



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**OVLIVŇOVÁNÍ HYDRATACE VYSOKOHODNOTNÝCH
CEMENTOVÝCH KOMPOZITŮ POMOCÍ ZINEČNATÝCH IONTŮ**

INFLUENCING THE HYDRATION OF HIGH-PERFORMANCE COMPOSITES USING ZINC IONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Všetečka

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1717/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: Tomáš Všeťečka
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.

Název bakalářské práce:

Ovlivňování hydratace vysokohodnotných cementových kompozitů pomocí zinečnatých iontů

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše.
2. Výběr ve vodě rozpustného a nerozpustného zdroje zinečnatých iontů.
3. Příprava cementových kompozitů bez a se zinečnatými ionty.
4. Vyhodnocení míry ovlivnění sledovaných vlastností pomocí základních i pokročilých instrumentálních metod.

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu.
Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Tomáš Všeťečka
student

Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá ovlivněním hydratace vysokohodnotných cementových kompozitů, konkrétněji reaktivních práškových kompozitů, dodáním zinečnatých iontů ve sloučeninách oxidu zinečnatého a heptahydrátu síranu zinečnatého. Zinečnaté ionty byly přidávány dle hmotnostního obsahu k cementu v koncentracích 0,2; 0,5 a 1,0 hm. %.

V práci byl sledován vývoj vlastností v závislosti na obsahu zinečnatých iontů a typu použité sloučeniny. Naměřené hodnoty byly porovnány s hodnotami referencí, které neobsahovaly zinečnaté ionty.

Nejvyšších pevností v tlaku bylo dosaženo u vzorku obsahující 1,0 % Zn ve formě oxidu zinečnatého. Tento vzorek je však spojen s delší dobou tuhnutí způsobenou retardačním vlivem zinečnatých iontů na hydrataci. Retardační vliv byl sledován za použití izotermické kalorimetrie.

U vzorků obsahující zinečnaté ionty bylo pozorováno negativní ovlivnění mosazné vrstvy ocelových vláken, které byly použity jako výztuž. Vlivem přidání zinečnatých iontů došlo k odzinkování a následnému odstranění mosazi z povrchu vláken. Proto měly tyto vzorky nižší pevnosti v tahu za ohybu.

Bylo pozorováno pozitivní ovlivnění diferenciálního faktoru účinnosti balistické ochrany u vzorku obsahující 1 % Zn ve formě oxidu zinečnatého.

Klíčová slova

Vysokohodnotný beton (HPC), vysokohodnotný cementový kompozit ultravysokých pevností (UHPC), reaktivní práškový kompozit (RPC), hydratace cementového kompozitu, ovlivnění hydratace cementového kompozitu zinečnatými ionty, pevnost v tlaku, pevnost v tahu, izotermická kalorimetrie, skenovací elektronová mikroskopie, balistická ochrana objektů

Abstract

The bachelor thesis is focused on the influence of hydration of high-performance cementitious composites, more specifically reactive powder composites. Zinc ions were supplied by the compounds of zinc oxide and zinc sulphate heptahydrate. Zinc ions were added by weight content to cement at concentrations of 0.2; 0.5 and 1.0 wt. %.

The development of properties depending on the content of zinc ions and the type of compound used was monitored in this work. The measured values were compared with reference values that did not contain zinc ions.

The highest compressive strengths were obtained with a sample containing 1.0% Zn in the form of zinc oxide. However, this sample is associated with a longer setting time due to the retarding effect of zinc ions on hydration. The retardation effect was monitored using isothermal calorimetry.

For samples containing zinc ions, a negative effect on the brass layer of steel fibers, which was used as reinforcement, was observed. Due to the addition of zinc ions, dezincification and subsequent removal of brass from the surface of the fibers took place. Therefore, these specimens had lower tensile strengths.

A positive effect on the differential ballistic protection efficiency factor was observed for a sample containing 1% Zn in the form of zinc oxide.

Keywords

High-performance concrete (HPC), ultra-high performance cementitious composite (UHPC), reactive-powder concrete (RPC), hydration of cementitious composite, effect of zinc on hydration of cementitious composite, compressive strength, tensile strength, isothermal calorimetry, scanning electron microscopy, ballistic protection

Bibliografická citace

VŠETEČKA, Tomáš. *Ovlivňování hydratace vysokohodnotných cementových kompozitů pomocí zinečnatých iontů* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139696>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radoslav Novotný.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Radoslavovi Novotnému, Ph.D. za odborné i praktické rady, vstřícnost a věnovaný čas. Dále bych rád poděkoval Ing. Janovi Hajzlerovi za pomoc s nastavením jednotlivých přístrojů. Poděkování patří i rodině, která mi poskytla podporu.

Obsah

1. CEMENT.....	11
1.1 PORTLANDSKÝ CEMENT	11
1.2 PORTLANDSKÝ SLÍNEK.....	11
1.2.1 Suroviny k výrobě portlandského slínku	11
1.2.2 Výroba portlandského slínku	13
1.3 MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ PORTLANDSKÉHO SLÍNKU.....	14
1.3.1 Alit	14
1.3.2 Belit	14
1.3.3 Celit	14
1.3.4 Další fáze	15
1.4 HYDRATAČE ČISTÝCH SLÍNKOVÝCH FÁZÍ.....	15
1.4.1 Hydratace trikalcium silikátu	15
1.4.2 Hydratace dikalciumsilikátu	16
1.4.3 Hydratace trikalciumaluminátu.....	16
1.4.4 Hydratace kalcium aluminoferritu.....	18
2. HYDRATAČE PORTLANDSKÉHO CEMENTU	19
2.1 PREINDUKČNÍ PERIODA	19
2.2 INDUKČNÍ PERIODA	19
2.3 POČÁTEK TUHNUTÍ	20
2.4 TVRDNUTÍ.....	20
2.5 ZPOMALENÍ HYDRATAČE	20
3. OVLIVNĚNÍ HYDRATAČE CEMENTU IONTY KOVŮ.....	21
3.1 OVLIVNĚNÍ HYDRATAČE CEMENTU ZINEČNATÝMI IONTY	21
3.1.1 Ovlivnění pevností v tlaku cementových materiálů přidáním zinečnatých iontů	22
4. BETON	23
4.1 VYSOKOHODNOTNÝ BETON	23
4.1.1 Vysokohodnotné betony ultravysokých pevností.....	23
5. REAKTIVNÍ PRÁŠKOVÉ KOMPOZITY	24
5.1 MATERIÁLY A PŘÍSADY PRO REAKTIVNÍ PRÁŠKOVÉ KOMPOZITY.....	24
5.1.1 Jemné kamenivo z křemičitého písku	24
5.1.2 Cement.....	24
5.1.3 Křemičitý úlet	24
5.1.4 Superplastifikátory.....	25
5.1.5 Ocelová vlákna	25
5.2 PUCOLÁNOVÁ REAKCE.....	25
5.3 VÝROBA REAKTIVNÍCH PRÁŠKOVÝCH KOMPOZITŮ	26
5.3.1 Míchání.....	26
5.3.2 Vakuové míchání.....	26
5.3.3 Vodní ošetřování.....	26
6. POUŽITÍ REAKTIVNÍCH PRÁŠKOVÝCH KOMPOZITŮ K BALISTICKÉ OCHRANĚ OBJEKTŮ.....	27

6.1	PRINCIP STANOVENÍ BALISTICKÉ ODOLNOSTI.....	27
7.	POUŽITÉ SUROVINY	28
7.1	CEMENT BÍLÝ AALBORG CEM I 52,5 R	28
7.2	MIKROSILIKA RW-FÜLLER Q1.....	28
7.3	NORMOVÝ PÍSEK JEMNÝ DO 0,5 MM	29
7.4	MIKROMLETÉ KŘEMIČITÉ PÍSKY.....	29
7.4.1	ST 2.....	29
7.4.2	Mikrodorsilit 110.....	29
7.5	SUPERPLASTIFIKÁTOR MASTERGLENIUM ACE 446.....	29
7.6	OCELOVÁ MIKROVLÁKNA KRAMPEHAREX 6 MM X 0,175 MM	30
7.7	SÍRAN DRASELNÝ	30
7.8	MRÁVENČAN DRASELNÝ.....	30
8.	PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ	30
9.	POPIS PŘÍPRAVY VZORKŮ REAKTIVNÍCH PRÁŠKOVÝCH KOMPOZITŮ	30
9.1	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES PRO MECHANICKÉ ZKOUŠKY	30
9.1.1	Hmotnosti surovin pro přípravu zkušebních těles	31
9.1.2	Příprava zkušebních těles referencí.....	31
9.1.3	Příprava zkušebních těles obsahujících oxid zinečnatý.....	32
9.1.4	Příprava zkušebních těles obsahujících heptahydrát síranu zinečnatého	32
10.	POUŽITÉ METODY.....	33
10.1	STANOVENÍ ROZLIVU	33
10.1.1	Postup stanovení rozlivu	33
10.2	STANOVENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ VZORKŮ	33
10.2.1	Postup stanovení mechanických vlastností	33
10.3	KALORIMETRIE	34
10.3.1	Postup přípravy vzorků pro kalorimetrii a samotné měření	35
10.4	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	35
10.4.1	Postup přípravy vzorků pro skenovací elektronovou mikroskopii a samotné měření	35
10.5	STANOVENÍ DIFERENCIÁLNÍHO FAKTORU ÚČINNOSTI BALISTICKÉ OCHRANY	36
10.5.1	Požadavky na vzorek a referenci	36
10.5.2	Umístění vzorku	36
10.5.3	Použitá munice.....	36
11.	ZPRACOVATELNOST CEMENTOVÉ MALTY	37
12.	IZOTERMICKÁ KALORIMETRIE.....	38
12.1	OVLIVNĚNÍ HYDRATACE PŘIDÁNÍM Zn^{2+} IONTŮ VE SLOUČENINĚ $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	38
12.2	OVLIVNĚNÍ HYDRATACE PŘIDÁNÍM Zn^{2+} IONTŮ VE SLOUČENINĚ ZnO	40
13.	OBJEMOVÉ HMOTNOSTI ZKUŠEBNÍCH TĚLES	42
14.	MECHANICKÉ VLASTNOSTI	43
14.1	VYHODNOCENÍ PEVNOSTÍ V TAHU ZA TROJBODÉHO OHYBU.....	44
14.1.1	Vliv Zn^{2+} ve formě $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ na pevnost v tahu za trojbodého ohybu.....	44
14.1.2	Vliv Zn^{2+} ve formě ZnO na pevnost v tahu za trojbodého ohybu	47
14.2	VYHODNOCENÍ PEVNOSTÍ V TLAKU.....	48
14.2.1	Vliv Zn^{2+} ve formě $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ na pevnost v tlaku.....	48

14.2.2	Vliv Zn^{2+} ve formě ZnO na pevnost v tlaku	49
14.2.3	Porovnání vlivu sloučenin ZnO a $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ na pevnost v tlaku	50
15.	VYHODNOCENÍ VLIVU Zn^{2+} NA MIKROSTRUKTURU REAKTIVNÍHO PRÁŠKOVÉHO KOMPOZITU	52
15.1	VYHODNOCENÍ VLIVU Zn^{2+} NA MIKROSTRUKTURU V OKOLÍ VLÁKNA	52
15.2	VYHODNOCENÍ VLIVU Zn^{2+} NA MIKROSTRUKTURU V OKOLÍ VZNIKLÉHO ŽLÁBKU	55
15.3	VYHODNOCENÍ VLIVU Zn^{2+} NA POJIVO	57
16.	VYHODNOCENÍ DIFERENCIÁLNÍHO FAKTORU ÚČINNOSTI BALISTICKÉ OCHRANY	59
16.1	SHRNUTÍ VYHODNOCENÍ DIFERENCIÁLNÍHO FAKTORU ÚČINNOSTI BALISTICKÉ OCHRANY	63
17.	ZÁVĚR	67
18.	LITERATURA	72
19.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	77

ÚVOD

Reaktivní práškové kompozity se řadí mezi vysokohodné cementové kompozity ultravysokých pevností. Tento druh kompozitů obsahuje jemnozrnné složky, vláknovou ocelovou výztuž a má velmi nízkou porozitu, nízký vodní součinitel a kvůli tomu dosahuje vysoké pevnosti.

Z důvodu vysoké pevnosti v tlaku, nízké porozitě, nižší ceně, relativně nízké hmotnosti a zvýšené odolnosti vůči vysokorychlostnímu dynamickému namáhání se v posledních letech provádí studie k možnému využití reaktivní práškových kompozitů v balistické ochraně objektů. Možné uplatnění reaktivních práškových kompozitů je v ochraně strategicky významných infrastruktur, opevnění stanovišť, či bariér pro kontrolu davu.

Bakalářská práce se zabývá zvýšením pevnosti v tlaku s možným navýšením diferenciálního faktoru účinnosti balistické ochrany. Ke zvýšení těchto vlastností se využívá ovlivnění hydratace reaktivního práškového kompozitu dodáním zinečnatých iontů ve formě špatně rozpustné sloučeniny oxidu zinečnatého a dobře rozpustné sloučeniny heptahydrátu síranu zinečnatého.

Ke stanovení konzistence čerstvého reaktivního kompozitu bude provedeno stanovení rozlivu. K posouzení vývoje mechanických vlastností ovlivněním zinečnatými ionty v různých sloučeninách bude využito stanovení pevnosti v tlaku a v tahu za trojbodého ohybu. Dále bude pozorován vývoj hydratačního tepla a chování tepelného toku využitím izotermické kalorimetrie. Pro sledování mikrostruktury reaktivního práškového kompozitu bude využito skenovací elektronové mikroskopie. Ke stanovení diferenciálního faktoru účinnosti balistické ochrany bude použit test založený na „Depth of Penetration“.

Naměřené hodnoty testů jsou porovnávány dle obsahu zinečnatých iontů, který byl zvolen na 0,2 hm. %; 0,5 hm. % a 1,0 hm. % zinečnatých iontů k použitému cementu. Dále jsou vzorky porovnávány z hlediska použité sloučeniny obsahující zinečnaté ionty. Všechna měření jsou také porovnávána vůči referenci, které neobsahuje zinečnaté ionty.

V první části bakalářské práce je popsán teoretický úvod k dané problematice. V následující části je definováno složení reaktivního práškového kompozitu, postup přípravy a postupy provedení jednotlivých měření. V poslední části jsou diskutovány výsledky provedených měření.

Současný stav řešené problematiky

1. CEMENT

Cement je práškové hydraulické pojivo, které se skládá z anorganických sloučenin tuhoucích a tvrdnoucích po smíchání s vodou vlivem probíhajících hydratačních reakcí. Vyznačuje se schopností tuhnout na vzduchu i pod vodou a po zatvrdnutí zachovává pevnost i ve vodě [1]. Další vlastností je jeho vysoká vaznost a dostatečná objemová stálost [2].

Existuje mnoho druhů cementů, které se vzájemně liší svým složením. Mezi hlavní druhy cementů se řadí křemičitanové (silikátové), hlinitanové, hořečnaté, speciální atd.

Ve své práci se zabývám pouze druhem křemičitanovým, a to konkrétně portlandským cementem (PC) [2].

1.1 Portlandský cement

Mezi křemičitanové cementy patří PC. Aby bylo konkrétní cement možno nazvat PC, tak musí splňovat určité parametry. Mezi tyto společné parametry patří:

- a) Mineralogické složení, které vzniká reakcemi při vysokých teplotách a ovlivňuje tak vlastnosti konečného materiálu
- b) Výrobní postup, do kterého se zahrnuje vznik slínku, ke kterému dochází při výpalu surovinové směsi až po mez slinutí [1]

U klasických PC se chemické složení pohybuje nejčastěji v rozmezí 62–67 % oxidu vápenatého (CaO), 18–24 % oxidu křemičitého (SiO_2), 4–8 % oxidu hlinitého (Al_2O_3), 1,5–4,5 % oxidu železitého (Fe_2O_3), 0,5–4 % oxidu hořečnatého (MgO), 0,1–1,5 % oxidu draselného (K_2O) a 0,1–1 % oxidu sodného (Na_2O) [2].

Výroba lze dělit podle způsobu provedení na suchý způsob, mokrý způsob a polomokrý způsob. V dnešní době již suchý způsob zcela nahrazuje ostatní typy výroby. Hlavním důvodem jsou zejména nižší energetické nároky, spojené s efektivnějším hospodařením s teplem [1].

1.2 Portlandský slínek

Portlandský slínek je směsí krystalických fází trikalciumpsilikátu (C_3S), dikalciumsilikátu (C_2S) a intersticiální fází obsahující trikalciumaluminát (C_3A), trikalciumaluminát ferit (C_4AF) a nečistoty [2].

1.2.1 Suroviny k výrobě portlandského slínku

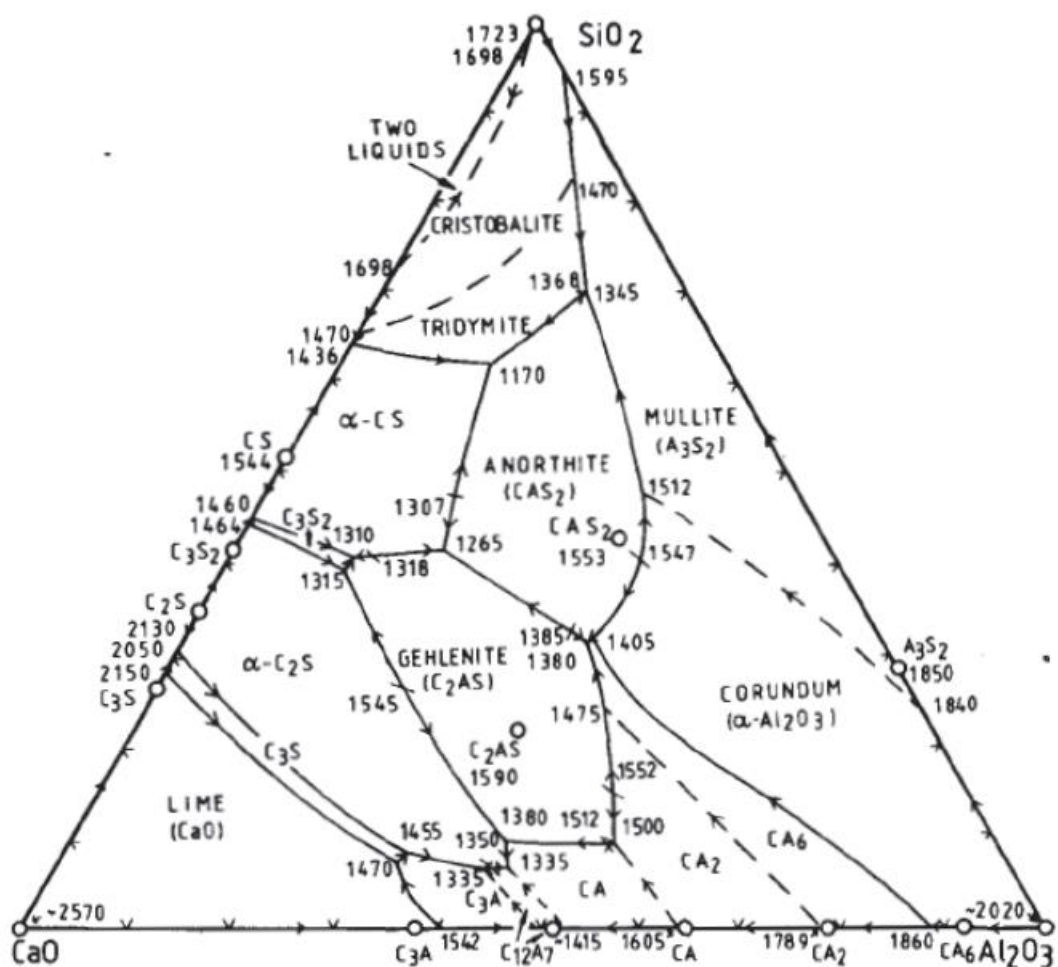
Surovinami pro výrobu jsou vápence, hlíny nebo jíly. K výrobě kvalitního slínku je nejvhodnější používat vápenec, který neobsahuje pouze uhličitán vápenatý (CaCO_3), ale je znečištěný dalšími oxidy, a to zejména SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , protože tyto oxidy plní významnou roli v hydrataci cementu a není je proto nutné dodávat z externího [3].

Složení surovin pro výrobu cementu se kontroluje. Pokud není splněn požadovaný poměr, tak dochází ke korekci. Tato korekce je často prováděna například přidáním jemného křemene, který do systému vnáší SiO_2 . Nebo přidáním Al_2O_3 [1].

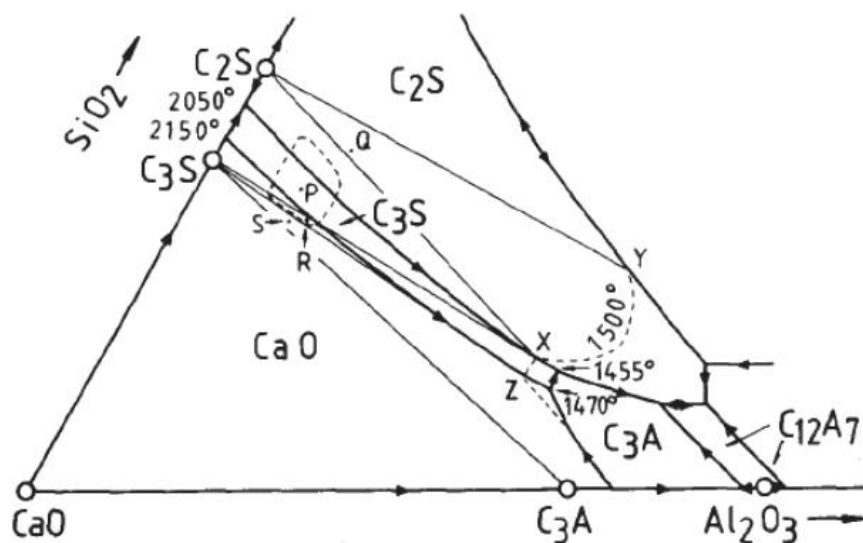
Dalším oxidem, u kterého je nutné kontrolovat zastoupení, je oxid hořečnatý (MgO). Maximální povolený hmotnostní obsah MgO je 6 %, Ve větším množství způsobuje rozpínání cementu po ztuhnutí, což negativně ovlivňuje pevnosti cementu. Dalšími nežádoucími oxidy jsou oxid fosforečný, oxid olovnatý (PbO) a oxid zinečnatý (ZnO) [1].

Kromě obsahu jednotlivých složek je u základních složek důležitá i jejich forma. Kvůli vysokým energetickým nárokům na mletí suroviny je potřeba, aby bylo možné základní suroviny dobře mlít [1].

Poměry jednotlivých oxidů jsou voleny tak, aby složení odpovídalo ternárnímu grafu ohraničeným C_3S , C_2S a C_3A [4] (Obr. 1 a Obr. 2) [5].



Obr. 1 Ternární fázový diagram $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ s vyznačenými oblastmi existence $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ [5]

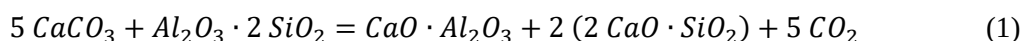


Obr. 2: Detailní vyobrazení existence C_3S – C_2S – C_3A v ternárním fázovém diagramu CaO – Al_2O_3 – SiO_2 obsahujících i teploty tání [5]

1.2.2 Výroba portlandského slínku

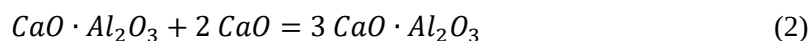
Přípravě vhodné směsi určené k výpalu slínku předchází technologický proces úpravy suroviny, který se skládá z drcení, mletí a tepelných úprav (předehřívání, kalcinace) [1].

Výpal slínku se provádí v rotačních pecích. Jedná se o energeticky nejnáročnější, ale také nejdůležitější bod výroby slínku [1]. Začíná postupným zvyšování teploty, kdy dochází nejdříve k odstranění vody. Tento proces probíhá přibližně do teploty 200 °C. Přibližně od 500 °C dochází ke ztrátě chemicky vázané vody v kaolinitu. Jelikož je produkt reakce reaktivní, tak dochází k další reakci s CaO nebo s $CaCO_3$ při přibližné teplotě 700 °C dle reakční rovnice:

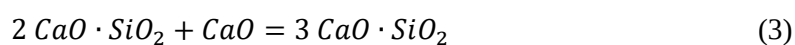


Jak můžeme pozorovat z reakční rovnice (rovnice 1) [6], tak zde již vznikají fáze CA a C_2S v pevném stavu. Ke vzniku fáze CA dochází dříve než ke vzniku C_2S a také vznikají fáze dikalciumferitu (C_2F) a tetrakalciumaluminofेरиту (C_4AF) [6].

Po rozkladu $CaCO_3$ probíhá od přibližné teploty 900 °C reakce, kde vzniká fáze C_3A :



Při teplotě 1250 °C začíná vznikat fáze C_3S dle reakce:



Teploty uvedené při přechozích reakcích označují pouze orientační teplotu počátečního vzniku těchto fází. K rychlejšímu vzniku slínkových minerálů dochází až v rozmezí teplot 1350–1450 °C. Tato oblast je zároveň nejdůležitější, protože zde vzniká C_3S , který je nejvíce zastoupenou fází a také nositelem budoucích vlastností PC [6].

Posledním stádiem výroby slínku je jeho chlazení. Chlazení musí být rychlé, protože pod teplotou 1250 °C je C_3S nestálý a dochází k jeho opětovnému rozkladu na C_2S a CaO . Proto se slínek musí přechladit, aby se vytvořila metastabilní fáze C_3S a zachovaly se tak její vlastnosti [6].

1.3 Mineralogické složení portlandského slínku

Portlandský slínek je vícefázový materiál, jehož vlastnosti nezávisí pouze na složení vstupního materiálu, ale také na technologii slinování (kapitola 1.2.2). Protože může nastat i případ, kdy dva typy slínků majících stejné chemické složení, se liší svými vlastnostmi. Například z důvodu rozdílné velikosti krystalů (rozdílné mikrostruktury) nebo rozdílnosti fázového složení [4].

1.3.1 Alit

Tento minerál se skládá v nejvyšší míře z fáze vysokoteplotního C_3S . V pevném roztoku obsahuje až 4 % C_3A . Z důvodu podílového obsahu C_3A je nutné kvůli zachování zpracovatelnosti dodávat do portlandského slínku sádrovec (kapitola 1.3.3) Dále může také obsahovat až 2,5 % MgO a malé množství oxidů železa [6]. Je to nejdůležitější část slínku a tvoří až 70 % slínku. Pod teplotou 1250 °C je však nestabilní, a proto se musí přechladit (kapitola 1.2.2). S vodou reaguje rychle a má velký vliv jak na počáteční, tak i konečné pevnosti [5].

1.3.2 Belit

Belit se skládá hlavně z β - C_2S , což je metastabilní fáze, která je stabilizovaná za všech teplot přidáním cizích iontů do krystalové mřížky [6]. Nejvíce se využívají například oxidy alkalických kovů a sírany.

Za předpokladu nepřítomnosti těchto iontů dochází k znečištění β - C_2S fázemi γ - C_2S . Mimo fáze C_2S obsahuje také Fe_2O_3 [5].

Vyskytuje se více formách rozdělených podle typů cizích příměsí. V portlandském slínku je belit obsažen zhruba v 15–30 % [6].

Reakce s vodou probíhá pomalu a příliš neovlivňuje počáteční pevnosti. Přítomnost belitu je v pevnostech patrná až po delší době hydratace [7].

1.3.3 Celit

Celit je složen z C_3A a dalších fází. Ve slínku je obsažen přibližně v 5–10 %. Je to spojovací hmota a dělí se na dva typy. První typ je tmavě zbarvený a skládá se ze železité struktury, nedokonale vyvinutých krystalů s přibližným složením C_4AF , jenž se často nazývá brownmillerit [6]. Druhý typ nabývá světlé barvy a obsahuje sklo s nízkým obsahem oxidů železa a krystaly C_3A . Fáze C_3A , které

je obsažená i v alitu (kapitola 1.3.1), s vodou reaguje rychle, což může způsobit nízkou zpracovatelnost vlivem nežádoucího zatuhnutí [5].

Samotný minerál nemá tak vysoký podíl na konečných pevnostech jako například alit ale přesto se na konečných pevnostech podílí. Tento jev je způsoben substituční reakcí CSH gelu s ionty Fe^{3+} a Al^{3+} [7].

1.3.4 Další fáze

Kromě výše zmíněných minerálů obsahuje slínek CaO, které vzniklo buď rozpadem C_3S nebo se jedná o zbytek nezreagovaného CaO ze surovinové směsi. Dále také obsahuje MgO a i další druhy minerálů jako: C_3S_2 , CS a další [6].

1.4 Hydratace čistých slínekových fází

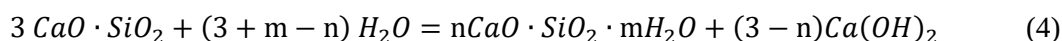
Jelikož je cement vícefázový materiál, je vhodné určit hydratační reakce pro jednotlivé slínekové fáze. V následujících odstavcích budou diskutovány hydratační reakce čistých slínekových fází bez ovlivnění jinými složkami [7].

Nejdůležitějšími hydratačními produkty jsou: CSH gel, portlandit a ettringit.

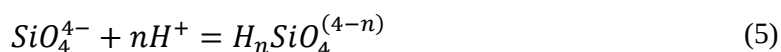
1.4.1 Hydratace trikalcium silikátu

Fáze C_3S je obsažená například v minerálu alitu (kapitola 1.3.1) [6].

Celková hydratace C_3S je složitá a stále není zcela popsána, ale reakční schéma je známo (rovnice 4), kde můžeme vidět produkty této hydratace. Produkty reakce jsou amorfní CSH fáze s molárním poměrem CaO/SiO₂ menším než 3,0 a CH [7].



V rovnici je uvedené celkové reakční schéma, které je složeno z následujících kroků. Po kontaktu C_3S s vodou dochází k rychlé reakci, jejímž prvním krokem je protonolýza silikátových $(SiO_4)^{4-}$ a oxidových (O^{2-}) iontů na povrchu C_3S , po které dochází k rozpouštění materiálu podle rovnic (rovnice 5 a 6). Ionty $(SiO_4)^{4-}$, jenž jsou přítomny z málo disociované H_4SiO_4 a anionty O^{2-} , pocházející z krystalové struktury C_3S , přestupují do kapalně fáze ve formě iontů $(OH)^-$ [7].



Negativní náboje aniontů $(SiO_4)^{4-}$ a $(OH)^-$ jsou vyváženy kladným nábojem Ca^{2+} [7].

Podle jedné z teorií dochází nejdříve k rozpouštění C_3S , které probíhá rychleji, než jaké množství iontů zvládne být přemístěno z povrchu vlivem difúze. Proto dochází k vytvoření koncentračního

gradientu v blízkosti povrchu. A tak se kapalná fáze v okolí povrchu stává přesycenou a v tomto momentě dochází ke vzniku nebo spíše precipitaci CSH na povrchu C_3S [7].

Dle jiné teorie dochází ke vzniku elektrické dvojvrstvy na povrchu C_3S tím, že vrstva bohatá na SiO_2 vytvořená na povrchu C_3S pohlcuje kationty Ca^{2+} rozpuštěné v kapalné fázi [7].

K vysvětlení skutečnosti, že po počáteční vysoké rychlosti hydratace dochází po uplynutí krátkého časového intervalu (v řádu minut) k výraznému zpomalení reakce a po pár hodinách k opětovnému zrychlení, se využívají různé teorie [8].

Hlavní z nich je teorie nepropustné hydrátové bariéry, která popisuje, že se při precipitaci hydrátů vytvoří vrstva na povrchu C_3S , jež následně brání migraci vody k nezhydratovanému povrchu. Hydratace je tedy zpomalena a její kinetika je limitovaná rychlostí difúze přes tuto vrstvu. Během tohoto časového intervalu hydratace téměř neprobíhá, dokud vrstva CSH nepodstoupí změny, které ji učiní více propustnou. Poté může opět dojít k rychlé hydrataci [7].

Změny, jež podstupuje CSH vrstva, zatím nejsou zcela známy, ale mohou zahrnovat to, že se vrstva CSH chová jako membrána a praskne vlivem osmotického tlaku kapaliny mezi nezreagovaným C_3S a kapalinou mezi vrstvou [9].

Mezi další teorie se řadí například vznik přesyceného roztoku Ca^{2+} a následná nukleace $Ca(OH)_2$, což snižuje rozpustnost silikátových fází. Mezi další patří nukleace CSH a další [7].

1.4.2 Hydratace dikalciumsilikátu

Z modifikací C_2S je nejvíce zastoupena β - C_2S (kapitola 1.3.2) [6].

Mechanismus hydratační reakce je podobný mechanismu reakce C_3S s tím rozdílem [7], že hydratace C_2S probíhá pomaleji [8]. To je způsobeno tím, že C_3S má oproti C_2S zásaditější charakter, což zrychluje hydrataci [9].

1.4.3 Hydratace trikalciualuminátu

Hydratační reakce C_3A jsou závislé na tom, zda je přítomen $CaSO_4$. Proto se mechanismus hydratace dělí na dva typy [7].

1.4.3.1 Hydratace trikalciium aluminátu za nepřítomnosti síranu vápenatého

Za předpokladu nepřítomnosti $CaSO_4$ a $Ca(OH)_2$ za pokojové teploty, se prvním hydratačním produktem stává amorfni materiál, jež vzniká na povrchu C_3A . Později se tento materiál mění do hexagonální struktury krystalu skládající se z fází C_2AH_8 a C_4AH_{19} . Další množství C_2AH_8 a C_4AH_{19} precipituje z kapalné fáze. Poté původní fáze C_2AH_8 a C_4AH_{19} vyskytující se na povrchu, mění svoji modifikaci z hexagonální na kubickou modifikací fáze C_3AH_6 . Což je jediný kalcium aluminát termodynamicky stabilní při pokojové teplotě. S rostoucí teplotou se zvyšuje konverze C_3AH_6 , která je dále závislá na vodním součiniteli, velikosti zrn C_3A a přítomnosti oxidu uhličitého [7].

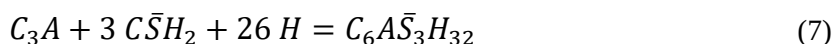
Za předpokladu přítomnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pokojové teploty dochází ke zpomalení reakce a ke vzniku pouze C_4AH_{19} jako hlavního produktu. Při pokračování reakce dochází opět ke konverzi na C_3AH_6 [7].

Rychlost hydratačních reakcí C_3A je snížena brzy po smíchání s vodou kvůli vzniku C_2AH_8 a C_4AH_{19} ve formě vrstvy s hexagonální strukturou na povrchu C_3A , která se opět chová jako bariéra zabráňující průchodu další vody [8]. Po delším časovém úseku dochází k postupnému narušení této bariéry vlivem konverze C_2AH_8 a C_4AH_{19} s hexagonální strukturou na kubickou strukturu C_3AH_6 , čímž se zvýší rychlost hydratace [9].

1.4.3.2 Hydratace trikalciium aluminátu za přítomnosti síranu vápenatého

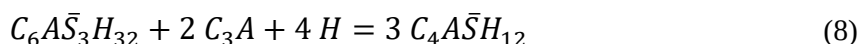
V případě přítomnosti CaSO_4 dochází již během počáteční fáze hydratace C_3A ke značnému poklesu množství zhydratovaného C_3A oproti hydrataci bez přítomnosti CaSO_4 [7].

Hlavním produktem hydratace je ettringit [10], který můžeme vidět na obrázku hlavních hydratačních produktů (Obr. 3 a Obr. 4), jenž má vzorec $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ rovnice:



Při lišící se rychlosti rozpouštění CaSO_4 a reaktivitě fáze C_3A , dochází ke změně stechiometrie reakce a místo ettringitu mohou vznikat malá množství hydrátů $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ nebo i C_4AH_{19} . Celý tento proces je doprovázen vývinem většího množství tepla. Po počáteční fázi hydratace dochází k jejímu výraznému snížení rychlosti. Podle množství CaSO_4 lze ovlivňovat délku této periody [7].

Rychlejší hydratace, jenž bývá často označena druhým maximem uvolňování tepla, nastává až po spotřebě veškerého množství CaSO_4 . Poté ettringit, vytvořený v původní fázi, reaguje s další fází C_3A , přičemž vzniká monosulfát hydrátu $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ dle rovnice:

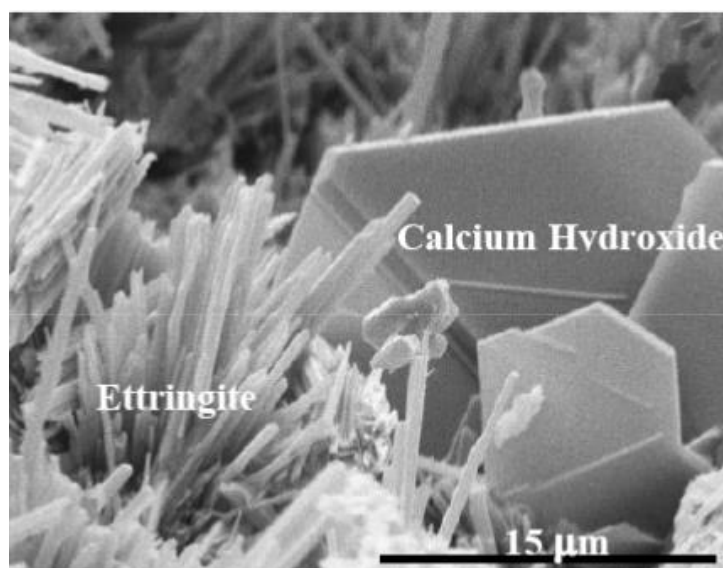


Při spotřebě ettringitu reakcí s C_3A dochází také ke vzniku hexagonálního hydrátu C_4AH_{19} , který se může vyskytovat ve formě krystalů nebo ve formě tuhého roztoku společně s fází $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ [7].

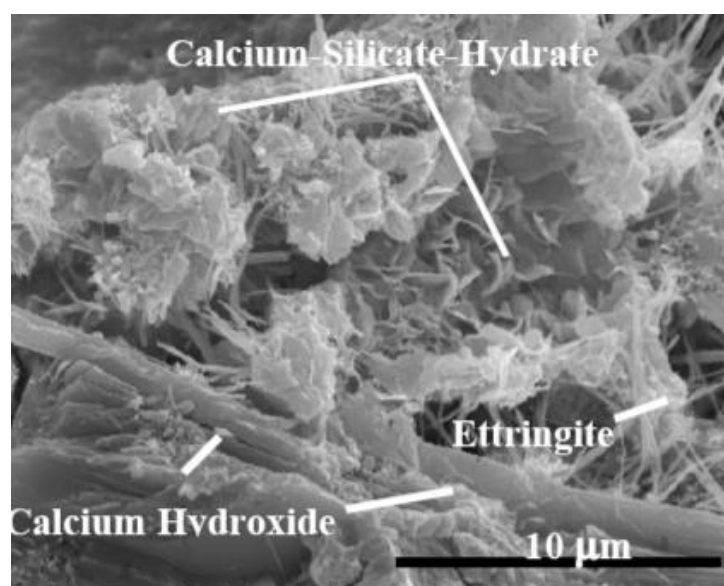
Výrazné snížení rychlosti označuje další fázi hydratace. Důvod, proč dochází k tomuto snížení rychlosti, není opět zcela objasněn, ale existuje pro něj vícero teorií [7].

Nejvíce používaná teorie popisuje vznik vrstvy ettringitu na povrchu C_3A , která funguje jako ochranná membrána a zabráňuje přístupu vody [9]. Ettringit zde vzniká reakcí přes roztok, kdy precipituje na povrchu C_3A kvůli nízké rozpustnosti kubické modifikace C_3A (pokud by se jednalo o hexagonální strukturu, tak by zpomalení rozpouštění nebylo tak výrazné) za přítomnosti síranů. Této teorii je nejčastěji vytýkána skutečnost, že vytvořená vrstva ettringitu nemá dostatečnou hustotu na to, aby mohla ovlivňovat rychlost hydratace [7].

Konec této fáze hydratace je způsoben spotřebou CaSO_4 a převedením ettringitu do formy monosulfátu, kvůli čemuž dojde k protržení ochranné membrány [7].



Obr. 3: Hydratační produkty vzniklé při hydrataci slínku zobrazených pomocí SEM [10]



Obr. 4: Souhrn hlavních hydratačních produktů vzniklých při hydrataci slínku zobrazených pomocí SEM [10]

1.4.4 Hydratace kalcium aluminoferritu

Složení této fáze se může lišit zejména ve fázích $\text{C}_2(\text{A}_{0,7}\text{F}_{0,3})$ a $\text{C}_2(\text{A}_{0,3}\text{F}_{0,7})$, proto budou tyto fáze souhrnně označeny jako $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ [6].

Reaktivita feritové fáze je závislá na poměru prvků hliníku a železa. Obecně reaktivita klesá se zvyšujícím se obsahem železa [7].

U čistého $C_2(A,F)$ se vyskytuje počáteční hydratace, u které dochází brzy ke zpomalení, ale pokračuje se stabilní rychlostí do té doby, než je kompletně zhydratována. Tato hydratace je rychlejší než hydratace C_3A [7].

Za přítomnosti $CaSO_4$ a $Ca(OH)_2$ dochází ke vzniku vrstvy Aft, která se skládá z $C_6(A,F) \bar{S}_3H_{32}$, na povrchu $C_2(A,F)$, což vede ke snížení rychlosti hydratačních reakcí. Rychlost hydratace lze opět zvýšit jemnějším mletím nebo zvýšením teploty [7].

Pokud se nevyskytuje $CaSO_4$, tak v počátečních fázích vzniká AFm fáze, která je složena z $C_4(A,F)H_x$ nebo $C_2(A,F)H_8$. Za předpokladu výskytu vápna vzniká $C_4(A,F)H_x$. $C_2(A,F)H_8$ a $C_4(A,F)H_x$ jsou hexagonálními fázemi a konvertují do hydrogranátové fáze $C_3(A,F)H_6$ [7].

2. HYDRATACE PORTLANDSKÉHO CEMENTU

Hydratací PC nastávají v materiálu změny, které způsobují tuhnutí a tvrdnutí. Tyto změny jsou způsobeny reakcí fází cementu s vodou. Po reakci s vodou dochází ke vzniku ve vodě nerozpustných produktů, které jsou stálé [11]. Hydratace PC je komplexní proces, který stále nebyl plně vysvětlen [12]. Nejčastěji se hydratace PC dělí do 5 stádií:

2.1 Preindukční perioda

Během smíchání s vodou dochází k rozpouštění fází PC, a proto se ionty postupně uvolňují do roztoku. Reakce je exotermická a dochází k intenzivnímu vývinu hydratačního tepla na čase (Obr. 5) [13]. Poté se vývin hydratačního tepla snižuje a dochází k pokrývání povrchu cementových částic CSH gelem a ettringitem [4].

2.2 Indukční perioda

V této fázi hydratace PC můžeme sledovat výrazné zpomalení vývoje hydratačního tepla (Obr. 5). To je způsobeno vytvořením hydrátů na povrchu částic PC, což snižuje jeho rozpustnost. Dalším faktorem je zvyšování koncentrace Ca^{2+} v záměsové vodě, což vede ke zvyšování celkového pH roztoku. Během tohoto stádia také dochází ke tvorbě menšího množství CSH gelu [4].

Koncentrace Ca^{2+} se postupně zvyšuje, až dojde k vytvoření nasyceného roztoku. V této chvíli by mohlo docházet k počáteční tvorbě portlanditu, ale ta však nenastává nejspíše kvůli vzniku CSH gelu, což je konkurenční reakce, která je kineticky rychlejší a znemožňuje vyčerpáváním iontů Ca^{2+} precipitací portlanditu [4]. CSH gel má totiž nižší součin rozpustnosti než $Ca(OH)_2$, takže dochází k sycení roztoku ionty Ca^{2+} . Čímž roste hodnota pH a tím klesá rozpustnost C_3S .

Může také docházet, za předpokladu vyvážení poměru síranových iontů $(SO_4)^{2-}$ a aluminátových fází, k tvorbě menšího množství ettringitu [4].

Během tohoto stádia také může docházet k flokulaci zrn [4].

2.3 Počátek tuhnutí

Na začátku této fáze dochází k opětovnému rozpouštění fází PC, což indikuje uvolňování hydratačního tepla. K rozpouštění dochází z důvodu snížení koncentrace Ca^{2+} iontů kvůli spotřebě těchto iontů způsobenou vznikem pevné fáze portlanditu. Precipitace portlanditu nastává v případě, že je v záměsové vodě nízká koncentrace aniontů dihydrokřemičitých (H_2SiO_4^-), tudíž už nebrání vzniku portlanditu konkurenční reakce tvorby CSH gelu (kapitola 2.2) [4].

Toto snížení koncentrace kationtů Ca^{2+} a hydroxylových aniontů (OH^-) způsobuje nový počátek rozpouštění fází PC. Jak ale můžeme pozorovat v grafu (obr. 5), tak hydratační teplo uvolňované při zahájení počátku tuhnutí je nízké. To je zapříčiněno právě vznikem portlanditu, jelikož se jedná o endotermickou reakci (spotřebovává teplo) [4].

Poté můžeme pozorovat poměrně rychlé rozpouštění spojené s rychlým nárůstem hydratačního tepla (Obr. 5) [13] [4].

Nositeli tuhosti jsou nově hydratované silikátové a aluminátové fáze, které vytváří nové vazby mezi částicemi [4].

2.4 Tvrdnutí

Ve zpomalující fázi hydratace PC dochází většinou k vyčerpání $(\text{SO}_4)^{2-}$ vlivem tvorby ettringitu (za předpokladu, že cement neobsahuje takové množství CaSO_4 , aby reagoval se všemi aluminátovými fázemi). Po vyčerpání aniontů $(\text{SO}_4)^{2-}$ se stává ettringit nestabilní složkou, která rekrystalizuje do stabilnější struktury monosulfátu ($\text{C}_4\text{ASH}_{12}$). Tato reakce vytváří teplo, což můžeme opět pozorovat v grafu (Obr. 5) [13].

Samotné tvrdnutí je způsobeno „vnějšími produkty“, čímž se označují produkty, které vznikají v prvotních stádiích a rostou směrem ven ze zrn cementu. Řadí se mezi ně síť vláknitého CSH gelu, destičky monosulfátu, jehličky ettringitu a hexagonální krystalky portlanditu [4].

2.5 Zpomalení hydratace

V průběhu přechozích stádií vznikaly různé hydráty, které postupně pokrývaly povrch zrn. Přirozeně tak s přibývajícím množstvím nových hydrátů dochází ke zvyšování tloušťky vrstvy obalující částečně nezhydratovaná zrna. Tento děj samozřejmě ovlivňuje rychlost hydratace, která je řízena difúzí molekul vody skrz vrstvu hydratačních produktů [4].

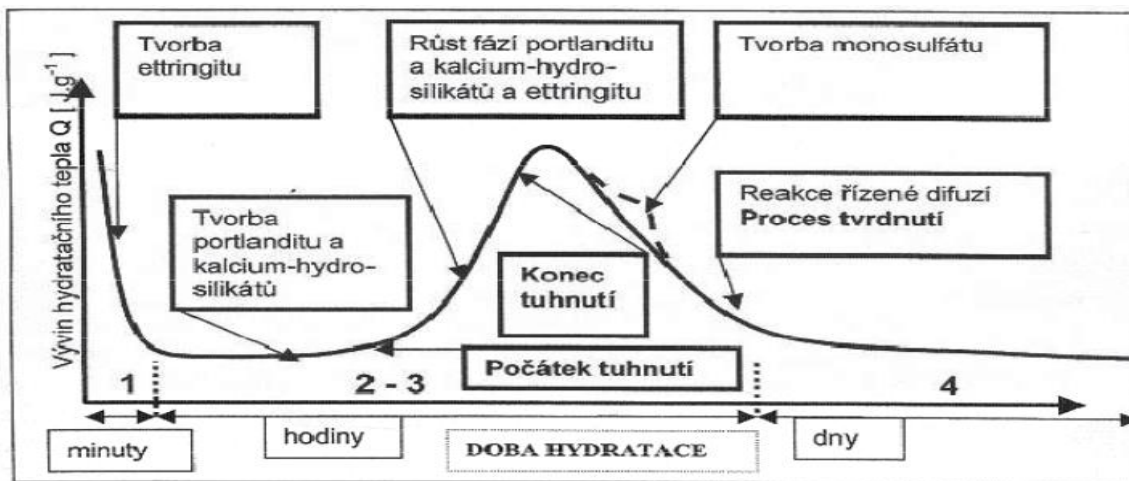
Dalším pojmem, který se zde zavádí, jsou „vnitřní produkty“. Ty označují hydratovanou cementovou pastu, jenž má vzhled kompaktní amorfnní hmoty [4].

Konec samotné hydratace PC je způsoben v ideálním případě tím, že se v systému nevyskytuje již žádná nezhydratovaná fáze nebo častěji tím, že voda již nedokáže proniknout k nezhydratovaným

částicím skrz vrstvu hydratačních produktů na povrchu zrn. Celkově lze hydratace PC popsat jako souhrn následných reakcí.

A z kinetiky následných reakcí vyplývá, že rychlost reakcí je určena kineticky nejpomalejší reakcí. Což je v tomto případě difúze vody přes vrstvu hydratačních produktů.

Jako poslední příčinou je samozřejmě také spotřeba veškeré volné vody v systému [4].



Obr. 5: Graf závislosti vývinu hydratačního tepla na čase s popisem jednotlivých stádií hydratace portlandského cementu [13]

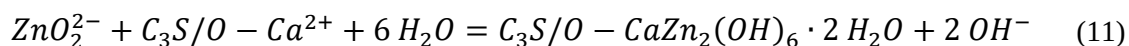
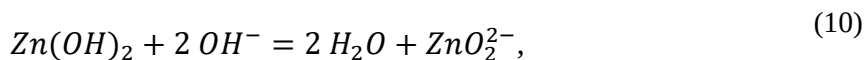
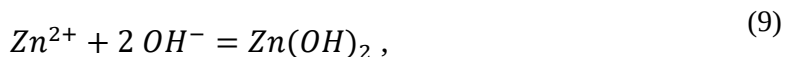
3. OVLIVNĚNÍ HYDRATACE CEMENTU IONTY KOVŮ

Při sledování chování cementu při tuhnutí, tvrdnutí a vývoje pevností byl pozorován inhibiční vliv těžkých kovů na hydrataci C_3S [14]. Dochází k tomu, že kovy zrychlí hydrataci C_3S , ale snížením pH hydrolyzou těchto kovů dojde k retardaci precipitace CH. Mezi tyto ionty těžkých kovů se řadí například kationty Pb^{2+} , chromité (Cr^{3+}) a měďnaté (Cu^{2+}) [8].

Zrychlení hydratace těmito kovy spočívá v tom, že při jejich hydrolyze dochází ke vzniku H^+ , který následně atakuje fáze cementu. Dalším faktorem je také vznik podvojných hydroxidů: $Ca(OH)_2 \cdot x M(OH)_2 \cdot y H_2O$ (kde $M=(Pb^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, \dots)$), které spotřebovávají ionty Ca^{2+} a podílí se na rozkladu C_3S [8].

3.1 Ovlivnění hydratace cementu zinečnatými ionty

Často používanou teorií je, že zinečnaté kationty (Zn^{2+}) inhibují prvotní fázi hydratace C_3S pravděpodobně kvůli precipitaci kalcium hydroxy-zinečnatanu vápenatého ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2 H_2O$), který vzniká transformací aniontů $Zn(OH)_3^-$ a $Zn(OH)_4^{2-}$ v rozmezí hodnot pH 12–14. Důvodem jeho precipitace je také nižší součin rozpustnosti než ostatních přítomných sloučenin [15]. Sloučenina $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2 H_2O$ při svém vzniku čerpá také ionty Ca^{2+} a OH^- , což oddaluje vznik CH a CSH gelu [8]. Soubor reakcí vzniku $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2 H_2O$ je popsán následovně:



K precipitaci portlanditu začíná docházet teprve až je spotřebován veškerý zinek potřebný ke vzniku jeho nerozpustné sloučeniny ve formě hydroxidu. Dále je pro precipitaci portlanditu důležité, aby hodnota pH byla vyšší než 12, protože při nižší hodnotě pH nedochází k precipitaci. Nerozpustné sloučeniny zinku vytvořené v reakci (reakce 11) obalují zrna C_3S a zabraňují tak transportu vody, která je potřebná k hydrataci C_3S . Po delší časové periodě dochází k růstu pH vlivem hydratace C_3S , což způsobuje rozpouštění vzniklých zinečnatých sloučenin. A to má za následek výrazné zvýšení hydratace C_3S [8]. Celkově lze říct, že obsah zinečnatých iontů sice zpomaluje počáteční fázi hydratace, ale z dlouhodobého hlediska podporuje hydrataci C_3S [16]. Mnoho autorů se snažilo objasnit chování hydroxidů obsahujících Ca^{2+} a Zn^{2+} na povrchu zrn C_3S , ale zatím je to stále neobjasněné [17].

Podle jiné teorie, která byla vyslovena Lieberem skutečně dochází ke tvorbě $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Sloučenina však nebyla přímo spojena se spotřebou iontů Ca^{2+} a $(\text{OH})^-$. Jeho vysvětlení spočívalo v tom, že změna v hydrataci je způsobena konverzí veškerého zinku na zinečnatan. K čemuž jsou použity dostupné ionty z roztoku, což způsobuje inhibici hydratace [15]. Stručně lze říci, že zastává takový názor, který tvrdí, že samotnou inhibici způsobuje konverze, a ne přítomnost samotného zinku [17].

Jiné publikace naopak zastávají názor, že se zinek váže do struktury CSH inkorporací Zn^{2+} do mezivrstvy CSH nebo sorpcí na vnitřní krystalické povrchy CSH [15].

3.1.1 Ovlivnění pevností v tlaku cementových materiálů přidáním zinečnatých iontů

V přechodí kapitole byl popisován vliv Zn^{2+} na hydrataci cementu. Pokud dochází ke změně v hydrataci, tak samozřejmě také dochází ke změnám vlastností, které hydratace přímo ovlivňuje. Mezi tyto změny patří zejména pevnosti, což sledovalo několik vědeckých skupin.

V roce 2015 byl publikován článek sepsaný vědci Nochaiya, Sekine, Choopun a Chapanich, který sledoval ovlivnění pevností v tlaku PC po přidání oxidu zinečnatého (ZnO) v různých koncentracích. Po přidání ZnO bylo pozorováno snížení pevnosti v tlaku po 3 dnech oproti referenci. Ale po 7 dnech došlo k výraznějšímu navyšování pevností v tlaku u vzorků obsahujících 1–2 hm.% Zn, což bylo zčásti ovlivněno tzv. „filler effect“ částic ZnO . Dále bylo také pozorováno

snížení porozity se zvyšujícím se obsahem Zn. To je způsobené změnou struktury vznikajícího CSH gelu, jenž má následkem Zn kratší a hustší vlákna [18].

4. BETON

Cementový beton je stále nejrozšířenějším umělým stavivem a setkáváme se s ním téměř všude. Mezi nejčastější použití se řadí nosné konstrukce, výstavba mostů, výroba panelů a mnoho dalších. Cementový beton je kromě svých vlastností, mezi které se řadí velká únosnost, trvanlivost a také nehořlavost, používán také kvůli poměrně nízkým nárokům na potřebný materiál, a i pro svůj jednoduchý princip výroby [2].

Jedná se o kompozitní materiál, který se skládá z pojiva, jenž bývá nejčastěji portlandský cement (ale používají se i jiné typy cementů). Pojivo váže, stmeluje a vyplňuje mezery mezi zrnitým agregátem, který tvoří druhou složku betonu. Agregátem bývá nejčastěji přírodní kamenivo, které se těží z hornin a nadále se zpracovává drcením a mletím [2].

4.1 Vysokohodnotný beton

Tento speciální typ betonů, jehož název je přeložen z anglického názvu „High performance concrete“ (HPC), označuje betony, které nabývají, oproti základním typům, výrazně lepších vlastností. Nejdůležitější změnou, oproti „klasickým betonům“ je vyšší pevnost [19].

To je způsobeno především snížením obsahu vody, tedy snížením vodního součinitele. Řada publikací uvádí jako definici HPC betony, které mají nižší vodní součinitel než 0,4. Tato hodnota není zvolena pouze pro odlišení „běžných“ a vysokohodných betonů, ale má své opodstatnění. Hodnota 0,4 vodního součinitele se totiž blíží hodnotě, jenž je potřeba k úplné hydrataci portlandského cementu. Dalším důvodem je i to, že je velmi obtížné připravit beton s vodním součinitelem menším než 0,4, který by byl dobře zpracovatelný bez použití superplastifikátoru (SP) [4].

4.1.1 Vysokohodnotné betony ultravysokých pevností

Hlavním rozdílem mezi HPC a vysokohodnotným betonem ultravysokých pevností (UHPC) je velmi nízká porozita UHPC, jenž má přirozeně příznivý dopad na výsledné pevnosti. Dalším výrazným rozdílem je to, že už se nejedná o betony, ale spíše o cementové kompozity. Čímž se rozumí, že neobsahují pouze složky přítomné v betonu, ale i složky další (nebo upravené), které mohou pomoci dosáhnout maximálních pevnostních možností cementu. Nelze zanedbat ani výrazně nižší vodní součinitel než u HPC [4].

Mezi UHPC se řadí kompozity se zahuštěnou maticí obsahující malé částice (DSP), kompozity omezující vznik makrotrhlin (MDF) a reaktivní práškové kompozity (RPC) [4].

5. REAKTIVNÍ PRÁŠKOVÉ KOMPOZITY

Tento druh kompozitů je na bázi jemnozrnných složek, což má kladný dopad na homogenitu struktury. Jako maximální velikost částic se v některých pramenech udává $300\ \mu\text{m}$. Významným rozdílem oproti HPC je i nižší vodní součinitel [20]. Dále se dbá na zlepšení houževnatosti, k čemuž se využívají zejména ocelová mikrovlákná, která jsou rozptýlena v matrici [21]. Napomáhá také tuhnutí materiálu pod tlakem, což zapříčiňuje menší smrštění cementu. Zlepšení mikrostruktury se provádí tepelným ošetřením, díky čemuž dochází k přeměně CSH gelu na tobermorit a poté na xonolit [4].

Hlavními faktory, které vytváří pevnosti RPC jsou zvýšení homogenity odstraněním hrubých agregátů, zvýšení hustoty zhutnění optimalizací zrnité směsi a použití tlaku před a během tuhnutí, začlenění ocelových vláken pro zvýšení pevnosti a také zlepšení mikrostruktury tepelnou úpravou [22].

Za předpokladu spojení výše zmíněných postupů a složek, dojde k přípravě materiálu, který má vysokou pevnost v tahu za ohybu, ale i vysoké pevnosti v tlaku [23].

5.1 Materiály a přísady pro reaktivní práškové kompozity

Pro přípravu RPC se používají následující materiály a přísady.

5.1.1 Jemné kamenivo z křemičitého písku

Při snížení velikosti hrubého kameniva dochází ke snížení mikrotrhlin způsobených vnějším zatížením a smršťováním [22].

Dále se snižuje obsah použitého písku. Kdy v RPC by měl být objem pasty alespoň o 20 % než objem nezthutněného písku. Proto v RPC narozdíl od klasického betonu netvoří agregát tuhou kostru [22].

Jako maximální velikost částic uvádějí některé prameny $600\ \mu\text{m}$. Minimální velikost je limitována na $150\ \mu\text{m}$ kvůli zamezení možných interakcí s největšími zrny cementu [22].

5.1.2 Cement

Pro přípravu RPC se používá cement s nízkým obsahem C_3A , protože fáze C_3S a C_2S dosahuje vyšších konečných pevností. Cementy s vyšším obsahem SiO_2 dále snižují spotřebu vody na hydrataci, což snižuje vodní součinitel a tím i zvyšuje pevnosti. Bohužel s vyšším obsahem fází C_3S se pojí větší délka tuhnutí, což může komplikovat použití [22].

Příprava RPC není možná bez použití SP, jejichž přítomnost je nutné zahrnout i při výběru cementu [22].

5.1.3 Křemičitý úlet

Křemičitý úlet, nazývaný též „kondenzovaný křemičitý úlet“ nebo „mikrosilika“ vzniká jako odpad

některých hutnických provozů. Mikrosilika obsahuje 80–98 % amorfního SiO_2 ve tvaru kulových zrn o velikosti 0,1–0,2 μm . Její měrný povrch je v rozmezí 15 000–30 000 m^2/kg [24].

Nejdůležitějšími funkcemi mikrosiliky je zaplňování mezer mezi většími částicemi (často cement), vylepšení reologických vlastností „mazacím“ efektem, který je způsoben kulovitým tvarem částic. A v neposlední řadě velmi důležitou tvorbou sekundárních hydrátů vznikajících během pucolánové reakce (z důvodu hydraulické aktivity mikrosiliky) [22].

Použitím této přísady se docílí, kromě zlepšení vlastností, redukce odpadních produktů, což mikrosilika je [25].

5.1.4 Superplastifikátory

Pod pojmem SP se označují látky, které silně redukují potřebné množství vody při stejné zpracovatelnosti čerstvého betonu. Použitím SP musí být sníženo množství použité vody o více než 12 % při zachování stejné konzistence. Konzistence se stanovuje sednutím nebo rozlitím [24].

Nejčastěji používané SP jsou naftalenové, melaminové, lignosulfonáty a polyakryláty. Nejčastěji fungují na principu elektrostatického nebo sterického odpuzování. Některé z těchto typů SP mají i negativní účinky. Například retardující účinek hydratace způsobený SP na bázi polyakrylátů. Což musí být zohledněno při jejich výběru [22].

5.1.5 Ocelová vlákna

Matrice, složená z RPC, vykazuje při aplikaci napětí lineární a elastické chování s poměrně nízkou duktilitou. Pro zvýšení duktility se proto přidávají ocelová vlákna, která tuto vlastnost, a i další vlastnosti vylepšují [22].

Významným rozdílem oproti UHPC je takzvaný „efekt měřítka“. Tento jev se pojí s výztuží krátkých ocelových vláken, jenž se nechovají jako o trochu delší vlákna používaná v UHPC. Vše vychází z poměru velikosti částic a těchto ocelových vláken. Protože v RPC jsou částice menší než 300 μm (některé prameny uvádí 600 μm), tak je jedno krátké vlákno ekvivalentem 1m dlouhé tyče o průměru 10 mm [4].

Některé prameny uvádějí rozměry vláken na 13 mm délky s průměrem 0,15 mm [22].

5.2 Pucolánová reakce

Složky, obsahující více než 85 % amorfního SiO_2 , způsobují sekundární reakci s CH (hlavně s ionty Ca^{2+}). Tyto složky se nazývají aktivními pucolány [25].

Mezi aktivní pucolány se řadí například mikrosilika, která vzniká jako odpad hutnických provozů (kapitola 5.1.3).

Pucolány reagují s CH, což je produkt hydratačních reakcí C_3S , C_2S (kapitola 1.4). Za přítomnosti pucolánů dochází k reakci CH s pucolány dle rovnice:



Reakce je odstartována nasycením roztoku Ca^{2+} ionty. Které jsou poskytnuty disociací CH.

Jak můžeme pozorovat z rovnice (rovnice 12), tak během pucolánové reakce dochází k tvorbě dalšího CSH gelu. Vznik nového CSH gelu významně navyšuje pevnosti. To je způsobeno zaplněním kapilárních pórů CSH gelem a nahrazením portlanditu [25].

5.3 Výroba reaktivních práškových kompozitů

K dosažení optimálních vlastností RPC se využívá následujících postupů.

5.3.1 Míchání

Doba, rychlost a typ míchání mají zásadní vliv na vlastnosti RPC. Výsledky studií dokázaly, že s rostoucím časem míchání stoupá homogenita RPC. Avšak po překročení určitého bodu, spíše závisí na typu míchání a použitých surovinách [26].

Vlivem rozdílnosti použitých materiálů pro výrobu RPC se značně prodlužuje doba míchání v porovnání s běžným betonem. Mezi další faktory, které prodlužují délku míchání, se řadí výrazně nižší vodní součinitel a vyšší objem pasty [26].

Dále bylo zjištěno, že se zvyšující rychlostí míchání (rychlost otáček) se zvyšuje tekutost, a i konečně pevnosti [26].

5.3.2 Vakuové míchání

Během vakuového míchání dochází k odstranění vzduchu z čerstvě směsi RPC. Vakuové míchání je založeno na vytvoření podtlaku v uzavřené nádobě, kde probíhá míchání [27].

Ve studiích bylo zjištěno, že vakuové míchání snižuje zpracovatelnost RPC oproti mícháním za tlaku atmosférického. To je mimo jiné způsobeno i odpařením malého množství vody. Ke kterému došlo vlivem snížení tlaku [27].

Z kladných efektů vakuového míchání se jedná zejména o zvýšení celkové hustoty a pevností v tlaku. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) bylo sledováno výrazné snížení celkové porozity RPC. Což pozitivně ovlivňuje pevnost v tlaku RPC [27].

5.3.3 Vodní ošetřování

Ošetřování pod vodou je jedním z typu ošetřování cementových kompozitů. Mezi další se řadí například ošetřování na vzduchu, tepelné ošetřování a další [28].

Ošetřování se provádí za účelem dosažení co nejvyšších pevností. Během hydratace cementu totiž dochází k nežádoucímu napětí ve struktuře kompozitu, které je často způsobeno vysoušením RPC [24].

Vodní ošetřování je důležité také kvůli dodávání vody, která je potřeba pro co nejvyšší hydrataci cementových zrn [24].

Vodní ošetřování se také dělí podle teploty vody, kdy u vyšších teplot dochází u RPC k urychlení hydratační i pucolánové reakce. Toto urychlení dále může ovlivnit porozitu a průměrná velikost zrn, tak může být snížena. Čímž se zvyšují pevnosti v tlaku RPC [29].

6. POUŽITÍ REAKTIVNÍCH PRÁŠKOVÝCH KOMPOZITŮ K BALISTICKÉ OCHRANĚ OBJEKTŮ

Kvůli výše uvedeným vlastnostem je RPC slibnou alternativou pro balistickou ochranu objektů. Dalšími výhodami RPC, kromě zvýšené kinetické absorpce a rozptylu energie projektilu, je poměrně nízká hmotnost a rychlost přípravy bez použití těžší techniky. Hlavní výhodou však je to, že rozptýlená vlákna výztuže jsou při vzniku praskliny vytahována z matrice, což spotřebuje mnohem více energie než vytažení jediného přetrženého vlákna [30].

Oblasti použití by mohly být k ochraně strategických infrastruktur, opevněných stanovišť, městských bariér, barikád pro kontrolu davů a bezpečnostních koridorů [30].

Nejdůležitější je, aby projektil měl co nejmenší hloubku průniku a co nejmenší poškozený průměr přední i zadní strany. Tento průměr ovlivňuje pevnosti celého materiálu a indikuje, zda struktura ochranného materiálu bude funkční i po prvním výstřelu [31].

6.1 Princip stanovení balistické odolnosti

Ke stanovení balistické odolnosti se často využívá testu „Depth of Penetration“ (DoP). Principem testu je stanovení residuální penetrace P_{res} ve svědečném systému po průchodu vzorkem s definovanou objemovou hmotností ρ_s a tloušťkou H_s . Svědečný systém je tvořen polonekonečným materiálem, který je homogenní a nepodléhá křehkému lomu s definovanou hustotou ρ_r .

Reziduální penetraci P_{res} je rychlost jádra projektilu.

Z výše zmíněných hodnot, rovnoběžnou dráhou letu projektilu H_s a znalosti referenční penetrace projektilu P_r (penetrace projektilu ve svědečném systému bez přítomnosti vzorku při dopadové rychlosti odpovídající rychlosti při testu) lze vypočítat diferenciální faktor účinnosti balistické ochrany (DEF) (rovnice 13) [31].

$$DEF = \frac{\rho_r \cdot (P_r - P_{res})}{\rho_s \cdot H_s} \quad (13)$$

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7. POUŽITÉ SUROVINY

Pro přípravu RPC byly použity následující suroviny:

- Cement bílý Aalborg CEM I 52,5 R
- Mikrosilika RW-Füller Q1
- Písek jemný do 0,5 mm
- Mikromleté křemičité písky (Mikrodorsilit 110, ST 2)
- Síran draselný v čistotě p.a
- Mravenčan draselný
- Superplastifikátor MasterGlenium ACE 446
- Ocelová mikrovlákná KrampeHarex 6 mm x 0,175 mm
- Sloučeniny zinku v čistotě p.a.:(oxid zinečnatý, heptahydrát síranu zinečnatého)
- Destilovaná voda

7.1 Cement bílý Aalborg CEM I 52,5 R

Pro přípravu vzorků RPC byl použit síranovzdorný bílý cement (nízký obsah C_3A) s vysokou konečnou pevností a rychlým nárůstem počáteční pevnosti. Další charakteristikou je nízký obsah alkálií a chromátů a vyšší odolnost vůči síranům. Základní fyzikální a chemické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 1). Další vlastnosti jsou uvedeny v technickém listu [32].

Tabulka 1- Fyzikální a chemické vlastnosti použitého cementu

Fyzikální vlastnosti	Pevnost v tlaku (MPa)	1 den	24
		2 dny	44
		28 dní	72
	Počátek tuhnutí	Min	135
Chemické vlastnosti	Měrný povrch	m ² /kg	400
	Obsah SO ₃	%	2,1
	Obsah alkálií jako Na ₂ O	%	≤ 0,3
	Obsah CA ₃	%	5
	Ztráta žíháním	%	1,1

7.2 Mikrosilika RW-Füller Q1

K přípravě RPC vzorků byla použita mikrosilika RW-Füller Q1 s vlastnostmi uvedenými v následující tabulce (Tabulka 2). Další vlastnosti jsou uvedeny v technickém listu [33].

Tabulka 2-Fyzikální a chemické vlastnosti použité mikrosiliky

Chemické vlastnosti								
SiO ₂ (%)	SiC (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	ztráta žíháním (%)
97	0,5	0,2	0,15	0,25	0,05	0,45	0,03	0,8
Fyzikální vlastnosti								
				bělost (-)	spec. povrch (m ² /g)	velikost prim. částic (μm)		
				72–82	16–20	0,1–0,3		

7.3 Normový písek jemný do 0,5 mm

Jako jemné kamenivo byl použit jemný křemičitý písek s velikostí zrn do 0,5 mm dle ČSN EN 196-1. Který dodává společnost Filtrační písky, spol. s.r.o.

7.4 Mikromleté křemičité písky

Pro přípravu RPC byly použity dva typy mikromletých křemičitých písků, které se liší svojí granulometrií.

7.4.1 ST 2

Jako křemenná moučka byl použit mikromletý písek ST 2 od společnosti Sklopísek Střeleč, a.s. Velikostní rozsah definovaný výrobcem je 0–0,09 mm s průměrnou velikostí zrn 27 μm. Další vlastnosti jsou uvedeny v technickém listu [34].

7.4.2 Mikrodorsilit 110

Jako druhý typ křemičité moučky byl použit Mikrodorsilit 110 dodaný společností Gebrüder Dorfner GmbH & Co. Dorsility se vyznačují nízkou spotřebou vody, vysokou dispergovatelností a chemickou inertností. Střední velikost zrn je určena výrobcem na 4,4 μm. Další vlastnosti jsou uvedené v technickém listu [35].

7.5 Superplastifikátor MasterGlenium ACE 446

Jako SP byl použit Master Glenium ACE 446 dodaný společností BASF Master builders solutions. Tento typ s SP má složení na bázi polykarboxylátetheru.

Podporuje rychlejší vývoj hydratačního tepla, s tím i vývoj hydratačních produktů a vyšší počáteční pevnosti. Další vlastnosti jsou uvedeny v technickém listu [36].

7.6 Ocelová mikrovlákná KrampeHarex 6 mm x 0,175 mm

Jako výztuž byla použita ocelová mikrovlákná dodaná společností Krampe Harex o rozměrech 6 mm x 0,175 mm. Vlákná měla kulatý průřez a jejich povrch byl pokryt mosazí. Tato vlákna se vyznačují vysokou rázovou pevností. Další vlastnosti jsou uvedeny v technickém listu [37].

7.7 Síran draselný

Síran draselný byl použit kvůli pozitivnímu vlivu na tekutost čerstvého kompozitu. Použitý síran byl v čistotě p.a. Dodaný společností Penta chemicals.

7.8 Mravenčan draselný

Použitím mravenčanu draselného bylo docíleno vyšší tekutosti čerstvého kompozitu [38]. Použitý mravenčan draselný byl cíleně připraven tak, aby obsahoval 20–25 % mravenčanu vápenatého. Směs těchto mravenčanu způsobuje zvýšení tekutosti cementové pasty [39].

8. PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ

- Kitchenaid Artisan 5KSM150
- Strásací stolek
- Vibrační stůl
- Izotermický kalorimetr TAM Air (TA Instruments)
- Hydraulický lis pro testování mechanických vlastností Betonsystem Desttest 3310
- Universální testovací přístroj Instron
- Elektronový mikroskop (SEM)

9. POPIS PŘÍPRAVY VZORKŮ REAKTIVNÍCH PRÁŠKOVÝCH KOMPOZITŮ

Příprava RPC se dělila podle následného stanovení vlastností na přípravu zkušebních těles pro mechanické zkoušky a přípravu vzorků pro pozorování na SEM a kalorimetru.

U vzorků referencí byly pro jejich přípravu použité hmotnosti uvedeny v tabulce (Tabulka 3), kde byl vodní součinitel (voda/pojivo) stanoven na 0,29. Kde pojivo označuje cement a mikrosiliku.

Pro vzorky obsahující sloučeniny zinku byly hmotnosti těchto sloučenin přepočítány dle žádaného obsahu zinku (hm. %) na cement. Hmotnosti ostatních surovin byly použity stejné jako u referencí kromě množství vody, které bylo přepočítáno z důvodu zachování stejného vodního součinitele jako u referencí.

9.1 Příprava zkušebních těles pro mechanické zkoušky

Pro přípravu zkušebních těles byl použit Kitchenaid Artisan 5KSM150, olejová vývěva, vibrační stůl a formy o rozměrech zkušební tělesa 160x40x40 mm.

9.1.1 Hmotnosti surovin pro přípravu zkušebních těles

Pro přípravu referencí byly použity hmotnosti uvedeny v tabulce (Tabulka 3). Vodní součinitel (na pojivo-cement +mikrosilika) byl stanoven na 0,29.

Tabulka 3: Použité hmotnosti pro přípravu referencí

Suroviny	písek	ST 2	dorsilit	cement	mikrosilika	SP 446	vlákna	síran draselný	mravenčan draselný	voda*
m (g)	1980,0	135,0	405,0	864,0	216,0	46,8	300,0	3,0	34,4	277,4

Pro přípravu zkušebních těles obsahujících Zn^{2+} byly k zanesení iontů do systému použity dvě sloučeniny. Jednalo se o ZnO a $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Hmotnosti veškerých surovin uvedených v tabulce (Tabulka 3) zůstaly zachovány. Jedinou výjimkou byla hmotnost vody, která byla přepočítána z důvodu zachování vodního součinitele.

Hmotnosti sloučenin obsahujících Zn^{2+} byly vypočítány dle zvoleného procentuálního obsahu Zn k cementu. Hmotnostní procentuální zastoupení Zn bylo zvoleno na 1,0; 0,5 a 0,2 %. Podle vypočítaných hmotností Zn byla následně přepočítána hmotnost použité sloučeniny obsahující Zn (Tabulka 4 a Tabulka 5).

Tabulka 4: Použité hmotnosti pro přípravu zkušebních těles obsahujících Zn^{2+} ve formě oxidu zinečnatého

Zn (hm. %)	m_{oxid} (g)	m_{voda} (g)
1,0	10,86	279,99
0,5	5,40	278,71
0,2	2,16	277,95

U $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ byla u výpočtu vodního součinitele zohledněna krystalický voda obsažená v heptahydrátu. Vypočítané množství potřebné vody bylo proto nižší než u referencí.

Tabulka 5: Použité hmotnosti pro přípravu zkušebních těles obsahujících Zn^{2+} ve formě heptahydrátu síranu zinečnatého

Zn (hm. %)	$m_{\text{síran}}$ (g)	m_{voda} (g)
1,0	38,39	266,89
0,5	19,10	272,20
0,2	7,62	275,35

9.1.2 Příprava zkušebních těles referencí

- Po odvážení surovin byl do nádoby přemístěn jemný písek, jemně mleté křemičité písky, mikrosilika a poté byla nastavena rychlost míchání na stupeň dva pro homogenizaci směsi
- Po minutě míchání bylo přidáno 248 ml destilované vody obsahující mravenčan draselný, síran draselný a SP

- Po smočení směsi byla zvýšena rychlost míchání na stupeň 4
- V 6. minutě míchání byla snížena rychlost míchání a byl přidán zbytek destilované vody (30 ml)
- Po plastifikaci směsi byla opět zvýšena rychlost na stupeň 4
- V 8. minutě míchání byla opět snížena rychlost, byla opatrně a plynule (aby nedošlo k zadrhnutí míchadla) přidávána vlákna
- Po přidání vláken byla opět navýšena rychlost míchání na stupeň 4, míchání pokračovalo do 10. minuty a poté bylo míchání ukončeno
- Následně byla část směsi odebrána pro stanovení rozlivu a poté byla veškerá připravená směs přemístěna do ruční laboratorní vakuové míchačky určené pro vakuové míchání
- Po uzavření nádoby byla zapnuta olejová vývěva a otevřen kohout odvodu vzduchu z nádoby
- Směs byla manuálně míchána a zároveň bylo pozorováno chování směsi
- Při počátku pozorování vzniku bublin (reprezentujících var vody) byla směs ještě několikrát promíchána rychlejším pohybem pro uvolnění zbytkového vzduchu
- Poté byla vývěva vypnuta a pomalým pohybem otevřen kohout pro odvod (přívod) vzduchu (zamezilo se tak vytvoření pórů způsobeným rychlým vniknutím vzduchu)
- Směs byla následně přemístěna plynulým tokem (bez překládání) do forem pro zkušební tělesa
- Dále byly odstraněny přebytky směsi a formy naplněné směsí byly přemístěny na vibrační stůl
- Vibrace byly nastaveny na 1/10 a po dobu 30 s bylo formami vibrováno
- Po ukončení vibrací byly formy zkontrolovány, jestli jsou dostatečně vyplněné (zejména v rozích) a byla zkontrolována absence bublin na povrchu
- Následně byly formy uloženy na bezpečné místo v laboratoři a bylo vyčkáno na jejich zatuhnutí (i několik dnů)
- Po zatuhnutí byla vzniklé zkušební tělesa odformována, označena, zvážena a uložena do nádob s vodou

9.1.3 Příprava zkušebních těles obsahujících oxid zinečnatý

- Po odvážení surovin byl do nádoby přemístěn jemný písek, jemně mleté křemičité písky, mikrosilika, oxid zinečnatý a poté byla nastavena rychlost míchání na stupeň dva pro homogenizaci směsi
- Dále byl postup opakován jako v případě referencí s rozdílem přidáním jiného množství vody v 6. minutě, množství vody se odvíjelo od tabulky použitých hmotností (Tabulka 4)

9.1.4 Příprava zkušebních těles obsahujících heptahydrát síranu zinečnatého

- Po odvážení surovin byl do nádoby přemístěn jemný písek, jemně mleté křemičité písky, mikrosilika a poté byla nastavena rychlost míchání na stupeň dva pro homogenizaci směsi
- Po minutě míchání bylo přidáno 248 ml destilované vody obsahující mravenčan draselný,

síran draselný, heptahydrát síranu zinečnatého a SP

- Dále byl postup opakován jako v případě referencí s rozdílem přidáním jiného množství vody v 6. minutě, množství vody se odvíjelo od tabulky použitých hmotností (Tabulka 5) Tabulka 5

10. POUŽITÉ METODY

Pro sledování závislosti vlastností RPC na přidání zinečnatých iontů bylo vybráno stanovení konzistence, mechanické vlastnosti RPC, a to pevnost v tlaku a pevnost v tahu za trojbodého ohybu. Dále byl pozorován vývoj hydratačního tepla, uální míra zhydratování za použití SEM a diferenciální stupeň balistické ochrany (DEF).

10.1 Stanovení rozlivu

U cementových kompozitů má konzistence čerstvého kompozitu velký význam na jejich použití, a to zejména v průmyslu. Jestli by docházelo k tomu, že připravená pasta má nízký rozliv, tak by bylo vyloučeno její použití. Protože by bylo nemožné připravit konečný materiál požadovaného tvaru. RPC mívají zpravidla vysokou viskozitu a téměř nulovou mez toku [40].

10.1.1 Postup stanovení rozlivu

Na testování reologie byla použita metoda stanovení zpracovatelnosti malty ČSN EN 1015-3 [41].

- Dutý prstenec určený pro stanovení rozlivu byl po okraj naplněn pastou RPC a následně byl nadzvednut opatrným pohybem k ponechání kompozitu na střešacím stolku
- Po uplynutí 30 sekund byly změřeny rozměry vzniklého kulového útvaru RPC

10.2 Stanovení mechanických vlastností vzorků

Zvláště u cementových kompozitů jsou nejdůležitější charakteristikou jejich mechanické pevnosti. Tyto materiály bývají křehké, což značí, že jejich deformace je až do porušení pružná a deformace plastická je zanedbatelná [40].

Při postupném zatěžování materiálu dochází k odolávání materiálu až do překročení mezního napětí, což je označeno náhlým porušením materiálu, jenž se nazývá křehký lom a tato hodnota je následně zaznamenána [42].

10.2.1 Postup stanovení mechanických vlastností

- Zkušební těleso vzorku RPC bylo vyjmuto z nádoby s vodou a osušeno
- Po zvážení bylo zkušební těleso přesunuto na univerzální testovací přístroj Instron, kde byl připraven nástavec na měření pevnosti v tahu za trojbodého ohybu
- Zkušební těleso bylo umístěno na nástavec a bylo změřeno jeho umístění (aby bylo umístěno ve středu)

- Následně byl přístroj spuštěn a bylo provedeno měření dle normy ČSN EN 196-1 [43]
- Po stanovení pevnosti v ohybu byl zkušební těleso přesunut na Betonsystem Desttest 3310, kde byl již připraven jiný nástavec
- Zkušební těleso bylo vloženo do nástavce tak, aby jeho kratší konec vyčníval přibližně 1 cm z čelistí nástavce a byl zapnut přístroj
- Po změření bylo zkušební těleso obráceno a byla změřena jeho druhá strana
- Měření bylo prováděno po 7, 28 a 90 dnech

Pro měření pevností po 7 a 28 dnech byla použita 2 zkušební tělesa pro každý vzorek (2 hodnoty pevností v ohybu a 4 hodnoty pevností v tlaku). Pro měření pevností po 90 dnech byla použita 3 zkušební tělesa pro každý vzorek (3 hodnoty pevností v ohybu a 6 hodnot pevností v tlaku).

Pro měření pevností v ohybu po 7 dnech dostačoval přístroj Betonsystem o síle 10 kN, ale při pevnostech v ohybu po 28 a 90 dnech musel být použita universální testovací přístroj Instron o síle 250 kN

Pro měření pevností v tlaku po 7 dnech dostačoval Betonsystem o síle 300 kN ale po 28 a 90 dnech muselo být zkušební těleso přesunuto na Betonsystem o síle 3000 kN.

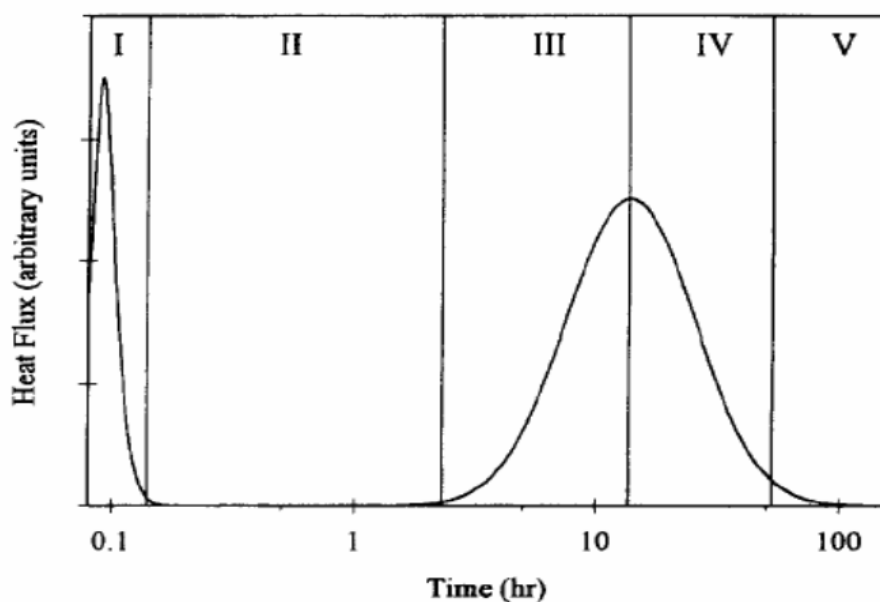
Pro měření pevností v tlaku byl nastaven krok zvyšování napětí na 2,4 kN, hodnota šumu byla nastavena na 1 %.

U hodnot pevností v tahu za trojbodého ohybu byla zanesena určitá chyba vlivem použití neoptimální součástky. Tato součástka byla použita kvůli rozbití původní součástky pro stanovení ohybu, a tak byla zvolena součástka jiná jako alternativa. Proto tyto hodnoty budou chápány spíše orientačně a nebudou z nich vyvozovány přesnější závěry.

10.3 Kalorimetrie

V předchozích kapitolách bylo uvedeno (kapitola 2), že hydratační reakce PC (hydraulických pojiv obecně), je reakcí exotermickou. Po celou dobu tuhnutí a tvrdnutí pojiv dochází k uvolňování nejrozličnějších druhů tepla. Ať už se jedná o teplo rozpouštěcí, srážecí či teplo provázející reakci hydratačních produktů atd. A kalorimetr tak zaznamenává součet veškerých tepel, které se po dobu měření uvolňují [44].

Pro popsání jednotlivých fází hydratace byl v diskuzi výsledků použit obecný graf [45] závislosti tepelného toku na čase (Obr. 6).



Obr. 6: Obecná křivka vývoje hydratačního tepla portlandského cementu v závislosti na čase [45]

Kde v první části můžeme pozorovat první hydratační pík. V části druhé indukční periodu a na pomezí části 3 a 4 lze pozorovat druhý hydratační pík, který se označuje jako hlavní. Dle těchto označení byly popsány výsledky.

10.3.1 Postup přípravy vzorků pro kalorimetrii a samotné měření

Pro přípravu vzorků pro kalorimetrii byl zachován postup přípravy stejný jako u přípravy zkušebních těles pro mechanické zkoušky. Přítomnost surovin zůstala zachována, kromě přítomnosti vláken, která v kalorimetru neměla opodstatnění. Množství výchozích surovin bylo přepočítáno dle jednotlivých poměrů a zachování vodního součinitele.

Do plastové kádinky bylo naváženo 50 g surovin na RPC. Pomocí ručního šlehače bylo RPC plastifikováno (přibližně 5 min). Pak bylo odebráno $(10,00 \pm 0,005)$ g vzorku do 20ml uzavíratelné polyethylenové lahvičky. Referencí byla demineralizovaná voda o množství, které odpovídalo tepelné kapacitě vzorku. Reference i vzorek byl vložen do kalorimetru a bylo spuštěno měření.

K výpočtu použitého množství demineralizované vody bylo využito znalostí množství a jednotlivých tepelných kapacit dílčích složek. Teplota měření byla 25 °C.

10.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Metoda SEM je podobná světelné mikroskopii [46]. S tím rozdílem, že vzniklý obraz je tvořen buď odraženým signálem nebo sekundárními elektrony [42].

10.4.1 Postup přípravy vzorků pro skenovací elektronovou mikroskopii a samotné měření

- Pro přípravu vzorku na SEM byl proveden řez zkušebního tělesa pro mechanické zkoušky

na poloviny

- Následně byl na odříznuté straně proveden další řez k vytvoření odřezku o přibližné tloušťce 5 mm
- Poté byla odřezku upravena velikost odštípnutím kleštěmi na rozměry o maximálních rozměrech 5 x 5 x 5 mm
- Vzniklý vzorek se umístil na držák (pomocí uhlíkové pásky) a bylo provedeno pozlacení
- Poté byl vzorek vložen do mikroskopu

Nastavení mikroskopu je uvedeno na spodní straně snímků pořízených SEM.

10.5 Stanovení diferenciálního faktoru účinnosti balistické ochrany

Stanovení DEF bylo provedeno společností BOGGES, spol. s r.o.

Pro samotné testy byla vybrána reference společně se vzorkem s 1 % obsahem Zn ve formě ZnO, u kterého byl předpokládán nejvyšší potenciál ochrany. Testy byly prováděny po 28 dnech od míchání.

10.5.1 Požadavky na vzorek a referenci

Vzorky byly připraveny do formy kruhového ocelového rámečku o tloušťce stěny 6,3 mm a vnějším průměru 168 mm a výšce 40 mm. Množství vzorku bylo odvozeno z předpokládaného DEF, aby projektil pronikl skrz vzorek do svědečného systému.

10.5.2 Umístění vzorku

Vzorek byl umístěn do zkušebního rámu a za něj byl vložen svědečný systém do jedné středové osy.

Svědečný systém byl tvořen duralovým válečkem o výšce 80 mm a průměrem 90 mm. Byl složen z materiálu EN AW-2030-T4 (AlCu4PbMg). Hustota materiálu byla 2,8085 g/cm³

10.5.3 Použitá munice

Použitý projektil byl průbojně zápalný s ocelovým jádrem 7.62mm x 54R B32 API dle STANAG 4569 Level K3.

Nástřel byl prováděn vždy pod dopadovým úhlem 0° NATO na geometrický střed vzorku. Vždy byl proveden pouze jeden nástřel do každého vzorku.

VÝSLEDKY A DISKUZE

11. ZPRACOVATELNOST CEMENTOVÉ MALTY

Hodnoty rozlivů byly změřeny pro každý vzorek dvakrát a hodnoty byly následně zprůměrovány. Jak můžeme pozorovat v tabulce (Tabulka 6), tak nejvyšší hodnoty rozlivu dosáhly vzorky referencí. Tato hodnota byla stanovena na 180/180 mm.

Tabulka 6: Souhrnná tabulka stanovených rozlivů

Druh sloučeniny obsahující Zn ²⁺	Obsah Zn (hm. %)			Reference
	1,0	0,5	0,2	
	Rozliv (mm)			
ZnO	180/175	160/155	175/175	180/180
ZnSO ₄ · 7 H ₂ O		145/140	170/165	

U vzorků obsahujících Zn^{2+} došlo ve všech případech ke snížení hodnoty rozlivu.

Ve vzorcích obsahujících Zn^{2+} ve formě ZnO bylo dosaženo nejvyšší hodnoty rozlivu u vzorku s nejvyšším hm. obsahem Zn^{2+} . To bylo pravděpodobně způsobeno velmi nízkou rozpustností ZnO. U vzorku s 0,5 hm. % Zn došlo k výraznému poklesu hodnoty rozlivu, což bylo považováno za anomálii. Je patrné, že s nižším než 1 hm. % Zn ve formě ZnO ve směsi klesá hodnota rozlivu. To bylo pravděpodobně způsobeno tím, že ZnO obsahuje velmi jemné částice, čímž došlo k lepšímu vyplnění prostoru. A proto se to projevilo až od vyššího procentuálního obsahu, protože u ostatních vzorků byla dávka příliš malá.

U vzorků obsahujících Zn^{2+} ve formě $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ byl pozorován opačný trend než u vzorků obsahujících Zn^{2+} ve formě ZnO. Hlavním rozdílem bylo to, že $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ je dobře rozpustný ve vodě (zároveň se do pojiva nezanesly cizí ionty v podobě například Cl^-). Dále s vyšším obsahem Zn^{2+} se obecně zvyšuje požadavek na množství síranů. Což bylo vyřešeno právě přidáním $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$. Hodnota rozlivu se snižovala s rostoucí koncentrací Zn^{2+} (Tabulka 6). U vzorku obsahující 1 hm. % Zn^{2+} byl rozliv stanoven pouze na rozměry 100 x 100 mm (podstava komolého kužele), což ovlivňovalo i mechanické vlastnosti. Z důvodu přepočítání množství použité záměsové vody, pro zachování vodního součinitele, byla pravděpodobně velká část záměsové vody spotřebována na rozpouštění soli Zn^{2+} . To nejspíše zapříčinilo postupné zvyšování viskozity s rostoucím obsahem Zn^{2+} ve vzorcích. Výsledné hodnoty rozlivů klesaly s rostoucím obsahem Zn^{2+} velmi rychle (Tabulka 6). Samotné zatuhnutí mohlo být způsobeno vznikem hydroxidu zinečnatého z rozpuštěné soli Zn (rovnice 14).



Následně mohl také vzniknout CaSO_4 (vyšší součin rozpustnosti než hydroxid zinečnatý) reakcí síranů (vzniklých disociací $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) a Ca^{2+} iontů poskytnutými počátečními hydratačními reakcemi (rovnice 15). Ten by také ovlivňoval rychlost zatuhnutí.



Porovnané hodnoty rozlivů jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 6). Jak můžeme pozorovat, tak u všech vzorků byly naměřeny hodnoty nižší než u reference. Nicméně u všech vzorků, kromě vzorků obsahujících 1 % a 0,5 % Zn^{2+} , byly naměřeny hodnoty vyšší než 160 mm. Což je hodnota, která postačuje k zaformování. Při rozlivu o rozměrech nad 220 mm hrozí sedimentace ocelových vláken.

12. IZOTERMICKÁ KALORIMETRIE

Pomocí izotermické kalorimetrie byla sledována hydratace vzorků RPC obsahujících Zn^{2+} a reference.

12.1 Ovlivnění hydratace přidáním Zn^{2+} iontů ve sloučenině $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Hodnoty prvního hydratačního píku nebyly diskutovány. Protože vlivem míchání ručním mixérem došlo k zahřívání vzorků a nebylo možné dodržet jednotný postup, a proto nebudou výsledky diskutovány.

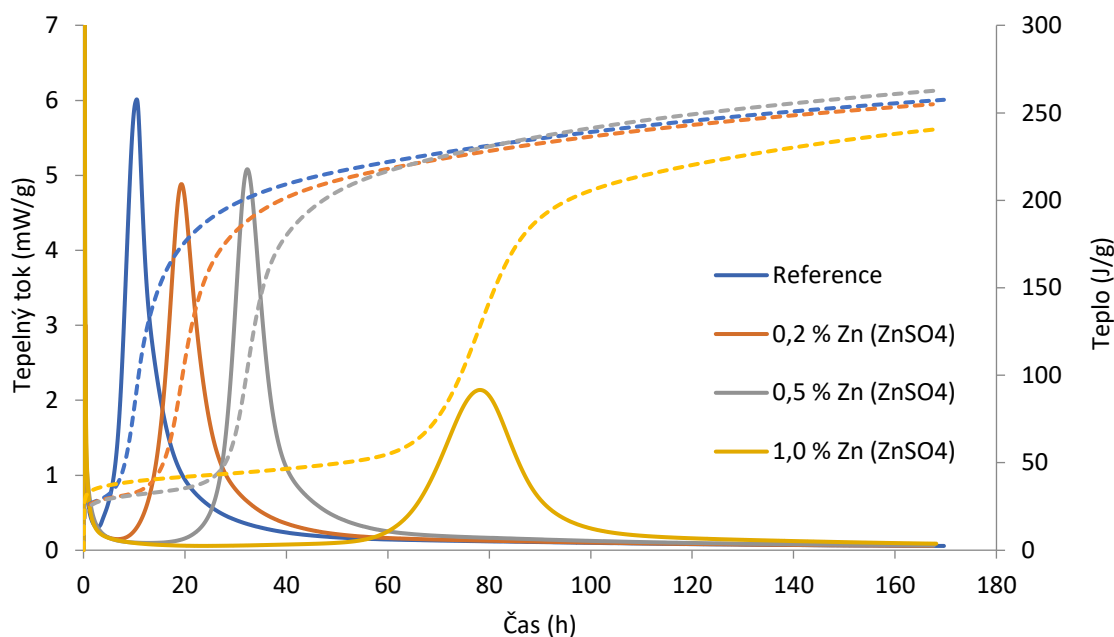
Jak můžeme pozorovat v grafu (Obr. 7), tak se zvyšujícím se obsahem Zn^{2+} klesá hodnota tepelného toku hlavního hydratačního píku (2. pík). Změnu můžeme pozorovat u vzorku s 0,5 % obsahem Zn^{2+} , kdy tento vzorek dosáhl vyšší hodnoty tepelného toku u hlavního píku hydratace, než vzorek obsahující 0,2 % (Tabulka 7). Tento rozdíl je však velmi malý, a tudíž nebude dál diskutován.

Dále je patrné, že se zvyšujícím se obsahem Zn^{2+} roste délka indukční periody. Tento efekt je nejvíce výrazný u vzorku obsahující 1 % Zn^{2+} , který se její délkou velmi odlišuje. Tato změna byla pravděpodobně způsobena nedostatečným množstvím síranů, které působily proti retardačnímu vlivu Zn^{2+} (Obr. 7).

Celková hydratační tepla, která byla odečtena po 168 hodinách, nevykazovala výrazné změny (Tabulka 8). Výjimkou je vzorek obsahující 1 % Zn^{2+} , kde nižší celkové hydratační teplo bylo způsobeno nedostatečnou dobou měření. Lze tedy předpokládat, že při delším času měření by celková hodnota hydratačního tepla dosáhla hodnot ostatních vzorků a reference.

Dále lze říci, že se zvyšujícím se obsahem Zn^{2+} probíhá vývin hydratačního tepla méně intenzivně, ale po delší časový úsek. Což je znázorněno šířkami jednotlivých hlavních hydratačních píků v grafu (Obr. 7). Kdy u vzorku s 1 % obsahem Zn je šířka hlavního píku až 40 hodin.

Pro porovnání byly odečteny hodnoty tepelných toků a tepla 50 hodin po hlavních hydratačním píku jednotlivých vzorků a reference (Tabulka 9). Z těchto odečtených dat bylo pozorováno, že Zn^{2+} skutečně zvyšuje celkové množství hydratačního tepla, protože reference měla po tomto čase nejnížší hodnotu. Nejvyššího nárůstu hydratačního tepla dosahoval vzorek s obsahem 0,5 % Zn^{2+} . Výraznější pokles u vzorku 1 % Zn^{2+} byl pravděpodobně způsoben nedostatečnou délkou měření.



Obr. 7: Naměřená závislost tepelného toku a celkového hydratačního tepla na čase pro vzorky obsahující Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a reference

Tabulka 7: Naměřené hodnoty hlavního píku hydratace pro vzorky obsahující Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a reference

Zn (hm. %)	2. pík (mW/g)	2. pík (h)
0,2	4,884	19,323
0,5	5,081	32,295
1,0	2,137	78,185
reference	6,013	10,502

Tabulka 8: Naměřené celkové hydratační teplo po 168 hodinách hydratace vzorků obsahující Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a reference

Zn (hm. %)	Tep. tok (mW/g)	Teplo (J/g)
0,2	0,058	254,924
0,5	0,065	262,652
1,0	0,087	240,510
Reference	0,057	257,093

Tabulka 9: Naměřené hydratační teplo vzorků obsahujících Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ po 50 hodinách hydratace od hlavního hydratačního píku

Zn (hm. %)	Tep. tok (mW/g)	Teplo (J/g)
0,2	0,142	223,103
0,5	0,161	232,214
1,0	0,142	224,587
reference	0,142	222,217

12.2 Ovlivnění hydratace přidáním Zn^{2+} iontů ve sloučenině ZnO

Hodnoty prvního píku hydratace nebudou diskutovány (kapitola 12.1). Jak můžeme pozorovat v grafu (Obr. 8), tak se zvyšujícím se obsahem Zn opět klesala hodnota hlavního hydratačního píku. Tento jev byl výraznější než u vzorků obsahujících Zn ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Což bylo pravděpodobně způsobeno nedostatečným množstvím síranů.

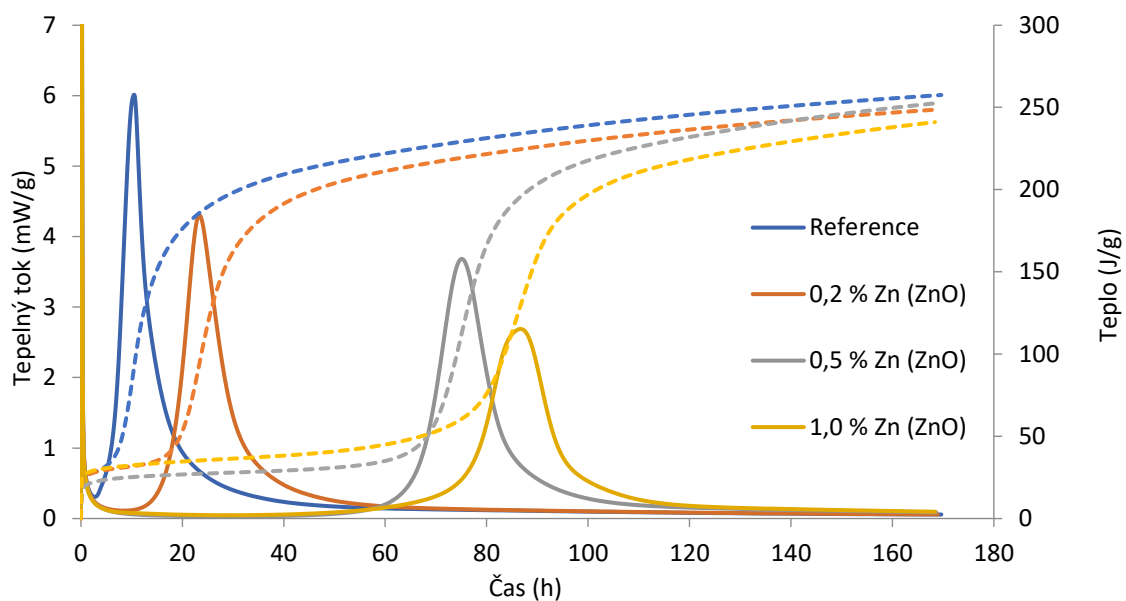
Dále bylo pozorováno prodloužení indukční periody cementu, kdy dojde k maximu druhého hydratačního píku (Tabulka 10). Tento efekt byl pozorován zejména u vzorků obsahujících 1,0 a 0,5 % Zn a byl způsoben retardačním vlivem iontů Zn^{2+} na hydrataci. Oproti vzorkům obsahujícím Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bylo prodloužení doby výraznější. Což bylo způsobeno nepřítomností síranů, které působí proti retardačnímu efektu Zn^{2+} (kapitola 12.1).

Při měření celkového hydratačního tepla po 168 hodinách byly naměřeny podobné hodnoty (Tabulka 11). U vzorku obsahující 1 % Zn opět nedostačovala délka měření (kapitola 12.1). Ale lze předpokládat, že by hodnota celkového hydratačního tepla byla podobná jako u ostatních vzorků.

U vzorku obsahující 1 % Zn byl opět pozorován méně intenzivní vývoj tepla, ale opět po delší časový úsek. Tento jev byl pozorován na grafu (Obr. 8) zobrazeným větší šířkou hlavního hydratačního píku (zhruba 45 hodin).

Po 50. hodinách od maxima hlavního hydratačního píku (Tabulka 12) byl pozorován stejný trend jako u vzorků obsahujících Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (kapitola 12.1).

Celkově lze u obou sloučenin pozorovat zvyšování hydratačního stupně (uvolnění hydratačního tepla za čas) se zvyšujícím se obsahem Zn^{2+} .



Obr. 8: Naměřená závislost tepelného toku a celkového hydratačního tepla na čase pro vzorky obsahující Zn^{2+} ve formě ZnO a reference

Tabulka 10: Naměřené hodnoty hlavního hydratačního píku pro vzorky obsahující Zn^{2+} ve formě ZnO a reference

Zn (hm. %)	2. pík (mW/g)	2. pík (h)
0,2	4,302	23,365
0,5	3,683	75,098
1,0	2,689	86,659
reference	6,013	10,502

Tabulka 11: Naměřené celkové hydratační teplo po 168 hodinách vzorků obsahující Zn^{2+} ve formě ZnO a reference

Zn (hm. %)	Tep. tok (mW/g)	Teplo (J/g)
0,2	0,059	248,427
0,5	0,089	252,222
1,0	0,097	240,743
Reference	0,057	257,093

Tabulka 12: Naměřené hydratační teplo vzorků obsahujících Zn^{2+} ve formě ZnO po 50 hodinách od hlavního hydratačního píku

Zn (hm. %)	Tep. tok (mW/g)	Teplo (J/g)
0,2	0,136	218,487
0,5	0,145	234,700
1,0	0,139	227,654
Reference	0,142	222,217

Existuje mnoho studií, které se zabývají vlivem Zn^{2+} na hydratační reakce cementu. Ionty Zn^{2+} jsou nejčastěji dodávány ve formě málo rozpustného ZnO a rozpustných solí jako například ZnCl_2 a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Bohužel se mi nepodařilo dohledat studii, která by se zabývala přímo přidávkem $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Při přidávání ZnO k čistému portlandskému cementu, dochází k výrazné změně oproti vzorkům, které jsou použity v mé bakalářské práci (RPC). Při zvyšujícím se obsahu Zn^{2+} ve formě ZnO docházelo ke zvýšení tepelného toku. Prodloužení indukční periody se vzrůstajícím množstvím Zn^{2+} zůstává zachováno [15]. Délka indukční periody byla vlivem přidáním urychlovačů, u vzorků z experimentu bakalářské práce, velmi podobná. Rozdíl byl pozorován u vzorku 1 % Zn^{2+} , který měl po přidání k čistému cementu delší indukční periodu (přibližně o 20 hodin) než po přidání k RPC [15].

Studie zabývající se přidáváním Zn^{2+} ve formě ZnO nahrazením cementu s mikrosilikou dokázaly, že při přidání 1 % Zn^{2+} dochází k poklesu hlavního hydratačního píku oproti cementu s mikrosilikou. Prodloužení indukční periody v porovnání vzorků obsahujících mikrosiliku s cementem a mikrosilikou, cement a Zn^{2+} bylo téměř stejné. Avšak významné prodloužení indukční periody těchto dvou vzorků bylo pozorováno v porovnání s referencí, kterou byl čistý cement (CEM I 52,5 N). Toto prodloužení bylo zhruba 100 hodin [47].

Z výše zmíněných důvodů není možné jednoznačně určit, jaký vliv měly Zn^{2+} ionty na prodloužení indukční periody hydratace. Z jednotlivých závislostí kalorimetrických měření lze usoudit, že mikrosilika měla akcelerační vliv na rychlost hydratace. Tento vliv byl připsán vysoké jemnosti mikrosiliky, díky které byla umožněna precipitace hydratačních produktů [47].

13.OBJEMOVÉ HMOTNOSTI ZKUŠEBNÍCH TĚLES

Podle hmotnosti jednotlivých zkušebních těles (po vytažení z vody) byly vypočítány objemové hmotnosti. Vypočítané objemové hmotnosti společně s odchylkami jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 13: Vypočítané objemové hmotnosti jednotlivých vzorků a reference

	1,0 % Zn	0,5 % Zn	0,2 % Zn
	Obj. hmotnost (kg/m ³)	Obj. hmotnost (kg/m ³)	Obj. hmotnost (kg/m ³)
ZnO	2557,3 ± 9,6	2566,9 ± 11,4	2564,6 ± 7,1
ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	2514,4 ± 7,2	2545,8 ± 5,8	2573,9 ± 14,6
Reference		2610,9 ± 10,2	

Nízká objemová hmotnost vzorku obsahující 1,0 % Zn ve formě ZnSO₄ · 7 H₂O byla způsobena nedostatečným vyplněním formy způsobenou nízkým rozlivem. Nejvyšší objemové hmotnosti dosáhl vzorek obsahující 0,2 % Zn ve formě ZnSO₄ · 7 H₂O.

Objemová hmotnost je závislá na pohlčení vody a následnou tvorbou hydrátů během hydratačních reakcí. Avšak výsledné objemové hmotnosti byly silně ovlivněny vyplněním formy pro zkušební tělesa, a proto nebudou hodnoty porovnávány detailně.

Přibližné vyplnění formy a účinnost odplynění pomocí vakuového míchání lze pozorovat porovnáním s hustotou křemene, která činí 2650 kg/m³. Této hodnotě se nejvíce přibližuje reference, z čehož lze usoudit, že odplynění i plnění formy bylo provedeno neefektivněji.

Výpočtem teoretické objemové hmotnosti zkušební tělesa reference bylo dosaženo hodnoty 2774 kg/m³ (vyšší hodnota než u hustoty křemene z důvodu obsahu ocelových vláken). Při porovnání s hodnotou objemové hmotnosti zkušební tělesa reference lze pozorovat rozdíl. Ten byl způsoben pravděpodobně nedostatečnou homogenitou rozmístění ocelových vláken, odparem vody (po dobu na vzduchu), póry přítomnými ve vzorku, neoptimálním vyplněním formy pro zkušební tělesa ale zejména tím, že při výpočtu potřebného množství surovin byla hodnota nastavena tak, aby nebyl spotřebován veškerý připravený RPC na vyplnění forem.

14. MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Mechanické vlastnosti vzorků s přítomným Zn²⁺ ve formě ZnO a ZnSO₄ · 7 H₂O byly ovlivněny různými negativními faktory, které snížily maximální pevnostní potenciál.

U vzorků obsahující Zn²⁺ ve formě ZnSO₄ · 7 H₂O docházelo k rychlému zatuhnutí. Nejvyšší rychlost zatuhnutí byla pozorována u vzorku obsahující 1 % Zn²⁺ (kapitola 11). U tohoto vzorku bylo zatuhnutí tak rychlé, že znemožnilo optimální vyplnění forem pro přípravu zkušebních tělísek. Protože nebylo možné převést vzorek do formy souvislým tokem (jak tomu bylo u ostatních vzorků), ale kompozit byl přemísťován do formy manuálně a po částech. Toto neoptimální přemístění způsobilo vznik velkého množství defektů jako například zvýšené množství pórů a trhlin. Tyto defekty měly velký vliv na homogenitu a porozitu, jenž zásadně ovlivňuje pevnosti (kapitola 5). Samotné zatuhnutí bylo pravděpodobně způsobeno precipitací sloučenin (kapitola 11).

Vzorky obsahující Zn^{2+} ve formě ZnO byly ovlivněny opačným faktorem, než tomu bylo u vzorků obsahující $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. U vzorků obsahující Zn^{2+} ve formě ZnO byla pozorována retardace hydratačních reakcí (kapitola 12.1). U vzorku obsahující nejvyšší procentuální zastoupení Zn^{2+} (1 %) byl tento efekt tak výrazný, že odformování bylo provedeno až během pátého dne po namíchání vzorků. Aby nedošlo vlivem netěsností v obalu k vyschnutí povrchu, byla vložena namočená houbička pro udržování téměř 100% vlhkosti. Tato vlhkost však byla pohlcována pouze přes povrch, protože ostatní plochy, které by mohly sloužit k absorpci, byly kryty formou. A proto takovéto proorní opatření nemohlo nahradit plnohodnotné ošetření pod vodou. Což mohlo vést k negativnímu ovlivnění mechanických vlastností. Toto ovlivnění mohlo být způsobeno vznikem hydratačních produktů, vytvořenými již v neprodyšném obalu, které následně po uložení do vody mohly zpomalovat difúzi vody k nezhydratovaným částicím.

14.1 Vyhodnocení pevností v tahu za trojbodého ohybu

Naměřené hodnoty byly zprůměrovány a byly vypočteny směrodatné odchylky. Tyto průměry a odchylky jsou uvedeny v grafech a tabulkách (Tabulka 20, Tabulka 21 a Tabulka 22), které jsou uvedeny v přílohách.

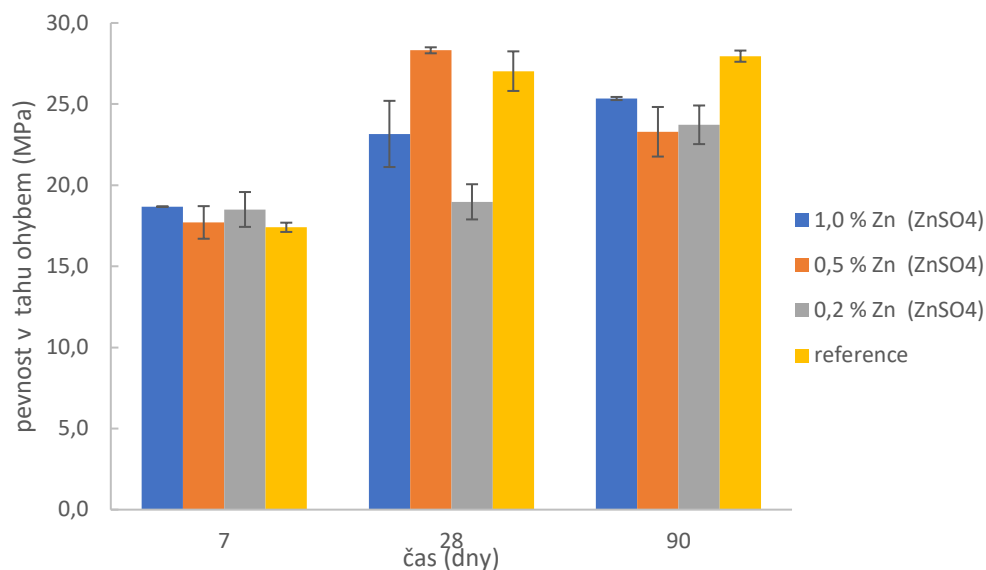
14.1.1 Vliv Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ na pevnost v tahu za trojbodého ohybu

U vzorku obsahující 1 % Zn^{2+} byl provedeno pouze jedno měření z důvodu rychlého zatuhnutí (kapitola 11).

U pevností v tahu za trojbodého ohybu byly po 7 dnech pozorovány přibližně stejné hodnoty pevností. Po 28 dnech došlo k navýšení pevností, kde hodnota vzorku 0,5 % obsahem Zn^{2+} převýšila hodnotu vzorku obsahující 1 % Zn (Obr. 9). To bylo pravděpodobně způsobeno množstvím defektů vzniklých příliš rychlým zatuhnutím vzorku obsahující 1 % Zn (kapitola 11).

Velmi nízká hodnota pevnosti v tahu za ohybu vzorku obsahující 0,2 % Zn^{2+} po 28 dnech byla při porovnání s ostatními pevnostmi po 7 a 90 dnech označena za anomálii a nebyly z ní vyvozeny žádné závěry.

U pevností vzorků s přidávanými ionty Zn^{2+} změřenými po 90 dnech, bylo pozorováno snížení pevností v ohybu oproti referenci (Obr. 9).



Obr. 9: Naměřené závislosti pevnosti v tahu ohybem na čase pro sloučeniny obsahující Zn^{2+} ve formě heptahydrátu síranu

Pro vysvětlení snížení pevností v tahu za ohybu bylo zlomeno zkušební těleso, s obsahem 1 % Zn^{2+} , na poloviny. Poté byla pozorována barva vyčnívajících vláken. Nepoškozená ocelová vlákna jsou potažena vrstvou mosazi, která má matně zlatý povrch. U zlomeného vzorku však byla pozorována místa s absencí této barvy. Přibližně v první třetině vláken od povrchu (z pozice trámce ve formě) zkušebního tělesa byla mosaz zachována, ale na spodních 2/3 ne (Obr. 10). Tím, že se tělesa testují horní stranou otočenou o 90° vůči podpěrám trojbodého ohybu, nemohlo dojít k odstranění mosazi vlivem tlakových nebo tahových sil ve zkušebním tělesu ale spíše vlivem chemických reakcí. Kdy mosaz byla oslabena probíhajícími reakcemi, které vyústily v odzinkování. Za předpokladu přítomnosti dostatečného množství vody pro reakce během tuhnutí [48].

Vizuální neporušení vláken v 1/3 bylo pravděpodobně způsobeno vysycháním povrchu, protože v této části zkušebního tělesa nebyla dostupná voda pro reakci s mosaznou vrstvou ocelových vláken. Vysychání povrchu bylo způsobeno uložením v obalu, a ne ve vodě. (kapitola 12.2).

Pro porovnání byla vyfocena i reference (Obr. 11), kde nebylo pozorováno ovlivnění mosazné vrstvy na povrchu vláken.



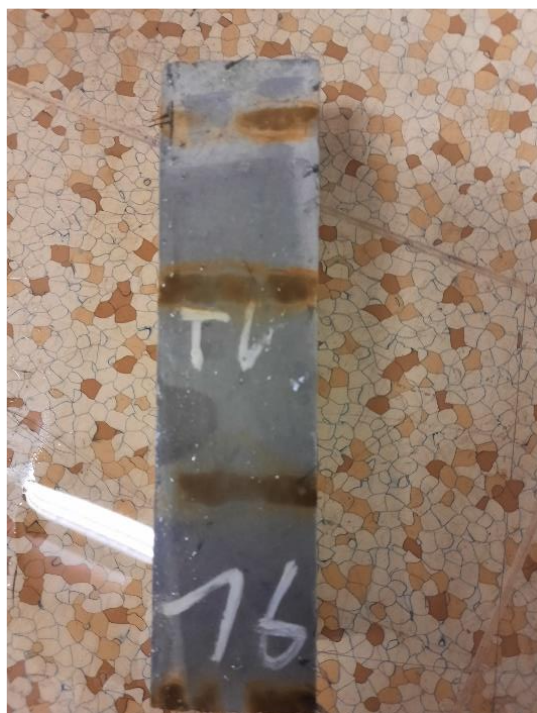
Obr. 10: Pozorování ocelových vláken vzorku s přidanými ionty Zn^{2+}



Obr. 11: Pozorování ocelových vláken reference

V nádobě obsahující uložené vzorky obsahující Zn^{2+} byl pozorován vznik rezavo-hnědého „poprašku“ (Obr. 12). Vznik „poprašku“ mohl být způsoben korozí oceli nebo vysrážením mědi

z mosazi. Avšak při pozorování vláken (Obr. 10) nebyla pozorována koroze ocelových vláken, ale pouze absence mosazné vrstvy. Proto se domnívám, že vzniklý „poprašek“ je mědí vysráženou z mosazi. Pro určení přesného složení „poprašku“ by bylo vhodné odebrat vzorek a použít elektronový mikroskop s prvkovou mapou nebo rentgenovou difraktometrii pro určení fázového složení. K tomu bohužel nedošlo, z důvodu vysrážení „poprašku“ v pozdějších fázích bakalářské práce.

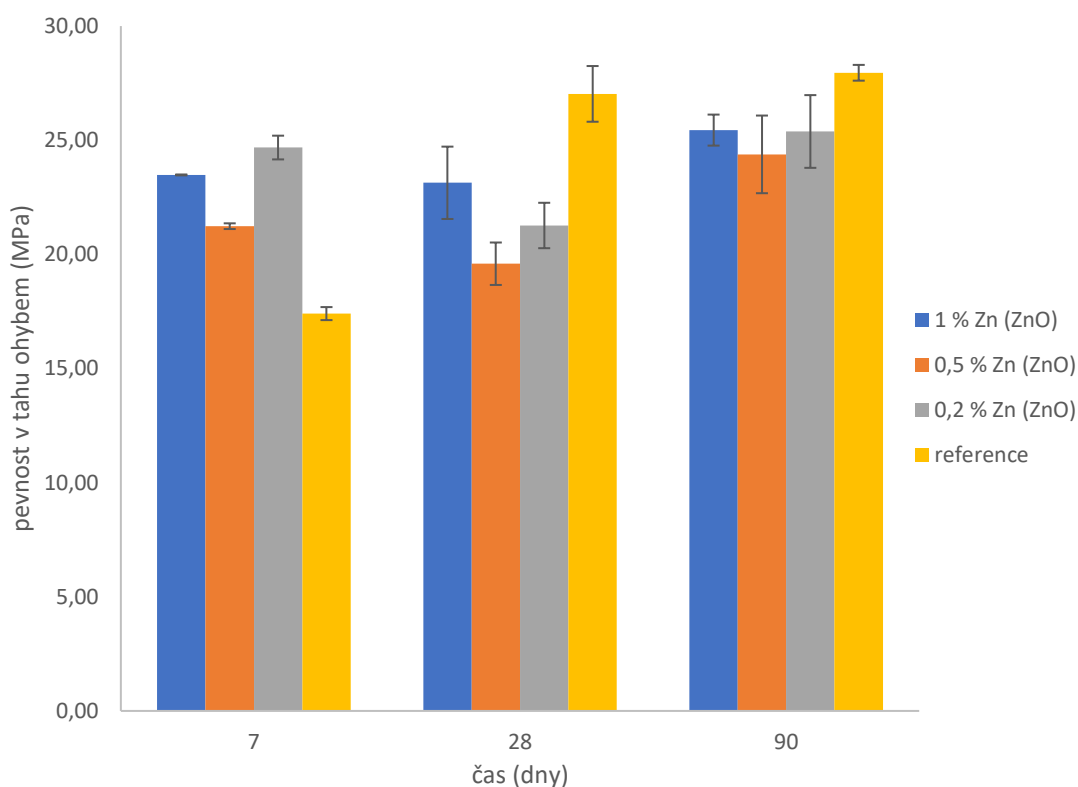


Obr. 12: Pozorování vzniku „poprašku“ na zkušebním tělese obsahující ionty Zn^{2+}

14.1.2 Vliv Zn^{2+} ve formě ZnO na pevnost v tahu za trojbodého ohybu

V pevnostech po 7 dnech byly pozorovány podobné hodnoty u vzorků obsahujících Zn^{2+} . Hodnoty těchto vzorků byly vyšší než hodnoty pevností referencí (Obr. 13). Což odporuje retardaci hydratačních reakcí způsobenými ionty Zn^{2+} . V této fázi hydratace bylo zvýšení pevností pravděpodobně způsobeno tzv. „filler effect“, který popisuje výplňový plnicí vliv nanočástic ZnO .

V pevnostech po 28 a 90 dnech nebyly pozorovány významné rozdíly pevností v ohybu vzorků obsahujících Zn^{2+} . Oproti referenci však byly hodnoty pevností nižší po 28 i 90 dnech (Obr. 13). To bylo pravděpodobně způsobeno opět lokálním odzinkováním ocelových vláken (kapitola 14.1.1).



Obr. 13: Naměřené závislosti pevnosti v tahu ohybem na čase pro sloučeniny obsahující Zn ve formě oxidu

14.2 Vyhodnocení pevností v tlaku

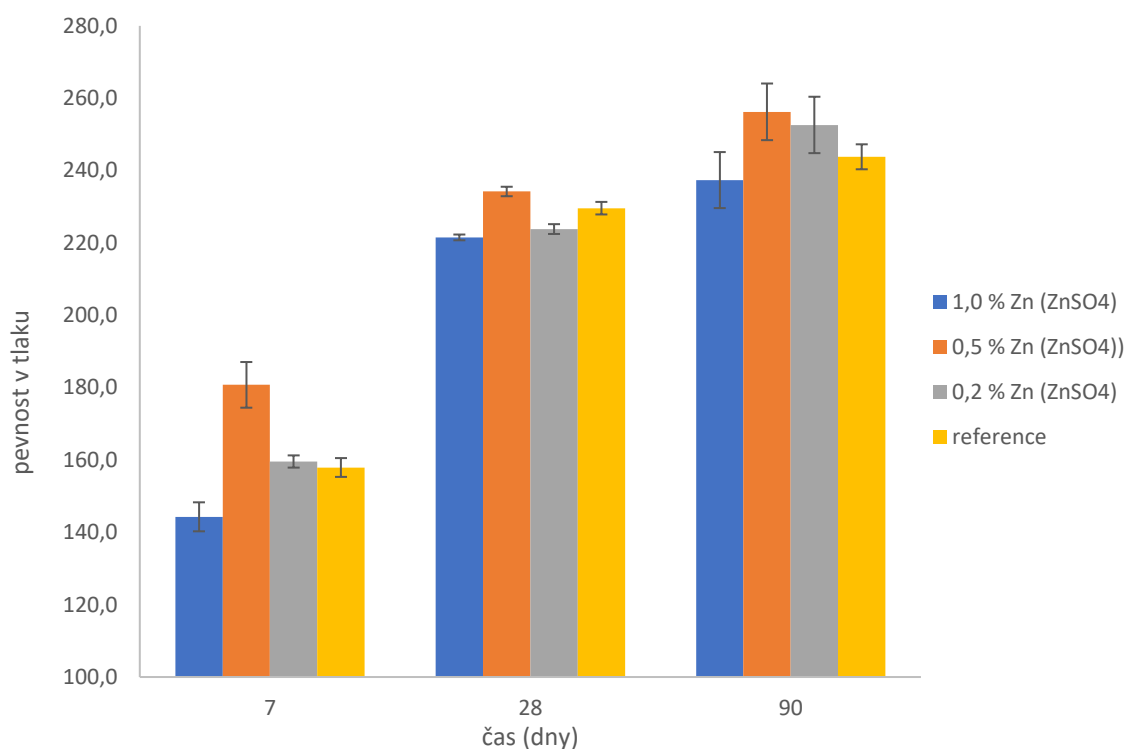
Naměřené hodnoty byly zprůměrovány, byla vypočítána směrodatná odchylka a vše bylo zahrnuto do tabulek a grafů. Tabulky jsou uvedeny v přílohách.

14.2.1 Vliv Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ na pevnost v tlaku

U vzorků obsahující Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ byl pozorován trend zvyšování pevnosti v tlaku v závislosti na zvýšení obsahu Zn^{2+} (Obr. 14). Výjimkou byl pouze vzorek obsahující 1 % Zn, kde došlo k velmi rychlému zatuhnutí, které způsobilo množství defektů (kapitola 11).

Z měření po 7 dnech lze porovnáním vzorků obsahujících Zn^{2+} s referencí odvodit, že retardační efekt Zn^{2+} na hydrataci již byl překonán. Protože vzorky (kromě 1 % Zn) dosahovaly vyšších pevností v tlaku než reference (Obr. 14).

Z měření po 28 a 90 dnech je patrné, že trend zvýšení pevnosti v tlaku v závislosti na zvýšení obsahu Zn^{2+} zůstal zachován.



Obr. 14: Naměřené závislosti pevnosti v tlaku na čase pro vzorky obsahující Zn^{2+} ve formě heptahydrátu síranu

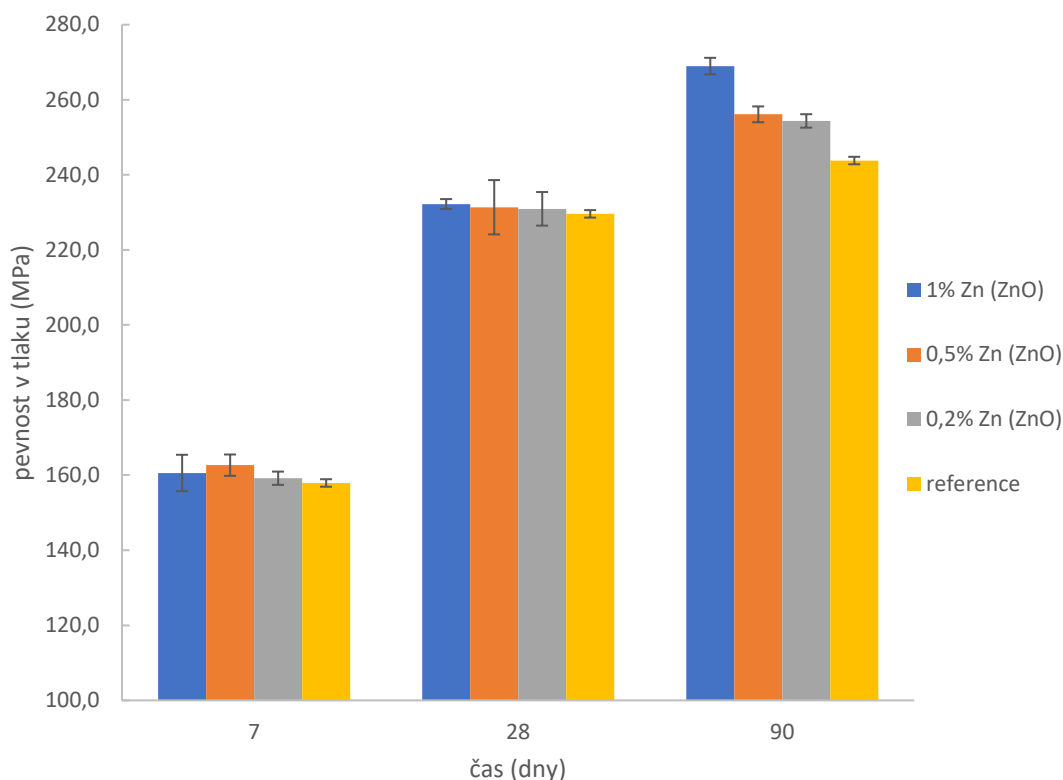
14.2.2 Vliv Zn^{2+} ve formě ZnO na pevnost v tlaku

Při pozorování vývoje pevností byl pozorován stejný trend jako u vzorků obsahující Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. A sice že s rostoucím obsahem Zn^{2+} se zvyšují pevnosti v tlaku (Obr. 15)

Tento trend byl popřen během měření 7denních pevností, kdy vzorek obsahující 0,5 % Zn dosáhl vyšších pevností než vzorek obsahující 1 % Zn. To mohlo být způsobeno retardačním efektem Zn, kdy vyšší množství Zn inhibovalo hydratační reakce (kapitola 12.2). Anebo i tím, že vzorek obsahující 1 % Zn byl uložen do vody o dva dny později než ostatní vzorky z důvodu nedostatečné pevnosti, která zabránila vyjmutí zkušebního tělíska z formy. Toto prodloužení optimálního ošetření mohlo způsobit ovlivnění pevností (kapitola 11).

Po 28 dnech vzorky dosahovaly všechny včetně referencí velmi podobných hodnot pevností v tlaku. Nejvyšší nárůst pevností od 7 do 28 dne byl pozorován u vzorku obsahující 1 % Zn. Navýšení pevností u tohoto vzorku bylo přibližně o 70 MPa.

Po 90 dnech se prohloubil efekt Zn^{2+} na pevnosti v tlaku, kdy všechny vzorky obsahující Zn^{2+} dosáhly vyšších pevností než reference. Trend vyšších pevností s vyšším obsahem Zn zůstal zachován. Nejvyšší rozdíl pevností po 28 a 90 dnech byl zaznamenán opět u vzorku obsahující 1 % Zn. Toto navýšení mělo přibližnou hodnotu 36 MPa. Čímž bylo potvrzeno to, že s přidáním Zn^{2+} do cementových kompozitů hydratace a navyšování pevností probíhá i po 28 dnech. Detailní průběh hydratace je uveden v kapitole kalorimetrie (kapitola 12.2).

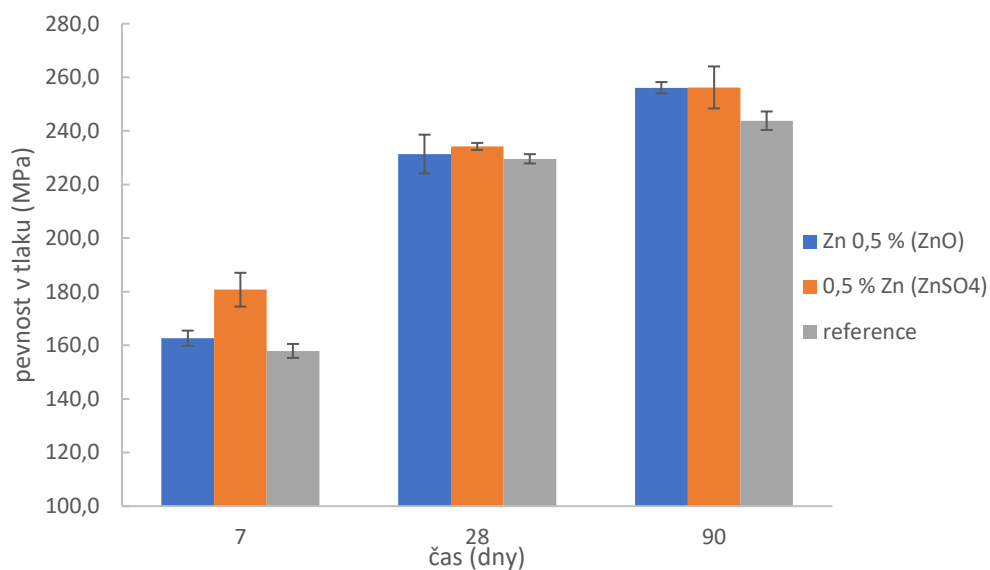


Obr. 15: Naměřené závislosti pevnosti v tlaku na čase pro vzorky obsahující Zn^{2+} ve formě oxidu

14.2.3 Porovnání vlivu sloučenin ZnO a $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ na pevnost v tlaku

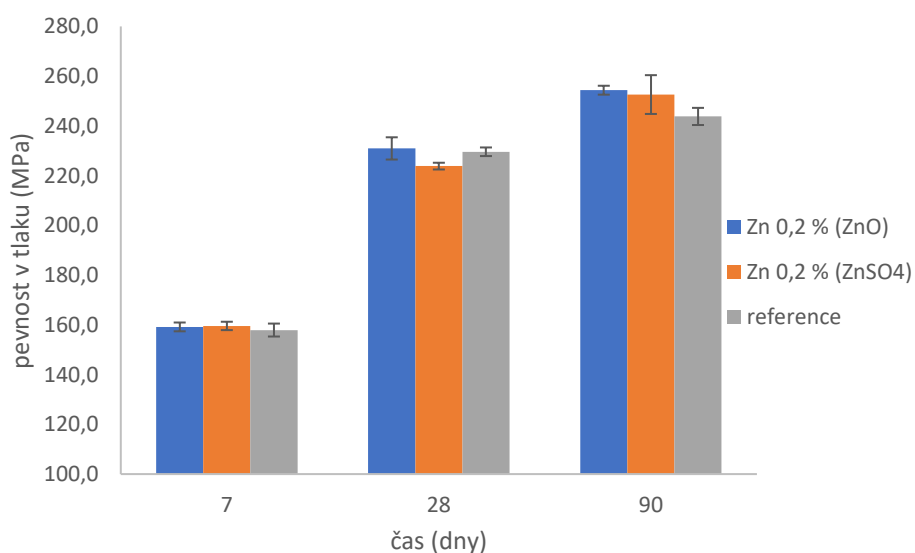
Pro porovnání vlivu sloučenin byly sestrojeny grafy, ve kterých jsou vždy stejné obsahy Zn ve vzorku v různých sloučeninách.

Z grafu (Obr. 16) je patrné, že u vzorků obsahujících 0,5 % Zn dochází k rychlejšímu vývoji pevností v tlaku v případě přidání sloučeniny $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Protože přítomnost síranů obecně snižuje retardační efekt hydratace vlivem Zn^{2+} . Tento efekt byl pozorován během pevností po 7 a 28 dnech. Dalším důvodem mírného zvýšení pevností mohla být pravděpodobně vyšší rozpustnost $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ než ZnO a tudíž byly ionty Zn^{2+} dříve dostupné pro reakci. K ovlivnění pevností po 7 dnech došlo nejspíše i vlivem pozdějšího vložení zkušebních vzorků do vody k ošetření. Prodleva byla pouze jeden den, což nejspíše nevytvořilo tak výrazný rozdíl. Po 90 dnech byly pevnosti vzorků obsahujících Zn^{2+} vyrovnány.



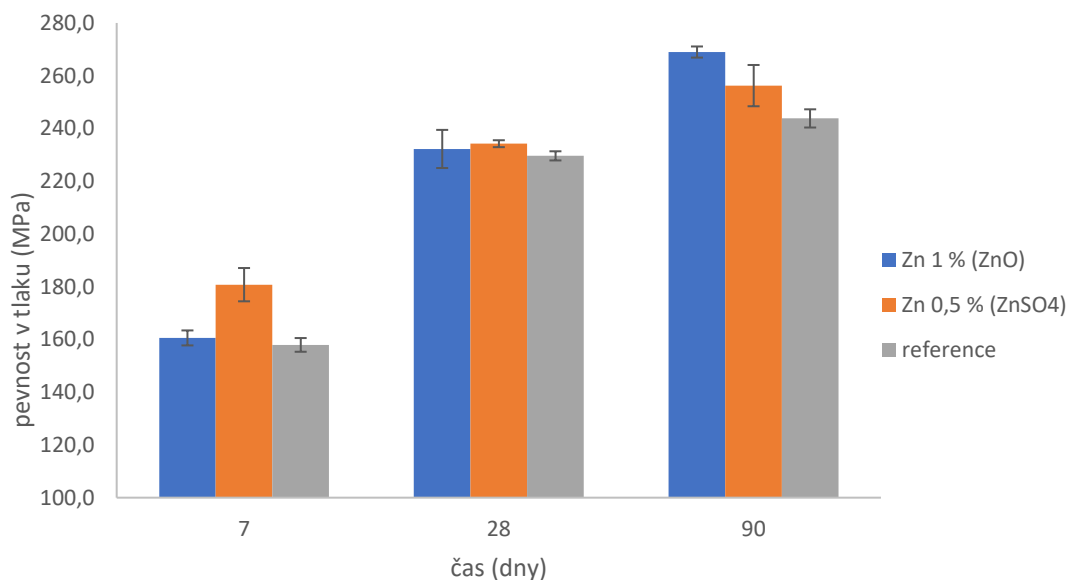
Obr. 16: Porovnání naměřených závislostí pevnosti v tlaku na čase pro vzorky obsahující 0,5 % Zn ve formě síranu a oxidu

Z porovnání vývoje pevností u obsahu 0,2 % Zn vyplývá, že hodnoty pevností v tlaku po 7 dnech se příliš neliší u vzorků obsahujících Zn^{2+} ani v porovnání s referencí (Obr. 17). To bylo pravděpodobně způsobeno tím, že obsah Zn ve vzorcích byl natolik nízký, že retardační efekt nebyl výrazný. A ani samotný efekt Zn^{2+} na vytvoření kompaktnější struktury CSH se výrazněji neuplatnil.



Obr. 17: Porovnání naměřených závislostí pevnosti v tlaku na čase pro vzorky obsahující 0,2 % Zn ve formě síranu a oxidu

Pro porovnání vzorků rozdílných sloučenin a referencí, které dosáhly nejvyšších pevností v tlaku, byl sestaven následující graf (Obr. 18).



Obr. 18: Porovnání naměřených závislostí pevností v tlaku na čase pro vzorky dosahujících nejvyšších pevností

Celkově lze tedy říct, že z hlediska pevností je nejvýhodnější přidání 1 % Zn ve formě ZnO, které dosahuje nejvyšších pevností. Ale v tomto případě je nutné vyřešit problém, spojený s vysokou časovou náročností tuhnutí tohoto vzorku.

Samotné pevnosti v tlaku byly taktéž ovlivněny odzinkováním mosazného povrchu ocelových vláken. Nicméně se domnívám, že v tomto případě to bylo pozitivní ovlivnění, protože došlo k vnesení dalších Zn^{2+} iontů do roztoku. Toto množství Zn^{2+} zároveň nebylo natolik velké, aby mělo negativní efekt. A tyto ionty mohly dále ovlivňovat strukturu CSH gelu.

15. VYHODNOCENÍ Vlivu Zn^{2+} NA MIKROSTRUKTURU REAKTIVNÍHO PRÁŠKOVÉHO KOMPOZITU

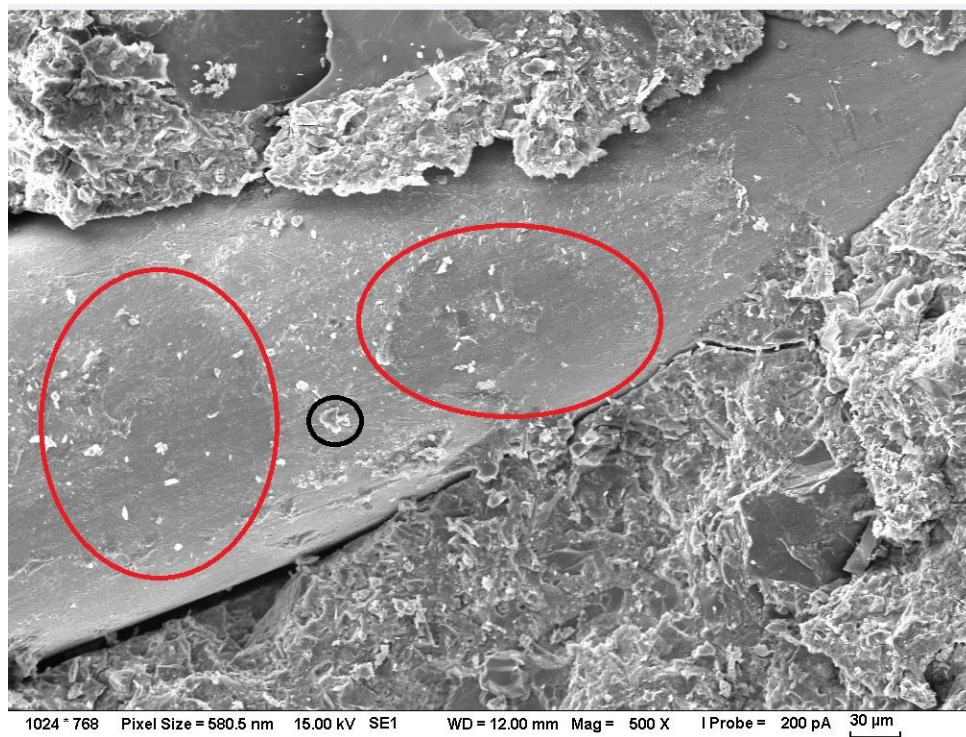
Pro vyhodnocení vlivu Zn^{2+} bylo použito porovnání reference se vzorkem obsahujícím 1 hm.% Zn ve formě ZnO.

Ovlivnění struktury bylo vyhodnoceno pomocí SEM a byly sledovány oblasti obsahující pojivovou složku, okolí vlákna a vytvořený volný prostor po vytržení vlákna.

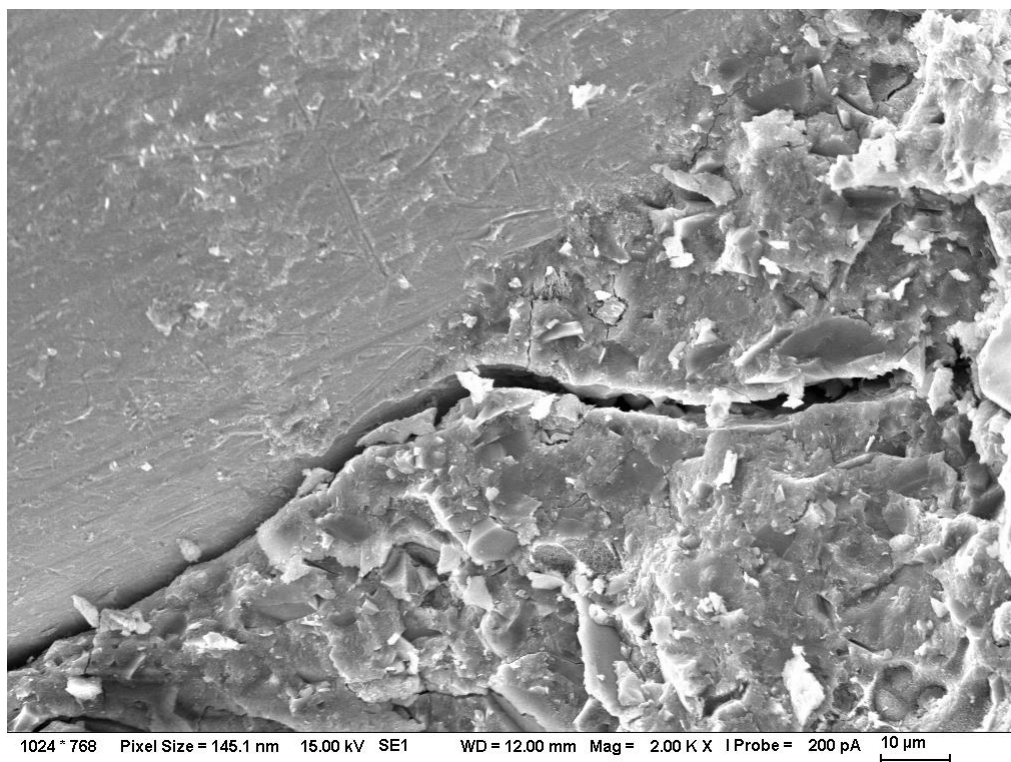
15.1 Vyhodnocení vlivu Zn^{2+} na mikrostrukturu v okolí vlákna

Jak můžeme pozorovat na snímku reference vlákna a jeho okolí (Obr. 19 a Obr. 20), tak je vlákno

pokryto bílými částčkami malých rozměrů. Tyto částčky byly vytvořeny prachovou kontaminací (vznik při lomu). Dále lze pozorovat dvě oblasti tmavšího zbarvení na povrchu vlákna. Tyto oblasti byly pravděpodobně ovlivněny reakcí pojiva s povrchem vlákna, nebo nehomogenitou tloušťky povrchové vrstvy mosazi způsobenou již během výroby ocelových vláken (pravděpodobnější verze), a jsou označeny červenými oblastmi. Na povrchu vlákna také můžeme pozorovat zbytky pojiva, jejichž zastupitel je označen černým kruhem. Tyto části pojiv měly natolik silnou adhezni vazbu s vláknem, že vydržely napětí a zůstaly spojené s vláknem. Což pozitivně ovlivňuje pevnosti. V jiných částech okolí vlákna můžeme pozorovat, že při zanesení napětí došlo k uvolnění vlákna z okolního pojiva, což lze vidět například na hranici vlákna a pojiva v levém dolním rohu. Ale na straně pravé můžeme naopak pozorovat, že vlákno zůstalo pevně zachycené v pojivu (pouze ukázka, nelze vyvozovat další závěry).



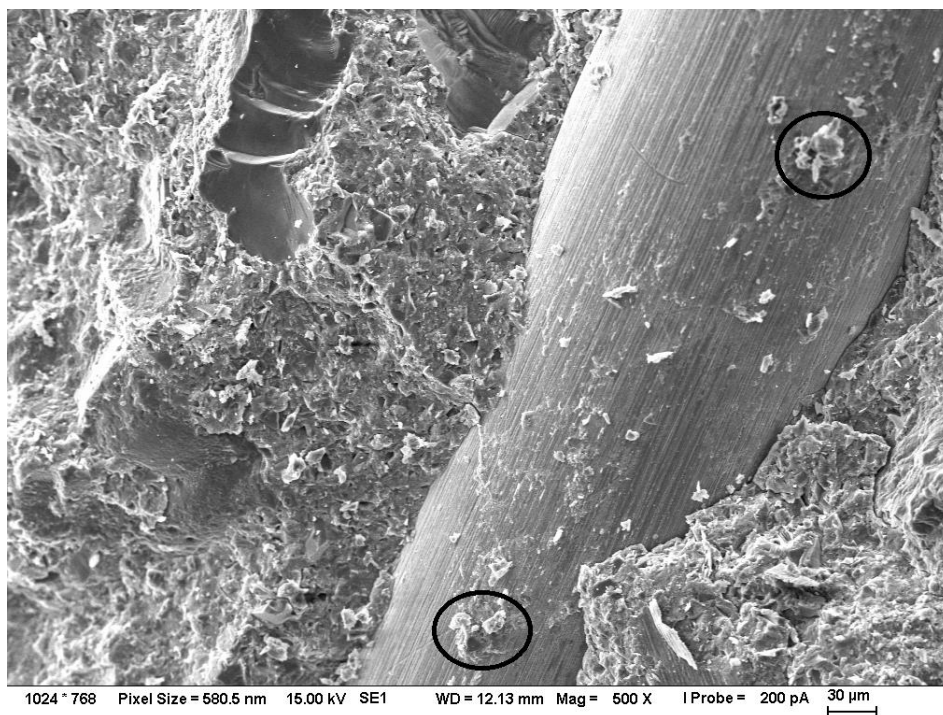
Obr. 19: Snímek ze SEM zobrazující mikrostrukturu a okolí vlákna reference



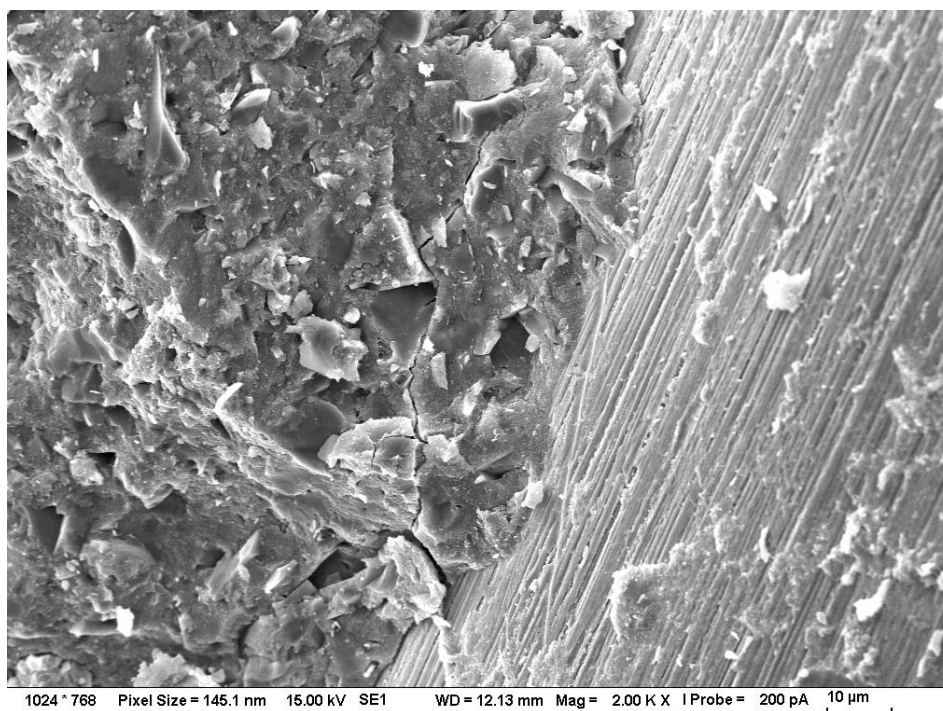
Obr. 20: Snímek ze SEM zobrazující mikrostrukturu a okolí vlákna reference s vyšším přiblížením

Oblast v okolí vlákna vzorku obsahující 1 % Zn je uvedena na snímku (Obr. 21 a Obr. 22). Již při zběžném pohledu lze pozorovat rozdílný vzhled povrchu vlákna oproti referenci. Zatímco u reference byl povrch hladký (Obr. 19 a Obr. 20) a občasné pokrytý zbytky pojiv či prachovými částicemi, tak u vzorku s obsahem Zn je povrch silně zvrásněný po celé délce vlákna (Obr. 21 a Obr. 22). Toto zvrásnění bylo pravděpodobně odkryto vlivem odzinkování. Protože vlivem odstranění mosazi na povrchu vlákna mohlo být pozorováno zvrásnění vláken, které bylo způsobeno během výroby ocelových vláken (kapitola 14.1.1). Dále lze pozorovat, že vlákno je po celé své délce obklopeno pojivem (Obr. 21 a Obr. 22) s absencí přítomnosti větších trhlin. Na povrchu vlákna můžeme pozorovat i vyšší výskyt pojiva, které po zavedení napětí zůstalo na povrchu, vlivem adhezních vlastností. Příklady zbytků pojiv na povrchu jsou označeny černou oblastí.

Dále je možné, že zvrásnění vlákna napomohlo přilnavosti pojiva vlivem vyplnění vytvořených mezer, které vznikly odzinkováním. Kde vzniklé mezery mohl, vlivem opožděné hydratace, vyplnit CSH gel (v úvahu by přicházel vnější CSH gel z cementu).



Obr. 21: Snímek ze SEM zobrazující mikrostrukturu a okolí vlákna vzorku obsahující Zn^{2+}



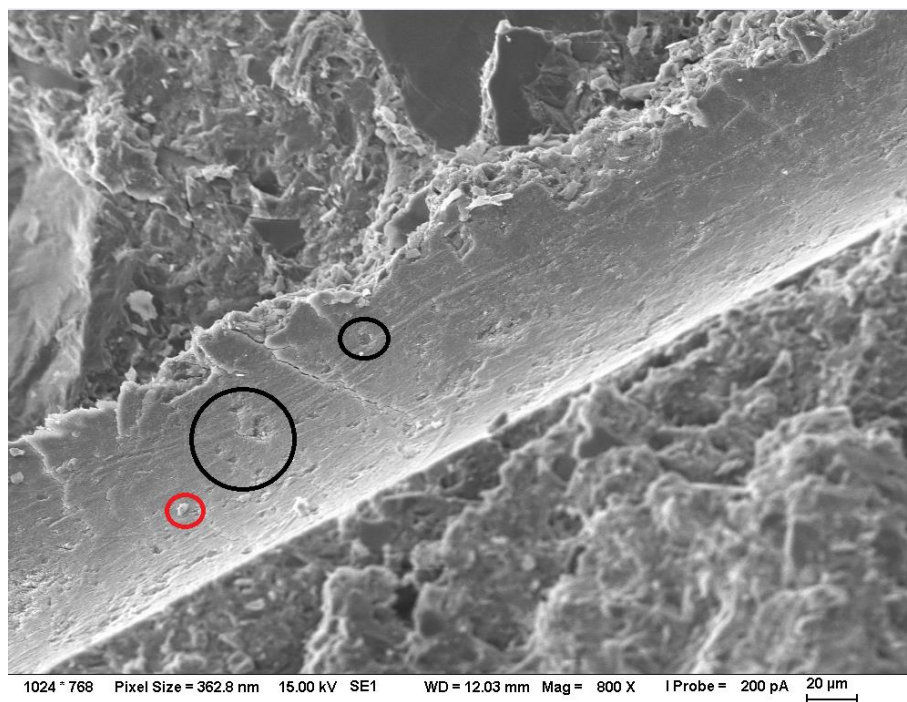
Obr. 22: Snímek ze SEM zobrazující mikrostrukturu a okolí vlákna vzorku obsahující Zn^{2+} s vyšším přiblížením

15.2 Vyhodnocení vlivu Zn^{2+} na mikrostrukturu v okolí vzniklého žlábků

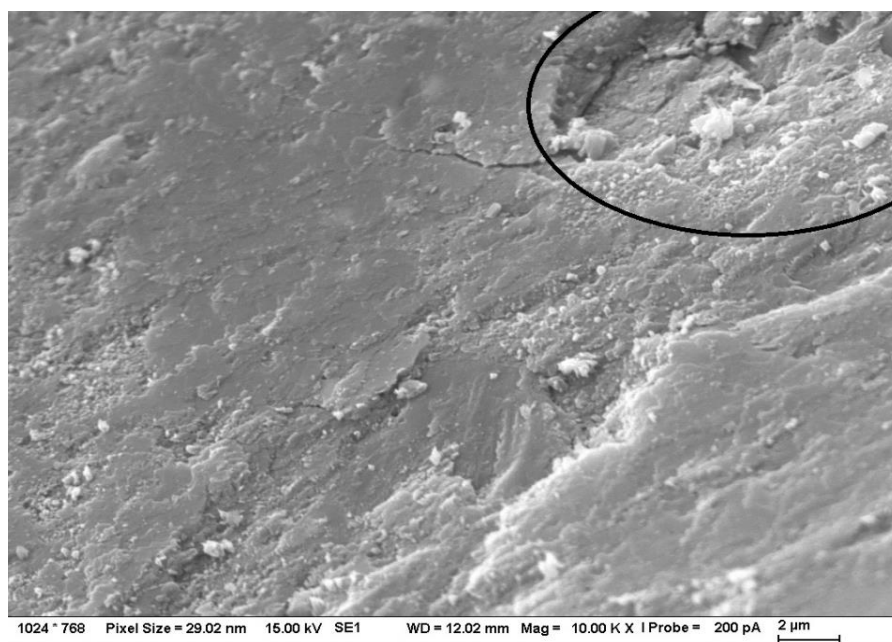
U vzniklého žlábků vlivem vytažení vlákna můžeme u referencí pozorovat prohlubně, které vznikly

následkem adhezních vlastností vlákna k pojivu (Obr. 23 a Obr. 24). Kde pojivo bylo vytrženo z okolního pojiva a setrvalo na vláknu. Tyto oblasti prohlubní jsou označeny černou barvou.

Těchto prohlubní je ale menší množství (označeny černou barvou), takže celkové adhezní vlastnosti pojiva k vláknu nebyly tak dobré. Dále se v menším vyskytovaly i odtržené části pojiva, jejichž ukázka je zvýrazněna červenou oblastí.

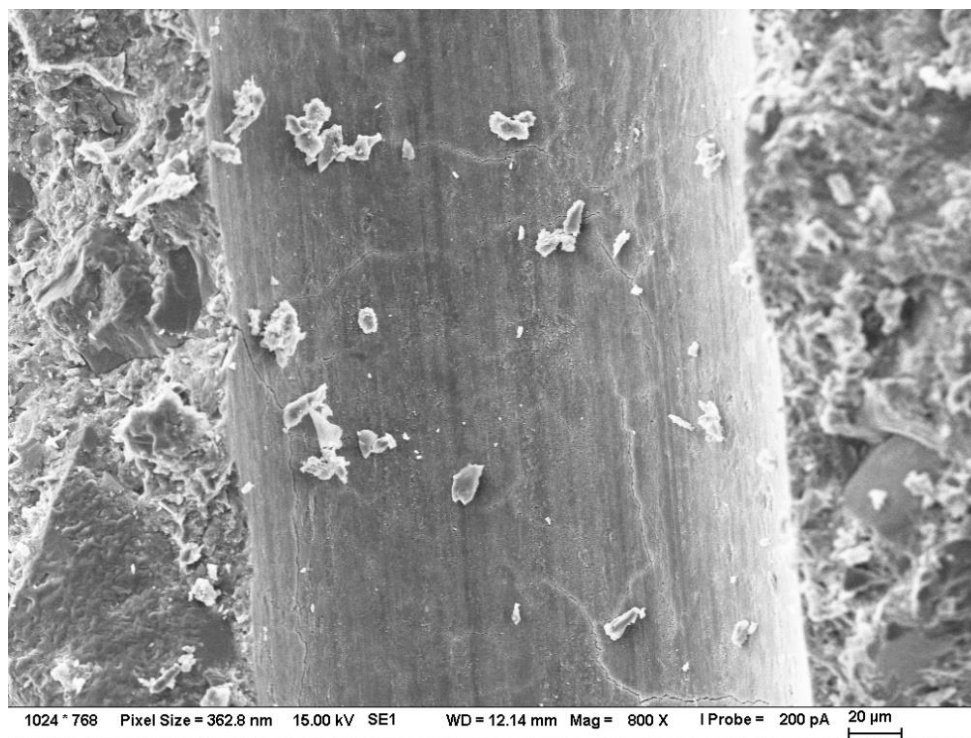


Obr. 23: Snímek ze SEM zobrazující mikrostrukturu vzniklého žlábků reference



Obr. 24: Snímek ze SEM zobrazující mikrostrukturu vzniklého žlábků reference s vyšším přiblížením

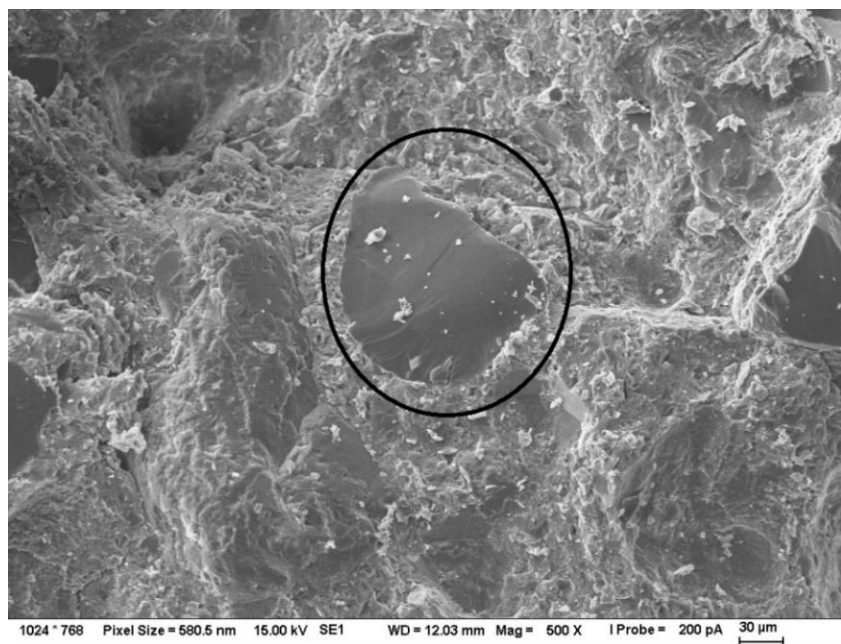
V případě vzorků obsahující Zn můžeme pozorovat (Obr. 25), že se v oblasti žlábků vyskytuje větší množství zbytkových částí pojiva. To může indikovat, že při odtržení vlákna, zůstala velká část pojiva na vlákně. V porovnání s referencí však nejsou pozorovány výrazné rozdíly. A proto z pozorování žlábků nelze vyvozovat další závěry a v budoucích experimentech bude výhodnější zaměřit se na pozorování ovlivnění povrchu vlákna a jeho okolí.



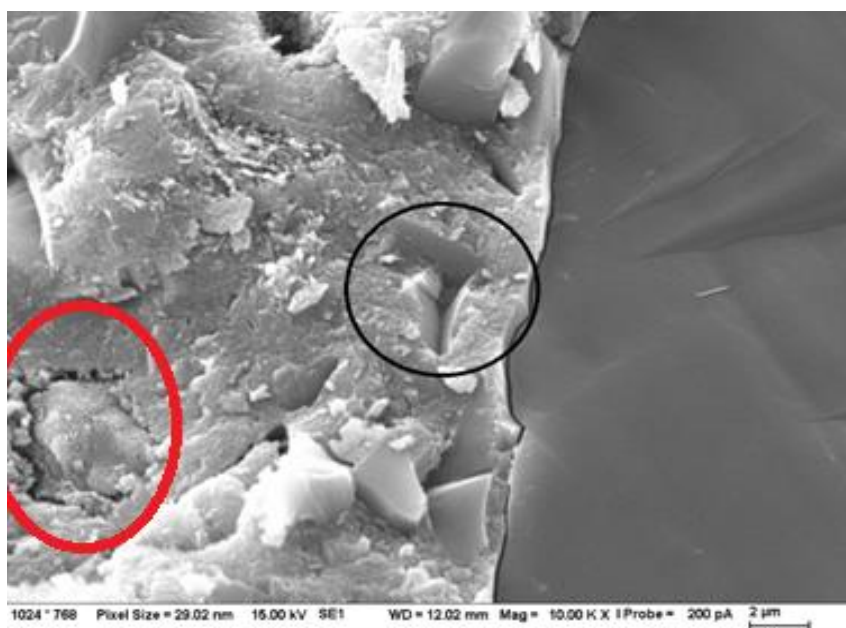
Obr. 25: Snímek ze SEM zobrazující mikrostrukturu vzniklého žlábků vzorku obsahující Zn^{2+}

15.3 Vyhodnocení vlivu Zn^{2+} na pojivo

Při sledování mikrostruktury pojiva referencí můžeme pozorovat tmavé plochy (Obr. 26), které rozměrově odpovídají použitému písku (příklad označen černou barvou). Na snímku s vyšším zvětšením (Obr. 27) můžeme pozorovat na pravé straně zrno jemného písku a v černě označené oblasti prohlubeň vzniklou pravděpodobně vytržením mikrodorsilitu 110 z pojiva (odpovídá rozměrově). V červené oblasti můžeme pozorovat částečně nezreagované zrno cementu.

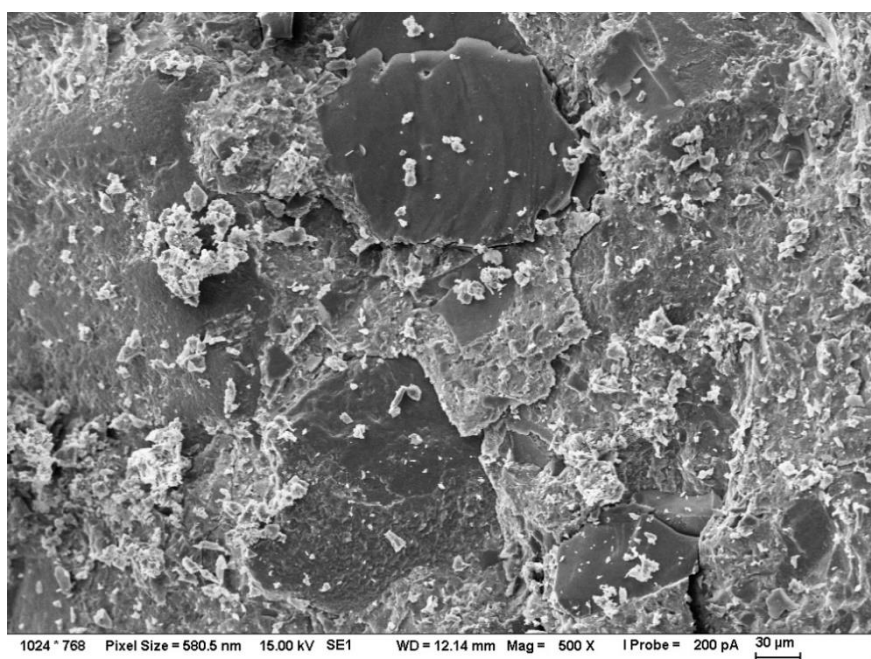


Obr. 26: Snímek ze SEM zobrazující mikrostrukturu pojiva reference

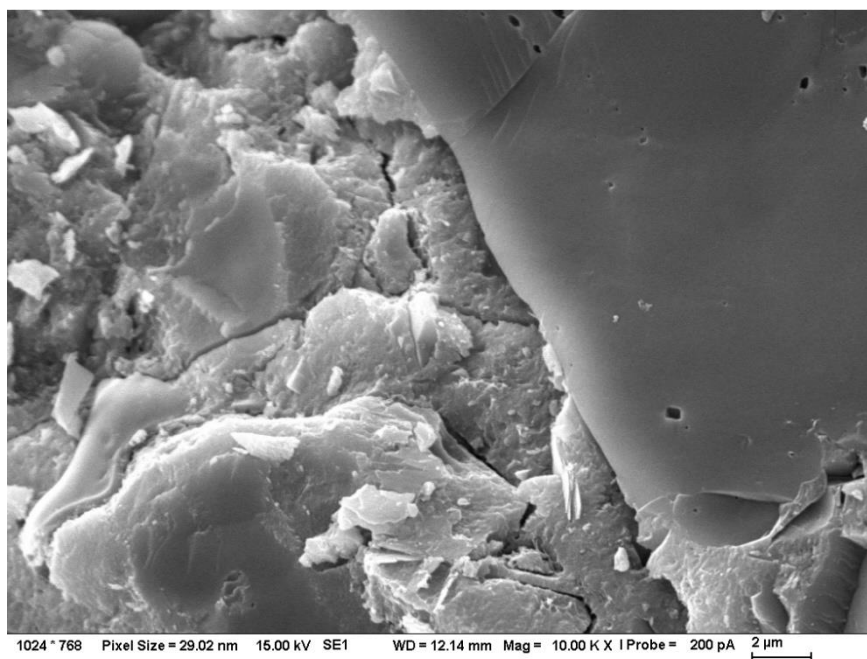


Obr. 27: Snímek ze SEM zobrazující mikrostrukturu pojiva reference s vyšším přiblížením

Ve vzorku obsahující Zn^{2+} byla opět spatřena zrna jemného písku jako v přechodných případech a velké množství prachových nečistot vzniklých při lomu (Obr. 28). Na snímku (Obr. 29) při vyšším zvětšení je na pravé straně přítomno opět zrno jemného písku. U vzorků obsažených Zn^{2+} nebyly pozorovány rozdíly oproti referenci. To bylo způsobeno tím, že RPC obsahuje velké množství mikrosiliky. A tak vzniklý jemný CSH gel vzniklý hydratací cementu vlivem Zn^{2+} je zastíněn CSH gelem vzniklým pucolánovou reakcí mikrosiliky.



Obr. 28 Snímek ze SEM zobrazující mikrostrukturu pojiva vzorku obsahující Zn^{2+}



Obr. 29: Snímek ze SEM zobrazující mikrostrukturu pojiva vzorku obsahující Zn^{2+} s vyšším přiblížením

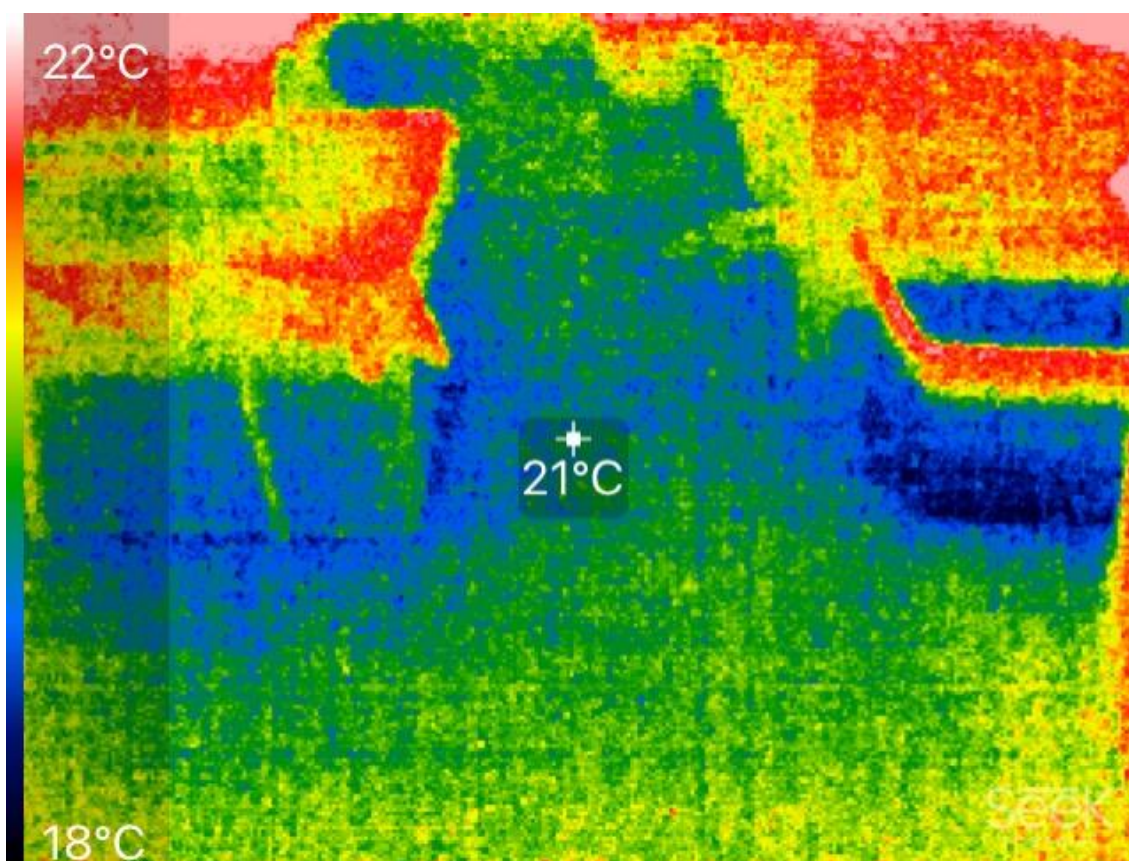
16. VYHODNOCENÍ DIFERENCIÁLNÍHO FAKTORU ÚČINNOSTI BALISTICKÉ OCHRANY

Nástřely byly prováděny do referencí a vzorku s obsahem 1 % Zn ve formě ZnO. Značení vzorků bylo následující: 1-reference, 2-vzorek s obsahem 1 % Zn ve formě ZnO (Tabulka 14).

Tabulka 14: Materiálové vlastnosti zkoušených vzorků

Vzorek	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Pevnost v tlaku [MPa]	Objemová hmotnost [kg/m ³]
1	29,4	280,1	2543
2	20,2	274,9	2514

Rozdílné pevnosti tlaku oproti naměřeným datům zkušebních tělísek byly způsobeny změnou teplotních podmínek v laboratoři. Jelikož v době zrání byly zapnuty pece a klimakomora, což navýšilo teplotu, rychlost hydratace a tím samotné pevnosti. Navýšení pevností bylo také pozitivně ovlivněno uložením vzorků. Vzorky byly uloženy do zakryté nádoby, což omezilo výpar vody a tím i ochlazování kapaliny. Toto zakrytí může způsobit rozdíl teplot ošetřující vody o 1–3 °C. Rozložení teplot a umístění vzorku bylo vyfoceno (Obr. 30 a Obr. 31).



Obr. 30: Termosnímek rozložení teplot v laboratoři



Obr. 31: Snímek zobrazující uložení testovaných těles v laboratoři (levý zakrytý kalfas)

Ke stanovení DEF byl nejdříve proveden nástřel na svědečný systém za nepřítomnosti vzorku a reference. Graf této závislosti je uveden v přílohách (Obr. 43-přílohy). Z vytvořené závislosti byly prováděny další výpočty.

Z naměřené hloubky penetrace ve svědečném systému byl následně stanoven DEF vzorku a reference. Tyto hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 15: Naměřená data pro reference

Číslo vzorku	v [m/s]	h [mm]	P_{res}	P_r	DEF
1.1	857,4	39,5	22,7	52,20	0,824
1.2	864,9	39,7	23,1	52,89	0,829
1.3	861,6	40,4	-	-	-
1.4	859,3	39,7	19,0	52,37	0,928
1.5	859,3	40,0	19,0	52,37	0,921
1.6	854,5	39,8	19,9	51,93	0,889
1.7	839,9	39,4	18,3	50,58	0,905
průměr					0,883
směrodatná odchylka					0,042
medián					0,897

Kde: v -rychlost projektilu; h -hloubka průniku do svědečného systému; P_{res} -residuální penetrace; P_r - penetrace projektilu ve svědečném systému bez přítomnosti vzorku při dopadové rychlosti odpovídající dopadové rychlosti při testu (kapitola 6)

U vzorku 1.3 došlo k dopadu projektilu mimo střed, čímž došlo k minutí svědečného systému. Kvůli čemuž nebylo možné s hodnotami vzorku dále pracovat.

Z vypočítaného DEF byla sestrojena závislost na dopadové rychlosti projektilu. Graf této závislosti je uveden v přílohách (Obr. 44).

Naměřené poškozené zóny jednotlivých vzorků referencí jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 16: Rozměry poškozených zón u referencí

vzorek č.	h_{krat} [mm]	S [mm ²]
1.1	16,80	2622
1.2	15,69	3062
1.3	-	-
1.4	16,15	4742
1.5	17,32	4341
1.6	16,62	3659
1.7	18,16	3175
průměr	16,79	3600
odchylka	0,80	740
medián	16,71	3417

Kde: h_{krat} -hloubka kráteru; S- plocha okolní poškozené zóny

Následují hodnoty vzorků obsahujících 1 % Zn ve formě ZnO. Jsou uvedeny v tabulce:

Tabulka 17: Naměřená data pro vzorky obsahující 1 % Zn ve formě ZnO

Číslo vzorku	v [m/s]	h [mm]	P_{res}	P_r	DEF
2.1	857,0	40,69	21,5	52,16	0,842
2.2	857,3	41,06	14,8	52,19	1,017
2.3	855,6	41,24	20,7	52,03	0,849
2.4	851,2	40,72	13,2	51,63	1,054
2.5	853,2	40,15	25,5	51,81	0,732
2.6	861,0	40,56	19,0	52,53	0,923
2.7	858,7	41,14	15,2	52,32	1,008
průměr					0,918
směrodatná odchylka					0,108
medián					0,923

Z vypočítaného DEF byla sestrojena závislost na dopadové rychlosti projektilu, která je uvedena v přílohách (Obr. 45).

Naměřené poškozené zóny jednotlivých vzorků obsahujících Zn^{2+} jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 18: Rozměry poškozených zón vzorků obsahujících 1 % Zn ve formě ZnO

vzorek č.	h_{krat} [mm]	S [mm ²]
2.1	16,45	4572
2.2	18,08	2756
2.3	16,27	3057
2.4	19,19	3451
2.5	18,00	2739
2.6	15,54	2526
2.7	14,96	3125
průměr	16,93	3175
odchylka	1,42	636
medián	16,45	3057

16.1 Shrnutí vyhodnocení diferenciálního faktoru účinnosti balistické ochrany

Ke stanovení DEF byl použit DoP test. Výsledné hodnoty DEF společně se základními charakteristikami vzorků a referencí jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 19). Dále je také uvedena velikost zóny poškození vlivem odprýskání materiálu na čelní straně. Tato zóna byla poškozena při dopadu projektilu.

Tabulka 19: Shrnutí důležitých hodnot pro balistickou ochranu

vzorek	Pevnost v tlaku [MPa]	Objemová hmotnost [kg/m ³]	DEF [-]		h_{krat} [mm]		S [mm ²]	
1	280	2543	0,883	$\pm 0,042$	16,79	$\pm 0,80$	3600	± 740
2	275	2514	0,918	$\pm 0,108$	16,93	$\pm 1,42$	3175	± 636

Jak můžeme pozorovat v tabulce (Tabulka 19), tak vzorek obsahující 1 % Zn^{2+} ve formě ZnO dosáhl vyšší průměrné hodnoty DEF. Z toho můžeme usoudit, že přítomnost Zn^{2+} má jednoznačně příznivý efekt na DEF. Pravděpodobně toho bylo dosaženo z důvodu vyššího hydratačního stupně (vyšší pevnost) vlivem Zn^{2+} (kapitola 12.2), a tudíž celkový materiál odolával lépe nárazu projektilu. Další příznivé ovlivnění DEF bylo dosaženo nižší objemovou hmotností, která je ve jmenovateli pro výpočet DEF (kapitola 6.1)

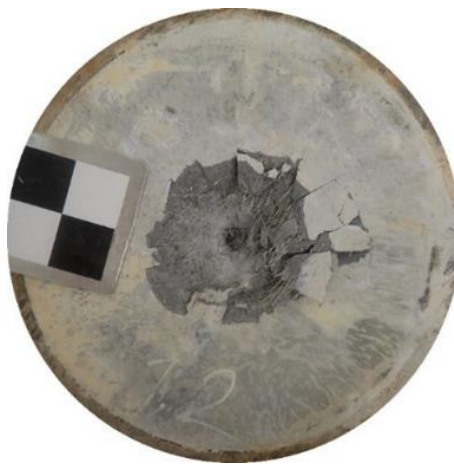
Hloubka průměrů průniků projektilu byla mírně vyšší u vzorku obsahující Zn^{2+} než hodnota reference. Při takto nízkém rozdílu a poměrně výrazným hodnotám odchylek z toho nebudu vyvozovat další závěry.

Vyšší rozdíl však můžeme pozorovat v rozměrech velikosti zóny poškozené dopadem projektilu, kdy vzorek obsahující Zn^{2+} dosáhl lepších výsledků. Nižší hodnota rozměru poškozené zóny indikuje nižší celkové poškození materiálu. Což znamená, že materiál není zničen dopadem prvního projektilu, ale zabraňuje průniku i dalším projektilům. Tato vlastnost je tak vyšší u vzorku obsahující Zn^{2+} než u reference. Snížení rozměru poškozené zóny může být způsobeno také dosažením vyššího hydratačního stupně vlivem Zn^{2+} .

Fotky jednotlivých nástřelů referencí jsou uvedeny na další stránkách:



Obr. 32: Nástřel vzorku reference 1.1



Obr. 33: Nástřel vzorku reference 1.2



Obr. 34: Nástřel vzorku reference 1.4



Obr. 35: Nástřel vzorku reference 1.5



Obr. 36: Nástřel vzorku reference 1.6



Obr. 37: Nástřel vzorku reference 1.7

Fotky jednotlivých nástřelů vzorků obsahující 1 % Zn ve formě ZnO:



Obr. 38: Nástřel vzorku obsahující Zn^{2+} 2.1



Obr. 39: Nástřel vzorku obsahující Zn^{2+} 2.2



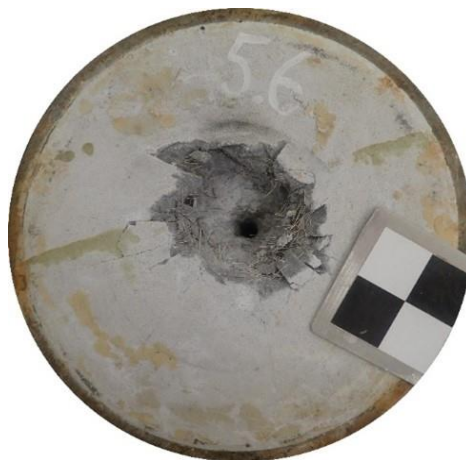
Obr. 41: Nástřel vzorku obsahující Zn^{2+} 2.3



Obr. 42: Nástřel vzorku obsahující Zn^{2+} 2.4



Obr. 40: Nástřel vzorku obsahující Zn^{2+} 2.5



Obr. 41: Nástřel vzorku obsahující Zn^{2+} 2.6



Obr. 42: Nástřel vzorku obsahující Zn^{2+} 2.7

17. ZÁVĚR

V bakalářské práci byl sledován vliv Zn^{2+} iontů na hydratační reakce probíhající v RPC a důsledky s ním spojené.

Pomocí izotermické kalorimetrie bylo zjištěno, že se zvýšením množství Zn^{2+} roste doba, za kterou vzorek dosáhne 2. maxima hydratace. Tento efekt byl nejvíce pozorován u vzorku obsahující 1,0 % Zn ve formě ZnO. U vzorků obsahující Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ byl retardační efekt Zn^{2+} kompenzován urychlením vlivem síranů až do obsahu 0,5 % Zn ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. U vzorku s 1,0 % Zn ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bylo již pozorováno výraznější prodloužení doby, za kterou bylo dosaženo 2. maxima hydratace. Celkové uvolněné teplo bylo u vzorků a referenci podobné, ale výrazně se lišila doba, za kterou vzorky této hodnoty dosáhly. U vzorků s vyšším obsahem Zn^{2+} byla tato doba výrazně nižší (vyšší hydratační stupeň).

U vývoje pevností v tlaku v závislosti na čase byl pozorován kladný efekt Zn^{2+} iontů na konečné pevnosti. U všech vzorků kromě vzorku s obsahem 1 % Zn ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ byl pozorován trend zvyšování pevností se zvyšujícím se obsahem Zn^{2+} . Což bylo potvrzeno i kalorimetrickým měřením. U vzorku s obsahem 1 % Zn ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ došlo k příliš rychlému zatuhnutí vlivem $(\text{SO}_4)^{2-}$. Možným vylepšením by bylo přidání zpomalovačů hydratace. Druhý problém vyskytující se u pevností v tlaku byl spojen se vzorkem dosahujících nejvyšších pevností v tlaku (1 % Zn ve formě ZnO). Tento vzorek měl vlivem retardačního efektu Zn^{2+} tak dlouhou indukční periodu, že zůstal po dobu 5 dnů neodformovaný a neuložený ve vodě. Možné řešení tohoto problému by spočívalo ve vytvoření formy, jejíž strany jsou ve styku se zkušební tělesem a aktivně by dodávaly vodu zkušebnímu tělesu. Dalším možným řešením, díky kterému by nedocházelo k vysušení povrchu zkušební tělesa, by bylo vložení těles do prostoru, jehož atmosféra by byla po celou dobu 100% nasycena vlhkostí.

Při vývoji pevností v tahu za ohybu byl pozorován významný problém, protože při přidávání Zn^{2+} v obou sloučeninách bylo pozorováno snížení pevností. Proto byl vzorek nejdříve vložen na SEM, kde bylo pozorováno rýhování ocelové výztuže. Kvůli tomuto zjištění bylo zlomeno zkušební těleso a byla pozorována barva ocelových vláken, které jsou z výroby pokryté mosazí. Díky pozorování bylo odhaleno odzinkování a úplná uální ztráta mosazné vrstvy na povrchu ocelových vláken. Ztrátou mosazné vrstvy mohlo dojít k narušení adhezních sil, a tak i konečný vliv přidaného Zn^{2+} mohl být snížen v pevnostech v tahu za trojbodého ohybu i v tlaku. Odzinkování by tedy mohl být potenciálně závažný problém jak kvůli nižším pevnostem v tahu za ohybu, tak i ovlivněním korozní odolnosti ocelových vláken. Proto by mělo být sledováno chování zkušebních těles i po více než 90 dnech. Sledování by mělo být zaměřeno na to, zda nedošlo vlivem odzinkování k výraznému snížení pevnosti. Dále by měl být sledován vliv vzniklého Zn^{2+} , vlivem odzinkování mosazí, na pevnosti v tlaku. Protože zanesením Zn^{2+} byl navýšen hydratační stupeň.

Další možností směřování budoucí výzkumu by mohlo spočívat ve sledování vývoje pevností při přidávání Zn^{2+} k RPC s již odleptanou mosazí z ocelových vláken.

U výpočtu DEF bylo dosaženo vyšší hodnoty u vzorku obsahující 1 % Zn ve formě ZnO než u reference. I za podstatně nižší doby hlavní hydratace (kvůli retardačnímu efektu Zn^{2+} na hydrataci), což odpovídá výsledkům z izotermické kalorimetrie. Pozitivní vliv Zn^{2+} ve formě ZnO byl potvrzen.

PŘÍLOHY

Tabulka 20: Průměry pevností v tahu za ohybu pro vzorky obsahující Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Pevnost tahu v ohybu	1 % Zn	0,5 % Zn	0,2 % Zn
7 dní (Mpa)	$18,7 \pm 0,0$	$17,7 \pm 1,0$	$18,5 \pm 1,1$
28 dní (MPa)	$23,2 \pm 2,0$	$28,3 \pm 0,2$	$19,0 \pm 1,1$
90 dní (MPa)	$25,3 \pm 0,1$	$23,3 \pm 1,5$	$23,7 \pm 1,2$

Tabulka 21: Průměry pevností v tahu za ohybu pro vzorky obsahující Zn^{2+} ve formě ZnO

Pevnost tahu v ohybu	1 % Zn	0,5 % Zn	0,2 % Zn
7 dní (Mpa)	$23,5 \pm 0,1$	$21,2 \pm 0,1$	$24,7 \pm 0,5$
28 dní (MPa)	$23,1 \pm 1,6$	$19,6 \pm 0,9$	$21,3 \pm 1,0$
90 dní (MPa)	$25,4 \pm 0,7$	$24,4 \pm 1,7$	$25,4 \pm 1,6$

Tabulka 22: Průměry pevností v tahu za ohybu pro referenci

	Pevnost tahu v ohybu (MPa)
7 dní	$17,4 \pm 0,3$
28 dní	$27,0 \pm 1,2$
90 dní	$28,0 \pm 0,3$

Tabulka 23: Průměry pevností v tlaku pro vzorky obsahující Zn^{2+} ve formě $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

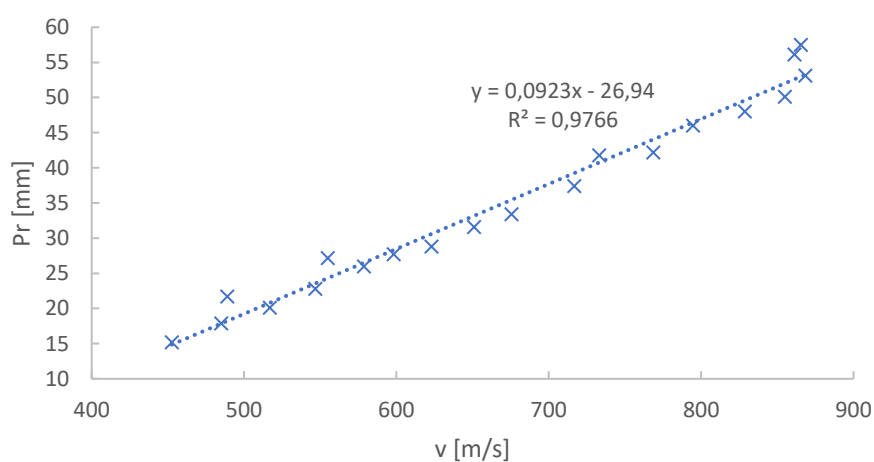
Pevnost v tlaku	1 % Zn	0,5 % Zn	0,2 % Zn
7 dní (Mpa)	$144,3 \pm 4,0$	$180,8 \pm 6,3$	$159,6 \pm 1,7$
28 dní (MPa)	$221,5 \pm 0,8$	$234,2 \pm 1,3$	$223,8 \pm 1,4$
90 dní (MPa)	$237,4 \pm 7,7$	$256,2 \pm 7,8$	$252,6 \pm 7,8$

Tabulka 24: Průměry pevností v tlaku pro vzorky obsahující Zn^{2+} ve formě ZnO

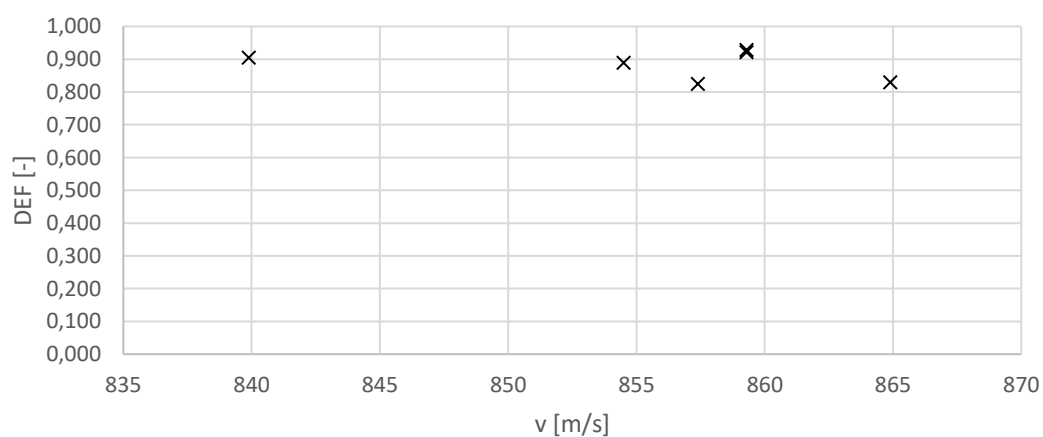
Pevnost v tlaku	1 % Zn	0,5 % Zn	0,2 % Zn
7 dní (Mpa)	$160,6 \pm 4,9$	$162,7 \pm 2,8$	$159,2 \pm 1,8$
28 dní (MPa)	$232,2 \pm 1,3$	$231,4 \pm 7,2$	$230,9 \pm 4,5$
90 dní (MPa)	$269,0 \pm 2,2$	$256,1 \pm 2,1$	$254,4 \pm 1,8$

Tabulka 25: Průměry pevností v tlaku referencí

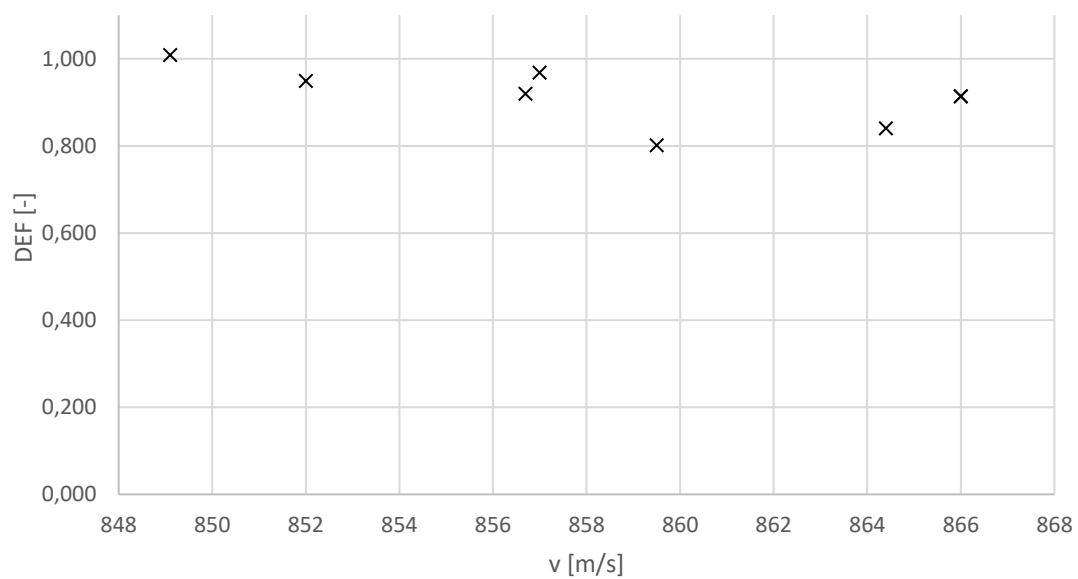
	Pevnost v tlaku (MPa)
7 dní	$157,9 \pm 2,6$
28 dní	$229,6 \pm 1,7$
90 dní	$243,8 \pm 3,4$



Obr. 43: Závislost penetrace projektilu 7,62 mm x 54R API ve svědečném systému na jeho dopadové rychlosti



Obr. 44: Závislost diferenciálního faktoru účinnosti balistické ochrany reference na dopadové rychlosti projektilu



Obr. 45: Závislost diferenciálního faktoru účinnosti balistické ochrany vzorku obsahující ionty Zn^{2+} na dopadové rychlosti projektilu

18.LITERATURA

- [1] ŘEPKA, Vlastimil. *Technologie zpracování surovin*. 2. dopl. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 1998, 95 s. ISBN 80-7078-548-9.
- [2] ŠKVÁRA, František. *Technologie anorganických pojiv II: užití maltovin. Koroze cementu*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995, 184 s. ISBN 8070802251.
- [3] BEDIAKO, Mark a Eric AMANKWAH. Analysis of Chemical Composition of Portland Cement in Ghana: A Key to Understand the Behavior of Cement. *Advances in materials science and engineering* [online]. LONDON: Hindawi Publishing Corporation, 2015, **2015**, 1-5 [cit. 2022-04-29]. ISSN 1687-8434. Dostupné z: doi:10.1155/2015/349401
- [4] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. : il. ISBN 80-86769-39-9.
- [5] TAYLOR, Harry F. W. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Telford, 1997, xviii, 459 s. ISBN 0-7277-2592-0.
- [6] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- [7] LEA, F. a Peter HEWLETT. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th ed. Oxford: Elsevier Science & Technology, 2003. ISBN 0750662565. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-7506-6256-7.X5007-3
- [8] CHEN, Q.Y, M TYRER, C.D HILLS, X.M YANG a P CAREY. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste management (Elmsford)* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2009, **29**(1), 390-403 [cit. 2022-04-08]. ISSN 0956-053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2008.01.019
- [9] SCRIVENER, Karen, Alexandre OUZIA, Patrick JUILLAND a Aslam KUNHI MOHAMED. Advances in understanding cement hydration mechanisms. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2019, **124**, 105823 [cit. 2022-04-08]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2019.105823
- [10] SOLER, Josep M. *Thermodynamic description of the solubility of C-S-H gels in hydrated Portland cement. Literature review* [online]. In: . Helsinki, 2007, s. 38 [cit. 2022-05-18]. Dostupné z: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:43063335
- [11] BENSTED, J. a P. BARNES. *Structure and performance of cements*. 2nd ed. New York: Spon Press, 2002, xviii, 565 s. : il. ISBN 0-419-23330-X.
- [12] PANG, Xueyu, Dale P BENTZ, Christian MEYER, Gary P FUNKHOUSER a Robert DARBE. A comparison study of Portland cement hydration kinetics as measured by chemical shrinkage and isothermal calorimetry. *Cement & concrete composites* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2013, **39**, 23-32 [cit. 2022-05-08]. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.03.007

- [13] HLAVÁČEK, Jaroslav. *Příměsi ovlivňující tuhnutí portlandského cementu*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2012, 69 l. : il. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Tomáš Opravil.
- [14] WEEKS, Caroline, Russell HAND a John SHARP. Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate. *Cement & concrete composites* [online]. Elsevier Ltd, 2008, **30**(10), 970-978 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.07.005
- [15] ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ, Radoslav NOVOTNÝ, Jiří MÁSilKO, Jaromír POŘÍZKA, Jan BEDNÁREK, Jiří ŠVEC a Tomáš OPRAVIL. Application of isothermal and isoperibolic calorimetry to assess the effect of zinc on cement hydration. *Journal of thermal analysis and calorimetry* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2017, **133**(1), 27-40 [cit. 2022-04-08]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-017-6815-1
- [16] NOVOTNÝ, Radoslav, Jiří MÁSilKO, Iva KOLÁŘOVÁ, Pavel ŠILER a Tomáš OPRAVIL. The Effect of Zinc on the Portland Cement Hydration. *Key engineering materials* [online]. Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2018, **761**, 131-134 [cit. 2022-04-08]. ISSN 1013-9826. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.761.131
- [17] KOLÁŘOVÁ, Iva, Pavel ŠILER a František ŠOUKAL. The influence of zinc on the hydration and compressive strength of portland cement. In: *Advanced Materials Research* [online]. 2014, , s. 43-46 [cit. 2022-04-08]. ISBN 3038351881. ISSN 1022-6680. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1000.43
- [18] NOCHAIYA, Thanongsak, Yoshika SEKINE, Supab CHOOPUN a Arnon CHAIPANICH. Microstructure, characterizations, functionality and compressive strength of cement-based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive. *Journal of alloys and compounds* [online]. LAUSANNE: Elsevier B.V, 2015, **630**, 1-10 [cit. 2022-04-08]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.043
- [19] VELEBA, Ondřej. *Studium vlivu složení na mechanické vlastnosti vysokohodnotného betonu = Study of the influence of composition on the mechanical properties of high performance concrete*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2008, 1 elektronický optický disk [CD-ROM / DVD]. : pdf. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Josef Krátký.
- [20] ZHAO, Qinyi, Chong CUI, Bing HE a Xifeng DING. Investigation of the mechanism of slow hydration in low w/c ratio RPC matrix under long-term autoclaved curing. *Construction & building materials* [online]. Elsevier Ltd, 2020, **237**, 117660 [cit. 2022-05-05]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117660
- [21] CHEN, Xuan, Dong-wei WAN, Ling-zhi JIN, Kai QIAN a Feng FU. Experimental studies and microstructure analysis for ultra high-performance reactive powder concrete. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd,

- 2019, **229**, 116924 [cit. 2022-04-29]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.116924
- [22] RICHARD, Pierre a Marcel CHEYREZY. Composition of reactive powder concretes. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 1995, 25(7), 1501-1511 [cit. 2022-05-14]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(95)00144-2
- [23] PANENKOVÁ, Monika. *Reaktivní práškové kompozity a cementové kompozity bez makropórů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2018. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, fakulta stavební. Vedoucí práce Rudolf Hela.
- [24] *Příručka technologa, Beton, suroviny-výroba-vlastnosti*. 1. vydání. HEIDELBERGCEMENT Group, 2013.
- [25] BACH, Quoc Si. Investigation of Blended Cement Hydration in the Reactive Powder Concrete with Increasing Levels of Silica Fume Addition. *Applied mechanics and materials* [online]. Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2019, **889**, 304-312 [cit. 2022-05-16]. ISBN 9783035713640. ISSN 1662-7482. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.889.304
- [26] HIREMATH, Parameshwar N a Subhash C YARAGAL. Influence of mixing method, speed and duration on the fresh and hardened properties of Reactive Powder Concrete. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2017, **141**, 271-288 [cit. 2022-05-16]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.03.009
- [27] EDWIN, Romy Suryaningrat, Jeroen DILS, Elke GRUYAERT a Nele DE BELIE. Influence of intensive vacuum mixing on the compressive strength of RPC containing secondary slag as cementitious materials. *Influence of intensive vacuum mixing on the compressive strength of RPC containing secondary slag as cementitious materials* [online]. 2016, 10 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: https://biblio.ugent.be/publication/8531650
- [28] HIREMATH, Parameshwar N a Subhash C YARAGAL. Effect of different curing regimes and durations on early strength development of reactive powder concrete. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2017, **154**, 72-87 [cit. 2022-05-16]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.07.181
- [29] XUN, Xu, Zhang RONGHUA a Liu YINGHU. Influence of curing regime on properties of reactive powder concrete containing waste steel fibers. *Construction & building materials* [online]. Elsevier Ltd, 2020, **232**, 117129 [cit. 2022-05-16]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117129
- [30] MÁRA, Michal, Candida TALONE, Radoslav SOVJÁK, Jindřich FORNŮSEK, Jan ZATLOUKAL, Přemysl KHEML a Petr KONVALINKA. Experimental investigation of thin-walled uhpfrcc modular barrier for blast and ballistic protection. *Applied sciences* [online]. Basel: MDPI AG, 2020, **10**(23), 1-21 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: doi:10.3390/app10238716

- [31] KOUTNÝ, Ondřej. *Balistically odolné betony*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2019, 134 listů : ilustrace + 1 autoreferát (46 stran). Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Petr Ptáček.
- [32] Technický list. Cement bílý Aalborg. In: *Heidelberg cement* [online]. Aalborg, 2017 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://www.heidelbergcement.cz/>
- [33] Technický list. RW-Füller. In: *AMG silicon* [online]. 2021 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: https://www.silicium.de/fileadmin/RW-Silicium/pdf/specs/PS_RWF_Q1_QSt_161_Rev._08_15.09.21.pdf
- [34] Sklopísek Střeleč. In: *Sklopísek Střeleč, a.s. /kvalita v každém zrnku* [online]. Střeleč, 2021 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://glassand.eu/getFile/case:show/id:437671??>
- [35] Technický list křemičité moučky Dorsilit. In: *Chejn.cz* [online]. Sušice [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: https://www.chejn.cz/pdf/4_moucky.pdf
- [36] Technický list MasterGlenium ACE 446. In: *Master-builders-solutions* [online]. Chrudim: Master Builders Solutions CZ s.r.o [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://assets.master-builders-solutions.com/cs-cz/mbs-masterglenium-ace-446-tl.pdf>
- [37] KrampeHarex. Technický list. Ocelová mikrovlákná. In: *Krampe Harex* [online]. [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: https://www.krampeharex.com/typo3temp/pdf/PDB_KrampeHarex-wire-fibre-DM_6_0.175.pdf?1640167340
- [38] GEBLER, Steven. Evaluation of Calcium Formate and Sodium Formate as Accelerating Admixtures for Portland Cement Concrete. *International Concrete Abstracts Portal* [online]. 1983, 5 [cit. 2022-05-23]. Dostupné z: doi:10.14359/10868
- [39] JIN, Yu, Dietmar STEPHAN a Zichen LU. The effects of calcium formate on the early hydration of alkali silicate activated slag. *Materials and structures* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2019, 52(2), 9 [cit. 2022-05-16]. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-019-1336-y
- [40] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu I*. 1. vyd. Brno: CERM, 1994, 143 s. ISBN 8085867079.
- [41] ČSN EN 1015-3. *Zkušební metody malt pro zdivo - Část 3: Stanovení konzistence čerstvé malty (s použitím stráscího stolku)*. 03/2000. 2000.
- [42] KOLÁŘOVÁ, Iva. *Vliv zinku přítomného ve vedlejších surovinách na hydrataci a vlastnosti portlandských směsných cementů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2015. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická. Vedoucí práce Jaromír Havlica.
- [43] ČSN EN 196-1. *Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti*. 10/2016. 2016.

- [44] PANE, Ivindra a Will HANSEN. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2005, **35**(6), 1155-1164 [cit. 2022-05-08]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.027
- [45] ŠILER, Pavel. *Studium vlivu přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů = The Study of Aditives and Admixture Influence on High-Performance Concrete Properties: autoreferát disertační práce*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009, 48 s. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Jaromír Havlica.
- [46] STUTZMAN, Paul. Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement & concrete composites* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2004, **26**(8), 957-966 [cit. 2022-05-04]. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.043
- [47] SILER, P, I KOLAROVA, J BEDNAREK, M JANCA, J MASILKO, R NOVOTNY a T OPRAVIL. The effect of zinc, water to binder ratio and silica fume on the hydration and mechanical properties of Portland cement mixtures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. Bristol: IOP Publishing, 2019, **583**(1), 12008 [cit. 2022-05-23]. ISSN 1757-8981. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/583/1/012008
- [48] SCHEINHERROVÁ, Lenka, Eva VEJMELOVÁ, Martin KEPPERT et al. Effect of Cu-Zn coated steel fibers on high temperature resistance of reactive powder concrete. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2019, **117**, 45-57 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2018.12.008

19. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

$(OH)^-$	hydroxylové anionty
$(SO_4)^{2-}$	aniont síranový
Al_2O_3	oxid hlinitý
C_2F	Dikalciumferit
C_2S	dikalciumsilikát
C_3A	trikalciumaluminát
C_3S	trikalciumsilikát
C_4AF	tetrakalciumaluminoforit
$Ca(OH)_2$	hydroxid vápenatý
Ca^{2+}	kationt vápenatý
$CaCO_3$	uhličitan vápenatý
CaO	oxid vápenatý
$CaSO_4$	síran vápenatý
$CaZn_2(OH)_6 \cdot 2 H_2O$	kalcium hydroxy-zinečnatanu vápenatého
Cr^{3+}	kationt chromitý
CSH	calcium silicate hydrate
Cu^{2+}	kationt měďnatý
DEF	diferenciální faktor účinnost balistické ochany
DoP	hloubka penetrace
Fe_2O_3	oxid železitý
$H_2SiO_4^-$	dihydrokřemičité anionty
HPC	vysokohodnotný beton
CH	portlandit
K_2O	oxid draselný
MgO	oxid hořečnatý
MgO	oxid hořečnatý
Na_2O	oxid sodný
O^{2-}	aniont oxidový
PbO	oxid olovnatý
PC	portlandský cement
RPC	reaktivní práškový kompozit
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SiO_2	oxid křemičitý
SiO_2	oxid křemičitý
SP	superplastifikátor
UHPC	vysokohodnotný beton ultravysokých pevností
Zn^{2+}	kationt zinečnatý
ZnO	oxid zinečnatý