



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV CHEMIE

INSTITUTE OF CHEMISTRY

**REOLOGICKÉ VLASTNOSTI CEMENTOVÝCH PAST
S PŘÍDAVKEM AMORFNÍHO SiO₂**

REOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT PASTES MODIFIED BY AMORPHOUS SiO₂

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

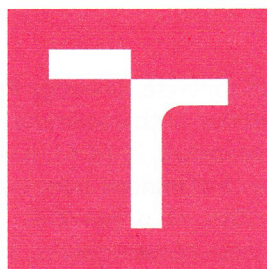
Bc. Štěpán Zimmermann

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. MARTIN VYŠVAŘIL, Ph.D.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

STUDIJNÍ PROGRAM	N3607 Stavební inženýrství
TYP STUDIJNÍHO PROGRAMU	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
STUDIJNÍ OBOR	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
PRACOVISŤE	Ústav chemie

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

DIPLOMANT	Bc. Štěpán Zimmermann
NÁZEV	Reologické vlastnosti cementových past s přídavkem amorfního SiO ₂
VEDOUCÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE	Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.
DATUM ZADÁNÍ	31. 3. 2016
DATUM ODEVZDÁNÍ	13. 1. 2017

V Brně dne 31. 3. 2016

doc. Ing. Jitka Malá, Ph.D.

Vedoucí ústavu



prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA

Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

Banfill, P.F.G. Rheology of fresh cement and concrete. Rheology Reviews, 2006, p. 61–130.
Pedrajas, C., Rahhal, V., Talero, R. Determination of characteristic rheological parameters in Portland cement pastes. Construction and Building Materials, 2014, 51, p. 484–491.
Ferraris, Ch.F., Obla, K.H., Hill, R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. Cement and Concrete Research, 2001, 31, p. 245–255.
Baldino, N. et al. Rheological behaviour of fresh cement pastes: Influence of synthetic zeolites, limestone and silica fume. Cement and Concrete Research, 2014, 63, p. 38–45.
Cyr, M., Legrand, C., Mouret, M. Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives. Cement and Concrete Research. 2000, 30, p. 1477–1483.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ (ZADÁNÍ, CÍLE PRÁCE, POŽADOVANÉ VÝSTUPY)

S pomocí uvedené literatury proveďte literární rešerši v oblasti reologie cementových past s minerálními příměsmi. Zaměřte se zejména na ovlivnění reologických vlastností přídatkem příměsí s vyšším obsahem amorfního SiO₂. Uveďte základní reologické parametry popisující chování cementových past v čerstvém stavu.

V experimentální části proveďte reologické vlastnosti cementových past s pucolánovými příměsmi s vysokým obsahem amorfního oxidu křemičitého (křemelina, mikrosilika, mleté sklo) nahrazujícími částečně portlandský cement. Ověřte vliv obsahu příměsí na reologické vlastnosti past při stejném vodním součiniteli. V případě vysokého požadavku příměsí na množství záměsové vody, použijte účinný plastifikátor.

Vyhodnoťte reologické vlastnosti past s příměsmi v závislosti na jejich koncentraci a roli plastifikátorů ve směsi.

Výsledky graficky porovnejte a patřičně zhodnoťte. Diplomovou práci zpracujte v rozsahu 60 až 80 stran.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ/DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.

Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Předmětem diplomové práce jsou reologické vlastnosti cementových past s přídavkem amorfního oxidu křemičitého. Jsou uvedeny základní reologické parametry, které popisují chování cementových past v čerstvém stavu. V práci jsou také uvedeny reologické zkoušky včetně principu měření a způsobu vyhodnocení. Vliv minerálních příměsí s vysokým obsahem amorfního SiO_2 je shrnut z dostupných vědeckých článků. V experimentální části je zkoumán vliv příměsí s vysokým obsahem amorfního SiO_2 na reologické vlastnosti čerstvých cementových past. Byla testována náhrada až 10 % hmotnosti cementu v cementových pastách minerálními příměsemi o rozdílném chemickém složení, granulometrii a pucolánové aktivitě. Měřením toku byla zjišťována mez toku, viskozita a tokový index. Stabilita cementových past byla zkoumána oscilačním měřením. Pro doplnění chování past v čerstvém stavu byla stanovena kalorimetrie. Výsledky zkoušek byly porovnány s hodnotami stanovenými u referenčních vzorků a byl srovnán vliv jednotlivých příměsí.

KLÍČOVÁ SLOVA

Reologie, mez toku, oscilace, viskozita, cementová pasta, amorfní SiO_2 , křemelina, kalorimetrie, portlandský cement

ABSTRACT

The subject of this thesis are the rheological properties of cement paste with the addition of amorphous silicon dioxide. The basic rheological parameters are that describe the behavior of cement pastes in the fresh state. The work also included rheological tests including measurement principle and method of evaluation. Effect of mineral admixtures with high content of amorphous SiO_2 is summarized the available scientific articles. In the experimental part, the effects of impurities with a high content of amorphous SiO_2 on the rheological properties of fresh cement paste. It was tested by substitution of up to 10 % by weight of cement in the cement pastes mineral admixtures of different chemical composition, particle size and pozzolanic activity. Flow measurement was measured yield value, viscosity, and flow index. The stability of cement pastes was investigated oscillatory measurements. To complement the behavior pastes in the fresh state was determined by calorimetry. Test results were compared with those determined by reference samples and compared the effect of various ingredients.

KEYWORDS

Rheology, Yield stress, Oscillation, Viscosity, Cement paste, Amorphous SiO_2 , Diatomite, Calorimetry, Portland cement

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Štěpán Zimmermann *Reologické vlastnosti cementových past s přídavkem amorfního SiO₂*. Brno, 2016. 82 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 13. 1. 2017

Bc. Štěpán Zimmermann
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji panu Mgr. Martinu Vyšvařilovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, ochotu a čas, který mi věnoval při konzultacích mé diplomové práce.

Obsah

Úvod	10
A. Teoretická část	11
A.1 Reologie	12
A.2 Sledované reologické parametry	12
A.2.1 Mez toku	13
A.2.2 Dynamická viskozita	15
A.2.3 Tokový index	15
A.2.4 Dynamické moduly	16
A.2.5 Matematické modely	17
A.3 Druhy reologických měření	18
A.3.1 Rotační reometr	19
A.3.2 Měřicí geometrie	20
A.3.3 Měření toku	21
A.3.4 Oscilační měření – amplitudová modulace	22
A.3.5 Oscilační měření – časová modulace	23
A.3.6 Chyby měření	23
A.4 Reologie cementových past	24
A.4.1 Vliv superplastifikační přísady na reologické vlastnosti cementových past	25
A.4.2 Vliv minerální příměsi s vysokým podílem amorfního SiO ₂ na reologické vlastnosti cementových past	26
A.5 Křemelina	28
B. Experimentální část	29
B.1 Použité suroviny	30
B.1.1 Cement – CEM I 42,5 R Radotín	30
B.1.2 Superplastifikační přísada – RHEOBUILD 1000	30
B.1.3 Křemelina – ENORANDALL 3 (E3)	31
B.1.4 Křemelina – ENORANDALL 7 (E7)	33
B.1.5 Křemelina filtrační Borovany (KB)	34
B.1.6 Silika VP4 a mleté laboratorní sklo	36
B.2 Použité zkušební přístroje	36

B.2.1	Rotační reometr	36
B.2.2	Izotermický kalorimetr	38
B.3	Příprava a složení vzorku	39
B.4	Použité zkušební metody	41
B.4.1	Upravená zkouška sednutím (a miniature slump test)	41
B.4.2	Měření toku	41
B.4.3	Oscilační měření – amplitudová modulace	43
B.4.4	Oscilační měření – časová modulace	44
B.4.5	Izotermická kalorimetrie	45
B.5	Výsledky a diskuze	45
B.5.1	Upravená zkouška sednutím (a miniature slump test)	45
B.5.2	Měření toku	48
B.5.3	Oscilační měření – amplitudová modulace	56
B.5.4	Izotermická kalorimetrie	58
Závěr		71
Seznam použitých zdrojů		74
Seznam použitých zkratk a chemických vzorců		78
Seznam tabulek		79
Seznam obrázků		80

Úvod

Tato diplomová práce se zabývá reologií, reologickými vlastnostmi, měřicími přístroji a zkušebními metodami se zaměřením na cementové pasty s přídavkem křemeliny.

Reologie je věda zabývající se tokem a deformací látek a má pro chování čerstvého betonu velký význam. Nová generace betonů má specifické vlastnosti, kterých je často dosaženo pomocí přísad a příměsí, a tyto vlastnosti jsou výrazně ovlivněny reologickými vlastnostmi čerstvých cementových past. Pochopení tokového chování betonu v čerstvém stavu lze nejlépe dosáhnout skrz dobré porozumění reologickému chování cementových past. Komplexní reologické vlastnosti cementových past jsou především ovlivněny vodním součinitelem, množstvím a typem superplastifikační přísady, vlastnostmi cementu a druhem přísady.

Jednou z přísad je i křemelina, která našla největší uplatnění jako filtrační médium v potravinářském průmyslu, při úpravě a čištění vody, pro filtraci olejů a v chemické průmyslu. Velký potenciál křemeliny je pro širší využití v dalších oblastech jako nanotechnologie a farmaceutický průmysl. Ve stavebnictví se využívá zejména její vysoký obsah amorfního SiO_2 , chemická odolnost, vysoká pórovitost a dobré tepelně izolační vlastnosti.

Experimentální část práce se zabývá vlivem křemeliny a superplastifikační přísady na reologické vlastnosti čerstvých cementových past. Testována je náhrada až 10 % hmotnosti cementu v cementových pastách 3 křemelinami o rozdílném chemickém složení, granulometrii a pucolánové aktivitě.

A. Teoretická část

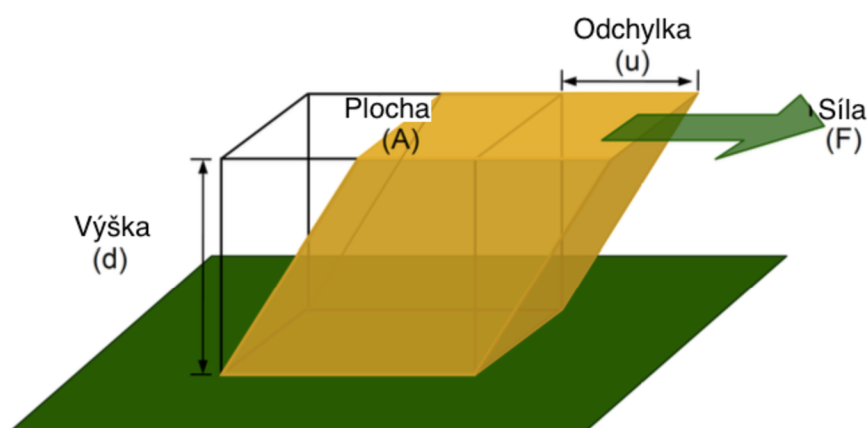
A.1 Reologie

Reologie je věda zabývající se tokem a deformací látek. Popisuje vztahy mezi napětím, deformací, gradientem rychlosti deformace a časem.

Reologie popisuje deformaci látky pod vlivem napětí. Látkou rozumíme pevné látky, kapaliny nebo plyny. Ideální pevné látky se deformují elasticky, to znamená, že energie nutná pro deformaci je vratná po odstranění napětí. Naopak ideální kapaliny, mezi které řadíme i plyny, se deformují nevratně a dochází k toku. Energie spotřebována pro deformaci je rozptýlena v kapalině ve formě tepla a pouhým odstraněním napětím ji nelze získat zpět. Látky, se kterými se běžně setkáváme, většinou nejsou ani ideální pevné látky ani ideální kapaliny. Reálné pevné látky se mohou také nevratně deformovat při působení určitého napětí a poté dochází k toku. Velmi málo reálných kapalin technického nebo praktického významu se blíží vlastnostmi ideální kapalině. Drtivá většina kapalin vykazuje reologické chování, které je řadí do oblasti mezi kapaliny a pevné látky, což znamená, že v různé míře vykazují elastické i viskózní chování, a proto jsou označovány jako viskoelastické. Pevné látky mohou být namáhány tahovým a smykovým napětím, zatímco voda může být namáhána pouze smykovým napětím. Tato klasifikace reologického chování látek spojená s jejich odezvou na aplikované napětí musí být dále rozšířena zavedením časové závislosti jakéhokoli procesu deformace. [1]

A.2 Sledované reologické parametry

Nejprve je potřeba představit základní proměnné, které zahrnuje měření reologických vlastností. Při praktickém studiu reologických vlastností látek dochází k namáhání vzorku smykem, z tohoto vycházejí proměnné smykové napětí, smyková deformace a gradient rychlosti deformace. Z těchto veličin lze odvodit všechny reologické parametry. Na obr. 1 je vyznačen princip měření a reakce vzorku na namáhání. [2]



Obr. 1 Princip měření reologie [2]

Síla F působící tangenciálně na plochu vzorku A , způsobuje smykové napětí mezi deskou a vzorkem, které vede k toku vzorku.

$$\text{smykové napětí} - \tau = \frac{F[N]}{A[m^2]} [Pa] \quad [2]$$

Pokud na vzorek působí síla dochází k jeho deformaci, která je vyjádřena posunutím vzorku v závislosti na výšce vzorku. V případě působení síly tangenciálně dochází ke smykové deformaci [2].

$$\text{smyková deformace} - \gamma = \frac{u[m]}{d[m]} [-] \quad [2]$$

Gradient rychlosti deformace neboli smyková rychlost je definován jako změna deformace v závislosti na změně času. Udává, jak je aplikována smyková deformace na vzorek [2].

$$\text{gradient rychlosti deformace} - \dot{\gamma} = \frac{d\gamma[-]}{dt[s]} [s^{-1}] \quad [2]$$

U vzorku mezi dvěma deskami dojde k deformaci nebo ke vzniku gradientu rychlosti deformace v závislosti na velikosti aplikovaného smykového napětí. Z těchto parametrů lze vypočítat viskozitu η a komplexní modul G^* [2].

A.2.1 Mez toku

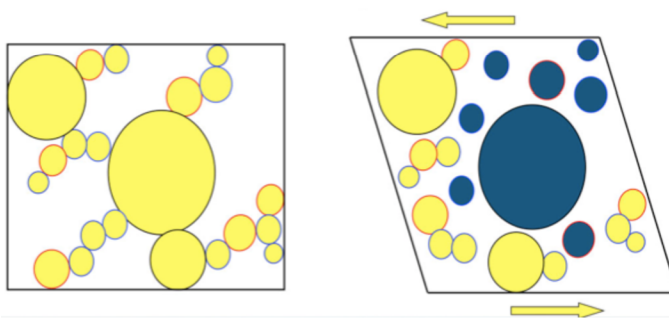
Mnoho látek, jako jsou například polymery, povrchově aktivní látky, emulze, pasty atd. netečou, dokud aplikované napětí nepřesáhne určitou kritickou hodnotu, známou jako mez toku. Mez toku je proto definována jako napětí, které musí být aplikováno na vzorek před tím, než začne téct. Pod mez

toku se vzorek deformuje elasticky, nad mezí toku se vzorek chová jako kapalina. [3]

Pokud je viskoelastická kapalina namáhána smykem při nízkých smykových rychlostech a pod jeho kritickou hodnotou, je systém vystaven mechanickému zpevnění. Toto chování je pro viskoelastické kapaliny charakteristické jako u pevných látek a je to výsledek elastické deformace ve smykové oblasti. Pokud se tyto elastické látky přiblíží kritickému napětí, jejich struktura se začíná hroutit a způsobuje pseudoplastické chování, které je následováno tečením. Napětí, při kterém dojde k rozpadu struktury, je mezí toku a související deformaci lze označit jako mezí deformace. [3]

Důležité je, že materiál s mezí toku má nekonečnou hodnotu viskozity při nulové smykové rychlosti. Zpracování betonu probíhá převážně při poměrně nízkých smykových rychlostech. Z toho vyplývá, že viskozita je z velké části zastíněna mezí toku. V důsledku nízkých smykových rychlostí je schopnost daného betonu k vyplnění daného bednění z velké části určena jeho mezí toku. Mezí toku je proto velmi důležitý parametr při zpracování betonu. [3]

Stanovení smykového napětí při mezi toku jako materiálové charakteristiky může být obtížné, protože naměřená hodnota může být do značné míry závislá na použité měřicí technice a podmínkách zkoušky. V důsledku toho neexistuje univerzální metoda pro stanovení meze toku a existuje celá řada postupů, které nacházejí využití v různých odvětvích a zařízeních. [3]



Obr. 2 Vlevo: cementová pasta v klidu; vpravo: porušení struktury na mezi toku [4]

A.2.2 Dynamická viskozita

Dynamická viskozita je fyzikální veličina, která udává poměr mezi smykovým napětím a změnou smykové rychlosti v závislosti na vzdálenosti mezi sousedními vrstvami proudící kapaliny. Jedná se o veličinu, která charakterizuje míru vnitřního odporu vůči toku kapalinu [5].

Viskozita vychází z Newtonovy rovnice pro ideální kapalinu a nelze ji měřit, ale je nutné ji spočítat. Jednotkou dynamické viskozity je Pa·s [6].

$$\text{Newtonovská kapalina} - \tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

$$\text{Viskozita} - \eta = \frac{\tau[\text{Pa}]}{\dot{\gamma}[\text{s}^{-1}]}$$

η – dynamická viskozita; τ – smykové napětí; $\dot{\gamma}$ – smyková rychlost

Pokud neuvažujeme ideální kapalinu není viskozita konstantní a závisí na smykové rychlosti, což je vidět na obr. 2. Viskozita je ovšem závislá i na fyzikálně-chemických parametrech, teplotě, tlaku, času a historii vzorku. Historií vzorku se rozumí míchání před zkouškou, během transportu a aplikace vzorku nebo deformace během aplikace a nastavení měřící geometrie [6].

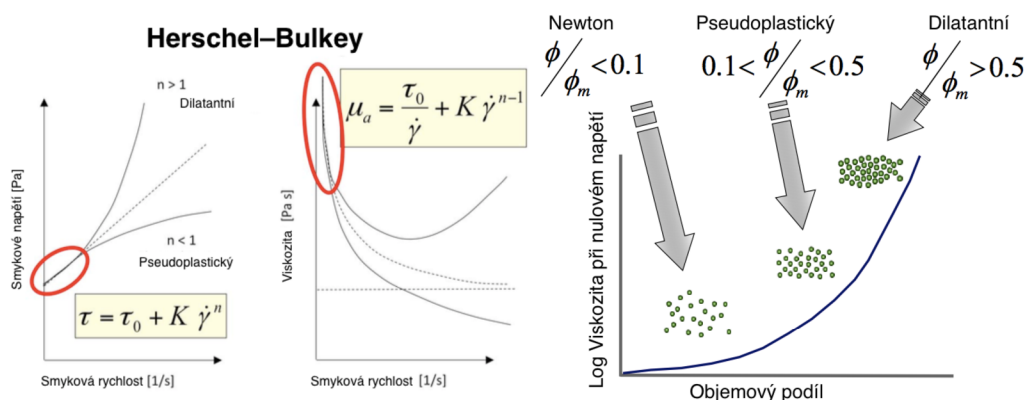
A.2.3 Tokový index

Z matematického modelu Herschel-Bulkley – $\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$ lze vyjádřit exponent „n“ (tokový index), jehož hodnota vypovídá o chování látky pod napětím. Pokud je hodnota $n < 1$ látka vykazuje pseudoplastické (shear thinning) chování, v opačném případě, kdy $n > 1$ se látka chová dilatantně (shear thickening) [7].

Pseudoplastické chování lze pozorovat také na změně viskozity v závislosti na gradientu rychlosti deformace. U pseudoplasticity dochází ke snižování viskozity se zvyšujícím se gradientem rychlosti deformace [8].

Opakem k pseudoplastickému chování je chování dilatantní, u kterého se zvyšujícím se gradientem rychlosti deformace viskozita zvyšuje. V některých případech se jedná o husté suspenze pevných částic v kapalině, u kterých se vyvinou větší rozestupy mezi částicemi během míchání. Dilatantní chování často vyplývá z materiálové nestability a strukturní změny nebo z oddělení fází.

Na obr. 3 je zobrazen vliv tokového indexu na průběh tokové a viskozitní křivky [8].



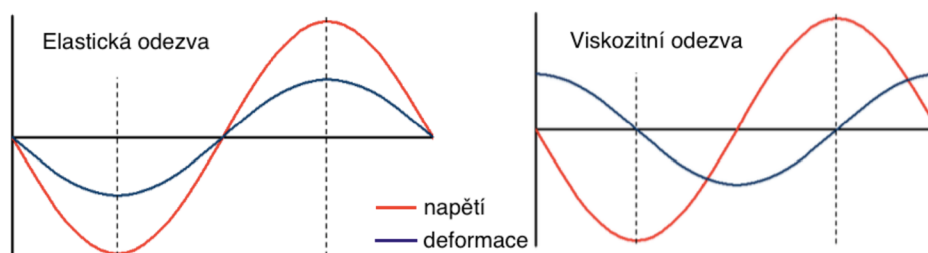
Obr. 3 Vlevo: Vliv tokového indexu na průběh tokové a viskozitní křivky [4]; vpravo: vliv objemu částic na chování suspenze a viskozitu [2]

A.2.4 Dynamické moduly

Oscilačním testem měříme komplexní modul G^* , který vyjadřuje tuhost materiálu. Čím větší hodnotu komplexního modulu naměříme, tím tužší materiál je. Vychází z Hookova zákona a závisí na tom, jak moc se vzorek vychýlí při působení síly. Jedná se o závislost deformace na smykovém napětí, která je vidět i v rovnici komplexního modulu [9] [10].

$$\text{Komplexní modul } G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\text{smykové napětí [Pa]}}{\text{deformace [-]}} \quad [9]$$

Dalším měřitelným parametrem oscilačních testů je fázový úhel δ . Různé materiály mají odlišný fázový úhel/posun mezi vstupním a měřeným sinusovým signálem. Jeho velikost poukazuje na charakter látky. Při fázovém úhlu 0° se materiál chová jako čistě elastická (pevná) látka, napětí a deformace nejsou fázově posunuty. Při úhlu 90° se materiál chová jako čistě viskózní látka (kapalina), napětí a deformace jsou o čtvrt fáze posunuty [9] [10].



Obr. 4 Fázový posun mezi vstupním napětím a měřenou deformací [10]

Jelikož čistě elastické nebo viskózní chování jsou spíše teoretické stavy látek, pak většinu látek lze tedy popsat jako viskoelastické. Viskoelastické látky přecházejí s určitým napětím z elastického chování do viskózního. Přechod lze velmi jednoduše vyjádřit ztrátovým faktorem, který nabývá hodnoty 1, právě tehdy, když se vyrovnají hodnoty elastického a ztrátového modulu. Jestliže je ztrátový faktor menší než 1, pak látka vykazuje elastické chování. Při hodnotě větší než 1 se látka chová jako viskózní. Z komplexního modulu zjistíme tuhost pevné látky nebo viskozitu v případě kapalin a ztrátový faktor nám udává, jestli se jedná o pevnou látku nebo kapalinu [9] [10].

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad \tan \delta = \frac{G''[Pa]}{G'[Pa]} \quad [9]$$

G'' – ztrátový modul; G' – elastický modul; $\tan \delta$ – ztrátový faktor; i
– imaginární jednotka ($i^2 = -1$)

A.2.5 Matematické modely

Pro popis a vyhodnocení tokových křivek existuje mnoho matematických modelů. Základním modelem je rovnice Newtonovy ideální kapaliny. Ostatní rovnice, které vycházejí z Newtonovy rovnice popisují tzv. nenewtonovské kapaliny. Mezi základní modely používané pro vyhodnocení tokových křivek cementových past patří Binghamova rovnice a Herschel–Bulkleyova rovnice.

$$\text{Newtonova rovnice} - \tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad [6]$$

$$\text{Bingham} - \tau = \tau_0 + \eta_B \cdot \dot{\gamma} \quad [3]$$

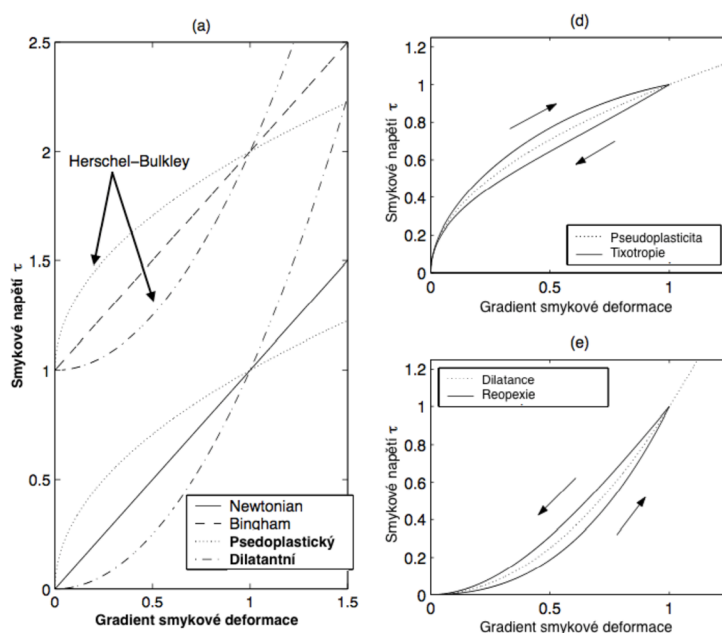
$$\text{Herschel} - \text{Bulkley} - \tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad [6]$$

τ – smykové napětí; η – dynamická viskozita; $\dot{\gamma}$ – gradient rychlosti deformace;
 τ_0 – mez toku; η_B – plastická viskozita; K – koeficient konzistence

Dynamická viskozita Newtonovy ideální kapaliny je závislá pouze na změně tlaku nebo teploty. Za konstantních teplotních a tlakových podmínek je viskozita ideální kapaliny konstantní, stejně jako poměr mezi smykovým napětím a gradientem rychlosti deformace. Viskozita je nezávislá na hodnotě gradientu rychlosti deformace. Příkladem ideální kapaliny je např. voda, silikonové oleje nebo vzduch a jiné plyny [11] [12].

Binghamův model charakterizuje plastické tekutiny, které se pod mezí toku chovají jako pevné látky. Po překročení meze toku vykazují lineární chování smykového napětí i gradientu rychlosti deformace. Plastická viskozita rapidně klesá z nekonečné hodnoty při dosažení meze toku, ale po překročení meze toku již vykazuje lineární závislost na gradientu rychlosti deformace [8] [11] [12].

Herschel-Bulkley model je zjednodušený model nenewtonovské kapaliny, ve kterém je smykové napětí, představující tok, závislé na gradientu rychlosti deformace složitou nelineární křivkou. Průběh křivky je ovlivněn koeficientem konzistence, mezí toku a tokovým indexem. Od Binghamova modelu se odlišuje právě tokovým indexem, který nám udává, jestli kapalina vykazuje pseudoplastické nebo dilatantní chování [4] [12] [13].



Obr. 5 Graficky znázorněné reologické modely [13]

A.3 Druhy reologických měření

Rozdělení reologických zkoušek vychází z definice reologie jako vědy, která se zabývá tokem a deformací látek. Zkoušky tedy dělíme podle toho, co u vzorku sledujeme, jestli tok nebo deformaci. Při sledování toku nás zajímá viskozita měřené látky a měřením zjišťujeme chování při zpracování látky a mezí toku. V případě sledování smykové deformace nám měření udává

viskoelastické vlastnosti látky, tedy jak se látka chová, než dojde k toku látky a lze i předpovědět vlastnosti látky, jako je například její stabilita [2].

Důležitá je u reologických zkoušek i volba měřící geometrie, jelikož ne každá geometrie je vhodná pro daný typ měření. Volba geometrie ale především závisí na charakteru měřené látky. S geometrií souvisí i reometr, který musí splňovat požadované vstupní parametry u zkoušek, ovšem většina moderních reometrů umožňuje velmi variabilní nastavení a velký rozsah měřených parametrů.

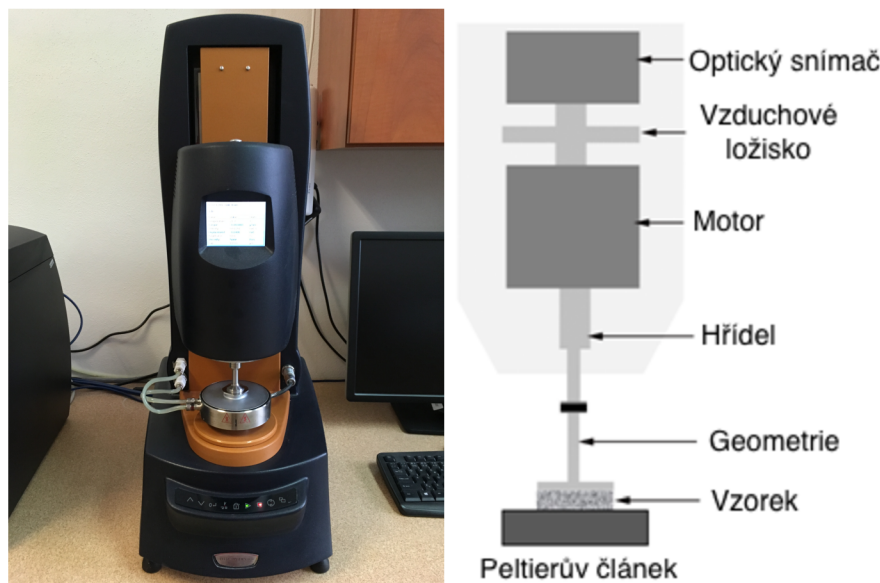
A.3.1 Rotační reometr

Pro stanovení reologických vlastností cementových past se nejčastěji používají rotační reometry. Existují dva typy reometrů: s řízenou deformací (strain-controlled) a s řízeným napětím (stress-controlled), které se liší konstrukčním řešením [14] [15].

V reometru s řízenou deformací je vzorek umístěn mezi dvěma deskami. Deformace se aplikuje přes spodní desku s motorem s přímým pohonem, odezva vzorku určuje, kolik točivého momentu (napětí) se přenáší přes horní desku do převodníku. Deformaci lze aplikovat použitím sinusové oscilace nebo konstantní smykovou rychlostí. U tohoto konstrukčního řešení je rychlost deformace nezávislá a napětí závislá proměnná. Motor a převodník jsou u tohoto reometru odděleny [14] [15].

U reometru s řízeným napětím je vzorek také umístěn mezi dvěma deskami, ale točivý moment (napětí) zajišťuje bezkontaktní indukční motor, který snižuje ztráty třením. Na rozdíl od předchozího typu jsou motor i převodník na jedné hřídeli reometru, na kterou je upevněna horní deska. Spodní deska je pevná. Toto konstrukční řešení umožňuje aplikovat točivý moment buď ke kontrole napětí na požadované úrovni nebo řízení deformace na požadovanou hodnotu. Kroutící moment nebo napětí jsou nezávislé proměnné [14] [15].

V experimentální části práce byl použit rotační reometr s řízeným napětím. Jeho schéma včetně popisu důležitých mechanických částí je zobrazeno na obr. 6.



Obr. 6 Vlevo: rotační reometr Discovery HR-1; vpravo: schéma rotačního reometru [15]

A.3.2 Měřící geometrie

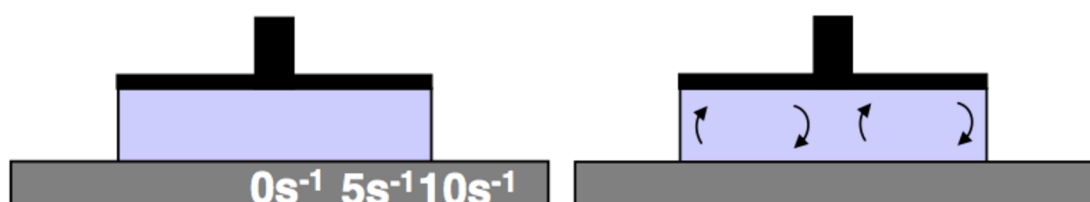
Volba geometrie závisí na materiálu, který chceme měřit a na typu zkoušky. Všechny měřící geometrie dovolují aplikovat na vzorek smykové síly a deformace. Geometrie se skládá z měřícího senzoru a protilehlé stabilní části. Mezi základní geometrie patří: deska–deska, kužel–deska a koaxiální válce (válec–válec). Existují i speciální měřící geometrie např. nádoba s lopatkovým senzorem nebo základní geometrie se zdrsňeným povrchem [2] [6].

Pro experiment byla použita geometrie deska–deska. Obě desky mají kruhový průřez o stejném průměru a jsou vyrobeny z oceli. Používají se pro měření vzorků s vysokou viskozitou, past a vzorků s částicemi většími než 30 μm . Obvykle se používá pro oscilační měření a měření s vysokým gradientem rychlosti deformace u malých mezer [2].

Tabulka 1: Výhody a nevýhody geometrie deska–deska [2]

Výhody	Nevýhody
Jednoduché čištění	Rozdílná smyková rychlost v závislosti na vzdálenosti od středu desky
Lehce nastavitelná mezera	Odpařování kapaliny ze vzorku
Variabilita velikosti mezery	Přesnost plnění
Malý objem vzorku	Turbulence při větší tloušťce mezery
--	Proklouznutí po povrchu vzorku

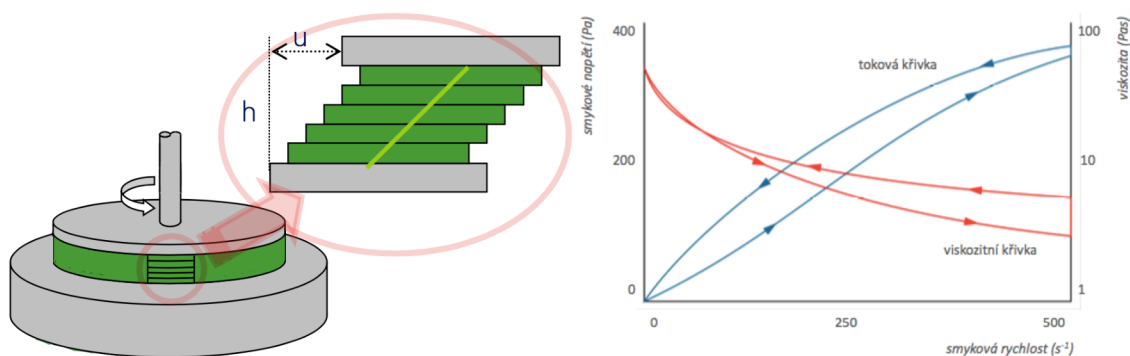
Na obr. 7 vlevo je zobrazeno rozložení smykové rychlosti ve vzorku, vpravo je zobrazeno nežádoucí turbulentní proudění, ke kterému může docházet u větších mezer a lze jej eliminovat zmenšením mezery [2].



Obr. 7 Schéma geometrie deska–deska [2]

A.3.3 Měření toku

Měření toku je důležité vzhledem ke zpracování a aplikaci materiálu. Pomocí tohoto testu můžeme simulovat chování materiálu během zpracování nebo aplikace. Základním parametrem pro měření je hodnota maximálního gradientu rychlosti deformace, kterého se má dosáhnout během testu. Tato hodnota závisí na tom, jaký proces chceme měřením toku simulovat. Měření spočívá ve zvyšování gradientu rychlosti deformace z klidového stavu až na požadovanou maximální hodnotu a následném snižování gradientu zpět až do klidového stavu. Dostaneme tedy stoupající a klesající křivku, které svojí vzájemnou polohou tvoří tzv. hysterezní křivku. Výsledek měření toku můžeme vyjádřit tokovou nebo viskozitní křivkou. Jedná se o závislost smykového napětí nebo viskozity na gradientu rychlosti deformace. Další parametr, který lze tímto měřením toku zjistit je mez toku, která se určuje z klesající křivky. K analýze křivek se využívají matematické modely, u cementových past nejčastěji Binghamův a Herschel–Bulkley model [1] [2] [6].

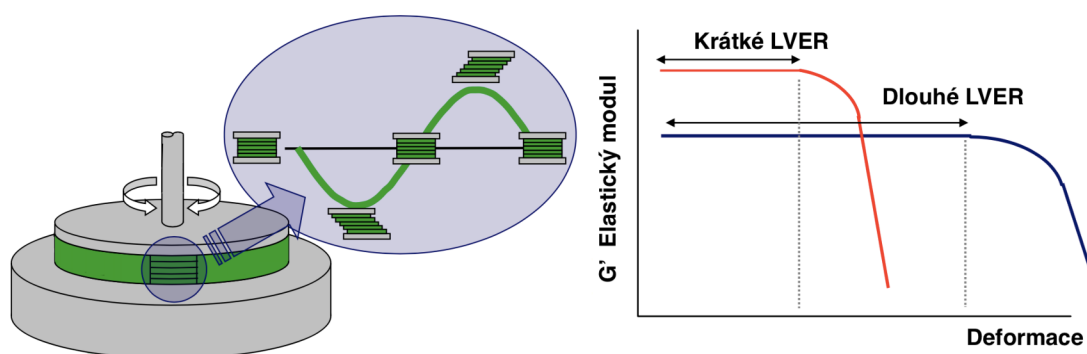


Obr. 8 Vlevo: Princip měření tokových křivek; vpravo: ukázka tokové a viskozitní křivky [2] [6]

A.3.4 Oscilační měření – amplitudová modulace

Na rozdíl od měření toku, kdy se geometrie otáčí stejným směrem, u oscilačního měření se otáčí tam a zpět. V případě amplitudové modulace je frekvence otáčení konstantní a mění se amplituda. Nejčastěji je aplikován sinusový signál, jak je vidět na obr. 9 vlevo. Amplitudová modulace se používá k určení lineární viskoelastické oblasti LVER, respektive kritické hodnoty deformace. Oba parametry vyjadřují mechanickou stabilitu směsi. Čím delší je LVER, tím stabilnější suspenzi vyjadřuje. Z délky LVER lze spočítat kolik energie je potřeba k porušení struktury suspenze. Sledovanými parametry jsou elastický modul, ztrátový modul a fázový úhel [9] [10].

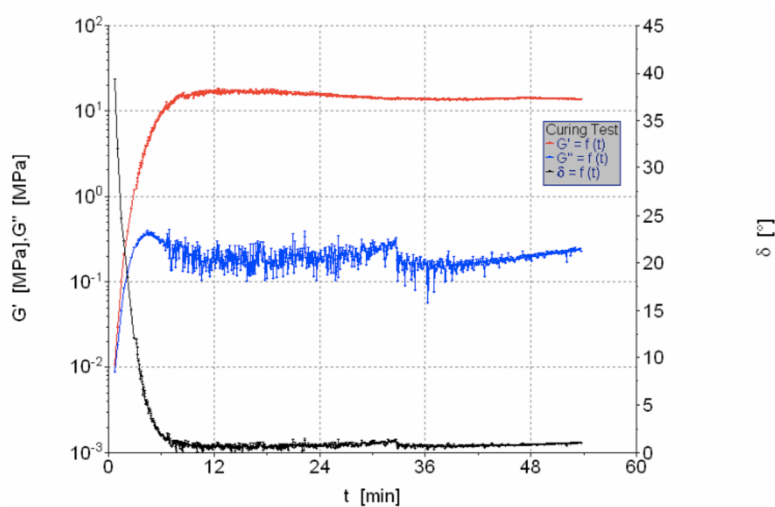
Pro jiné oscilační testy je nutné nejprve stanovit délku LVER, respektive kritickou hodnotu deformace, aby nedocházelo k degradaci struktury suspenze při jiných testech. Důvod je, že oscilační měření se používají jako nedestruktivní zkoušky, a tak jejich měření probíhají právě v LVER [9] [10].



Obr. 9 Vlevo: princip oscilačních měření; vpravo: ukázka vyhodnocení LVER [10]

A.3.5 Oscilační měření – časová modulace

Časová modulace oscilačního měření se využívá ke sledování změn ve vzorku v závislosti na čase (tuhnutí, vytvrzování, vysychání, obnovení struktury atd.). Pro měření je důležitá délka LVER, respektive kritická hodnota deformace, protože je nutné, aby měřením nedocházelo k degradaci struktury suspenze. Pro časovou modulaci je charakteristická konstantní hodnota frekvence, amplitudy, deformace a teploty. Jedná se tedy o konstantní měření, které sleduje změny ve vzorku v závislosti na čase [9].



Obr. 10 Ukázka průběhu tuhnutí cementu [9]

A.3.6 Chyby měření

Reologické zkoušky jsou velmi citlivé na jakékoliv odlišnosti nebo změny při měření. Jako u jiných měření i v případě reologických měření může být měření zatíženo chybou. Zdrojem chyb může být reometr, manipulace se vzorkem nebo vzorek samotný [6].

Reometr může do měření vnášet chyby, které souvisí s konstrukcí reometru, a nejsme schopni je příliš ovlivnit. Jedná se především o nepřesnost měření zkoumaných nebo aplikovaných veličin, jako je smykové napětí nebo gradient rychlosti deformace, případně deformace, točivý moment atd. Tyto chyby nejsou zásadní, ale každý reometr je jinak přesný a výsledky mohou být v porovnání odlišné [6].

Další chyby mohou být vnášeny do měření při manipulaci se vzorkem. Do této kategorie chyb řadíme výběr měřicí geometrie, který může mít velmi zásadní vliv na výsledky při zvolení nevhodné měřicí geometrie. S měřicí geometrií souvisí volba druhu testu a jeho definice. Špatný druh testu nebo jeho špatné nastavení může také výrazně ovlivnit výsledky testu. Vliv na výsledky měření má i historie vzorku, která odráží manipulaci se vzorkem před měřením včetně míchacího cyklu. Důležitým faktorem může být i dávkování vzorku, jelikož množství vzorku přímo ovlivňuje měřené parametry [6].

Vzorek nebo látka, která je měřena může také výrazně ovlivnit výsledky. Důležité je především, aby během testu nedocházelo k chemickým reakcím ve vzorku. Nežádoucí je i zachycený vzduch ve vzorku, segregace částí a další změny, které by mohly mít výrazný vliv na výsledky. Ovlivnit výsledky může i chemické a mineralogické složení vzorku, které i přestože se jedná o stejnou látku, nemusí být stejné, jako je tomu například u cementu [6].

Jak už bylo předesláno, reologická měření jsou velmi citlivá na změny. Možné chyby byly popsány výše, ale ne vždy musí jít nutně o chybu měření, často se může jednat o odlišnost v nastavení měření. Z těchto důvodů je často velmi složité a nepřesné srovnávat výsledky reologických měření s literárními údaji i pro shodné cementové pasty [6].

A.4 Reologie cementových past

Mnoho studií bylo publikováno na téma reologie cementových past. Sledovány byly vlivy minerálních příměsí, různých typů přísad, vodního součinitele atd. na reologické vlastnosti cementových past. V následující části bude pozornost věnována vlivu minerálních příměsí a superplastifikačních přísad. V tabulce 2 jsou pro srovnání uvedeny přibližné hodnoty meze toku a viskozity jak cementových past, tak ostatních cementových směsí v čerstvém stavu.

Tabulka 2: Srovnání parametrů čerstvých cementových směsí [16]

Materiál	Cementová pasta	Malta	Tekoucí beton	SCC	Beton
Mez toku [N/m ²]	10–100	80–400	400	50–200	500–2000
Plastická viskozita [Pa·s]	0,01–1	1–3	20	20–100	50–100

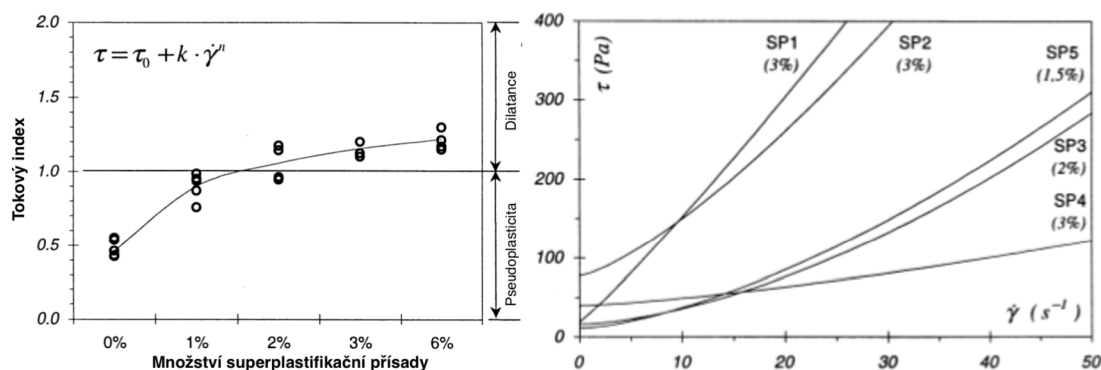
A.4.1 Vliv superplastifikační přísady na reologické vlastnosti cementových past

Vliv superplastifikačních přísad na reologické vlastnosti je podle dostupné literatury poměrně jednoznačný.

Superplastifikační přísady na bázi SNF se adsorbují na povrchu cementových zrn prostřednictvím jejich sulfonátových skupin. Deflokulační účinek je vyvolán elektrostatickým odpuzováním v důsledku záporného povrchového náboje a fyzické velikosti vrstvy adsorbátu na cementových částicích, která zabraňuje shlukování částic [11].

Tento efekt způsobuje výrazné snížení meze toku a viskozity v porovnání s referenčními pastami bez superplastifikační přísady [11].

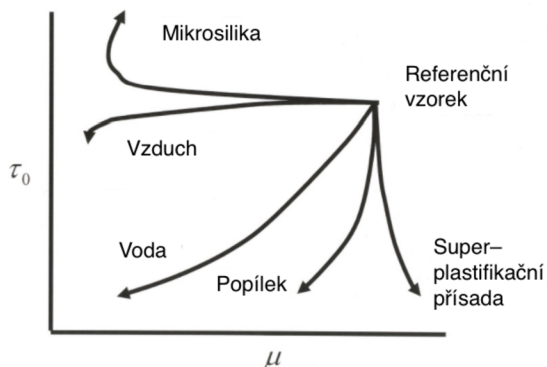
Na obrázku 11 vlevo je zobrazen vliv množství SP na hodnotu tokového indexu cementových past, ze kterého lze pozorovat, že samotná cementová pasta vykazuje pseudoplastické chování, které se vyznačuje hodnotou $n < 1$. Nízká dávka SP přibližuje hodnotu tokového indexu k hranici lineární závislosti ($n=1$). Zvýšení dávky SP vede ke zvýšení hodnoty tokového indexu nad hodnotu 1 a tím dochází ke změně chování na dilatantní. Na obrázku 11 vpravo je pak zobrazen vliv různých druhů superplastifikačních přísad na tokovou křivku, dávkování je odlišné v závislosti na účinnosti SP. I zde dochází k dilatantnímu chování. [7]



Obr. 11 Vlevo: vliv množství SP na tokový index; vpravo: vliv různého druhu SP na tokovou křivku cementové pasty [7]

A.4.2 Vliv minerální příměsi s vysokým podílem amorfního SiO₂ na reologické vlastnosti cementových past

V případě vlivu minerálních příměsí na reologické vlastnosti je nutno předeslat, že dosud nebyly zkoumány cementové pasty s podílem křemeliny.



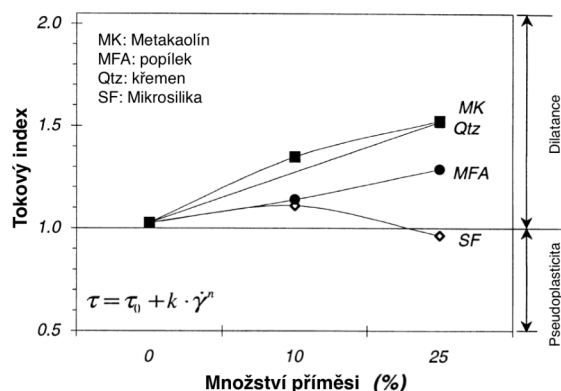
Obr. 12 Vliv různých příměsí a přísad na reologické parametry [11]

Mez toku a viskozita jako základní reologické parametry měření toku byly sledovány na cementových pastách s příměsí mikrosiliky, vysokopecní strusky a popílku. Struska jako příměs snižuje viskozitu cementové pasty s rostoucím množstvím v porovnání s referenční pastou. Mez toku se nejprve snižuje s rostoucím množstvím strusky v pastě, ale s vyšší dávkou se trend změní a mez toku roste. Popílek mírně zvyšuje viskozitu s jeho rostoucím množstvím v pastě v porovnání s referenčním vzorkem, ale nárůst viskozity není výrazný. Mez toku se s malým množstvím popílku snižuje oproti referenční pastě, ale s dalším přidávkem se již mírně zvyšuje, jeho hodnota je stále menší

ve srovnání s referenční pastou. Poslední zkoušenou příměsí byla mikrosilika, u které se výrazně zvyšovala mez toku i viskozita s rostoucím množstvím v cementové pastě oproti referenčnímu vzorku [17] [18].

Kritická hodnota deformace (γ_c) se u cementových past s minerálními příměsemi zvyšuje, ve srovnání s referenčním vzorkem. To znamená, že minerální příměs má pozitivní vliv na stabilitu suspenze. Dle očekávání je hodnota elastického modulu vyšší než ztrátového modulu, a tak v LVER vykazují pasty elastickou odezvu. Ve srovnání syntetického zeolitu s mikrosilikou vykazuje pasta s mikrosilikou asi 1,5krát delší LVER než pasta se syntetickým zeolitem [19].

Vliv minerálních příměsí na tokový index byl zkoumán na pastách s 10 a 25 % mikrosiliky, metakaolínu, křemene a popílku, s konstantní dávkou SP, ale rozdílným vodním součinitelem. Vliv jednotlivých přísad je zobrazen na obrázku 13. Až na směs s mikrosilikou, dochází u všech ostatních směsí ke zvyšování hodnot tokového indexu se zvyšující se dávkou příměsí, a pasty tak vykazují dilatantní chování. U mikrosiliky tokový index zprvu roste, ale poté se zvyšující dávkou klesá a mění se dokonce i chování pasty z dilatantního na pseudoplastické. [7]



Obr. 13 Vliv minerálních příměsí na tokový index cementových past [7]

Záměrně zde nejsou uvedeny konkrétní hodnoty reologických veličin, jelikož jak bylo uvedeno v kapitole A.4.6 Chyby měření, je velmi obtížné až téměř nemožné srovnávat konkrétní hodnoty reologických parametrů z více měření, pokud měření nebyly provedeny na stejném přístroji, se stejným cementem a stejným měřícím procesem včetně přípravy vzorku.

A.5 Křemelina

Křemelinu můžeme popsat jako horninu podobnou křídě, měkkou, drobivou, velmi jemně porézní a velmi lehkou (plovoucí na hladině vody až do nasycení). Jedná se o sedimentární horninu, která vzniká usazováním křemitých schránek odumřelých hnědých řas – rozsivek. Křemelina je v podstatě chemicky inertní ve většině kapalin a plynů. Vzhledem k velkému objemu pórů a vysoké teplotě tání má křemelina také nízkou tepelnou vodivost. Jestliže je křemelina čistá, má bílou barvu, ale obvykle bývá zbarvena v odstínech šedi a vzácně se vyskytuje černá. Ve stavebnictví se využívá zejména její vysoký obsah amorfního SiO_2 , chemická odolnost, vysoká pórovitost a dobré tepelně izolační vlastnosti. Používá se jako pucolánová přísada do cementu, izolační materiál, lehké kamenivo s izolačními vlastnostmi v lehkých betonech a jinde [20] [21] [22].

Tabulka 3: Fyzikální a chemické vlastnosti křemeliny [21] [22]

Parametr	Hodnota
obsah SiO_2 v křemelině	70–97 %
Znečištění	oxidy Fe, Al, Ti, P, Ca, Mg, Na a K
obsah H_2O ve frustulách	1,9–9,6 %
Fyzikální vlastnosti frustul	Velikost: 0,75–1000 μm , nejčastěji 10–50 μm
	Pórovitost: 10–30 obj. %
	Měrná hmotnost: 1,9–2,35 g/cm^3
	Tvrдость dle Mohse: 4,5–6,0
Sypná hmotnost (suchá křemelina)	0,080–0,256 g/cm^3
Sypná hmotnost (mokrú křemelina)	0,160–0,480 g/cm^3
Tvrдость dle Mohse	přibližně 1,5 (v závislosti na drobivosti)
Tepelně izolační vlastnosti	Nízká tepelná vodivost, teplota tání 1400–1750 °C

B. Experimentální část

Cílem experimentální části práce je stanovit vliv zvyšujícího se přídatku tří druhů amorfního SiO_2 na reologické vlastnosti cementových past. Ke zhodnocení vlivu přídatku amorfního SiO_2 bylo použito stanovení základních reologických parametrů cementových past v čerstvém stavu. Ve snaze doplnit získané výsledky o vliv amorfního SiO_2 na hydrataci cementu byla provedena též kalorimetrická měření všech sledovaných směsí.

B.1 Použité suroviny

B.1.1 Cement – CEM I 42,5 R Radotín

Jako pojivo pro přípravu zkušebních cementových past byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R – výrobní závod Radotín (Českomoravský cement, a.s.).

Tabulka 4: Chemické složení cementu CEM I 42,5 R (Radotín)

Parametr	obsah [%]
SiO_2	19,00
Al_2O_3	4,31
Fe_2O_3	2,40
TiO_2	0,28
CaO	62,90
MgO	1,80
K_2O	0,82
Na_2O	0,14
P_2O_5	0,16
Sířany vyjádřené jako SO_3	3,24
Ztráta žháním při 1100 °C	2,92

B.1.2 Superplastifikační přísada – RHEOBUILD 1000

Jedná se o tekutou superplastifikační přísadu používanou do jakostních betonů. RHEOBUILD 1000 je superplastifikační přísada na bázi naftalensulfonanů. Maximální dávka přísady je 1,6 % z hmotnosti cementu. V experimentu byla použita z důvodu vysoké nasákavosti křemeliny, která má velký vliv na konzistenci čerstvé cementové pasty. Do směsí s náhradou

cementu křemelinou byla přidávána pro dosažení použitelné konzistence a pro zachování konstantního vodního součinitele [23].

Tabulka 5: RHEOBUILD 1000 – technický list [23]

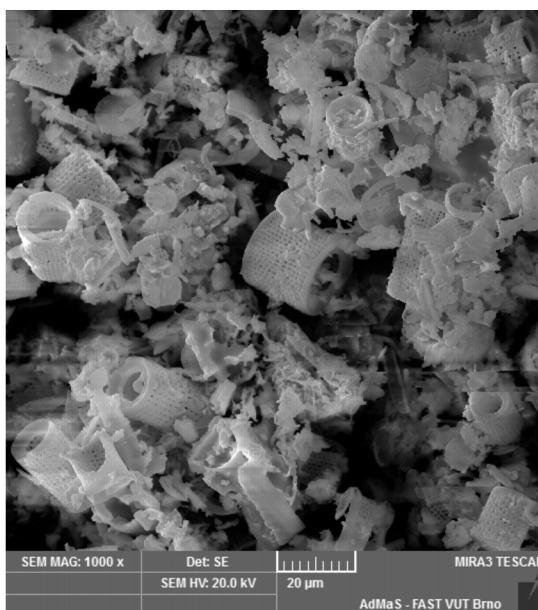
Základ	Naftalensulfonany (SNF)
Barva	Tmavě hněda
Hustota	1,184-1,244 kg/l
Obsah chloridů (EN 480-10)	<0,1 %
Obsah alkálií (EN 480-12)	<5 %

B.1.3 Křemelina – ENORANDALL 3 (E3)

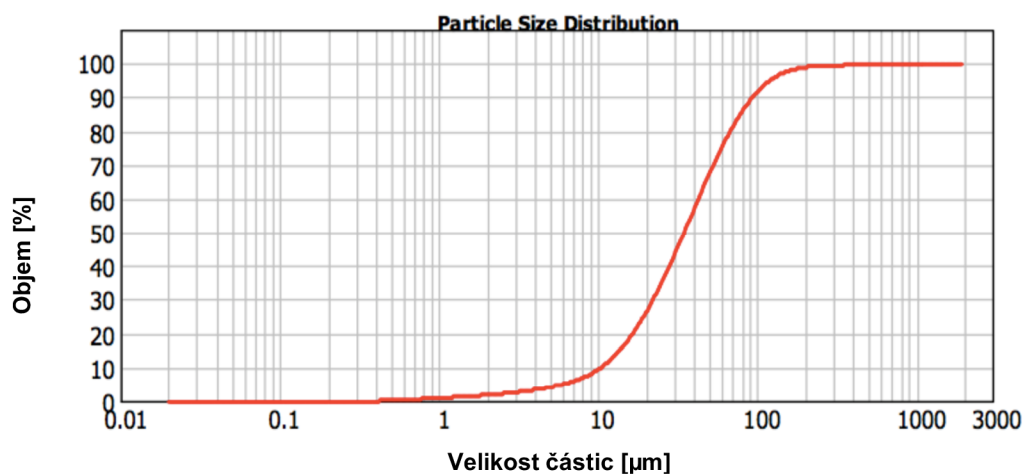
Tento výrobek italské společnosti DAL CIN je primárně určen pro jemnou filtraci v potravinářském průmyslu (výroba alkoholických nápojů). Jedná se o bílou křemelinu upravenou kalcinací s přídavkem Na_2CO_3 . Hodnota pucolánové aktivity křemeliny ENORANDALL 3 je 1914 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/1$ g pucolánu. Chemické složení je uvedeno v tabulce 6. Struktura frustul křemeliny je na snímku z REM, obr. 14. Přístrojem Malvern Mastersizer 2000 byla stanovena distribuce částic laserovou difrakcí. Výsledky distribuce částic: $d_{10} = 10,351 \mu\text{m}$; $d_{50} = 34,432 \mu\text{m}$; $d_{90} = 92,695 \mu\text{m}$. Křivka zrnitosti a distribuce částic jsou zobrazeny v grafech, obr. 15 a obr. 16.

Tabulka 6: Chemické složení křemeliny ENORANDALL 3 [%] [24]

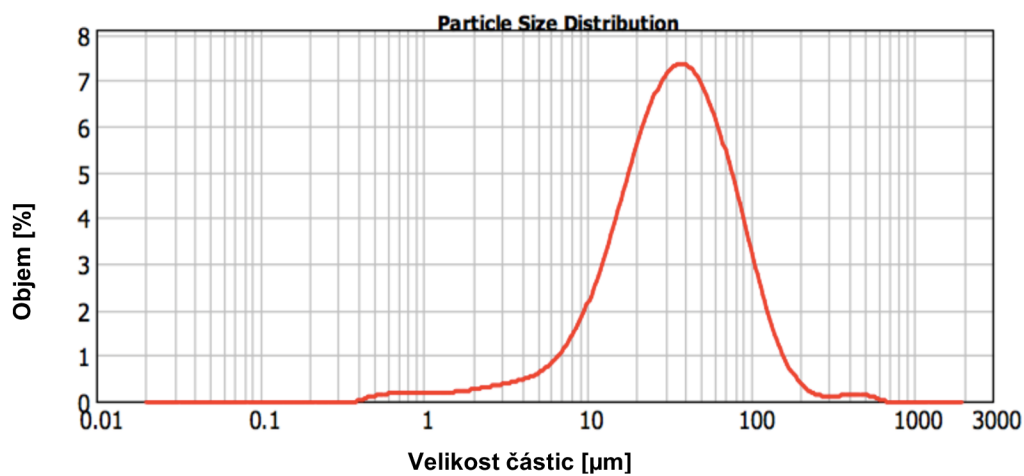
SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	ZŽ
91–93	0,5–1,0	0,1–0,4	0,2–0,4	2,5–4,5	0,1–0,5	0,1–0,2	0,2



Obr. 14 ENORANDALL 3, snímek z REM, zvětšení 1000× Foto: P. Bayer



Obr. 15 ENORANDALL 3, křivka zrnitosti



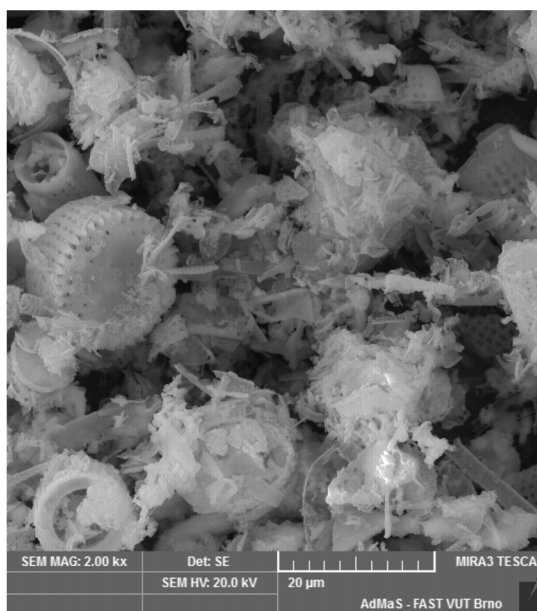
Obr. 16 ENORANDALL 3, distribuce částic

B.1.4 Křemelina – ENORANDALL 7 (E7)

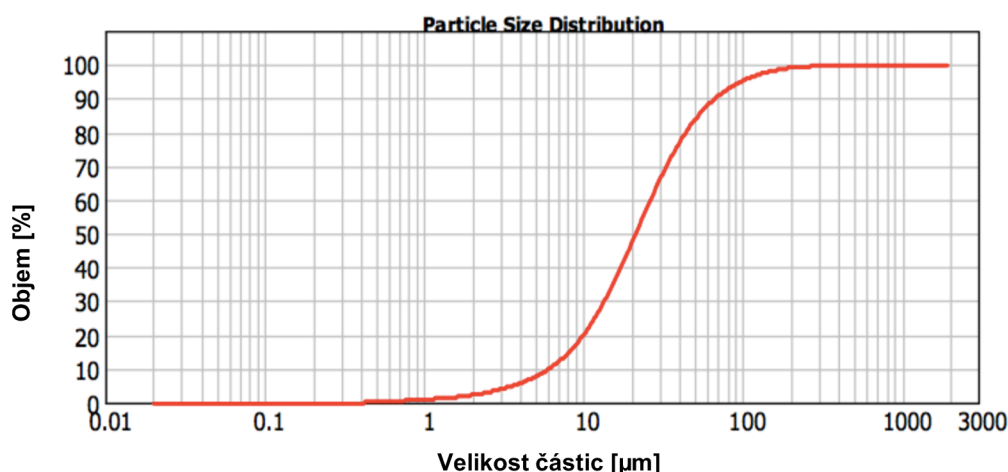
Výrobek italské společnosti DAL CIN a je primárně určen pro konečnou filtraci v potravinářském průmyslu (výroba alkoholických nápojů). Jedná se o křemelinu se zabarvením do růžova upravenou kalcinací. Hodnota pucolánové aktivity křemeliny ENORANDALL 7 je 2059 mg Ca(OH)₂/1 g pucolánu. Chemické složení je uvedeno v tabulce 7. Struktura frustul křemeliny je na snímku z REM, obr. 17. Přístrojem Malvern Mastersizer 2000 byla stanovena distribuce částic laserovou difrakcí. Výsledky distribuce částic: d₁₀ = 6,035 μm; d₅₀ = 21,161 μm; d₉₀ = 66,336 μm. Křivka zrnitosti a distribuce částic jsou zobrazeny v grafech, obr. 18 a obr. 19.

Tabulka 7: Chemické složení křemeliny ENORANDALL 7 [%] [24]

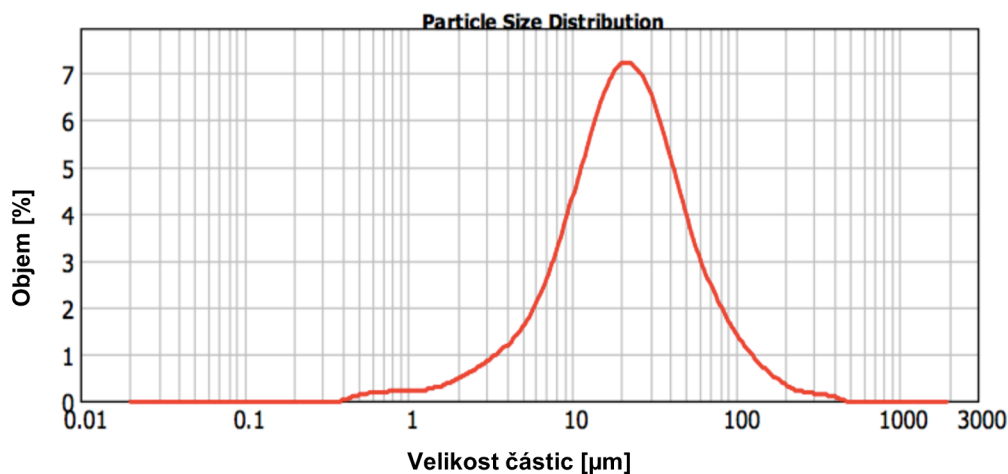
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZŽ
89–91	2,5–4,0	0,1–0,4	0,2–0,4	0,1–0,3	0,1–1,0	0,1–0,2	0,5



Obr. 17 ENORANDALL 7, snímek z REM, zvětšení 2000× Foto: P. Bayer



Obr. 18 ENORANDALL 7, křivka zrnitosti



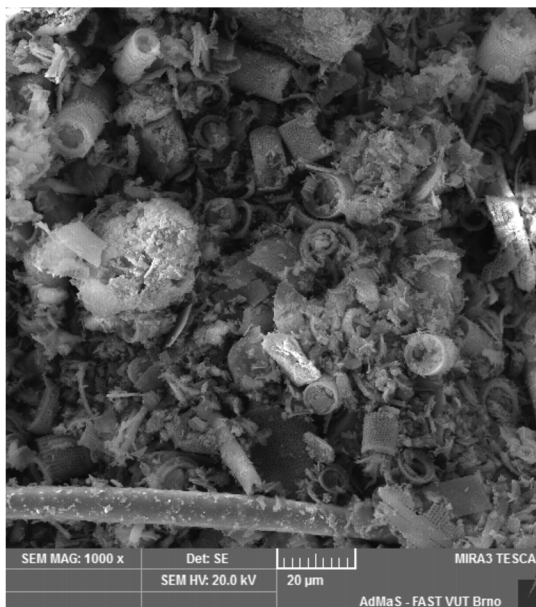
Obr. 19 ENORANDALL 7, distribuce částic

B.1.5 Křemelina filtrační Borovany (KB)

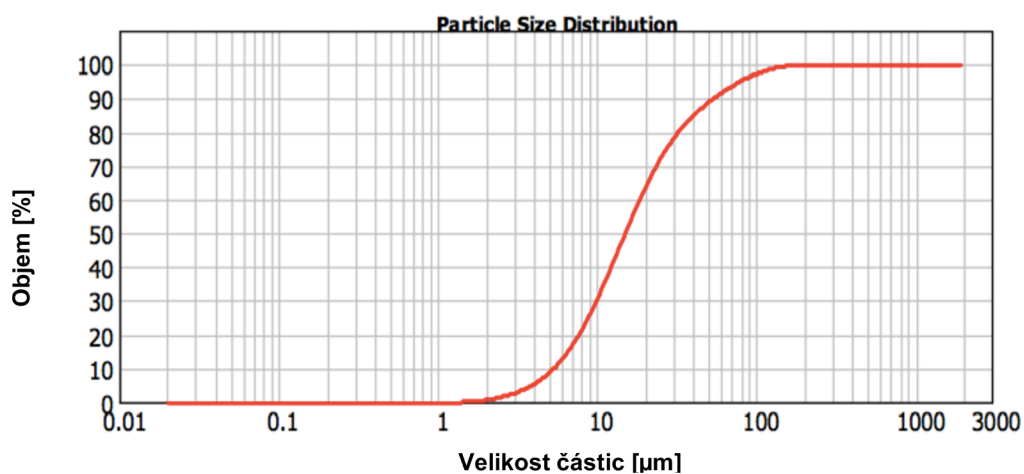
Filtrační křemelina Borovany je výrobek firmy LB MINERALS, s.r.o. a jedná se o světle šedou křemelinu těžnou v Borovanech u Českých Budějovic. Křemelina Borovany se primárně používá pro výrobu filtračních desek a při jemné filtraci v potravinářském průmyslu. Hodnota pucolánové aktivity filtrační křemeliny KB je 1292 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/1$ g pucolánu. Chemické složení je uvedeno v tabulce 8. Struktura frustul křemeliny je na snímku z REM, obr. 20. Výsledky stanovení distribuce částic: $d_{10} = 5,344 \mu\text{m}$; $d_{50} = 14,928 \mu\text{m}$; $d_{90} = 53,110 \mu\text{m}$. Křivka zrnitosti a distribuce částic jsou zobrazeny v grafech, obr. 21 a obr. 22.

Tabulka 8: Chemické složení křemeliny filtrační KB [%]

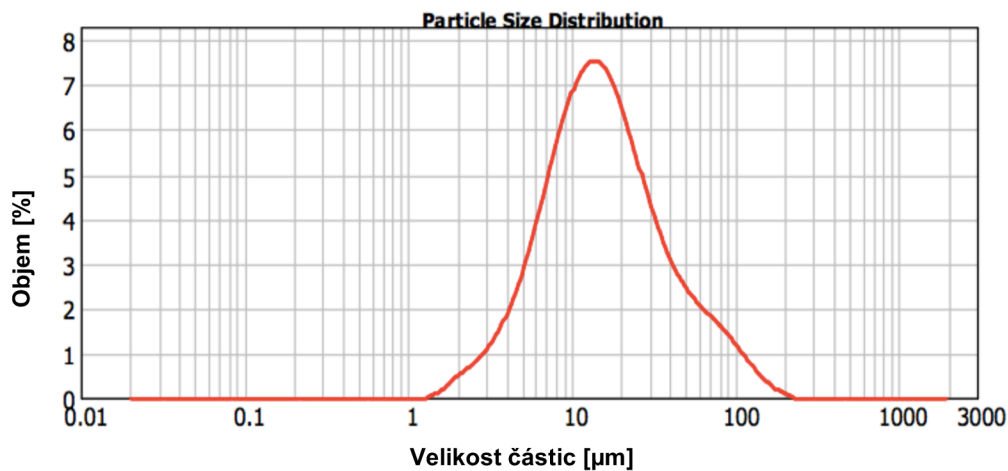
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZŽ
77	14	1,7	7



Obr. 20 Křemelina Borovany KB, snímek z REM, zvětšení 1000× Foto: P. Bayer



Obr. 21 Křemelina Borovany KB, křivka zrnitosti



Obr. 22 *Křemelina Borovany KB, distribuce částic*

B.1.6 Silika VP4 a mleté laboratorní sklo

Pro experiment bylo zamýšleno použít i další materiály s vysokým obsahem amorfního SiO_2 . Zkoušena byla Silika VP4 a mleté laboratorní sklo. Bohužel ani s jednou z těchto příměsí nebylo dosaženo konzistentních výsledků při reologických měření, proto byly z měření vyloučeny.

B.2 Použité zkušební přístroje

B.2.1 Rotační reometr

Pro stanovení reologických vlastností cementových past byl použit rotační reometr s řízeným napětím Discovery HR - 1 od firmy TA Instruments.

U všech reologických měření byla použita geometrie deska – deska s průměrem 25 mm. Obě desky jsou vyrobeny z oceli. Spodní deska je stabilní a je upevněna na Peltierův článek, který zajišťuje konstantní teplotu vzorku. Vrchní deska je připevněna na hřídel motoru reometru, přes tuto desku je na vzorek, podle druhu zkušební metody, přenášena síla/napětí. Mezera mezi deskami byla na základě doporučení výrobce a max. velikosti částic cementu a křemeliny stanovena pro všechny zkoušky 1000 μm . Mezera 1000 μm odpovídá cca 0,5 ml vzorku. Získaná data byla vyhodnocena pomocí softwaru TRIOS 4.0.2.30774. [25]



Obr. 23 *Rotační reometr Discovery HR -1*



Obr. 24 *Vlevo: zkušební geometrie s mezerou 1 mm, vpravo: zkušební geometrie s mezerou 55 mm*

B.2.2 Izotermický kalorimetr

Pro kalorimetrické zkoušky cementových past byl použit izotermický kalorimetr TAM Air od firmy TA Instruments.



Obr. 25 Vlevo: Izotermický kalorimetr TAM Air [26], vpravo: skleněná ampule s manuálním míchadlem a dvěma 1ml stříkačkami na záměsový roztok [27]

TAM Air s 8 kalorimetrickými pozicemi se používá pro citlivé a stabilní měření tepelného toku. Je to ideální přístroj pro rozsáhlé kalorimetrické experimenty vyžadující vysokou citlivost v rozsahu miliwattů. Rozsah provozních teplot je od 5 °C do 90 °C. Všechny kalorimetrické pozice se skládají z měřicí a referenční komory. Pro kalorimetr s 8 pozicemi se používají skleněné ampule pro vzorek o objemu 20 ml. Termostat využívá cirkulující vzduch a pokročilý regulační systém, který udržuje velmi stabilní teplotu v rozmezí $\pm 0,02$ °C. Díky vysoké stabilitě termostatu lze tento přístroj použít i pro dlouhodobé měření tepelného toku, např. hydratace cementu [26].

B.3 Příprava a složení vzorku

Vzorek byl připraven navážením suchých složek (cement, křemelina), které byly navzájem promíchány před přidáním vody. Dávka vody byla konstantní ve všech vzorcích, aby $v/c = 0,5$ a byla odměřována pomocí odměrného válce. Množství superplastifikační přísady bylo dávkováno pomocí pipety do záměsové vody. Vzorek byl míchán ručně od přidání vody po dobu 1 minuty. Pro reologické měření a zkoušku sednutí kužele bylo připraveno vždy 50 g suché směsi, v tabulce 9 je uvedeno složení všech použitých směsí.

Tabulka 9: Složení cementových past

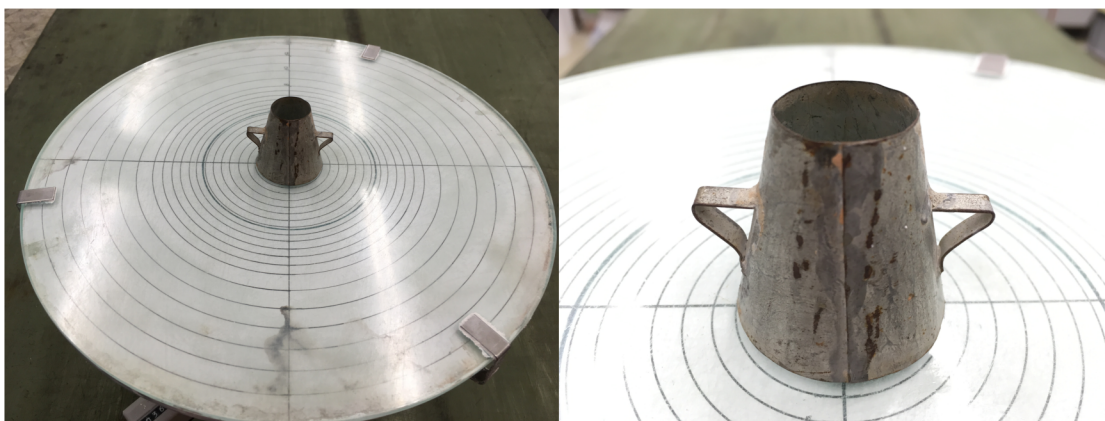
Receptura	Cement [g]	Křemelina [g]			Voda [ml]	SP [ml]/[%]
		EnoRandall 3	EnoRandall 7	Borovany KB		
	CEM I 42,5 R					RHEOBUILD 1000
CEM_ref	50,0	-	-	-	25,0	-
CEM rheo_0,25	50,0	-	-	-	25,0	0,125 / 0,25
CEM rheo_0,5	50,0	-	-	-	25,0	0,250 / 0,50
CEM rheo_0,75	50,0	-	-	-	25,0	0,375 / 0,75
E3 - 1 %	49,5	0,5	-	-	25,0	-
E3 - 2 %	49,0	1,0	-	-	25,0	-
E3 - 3 %	48,5	1,5	-	-	25,0	0,125 / 0,25
E3 - 4 %	48,0	2,0	-	-	25,0	0,250 / 0,50
E3 - 5 %	47,5	2,5	-	-	25,0	0,250 / 0,50
E3 - 6 %	47,0	3,0	-	-	25,0	0,250 / 0,50
E3 - 7 %	46,5	3,5	-	-	25,0	0,375 / 0,75
E3 - 8 %	46,0	4,0	-	-	25,0	0,375 / 0,75
E3 - 9 %	45,5	4,5	-	-	25,0	0,375 / 0,75
E3 - 10 %	45,0	5,0	-	-	25,0	0,375 / 0,75
E7 - 1 %	49,5	-	0,5	-	25,0	-
E7 - 2 %	49,0	-	1,0	-	25,0	-
E7 - 3 %	48,5	-	1,5	-	25,0	0,125 / 0,25
E7 - 4 %	48,0	-	2,0	-	25,0	0,250 / 0,50
E7 - 5 %	47,5	-	2,5	-	25,0	0,250 / 0,50
E7 - 6 %	47,0	-	3,0	-	25,0	0,250 / 0,50
E7 - 7 %	46,5	-	3,5	-	25,0	0,375 / 0,75
E7 - 8 %	46,0	-	4,0	-	25,0	0,375 / 0,75
E7 - 9 %	45,5	-	4,5	-	25,0	0,375 / 0,75
E7 - 10 %	45,0	-	5,0	-	25,0	0,375 / 0,75
KB - 1 %	49,5	-	-	0,5	25,0	-
KB - 2 %	49,0	-	-	1,0	25,0	-
KB - 3 %	48,5	-	-	1,5	25,0	-
KB - 4 %	48,0	-	-	2,0	25,0	0,125 / 0,25
KB - 5 %	47,5	-	-	2,5	25,0	0,125 / 0,25
KB - 6 %	47,0	-	-	3,0	25,0	0,250 / 0,50
KB - 7 %	46,5	-	-	3,5	25,0	0,250 / 0,50
KB - 8 %	46,0	-	-	4,0	25,0	0,250 / 0,50
KB - 9 %	45,5	-	-	4,5	25,0	0,250 / 0,50
KB - 10 %	45,0	-	-	5,0	25,0	0,375 / 0,75

B.4 Použité zkušební metody

B.4.1 Upravená zkouška sednutím (a miniature slump test)

Upravená zkouška sednutím je velmi podobná zkoušce sednutím kužele u klasických betonů. Liší se zmenšeným kuželem a vyhodnocením. Kužel má průměr dolní podstavy 38 mm, průměr horní podstavy 19 mm a výšku 57 mm viz. Obr. 26. Místo sednutí se měří plocha rozlitého vzorku. V našem případě uvádíme hodnotu průměru rozlitého vzorku v milimetrech [28].

Před započítáním zkoušky je nutné otřít vlhkou tkaninou skleněnou desku a kovový kužel. Kovový kužel je umístěn do středu skleněné desky stříšovacího stolku a je naplněn cementovou pastou. Po 1 minutě od konce míchání se kovový kužel opatrně zvedne a průměr vzniklého koláče se změří ve třech různých směrech, ze kterých se vypočte průměrná hodnota [28].



Obr. 26 Vlevo: skleněná deska spolu s kuželem; vpravo: detail kužele

B.4.2 Měření toku

Tato zkušební metoda se používá pro určení meze toku, viskozity a tokového indexu, z jehož hodnoty se určuje pseudoplastické nebo dilatantní chování cementových past.

Po rozmíchání suché směsi s vodou byl vzorek nechán 5 minut v klidu. Po odležení vzorku bylo požadované množství nadávkováno na spodní desku do reometru a horní deskou byla nastavena mezera mezi deskami 1050 μm . Následně byl odstraněn přebytek vzorku a nastavena mezera 1000 μm .

Měřicí cyklus se skládal ze tří částí: předmíchání, toková křivka se zvyšujícím se gradientem rychlosti deformace, která byla následována tokovou křivkou se snižujícím se gradientem rychlosti deformace.

Předúprava trvala po dobu 100 s smykovou rychlostí 100 s^{-1} . Ihned po předúpravě následovalo měření tokových křivek, smyková rychlost se lineárně zvyšovala od $0,1$ do 100 s^{-1} a následně klesala od 100 do $0,1 \text{ s}^{-1}$. Pro každou křivku bylo měřeno 15 bodů.

Z klesající křivky byla pomocí softwaru vyhodnocena mez toku a dynamická viskozita cementové pasty. Pro vyhodnocení všech tokových křivek byla použita rovnice vycházející z modelu Herschel–Bulkley ($\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$). Tokový index „n“ z rovnice charakterizuje chování cementové pasty, pro $n < 1$ znamená pseudoplastické chování a pro $n > 1$ dilatantní chování.

1: Conditioning Sample

Environmental Control

Temperature °C Inherit Set Point

Soak Time s Wait For Temperature

Wait for axial force

Wait for axial force

Preshear options

Perform preshear

Shear rate 1/s

Duration s

Obr. 27 Nastavení předúpravy vzorku

(v) 1: Conditioning Sample 20°C
 (a) 2: Flow Sweep

Environmental Control

Temperature °C Inherit Set Point

Soak Time s Wait For Temperature

Test Parameters

Linear sweep

Shear rate to 1/s

Number of points

Steady state sensing

Equilibration time s

Averaging time s

Scaled time average

(v) Controlled Rate Advanced
 (v) Data acquisition
 (v) Step termination

(v) 3: Flow Sweep 20°C; 100,0 to 0,1 1/s

Obr. 28 *Nastavení měření tokových křivek*

B.4.3 Oscilační měření – amplitudová modulace

Tato zkušební metoda se používá pro určení LVER (lineární viskoelastické oblasti). Délka LVER vyjadřuje vnitřní stabilitu cementové pasty, delší LVER znamená stabilnější suspenzi. Určuje se kritická hodnota smykové deformace γ_c (%) na konci LVER, kdy začne docházet k poklesu hodnot elastického modulu G' . Jedná se o deformaci, při které už dochází ke změnám ve struktuře cementové pasty.

Vzorek byl nechán po smíchání s vodou 15 minut odležet, aby nebyly výsledky stanovení ovlivněny počátečními hydratačními reakcemi a aby bylo dosaženo klidového stavu ve vnitřní struktuře vzorku

Pro oscilační měření byla zvolena konstantní frekvence 1,5 Hz. Napětí se logaritmicky zvyšovalo od 0,01 do 1,0 % a pro každou dekádu bylo stanoveno

12 měřicích bodů. Při větším počtu bodů docházelo k prodlužování času zkoušky a výsledky nebyly konzistentní.

1: Oscillation Amplitude

Environmental Control

Temperature	<input type="text" value="20"/>	°C	<input type="checkbox"/> Inherit Set Point
Soak Time	<input type="text" value="10.0"/>	s	<input checked="" type="checkbox"/> Wait For Temperature

Test Parameters

Frequency Hz

Logarithmic sweep

Strain % to %

Points per decade

- Controlled Strain Advanced
- Data acquisition
- Controlled flow
- Step termination

Obr. 29 Nastavení amplitudové modulace oscilačního měření

B.4.4 Oscilační měření – časová modulace

Tato zkušební metoda se používá pro určení změn ve struktuře cementových past, především počátku tuhnutí. Probíhá vždy v LVER, kdy nedochází k poškození struktury cementové pasty. Před tímto testem je nejprve nutné zjistit LVER u zkoušeného vzorku. Pro nastavení tohoto testu se použije kritická hodnota smykové deformace.

Vzorek byl míchán ručně od přidání vody po dobu 1 minuty a ihned po dokončení míchání bylo požadované množství nadávkováno na spodní desku do reometru. Po odstranění přebytečného množství vzorku z měřicí geometrie bylo okamžitě spuštěno měření.

Při použité geometrii deska – deska a malému množství vzorku (cca 0,5 ml), které se pro tuto geometrii a mezeru 1000 μm používá, nebylo dosaženo použitelných výsledků. Vzhledem k časové náročnosti tohoto měření docházelo k vysychání vzorku a nebylo možné jednoznačně určit sledované

parametry. Pro cementové pasty není pro tento druh měření vhodná geometrie deska – deska.

B.4.5 Izotermická kalorimetrie

Izotermická kalorimetrie se používá k určení hydratačních procesů cementu. Při zkoušce je sledován tepelný tok a teplo uvolněné během hydratace. Jedná se především o hydrataci slínekových minerálu C_3S a C_3A .

Vzorek byl připraven navážením suchých složek (cement, křemelina), které byly navzájem pečlivě promíchány. Následně byly na analytických vahách odváženy 4 g vzorku do zkušební skleněné ampule. Roztok vody se superplastifikační přísadou byl připraven obdobně jako u předchozích reologických měření a před započítím zkoušky byl vzorek i roztok temperován na 25 °C. Do zkušebních stříkaček byly odměřeny 2 ml roztoku. Zkušební ampule s nasazenou stříkačkou a míchadlem byly vsazeny do kalorimetru a po vytemperování a ustálení tepelného toku byl roztok smíchán se vzorkem a současně spuštěn měřicí proces. Měření bylo ukončeno u všech vzorků po 130 hodinách.

B.5 Výsledky a diskuze

B.5.1 Upravená zkouška sednutím (a miniature slump test)

V grafu na obr. 30 lze vidět vliv množství superplastifikační přísady na rozliv cementových past. U referenčního vzorku byl změřen průměr koláče rozlité pasty 81,5 mm. Při přidání 0,25 % SP z hmotnosti pojiva se průměr rozlitého vzorku zvětšil na 87,7 mm, po zvýšení dávky SP na 0,5 % se hodnota rozlitého vzorku zvýšila na 116,7 mm. Při přidání SP k cementové pastě a při zvýšení její dávky dochází ke zlepšení konzistence a tekutosti vzorku.

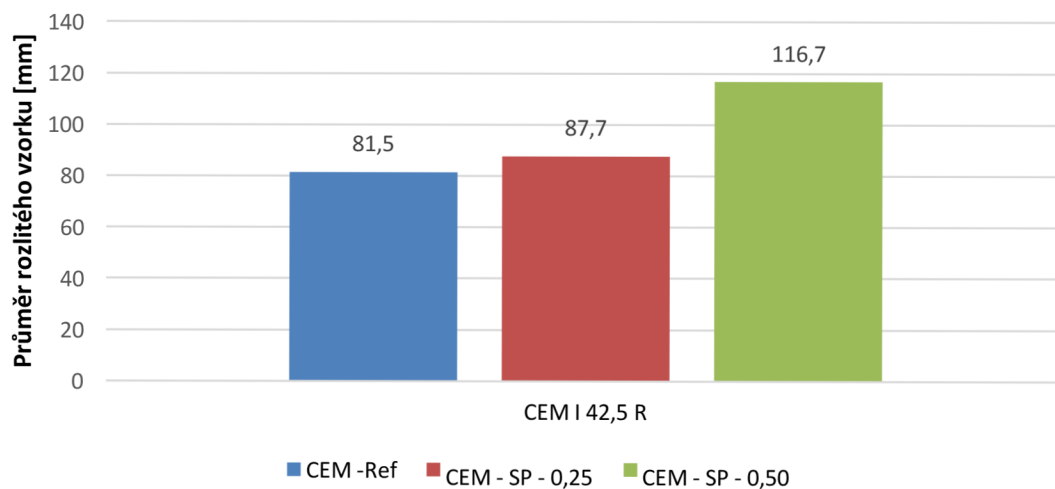
Srovnání vlivu křemeliny na rozliv vzorku je v grafu na obr. 31. Největších rozlité vzorků ve srovnání s ostatními zkoušenými křemelinami bylo dosaženo u směsí s křemelinou E3. U křemelin E7 a KB bylo dosaženo srovnatelných

hodnot, nicméně u křemeliny KB byla použita menší dávka SP ve většině směsí ve srovnání s ostatními křemelinami. Srovnání vlivu křemeliny lze provést u směsí s 1 a 2 %, kde nebyla použita SP. U 1% dávky křemeliny bylo dosaženo největšího rozlivu u vzorku s křemelinou E3 – 73,3 mm. U vzorku s křemelinou E7 bylo naměřeno rozlití vzorku 60,7 mm a v případě křemeliny KB – 55,3 mm. Křemelina KB má tedy největší vliv na konzistenci cementové pasty. V případě 2% dávky křemeliny se hodnoty rozlití snížily, což odpovídá i dalšímu zvyšování podílu křemeliny ve směsích.

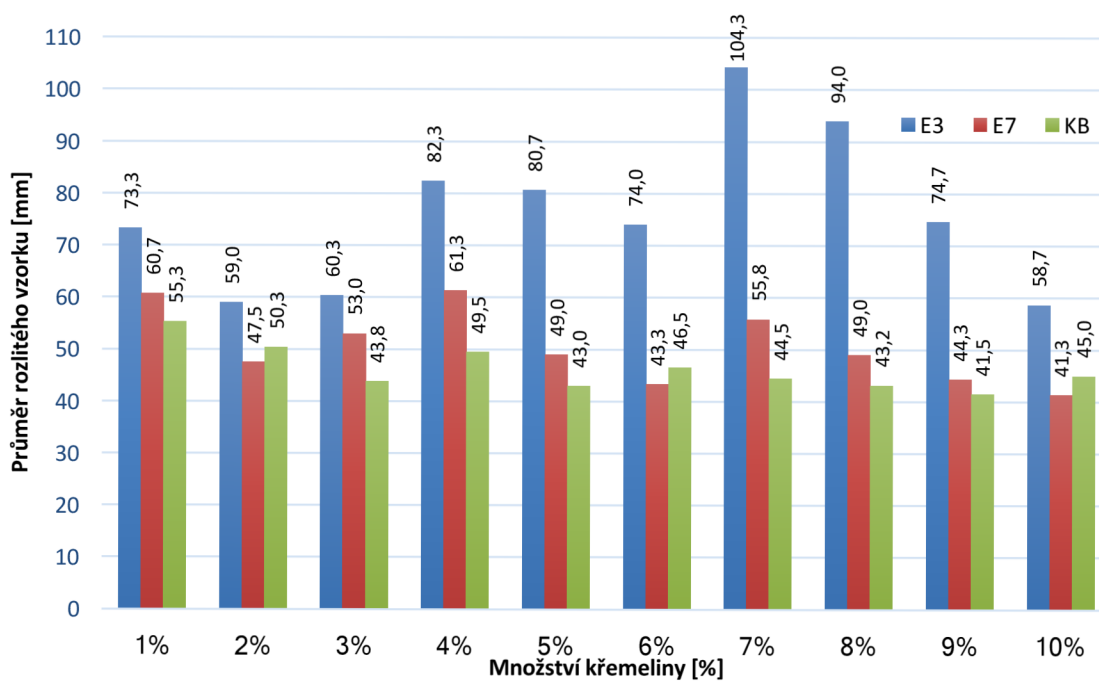
U směsí s přídavkem křemeliny i SP lze vidět, že přídavek SP zlepšuje konzistenci. Zvýšení množství křemeliny u směsí se stejnou dávkou SP vede ke zhoršení konzistence (zmenšení rozlivu). Tento efekt lze pozorovat např. u směsí s křemelinou E3 s množstvím křemeliny 7 až 9 % a dávkou SP 0,5 %. Stejný efekt lze pozorovat i u ostatních směsí.

Z výsledků vyplývá, že nejlepších konzistencí bylo dosaženo s křemelinou E3, důvodem je pravděpodobně větší hrubost křemeliny, velikost částic je asi 1,5 až 2krát větší než u křemeliny E7 a KB. Vliv může hrát i fakt, že křemelina E3 je upravena kalcinací s přídavkem Na_2CO_3 . U křemeliny KB je srovnání složitější, jelikož dávka SP neodpovídá dávce SP u směsí s křemelinami E3 a E7, které mají dávku SP srovnatelnou. Toto odlišné množství SP bylo vyžádáno při měření reologických vlastností cementových past, kdy u směsí s křemelinou KB a stejným množstvím SP jako u křemelin E3 a E7 docházelo k odlučování vody a zkreslení výsledků.

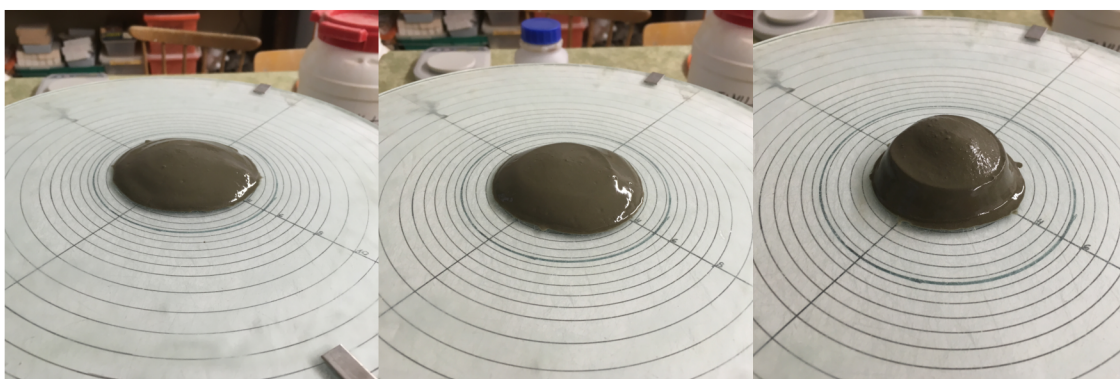
V případě množství křemeliny 1, 2, 6 a 10 % je srovnání možné. Z tohoto srovnání vyplývá, že s křemelinou E3 je dosaženo výrazně tekutější konzistence než u křemeliny E7 a KB. Při srovnání křemelin E7 a KB mají mírně tekutější konzistenci vzorky s křemelinou KB až na množství křemeliny 1 %, kdy je tomu opačně.



Obr. 30 Vliv množství SP na rozliv cementových past



Obr. 31 Vliv druhu křemeliny na rozliv cementové pasty v čerstvém stavu

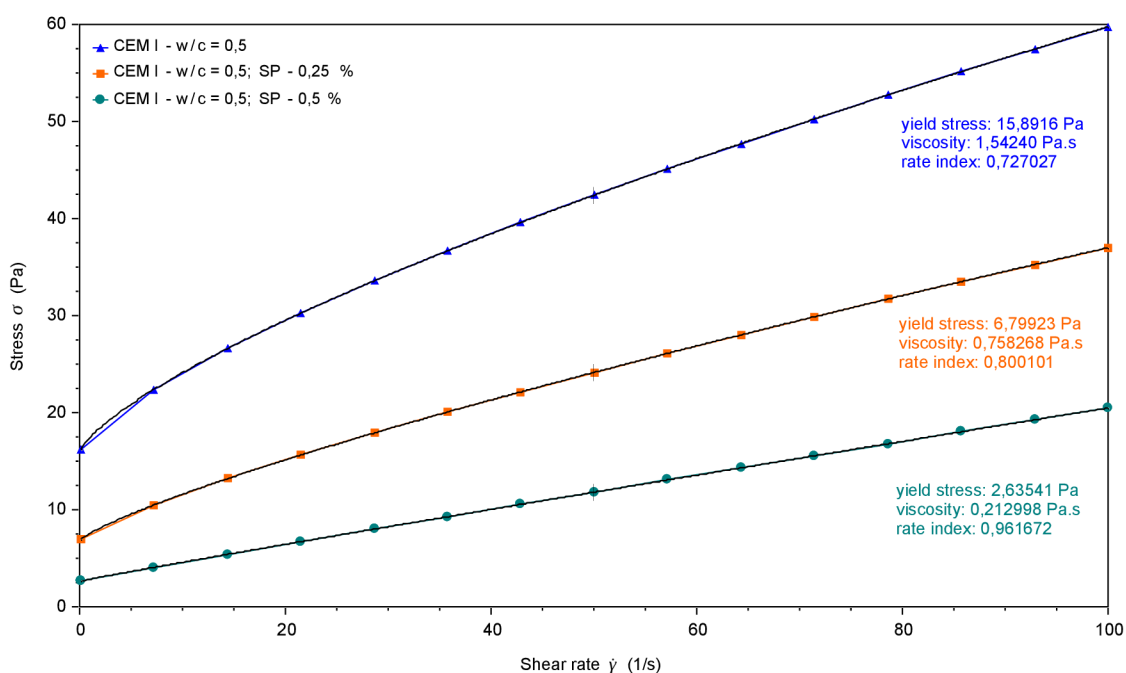


Obr. 32 Ukázka rozlivu cementových past; zleva: CEM – ref, E3 – 1 %, E3 – 2 %

B.5.2 Měření toku

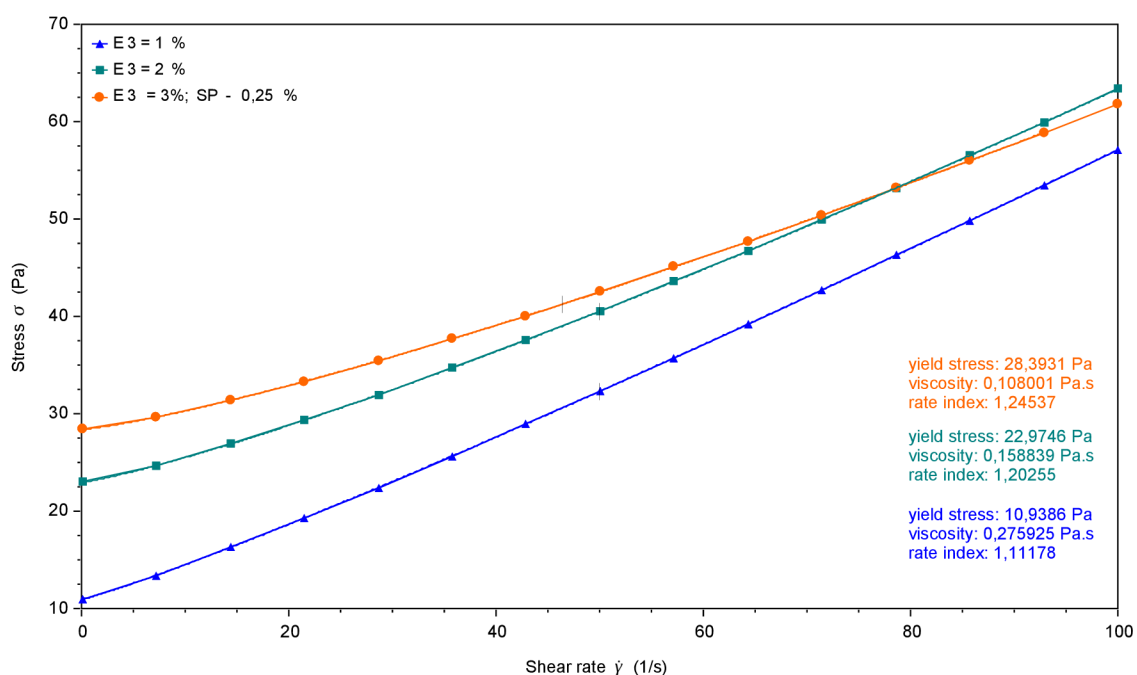
V následujících grafech jsou srovnány tokové křivky všech zkoušených cementových past. Sledovanými parametry jsou mez toku (yield stress), plastická viskozita (koeficient konzistence) a tokový index „n“ (rate index).

V prvním grafu na obr. 33 jsou srovnány tokové křivky cementových past bez křemeliny a lze zde sledovat vliv množství SP na sledované parametry. Mez toku i viskozita se s dávkou SP 0,25 % výrazně snížily oproti referenčnímu vzorku, hodnota tokového indexu se mírně zvýšila a je menší než 1. Při dávce SP 0,5 % lze sledovat opět snížení meze toku i viskozity, tokový index se také zvýšil, ale jeho hodnota nepřesáhla 1, což vyjadřuje tixotropní chování past. Superplastifikační přísada tedy snižuje mez toku a viskozitu, ale zároveň zvyšuje hodnotu tokového indexu. Cementová pasta s dávkou SP 0,75 % byla též zkoušena, ale vzorek byl již příliš tekutý a výsledná toková křivka byla pro analýzu nepoužitelná.

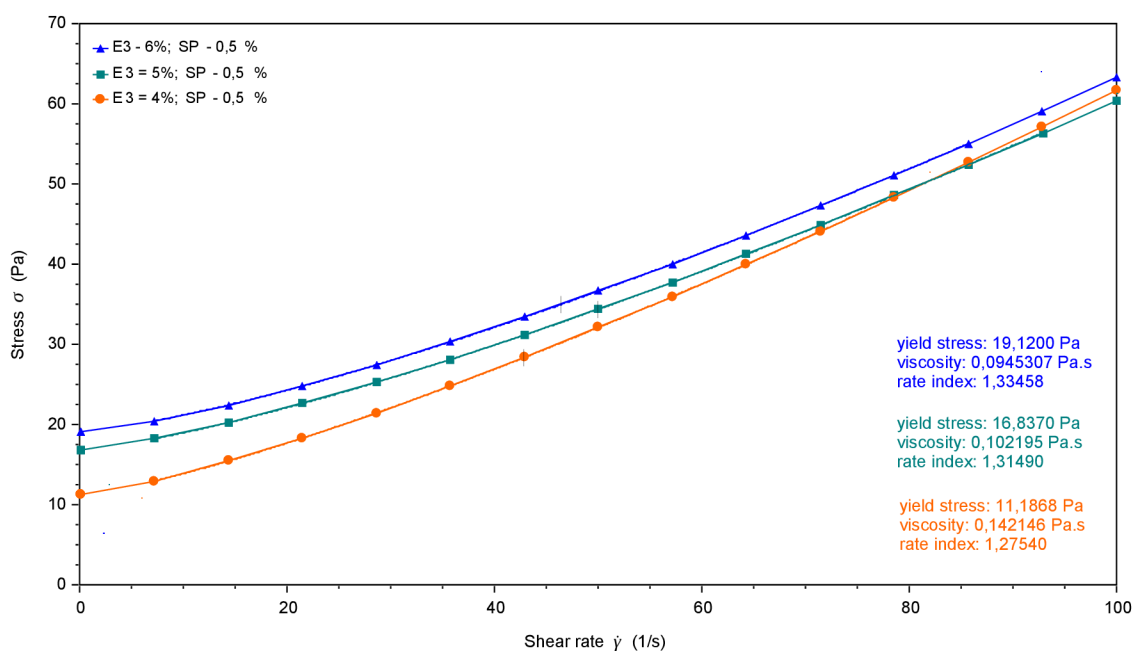


Obr. 33 Srovnání tokových křivek cementových past se vzrůstající dávkou SP

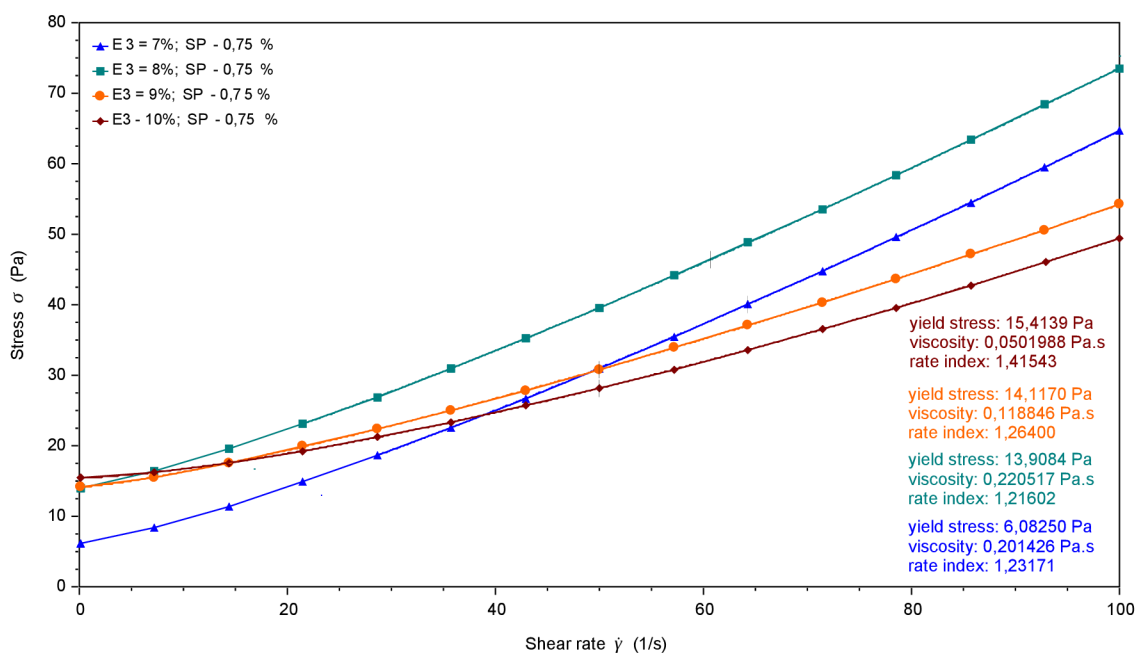
V následujících třech grafech jsou srovnány tokové křivky cementových past s křemelinou E3. Vliv křemeliny je patrný u všech sledovaných parametrů, u vyšších dávek křemeliny je potřeba počítat i s vlivem superplastifikační přísady. Oproti referenčním pastám je vidět výrazný rozdíl v hodnotě tokového indexu, který se zvýšil nad hodnotu 1 a s rostoucím podílem křemeliny ve směsi mírně roste. Mez toku se s rostoucím podílem křemeliny ve směsi také zvyšuje, ovlivněna je však přidavkem SP, která mez toku snižuje, z toho důvodu při přidavku SP nebo zvýšení její dávky mez toku klesá. U směsi s 1 % křemeliny došlo ke snížení meze toku ve srovnání s referenčním vzorkem, tento pokles je způsoben odloučením vody, ke kterému docházelo u této směsi v průběhu měření. Viskozita klesá s rostoucím podílem křemeliny, ale přidavek SP viskozitu v případě cementových past s křemelinou E3 mírně zvyšuje. Vlivy SP a křemeliny Enorandall 3 působí tedy proti sobě a částečně se kompenzují.



Obr. 34 Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E3 v dávce 1 až 3 %

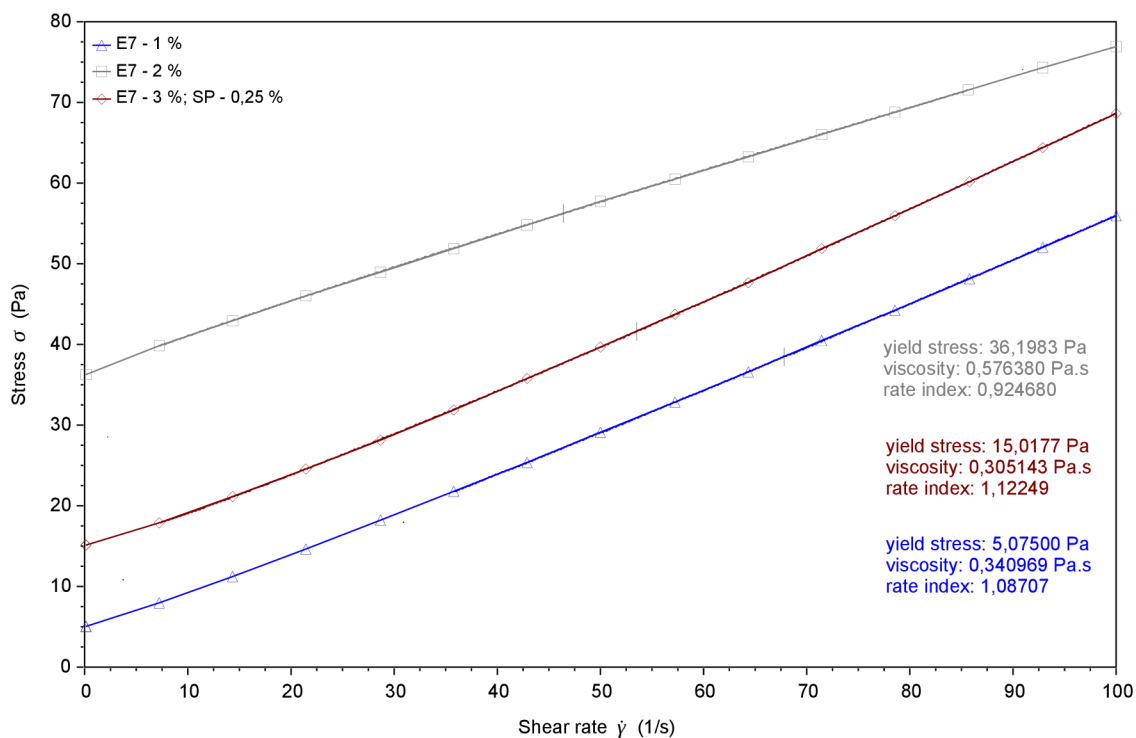


Obr. 35 Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E3 v dávce 4 až 6 %

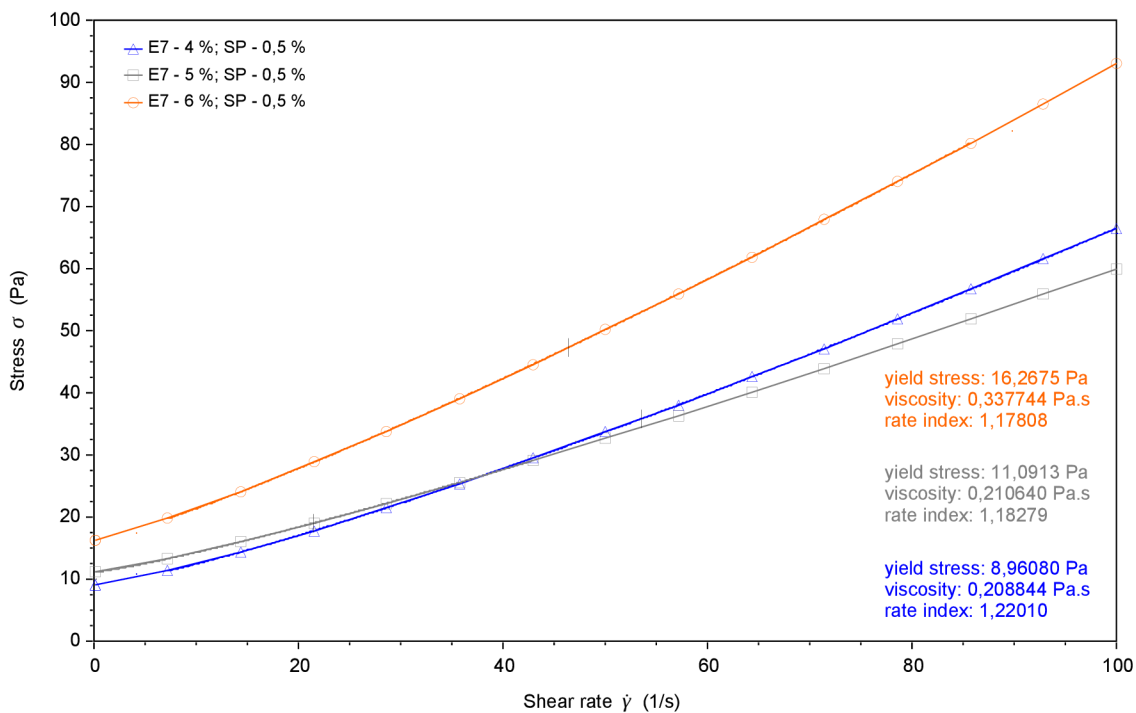


Obr. 36 Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E3 v dávce 7 až 10 %

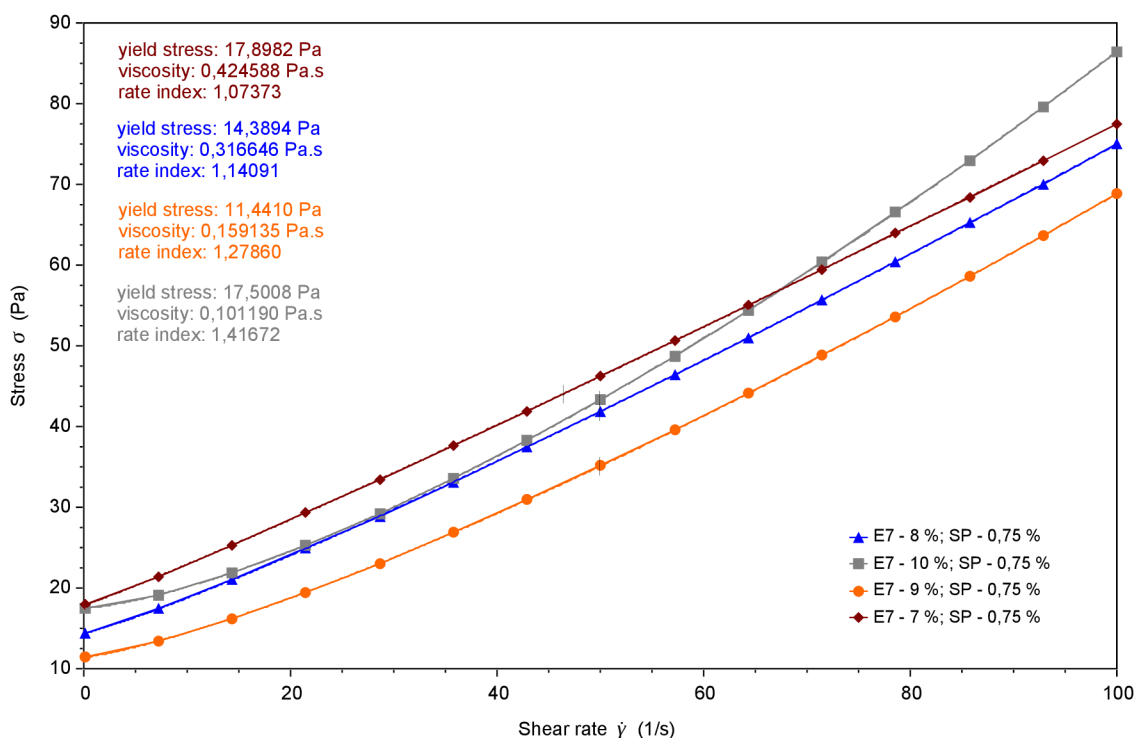
V následujících grafech na obr. 37–39 jsou srovnány tokové křivky cementových past s křemelinou E7. Mez toku se s přibývajícím podílem křemeliny zvyšuje. Ovlivněna je dávkou SP, která mez toku snižuje. U směsí se 7 až 9 % křemeliny tato závislost neplatí a v případě směsí s 8 a 9 % dochází k poklesu meze toku ve srovnání se vzorkem se 7 %. Směs s 1 % křemeliny E7 stejně jako v případě křemeliny E3 má menší mez toku než referenční vzorek, jelikož docházelo k odloučení vody na povrchu vzorku. Vzorek s 10 % křemeliny má mez toku opět vyšší než směsi s 8 a 9 %. Viskozita s rostoucí dávkou křemeliny klesá, až na směs s 6 % křemeliny, u které se mírně zvýšila. Tokový index u směsí s křemelinou E7 nevykazuje konstantní závislost. Až na směs s 2 % je jeho hodnota vyšší než 1, ovšem směs s 1 % je ovlivněna odlučováním vody na povrchu vzorku, která mohla způsobit zkreslení hodnoty indexu. U směsí s 0,5 % SP je hodnota tokového indexu téměř shodná, ale s vyšší dávkou dochází k velmi mírnému poklesu. U směsí se 7 až 10 % křemeliny E7 již hodnota indexu se zvyšující se dávkou křemeliny vzrůstá.



Obr. 37 Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E7 v dávce 1 až 3 %

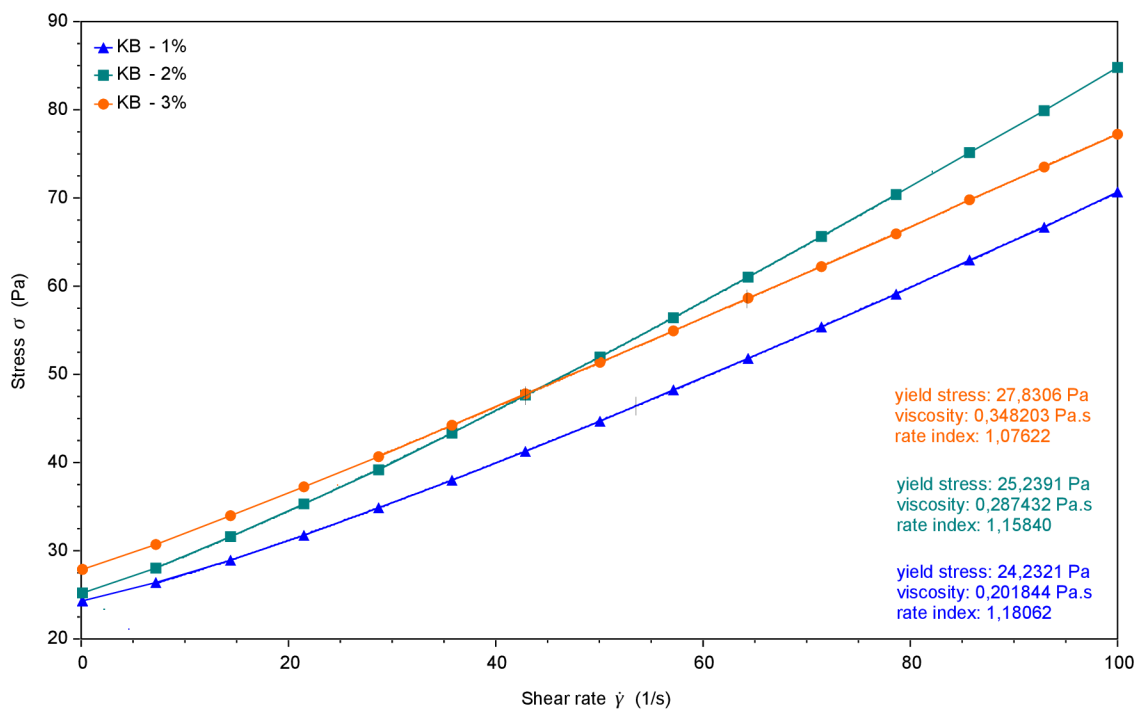


Obr. 38 Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E7 v dávce 4 až 6 %

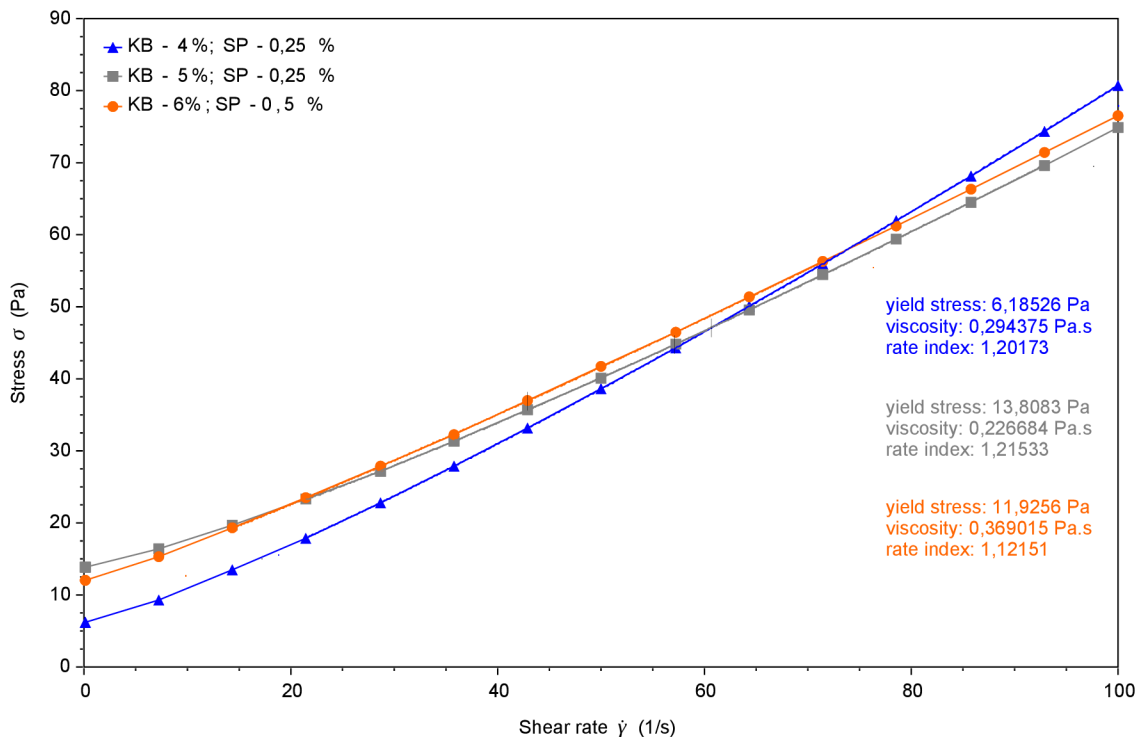


Obr. 39 Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E7 v dávce 7 až 10 %

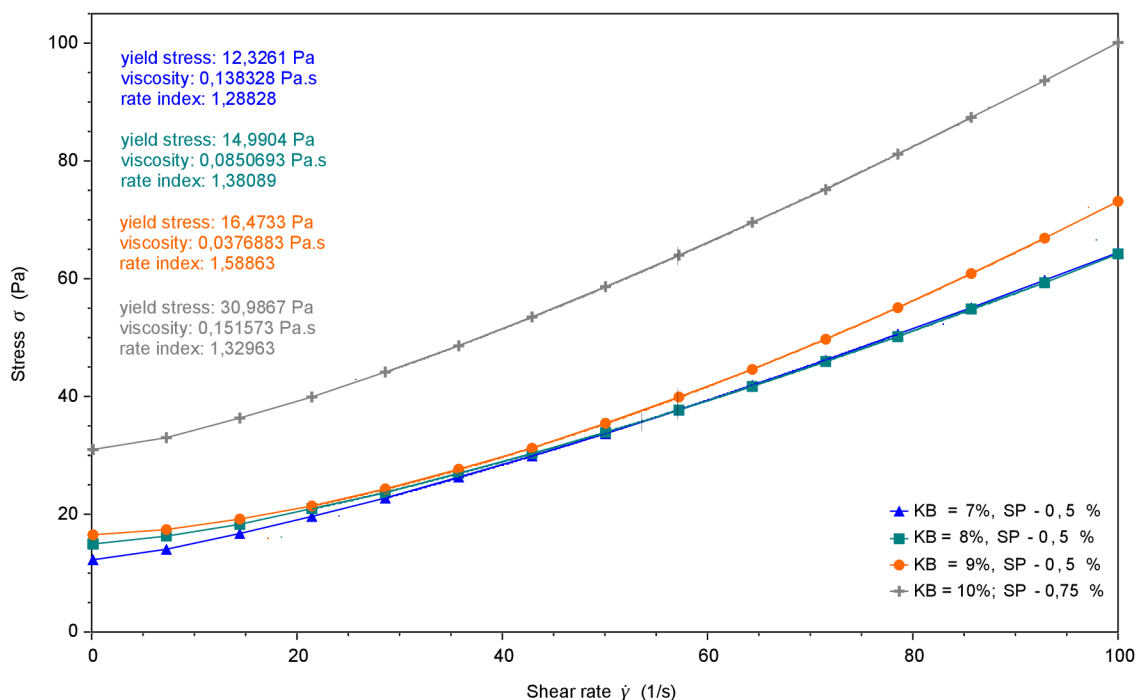
V grafech na obr. 40–42 jsou srovnány tokové křivky cementových past s křemelinou KB. Mez toku, stejně jako u předchozích dvou křemelin, se s rostoucí dávkou křemeliny zvyšuje, ovlivněna je samozřejmě přidavkem SP. Nejvíce je mez toku ovlivněna u dávky SP 0,5 %, kde se mez toku zvyšuje s rostoucí dávkou křemeliny jen velmi pozvolně. Viskozita nemá u křemeliny KB konstantní závislost a je ovlivněna jak množstvím křemeliny, tak dávkou SP. Se zvyšujícím se podílem křemeliny viskozita u směsí bez přidavku SP roste, naopak tomu je u směsí s přidavkem SP, kde dochází k poklesu viskozity. V případě tokového indexu, lze pozorovat přesně opačný vývoj než u viskozity. S rostoucím podílem křemeliny se u směsí bez SP tokový index snižuje, naopak u směsí s obsahem SP se tokový index snižuje.



Obr. 40 Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou KB v dávce 1 až 3 %



Obr. 41 Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou KB v dávce 4 až 6 %



Obr. 42 Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou KB v dávce 7 až 10 %

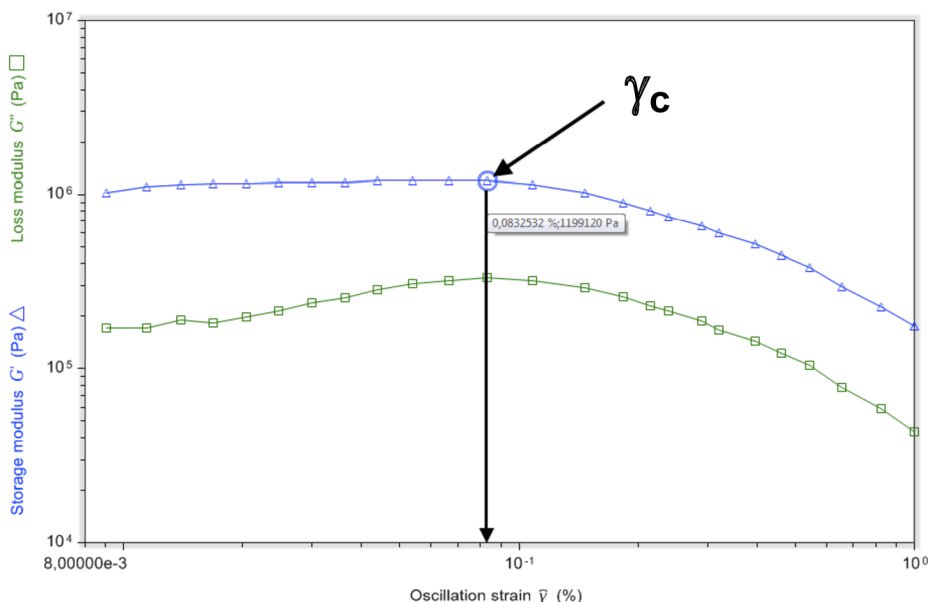
V tabulce 10 jsou srovnány mez toku, plastická viskozita a tokový index past s různou dávkou a druhem křemeliny získané při měření toku.

Tabulka 10: Srovnání vlivu druhu křemeliny na mez toku, plastickou viskozitu a tokový index

	Mez toku [Pa]				Plastická viskozita [Pa·s]				Tokový index [-]		
	E3	E7	KB		E3	E7	KB		E3	E7	KB
1 %	10,9	5,1	24,2	1 %	0,276	0,341	0,202	1 %	1,11	1,08	1,18
2 %	23,0	36,2	25,2	2 %	0,159	0,576	0,287	2 %	1,20	0,92	1,15
3 %	28,4	15,0	27,8	3 %	0,108	0,305	0,348	3 %	1,24	1,12	1,07
4 %	11,2	9,0	6,2	4 %	0,142	0,209	0,294	4 %	1,27	1,22	1,20
5 %	16,8	11,1	13,8	5 %	0,102	0,211	0,226	5 %	1,31	1,18	1,21
6 %	19,1	16,3	11,9	6 %	0,094	0,338	0,369	6 %	1,33	1,17	1,12
7 %	6,1	17,9	12,3	7 %	0,201	0,425	0,138	7 %	1,23	1,07	1,28
8 %	13,9	14,4	15,0	8 %	0,220	0,316	0,085	8 %	1,21	1,14	1,38
9 %	14,1	11,4	16,5	9 %	0,118	0,159	0,037	9 %	1,26	1,27	1,58
10 %	15,4	17,5	31,0	10 %	0,050	0,101	0,151	10 %	1,41	1,41	1,32

B.5.3 Oscilační měření – amplitudová modulace

Při vyhodnocení výsledků oscilačních měření s amplitudovou modulací se sleduje kritická hodnota smykové deformace, při které již dochází ke změnám ve struktuře cementové pasty.



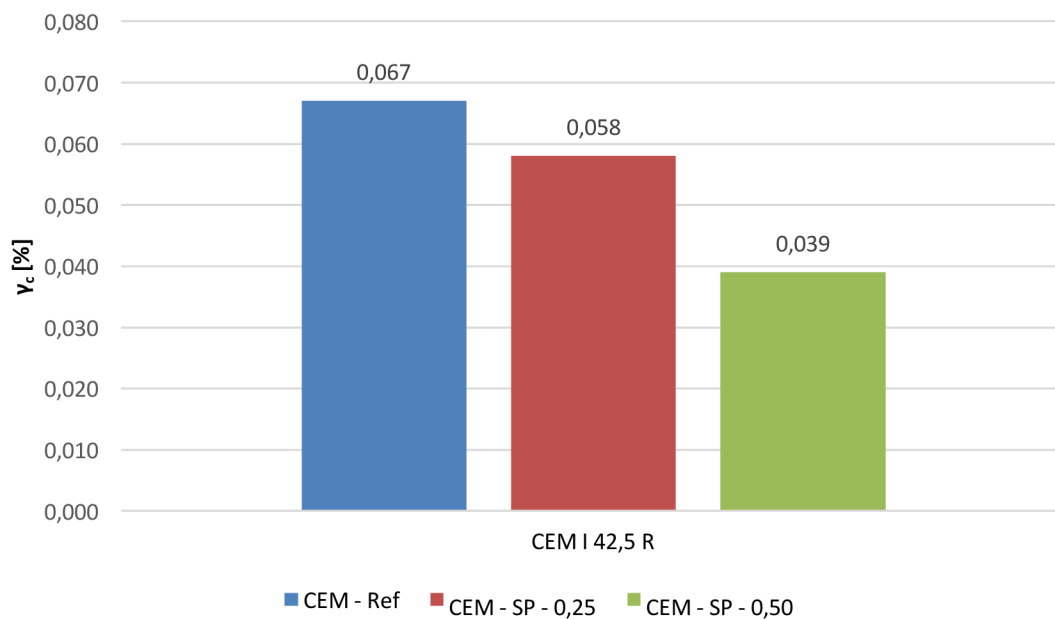
Obr. 43 Ukázka vyhodnocení kritické hodnoty deformace (pasta s 2 % křemeliny KB)

Vliv SP na stabilitu cementové pasty je znázorněn v grafu na obr. 40. Z grafu lze vidět, že se vzrůstající dávkou SP klesá hodnota γ_c a zkracuje se LVER. Cementové pasty se se vzrůstající dávkou SP stávají méně stabilními.

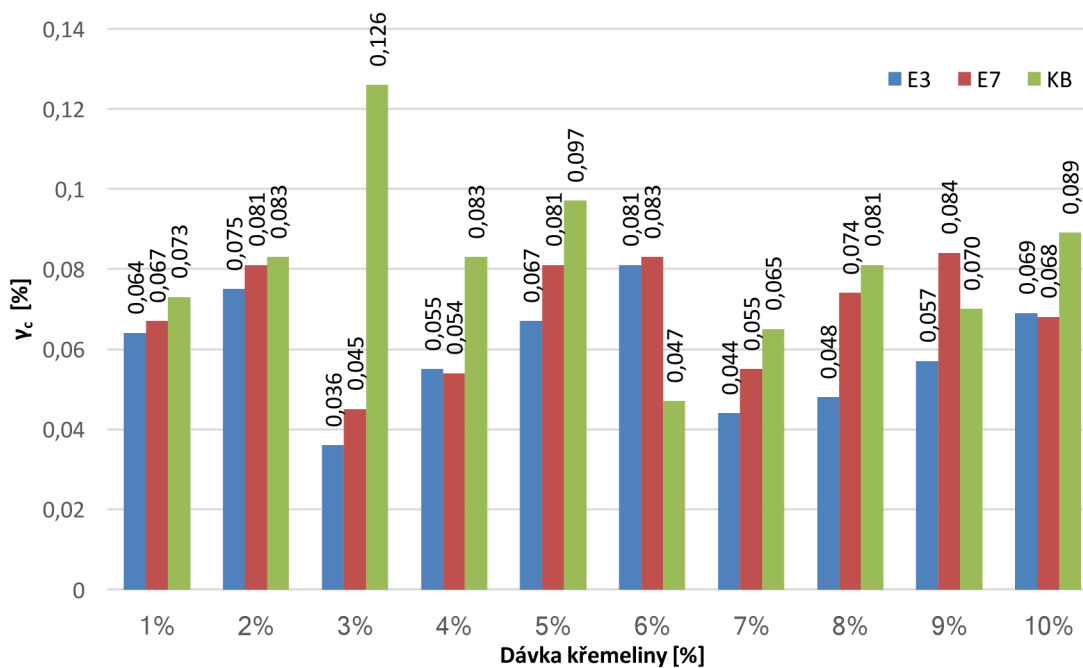
Vliv křemeliny lze vidět v grafu na obr. 45. U směsí s přídavkem křemeliny 1 a 2 %, u KB i 3 %, které jsou bez SP, se se zvyšující dávkou zvyšuje hodnota γ_c a pasty se tak stávají stabilnějšími.

U směsí s křemelinou i SP lze pozorovat vliv křemeliny, která zvyšuje kritickou hodnotu smykové deformace, a také vliv SP, která γ_c snižuje.

Porovnání vlivu druhu křemeliny není příliš konzistentní. U směsí bez SP se jako nejstabilnější jeví směsi s křemelinou KB, ale rozdíly nejsou příliš výrazné. V případě směsí s křemelinou i SP se jako stabilnější jeví směsi s křemelinou E7 než křemelinou E3. Srovnání s křemelinou KB je vzhledem k rozdílným dávkám SP poměrně složité. U všech měření byla hodnota elastického modulu G' větší než hodnota ztrátového modulu G'' .



Obr. 44 *Vliv superplastifikační přísady na kritickou hodnotu smykové deformace*

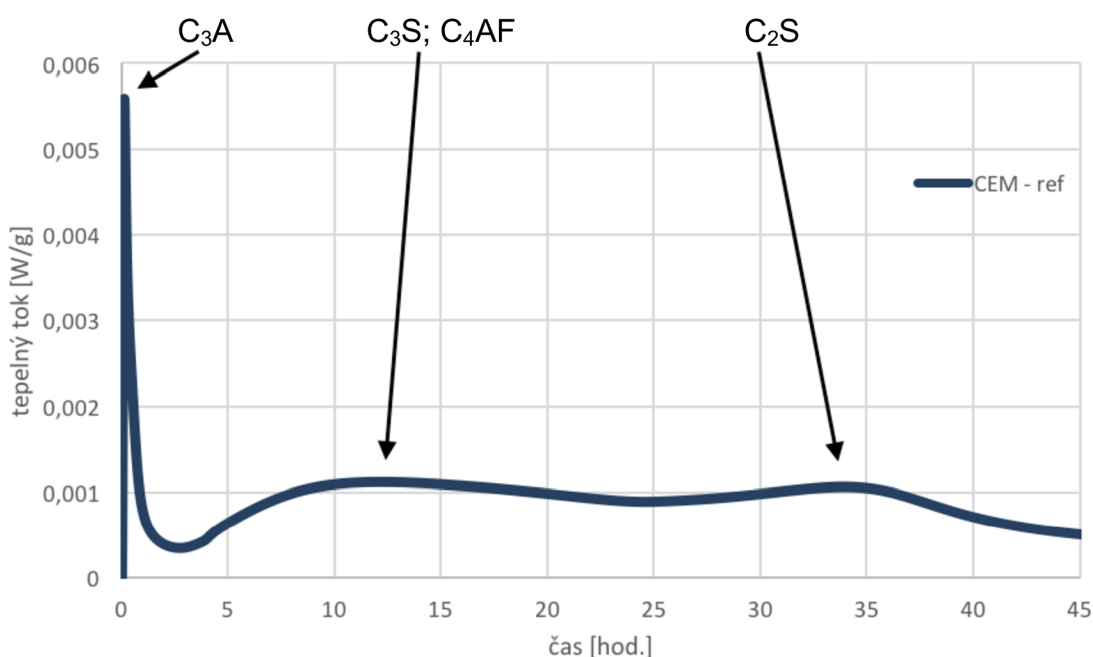


Obr. 45 *Vliv množství a druhu křemeliny na kritickou hodnotu smykové deformace*

B.5.4 Izotermická kalorimetrie

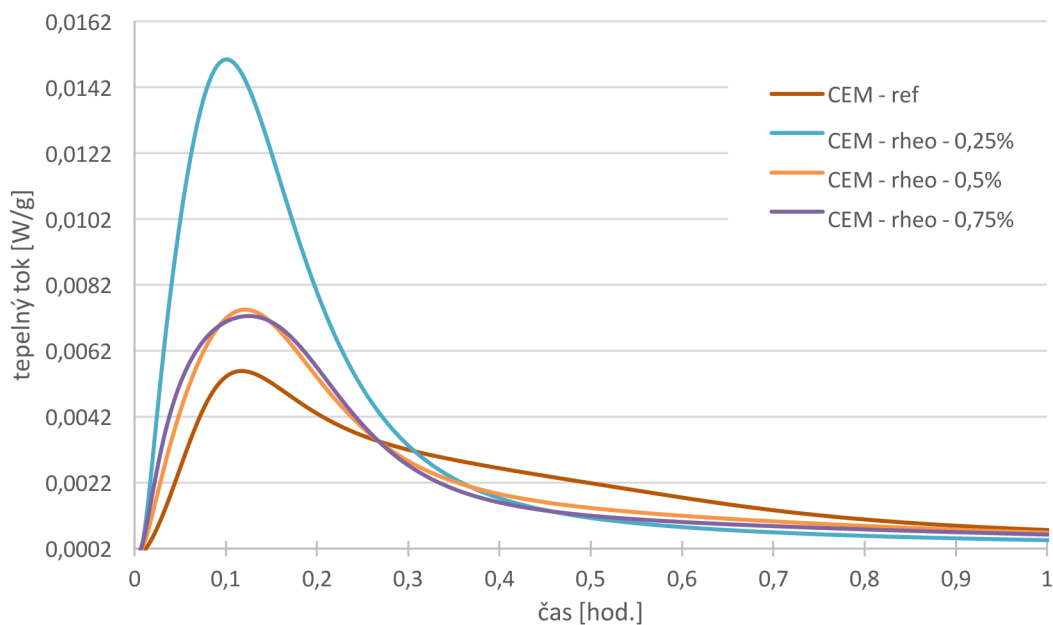
Výsledky izotermické kalorimetrie jsou vyhodnoceny dvěma typy grafů. První typ grafu zobrazuje závislost tepelného toku v čase, druhý typ zobrazuje celkové uvolněné teplo v čase.

V grafech vývoje tepelného toku při hydrataci cementu lze rozlišit tři lokální maxima, první vyjadřuje hydrataci C_3A , druhé C_3S společně s C_4AF a třetí C_2S s možnou transformací aluminátových hydratovaných fází na bázi ettringitu a monosulfátu. Znázorněny jsou na obr. 46.

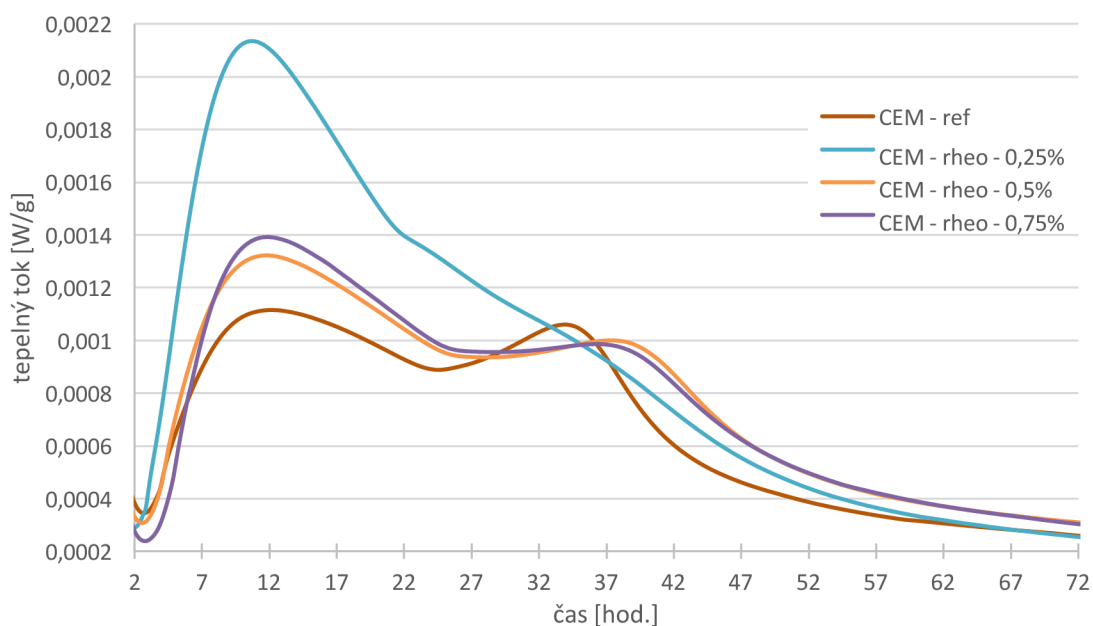


Obr. 46 Lokální maxima hydratace cementu

Vliv superplastifikační přísady a jejího množství na hydrataci cementu je znázorněn na obr. 47–49. Přídavek 0,25 % SP do cementové pasty mírně urychluje a výrazně zvyšuje tepelný tok při hydrataci C_3A i C_3S , ale pík hydratace C_2S je málo znatelný v porovnání s referenčním vzorkem. Přídavek 0,5 % a 0,75 % SP do cementové pasty mají velmi podobný průběh hydratace, oproti referenčnímu vzorku mají zvýšený tepelný tok při hydrataci C_3A a C_3S a mírně zpožděnou hydrataci C_2S . Graf s průběhem hydratace C_3A v dalších srovnáních neuvádíme, jelikož vliv SP i křemeliny na tento pík je srovnatelný s vlivem na hydrataci C_3S .



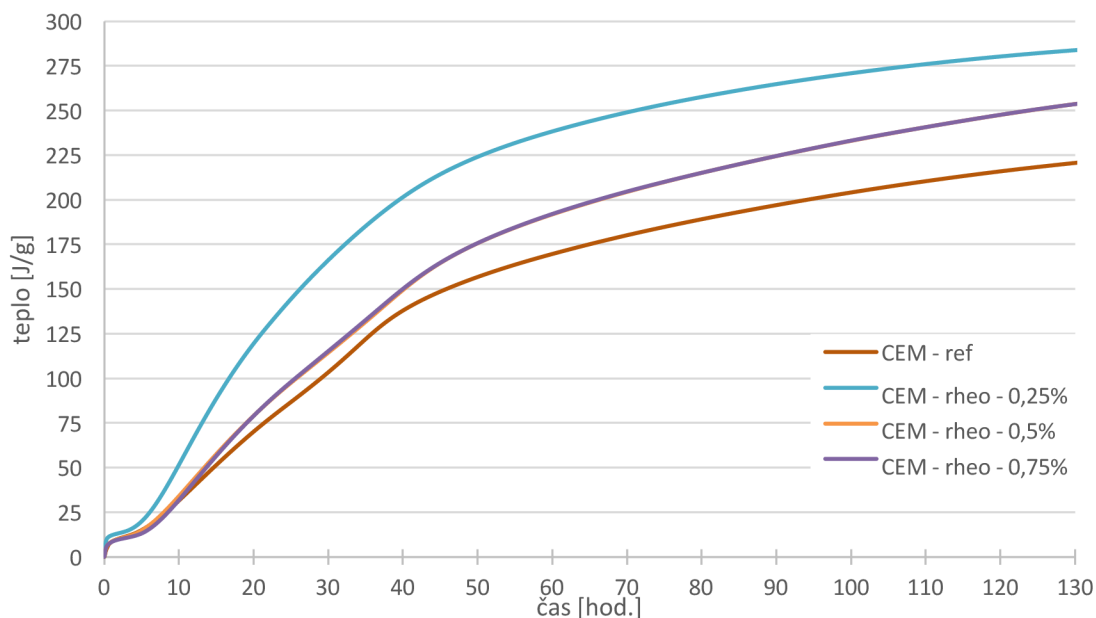
Obr. 47 Vývoj tepelného toku cementových past (hydratační pík C_3A)



Obr. 48 Vývoj tepelného toku cementových past v závislosti na dávce SP (hydratační píky C_3S a C_2S)

Podobný vliv SP na cementovou pastu lze sledovat i u vývoje tepla. Příklad 0,25 % urychluje a výrazně zvyšuje přírůstek tepla v počáteční fázi hydratace, později už nedochází k rychlejšímu nárůstu tepla ve srovnání s referenčním vzorkem. U vzorků s 0,5 a 0,75 % lze pozorovat větší přírůstek tepla oproti referenčnímu vzorku i v pozdější fázi hydratace, k urychlení počátku

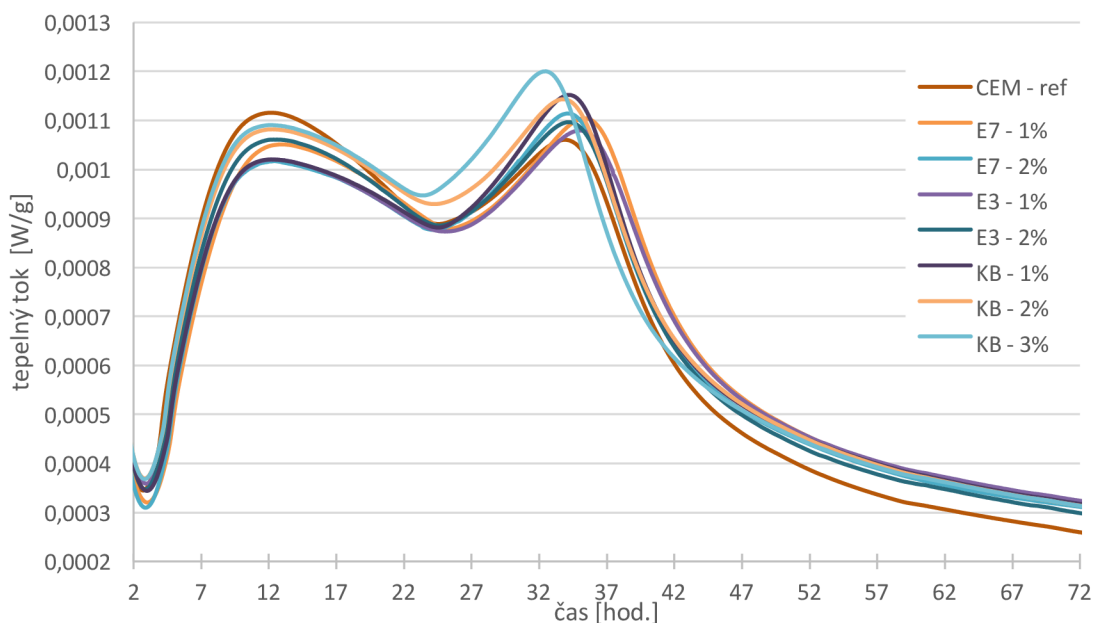
hydratace zde nedochází. Křivky vývoje tepla vzorků s 0,5 a 0,75 % se v grafu překrývají.



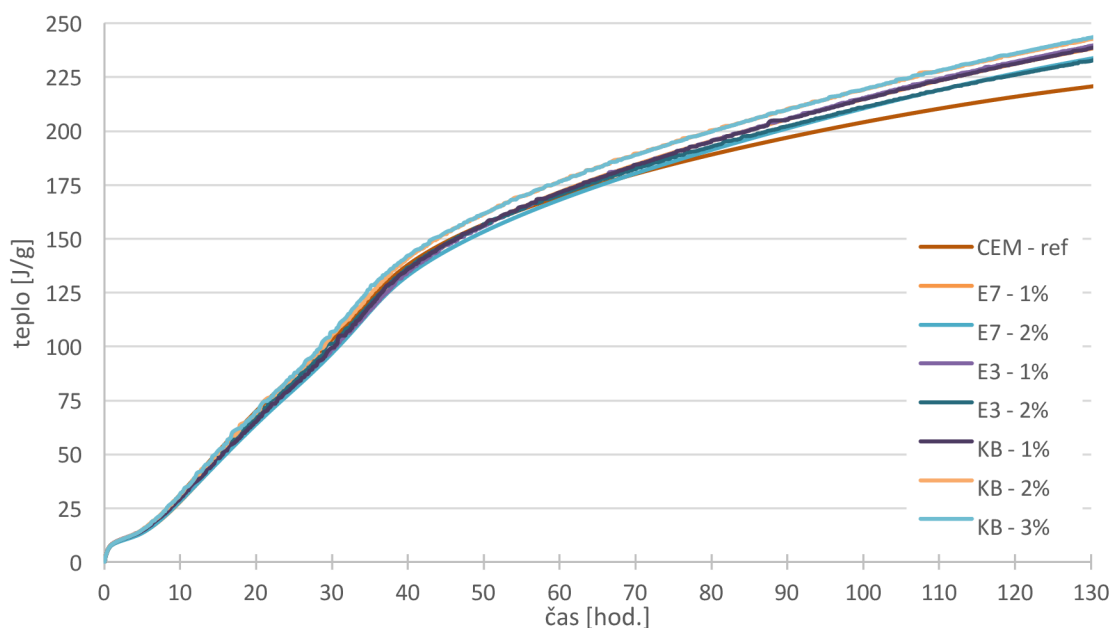
Obr. 49 Vývoj tepla cementových past s různým druhem a dávkou křemeliny bez SP

Vliv křemeliny na průběh hydratace cementových past je znázorněn na obr. 50 a obr. 51. Oproti referenčnímu vzorku lze pozorovat velmi mírné snížení píku hydratace C_3S , a naopak zvýšení hydratačního píku C_2S . Výraznější odchylku lze pozorovat až u vzorku s 3 % křemeliny KB.

V případě vývoje tepla při hydrataci cementových past s křemelinou bez SP není výrazný rozdíl ve srovnání s referenčním vzorkem. V pozdější fázi hydratace lze pozorovat snížení přírůstku tepla u referenčního vzorku ve srovnání s cementovými pastami s křemelinou.



Obr. 50 Vývoj tepelného toku cementových past s různým druhem a dávkou křemeliny bez SP (hydratační píky C_3S a C_2S)

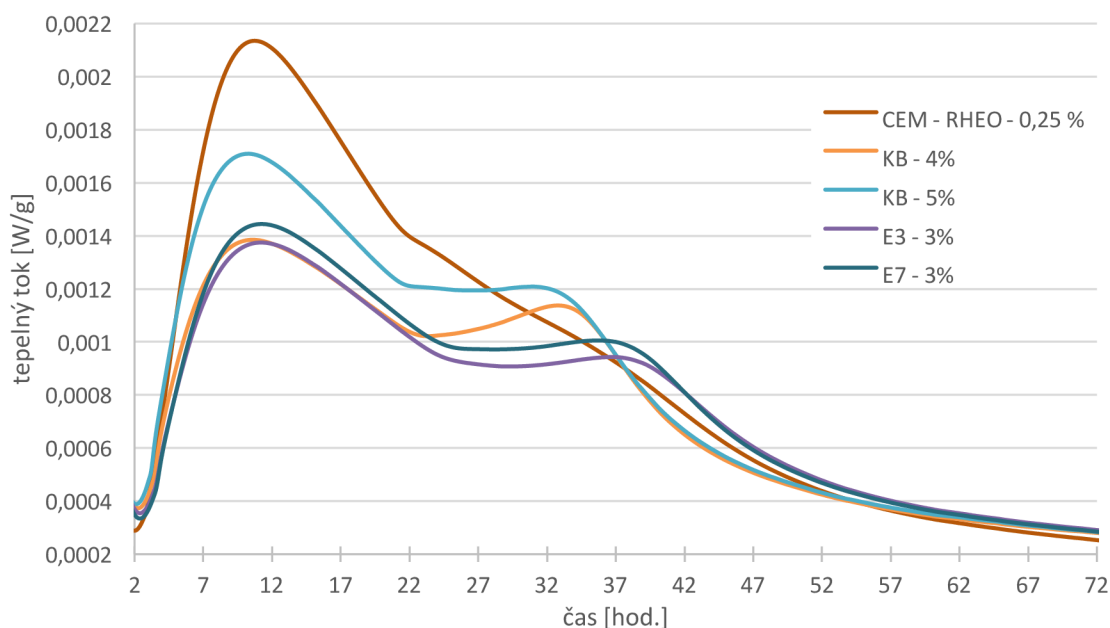


Obr. 51 Vývoj tepla cementových past s různým druhem a dávkou křemeliny bez SP

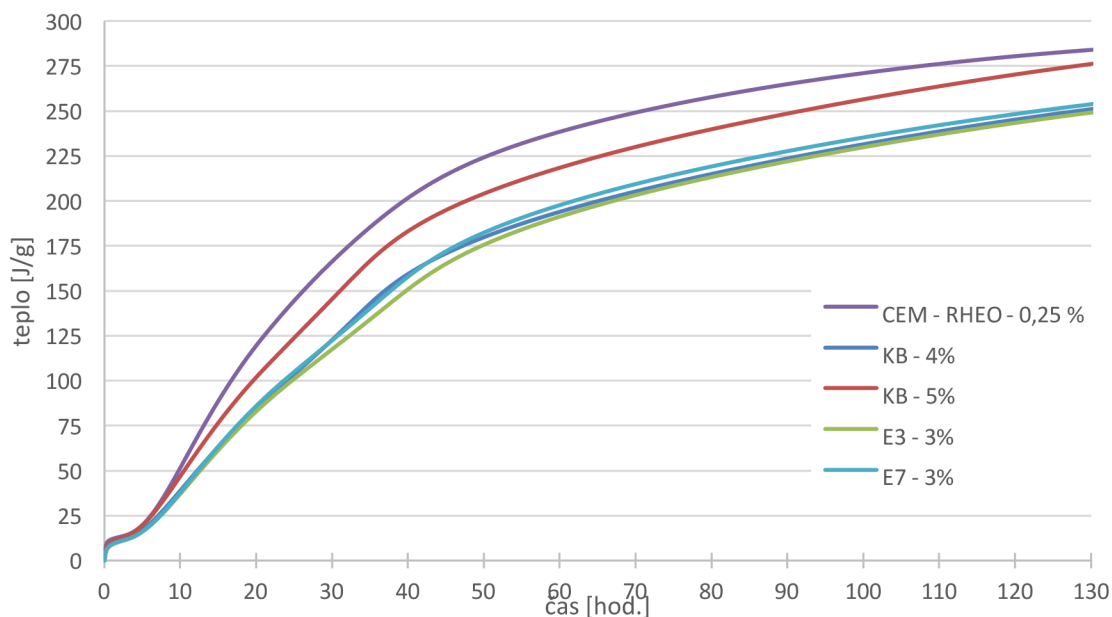
Průběh hydratace cementových past s dávkou SP 0,25 % je zobrazen na obr. 52 a obr. 53. Z grafu vývoje tepla při hydrataci je patrné, že všechny vzorky s křemelinou mají výrazně menší pík hydratace C_3S ve srovnání s cementovou pastou bez křemeliny. Vzorky s 3 % křemeliny E3 a E7 mají velmi podobný vývoj tepelného toku, v případě křemeliny E3 je tepelný tok

mírně menší. Vzorky s křemelinou KB mají mírně urychlenou hydrataci C_2S . Vzorek s 5 % křemeliny KB má větší tepelný tok ve srovnání s ostatními vzorky s křemelinou.

Při srovnání vývoje tepla je patrný nižší vývoj tepla u vzorků s křemelinou oproti vzorku bez křemeliny. Vzorek s 5 % křemeliny KB stejně jako v případě tepelného toku vykazuje větší vývoj tepla než ostatní vzorky s křemelinou, které mají téměř stejný průběh vývoje tepla.

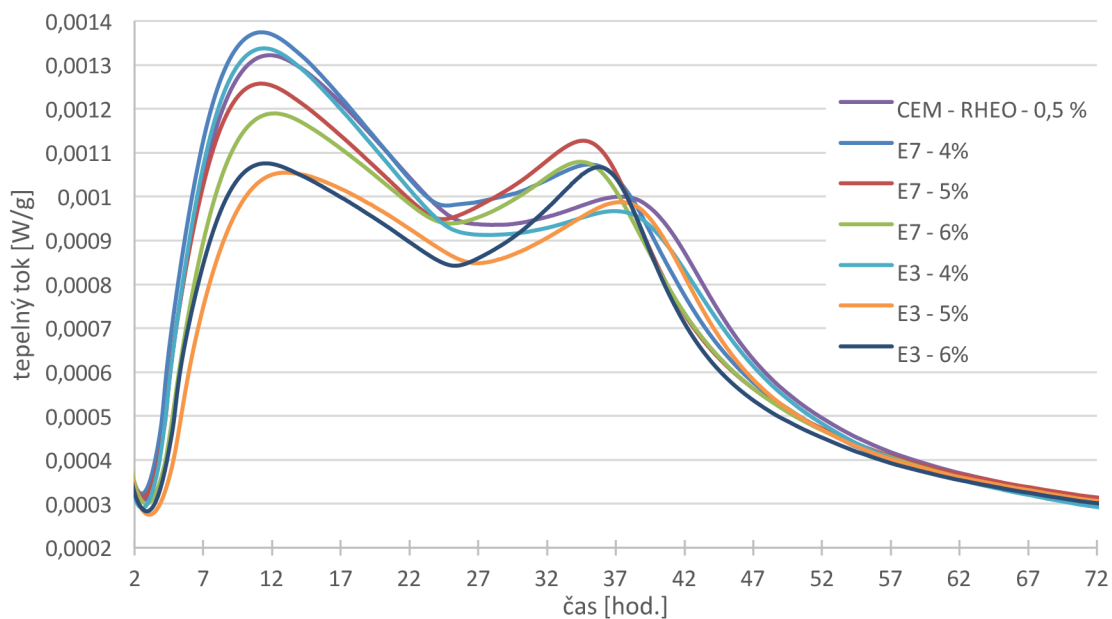


Obr. 52 Vývoj tepelného toku cementových past s různým druhem a dávkou křemeliny s 0,25 % SP (hydratační píky C_3S a C_2S)

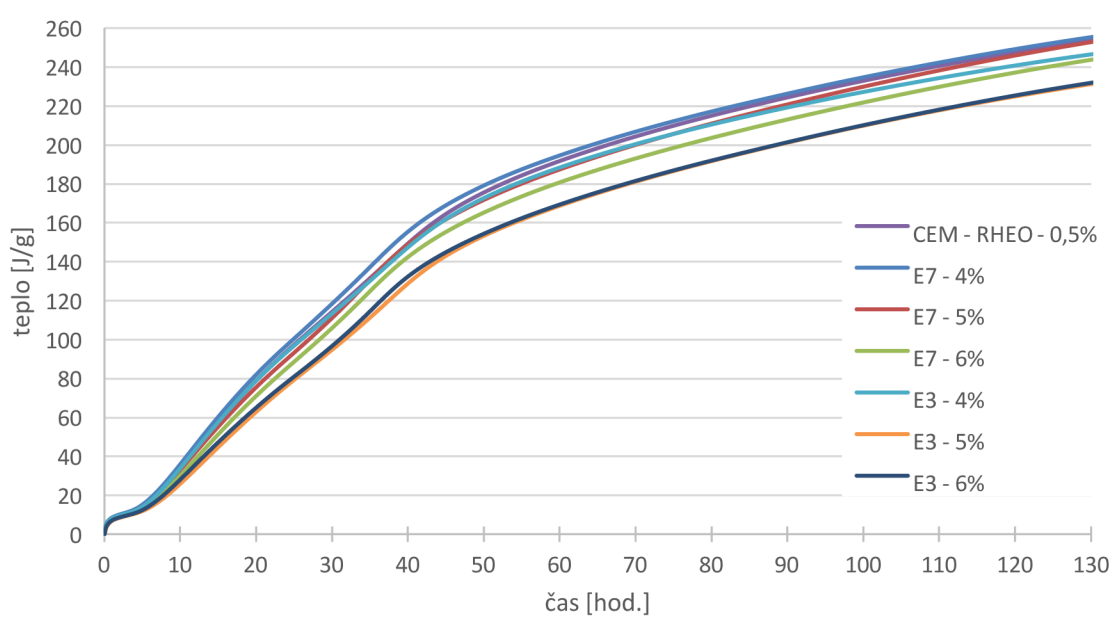


Obr. 53 Vývoj tepla cementových past s různým druhem a dávkou křemeliny s 0,25 % SP

Na obr. 54 a obr. 55 je zobrazen průběh hydratace vzorků s 4 až 6 % křemeliny E3, E7 a dávkou SP 0,5 %. U křemeliny E7 se zvyšující dávkou dochází ke snižování tepelného toku v případě hydratace C_3S , naopak u hydratace C_2S dochází k mírnému zvyšování tepelného toku. Zvyšování dávky křemeliny E3 vede ke snižování tepelného toku při hydrataci C_3S , u hydratace C_2S dochází ke zvyšování tepelného toku. Přírůstek tepla klesá se zvyšující se dávkou křemeliny. V případě křemeliny E3 je přírůstek tepla menší než u křemeliny E7.



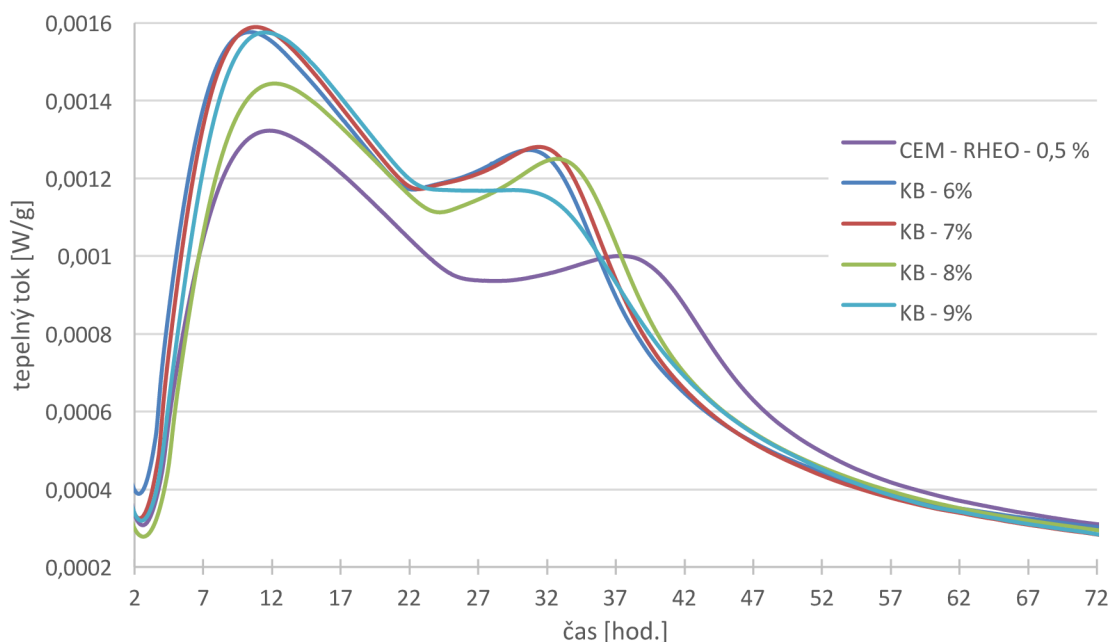
Obr. 54 Vývoj tepelného toku cementových past s 4–6 % křemeliny E3, E7 a dávkou SP 0,5 % (hydratační píky C_3S a C_2S)



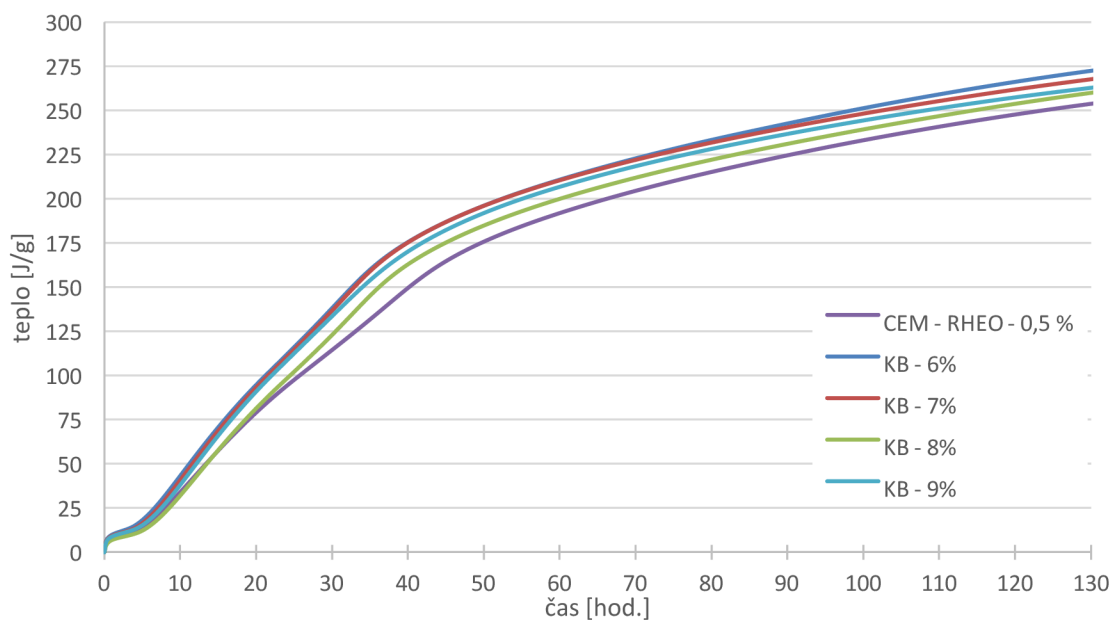
Obr. 55 Vývoj tepla cementových past s 4–6 % křemeliny E3, E7 a dávkou SP 0,5 %

U křemeliny KB v dávce od 6 do 9 % s přidavkem SP 0,5 % lze pozorovat ve srovnání s referenční cementovou pastou větší tepelný tok v případě hydratace C_3S i C_2S . Hydratace C_2S je mírně urychlena.

Vývoj tepla je velmi podobný u všech vzorků, ale stejně jako u tepelného toku je větší u past s křemelinou než u referenční cementové pasty.



Obr. 56 Vývoj tepelného toku cementových past s 6–9 % křemeliny KB a dávkou SP 0,5 % (hydratační píky C_3S a C_2S)

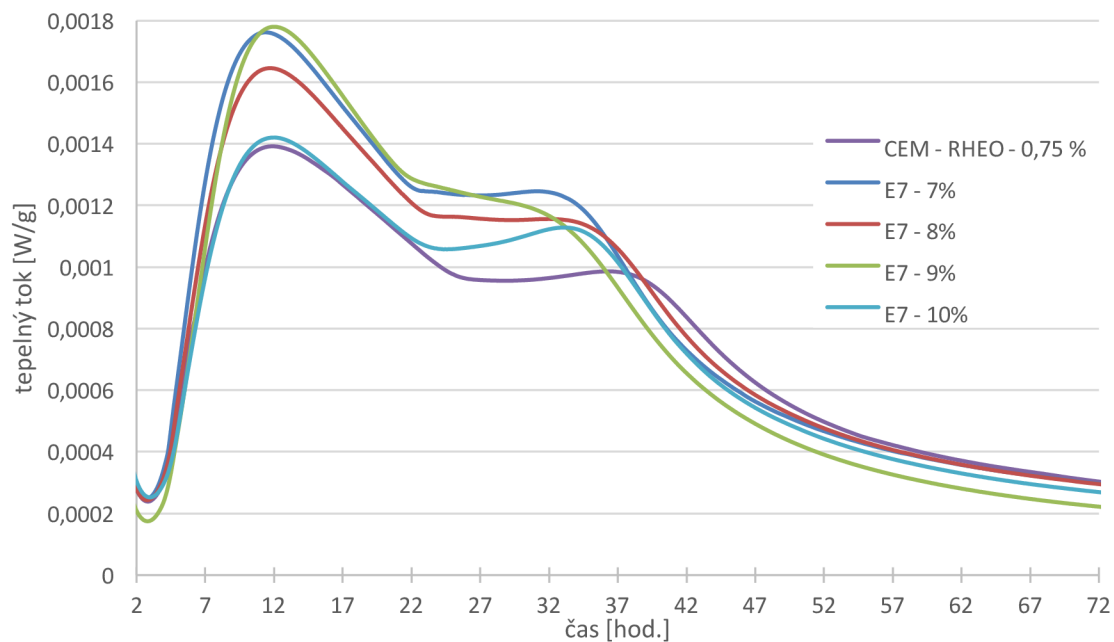


Obr. 57 Vývoj tepla cementových past s 6–9 % křemeliny KB a dávkou SP 0,5 %

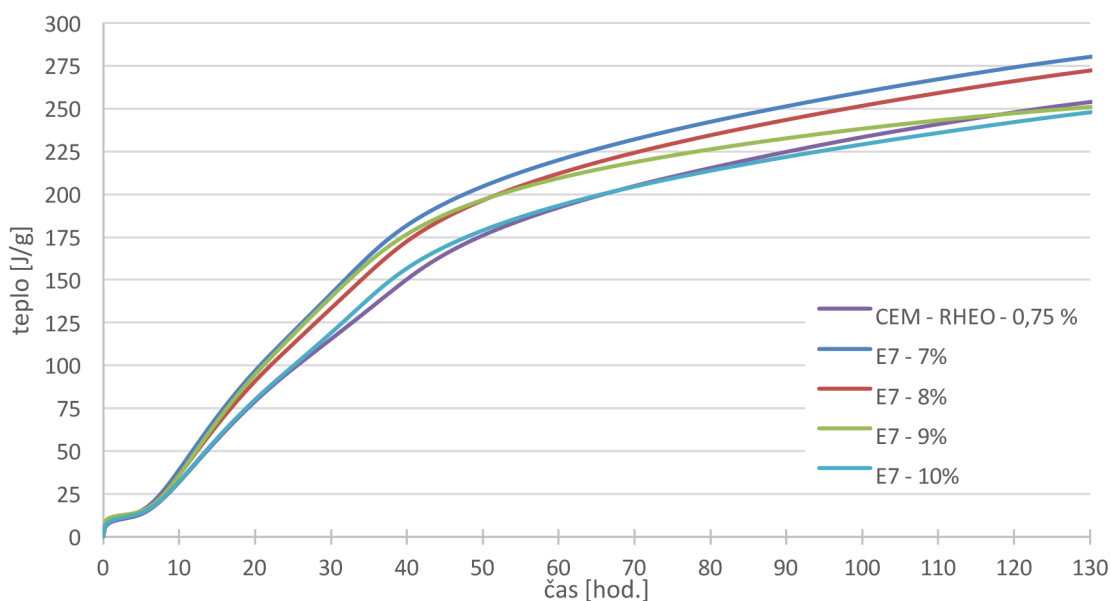
V grafech na obr. 58 a obr. 59 je zobrazen vliv křemeliny E7 v dávce od 7 do 10 % při přidavku SP 0,75 %. U hydratačního píku C_3S lze pozorovat větší

tepelný tok u vzorků s křemelinou než u referenčního vzorku, až na vzorek s 10 % křemeliny, který má srovnatelný tepelný tok. V případě hydratačního píku C_2S je u vzorků s křemelinou vidět větší tepelný tok než u referenčního vzorku, ale tepelný tok u nich dříve klesá.

V případě vývoje tepla lze vidět, že se zvyšující se dávkou křemeliny se křivka vývoje tepla přibližuje křivce vývoje tepla referenčního vzorku.



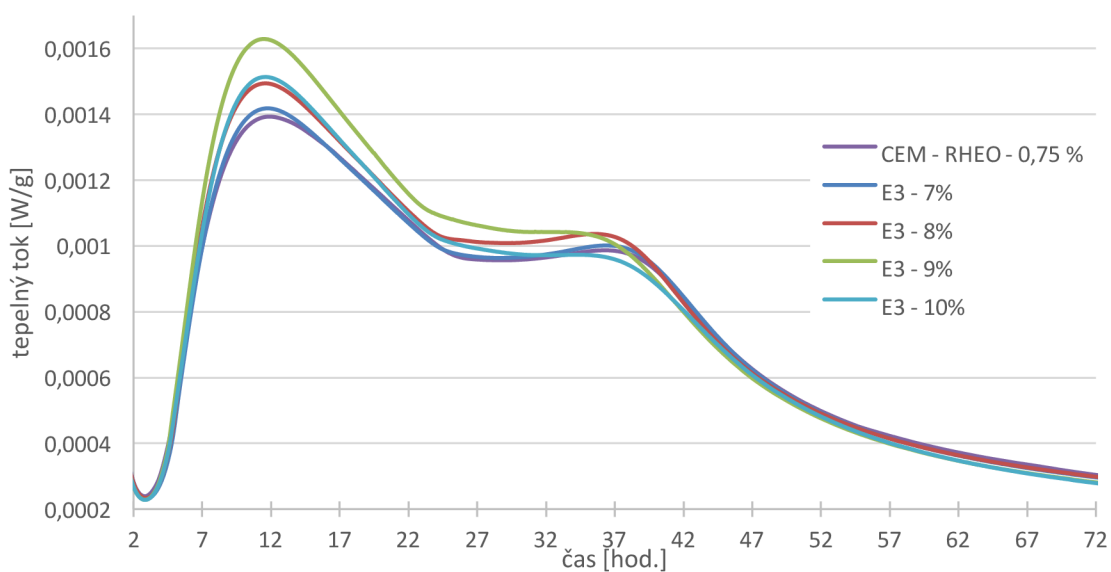
Obr. 58 Vývoj tepelného toku cementových past s 7–10 % křemeliny E7 a dávkou SP 0,75 % (hydratační píky C_3S a C_2S)



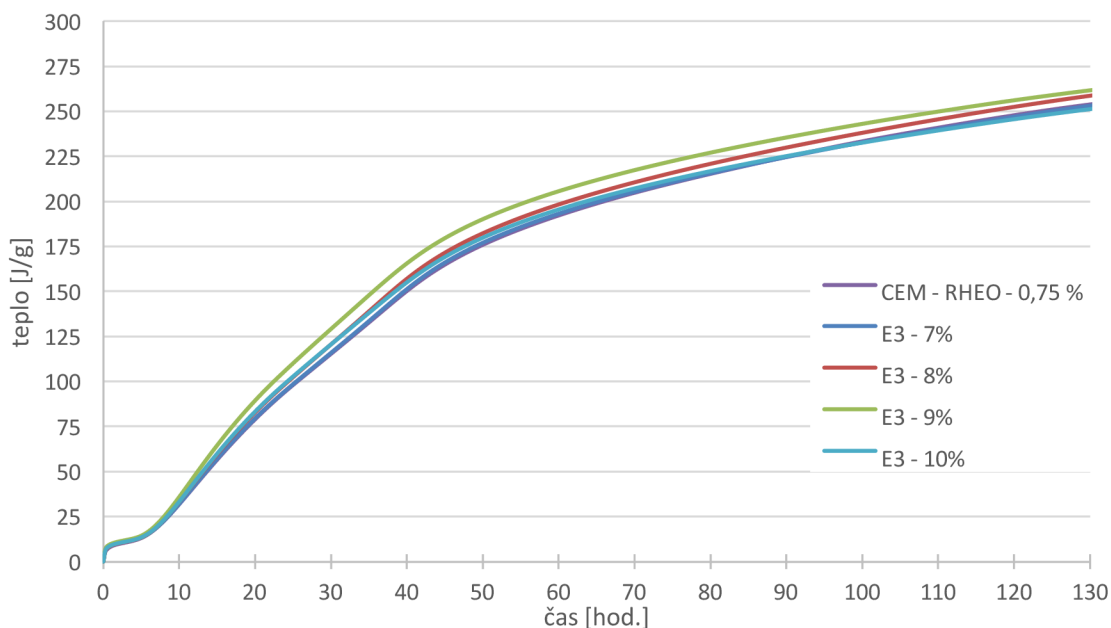
Obr. 59 Vývoj tepla cementových past s 7–10 % křemeliny E7 a dávkou SP 0,75 %

U křemeliny E3 v dávce od 7 do 10 % s přidavkem SP 0,75 % se se zvyšující se dávkou mírně zvyšuje tepelný tok ve srovnání s referenčním vzorkem. Odchýlený je vzorek s 9 % křemeliny E3, u kterého je tepelný tok nejvyšší.

Vývoj tepla je u všech vzorků téměř stejný, až na vzorek s 9 % křemeliny, u kterého je přírůstek tepla mírně větší.



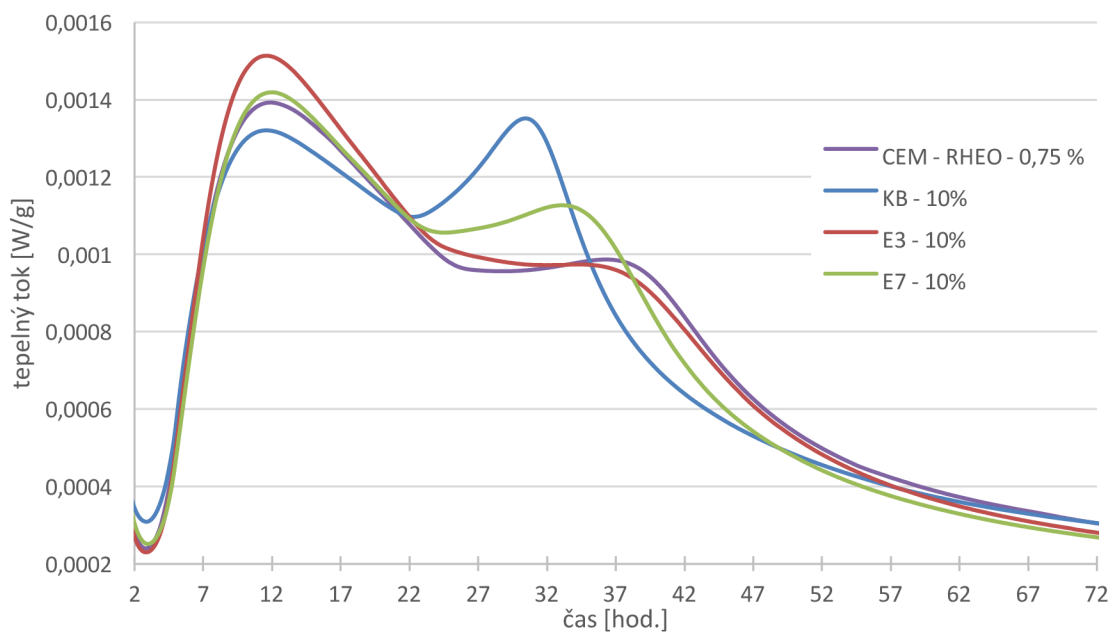
Obr. 60 Vývoj tepelného toku cementových past s 7–10 % křemeliny E3 a dávkou SP 0,75 % (hydratační píky C_3S a C_2S)



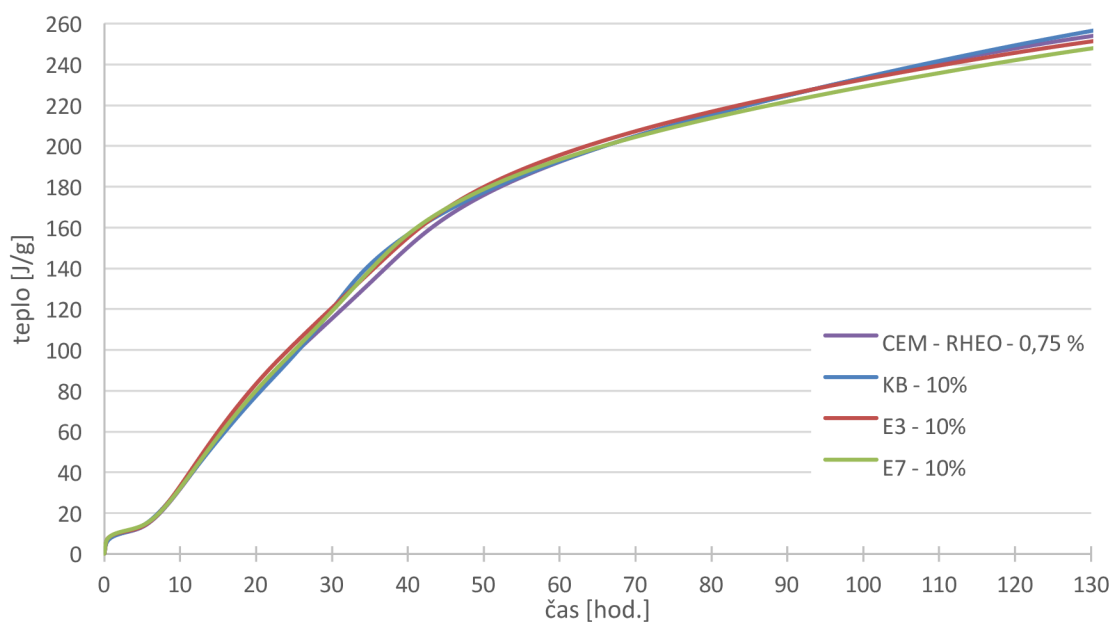
Obr. 61 Vývoj tepla cementových past s 7–10 % křemeliny E3 a dávkou SP 0,75 %

V následujících grafech na obr. 62 a obr. 63 jsou mezi sebou porovnány jednotlivé křemeliny v množství 10 % s dávkou SP 0,75 %. Nejvyšší tepelný tok při hydrataci C_3S lze pozorovat u vzorku s křemelinou E3, nejnižší tepelný tok je u vzorku s křemelinou KB. Tepelný tok u referenční vzorku je téměř stejný jako u vzorku s křemelinou E7. Křemelina KB urychluje a umocňuje hydrataci C_2S . Podobný, i když menší vliv má křemelina E7. Referenční vzorek a vzorek s křemelinou E3 mají velmi podobný průběh hydratace C_2S , tepelný tok u těchto vzorků začne klesat nejpozději.

V případě vývoje tepla jsou všechny vzorky s křemelinami srovnatelné mezi sebou i s referenčním vzorkem. Množství uvolněné tepla je tedy u všech vzorků shodné.



Obr. 62 Vývoj tepelného toku cementových past s 10 % křemeliny E7, E3, KB a dávkou SP 0,75 % (hydratační píky C_3S a C_2S)

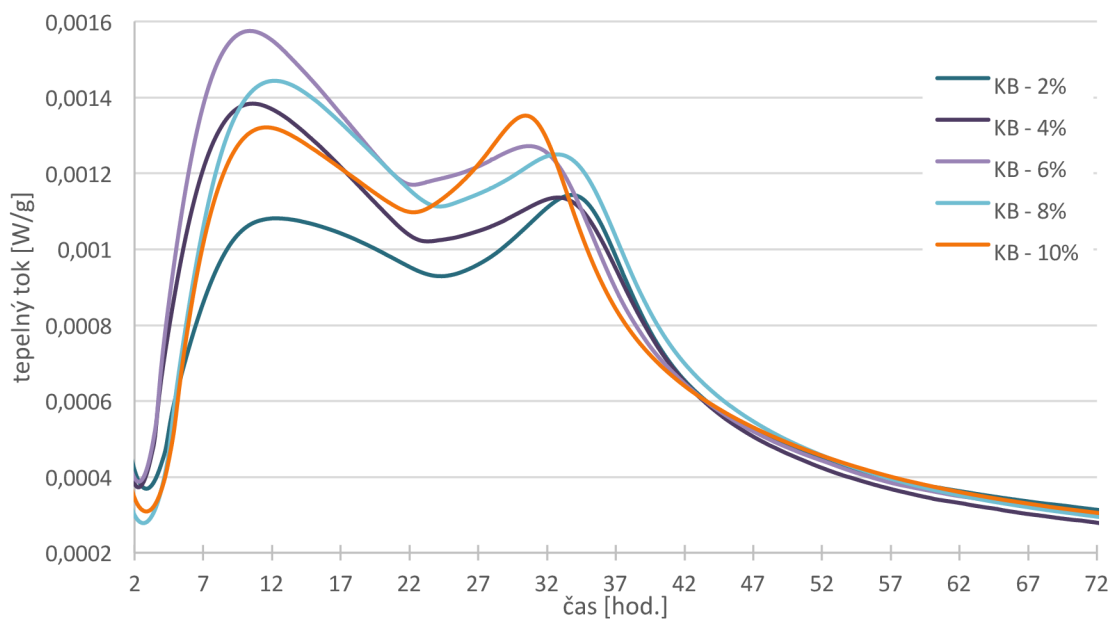


Obr. 63 Vývoj tepla cementových past s 10 % křemeliny E7, E3, KB a dávkou SP 0,75 %

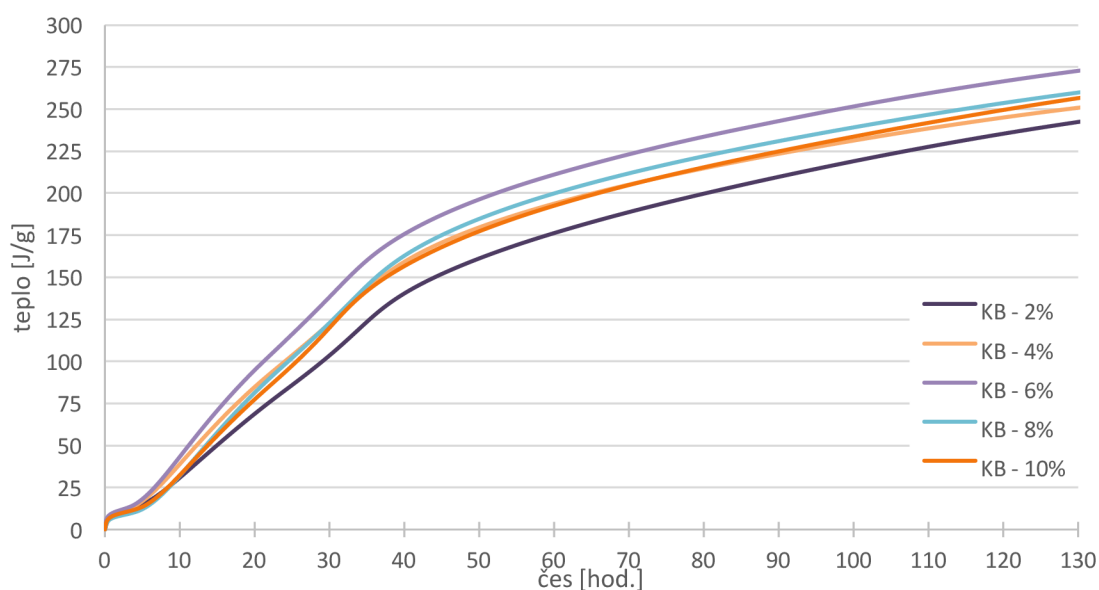
V grafech obr. 64 a obr. 65, jsou porovnány vzorky se zvyšující se dávkou křemeliny KB od 2 do 10 % bez ohledu na množství přidané SP.

V případě hydratace C_3S se tepelný tok zvyšuje až do dávky 6 % křemeliny a zároveň dochází k mírnému urychlení hydratace. S dalším

přidavkem křemeliny se tepelný tok již snižuje a hydratace se zpomaluje. U hydratace C_2S naopak se zvyšující se dávkou křemeliny dochází ke zvýšení tepelného toku, v případě dávky 6 a 10 % začne tepelný tok klesat dříve. Průběh hydratace je samozřejmě ovlivněn dávkou SP, která je v tomto grafu zanedbána. Uvolněné teplo v průběhu hydratace se také zvyšuje až do množství křemeliny 6 % a dále dochází již ke snižování vývinu tepla v čase.



Obr. 64 Srovnání vývoje tepelného toku cementových past s křemelinou KB (hydratační píky C_3S a C_2S)



Obr. 65 Srovnání vývoje tepla cementových past s křemelinou KB

Závěr

Jedním z hlavních cílů diplomové práce bylo poskytnout přehled o základních principech měření reologie včetně sledovaných parametrů a typů zkoušek. Pozornost byla věnována základním fyzikálním veličinám na jejichž základě probíhá měření reologických parametrů a ze kterých reologické parametry vychází. Popsány jsou reologické testy jako je měření toku, amplitudové modulace a časové modulace oscilačního měření. Měřením toku simulujeme chování látek během zpracování nebo aplikace. Sledovanými parametry jsou mez toku, viskozita a tokový index. Oscilační měření patří mezi nedestruktivní metody, pomocí amplitudové modulace sledujeme mechanickou stabilitu, která je vyjádřena kritickou hodnotou deformace. Časová modulace se používá pro sledování časově závislých procesů v látkách jako jsou např. tuhnutí, vytvrzování, vysychání. Sledovanými parametry jsou dynamické moduly. Reologické zkoušky jsou velmi citlivé na jakékoliv odlišnosti nebo změny při měření, které jsou vyjádřeny chybou měření. Shrnutí dostupných výsledků z vědeckých článků zabývajících se cementovými pastami s příměsí s vysokým obsahem amorfního SiO_2 uzavírá teoretickou část. Literární rešerš bylo zjištěno, že reologické parametry cementových past s křemelinou dosud nebyly studovány.

V experimentální části je zkoumán vliv příměsí s vysokým obsahem amorfního SiO_2 a superplastifikační přísady na reologické vlastnosti čerstvých cementových past. Cílem bylo stanovit mez toku, viskozitu, tokový index a kritickou hodnotu deformace. Pro doplnění vlastností všech zkoušených směsí byla sledována hydratace cementu pomocí kalorimetrických měření a konzistence upravenou zkouškou sednutím. Byly zkoušeny příměsí s vysokým obsahem amorfního SiO_2 (křemelina, silika, mleté laboratorní sklo), ale bohužel u směsí se silikou a mletým laboratorním sklem nebylo dosaženo konzistentních výsledků při reologických měřeních, proto byly z měření vyloučeny. Pro měření byly použity 3 druhy křemeliny. Byla testována náhrada 1–10 % hmotnosti cementu v cementových pastách křemelinou o rozdílném chemickém složení, granulometrii a pucolánové aktivitě. Výsledky zkoušek jsou

porovnány s hodnotami stanovenými u referenčních vzorků a je srovnán vliv jednotlivých příměsí. Vzhledem k tomu, že reologické měření není popsáno normou, tak na základě zjištěných informací z vědeckých článků a odborné literatury bylo zvoleno nastavení pro jednotlivé reologické testy, které bylo dále optimalizováno na základě výsledků testovacích zkoušek na referenční cementové pastě. Konzistence byla zkoumána na referenční pastě s vlivem superplastifikační přísady a dále byl zkoumán vliv dávky a druhu křemeliny. Superplastifikační přísada konzistenci zlepšuje, zatímco křemelina ji vzhledem k vysoké nasákavosti zhoršuje. Nejméně konzistenci ovlivňuje křemelina E3, křemeliny E7 a KB zhoršují konzistenci výrazněji i v kombinaci se superplastifikační přísadou. Mez toku se s přidáním superplastifikační přísady snižuje ve srovnání s referenční cementovou pastou. Křemelina mez toku ve srovnání s referenční pastou zvyšuje. V porovnání křemelin mezi sebou nelze vyvodit jednoznačnou závislost. Plastická viskozita cementových past s přidáním superplastifikační přísady klesá. Viskozita past s křemelinou ve srovnání s referenčními vzorky je nižší a zvyšující se množství křemeliny viskozitu dále snižuje, tato závislost platí u past se stejnou dávkou SP. Pasty s křemelinou E3 vykazují obecně nejnižší viskozitu v porovnání s ostatními křemelinami a zvyšující se dávka křemeliny ve směsích se stejnou dávkou SP viskozitu snižuje. Viskozita v pastách s křemelinou E7 je ve srovnání s křemelinou E3 a KB největší. S rostoucím množstvím křemeliny E7 dochází ke snížení viskozity. U křemeliny KB lze pozorovat také snížení viskozity se zvyšujícím se množstvím křemeliny v pastách, hodnoty jsou srovnatelné s křemelinou E7. Tokový index se v cementových pastách bez křemeliny s vzrůstajícím množstvím SP zvyšuje, ale nepřesahuje hodnoty $n > 1$. Tato závislost odpovídá i citované literatuře. V případě vlivu křemeliny na tokový index lze obecně usuzovat, že křemelina a její vzrůstající množství tokový index zvyšuje. Všechny pasty s křemelinou až na nízkou dávku křemeliny E7 vykazují hodnotu tokového indexu větší než 1, to znamená že ve srovnání s cementovými pastami se mění pseudoplastické chování na dilatantní. Rozdíly mezi křemelinami nejsou výrazné. Kritická deformace jako ukazatel mechanické stability past s dávkou superplastifikační přísady klesá, přesně opačný vliv má

na mechanickou stabilitu křemelina, která ji zvyšuje. Nejvyšších hodnot je dosaženo u vzorků s křemelinou KB, která se jeví jako nejstabilnější, ale srovnání s křemelinami E7 a E3 je vzhledem k rozdílným dávkám SP složitější. Směsi s křemelinou E7 se jeví jako stabilnější než s křemelinou E3. Časová závislost, která měla být oscilačními měření sledována, bohužel nevykazovala konzistentní výsledky vzhledem k vysychání pasty. Pro doplnění byla sledována hydratace past pomocí izotermické kalorimetrie. Na hydrataci měla větší vliv dávka SP než náhrada cementu křemelinou. Odlišnosti vlivu jednotlivých křemelin jsou patrné především u vývoje tepelného toku, vývoj tepla byl velmi podobný.

Prokázalo se, že geometrie deska–deska je velmi dobrá k měření oscilačních testů, ovšem pro časově náročnější zkoušky je tato geometrie nevhodná vzhledem k malému množství vzorku a jeho vysychání. Pro měření tokových křivek je tato geometrie použitelná, ale ne příliš vhodná. Výsledky experimentu by bylo vhodné porovnat s měřením s jiným typem geometrie pro ověření vlivu křemeliny na vlastnosti čerstvých cementových past.

Seznam použitých zdrojů

- [1] SCHRAMM, G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. Vyd. 2. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH, 2000. 0.0.010.2–1998 II [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: www.polymer.cn/bbs/File/UserFiles/UpLoad/200904010309415s.pdf
- [2] HILL, Adrian. RHEOLOGY SCHOOL Malvern Instruments: Lecture 2 ROTATIONAL RHEOLOGY & KINEXUS. In: Malvern [online]. Brno: Malvern Instruments, 2015 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <https://malvern.sharefile.com/d-sde8ab971c8c41139>
- [3] UNDERSTANDING YIELD STRESS MEASUREMENTS. In: ATA Scientific [online]. Sydney: ATA Scientific, 2013 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://www.atascientific.com.au/publications/wp-content/uploads/2013/02/MRK1782-01.pdf>
- [4] Concrete Material science: Concrete rheology. In: ETH [online]. Zürich: ETH, 2016 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: http://www.ifb.ethz.ch/education/master_concrete_science/Concrete.Material.Science_ConcreteRheologyLecture_2013-v3.pdf
- [5] Viskozita. In: Labicom [online]. Olomouc: Labicom, 2016 [cit. 2017-01-05]. Dostupné z: <https://www.labicom.cz/cogwpspogd/uploads/2016/07/Viskozita-definice.pdf>
- [6] Seminář reologie. In: Pragolab [online]. Pragolab, 2015 [cit. 2017-01-05]. Dostupné z: http://www.pragolab.cz/files/download/Seminar_reologie_2015.pdf
- [7] CYR, Martin, Claude LEGRAND a Michel MOURET. Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives. Cement and Concrete Research [online]. 2000, 30(9), 1477-1483 [cit. 2017-01-12]. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00330-6. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884600003306>
- [8] Understanding Rheology of Structured Fluids. In: TA Instruments [online]. TA Instruments, 2016 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: http://www.tainstruments.com/pdf/literature/AAN016_V1_U_StructFluids.pdf
- [9] Viscoelasticity, Creep and Oscillation Experiment. In: Thermofisher [online]. Thermofisher, 2013 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: http://personal.icv.csic.es/reo2013/pdf/08_Viscoelasticity_Creep_Oscillation_e_20110616.pdf

- [10] HILL, Adrian. RHEOLOGY SCHOOL Malvern Instruments: Lecture 4 VISCOELASTICITY; KINEXUS & ZETASIZER NANO (MICRORHEOLOGY). In: Malvern [online]. Brno: Malvern Instruments, 2015 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <https://malvern.sharefile.com/d-sde8ab971c8c41139>
- [11] BANFILL, P. F. G. RHEOLOGY OF FRESH CEMENT AND CONCRETE. In: The British Society of Rheology [online]. UK: The British Society of Rheology, 2006 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://www.bsr.org.uk/rheology-reviews/rheologyreviews/fresh-cement-concrete-banfill.pdf>
- [12] RAO, M. Anandha. Flow and Functional Models for Rheological Properties of Fluid Foods [online]. s. 27 [cit. 2017-01-13]. DOI: 10.1007/978-1-4614-9230-6_2. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-9230-6_2
- [13] BALMFORTH, N. J. a R. V. CRASTER. Geophysical Aspects of Non-Newtonian Fluid Mechanics. Geomorphological Fluid Mechanics [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001-12-4, s. 34 [cit. 2017-01-12]. DOI: 10.1007/3-540-45670-8_2. ISBN 978-3-540-42968-5. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/3-540-45670-8_2
- [14] MARANGONI, Alejandro G. a M. Fernanda PEYRONEL. Controlled-Stress Rheometry [online]. [cit. 2017-01-13]. DOI: 10.21748/lipidlibrary.40883. Dostupné z: <http://lipidlibrary.aocs.org/Biochemistry/content.cfm?ItemNumber=40883#calibration>
- [15] Rheology of Thermosets Part 2: Rheometers. Polymer Innovation Blog [online]. 2014 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://polymerinnovationblog.com/rheology-thermosets-part-2-rheometers/>
- [16] BANFILL, P. F. G. THE RHEOLOGY OF FRESH CEMENT AND CONCRETE – A REVIEW. In: Proc 11th International Cement Chemistry Congress [online]. Durban, 2003 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://www.schleibinger.com/k2003/banfill/banfill.pdf>
- [17] PARK, C.K., M.H. NOH a T.H. PARK. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. Cement and Concrete Research [online]. 2005, 35(5), 842-849 [cit. 2017-01-13]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.11.002. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604004880>

- [18] FERRARIS, Chiara F, Karthik H OBLA a Russell HILL. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, 31(2), 245-255 [cit. 2017-01-12]. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00454-3. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884600004543>
- [19] BALDINO, Noemi, Domenico GABRIELE, Francesca R. LUPI, Lucia SETA a Raffaele ZINNO. Rheological behaviour of fresh cement pastes: Influence of synthetic zeolites, limestone and silica fume. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014, 63, 38-45 [cit. 2017-01-11]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.04.009. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884614000982>
- [20] ZNACHOR, Petr. Rozsivky – podivuhodné řasy v krabičce. *Rozsivky – podivuhodné řasy v krabičce*. 2008, (1). Dostupné také z: www.avcr.cz/ziva
- [21] With or Without Salt—a Comparison of Marine and Continental-Lacustrine Diatomite Deposits. *With or Without Salt—a Comparison of Marine and Continental-Lacustrine Diatomite Deposits*. 2003, (Bulletin 2209–D). Dostupné také z: <http://pubs.usgs.gov/bul/b2209-d/>
- [22] Diatomite. [Http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diatomite/](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diatomite/) [online]. 2012 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diatomite/myb1-2012-diato.pdf
- [23] Rheobuild 1000. In: Basf [online]. Basf, 2016 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: [https://assets.master-builders-solutions.basf.com/Shared%20Documents/PDF/English%20\(Central%20Asia\)/basf-masterrheobuild-1000-tds.pdf](https://assets.master-builders-solutions.basf.com/Shared%20Documents/PDF/English%20(Central%20Asia)/basf-masterrheobuild-1000-tds.pdf)
- [24] Dal Cin. [Www.dalcin.com](http://www.dalcin.com) [online]. 2014 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://www.dalcin.com/catalogo/EnoliaEN.aspx?class=12>
- [25] Dhr brochure. In: TA Instruments [online]. New Castle: TA Instruments, 2016 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/dhr_brochure.pdf
- [26] TAM Air - isothermal calorimeter. In: Ursinus college [online]. Ursinus college [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: https://www.ursinus.edu/live/image/gid/20/width/425/height/566/1581_tam_air_isothermal_calorimeter.jpg
- [27] TAM Air - brochure. In: TA Instruments [online]. TA Instruments, 2016 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/TAM-AIR-brochure.pdf>

[28] KANTRO, D.L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test. Cement, Concrete, and Aggregates. CCAGDP, 1980, 2(2), 95-102.

Seznam použitých zkratek a chemických vzorců

SP	superplastifikační přísada
E3	Enorandall 3
E7	Enorandall 7
KB	křemelina Borovany
SNF	sulfonované naftalen formaldehydové polykondenzáty
SCC	samozhutnitelný beton
SiO₂	oxid křemičitý
Fe₂O₃	oxid železitý
TiO₂	oxid titaničitý
K₂O	oxid draselný
Na₂O	oxid sodný
P₂O₅	oxid fosforečný
Fe	železo
Ti	titan
P	fosfor
Ca	vápník
Mg	hořčík
Na	sodík
K	draslík
Al₂O₃	oxid hlinitý
C-S-H	kalcium-silikát hydrát
C₃S	alit
C₂S	belit
C₃A	trikalciumaluminát
C₄AF	brownmillerit
Fe₂O₃	oxid železitý
CaO	oxid vápenatý
MgO	oxid hořečnatý
Na₂CO₃	uhličitan sodný
ZŽ	ztráta žíháním

Seznam tabulek

Tabulka 1:	Výhody a nevýhody geometrie deska–deska [2]	21
Tabulka 2:	Srovnání parametrů čerstvých cementových směsí [16]	25
Tabulka 3:	Fyzikální a chemické vlastnosti křemeliny [21] [22]	28
Tabulka 4:	Chemické složení cementu CEM I 42,5 R (Radotín)	30
Tabulka 5:	RHEOBUILD 1000 – technický list [23]	31
Tabulka 6:	Chemické složení křemeliny ENORANDALL 3 [%] [24]	31
Tabulka 7:	Chemické složení křemeliny ENORANDALL 7 [%] [24]	33
Tabulka 8:	Chemické složení křemeliny filtrační KB [%]	35
Tabulka 9:	Složení cementových past	40
Tabulka 10:	Srovnání vlivu druhu křemeliny na mez toku, plastickou viskozitu a tokový index	55

Seznam obrázků

Obr. 1	<i>Princip měření reologie [2]</i>	13
Obr. 2	<i>Vlevo: cementová pasta v klidu; vpravo: porušení struktury na mezi toku [4]</i>	14
Obr. 3	<i>Vlevo: Vliv tokového indexu na průběh tokové a viskozitní křivky [4]; vpravo: vliv objemu částic na chování suspenze a viskozitu [2]</i>	16
Obr. 4	<i>Fázový posun mezi vstupním napětím a měřenou deformací [10]</i>	16
Obr. 5	<i>Graficky znázorněné reologické modely [13]</i>	18
Obr. 6	<i>Vlevo: rotační reometr Discovery HR-1; vpravo: schéma rotačního reometru [15]</i>	20
Obr. 7	<i>Schéma geometrie deska–deska [2]</i>	21
Obr. 8	<i>Vlevo: Princip měření tokových křivek; vpravo: ukázka tokové a viskozitní křivky [2] [6]</i>	22
Obr. 9	<i>Vlevo: princip oscilačních měření; vpravo: ukázka vyhodnocení LVER [10]</i>	22
Obr. 10	<i>Ukázka průběhu tuhnutí cementu [9]</i>	23
Obr. 11	<i>Vlevo: vliv množství SP na tokový index; vpravo: vliv různého druhu SP na tokovou křivku cementové pasty [7]</i>	26
Obr. 12	<i>Vliv různých příměsí a přísad na reologické parametry [11]</i>	26
Obr. 13	<i>Vliv minerálních příměsí na tokový index cementových past [7]</i>	27
Obr. 14	<i>ENORANDALL 3, snímek z REM, zvětšení 1000× Foto: P. Bayer.</i>	32
Obr. 15	<i>ENORANDALL 3, křivka zrnitosti</i>	32
Obr. 16	<i>ENORANDALL 3, distribuce částic</i>	32
Obr. 17	<i>ENORANDALL 7, snímek z REM, zvětšení 2000× Foto: P. Bayer.</i>	33
Obr. 18	<i>ENORANDALL 7, křivka zrnitosti</i>	34
Obr. 19	<i>ENORANDALL 7, distribuce částic</i>	34
Obr. 20	<i>Křemelina Borovany KB, snímek z REM, zvětšení 1000× Foto: P. Bayer</i>	35
Obr. 21	<i>Křemelina Borovany KB, křivka zrnitosti</i>	35
Obr. 22	<i>Křemelina Borovany KB, distribuce částic</i>	36
Obr. 23	<i>Rotační reometr Discovery HR -1</i>	37
Obr. 24	<i>Vlevo: zkušební geometrie s mezerou 1 mm, vpravo: zkušební geometrie s mezerou 55 mm</i>	37
Obr. 25	<i>Vlevo: Izotermický kalorimetr TAM Air [26], vpravo: skleněná ampule s manuálním míchadlem a dvěma 1ml stříkačkami na záměsový roztok [27]</i>	38
Obr. 26	<i>Vlevo: skleněná deska spolu s kuželem; vpravo: detail kužele</i>	41
Obr. 27	<i>Nastavení předúpravy vzorku</i>	42
Obr. 28	<i>Nastavení měření tokových křivek</i>	43

Obr. 29	<i>Nastavení amplitudové modulace oscilačního měření</i>	44
Obr. 30	<i>Vliv množství SP na rozliv cementových past</i>	47
Obr. 31	<i>Vliv druhu křemeliny na rozliv cementové pasty v čerstvém stavu</i> .	47
Obr. 32	<i>Ukázka rozlivu cementových past; zleva: CEM – ref, E3 – 1 %, E3 – 2 %</i>	48
Obr. 33	<i>Srovnání tokových křivek cementových past se vzrůstající dávkou SP</i>	49
Obr. 34	<i>Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E3 v dávce 1 až 3 %</i>	50
Obr. 35	<i>Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E3 v dávce 4 až 6 %</i>	50
Obr. 36	<i>Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E3 v dávce 7 až 10 %</i>	51
Obr. 37	<i>Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E7 v dávce 1 až 3 %</i>	52
Obr. 38	<i>Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E7 v dávce 4 až 6 %</i>	52
Obr. 39	<i>Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou E7 v dávce 7 až 10 %</i>	53
Obr. 40	<i>Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou KB v dávce 1 až 3 %</i>	54
Obr. 41	<i>Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou KB v dávce 4 až 6 %</i>	54
Obr. 42	<i>Srovnání tokových křivek cementových past s křemelinou KB v dávce 7 až 10 %</i>	55
Obr. 43	<i>Ukázka vyhodnocení kritické hodnoty deformace (pasta s 2 % křemeliny KB)</i>	56
Obr. 44	<i>Vliv superplastifikační přísady na kritickou hodnotu smykové deformace</i>	57
Obr. 45	<i>Vliv množství a druhu křemeliny na kritickou hodnotu smykové deformace</i>	57
Obr. 46	<i>Lokální maxima hydratace cementu</i>	58
Obr. 47	<i>Vývoj tepelného toku cementových past (hydratační pík C₃A)</i>	59
Obr. 48	<i>Vývoj tepelného toku cementových past v závislosti na dávce SP (hydratační píky C₃S a C₂S)</i>	59
Obr. 49	<i>Vývoj tepla cementových past s různým druhem a dávkou křemeliny bez SP</i>	60
Obr. 50	<i>Vývoj tepelného toku cementových past s různým druhem a dávkou křemeliny bez SP (hydratační píky C₃S a C₂S)</i>	61

Obr. 51	<i>Vývoj tepla cementových past s různým druhem a dávkou křemeliny bez SP</i>	61
Obr. 52	<i>Vývoj tepelného toku cementových past s různým druhem a dávkou křemeliny s 0,25 % SP (hydratační píky C₃S a C₂S)</i>	62
Obr. 53	<i>Vývoj tepla cementových past s různým druhem a dávkou křemeliny s 0,25 % SP</i>	63
Obr. 54	<i>Vývoj tepelného toku cementových past s 4–6 % křemeliny E3, E7 a dávkou SP 0,5 % (hydratační píky C₃S a C₂S)</i>	64
Obr. 55	<i>Vývoj tepla cementových past s 4–6 % křemeliny E3, E7 a dávkou SP 0,5 %</i>	64
Obr. 56	<i>Vývoj tepelného toku cementových past s 6–9 % křemeliny KB a dávkou SP 0,5 % (hydratační píky C₃S a C₂S)</i>	65
Obr. 57	<i>Vývoj tepla cementových past s 6–9 % křemeliny KB a dávkou SP 0,5 %</i>	65
Obr. 58	<i>Vývoj tepelného toku cementových past s 7–10 % křemeliny E7 a dávkou SP 0,75 % (hydratační píky C₃S a C₂S)</i>	66
Obr. 59	<i>Vývoj tepla cementových past s 7–10 % křemeliny E7 a dávkou SP 0,75 %</i>	67
Obr. 60	<i>Vývoj tepelného toku cementových past s 7–10 % křemeliny E3 a dávkou SP 0,75 % (hydratační píky C₃S a C₂S)</i>	67
Obr. 61	<i>Vývoj tepla cementových past s 7–10 % křemeliny E3 a dávkou SP 0,75 %</i>	68
Obr. 62	<i>Vývoj tepelného toku cementových past s 10 % křemeliny E7, E3, KB a dávkou SP 0,75 % (hydratační píky C₃S a C₂S)</i>	69
Obr. 63	<i>Vývoj tepla cementových past s 10 % křemeliny E7, E3, KB a dávkou SP 0,75 %</i>	69
Obr. 64	<i>Srovnání vývoje tepelného toku cementových past s křemelinou KB (hydratační píky C₃S a C₂S)</i>	70
Obr. 65	<i>Srovnání vývoje tepla cementových past s křemelinou KB</i>	70