

**České vysoké učení technické v Praze**

**Fakulta stavební**

**Czech Technical University in Prague**

**Faculty of Civil Engineering**

**doc. Ing. Milena Pavlíková, Ph.D.**

**Fyzikální a chemická charakterizace vlivu minerálních příměsí na  
vlastnosti cementových a vápenných past a malt**

**Physical and Chemical Characterization of Mineral Admixtures  
Influence on Properties of Cement and Lime Plasters and Mortars**

## **Summary**

The usage of mineral admixtures in the composition of cement- and lime-based composite materials follows basic trends of current building industry, focused on a production of high quality materials with limited harmful environmental effects. These materials are characterized by advanced utility properties and durability, whereas their production requires lower volume of non-renewable natural resources and reduces the amount of greenhouse gasses emission. The mineral admixtures affect the properties of both of the fresh and hardened pastes and mortars. These phenomena are generally connected with their particle size, which is related to admixtures reactivity and batch water amount. On the other hand, also chemical composition of mineral admixtures plays an important role, especially the active amorphous phase content. The materials containing active forms of silicates and aluminosilicates on the submicroscopic level are usually used to improve strength and durability properties of cement and lime composite materials. These mineral admixtures can be applied in blended binders, or added into the composite mixture as an affective replacement of Portland cement or lime.

This lecture gives overview on currently used popular mineral admixtures, which are mixed into the cement and lime composite materials, and methods for admixtures characterisation. The main part of this work is focused on a study of the influence of mineral admixtures on the physical and chemical properties of cement and lime pastes and mortars.

## **Souhrn**

Používání minerálních příměsí ve složení cementových a vápenných kompozitů sleduje jeden z základních trendů současného stavebního průmyslu, kterým je požadavek na produkci vysoce kvalitních materiálů, jejichž výroba je doprovázena sníženou zátěží životního prostředí. Takovéto materiály se vyznačují vysokými užitnými vlastnostmi a vykazují vyšší trvanlivost, jejich výroba je charakteristická snížením spotřeby vyčerpateľných přírodních zdrojů a omezením produkce plynů, které se podílejí na tvorbě skleníkového efektu. Minerální příměsí ovlivňují vlastnosti cementových a vápenných past a malt jak v čerstvém, tak zatvrdlém stavu. Tyto fenomény souvisí na jedné straně s velikostí částic, která je úzce spjata s reaktivitou a s množstvím spotřebované záměsové vody, na druhou stranu hraje důležitou roli rovněž chemické složení minerálních příměsí, zejména z hlediska obsahu aktivní amorfní fáze. Materiály obsahující aktivní formy křemičitanů a hlinitanů na submikroskopické úrovni jsou běžně aplikovány pro zvýšení pevnostních a trvanlivostních charakteristik cementových a vápenných kompozitů. Tyto minerální příměsí mohou být použity přímo ve směsných pojivech, nebo přidány samostatně do kompozitní směsi, kde mohou efektivně nahradit část portlandského cementu či vápna.

Tato přednáška poskytuje přehled v současné době nejčastěji používaných minerálních příměsí do cementových a vápenných kompozitních materiálů a metod pro charakterizaci těchto příměsí. Podstatná část přednášky je věnována studiu vlivu minerálních příměsí na fyzikální a chemické vlastnosti cementových a vápenných past a malt.

**Klíčová slova**

Cement, pasta, malta, kompozitní materiály, minerální příměsi, pucolánová aktivita, hydratace, mechanické vlastnosti, odolnost.

**Keywords**

Cement, paste, mortar, composite materials, mineral admixtures, pozzolana activity, hydration, mechanical properties, durability.

## Obsah

Summary .....	2
Souhrn .....	3
Klíčová slova .....	4
Keywords .....	4
1. Úvod .....	6
2. Rozdělení minerálních příměsí .....	8
2.1 Latentně hydraulické příměsí .....	9
2.2 Pucolánově aktivní příměsí .....	9
3. Charakterizace minerálních příměsí .....	14
3.1 Chemická a strukturní analýza .....	14
3.2 Fyzikálně – chemická analýza .....	16
3.3 Stanovení pucolánové aktivity .....	17
4. Chemická charakterizace vlivu minerálních příměsí .....	21
4.1 Hydratace a tvrdnutí cementu a vápna .....	21
4.2 Vliv příměsí na hydrataci cementu a vápna .....	25
5. Fyzikální charakterizace vlivu minerálních příměsí .....	28
5.1 Změna pórové struktury .....	29
5.2 Vliv na zpracovatelnost a mechanické vlastnosti .....	29
5.3 Vliv na odolnost a trvanlivost .....	32
6. Závěry a trendy budoucího výzkumu .....	36
Literatura .....	37
Poděkování .....	41

## **Motto:**

**NON FASCES NEC OPEC, SOLA ARTIS SCEPTRA PERMANENT.**

*Ani světská moc, ani bohatství, jen žezlo vědy přetrvá věky.*

*(z epitafu Tychona de Brahe, autorem Jakub Typotius)*

## **1. Úvod**

Malta je považována za nejstarší uměle připravenou stavební hmotu. Nejprve Egypťané používali směs páleného sádrovce, pískového nánosu z Nilu a drceného vápence. Velký rozmach malt různorodého složení nastal v římském období, stavěly se mosty, akvadukty, silnice, kanalizační stoky atd. Tradice přípravy se přenášela jako výrobní tajemství stavitelských rodů. Používání minerálních přísad má své historické i praktické opodstatnění. Obrovský umělý přístav v Caesareji, z let 22 – 10 př. n. l., byl jedním z nejodvážnějších inženýrských výkonů starověkého světa. Analýza dochovaných základů, zdí a hrází objevila velmi vyspělou technologii a beton, složený z hydraulického vápna, nebo vzdušného vápna a sopečného popela z oblasti Pozzuoly u Neapole [1]. Poměr jednoho dílu vápna a dvou dílů popílku doporučil Vitruvius ve svém díle „De Architectura libri decem“, které sepsal kolem roku 27 př. n. l. Nicméně, jak sám píše, čerpal ze znalostí řeckých stavitelů, kteří navázali na technické dovednosti Egypťanů a Peršanů s nepatrným vlivem orientální kultury přes Mezopotámii a středomořské civilizace.

Stav praktických znalostí a názorů na vápno a hydraulické malty může být odvozen z publikací Belidora. Využití vysokopecní strusky pro výrobu pojiva si dal již roku 1728 patentovat Angličan John Payne. V pol. 19. století se začal vyrábět struskový cement. John Smeaton roku 1756 připravil beton výborně tvrdnoucí pod vodou a postavil z něj maják v Eddystone u Plymouthu na Cornwallském pobřeží. Tento umělý kámen na bázi „římského cementu“ se barvou podobal stavebnímu kameni z okolí města Portland, který byl považovaný za nejjakostnější. Odtud později dostal křemičitanový cement přívlastek „portlandský“.

V roce 1780 vydal Dr. B. Higgins knihu „Experimenty a pozorování zlepšení složení a aplikace vápenných tmelů a příprava vápna“. Kromě toho se zasloužil o popularitu malt na vodní bázi, dostal patent na vodní tmel, poprvé použil dva druhy písku a kostní popel, jako prevenci vzniku trhlin a ke zvýšení plasticity a pevnostní odolnost [2].

Jedním z hlavních trendů současného stavitelství je poptávka po vysoce kvalitních stavebních materiálech, jakým je např. vysokohodnotný beton (HPC). Vysokohodnotný beton se vyznačuje vysokými pevnostmi, odolností proti pronikání vody a solí, mrazuvzdorností atd. Takovýchto vlastností dosahují betony díky minerálním příměsím, jako je popílek, křemičité úlety, metakaolin a další. V poslední době se např. testují kompozitní materiály s nahrazením až 20 % portlandského cementu metakaolinem, avšak vzhledem k ceně se ukazuje jako optimální množství náhrada 10-15 % hmotnosti cementu<sup>LV1</sup>.

Jako velice výhodné se jeví přidávat minerální příměsi do vápenného pojiva. Rozsáhlý průzkum omítek historických budov vedl ke zjištění, že i na našem území se používaly různorodé minerální příměsi, např. vápenná moučka, kostní popel, drcený či mletý keramický střep, jemně drcené sklo, či různé druhy strusek [3]. Takto modifikované omítky<sup>LV2</sup> vykazují vyšší životnost a odolnost vůči působení vlhkosti a agresivních roztoků v porovnání s čistě vápennými omítkami [4, 5].

---

<sup>LV1</sup> T. Brtník, M. Pavlíková: Využití metakaolinu jako alternativního silikátového pojiva do betonu, 8. Konference Technologie Betonu, (2009).

<sup>LV2</sup> R. Pernicová, M. Pavlíková, Z. Pavlík, R. Černý: Vliv metakaolinu na mechanické, tepelné a vlhkostní vlastnosti vápenných omítek, Metakaolin 2007, Brno: VUT FAST (2007), 70-77.

## 2. Rozdělení minerálních příměsí

Příměsí jsou pevné jemné práškové látky, přidávané do čerstvých cementových a vápenných záměsí za účelem zlepšení některých vlastností či získání materiálů speciálních vlastností. Příměsí je možné rozdělit do dvou skupin:

- I. typu (inertní): tyto příměsí se používají k dosažení hutnější struktury, ke zkvalitnění reologických vlastností a zlepšení zpracovatelnosti čerstvé směsi, popř. hmotu zabarví [2]. Mezi nejčastěji aplikované inertní příměsí patří kamenná moučka, kamenné odprašky a různé práškové barevné pigmenty. Jejich přítomnost v záměsí vyžaduje zvýšení množství záměsové vody, aby došlo k dostatečnému smočení povrchu zrn.
- II. typu (aktivní): jedná se o látky, které vzhledem ke svému složení zvyšují chemicko-fyzikální aktivitu při hydrataci pojiva. Aktivní příměsí se dělí na látky latentně hydraulické a hydraulické a látky pucolánově aktivní. Jako latentně hydraulické se označují anorganické látky, např. amorfni vysokopeční struska, jejichž hydraulické vlastnosti se vyvolají až přidáním aktivátorů<sup>LV3</sup>. Dle povahy se aktivátory dělí na alkalické (pH > 7) a síranové, jež vedou k tvorbě ettringitu. Hydraulicky aktivní jsou anorganické látky, které samy netuhnou ani netvrdnou, ale obsahují amorfni křemičitany a hlinitokřemičitany.

---

<sup>LV3</sup> E. Vejmelková, M. Pavlíková, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, High performance concrete containing lower slag amount: A complex view of mechanical and durability properties. Construction and Building Materials, 23/6 (2009), 2237-2245.



## 2.1 Latentně hydraulické příměsi

Mletá vysokopecní struska, která se užívá jednak do směsných struskoportlandských cementů, jako náhrada portlandského cementu v kompozitních materiálech, či jako samostatné pojivo v alkalicky aktivovaných záměsích, je vedlejším produktem hutnického průmyslu při vysokopecním zpracování kovů, zejména surového železa. Struska se vyznačuje konstantním chemickým složením a vysokým podílem amorfní fáze, vznikající při rychlém zchlazení vodou hned na výstupu z pece. Dobře vyhašená struska má světle žlutou, béžovou nebo šedou barvu. Hydraulická hodnota granulované strusky závisí na jejím mineralogickém složení, kvalita se vyjadřuje modulem zásaditosti a indexem F dle Keila [1]. Struska musí obsahovat dostatečné množství CaO, aby modul zásaditosti  $M_z > 1$ . Hlavními mineralogickými složkami strusek jsou melilit  $((Ca,Na,K)_2(Mg,Fe^{II},Fe^{III}Al)(SiAl)_2O_7)$ , belit ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S), bredegit ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>S), akermanit (C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>), sulfidy, olivíny atd. Kromě alkalické aktivace, je možné u kyselejších strusek využít kyselou aktivaci např. roztokem síranu či chloridu [1]. Jako latentně hydraulická příměs může být použit také např. popílek ze spalování komunálního odpadu<sup>LV4</sup>.

## 2.2 Pucolánově aktivní příměsi

Jako pucolány se označují práškovité křemičité materiály (obsahující reaktivní formy oxidu křemičitého, křemičitanů a hlinitokřemičitanů), jež se samy nechovají jako hydraulická pojiva, ale získávají jejich charakter již za normální teploty po smíchání s pojivem obsahujícím hydroxid vápenatý za použití vody. Tato vlastnost se označuje jako „pucolánová aktivita“ [6]. Pucolány se dělí dle původu na přírodní a umělé.

*Přírodními pucolány* jsou obecně vzato látky sopečného původu nebo sedimentární horniny s daným chemicko-mineralogickým složením. Mezi přírodní pucolány se řadí takové horniny a zeminy, které pro použití stačí vysušit při teplotě 150°C a jemně semlít.

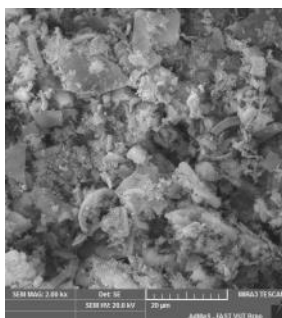
---

<sup>LV4</sup> M. Pavlíková, R. Černý: Effect of Fly Ash on Properties of Cement and Lime Based Composites. Proceedings of the 2008 World Sustainable Building Conference. Balnarring, Victoria: ASN Events Pty Ltd (2008), 2282-2287.

Mezi nejznámější zdroje patří ložiska vulkanického popela z Latia severně od Říma a z Kampanie západně od Neapole, santorínské zeminy z Řecka, rýnský a bavorský tras v Německu, ryolitická pemza v USA [2]. Podobné vulkanické materiály, které se dají použít jako pucolány, se vyskytují v jihovýchodní Francii, ve Španělsku, na Kanárských a Azorských ostrovech, na Novém Zélandu a v Japonsku.

Dále se do této skupiny řadí sedimenty s vysokým obsahem reaktivního oxidu křemičitého, např. zeolity a rozsivkové zeminy tzv. křemeliny<sup>LV5</sup>.

Rozsivkové zeminy se skládají zejména z amorfního oxidu křemičitého, jež je tvořen schránkami rozsivek, což jsou jednobuněčné, a různých podílů jílu, jako jejich znečištění. Naleziště jsou v mnoha zemích, např. Kanada, Německo, Alžírsko, Dánsko (nazývaná jako moler), USA (Kalifornie), v Čechách (okolí Borovan a Trhových Svin), Francie (Ardeny- hornina nazývaná gaize) (Obr.1).



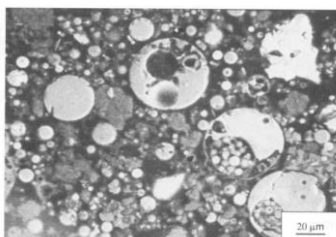
Obr. 1 Snímek struktury křemeliny z okolí Borovan (Foto P. Bayer).

---

<sup>LV5</sup> J. Pokorný, M. Pavlíková, I. Medveď, Z. Pavlík, J. Zahálková, P. Rovnaníková and R. Černý: Influence of Various Amount of Diatomaceous Earth Used as Cement Substitute on Mechanical Properties of Cement Paste. Proceedings of the International Conference on Numerical Analysis and Applied Mathematics (ICNAAM-2015). New York: AIP Conference Proceedings (2015).

*Umělé pucolány* jsou materiály získané jako odpadní produkty z různých výrobních procesů, nebo nejčastěji tepelně upravené přírodní suroviny. Tyto materiály mají buď vhodné mineralogické složení a zrnitost, např. popílky, křemičitý úlet, popel vzniklý spalováním organických materiálů a odpadů<sup>L<sup>V</sup>6,7</sup>, nebo je potřeba je aktivovat vypálením, např. kaly z čističek odpadních vod, kaolín, či namletím, např. mletý cihelný a skleněný střeš<sup>L<sup>V</sup>8,9</sup>.

Popílky se zachycují v elektrostatických či mechanických odlučovačích v uhelných elektrárnách. Pucolánové vlastnosti tohoto materiálu objevil Davis a jeho spolupracovníci v roce 1937. Popílky bohaté na SiO<sub>2</sub> jsou složeny z kulovitých částic skloviny, které jsou zčásti duté a uvnitř obsahují drobnější kulová zrna (Obr. 2) [7]. Jejich chemické složení je velice proměnlivé.



Obr.2 Snímek struktury popílku [7].

Norma ASTM rozlišuje dvě třídy vysokoteplotních elektrárenských popílků dle obsahu hydraulických oxidů a CaO, popílek typu F (do 10 % CaO) a typu C (nad 20 % CaO), který vykazuje hydraulické vlastnosti bez použití aktivátoru.

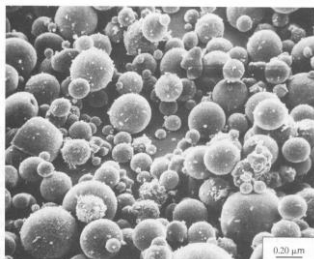
<sup>L<sup>V</sup>6</sup> M. Keppert, P. Reiterman, Z. Pavlík, M. Pavlíková, M. Jerman, R. Černý, Municipal solid waste incineration ashes and their potential for partial replacement of Portland cement and fine aggregates in concrete. *Cement Wapno Beton*, 15/4 (2010), 187–193.

<sup>L<sup>V</sup>7</sup> Z. Pavlík, M. Pavlíková, J. Fořt, M. Záleská, I. Medved', et al., Application of thermally treated sewage sludge in blended cements. *Advances in Applied Materials and Electronics Engineering III*. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications, (2014), 191-194.

<sup>L<sup>V</sup>8</sup> M. Pavlíková, P. Volfová, M. Keppert, Z. Pavlík, Monitoring of the Effect of Fine-Ground Ceramics Admixture on the Hydration Process of Cement Paste. *Proceedings of the 5th International Building Physics Conference*. Kyoto: Kyoto University (2012), 171-175.

<sup>L<sup>V</sup>9</sup> M. Kočová, J. Pokorný, M. Pavlíková, Z. Pavlík, Physical and Mechanical Properties of Cement Pastes with Blended Binder Containing Fine Milled Glass. *7th International Conference on Building Materials*. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications, (2015), 71-76.

Křemičitý úlet (mikrosilika) vzniká v podobě kondenzované páry oxidu křemičitého jako vedlejší produkt zachycovaný v čistíčkách odpadních plynů při výrobě krystalického křemiku nebo ferosilicia v elektrických obloukových pecích. Plyný oxid křemičitý vznikající při redukcí křemene reaguje se vzduchem za vzniku oxidu křemičitého, jenž kondenzuje v podobě velmi malých kulovitých částic typicky o průměru 20-500 nm (Obr.3) [8].



Obr.3 Snímek struktury mikrosiliky [8].

Tyto částice obsahují 87 až 99 hm. %  $\text{SiO}_2$  v podobě rentgenoamorfni fáze. První zmínky o možnosti použití křemičitých úletů se datují do 40. let 20. století, počátkem 80. let začal systematický výzkum využití a přínosu křemičitých úletů ve výrobě cementových kompozitů. Křemičité úlety mají světle až tmavě šedou barvu a dodávají se ve formě jemného prášku (objemová hmotnost 130 – 430  $\text{kg/m}^3$ ), suspenze (objemová hmotnost 1300 – 1400  $\text{kg/m}^3$ ) či granulované směsi s vodou a trochou cementu (objemová hmotnost 400 – 700  $\text{kg/m}^3$ ). Pucolánová aktivita křemičitého úletu je závislá na výrobním procesu. Vzhledem k jeho jemnozrnnosti a velkému měrnému povrchu je potřeba větší množství záměsové vody. Z tohoto důvodu se používá křemičitý úlet do 10 hm.% cementu s nutným použitím plastifikačních přísad k reologické úpravě směsi<sup>LV10</sup>.

Nanosilika je syntetická kyselina křemičitá s podílem a- $\text{SiO}_2$  více než 99 hm. % a velikostí pevných částic 1 až 50 nm. Extrémně vysoký měrný povrch zajišťuje vynikající reaktivitu. Dodává se suchá ve formě sbalků nebo jako koloidní disperze.

---

<sup>LV10</sup> M. Jiríčková, E. Mňahončáková, P. Padevět, R. Černý: Základní mechanické, tepelné a vlhkostní parametry vysokohodnotného betonu. Stavební obzor 14/5, (2005), 144-149.

Mezi pálené jíly s vysokou pucolánovou aktivitou patří metakaolin, vznikající kalcinací kaolinu s vysokým obsahem kaolinitu ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) při teplotách 600 °C – 900 °C s izotermní výdrží 1 až 4 hodiny, kdy se uvolňuje strukturní voda ve formě vodní páry a dochází k dehydroxylaci. Dochází ke zborcení krystalové struktury, tím získávají jílové minerály pucolánovou aktivitu<sup>LV11</sup>. Vzniklý metakaolinit je rentgenoamorfni fází se silně pórovitou strukturou, jež je stabilní pouze v teplotním intervalu 600-900 °C [9].

Cihelná moučka se obdrží semletím rozbitých, většinou slabě pálených cihel, tzn. vypalovací teplotu pod 1000 °C. Bylo prokázáno, že aktivními složkami jsou amorfni  $\text{SiO}_2$ , amorfni hlinitokřemičitany<sup>LV12</sup>.

Spalováním rostlinných odpadů se produkuje popel, který může obsahovat až 90 hm. %  $\text{SiO}_2$ . Při spalování pod 600 °C vzniká oxid křemičitý v převážně amorfni formě s vysokou pucolánovou aktivitou. Při vysokých teplotách spalování se vyskytují krystalické modifikace oxidu křemičitého (cristobalit a tridymit), které pucolánovou aktivitu značně snižují [10]. V současnosti jsou zkoumány možnosti uplatnění popele tabákový, z rýžových slupek, z palmového a bambusového listí apod.

Jako velice perspektivní zdroj aktivní minerální příměsi se jeví popílek získaný spalováním kalů z čistíček odpadních vod<sup>LV13</sup>. Kaly jsou odpady téměř homogenního složení, které jsou produkovány v množství přibližně 70–90 g/člověka za den [11]. Kal se nejprve vysuší při 425 – 760 °C, poté probíhá samotné vysokoteplotní spalování, okolo 925 °C, a následuje zchlazení. Moderní spalovny pracují při teplotách okolo 800 °C.

---

<sup>LV11</sup> M. Pavlíková, T. Brtník, M. Keppert, R. Černý: Effect of Metakaolin as Partial Portland-Cement Replacement on Properties of High Performance Mortars. Cement Wapno Beton 14/3 (2009) 113-122.

<sup>LV12</sup> M. Pavlíková, P. Volfová, Z. Pavlík, M. Keppert, R. Černý: Effect of Fine-Ground Ceramics Admixture on the Hydration Process of Cement Paste. World Academy of Science, Engineering and Technology 6/3 (2012) 521-524.

<sup>LV13</sup> Z. Pavlík, J. Fořt, M. Záleská, M. Pavlíková, A. Trník, I. Medved, M. Keppert, P. G. Koutsoukos, and R. Černý: Sewage sludge thermally treated at 700 °C: Characterization and application in blended cements. Journal of Cleaner Production (2015), v tisku.

### 3. Charakterizace minerálních příměsí

Minerální příměsí se mohou charakterizovat chemicky, strukturně a fyzikálně-chemicky, přičemž všechny tyto parametry se promítají zásadním způsobem do vlastností konečného produktu v příslušné aplikaci, nebo již v průběhu zpracování záměsí. Vzhledem k velkému měrnému povrchu práškových částic se v tekuté záměsí uplatňuje adsorpce, vzniká elektrokinetický náboj jednotlivých částic, a tím je pak ovlivněna stabilita a reologické vlastnosti systému. Chemická charakterizace spočívá v uvedení oxidického složení příměsí. Strukturní analýza poskytuje informaci o počtu krystalických fází, o podílu amorfni a krystalické fáze, popř. její krystalové struktuře. Mezi základní fyzikálně-chemické parametry patří velikost částic a jejich distribuce, měrný povrch, hustota atd.

Míra reaktivity určité suroviny, vyjadřující schopnost a snadnost její reakce s dalšími reakčními komponentami v záměsí, např. pucolánová aktivita, je pak jakýmsi komplexním pohledem, závislým na řadě uvedených charakteristik [12].

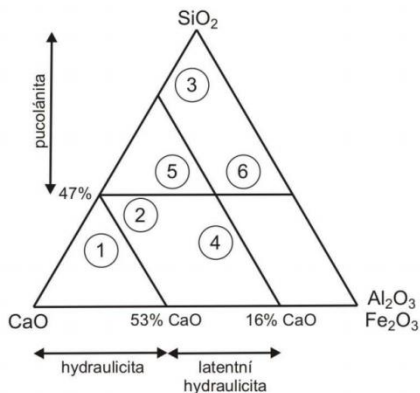
#### 3.1 Chemická a strukturní analýza

Oxidické složení minerálních příměsí se určuje pomocí rentgenové fluorescenční analýzy (XRF), termogravimetrické analýzy (TGA), či klasickým chemickým rozborem. V souladu s požadavky ASTM C 618-91 je doporučováno, aby celkový obsah hydraulických oxidů ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) v pucolánech byl 70 hm. % a obsah aktivního  $\text{SiO}_2$  nejméně 25 hm.% [13]. Obr. 4 představuje fázový diagram s vyznačenou polohou pucolánově aktivních materiálů.

Tab. 1 uvádí chemické složení vybraných minerálních příměsí, metakaolinu Mefisto K 05 (MK05)<sup>LV14</sup>, drceného cihelného střepu (CS)<sup>LV11</sup>, mletého skla (MS)<sup>LV8</sup>, křemeliny (Eno7)<sup>LV5</sup>, mikrosiliky (SF)<sup>LV10</sup>, popílku z kalu z čistírny odpadních vod (GR)<sup>LV13</sup> a černouhelného popílku (FA)<sup>LV15</sup>, získané s využitím metody rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF), která slouží ke kvalitativní a kvantitativní elementární analýze prvků.

<sup>LV14</sup> M. Záleská, M. Pavlíková, Z. Pavlík: Classification of a-SiO<sub>2</sub> Rich Materials. 7th International Conference on Building Materials. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications (2015) 33-38.

<sup>LV15</sup> E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaniková, M. Ondráček, Sedlmajer, R. Černý: Fly ash influence on the properties of high performance concrete. Cement, wapno, beton 13/4 (2009) 189-204



Obr.4: Pozice hydraulických a purolánových látek ve fázovém diagramu CaO – SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 1 – portlandské cementy, 2 – vysokopecní cementy, 3 – křemičité úlety (silika), 4 – popílký bohaté na CaO, 5 – popílký bohaté na SiO<sub>2</sub>, 6 – purolánové popílký [14].

Tab. 1 Chemické složení vybraných minerálních příměsí.

Příměs	Složení [hm. %]							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
MK05	59	38	0,7	0,5	0,2	0,4	-	0,8
CS	51	20	6	0,8	11,5	4,5	1,3	3,2
MS	79	3	0,2	-	-	-	4,6	1,1
Eno7	83	4	4	0,6	0,6	0,3	0,2	0,4
SF	96	0,7	0,3	-	0,3	0,5	0,3	0,6
GR	23	9	5,6	1	25	5,3	4,6	1,5
FA	50	25	7	-	4	2,7	0,7	2,8

Tab. 2 prezentuje zastoupení krystalické a amorfní fáze SiO<sub>2</sub> vybraných minerálních příměsí, metakaolinu MefistoK05 (MK05)<sup>LV14</sup>, drceného cihelného střeput (CS)<sup>LV11</sup>, mletého skla (MS)<sup>LV8</sup>, křemeliny (Eno7)<sup>LV5</sup>, mikrosiliky (SF)<sup>LV10</sup>, popílký z kalu z čistírny odpadních vod (GR)<sup>LV13</sup> a černouhelného popílký (FA)<sup>LV15</sup>, stanovené na základě analýzy pomocí rentgenová difrakční analýzy (XRD), která umožňuje identifikovat krystalické látký a jejich fáze. Pokud nejsou materiály tvořeny pouze

krystalickými složkami, může být identifikace fází v některých případech obtížná [15].

Tab. 2 Složení SiO<sub>2</sub> fáze vybraných minerálních příměsí.

Příměs	Složení [hm. %]		
	SiO <sub>2</sub> amorfní	SiO <sub>2</sub> křemen	SiO <sub>2</sub> krystobalit
MK05	76,1	2,5	2,7
CS	46,7	23,6	-
MS	99,6	-	-
Eno7	83	17,1	-
SF	98	-	-
GR	41	11,8	-
FA	53	9,8	2,0

### 3.2 Fyzikálně – chemická analýza

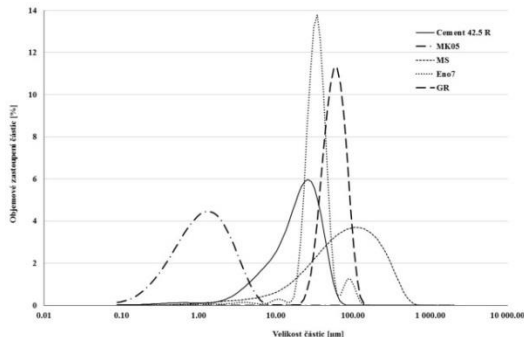
Souhrn fyzikálně-chemických vlastností charakterizuje minerální příměs z hlediska velikosti, tvaru, zastoupení a zejména velikostí měrného povrchu částic. Dále je možné práškový materiál specifikovat hustotou či hodnotou pH ve výluhu. Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných příměsí, metakaolinu Mefisto K05 (MK05)<sup>LV14</sup>, drceného cihelného střepu (CS)<sup>LV11</sup>, mletého skla (MS)<sup>LV8</sup>, křemeliny (Eno7)<sup>LV5</sup>, mikrosiliky (SF)<sup>LV10</sup>, popílku z kalu z čistírny odpadních vod (GR)<sup>LV13</sup>, černouhelného popílku (FA)<sup>LV15</sup> a pro porovnání i cementu 42,5 R (Českomoravský cement, a. s., cementárna Radotín)<sup>LV14</sup>, shrnuje Tab. 3. Hustota materiálů byla určena pomocí heliového pyknometru Pycnomatic ATC a měrný povrch standardní metodou dle Blaina.

Tab. 3 Základní parametry vybraných minerálních příměsí.

Příměs	Hustota [kgm <sup>-3</sup> ]	Měrný povrch [m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> ]
CEM 42,5 R	3 129	292
MK05	2 622	1 608
CS	2 780	665
MS	2 334	1 515
Eno7	2 399	1 435
SF	2 170	23 000
GR	2 549	450
FA	1 970	7 200



Obr. 5 prezentuje distribuční křivku rozdělení velikosti částic získanou laserovou difrakcí na přístroji Analysette 22 Micro Tec plus (Fritsch) pro metakaolin MefistoK05 (MK05)<sup>LV14</sup>, mleté sklo (MS)<sup>LV8</sup>, křemelinu (Eno7)<sup>LV5</sup>, popílek z kalu z čistírny odpadních vod (GR)<sup>LV13</sup> a pro porovnání i cementu 42,5 R<sup>LV14</sup>.



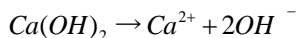
Obr. 5 Distribuční křivka rozdělení velikosti částic vybraných minerálních příměsí.

### 3.3 Stanovení pucolánové aktivity

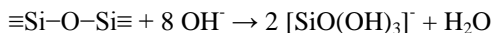
Posoudit schopnost a snadnost reakce příměsí s hlavní pojivovou složkou cementových a vápenných past a malt, tedy s cementem a vápnem, je možné několika způsoby, např. sledovat vývoj hydratačního tepla, mikrostruktury a pevností záměsí. Prvním ukazatelem, kterým lze předpovědět, jak se bude příměs projevovat ve spojení s určitým množstvím pojiva, je tzv. pucolánová aktivita. Je to schopnost látek reagovat v přítomnosti vody za normální teploty s  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , za vzniku vázaných hydratačních produktů s významnými pojivými vlastnostmi. Je určována jednak množstvím  $\text{CaO}$ , se kterým jsou pucolánově aktivní látky schopny reagovat, a také jeho reakční kinetikou s  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Všechny pucolány vykazují vysoký podíl volného  $\text{SiO}_2$ , popř. reaktivních hlinitokřemičitanů, a to v podobě amorfni, tedy metastabilní fáze. Aktivita  $\text{SiO}_2$  i hlinitokřemičitanů, jak v amorfni, tak i krystalické podobě, se výrazně zvyšuje s rostoucí disperzitou a měrným povrchem částic. Reakční kinetika pucolánu s  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tedy přímo závisí na stupni disperzity a obsahu volné energie metastabilního  $\text{SiO}_2$  a hlinitokřemičitanů [16]. Aktivace pucolánů tepelným účinkem (výpal), jemným mletím, či chemickou reakcí je účinná v

případě, že snižuje stabilitu přítomného  $\text{SiO}_2$  a vede ke zvýšení volné energie [17].

Pucolánovou reakci s aktivními formami  $\text{SiO}_2$  a hlinitokřemičitanů lze popsat následujícími rovnicemi:



Vzniká nasycený roztok o pH až 12,5 v závislosti na okolní teplotě. Takto vysoká koncentrace iontů  $\text{OH}^-$  způsobuje štěpení vazeb v oxidu křemičitém, křemičitanech a hlinitokřemičitanech:



Při kontaktu vzniklých křemičitanových a hlinitanových iontů s  $\text{Ca}^{2+}$  ionty vznikají hydratované křemičitany (C-S-H fázi) a hydratované hlinitany  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  (hexagonální). Dalšími produkty pucolánové reakce mohou být také  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_3\text{AS}_2$ ,  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{C}_2\text{ASH}_8$ , což jsou sloučeniny podobné produktům vznikajícím reakcí zeolitických sloučenin s hydroxidem vápenatým a např. křemičitý úlet reaguje za vzniku  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  [18].

Pucolánová aktivita je rozhodující vlastností pro použití pucolánů do vápenných nebo cementových směsí a v současnosti se uplatňují čtyři zkoušky, kterými lze posoudit míru reaktivity minerální přísady. Jsou to zkouška vaznosti směsi pucolánu s vápnem nebo cementem, dále sledování průběhu reakce pucolánu s hydroxidem vápenatým a stanovení obsahu aktivního oxidu křemičitého. Ke stanovení vaznosti se používá směs pucolán – vápno nebo pucolán – cement. Ze směsi pucolán – pojivo – křemenný písek (1:0,8:1) se vyrobí zkušební tělesa, která se po třech dnech uložení ve vlhkém vzduchu vloží do vodní lázně. Stanovují se pevnosti v tahu za ohybu / a pevnosti v tlaku, které musí dosahovat minimálně hodnot po 7 dnech 0,5 / 4,5 MPa, po 28 dnech 1,6 / 14 MPa. Při použití cementu jako aktivátoru se vyrábí zkušební tělíska s odstupňovaným poměrem směsi pucolán – cement. Porovnávají se pevnosti tělísek vyrobených pouze z pojiva s tělíska vyrobenými ze směsi pojiva s pucolánem.

Druhým způsobem stanovení pucolánové aktivity je zkouška doporučená např. normou ČSN EN 196-5, která spočívá v porovnávání množství hydroxidu vápenatého přítomného v kapalně fázi ve styku s hydratovaným cementem, s množstvím hydroxidu vápenatého, které je schopno nasytit prostředí koncentrací hydroxidových iontů. Výsledek zkoušky je považován za vyhovující, pokud koncentrace rozpuštěného hydroxidu vápenatého

v suspenzi je menší než koncentrace nasyceného roztoku. Vysušené vzorky se smíchají s cementem v poměru (40 – 60 %) a intenzivně promíchají se 100 ml destilované vody a nechají se temperovat 8 dnů při teplotě 40 °C, tzv. Frattiniho test<sup>LV16</sup>. Po tuto dobu je prakticky dosaženo rovnováhy mezi obsahem hydroxidu vápenatého v suspenzi vzorku a obsahem hydroxidu vápenatého v nasyceném roztoku o stejné koncentraci hydroxidových iontů. Suspenze se zfiltruje a titračními metodami se stanoví obsah koncentrace hydroxidových iontů a obsah oxidu vápenatého. Průměrné hodnoty těchto koncentrací určují jeden bod v diagramu pucolanity. Zkoušený vzorek vykazuje pucolánovou aktivitu, leží-li bod pod izotermou nasycenosti oxidu vápenatého.

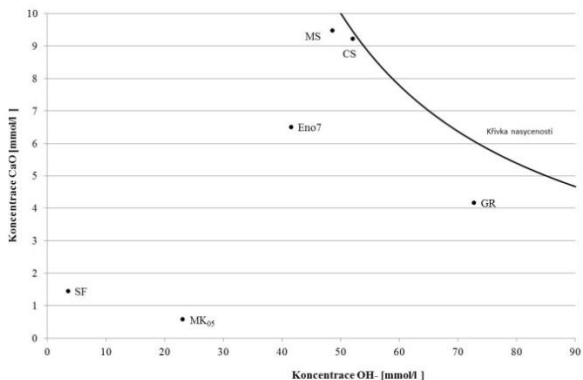
Třetí možností, jak klasifikovat reaktivnost minerální přísady, je metoda stanovení zbytkového  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , tzv. Chapelleho test dle NF P 18-513, který je založen na stanovení celkového množství vázaného hydroxidu vápenatého. Tato metoda slouží k určení relativní schopnosti pucolánů reagovat s hydroxidem vápenatým. Jedná se o reakci vlastního pucolánu s přesně definovaným množstvím  $\text{CaO}$  po dobu 16 hodin ve vodném prostředí. Reakce probíhají za zvýšené teploty 90 °C a výsledek zkoušky je uváděn jako množství v mg  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , které zreagovalo s 1g pucolánu. Vzorek se označuje za pucolánově aktivní, pokud 1 g pucolánu absorbuje více než 650 mg  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [19].

Čtvrtým způsobem pro stanovení reaktivity pucolánů je určení pucolánové aktivity termochemickou metodou na entalpiografu (roztokový reakční kalorimetr). Princip metody spočívá v měření exotermického efektu reakcí vzorku pucolánu s kyselinou dusičnou, fluorovodíkovou a roztokem dusičnanu draselného. Reakcí kyseliny dusičné se převede v kyselině rozpustný podíl do roztoku, reakcí s HF se vytvoří anionty  $\text{SiF}_6^{2-}$  a  $\text{AlF}_6^{3-}$  a tepelný efekt reakce s dusičnanem draselným odpovídá množství přítomného oxidu křemičitého. Vyhodnocení se provádí na základě kalibračních křivek, sestavených reakcí čistého amorfního  $\text{SiO}_2$ . Touto metodou se stanovuje přímo procentuální obsah aktivního  $\text{SiO}_2$  a  $\text{R}_2\text{O}_3$  [16]. Obr. 6 představuje výsledek zkoušky pucolánové aktivity, tzv. Frattiniho test, pro metakaolin (MefistoK05)<sup>LV14</sup>, drcený cihelný střep (CS)<sup>LV11</sup>, mleté sklo (MS)<sup>LV8</sup>, křemelinu (Eno7)<sup>LV5</sup>, mikrosiliku (SF)<sup>LV10</sup>, popílek z kalu z čistírny odpadních vod (GR)<sup>LV13</sup> a černouhelný popílek (FA)<sup>LV15</sup>. Vzorky byly testovány ve směsi 40 hm. % jako náhrady CEM 42,5 R po dobu 8 dní při 40 °C.

---

<sup>LV16</sup> H. Benešová, P. Volfová, M. Pavlíková: Stanovení pucolánové aktivity alternativních silikátových pojiv. Metakaolin, Brno: VUT v Brně, Fakulta stavební (2010) 5-11.

Pro stejné minerální příměsi byla stanovena pucolánová aktivita pomocí Chappelleho testu reakcí 1g prášku se 2 g aktivovaného CaO ve 250 ml redestilované vody při 80 °C po dobu 24 hodin (Tab.4).



Obr.6 Zkouška pucolánové aktivity tzv. Frattiniho test

Tab. 4 Výsledky Chappelleho testu

Příměs	Pucolánová aktivita [mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g]
Mefisto K05	1967
CS	840
MS	719
Eno7	2 059
SF	1 615
GR	1 373
FA	1 220

Pucolánová aktivita zahrnuje všechny reakce mezi pucolánem, hydroxidem vápenatým a vodou. Reakce je podmíněna aktivitou pucolánu, obsahem aktivních složek, poměrem hydroxid vápenatý/pucolán, množstvím vody, teplotou a dobou reakce. Každá z použitých pucolánově nebo hydraulicky reagujících látek má jinou reakční aktivitu a spotřebuje pro dané množství příměsi jiné množství hydroxidu. Stanovení volného Ca(OH)<sub>2</sub> umožňuje určit reaktivitu alternativní silikátové příměsi. Z tohoto hlediska je nejreaktivnější metakaolin, který způsobuje nejprogressivnější úbytek hydroxidu vápenatého.

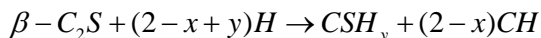
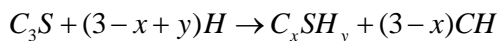
#### 4. Chemická charakterizace vlivu minerálních příměsí

Anorganická stavební pojiva se ve stavebnictví uplatňují již několik tisíc let. Rozvoj moderních analytických metod ve spojení s počítačovou technikou umožnil objasnit děje probíhající při hydrataci hydraulických pojiv, i když mnohé jevy zůstávají ještě neprobádané. Na množství a typ fází vznikajících v průběhu hydratace mají zásadní vliv nejen primární složení suroviny, stejně jako maximální dosažená teplota i délka výpalu, ale také minerální příměsí. Jejich složení chemické i fázové, jejich zrnitost a reaktivita zásadním způsobem ovlivňují mechanismus a kinetiku hydratačního procesu [20].

##### 4.1 Hydratace a tvrdnutí cementu a vápna

Hydratace je pochod, při kterém se voda váže na jiné látky, tudíž se bezvodé sloučeniny mění na hydratované produkty gelového či krystalického charakteru. V případě solí se molekuly vážou ve formě krystalové vody na místa v krystalové mřížce, nebo dochází k chemické reakci a vznikají hydroxidy. Při disociaci elektrolytů ve vodě poutají vzniklé ionty kolem sebe molekuly vody na základě nevazebných interakcí. Velikost a náboj iontu určuje počet molekul vody vázaných ve vytvořeném hydrátovém obalu a jeho pevnost. Snaha iontů v krystalové fázi obalovat se molekulami vody je hnací silou samovolného rozpouštění krystalů ve vodě, kdy dochází k uvolňování tepla a mění se entalpie.

Hydratací cementu se rozumí komplex všech reakcí probíhajících po smísení cementu s vodou (tuhnutí a tvrdnutí cementu), kdy vzniká tzv. cementová kaše. Při hydrataci slínekových minerálů trikalciium silikátu ( $C_3S$ ) a  $\beta$ -dikalcium silikátu ( $C_2S$ ) vznikají rentgenoamorfni fáze, tzv. hydratované křemičitany vápenaté (C-S-H), a hydroxid vápenatý (CH) [21]. Obecné hydratační rovnice jsou následující:



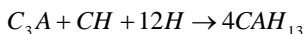
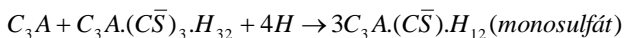
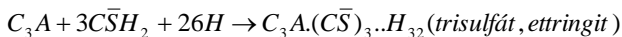
$$x = 0,5 - 1,5 + y = 0,5 - 2,5 \Rightarrow C - S - H(I)$$

$$x = 1,5 - 2,0 + y = 1,0 - 4,0 \Rightarrow C - S - H(II)$$

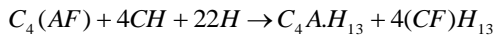
Po smíchání cementu s vodou se vytvářejí pouze monosilikátové aniony, po přibližně dvou hodinách jednom se objevují disilikátové aniony (tuhnutí),

kteře postupně přecházejí v polysilikátové aniony (tvrdnutí). Fáze I vykazuje lístkový charakter, fáze II tvoří svazky vláken, popř. trubiček kolem hydratovaného zrna.

Průběh hydratace p-cementu výrazně ovlivňuje obsah trikalciualuminátu. Jeho hydrataci v přítomnosti sádrovce vzniká ettringit, ten tvoří na povrchu zrn vrstvu bránící okamžitě reakci slínkových minerálů s vodou, přičemž dochází k posunutí počátku doby tuhnutí řádově na hodiny, což umožňuje delší zpracovatelnost. V přítomnosti síranu vápenatého ( $C\bar{S}H_2$ ) vznikají hydráty sulfatohlinitanů vápenatých:

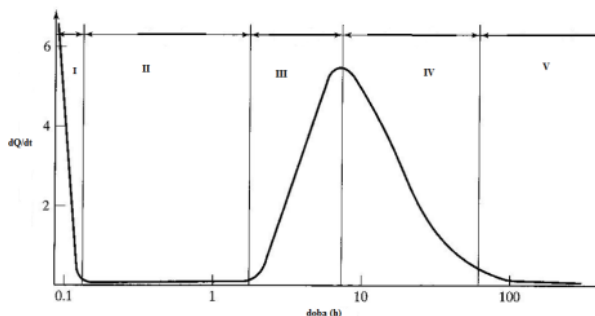


Ettringit je tyčinkovitý, podstatně tlustší než krystaly C-S-H, monosulfát tvoří lístky. Při přechodu mezi oběma fázemi nastává objemová změna, tato reakce je silně exotermní, a proto se zmírňuje přidávkem sádrovce ke slínku. Při hydrataci ferritové fáze se vytvářejí komplexní hydráty AFt a  $C_4(A,F)H_x$ :



Rychlost hydratace jednotlivých slínkových fází je různá, k uvolňování hydratačního tepla dochází v řadě:  $CaO \rangle C_3A \rangle C_3S \rangle C_4AF \rangle C_2S$  a jeho množství závisí na mineralogickém složení, jemnosti mletí a teplotě, při níž hydratace probíhá, přísadách a přídavcích a vodním součiniteli. S rostoucí teplotou se rychlost reakcí zvyšuje. Typické složení zcela hydratované cementové pasty bývá 70 % C-S-H fáze, 20 % portlanditu, 7 % ettringitu/monosulfátu a 3 % minoritních fází [22].

Všechny výše uvedené reakce jsou exotermní, tudíž je možné sledováním vývoje hydratačního tepla pozorovat probíhající hydrataci. Za tímto účelem se používá kalorimetr a výsledkem měření je kalorimetrická křivka (Obr. 8).



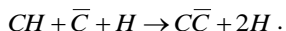
Obr. 8 Kalorimetrická křivka průběhu hydratace cementu.

V první fázi hydratace (I – 0 až 15 min.), po zamíchání cementu s vodou, dojde k rychlému uvolnění velkého množství hydratačního tepla, což je způsobeno hydrolyzou, vznikají  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  a  $\text{OH}^-$ , stoupá pH. Během indukční periody (II, též dormantní (mrtvá) perioda – do 2 až 4 h) dosáhne koncentrace iontů kritické hodnoty pro tvorbu nukleí a započne krystalizace. Akcelerační perioda (III, též zrychlená poindukční perioda – 4 až 8 h) přináší pozvolný nárůst hydratačního tepla, neboť srážení portlanditu je reakce endotermická a část tepla se při ní spotřebuje, rychlost vývoje tepla se stále zvyšuje, až dosáhne svého maxima. Začínají se tvořit hydratační produkty (na povrchu zrn  $\text{C}_3\text{S}$  se vyvíjí CSH fáze, krystalizuje portlandit, kinetiku procesu řídí difúze molekul vody vrstvou hydratačních produktů na povrchu zrn cementu. Hydratované silikátové a aluminátové fáze portlandského slínku začínají mezi částicemi vytvářet vazby, následkem čehož pasta tuhne. Decelerační perioda (IV, též zpomalená perioda – do 18 až 36 h) se vyznačuje vývojem mikrostruktury a zpomalením reakcí, neboť rostoucí hydratovaná vrstva tvoří bariéru difundujícím iontům a vodě. V průběhu indukční periody dojde tvorbou ettringitu k vyčerpání síranových iontů, většinou po 9 – 15 h po smíchání cementu s vodou. Poté se ettringit stane nestabilní složkou, reaguje s aluminátovou fází za vzniku monosulfátu. Díky této reakci se v systému generuje další teplo a dochází k urychlení hydratace silikátových fází. Reakční rychlost určuje transport hmoty vrstvou CSH gelů, hydrataci řídí difúze molekul vody vrstvou nově vytvořených hydrátů. Hydratovaná cementová pasta má vzhled kompaktní amorfni hmoty a nabývá pevnosti I

– 20 MPa [23]. Zpomalení hydratace v difúzní periodě (V, též rovnovážná perioda) je způsobeno silnou bariérou hydratačních produktů a postupující tvorbou mikrostruktury. Hydratace portlandského cementu je ukončena ve chvíli, kdy již není v systému přítomna další nezhydratovaná fáze (dobře ošetřený beton o vysokém vodním součiniteli), pokud voda nemůže proniknout k nezhydratovaným částicím (velmi kompaktní systémy), anebo v systému již není k dispozici volná voda (při velmi nízkém vodním součiniteli) [7].

Vzdušné vápno, skládá se z více než 95 % z  $\text{Ca(OH)}_2$ , je schopné tuhnout a tvrdnout pouze na vzduchu. Ve stavebnictví se nejčastěji používá ve formě vápenného hydrátu, čímž se rozumí hydroxid vápenatý, který je vyhašen ve vápenkách mírným přebytkem stechiometrického množství vody, jež závisí na teplotě výpalu. Pokud bylo vápno páleno do teploty 1050 °C, označuje se jako měkce pálené, má vysokou poróznost a velký měrný povrch, jeho hydratace probíhá rychle a dokonale. Vápno se vnáší do vody v hmotnostním poměru 1:2 až 1:2,5. Pokud bylo vápno páleno nad 1050 °C, označuje se jako tvrdě pálené, má vyšší objemovou hmotnost, menší poróznost a menší měrný povrch, hydratační proces u něj probíhá pomaleji. Hašení probíhá v hasnici, kde se vápno polévá vodou tak, aby se směs udržovala ve varu. Kvalitu vápna určuje především aktivita vápna (stanovuje se měřením vzrůstu teploty během hydratace) a vydatnost (objem vápenné kaše při reakci vápna s vodou za standardních podmínek). Významné je také stanovení objemové stálosti a obsahu částic přepáleného nehašeného vápna.

Tuhnutí vápenného pojiva probíhá jako sesychání koloidního gelu vápenného pojiva vlivem odpařování záměsové vody a odsáváním vlhkosti porézním materiálem zdiva. Rychlost vysychání omítky závisí nejen na povětrnostních podmínkách okolního prostředí, ale i na nasákavosti zdiva, na které je omítka aplikována. Vápenná malta tvrdne reakcí se vzdušným  $\text{CO}_2$ , tzv. karbonatace (uhličitanové tvrdnutí):



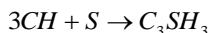
Karbonatace vyžaduje přítomnost alespoň malého množství vody v tvrdnoucí maltě a vzhledem k nízké koncentraci  $\text{CO}_2$  ve vzduchu (0,03 obj. %), probíhá jen velmi pomalu. Nejprve difunduje  $\text{CO}_2$  pórovou strukturou omítky, kde se spolu s  $\text{Ca(OH)}_2$  rozpouští v pórové vodě až do



okamžiku dosažení chemické rovnováhy. V okamžiku kritické koncentrace iontů v roztoku se srážejí částice  $\text{CaCO}_3$ , což je doprovázeno objemovými změnami (portlandit – kalcit) o 11,8 %. Kromě koncentrace vzdušného  $\text{CO}_2$ , ovlivňuje průběh karbonatace vápenné omítky teplota. Ačkoliv obecně platí, že rychlost chemických reakcí s rostoucí teplotou stoupá, rozpustnost  $\text{CO}_2$  ve vodě s rostoucí teplotou naopak klesá. Snížení rychlosti rozpouštění  $\text{CO}_2$  má za následek zpomalení rychlosti postupu čela karbonatace [24]<sup>LV17,18</sup>.

#### 4.2 Vliv příměsí na hydrataci cementu a vápna

Příměsí mají na hydrataci stavebních pojiv zásadní vliv. Pokud se jedná o příměsí inertní, jejich role spočívá většinou v úloze mikroplniva, které optimalizuje křivku zrnitosti kameniva, neboť zvyšuje podíl jemných částic, zlepšuje reologické vlastnosti záměsi, zároveň v závislosti na velikosti částic zhuťuje vznikající porézní strukturu, tudíž přispívá ke snížení pórovitosti a zvýšení odolnosti a trvanlivosti. Příměsí pucolánového charakteru, tedy  $\text{SiO}_2$  a aluminosilikátové materiály v disperzní podobě, reagují ve vodném prostředí za vzniku podobných sloučenin vznikajících při hydrataci slínkových minerálů. Např. mikrosilika reaguje s CH, který vzniká hydrolyzou  $\text{C}_3\text{S}$  a  $\text{C}_2\text{S}$  v cementu:



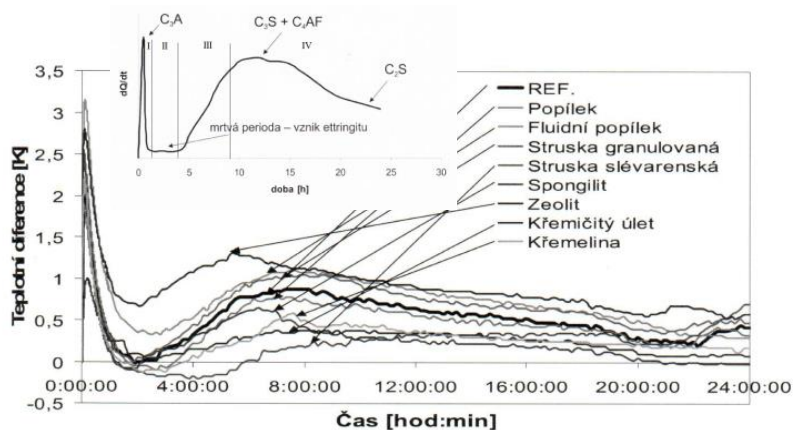
Pozorování pomocí SEM potvrdila termodynamické výpočty pro systém portlandský cement – mikrosilika. Pokud je v záměsi vysoký poměr Ca/Si vzniká CSH fáze podobná jennitu ( $\text{C}_{1,67}\text{SH}_{2,1}$ ), jestliže je tento poměr nižší objevuje se fáze CSH podobná tobermoritu ( $\text{C}_{0,83}\text{SH}_{1,3}$ ) [25]. Reakcí mezi  $\text{AS}_2$  (metakaolinit) a CH se za přítomnosti vody tvoří dodatečné CSH gely spolu s krystalickými produkty, např.  $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  a  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Forma vznikajících krystalických produktů závisí na poměru  $\text{AS}_2/\text{CH}$  a reakční teplotě [26].

---

<sup>LV17</sup> H. Benešová, M. Pavlíková, Z. Pavlík, P. Matiašovský: Monitoring of carbonation process of lime-based plasters. Mechanical, Hygric and Thermal Properties of Building Materials and Structures. Praha (2011).

<sup>LV18</sup> M. Pavlíková, P. Volfová, H. Benešová: Sledování karbonatace vápenných omítek pomocí infračervené spektroskopie. Stavební obzor 20/3 (2012) 86-89.

Minerální příměsi ovlivňují také průběh hydratace a množství uvolněného hydratačního tepla, a to zejména v prvních několika hodinách (Obr. 9). S rostoucím množstvím příměsi se posouvá první vrchol a zkracuje se mrtvá perioda. Nejvyšší reakční rychlost vykazuje mikrosilika, pak metakaolin, následují popílký a struska.



Obr. 9 Průběh hydratace cementu s náhradou 25 % minerální příměsí [27].

Obecně náhrada části cementu, či přidavek pucolánově aktivní příměsi, v optimálním množství vede k nárůstu pevností, což se vysvětluje jednak tím, že částice zaplňují póry vznikající během hydratace a tím zhutňují strukturu. Dále během pucolánové reakce vznikají hydratační produkty podobné morfologické struktuře CSH a AFm fázi v hydratujícím cementu a v neposlední řadě částice vystupují jako nukleační centra, čímž urychlují hydratační proces [28].

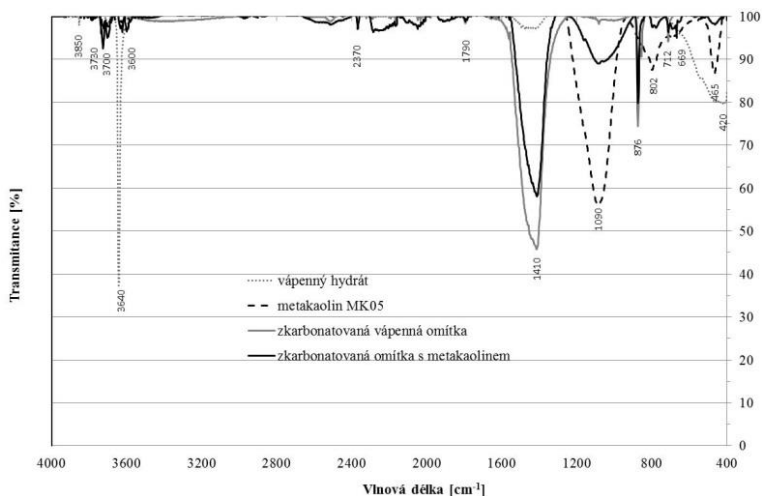
Při vytváření pevné struktury vápenné omítky obsahující pucolánově aktivní příměs probíhají současně pucolánová reakce a karbonatace, přičemž obě si vzájemně konkurují [29]<sup>LV19</sup>. Proto se doporučuje záměsí vápenné omítky s pucolánovou příměsí ošetřovat po dobu 28 dní vodou, tím podpořit hydratační reakce a zaručit tak dostatečný vývoj počátečních pevností.

<sup>LV19</sup> M. Pavlíková, P. Falc, H. Benešová: Karbonatace modifikovaných vápenných omítek. Stavební obzor 20/4 (2012) 123-127.

Podle složení pucolánové příměsi se tvoří látky podobné hydratačním produktům tvrdnutí portlandského cementu<sup>LV20</sup>.

V omítkách s pucolánovou příměsí byly nalezeny sloučeniny zvláště zeolitového charakteru jako např. filipsit  $C_3A_3S_{10}H_{12}$  a analcim  $NAS_4H_2$ , ve spojení s mikrokrytalickým kalcitem. Slížková našla rentgenovou analýzou v zatvrdlém vápeno-metakaolinovém pojivu strätlingit (hydratovaný gehlenit)  $C_2ASH_8$ ,  $CH$  a  $CC$  [30], Rojas navíc  $CSH$  a  $C_4AH_{13}$  [31]. Přítomnost těchto sloučenin je příčinou zvýšené odolnosti trvanlivosti pucolánových omítek.

Změny probíhající při hydrataci vápenné omítky a omítky s minerální příměsí, stejně tak i průběh karbonatace lze kvalitativně i kvantitativně sledovat pomocí infračervené spektrometrie (Obr.10)<sup>LV21,22</sup>[32].



Obr.10 Infračervená spektra zkarbonatované vápenné omítky bez a s přídavkem minerální příměsi.

<sup>LV20</sup> Z. Pavlík, H. Benešová, P. Matiašovský, M. Pavlíková: Study on Carbonation Process of Several Types of Advanced Lime-Based Plasters. World Academy of Science, engineering and Technology 70/70 (2012) 1094-1098.

<sup>LV21</sup> R. Pernicová, M. Pavlíková, P. Volfová: Spectral analysis of hydration of modified lime binders. Workshop 2011. Praha: ČVUT v Praze (2011).

<sup>LV22</sup> R. Pernicová, M. Pavlíková, P. Volfová: Spektrální analýza modifikovaných vápenných pojiv. Metakaolin 2011. VUT Brno (2011) 52-58.

Pásky v oblasti 3850 až 3600  $\text{cm}^{-1}$  značí přítomnost OH-skupin v hydratovaných produktech. Úzký pás vlnočtu s maximem 3640  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá valenční vibraci –OH vazby v pevných látkách (vápenný hydrát, kalcit). Další pásky s maximem vlnočtů 1410, 876 a 712  $\text{cm}^{-1}$  představují valenční vibrace C = O vazby v uhličitanech, jejichž intenzita je nejvyšší pro zkarbonatovanou vápennou omítku.

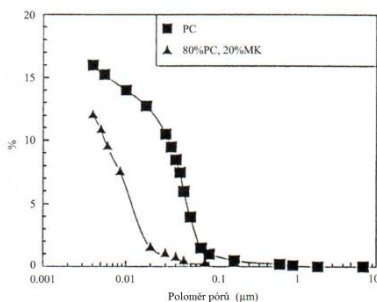
Minerální příměs, metakaolin, se vyznačuje intenzivním pásem s maximem vlnočtů 1090, 802 a 465  $\text{cm}^{-1}$  pro deformační valenční vibrace Si–O vazby v tetraedru  $\text{SiO}_4^{4-}$ . V průběhu hydratace a karbonatace klesá intenzita pásů pro vibraci –OH, až pásky u zcela zkarbonatované omítky vymizí, naopak vzrůstá intenzita pásů odpovídajících valenčním vibracím C = O vazby v uhličitanech. Hydratační produkty vzniklé reakcí metakaolinu s vápenným pojivem lze identifikovat pásky v oblasti 3850 až 3600  $\text{cm}^{-1}$  a pásem s maximem 669  $\text{cm}^{-1}$  a obloukem nad 460  $\text{cm}^{-1}$  vazebné rovinné vibrace Si – O polymerizovaného křemičitého gelu.

## 5. Fyzikální charakterizace vlivu minerálních příměsí

Příměsi v záměsích cementových a vápenných pojiv přispívají ke zlepšení celé řady fyzikálních vlastností. Vždy ale záleží na chemickém složení, dávkování, na velikosti zrn a reaktivnosti příměsí. Obecně se dá říci, že jemnozrné minerální příměsi zvyšují hutnost záměsí a snižují permeabilitu, tudíž omezují pronikání plynů a roztoků do porézního materiálu. Pucolány se podílejí na nárůstu pevností a tuhosti, což je spojené s vyšší odolností vůči vzniku trhlin a s nižší roztažností. Nahrazení části cementu příměsí s nízkým obsahem alkálií vede ke snížení celkového množství alkálií v záměsí, tudíž k prevenci alkáliového rozpínání. Pucolánově aktivní materiály reagují s CH za vzniku CSH fázi s nízkým poměrem C/S, na jedné straně to vede ke snížení obsahu CH, na druhé pak k zabudování alkálií do struktury CSH fáze. Obojí přispívá k omezení vzniku alkalicko – křemičité reakce. Většinou se má za to, že minerální příměsi jako náhrada pojiva zvyšují trvanlivost a odolnost, omezují alkalický rozpad kameniva, snižují rychlost karbonatace povrchových vrstev a zlepšují soudržnost. Minerální příměsi se používají také jako plnivo pro doplnění jemné frakce kameniva a zlepšení zrnitostní křivky.

### 5.1 Změna pórové struktury

Přidání jemnozrnných minerálních příměsí do záměsí pozitivně ovlivňuje stabilitu a zpracovatelnost čerstvé směsi, zvyšuje hustotu matrice a mezifázové přechodové oblasti (ITZ) vytvrzeného kompozitu [33]. Přídavek pucolánu přispívá ke zmenšení velikosti pórů a celkově nižšímu objemu otevřených pórů. Kostuch s kolegy zjistili, že 20 % náhrada cementu metakaolinem vede k redukci střední velikosti pórů a struktura pasty je jemnozrnnější (Obr. 11) [34].



Obr. 11 Vliv metakaolinu na rozložení velikosti pórů cementové malty s  $v/c=0,4$ , ve stáří 100 dní.

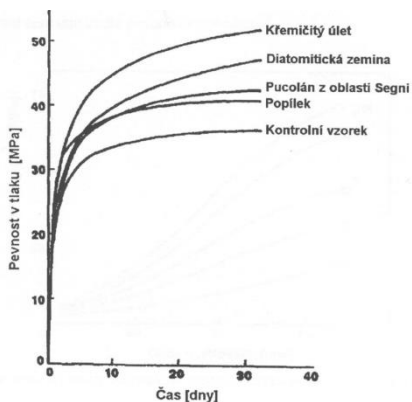
Nicméně parametry reprezentující pórovou strukturu, velikost pórů a jejich rozdělení, jsou značně odlišné pro rozdílné minerální příměsí, a to i při zachování dávkování a stejného vodního součinitele [20].

### 5.2 Vliv na zpracovatelnost a mechanické vlastnosti

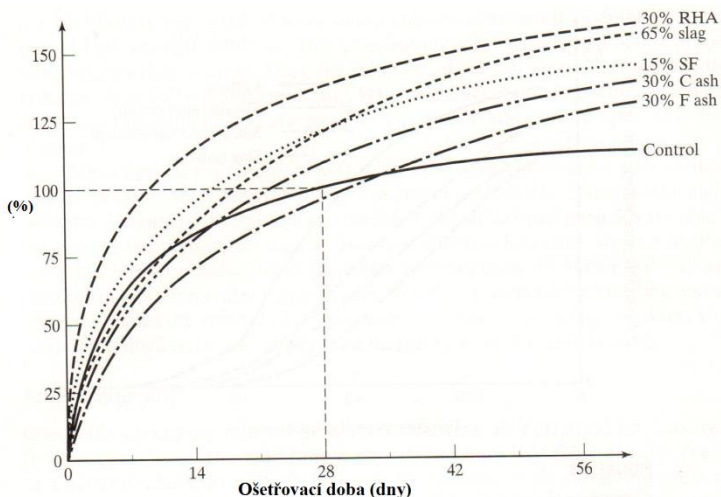
Minerální příměsí jsou používány zejména za účelem zlepšení mechanických vlastností a zvýšení odolnosti. Protože se jedná o velice jemné práškové materiály, ovlivní se do značné míry zpracovatelnost záměsí. Současné studie naznačují, že použití minerálních příměsí vede ke snížení zpracovatelnosti záměsí, neboť částice s velkým měrným povrchem zvyšují spotřebu záměsově vody. Nicméně v některých případech, např. při aplikaci mikrosiliky a popílku, došlo k opačnému jevu, což se vysvětluje klouzáním kulovitých částic s velice hladkým povrchem [35]. Nepřiměřeně vysoká dávka minerální příměsí ovlivňuje obsah skutečně potřebné

záměsové vody a mění reologické vlastnosti čerstvé záměsi, např. způsobuje tzv. bleeding – odlučování vody na povrchu uloženého betonu, s rizikem následného snížení trvanlivosti ztvrdlého betonu. Ve většině případů je nutné pro dosažení vysokých užitných vlastností při zachování dobré zpracovatelnosti přidat do záměsi spolu s minerální příměsí ztekucující prostředek, např. plastifikační přísadu.

Prvotním impulsem, vedoucím k výzkumu vlivu minerálních příměsí na mechanické vlastnosti cementových kompozitů, byla snaha vyrobit vysokopevnostní beton, který by splňoval požadavky na vyšší pevnost a umožňoval zmenšení rozměrů vertikálních nosných prvků výškových budov. Přitom bylo zjištěno, že takovýto beton má mnoho dalších pozitivních vlastností, kdy některé z nich mohou mít pro danou konstrukci větší význam, než samotná vysoká pevnost. Vyšší počáteční pevnosti dovolují dřívější odbednění a výsledná vyšší pevnost betonu umožňuje snížit množství výztuže, znamenající další materiální a tím i ekologickou a ekonomickou úsporu. Obr. 12 a 13 a dokládají příznivé působení minerálních přísad na pevnost v tlaku.



Obr. 12 Vývoj pevnosti v tlaku cementových kaší s příměsí 20 % pucolánově aktivní přísady [7].



Obr. 13 Relativní pevnost v tlaku (RHA – popílek z rýžových slupek, slag – struska, SF – mikrosilika, C a F ash – popílek) [7].

Optimální dávkování zvolené minerální příměsi je nutné experimentálně vyzkoušet, neboť např. vyšších pevností v tlaku, oproti referenčnímu vzorku, po 28 dnech ošetřování dosahují cementové záměsi při vodním součiniteli okolo 0,3 s přidavkem 5-10 % křemeliny<sup>LV5</sup>, do 40 % popílku [36], do 40 % mikrosiliky, do 20 % metakaolinu a do 10 % popele z rýžových slupek [20, 37].

Charakteristický jev zvyšování pevností a odolnosti vápenných omítek s přidavkem pucolánově aktivního materiálu je způsoben tvorbou produktů podobného složení a vlastností jako těch, které vznikají při hydrataci cementu<sup>LV23</sup>. Příkladem může být vývoj pevností u směsi vápenného hydrátu s 5% náhradou pojiva minerální příměsí, konkrétně metakaolinem Mefisto K05 (VOM) (České lupkové závody s. r. o., Nové Strašecí), jemně mletou struskou (VOST) (Kotouč, Štramberský), a popílkem (VOP) (elektrárna Třinec) (Tab. 5)<sup>LV23</sup> [2]. Pro porovnání jsou uvedeny hodnoty také pro čistě vápennou omítku (VO).

<sup>LV23</sup> R. Pernicová, M. Pavlíková, R. Černý: Vliv metakaolinu na vlastnosti vápenných omítek. Juniorstav 2008 - 10. Odborná konference doktorského studia. Brno: VUT v Brně, Fakulta stavební, (2008).

Tab. 5 Vývoj pevností modifikovaných vápenných omítek.

Omítka	Pevnost v tlaku [MPa]			Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		
	7 dní	14 dní	28 dní	7 dní	14 dní	28 dní
VO	0,5	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3
VOM	0,9	3,7	6,8	0,4	1,1	1,9
VOP	0,2	0,4	0,8	0,1	0,2	0,3
VOST	0,5	1,0	1,7	0,2	0,4	0,6

Nicméně je nutné poznamenat, že při dlouhodobém sledování vývoje pevností, rok a déle, byl zaznamenán pokles pevnosti v tlaku např. pro cementové a vápenné kompozity s metakaolinem [2, 5].

### 5.3 Vliv na odolnost a trvanlivost

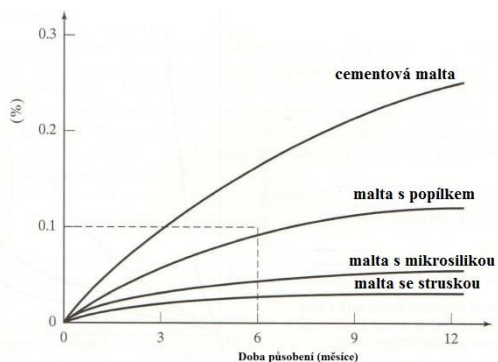
Minerální přísady jsou užívány také pro jejich příznivý vliv na zvýšení odolnosti a trvanlivosti cementových a vápenných kompozitů. Snížení obsahu hydroxidu vápenatého ve směsi, změny v pórové struktuře a v neposlední řadě také úprava vodního součinitele vedou ke zvýšení mechanických vlastností, omezení alkalicko-křemičité reakce, zvýšení odolnosti vůči síranové korozi, k poklesu průniku rozpustných solí, a tím k potlačení vyluhování a vzniku výkvětů.

Nejméně odolnou složkou cementového tmele je bezesporu portlandit, který se rozpouští zejména v měkké – hladové vodě (voda s nízkým obsahem minerálů). Vyplavování  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  způsobuje snížení stability křemičitých a hlinitých hydrátů, ty se začnou rozpadat až na oxidy ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a ztrácet vazebné schopnosti. To vede k poklesu pevnosti matrice, v extrémních případech až k jejímu rozpadu. Vnější projev vyluhování je tvorba kalcitového výluhu – map z  $\text{CaCO}_3$ , vzniklého neutralizací vyluhovaného hydroxidu vápenatého. Kromě toho, snížení koncentrace  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  způsobuje pokles pH pórového roztoku, což je nebezpečné pro ocelovou výztuž. Náhrada části cementu minerální příměsí má za následek vznik zejména hydratovaných křemičitanů vápenatých, které stabilizují a zhušťují matici, a ta se stává chemicky odolnější [38].

Sírany rozpuštěné ve vodě podmiňují rozvoj tzv. síranové (sádrovcové) koroze, při níž vznikají objemné reakční produkty, které se rozpínají, a tím



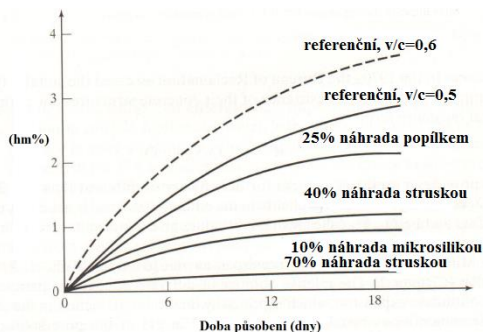
narušují soudržnost matrice. Nejprve vzniká jako reakční produkt sádrovec, což je provázáno objemovou expanzí o 17 %. Ten následně reaguje s  $C_3A$  i jeho hydráty, např.  $C_3AH_6$ , a vodou. Tento krok se nazývá sulfoaluminátová koroze, jejímž produktem je ettringit ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ). Tato reakce je spojena s velkým nárůstem objemu až na 2,65násobek. V ettringitu je maximálně 32 molekul vody, podle podmínek vznikají i hydráty s menším množstvím vázané vody. Ukázalo se, že pucolány redukovují množství ettringitu vznikajícího v počátcích hydratace, neboť omezují reaktivnost síranových aniontů, redukovují množství hydroxidu vápenatého, potřebného pro vznik sádrovce, a aktivního  $C_3A$ . Tento mechanismus se však uplatňuje také v případě síranová koroze [39]. Obr. 14 prezentuje příznivý vliv minerálních příměsí na omezení lineární roztažnosti cementové malty vystavené působení síranových aniontů.



Obr. 14 Efekt minerální příměsí na lineární roztažnost cementové malty vystavené působení síranového roztoku [7].

Zmenšení velikosti pórů vlivem minerálních příměsí má za následek omezení transportních vlastností a průniku vody i v ní obsažených solí, což jsou faktory limitující chemickou degradaci porézních materiálů [40]. Velmi častá je např. solná koroze. Vyskytuje se všude tam, kde je materiál napadán roztokem solí, např. mořskou vodou, mineralizovanou podzemní vodou nebo „chemickými rozmrazovacími látkami“ (CHRL – roztoky nebo prášky s obsahem  $NaCl$ ,  $CaCl_2$  používanými v zimě k údržbě komunikací). Při vysokých koncentracích chloridů vzniká v cementové matici reakcí

mezi rozpustnými chloridy ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) a CAH sloučeninami Friedelova sůl  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , čímž dochází k poklesu vazebné schopnosti cementového tmele a k rozpínání [41, 42, 43]<sup>LV24,25,26</sup>. Prevencí solné koroze je použití kompozitů s nízkou porozitou a s nízkým obsahem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , čehož se docílí přidáním pucolánově aktivní látky. Obr. 15 názorně ukazuje snížení obsahu chloridů pronikajících do cementových malt s různými příměsemi.



Obr. 15 Pronikání chloridů do cementové malty ve vzdálenosti 25 mm [7].

Minerální přísady také redukují rozpínání způsobené alkalicko- křemičitou reakcí kameniva. Při pucolánové reakci dochází ke snížení obsahu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , tudíž ke snížení pH, a vznikající CSH fáze adsorbují alkalické ionty. Méně efektivní v tomto směru jsou příměsi s vysokým obsahem iontů alkalických kovů.

<sup>LV24</sup>M. Pavlíková: Interakce anorganických solí s porézními stavebními materiály. Habilitační práce, 2010.

<sup>LV25</sup>Z. Pavlík, M. Pavlíková, L. Fiala, H. Benešová, J. Míhulka, et al.: Analysis of chloride transport and storage properties of high performance concrete modified by fly ash addition as an effective tool for assessment of its durability. High Performance Structures and Materials V. Southampton: WIT Press (2010) 343-354.

<sup>LV26</sup>M. Pavlíková, L. Fiala, H. Benešová, J. Míhulka, R. Černý: Vliv vysokopeční granulované strusky na odolnost vysokohodnotného betonu proti pronikání a akumulaci chloridů. Stavební obzor 20/1 (2011) 12-16.

Aktivní minerální příměsi ve vápenných omítkách zvyšují pevnost a odolnost proti působení vody a agresivních činitelů, přičemž některé druhy pucolánově reagujících látek, jako je metakaolin nebo cihelná moučka, zvyšují současně poróznost omítky, což je výhodné z hlediska její propustnosti pro vodní páru a plynný oxid uhličitý<sup>LV26,27</sup>. Snížení obsahu CH v omítkách přidáním minerální příměsi je základním faktorem, který zlepšuje chemickou odolnost vápenných past a malt [3].

---

<sup>LV26</sup>Z. Pavlík, L. Fiala, M. Pavlíková, R. Černý: Water and Chloride Transport Properties of Renovation Plasters Developed for Historical Masonry. 12th International Conference on Durability of Building Materials and Components. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (2011) 745-752.

<sup>LV27</sup>Z. Pavlík, M. Pavlíková, J. Maděra, R. Černý: New type of lime plaster with pozzolana admixture for renewal of historical buildings. Advanced Materials Research 324/1 (2011) 336-339.

„Portlandský cement je jedním z materiálů, u nichž byla badající věda daleko předstížena průmyslem.“ Jaroslav Heyrovský, 1912

## 6. Závěry a trendy budoucího výzkumu

Stavební průmysl zaznamenal v uplynulém století prudký rozvoj a nástup materiálů s vysokými užitnými vlastnostmi. Svůj podíl na tom mělo využití industriálního odpadu spolu s tradičně používanými surovinami. Tento trend je zachován v podobě upotřebení dalších minerálních příměsí, jako je drcený cihelný střep, popílek z organických materiálů, ze spaloven komunálního odpadu, z kalů z čištění odpadních vod atd. Jejich vzájemná kombinace v záměsích cementových a vápenných pojiv vede ke vzniku kompozitních materiálů s vysokou odolností a životností. Některé z výše uvedených materiálů navíc obsahuje toxické prvky, tudíž jejich skládkování či využití jako podsypového materiálu je vzhledem k jejich vyluhovatelnosti problematické. Aplikace odpadních produktů v podobě minerálních příměsí do cementových a vápenných kompozitů se jeví jako značně přínosné jak z hlediska ochrany životního prostředí, tak z pohledu udržitelného rozvoje.

Klasická oxidická analýza různých typů pucolánově aktivních minerálních příměsí ukazuje, že ačkoliv se u jednotlivých materiálů různí obsah oxidu křemičitého a hlinitého, oxid křemičitý vždy zůstává hlavní složkou daného pucolánu. Amorfni  $\text{SiO}_2$  se v přírodních pucolánech vyskytuje ve formě porézních kulovitých částic vzniklých prudkým ochlazením žhavé lávy. V případě jílu se pucolánová aktivita vybudí kalcinací, kdy dojde k odstranění krystalicky vázané vody a ke vzniku amorfního či pseudoamorfního produktu s velkým měrným povrchem a vysokou reaktivitou. Následné mletí rozruší aglomeráty částic a uvolní další povrch přístupný chemickým reakcím. Také umělé pucolány, různé popílky, mikrosilika atd., obsahují ve vysoké míře amorfni  $\text{SiO}_2$ . Kromě chemického složení ovlivňuje aktivitu a chování minerálních příměsí v cementových a vápenných pastách a maltách také jejich fyzikální stav, velikost částic a měrný povrch.

S využitím moderních technologií a analytických zařízení je možné zkoumat složení a morfologii minerálních příměsí, předvídat jejich vlastnosti a chování v součinnosti s dalšími složkami kompozitních materiálů. Znalosti a zkušenosti pak můžeme využít při hledání nových a uplatnění stávajících minerálních příměsí, přičemž bychom měli využívat co nejméně ekonomicky a ekologicky náročné technologické postupy zpracování a produkce kompozitních materiálů.

## Literatura

- [1] R. Bárta: Chemie a technologie cementu, Nakladatelství československé akademie věd, 1961.
- [2] M. Collepardi: A Historical Review of Development of Chemical and Mineral Admixtures for Use in Stucco Plaster and Terrazzo Floor. <http://www.encosrl.it/enco%20srl%20ITA/servizi/pdf/restauro/21.pdf>
- [3] P. Rovnaníková: Pucolány ve vápenných maltách. Sanace a rekonstrukce staveb, 2003.
- [4] R. Pernicová: Materiálové a fyzikální parametry inovovaných vápenných omítek vhodných pro použití na rekonstrukce historických budov. Dizertační práce, ČVUT v Praze, 2012.
- [5] J. M. Khatib, S. Wild: Sulphate Resistance of Metakaolin Mortar. Cement and Concrete Research 28/1 (1998), 83-92.
- [6] A. Schwarmann: The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite, Cement and Concrete Research 33 (2003) 405-416.
- [7] Mindess S., Young J.F., Darwin D.: Concrete. New Jersey, PrenticeHall, 2003.
- [8] P. – C. Aйтin: Vysokohodnotný beton, ČKAIT a ČBS, 2005.
- [9] B. B. Sabir, S. Wild, J. Bai: Metakaolin and calcined clays as pozzolanas for concrete, a review. Cement and Concrete Composites 23/6 (2001) 441-454.
- [10] E. Aprianti, P. Shafigh, S. Bahri, J. N. Farahani: Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. Construction and Building Materials 74 (2015) 176–187.
- [11] D. Fytili, A. Zabaniotou: Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2006), 116–140.

- [12] S. Donatello, M. Tyrer, C. R. Cheeseman: Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites* 32 (2010) 121-127.
- [13] ASTM C618-91. Standard Specification for Fly Ash and Raw Calcined Pozzolan for Use as Mineral Admixture in Portland Cement Concrete.
- [14] P. Pytlík: *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000.
- [15] L. Mátl: Využití RTG difrakční části kombinovaného RTG analyzátoru při výrobě cementu. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Brno (2002).
- [16] H. Changling, B. Osbaeck, E. Makovicky: Pozzolan Reactions of Six Principal Clay Minerals: Activation, Reactivity Assessment and Technological Effects. *Cement and Concrete Research* 25/8 (1995) 1691-1702.
- [17] G. Mertens, R. Snellings, K. Van Balen, B. Bicer-Simsir, P. Verlooy, J. Elsen: Pozzolan reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. *Cement and Concrete Composites* 39 (2009) 233-240.
- [18] L. Soriano, J. Monzó, M. Bonila: Effect of pozzolans on the hydration process of Portland cement cured at low temperatures. *Cement and Concrete Composites* 42 (2013) 41-48.
- [19] M. Raverdy, F. Brivot, A.M. Paillère, R. Dron: Appreciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires, 7th International Congress on the Chemistry of Cement 3 (1980) 36-41.
- [20] T. Ayub, S. U. Khan, F. A. Memon: Mechanical Characteristics of Hardened Concrete with Different Mineral Admixtures: A Review. *The Scientific World Journal* (2014).
- [21] J. J. Chen, J. J. Thomas, F. W. Taylor, H. M. Jennings: Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1499-1519.

- [22] S. Diamond: *Materials Science of Concrete: The Sidney Diamond Symposium, Special Volume* (2006).
- [23] J. Brandštetr, Z. Šauman: *Teorie struktury stavebních látek*, Brno: VUT (1979).
- [24] K. Van Balen, D. Van Gemert: Modelling lime mortar carbonation, *Mater. Struct.* 27 (1994) 393–398.
- [25] B. Lothenbach, K. Scrivener, R. D. Hooton: Supplementary cementitious materials 41 (2011) 1244-1256.
- [26] B. B. Sabir, S. Wild, J. Bai: Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites* 23 (2001) 441-454.
- [27] V. Těhnik, T. Staněk, R. Nečas, D. Kubátová: *Vliv různých složek na hydratační teplo směsných cementů*. VUT Brno, 2011.
- [28] H. F. W. Taylor: *Cement chemistry*. Thomas Telford, London (1997).
- [29] O. Cizer: *Competition between Carbonation and Hydration on the Hardening of Calcium Hydroxide and Calcium Silicate Binders*. Doctoral thesis. KU Leuven (2009).
- [30] Z. Slížková: *Vývoj směsného hydraulického pojiva na bázi metakaolinu*. Sborník semináře *Obnova památek 2004 – Omítky historických staveb*. Praha (2004).
- [31] M. F. Rojas, J. Cabrera: Mechanism of hydration of the metakaloline-lime water system, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 177-182.
- [32] P. Falc: *Sledování karbonatace modifikovaných vápenných omítek*. Diplomová práce. ČVUT v Praze (2010).
- [33] M. F. Rojas: Study of hydrated phases present in a MK-lime system cured at 60°C and 60 months of reaction. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 827-831.
- [34] M. Heikal, H. El-Didamony, M. S. Morsy: Limestone-filled pozzolanic cement. *Cement and Concrete Research* 30/11 (2000) 1827-1834.

- [35] J. A. Kostuch, G. V. Walters, T. R. Jones: High performance concrete incorporation metakaolin – a review. *Concrete* (2000) 1799-1811.
- [36] F. Lange, M. Mörtel, V. Ruder: Dense packing of cement pastes and resulting consequences on mortar properties. *Cement and Concrete Research* 27/10 (1997) 1481-1488.
- [37] P. K. Mehta, O. E. Gjörv: Properties of Portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume. *Cement and Concrete Research* 12/5 (1982) 587-595.
- [38] D. M. Roy, P. Arjunan, M. R. Silsbee: Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1809-1813.
- [39] F. Massazza: Pozzolanic Cements. *Cement and Concrete Composites* 15 (1993) 185-214.
- [40] A. Boddy, R. D. Hooton, K. A. Gruber: Long-term testing of the chloride-penetration resistance of concrete containing high-reactivity metakaolin. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 759-765.
- [41] P. Lambert, C. L. Page, N. R. Short: Diffusion of Chloride Ions in Hardened Cement Pastes Containing Pure Cement Minerals. *Br. Ceram. Proc.* 35 (1984) 267 – 276.
- [42] H. G. Midgley, J. M. Illston: Effect of Chloride Penetration on the Properties of Hardened Cement Pastes. *Proc. 8th International Symposium on Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Part VII* (1986) 101 – 103.
- [43] E. M. Theissing, T. Mebius - Van Der Laar, G. De Wind: The Combining of Sodium Chloride and Calcium Chloride by the Hardened Portland Cement Compounds  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  and  $C_4AF$ . *Proc. 8th International Symposium on Chemistry of Cement, Rio de Janeiro* (1986) 823 – 828.
- ČSN EN 196-5 Metody zkoušení cementu – Část 5: Zkoušení pucolanity pucolánových cementů.  
NF P 18-513, Annexe A Metakaolin – measuring the total quantity of fixed Calcium Hydroxide, 2009



## **Poděkování**

Tato práce byla podpořena Grantovou agenturou České republiky projektem č. 14-04522S „Výzkum procesů při vytváření pevné struktury v soustavě oxid křemičitý-portlandský cement ve vztahu k vlastnostem pojiva“ a projektem č. P105/12/G059 „Kumulativní časově závislé procesy ve stavebních materiálech a konstrukcích“.

**doc. Ing. Milena Pavlíková, Ph.D.**

Narozena: 7.5.1975, Kaplice

Kontakt: [milena.pavlikova@fsv.cvut.cz](mailto:milena.pavlikova@fsv.cvut.cz)

Vzdělání, pedagogické a vědecké hodnosti:

1993 – 1999

VŠCHT Praha, FCHT, Chemie a technologie anorganických materiálů.

Diplomová práce: „Koroze skel alkalickými roztoky“.

Stipendium Nadace Preciosa.

2000 – 2003

Katedra stavební mechaniky, Fakulta stavební ČVUT v Praze, Ph.D. v oboru fyzikální a materiálové inženýrství.

Disertační práce: „Application of TDR microprobes, minitensiometry and minihygrometry to the determination of moisture transport and moisture storage parameters of building materials.“

2011

Jmenována docentkou na ČVUT v Praze, habilitace v oboru Teorie stavebních konstrukcí a materiálů

Habilitační práce: „Interakce anorganických solí s porézními stavebními materiály“.

Odborná a pedagogická praxe:

1996,1997 Jihostroj, a.s. Velešín, laborantka v chemické laboratoři  
- chemická analýza galvanizačních lázní, odpadních vod a vzorků materiálů používaných pro výrobu čerpadel leteckých motorů

1998 Sklárna BJ, s.r.o., Kamenický Šenov, odborná praxe

2000 – 2003 Katedra stavební mechaniky, Fakulta stavební ČVUT v Praze, výuka laboratorního cvičení transportních procesů v materiálech v rámci doktorského studia

2003 – 2006 Katedra stavební mechaniky, Fakulta stavební ČVUT v Praze, odborná asistentka, výuka Stavebních pojiv a keramiky, vedení studentských projektů

2006 – 2007 Katedra stavebních hmot, Fakulta stavební ČVUT v Praze, odborná asistentka, výuka laboratorních cvičení předmětu Stavební hmoty, vedení studentských projektů, bakalářské a diplomových prací

2007 – dosud

Katedra materiálového inženýrství a chemie, Fakulta stavební ČVUT v Praze, docent, výuka předmětů týkajících se problematiky materiálového inženýrství, chemie a stavebních materiálů, vedení studentských projektů, magisterských a bakalářských prací, vedení doktorandů, vedení studentů při SVOČ, organizátorka doktorských seminářů, editorka sborníků z konferencí a seminářů, organizátorka konferencí, členka oborové rady doktorského studijního oboru Pozemní stavby na fakultě stavební ČVUT v Praze.

#### Výzkumná činnost:

Stanovení tepelných a vlhkostních vlastností porézních stavebních materiálů ve vazbě na podmínky prostředí, vývoj metodiky měření pro sledování obsahu kapalné vlhkosti v materiálech a konstrukcích, experimentální a teoretická analýza transportu a akumulace anorganických solí v porézních materiálech, testování materiálů a stavebních konstrukcí v podmínkách diferenčního klimatu, aplikace druhotných surovinových zdrojů při výrobě stavebních materiálů vysokých užitných vlastností, studium PCM materiálů a jejich implementace do stavebních konstrukcí, vývoj nových typů kompozitních materiálů nahrazujících částečně pojivo na bázi portlandského cementu, analýza trvanlivosti stavebních materiálů a jejich degradace.

#### Spolupráce s praxí:

Spolupráce s praxí při stavebnětechnickém průzkumu sanovaných objektů a při určování charakteristik materiálů.

#### Publikační činnost:

Autorka či spoluautorka následujících publikací: 1 monografie, 2 knih, 2 vysokoškolských přednáškových skript, 34 článků v databázi WoS, 11 článků v mezinárodních recenzovaných časopisech neuvedených v databázi WoS, 142 příspěvků na mezinárodních konferencích, 32 článků v českých recenzovaných časopisech, 90 příspěvků ve sbornících českých a

slovenských konferencií, 3 funkčních vzorky, 3 autorizované softwary, h-index 8 (WoS).

Celkem 161 citací v databázi WoS, 235 citací v databázi SCOPUS (h-index 8) a dalších 20 citací neuvedených v databázích.

#### Udělené projekty:

Celkem uděleno 8 externích grantů ČR, z toho 2 GAČR, 2 FRVŠ, 2 RP MŠMT ČR, 2 MŠMT ČR v rámci MEB a KONTAKT.

#### Členka řešitelského kolektivu:

1 VZ MŠMT ČR, 1 MK ČR, 3 MPO ČR, 3 EU, 9 GAČR, 5 MPO ČR, 6 MŠMT ČR v rámci KONTAKT.

#### Vybrané publikace:

E. Mňahončáková, M. Pavlíková, S. Grzeszczyk, P. Rovnaníková, R. Černý, Hydric, thermal and mechanical properties of self-compacting concrete containing different fillers, *Construction and Building Materials*, 22/7 (2008), p. 1594-1600.

E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, Fly ash influence on the properties of high performance concrete. *Cement Wapno Beton*, 14/4 (2009), p. 189-204.

E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, High performance concrete with Czech metakaolin: Experimental analysis of strength, toughness and durability characteristics. *Construction and Building Materials*, 24/8 (2010), p. 1404-1411.

Z. Pavlík, M. Keppert, M. Pavlíková, J. Žumár, J. Fořt, et al., Mechanical, hygric, and durability properties of cement mortar with MSWI bottom ash as partial silica sand replacement. *Cement Wapno Beton*. 19/2 (2014), p. 67-72.

Z. Pavlík, M. Záleská, M. Pavlíková, L. Fiala, R. Černý, Thermal properties of cement based composites with incorporated crushed waste

polypropylene. Thermophysics 2014. Brno: University of Technology, (2014), p. 25-31

Z. Pavlík, M. Záleská, M. Pavlíková, R. Černý, The thermal and mechanical performance of cement-based composites with enhanced thermal insulation properties. Advanced Computational Methods and Experiments in Heat Transfer XIII. Southampton: WIT Press, (2014) p. 251-260.

M. Záleská, M. Pavlíková, Z. Pavlík, Classification of a-SiO<sub>2</sub> Rich Materials. 7th International Conference on Building Materials. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications, 2015, p. 33-38.

J. Fořt, A. Trník, M. Pavlíková, Z. Pavlík, Diatomite/Palm Wax Composite as a Phase Change Material for Latent Heat Storage. Thermophysics and Mass Transfer in Materials Science and Construction. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications Inc., (2015), p. 33-38.

M. Pavlíková, Z. Pavlík, A. Trník, J. Pokorný, R. Černý, Characterization of a Lime-Pozzolan Plaster Containing Phase Change Material. Proceedings of the international conference on numerical analysis and applied mathematics New York: AIP Conference Proceedings, (2015) p. 090004-1-090004-4.

Z. Pavlík, J. Fořt, M. Pavlíková, T. Kulovaná, R. Černý, Characterization of Cement Pastes Containing Natural Zeolite as a Pozzolan Admixture. Materials and Engineering Technology. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications, (2015), p. 206-209.