DEGRADACE STRUKTURY POLYMERCEMENTOVÝCH MALT PŘI NÁHLÝCH TEPLOTNÍCH ZMĚNÁCH ▮ DEGRADATION OF POLYMERCEMENT MORTARS STRUCTURE DURING SUDDEN TEMPERATURE CHANGES

Tomáš Melichar, Jiří Bydžovský

Příspěvek je zaměřen na studium parametrů vyvíjených kompozitních materiálů s polymercementovou matricí modifikovanou surovinami z alternativních zdrojů. Tyto hmoty mohou nalézt uplatnění jako např. správkové hmoty pro ostění tunelů zasažených požárem, kde byla původně aplikována hmota se zvýšenou odolností vůči požáru. Zkušební tělesa byla postupně namáhána extrémními teplotami a následně řízeně chlazena za různých podmínek. Teplotní zatěžování probíhalo až do 1 000 °C, přičemž byl sledován vliv řízeného pozvolného či šokového chlazení vodou na základní fyzikálně mechanické vlastnosti. Pro modifikaci matrice byl jako substituční složka využit vysokoteplotní popílek. Současně byl sledován vliv použití pórovitého kameniva na bázi spékaného popílku jako plniva vyvíjené hmoty. Pozornost byla věnována i mikrostruktuře. ▮ The paper is focused on a study of parameters of developed composite materials with polymer-cementitious matrix, modified by materials from alternative sources. These materials may find use as an example of repair mortars for lining of tunnels affected by the fire, where material with increased resistance to fire was originally used. Specimens were gradually subjected to extreme temperatures and afterwards cooled under various conditions. Thermal loading up to 1 000 °C was applied and the influence of controlled slow or shock cooling (by water) was monitored based on physical-mechanical properties. High temperature fly ash was used as a substitution component to modify the matrix. Effect of the use of porous aggregate based on sintered fly ash as filler of developed mortars was also studied. Attention is also paid to the microstructure.

Náhlé výkyvy extrémních teplotních podmínek mohou být příčinou poměrně rychlé a značné degradace stavebních hmot na bázi směsné silikátové matrice. Z tohoto důvodu se již při návrhu a následné realizaci konstrukcí, u kterých existuje zvýšené riziko např. vzniku požáru, navrhují hmoty, které jsou vůči těmto vlivům odolnější než běžné malty a betony. Při jejich vývoji je v první řadě podstatný výběr vhodných složek. Z hlediska matrice se jedná o částečnou substituci cementu využitím nejrůznějších podpůrných příměsí (vysokopecní struska, vysokoteplotní popílek, mikrosilika atd.). Pozitivní výsledky modifikace matrice jsou uvedeny např. v [1] až [4]. Nutné je rovněž zohlednit vhodný typ kameniva, u kterého je podstatné jednak jeho mineralogické složení a jednak makrostruktura (zejména vhodný pórovitý systém). V mnoha studiích a odborných publikacích bylo prokázáno zlepšení teplotní odolnosti daného kompozitu při aplikaci pórovitého kameniva obecně, např. [7] a [8]. Nikde však nebyl podrobněji studován vliv agloporitu (pórovitého kameniva na bázi popílku spékaného samovýpalem). Pro dosažení lepší rezistence vůči extrémním teplotám jsou nedílnou součástí silikátových hmot vlákna – rozptýlená výztuž na makromolekulární bázi.

Jednou z možností využití hmot se zvýšenou odolností vůči extrémním teplotám je výstavba ostění dopravních tunelů, a to ať se již jedná o realizaci nového stavebního díla, anebo sanaci požárem zasažené konstrukce. Pro tento účel je dále v článku pozornost věnována kompozitním materiálům na bázi polymersilikátové matrice s obsahem agloporitu. Zajímavé výsledky a zjištění z hlediska teplotní odolnosti agloporitu jsou uvedeny např. v [6].

Cílem prezentovaného výzkumu bylo především posouzení vhodnosti vysokoteplotního popílku z elektrárny Tušimice jako stabilizační složky pojiva a agloporitu jako plniva (v plné míře i parciálně aplikovaného).

METODIKA

Cement byl v případě všech receptur částečně nahrazen vysokoteplotním popílkem. Změny ve složení jednotlivých receptur spočívaly v použitém typu kameniva. Podstatné byly také další komponenty (polymerní přísada, mikrosilika atd.), přestože se jednalo o dávkování ve výrazně menším množství. Složky receptur, vyjma vysokoteplotního popílku, byly použity stejné jako v případě výzkumu prezentovaného v [9]. S ohledem na předchozí příznivé zjištění byla použita směs vysokoteplotního popílku z elektrárny Tušimice EO2 a EO3 v poměru 4 : 1, složení receptur je uvedeno v tab. 1.

Z tab. 1 je patrné, že byly testovány a posuzovány dvě varianty složení plniva – agloporitu frakce 0–2 mm (ozn. receptury PC-G) a kombinace amfibolitu frakce 0–1 mm a agloporitu frakce 1–2 mm (ozn. receptury PC-M1/G2).

Tab. 1 Složení testovaných receptur ▮
Tab. 1 Composition of tested mixtures

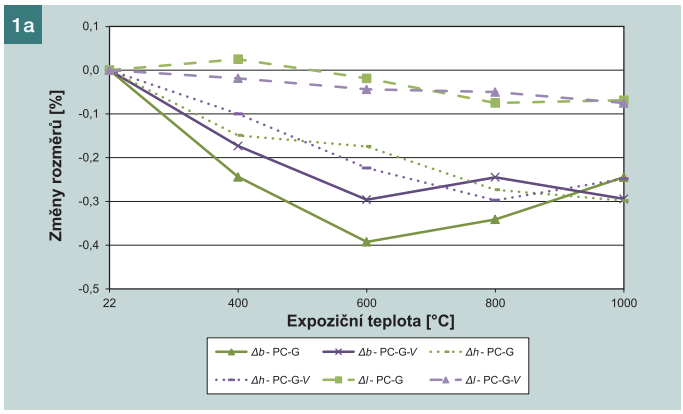
Složka	Jednotka	Receptura	
		PC-G	PC-M1 /G2
cement I 42,5R	$kg.m^{-3}$	452	446
vysokoteplotní popílek	$kg.m^{-3}$	215	214
polymerní přísada	$kg.m^{-3}$	20	20
mikrosilika	$kg.m^{-3}$	53	46
popílkový agloporit 0–2 mm	$kg.m^{-3}$	1 261	–
amfibolit 0–1 mm	$kg.m^{-3}$	–	832
popílkový agloporit 1–2 mm	$kg.m^{-3}$	–	631
celulózová vlákna	$kg.m^{-3}$	0,45	0,45
voda	$kg.m^{-3}$	85*	194*

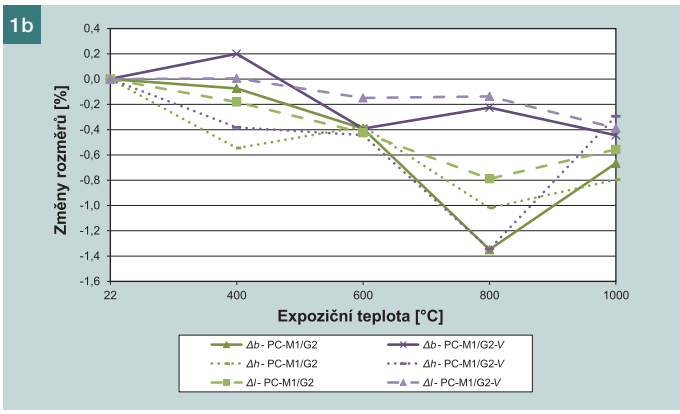
*pozn.: Pórovité kamenivo bylo předem nasyceno vodou, jeho nasákavost dosahuje dle použité frakce cca 26 až 33 %. Nelze tedy exaktně odhadnout, kolik vody se uvolnilo během míchání směsí, tj. přesný vodní součinitel.

Využití mikrosiliky bylo nezbytné pro zlepšení parametrů matrice, a tím i finálního kompozitu s ohledem na využití pórovitého plniva ve vyšší míře. Mikrosilika byla aplikována v množství 7 až 8 % z dávky pojiva (m_{c+p}) a její množství bylo upraveno v závislosti na zastoupení agloporitu. Pozitivní vliv siliky byl prokázán i z hlediska zlepšování teplotní odolnosti, což je uvedeno např. v [3].

Ve stáří 28 dní byla část zkušebních těles teplotně zatížena v pecích s elektrickým ohřevem, kdy teplotní gradient činil 10 $°C.min^{-1}$ při izotermní výdrži na maximální teplotě po dobu 90 min. Teplotní expozice probíhala až do 1 000 °C. Referenční tělesa byla umístěna v laboratoři při teplotě cca 22 °C. Z hlediska teplotního zatěžování hmot byly podstatné různé podmínky chlazení. Řízené chlazení probíhalo jednak pozvolně v pecích při poklesu 1 $°C.min^{-1}$ a jednak šokově, kdy byla tělesa bezprostředně po uplynutí doby izotermní výdrže při maximální teplotě ponořena do lázně s vodou o teplotě cca 18 °C.

V souladu s příslušnými normami byly před a po teplotní expozici stanoveny a hodnoceny základní fyzikálně mechanické parametry – rozměry, objemová hmotnost vč. změny hmotnosti a pevnostní charakteristiky. Vybraná tělesa byla podrobena také zkoumání





struktury pomocí rentgenového tomografu (CT) a elektronového mikroskopu (REM).

Výsledky a jejich diskuze

V grafech na obr. 1 až 4 je uvedeno porovnání stanovených vlastností vč. nedestruktivního zkoumání struktury rentgenovým tomografem s doplněním poznatků o mikrostruktuře zjištěných na vybraných vzorcích. Rozměry a jejich změny byly sledovány ve všech směrech separátně, tj. zvlášť délka, šířka a výška zkušebních hranolů 40 × 40 × 160 mm. Výsledky jsou vyjádřeny jako procentuální diference pro každou expoziční teplotu.

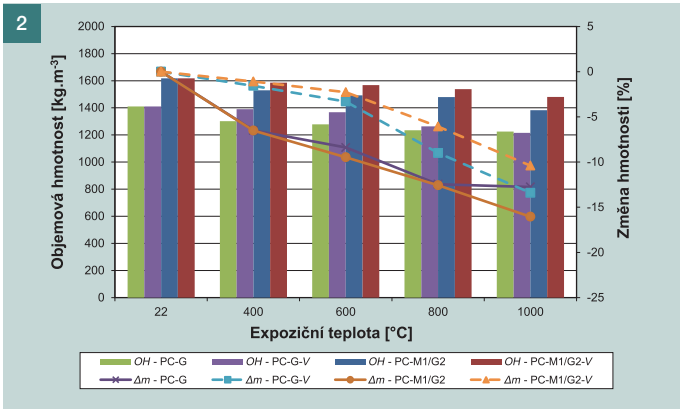
Graf na obr. 1a uvádí rozměrové změny receptury obsahující pouze lehké kamenivo – agloporit. Z grafu je patrné, že se tato receptura vyznačuje maximálními rozměrovými změnami do cca 0,4 % při kontrakci a do 0,1 % při expanzi. Nejvýraznější změny byly zaznamenány v případě šířky těles, následované změnami výšky těles, délka byla s ohledem na teplotní namáhání zasažena v nejmenším měřítku. Zjištění mohou souviset se směrem hutnění hmot do forem, příp. s nerovnoměrným rozložením teploty v pecích. Podstatné je, při jakých teplotách byly výše uvedené změny rozměrů zaznamenány, a zajímavé jsou také průběhy z hlediska různého chlazení, kdy největší rozdíly byly identifikovány v případě šířky těles. Nelze jednoznačně hodnotit pozitivně nebo negativně celý průběh rozměrových změn, neboť např. v případě výšky zkušebních těles se do teploty cca 500 °C ve výraznější míře projevilo pozvolné chlazení a dále pak do teploty cca 900 °C tomu bylo naopak. Stejně tak změny délky vlivem různých podmínek chlazení dosahovaly odlišných průběhů.

Při změně typu plniva byly již zaznamenány diametrálně odlišné hodnoty průběhů rozměrových diferencí, což je patrné z grafu na obr. 1b. S ohledem na maxima lze konstatovat, že maximální kontrakce dosahuje cca 1,4 % a expanze 0,2 %. Maximální expanze byla stanovena v případě šířky zkušebních těles, a to po expozici při teplotě 400 °C a chlazení vodním šokem, naopak maximální kontrakci lze zpozorovat při expoziční teplotě 800 °C a následném pozvolném chlazení v peci. Stejně jako v předchozím případě nelze jednoznačně zhodnotit vliv způsobu chlazení, převažuje však negativní vliv pozvolného chlazení. Jak je patrné v porovnání s předchozí recepturou (obr. 1a), průběhy křivek jsou mnohem více nepravidelné. Z uvedených výsledků jednoznačně plyne velmi pozitivní vliv použití pórovitého kameniva na rozměrové změny vlivem extrémních teplot, kdy se výsledná hmota obsahující toto kamenivo chová mnohem stabilněji.

Dále byla hodnocena objemová hmotnost a změny hmotnosti (obr. 2). S ohledem na původ použitého plniva došlo při použití amfibolitu o navýšení objemové hmotnosti o cca 200 kg.m^{-3}, tj. až na hodnotu 1 600 kg.m^{-3}. Při zatížení teplotou 1 000 °C se malty vyznačovaly hmotnostními úbytky v rozmezí cca 10 až 16 %. Průběhy úbytku hmotností se v případě pozvolného chlazení přibližně kopírovaly, výraznější změny nastaly až při teplotách nad 800 °C. Při chlazení šokem ve vodní lázni průběhy křivek hmotnostních úbytků vykazovaly pozorovatelné diference od teploty 600 °C. Zajímavé je zjištění, že při expozici teplotou 1 000 °C bylo v případě receptury PC-G dosaženo při obou typech chlazení téměř totožného úbytku (kolem 13 %), kdežto receptura PC-M1/G2 při pozvolném chlazení ztratila cca 16 % hmotnosti a následkem prudkého chlazení ve vodní lázni došlo k poklesu hmotnosti o cca 10 %.

Podstatnými materiálovými charakteristikami jsou pevnostní parametry, zejména pak pevnost v tlaku (obr. 4). Vlivem rozdílného složení plniva byly dosaženy poměrně odlišné pevnosti v tlaku, kdy při použití pouze pórovitého plniva lze zaznamenat tlakovou pevnost cca 25 N.mm^{-2} a při kombinaci jemné frakce hutného amfibolitu a hrubé frakce pórovitého agloporitu pak navýšení na přibližně 34 N.mm^{-2}.

Obr. 1 Rozměrové změny malty: a) PC-G (receptura na bázi cementu s vysokoteplotním popílkem a agloporitu 0–2 mm), b) PC-M1/G2 (receptura na bázi cementu s vysokoteplotním popílkem a s kombinací amfibolitu 0–1 mm a agloporitu 1–2 mm); *Δb* je změna šířky, *Δh* změna výšky, *Δl* změna délky a *V* vodní chlazení ▮ Fig. 1 Dimensional changes of mortar: a) PC-G (mixture based on cement with high temperature fly ash and agloporite 0–2 mm), b) PC-M1/G2 (mixture based on cement with high temperature fly ash and combination of amphibolite 0–1 mm and agloporite 1–2 mm); *Δb* is change of width, *Δh* change of height, *Δl* change of length and *V* water cooling



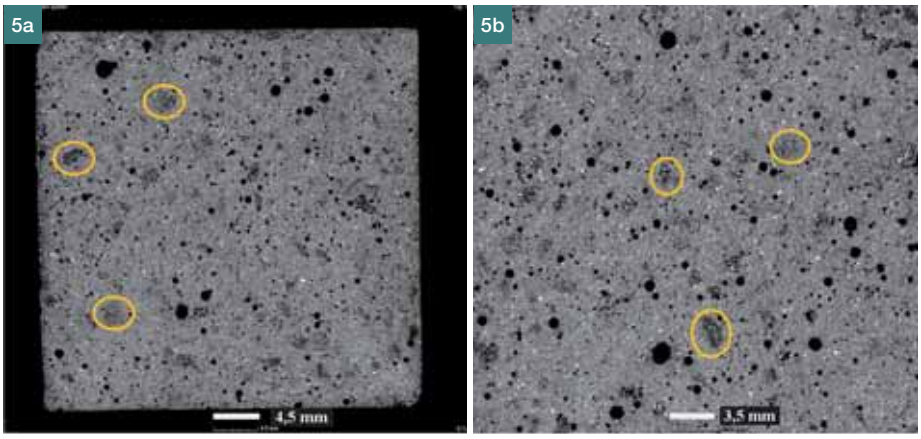
Obr. 2 Objemová hmotnost a změny hmotnosti malt PC-G a PC-M1/G2 (*OH* je objemová hmotnost; *Δm* změna hmotnosti vlivem působení vysokých teplot a *V* vodní chlazení) ▮ Fig. 2 Bulk density and weight change of mortars PC-G a PC-M1/G2 (*OH* is bulk density; *Δm* weight change due to effect of high temperatures and *V* water cooling)

Jak je z obr. 3 patrné, již při zatížení teplotou 400 °C dochází téměř k vyrovnání pevností obou testovaných receptur a po expozici při 1 000 °C lze zpozorovat již mírně vyšší hodnoty zbytkových pevností v případě receptury PC-G. Reziduální pevnosti v tlaku se pohybovaly kolem hodnoty 10 N.mm^{-2}, což v případě PC-G představuje úbytek pevnosti přibližně 59 % a v případě PC-M1/G2 71 %. Pro PC-M1/G2 nelze jednoznačně konstatovat, jaký vliv má na pevnost v tlaku způsob chlazení. Až při rozdělení teplotních intervalů je evidentní, že do teploty 600 °C se negativněji projeví náhlé chlazení a při zvyšující se teplotě již výrazněji degraduje pevnost v tlaku při pozvoleném chlazení. Patrný a podstatný je rovněž fakt, že při dosažení teploty 1 000 °C dojde k vyrovnání poklesů tlakových pevností vlivem rozdílných podmínek chlazení. Naopak receptura PC-G vykazuje jednoznačně menší citlivost vůči šokovému chlazení, kdy k vyrovnání rozdílu dochází opět až na hranici 1 000 °C.

Graf na obr. 4 uvádí průběhy pevnosti v tahu za ohybu a jejích změn. Zde je v porovnání s tlakovou pevností poměrně zajímavým zjištěním, že náhlé chlazení se projeví výrazně negativněji, než je tomu při pozvolném chlazení testovaných hmot. Rovněž je zajímavé, že malta obsahující pouze pórovité plnivo je náchylnější na degradaci parametru ohybové pevnosti. Při dosažení teploty 1 000 °C dochází k vyrovnání poklesu pevnosti obou receptur, ovšem různě pro dané podmínky chlazení. Při pozvolném chlazení byl zaznamenán po expozici teplotou 1 000 °C úbytek pevnosti v tahu za ohybu cca 65 % (1,9 N.mm^{-2} u PC-G a 2,1 N.mm^{-2} u PC-M1/G2), avšak vlivem teplotního šoku ve vodní lázni se pevnostní úbytek pohybuje v intervalu 78 až 81 %.

Vybrané vzorky malt byly po expozici při 1 000 °C s různými podmínkami chlazení analyzovány pomocí rentgenové tomografie, která je jedním z vhodných nástrojů pro nedestruktivní posouzení degradace kompozitních materiálů vlivem prudkých teplotních změn. Bylo tak možné vizuálně posoudit strukturu v 3D. Zkoumáním struktury bylo zjištěno, že při pozvolném chlazení nebyly u receptury PC-G zaznamenány prakticky žádné trhliny (obr. 5). V případě prudkého chlazení ve vodní lázni lze zaznamenat mikrotrhliny, ovšem poměrně v minoritním měřítku (obr. 6). Jak je patrné z předchozích zjištění, tyto trhliny se projeví především na ohybových pevnostech, což je zapříčiněno způsobem namáhání při porušení. Podstatné je rovněž rozložení trhlin a jejich orientace, kde lze identifikovat nepravidelně rozložené trhliny uvnitř těles a okrajové partie lze shledat jako bezporuchové. Je také evidentní, že trhliny probíhají matricí i pórovitým kamenivem. Poněkud odlišnější charakter trhlin byl zaznamenán v případě receptury PC-M1/G2, kdy trhliny probíhaly spíše v rozhraní amfibolitického plniva a matrice. Byl tak potvrzen předpoklad výhody použití pórovitého kameniva (agloporitu) pro kompozity s případným namáháním mimo jiné vysokými teplotami a jejich náhlými výkyvy.

Pro doplnění byla také zkoumána mikrostruktura vyvíjených hmot pomo-



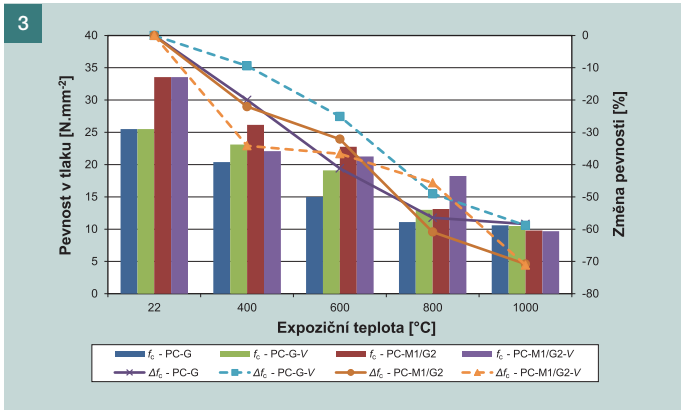
Obr. 3 Pevnost v tlaku malt PC-G a PC-M1/G2 (f_c je pevnost v tlaku, Δf_c změna pevnosti v tlaku a *V* vodní chlazení) ▮ Fig. 3 Compressive strength of mortars PC-G a PC-M1/G2 (f_c is compressive strength, Δf_c change of compressive strength and *V* water cooling)

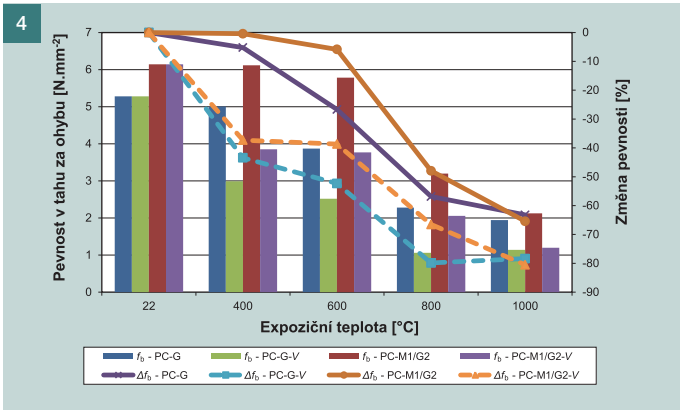
Obr. 4 Pevnost v tahu za ohybu malt PC-G a PC-M1/G2 (f_b je pevnost v tahu za ohybu, Δf_b změna pevnosti v tahu za ohybu a *V* vodní chlazení) ▮ Fig. 4 Bending tensile strength of mortars PC-G a PC-M1/G2 (f_b is bending tensile strength, Δf_b change of bending tensile strength and *V* water cooling)

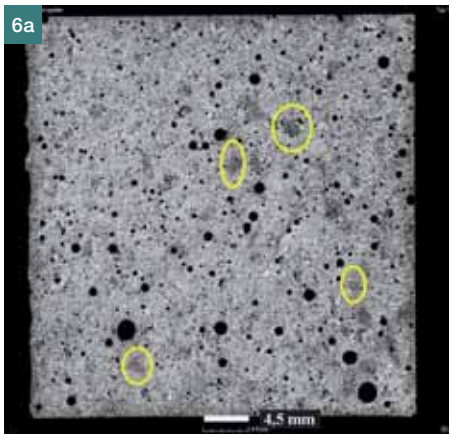
Obr. 5 CT snímky PC-G, 1 000 °C, pozvolné chlazení: a) průřez zkušebního tělesa, b) detail (pro lepší rozlišení jsou vybraná zrna agloporitu vyznačena oranžovou barvou) ▮ Fig. 5 CT images of PC-G, 1 000 °C, gradual cooling: a) cross section of the specimen, b) detail (for better resolution the selected grains of agloporite are marked by orange colour)

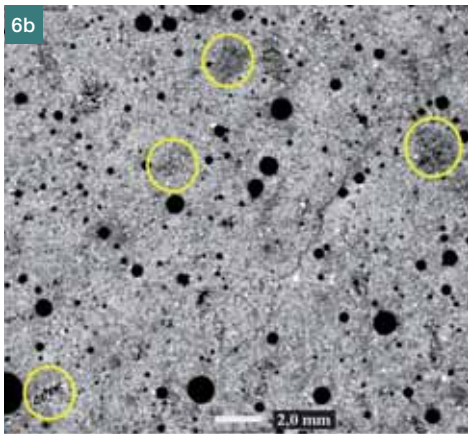
Obr. 6 CT snímky PC-G, 1 000 °C, šokové chlazení: a) průřez zkušebního tělesa, b) detail (pro lepší rozlišení jsou vybraná zrna agloporitu vyznačena žlutou barvou) ▮ Fig. 6 CT images of PC-G, 1 000 °C, sudden cooling: a) cross section of specimen, b) detail (for better resolution selected grains of agloporite are marked by yellow color)

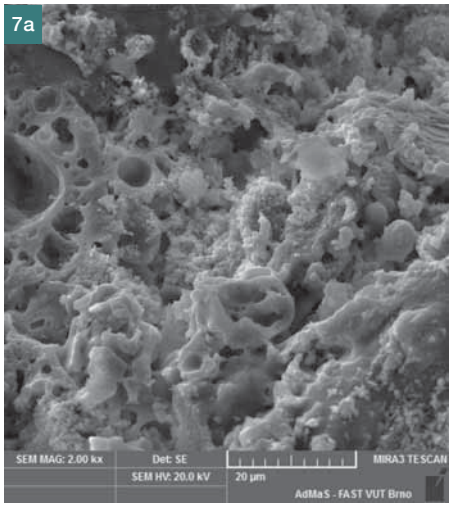
Obr. 7 Mikrostruktura malty PC-G, 1 000 °C, šokové chlazení: a) detail degradované matrice v oblasti kontaktní zóny kameniva a matrice, zvětšení 2 000x, b) detail – zvětšení 10 000x ▮ Fig. 7 Microstructure of mortar PC-G, 1 000 °C, sudden cooling: a) detail of degraded matrix in area of matrix and aggregate contact zone, magnification 2,000x, b) detail – magnification 10,000x

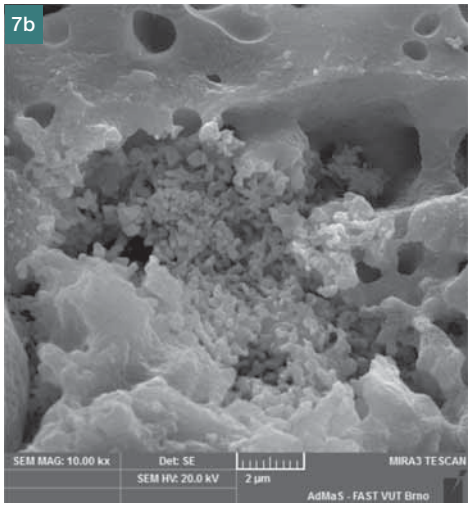












cí rastrovací elektronové mikroskopie (REM). Vybrané snímky jsou uvedeny na obr. 7. Z analyzování mikrostruktury plyne, že matrice při expozici teplotou 1 000 °C a následným náhlým chlazením degraduje, ovšem kontaktní zóna matrice a pórovitého kameniva zůstává prakticky neporušená i za těchto extrémních podmínek.

ZÁVĚR

Na základě výše prezentovaných výstupů a jejich vyhodnocení lze konstatovat, že využitím vyššího množství alternativních surovinových zdrojů lze vyrobit velmi kvalitní stavební materiály, u nichž se předpokládá extrémní teplotní namáhání, tj. prudké teplotní změny v krátkém časovém úseku. Jako podstatné a přínosné lze charakterizovat využití vysokoteplotního popílku jako modifikační složky primárně vyráběného pojiva – cementu (a to ve výraznějším množství). Pórovité kamenivo – agloporit, který je vyráběn rovněž z vysokoteplotních popílků (samovýpalem – jedná se tedy o poměrně energeticky nenáročný proces) – se vyznačuje velmi dobrým vlivem na výsledné parametry kompozitu při náhlých teplotních změnách. Vhodným složením polymercemetových kompozitů lze výrazně regulovat jejich výsledné (požadované) vlastnosti. Amfibolitické plnivo se z hlediska spolupůsobení v matrici vyznačuje poněkud horšími parametry, ovšem v porovnání s agloporitem se výrazněji podílí na vyšších pevnostech kompozitu. Pro popis a pochopení vyvíjených hmot při teplotních změnách byly také využity analytické metody CT a REM.

Závěrem lze podotknout, že se jedná o velmi perspektivní hmoty, které by měly být předmětem navazujícího výzkumu. Vzhledem k použití vyššího množství vysokoteplotního popílku by bylo vhodné se také zaměřit na studium vlastností v delším časovém horizontu, jakož i ostatní podstatné materiálové charakteristiky (modul pružnosti, přídržnost a odolnost vůči vlivu mrazu).

Příspěvek vznikl za finanční podpory projektu GA ČR 15-07657S s názvem „Studium kinetiky dějů probíhajících v kompozitním systému při extrémních teplotách a vystavených agresivnímu prostředí“ a v rámci řešení projektu č. LO1408 „AdMaS UP – Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie“ podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu Národní program udržitelnosti I.

Literatura:

[1] FARZADNIA, N., ABANG ALI, A. A., DEMIRBOGA, R. Characterization of high strength mortars with nano alumina at elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*. Vol. 54, December 2013, p. 43–54.

[2] SHOAIB, M. M., AHMED, S. A., BALAHA, M. M. Effect of fire and cooling mode on the properties of slag mortars. *Cement and Concrete Research*. Vol. 31, Issue 11, November 2001, p. 1533–1538.

[3] IBRAHIM, R. Kh., HAMID, R., TAHA, M. R. Fire resistance of high-volume fly ash mortars with nanosilica addition. *Construction and Building Materials.* Vol. 36, November 2012, p. 779–786.

[4] FARZADNIA, N., ABANG ALI, A. A., DEMIRBOGA, R., PARVEZ ANWAR, M. Characterization of high strength mortars with nano Titania at elevated temperatures. *Construction and Building Materials.* Vol. 43, June 2013, p. 469–479.

[5] ARIOZ, O. Effects of elevated temperatures on properties of concrete. *Fire Safety Journal.* 2007, Vol. 42, Issue 8, p. 516–522.

[6] ČERNÝ, V. Quality of the structure of ash bodies based on different types of ash. *Materiali in tehnologije*. 2015, Vol. 49, Issue 4, p. 601–605.

[7] AYDIN, S. Development of a high-temperature-resistant mortar by using slag and pumice. *Fire Safety Journal*. Vol. 43, Issue 8, November 2008, p. 610–617.

[8] JONG-PIL WON, HEE-BYOUNG KANG, SU-JIN LEE, SANG-WOO LEE, JOO-WON KANG. Thermal characteristics of high-strength polymer–cement composites with lightweight aggregates and polypropylene fiber. *Construction and Building Materials*. Vol. 25, Issue 10, October 2011, p. 3810–3819.

[9] MELICHAR, T., BYDŽOVSKÝ, J. Vliv typu plniva na změny vlastností polymercementových kompozitů exponovaných v extrémních teplotních podmínkách. *Beton TKS.* 2015, roč. 15, č. 6, s. 62–66.

[10] ČSN EN 12190. *Výrobky a systémy pro ochranu a opravy betonových konstrukcí – Zkušební metody – Stanovení pevnosti v tlaku správkových malt*. Praha: ČNI, 1999.

[11] ČSN EN 1363-1. *Zkoušení požární odolnosti – Část 1: Základní požadavky*. Praha: ČNI, 2013.

[12] ČSN EN 196-1. *Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti*. Praha: ČNI, 2005.

[13] ČSN EN 1504-3. *Výrobky a systémy pro ochranu a opravy betonových konstrukcí – Definice, požadavky, kontrola kvality a hodnocení shody – Část 3: Opravy se statickou funkcí a bez statické funkce*. Praha: ČNI, 2006.

Ing. Tomáš Melichar, Ph.D.
e-mail: melichar.t@fce.vutbr.cz

doc. Ing. Jiří Bydžovský, CSc.
e-mail: bydzovsky.j@fce.vutbr.cz

oba: Fakulta stavební VUT v Brně
Ústav technologie stavebních hmot a dílců

Text článku byl posouzen odborným lektorem.
The text was reviewed.