 10,2	2057,7 ± 9,7	26,2 ± 1,2	25,3 ± 1,0
VP 4/10 P	0,57	1345,8 ± 15,8	1378,1 ± 12,8	1939,3 ± 8,1	1947,1 ± 10,1	30,6 ± 1,0	29,2 ± 0,6
VP 4/15 P	0,68	1196,1 ± 12,6	1206,3 ± 14,9	1847,3 ± 7,1	1852,1 ± 9,6	35,3 ± 0,9	34,9 ± 0,9
VP 4/20 P	0,79	1062,2 ± 15,4	1091,9 ± 19,7	1746,2 ± 8,7	1759,3 ± 6,5	39,2 ± 1,2	37,9 ± 1,8

Výsledky mechanické odolnosti, vč. dynamického modulu pružnosti, cementových past s konstantní hodnotou rozlivu, jsou sumarizovány v Tab. 35. Získaná data jsou ve shodě s výše uvedenými základními materiálovými vlastnostmi a ukazují, že jak hodnoty pevnosti v tlaku, tak v tahu ohybem, systematicky klesají s vyšším množstvím náhrady cementu po 28 a 90 dnech ošetřování. Obdobným způsobem byl také zaznamenán vývoj poklesu hodnot dynamického modulu pružnosti. Odlišné chování bylo nicméně zaznamenáno v případě těles E 7/5, která i vzhledem k nejistotě měření dosahují prakticky srovnatelných pevností v tlaku jako referenční směs (RP), neboť atakují 80 MPa po 28 a oscilují kolem 90 MPa po 90 dnech hydratace.

Na rozdíl od referenční pasty, má receptura E7/5 o 0,05 vyšší vodní součinitel. Tento fakt potvrzuje vysokou efektivitu křemeliny Enorandall 7 díky vysoké pucolánové aktivitě. Poměrně nízké ztráty tlakové pevnosti do 10%, oproti RP, byly zaznamenány u směsi F 4/5, mající vyšší vodní součinitel o hodnotu 0,06.

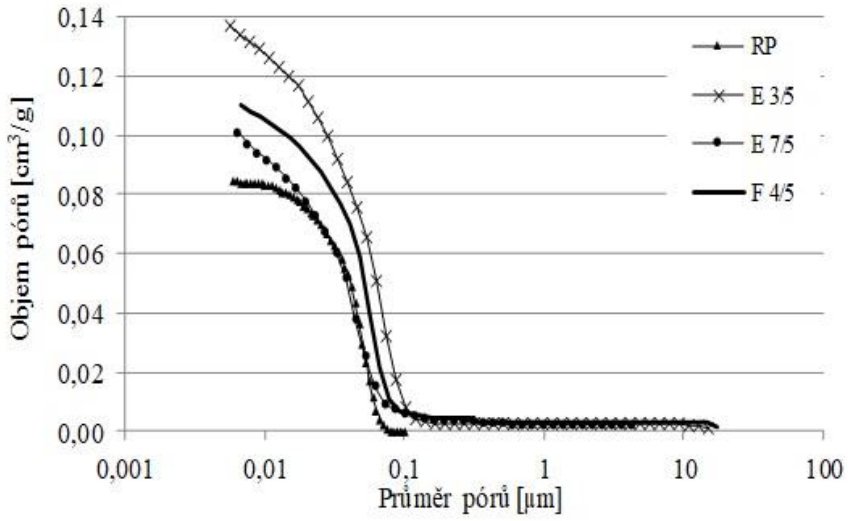
Tab. 35: Pevnostní charakteristiky a hodnoty dynamického modulu pružnosti měřené na cementových pastách s konstantní hodnotou rozlivu po 28 a 90 dnech hydratace

Označení	v/p	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Dynamický modul pružnosti [GPa]	
		28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
PR	0,30	13,5 ± 0,3	14,1 ± 0,2	86,1 ± 2,2	90,3 ± 0,8	27,6 ± 0,4	28,9 ± 0,6
E 3/5	0,35	10,7 ± 0,2	11,0 ± 0,3	76,4 ± 2,3	79,2 ± 1,3	21,8 ± 0,2	22,9 ± 0,5
E 3/10	0,40	9,1 ± 0,3	9,0 ± 0,2	66,8 ± 1,3	67,4 ± 1,1	18,4 ± 0,4	20,2 ± 0,2
E 3/15	0,45	7,3 ± 0,2	7,9 ± 0,2	54,1 ± 0,7	61,1 ± 0,4	15,6 ± 0,3	17,0 ± 0,2
E 3/20	0,50	6,2 ± 0,2	7,1 ± 0,1	42,7 ± 0,5	53,7 ± 1,3	12,1 ± 0,2	14,3 ± 0,3
E 7/5	0,35	9,9 ± 0,3	11,6 ± 0,3	81,3 ± 2,2	87,1 ± 0,6	22,6 ± 0,5	23,6 ± 0,2
E 7/10	0,43	8,3 ± 0,2	9,5 ± 0,2	67,8 ± 1,9	69,8 ± 1,7	18,8 ± 0,3	20,9 ± 0,4
E 7/15	0,47	6,4 ± 0,2	8,1 ± 0,2	56,3 ± 0,8	57,5 ± 1,2	17,4 ± 0,2	18,9 ± 0,4
E 7/20	0,55	5,6 ± 0,1	6,8 ± 0,2	47,5 ± 0,8	50,4 ± 1,0	14,2 ± 0,3	12,0 ± 0,2
F 4/5	0,36	10,7 ± 0,3	10,7 ± 0,3	78,8 ± 1,3	81,6 ± 0,8	21,9 ± 0,4	21,6 ± 0,2
F 4/10	0,43	8,4 ± 0,3	7,9 ± 0,2	61,4 ± 0,4	64,7 ± 1,1	17,5 ± 0,2	17,5 ± 0,3
F 4/15	0,50	6,6 ± 0,2	6,2 ± 0,2	51,2 ± 0,9	53,4 ± 1,2	14,2 ± 0,2	14,0 ± 0,3
F 4/20	0,58	6,2 ± 0,2	5,5 ± 0,1	43,6 ± 1,2	44,9 ± 0,6	6,1 ± 0,1	12,3 ± 0,2
VP 4/5	0,43	8,9 ± 0,3	8,7 ± 0,3	60,6 ± 1,1	64,2 ± 1,7	16,7 ± 0,3	17,4 ± 0,2
VP 4/10	0,58	6,1 ± 0,2	6,2 ± 0,2	42,2 ± 0,3	48,6 ± 0,9	11,6 ± 0,2	12,8 ± 0,3
VP 4/15	0,72	3,6 ± 0,1	3,7 ± 0,1	32,3 ± 1,1	33,6 ± 0,8	6,4 ± 0,1	6,7 ± 0,2
VP 4/20	0,87	2,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	22,2 ± 0,7	25,5 ± 0,4	-	-
VP 4/5 P	0,44	8,2 ± 0,2	8,7 ± 0,2	58,5 ± 0,7	59,2 ± 1,4	16,5 ± 0,1	17,3 ± 0,2
VP 4/10 P	0,57	6,0 ± 0,2	6,9 ± 0,2	45,4 ± 0,5	49,9 ± 0,5	12,8 ± 0,3	13,6 ± 0,3
VP 4/15 P	0,68	4,9 ± 0,1	5,5 ± 0,1	35,2 ± 1,1	37,7 ± 0,4	8,7 ± 0,1	9,4 ± 0,2
VP 4/20 P	0,79	3,5 ± 0,1	3,9 ± 0,1	27,3 ± 0,8	31,6 ± 0,8	-	-

Náhrada pojiva, ani příměs siliky VP 4 ke konstantní dávce cementu nepřinesla žádné zlepšení mechanických parametrů, kdy tlaková pevnost po 90 dnech zrání nepřesáhla průměrně ani 65 MPa. Hodnoty pevností jak pro náhrady, tak přídavky pojiva silikou se pohybovaly v podobných relacích. Pouze přídavek cementu 20 hm. % silikou (VP4 20 P) měl za následek snížení vodního součinitele o 0,08, vzhledem k receptuře nahrazující cement (VP 4/20), a částečné navýšení pevností. Nízké pevnostní charakteristiky past se silikou jsou dány jejím vysokým měrným povrchem spojeným se zvýšeným množstvím přidávané záměsové vody.

Materiálové charakteristiky a pevnostní vlastnosti byly dále doplněny o distribuci velikosti pórů (viz Obr. 37) pro 90 denní pasty s 5 hm. % křemeliny Eno 3, Eno 7, F 4 a dále pro referenční pastu. Nejvíce se distribuční křivce RP přibližuje receptura E 7/5, která dosáhla, i přes vyšší vodní součinitel, obdobné pevnosti v tlaku. Výraznější rozdíly v distribuci velikosti pórů a jejich objemovém zastoupení jsou viditelné v rozmezí 0,008 – 0,04 μm a dále u větších

pórů o průměru 0,08 - 0,1 μm. Vyšší ztráty pevností past E 3/5 a F 4/5 jsou způsobeny jejich vyšší porozitou, jak dokládá i zvýšený objem pórů v oblasti nad průměr 0,1 μm. Z této skupiny aplikovaných křemelin měla nejvýraznější vliv na zkoumané charakteristiky křemelina Enorandall 7, díky svým vhodným materiálovým vlastnostem a vysoké pucolánové aktivitě.



Obr. 37: Kumulativní křivky objemu pórů v závislosti na jejich distribuci měřené pro pasty po 90 dnech vytvrzování

11.4.2.2 Koloidní roztoky kyseliny křemičité

Začlenění koloidních roztoků kyseliny křemičité do cementových past bylo rovněž provedeno hmotnostní náhradou cementu v množství 5 – 20%. Tab. 36 ukazuje vlastnosti čerstvých směsí, zejména počátek a konec tuhnutí.

Tab. 36: Vlastnosti čerstvých past s obsahem koloidních křemičitých roztoků

Označení	v/p	Rozliv směsi [mm]	Počátek tuhnutí [min]	Konec tuhnutí [min]
PR	0,30	160/160 ± 5	175	320
VS B 5	0,30	160/160 ± 5	225	425
VS B 10	0,32	160/160 ± 5	220	365
VS B 15	0,35	160/160 ± 5	215	335
VS B 20	0,37	160/160 ± 5	210	295
VS L 5	0,32	160/160 ± 5	240	465
VS L 10	0,35	160/160 ± 5	220	440
VS L 15	0,37	160/160 ± 5	210	430
VS L 20	0,40	160/160 ± 5	205	420

Vyšetřované pasty, v porovnání s výše diskutovanými, se chovají odlišným způsobem. Nastává u nich prodloužení doby tuhnutí a tvrdnutí v porovnání s RP, nicméně, se zvyšujícím se zastoupením roztoku v recepturách, klesá rozdíl v prodloužení obou charakteristik. Nejvíce oddálila tuhnutí aplikace roztoku VS L v množství 5 hm. %, a to až o 65 min pro počátek a 145 min pro konec tuhnutí.

Materiálové parametry stanovené na zatvrdlých pastách po 28 a 90 dnech jsou shrnuty v Tab. 37.

Tab. 37: Materiálové charakteristiky stanovené na zatvrdlých tělesech stáří 28 a 90 dní

Označení	v/p	Objemová hmotnost [kg/m^3]		Hustota matrice [kg/m^3]		Otevřená porozita [%]	
		28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
PR	0,30	1897,1 ± 21,0	1904,1 ± 17,9	2318,4 ± 9,7	2290,0 ± 11,9	18,2 ± 1,1	16,9 ± 0,7
VS B 5	0,30	1798,1 ± 15,5	1821,7 ± 18,7	2255,3 ± 11,2	2246,9 ± 7,3	20,3 ± 0,6	18,9 ± 1,1
VS B 10	0,32	1820,6 ± 22,2	1841,2 ± 16,2	2270,7 ± 7,6	2257,9 ± 8,9	19,8 ± 1,2	18,5 ± 0,8
VS B 15	0,35	1726,3 ± 17,4	1745,3 ± 14,0	2199,1 ± 8,4	2183,1 ± 11,4	21,5 ± 1,0	20,1 ± 0,4
VS B 20	0,37	1653,9 ± 14,7	1664,9 ± 21,3	2140,5 ± 8,0	2129,0 ± 11,1	22,7 ± 0,8	21,8 ± 1,2
VS L 5	0,32	1764,3 ± 22,4	1780,4 ± 14,9	2221,8 ± 9,4	2215,5 ± 9,2	20,6 ± 1,3	19,6 ± 0,7
VS L 10	0,35	1791,9 ± 16,3	1815,1 ± 14,2	2246,6 ± 6,9	2238,9 ± 8,3	20,2 ± 1,0	18,9 ± 0,7
VS L 15	0,37	1701,6 ± 21,0	1704,3 ± 22,4	2172,2 ± 8,2	2171,5 ± 10,5	21,7 ± 1,3	21,5 ± 1,3
VS L 20	0,40	1563,3 ± 14,9	1568,9 ± 13,7	2043,7 ± 10,1	2041,5 ± 7,6	23,5 ± 0,7	23,1 ± 0,8

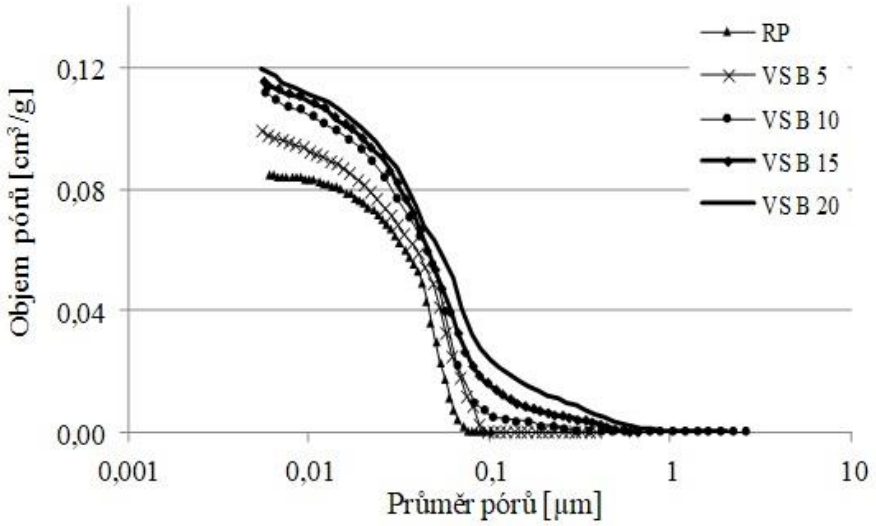
Pro oba případy byl pozorován mírný vzestup otevřené porozity, jak naznačují data porovnaná s referenční pastou. Při 10% obsahu koloidního roztoku zůstává porozita zachována vzhledem k referenční záměsi, a to jak pro materiál Bindzil 1430, tak současně pro Levasil N200. Toto chování je přisuzováno pozitivnímu výplňovému vlivu koloidních částic křemičitanu sodného, který tak modifikuje porézní struktury cementových past.

Pevnostní charakteristiky, doplněné o moduly pružnosti jsou seřazeny v Tab. 38. Stanovené hodnoty jsou v dobré shodě s vypočtenými hodnotami otevřené porozity. Zvyšující se množství koloidních roztoků mělo za následek snížení mechanické odolnosti past. Nicméně, při 5 a zejména 10% hranici náhrady cementu byly ztráty pevnosti minimální, v důsledku zmíněného výplňového efektu dispergovaných částic křemičitanu sodného. V této souvislosti byl v zatvrdlých hydratovaných pastách, na základě XRD analýzy [133], detekován minerál wollastonit, který vzniká jako produkt krystalizace sodnovápenatého vodního skla a oxidu vápenatého [134]. Tento druh minerální fáze nedisponuje pojivovými vlastnostmi a nepřispívá tak ke zvýšení hutnosti struktury kompozitů, jako je tomu v případě tvorby C-S-H gelů.

Tab. 38: Hodnoty dynamického modulu pružnosti a pevností měřených na trámcových tělesech cementových past

Označení	v/p	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Dynamický modul pružnosti [GPa]	
		28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
PR	0,30	13,5 ± 0,4	14,1 ± 0,4	86,1 ± 2,2	90,3 ± 0,8	27,6 ± 0,4	28,9 ± 0,6
VS B 5	0,30	12,8 ± 0,4	9,7 ± 0,2	80,9 ± 2,4	85,1 ± 2,0	25,2 ± 0,5	26,8 ± 0,4
VS B 10	0,32	13,7 ± 0,2	12,7 ± 0,3	83,4 ± 1,7	87,5 ± 2,2	26,3 ± 0,3	27,0 ± 0,4
VS B 15	0,35	9,0 ± 0,2	10,2 ± 0,3	78,6 ± 0,6	80,8 ± 0,9	24,5 ± 0,4	24,9 ± 0,5
VS B 20	0,37	8,5 ± 0,3	9,1 ± 0,2	71,3 ± 1,8	74,2 ± 0,7	21,1 ± 0,5	22,3 ± 0,3
VS L 5	0,32	10,1 ± 0,2	11,2 ± 0,3	79,2 ± 2,4	82,9 ± 1,6	24,9 ± 0,5	25,8 ± 0,4
VS L 10	0,35	12,3 ± 0,3	12,0 ± 0,2	82,1 ± 0,6	84,5 ± 0,8	25,5 ± 0,5	26,2 ± 0,5
VS L 15	0,37	8,1 ± 0,1	9,4 ± 0,2	76,7 ± 0,7	77,3 ± 1,3	23,7 ± 0,4	24,1 ± 0,5
VS L 20	0,40	7,7 ± 0,2	8,3 ± 0,2	66,7 ± 1,8	67,1 ± 1,5	19,9 ± 0,3	20,4 ± 0,4

Distribuce velikosti pórů, v závislosti na jejich objemovém zastoupení, měřené na cementových pastech, se zastoupením příměsi Bindzil 1430 po 90 dnech hydratace, je naznačena na Obr. 38.



Obr. 38: Distribuce velikosti pórů 90 denních past

Distribuční křivka referenční receptury ukazuje nejnižší objem pórů, který je v souladu s její nízkou porozitou, kolem 17%. Směs VS B 10 je v porovnání s RP více porézní a obsahuje vyšší zastoupení pórů s průměrem od 0,006 do 0,1 µm. Ve zbylých případech, u kterých výrazněji roste porozita a klesá mechanická odolnost, je patrné výrazné a navyšující se zastoupení pórů větších jak 0,1 µm.

Koloidní roztoky kyseliny křemičité neprokázaly svou aktivní účast při hydrataci portlandského cementu, která je způsobena jejich nízkou pucolánovou aktivitou a vyšší hrubostí částic. Plnily pouze funkci výplňového materiálu a pro další experimentální práci nebyly dále použity.

11.4.3 III. série – pasty s konstantní hodnotou vodního součinitele

Konečná III. etapa experimentů byla realizována na vybraných recepturách cementových past s obsahem borokřemičitého a sodnovápenatého skelného prachu a dále na směsích se zastoupením křemelin. Pro účely vhodného porovnání a demonstrování vlivu aktivních minerálních příměsí byla zvolena konstantní hodnota vodního součinitele, která se odvíjela od chování čerstvých směsí a měla zaručit jejich dostatečnou zpracovatelnost. V tomto ohledu byly lépe zpracovatelné receptury se skelným prachem, mající v/p = 0,3. Pro pasty obsahující křemeliny byl, na základě jejich diverzity měrného povrchu částic, zvolen v/p = 0,5. V této části experimentální práce je vliv pucolánové reakce zkoumán intenzivněji, mimo standardních analýz používaných pro popis materiálových a pevnostních charakteristik, také i s přispěním spektrální a termické analýzy, a u vybraných směsí dále za pomoci stanovení časového průběhu aktuální viskozity čerstvých past.

11.4.3.1 Receptury s v/p = 0,3

Receptury cementových past s obsahem jak borokřemičitého (MS-B), tak sodnovápenatého skelného prachu (MS-R) vykazovaly z celé skupiny práškových pucolánů odlišné chování čerstvých past, které se projevilo zvýšením hodnot rozlivu s přibývajícím množstvím skelného prachu, jak naznačuje Tab. 39.

Tab. 39: Vlastnosti stanovené na čerstvých pastách s v/p = 0,3

Označení	v/p	Rozliv čerstvé směsi [mm]	Počátek tuhnutí [min]	Konec tuhnutí [min]
RP	0,3	165/165 ± 5	175	320
MS-B 5	0,3	165/165 ± 5	180	330
MS-B 10	0,3	170/170 ± 5	205	340
MS-B 20	0,3	180/180 ± 5	215	350
MS-R 5	0,3	165/165 ± 5	210	365
MS-R 10	0,3	170/165 ± 5	230	390
MS-R 20	0,3	180/185 ± 5	260	445

Zvýšení hodnot rozlivu bylo prospěšné z hlediska snadnějšího ukládání a hutnění směsí. Z uvedených výsledků dále jasně vyplývá, že začlenění obou typů skelného prachu do cementových past mělo za následek prodloužení doby tuhnutí a tvrdnutí, které je výrazně vyšší pro receptury se sodnovápenatým sklem.

Základní fyzikální charakteristiky, měřené na produkovaných cementových pastách, jsou uvedeny v Tab. 40.

Tab. 40: Základní materiálové charakteristiky stanovené na zatvrdlých pastách s v/p = 0,3

Označení	Objemová hmotnost [kg/m^3]		Hustota matrice [kg/m^3]		Otevřená porozita [%]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
PR	1897,1 ± 21,0	1904,1 ± 17,9	2318,4 ± 9,7	2298,3 ± 11,9	18,20 ± 1,1	17,20 ± 0,7
MS-B 5	1874,3 ± 17,9	1881,6 ± 15,2	2277,3 ± 12,4	2260,8 ± 9,0	17,7 ± 0,7	16,8 ± 0,7
MS-B 10	1858,0 ± 19,1	1881,6 ± 20,4	2250,5 ± 8,9	2242,4 ± 11,3	17,4 ± 1,1	16,1 ± 1,0
MS-B 20	1791,4 ± 13,7	1850,5 ± 18,3	2270,9 ± 8,4	2259,8 ± 8,8	21,1 ± 0,6	18,1 ± 1,0
MS-R 5	1710,8 ± 13,5	1757,9 ± 16,6	2211,4 ± 9,4	2197,3 ± 8,6	22,6 ± 0,6	20,0 ± 0,9
MS-R 10	1771,1 ± 17,6	1801,4 ± 16,1	2241,3 ± 7,8	2232,9 ± 6,5	21,0 ± 1,0	19,3 ± 1,0
MS-R 20	1636,2 ± 14,1	1648,7 ± 18,4	2179,5 ± 10,9	2165,7 ± 9,3	24,9 ± 0,5	23,9 ± 1,0

Náhrada pojiva borokřemičitým sklem (MS-B) v cementových pastách vedla k výraznému poklesu porozity, v porovnání s hodnotou stanovenou pro referenční směs v době 28 a 90 dní. Tento vliv byl pozorován pro receptury se zastoupením skelného prachu do 10 hmot. %. Naopak aplikace sodnovápenatého skelného prachu vyvolala opačné výsledky, kdy pro všechny zkoušené 28 i 90 denní pasty bylo zaznamenáno výrazné zvýšení hodnot otevřené porozity.

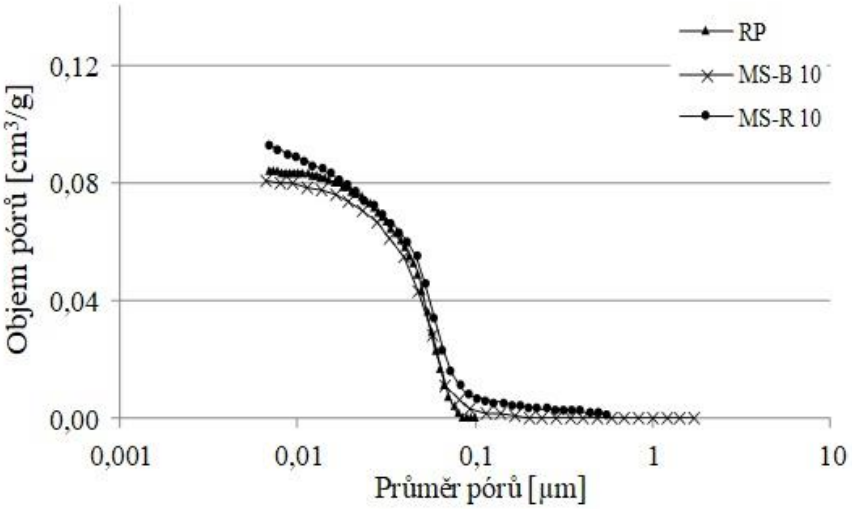
Výsledky pevností a dynamických modulů pružnosti měřené na zatvrdlých tělesech po 28 a 90 dnech hydratace shrnuje Tab. 41.

Tab. 41: Pevnostní charakteristiky a hodnoty dynamického modulu pružnosti receptur s obsahem skelného prachu

Označení	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Dynamický modul pružnosti [GPa]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
PR	13,5 ± 0,4	14,1 ± 0,4	86,1 ± 2,2	90,3 ±0,8	27,6 ± 0,4	28,8 ± 0,6
MS-B 5	13,6 ± 0,4	14,4 ± 0,3	87,1 ± 2,1	94,2 ± 2,6	25,6 ± 0,4	29,5 ± 0,6
MS-B 10	13,4 ± 0,4	15,1 ± 0,5	86,3 ± 0,4	92,3 ± 1,9	25,9 ± 0,5	30,4 ± 0,5
MS-B 20	11,9 ± 0,3	13,9 ± 0,4	78,1 ± 0,7	89,8 ± 1,4	24,6 ± 0,3	27,9 ± 0,5
MS-R 5	11,0 ± 0,3	11,7 ± 0,4	74,1 ± 1,8	81,7 ± 0,9	22,2 ± 0,4	24,2 ± 0,5
MS-R 10	11,3 ± 0,3	12,3 ± 0,3	77,4 ± 2,3	83,4 ± 1,9	24,3 ± 0,5	25,7 ± 0,5
MS-R 20	8,1 ± 0,2	8,2 ± 0,2	63,4 ± 0,4	66,7 ± 1,5	19,8 ± 0,4	22,9 ± 0,3

Jak naznačují výše uvedená data, díky nižší otevřené porozitě vzorky modifikované borokřemičitým sklem do 10% dosahují vyšší mechanické odolnosti, vzhledem k RP pro obě ošetřovací období. Obdobné výstupy byly také publikovány Schwartzem a kol., Kamalim a kol. [135; 136] a korespondují se stanovenou pucolánovou aktivitou skelného prachu. Náhrada cementu sodnovápenatým sklem se z hlediska mechanické odolnosti projevila jako méně efektivní a v porovnání s referenčním materiálem poskytuje nižší pevnosti i při 90 denním ošetřování ve vodním prostředí.

Křivky, charakterizující objemové zastoupení pórů v závislosti na jejich průměru stanovené pro referenční pastu a pasty s 10% náhradou cementu skelným prachem, jsou vyobrazeny na Obr. 39.

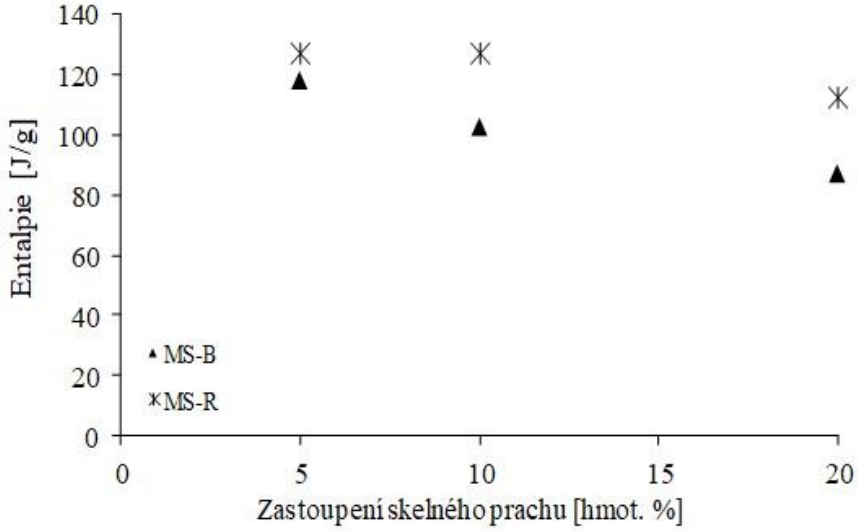


Obr. 39: Objemové zastoupení pórů dle jejich velikosti stanovené na cementových pastách po 90 dnech hydratace

Získané výsledky naznačují výraznou podobnost distribučních křivek referenční pasty a materiálu MS-B 10. Pasta s borokřemičitým sklem však obsahuje nižší objemové zastoupení pórů, zejména s průměrem od 0,09 – 0,8 µm, které přispívá i k její velice nízké otevřené porozitě. Naopak směs modifikovaná sodnovápenatým sklem má výrazně vyšší zastoupení mikroskopických pórů v oblasti 0,009 – 0,03 µm a dále větších pórů o průměru nad 0,1 µm. Vysoká míra porozity se výrazně projevila na snížení pevnostních charakteristik.

Pucolánová reakce se u cementových kompozitů projevuje reakcí hydroxidu vápenatého s amorfními oxidy za současného přispění vlhkosti. V tomto ohledu byl vliv skelných částic na vývoj spotřeby portlanditu sledován pomocí termické analýzy.

Obr. 40 ukazuje výsledky tepelné dekompozice zkoumaných cementových past, respektive entalpie potřebné pro tepelný rozklad portlanditu.



Obr. 40: Spotřeba portlanditu měřená po 28 dnech ošetřování ve vodě

V závislosti na hmotnostním procentuálním zastoupení skelného prachu je patrné, že vyšší spotřeba $Ca(OH)_2$ byla zaznamenána pro vzorky obsahující reaktivnější borokřemičitý skelný prach. Nižší množství spotřebovaného portlanditu, v případě sodnovápenatého recyklovaného prachu, naznačuje jeho nízkou pucolánovou aktivitu, doprovázenou sníženou mechanickou odolností.

11.4.3.2 Receptury s v/p = 0,5

Tato sada směsí obsahuje křemelinové horniny zastoupené vždy v množství 5, 10, 15 a 20% z hmotnosti cementu. Z důvodu vysokého měrného povrchu minerálních příměsí byla zvolena poměrně vysoká hodnota vodního součinitele, v/p = 0,5, která zajišťovala dostatečnou zpracovatelnost všech připravených směsí. Vlastnosti čerstvých cementových past, včetně počátku a konce tuhnutí jsou shrnuty v Tab. 42.

Z výsledků je patrné, že se zvýšeným množstvím přidávaných příměsí výrazně klesá zpracovatelnost past, charakterizovaná rozlivem čerstvých směsí. Tento fenomén závisí nejenom na distribuci velikosti částic, ale zejména na měrném povrchu zrn, který je u všech aplikovaných materiálů výrazně vyšší, než u cementu. Vhodný příklad poskytuje receptura VP 4/10, kdy při 10% hmotnostní náhradě pojiva nastává prudké snížení hodnoty rozlivu, o více jak 60%, v porovnání s referenční záměsí RP. Možnosti uložení této směsi již byly na hranici využité techniky a zařízení. Obdobné výsledky zhoršené zpracovatelnosti vykazují také směsi E 7/20 a F 4/20.

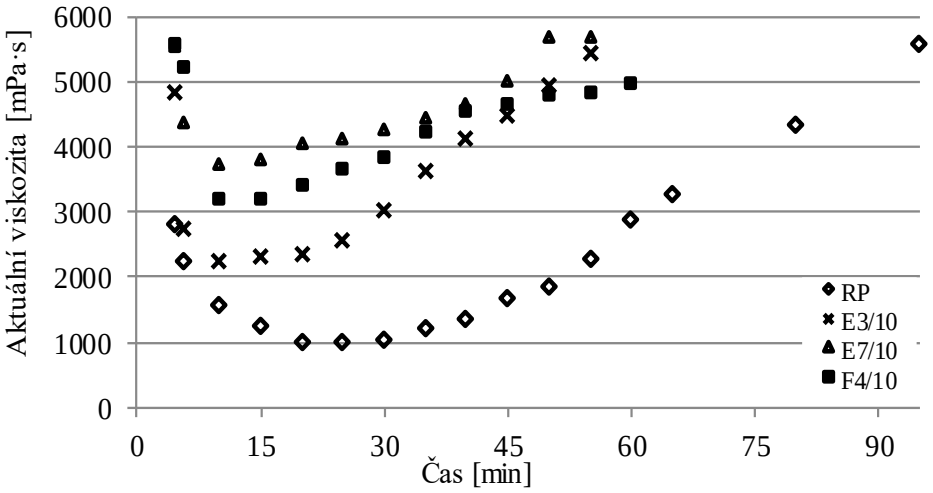
Aplikace jemně zrnitých materiálů měla přímý dopad na vývoj počátku a konce tuhnutí past, jak dokazují výše uvedená data. Ve všech případech bylo zaznamenáno zkrácení počátku i konce tuhnutí, které bylo intenzivnější se zvyšujícím se zastoupení minerálních příměsí. V tomto ohledu lze pro křemeliny Enorandall 3, 7 a křemelinu F 4 pozorovat takřka obdobný vývoj, kdy v největších rozdílech, proti referenční receptuře, nastává zkrácení počátku tuhnutí o 185 min a 335 min v případě konce tuhnutí.

Tab. 42: Vlastnosti čerstvých past s v/p = 0,5

Označení	Rozliv směsi [mm]	Počátek tuhnutí [min]	Konec tuhnutí [min]
PR	> 300/300 ± 5	400	690
E 3/5	280/280 ± 5	355	635
E 3/10	240/245 ± 5	330	635
E 3/15	210/210 ± 5	280	500
E 3/20	180/180 ± 5	245	375
E 7/5	255/260 ± 5	380	680
E 7/10	210/210 ± 5	315	640
E 7/15	175/175 ± 5	225	410
E 7/20	140/140 ± 5	215	395
F 4/5	260/260 ± 5	375	670
F 4/10	210/210 ± 5	350	640
F 4/15	165/165 ± 5	250	450
F 4/20	145/145 ± 5	240	355
VP 4/5	200/205 ± 5	295	575
VP 4/10	130/130 ± 5	145	355

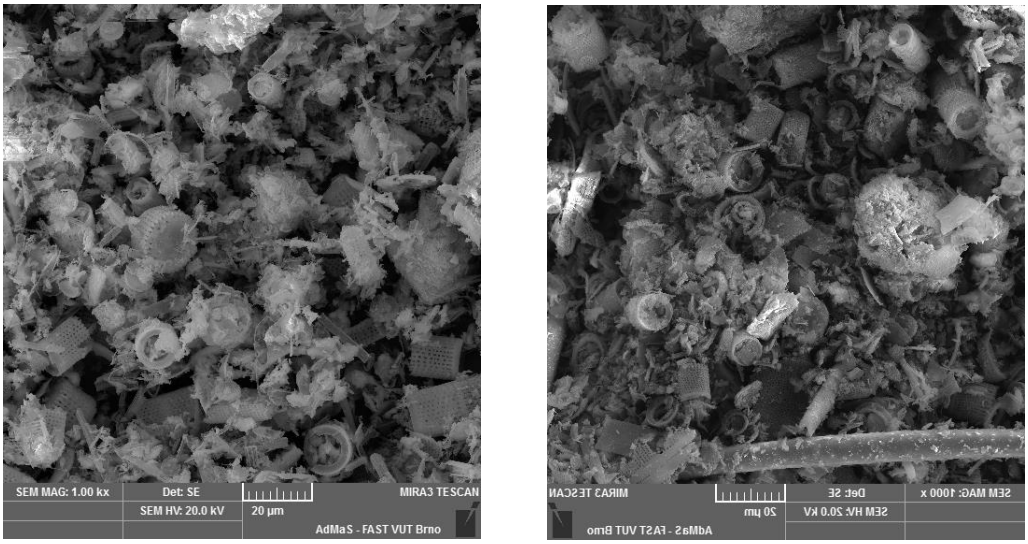
Koagulovaná silika disponuje vysokou hodnotou pucolánové aktivity, která se výrazně podepsala zejména na extrémním zkrácení počátku tuhnutí o 225 min při 10% náhradě pojiva. Tato zjištění ukazují negativní dopad zkrácení doby zpracovatelnosti čerstvých směsí, který může být prakticky řešen přídavkem přísad prodlužující dobu tuhnutí a tvrdnutí.

Velice důležitým ukazatelem míry náhrady či přídavku minerálních příměsí je reologické chování čerstvých past. Všeobecně jsou cementové pasty řazeny do skupiny Binghamovských látek, které bývají charakterizovány tokovými vlastnostmi, jmenovitě viskozitou a napětím na mezi toku. Čerstvé pasty s 10 % zastoupením křemelin Enorandall 3, 7 a F 4, s konstantním vodním součinitelem 0,5 byly podrobeny zkouškám časového vývoje aktuální viskozity, a to při konstantní smykové úrovni (konstantní rychlosti otáčení vřetene), jak naznačují Obr. 41. Směs se silikou VP 4 nebyla zahrnuta, protože vykazovala vysokou počáteční viskozitu a nebylo by možné získané výsledky porovnat s ostatními experimentálními daty.



Obr. 41: Vývoj aktuální viskozity cementových past s v/p = 0,5

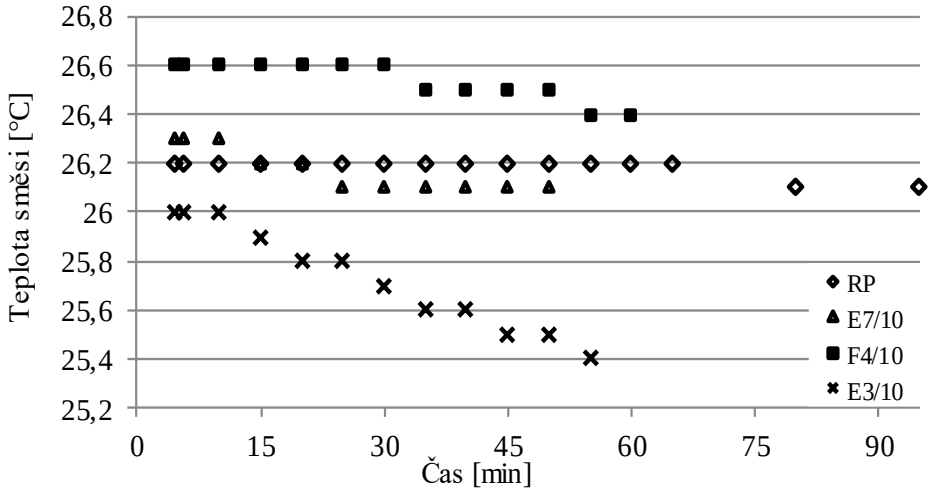
Uvedené tokové křivky nejsou lineárního charakteru, což naznačuje, že měřené pasty nejsou plastické. Praktická měření u všech zkoumaných past odhalují počáteční smykový pokles doprovázený snížením viskozity. Poté se však viskozita postupně zvyšuje a to výrazněji pro cementové pasty s obsahem křemeliny, které se v čase 60 min přibližují limitu měřené viskozity, vzhledem ke zvolenému měřícímu vřetenu a jeho rychlosti otáčení. Některé minerální příměsi, jako úletové popílky, aj., mající plné sférické částice mohou pozitivně podpořit reologii čerstvých směsí a přispět tak i ke snížení hodnoty vodního součinitele [137; 138]. Avšak křemelinové horniny jsou velice porézní a jejich částice mívají nepravidelný tvar, viz Obr. 42.



Obr. 42: Snímek zrn (SEM) křemelin: Enorandall 7 (vlevo); F4 Borovany (vpravo) (Labtech s.r.o., Brno)

V tomto ohledu je patrné, že i obsah 10% křemeliny vede k rychlému nárůstu viskozity směsi a ztrátě zpracovatelnosti, jak shodně potvrzuje práce [139]. K úpravě reologie modifikovaných směsí by napomohlo buďto zvýšení množství záměsové vody, nebo přídavek plastifikačních přísad.

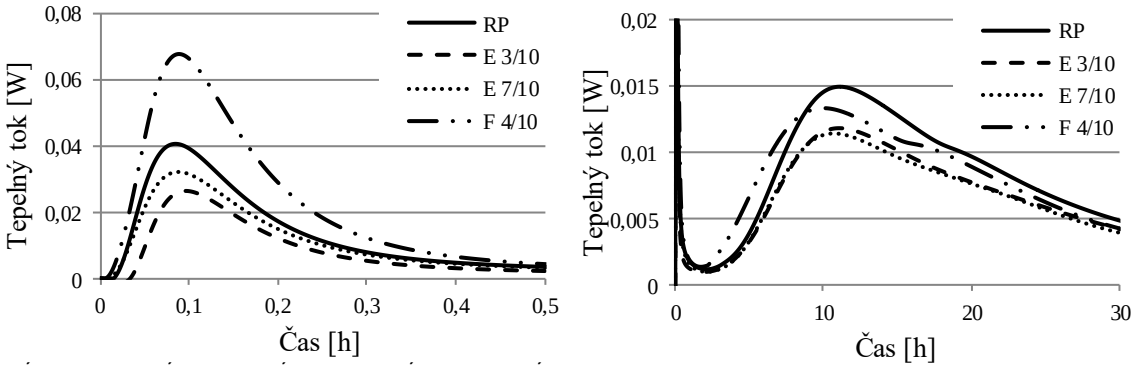
Současně s měřenou časovou závislostí aktuální viskozity směsí byla také monitorována jejich teplota, jak naznačuje Obr. 43. Různé typy minerálních příměsí se všeobecně používají pro náhradu cementového pojiva z důvodu snížení množství uvolněného hydratačního tepla, zejména při betonáži masivních konstrukcí. Z výsledků je patné snížení teploty hydratujících past při 10% začlenění křemeliny Eno 3 a pouze částečná redukce pro křemelinu Eno 7. Pouze v případě použití křemeliny F 4 byl sledován nárůst teploty tuhnoucí pasty. Nicméně křemelina F 4 má, z trojice aplikovaných materiálů, nejvyšší hodnotu pucolánové aktivity. Je možné tudíž předpokládat, že zvýšení teplotní odezvy je spojené s intenzívně probíhající chemickou reakcí.



Obr. 43: Vývoj teploty čerstvých směsí s konstantním v/p = 0,5

Hydratační reakce, probíhající při tuhnutí a tvrdnutí cementových past, jsou exotermní, neboli zvyšují teplotu směsi. Vzniklé teplo je v průběhu reakce uvolňováno do okolního prostředí. Tohoto faktu je využíváno k laboratornímu měření vývinu hydratačního tepla s využitím kalorimetru. Reakční sekvence je nejčastěji zaznamenána pomocí kalorimetrických křivek. Pro jejich stanovení, na pastách s 10% obsahem křemelin a referenční záměs s v/p = 0,5, byl použit isotermní kalorimetr TAM Air (TA Instrumens). Experimenty byly provedeny v laboratorním prostředí při 25 ± 1°C a 25 ± 5% relativní vlhkosti. Měření byla provedena prof. RNDr. Pavlou Rovnaníkovou CSc., na VUT v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie.

Výsledky měření shrnuje Obr. 44.



a) b)

Obr. 44: Kalorimetrické křivky zkoušených směsí: a) během 30 min, b) během 30 hodin

Počáteční fáze hydratace, během prvních 15 minut, generuje vysoké množství hydratačního tepla, které je přisuzováno probíhající hydrolýze a rozpouštění iontů [140]. Následuje úsek relativní neaktivity označovaný jako počáteční (dormantní) perioda. Cementová směs zůstává plastická po několik hodin, pokračuje rozpouštění iontů, přičemž v tomto úseku může být stanoven počátek tuhnutí. V případě křemeliny F 4 dochází k viditelnému ovlivnění reakce, které je doprovázeno vyšší hodnotou hydratačního tepla po první hodině hydratace, viz Tab. 43. Důsledkem je zkrácení dormantní periody na 1,4 hod, v porovnání s ostatními pastami, u kterých tato oblast končí po cca 2,3 hodinách. Následně pokračuje intenzívní hydratace křemičitanů dosahující své nejvyšší úrovně na konci druhé indukční periody, která koresponduje s maximálním množstvím uvolněného tepla. Maximální úroveň byla stanovena pro referenční pastu po 11,15 hod a pro pasty s křemelinou Eno 3, Eno 7 a F 4 po 11,1; 10,66 a 9,96 hod. V tomto okamžiku končí tuhnutí a počíná proces tvorby pevné struktury, který odpovídá časům měřeným za pomoci Vicatova přístroje [141]. Po tomto období rychlost hydratace klesá, až do dosažení ustáleného stavu. Množství vyvinutého hydratačního tepla testovaných směsí je porovnatelné s referenční pastou, kromě pasty s křemelinou Eno 3, u které bylo zaznamenané množství tepla cca o ¼ nižší.

Tab. 43: Množství vyvinutého hydratačního tepla zkoušených směsí stanovené k hmotnosti cementu

Receptura	1 hod.	24 hod.
	[J/g]	[J/g]
RP	7,56	203,15
E 3/10	1,04	161,87
E 7/10	1,63	202,08
F 4/10	11,77	202,08

U zkoušených past bylo také zkoumáno formování hydratačních produktů s využitím XRD a IR analýzy. XRD analýza s konfigurací CuKα zdroj, λ = 1,5406 Å, byla provedena po 1 hodině hydratace a výsledky jsou shrnuty v Tab. 44.

Tab. 44: XRD analýza hydratovaných past s obsahem křemelin (Labtech s.r.o., Brno)

Složka	E 3/10	E 7/10	F 4/10
	Zastoupení [hmot. %]		
Amorfní fáze	70,00	60,90	66,90
Chlorid hlinitý	0,10	0,30	0,30
Krystobalit	1,30	0,90	-
Křemen	0,60	1,30	1,00
Hatrurit	5,40	3,90	4,60
Portlandit	13,00	15,80	16,90
Ettringit	1,00	2,10	1,10
Uhličitan vápenatý	8,60	10,00	9,30

Rozdílné zastoupení jednotlivých fází vznikajících hydratací cementu a příslušné minerální příměsi je možné vysvětlit na základě rozdílného chemismu probíhající pucolánové reakce. Základní pucolánovou reakci je možné popsat dle zjednodušeného vztahu jako (45):

$$CH + S + H \rightarrow C - S - H. \tag{45}$$

Kinetika této reakce odpovídá pomalé hydratační reakci C_2S. Teplo, které se při reakci uvolní, je okolo -12 kJ/mol portlanditu, pro porovnání teplo uvolnění při hydrataci dikalciumsilikátu je -43 kJ/mol. To znamená, že přídavek pucolánu do záměsi vykazuje obdobný efekt jako zvýšení obsahu dikalciumsilikátu v cementu, avšak dojde ke snížení množství počátečního vyvinutého hydratačního tepla a počáteční pevnosti, ale nikoliv pevnosti dlouhodobé [140].

Pro velice reaktivní pucolány, kdy je poměr C/S značně rozdílný, blíží se hodnotě 1, a poměr H/S je nepatrně nižší, může nastat sekundární pucolánová reakce s C-S-H. Tu lze zapsat jako (46):

$$C_3S + 2S + 10{,}5H \rightarrow 3\left[C - S - H_{3,5}\right]. \tag{46}$$

Pokud pucolán obsahuje dostatečné množství aktivních hlinitanů, mohou proběhnout oddělené sekundární reakce, které vedou k formování hydratovaných kalciumaluminátů, jak je možné zjednodušeně naznačit vztahem (47):

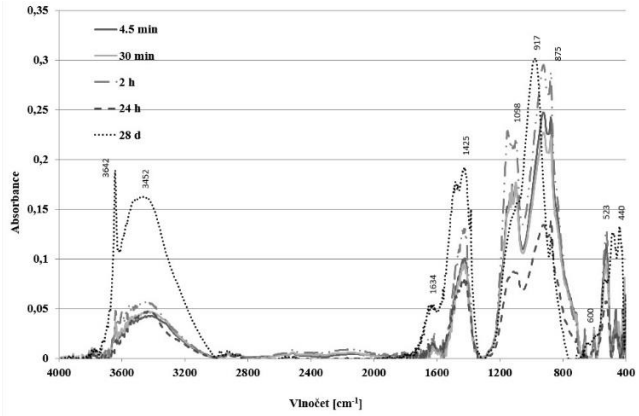
$$CH + A + H \rightarrow C - A - H. \tag{47}$$

Reaktivita primárních pevných fází v alkalickém prostředí je řízena poklesem rozdílů chemických potenciálů během přeměny reaktantů na produkty. Ve většině systémů na bázi cementu může být chemický potenciál reaktantů nahrazen jejich „Lewisou zásaditostí“. Z pohledu tohoto konceptu chování vodných roztoků je důležité rozlišovat, jaké pH, tedy číselný indikátor, poskytuje daná koncentrace vodíkových iontů v roztoku. Lewisova zásaditost (či kyselost) stanovuje schopnost chemického individua darovat (či přijmout) elektronový pár [132]. Čím vyšší je tedy rozdíl Lewisovy zásaditosti mezi dvěma reaktanty, tím výraznější je jejich snaha tvořit kovalentní vazby. Duffy a Ingram vhodně definovali v roce 1971 optické meřítko zásaditosti, které představuje numerickou korelaci Lewisovy zásaditosti [142]. Hodnoty optických zásaditostí byly definovány na základě dat získaných difrakcí a spektroskopií a jsou tabelovány [143]. Optická zásaditost oxidů AO_a je dána vztahem (48) [132]:

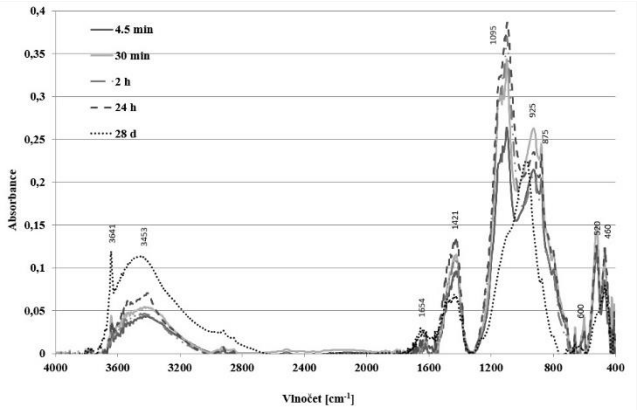
$$\Lambda = \chi(AO_a)\Lambda(AO_a) + \chi(BO_b)\Lambda(BO_b) + \cdots, \tag{48}$$

kde $\chi(AO_a)$, $\chi(AO_b)$ atd. představují ekvivalentní zastoupení oxidů s ohledem na celkový počet zastoupených oxidů, $\Lambda(AO_a)$, $\Lambda(AO_b)$, atd. jsou jejich optické zásaditosti [132]. Optická zásaditost pro běžný portlandský cement se pohybuje v rozmezí 0,7 – 0,8, pro použité křemeliny Eno 3 a 7 je hodnota okolo 0,5, v případě křemeliny F 4 pak 0,6. Společně s rozdílnými hodnotami pH, stanovenými z výluhů, viz Tab. 29, je zřejmé, že v průběhu hydratace vznikají pro jiný typ křemeliny jiné hydratační produkty a uvolňuje se rozdílné množství hydratačního tepla.

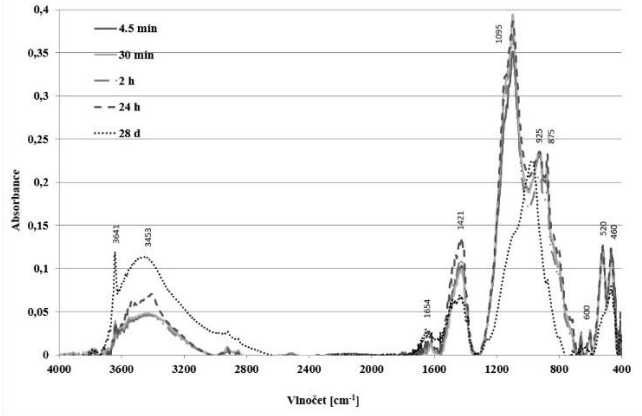
Vývoj hydratační procesu, v období 4,5 min, 30 min, 2 hod, 24 hod a 28 dnů, cementových past s 10% zastoupením křemelin a referenční směsi, byl navíc monitorován FTIR analýzou, jejíž výsledky jsou zachyceny na Obr. 45. Zkoušené směsi byly ve zvolených časových intervalech odebrány z vodního prostředí, nadrceny a homogenizovány v achátové misce a následně promývány isopropyl alkoholem přes skleněnou fritu. Po vysušení byly připraveny standardním postupem KBr tablety, které byly analyzovány FTIR spektrometrem v transmitančním uspořádání.



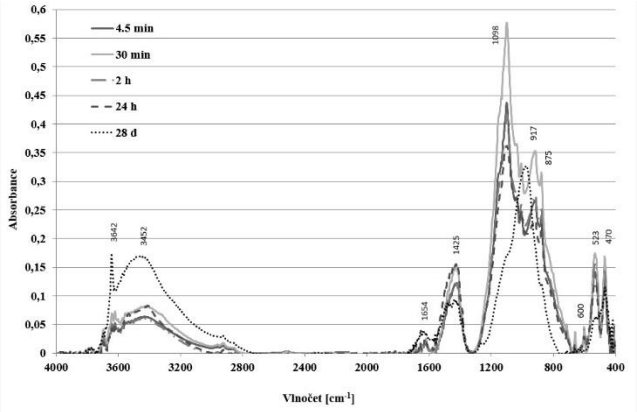
a)



b)



c)



d)

Obr. 45: IR analýza hydratačního procesu: a) RP, b) E 3/10, c)E 7/10, d) F 4/10

Přisouzení jednotlivých fází detekovaných během hydratace cementových past ve zvolených časových období ukazuje Tab. 45.

Tab. 45: Přiřazení hlavních absorpčních skupin hydratačních produktů

Vlnová délka [cm^{-1}]	Přiřazená fáze
3641, 3642	ν (O-H) v krystalickém uspořádání [144], např. v portlanditu ($Ca(OH)_2$) [145]
3424-3553	ν (H-O-H) ve vodě, chemisorpce vody na povrchu molekul [146]
1617-1653	ν_2 (H-O-H) ve vodě [147]
1426,1384, 875-873	ν (C=O) v CO_3^{2-} sloučeninách, kalcit [148]
1095-1098	ν_3 (SO_4^{2-}) v anhydritu
925-968	ν_3 (Si-O) v C-S-H fázi [149]
917-925	ν_4 (Si-O) v C-S-H fázi [149]
780-918	δ (O-H) spojené s Al^{3+} [144]
599-601	ν (Al-O) v C_3A [149]
520-523	ν_4 (Si-O) v C_3S, β-C_2S, C_3A [150]
700-500	ν (Fe-O, Al-O) v C_4AF [151]
440-470	ν_4 (Si-O-Si) v C-S-H fázi [150]

Je patrné, že intenzity absorpčních pásů přiřazených portlanditu (~3641 cm^{-1}), vodě (~3500 – 3400 a ~1600 - 1650 cm^{-1}) a kalcitu jsou pro pasty s křemelinami vyšší oproti hodnotám pro referenční pastu. Maximum pásu valenční vibrace vazby O-H se vlivem postupující hydratace posouvá k vyšším vlnočtům, což odpovídá intenzívnějším mezimolekulárním interakcím vody v hydratačních produktech. Formování C-S-H fází je doprovázeno posunem maxima valenční vibrace skupiny SiO_4^{4-} (925 cm^{-1}) hartruritu (Ca_3SiO_5) k vyšším frekvencím (968 cm^{-1}). Posun valenční vibrace SiO_4^{4-} (917 cm^{-1}) k vyšším frekvencím (925 cm^{-1}) odpovídá hydrataci larnitu (β-Ca_2SiO_4).

Složení a reaktivita materiálů se směsným pojivem může být také ovlivněna množství ettringitu a dále množstvím a druhem alumino-feritových fází, jako je monosulfát, mono karbonát nebo strätlingite [152]. Někteří autoři, jmenovitě Middness, Young a Darwin zmiňují, že pucolány redukují množství ettringutu a to různými způsoby [140]. Příměsi mohou také výrazným způsobem ovlivnit permeabilitu kompozitu, společně se snížením obsahu portlanditu a tím příznivě omezit možnost formování sádrovce ze síranů, které jsou obecně lehce rozpustných ve vodě. Navíc aplikace minerální příměsi napomáhá efektivně snižovat množství C_3A v cementu.

Minerální příměsi všeobecně napomáhají modifikovat strukturu hydratující matrice. Za předpokladu použití vysoce reaktivních jemně zrnitých materiálů, nastává zvýšené formování C-S-H fází, vedoucích k tvorbě více homogenní mikrostruktury. Vyvinuté reziduální krystaly portlanditu jsou obvykle menší a mohou mít i pozměněnou morfologii. Principiální změna mikrostruktury úzce souvisí s porézní strukturou, kdy nastává celkový pokles porozity a změna distribuce velikosti pórů [153].

Základní fyzikální vlastnosti zatvrdlých cementových past s konstantním v/p=0,5 po 28 a 90 dnech hydratace, reprezentované objemovou hmotností, hustotou matrice a vypočtenou otevřenou porozitou, jsou shrnuty v Tab. 46. Získaná data ukazují, že částečná náhrada pojiva jak křemelinami, tak silikou, způsobila postupný pokles objemové hmotnosti a hustoty matrice pro obě ošetřovací období. Směsi s obsahem křemeliny Eno 3 a F 4 do 10 hm. % dosahují nižší, případně obdobné, hodnoty otevřené porozity pro obě ošetřovací období. Rozdíly ve změně porozity jsou však pouze malé. Nad 15 hm. % již efektivita využití pucolánových příměsí křemelin Eno 3 a F 4 klesá a uplatňují se spíše jako mikroplnivo. Naopak zastoupení křemeliny Eno 7 v pastách přináší pokles porozity jak po prvních 28 dnech, tak i po 90 dnech hydratace, pro všechny náhrady pojiva.

Tab. 46: Základní materiálové vlastnosti cementových past po 28 a 90 dnech hydratace

Označení	Objemová hmotnost [kg/m^3]		Hustota matrice [kg/m^3]		Otevřená porozita [%]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
PR	1557,9 ± 13,7	1588,8 ± 19,2	2181,1 ± 8,8	2159,3 ± 7,3	28,6 ± 0,7	26,6 ± 1,3
E 3/5	1450,6 ± 21,3	1494,8 ± 17,3	2017,2 ± 10,7	2006,7 ± 9,2	28,1 ± 1,3	25,5 ± 1,0
E 3/10	1421,7 ± 12,9	1459,6 ± 15,2	2006,5 ± 7,2	1991,1 ± 10,5	29,1 ± 0,8	26,7 ± 0,8
E 3/15	1375,1 ± 18,8	1415,9 ± 11,9	1966,1 ± 9,2	1950,9 ± 8,0	30,1 ± 1,3	27,4 ± 0,6
E 3/20	1318,6 ± 14,5	1363,6 ± 12,2	1925,3 ± 6,9	1907,3 ± 11,1	31,5 ± 1,0	28,5 ± 0,5
E 7/5	1576,3 ± 13,4	1594,2 ± 12,8	2153,8 ± 7,9	2141,1 ± 9,2	26,8 ± 0,7	25,5 ± 0,6
E 7/10	1610,2 ± 20,5	1623,3 ± 18,5	2163,1 ± 11,4	2148,6 ± 10,8	25,6 ± 1,1	24,4 ± 1,0
E 7/15	1548,6 ± 12,6	1572,5 ± 22,0	2148,2 ± 9,6	2132,3 ± 11,3	27,9 ± 0,5	26,3 ± 1,3
E 7/20	1472,6 ± 16,2	1488,4 ± 11,9	2082,6 ± 7,7	2069,1 ± 7,6	29,3 ± 1,0	28,1 ± 0,6
F 4/5	1491,8 ± 10,5	1517,3 ± 12,8	2078,2 ± 6,6	2071,6 ± 7,5	28,2 ± 0,6	26,8 ± 0,7
F 4/10	1435,9 ± 13,9	1456,3 ± 17,5	2020,5 ± 7,5	2008,3 ± 10,2	28,9 ± 0,8	27,5 ± 1,0
F 4/15	1410,6 ± 17,2	1424,8 ± 14,8	1996,4 ± 10,2	1980,7 ± 8,9	29,3 ± 1,0	28,1 ± 0,8
F 4/20	1349,2 ± 10,9	1371,3 ± 14,5	1935,6 ± 8,1	1922,8 ± 10,0	30,3 ± 0,5	28,7 ± 0,9
VP 4/5	1473,5 ± 17,3	1492,2 ± 11,9	2051,3 ± 5,9	2037,5 ± 9,1	28,2 ± 1,4	26,1 ± 0,5
VP 4/10	1348,2 ± 12,6	1372,1 ± 10,5	1932,1 ± 8,9	1918,1 ± 6,2	29,4 ± 0,7	26,5 ± 0,6

Nicméně Nejvýraznější pokles, o více jak 10%, v porovnání s referenční pastou, byl zaznamenán pro recepturu E 7/10 po 28 dnech a o zhruba 8,3% po 90 dnech hydratace. Obě receptury obsahující koagulovanou siliku VP 4 do 10% měly obdobnou porozitu jako referenční pasta a v tomto ohledu představují vhodný materiál pro přípravu směsných pojiv. Je však vhodné vzít v úvahu, že nad 10% hranici hmotnostní náhrady pojiva jemně zrnitou silikou dochází bez použití plastifikační přísady k výrazné ztrátě zpracovatelnosti.

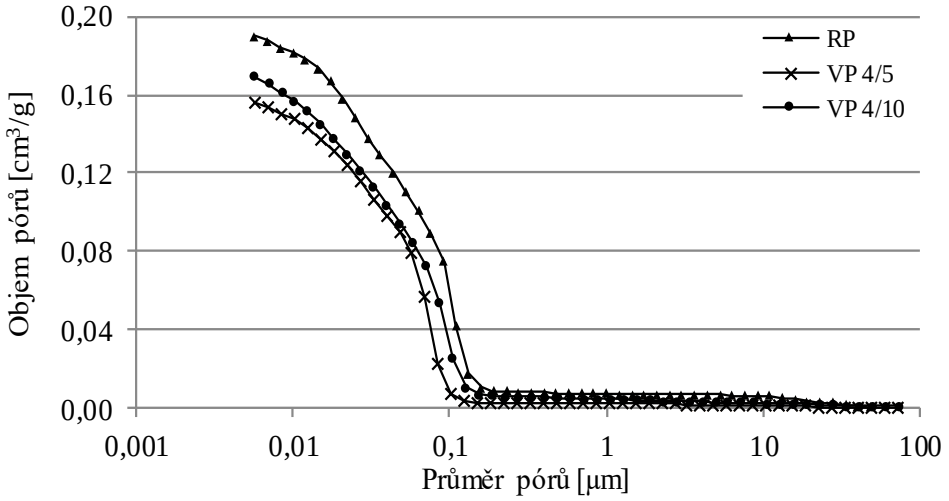
Pevnostní parametry a hodnoty dynamického modulu pružnosti pro zkoušené pasty jsou vyobrazeny v Tab. 47. Měřená data, která jsou v dobré shodě s výše zmíněnými fyzikálními vlastnostmi, jasně ukazují kinetiku hydratačního procesu podpořeného pucolánovou reakcí. Nejvýrazněji se projevila příměs křemeliny Eno 7, která, zejména při 10% zastoupení, navýšila tlakovou pevnost past o cca 13,5% po 28 dnech a o 11% po 90 dnech hydratace, vzhledem k referenční směsi. Podobně se zvýšila také hodnota pevnosti v tahu za ohybu o 15 a 11,5%, se kterými úzce souvisí nárůst hodnot dynamického modulu pružnosti o 11,5, respektive 4,2% k referenční pastě. Malhotra a Carino uvádějí, že hydratační proces cementových past může být, zejména v pokročilejších etapách, vhodně sledován pomocí změn modulu pružnosti stanoveného ultrazvukem [154].

Tab. 47: Pevnostní charakteristiky a hodnoty dynamického modulu pružnosti stanovené na zkoušených pastách

Označení	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Dynamický modul pružnosti [GPa]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
PR	7,3 ± 0,2	8,2 ± 0,3	52,3 ± 0,5	58,4 ± 0,7	14,5 ± 0,2	16,7 ± 0,3
E 3/5	7,5 ± 0,2	8,7 ± 0,3	52,5 ± 1,4	59,2 ± 1,6	14,5 ± 0,3	17,1 ± 0,3
E 3/10	7,2 ± 0,1	8,4 ± 0,2	50,0 ± 0,6	58,1 ± 1,6	14,0 ± 0,3	16,7 ± 0,3
E 3/15	6,6 ± 0,2	7,8 ± 0,2	48,2 ± 0,9	54,7 ± 0,6	13,6 ± 0,3	15,1 ± 0,3
E 3/20	6,0 ± 0,1	7,3 ± 0,2	43,1 ± 1,1	53,0 ± 1,3	12,1 ± 0,2	14,1 ± 0,2
E 7/5	7,8 ± 0,2	9,0 ± 0,3	55,8 ± 1,6	60,6 ± 1,8	15,8 ± 0,3	17,2 ± 0,4
E 7/10	8,4 ± 0,2	9,4 ± 0,2	59,4 ± 1,4	63,7 ± 1,7	16,8 ± 0,3	17,4 ± 0,3
E 7/15	8,0 ± 0,2	8,5 ± 0,3	54,4 ± 0,8	58,4 ± 0,9	15,3 ± 0,2	17,0 ± 0,3
E 7/20	6,9 ± 0,1	7,7 ± 0,2	50,2 ± 1,0	53,8 ± 1,1	14,0 ± 0,2	14,7 ± 0,2
F 4/5	7,6 ± 0,2	8,0 ± 0,2	53,1 ± 1,1	57,4 ± 0,8	14,9 ± 0,3	16,1 ± 0,3
F 4/10	7,4 ± 0,1	7,7 ± 0,2	51,3 ± 0,5	54,6 ± 0,4	14,5 ± 0,3	15,0 ± 0,3
F 4/15	7,0 ± 0,1	7,3 ± 0,1	50,4 ± 1,2	53,1 ± 0,9	14,3 ± 0,2	14,7 ± 0,3
F 4/20	6,5 ± 0,1	6,8 ± 0,2	48,6 ± 0,6	51,9 ± 1,3	13,7 ± 0,2	13,7 ± 0,2
VP 4/5	7,4 ± 0,2	8,7 ± 0,2	53,9 ± 0,8	58,3 ± 0,9	15,1 ± 0,3	17,3 ± 0,3
VP 4/10	6,1 ± 0,2	7,2 ± 0,2	45,0 ± 0,6	53,1 ± 1,4	12,3 ± 0,2	14,7 ± 0,3

Přírůstky pevností past s křemelinou Eno 3 a F 4 jsou do 10 % hmotnosti pouze sporadické, nad tuto mez byl opět zaznamenán výrazný pokles pevnostních charakteristik i hodnot dynamického modulu pružnosti. Je tedy zřejmé, že s ohledem na nižší hodnotu pucolánové aktivity, křemelina Eno 3 působí spíše jako výplňový materiál. Křemelina F 4, která vykazuje vyšší hodnotu měrného povrchu a vyšší pucolánovou aktivitu, než Eno 7, prokazuje též nižní pevnostní charakteristiky. Gartner ve své práci nastiňuje souvislost vznikající porézní struktury s hodnotou pH pórového roztoku, kdy při nižších hodnotách pH (jaké byly odhaleny pro směsi s křemelinou F 4) by se mohla formovat spíše otevřená porézní struktura typu zeolit [132]. Jak naznačují někteří autoři, např. Değimenci and Yilmaz, tlaková pevnost kompozitů s obsahem křemeliny se zvyšuje s jejich prodlužující se dobou zrání. Úroveň přírůstku pevnosti značně závisí na množství náhrady pojiva křemelinou a době zkoušení [27]. Začlenění siliky VP 4 do cementových past s konstantním vodním součinitelem 0,5 nezpůsobilo výraznou změnu pevnostních charakteristik oproti referenční pastě, odchylky se pohybují v rámci chyby měření. Koagulované aglomeráty se s vysokou pravděpodobností nemohou při přípravě čerstvé cementové pasty dostatečně rozvolnit a nemůže tak být zcela využit potenciál vysokého měrného povrchu a pucolánové aktivity materiálu.

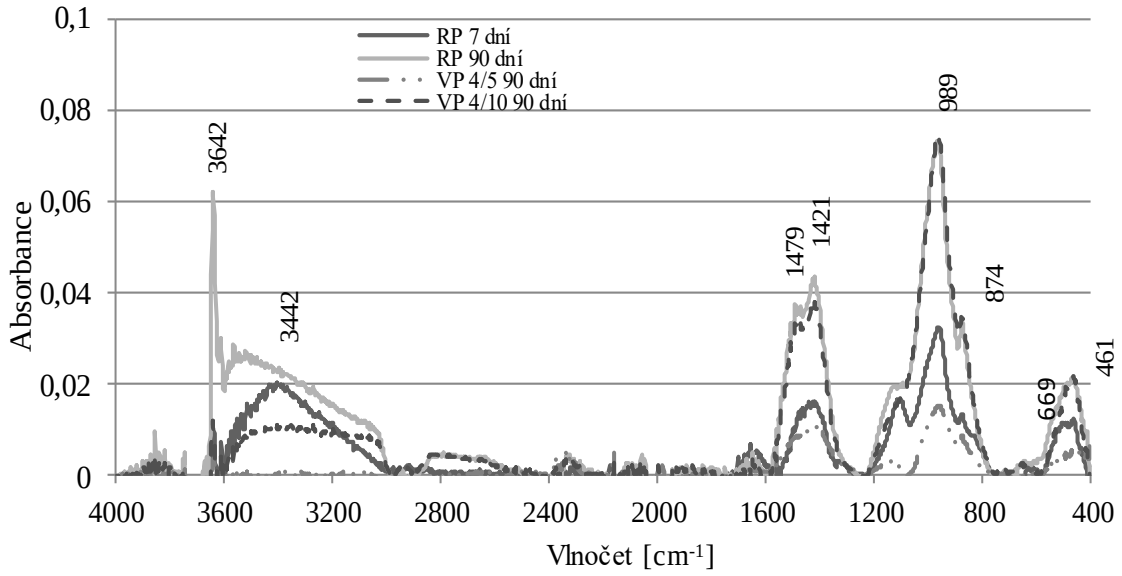
Výsledky základních fyzikálních vlastností a mechanických charakteristik byly pro pasty se silikou navíc doplněny o kumulativní křivky distribuce velikosti pórů, které jsou naznačeny na Obr. 46. Je patrné, že křivky svým charakterem odpovídají zpřístupněným hodnotám celkové otevřené porozity a mechanickým parametrům uvedeným výše.



Obr. 46: Distribuce velikosti pórů v závislosti na jejich průměru měřené na pastách po 90 dnech hydratace

Nejnižší hodnota zaznamenaného objemu pórů byla naměřena pro pastu VP 4/5 s 5 hm. % koagulované siliky, která také dosahuje, i s ohledem na přesnost měřených veličin, v porovnání s referenční záměsí nižší porozity 26,1 vs. 26,6% a vyšší pevnosti v tlaku 53,9 vs. 52,3 MPa. Materiál označený jako VP 4/10 vykazuje velice podobnou distribuci velikosti pórů jako pasta VP 4/5. Hlavním rozdílem je vyšší zastoupení drobných pórů v úrovni velikostí 0,006 – 0,02 μm, které se projevuje vyšší porozitou a nižšími pevnostními charakteristikami pasty s 10% siliky.

Vhodné doplnění a potvrzení výše uvedených výsledků přináší metoda IR spektromertie, která byla provedena na 90 denních vzorcích a jejíž výsledná spektra jsou shrnuta na Obr. 47. Pro účely porovnání byly výsledky rozšířeny o spektrum stanovené na 7 denní referenční pastě.



Obr. 47: IR spektra vyšetřovaných past po 90 dnech tvrdnutí

Pás s vrcholem při vlnové délce 3642 cm^{-1}, jehož intenzita během hydratačního procesu vzrůstá, je přisuzována valenčním vibracím skupiny O-H, typické pro $Ca(OH)_2$. Z uvedených dat je patrná spotřeba portlanditu při formování C-S-H fází v případě směsí obsahujících pucolánově aktivní siliku VP 4. Při vlnové délce 1126 cm^{-1} je zřejmá velice silná antisymetrická vibrační frekvence, charakteristická pro síranové ionty, jež indikuje jejich přítomnost v hexagonální prismatické struktuře $C_3A \cdot 3C\overline{S} \cdot H_{32}$. V tomto ohledu, má pasta VP 4/10 velice nízkou intenzitu této vibrace, která znamená přednostní formování C-A-H skupin, na místo ettringitu. Pásy spektra přisouzené vlnovým délkám 1489 a 1418 cm^{-1}, 875 cm^{-1}, a dále až k 775 cm^{-1} jsou spojeny s valenčními vibracemi planárních CO_3^{2-} iontů. Základní skupiny vibrací Al-O a C-A-H fází se nachází při 800, 512 a 461 cm^{-1}. C-S-H skupiny jsou reprezentovány valenčními vibracemi centrovanými mezi 870 a 1000 cm^{-1} a kolem hranice 520 cm^{-1} Si-O vazby ve formě křemičitých tetraedrů. Z křivek patrná zvyšující se intenzita zmíněných oblastí ukazuje na aktivní formování C-S-H fází. V případě 7 denní referenční pasty byly navíc odhaleny valenční vibrace anhydritové vazby odpovídající 669 cm^{-1}.

11.4.4 Porovnání přístupů metod dávkování záměsové vody

V průběhu experimentální práce byly použity dva základní přístupy z hlediska hodnocení množství přidávané záměsové vody, které měly přímý dopad jak na vlastnosti čerstvých past, tak i na vlastnosti stanovované na zatvrdlých tělesech. Pro účely porovnání byly vybrány dva druhy pucolánů, křemeliny Eno 3 a Eno 7, a směsi z první části experimentů (série I), které se snažily dodržet konstantní hodnotu v/p = 0,4. Druhý přístup zahrnuje směsi z II. série

připravovaných zkušebních těles, s konstantní hodnotou rozlivu 160/160 ± 5 mm. U past s konstantní hodnotou rozlivu byly vodní součinitele velice rozmanité od 0,3 do 0,87, avšak většina receptur se pohybovala s v/p od 0,3 – 0,5. V tomto ohledu představovaly receptury s v/p = 0,4 vhodnou porovnávací základnu. Vlastnosti čerstvých směsí, pro oba typy přístupů, jsou vyznačeny v Tab. 48.

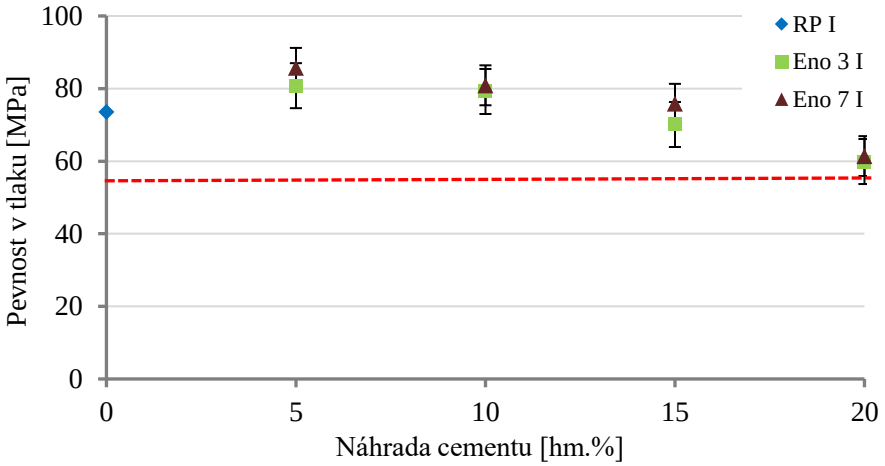
Tab. 48: Vlastnosti čerstvých cementových past s konstantním rozlivem a vodním součinitelem

Receptura	v/p	Rozliv [mm]	Počátek tuhnutí [min]	Konec tuhnutí [min]
RP I	0,40	240/240 ± 5	275	450
E 3/5 I	0,40	200/200 ± 5	230	470
E 3/10 I	0,40	165/165 ± 5	220	455
E 3/15 I	0,40	140/140 ± 5	215	400
E 3/20 I	0,45	145/145 ± 5	220	420
E 7/5 I	0,40	200/200 ± 5	230	450
E 7/10 I	0,40	165/165 ± 5	220	365
E 7/15 I	0,40	140/140 ± 5	210	350
E 7/20 I	0,50	160/160 ± 5	225	435
RP II	0,30	160/160 ± 5	175	320
E 3/5 II	0,35	160/160 ± 5	205	355
E 3/10 II	0,40	160/160 ± 5	220	405
E 3/15 II	0,45	160/160 ± 5	230	440
E 3/20 II	0,50	160/160 ± 5	245	455
E 7/5 II	0,35	160/160 ± 5	185	340
E 7/10 II	0,43	160/160 ± 5	215	365
E 7/15 II	0,47	160/160 ± 5	220	400
E 7/20 II	0,55	160/160 ± 5	225	435

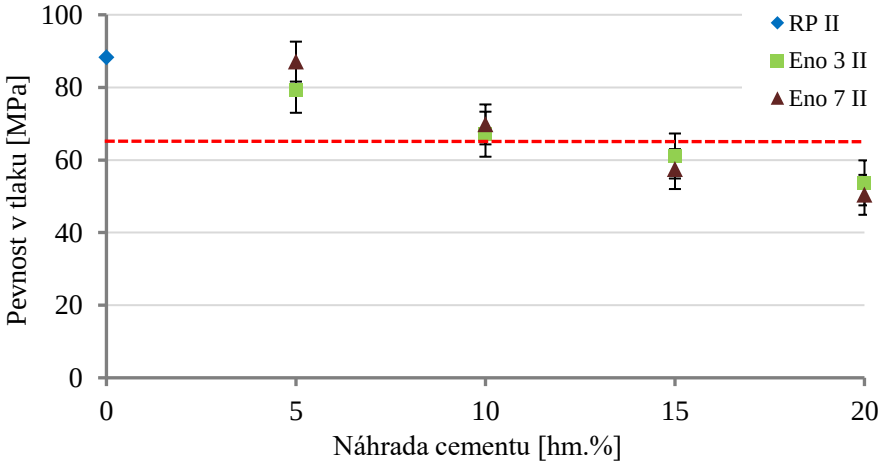
Data naznačují, že zvolený přístup značně ovlivňuje zpracovatelnost čerstvých směsí, charakterizovanou hodnotou rozlivu. Tento aspekt je zřetelný u past s konstantním vodním součinitelem, které vykazují vysokou variabilitu rozlivu od 240/240 do 140/140 mm, v závislosti na náhradě pojiva. Dokonce, při obsahu obou typů křemelin v množství 20%, byla sledována ztráta zpracovatelnosti čerstvých past a musel výt zvýšen vodní součinitel na 0,45 (E 3/20 I) a 0,5 (E 7/20 I). Naopak při dodržování konstantního rozlivu směsí je na první pohled patrná silná diverzita vodního součinitele, od poměrně nízkého 0,3, v případě referenční pasty (RP II), až do hodnoty 0,55, která odpovídá receptuře s 20 hm. % křemeliny Eno 7 při zachování dobré zpracovatelnosti. Dále je patrné, že jednotlivé přístupy značně ovlivnily doby počátku a konce tuhnutí. Při bližším pohledu na receptury past s konstantním rozlivem je patrné, že se zvyšujícím se množstvím náhrady pojiva dochází k prodloužení jak počátku, tak i konce

tuhnutí. Naopak, s konstantním vodním součinitelem se doba počátku a konce tuhnutí zkracuje, vyjma upravené receptury E 7/20 I.

Další náhled na problematiku poskytují hodnoty pevností v tlaku stanovené na zkušebních trámcích po 90 dnech zrání ve vodě, viz Obr. 48 a 49. Jako kritérium hodnocení efektivity aktivních pucolánů na vývoj pevnosti v tlaku sloužil index účinnosti definovaný dle ČSN 722072-1 [68] a ČSN EN 450-1 [69]. Tento index představuje analogii ke Strength Activity Index dle ASTM C 311 a C 618 [66] a je omezen hranicí 75% pevnosti v tlaku referenční záměsi (čárkované linie v grafech).



Obr. 48: Vývoj pevností v tlaku po 90 dnech hydratace pro pasty I. série



Obr. 49: Vývoj pevnosti v tlaku po 90 dnech hydratace pro pasty II. série

Porovnáním obou grafů si lze povšimnout, že nejvyšší pevnost v tlaku (cca. 90 MPa) byla stanovena pro RP II s konstantním rozlivem. Obdobných výsledků dosahuje pasta E 7/5 II s 5% křemeliny Eno 7. Se zvyšujícím se obsahem minerální příměsi nastává ale výrazný pokles pevností v tlaku. Tento trend je silně ovlivněný zvyšujícím se vodním součinitelem. Směsi

obsahující méně reaktivní křemelinu Eno 3 vykazují, v porovnání s Eno 7, nižší pevnostní charakteristiky. Z hlediska omezení indexem účinnosti je patrné, že efektivní jsou v obou případech receptury se zastoupením příměsi do 10 hm. %. Naopak pasty s konstantním vodním součinitelem se jeví jako více efektivní a to v celé škále až do 20 hm. % náhrady pojiva, v porovnání se směsmi s konstantním rozlivem. Vyšší míra efektivity je dána díky výhodnějšímu referenčnímu stavu. Nižší hodnota pevnosti v tlaku těles RP I, způsobená vyšším vodním součinitelem, snižuje hranici indexu účinnosti na cca. 55 MPa, proti 66 MPa stanoveným pro RP II.

11.5 Cementové malty

Jednou z hlavních nevýhod, která limituje aplikaci cementových past, je zejména jejich silná náchylnost ke smršťování v důsledku vysychání za zvýšených teplot, jež je doprovázeno vznikem viditelných trhlin. V případě, že jsou takto poškozené kompozity vystaveny exteriérové expozici, může do jejich struktury snadněji pronikat kapalná voda, která, např. v kombinaci s působením mrazu, má za následek poškození porézní struktury doprovázené postupnou ztrátou pevnosti. Smršťování cementových past je možné efektivně redukovat přidáním plniva, respektive vhodnou kombinací jeho frakcí, která napomáhá eliminovat vliv mezerovitosti a snížit množství potřebného cementového tmelu pro obalení jednotlivých zrn. V tomto ohledu byly základní experimentálně vyšetřované receptury cementových past modifikovány přídavkem křemenného těženého písku, v hmotnostním poměru frakcí 0,0/0,5 : 0,5/1,0 : 1,0/2,0 odpovídající 1:1:1.

11.5.1 Hmotnostní náhrady pojiva

Jak bylo výše uvedeno, receptury malt vycházejí z vyšetřovaných cementových past, u nichž byl portlandský cement nahrazován v množství 5; 10; 15 a 20% hmotnosti. Modifikované receptury dále obsahovaly směs těženého křemičitého kameniva a konstantní množství záměsové vody s v/p = 0,5. Pro prvotní představu o chování jak čerstvých, tak zatvrdlých směsí, byly jako náhrada cementu zvoleny materiály, výrazně se lišící měrným povrchem, pucolánovou aktivitou a svou povahou, jako je křemelina Enorandall 7, silika VP 4, sodnovápenatý skelný prach MS R a koloidní roztok kyseliny křemičité VS B. Testované receptury jsou uvedeny v kap. 10.2.2.1.

Hodnoty rozlivu po 15 rázech na setřásacím stolku jsou uvedeny v Tab. 49.

Tab. 49: Hodnoty rozlivu čerstvých malt s hmotnostní náhradou pojiva

Označení	Rozliv směsi [mm]
RM	160/160 ± 5
E 7/5	140/140 ± 5
E 7/10	-
VP 4/5	-
VP 4/10	-
MS R 10	150/150 ± 5
VS B 10	125/125 ± 5

Z výsledků je na první pohled patrné, že jsou receptury omezeny maximálním hmotnostní náhradou 10%. V důsledku aplikace siliky VP 4 a křemeliny Eno 7 v množství vyšším jak 5% do cementových malt nastala silná ztráta zpracovatelnosti, tudíž zde nebylo možné stanovit hodnoty rozlivu. Toto chování je dáno přítomností drobného křemičitého kameniva s velikostí do 2 mm, které spotřebuje část záměsové vody ke smočení svého povrchu. Zbylé množství vody tak nestačí k penetraci velice jemných zrn směsi cementu a minerální příměsi, vzniklá čerstvá malta je sypká a pro zpracování nevhodná k vibrování. Podobný výsledek byl pozorován i pro maltu s obsahem koloidního roztoku VS B, přičemž udávaná hodnota rozlivu se pohybuje na hraně měřitelnosti. Jedinou výjimku představuje sodnovápenatý skelný prach (MS R), který způsobil pouze mírné omezení zpracovatelnosti.

Základní fyzikální charakteristiky měřené na zatvrdlých tělesech trámců jsou shrnuty v Tab. 50.

Tab. 50: Fyzikální vlastnosti stanovené na zatvrdlých maltových tělesech po 28 a 90 dnech

Označení	Objemová hmotnost [kg/m^3]		Hustota matrice [kg/m^3]		Otevřená porozita [%]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
RM	2078,9 ± 19,7	2101,3 ± 23,1	2514,1 ± 8,9	2508,1 ± 10,7	17,3 ± 1,0	16,2 ± 1,1
E 7/5	2075,1 ± 21,2	2088,1 ± 15,4	2500,5 ± 11,4	2474,4 ± 8,8	17,0 ± 0,9	15,6 ± 0,6
E 7/10	2045,2 ± 24,6	2062,2 ± 23,1	2476,3 ± 14,3	2430,7 ± 13,9	17,4 ± 1,0	15,2 ± 0,9
VP 4/5	2020,5 ± 15,2	2035,5 ± 22,1	2480,6 ± 9,2	2453,3 ± 11,8	18,5 ± 0,6	17,0 ± 1,0
VP 4/10	1911,5 ± 19,7	1917,2 ± 16,3	2420,9 ± 8,7	2408,7 ± 10,2	21,0 ± 1,1	20,4 ± 0,7
MS R 10	2023,0 ± 22,8	2050,3 ± 20,7	2519,6 ± 9,4	2492,3 ± 8,5	19,7 ± 1,2	17,7 ± 1,1
VS B 10	2042,2 ± 24,3	2073,7 ± 18,4	2476,5 ± 13,7	2469,1 ± 12,1	17,5 ± 1,1	16,0 ± 0,7

Zhoršená zpracovatelnost se částečně projevila i na kvalitě odlévání směsí a na některých skupinách zatvrdlých těles si bylo možné, v jejich povrchových partiích, povšimnout izolovaných kaveren o průměru cca. 3 - 4 mm. Tento aspekt se částečně může odrazit na hodnotách otevřené porozity, kdy jak po 28, tak po 90 dnech hydratace dosahují mírně nižší či

obdobné hodnoty jako referenční směs, receptury s obsahem křemeliny Eno 7. Obdobný trend naznačuje také malta se zastoupením koloidního roztoku Bindzil 1430 (VS B 10). V předchozích experimentech, provedených na cementových pastách, byla nicméně odhalena nízká efektivita koloidních roztoků kyseliny křemičité z hlediska podpory pucolánové reakce a jeho převládající výplňový efekt. V ostatních případech byl u zatvrdlých malt zaznamenán nárůst otevřené porozity, s nejvyššími hodnotami měřenými pro maltu VP 4/10.

Tab. 51 ukazuje pevnostní charakteristiky stanovené na tělesech ošetřovaných po dobu 28 a 90 dní ve vodě. Prezentované výsledky jsou v dobré shodě s výše uvedenými hodnotami otevřené porozity. Vyšší pevnosti po 28 dnech, v porovnání s referenční maltou, byly měřeny pro recepturu E 7/5, avšak rozdíl je pouze malý a v případě pevnosti v tlaku činí cca. 2,7% a 1% pro pevnost v tahu za ohybu. Pevností, i vzhledem k chybě měření, srovnatelných s RM dosáhla maltová tělesa E 7/10 a vzorky s obsahem koloidního roztoku VS B. Po 90 dnech vodného ošetřování je na mechanické odolnosti malt více patrný účinek pucolánové reakce, zejména u receptur s křemelinou Eno 7. V tomto ohledu vzrostla pevnost v tlaku o 8,2% pro maltu E 7/5 a o více než 11,5% v případě směsi E 7/10 vzhledem k referenční maltě. Mírný přírůstek pevnosti, přisuzovaný výplňovému efektu, vykazuje receptura VS B 10. Pevnosti zaznamenané na tělesech s obsahem siliky VP 4 a sodnovápenatého skla MS R jsou nižší než u RM. Důsledkem nižší mechanické odolnosti je ztráta zpracovatelnosti čerstvých směsí se silikou a nízká pucolánová aktivita sodnovápenatého skelného prachu.

Tab. 51: Hodnoty mechanické odolnosti zatvrdlých malt s hmotnostní náhradou cementu

Označení	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
RM	9,6 ± 0,2	10,2 ± 0,3	54,1 ± 0,4	57,2 ± 0,6
E 7/5	9,7 ± 0,3	10,9 ± 0,3	55,6 ± 0,8	61,9 ± 1,1
E 7/10	9,5 ± 0,3	11,8 ± 0,4	54,1 ± 0,9	63,8 ± 1,0
VP 4/5	9,8 ± 0,3	9,8 ± 0,2	51,6 ± 1,5	54,8 ± 1,4
VP 4/10	7,1 ± 0,1	7,7 ± 0,2	34,0 ± 0,3	38,2 ± 0,5
MS R 10	8,4 ± 0,2	9,2 ± 0,3	45,5 ± 1,3	53,6 ± 0,7
VS B 10	9,6 ± 0,3	10,9 ± 0,3	53,8 ± 1,4	59,7 ± 1,7

Všechny výše uvedené výsledky poukazují na to, že převažující špatná zpracovatelnost cementových malt, která neumožňovala vyšší náhrady cementu jak 10% hmotnosti, se silně podepsala i na jejich kvalitě. To má za následek srovnatelné, popřípadě nižší pevnostní charakteristiky než referenční malta. Určitou výjimku z pohledu mechanické odolnosti

představovaly receptury s křemelinou Enorandall 7. Nicméně hmotnostní náhrady pojiva byly shledány za nevhodné a v následné etapě experimentů bylo přistoupeno k objemovým náhradám.

11.5.2 Objemové náhrady pojiva

Výše popsané experimenty na maltách s hmotnostní náhradou pojiva odhalily zhoršení, popřípadě ztrátu zpracovatelnosti čerstvých malt, se zvyšujícím se zastoupením minerálních příměsí. Možné řešení by mohl představovat přídavek plastifikační přísady, která by při zachovaném vodním součiniteli zlepšila zpracovatelnost čerstvých malt. Avšak je všeobecně známo, že tyto chemická přísady mohou mít částečný vliv na průběh hydratačních pochodů ve zkoumaných cemento-pucolánových systémech, čímž by mohla být zkreslena skutečná povaha a působení jednotlivých aktivních minerálních příměsí. Receptury cementových malt proto byly upraveny a náhrada cementového pojiva byla realizována objemově, v množství 5; 10; 15 a 20%.

Tab. 52 prezentuje hodnoty rozlivu a doby penetrace měřené na čerstvých maltách.

Tab. 52: Vlastnosti čerstvých maltových směsí s objemovými náhradami pojiva

Označení	Rozliv směsi [mm]	Doba penetrace 0,5 N/mm^2 [min]
RM	160/160 ± 5	145
E 3/5	165/165 ± 5	115
E 3/10	160/160 ± 5	120
E 3/15	160/155 ± 5	130
E 3/20	145/150 ± 5	135
E 7/5	165/165 ± 5	155
E 7/10	160/160 ± 5	145
E 7/15	155/160 ± 5	130
E 7/20	140/140 ± 5	120
F 4/5	155/155 ± 5	130
F 4/10	145/145 ± 5	125
F 4/15	140/140 ± 5	115
F 4/20	130/130 ± 5	110
VP 4/5	160/160 ± 5	140
VP 4/10	145/145 ± 5	120
VP 4/15	130/130 ± 5	95
VP 4/20	120/120 ± 5	80

V porovnání s hmotnostními náhradami pojiva, objemové zastoupení minerálních příměsí výrazně nezhoršuje zpracovatelnost maltových směsí, charakterizovanou hodnotou rozlivu. Určitou výjimkou je pouze receptura F 4/20 a VP 4/15, jejichž hodnota rozlivu dosahuje 130/130 mm, čímž řadí tyto receptury do kategorie obtížně zpracovatelných s použitím vibračního stolu. Nejhůře, na samé hranici zpracovatelnosti, se chovala směs s 20% objemovým zastoupením siliky VP 4. S využitím výše popsané metody zpracování (viz kapitola 10.3.1) však bylo možné ještě čerstvou směs uložit a dostatečně zhutnit. Zpracovatelnost receptur, z pohledu měřených penetračních časů, indikuje jejich všeobecné zkrácení časů vzhledem k referenční maltě RM. Z tohoto trendu se odchylují malty s nízkým 5 a 10% obsahem křemeliny Enorandall 7. Nejvyšší míra zkrácení penetrační doby, v porovnání s RM, byla sledována pro recepturu s 20% siliky, kdy rozdíl činil 65 min. K tomuto výsledku zřejmě přispěla nejenom vysoká hodnota pucolánové aktivity siliky, ale určitý vliv je přisuzován i vysoké tuhosti směsi, dané její špatnou zpracovatelností.

Základní fyzikální parametry stanovené na zatvrdlých maltových tělesech po 28 a 90 dnech hydratace jsou dány v Tab. 53.

Tab. 53: Základní fyzikální vlastnosti měřené na zkoušených kompozitech po 28 a 90 dnech

Označení	Objemová hmotnost [kg/m^3]		Hustota matrice [kg/m^3]		Otevřená porozita [%]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
RM	2078,9 ± 24,4	2101,3 ± 18,1	2514,1 ± 15,0	2508,1 ± 10,4	17,3 ± 1,0	16,2 ± 0,7
E 3/5	2131,7 ± 18,2	2140,9 ± 22,7	2502,9 ± 11,7	2486,4 ± 13,6	14,8 ± 0,7	13,9 ± 0,9
E 3/10	2090,7 ± 19,4	2121,6 ± 16,9	2492,3 ± 10,0	2479,2 ± 10,1	16,1 ± 0,9	14,4 ± 0,7
E 3/15	2070,3 ± 17,3	2109,6 ± 21,8	2488,7 ± 13,9	2473,3 ± 12,7	16,8 ± 0,6	14,7 ± 0,9
E 3/20	2079,7 ± 24,7	2109,3 ± 20,2	2471,1 ± 10,8	2462,4 ± 9,7	15,8 ± 0,8	14,3 ± 1,0
E 7/5	2126,1 ± 22,8	2147,2 ± 17,4	2500,9 ± 15,0	2491,2 ± 14,3	15,0 ± 0,4	13,8 ± 0,4
E 7/10	2104,9 ± 18,9	2129,5 ± 19,6	2493,5 ± 12,6	2485,6 ± 16,2	15,6 ± 0,7	14,3 ± 0,5
E 7/15	2076,4 ± 21,8	2098,0 ± 15,5	2477,1 ± 14,6	2459,6 ± 13,7	16,2 ± 0,5	14,7 ± 0,3
E 7/20	2076,8 ± 19,2	2110,3 ± 16,7	2463,3 ± 10,9	2449,9 ± 9,9	15,7 ± 0,8	13,9 ± 0,7
F 4/5	2116,3 ± 17,0	2132,6 ± 21,3	2497,3 ± 10,6	2480,3 ± 12,7	15,3 ± 0,6	14,0 ± 0,8
F 4/10	2088,9 ± 22,4	2115,1 ± 16,3	2486,9 ± 9,4	2475,4 ± 14,6	16,0 ± 0,4	14,6 ± 0,3
F 4/15	2052,2 ± 24,5	2072,6 ± 18,6	2475,8 ± 12,5	2460,7 ± 10,2	17,1 ± 0,9	15,8 ± 0,8
F 4/20	2062,0 ± 16,3	2094,9 ± 22,9	2463,5 ± 9,9	2460,9 ± 13,8	16,3 ± 0,4	14,9 ± 0,9
VP 4/5	2097,8 ± 20,7	2116,7 ± 18,5	2497,3 ± 13,8	2480,9 ± 13,4	16,0 ± 0,7	14,7 ± 0,6
VP 4/10	2058,3 ± 16,4	2075,4 ± 19,3	2474,5 ± 14,4	2470,7 ± 9,9	16,8 ± 0,4	16,0 ± 0,9
VP 4/15	2038,1 ± 19,7	2061,4 ± 20,8	2467,3 ± 10,8	2465,8 ± 11,3	17,4 ± 0,9	16,4 ± 0,9
VP 4/20	2033,3 ± 14,6	2060,4 ± 15,7	2441,3 ± 14,6	2450,2 ± 15,9	16,7 ± 0,2	15,9 ± 0,2

Na první pohled je patrný přínos objemového zastoupení všech aplikovaných druhů aktivních minerálních příměsí, v celé škále jejich zastoupení, na snížení hodnot otevřené porozity, porovnané s referenční maltou, pro obě časová období, i s přihlédnutím k chybě měření. Tento přínos je přisuzován pucolánové aktivitě minerálních příměsí, příznivě podporujících tvorbu hutnější maltové struktury. Při podrobnějším zkoumání experimentálních dat je možné si povšimnout, že jak receptury s křemelinami, tak silikou, mají nejnižší porozitu při 5% zastoupení příměsi. Dále při zvyšování jejího množství až do 15% včetně, byl zaznamenán pro všechny směsi mírný vzestup porozity a při obsahu příměsí 20% naopak následoval pokles otevřené porozity. Tento druh chování spojený s 20% náhradou pojiva může být zapříčiněn, mimo zmíněnou pucolánovou reakci, částečným výplňovým efektem minerálních příměsí. Jak ukazují výsledky granulometrických zkoušek (kap. 11.1), všechny uvedené typy příměsí obsahují částečně i hrubší zrna, v porovnání s cementem, která ve vyšším zastoupení příměsi mohou vhodně doplnit granulometrickou křivku kameniva a minimalizovat tak vliv mezerovitosti. Z hlediska hodnot otevřené porozity se zatvrdlá tělesa testovaných malt s minerálními příměsemi pohybují v obdobných relacích v mezích chyby stanovení.

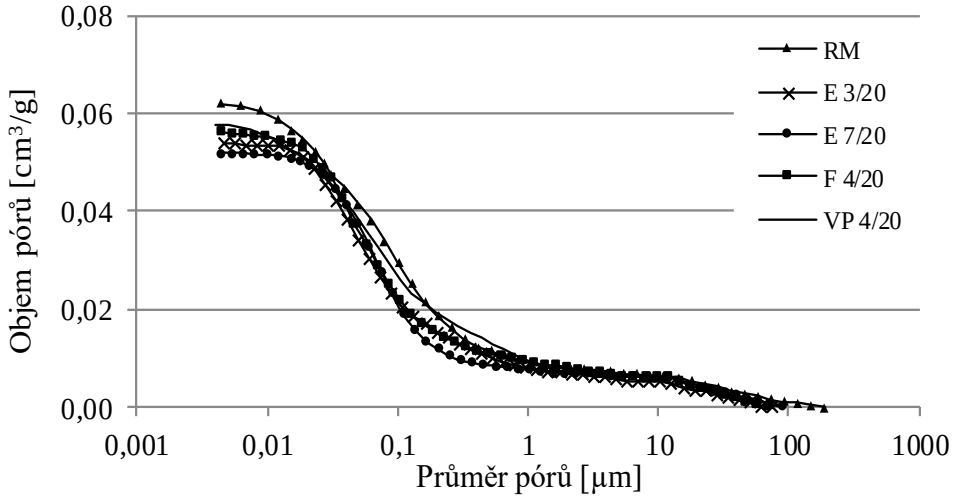
Tab. 54 přibližuje hodnoty mechanických charakteristik včetně dynamických modulů pružnosti pro vyšetřované cementové malty.

Tab. 54: Pevnostní charakteristiky malt s obsahem objemové náhrady pojiva

Označení	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Dynamický modul pružnosti [GPa]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
RM	9,6 ± 0,3	10,2 ± 0,1	54,1 ± 0,3	57,2 ± 0,9	30,1 ± 0,6	31,5 ± 0,5
E 3/5	12,1 ± 0,3	10,4 ± 0,2	65,7 ± 0,6	72,1 ± 0,4	34,6 ± 0,7	37,9 ± 0,7
E 3/10	10,9 ± 0,4	10,6 ± 0,2	58,9 ± 0,8	68,9 ± 1,1	32,9 ± 0,6	36,2 ± 0,4
E 3/15	10,3 ± 0,3	11,1 ± 0,4	55,1 ± 0,6	66,1 ± 1,1	30,6 ± 0,4	35,3 ± 0,7
E 3/20	11,4 ± 0,3	10,7 ± 0,3	60,6 ± 0,3	69,0 ± 0,3	33,6 ± 0,6	36,7 ± 0,5
E 7/5	11,8 ± 0,2	11,0 ± 0,1	64,8 ± 0,8	73,0 ± 0,7	34,1 ± 0,5	38,2 ± 0,6
E 7/10	11,5 ± 0,3	10,6 ± 0,5	61,4 ± 0,3	68,0 ± 1,3	33,3 ± 0,7	35,8 ± 0,7
E 7/15	10,7 ± 0,3	10,7 ± 0,3	58,4 ± 1,4	66,8 ± 0,8	32,2 ± 0,6	35,3 ± 0,8
E 7/20	11,5 ± 0,1	10,9 ± 0,1	61,6 ± 0,7	72,3 ± 0,8	33,3 ± 0,5	38,1 ± 0,4
F 4/5	11,8 ± 0,4	9,4 ± 0,2	62,7 ± 1,2	71,6 ± 0,4	33,6 ± 0,7	37,2 ± 0,6
F 4/10	10,9 ± 0,3	11,1 ± 0,4	59,5 ± 0,8	66,9 ± 0,7	32,5 ± 0,6	35,2 ± 0,5
F 4/15	10,2 ±0,3	10,5 ± 0,3	54,5 ± 1,1	60,1 ± 0,9	30,3 ± 0,4	33,3 ± 0,6
F 4/20	10,4 ± 0,2	10,9 ± 0,2	57,3 ± 1,3	65,6 ± 0,3	31,4 ± 0,6	34,8 ± 0,6
VP 4/5	10,6 ± 0,1	11,5 ± 0,3	58,9 ± 1,0	66,4 ± 1,0	31,7 ± 0,5	35,3 ± 0,7
VP 4/10	10,2 ± 0,3	10,6 ± 0,4	55,4 ± 0,5	58,8 ± 0,4	30,6 ± 0,4	31,7 ± 0,4
VP 4/15	9,2 ± 0,2	9,5 ± 0,1	53,9 ± 1,2	55,3 ± 0,4	29,9 ± 0,6	30,8 ± 0,5
VP 4/20	9,6 ± 0,3	10,3 ± 0,1	56,6 ± 0,3	59,5 ± 0,6	31,0 ± 0,7	32,3 ± 0,6

Hodnoty pevností v tahu za ohybu i v tlaku jsou v převážné většině případů, jak pro 28 denní, tak 90 denní tělesa s obsahem minerálních příměsí vyšší, než je tomu u referenční malty RM. Tato skutečnost také odpovídá průběh měřených hodnot modulu pružnosti a navíc výše uvedeným hodnotám otevřené porozity. Nejvyšších pevností v tlaku bylo dosaženo při 5% začlenění křemelin do záměsí, kdy přírůstky pevnosti činily 17,6% (E 3/5), 16,5% (E 7/5) a 13,7% (F 4/5) po 28 dnech hydratace, potažmo 20,7; 21,6 a 20,1% po 90 dnech. Při 5% obsahu siliky VP 4 byl odhalený pevnostní přírůstek nižší, a to 8,1 a 13,9%. Poměrně vysoké přírůstky pevnosti, zejména po delší době vodného ošetřování, jsou přisuzovány pucolánové aktivitě příměsí. V porovnání nižší, ale stále zajímavé hodnoty pevnosti v tlaku, byly zaznamenány pro receptury s 20% náhradou pojiva. Přírůstky v tomto případě činily pro křemelinové horniny cca. 10,7/17,1% (E 3/5), 12,2/20,9% (E 7/5), 5,6/12,8% (F 4/5) po 28, respektive 90 dnech. V případě shodného zastoupení siliky byly generované přírůstky pouze mírné 4,4 a 3,9% po 28 a 90 dnech vodného ošetřování. Pro toto maximální objemové zastoupení příměsí je uvažován vliv pucolánové reakce a částečného výplňového efektu. Prezentovaná data odhalují poměrně vysoký potenciál přidávaných křemelin na fyzikální i mechanické vlastnosti, zejména pro malty s příměsí Enorandallu 3 a 7.

Obr. 50 vykresluje kumulativní křivky závislosti objemu pórů na jejich průměru, detekované pro referenční maltu a malty s 20% obj. zastoupení minerálních příměsí.



Obr. 50: Závislost objemového zastoupení pórů vzhledem k jejich průměru měřená na 28 denních tělesech s 20 obj. % příměsí

Porovnáním křivek v grafu je patrné, že nejvyšší objemové zastoupení pórů bylo zaznamenáno pro maltu RM, zejména v oblasti mikro pórů s průměrem cca. 0,007 – 0,07 µm, dále v oblasti průměrů 0,05 – 0,6 µm. Výraznější roli také hrají makro póry v oblasti cca. 100 – 300 µm, ačkoli jejich objemové zastoupení není vysoké. Nejnižší objem pórů doprovázený

vysokou mechanickou odolností vykazuje směs E 7/20, u které došlo k výraznému úbytku pórů o průměru 0,007 – 0,04 μm a 0,1 – 0,8 μm. Ostatní tělesa mají obdobný průběh křivek, který odpovídá měřeným porozitám i pevnostem.

Parametry popisující transport kapalné vody porézní strukturou vyvinutých malt ukazuje Tab. 55.

Tab. 55: Charakteristiky transportu kapalné vody stanovené na vyvinutých recepturách

Označení	A [kg/(m^2·s$^{1/2}$)]]		w_c [kg/m^3]		κ · 10^{-9} [m^2·s]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
RM	0,018 ± 0,001	0,018 ± 0,001	189,6 ± 3,9	183,3 ± 2,1	9,22 ± 1,08	9,22 ± 1,42
E 3/5	0,016 ± 0,001	0,015 ± 0,001	168,1 ± 4,5	161,1 ± 3,3	9,18 ± 0,92	8,56 ± 1,01
E 3/10	0,018 ± 0,001	0,015 ± 0,001	179,3 ± 6,2	174,4 ± 3,7	9,88 ± 0,61	7,81 ± 1,11
E 3/15	0,018 ± 0,001	0,017 ± 0,001	182,7 ± 2,3	175,9 ± 2,0	10,1 ± 1,52	9,12 ± 1,41
E 3/20	0,017 ± 0,001	0,015 ± 0,001	177,3 ± 3,4	170,4 ± 3,8	8,88 ± 1,09	7,85 ± 0,87
E 7/5	0,017 ± 0,001	0,015 ± 0,001	168,4 ± 1,9	165,6 ± 1,6	9,60 ± 1,49	8,26 ± 1,33
E 7/10	0,017 ± 0,001	0,016 ± 0,001	171,2 ± 2,3	167,0 ± 3,1	9,86 ± 1,44	8,62 ± 1,08
E 7/15	0,018 ± 0,001	0,016 ± 0,001	178,4 ± 1,4	173,1 ± 2,4	9,62 ± 1,62	8,86 ± 1,28
E 7/20	0,017 ± 0,001	0,015 ± 0,001	179,9 ± 2,8	171,9 ± 1,4	8,82 ± 1,21	7,96 ± 1,33
F 4/5	0,017 ± 0,001	0,015 ± 0,001	175,6 ± 2,7	171,1 ± 1,8	9,26 ± 1,28	7,89 ± 1,25
F 4/10	0,017 ± 0,001	0,016 ± 0,001	179,0 ± 1,8	173,7 ± 2,9	9,02 ± 1,44	8,41 ± 1,12
F 4/15	0,019 ± 0,001	0,019 ± 0,001	185,7 ± 4,7	179,4 ± 3,4	10,3 ± 1,02	11,1 ± 1,37
F 4/20	0,018 ± 0,001	0,017 ± 0,001	182,4 ± 2,4	174,3 ± 3,2	9,53 ± 1,40	9,34 ± 1,18
VP 4/5	0,017 ± 0,001	0,016 ± 0,001	178,1 ± 1,7	172,1 ± 2,6	9,11 ± 1,47	8,65 ± 1,21
VP 4/10	0,018 ± 0,001	0,018 ± 0,001	184,7 ± 1,5	179,7 ± 1,7	9,45 ± 1,58	10,2 ± 1,66
VP 4/15	0,020 ± 0,001	0,019 ± 0,001	194,8 ± 3,1	188,8 ± 2,3	10,3 ± 1,41	10,2 ± 1,54
VP 4/20	0,018 ± 0,001	0,017 ± 0,001	184,2 ± 2,7	180,3 ± 1,8	9,76 ± 1,38	9,35 ± 1,50

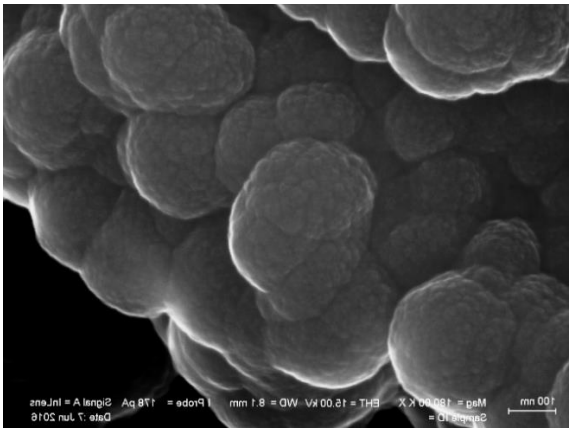
Z křivek nasákavosti byl nejprve stanoven absorpční koeficient (A), tělesa byla následně ponořena do vody a po ustálení byl zaznamenán obsah vlhkosti kapilárně nasyceného tělesa (w_c). Z těchto hodnot byl pro příslušný vzorek vypočítán součinitel vlhkostní vodivosti (κ). Získané výsledky odhalují, že s nižší porozitou, tedy hutnější strukturou, klesá hodnota absorpčního součinitele, což platí zejména pro 5% zastoupení příměsí. Zkušební tělesa některých receptur vykázala obdobné hodnoty měřených charakteristik jako referenční směs. U vzorků označených F 4/15 a VP 4/15 byly stanovené hodnoty absorpčního součinitele o 5,3 až maximálně 10% vyšší. Kapilárně nasycený obsah vody se pro malty pohyboval od cca. 170 do 195 kg/m^3 a odpovídá běžně zaznamenávanému množství [155].

Tepelně-fyzikální vlastnosti měřené na suchých maltových tělesech sumarizuje Tab. 56.

Tab. 56: Tepelně-fyzikální vlastnosti měřené na maltových tělesech po 28 a 90 dnech tvrdnutí

Označení	λ [W/(m·K)]		a · 10^{-6} [m^2/s]		c · 10^6 [J/(m^3·K)]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
RP	2,581 ± 0,131	2,629 ± 0,133	1,403 ± 0,099	1,413 ± 0,099	1,846 ± 0,186	1,889 ± 0,190
E 3/5	2,404 ± 0,126	2,503 ± 0,109	1,305 ± 0,093	1,313± 0,092	1,847 ± 0,182	1,912± 0,186
E 3/10	2,157 ± 0,114	2,229 ± 0,106	1,273 ± 0,089	1,301 ± 0,089	1,805 ± 0,179	1,820 ± 0,180
E 3/15	1,964 ± 0,099	2,187 ± 0,117	1,211 ± 0,090	1,264 ± 0,083	1,749 ± 0,178	1,768 ± 0,178
E 3/20	2,245 ± 0,120	2,308 ± 0,112	1,261 ± 0,088	1,294 ± 0,092	1,782 ± 0,180	1,804 ± 0,183
E 7/5	2,424 ± 0,124	2,595 ± 0,110	1,313 ± 0,093	1,338 ± 0,090	1,850 ± 1,88	1,866 ± 0,181
E 7/10	2,248 ± 0,113	2,282 ± 0,113	1,261 ± 0,086	1,295 ± 0,085	1,796 ± 1,181	1,822 ± 0,184
E 7/15	2,188 ± 0,107	2,204 ± 0,111	1,238 ± 0,084	1,276 ± 0,085	1,606 ± 1,666	1,700 ± 0,169
E 7/20	2,317 ± 0,119	2,377 ± 0,103	1,273 ± 0,083	1,306 ± 0,085	1,660 ± 0,171	1,737 ± 0,178
F 4/5	2,360 ± 0,125	2,389 ± 0,110	1,316 ± 0,090	1,315 ± 0,093	1,822 ± 0,186	1,841 ± 0,186
F 4/10	2,133 ± 0,103	2,213 ± 0,120	1,184 ± 0,093	1,214 ± 0,085	1,801 ± 0,183	1,821 ± 0,181
F 4/15	1,951 ± 0,101	1,982 ± 0,100	1,160 ± 0,085	1,214 ± 0,082	1,712 ± 0,183	1,790 ± 0,180
F 4/20	2,055 ± 0,110	2,132 ± 0,112	1,196 ± 0,082	1,265 ± 0,086	1,624 ± 0,172	1,784 ± 0,185
VP 4/5	2,202 ± 0,115	2,281 ± 0,115	1,291 ± 0,094	1,307 ± 0,091	1,823 ± 0,183	1,871 ± 0,187
VP 4/10	1,977 ± 0,100	2,198 ± 0,111	1,190 ± 0,084	1,223 ± 0,087	1,803 ± 0,181	1,826 ± 0,181
VP 4/15	1,902 ± 0,096	2,003 ± 0,101	1,066 ± 0,091	1,109 ± 0,079	1,711 ± 0,182	1,763± 0,177
VP 4/20	2,156 ± 0,109	2,237 ± 0,113	1,089 ± 0,077	1,172 ± 0,093	1,759 ± 0,172	1,797 ± 0,181

Náhradou pojiva, jak jemně zrnitými křemelinami, tak koagulovanou silikou, bez ohledu na jejich množství, bylo docíleno pozitivního snížení součinitele tepelné a teplotní vodivosti v porovnání s referenční maltou. Tento fenomén může být přisouzen specifickým vlastnostem křemelin, jejichž zrna s uzavřenou vnitřní porézní strukturou přispívají k nižším hodnotám obou měřených parametrů [156]. Obr. 51 dokládá, že mezi aglomerovanými shluky částic silikyzůstává uzavřen prázdný prostor, který je uvnitř aglomerátů vyplněn vzduchem, čímž může nastat podobné působení na tepeltné parametry jako u křemelin. Pokles objemové tepelné kapacity koresponduje se snížením hodnot objemové hmotnosti a také s vylehčením struktury kompozitů.



Obr. 51: Snímek částic koagulované siliky VP 4 z elektronového mikroskopu

11.6 Napěněné jemnozrnné betony

Betony a hutné kompozity na cementové bázi představují v současnosti světově nejrozšířenější stavební materiály. K jejich produkci je spotřebováván značný objem vstupních přírodních surovin. Betony a obdobné kompozity jsou obvykle aplikovány jako materiály pro nosné konstrukce, avšak ne vždy je vyžadována jejich vysoká mechanická odolnost. V mnohých případech jsou využity, např. v podlahových vrstvách, pro srovnávací a výplňové účely, a tak není plně využito jejich pevnostního potenciálu. Běžné betony a cementové kompozity mají navíc vysokou objemovou hmotnost, často přesahující hodnotu 2000 kg/m^3, čímž mohou nadměrně zatěžovat ostatní nosné konstrukce. Produkce lehčených kompozitů může být proto přínosná nejen z pohledu technologického, ale i environmentálního. Do lehčených kompozitních směsí je možné efektivně využít, jak dokládá tato práce, také minerální příměsi a omezit tak dopad výroby cementu na životní prostředí. Na bázi těchto materiálů je možné produkovat pokročilé kompozity s nízkou hmotností, dostatečnou pevností a vysokými tepelně-izolačními vlastnostmi, které mohou nalézt uplatnění např. jako vrstvy podlah a plochých střech, lehké tepelně-izolační panely, aj.

11.6.1 Optimalizace základní receptury

V této části práce napomohly praktické experimenty k odhalení vhodné dávky pěnotvorného činidla. Limitní hodnota přísady je dle výrobce uvedena 5,0 ml/kg cementu. Dávkované množství přísady bylo voleno takovým způsobem, aby rovnoměrně pokrývalo zastoupení od velice nízké dávky 0,6 až po limitní 5,0 ml/kg pojiva. Jako reprezentativní receptura, pro odhalení optimální dávky, byla zvolena malta s 20% objemovou náhradou cementu křemelinou Enorandall 7. Závislost vlastností čerstvých směsí na množství pěnotvorné přísady jsou uvedeny v Tab. 57. Čerstvé směsi byly charakterizovány svým rozlivem a objemovou hmotností. Počáteční maximální doporučené množství 5 ml/kg cementu způsobovalo značné napěnění obou druhů směsí, které se pozitivně projevilo zvýšenou hodnotou rozlivu. Vzniklý pěnový kompozit však nebyl dostatečně stabilní a již po několika málo minutách docházelo k jeho samovolnému sedání, což způsobilo značný rozdíl ve vlastnostech odlévaných těles trámců. Tento jev byl odhalen zejména při stanovení objemové hmotnosti čerstvých směsí, kdy první část těles odlitých ihned po přípravě receptury, vykazovala nižší objemovou hmotnost, o 50 – 80 kg/m^3, oproti tělesům připraveným posléze. V následných krocích byla pěnotvorná látka aplikována v množství 2,5; 1,5; 1,25; 1,0; 0,8 a 0,6 ml/kg cementu.

Tab. 57: Vlastnosti čerstvých směsí pěnobetonů v závislosti na množství přidaného pěnícího činidla

Označení	Množství napěňovače [ml/kg]*	Objemová hmotnost čerstvá [kg/m^3]	Rozliv směsi [mm]
RM F 5,0	5,00	1004,1 ± 60,2	185/185 ± 5
E 7 F 5,0	5,00	919,7 ± 52,3	185/180 ± 5
E 7 F 2,5	2,50	943,9 ± 32,5	180/180 ± 5
E 7 F 1,5	1,50	1091,6 ± 24,7	180/180 ± 5
E 7 F 1,25	1,25	1211,9 ± 21,1	175/175 ± 5
E 7 F 1,0	1,00	1233,3 ± 20,3	175/170 ± 5
E 7 F 0,8	0,80	1342,6 ± 14,5	170/170 ± 5
E 7 F 0,6	0,60	1477,8 ± 13,2	165/165 ± 5

*vzhledem k hmotnosti pojivové složky

Snížené množství přísady se pozitivně projevilo na stabilitě čerstvých směsí, kdy již od množství 2,5 ml/kg cementu se samočinné nepříznivé sedání směsi začalo výrazně redukovat a pod hranicí množství 1,0 ml/kg nebylo již detekováno. Z výsledků dále vyplývá, že se snižujícím se množstvím přísady postupně klesají hodnoty rozlivu. Při nejnižším aplikovaném množství, 0,6 ml/kg, byla na čerstvé směsi měřena stále optimální hodnota rozlivu 165/165 mm. Současně však nastává i postupné zvyšování objemové hmotnosti, které je ve větší míře výraznější pro množství přísady nižší jak 1,0 ml/kg.

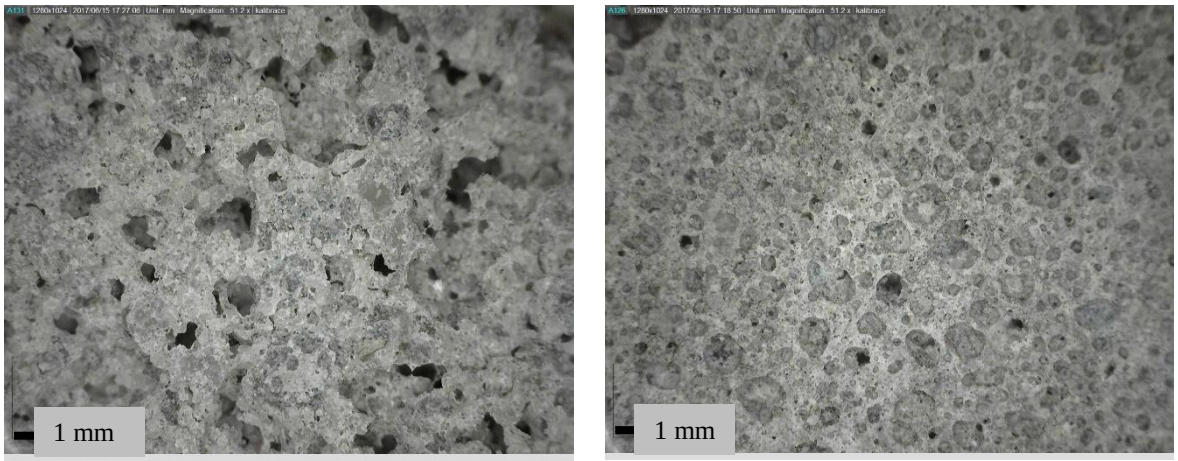
Pevnostní charakteristiky a hodnoty suché objemové hmotnosti stanovené na zatvrdlých tělesech po 7 a 28 dnech shrnuje Tab. 58.

Tab. 58: Hodnoty suché objemové hmotnosti a pevnostních charakteristik stanovené na zatvrdlých tělesech po 7 a 28 dnech tvrdnutí

Označení	Objemová hmotnost [kg/m^3]		Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]	
	7 dní	28 dní	7 dní	28 dní	7 dní	28 dní
RM F 5,0	899,2 ± 40,6	910,4 ± 36,3	0,23 ± 0,03	0,39 ± 0,01	0,29 ± 0,03	0,31 ± 0,02
E 7 F 5,0	829,2 ± 37,2	843,6 ± 35,4	0,10 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,15 ± 0,02
E 7 F 2,5	836,2 ± 27,3	853,6 ± 28,2	0,17 ± 0,03	0,25 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,19 ± 0,01
E 7 F 1,5	1011,0 ± 22,0	1053,8 ± 24,4	0,24 ± 0,01	0,35 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,22 ± 0,03
E 7 F 1,25	1085,5 ± 19,3	1103,7 ± 20,6	0,30 ± 0,01	0,52 ± 0,03	0,40 ± 0,03	0,48 ± 0,03
E 7 F 1,0	1113,3 ± 19,1	1157,2 ± 21,9	0,45 ± 0,02	0,60 ± 0,02	0,43 ± 0,02	0,56 ± 0,03
E 7 F 0,8	1214,3 ± 16,3	1262,4 ± 18,2	0,81 ± 0,03	1,01 ± 0,05	0,82 ± 0,04	1,38 ± 0,07
E 7 F 0,6	1342,2 ± 18,4	1389,1 ± 20,2	1,41 ± 0,10	1,70 ± 0,05	1,68 ± 0,12	2,68 ± 0,06

Aplikace vysokého množství napěňovacího činidla, 5,0 ml/kg pojiva, způsobovala pozorovatelný výskyt kaveren a silnou drobivost částečně zatvrdlé směsi již po odbednění těles. Na první pohled je patrné, že vysoké zastoupení přísady, 2,5 a 5,0 ml/kg pojiva, má za následek značné vylehčení kompozitů, kdy se hodnoty objemové hmotnosti pohybují pro obě sledované časové etapy mezi cca 800 – 900 kg/m^3. Vysoká míra napěnění, v kombinaci s odhalenými kavernami, se odráží na velice nízkých pevnostech, které v tlaku po 28 dnech dosahují maximálně 0,2 MPa pro receptury s křemelinou Eno 7 a mírně atakují 0,3 MPa v případě referenční směsi RM F 5,0. Při následném dalším snižování přísady byl zaznamenán postupný nárůst objemových hmotností, který byl současně doprovázen zvyšující se mechanickou odolností těles. Avšak zásadní přírůstky pevnostních charakteristik nastaly až při poklesu množství přidávané přísady pod 1,0 ml/kg pojiva. V tomto ohledu byly nejvyšší pevnosti naměřeny pro tělesa s obsahem pěnotvorné přísady 0,6 ml/kg pojiva, která po 7 dnech, při objemové hmotnosti cca 1340 kg/m^3, vykazovala pevnost v tlaku 1,68 MPa a 2,68 MPa (při cca 1390 kg/m^3) po 28 dnech ošetřování. Dále je možné si povšimnout, že měřené hodnoty pevností v tahu za ohybu u mnohých typů směsí dosahují obdobných, popřípadě vyšších hodnot, v porovnání s pevnostmi v tlaku.

Na Obr. 52 jsou znázorněny snímky z optického mikroskopu, které reprezentují struktury napěněných jemnozrnných betonů s obsahem pěnotvorné přísady 5,0 a 0,6 ml/kg pojiva. Při bližším pozorování je patrné, že struktura s obsahem 5,0 ml/kg pojiva je značně napěněná a vykazuje převážně kavernózní charakter, který na jedné straně přispívá k výraznému vylehčení kompozitu, ale na straně druhé k nízkým pevnostním charakteristikám, jak naznačují výše uvedené výsledky. Naopak s výrazně nižším množstvím přísady 0,6 ml/kg pojiva (obrázek b) je struktura kompozitu protkána rovnoměrnou sítí převážně uzavřených vzduchových bublin, které přispívají k tvorbě pevného skeletu cementového tmelu i k dostatečným pevnostem, při zachování požadované míry vylehčení cementového kompozitu.



a) b)

Obr. 52: Snímky struktury zatvrdlých pěnobetonů s obsahem pěnotvorné přísady a) 5,0 ml/kg, b) 0,6 ml/kg pojiva

Na základě získaných výsledků byla zvolena za optimální dávku pěnotvorné přísady hranice 0,7 ml/kg pojivové složky, která činí jakýsi kompromis mezi vyšší dosahovanou pevností pro recepturu s 0,6 ml/kg a příznivější nižší hodnotou objemové hmotnosti v případě směsi s obsahem přísady 0,8 ml/kg. Navíc byla zvolená dávka úspěšně odzkoušena pro recepturu se zastoupením 20 obj. % siliky. Z praktických zkušeností získaných během experimentální práce se právě silika VP 4, mající velice vysoký měrný povrch 5210 m^2/kg, ukázala nejvíce problematickou, z pohledu zachování zpracovatelnosti čerstvých směsí.

11.6.2 Výsledné směsi

Konečné receptury napěněných jemnozrnných betonů byly realizovány s výsledným ustanoveným množstvím pěnotvorné přísady 0,7 ml/kg pojiva a zastoupením náhrad cementu třemi druhy křemelin Eno 3, Eno 7 a F 4, a dále koagulovanou silikou VP 4, v jednotném množství 20% objemu. Vlastnosti zatvrdlých kompozitů byly testovány po obvyklých 28 a 90 dnech ošetřování, pouze v případě základních fyzikálních a pevnostních charakteristik jsou experimentálně měřená data rozšířena o 7 denní hodnoty. Z pohledu praktické použitelnosti napěněných směsí, jako např. podlahové vrstvy, či vyrovnávací vrstvy plochých střech, aj., hrají zejména počáteční pevnostní charakteristiky zásadní roli, neboť dostatečná pevnost vrstev je rozhodující pro zahájení dalších etap stavebních prací, či aplikaci dalších materiálů a vrstev.

Vlastnosti čerstvých napěněných směsí, jmenovitě hodnoty rozlivu, objemové hmotnosti a doby penetrace jsou uvedeny v Tab. 59.

Tab. 59: Vlastnosti čerstvých směsí pěnobetonů s obsahem pěnotvorné přísady 0,7 ml/kg pojiva

Označení	Rozliv směsi [mm]	Objemová hmotnost čerstvá [kg/m^3]	Doba penetrace 0,5 N/mm^2 [min]
RM F 0,7	175/175 ± 5	1353,3 ± 15,2	395
E 3 F 0,7	170/170 ± 5	1356,5 ± 13,6	560
E 7 F 0,7	170/170 ± 5	1359,8 ± 13,1	515
F 4 F 0,7	165/165 ± 5	1352,2 ± 17,3	490
VP 4 F 0,7	160/160 ± 5	1442,1 ± 16,1	270

Přídavek pěnotvorného činidla zajistil dostatečnou zpracovatelnost všech vyvinutých směsí, dokonce i pro recepturu se silikou VP 4, která v podobě hutné malty byla na samotné hranici zpracovatelnosti. Je patrné, že náhrada pojiva minerálními příměsemi způsobuje pouze mírné snížení rozlivu v porovnání s referenční směsí. Výsledky dále naznačují velice podobné objemové hmotnosti čerstvé napěněné směsi RM a receptur s křemelinami, hodnoty se pohybují v rozmezí cca. 1350 – 1360 kg/m^3. Malta se silikou VP 4 má výrazně vyšší objemovou hmotnost, přesahující 1440 kg/m^3, což se odrazí ve výsledných vlastnostech zatvrdlých kompozitů. Vyšší objemová hmotnost má za následek nižší napěnění čerstvé směsi. Je to způsobené vyšší spotřebou vody ke smočení zrn písku a ultra jemných zrn siliky, čímž se stává počáteční čerstvá malta tužší, a ani prodlouženým intenzivním promícháváním s danou dávkou pěnotvorné přísady se nedostavuje očekávaný pěnotvorný efekt. Aplikace minerálních příměsí má za následek prodloužení dob penetrace, vzhledem k referenční směsi, s nejcitelnějším prodloužením o 165 min naměřeným pro materiál s příměsí křemeliny Enorandall 3. Pro směs se silikou bylo naopak zaznamenáno zkrácení penetrační doby o 125 min. Tato směs vykazuje obdobné chování jako základní malta s objemovou náhradou cementu. Zkrácení doby penetrace je přisuzováno vysoké pucolánové aktivitě siliky a vyšší objemové hmotnosti čerstvé napěněné směsi.

Tab. 60 shrnuje základní fyzikální parametry napěněných jemnozrnných betonů, zpřístupněné po 7, 28 a 90 dnech tvrdnutí. Ze získaných výsledků je evidentní trend zvyšování objemové hmotnosti, doprovázený snižování hustoty matrice, způsobující výsledný pokles porozity. Rozdílné chování bylo odhaleno pro receptury s křemelinami Eno 3 a F 4, u nichž se hodnoty porozity mírně zvyšují, zejména po 7 dnech tvrdnutí. Nejvyšší pokles porozity, 7,1 a 16,6% v počátečních 7 a konečných 90 dnech, porovnávaný s referenčním materiálem, byl pozorován pro tělesa se silikou VP 4. Nicméně tato receptura, vzhledem k ostatním směsím,

měla již výrazně vyšší čerstvou objemovou hmotnost. Z použitých křemelin byl nejvýznamnější pokles porozity měřen pro vzorky trámců s Enorandallem 7.

Tab. 60: Základní fyzikální vlastnosti napěněných jemnozrnných betonů

Měřená vlastnost	Doba ošetřování [dny]	Receptura				
		RM F 0,7	E 3 F 0,7	E 7 F 0,7	F 4 F 0,7	VP 4 F 0,7
Objemová hmotnost [kg/m^3]	7	1192,8 ± 17,9	1181,8 ± 14,2	1223,5 ± 18,6	1174,3 ± 23,5	1275,5 ± 22,0
	28	1197,5 ± 23,8	1188,1 ± 19,6	1257,4 ± 22,1	1202,6 ± 18,0	1362,9 ± 19,1
	90	1258,9 ± 22,7	1273,2 ± 27,4	1292,1 ± 25,2	1260,6 ± 23,8	1410,6 ± 28,3
Hustota matrice [kg/m^3]	7	2544,7 ± 12,7	2535,1 ± 10,1	2564,2 ± 12,3	2531,8 ± 8,9	2529,4 ± 10,9
	28	2513,7 ± 8,7	2528,9 ± 9,3	2519,9 ± 6,2	2507,5 ± 11,4	2491,8 ± 4,9
	90	2505,4 ± 10,8	2499,1 ± 7,2	2511,7 ± 13,5	2479,9 ± 8,2	2463,7 ± 6,9
Otevřená porozita [%]	7	53,1 ± 0,9	53,4 ± 0,7	52,3 ± 1,0	53,6 ± 1,5	49,6 ± 1,3
	28	52,4 ± 1,6	53,0 ± 1,2	50,1 ± 1,5	52,0 ± 1,0	45,3 ± 1,3
	90	49,8 ± 1,4	49,1 ± 1,9	48,6 ± 1,5	49,2 ± 0,8	42,7 ± 2,0

Hodnoty mechanické odolnosti, v kombinaci s měřeným dynamickým modulem pružnosti na napěněných tělesech po 28 a 90 dnech hydratace, udává Tab. 61.

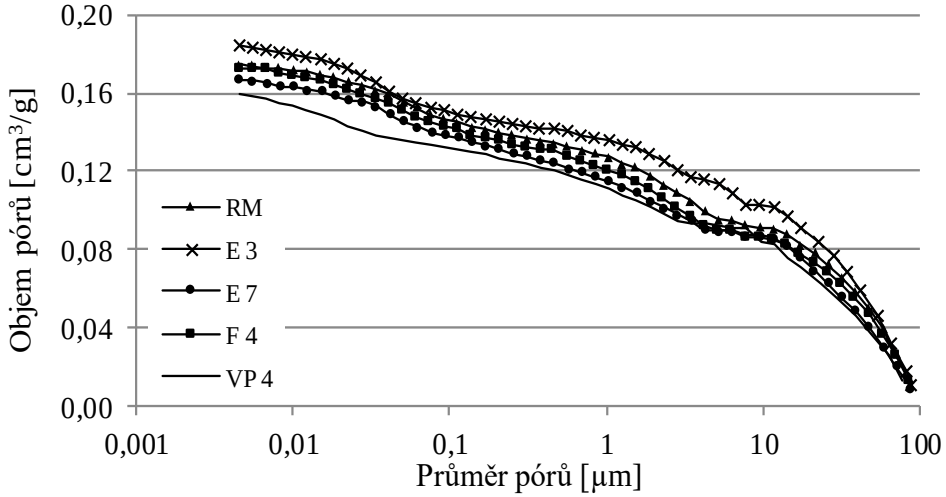
Tab. 61: Pevnostní charakteristiky a hodnoty dynamického modulu pružnosti měřené na tělesech pěnobetonů po 28 a 90 dnech

Měřená vlastnost	Doba ošetřování [dny]	Receptura				
		RM F 0,7	E 3 F 0,7	E 7 F 0,7	F 4 F 0,7	VP 4 F 0,7
Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	7	0,84 ± 0,02	0,69 ± 0,02	1,20 ± 0,03	0,67 ± 0,02	1,04 ± 0,04
	28	1,00 ± 0,03	0,83 ± 0,02	1,29 ± 0,04	0,88 ± 0,02	1,44 ± 0,04
	90	1,14 ± 0,03	1,22 ± 0,02	1,32 ± 0,04	1,03 ± 0,03	1,88 ± 0,05
Pevnost v tlaku [MPa]	7	1,15 ± 0,03	0,88 ± 0,03	1,51± 0,04	0,78 ± 0,04	1,81 ± 0,05
	28	1,50 ± 0,04	0,99 ± 0,02	1,76 ± 0,03	1,55 ± 0,04	2,85 ± 0,08
	90	1,83 ± 0,05	1,92 ± 0,05	2,10 ± 0,06	1,88 ± 0,05	4,63 ± 0,12
Dynamický modul pružnosti [GPa]	7	1,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	3,1 ± 0,1
	28	2,2 ± 0,1	2,0 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,9 ± 0,1
	90	2,6 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,1 ± 0,1	3,0 ± 0,1	5,6 ± 0,1

Díky postupující hydrataci a zrání kompozitů dochází k postupnému nárůstu pevnostních charakteristik a dynamického modulu pružnosti, přičemž hodnoty odpovídají klesajícímu charakteru otevřené porozity zatvrdlých vzorků. Výsledky zkoušek po 7 dnech ukazují nejednotný trend chování směsí. Z pohledu pozorovaných pevností v tlaku dosahují vzorky s křemelinou Eno 3 a F 4 o 23,5 a 32,2% nižší pevnosti oproti referenčnímu materiálu. Na druhou stranu, zastoupení křemeliny Eno 7 a specifické chování receptury se silikou přineslo zvýšení pevnosti v tlaku o 31,3, respektive 57,4% v porovnání s referenční maltou.

Po 28 dnech tvrdnutí byly již zaznamenány očekávané přírůstky pevností u všech typů směsí, vyjma receptury obsahující křemelinu Eno 3. Pokles pevnosti v tlaku činil výrazných 34%, vzhledem k referenčnímu stavu. Pozitivní vliv ostatních typů minerálních příměsí přinesl navýšení pevnosti v tlaku o 17,3% pro Eno7 a o výrazných 90% pro vzorky se silikou. Kompozity s křemelinou F4 dosahují, vzhledem k chybě měření, srovnatelných hodnot s referenčním napěněným materiálem. Delší, 90 denní, doba zrání měla za následek výrazný vzestup pevnosti v tlaku přesahující 4,6 MPa v případě zkušebních těles se silikou VP 4, které o více než 153% překonávají referenční stav. Přídavek křemelin Eno 3 a F 4 nepřinesl výraznější vliv a získané pevnostní charakteristiky naznačují pouze mírný vzestup. Příznivěji se projevila náhrada pojiva Enorandallem 7, u těchto vzorků byl zaznamenán 14,8% přírůstek pevnosti v tlaku oproti referenční maltě.

Určité doplnění výše popsaných parametrů a náhled na objemové zastoupení pórů v závislosti na jejich velikosti, měřené pro 28 denní kompozity, přináší kumulativní křivky naznačené na Obr. 53.



Obr. 53: Kumulativní křivky objemového zastoupení pórů v závislosti na jejich průměru stanovené pro 28 denní tělesa

Z prezentovaného grafu je nápadná tvarová podobnost křivek, nicméně objemové zastoupení pórů dle jejich velikosti se pro jednotlivé druhy napěněných materiálů liší. Na první pohled je patrné, že vzorek obsahující křemelinu Eno 3 má nejvyšší objem pórů v celé jejich průměrové škále, a v této souvislosti také nejvyšší porozitu a nejnižší hodnoty mechanické odolnosti. Protikladem je kompozit se silikou VP 4, který vykazuje nejnižší objemové zastoupení pórů o velikosti cca 0,007 – 4 µm a také větších pórů v rozmezí průměrů 10 – 50 µm. Tento typ těles také prokázal excelentní pevnostní parametry. Velice dobré vlastnosti byly odhaleny pro materiál s křemelinou Enorandall 7, jehož křivka závislosti objemového

zastoupení pórů na jejich velikosti se pohybuje v blízkosti napěněné směsi se silikou. Prezentované průběhy křivek odpovídají měřeným fyzikálním parametrům.

Veličiny, popisující jednorozměrný transport kapalné vody stanovený na zatvrdlých tělesech po 28 a 90 dnech, přibližuje Tab. 62.

Tab. 62: Transport kapalné vody

Označení	A [kg/(m^2·s$^{1/2}$)]		w_c [kg/m^3]		κ · 10^{-7} [m^2·s]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
RM F 0.7	0,35 ± 0,02	0,28 ± 0,01	495,3 ± 4,3	488,2 ± 5,0	4,95 ± 0,81	3,26 ± 0,52
E 3 F 0.7	0,51 ± 0,03	0,26 ± 0,02	487,1 ± 1,4	479,7 ± 3,9	10,8 ± 2,85	2,85 ± 0,48
E 7 F 0.7	0,27 ± 0,01	0,24 ± 0,02	475,5 ± 2,6	466,1 ± 1,8	3,18 ± 0,57	2,73 ± 0,85
F 4 F 0.7	0,35 ± 0,03	0,26 ± 0,01	493,3 ± 3,1	483,5 ± 1,6	5,03 ± 0,88	2,91 ± 0,54
VP 4 F 0.7	0,23 ± 0,02	0,10 ± 0,01	444,3 ± 1,6	440,6 ± 2,3	2,69 ± 5,00	0,51 ± 0,19

Uvedené výsledky naznačují vyšší efektivitou minerální příměsi Eno 7 a VP 4, které napomáhají vhodně snižovat porozitu napěněných materiálů a přispívají tak k redukci absorpčního součinitele. Nejvíce je patrný vliv siliky, jejíž přítomnost ve směsi redukovala absorpční koeficient z hodnoty 0,35 na 0,23 po 28 dnech a z 0,28 na velice nízkých 0,1 po 90 denním zrání zkušebních krychlí. Pozitivní výsledky byly zaznamenány rovněž pro tělesa s křemelinou Eno 7, které, v porovnání s referenčními vzorky, vykazují nižší hodnoty absorpčního koeficientu, jmenovitě o 22,9 a 14,3% po 28, respektive 90 dnech, v porovnání s referenční maltou. Mírný přínos zbylých dvou druhů křemelin byl zaznamenán až pro 90 dní ošetřovaná tělesa. Hodnoty kapilárně nasyceného obsahu vody se v důsledku vysoké porozity napěněných směsí pohybují v rozmezí cca. 440 až takřka 500 kg/m^3, což odpovídá výše uvedeným hodnotám otevřené porozity. Množství vody obsažené v kapilárách se, jak naznačují výsledky, odráží na hodnotách součinitele vlhkostní vodivosti. Ten je dle očekávání, nejnižší pro vzorky se silikou a následně pro vzorky se zastoupením křemeliny Eno 7.

Tab. 63 zobrazuje tepelně-fyzikální parametry měřené na zatvrdlých tělesech krychlí po 28 a 90 dnech tvrdnutí.

Tab. 63: Tepelně-fyzikální vlastnosti testovaných napěněných betonů

Označení	λ [W/(m·K)]		a · 10^{-6} [m^2/s]		c · 10^6 [J/(m^3·K)]	
	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní	28 dní	90 dní
RM F 0.7	0,548 ± 0,027	0,565 ± 0,023	0,359 ± 0,026	0,366 ± 0,027	1,516 ± 0,152	1,520 ± 0,153
E 3 F 0.7	0,536 ± 0,021	0,575 ± 0,033	0,351 ± 0,028	0,372 ± 0,031	1,516 ± 0,159	1,547 ± 0,154
E 7 F 0.7	0,572 ± 0,030	0,619 ± 0,029	0,362 ± 0,026	0,392 ± 0,027	1,528 ± 0,153	1,579 ± 0,159
F 4 F 0.7	0,476 ± 0,026	0,506 ± 0,025	0,322 ± 0,023	0,342 ± 0,024	1,474 ± 0,148	1,525 ± 0,153
VP 4 F 0.7	0,626 ± 0,023	0,696 ± 0,035	0,407 ± 0,030	0,430 ± 0,032	1,538 ± 0,155	1,618 ± 0,163

Modifikace struktury napěněného jemnozrnného betonu křemelinou F4 vedla ke zlepšení jeho tepelně-izolační funkce. V porovnání s referenčním stavem poklesl po 28 dnech zrání součinitel tepelné vodivosti z cca 0,55 na 0,48 W/mK, respektive z 0,57 na 0,51 W/mK po 90 dnech. Tento jev může souviset se specifickou strukturou zrn daného druhu křemeliny, který byl diskutován výše, viz kapitola 11.4.3.2. Srovnatelné hodnoty tepelné a teplotní vodivosti jako u referenčního materiálu byly pozorovány pro kompozity obohacené křemelinou Eno 3. Díky své nízké porozitě měly vzorky se silikou vysokou tepelnou vodivost a vynikaly pouze vyššími hodnotami objemové tepelné kapacity. Mírně vyšší hodnoty součinitele tepelné a teplotní vodivosti spolu s objemovou tepelnou kapacitou byly stanoveny také v případě aplikace Enorandallu 7. Výsledky odpovídají nižší prokázané porozitě zatvrdlých těles.

Získaná data odhalila pozitivní působení pucolánově aktivní křemeliny Enorandall 7, která začleněním do záměsí napomohla snížit hodnoty otevřené porozity a navýšit pevnostní charakteristiky již po 7 denním zrání zkušebních těles. Její aplikace také přispěla k omezení transportu kapalné vody, ale na druhou stranu byl zaznamenán mírný vzestup tepelné vodivosti. Výrazně pozitivnější výsledky mechanické a vlhkostní odolnosti byly pozorovány pro tělesa se silikou VP 4, které jsou podmíněny specifickým chováním směsi, doprovázené vyšší objemovou hmotností. Křemeliny Eno 3 a F 4 se neukázaly být v případě napěněných kompozitů výrazně přínosnými a zejména po krátkodobém, 7 denním, ošetřování vykazují nižší hodnoty pevností, v porovnání s referenční recepturou. Jejich významnější přínos však nebyl zaznamenán ani po 28, respektive 90 denním testování. Nicméně, aplikace příměsi F 4 napomohla zvýšit tepelně-izolační schopnost jemnozrnných napěněných betonů.

11.6.3 Porovnání vlastností vybraných hutných a napěněných směsí

Modifikace základních receptur jemně zrnitých malt s obsahem minerálních příměsí pomocí vhodné chemické přísady, v tomto případě pěnícího činidla, způsobuje výrazné strukturální změny kompozitu, které umožňují produkci výrazně materiálu se specifickými vlastnostmi a nízkou objemovou hmotností. Pro porovnání byly vybrány tři receptury základních cementových malt, jmenovitě referenční malta RM a dvojice malt s 20% objemovou náhradou cementu aktivními příměsemi křemelin Enorandall 7 (E 7/20) a F 4 (F 4/20), které byly dále modifikovány pěnotvornou přísadou v konstantním množství 0,7 ml/kg pojiva. Hodnoceny a sledovány byly jak vlastnosti čerstvých směsí, tak zatvrdlých těles po 28 dnech ošetřování ve zvolených specifických podmínkách.

Vlastnosti čerstvých směsí základních i napěněných receptur přibližuje Tab. 64.

Tab. 64: Vlastnosti čerstvých směsí základních a napěněných jemnozrnných receptur

Označení	Rozliv směsi [mm]	Doba penetrace 0,5 N/mm^2 [min]
RM	160/160 ± 5	145
E 7/20	140/140 ± 5	120
F 4/20	130/130 ± 5	110
RM F 0,7	175/175 ± 5	395
E 7 F 0,7	170/170 ± 5	515
F 4 F 0,7	165/165 ± 5	490

Zastoupení křemelin v recepturách nenapěněných směsí způsobuje výrazné snížení hodnoty rozlivu, až na hranici 130/130 (F4 /20), které je doprovázeno horší zpracovatelností směsi. Tento fenomén je způsoben vyšší hodnotou měrného povrchu křemelin v porovnání s použitým cementem. Naopak aplikací pěnotvorné přísady se zpracovatelnost čerstvých směsí výrazně zvyšuje, a i v případě receptury s křemelinou F 4, dosahuje rozliv optimální hodnoty 165/165 mm. Zaznamenané časy penetrace naznačují, že u hutných záměsí s křemelinami dochází k jejich zkrácení. Naopak z pohledu zpracovatelnosti napěněných receptur bylo pozorováno výrazné prodloužení doby penetrace, kdy hraniční hodnota 0,5 N/mm^2 byla dosažena výrazně později. Tato materiálová vlastnost je přisuzována aplikované přísadě, ta jednak vytváří v cementové matrici síť uzavřených bublin.

Hodnoty základních fyzikálních vlastností měřených po 28 shrnuje Tab. 65.

Tab. 65: Základní fyzikální parametry porovnávaných kompozitů po 28 dnech ošetřování

Označení	Objemová hmotnost [kg/m^3]	Hustota matrice [kg/m^3]	Otevřená porozita [%]
RM	2078,9 ± 24,4	2514,1 ± 15,0	17,3 ± 1,0
E 7/20	2076,8 ± 19,2	2463,3 ± 10,9	15,7 ± 0,8
F 4/20	2062,0 ± 16,3	2463,5 ± 9,9	16,3 ± 0,4
RM F 0,7	1197,5 ± 23,8	2513,7 ± 8,7	52,4 ± 1,6
E 7 F 0,7	1257,4 ± 22,1	2519,9 ± 6,2	50,1 ± 1,5
F 4 F 0,7	1202,6 ± 18,0	2507,5 ± 11,4	52,0 ± 1,0

Získaná experimentální data odhalují, že zastoupení křemelin v kompozitech vede ke snížení objemové hmotnosti i hustoty matrice, což je doprovázené poklesem porozity. Pozorované rozdíly v hodnotách porozity jsou pouze mírné, cca. 9,5% (E 7/20) a 7,5% (F 4/20) pro hutné malty a kolem 4,4% v případě napěněného kompozitu E 7 F 0,7. Při dalším pohledu je patrné,

že pěnotvorná přísada dramaticky zvyšuje hodnotu otevřené porozity (přes 50%), která je takřka 3 krát vyšší v porovnání s hutnými tělesy.

Pevnostní charakteristiky, doplněné o hodnoty dynamického modulu pružnosti, jsou prezentovány v Tab. 66.

Tab. 66: Mechanické vlastnosti a hodnoty dynamického modulu pružnosti stanovené na 28 denních tělesech trámců

Označení	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Pevnost v tlaku [MPa]	Dynamický modul pružnosti [GPa]
RM	9,6 ± 0,3	54,1 ± 0,3	30,1 ± 0,6
E 7/20	11,5 ± 0,1	61,6 ± 0,7	33,3 ± 0,5
F 4/20	10,4 ± 0,2	57,3 ± 1,3	31,4 ± 0,6
RM F 0,7	1,00 ± 0,03	1,50 ± 0,04	2,2 ± 0,1
E 7 F 0,7	1,29 ± 0,04	1,76 ± 0,03	2,4 ± 0,1
F 4 F 0,7	0,88 ± 0,02	1,55 ± 0,04	2,1 ± 0,1

Aplikace pucolánově aktivních jemně zrnitých křemelin vede u základních směsí k nárůstu mechanických parametrů, což odpovídá výše uvedeným fyzikálním vlastnostem Na první pohled je patrné, že cementové malty vykazují výrazně vyšší dosažené pevnosti v porovnání s napěněnými kompozity. Napěněné směsi však nepředstavují stavební materiál určený pro nosné konstrukce, proto jsou dosažené pevnosti těchto směsí dostačující.

Vliv užití křemeliny a napěnění na vlastnosti transportu kapalné vody jsou zřejmé z Tab. 67.

Tab. 67: Výsledky jednorozměrného transportu kapalné vody

Označení	A [kg/(m^2·s$^{1/2}$)]	w_c [kg/m^3]	$\kappa \cdot 10^{-8}$ [m^2·s]
RM	0,018 ± 0,001	189,6 ± 3,9	0,92 ± 0,02
E 7/20	0,017 ± 0,001	179,9 ± 2,8	0,82 ± 0,01
F 4/20	0,018 ± 0,001	182,4 ± 2,4	0,95 ± 0,01
RM F 0.7	0,350 ± 0,020	495,3 ± 4,3	49,5 ± 8,10
E 7 F 0.7	0,270 ± 0,010	475,5 ± 2,6	31,8 ± 5,70
F 4 F 0.7	0,350 ± 0,030	493,3 ± 3,1	50,3 ± 8,80

Modifikace receptur křemelinou, snižující porozitu zatvrdlých těles, měla za následek zachování, popřípadě mírné snížení, absorpčního součinitele a kapilárně saturovaného obsahu vody. V porovnání s hutnými materiály jsou hodnoty absorpčních koeficientů a součinitele vlhkostní vodivosti o řád vyšší. To je způsobeno specifickou vysoce porézní strukturou křemelin. Rovněž zaznamenaný kapilárně nasycený obsah vody byl cca trojnásobně vyšší.

Výhodou vylehčených kompozitů jsou zejména jejich tepelně-fyzikální vlastnosti, jak ukazuje Tab. 68.

Tab. 68: Termo-fyzikální vlastnosti testovaných hutných a napěněných kompozitů po 28 dnech

Označení	λ [W/(m·K)]	$a \cdot 10^{-6}$ [m^2/s]	$c \cdot 10^{6}$ [$J/(m^3 \cdot K)$]
RM	2,439 ± 0,131	1,308 ± 0,099	1,846 ± 0,186
E 7/20	2,317 ± 0,119	1,273 ± 0,083	1,820 ± 0,171
F 4/20	2,055 ± 0,110	1,196 ± 0,082	1,624 ± 0,172
RM F 0.7	0,548 ± 0,027	0,359 ± 0,026	1,516 ± 0,152
E 7 F 0.7	0,572 ± 0,030	0,362 ± 0,026	1,528 ± 0,153
F 4 F 0.7	0,476 ± 0,026	0,310 ± 0,023	1,475 ± 0,148

Součinitel tepelné vodivosti napěněných těles byl zhruba 5 krát nižší, než v případě referenčních hutných malt. Navíc bylo zaznamenáno, že zatvrdlá tělesa malt, obsahující oba druhy křemelin a napěněný kompozit s křemelinou F 4, měly nižší hodnoty součinitele tepelné i teplotní vodivosti, vzhledem ke svým referenčním recepturám. Tento aspekt může být přisouzen specifickým vlastnostem křemelin, jejichž zrna s uzavřenou vnitřní porézní strukturou přispívají k nižším hodnotám obou měřených parametrů [156]. Mírně vyšší hodnota součinitele tepelné vodivosti byla naměřena pro napěněné vzorky s obsahem křemeliny Eno 7. Nicméně tato tělesa mají, v porovnání s recepturou s příměsí F 4, nižší porozitu a vyšší mechanickou odolnost. Pokles objemové tepelné kapacity koresponduje se snížením hodnot objemové hmotnosti a také s vylehčením struktury kompozitů.

11.7 Hodnocení potenciální ASR

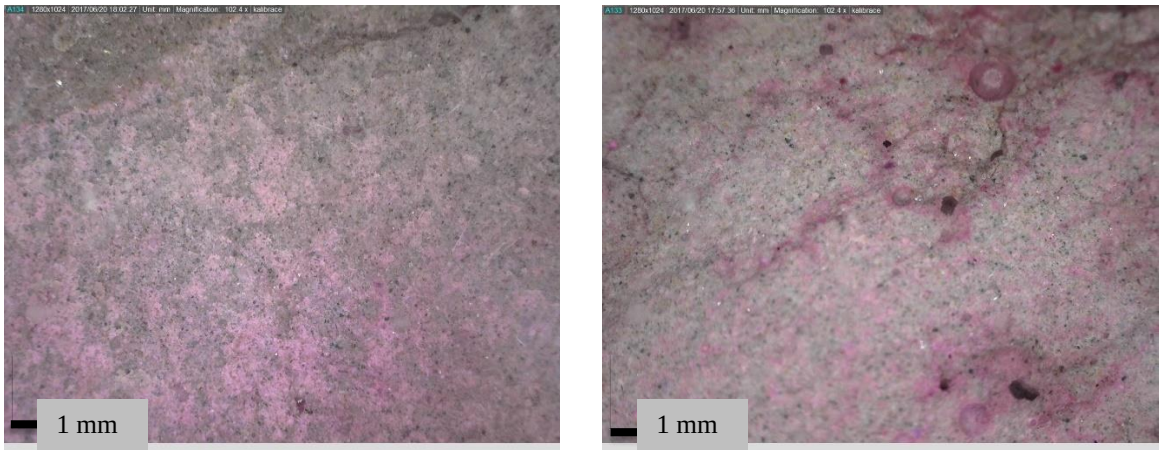
Problematika alkalicko-křemičité reakce patří stále mezi aktuální témata, jak naznačuje kapitola 9. K iniciaci této reakce je nezbytné naplnění kombinace surovin s obsahem specifických složek a podmínek prostředí. Základním předpokladem je přítomnost reaktivního kameniva, zvýšený obsah alkálií, vysoká hodnota pH a samozřejmě dostatečná vlhkost prostředí, nutná pro bobtnání křemičitých gelů.

Pro výrobu cementových kompozitů byl použit portlandský cement 42,5 R, který byl nahrazován zvolenou minerální příměsí, a navíc v případě malt bylo přidáváno těžené drobné křemičité kamenivo do velikosti zrn 2 mm. Z hlediska obsahu alkálií nepředstavuje použitý cement zvýšené riziko, neboť jeho chemická analýza prokázala hmotnostní zastoupení Na_2O a K_2O v nízké míře, 0,14 a 0,82%. Z celé škály zkoumaných materiálů nahrazujících cement byla zvýšený pozornost z hlediska možného výskytu ASR věnována zejména borokřemičitému

(MS B) a sodnovápenatému skelnému prachu (MS R). K tomuto předpokladu může přispívat také jejich větší hrubost částic, kdy střední velikost zrn odpovídá cca. 70 µm (MS B) a 90 µm (MS R), a zejména zastoupení oxidu Na_2O v množství 4,55, respektive 13,81%. Hmotnostní zastoupení K_2O je poměrně nízké, 1,09% jak pro borokřemičité sklo, tak 0,81% pro sodnovápenatý prach. Poslední složkou, která by mohla vstoupit do reakce, je drobné křemičité kamenivo. Podle prohlášení výrobce by však toto nemělo obsahovat reaktivní formy oxidu křemičitého.

K odhalení případných vzniklých gelů kyseliny křemičité byla použita rychlá kolorimetrická metoda založená na reakci křemičitého gelu s nasyceným roztokem rhodaminu B. Metodika byla popsána v kapitole 9.2.5. Roztok rhodaminu B byl aplikován na čerstvě odštípnuté úlomky trámců cementových past s 20% hmotnostní náhradou pojiva borokřemičitým a sodnovápenatým skelným prachem, které byly ošetřovány 90 dní ve vodě a poté ponechány v laboratorních podmínkách při teplotě 22 ± 1 °C a relativní vlhkosti 40 ± 5%. Dalším typem zkoumaných materiálů byly cementové malty s hmotnostní náhradou pojiva, opět oběma druhy skelných prachů, v množství 10%. Tělesa trámců byla shodně ošetřována ve vodě po dobu 90 dní a následně po ošetřování ponechána ve skladu po dobu 1 roku při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti 55 ± 5%. V dalším kroku byly trámce po dobu 2 měsíců v týdenních střídavých intervalech uloženy ve vodě nebo sušeny při teplotě 60 ± 5 °C.

Obr. 54 ukazuje dvojici snímků pořízenou optickým mikroskopem (Dino-lite, ANMO Electronic Corporation Inc.), které odhalují povrch úlomků cementových past po provedené zkoušce rhodaminem B. Po omytí povrchu vzorků pitnou vodou jsou případné křemičité gely identifikovány dle jeho růžového až fialového zbarvení.

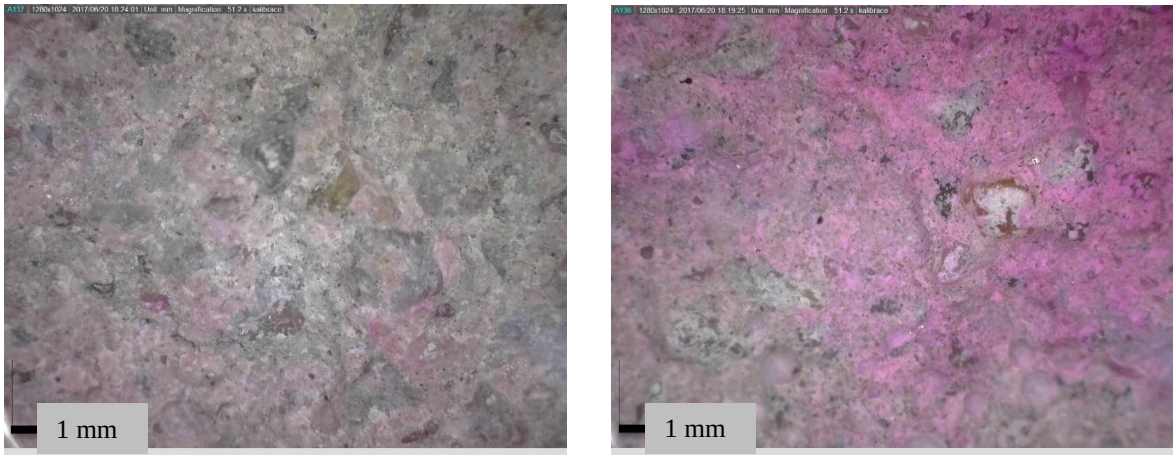


a) b)

Obr. 54: Zkouška ASR provedená na 90 denních pastách s obsahem 20 hm. %
a) borokřemičitého, b) sodnovápenatého skla

Snímek a) provedený pro pastu s borokřemičitým sklem ukazuje pouze nesouvislé světle růžové oblasti, které naznačují slabou přítomnost křemičitých gelů, které mohou vznikat zejména v mikrotrhlinách skelných zrn, vzniklých při jejich mletí [44]. Na druhém snímku (b) charakterizujícím pastu se sodnovápenatým sklem, však kromě světlé nesouvislé oblasti, je možné pozorovat i určité oblasti se sytějším až fialovým zabarvením, které odhaluje křemičité gely. Nicméně, ani v jednom případě trámcová tělesa dlouhodobě nevykazovala známky poškození.

Odhalení křemičitých gelů kolorimetrickou zkouškou na vzorcích cementových malt ukazuje Obr. 55.



a) b)

Obr. 55: Stanovení ASR na 90 denních maltových tělesech s obsahem 10 hm. %
a) borokřemičitého, b) sodnovápenatého skla

Při bližším pozorování levého snímku je patrné, že při aplikaci borokřemičitého skelného prachu, i v podmínkách střídavého smáčení a vysoušení, nebyly prakticky křemičité gely pozorovány. Naopak u vzorku s obsahem sodnovápenatého skla (snímek b) se objevují nespojité světle růžové oblasti odkazující na přítomnost malého množství křemičitého gelu. Stejně jako v předchozím případě nebyla na maltových tělesech pozorována žádná poškození doprovázená vznikem trhlin.

Pro detailnější odhalení působení alkalicko-křemičité reakce by popřípadě bylo vhodné použít kombinaci několika různých metod, to znamená rozšířit experimentální vyšetřování např. o dlouhodobou dilatometrickou metodu, případně ještě navíc aplikovat metodu odhalení gelu založenou na reakci uranyl acetátu. Vzhledem k časové náročnosti některých metod a zejména hlavnímu zaměření této práce není dále problematika ASR podrobněji zkoumána.

12 Závěr a motivace budoucího výzkumu

Aplikace aktivních minerálních příměsí do kompozitů na cementové bázi, přináší nejen vhodný způsob modifikace jejich porézní struktury zvýšenou tvorbou zejména gelových fází, ale i možnost snížení dávek cementu, které má především environmentální přínos. V tomto ohledu první část této práce zpracovávala teoretické poznatky vlivu minerálních příměsí na ovlivnění chemismu hydratačních procesů cementového pojiva. Tyto materiály mají přímý dopad nejenom na hydratační procesy, ale i na reologické chování čerstvých směsí, které také ovlivňuje kvalitu a možnosti uložení kompozitu. Určitá pozornost byla věnována vybraným druhům aktivních minerálních příměsí, z pohledu jejich přípravy (zejména jejich vhodné granulometrie), praktické aplikace a působení v cementových pastách a betonech. Chování aktivních příměsí v kompozitech je možné předpovědět za pomoci stanovení jejich pucolánové aktivity. Existuje široká škála přímých a nepřímých metod stanovení pucolánové aktivity, některé z nich byly v práci detailněji popsány. Problematika ASR patří již k dlouhodobě řešeným jevům způsobujících destrukci betonových konstrukcí. Pro její iniciaci jsou za potřebí specifické podmínky okolí, jimž je kompozit vystaven, a určité materiálové předpoklady. Některé typy minerálních příměsí jsou nejen bohaté na aktivní formy SiO_2, ale i alkalické oxidy, jež mohou tomuto negativnímu působení přispět. Vzhledem k tomu, že problémy způsobené ASR jsou nezřídka řešeny i v současnosti, pojednávala o této problematice samostatná kapitola.

Praktická část práce ve svém počátku odhalila základní materiálové vlastnosti použitých minerálních příměsí, reprezentované jejich zrnitostí, měrným povrchem a zejména pucolánovou aktivitou, jejíž hodnota předurčuje charakteristické chování příměsí v alkalickém prostředí. Počáteční experimenty s aplikací minerálních příměsí byly provedeny na cementových pastách (I. série). Byly odhaleny zásadní reologické problémy při vyšším zastoupení příměsí (obecně nad 15 hm. % v případě křemelin a již nad 5% pro koagulovanou siliku), při snaze dodržet konstantní hodnotu vodního součinitele. Nutnost navýšení vodního součinitele vedla k potřebě omezení náhrad pojiva do 20% hmotnosti. Nad tuto mez již byly náhrady značně neefektivní. Navazující experimenty realizované na cementových pastách zahrnovaly dva druhy přístupů dávkování záměsové vody. Jedním z nich byl přístup dodržující konstantní hodnotu rozlivu čerstvých past (II. série), který zabezpečoval vhodnou zpracovatelnost všech připravovaných receptur. Nicméně reologické vlastnosti past byly zabezpečeny zvyšující se hodnotou vodního součinitele (jeho značnou diverzitou), který se u vyššího zastoupení příměsí projevil vyšší porozitou zatvrdlých těles a jejich výrazně nižší mechanickou odolností. Druhý přístup upřednostňoval konstantní hodnostu vodního součinitele

(III. série). Zásadním úskalím tohoto přístupu však byla nemožná volba jednotného množství přidávané vody pro všechny typy připravovaných past. Vzhledem k různé materiálové povaze použitých minerálních příměsí, z pohledu jejich zrnitosti a zejména hodnot měrného povrchu, se hodnota „vhodného“ vodního součinitele pohybovala v rozmezí 0,3 – 0,5. Porovnáním obou přístupů, na základě indexu účinnosti, však bylo zjištěno, že vybraná skupina past s vhodně zvoleným konstantním vodním součinitelem se jevila efektivní až do obsahu minerální příměsi 20 hm. %, vzhledem k referenční receptuře. Na druhou stranu receptury s konstantním rozlivem vykazovaly dostatečnou efektivitu pouze do 10% hmotnosti.

Ze zjištěných experimentálních dat se jako nejvýhodnější jevila příměs křemeliny Enorandall 7 v množství do 10 hm. %. Tato příměs disponovala vysokou hodnotou pucolánové aktivity a nezpůsobovala výrazné zhoršení reologie čerstvých směsí, i při svém vyšším zastoupení v recepturách. Dalším testovaným materiálem byla křemelina F 4, která zřejmě zejména kvůli svému původu a odvislému specifickému chemismu, měla výrazný vliv na pH čerstvých past, který mohl způsobit přednostní tvorbu struktury zeolitického typu, jež částečně degradovala vlastnosti zatvrdlých těles. Nicméně, z pohledu tepelně technických parametrů, tento druh minerální příměsi stále představuje velice potenciální materiál.

Silika VP 4 se ukázala být jako méně efektivním materiálem, než se původně předpokládalo. V důsledku přítomnosti koagulovaných aglomerátů, které nebylo možné, s přihlédnutím na použitou techniku míchání, rozdružit v cementové pastě, se neprojevilo vysoké zastoupení jemných zrn, která by intenzivně podpořila pucolánovou reakci. Začlenění siliky do cementových past mělo navíc za následek buďto značnou ztrátu zpracovatelnosti, již v dávkách nad 5 hm. %, popřípadě nutnost vysokých přídavků záměsové vody pro zachování optimální hodnoty rozlivu čerstvých past.

Značnou nevýhodou cementových past je jejich náchylnost ke smršťování v důsledku jejich vysychání, které je doprovázeno vznikem trhlin. Ověřené receptury cementových past s vodním součinitelem 0,5 byly proto modifikovány přídavkem drobného křemičitého kameniva. Praktické experimenty provedené na maltách odhalily ztrátu zpracovatelnosti čerstvých malt při hmotnostních náhradách pojiva minerálními příměsemi již v množstvích 10%. To mělo značný dopad na hodnoty pevnostních charakteristik zatvrdlých těles, načež bylo přistoupeno k objemovým náhradám pojiva.

Malty s objemovým zastoupením příměsí byly, až na určité výjimky, dobře zpracovatelné. Nejvyšších hodnot mechanických vlastností bylo dosaženo při 5 obj. %. Se zvyšující se dávkou příměsí až do 15% včetně, docházelo k navyšování porozity zatvrdlých maltových vzorků a částečné negativní redukci ostatních charakteristik. Avšak při náhradě pojiva v množství 20% byl

zaznamenán opětný pokles porozity (nižší než v případě 5%) a zlepšení vlastností zatvrdlých malt, díky přidanému výplňovému vlivu příměsí v kombinaci v recepturách obsaženým drobným kamenivem.

Pro cementové malty bylo odhaleno příznivé chování všech tří druhů křemelin v množství zejména 5 a 20% obj., z pohledu měřených fyzikálních a pevnostních charakteristik. Směsi s koagulovanou silikou vykázaly, v porovnání s výše uvedenými, nižší hodnoty měřených parametrů, nicméně stále vyšší vzhledem k referenčnímu materiálu. Aplikace všech zmíněných typů minerálních příměsí vedla k redukci součinitele tepelné vodivosti, nejvýrazněji do objemové náhrady 15%. V tomto ohledu byl pozorován nejvýznamnější pokles pro materiály se zastoupením siliky VP 4 a křemeliny F 4.

Z důvodu potřeby vyvinutí praktického a použitelného stavebného materiálu byla základní maltová matrice s 20 % objemovým zastoupením příměsí vylehčena pěnotvornou přísadou dávkovanou v konečném množství 0,7 ml/kg pojiva, která zabezpečovala dostatečné napěnění směsi i její dobrou stabilitu. Vlastní napěnění čerstvé směsi probíhalo intenzivním mícháním v běžné normové míchačce, čímž byla eliminována nutnost použití průmyslového pěnotvorného generátoru. Experimentální pozorování prokázalo, že nejlepších užitných vlastností bylo dosaženo pro materiály se zastoupením křemeliny Enorandall 7 a siliky VP 4, které již v období po prvních 7 dnech ošetřování disponovaly velice dobrými pevnostními charakteristikami vzhledem k referenční směsi. Tělesa se silikou však byla hutnější a méně napěněná, oproti vzorkům s obsahem příměsi Eno 7. Na základě výše zmíněných pozorování byla receptura jemnozrnného napěněného betonu s křemelinou Enorandall 7 (viz Tab. 69) vybrána za optimální, s respektem ke všem sledovaným materiálovým parametrům.

Tab. 69: Receptura jemnozrnného napěněného betonu s obsahem křemeliny Enorandall 7

Složka	Zastoupení [kg/m^3]
CEM I 42,5 R	278,4
Enorandall 7	19,0
Kamenivo*	892,2
Pěnotvorná přísada	0,23
Voda	148,6

*směs kameniv PG1; 2 a 3 v hmotnostním poměru 1:1:1

Ostatní vyvinuté napěněné kompozity vynikají svými specifickými vlastnostmi. Materiál obsahující siliky VP 4 může nalézt uplatnění na více exponovaných místech, neboť dosahuje vyšší pevnosti v tlaku, přesahující hodnotu 4,6 MPa po 90 dnech. Na druhou stranu směsi modifikované křemelinou F 4 dosahovaly o cca 13% nižší hodnotou součinitele tepelné vodivosti, v porovnání s referenčním materiálem.

V konečném porovnání s hutnými kompozity napěněné materiály vynikly díky své vydatnosti, doprovázené nezanedbatelnou úsporou vstupních surovin. Dále, s přihlédnutím k jejich primárnímu účelu, disponovaly až 4 krát nižší hodnotou součinitele tepelné vodivosti, který přispívá k výraznému zlepšení jejich tepelně-izolační funkce.

Speciálně připravená zkušební tělesa cementových past a malt, s obsahem borokřemičitého a sodnovápenatého skelného prachu, byla navíc podrobena kolorimetrické analýze odhalující případný vznik a oblasti napadené ASR. Získané výsledky ani v jednom z případů neodhalily nastupující alkalicko křemičitou reakci, tudíž použití jemně drcených skelných prášků jako příměsí do cementových kompozitů nepředpokládá riziko s ohledem na jejich odolnost a trvanlivost.

Betony a kompozity s cementovým pojivem patří v současnosti mezi nejrozšířenější stavební materiály. Technologický proces výroby cementu však sebou přináší dopad na životní prostředí, v podobě nezanedbatelné produkce skleníkového plynu CO_2. Budoucí výzkum by mohl být cílen na vyvinutí užitných materiálů bez cementové pojivové složky. V této souvislosti přestavují značný potenciál geopolymerní materiály.

Literatura

[1] AYDIN, A.C. a R. GÜL. Influence of volcanic originated natural materials as additives on the setting time and some mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*. 2007, **21**(6), 1277-1281. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.02.011. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061806001103

[2] FRAGOULIS, D., M.G. STAMATAKIS, D. PAPAGEORGIOU a E. CHANIOTAKIS. The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures. *Cement and Concrete Composites*. 2005, **27**(2), 205-209. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.008. ISSN 09589465. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894650400023X

[3] SINGH, L.P., S.K. BHATTACHARYYA, S.P. SHAH, G. MISHRA a U. SHARMA. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part II: Part II. *Construction and Building Materials*. 2016, **102**(-), 943-949. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.084. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815005814

[4] MENYHART, Kathleen a Moncef KRARTI. Potential energy savings from deployment of Dynamic Insulation Materials for US residential buildings. *Building and Environment*. 2017, **114**(-), 203-218. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.12.009. ISSN 03601323. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360132316305030

[5] *Energy Performance of Buildings Directive (EPBD)*. In: . Directive 2010/31/EU of the European Parliament and of the Council of 19 May, 2010.

[6] *Energy Efficiency Directive (EED)*. In: . Directive 2012/27/EU of the European Parliament and of the Council of 25 October, 2012.

[7] BERARDI, Umberto. A cross-country comparison of the building energy consumptions and their trends. *Resources, Conservation and Recycling*. 2017, **123**(-), 230-241. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.03.014. ISSN 09213449.

Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344916300489

[8] RAMAMURTHY, K., E.K. KUNHANANDAN NAMBIAR a G. INDU SIVA RANJANI. A classification of studies on properties of foam concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2009, **31**(6), 388-396. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.04.006. ISSN 09589465. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946509000638

[9] AMRAN, Y.H., Nima FARZADNIA a A.A. ABANG ALI. Properties and applications of foamed concrete; a review. *Construction and Building Materials*. 2015, **101**(-), 990-1005. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.112. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815305328

[10] COPELAND, L., D. KANTRO a George VERBECK. Chemistry of Hydration of o Portland Cement. *Ohemistry of Cement: Proceedings of the Fonrth International Symposium*. Washington, D. C: National Bureau of Standards, 1960, **1**, 429-465.

[11] PAVLÍKOVÁ, Milena, Zbyšek PAVLÍK a Jiří HOŠEK. *Materiálové inženýrství I*. 2. Praha: Česká technika-nakladatelství ČVUT, 2011, 283 s. ISBN 978-80-01-0432-7.

[12] KUBÍK, Martin. *Modelování hydratačního tepla na betonových konstrukcích*. Praha, 2007. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze.

[13] MATYK, Tomáš. *Portlandské cementy s vápencem a portlandské směsné cementy - vlastnosti, možnosti použití*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Lenka Bodnárová.

[14] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. 2. Brno: VUTIUM, 2000, 390 s. ISBN 80-214-1647-5.

[15] NAVRÁTILOVÁ, Eva. Metody stanovení pucolánové aktivity. *Studentská vědecká konference 2012*. Ostrava: Ostravská univerzita, 2012, **1**, 107-111.

[16] AITCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vydání. Praha: Edice Betonového stavitelství, 2005, 320 s. ISBN 80-86769-39-9.

[17] FRíAS, M., M.I.Sánchez DE ROJAS a J. CABRERA. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement

mortars. *Cement and Concrete Research*. 2000, **30**(2), 209-216. DOI: http://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00231-8. ISSN 00088846.

[18] KAY, Wille. Ultra-High Performance Concrete with Compressive Strength Exceeding 150 MPa (22 ksi): A Simpler Way. *Aci materials journal*. 2011, **108**, 46-54. ISSN 0889-325X.

[19] PAPADAKIS, Vagelis. Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete. *Cement and Concrete Research*. 1999, **29**(1), 79-86. DOI: http://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00171-9. ISSN 00088846.

[20] PAPADAKIS, Vagelis. Effect of fly ash on Portland cement systems: Part I. Low-calcium fly ash: Part I. Low-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*. 1999, **29**(11), 1727-1736. DOI: http://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00153-2. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699001532

[21] PAPADAKIS, Vagelis. Effect of fly ash on Portland cement systems: Part II. High-calcium fly ash: Part II. High-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2000, **30**(10), 1647-1654. DOI: http://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00388-4. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600003884

[22] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. 1. Praha: Informační centrum ČKAIT, 2009, 344 s. ISBN 978-80-87093-75-7.

[23] ONDRÁČEK, Michal. Vliv aktivních minerálních příměsí na odolnost a trvanlivost vysokohodnotného betonu. In: *Juniorstav 2007 - 9. odborná konference doktorského studia*. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2007, s. 35 - 42. ISBN 9788021433373.

[24] ERDOğAN, Sinan, Derya ÖVER a Mustafa TOKYAY. Effect of Pozzolan Content and Fineness on Early Hydration of Interground Blended Cements. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2014, **12**(3), 101-110. DOI: 10.3151/jact.12.101.

[25] HILLS, M. The influence of clinker microstructure on grindability. *Proceedings of the 17th Annual International Conference on Cement Microscopy*. 1995, , 344-352.

[26] KASTIS, D., G. KAKALI, S. TSIVILIS a M.G. STAMATAKIS. Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite. *Cement and Concrete Research*. 2006, **36**(10), 1821-1826. DOI:

http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.005. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606001396

[27] DEGIRMENCI, Nurhayat a Arin YILMAZ. Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars. *Construction and Building Materials*. 2009, **23**(1), 284-288. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.12.008. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061807003236

[28] ERGÜN, Ali. Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*. 2011, **25**(2), 806-812. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.07.002. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810003697

[29] RAHHAL, V. a R. TALERO. Calorimetry of Portland cement with silica fume, diatomite and quartz additions. *Construction and Building Materials*. 2009, **23**(11), 3367-3374. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.06.003. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006180900213X

[30] PAVLÍKOVÁ, Milena a Martin KEPPERT. *Chemie stavebních materiálů*. Česká technika, 2009, 197 s. ISBN 978-80-01-0423-7.

[31] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. 3. Praha: Jaga, 2013. ISBN 978-80-260-4972-2.

[32] *COMERTO: Vodní sklo* [online]. b.r. [cit. 2015-04-26]. Dostupné z: http://www.vodnisklo.cz/cz/ke-stazeni

[33] PACHECO-TORGAL, Fernando, João CASTRO-GOMES a Said JALALI. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials*. 2008, **22**(7), 1315-1322. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061807000918

[34] YANG, Keun-Hyeok, Jin-Kyu SONG, Ashraf ASHOUR a Eun-Taik LEE. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Construction and Building Materials*. 2008, **22**(9), 1981-1989. DOI:

http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.003. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061807001845

[35] BUDKOVSKÝ, Jan. Vývoj dvoukomponentní výplňové směsi pro ražbu nového úseku pražského metra V A štítem TBM-EPB. *Zakládání*. 2011, **23**(2), 14-17.

[36] MARAGHECHI, Hamed, Mahsa MARAGHECHI, Farshad RAJABIPOUR a Carlo PANTANO. Pozzolanic reactivity of recycled glass powder at elevated temperatures: Reaction stoichiometry, reaction products and effect of alkali activation: Reaction stoichiometry, reaction products and effect of alkali activation. *Cement and Concrete Composites*. 2014, **53**, 105-114. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.06.015. ISSN 09589465. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946514001152

[37] AFSHINNIA, Kaveh a Prasada RANGARAJU. Influence of fineness of ground recycled glass on mitigation of alkali–silica reaction in mortars. *Construction and Building Materials*. 2015, **81**, 257-267. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.041. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815001889

[38] SHI, Caijun, Yanzhong WU, Chris RIEFLER a Hugh WANG. Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**(5), 987-993. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.015. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604002170

[39] VAITKEVIČIUS, Vitoldas, Evaldas ŠERELIS a Harald HILBIG. The effect of glass powder on the microstructure of ultra high performance concrete. *Construction and Building Materials*. 2014, **68**, 102-109. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.101. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814006035

[40] KOČOVÁ, Markéta. *Stanovení fyzikálních a mechanických vlastností cementových past s příměsí mletého skla*. Praha, 2014. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Milena Pavlíková.

[41] DU, Hongjian a Kiang TAN. Use of waste glass as sand in mortar: Part II – Alkali–silica reaction and mitigation methods: Part II – Alkali–silica reaction and mitigation methods. *Cement and Concrete Composites*. 2013, **35**(1), 118-126. DOI:

http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.029. ISSN 09589465. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946512002041

[42] SACCANI, Andrea a Maria BIGNOZZI. ASR expansion behavior of recycled glass fine aggregates in concrete. *Cement and Concrete Research*. 2010, **40**(4), 531-536. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.003. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609002439

[43] CORINALDESI, V., G. GNAPPI, G. MORICONI a A. MONTENERO. Reuse of ground waste glass as aggregate for mortars. *Waste Management*. 2005, **25**(2), 197-201. DOI: http://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.12.009. ISSN 0956053x. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X05000139

[44] SHAFAATIAN, Seyed, Alireza AKHAVAN, Hamed MARAGHECHI a Farshad RAJABIPOUR. How does fly ash mitigate alkali–silica reaction (ASR) in accelerated mortar bar test (ASTM C1567)?. *Cement and Concrete Composites*. 2013, **37**, 143-153. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.11.004. ISSN 09589465. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946512002223

[45] ICHIKAWA, Tsuneki. Alkali–silica reaction, pessimum effects and pozzolanic effect. *Cement and Concrete Research*. 2009, **39**(8), 716-726. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.004. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001331

[46] IDIR, Rachida, Martin CYR a A. TAGNIT-HAMOUN. Use of waste glass as powder and aggregate in cement-based materials. *SBEIDCO – 1st international conference on sustainable built environement infrastructures in developing countries ENSET Oran (Algeria)*. 2009, , 109–116. DOI: DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.030.

[47] NASSAR, Roz-Ud-Din a Parviz SOROUSHIAN. Strength and durability of recycled aggregate concrete containing milled glass as partial replacement for cement. *Construction and Building Materials*. 2012, **29**, 368-377. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.061. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061811006118

[48] AL-HARTHY, A.S., M. HALIM, R. TAHA a K.S. AL-JABRI. The properties of concrete made with fine dune sand. *Construction and Building Materials*. 2007, **21**(8), 1803-1808. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.053. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061806001917

[49] LI, Beixing, Guoju KE a Mingkai ZHOU. Influence of manufactured sand characteristics on strength and abrasion resistance of pavement cement concrete. *Construction and Building Materials*. 2011, **25**(10), 3849-3853. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.004. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061811001449

[50] GUETTALA, Salim a Bouzidi MEZGHICHE. Compressive strength and hydration with age of cement pastes containing dune sand powder. *Construction and Building Materials*. 2011, **25**(3), 1263-1269. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.09.026. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810004599

[51] KRONLÖF, A. Effect of very fine aggregate on concrete strength. *Materials and Structures*. 1994, **27**(1), 15-25. DOI: 10.1007/BF02472816. ISSN 18716873. Dostupné také z: http://dx.doi.org/10.1007/BF02472816

[52] CARE, S., R. LINDER, V. BAROGHEL BOUNY, F. DE LARRARD a Y. CHARONNAT. Effect of mineral additions on the properties of use of concrete – experimental design and static analysis. *LCPC: Ouvrages d'art OA 33*. 2002.

[53] BENEZET, J.C. a A. BENHASSAINE. The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder. *Powder Technology*. 1999, **103**(1), 26-29. DOI: http://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00010-8. ISSN 00325910. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591099000108

[54] LAWRENCE, Philippe, Martin CYR a Erick RINGOT. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration: Effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**(12), 1939-1947. DOI: http://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00183-2. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603001832

[55] MASSAZZA, F. a S. LEA. *Chemistry of cement and concrete: Pozzolan and pozzolanic cement*. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.

[56] ZHANG, Tongsheng, Qijun YU, Jiangxiong WEI a Pingping ZHANG. Effects of size fraction on composition and fundamental properties of Portland cement. *Construction and Building Materials*. 2011, **25**(7), 3038-3043. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.01.005. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061811000171

[57] DONATELLO, S., M. TYRER a C.R. CHEESEMAN. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*. 2010, **32**(2), 121-127. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008. ISSN 09589465. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946509001644

[58] BAREK, Jaroslav. *Vliv koloidního oxidu křemičitého na vybrané vlastnosti cementových past a malt*. Brno, 2016. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Pavla Rovnaníková.

[59] ČSN EN 196-5. *Metody zkušení cementu - Část 5: Zkoušení pucolanity pucolánových cementů*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011.

[60] QUARCIONI, V., F. CHOTOLI, A. COELHO a M. CINCOTTO. Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. *Ibracon Structures and Materials Journal*. 2015, **1**, 68-76. DOI: 10.1590/S1983-41952015000100002.

[61] PONTES, J., A. SANTOS SILVA a P. FARIA. Evaluation of pozzolanic reactivity of artificial pozzolans. *Materials Science Forum*. 2012, **720**(1), 433-438. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.433.

[62] ČSN EN 196-2. *Metody zkoušení cementu - Část 2: Chemický rozbor cementu*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.

[63] TASHIMA, M., L. SORIANO, J. MONZÓ a M. BORRACHERO. New method to assess the pozzolanic reactivity of mineral admixtures by means of pH and electrical conductivity measurements in lime:pozzolan suspensions. *Materiales de Construcción*. 2014, **64**, 1-12. DOI: 10.3989/mc.2014.00914.

[64] PAYÁ, J, J MONZÓ, M.V BORRACHERO, A MELLADO a L.M ORDOñEZ. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. *Cement and Concrete Research*. 2001, **31**(2), 227-231. DOI:

http://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00466-X. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460000466X

[65] SINTHAWORN, Suppachai a Pichai NIMITYONGSKUL. Quick monitoring of pozzolanic reactivity of waste ashes. *Waste Management*. 2009, **29**(5), 1526-1531. DOI: http://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.010. ISSN 0956053x. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X08003899

[66] BENTZ, D., DUR&AACUTE, A. N-HERRERA a D. GALVEZ-MORENO. *Comparison of ASTM C311 Strength Activity Index Testing versus Testing Based on Constant Volumetric Proportions*. 2012.

[67] ALTWAIR, N., S. HASHIM a M. JOHARI. Strength Activity Index and Microstructural Characteristics of Treated Palm Oil Fuel Ash. *International Journal of Civil & Environmental Engineering*. 2011, **11**, 85-92. ISSN 115905-7676.

[68] ČSN 72 2072-1. *Popílek pro stavební účely - Část 1: Popílek jako aktivní složka maltovin*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.

[69] ČSN EN 450-1. *Popílek do betonu - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.

[70] ČSN EN 196-1. *Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti*. Praha: Český normalizační institut, 2005.

[71] FERRARIS, Chaira. Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report. *Journal of Research of the National Institute of Standarts and Technolodgy*. 1999, **105**(4), 461-478.

[72] KOSÁR, Petr. *Reologie v technologii anorganických pojiv*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Martin Zmrzlý.

[73] QIAN, Ye a Shiho KAWASHIMA. Use of creep recovery protocol to measure static yield stress and structural rebuilding of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2016, **90**, 73-79. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.09.005. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616304306

[74] ROUSSEL, Nicolas. A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications: Theory, validation and applications. *Cement and Concrete Research*. 2006, **36**(10), 1797-1806. DOI:

http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.025. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606001657

[75] ROUSSEL, N., G. OVARLEZ, S. GARRAULT a C. BRUMAUD. The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2012, **42**(1), 148-157. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.004. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611002353

[76] JARNY, S., N. ROUSSEL, S. RODTS, F. BERTRAND, R. LE ROY a P. COUSSOT. Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**(10), 1873-1881. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.009. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884605001195

[77] ČSN 72 1026. *Laboratorní stanovení smykové pevnosti zemin vrtulkovou zkouškou*. Praha: Federální úřad pro normalizaci a měření, 1992.

[78] ASSAAD, Joseph, Jacques HARB a Yara MAALOUF. Effect of vane configuration on yield stress measurements of cement pastes. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2016, **230**, 31-42. DOI: http://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2016.01.002. ISSN 03770257. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0377025716000057

[79] ASSAAD, Joseph, Jacques HARB a Yara MAALOUF. Measurement of yield stress of cement pastes using the direct shear test. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2014, **214**, 18-27. DOI: http://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2014.10.009. ISSN 03770257. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0377025714001979

[80] ALDERMAN, N.J., G.H. MEETEN a J.D. SHERWOOD. Vane rheometry of bentonite gels. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 1991, **39**(3), 291-310. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257(91)80019-G. ISSN 03770257. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037702579180019G

[81] JOHNSON, Robert a Medhat SHEHATA. The efficacy of accelerated test methods to evaluate Alkali Silica Reactivity of Recycled Concrete Aggregates. *Construction and Building Materials*. 2016, **112**, 518-528. DOI:

http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.155. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816302148

[82] BÉRUBÉ, Marc-Andre. The mineralogical and petrographic analysis of concrete aggregates. *JOM*. 2001, **53**(12), 45-47. DOI: 10.1007/s11837-001-0014-y. ISSN 15431851. Dostupné také z: http://dx.doi.org/10.1007/s11837-001-0014-y

[83] DIAMOND, Sidney. Alkali silica reactions — Some paradoxes. *Cement and Concrete Composites*. 1997, **19**(5), 391-401. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(97)00004-8. ISSN 09589465. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946597000048

[84] ČSN EN 206. *Beton - Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebníctví, 2014.

[85] DENT GLASSER, L.S. a N. KATAOKA. The chemistry of 'alkali-aggregate' reaction. *Cement and Concrete Research*. 1981, **11**(1), 1-9. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(81)90003-X. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888468190003X

[86] SEIDLOVÁ, Zuzana. *Porovnání makro- a mikroskopických projevů alkalicko-křemičité reakce v cementobetonovém krytu vozovek*. Praha, 2010. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce Richard Přikryl.

[87] DOVE, P. a J. ICENHOWER. Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity: an analog for waste disposal media. *Glass scientific research*. 1997, **9**(34), 237-255.

[88] BLAKE, R.E. a L.M. WALTER. Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70–80°C and near-neutral pH: effects of organic acids and NaCl: effects of organic acids and NaCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1999, **63**(13–14), 2043-2059. DOI: http://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00072-1. ISSN 00167037. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703799000721

[89] BULTEEL, D., N. RAFAï, P. DEGRUGILLIERS a E. GARCIA-DIAZ. Petrography study on altered flint aggregate by alkali–silica reaction. *Materials Characterization*. 2004, **53**(2–4), 141-154. DOI: http://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.08.004. ISSN 10445803. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580304001706

[90] GARCIA-DIAZ, E., J. RICHE, D. BULTEEL a C. VERNET. Mechanism of damage for the alkali–silica reaction. *Cement and Concrete Research*. 2006, **36**(2), 395-400. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.06.003. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460500150X

[91] CHATTERJI, S. Chemistry of alkali–silica reaction and testing of aggregates. *Cement and Concrete Composites*. 2005, **27**(7–8), 788-795. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.03.005. ISSN 09589465. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946505000387

[92] FERNANDES, Isabel, Fernando NORONHA a Madalena TELES. Microscopic analysis of alkali–aggregate reaction products in a 50-year-old concrete. *Materials Characterization*. 2004, **53**(2–4), 295-306. DOI: http://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.08.005. ISSN 10445803. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580304001718

[93] TP 137. *Vyloučení alkalické reakce kameniva v betonu na stavbách pozemních komunikací*. 2. Praha: Ministerstvo dopravy Ředitelství silnic a dálnic ČR, 2003.

[94] ČSN 72 1153. *Petrografický rozbor přírodního stavebního kamene*. Praha: Český normalizační institut, 1983.

[95] ČSN 72 1179. *Stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi*. Praha: Český normalizační institut, 1967.

[96] STARK, D., B. MORGAN a P. OKAMOTO. Eliminating or Minimizing Alkali-Silica Reactivity. *1. Washington: National Academy of Sciences*. 1993. ISSN 0-309-05603-9.

[97] STARK, D. *The handbook for the identification of alkali-silica reactivity in highway structures*. 1. Washington: National Research Council, 1991. ISBN 00604444.

[98] STARK, D. THE MOISTURE CONDITION OF FIELD CONCRETE EXHIBITING ALKALI-SILICA REACTIVITY. In: *Durability of concrete - second international conference*. 2. Montreal: American Concrete Institute, 1991, s. 973-987.

[99] GUTHRIE, George a J.William CAREY. A simple environmentally friendly, and chemically specific method for the identification and evaluation of the alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*. 1997, **27**(9), 1407-1417. DOI:

http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00123-3. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884697001233

[100] CASTRO, Nélia a Børge WIGUM. Assessment of the potential alkali-reactivity of aggregates for concrete by image analysis petrography. *Cement and Concrete Research*. 2012, **42**(12), 1635-1644. DOI: http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.08.009. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612001871

[101] SHEHATA, Medhat a Michael THOMAS. The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali–silica reaction. *Cement and Concrete Research*. 2000, **30**(7), 1063-1072. DOI: http://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00283-0. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600002830

[102] AFSHINNIA, Kaveh a Amir POURSAEE. The potential of ground clay brick to mitigate Alkali–Silica Reaction in mortar prepared with highly reactive aggregate. *Construction and Building Materials*. 2015, **95**, 164-170. DOI: http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.155. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815301793

[103] ČSN 73 0540-2. *Tepelná ochrana budov - Část 2: Požadavky*. Praha. 2: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011.

[104] ČSN EN ISO 11885. *Jakost vod - Stanovení vybraných prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)*. Praha: Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.

[105] ČSN 72 0101. *Základní postup rozboru silikátů - Rozklady*. Praha: Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.

[106] BOGUE, R. Calculation of the Compounds in Portland Cement. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1929, **1**(4), 192-197. DOI: 10.1021/ac50068a006.

[107] NF P 18-513. *Pozzolanic addition for concrete – Metakaolin: Definiton, specification and conformity criteria*. Paris: Association Francaise de Normalisation, 2009.

[108] RITEVELD, H. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Crystalloghraphica*. b.r., **22**, 151-152. DOI: 10.1107/s0365110x67000234.

[109] OWAID, Haider, Roszilah HAMID a Mohd TAHA. *A review of sustainable supplementary cementitious materials as an alternative to all-portland cement mortar and concrete*. 2012, **6**, 287 s.

[110] ČSN EN 1015-1. *Zkušební metody malt pro zdivo -Část 1: Stanovení zrnitosti (sítovým rozborem)*. 2. Praha: Český normalizační institut, 1999.

[111] ČSN EN 1015-3. *Zkušební metody malt pro zdivo - Část 3: Stanovení konzistence čerstvé malty (s použitím střásacího stolku)*. Praha: Český normalizační institut, 2000.

[112] ČSN EN 12390-1. *Zkoušení ztvrdlého betonu - Část 1: Tvar, rozměry a jiné požadavky na zkušební tělesa a formy*. Praha: Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.

[113] PUGH, RJ. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. *Advances in Colloid and Interface Science*. YKI – Ytkemiska institutet, 1996, **64**, 67-142. ISSN 00018686. Dostupné také z: http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:ri:diva-26280

[114] ČSN EN 196-6. *Metody zkoušení cementu – Část 6: Stanovení jemnosti mletí*. Praha: Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010.

[115] *Infračervená spektroskopie* [online]. b.r. [cit. 2017-05-12]. Dostupné z: https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf

[116] ČSN EN 1015-10. *Zkušební metody malt pro zdivo - Část 10: Stanovení objemové hmotnosti suché zatvrdlé malty*. Praha: Český normalizační institut, 2000.

[117] ČSN EN 12457-2. *Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 2: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním)*. Praha: Český normalizační institut, 2003.

[118] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KOUŽEK a W. PABST. *Zařízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály*. Praha: Studijní materiál VŠCHT, 2012.

[119] OZAWA, Takeo. Thermal analysis - review and prospect. *Thermochemica Acta*. 2000, **335**, 35-42.

[120] CHENG, Stephen, Christopher LI, Bret CALHOUN, Lei ZHU a William ZHOU. Thermal analyses: the next two decades. *Thermochimica Acta*. 2000, (355), 59-68.

[121] OKUBO, Nobuaki. *Measuring Crystal Water in Hydrates by Thermogravimetry: Engineering Application*. 1. Tokyo, 1993. Dostupné také z: http://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_063e.pdf

[122] *In Slide Share* [online]. b.r. [cit. 2016-05-31]. Dostupné z: http://www.slideshare.net/KalsoomMohammed/thermogravimetry-analysis-tga

[123] ČSN EN 196 - 3+A1. *Metody zkoušení cementu – Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti*. Praha: Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.

[124] ČSN 73 1332 + Z1. *Stanovení tuhnutí betonu*. Praha: Český normalizační institut, 2003.

[125] ČSN EN 12504-5. *Zkouška betonu - část 4: Stanovení rychlosti šíření ultrazvukového impulsu*. Praha: Český normalizační institut, 2006.

[126] SKRBEK, Břetislav. Použití ultrazvuku k hodnocení jakosti litinových výrobků. *Slévárenství: Vady odlitků z metalurgického hlediska*. 2006, **9**, 334-339. ISSN 0037-6825.

[127] ČSN EN 1015-11. *Zkušební metody malt pro zdivo - Část 11: Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku*. Praha: Český normalizační institut, 2000.

[128] ČSN EN 1015-18. *Zkušební metody malt pro zdivo - Část 18: Stanovení koeficientu kapilární absorpce vody v zatvrdlé maltě*. Praha: Český normalizační institut, 2003.

[129] FERNÁNDEZ-CARRASCO, L., D. TORRENS-MARTÍN, L. MORALES a S. MARTÍNEZ-RAMÍREZ. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology: Chapter 19 Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials book edited by Theophile Theophanides*. 2. InTech, 2012. ISBN 978-953-51-0537-4.

[130] ILIA, Ioanna, Michael STAMATAKIS a Theodora PERRAKI. Mineralogy and technical properties of clayey diatomites from north and central Greece. *Central European Journal of Geosciences*. 2009, **1**(4), 393-403. DOI: 10.2478/v10085-009-0034-3. ISSN 18961517. Dostupné také z: http://dx.doi.org/10.2478/v10085-009-0034-3

[131] SWANN, G. a S. PATWARDHAN. Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for assessing biogenic silica sample purity in geochemical

analyses and palaeoenvironmental research. *Clim. Past*. Copernicus Publications, 2011, **7**(1), 65-74. DOI: 10.5194/cp-7-65-2011. ISSN 18149332. Dostupné také z: http://www.clim-past.net/7/65/2011/

[132] GARTNER, Ellis a Donald MACPHEE. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. *Cement and Concrete Research*. 2011, **41**(7), 736-749. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.006. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611000822

[133] POKORNÝ, Jaroslav, Martina ZÁLESKÁ, Milena PAVLÍKOVÁ, Pavla ROVNANÍKOVÁ a Zbyšek PAVLÍK. Properties of Cement Paste with Incorporated Sodium Silicate. In: *Key Engineering Materials*. 677: Trans Tech Publications, 2016, s. 133-137. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.677.133. ISSN 1662-9795.

[134] BARTUŠKA, Miloslav. *Vady skla*. 1. Praha: PRÁH, 2001. ISBN 80-7252-043-1.

[135] SCHWARZ, Nathan, Hieu CAM a Narayanan NEITHALATH. Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash. *Cement and Concrete Composites*. 2008, **30**(6), 486-496. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.02.001. ISSN 09589465. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946508000176

[136] KAMALI, Mahsa a Ali GHAHREMANINEZHAD. Effect of glass powders on the mechanical and durability properties of cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2015, **98**(-), 407-416. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.010. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181500687X

[137] FERRARIS, Chiara, Karthik OBLA a Russell HILL. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*. 2001, **31**(2), 245-255. DOI: https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00454-3. ISSN 0008-8846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600004543

[138] LANGE, F., H. MÖRTEL a V. RUDERT. Dense packing of cement pastes and resulting consequences on mortar properties. *Cement and Concrete Research*. 1997, **27**(10), 1481-1488. DOI: https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00189-0. ISSN 0008-8846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884697001890

[139] MANSOUR, S., M. ABADLIA, K. BEKKOUR a I. MESSAOUDENE. Improvement of Rheological behaviour of Cement Pastes by Incorporating Metakaolin. *European Journal of Scientific Research*. 2010, **42**(3), 442-452. ISSN 1450-216X.

[140] MIDNESS, S., J. YOUNG a D. DARWIN. *Concrete*. 2. U.S.A.: Pearson Education, Inc. Upper Saddle River, 2003. ISBN 0130646326.

[141] VARSHNEY, A., S. GOHIL, B.A. CHALKE, R.D. BAPAT, S. MAZUMDER, S. BHATTACHARZA a S. GHOSH. Rheology of hydrating cement paste: Crossover between two aging processes. *Cement and Concreate Research.* 2017, **95**, 226-231. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.02.034.

[142] DUFFY, J. a M. INGRAM. Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society, 1971, **93**(24), 6448-6454. DOI: 10.1021/ja00753a019. ISSN 00027863. Dostupné také z: http://dx.doi.org/10.1021/ja00753a019

[143] DUFFY, J. Relationship between Cationic Charge, Coordination Number, and Polarizability in Oxidic Materials. *The Journal of Physical Chemistry B*. American Chemical Society, 2004, **108**(37), 14137-14141. DOI: 10.1021/jp040330w. ISSN 15206106. Dostupné také z: http://dx.doi.org/10.1021/jp040330w

[144] SAIKIA, B. a G. PARTHASARATHY. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *J. Mod. Phys.* 2010, **1**, 206-210. DOI: 10.4236/jmp.2010.14031.

[145] HUGHES, Trevor, Claire METHVEN, Timothy JONES, Sarah PELHAM, Philip FLETCHER a Christopher HALL. Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy. *Advanced Cement Based Materials*. 1995, **2**(3), 91-104. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/1065-7355(94)00031-X. ISSN 10657355. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/106573559400031X

[146] RICHARD, Thierry, Lionel MERCURY, François POULET a Louis D'HENDECOURT. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy as a tool to characterise water in adsorption/confinement situations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, **304**(1), 125-136. DOI:

https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.036. ISSN 00219797. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979706007533

[147] TREZZA, M.A a A.E LAVAT. Analysis of the system 3CaO·Al2O3–CaSO4·2H2O–CaCO3–H2O by FT-IR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*. 2001, **31**(6), 869-872. DOI: https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00502-6. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005026

[148] SILVA, D.A., H.R. ROMAN a P.J.P. GLEIZE. Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2002, **32**(9), 1383-1390. DOI: https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00805-0. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602008050

[149] HORGNIES, M., J. CHEN a C. BOUILLON. Overview About The Use Of Fourier Transform Infrared Spectroscopy To Study Cementitious Materials. *WIT Transactions on Engineering Sciences*. 2013, **77**(12), 251-262. DOI: 10.2495/MC130221.

[150] DELGADO, A., R. PAROLI a J. BEAUDOIN. Comparison of IR techniques for the characterization of construction cement minerals and hydrated products. *Applied Spectroscopy*. 1996, **50**(8), 970-976. ISSN 00037028.

[151] LIANG, Tong a Yang NANRU. Hydration products of calcium aluminoferrite in the presence of gypsum. *Cement and Concrete Research*. 1994, **24**(1), 150-158. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(94)90096-5. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884694900965

[152] LOTHENBACH, Barbara, Karen SCRIVENER a R.D. HOOTON. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 2011, **41**(12), 1244-1256. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610002632

[153] WILD, S., J.M. KHATIB a A. JONES. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cement and Concrete Research*. 1996, **26**(10), 1537-1544. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(96)00148-2. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884696001482

[154] MALHOTRA, V. a N. CARINO. *HANDBOOK ON NONDESTRUCTIVE TESTING OF CONCRETE*. 1. USA: CRC Press LLC, 2004. ISBN ISBN 9780849314858.

[155] KIM, Yun-Yong, Kwang-Myung LEE, Jin-Wook BANG a Seung-Jun KWON. Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014, , 1-11. DOI: 10.1155/2014/273460.

[156] POSI, Patcharapol, Surasit LERTNIMOOLCHAI, Vanchai SATA a Prinya CHINDAPRASIRT. Pressed lightweight concrete containing calcined diatomite aggregate. *Construction and Building Materials*. 2013, **47**(-), 896-901. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.094. ISSN 09500618. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813004923

Seznam obrázků

Obr. 1: Ukázka portlanditu ze snímku elektronového mikroskopu [12] 8
Obr. 2: Vliv měrného povrchu cementu na jeho hydrataci [24] 14
Obr. 3: Zaplnění prostorů mezi zrny cementu křemičitým úletem [16] 17
Obr. 4: Vliv pucolánu na vývoj hydratačního tepla v cementových kompozitech [28] 26
Obr. 5: Ukázka diagramu s izotermou nasycenosti při 40°C pro křemelinu F4 zastoupenou v množství 5 – 30% hmotnosti 28
Obr. 6: Ukázka uspořádání experimentu se záznamem změny elektrické vodivosti [63] 31
Obr. 7: Binghamův model pro kapaliny [71] 37
Obr. 8: Křivky znázorňující chování Nenewtonských látek [71] 37
Obr. 9: Toková křivka cementové pasty s hysterezí [72] 38
Obr. 10: Interpretace tixotropního chování cementových materiálů [74] 38
Obr. 11: Ukázka tokového chování tixotropních látek [76] 40
Obr. 12: Interpretace kritické deformace iniciující počáteční tok [76] 41
Obr. 13: Detekce toku na konci elastického režimu [76] 41
Obr. 14: Proporcionální poměry aparatury [79] 43
Obr. 15: Beton postižený ASR – odlišná barva cementového tmelu na hranici zrn kameniva [82] 44
Obr. 16: Zrnitostní rozbor směsi kameniv PG 1; 2 a 3 v hmotnostním poměru 1:1:1 57
Obr. 17: Stanovení konzistence čerstvé směsi setřásacím stolkem 66
Obr. 18: Zkušební tělesa trámců 40 x 40 x 160 mm 67
Obr. 19: Blainův přístroj (vlevo) a přístroj Sorptomatic 1990 (vpravo) 71
Obr. 20: Laserový analyzátor částic Analyssete 22 72
Obr. 21: FTIR spektromert (vlevo), detailní pohled na rameno (vpravo) 73
Obr. 22: Schéma přístroje Pycnomatic ATC 75
Obr. 23: TGA-DSC přístroj Labsys Evo 77
Obr. 24: Automatický Vicatův přístroj (vlevo), penetromert s ovládací a zaznamenávací ústřednou 79
Obr. 25: Haake Viscotester E 80
Obr. 26: Přístroje Pascal 140 a 440, složený skleněný dilatometr ve stojanu 82
Obr. 27: Ukázka praktického měření ultrazvukovou metodou 83
Obr. 28: Záznam měření ultrazvukovým impulzním přístrojem 83
Obr. 29: Zkouška v tahu za ohybu – porušení křehkým lomem 84

Obr. 30: Zkouška pevnosti v tlaku 85
Obr. 31: Ukázka měření přístroje Isomet 2114 s plošnou sondou 87
Obr. 32: Uspořádání experimentu jednorozměrného transportu vody 88
Obr. 33: Distribuce velikosti částic pro CEM I 42,5 R Radotín a křemeliny Enorandall 3 a 7, F4 Borovany a koagulovanou siliku VP 4. 90
Obr. 34: Distribuce velikosti částic pro CEM I 42,5 R Radotín, borokřemičitý (MS-B) a sodnovápenatý skelný prach (MS-R, křemenný prach (DP) 90
Obr. 35: Distribuce velikosti částic pro CEM I 42,5 R Radotín, a roztoky vodních skel Bindzil 1430 a Levasil N200 90
Obr. 36: FTIR spektra použitých surovin: a) CEM I 42,5 R, b) křemeliny 92
Obr. 37: Kumulativní křivky objemu pórů v závislosti na jejich distribuci měřené pro pasty po 90 dnech vytvrzování 102
Obr. 38: Distribuce velikosti pórů 90 denních past 104
Obr. 39: Objemové zastoupení pórů dle jejich velikosti stanovené na cementových pastách po 90 dnech hydratace 107
Obr. 40: Spotřeba portlanditu měřená po 28 dnech ošetřování ve vodě 108
Obr. 41: Vývoj aktuální viskozity cementových past s v/p = 0,5 110
Obr. 42: Snímek zrn (SEM) křemelin: Enorandall 7 (vlevo); F4 Borovany (vpravo) (Labtech s.r.o., Brno) 110
Obr. 43: Vývoj teploty čerstvých směsí s konstantním v/p = 0,5 111
Obr. 44: Kalorimetrické křivky zkoušených směsí: a) během 30 min, b) během 30 hodin... 112
Obr. 45: IR analýza hydratačního procesu: a) RP, b) E 3/10, c)E 7/10, d) F 4/10 115
Obr. 46: Distribuce velikosti pórů v závislosti na jejich průměru měřené na pastách po 90 dnech hydratace 119
Obr. 47: IR spektra vyšetřovaných past po 90 dnech tvrdnutí 120
Obr. 48: Vývoj pevností v tlaku po 90 dnech hydratace pro pasty I. série 122
Obr. 49: Vývoj pevnosti v tlaku po 90 dnech hydratace pro pasty II. série 122
Obr. 50: Závislost objemového zastoupení pórů vzhledem k jejich průměru měřená na 28 denních tělesech s 20 obj. % příměsí 129
Obr. 51: Snímek částic koagulované siliky VP 4 z elektronového mikroskopu 131
Obr. 52: Snímky struktury zatvrdlých pěnobetonů s obsahem pěnotvorné přísady a) 5,0 ml/kg, b) 0,6 ml/kg pojiva 135
Obr. 53: Kumulativní křivky objemového zastoupení pórů v závislosti na jejich průměru stanovené pro 28 denní tělesa 138

Obr. 54: Zkouška ASR provedená na 90 denních pastách s obsahem 20 hm. % a) borokřemičitého, b) sodnovápenatého skla 144
Obr. 55: Stanovení ASR na 90 denních maltových tělesech s obsahem 10 hm. % a) borokřemičitého, b) sodnovápenatého skla 145

Seznam tabulek

Tab. 1: Závislost vzniklých produktů hydratace na poměru C_3A a sádrovce [12]..... 9
Tab. 2: Ukázka typického složení křemičitých úletů [16] 16
Tab. 3: Příklad chemického složení křemeliny [27] 18
Tab. 4: Ukázka složení a vybraných fyzikálních vlastností sodného vodního skla [32] 19
Tab. 5: Receptura výplňového stříkaného betonu [35] 20
Tab. 6: Ukázka chemického složení borokřemičitého skla (A) a sodnovápenatého skla (B) [39; 40]..... 21
Tab. 7: Příklad chemického složení pouštního písku použitého v cementových kompozitech [51] 24
Tab. 8: Zrnitost normalizovaného písku (institut) [70] 33
Tab. 9: Vztahy spojující viskozitu a koncentraci suspenzí – cementové pasty [71]..... 35
Tab. 10: Vztahy spojující smykové napětí a smykovou rychlost [71] 35
Tab. 11: Ukázka možného rozdělení hornin podle reaktivnosti s alkáliemi [93]..... 48
Tab. 12: Zastoupení slínkových minerálů v CEM I 42,5 R 55
Tab. 13: Chemické a fázové složení siliky VP 4, křemelin Enorandall 3 a 7, F4 Borovany, skelného prachu MS-B a MS-R porovnané s použitým typem cementu 55
Tab. 14: Materiálové charakteristiky siliky VP 4, křemelin Enorandall 3 a 7, F4 Borovany, skelného prachu MS-B a MS-R a CEM I..... 55
Tab. 15: Základní materiálové charakteristiky koloidních roztoků Bindzil 1430 a Levasil N200 56
Tab. 16: XRD analýza křemelin (Labtech s.r.o.,Brno) 56
Tab. 17: Složení cementových past a hodnoty rozlivu pro I. sérii receptur..... 58
Tab. 18: Složení cementových past s obsahem práškových pucolánů a konstantní hodnotou rozlivu 60
Tab. 19: Receptury cementových past se zastoupením koloidních roztoků kyseliny křemičité 61
Tab. 20: Pasty s konstantním vodním součinitelem a zastoupením skelného prachu..... 61
Tab. 21: Složení cementových past s konstantní hodnotou vodního součinitele 0,5 62
Tab. 22: Složení cementových malt s hmotnostními náhradami pojiva 63
Tab. 23: Složení cementových malt s objemovými náhradami pojiva 64
Tab. 24: Receptury počátečních napěněných jemnozrnných směsí..... 65
Tab. 25: Složení konečných receptur napěněných jemnozrnných směsí 65

Tab. 26: Distribuce velikosti částic 92
Tab. 27: Přiřazení hlavních absorpčních skupin CEM I 42,5 R Radotín v pevné fázi, užito Gaussova rozdělení skupin [129] 93
Tab. 28: Přiřazení hlavních absorpčních skupin testovaných křemelin, užito Gaussova rozdělení skupin [130] 93
Tab. 29: Hodnoty pH stanovené na výluzích vstupních materiálů 94
Tab. 30: Vlastnosti čerstvých cementových past – I. série 95
Tab. 31: Základní materiálové charakteristiky cementových past – I. série 96
Tab. 32: Pevnostní charakteristiky a dynamické moduly pružnosti cementových past – I. série 97
Tab. 33: Vlastnosti čerstvých cementových past s konstantní hodnotou rozlivu 99
Tab. 34: Základní materiálové parametry stanovené na cementových pastách s konstantní hodnotou rozlivu po 28 a 90 dnech 100
Tab. 35: Pevnostní charakteristiky a hodnoty dynamického modulu pružnosti měřené na cementových pastách s konstantní hodnotou rozlivu po 28 a 90 dnech hydratace 101
Tab. 36: Vlastnosti čerstvých past s obsahem koloidních křemičitých roztoků 102
Tab. 37: Materiálové charakteristiky stanovené na zatvrdlých tělesech stáří 28 a 90 dní 103
Tab. 38: Hodnoty dynamického modulu pružnosti a pevností měřených na trámcových tělesech cementových past 104
Tab. 39: Vlastnosti stanovené na čerstvých pastách s v/p = 0,3 105
Tab. 40: Základní materiálové charakteristiky stanovené na zatvrdlých pastách s v/p = 0,3 106
Tab. 41: Pevnostní charakteristiky a hodnoty dynamického modulu pružnosti receptur s obsahem skelného prachu 106
Tab. 42: Vlastnosti čerstvých past s v/p = 0,5 109
Tab. 43: Množství vyvinutého hydratačního tepla zkoušených směsí stanovené k hmotnosti cementu 112
Tab. 44: XRD analýza hydratovaných past s obsahem křemelin (Labtech s.r.o., Brno) 113
Tab. 45: Přiřazení hlavních absorpčních skupin hydratačních produktů 115
Tab. 46: Základní materiálové vlastnosti cementových past po 28 a 90 dnech hydratace 117
Tab. 47: Pevnostní charakteristiky a hodnoty dynamického modulu pružnosti stanovené na zkoušených pastách 118
Tab. 48: Vlastnosti čerstvých cementových past s konstantním rozlivem a vodním součinitelem 121
Tab. 49: Hodnoty rozlivu čerstvých malt s hmotnostní náhradou pojiva 124

Tab. 50: Fyzikální vlastnosti stanovené na zatvrdlých maltových tělesech po 28 a 90 dnech 124
Tab. 51: Hodnoty mechanické odolnosti zatvrdlých malt s hmotnostní náhradou cementu.. 125
Tab. 52: Vlastnosti čerstvých maltových směsí s objemovými náhradami pojiva 126
Tab. 53: Základní fyzikální vlastnosti měřené na zkoušených kompozitech po 28 a 90 dnech 127
Tab. 54: Pevnostní charakteristiky malt s obsahem objemové náhrady pojiva 128
Tab. 55: Charakteristiky transportu kapalné vody stanovené na vyvinutých recepturách..... 130
Tab. 56: Tepelně-fyzikální vlastnosti měřené na maltových tělesech po 28 a 90 dnech tvrdnutí 131
Tab. 57: Vlastnosti čerstvých směsí pěnobetonů v závislosti na množství přidaného pěnícího činidla 133
Tab. 58: Hodnoty suché objemové hmotnosti a pevnostních charakteristik stanovené na zatvrdlých tělesech po 7 a 28 dnech tvrdnutí 133
Tab. 59: Vlastnosti čerstvých směsí pěnobetonů s obsahem pěnotvorné přísady 0,7 ml/kg pojiva..... 136
Tab. 60: Základní fyzikální vlastnosti napěněných jemnozrnných betonů 137
Tab. 61: Pevnostní charakteristiky a hodnoty dynamického modulu pružnosti měřené na tělesech pěnobetonů po 28 a 90 dnech 137
Tab. 62: Transport kapalné vody..... 139
Tab. 63: Tepelně-fyzikální vlastnosti testovaných napěněných betonů..... 139
Tab. 64: Vlastnosti čerstvých směsí základních a napěněných jemnozrnných receptur..... 141
Tab. 65: Základní fyzikální parametry porovnávaných kompozitů po 28 dnech ošetřování . 141
Tab. 66: Mechanické vlastnosti a hodnoty dynamického modulu pružnosti stanovené na 28 denních tělesech trámců 142
Tab. 67: Výsledky jednorozměrného transportu kapalné vody..... 142
Tab. 68: Termo-fyzikální vlastnosti testovaných hutných a napěněných kompozitů po 28 dnech 143
Tab. 69: Receptura jemnozrnného napěněného betonu s obsahem křemeliny Enorandall 7 . 148

Seznam publikovaných příspěvků v rámci řešeného projektu

[1] KOČOVÁ, M., J. POKORNÝ, M. PAVLÍKOVÁ a Z. PAVLÍK. Physical and Mechanical Properties of Cement Pastes with Blended Binder Containing Fine Milled Glass. In: *7th International Conference on Building Materials*. Zurich: Trans Tech Publications, 2015, s. 71-76. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.824.71. ISBN 978-3-03835-509-0. ISSN 0255-5476.

[2] POKORNÝ, J., M. ZÁLESKÁ, M. PAVLÍKOVÁ, P. ROVNANÍKOVÁ a Z. PAVLÍK. Properties of Cement Paste with Incorporated Sodium Silicate. In: *Special Concrete and Composites 2015*. Zurich: Trans Tech Publications, 2016, s. 133-137. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.677.133. ISBN 978-3-03835-579-3. ISSN 1013-9826.

[3] POKORNÝ, J., M. PAVLÍKOVÁ, M. ZÁLESKÁ, Z. PAVLÍK a P. ROVNANÍKOVÁ. Coagulated silica - a-SiO_2 admixture in cement paste. In: *THERMOPHYSICS 2016: 21ST INTERNATIONAL MEETING*. Melville: AIP Conference Proceeding, 2016, s. 1-6. DOI: 10.1063/1.4955254. ISBN 978-0-7354-1410-5. ISSN 0094-243X.

[4] POKORNÝ, J., M. PAVLÍKOVÁ, I. MEDVEĎ, Z. PAVLÍK, J. ZAHÁLKOVÁ a P. ROVNANÍKOVÁ. Influence of various amount of diatomaceous earth used as cement substitute on mechanical properties of cement paste. In: *PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUMERICAL ANALYSIS AND APPLIED MATHEMATICS 2014*. 1738. New York: AIP Conference Proceedings, 2016, s. 1-4. DOI: 10.1063/1.4952067. ISBN 978-0-7354-1392-4. ISSN 0094-243X.

[5] POKORNÝ, J., M. PAVLÍKOVÁ, V. TYDLITÁT, L. SCHEINHERROVÁ, P. ROVNANÍKOVÁ a Z. PAVLÍK. The use of glass powder as a partial Portland cement replacement. In: *Proceedings of International Conference on Numerical Analysis and Applied Mathematics 2016*. 1863. New York: AIP Conference Proceedings, 2017, s. 1-4. DOI: 10.1063/1.4992329. ISBN 978-0-7354-1538-6. ISSN 1551-7616.