

Ústav chemie FAST VUT v Brně, Žižkova 17, 602 00 Brno
Tel.: 541147631, e-mail:2230@fce.vutbr.cz

Protokol č. 02/19/12230

MATERIÁLOVÉ ROZBORY DVOU PRODUKTŮ MC-BAUCHEMIE Exzellent STP historic a Oxal NHL 3 historic

Objednatel: MC-Bauchemie s. r. o.
Skandinávská 990
267 53 Žebrák

Dodavatel: Vysoké učení technické v Brně
Fakulta stavební
Veveří 95
602 00 Brno

Vypracovali: prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.
doc. Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

V Brně, 31. 5. 2019



doc. Ing. Jitka Malá, Ph.D.
vedoucí Ústavu chemie

1. Úvod

Zadání analýzy bylo zaměřeno na potvrzení či vyvrácení přítomnosti portlandského cementu ve výrobcích Exzellent STP historic a Oxal NHL 3 historic. Byly dodány vzorky obou produktů a technické a bezpečnostní listy.

V technických listech (TL) je uveden druh pojiva. Citace z TL:

Exzellent STP historic

- absolutně bez cementu, 0 % obsahu cementu
- obsahuje přirozené hydraulické vápno (NHL 3,5)

Oxal NHL 3 historic

- stavební hmota absolutně bez cementu, a to i pod deklarovanou hranici
- tradiční stavební materiál na bázi románského cementu
- NHL 3,5 – přirozené hydraulické vápno

V bezpečnostních listech (BL) – podle 1907/2006/ES, čl. 31, musí být uvedeny nebezpečné chemické látky.

Pro produkt Exzellent STP historic je v BL uvedeno:

- **3.2 Chemická charakteristika: Směsi**
- **Výrobek obsahuje tyto nebezpečné látky:**

CAS: 1305-62-0

EINECS: 215-137-3

calcium dihydroxide - Eye Dam. 1, H318; Skin Irrit. 2, H315 10-

Pro produkt Oxal NHL 3 historic je v BL uvedeno:

- **3.2 Chemická charakteristika: Směsi**
- **Výrobek obsahuje tyto nebezpečné látky:**

CAS: 1305-62-0

EINECS: 215-137-3

calcium dihydroxide - Eye Dam. 1, H318; Skin Irrit. 2, H315 10-<25%

Se zadavatelem bylo dohodnuto, že budou provedeny analýzy, které mohou potvrdit či vyvrátit přítomnost portlandského cementu.

2. Složení přirozeného hydraulického vápna a portlandského cementu

Přirozené hydraulické vápno (NHL) je pojivo, které se vyrábí pálením vápenců s příměsí jílu při teplotě okolo 1100 °C. Složení NHL obsahuje volný oxid vápenatý a slínkové minerály, zejména $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A). Tvrdnutí tohoto typu vápna probíhá hydratací slínkových minerálů, která vede ke vzniku hydratovaných křemičitanů a hlinitanů vápenatých. Přítomný volný CaO nejprve hydratuje na $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a tento karbonátuje za vzniku uhličitanu vápenatého. Od poměru hydraulických složek a volného CaO se pak odvíjejí mechanické i jiné vlastnosti vápna.

Portlandský cement se vyrábí pálením vápenců s obsahem jílu při teplotě 1470 °C. Obsahuje čtyři základní slínkové minerály o složení $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF). Hydratací cementu vznikají reakční produkty – hydratované křemičitany a hlinitany vápenaté, hydroxid vápenatý a ettringit. Portlandský

cement se liší od přirozeného hydraulického vápna přítomností slínkového minerálu C_3S , který není v hydraulickém vápně přítomen a absencí volného vápna nad 1 %.

2. Metodika zkoušek

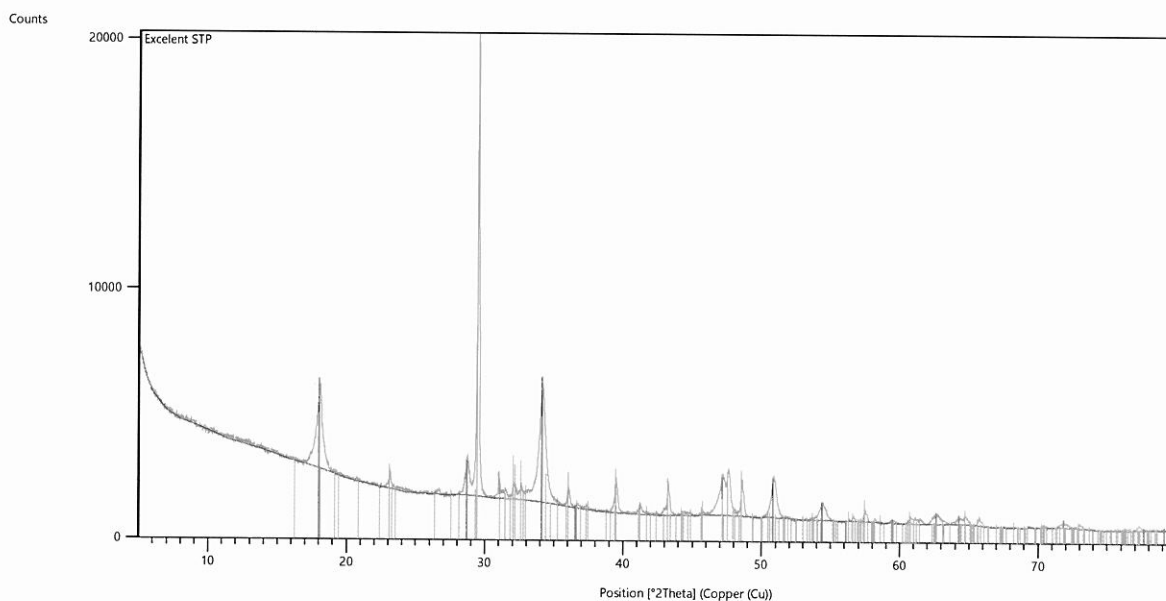
Pro identifikaci minerálů přítomných v suché maltové směsi byla provedena rentgenová difrakční analýza (RTG difrakce). RTG difrakční analýza je založena na interferenci rentgenového záření na krystalické mřížce látky. Stavební částice mřížky jsou umístěny v rovnoběžných rovinách, které jsou od sebe vzdáleny o tzv. mezimřížkovou vzdálenost (d). Na těchto rovinách dochází k interferenci dopadajícího RTG záření v závislosti na úhlu dopadu záření. Interference záření se projeví nárůstem jeho intenzity (I). Hodnoty d a I jsou charakteristické pro každou krystalickou látku. Identifikace přítomných krystalických fází se provádí porovnáním stanovených hodnot, s hodnotami uvedenými v mineralogické databázi.

Suché maltové směsi byly smíchány s vodou a ponechány v laboratorních podmínkách (teplota 21 ± 1 °C a R. H. 50 ± 5 %) po dobu 28 dnů. Následně byl vzorek ztvrdlé malty rozdrcen, pomlet na achátovém mlýně a podroben termické analýze.

Termickou analýzou byly sledovány úbytky hmotností, doprovázející rozklad přítomných sloučenin. Z tvaru termogravimetrické (TG) křivky a úbytků hmotnosti lze vypočítat přibližné složení studovaného vzorku.

3. RTG difrakční analýza

- Exzellent STP historic

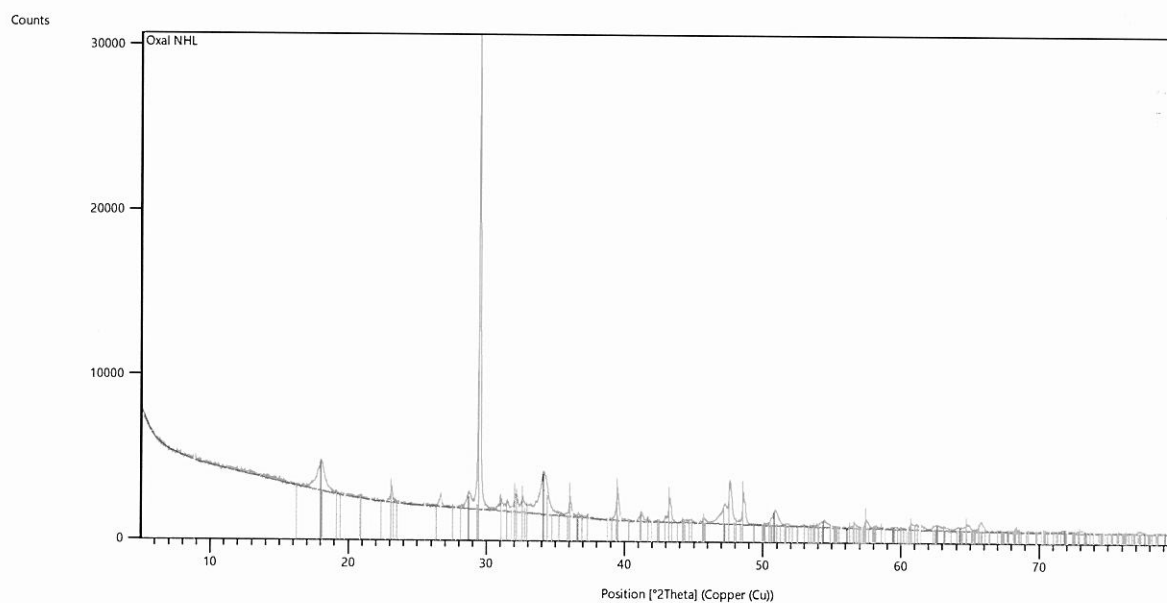


Obr. 1 Záznam RTG difrakční analýzy malty Exzellent STP historic

Tab. 1 Krystalické složky v suché maltě Exzellent STP historic

Display Color	Mineral Name	Chemical Formula
Modrá	Portlandite	$Ca(OH)_2$
Růžová	Calcite	$CaCO_3$
Zelená	Larnite	Ca_2O_4Si

- Oxal NHL 3 historic

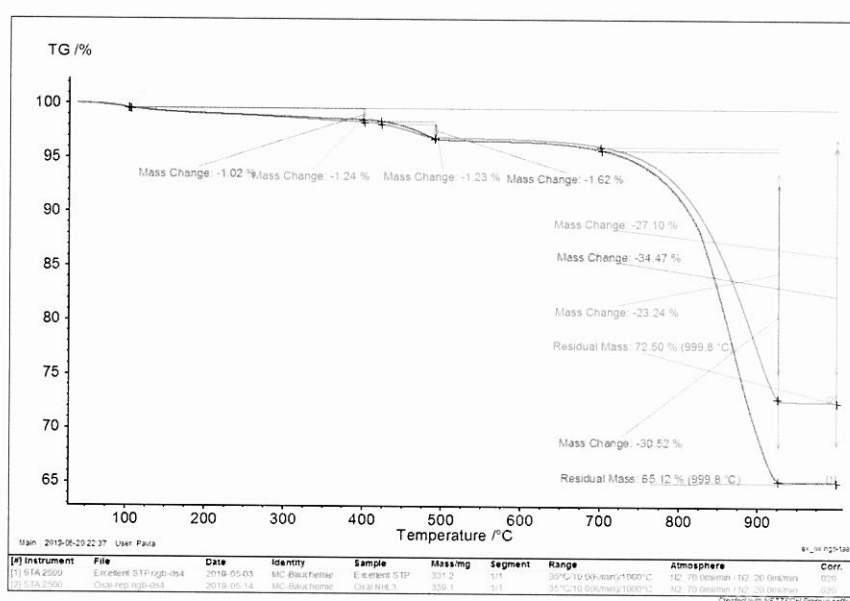


Obr. 2 Záznam RTG difrakční analýzy malty Oxal NHL3 historic

Tab. 2 Krystalické složky v suché maltě Oxal NHL3 historic

Display Color	Mineral Name	Chemical Formula
Zelená	Larnite	$\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$
Modrá	Portlandite, syn	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Růžová	Calcite	CaCO_3
Červená	Quartz, syn	SiO_2
Žlutá	Muscovite	$\text{KA}_{12}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

4. Termická analýza



Obr. 3 Záznam termogravimetrických křivek

Tab. 3 Termogravimetrická analýza

Malta	H ₂ O 105-400 °C [%]	Hydraulické složky [%]	H ₂ O 450-500 °C [%]	Ca(OH) ₂ [%]	CO ₂ 700-900 °C [%]	CaCO ₃ [%]	Zbytek [%]
Excellent	1,0	5	1,6	6,6	30,5	69,4	65,2
Oxal	1,2	6	1,2	5,1	23,2	52,8	72,5

5. Diskuse výsledků

RTG difrakční analýza ukázala, že v maltě Exzellent STP historic je přítomen kalcit (CaCO_3), portlandit (Ca(OH)_2) a larnit ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$, tj. C_2S). Larnit je běžnou součástí přirozeného hydraulického vápna i románského cementu (vysoce hydraulické vápno bez obsahu C_3S). Ve vzorku nebyl nalezen slínkový minerál C_3S , který charakterizuje portlandský cement.

TG analýzou byl zjištěn úbytek hmotnosti v rozmezí teplot 105 až 400 °C, který odpovídá rozkladu produktů hydratace hydraulických složek (hydratovaných křemičitanů a hlinitanů vápenatých). Uvolněné množství vody velmi přibližně odpovídá obsahu cca 5 % hydraulického pojiva v maltě. Výsledek je přibližný z důvodu tepelného rozkladu více sloučenin, přítomných ve ztvrdlém pojivu. Úbytek hmotnosti mezi teplotami 400 až 450 °C odpovídá rozkladu Ca(OH)_2 , který je postupně karbonátován. V rozmezí teplot 700 až 900 °C se rozkládá CaCO_3 , kdy se uvolňuje oxid uhličitý. Obsah CaCO_3 neodpovídá pouze karbonátovanému volnému vápnu, ale i rozkladu přítomného vápence, který je v maltě přítomen jako kamenivo. Tvar TG křivky neodpovídá přítomnosti portlandského cementu.

RTG difrakční analýza suché maltové směsi Oxal NHL3 historic ukázala na přítomnost kalcitu (CaCO_3), portlanditu (Ca(OH)_2), larnitu ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$, tj. C_2S), křemene (SiO_2) a muskovitu ($\text{KA}_{12}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$). Ani v tomto vzorku nebyl identifikován slínkový minerál C_3S , který je významnou a charakteristickou složkou portlandského cementu. Ve vzorku nebyl nalezen slínkový minerál C_3S , který charakterizuje portlandský cement. V maltě byl zjištěn také křemen a muskovit.

TG analýza ukázala úbytek hmotnosti v rozmezí teplot 105 až 400 °C, který odpovídá rozkladu produktů hydratace hydraulických složek (hydratovaných křemičitanů a hlinitanů vápenatých). Uvolněné množství vody odpovídá přibližně 6% obsahu hydraulického pojiva v maltě. Výsledek je přibližný z důvodu tepelného rozkladu více sloučenin, přítomných ve ztvrdlém pojivu. Úbytek hmotnosti mezi teplotami 400 až 450 °C odpovídá rozkladu Ca(OH)_2 , který je postupně karbonátován. V rozmezí teplot 700 až 900 °C se rozkládá CaCO_3 , kdy se uvolňuje oxid uhličitý. Obsah CaCO_3 neodpovídá pouze karbonátovanému volnému vápnu, ale i rozkladu přítomného vápence, který je v maltě přítomen jako kamenivo. Tvar TG křivky neodpovídá přítomnosti portlandského cementu.

Malta Oxal NHL3 historic obsahuje křemen a muskovit, jak bylo zjištěno RFG difrakční analýzou, což se projevilo na vyšší hmotnosti zbytku po zahřívání, v porovnání s maltou Exzellent STP historic, a to o 7 %. Je tedy předpoklad, že malou část kameniva tvoří jiný, než vápencový druh kameniva.

6. Závěr

Na základě dosažených výsledků laboratorních analýz, RTG difrakční analýzy suché malty a termické analýzy ztvrdlé malty lze konstatovat, že dodané vzorky malt, Exzellent STP historic a Oxal NHL3 historic **neobsahují portlandský cement**.