



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLU

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

LATEXEM MODIFIKOVANÉ CEMENTOVÉ KOMPOZITY

LATEX MODIFIED CEMENT COMPOSITES

ZKRÁCENÁ VERZE DISERTAČNÍ PRÁCE
SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. MICHAL KUNC

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.

BRNO 2013

ABSTRAKT

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

KLÍČOVÁ SLOVA

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

KEYWORDS

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

OBSAH

1	CÍLE PRÁCE	4
2	TEORETICKÁ ČÁST	4
	2.1	4
	Základní složky a hydratace ternárního systému PC-CAC-CS̄	
	2.2	6
	Tayloring samonivelační polymercementové malty	
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	8
	3.1	8
	Studium ternárního systému PC-CAC-CS̄	
	3.2	10
	Studium plniv	
	3.3	15
	Studium mikroplniv	
	3.4	22
	Studium aditiv	
	3.5	31
	Studium redisperzních prášků	
4	ZÁVĚR	39
5	POUŽITÁ LITERATURA	41
6	CURRICULUM VITAE	43

1 CÍLE PRÁCE

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

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Základní složky a hydratace ternárního systému PC-CAC-C \bar{S}

Pojiva

Při řešení zadání disertační práce byla využita následující pojiva:

- Portlandský cement
- Hlinitanový cement
- Síranové pojivo - zvolen zástupce skupiny: α -hemihydrát (α -sádra)

Plniva a mikroplniva

Plniva tvoří společně s pojivou základní stavební kameny cementové matrice. Mikroplniva plní funkci výplňovou, ovlivňují reologii směsi i její robustnost a mohou ovlivňovat hydratační procesy. Při řešení disertační práce byly využity tříděné křemenné písky (plnivo) a velmi jemně mletý vápenec (mikroplnivo). Bylo provedeno ověření použitelnosti druhotné suroviny, ostrohranné uhelné strusky, jakožto náhrady konvenčního plniva.

Aditiva

Chemické přísady (aditiva) jsou anorganické i organické sloučeniny, které ovlivňují již při malém obsahu hydratační procesy a to již od prvních minut od homogenizace čerstvé směsi. Vliv aditiv lze souhrnně popsat vlivem na jednotlivé fáze hydratace v čase [1].

Chemická aditiva komentovaná při řešení disertační práce lze rozdělit na:

- Superplastifikátory - polykarboxylátový typ
- Urychlovače tuhnutí (akcelerátory) - uhličitan litný
- Zpomalovače tuhnutí (retardéry) - kyselina vinná

Mezi další využitelná aditiva pro konstrukci samorozlivného polymercementového kompozitu patří:

- Reologická aditiva (záhustky) - hydroxypropyl metyl celulóza
- Odpěňovače - uhlovodík/polyglykol na nosiči

Polymerní látky

V kombinaci s cementovou maticí se ve stavebnictví uplatňuje široká škála polymerních pojiv. Polymerní pojiva mohou působit jako ochranná povrchová vrstva (impregnace) nebo mohou být vnitřní součástí cementového kompozitu [2]. Výsledné vlastnosti polymerního pojiva jsou dány především jeho chemickou podstatou, fyzikálními parametry pojiva (délka řetězce, struktura tedy parametry – mol. hmotnost, MFFT a T_g), velikostmi částic, aditivity (stabilizátory, koalescenty a další). Polymerní pojiva mohou být ve formě tekuté (disperze/emulze/monomerní látky) nebo ve formě redisperzních prášků.

Pro prezentaci výsledků byly využity série nejčastěji používaných kopolymerů na bázi PVA/VeoVA/EE s MFFT = 5°C a T_g = 17 °C.

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

Hlinitanový cement je v odborných pracích [3] prezentován jako dobrý akcelerátor tuhnutí při hydrataci portlandského cementu a této skutečnosti se využívá při konstrukci formulace mnoha hmot (cementová lepidla, malty, stěrky, injektáže a další). Během hydratace binárního systému PC-CAC bylo také pozorováno oddálení hydratace C_3S [4]. Hlavní reakčním produktem či meziproduktem ve studovaném ternárním systému je ettringit, jehož formování počíná již v raném stádiu hmoty mechanismem přes roztok [5, 6]. Pokud dojde při rychlém rozpouštění hemihydrátu/anhydritu síranu vápenatého k dosažení koncentrace Ca^{2+} a SO_4^{2-} , která je vyšší než koncentrace $Al(OH)_4^-$, tak dochází ke tvorbě objemných krystalů. V případě vyrovnané koncentrace je upřednostňován vznik jehlicovitých útvarů [7, 8].

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

Mezi známé hydratační produkty systému PC-CAC-C \bar{S} patří dále hemicarboaluminát, monocarboaluminát a monosulfoaluminát.

2.2 Tayloring samonivelační polymercementové malty

Základní principy

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

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

Postup řešení modelového případu

Před započítím vlastních experimentů byl sestrojen diagram systematického postupu řešení (Obr.1). Postupným proměřením jednotlivých kroků lze docílit maximální kvality výsledného cementového kompozitu při minimalizaci nutných prací. V praktické oblasti aktivit průmyslového vývoje jsou tyto postupy často zcela ignorovány a výsledkem jsou tak:

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

Vzhledem k tomu, že cílem práce je vyvinutí funkčního prototypu, u kterého lze očekávat použití především ve formě suché směsi, tak pro finální vzorové modifikace byl použit tzv. polymerní latex v práškové podobě (redisperzní polymerní prášek). Mezi hlavní důvody vedoucí k celosvětové preferenci jednosložkového produktu patří: nižší nároky na transport (objemové, teplotní i cenové), levnější a jednodušší výroba i skladové hospodářství a v neposlední řadě i jednoduchost použití [9].

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

Soupis hlavních použitých metod studia

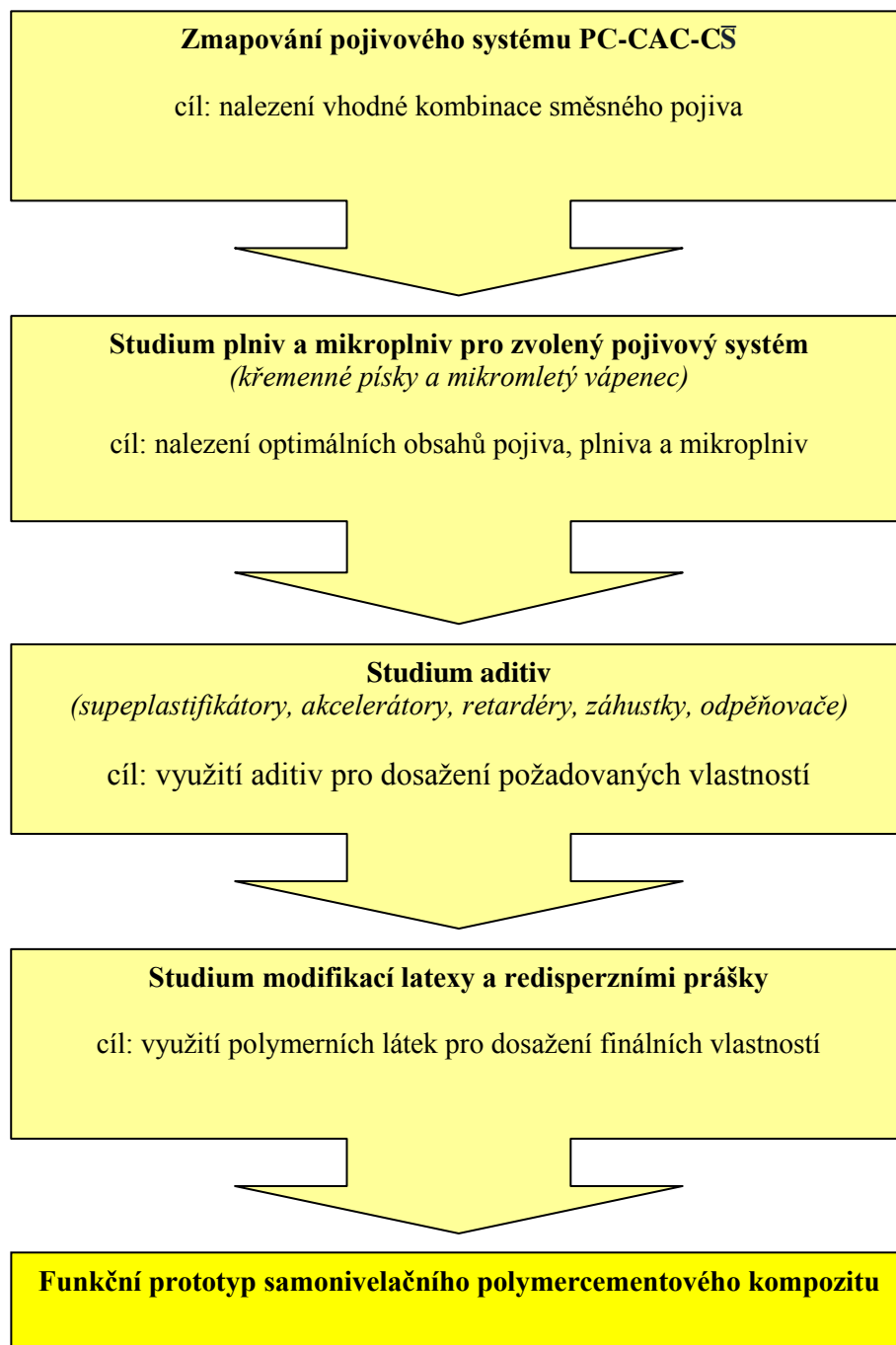
Stanovení tokových vlastností (rozlitím minikužele), stanovení doby tuhnutí (Vicatovým přístrojem či nožovou metodou), stanovení pevnosti v tlaku a v tahu ohybem, měření délkových změn v raném stádiu tuhnutí, měření střednědobých délkových změn, odolnost proti obrusu metodou Böhme i BCA, rtuťová vysokotlaká porozimetrie, isothermní mikrokolorimetrie, rentgenová difrakční analýza, skenovací elektronová mikroskopie.

Tab. 1: Zadávací parametry jednosložkového samonivelujícího polymercementového kompozitu

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

Doplňující parametry pro použití prototypu v největším provozním zatížení:

Odolnost proti obrusu: metodou BCA – třída AR0,5 a metodou Böhme – třída A3.



Obr. 1: Postup řešení zvoleného modelového případu

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

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

Pro nalezení vhodných oblastí definovanými poměry jednotlivých složek ternárního systému PC-CAC-C \bar{S} byly provedeno celkové zmapování základními makroskopickými měřeními (pevnost v tlaku po 24 hodinách, počátek tuhnutí, objemové změny). Byly připraveny všechny kombinace poměrů pojiv v rozsahu 0 – 100 % s krokem 5 % pro každé pojivo a byla proměřena celá oblast ternárního grafu PC-CAC-C \bar{S} pro směs s w/b=0,5. Všechny vzorky byly připraveny a uchovávány v suchém uložení při 20 °C a relativní vlhkosti 50 %. Při totožných podmínkách bylo prováděno testování vzorků.

Použité vstupní suroviny (zkratka – komerční označení – výrobce):

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

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

Studované parametry kombinací směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S}

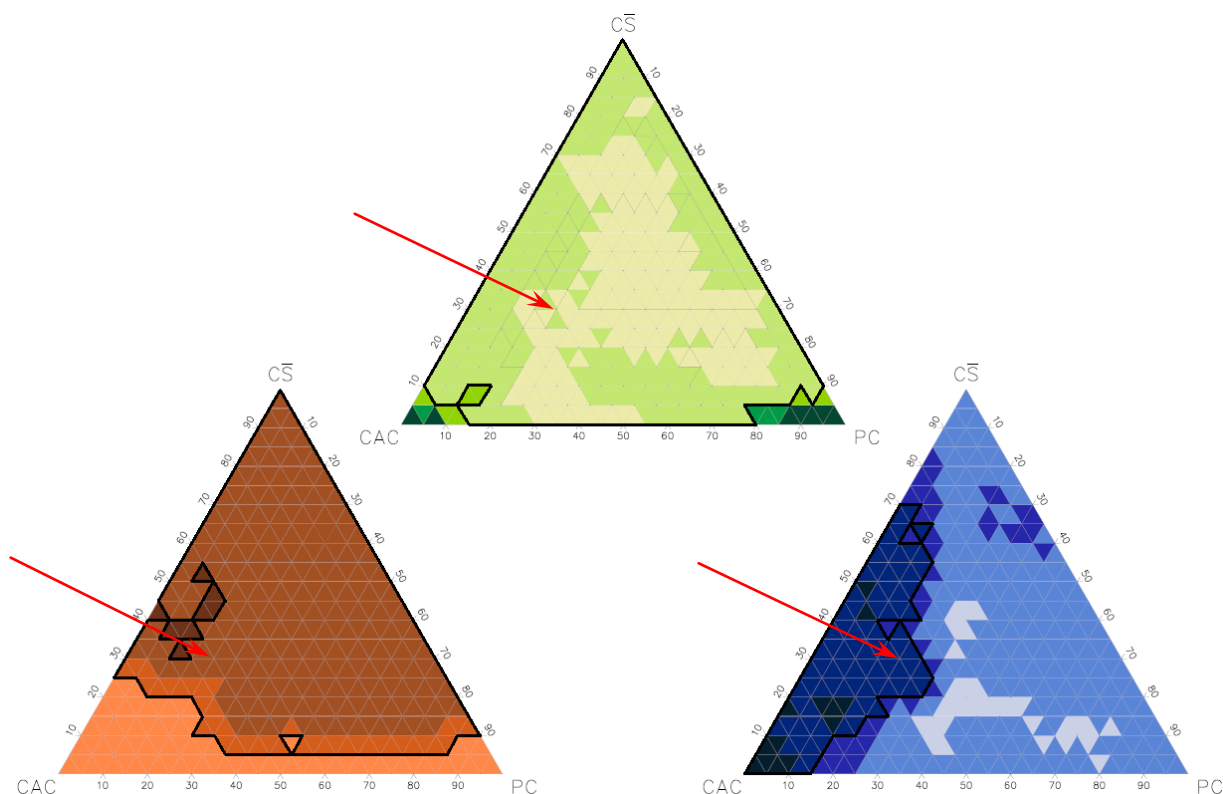
V souladu s hlavními požadavky na pojivový systém byly vybrány základní testovací postupy vedoucí k dokonalému zmapování kombinací směsného pojiva:

- pevnost v tlaku po 24 hodinách na tělesech 40x40x160mm (Obr. 2 - modrý graf)
- objemové změny po 24 hodinách na tělesech 200x40x10mm (Obr. 2 - oranžový graf)
- doba tuhnutí (počátek tuhnutí) stanovený Vicatovým přístrojem (Obr. 2 - zelený graf)

Výběr oblastí pojivového systému pro další studium

Byly proměřeny hodnoty základních charakteristik ternárního systému PC-CAC-C \bar{S} a v oblastech ternárních diagramů byly stanoveny oblasti s použitelnými vlastnostmi na směsný pojivový systém (v každém z grafů pro lepší orientaci ohraničeny tlustou černou čarou). Průnikem množin oblastí s vyhovujícími parametry vznikla oblast, která byla zvolena jako vhodná pro další studium a z této oblasti pochází počáteční formulace směsného pojiva (Obr. 2 – označeno červenými šipkami).

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



Obr. 2: Oblasti s vyhovujícími parametry směsného pojiva PC-CAC-CS (oblasti ohraničené černou čarou s výběrem složení pro další studium)

Zhodnocení

Na základě detailního průzkumu materiálových vlastností kombinací pojiv systému PC-CAC-CS byla vybrána formulace směsného pojiva pro další postupy o složení v poměru 20:50:30 (Obr. 2). Zvolená metoda umožnila nalézt formulaci s vhodnými parametry pro splnění požadovaného zadání. Výsledný polymercementový samorozlivný kompozit by bylo možné sestavit i na bázi jiných formulací (mimo oblast průniků), nicméně z ekonomického i ekologického hlediska je vhodné využít v maximální míře vhodné vlastnosti pojivového systému. Pojivový systém tvoří základ polymercementového samorozlivného kompozitu a jeho maximální funkčnost je bazálním předpokladem pro další bezproblémové modifikace. V případě, že by byly požadovány zvláštní parametry výsledné hmoty (např. odolnost vůči vodě, odolnost vůči chemickým látkám apod.), poté by bylo nutné zmapovat příslušné ternární grafy dalšími specifickými metodami, neboť v mnoha směrech je použití výrobků na bázi směsného pojiva PC-CAC-CS výrazně omezeno až znemožněno. Mezi nejčastější omezení je malá využitelnost hmot v trvale mokřem prostředí, kdy dochází k enormním objemovým změnám – expanzi hmoty, která v mnoha případech vedla ke vzniku trhlin i totálnímu kolapsu zkušebního tělesa způsobené dalšími rozvoji struktur ettringitu [10, 11, 12, 13].

3.2 Studium plniv

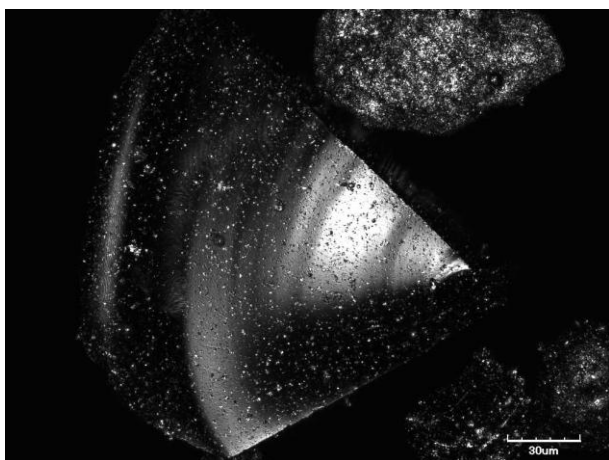
Po nalezení vhodné kombinace obsahů PC, CAC a CŠ bylo nutné stanovit obsah, poměry a materiálové parametry dalších složek výsledného kompozitu. Jako další složky pro studium byly zvoleny plniva a mikroplniva. Pro účely disertační práce byl vybrán tradiční zástupce plniv (křemenný písek) a mikroplniv (mikromletý vápenec). Jako alternativní (ekonomické) plnivo pro ověření použitelnosti byla zvolena ostrohranná uhelná struska, u které však existuje předpoklad, že tokové vlastnosti budou ostrohrannými zrny ovlivňovány. Zastoupení velikosti částic u plniv bylo stanoveno sítovým rozborem na vibračním třídíči, zastoupení velikosti částic u mikroplniv bylo stanoveno pomocí laserové difrakce (Tab. 2).

Tab. 2: Základní parametry plniv a mikroplniva

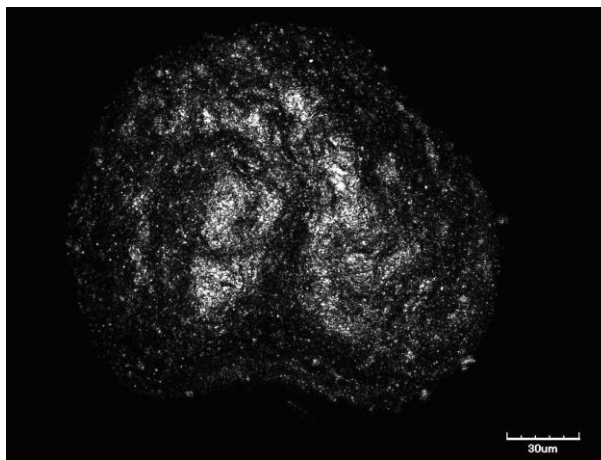
Parametr	Jednotka	Písek	Struska	Vápenec
měrná hmotnost	kg/m ³	2640	2560	2700
střední velikost částic D ₅₀	mm	0,2190	0,2160	0,0057

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

Lze předpokládat, že velikost, tvar a frakční rozdělení plniva a mikroplniv bude ovlivňovat především: rozlivné vlastnosti, pevnosti v tlaku, porozitu, smrštění, odolnost vůči bleedingu a odolnosti vůči obrusu. Tvary použitých plniv byly prostudovány pomocí optické mikroskopie a z pozorování byla vyhotovena fotodokumentace (Obr. 3 a 4). Z důvodů možnosti srovnání vlivu tvaru plniva na tokové vlastnosti byly poloprovozně připraveny co nejpodobnější křivky použitého písku a strusky (Graf 1).

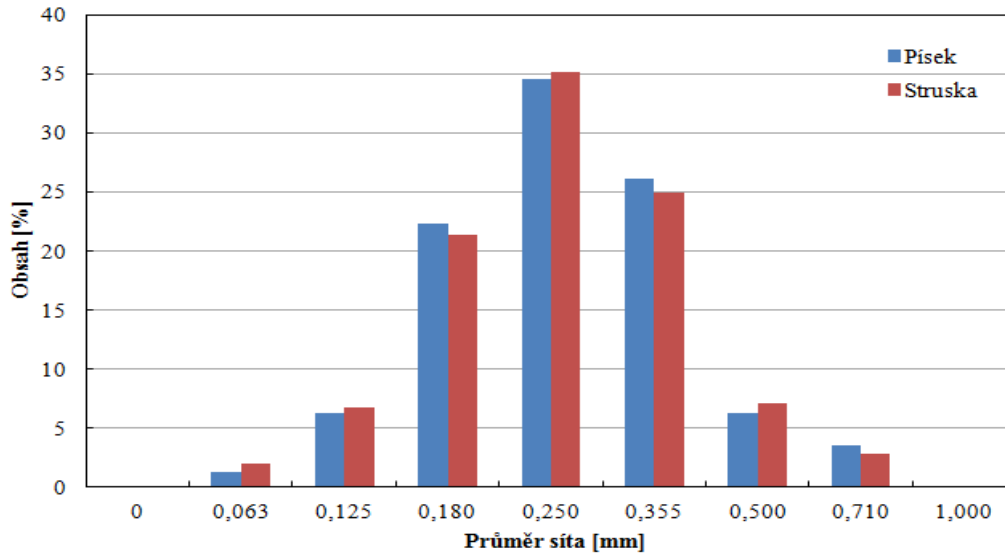


Obr. 3: Uhelná struska



Obr. 4: Křemenný písek

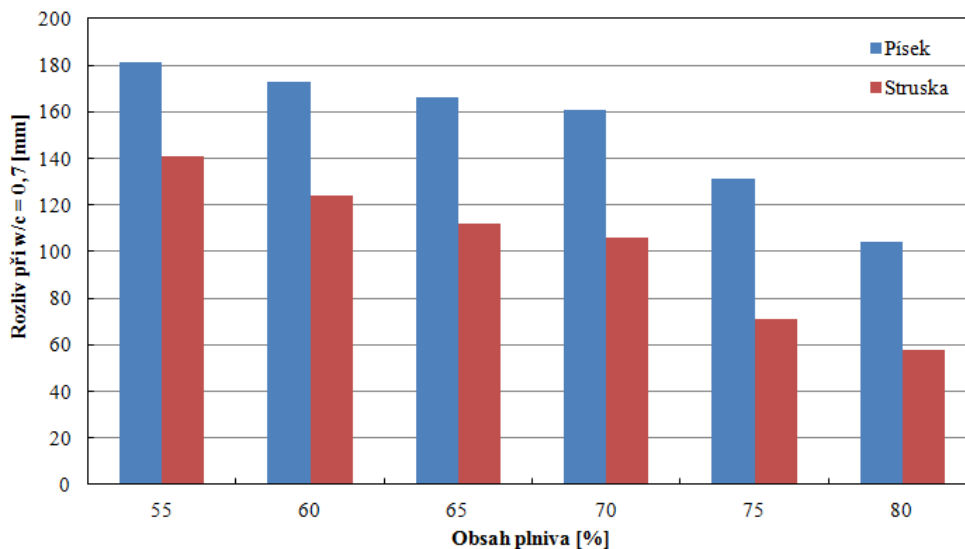
Graf 1: Typická granulometrie použitého písku a strusky



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

Na obou vzorcích byl proveden test rozlivných vlastností metodou rozlití minikužele zkušební hmoty (Graf 2).

Graf 2: Tokové vlastnosti stanovené rozlitím minikužele



Při laboratorních ověřováních vykazovaly receptury obsahující uhelnou strusku nižší hodnoty tokových vlastností hodnocených tzv. rozlivnou zkouškou. Tato skutečnost potvrdila teoretické předpoklady o nutnosti použití plniva s co nejvíce kulovým (oválným) tvarem. Polymercementový samonivelační kompozit v raném stádiu při tečení lze ve zjednodušeném

popisu charakterizovat jakou soustavu částic fungujících jako „nekonečná ložiska“. Z těchto důvodů byl pro další simulace používán pouze křemenný písek a zjištění o reologii ostrohranných částic velice limitují jejich použitelnost. Lze konstatovat, že optimální hodnotou obsahu křemenného písku pro $w/b = 0,7$ je 70 %, kdy bude splněna podmínka dostatečné tekutosti hmoty a také dojde k maximálnímu použitelnému vyplnění cementového kompozitu plnivem, u kterého lze očekávat nižší objemové změny ve srovnání s formulacemi obsahujícími vyšší zastoupení pojiva.

Na vzorcích obsahující různé obsahy plniva (65-80 %) a směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S} (20-35 %) s různými w/b poměry (0,5-0,8) byly proměřeny: tokové vlastnosti (rozliv), pevnosti po 1 a 28 dnech, celková porozita metodou I i II a stanoven obsah ettringitu po 12h.

Tab. 3: Složení základní receptury a výsledky testů

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

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

Z naměřených hodnot lze konstatovat, že:

- se vzrůstajícím vodním součinitelem se zvyšovaly tokové vlastnosti hmoty (rozliv)
- se vzrůstajícím obsahem pojiva při totožném vodním součiniteli w/b narůstaly tokové vlastnosti hmoty (rozliv)
- se vzrůstajícím vodním součinitelem klesají pevnosti v tlaku po 1 i 28 dnech
- se zvyšujícím se obsahem směsného pojiva se zvyšuje pevnost v tlaku po 1 i 28 dnech
- se vzrůstajícím vodním součinitelem roste celková porozita a to bez vlivu použité metody přípravy vzorku

- s rostoucím obsahem plniva dochází k nárůstu celkové porozity, přičemž tuto skutečnost lze vysvětlit nárůstem porozity způsobené přesycením plnivem za snížení jeho tekutosti (výrazné snížení rozlivu)
- se vzrůstajícím vodním součinitelem roste obsah vzniklého ettringitu, což potvrzuje jeho vznik mechanismem přes roztok.
- s rostoucím obsahem směsného pojiva dochází k nárůstu obsahu vzniklého ettringitu

Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu

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

- celkové porozitě vzorků připravených metodou I i metodou II (Graf 3 a 4)
- a obsahu vzniklého ettringitu (Graf 5).

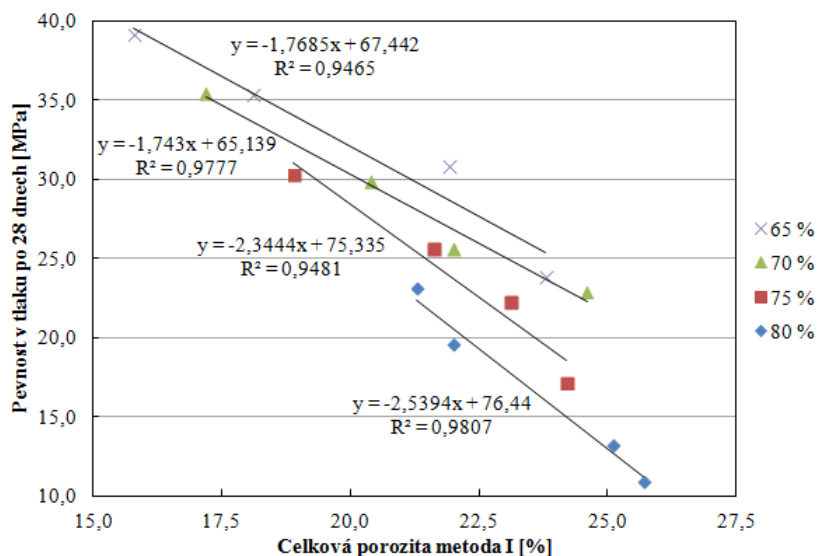
Metody přípravy vzorku před stanovením porozity:

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

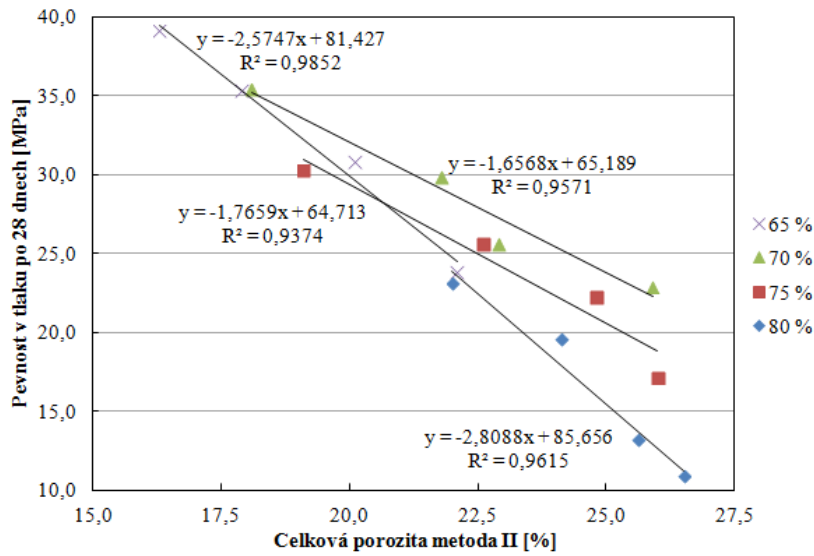
Ze sestavených grafických závislostí lze učinit následující závěry:

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

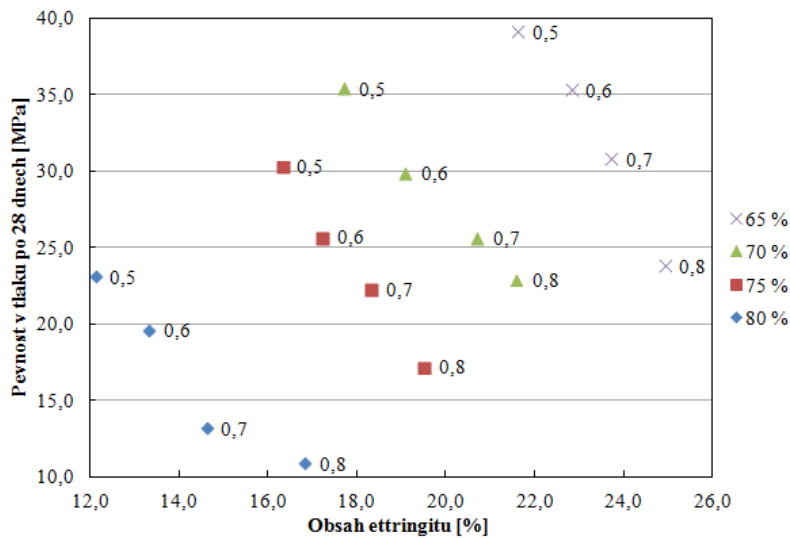
Graf 3: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 4: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 5: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech



Zhodnocení

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

3.3 Studium mikroplniv

Jako jediné mikroplnivo studované pro účely disertační práce byl zkoumán mikromletý vápenec se základními vlastnostmi popsány v kap. 3.2. Jedním z motivů jeho volby byla plošná dostupnost, ekonomické parametry, ale i jeho vhodné vlastnosti a použitelnost do kompozitů s vysokou tekutostí.

Tokové vlastnosti, počátek tuhnutí, pevnosti v tlaku

Tokové vlastnosti

Na vzorcích obsahující různé obsahy plniva (55-70 %), mikroplniva (0-15 %) a směšného pojiva PC-CAC-CS (30 %) s různými w/b poměry (0,6-0,9) byly proměřeny tokové vlastnosti (rozliv), pevnosti po 1 a 28 dnech, celková porozita metodou I i II a stanoven obsah ettringitu po 12h.

Tab. 4: Složení základní receptury a výsledky testů

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

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

Z naměřených hodnot lze konstatovat, že:

- se vzrůstajícím vodním součinitelem se zvyšovaly tokové vlastnosti hmoty (rozliv).
- u směsi obsahující 15% mikroplniva již bylo patrné výrazné snížení tokových vlastností hmoty v celém rozsahu testovaných vodních součinitelů w/b.
- se vzrůstajícím vodním součinitelem klesají pevnosti v tlaku po 1 i 28 dnech.

- se vzrůstajícím vodním součinitelem roste celková porozita a to bez vlivu použité metody přípravy vzorku
- s rostoucím obsahem mikroplniva dochází k poklesu celkové porozity, přičemž tuto skutečnost lze vysvětlit mechanismem, kdy mikroplnivo začíná fungovat jako výplňový materiál porézní struktury
- se vzrůstajícím vodním součinitelem roste obsah vzniklého ettringitu, což potvrzuje jeho vznik mechanismem přes roztok.

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

Z naměřených hodnot lze vysledovat očekávaný trend, kdy pevnosti v tlaku po 1 dni vykazovaly u kompozitů s obsahy mikroplniva 10 a 15 % téměř konstantní průběh závislosti v rozsahu vodních součinitelů $w/b = 0,6-0,8$, což lze vysvětlit jejich funkčním působením výplňovým mechanismem a proto i zde byly provedeny měření porozity (Tab. 4).

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

Porézní struktura cementového kompozitu ovlivňuje primárně materiálové charakteristiky, u kterých lze tyto závislosti z principiálních důvodů očekávat. Porézní struktura přispívá k vyšší nasákavosti materiálu, snížení odolnosti vůči působení zmrazovacích cyklů a mnoha dalším parametrům. Jednou z hodnot, kterou porozita ovlivňuje je i pevnost v tlaku. Tato problematika je řešena na maltových směsích a existuje několik základních modelů popisujících závislost mezi porozitou a pevností v tlaku (Tab. 5).

Tab. 5: Publikované porozitní modely

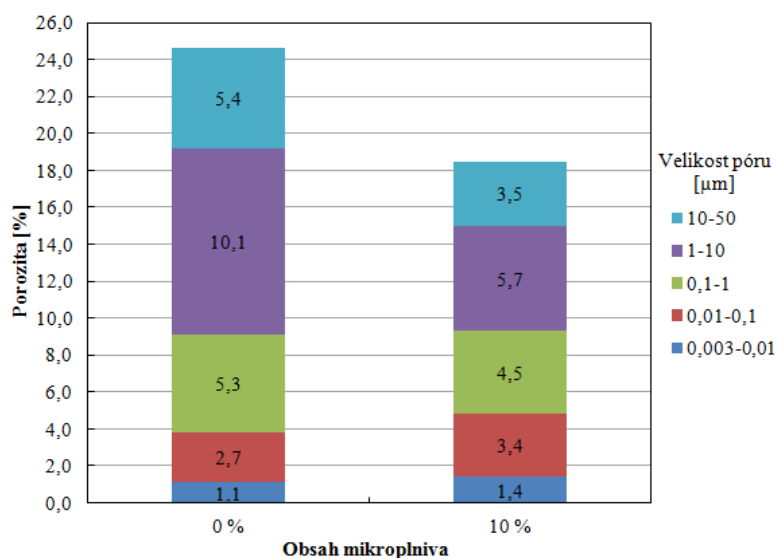
Základní modely závislosti mezi pevností a porozitou	
autor	model porozity a tlakové pevnosti
Balshin	$\sigma_c = \sigma_0 \cdot (1-P)^k$
Ryshkewitch	$\sigma_c = \sigma_0 \cdot e^{-k \cdot P}$
Schiller	$\sigma_c = k \cdot \ln(P_0/P)$
Hasselman	$\sigma_c = \sigma_0 \cdot (1-k \cdot P)$

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

Z důvodů hlubšího pochopení mechanismu fungování mikroplniva bylo provedeno srovnání distribuce pórů (při celkové porozitě stanovené metodou I) pro cementové kompozity s 0 % a 10 % mikroplniva při $w/b = 0,7$ (Graf 6). Na základě výsledků lze

konstatovat, že byl potvrzen výplňový mechanismus fungování mikroplniva, neboť bylo pozorováno výrazné snížení obsahu pórů v rozsahu 1-10 a 10-50 μm .

Graf 6: Distribuce porozity – metoda I



Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu

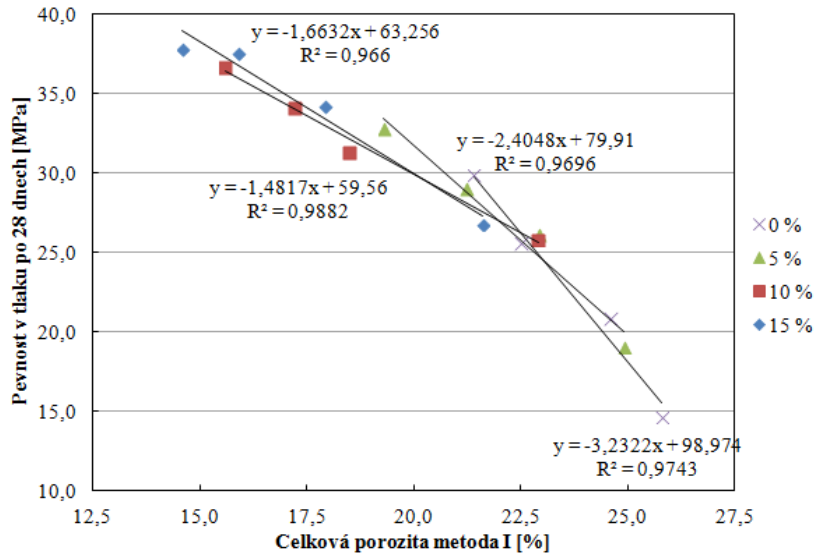
Z naměřených hodnot pevností tlaků po 28 dnech byly vyneseny jejich závislosti na:

- celkové porozitě vzorků připravených metodou I i metodou II (Graf 7 a 8);
- obsahu vzniklého ettringitu (Graf 9).

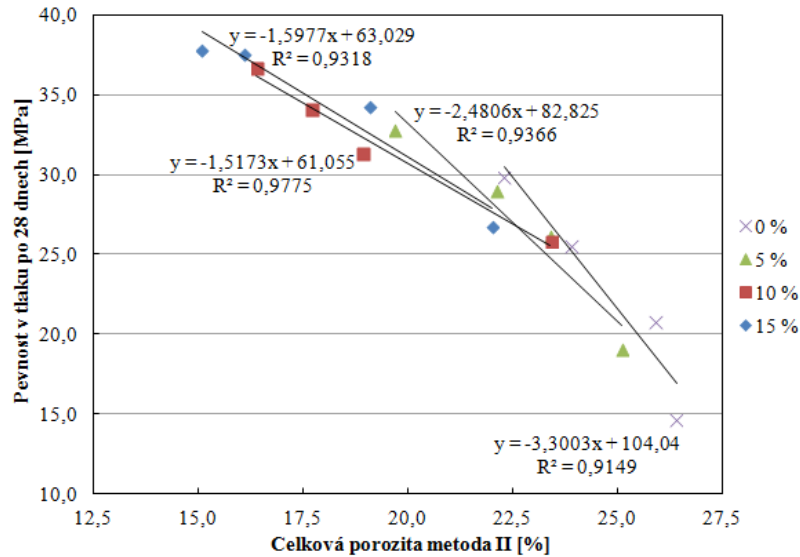
Ze sestavených grafických závislostí lze učinit následující závěry:

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

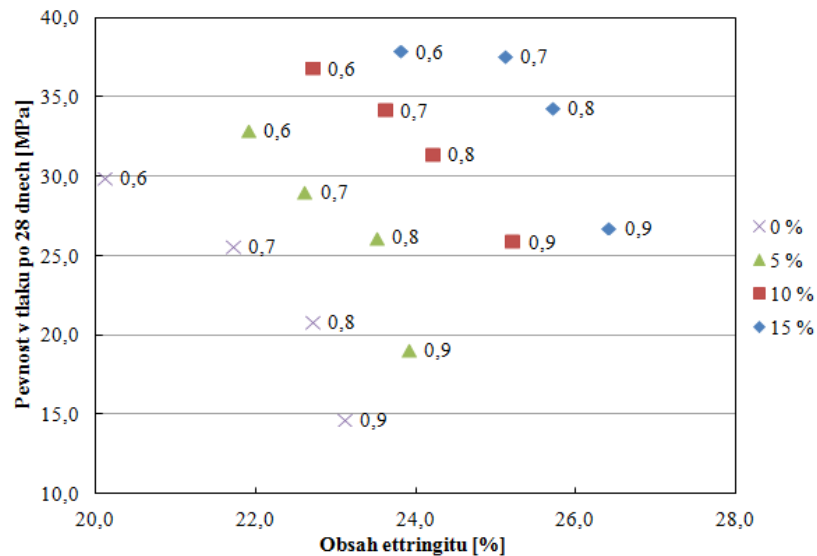
Graf 7: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 8: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 9: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech



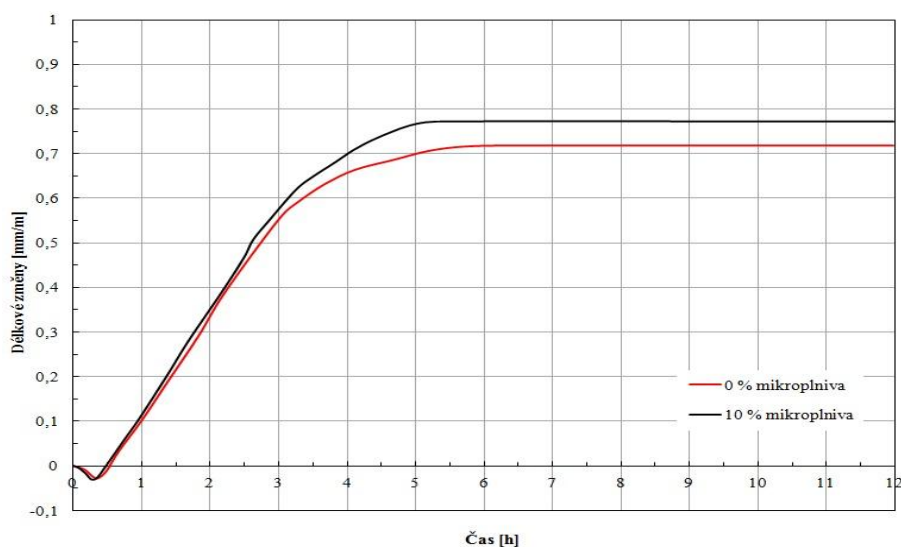
Dodatkové metody studia

Měření délkových změn

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

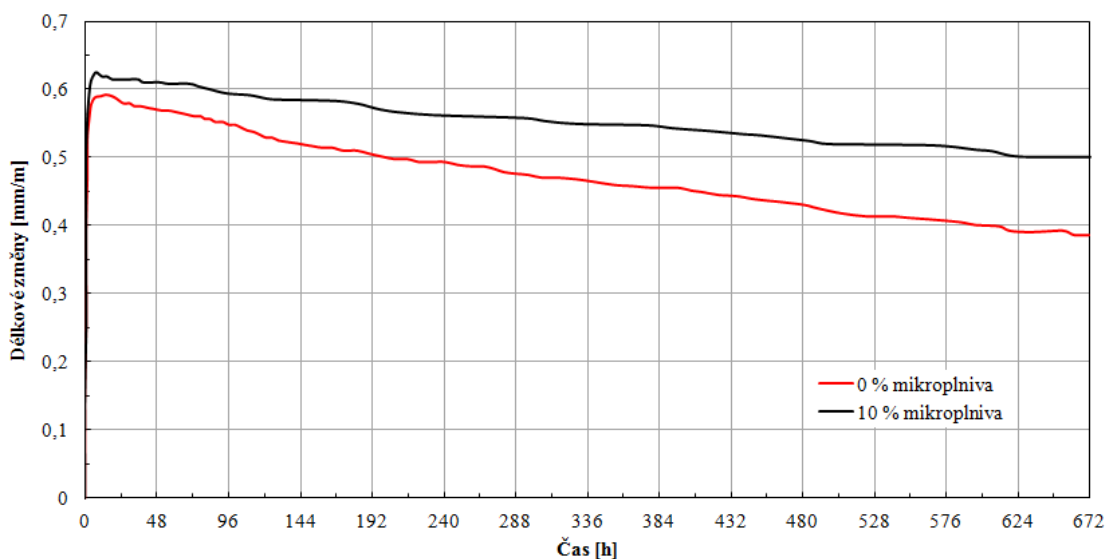
Z naměřených závislostí (Graf 10) bylo možné konstatovat, že přidavek 10 % mikroplniva mírně zvyšoval výsledné objemové změny v raném stádiu zrání hmoty. Tento efekt mohl být způsoben několika možnými mechanismy. Prvním je možnost, že částice mikroplniva působí jako zárodky pro růst krystalů ettringitu. Druhou možností by byla tvorba monocarbaluminátové fáze, jejíž vznik je komentován v některých publikacích, avšak ta nebyla detekována v disertační práci použitými měřicími metodami (XRD) [14, 15, 16, 17, 18].

Graf 10: Délkové změny v raném stádiu



Na základě těchto skutečností bylo provedeno i měření délkových změn na tělesech 200x40x10 mm po dobu 28 dní pomocí digitálních posuvných měřidel (digitálních úchylkoměrů Mitutoyo) zapojených přes datový převodník do PC (Graf 11). Oba principy měření respektovaly skutečnost, že výsledná polymercementová samonivelující hmota bude aplikována v tloušťkách 1-10 mm a tak i výška proměřovaných vzorků byla 10 mm.

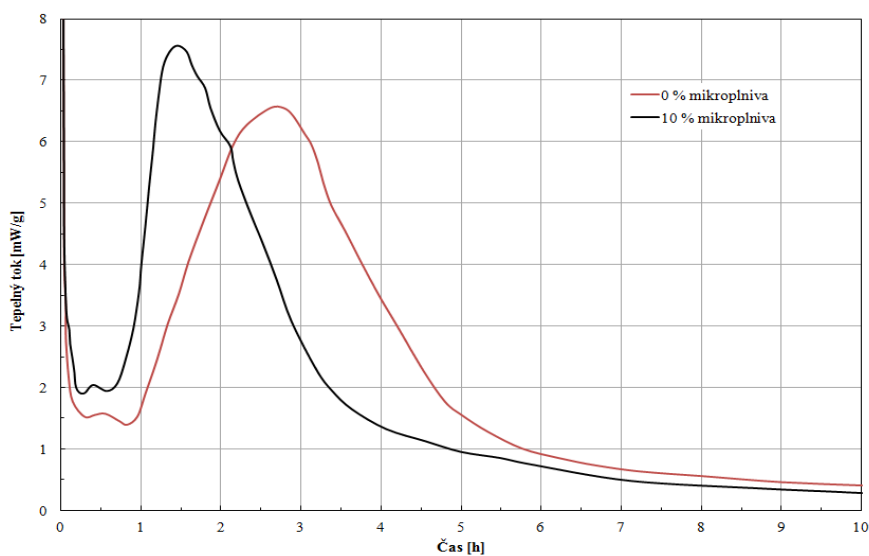
Graf 11: Délkové změny



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

Kalorimetrie

Další metodou vhodnou ke studiu mikroplniv, která byla použita k osvětlení mechanismu fungování byla mikrokolorimetrie. Bylo provedeno srovnání vzorku s 10 % mikroplniva oproti vzorku bez mikroplniv při totožném součiniteli $w/b = 0,7$. Výsledné kalorimetrické křivky jsou znázorněny v Grafu 12.



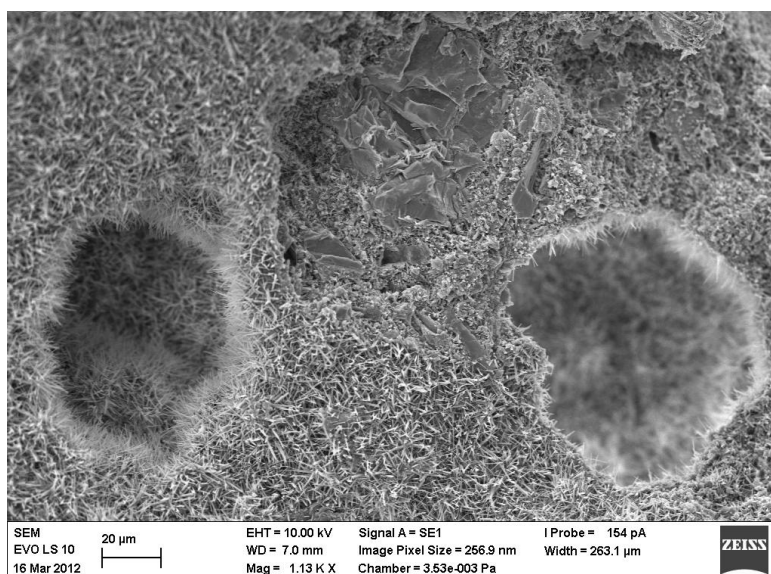
Graf 12: Kalorimetrická křivka

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

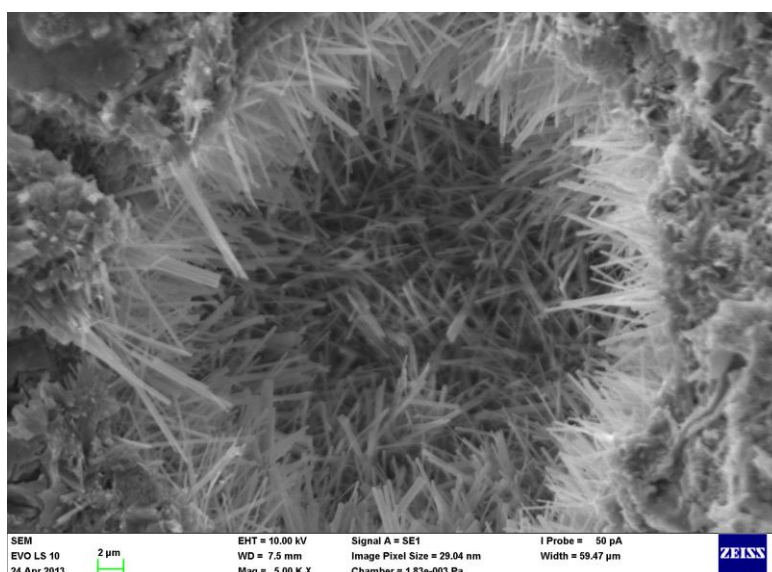
Pozorovaný děj byl způsoben obsahem mikroplniva, které v počátečních hydratačních fázích umožňovalo rychlejší vývoj struktur ettringitu.

Skenovací elektronová mikroskopie s EDS analyzátozem

Pomocí metody SEM s EDS byly identifikovány husté, jehlicovité útvary ettringitu, které jsou typické jakožto hlavní hydratační produkt směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S} (Obr. 5 a 6).



Obr. 5: Tvorba husté jehlicovité formy ettringitu a lokální porozita



Obr. 6: Detail jehlicovitého ettringitu v póru

Zhodnocení

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

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

3.4 Studium aditiv

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

Mezi základní použitá aditiva patřily:

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

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

Na vzorcích obsahujících plnivo (60 %), mikroplnivo (10 %), směsné pojiv PC-CAC-CS (30 %) a superplastifikátor (0-2,4 % z hm. cementu) s různými w/b poměry (0,3-0,6) byly proměřeny tokové vlastnosti (rozlív), pevnosti po 1 a 28 dnech, celková porozita metodou I i II a stanoven obsah ettringitu po 12h.

Tab. 6: Složení základní receptury a výsledky testů

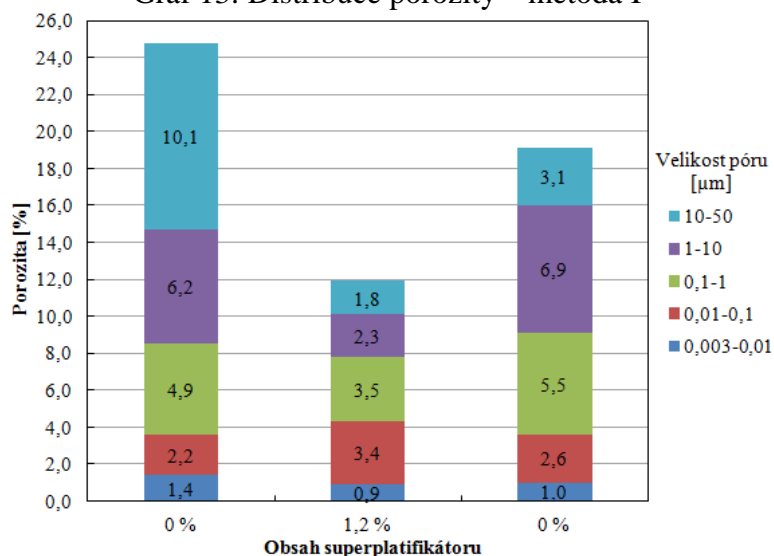
Složení	Obsah [%]
Pojivo (50 % CAC, 20 % PC, 30 % CS)	30
Plnivo (křemenný písek)	60
Mikroplnivo (velmi jemně mletý vápenec)	10
Superplastifikátor (vztaženo na hmotnost cementu)	0-2,4

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

Ze sestavených grafických závislostí lze učinit následující závěry:

- se vzrůstajícím vodním součinitelem se zvyšovaly tokové vlastnosti hmoty (rozliv).
- se vzrůstajícím vodním součinitelem rostou pevnosti v tlaku po 1 i 28 dnech u směsí s nižšími obsahy superplastifikátoru (0 a 0,3 %), což bylo způsobeno navyšováním porozit u netekoucích či obtížně tekoucích směsí. Tuto skutečnost potvrzuje i srovnání distribuce porozit pro dávky superplastifikátoru (0 a 1,2 %) při $w/b = 0,3$, kdy je patrný nárůst porozity u vzorku bez přísady a to především s velikostmi pórů 1-10 a 10-50 μm (Graf 13). Toto pozorování potvrzuje i pokles porozity vzorku bez přísady s vodním součinitelem $w/b = 0,6$, který již vykazuje tečení.
- u směsí s vyšším dávkováním plastifikátoru (0,6-2,4 %) lze pozorovat opačný efekt, který lze přičítat tomu, že hmota již byla velmi tekutá a docházelo k lehkému oddělování směsi s pozorovaným mikro-bleedingem (jemným krvácením směsi na povrchu hmoty).
- se vzrůstajícím vodním součinitelem roste obsah vzniklého ettringitu, což potvrzuje jeho vznik mechanismem přes roztok.
- obsah vzniklého ettringitu nesouvisí s koncentrací superplastifikátoru

Graf 13: Distribuce porozity – metoda I



Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu

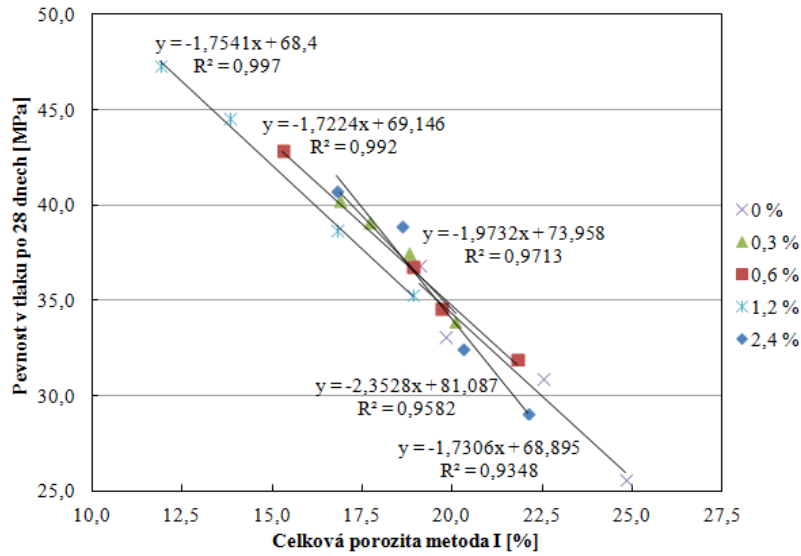
Z naměřených hodnot pevností tlaků po 28 dnech byly vyneseny jejich závislosti na:

- celkové porozitě vzorků připravených metodou I i metodou II (Graf 14 a 15);
- obsahu vzniklého ettringitu (Graf 16).

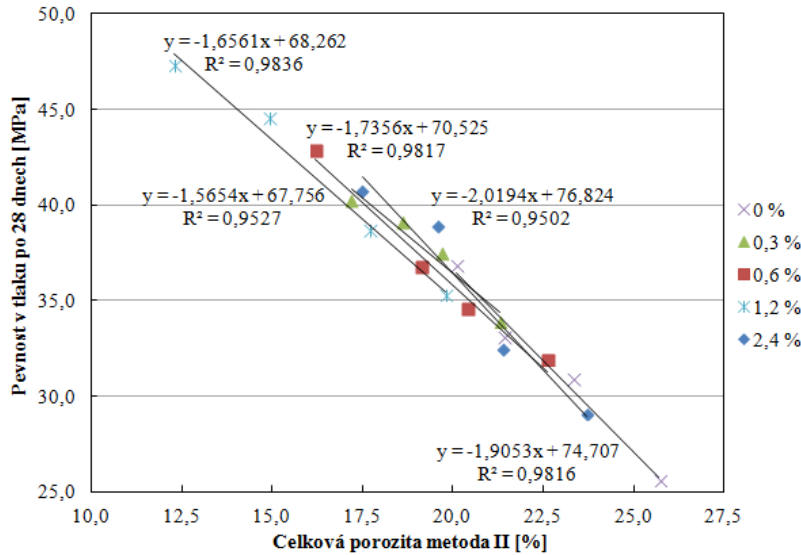
Ze sestavených grafických závislostí lze učinit následující závěry:

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

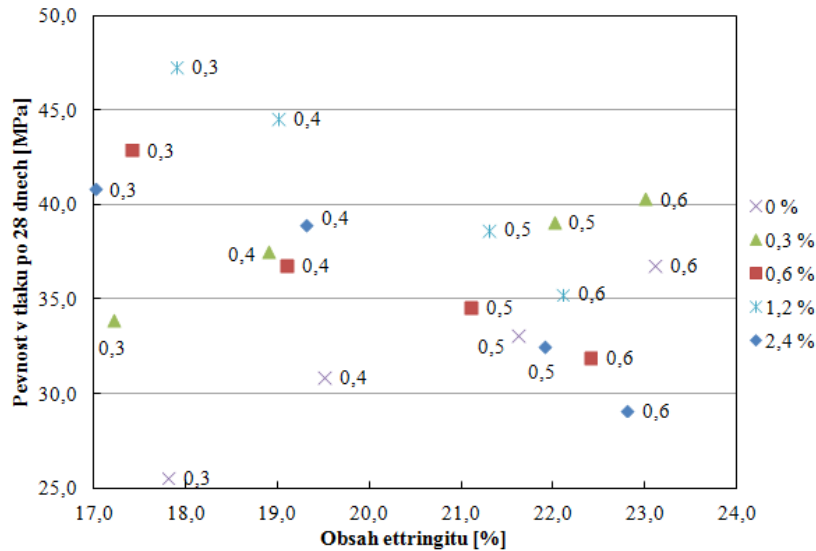
Graf 14: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 15: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 16: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech



Další aditiva

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

Urychlovače tuhnutí (akcelerátory)

Na vzorcích obsahujících plnivo (60%), mikroplnivo (10 %), směsné pojivo PC-CAC-C \bar{S} (30 %) a superplastifikátor (0-2,4% z hm. cementu) s vodním součinitelem w/b=0,6 a dávkou urychlovače tuhnutí (Li_2CO_3) v rozsahu 0-1,0% (vztaženo na hmotnost cementu) byly proměřeny následující vlastnosti:

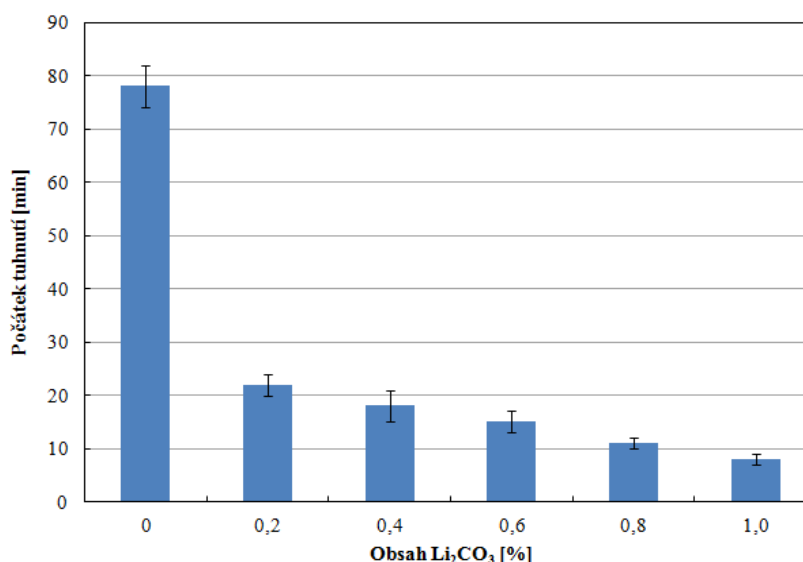
- počátek tuhnutí měřený nožovou metodou (Graf 17)

Tab. 7: Složení základní receptury a výsledky testů

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

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

Graf 17: Počátek tuhnutí nožovou metodou



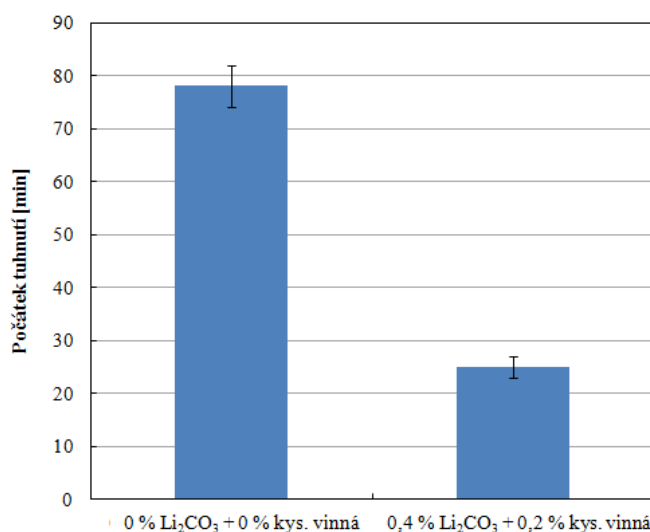
Na základě naměřených hodnot lze konstatovat, že použití urychlovače tuhnutí – uhličitanu lithného, již v malých dávkách urychluje počátek tuhnutí polymercementového kompozitu (Graf 17). Výraznou nevýhodou tohoto urychlení počátku tuhnutí je skoková změna mezi počátkem a koncem tuhnutí (dochází k bleskovému zatuhnutí hmoty do 5 minut), což znemožňuje aplikovatelnost hmoty v reálném měřítku. Z tohoto důvodu bylo nutné v dalším zušlechťování hmoty nalézt aditivum, které by rozšířilo dobu zpracovatelnosti. Výrazný vliv retardačních schopností na pokles pevností v tlaku po 1 i 28 dnech byl pozorován až od dávek 0,6 % výše.

Zpomalovače tuhnutí (retardéry)

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

- počátek tuhnutí měřený nožovou metodou (Graf 18)

Graf 18: Počátek tuhnutí nožovou metodou



Na základě naměřených hodnot lze konstatovat, že použití kombinace urychlovače tuhnutí – uhličitanu lithného (0,4 % z hmotnosti cementu) a retardéru tuhnutí - kyseliny vinné (0,2 % z hmotnosti cementu), již v těchto malých dávkách dostatečně urychluje počátek tuhnutí polymercementového kompozitu a posouvá jeho konec tuhnutí do oblastí, které umožňují bezproblémovou aplikovatelnost (rozšíření doby zpracovatelnosti – Graf 18). Pokles pevností v tlaku po 1 a 28 dnech lze považovat vzhledem k funkčnímu využití aditivace za nepatrný.

Dodatkové metody studia

Kalorimetrická měření

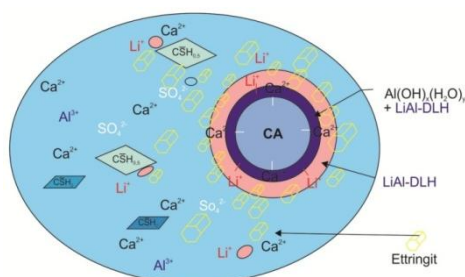
Urychlovače i zpomalovače tuhnutí významným způsobem již v malých dávkách ovlivňují kinetiku hydratačních procesů a z tohoto důvodu byl také ověřen tento teoretický předpoklad měřeními na isothermním mikrokcalorimetru, kde je možné pozorovat kinetiku hydratačních procesů pojivového systému již od smísení s vodou. Provedená měření prokázala vliv testovaných přísad (Li_2CO_3 a kyseliny vinné) na kinetiku hydratačních procesů [19]. Obsah urychlovače tuhnutí urychlil tepelně zabarvený proces (maximum – červený pík se posunul nalevo od původní hodnoty maxima neaditivované verze – maximum na modré křivce). Kombinací urychlovače a zpomalovače tuhnutí se podařilo požadované vnější vlastnosti (počátek, konec tuhnutí) vyřešit, což je patrné i z křivky upravené hydratace pojiv (Graf 19), [20,21].

Měření délkových změn

Totožné výsledky vlivu na kinetiku hydratace přineslo i pozorování délkových změn v raném stádiu tuhnutí a tvrdnutí proměřované na dilatometru s laserovými snímači (Graf 20)

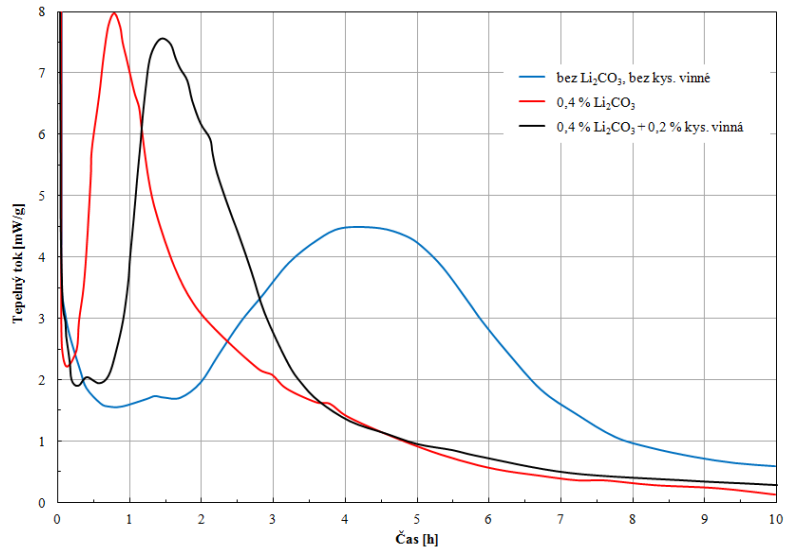
Rentgenová difrakční analýza

Poslední metodou, kterou byl zkoumán vliv obou aditiv na pojivový systém PC-CAC-C $\bar{\text{S}}$ byla rentgenová difrakční analýza, kde sledovaným parametrem byl vývin ettringitu v čase. (Graf 21). Naměřené výsledky korespondují s předchozími pozorováními a přidavky regulátorů tuhnutí ovlivňují nejen kinetiku hydratační reakce (rychlost vývinu ettringitu v čase), ale i výsledný obsah produkovaného ettringitu a také jeho morfologii. Mechanismus fungování pojivového systému urychleného pomocí uhličitanu lithného nebyl doposud komplexně vysvětlen a současné poznatky v oblasti chemismu fungování se omezují na popis vzniku mezivrstvy $\text{LiAl-DLH} + \text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ vedoucí k urychlené nukleaci ettringitu (Obr. 7). Mechanismus retardace pomocí kyseliny vinné (či dalších ovocných kyselin) je popsán mechanismem, při kterém vzniká obalová vrstva na příslušných hydrátech a tak dochází k oddálení hydratačního procesu.

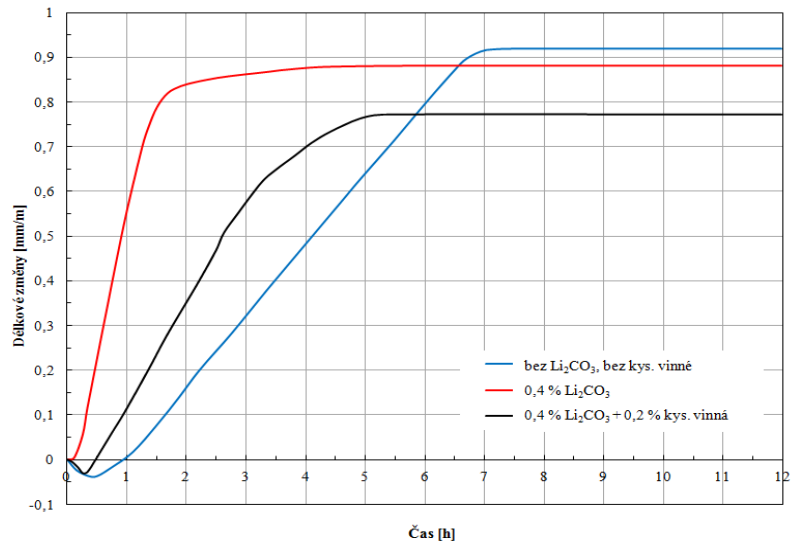


Obr. 7: Schéma vzniku mezivrstvy při hydrataci za účasti Li_2CO_3

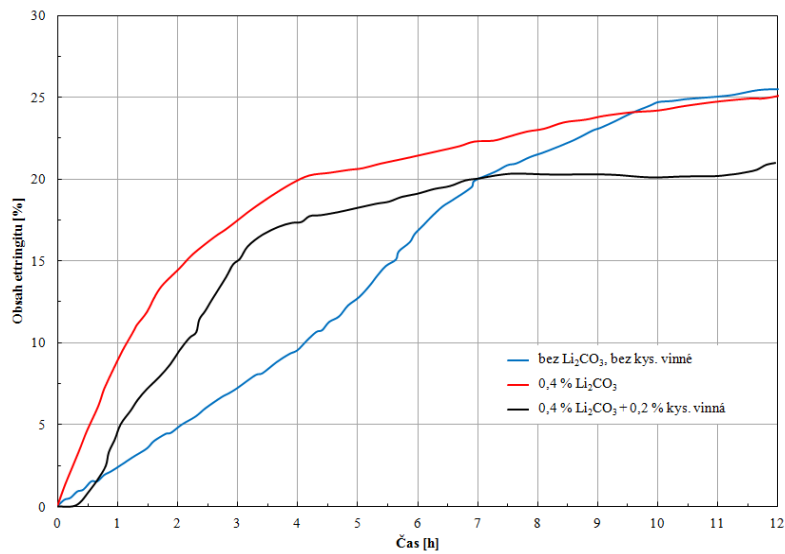
Graf 19: Kalorimetrické křivky



Graf 20: Objemové změny v raném stádiu

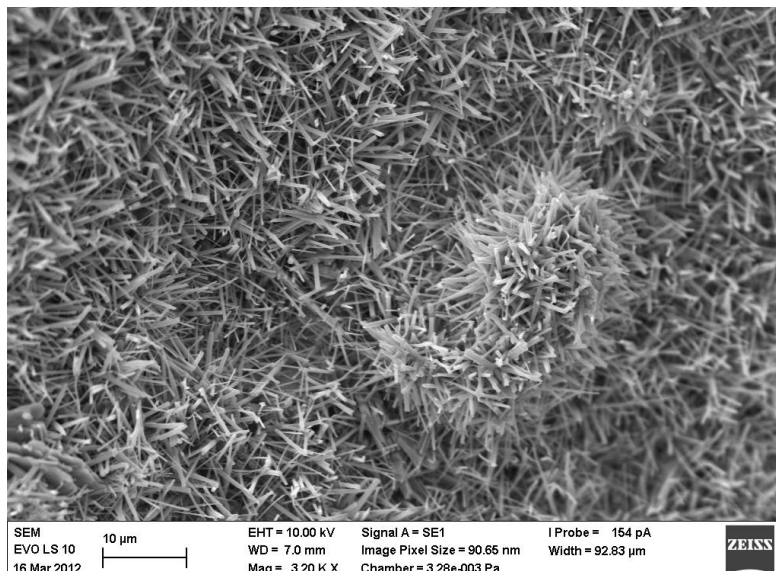


Graf 21: Obsah ettringitu



Skenovací elektronová mikroskopie s EDS analyzátozem

Pomocí metody SEM s EDS byly identifikovány husté, jehlicovité útvary ettringitu, které jsou typické jakožto hlavní hydratační produkt směšného pojiva PC-CAC-CŠ (Obr. 8), [22].



Obr. 8: Husté jehlicovité útvary ettringitu

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

Reologické přísady (záhustky) používané při konstrukci výsledné hmoty zaujímají především roli v eliminaci povrchového mikrokrvácení (mikro-bleeding), při kterém není destruktivně narušena celá hmota, avšak tento jev má za následek výrazné snížení mechanických parametrů svrchní vrstvy, ve které došlo k lokálnímu navýšení vodního součinitele a dále dochází k vyplavování jemných částic, které může vést až ke vzniku trhlin či povrchovému sprášování hmoty. Odpěňovače fungují na principu snižování povrchového napětí mezifáze a umožňují tak odstranění porozity, která byla do výrobku vnesena homogenizačními procesy, které jsou v praxi výrazně rozmanitější než v laboratorních simulacích. Výsledným efektem funkčního odpěňovače je hladká povrchová struktura bez defektů podobných vpichům jehly/špendlíku do tuhnutí hmoty – tzv. „pin hole.“

Zhodnocení

Na základě výsledků lze učinit výběr vhodného složení k dalším modifikacím. Pro další studium bylo s ohledem na požadované dobré tokové vlastnosti hmoty, vysoké pevnosti v tlaku po 1 dni i 28 dnech, nízkou porozitu vybráno složení: 30 % směšného pojiva PC-CAC-CŠ, 60 % plniva (křemenného písku) a 10 % mikroplniva (velmi jemně mletého vápence) s aditivy (1,2 % superplastifikátoru, 0,4 % urychlovače tuhnutí Li_2CO_3 , 0,2 % retardéru tuhnutí – kyseliny vinné) použitelné v celém rozsahu testovaných vodních součinitelů w/b. Použité doplňkové metody (měření objemových změn, kalorimetrie, XRD) prokázaly nezbytnost použití aditiv pro zušlechtnění materiálových vlastností i zvýšení robustnosti systému.

3.5 Studium redisperzních prášků

Poslední fází tayloringu polymercementového kompozitu bylo studium přísadkových polymerních látek řešené při zušlechťování hmoty. Z široké palety produkovaných polymerních látek byly pro účely modifikací zvoleny polymerní latexy v práškové podobě, které rozšiřují využitelnost výsledného polymercementového kompozitu. Pro prezentaci výsledků byly využity série nejčastěji používaných polymerů na bázi kopolymerů PVA/VeoVA/EE s MFFT = 5°C a T_g = 17 °C ([23], [24]).

Tab. 8: Složení základní receptury a výsledky testů

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

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

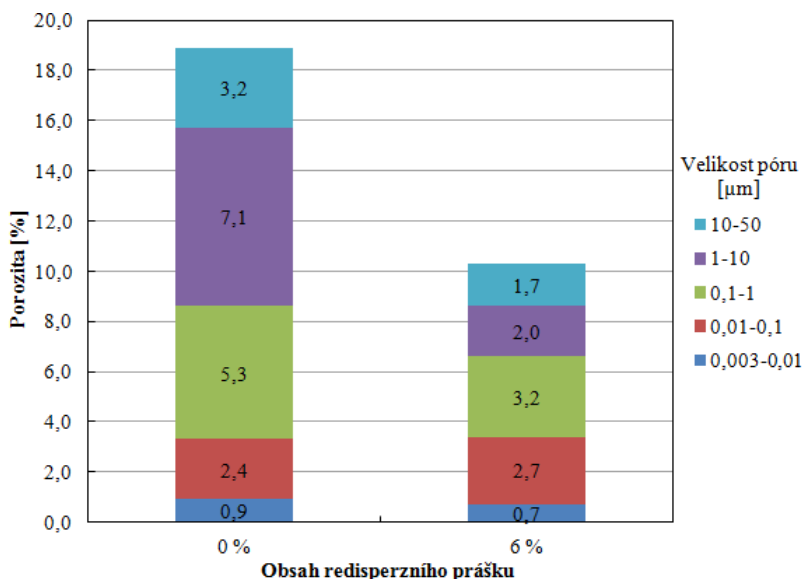
Ze sestavených grafických závislostí lze učinit následující závěry:

- se vzrůstajícím vodním součinitelem se zvyšovaly tokové vlastnosti hmoty – rozliv
- se vzrůstajícím vodním součinitelem klesaly pevnosti v tlaku po 1 i 28 dnech
- se vzrůstajícím obsahem redisperzního prášku, při totožném vodním součiniteli w/b, také klesaly tokové schopnosti vlastnosti hmoty (rozliv).
- se vzrůstajícím vodním součinitelem roste celková porozita u všech studovaných vzorků s obsahem 0-6 % redisperzního prášku a to bez vlivu použité metody přípravy vzorku
- se vzrůstajícím vodním součinitelem roste obsah vzniklého ettringitu, což potvrzuje jeho vznik mechanismem přes roztok
- že obsah vzniklého ettringitu klesá se vzrůstajícím obsahem redisperzního prášku, což lze interpretovat prostorovým omezováním hydratačních procesů souvisejících s tvorbou polymerních struktur.

Jako optimální hodnota pro další použití byla vyhodnocena receptura s obsahem 3 % redisperzního prášku (vztaženo na hmotnost celku). U směsi obsahující 6 % redisperzního prášku již bylo patrné vyšší snížení tokových vlastností hmoty v celém rozsahu testovaných vodních součinitelů w/b, které by si vyžadovalo zpětnou korekci receptury vedoucí k navýšení dávky superplastifikátoru či dalších komponent. Nejvyšších hodnot pevností bylo dosaženo při dávkování 3 % redisperzního prášku a z grafů lze vysledovat trend, kdy při vyšších dávkách redisperzního prášku (6 %) dochází k poklesům pevností v tlaku.

Z důvodů hlubšího pochopení mechanismu fungování redisperzního prášku bylo provedeno srovnání distribuce pórů pro cementové kompozity s 0 % a 6 % redisperzního prášku při w/b = 0,6. Na základě výsledků lze konstatovat, že byl potvrzen vliv fungování redisperzního prášku spojený s tvorbou lokálních polymerních oblastí v polymercementové matici, neboť bylo pozorováno výrazné snížení obsahu pórů v rozsahu 1-10 a 10-50 μm (Graf 22).

Graf 22: Distribuce porozity – metoda I



Závislosti pevnosti v tlaku na porozitě a obsahu ettringitu

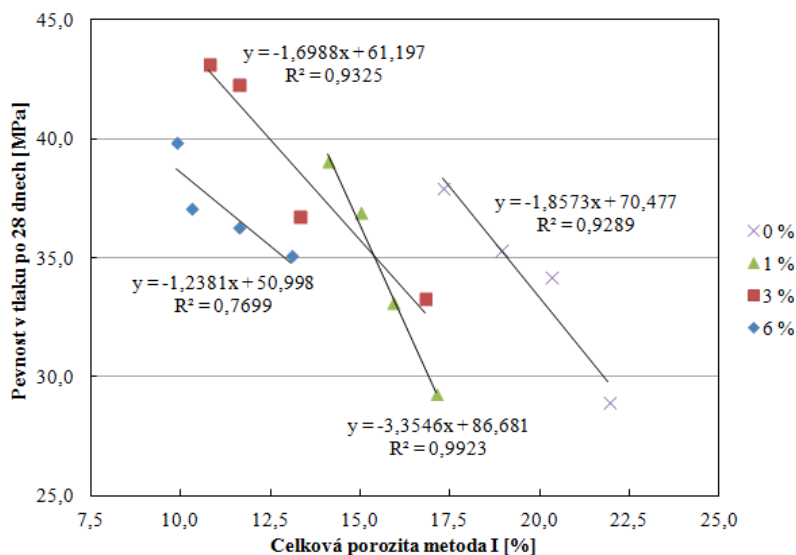
Z naměřených hodnot pevností tlaků po 28 dnech byly vyneseny jejich závislosti na:

- celkové porozitě vzorků připravených metodou I i metodou II (Graf 23 a 24)
- a obsahu vzniklého ettringitu (Graf 25).

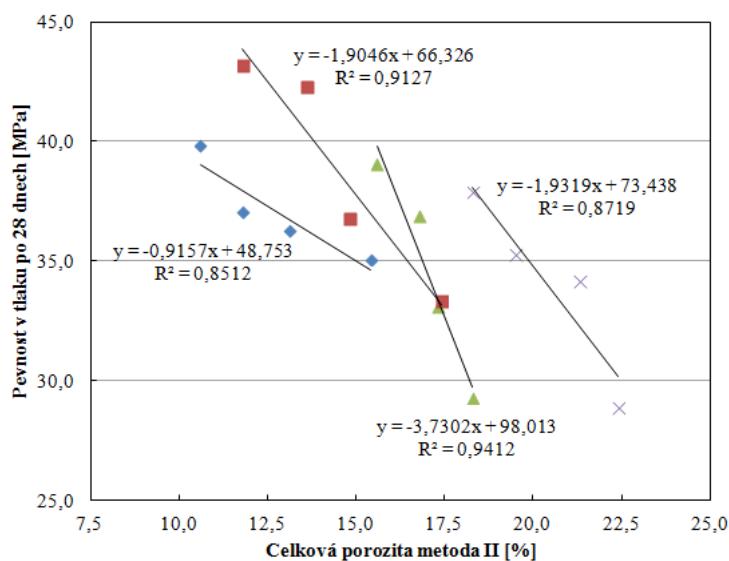
Ze sestavených grafických závislostí lze učinit následující závěry:

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

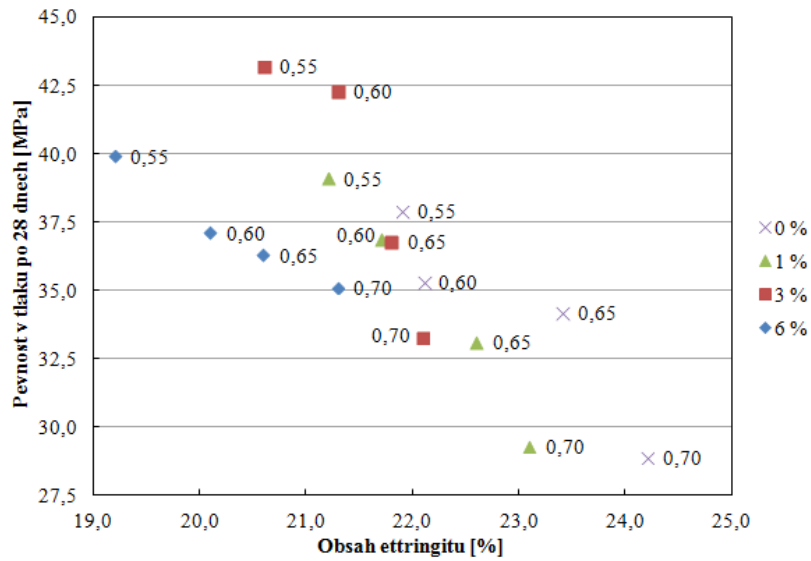
Graf 23: Celková porozita metoda I – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 24: Celková porozita metoda II – pevnost v tlaku po 28 dnech



Graf 25: Obsah ettringitu – pevnost v tlaku po 28 dnech



Dodatkové metody studia

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

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

Kalorimetrická měření

Vzorky s obsahem polymerní složky s MFFT pod aplikační/zkušební teplotou vykazovaly nižší vývin hydratačního tepla, což bylo způsobeno redukcí vznikajícího ettringitu a tento předpoklad byl potvrzen stanovením vzniklého ettringitu v čase, kdy vzorky s MFFF pod teplotou prostředí T_p vykazovaly nižší vývin ettringitu ve srovnání se vzorky bez redisperzního prášku (Graf 26).

Měření délkových změn

Výsledné hodnoty prokazují, že pro to, aby polymercementový kompozit využil potenciál polymerní složky, tak je nutné vhodně zvolit nejen jeho chemické parametry, ale i parametry fyzikálně-mechanické. Vzorky obsahující redisperzní prášek s MFFT pod aplikační / zkušební teplotou vykazovaly velmi podobné objemové změny v raném stádiu tuhnutí jako vzorky bez obsahu redisperzního prášku. Naopak vzorky obsahující redisperzní prášek s MFFT nad aplikační/zkušební teplotou vykazovaly nižší objemové změny, což bylo způsobeno tvorbou polymerních oblastí v cementovém kompozitu či redukováním obsahem vznikajícího ettringitu (Graf 27).

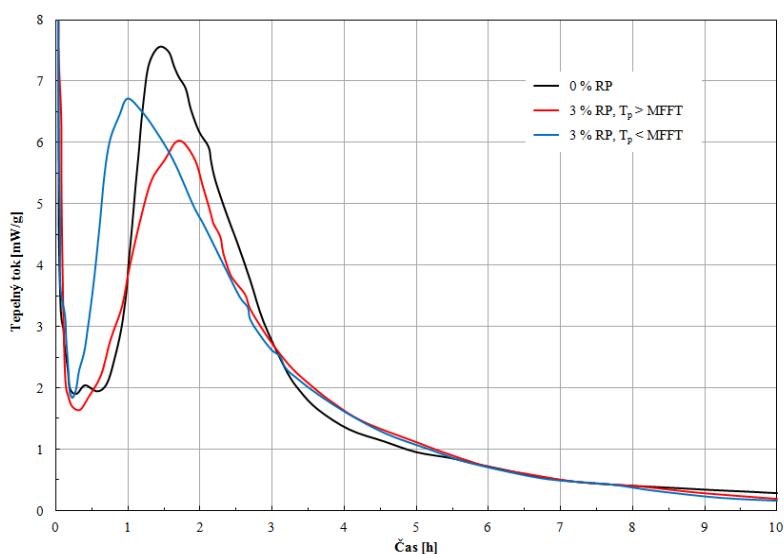
Rentgenová difrakční analýza

Obsahy ettringitu a dalších fází byly proměřovány pomocí rentgenové difrakční analýzy. Typické složení v raném stádiu dokumentuje záznam (Obr. 9). Typickými složkami jsou mimo vznikajícího ettringitu i uhličitán vápenatý, síran vápenatý, složky pocházející z použitých cementů (hatrurit, larnit, brownmillerit) a malé množství portlanditu.

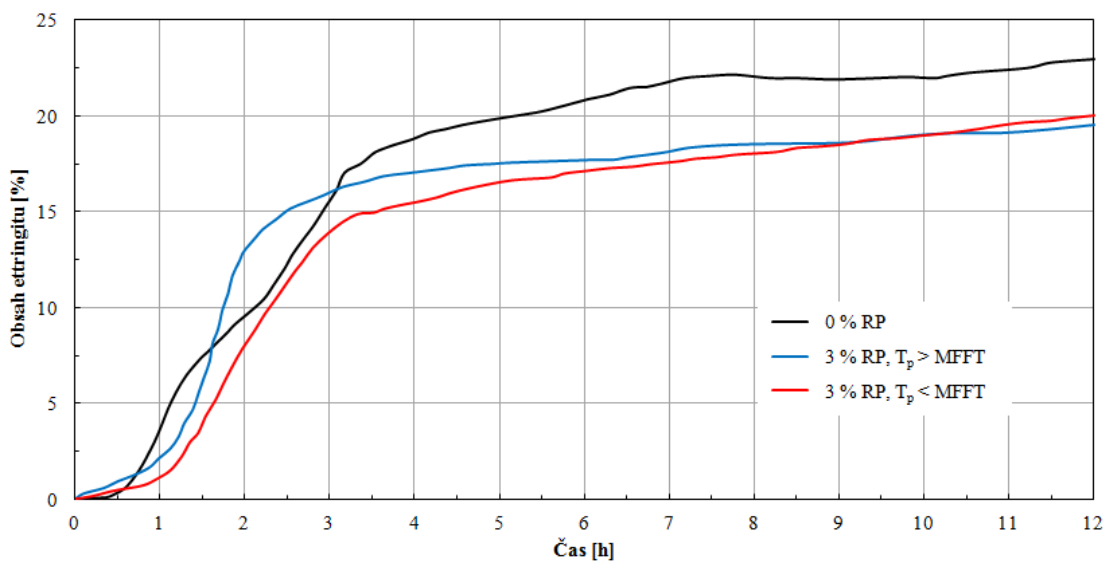
Skenovací elektronová mikroskopie s EDS analyzátozem

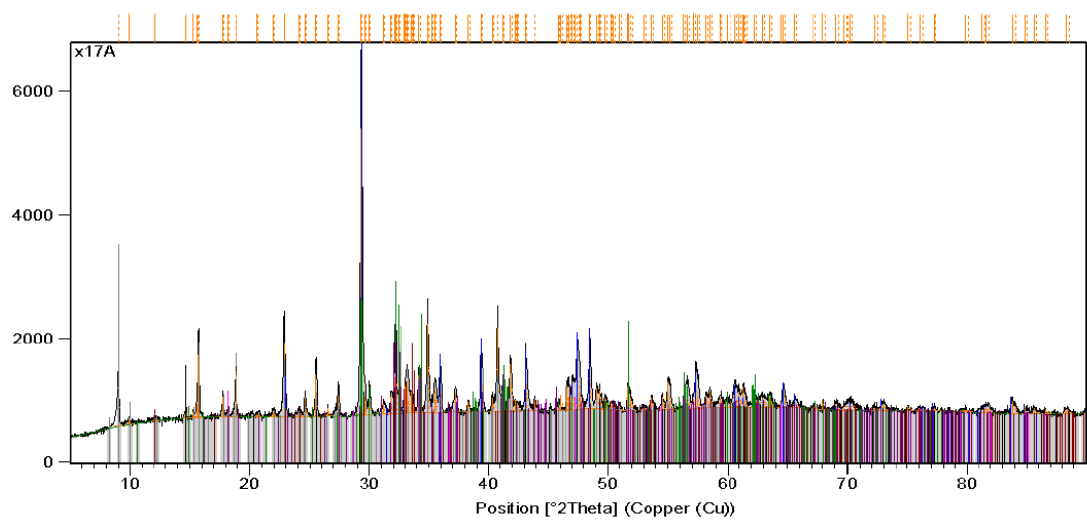
Pomocí metody SEM s EDS byly identifikovány husté, jehličkovité útvary ettringitu, které jsou typické jakožto hlavní hydratační produkt směsného pojiva PC-CAC-C \bar{S} (Obr. 10 a 11).

Graf 26: Kalorimetrická křivka



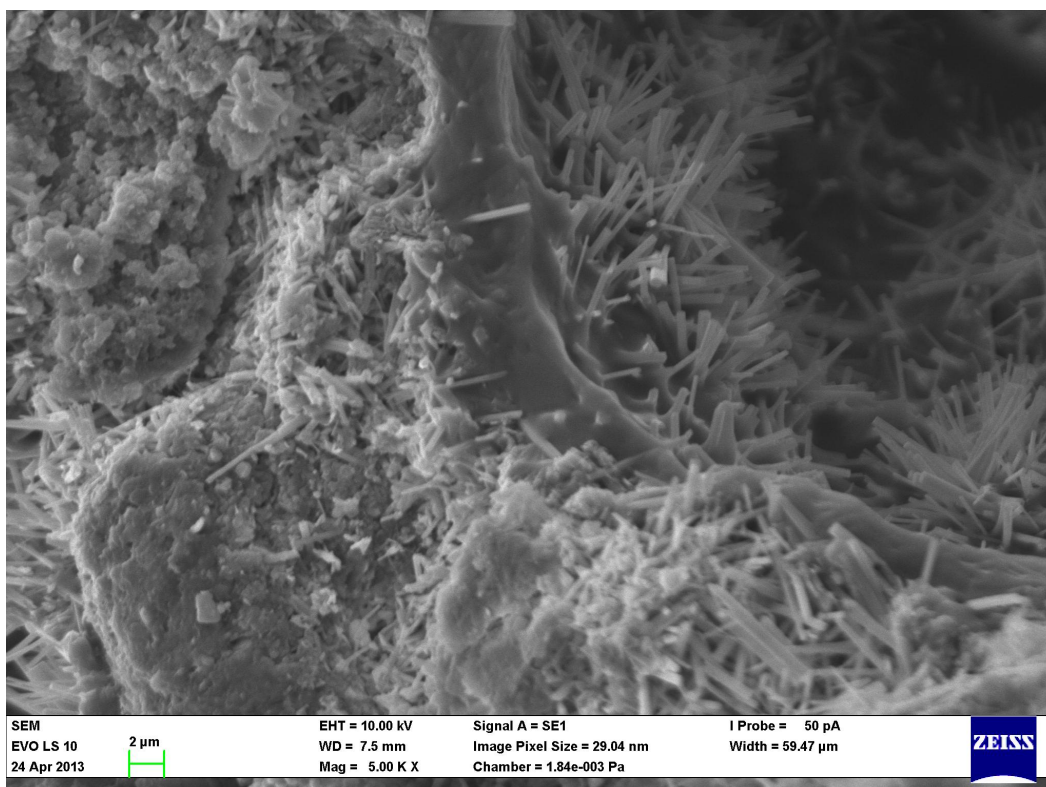
Graf 27: Délkové změny v raném stádiu



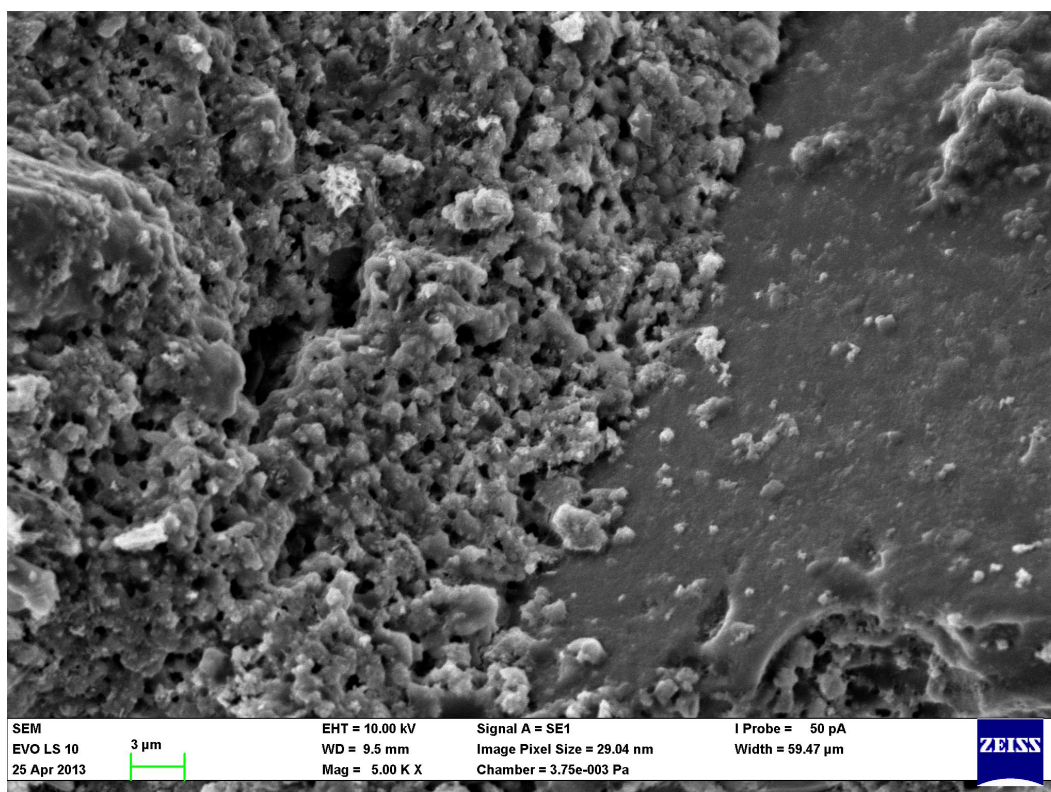


Peak List
Ca C O ₃ ; Calcium Carbonate; Calcite; SQ: 25 [%]; Rhombohedral; R-3c
Ca ₃ Si O ₅ ; Calcium Silicon Oxide; Hatrullite, syn; SQ: 26 [%]; Monoclinic; Cm
Ca ₆ (Al (OH) ₆) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O) _{25.7} ; Calcium Aluminum Hydroxide Sulfate Hydrate; Ettringite; SQ: 20 [%]; Hexagonal; P-31c
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅); Calcium Iron Oxide; Brownmillerite, syn; SQ: 5 [%]; Orthorhombic; Pnma
Ca (OH) ₂ ; Calcium Hydroxide; Portlandite, syn; SQ: 2 [%]; Hexagonal; P-3m1
Ca ₂ Si O ₄ ; Calcium Silicate; Larnite; SQ: 19 [%]; Monoclinic; P21/n
Ca (SO ₄); Calcium Sulfate; Anhydrite, syn; SQ: 3 [%]; Hexagonal; P6222

Obr. 9: Typický záznam XRD polymercementového kompozitu založeném na ternárním pojivu PC-CAC-CS



Obr. 10: Tvorba polymerních filmů mezi hydratačními produkty pojivového systému PC-CAC-CS



Obr. 11: Tvorba polymerního filmu na povrchu kompozitu a tvorba polymerních struktur na hydratovaných částicích pojivového systému PC-CAC-CŠ

Zhodnocení

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

Výsledný polymercementový kompozit měl následující složení:

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

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

Finální prototyp byl podroben laboratorním i in-situ zkouškám a byly zhotoveny testovací aplikační plochy průmyslových rozměrů. Na těchto plochách byly ověřeny materiálové vlastnosti i vysoká užitná hodnota v provozním zatížení (Tab. 9). Realizované plochy byly podrobeny mj. testům odolnosti v obruš metodou BCA i metodou Böhme s následujícími výsledky (Tab. 10, Tab. 11, Obr. 12-13).

Tab. 9: Výsledné parametry jednosložkového samoniveľujícího polymercementového kompozitu

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

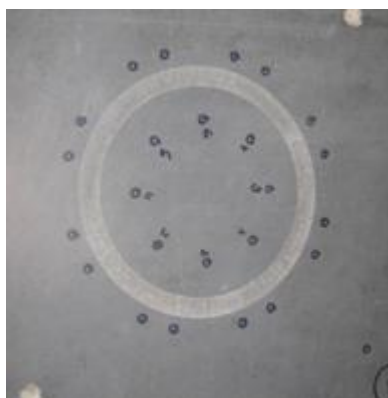
Tab. 10: Odolnost obrusu metodou BCA

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

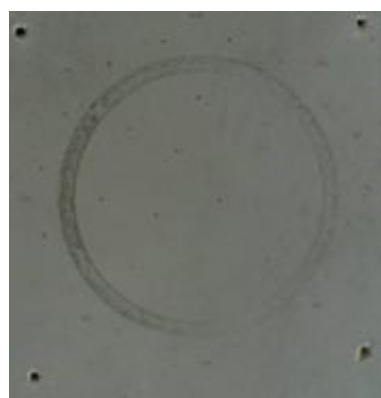
Tab. 11: Odolnost obrusu metodou Böhme

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

Hodnoty obrusu metodou BCA i Böhme naměřené na prototypch s obsahem 3 % redisperzního prášku výrazně přesahují normové požadavky ČSN EN 74 4505 (max. třída AR2 obrusu podle metody BCA nebo max. třída A6 podle metody Böhme), [25-27]. Odolnost obrusu podle zadání disertační práce – max. AR0,5 a max. A3. Hodnoty naměřené oběma metodami na formulacích bez redisperzního prášku nedosahují hodnot požadovaných na podlahoviny pro průmyslové použití.



Obr. 12: 0% redisperzního prášku



Obr. 13: 3% redisperzního prášku

4 ZÁVĚR

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] BIER, T., AMATHIEU, L.: Calcium aluminate Cement in Building Chemistry Formulations, Conchem congress, technical paper F97, 1997
- [2] JENNI, A.: Microstructural evaluation and physical properties of polymer-modified mortars thesis, Institute of Geology University Bern, 2003
- [3] AMATHIEU, L., VALDELIEVRE, B.: Calcium aluminate cement - a versatile binder for various applications in the dry mortar industry, Proceedings of the 2004 International Dry Mortar production and Application Techniques Seminar, Beijing, 2004, pp. 63-70
- [4] GU, P., BEAUDOIN, J.J., QUIN, E.G., MYERS, R.E.: Early strength development and hydration of Ordinary Portland cement – Calcium Aluminate cement paste, Advanced cement based materials, 1997, pp. 53-58
- [5] GU, P., BEAUDOIN, J.J.: A conduction calorimetric study early hydration of ordinary portland cement high alumina cement pastes, Journal of Materials Science, 1997, pp. 3875-3881
- [6] AMATHIEU, L., ESTIENNE, F.: Impact of the condition of ettringite formation on the performance of products based on CAC+C \bar{S} +OPC, 15. Internationale Baustofftagung, Weimar, 2003
- [7] LAMBERET, S.: Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate, Thesis at the EPFL, 2005
- [8] WÖRMEYER, C., BIER, T., AMATHIEU, L.: Calcium aluminates for demanding thin bed mortars, IBAUSIL – 14. Internationale Baustofftagung - Weimar, 2000, pp. 323-328
- [9] BUENFELD, N., R.: Measuring and modelling transport phenomena in concrete for life prediction, Prediction of concrete durability, N.Glanville, pp. 77-90
- [10] KUZEL, H., J., MEYER, H.: Mechanisms of ettringite and monosulfate formation in cement and concrete in the presence of CO $_3^{2-}$, 15th Conference ICMA, Dalas, 1993, p. 191-203
- [11] MEHTA, P., K.: Mechanism of expansion associated with ettringite formation, Cement and Concrete Research, 1973, 3, pp.1-6
- [12] DENG, M., TANG, M.: Formation and expansion of ettringite crystals, Cement and Concrete Research, 1994, 24, pp.119-126
- [13] TAYLOR, H., F., W. et al.: Delayed ettringite formation, Cement and Concrete Research, 2001, 31, pp.683-693

- [14] ZHOU, Q., GLASSER, F., P.: Kinetics and mechanism of the carbonation, of ettringite, Cement and Concrete Research, 2000, 12, pp. 131-136
- [15] GABRISOVA, A., et al.: Stability of calcium sulfoaluminate hydrates in water solutions with various pH values, Cement and Concrete Research, 1991, 21, pp. 1023-1027
- [16] ANDRADE, C., et al.: Effect of humidity in the natural carbonation of CAC, Calcium Aluminate Cements, 2001, pp. 361-369
- [17] GAZTANAGA, M., T., et al.: Accelerated carbonation of calcium aluminate cement paste, Calcium Aluminate Cements, 2001, pp. 375-381
- [18] GONI, S., et al.: Role of cement type on carbonation attack, Journal of Material Research, 2002, pp. 1834-1842
- [19] NUBAUER, J., GOETZ-NEUNHOEFFER, F.: Efficiency of highly sensitive heat flow calorimetry in examination of OPC hydration, 24th Conference of Cement Microscopy, San Diego, 2003, pp.56-68
- [20] EVJU, C., HANSEN, S.: The kinetics of ettringite formation and dilatation in a blended cement with β -hemihydrate and anhydrite as calcium sulfate, Cement and Concrete Research, 2005, 35, pp. 2310-2321
- [21] ZHANG, X., YANG, Y., ONG, C., K.: Study of early hydration of OPC-HAC blends by microwave and calorimetry technique, Cement and Concrete Research, 1997, 9, pp.1419-1428
- [22] AMATHIEU, L., BIER, T.: Impact of the conditions of ettringite formation on the performance of products based on CAC/CS/OPC, 15. Internationale Baustofftagung, Weimar, 2003, pp.253-263
- [23] OHAMA, Y.: Polymers in concrete, CRC Press, Florida, 1994, pp. 85.
- [24] ŠŇUPÁREK, J., FORMÁNEK, L.: Vodné disperze syntetických polymerů, SNTL, Praha, 1979, s. 201-204
- [25] ČSN 74 4505: Podlahy - Společná ustanovení, Praha, Český normalizační institut, 2012
- [26] ČSN EN 13 892-3: Zkušební metody potěrových materiálů - Část 3: Stanovení odolnosti proti obrušování metodou Böhme, Praha, Český normalizační institut, 2005
- [27] ČSN EN 13 892-4: Zkušební metody potěrových materiálů - Část 4: Stanovení odolnosti proti obrušování metodou BCA, Praha, Český normalizační institut, 2003

CURRICULUM VITAE



OSOBNÍ INFORMACE

Jméno

Michal Kunc

E-mail

kunc@tzib.cz

Datum narození

04.10.1974

PRACOVNÍ ZKUŠENOSTI

- Datum (od – do) 2000 – 2008
• Název a adresa zaměstnavatele **PANBEX Holding** (roku 2010 byl holding Panbex koupen společností SIKA CZ)
U Dálnice 673, Modřice, 664 42
• Sektor Výroba a vývoj stavebních hmot
• Pozice Technický ředitel
• Hlavní pracovní náplň a odpovědnost Výzkumné a vývojové aktivity v oblasti silikátové a makromolekulární chemie, Vývoj testovacích metod, Zkušebnictví a expertní činnost v oblasti stavebnictví, Technické vedení výstavby výrobního závodu PANBEX Ruská Federace, Vedení dotačních projektů MPO – OP Potenciál, OP Prosperita, OP Podnikání a inovace
- Datum (od – do) 2009-2011
• Název a adresa zaměstnavatele **BASF Stavební hmoty Česká Republika**
K Májovu 1244, Chrudim, 537 01
• Sektor Výroba a vývoj stavební chemie
• Pozice Produktový manažer a manažer pro klíčové zákazníky
• Hlavní pracovní náplň a odpovědnost Transfer korporátního technického know-how do české výrobní pobočky, Vývojové aktivity v oblasti silikátové chemie, Validace a testování nových produktů, Technická podpora a expertní činnost pro klíčové zákazníky a prodejní sílu v regionu EU
- Datum (od – do) 2009-doposud
• Název a adresa zaměstnavatele **TECHNICKÝ A ZKUŠEBNÍ INSTITUT BRNO**
Sosnová 22, Brno, 637 00
• Sektor Technické vědy, chemie, stavebnictví
• Pozice Jednatel
• Hlavní pracovní náplň a odpovědnost Výzkum a vývoj v oblasti chemie, stavebnictví a technických věd, Vývoj zkušebních zařízení a metod, Expertní a posudková činnost
Zkušebnictví a defektoskopie, Hodnotitelská činnost dotačních projektů MPO, Czechinvest, TAČR, Kooperace s výrobcí stavebních hmot, VŠ, zkušebnami

VZDĚLÁNÍ

- Datum (od – do)
- Název vzdělávací instituce
 - Zaměření
- Dosažený titul

- Datum (od – do)
- Název vzdělávací instituce
 - Zaměření

DALŠÍ PROJEKTY

- Datum
- Zaměření

PUBLIKACE PŘÍSPĚVKY

1995 – 2000

Vysoké učení technické Brno, fakulta chemická, ústav chemie materiálů
Chemie silikátů a makromolekulárních látek
Ing.

2008 – doposud

Vysoké učení technické Brno, fakulta chemická, ústav chemie materiálů
Chemie silikátů a makromolekulárních látek
V roce 2011 vykonána státní doktorská zkouška

1999-2000

Výzkumné práce v oblasti vysokoteplotních supravodičů na Slovenské akademii věd Bratislava *odborné články, diplomová práce, školitel prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.*

2000-2008

Vedení projektu 2A—1TP1/088 z programu TRVALÁ PROSPERITA s názvem „Náhrada řady těsnících nátěrů na beton na bázi organických rozpouštědel řadou na vodné bázi.“

Vedení projektu z programu POTENCIÁL s názvem „Výzkumné centrum R&D“

2000 - doposud

Přednášky na konferencích/seminářích a školeních zaměřených na stavební hmoty, chemii, průmyslové podlahy, sanace betonu (Techsta FAST ČVUT Praha, Průmyslové podlahy FAST ČVUT Praha/Kloknerův ústav, Metakaolin FAST VUT Brno, technická školení Panbex, BASF a další výrobci stavebních hmot, odborný lektor BETONCONSULT)

1. Kaláb, M., **Kunc, M.**, Novotná, J.: Technologie BES-1, studium objemových změn cementových kompozitů v plastickém stavu, Průmyslové podlahy 2003, ČVUT Praha, 2003, s. 25-32
2. Kaláb, M., **Kunc, M.**: Nové výrobky firmy PANBEX – technologie pro rekonstrukce staveb, Techsta 2004, ČVUT Praha, 2004, s. 105-118
3. **Kunc, M.**: Objemové změny latentně hydraulických pojiv, seminář METAKAOLIN 2011, 24.3.2011, VUT FAST Brno, Brno, 2011, s. 28-36
4. **Kunc, M.**, Rubeš, D.: Samonivelační polymercementové kompozity s různými typy mikroplniv, seminář METAKAOLIN 2012, VUT FAST Brno, Brno, 2012
5. **Kunc, M.**, Piškytl, M., Rubeš, D.: Úloha mikroplniv v systému pro renovaci průmyslových podlah, seminář METAKAOLIN 2013, VUT FAST Brno, Brno, 2013
6. **Kunc, M.**: Vady a poruchy staveb II, BETONCONSULT, Praha, 2013
7. **Kunc, M.**: Ternary system PC-CAC-C₃S - porosity and compressive strength, Chemické listy, 2013 (zasláno)