

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF CHEMISTRY

VLIV KOLOIDNÍHO OXIDU KŘEMIČITÉHO NA VYBRANÉ VLASTNOSTI CEMENTOVÝCH PAST A MALT

EFFECT OF COLLOIDAL SILICON DIOXIDE ON SELECTED PROPERTIES OF CEMENT PASTES AND
MORTARS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JAROSLAV BAREK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. PAVLA ROVNANÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2016



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 Stavební materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav chemie

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Diplomant	Bc. Jaroslav Barek
Název	Vliv koloidního oxidu křemičitého na vybrané vlastnosti cementových past a malt
Vedoucí diplomové práce	prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.
Datum zadání diplomové práce	31. 3. 2015
Datum odevzdání diplomové práce	15. 1. 2016

V Brně dne 31. 3. 2015

.....
doc. Ing. Jitka Malá, Ph.D.
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

LIM, M. H., LEE, J., JEONG, J. H., OH, S. G., LEE, S. H. Comparative Study of Various Preparation Methods of Colloidal Silica. Engineering [online]. 2010, vol. 02, issue 12, 998-1005.

BERGNA, H. E. The Colloid Chemistry of Silica. Advances in Chemistry, 2009, vol. 234, 1-47

HASSANI, S. S., RASHIDI, A., ADINEHNIA, M., MONTAKHABA, N. Facile and economic method for preparation of nano-colloidal silica with controlled size and stability. International Journal of Nano Dimension [online]. 2014, vol. 5, issue 2, 177-185.

ALY, M., HASHMI, M. S. J., OLABI, A. G., MESSEIRY, M., ABADIR, E. F., HUSSAIN, A. I. Effect of colloidal nano-silica on the mechanical and physical behaviour of waste-glass cement mortar. Materials and Design. 2012, vol. 33, 127-135.

OERTEL, T., HUTTER, F., HELBIG, U., SEXTL, G. Amorphous silica in ultra-high performance concrete: First hour of hydration. Cement and Concrete Research. 2014, vol. 58, 131-142.

Zásady pro vypracování

Proveďte rešerši v oblasti chování soustavy koloidní oxid křemičitý-portlandský cement. V teoretické části uveďte přípravu a vlastnosti koloidního oxidu křemičitého a shrňte současný stav poznání o průběhu reakce s portlandským cementem a vlastnostech vzniklých produktů. V I. etapě experimentální části charakterizujte vlastnosti vstupních surovin. Ve II. etapě se věnujte studiu průběhu reakce mezi koloidním oxidem křemičitým a portlandským cementem za použití izotermické kalorimetrie, termické analýzy, XRD analýzy a chemické analýzy. Sledujte vznik a spotřebu hydroxidu vápenatého při hydrataci portlandského cementu s přidávkou koloidního oxidu křemičitého.

Ve III. etapě připravte zkušební tělesa 20×20×100 mm z cementových past a 40×40×160 mm z cementových malt a stanovte základní mechanické parametry. Výsledky zpracujte do přehledných tabulek a grafů, v závěru práce proveďte diskusi a zhodnocení dosažených výsledků. Rozsah diplomové práce 60 až 80 stran, teoretickou část zpracujte s použitím literatury na cca 20 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 uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....
prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.
Vedoucí diplomové práce

Abstrakt

Předložená diplomová práce se zabývá možností použití koloidního oxidu křemičitého v cementových kompozitech. Výzkum se zaměřuje především na vybrané vlastnosti cementových past a malt s obsahem koloidního SiO_2 . Dva vybrané typy koloidního oxidu křemičitého (o průměrné velikosti částic 14 nm) byly použity jako přídavek k cementu, resp. jako jeho částečná náhrada. Experimentální program pro cementové pasty s obsahem koloidního SiO_2 zahrnoval zkoušky izotermické kalorimetrie (studium hydratace cementu) a termické analýzy (stanovení obsahu portlanditu). Na zatvrdlých cementových pastách se stanovovala pevnost v tlaku. Výzkum mikrostruktury probíhal pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Zatvrdlé cementové malty s obsahem koloidního SiO_2 byly studovány prostřednictvím pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu, stanovením modulu pružnosti a vybranými lomově mechanickými parametry. Zkoušky lomové mechaniky ukázaly, že přídavek 5 %, resp. 20 % koloidního SiO_2 navýšil po 28 dnech zrání hodnotu lomové energie o 18,4 % a 32,7 %.

V případě vlivu koloidního SiO_2 na mechanické vlastnosti bylo zjištěno, že nárůst raných pevností je velice výrazný, kdežto v pozdějším období jsou dosažené pevnosti často nižší než ty referenční. Náš výzkum odhalil, že sol oxidu křemičitého při kontaktu s cementem podléhá okamžité koagulaci. Obsah iontů v pórovém roztoku významně ovlivňuje stabilitu koloidního SiO_2 a způsobuje jeho agregaci. Po provedení dalších testů bylo zjištěno, že malý přídavek hydroxidu vápenatého výrazně zlepšil pevnosti cementových past s obsahem koloidního SiO_2 . Přídavek hydroxidu vápenatého ve spojení s upraveným postupem přípravy čerstvé cementové pasty může navýšit vzhledem k referenci 3denní pevnost až o 64,4 %.

Klíčová slova

Oxid křemičitý, koloidní sol, nanosilika, cement, pevnost

Abstract

The presented diploma thesis deals with the potential use of colloidal silica in cement composites. Investigation is focused primarily on selected properties of cement pastes and mortars with colloidal silica content. Two selected types of colloidal silica (particles with average size of 14 nm) have been used as a cement addition and partial replacement of cement, respectively. The experimental program for cement pastes with colloidal silica included tests for isothermal calorimetry (the study of cement hydration) and thermal analysis (determining the portlandite content). Hardened cement pastes have been studied through measurements of compressive strength. The microstructure was examined by scanning electron microscopy. Hardened mortars with colloidal silica have been studied through measurements of compressive strength, flexural strength, modulus of elasticity and fracture mechanics parameters. Fracture mechanics tests show that 5 % and 20 % addition of colloidal silica can enhance after 28 days of curing fracture energy up to 18,4 % and 32,7 %, respectively.

For the compressive strength enhancing effect of colloidal silica, it was found to be more pronounced in the early age, while rate of strength gain can be lower than the control in the later ages. Our investigations revealed that the silica sol will coagulate immediately when the cement is mixed into the water containing sol. The ionic composition of pore fluid significantly influences the stability of colloidal silica and lead to their aggregation. After additional tests it has been found that small addition of calcium hydroxide greatly improved the compressive strength of the resulting cement pastes with colloidal silica content. Addition of calcium hydroxide in conjunction with modified cement paste preparation can enhance compressive strength after 3 days of curing up to 64,4 % in comparison with the blank paste.

Keywords

Silica, colloidal sol, nanosilica, cement, strength

Bibliografická citace VŠKP

BAREK, Jaroslav. *Vliv koloidního oxidu křemičitého na vybrané vlastnosti cementových past a malt*. Brno, 2016. 109 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.

Prohlášení:

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

V Brně dne 13. 1. 2016

.....
podpis autora
Bc. Jaroslav Barek

Poděkování:

Děkuji paní prof. RNDr. Pavle Rovnaníkové, CSc. za nesmírnou ochotu a vstřícnost při odborných konzultacích a především za pomoc a cenné rady při prováděných experimentech.

OBSAH

1. ÚVOD.....	12
2. CÍLE PRÁCE.....	13
3. Etapy diplomové práce	14
I. ETAPA – blokové schéma	14
II. ETAPA – blokové schéma.....	15
III. ETAPA – blokové schéma	16

Teoretická část diplomové práce

I.ETAPA

4. Oxid křemičitý – SiO ₂	17
4.1 Chemické vlastnosti SiO ₂	18
4.1.1 Pucolánová reakce	19
5. Roztoky alkalických křemičitanů (vodní skla).....	21
5.1 Výroba roztoků křemičitanu sodného.....	22
5.2 Výroba roztoků křemičitanu draselného	23
5.3 Výroba roztoku křemičitanu lithného	23
6. Syntetický amorfnní SiO ₂ (SAS).....	24
6.1 Termický výrobní proces.....	25
6.2 Mokrý výrobní proces	26
6.2.1 Srážený SiO ₂	26
6.2.2 Silikagel.....	26
6.2.3 Disperze SiO ₂	26
7. Koloidní SiO ₂	27
7.1 Disperze s koloidními částicemi	27
7.2 Stabilita disperzí pevných koloidních částic v kapalině.....	28
7.3 Výroba koloidních SiO ₂	29
7.3.1 Peptizační metoda.....	29
7.3.2 Metoda částečné neutralizace	30
7.3.3 Metoda iontové výměny	30
7.4 Výroba solů SiO ₂ s modifikovaným povrchem.....	32
7.4.1 Sol SiO ₂ stabilizovaný amoniakem, resp. aminy	32
7.4.2 Sol SiO ₂ modifikovaný hlinitany	33
7.4.3 Sol SiO ₂ modifikovaný kationty	33
7.5 Budoucí trend výroby solů SiO ₂	33
7.6 Závěrečné poznatky z oblasti solů SiO ₂	33
8. Koloidní SiO ₂ v cementových kompozitech – rešerše	36

Experimentální část diplomové práce

II. ETAPA

9. Vstupní suroviny.....	46
9.1 Cement.....	46
9.1 Koloidní SiO ₂	46
9.1.1 Levasil 200N/30.....	46
9.1.2 Bindzil 1430 MSLV.....	47
10. Receptury – cementové pasty.....	47
10.1 Náhrada cementu.....	47
10.1 Přídavek k cementu.....	48
11. Studium hydratačních reakcí – kalorimetrie.....	48
11.1 Metodika a příprava vzorků.....	48
11.2 Výsledky a diskuze.....	50
12. Termická analýza.....	56
12.1 Příprava vzorků.....	56
12.2 Výsledky a diskuze.....	57

III. ETAPA

13. Cementové pasty – náhrada cementu.....	60
13.1 Výroba zkušebních těles.....	60
13.1.1 Objemové změny – smrštění.....	61
13.1.2 Objemová hmotnost zatvrdlých zkušebních těles.....	61
13.2 Pevnost v tlaku.....	62
13.2.1 Výsledky a diskuze.....	62
14. Cementové pasty – přídavek k cementu.....	68
14.1 Výroba zkušebních těles.....	68
14.2 Pevnost v tlaku.....	68
14.2.1 Výsledky a diskuze.....	68
15. Příčiny nedosažení očekávaných výsledků.....	74
15.1 Výsledky a diskuze.....	75
15.1.1 Náhrada cementu.....	75
15.1.2 Přídavek k cementu.....	76
15.2 Zkumavkové testy stability solí SiO ₂	78
15.2.1 Výsledky a diskuze.....	79
15.3 Shrnutí učiněných zjištění.....	81
16. Rastrovací elektronová mikroskopie – mikrostruktura.....	85
16.1 Výsledky a diskuze.....	85
17. Cementové malty s obsahem koloidního SiO ₂	90

17.1	Návrh receptur a výroba zkušebních těles.....	90
17.2	Stanovení konzistence podle ČSN EN 1015-3.....	91
17.3	Objemová hmotnost čerstvé malty.....	91
17.4	Objemová hmotnost zatvrdlé malty.....	92
17.5	Pevnost v tahu za ohybu.....	92
17.6	Pevnost v tlaku.....	93
18.	Lomová mechanika.....	94
18.1	Metodika a příprava vzorků.....	95
18.2	Lomově mechanické vlastnosti.....	96
18.3	Výsledky a diskuze.....	96
18.3.1	Statický modul pružnosti.....	98
18.3.2	Efektivní lomová houževnatost.....	99
18.3.3	Specifická lomová energie.....	100
19.	DISKUZE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR.....	102
20.	Seznam použitých zdrojů.....	105
21.	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	109

1. ÚVOD

Žijeme v 21. století, ve století, kdy naši planetu obývá více než sedm miliard lidí a očekává se, že ke konci tohoto století by mohla světová populace narůst až na hodnotu 10,5 miliardy. Přímo úměrně s růstem populace roste i její potřeba a s ní proces jejího uspokojování, tj. spotřeba. Rostoucí spotřeba je neodmyslitelně spjata s rostoucí životní úrovní, ale i s vyšší produkcí odpadu a ekologickou zátěží. Nejvíce používaným kompozitním materiálem ve stavebnictví je beton, kde pojivou složku tvoří cement. Uvádí se, že cementářský průmysl je jak investičně, tak i energeticky jedno z nejvíce náročných průmyslových odvětví. Tento fakt potvrzují i stále přísnější ekologické limity. Výroba cementu vyžaduje velké množství surovin, které pocházejí z neobnovitelných přírodních zdrojů. Vzhledem k uvedeným faktům se již po desítky let snažíme částečně nahrazovat cement rozličnými materiály, často právě odpadního původu. Prvotní vidinou částečné náhrady cementu byla ekonomická úspora, resp. úprava vybraných vlastností výsledného betonu. Dnes se do popředí dostávají výrazně i aspekty ekologické.

Každá novostavba je v podstatě přímým nebo nepřímým zásahem do životního prostředí, který je často umocněn dosažením konce její životnosti. Do popředí se tak dostává důležitý pojem – trvanlivost. Jedním z materiálů zvyšujících trvanlivost cementových kompozitů jsou pucolány, tj. anorganické látky, a to přírodní nebo uměle vyrobené, které reagují za běžných teplot s hydroxidem vápenatým, a tak vytvářejí hydratační produkty, které jsou podobné produktům hydratace portlandského cementu. Hlavní složkou pucolánů je amorfni oxid křemičitý. Křemík je po kyslíku druhým nejrozšířenějším prvkem zemské kůry, ve které se nachází především v podobě krystalického oxidu křemičitého – SiO_2 . Zdroje přírodních pucolánů jsou značně omezeny. Na řadu přichází člověk a jeho sofistikované výrobní postupy.

Prvním syntetickým pucolánem s dominantním obsahem amorfniho SiO_2 se stala mikrosilika, která byla v prvopočátku prakticky bezcenným odpadem. S rozvojem nanotechnologií bylo otázkou času, kdy dojde k jejich první aplikaci i v rámci stavebních materiálů. Dlouho netrvalo a své uplatnění našla nanosilika, materiál již desítky let využívaný v řadě různých odvětví. Postupem její masovější aplikace ovšem přicházela různá úskalí týkající se např. obtížné dispergace, ale i lidského zdraví (respirabilní částice). Ke slovu se proto dostávají vodné disperze nanočástic SiO_2 .

Neustálé snižování výrobních nákladů s sebou dnes přináší první aplikace koloidního oxidu křemičitého na bázi cenově dostupného vodního skla. Rozměr koloidní částice (řád nanometrů) splňuje definici nanomateriálu a obsah vysoce čistého amorfniho SiO_2 zase definici pucolánu. Nanomateriály jsou fenoménem naší doby, jejich společným jmenovatelem jsou dlouhá životnost (trvanlivost) a vysoká přidaná hodnota v oblasti fyzikálně mechanických vlastností. Aplikace těchto materiálů nám i mj. pomůže snížit spotřebu primárních surovin (úspora cementu). V současné době je možnost použití koloidního SiO_2 v cementových kompozitech předmětem intenzivního výzkumu. Stále však zbývá zodpovědět nespočet otázek, na některé z nich nalezneme odpověď možná právě v předložené diplomové práci.

2. CÍLE PRÁCE

Diplomová práce je členěna do tří základních etap. První etapa zahrnuje kompletní teoretickou část, následující experimentální část je zahrnuta ve II., resp. III. etapě. Podrobná bloková schémata jednotlivých etap jsou uvedena v kapitole 3.

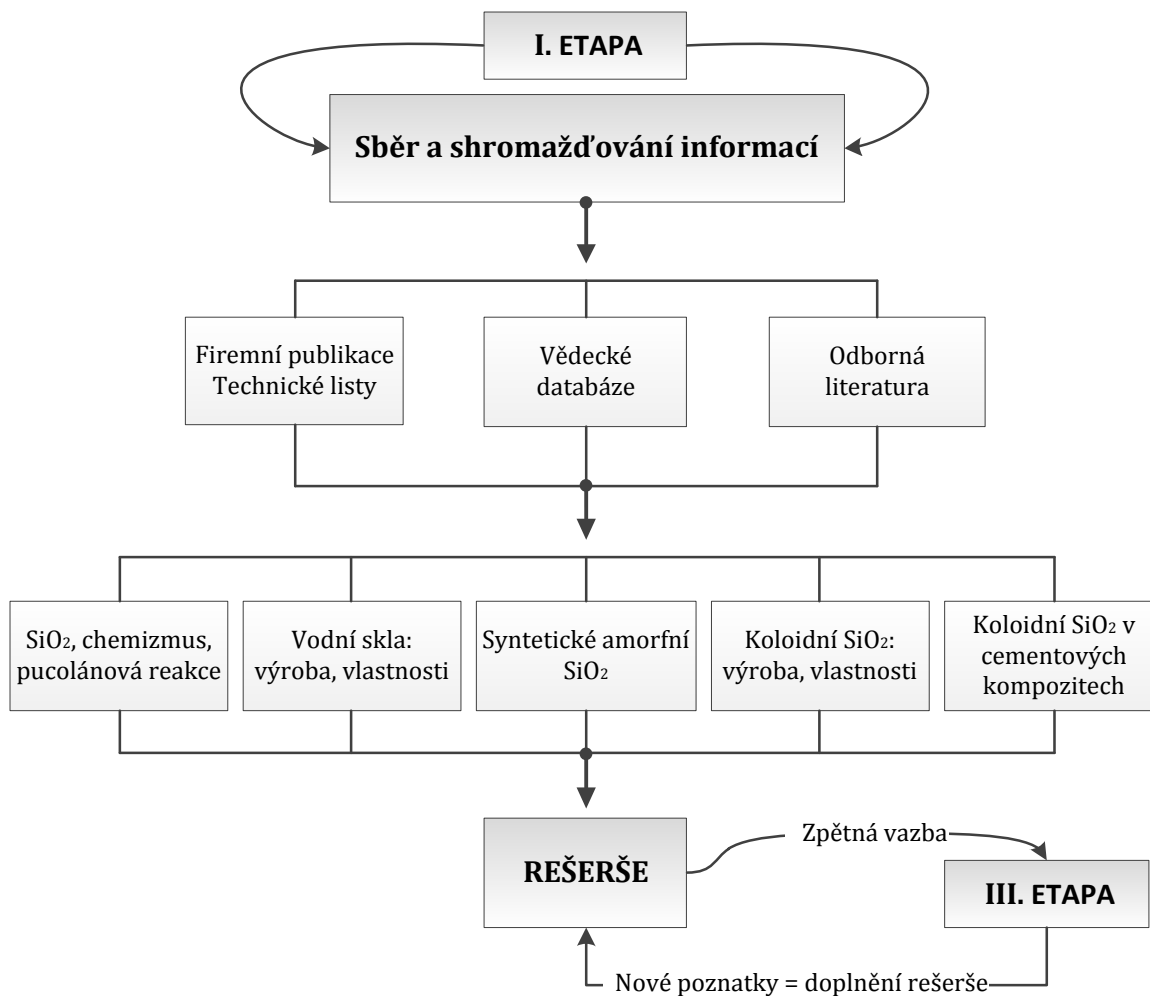
Prvním pomyslným cílem teoretické části, tedy I. etapy práce, je uvést postupy výroby a výsledné vlastnosti koloidního oxidu křemičitého na bázi vodního skla. Druhý pomyslný cíl spočívá ve zpracování rešerše z oblasti použití koloidního SiO_2 v cementových kompozitech. Citovány budou především experimentální výsledky vědeckých prací zahraničních autorů. Vzhledem k čistě výzkumnému charakteru diplomové práce (jedna z prvních zkušeností s aplikací koloidního SiO_2 na Ústavu chemie, Fakulty stavební) bude nastavena zpětná vazba mezi praktickou a teoretickou částí tak, aby případné nové poznatky byly podloženy jak po stránce teoretické, tak praktické, tzn. pomocí výsledků ostatních autorů.

Praktická část si klade za cíl ověřit možnost použití koloidního SiO_2 v cementových kompozitech. Ke koloidnímu SiO_2 bude přistupováno jednak jako k pucolánu, tak i jako k materiálu s obsahem nanočástic. Experimentální výzkum bude probíhat na cementových pastách a maltách za použití portlandského cementu CEM I. Cílem II. etapy práce je provést studium průběhu reakce mezi koloidním oxidem křemičitým a portlandským cementem za použití izotermické kalorimetrie a termické analýzy. V úvodu této etapy budou rovněž charakterizovány vstupní suroviny.

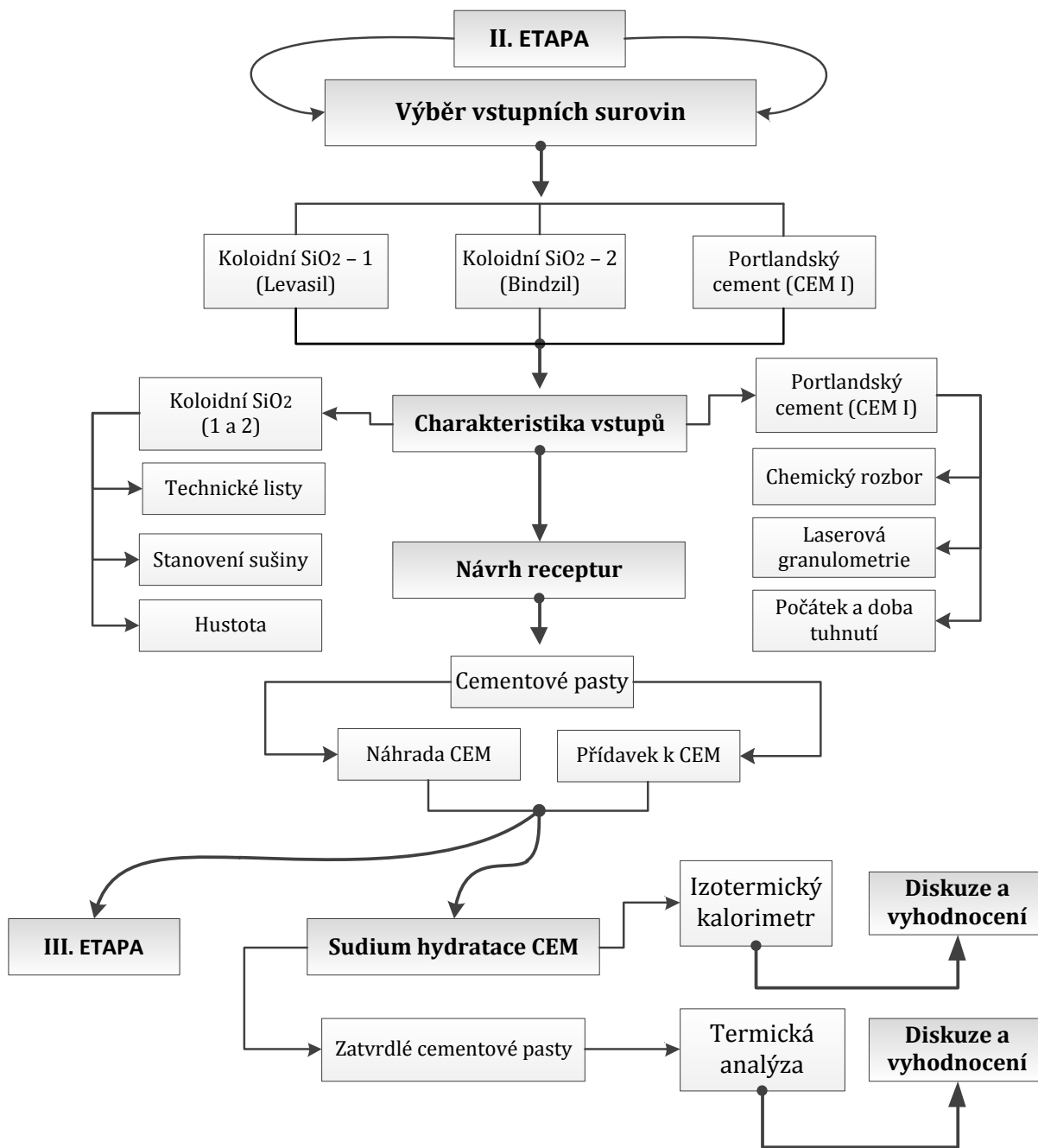
Diplomovou práci završí nejobsáhlejší III. etapa, která si klade za cíl ověřit mechanické vlastnosti zkušebních těles vyrobených z cementových past, resp. malt s obsahem koloidního SiO_2 . U cementových malt bude cílem ověřit i vybrané lomově mechanické parametry. Snahou této etapy je rovněž identifikovat eventuální příčiny nedosažení očekávaných výsledků, a to např. formou doplňujících zkoušek.

3. Etapy diplomové práce

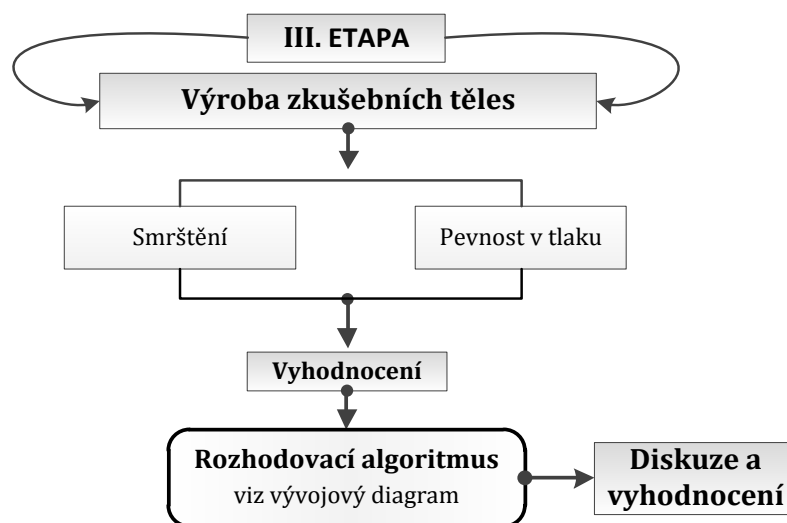
I. ETAPA – blokové schéma



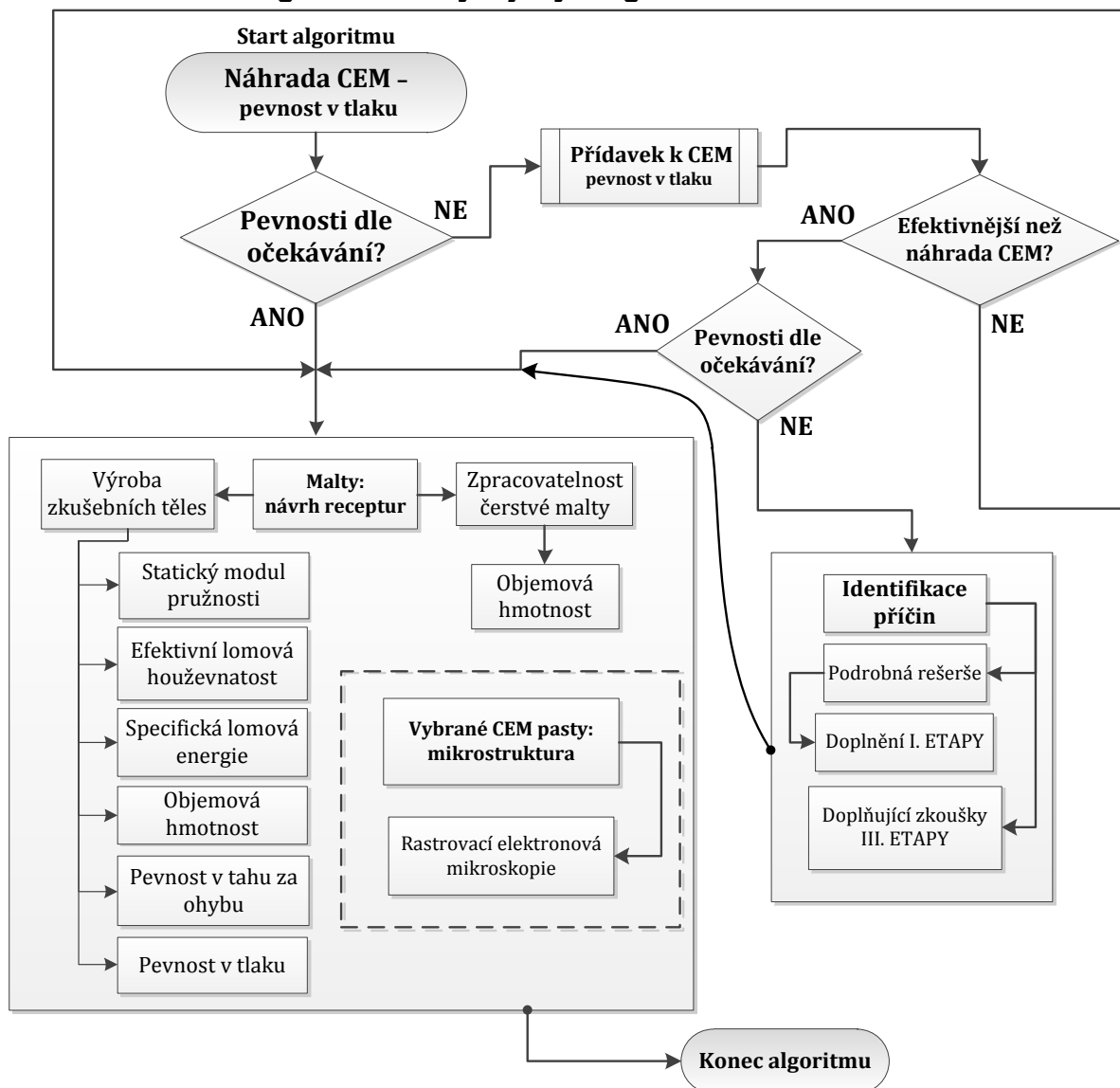
II. ETAPA – blokové schéma



III. ETAPA – blokové schéma



Rozhodovací algoritmus – vývojový diagram



I. ETAPA

4. Oxid křemičitý – SiO₂

Elementární křemík (Si), anglicky silicon, je po kyslíku druhým nejrozšířenějším prvkem (cca 26 %) v zemské kůře. V čisté formě se křemík v přírodě nevyskytuje. Jeho výskyt je pouze v podobě sloučenin, a to především takových, které se odvozují od oxidu křemičitého SiO₂, tj. křemičitanů (silikátů). Oxid křemičitý je zároveň nejstabilnějším („jediným“) oxidem křemíku, jeho zastoupení v zemské kůře je cca 12,6 %. Oxid křemičitý hraje důležitou roli od počátku civilizace, jako první používali lidé pazourky pro nástroje a zbraně. Před 2000 lety využili lidé sopečný popel k přípravě první hydraulické maltoviny. Oxid křemičitý, anglicky silica, resp. silicon dioxide, se vyskytuje v krystalické, kryptokrystalické (skrytě krystalické) a amorfni fázi. Jeho původ může být minerální, biogenní, nebo syntetický. Hlavní krystalické modifikace SiO₂ vznikající při normálním tlaku jsou: křemen (α, β), tridymit (α, β, γ), cristobalit (α, β), melanoflogit, moganit. Modifikace vznikající pouze za vysokých tlaků jsou coesit, stišovit, seifertit, synteticky lze připravit keatit [1].

V litosféře je více jak 90 % křemene a dalších minerálů na bázi SiO₂ obsaženo v magmatických horninách. Z tohoto zdroje je ovšem jako křemenná surovina průmyslově využíváno pouze asi 1 %. Většina křemene z magmatických a vulkanických hornin s vysokým obsahem SiO₂ (granit, ryolit, pegmatit) je vázána s ostatními horninotvornými silikáty. Pegmatitová tělesa poskytují velké množství velmi čistého křemene. Taková ložiska mohou nabývat rozměrů několika desítek až stovek metrů při velice nízkých koncentracích nečistot. Surovina je používána především jako materiál pro hydrotermální syntézu křemene. Velmi čisté přírodní pegmatitové krystaly byly dříve využívány přímo jako piezoelektrický materiál [2] [3].

Sedimentární horniny bohaté na SiO₂ jsou hlavním průmyslovým zdrojem křemene. V Německu má více jak 80 % průmyslového křemenného materiálu původ ve vysoce kvalitních křemenných píscích používaných rovněž ve sklářském a slévárenském průmyslu. Křemenné písky s vysokým obsahem SiO₂ představují vynikající geologický materiál s optimální velikostní distribucí zrn. Dalším vhodným sedimentárním materiálem, obsahujícím SiO₂ pro průmyslové aplikace, jsou křemence. Tyto horniny charakterizuje vysoká chemická čistota a zvýšený obsah kryptokrystalického (skrytě krystalického) a amorfniho křemitého tmelu. Využití nacházejí především v průmyslu žáruvzdorných hmot, např. pro výrobu dinasových cihel [3].

SiO₂ v amorfni podobě lze v přírodě identifikovat např. jako opál a lechatelierit (přírodní křemenné sklo). Výskyt přírodního křemenného skla je relativně vzácný a je omezen na místa, kde sklo vzniká díky teplotě a tlaku nebo úderu blesků do křemenných písků, popřípadě dopady meteoritů. Amorfni SiO₂ biogenního původu lze shledat v rozsivkové zemině nazývané také jako křemelina, popř. diatomit [3].

SiO₂ je natolik rozpustný ve vodě, aby hrál významnou roli v několika formách života. Tvoří schránky rozsivek, jedné z prvních forem života, která absorbovala sluneční svit a začala produkovat kyslík do atmosféry Země. Rostliny pomocí SiO₂ vyztužují své stonky. Naše těla obsahují cca 0,5 g SiO₂, bez kterého by se nevyvinuly kosti a zřejmě také mozek [4].

Důvod, proč některé organizmy dávají přednost strukturnímu materiálu v podobě amorfního SiO₂, před krystalickými minerály (CaCO₃ apod.), není dosud dobře znám. Pravděpodobné vysvětlení je, že amorfní materiál může být na rozdíl od krystalického tvarován do široké škály tvarů [5].

Synteticky lze amorfní SiO₂ připravit v následujících podobách: silikagel, srážený oxid křemičitý (precipitated silica), koloidní oxid křemičitý (colloidal silica), pyrogenní oxid křemičitý (pyrogenic (fused, fumed) silica), tavený křemen (fused silica (fused quartz)) = křemenné sklo (quartz glass) a další.

Základní struktura oxidu křemičitého je vyjma stišovitu (oktaedry [SiO₆]⁸⁻) tvořena křemík-kyslíkovými tetraedry [SiO₄]⁴⁻. Tyto tetraedry jsou nejčastěji vzájemně spojeny všemi čtyřmi rohy (kyslíky) do elektroneutrální prostorové (trojrozměrné) sítě. Vzhledem k této struktuře lze křemen v podstatě zařadit mezi tzv. tektosilikáty. U krystalického SiO₂ je vazba siloxanová ≡Si–O–Si≡, v povrchových vrstvách působením vody, resp. vzdušné vlhkosti dochází k částečné hydroxylaci, tj. vzniku silanolové vazby ≡Si–OH [4].

Disociační energie siloxanové vazby je 454 kJ/mol, proto má čistý SiO₂ vysokou teplotu tání (1723 °C) [6]. Chemická vazba amorfního SiO₂ se skládá z několika typů: siloxanová ≡Si–O–Si≡, dále vzhledem k neuspořádané struktuře s řadou defektů (amorfní) lze nalézt vazbu silanolovou ≡Si–OH, která vzniká na povrchu, resp. je patrná až do hloubky několika desítek atomů a to působením vody nebo i vzdušné vlhkosti (hydroxylace). Další identifikovatelnou vazbou je vazba silanová ≡Si–H a silikonová ≡Si–O–R nebo ≡Si–C–R [7].

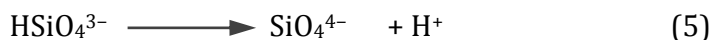
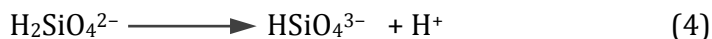
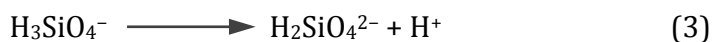
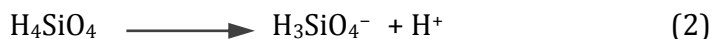
4.1 Chemické vlastnosti SiO₂

Oxid křemičitý je poměrně málo rozpustný ve vodě, přičemž amorfní fáze je rozpustnější než krystalická. Rozpustnost roste s teplotou, tlakem a v zásadě i s hodnotou pH. Rozpustnost křemene v destilované vodě je při pokojové teplotě asi 7 mg/l. Rozpustnost amorfního SiO₂ je cca 115 mg/l. Při 250 °C je rozpustnost křemene 415 mg/l, u amorfního SiO₂ je to 1253 mg/l [8].

Rozpouštění SiO₂ ve vodě lze vyjádřit následující rovnicí, reakce je vratná:

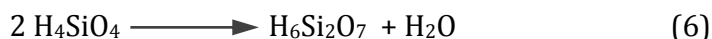


Ve zředěných vodných roztocích při pH < 9 je SiO₂ rozpuštěn ve formě slabé monomerní kyseliny tetrahydrogenkřemičité H₄SiO₄ (Si(OH)₄), v literatuře někdy označované rovněž jako kyselina orthokřemičitá, resp. pouze jako kyselina křemičitá. Při pH > 9 je H₄SiO₄ postupně disociována v několika krocích (viz dále uvedené rovnice). Při pH > 12 jsou v roztoku přítomny pouze ionty SiO₄⁴⁻ [9] [10].



Molekuly H₄SiO₄ jsou stabilní pouze ve vysoce zředěných roztocích. Při vyšších koncentracích, resp. při kyselém pH mají tendenci se spojovat – kondenzovat a vytvářet polymerní sloučeniny. Při polykondenzaci se opět utváří siloxanové vazby ≡Si–O–Si≡ a odštěpují se molekuly vody. Tvoří se tak vysokomolekulární polymery kyseliny křemičité o různém složení [SiO_x(OH)_{4–2x}]_n. Výsledným produktem polykondenzace je rosolovitá sraženina (gel), resp. „hydratovaný oxid křemičitý“ do neurčitých stupňů SiO₂·xH₂O. Odvodněním gelu vzniká pórovitá látka s velkým vnitřním povrchem, tzv. silikagel [10] [11].

Při reakci dvou molekul H₄SiO₄ (rovnice č. 6) vzniká kyselina hexahydrogendikřemičitá H₆Si₂O₇ (Si₂O(OH)₆) často označována pouze jako kyselina dikřemičitá, popř. zastarale jako kyselina pyrokřemičitá [12].



Kyselinu tetrahydrogenkřemičitou lze připravit také např. hydrolyzou chloridu křemičitého SiCl₄ [10].



Na rozdíl od geochemie zavádí obecná chemie dále kyselinu dihydrogenkřemičitou, někdy označovanou jako kyselinu metakřemičitou H₂SiO₃ (meta-sillicic acid) = křemičitý analog kyseliny uhličité H₂CO₃. Lze ji považovat za „méně“ hydratovanou kyselinu tetrahydrogenkřemičitou (H₄SiO₄ = H₂SiO₃ + H₂O). Tato kyselina opět podléhá polykondenzaci. Při reakci dvou molekul H₂SiO₃ vzniká kyselina dihydrogendikřemičitá H₂Si₂O₅, označovaná těž jako kyselina dikřemičitá [12].

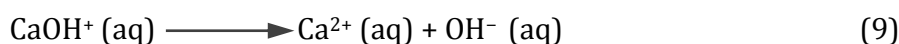
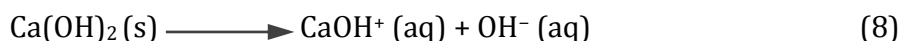
4.1.1 Pucolánová reakce

Křemen s hydroxidem vápenatým při normální teplotě prakticky nereaguje. Při zvýšených teplotách a zvýšeném tlaku však reakce mezi mletým křemenným pískem a Ca(OH)₂ probíhá, viz výroba autoklávovaného pórobetonu. Naprosto jiná situace nastává ovšem v případě, že SiO₂ má amorfní strukturu, tehdy jej můžeme označit za pucolán, resp. můžeme hovořit o jeho tzv. pucolánové aktivitě. Pucolány jsou anorganické látky, a to přírodní nebo uměle vyrobené, které za běžných podmínek, přítomnosti vody a látky, která je schopna do reakce poskytnout hydroxid vápenatý (portlandský cement, vápno), tuhnou, tvrdnou a jsou stálé na vzduchu i ve vodě. Termín pucolánová aktivita zahrnuje všechny reakce, ke kterým dochází mezi aktivními složkami pucolánu, vápnem, resp. hydroxidem vápenatým a vodou. Pucolánová aktivita prakticky definuje dvě hodnoty, jednak maximální množství vápna, s kterým je pucolán schopen reagovat (vázat se), a také specifikuje rychlost, kterou tak činí. Obě uvedená hlediska závisí na charakteru použitého pucolánu a především na kvalitě a množství v něm obsažených aktivních složek.

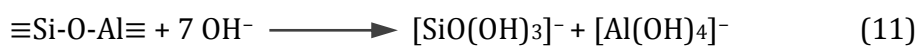
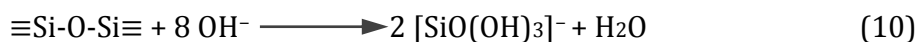
Výsledkem reakce směsi pucolán – hydroxid vápenatý – voda jsou podobné produkty, které vznikají i při hydrataci portlandského cementu. Stejně tak dva odlišné pucolány reagují s vápnem za vzniku stejných hydratovaných křemičitanů a hlinitanů. Rozdíly jsou nepatrné, pokud k nim dochází, je to spíše v množství, než v povaze hydratovaných fází. Přírodní pucolán rozptýlený v nasyceném nebo téměř nasyceném roztoku hydroxidu vápenatého reaguje s Ca(OH)₂, čímž dochází k tvorbě hydratovaných křemičitanů vápenatých (C-S-H) a hexagonálních hlinitanů C₄AH₁₃. Prodloužením doby reakce mezi pucolánem a Ca(OH)₂ je možné rozpoznat další sloučeniny: gehlenithydrát – C₂ASH₈ a dále C₃ACaCO₃H₁₂, C₃AH₆, C₃AS₂H₂, pokud je ve vápno-pucolánové pastě přítomný sádrovec, tvoří se i ettringit [13].

Uvedená zjištění lze popsat následovně:

1) Hydroxid vápenatý je silně zásaditý (pH nasyceného roztoku při 25 °C je 12,45) a ve vodě disociuje ve dvou fázích: (8) rozpouštění, (9) disociace silné zásady:



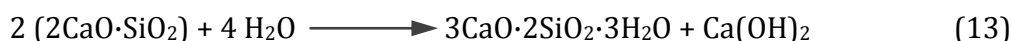
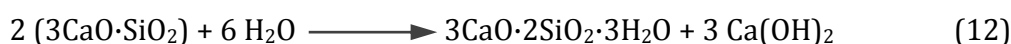
2) Prvním krokem pucolánové reakce je napadení struktury aktivních složek pucolánu ionty OH⁻, důsledkem toho je rozštěpení vazeb křemičitanů a hlinitokřemičitanů za vzniku jednoduchých iontů:



3) Následným kontaktem nově utvořených křemičitanových a hlinitanových iontů s kationty Ca²⁺ dojde k tvorbě hydratovaných křemičitanů vápenatých (C-S-H) a hexagonálních hlinitanů C₄AH₁₃. Struktura křemičitanů se rozpouští rychleji než ta hlinitanová a pro tvorbu hlinitanů vápenatých je rovněž potřeba vyšší koncentrace Ca²⁺. Povrch zrn pucolánu je nejdříve pokryt C-S-H sloučeninami a na jejich povrchu se mohou následně utvářet hexagonální hlinitany C₄AH₁₃, případně další produkty hydratace. U některých pucolánů, vzhledem k jejich skladbě, mohou vznikat při reakci s Ca(OH)₂ pouze hydratované křemičitanové vápenaté (viz například koloidní SiO₂) [13] [14].

Směs pucolán – p-cement – voda

Smíchá-li se pucolán s portlandským cementem a vodou, dochází k jeho reakci s hydroxidem vápenatým – Ca(OH)₂, který se uvolnil hydratací silikátových slínekových minerálů, a to především alitu (C₃S) a belitu (β-C₂S). Tento hydratační proces lze popsat zjednodušenými rovnicemi:



V důsledku pucolánové reakce s hydroxidem vápenatým (spotřeba Ca(OH)₂), uvolněným při hydrataci C₃S a β-C₂S, je ovlivněno výsledné množství portlanditu, kterého bude méně v porovnání s referenční záměsí bez pucolánové příměsi. Snížení množství výsledného

portlanditu závisí na aktivitě pucolánu, množství uvolněného Ca(OH)_2 při hydrataci cementu a množstevním poměru cement/pucolán.

Pucolánová příměs ovlivňuje také hydrataci některých slínekových minerálů, například hydrataci C_3S urychluje. Lze zjednodušeně říci, že vylučování C-S-H fáze probíhá přednostně na povrchu částic pucolánu, a tím se nepropustná C-S-H fáze na zrnech C_3S redukuje (ztenčuje). Vysoce křemičitý povrch pucolánových částic adsorbuje ionty Ca^{2+} , a tím snižuje jejich koncentraci v okolí zrn C_3S , na kterých dochází k přeměně nepropustné vysoce vápenaté povrchové vrstvy utvořené během hydratace na vrstvu propustnější [13].

Pucolány mají řadu at' už významných či zanedbatelných vlivů na hydrataci cementu, a tím i vlastnosti výsledných kompozitních materiálů. Reakční směs pucolán – cement – voda je mnohonásobně komplikovanější než směs, kde místo cementu figuruje vápno, a to především vzhledem k mineralogicko-chemickému složení cementu, kdy např. mohou v reakční směsi existovat další zdroje OH^- iontů než ty pocházející z disociace Ca(OH)_2 . Uvedené může zapříčinit nárůst pH, které může dosáhnout i hodnot převyšujících pH 13. Konkrétně se jedná např. o rozpouštění alkalických síranů (v cementu zastoupených v malé míře), které popisují následující rovnice:



Vyšší koncentrace OH^- iontů působí pozitivně na pucolánovou reakci, pro kterou jsou ovšem nezbytné i Ca^{2+} ionty, jejichž koncentrace je ovlivněna, tzv. efektem společného iontu („common ion effect“). Součin rozpustnosti Ca(OH)_2 ($K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]_2$) za neměnných podmínek (teplota...) nabývá konstantní hodnoty, při nárůstu koncentrace OH^- iontů dochází tedy nezbytně k poklesu koncentrace Ca^{2+} , resp. snížení rozpustnosti Ca(OH)_2 . Zdrojem iontů, ovlivňujících pucolánovou reakci, mohou být i samy pucolány, které jsou např. zdrojem alkálii, at' už se jedná o hydroxidy alkalických kovů nebo sírany alkalických kovů, které na alkalické hydroxidy přecházejí reakcí s hydroxidem vápenatým, který je vždy přítomen. Zcela specificky se chovají např. zeolity, které jsou schopny iontové výměny, a tedy mohou významně ovlivnit kinetiku pucolánové reakce, resp. i hydrataci cementu.

5. Roztoky alkalických křemičitanů (vodní skla)

Vodní sklo je koloidním roztokem SiO_2 v roztoku křemičitanu alkalického kovu. Podle druhu alkalického kovu rozeznáváme vodní skla sodná, draselná a lithná. Vodní skla jsou často používána jako pojiva různorodých systémů (nátěrové hmoty, tmely, žáruvzdorné materiály, slévárenství – formovací směsi...). Nejvíce je vyráběn křemičitan sodný, pouze cca 4 % jeho roční výroby zaujímají křemičitany draselné. Speciální využití nalézají vodní skla lithná, jejichž výroba dosahuje cca 0,2 % výroby sodných křemičitanů [15].

Základním hodnotícím parametrem vodních skel je tzv. křemičitý modul, což je molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ pro sodné sklo nebo $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ pro draselné sklo. Tento modul charakterizuje složení vodního skla. Vedle modulu se k charakterizaci vodního skla používá

nejčastěji jeho hustota, která poskytuje informaci o koncentraci roztoku i o složení výchozího skla, dále viskozita a rovněž hodnota pH. Viskozita vodního skla závisí na jeho koncentraci a na hodnotě křemičitého modulu. Obecný vzorec rozpustných alkalických křemičitanů je: $\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Kde Me_2O je alkalický kov (Me^+ je kationt alkalických kovů, nejčastěji Na^+ , K^+ , Li^+), m a n jsou počty molů SiO_2 , resp. H_2O vztažené na 1 mol Me_2O , m se nazývá molární poměr, resp. modul křemičitanu. Roztok alkalického křemičitanu (vodní sklo) lze zařadit mezi koloidní systémy. U vodního skla lze pozorovat dva stavy. Vodní sklo jako disperzní soustava (sol), vodní sklo jako přechodová soustava (gel). Soly jsou charakterizovány jako soustavy s pevnou disperzní fází v kapalném disperzním prostředí. Obsahují částice, mezi nimiž je velký počet ohraničených povrchů, resp. částice dosahují vysoký specifický povrch. Značná termodynamická nestabilita vodních skel je přičítána fázovému rozhraní o velkém povrchu, resp. velké povrchové energii. Tyto soustavy lze tedy snadno převést přes přechodovou formu (gel) až na pevnou látku [15].

Gely jsou koloidně disperzní systémy, v nichž dispersní podíl není rozptýlen na samostatné částice schopné translačního pohybu, ale vytváří souvislou strukturu prostupující celým disperzním prostředím. Při fyzikálním způsobu vytvrzování vodního skla, tj. sušení, vytváří gel souvislou kompaktní vrstvu. Při vytvrzování chemickém, tj. reakce s minerálními resp. organickými kyselinami, CO_2 apod., je film narušen tvorbou krystalických útvarů solí vznikajících při neutralizační reakci [15].

5.1 Výroba roztoků křemičitanu sodného

Křemenný písek

Pro výrobu sodnokřemičité frity se u nás používá křemenný písek především z lokality Střeleč-Mladějov, resp. z lokality Provodín. V základě se vyžaduje vysoký podíl SiO_2 a co nejnižší podíly Al_2O_3 , Fe_2O_3 a TiO_2 [15].

Sodnokřemičitá fritá

Sodnokřemičitá fritá je primární surovinou pro výrobu roztoků alkalických křemičitanů. Jedná se o tavenou a následně prudce zchlazenou sklovinu často označovanou jako PKS (pevný křemičitan sodný). Sodnokřemičité sklo se taví ze sklářského písku a sody (uhličitanu sodného – Na_2CO_3) v kontinuální vanové peci při teplotách 1300–1400 °C. Při tavení probíhá reakce:



Vodní skla sodná se v současnosti vyrábějí nejčastěji dvěma základními metodami [15]:

1) Výroba z pevného křemičitanu sodného

Výroba probíhá v rotačním autoklávu za zvýšené teploty a tlaku. Do autoklávu se nadávkuje potřebné množství sodnokřemičité frity. Navážka surovin odpovídá příslušnému typu vodního skla (hustota požadovaného koloidního roztoku, křemičitý modul). Autokláv je za rotace natlakován vodní parou (0,6 MPa). Rozpouštění („rozvařování“) skla je skončeno po

cca 3–4 hodinách. Za pomoci zbytkového tlaku v nádobě autoklávu je výsledné vodní sklo přetlačeno do zásobníku. Vodní sklo je dále možné dekantovat, filtrovat, resp. odstředovat [15].

2) Výroba hydrotermální reakcí

Tato výrobní metoda zahrnuje reakce křemičitého písku s alkalickým roztokem hydroxidu sodného – NaOH. Reakce probíhá ve vertikálních autoklávech, vyrobených z oceli odolávající koncentrovaným roztokům alkálií. Obsah autoklávu je kontinuálně míchán. Tlak vhněné vodní páry je 1–2 MPa. Při použití běžných křemenných písků (slévárenské) je možné touto technologií dosáhnout molárního poměru $m = 2,0\text{--}2,6$ ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). Při náhradě písku za surovinu dostatečně jemnou s velkým měrným povrchem (diatomit apod.) lze dosáhnout molárního poměru až 3,22. Na vodní sklo lze v podstatě zpracovat různé křemičité suroviny (sklářské odpady, vulkanický popel, odprašky z výroby feroslitin apod.). Určujícím faktorem je však vždy požadavek na výsledné parametry vodního skla, tj. obsah těžkých kovů, sloučenin železa, hliníku apod.

Přidáváním organických či anorganických aditiv do procesu rozpouštění v autoklávu lze vylepšovat parametry a vlastnosti vodních skel. Vyprodukovaná vodní skla se dále zbavují nežádoucích látek. Např. sloučeniny železa a titanu lze srážet pomocí směsi z aktivního uhlí, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a peroxidu vodíku. Vodní skla jsou dále filtrována (např. odstranění nerozpuštěného zbytku). Pro zefektivnění hydrotermálních procesů se často křemičitá surovina aktivuje mletím = zvýšení reakčního povrchu. Dalším častým procesním úkonem je úprava křemičitého modulu. Zvýšení modulu lze dosáhnout rozpouštěním amorfního SiO_2 v roztoku vodního skla, naopak jeho snížení lze provést pomocí NaOH, resp. vodním sklem o nižším molárním poměru [15].

5.2 Výroba roztoků křemičitanu draselného

Technologický postup je analogický s postupem výroby sodného vodního skla. Sklářský písek se tentokrát ovšem taví společně s uhličitanem draselným (K_2CO_3 , potaš) na výslednou draselnokřemičitou fritu. Tuto fritu lze opět rozpouštět v rotačním autoklávu, postačí ovšem tlak páry 0,4 MPa. Další možností výroby je využití tzv. iontové výměny (ionexu). Samotná dealkalizace vodního skla probíhá na katexové koloně v H^+ cyklu po naředění vodního skla sodného na obsah 4–6 hm. % SiO_2 , výsledkem je sol oxidu křemičitého. Tento sol se po zahuštění (odpařováním) na minimálně 28 hm. % SiO_2 nechá reagovat za teploty 60 °C s KOH.

5.3 Výroba roztoku křemičitanu lithného

Vyrábí se většinou přímou syntézou ve vodném prostředí, kde spolu reagují amorfni SiO_2 s hydroxidem lithným – LiOH. Dále lze např. vodní sklo sodné zpracovat pomocí minerální kyseliny na gel, který se rozpustí v LiOH. Případně se sodné vodní sklo dealkalizuje na ionexu (proces iontové výměny) na sol SiO_2 . Dealkalizace se provádí průchodem přes kolonu s náplní katexu v H^+ cyklu. Výsledkem je kyselý sol oxidu křemičitého o pH 2 až 5. Tento sol je nutné stabilizovat přidávkem NaOH, popř. přidávkem sodného vodního skla. Přidávané

množství musí odpovídat výslednému pH solu 9–12 (stabilizace zabraňuje koagulaci). Sol SiO₂ se zahustí odpařováním za přívodu tepla, odpařená voda se nahrazuje kyselým solem SiO₂ tak, abychom ve výsledku obdrželi sol o obsahu 30–40 hm. % SiO₂. Takto připravený koloidní sol se nechá reagovat při teplotě do 60 °C (vyšší teploty by způsobily tvorbu gelu) s vodným roztokem LiOH. Výsledným produktem je roztok křemičitanu lithného.

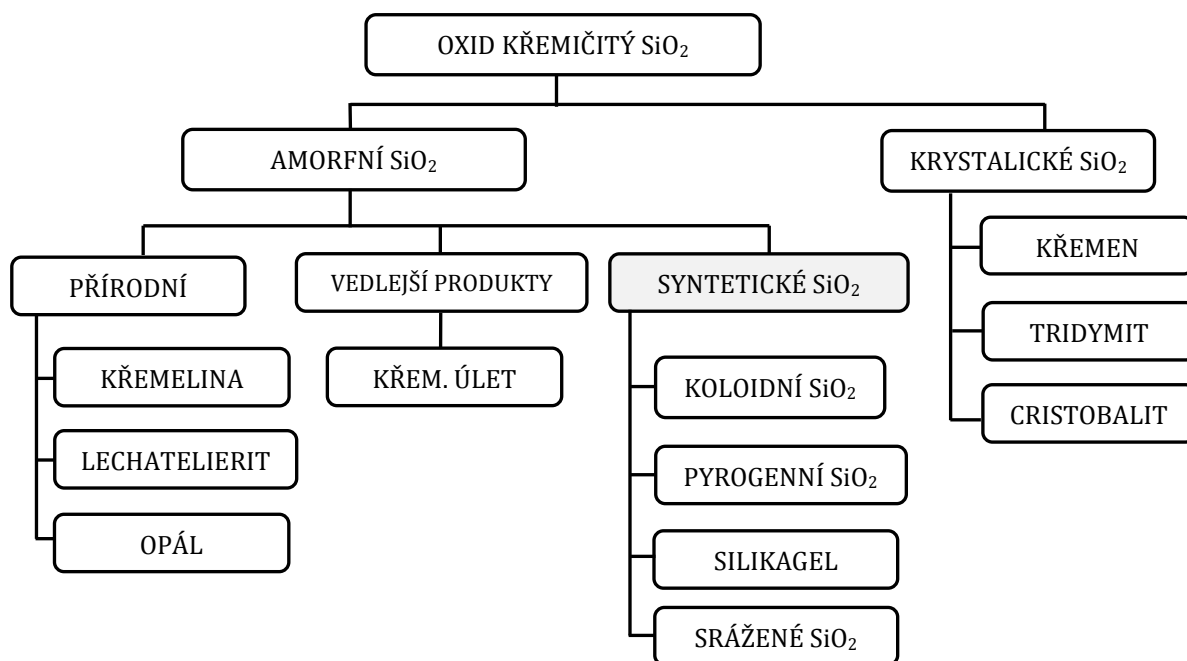
6. Syntetický amorfni SiO₂ (SAS)

Syntetický amorfni SiO₂ (SAS = Synthetic Amorphous Silica) je obecný název pro všechny záměrně vyrobené produkty s obsahem vysoce čistého amorfniho SiO₂. SAS je povahou především práškový materiál, v současnosti se připravují i disperze těchto prášků, splňující definici koloidního SiO₂ (solu).

SAS je přirozeně hydrofilní, lze provést hydrofobní úpravu, resp. řadu ostatních modifikací povrchu částic. Silanolové skupiny ≡Si–OH jsou hydrofilní, siloxanové vazby jsou hydrofobní ≡Si–O–Si≡. Vysušený pyrogenní SiO₂ obsahuje ≥ 99,8 % SiO₂. Redispergovaný pyrogenní SiO₂ ve vodě je koloidní disperze, která neobsahuje izolované primární částice. Nejmenší částice disperzí pyrogenního, resp. sráženého SiO₂ jsou vždy agregáty. Aglomeráty částic jsou při přípravě rozduženy, ale nikdy se nedosáhne primárních částic [16].

Dělení postupů výroby SAS:

- termický (pyrogenní) výrobní proces,
- mokrý proces (srážený SiO₂, silikagel, sol SiO₂).



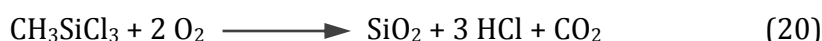
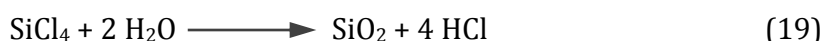
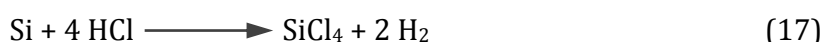
Obř. 1: Formy SiO₂ s hlavními zástupci [16].

6.1 Termický výrobní proces

Proces je založen na kontinuální plamenné hydrolýze těkavých silanů (kyslíko-vodíkový plamen), především chloridu křemičitého – SiCl₄. K výrobě SiCl₄ se jako zdroj křemíku využívá např. ferosilicium. Chlorid křemičitý se odpařuje, mixuje se suchým vzduchem, poté s vodíkem, naplní se do reaktoru a proběhne hydrolýza [16].

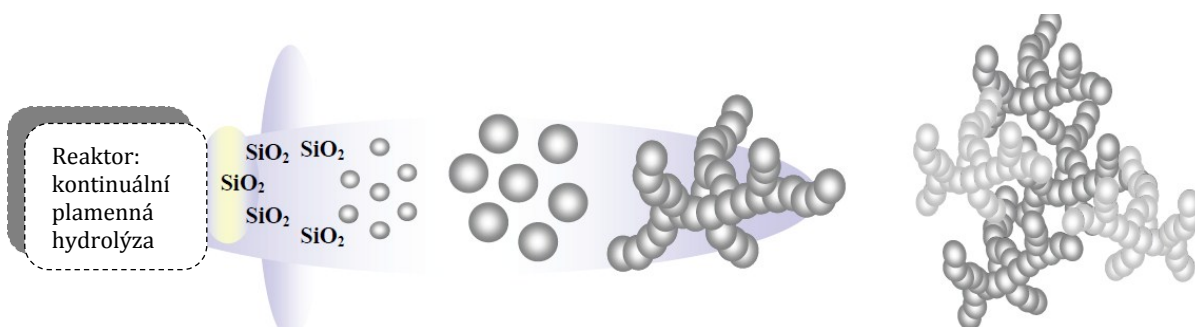
Částice vznikají následovně: 1) nukleace, 2) kondenzace, 3) koagulace (viz obr. 2). Místo SiCl₄ je možné použít methylchlorsilan (CH₃SiCl₃) buď samotný (viz rovnice č. 20) nebo ve směsi s SiCl₄ [16].

Základní chemické reakce:



Plyny opouštějící reaktor se chladí (obsahují SiO₂ v podobě aerosolu), provede se separace plynného chlorovodíku absorpcí ve vodě = vznik kyseliny chlorovodíkové (HCl). Zbylá rezidua HCl ulpělá na částicích SiO₂ se odstraní v dalším kroku. Kyselina chlorovodíková se znovu využívá při výrobě SiCl₄, resp. vodíku. Výsledný produkt nese označení pyrogenní SiO₂ (v anglické literatuře označován jako: pyrogenic silica, fumed silica). Komerční názvy: Aerosil, CAB-O-SIL, Konasil, HDK apod. Primární částice standardního pyrogenního SiO₂ je složena z cca 10 000 jednotek SiO₂ a je takřka sférická. Analogickým výrobním postupem se vyrábí pyrogenní Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ (prekurzory = AlCl₃, TiCl₄, ZrCl₄), všechny tři uvedené oxidy jsou ovšem krystalické [16] [17]. Schéma vzniku pyrogenního SiO₂ je na obr. 2.

Parametry výsledného produktu ovlivňuje: teplota a kompozice plamene, doba setrvání SiO₂ ve spalovací komoře = velikost částic (hodnota měrného povrchu). Výrobní technologie jsou integrovány v závodech, které dále vyrábí silikony a křemíkové destičky (pro výrobu integrovaných obvodů apod.). Tím se celá technologie stává prakticky bezodpadovou, samozřejmě i ekonomicky efektivnější [16].



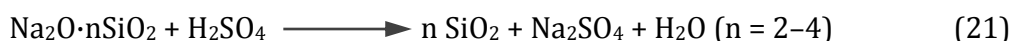
Obr. 2: Pyrogenní SiO₂ – vznik částic [16].

6.2 Mokrý výrobní proces

SAS z mokrého způsobu výroby se melou (platí pro silikagel a srážený SiO₂), pokud tedy není do procesu zahrnuto rozprachové sušení. Pyrogenní SiO₂ obsahuje běžně ≤ 250 ppm nečistot (Cl⁻), mokré procesy s primární surovinou v podobě vodního skla kolem 1000 ppm nečistot (sírany, alkálie...) [17].

6.2.1 Srážený SiO₂

Primární surovinou je vodný roztok alkalického křemičitanu (vodní sklo), ke kterému se přidává kyselina sírová – H₂SO₄, viz rovnice č. 21.



Výsledné parametry produktu ovlivňují: teplota (40–90 °C), pH (4,5–12,5), doba odležení (zrání), intenzita míchání. Výsledná suspenze je filtrována (membránový kalolis – cyklický proces, bubnové filtry – kontinuální proces). Obsah tuhé fáze ve filtračním koláči je 15 až 25 hm. %. Tento se promývá (často v rámci filtračního procesu), aby se odstranila vzniklá sůl. Následuje sušení (sušičky roštové, rozprachové, rotační bubnové...) Typ sušárny se volí dle požadavků na výsledný produkt. V rámci procesu sušení se musí odstranit 400–600 kg vody na 100 kg výsledného produktu, což představuje značnou část celkových výrobních nákladů. Výsledný produkt lze granulovat, resp. upravovat mletím. Mletí se nejčastěji provádí v proudových (tryskových) mlýnech (proud vzduchu, páry), lze použít i čistě mechanické mlýny [16].

6.2.2 Silikagel

Stejně jako srážený vyrábí se neutralizací vodního skla. Soli neutralizační reakce jsou odstraněny promytím vodou, gel je sušen, při sušení dochází ke zhroucení jeho struktury (= zmenšení objemu), opět lze upravovat jeho granulometrie, viz srážené SiO₂.

6.2.3 Disperze SiO₂

Lze je připravovat např. hydrolyzou monomeru SiCl₄, hydrolyzou TEOS (tetraethylorthosilikát) v alkalickém roztoku vody a alkoholu (postup vhodný pro získání velkých monodisperzních částic). Rovněž se připravují dispergováním již hotového produktu SiO₂ (pyrogenní, srážený, silika gel). U přípravy disperzí práškových nano-SiO₂ je možné použít vodu, ethylenglykol... U disperzí lze dosáhnout obsahu pevné složky 12 až 50 hm. %, velikost částic 50 až 300 nm. Agregáty vznikají již při samotné výrobě (např. pyrogenní SiO₂ = natavení částic). Agregáty následně utváří aglomeráty (van der Waalovy síly, vodíkové vazby apod.). Při dispergaci jsou aglomeráty rozbity, ale agregáty zůstanou, nedosáhne se primárních částic [17]. Solům, resp. koloidním SiO₂ bude věnována pozornost v následující kapitole, rovněž budou probrány postupy výroby solů z roztoků alkalických křemičitanů.

7. Koloidní SiO₂

7.1 Disperze s koloidními částicemi

Koloidní částice (disperzní fáze, podíl) jsou částice dostatečně malé na to ($< 1 \mu\text{m}$), aby nebyly ovlivněny gravitační silou, ale dostatečně velké ($\geq 1 \text{ nm}$) na to, aby byl systém bezesporu odlišen od pravých roztoků. Tyto částice jsou tvořeny přibližně asociací 10^3 až 10^9 atomů. Atomy mohou být uspořádány do krystalické nebo amorfni struktury. Koloidní systémy jsou heterogenní povahy. Jedna ze dvou fází může být v podobě kapaliny, pevné látky nebo plynu. Častým případem jsou disperze pevných koloidních částic v kapalině [18]. Koloidní částice procházejí skrze filtrační papír, na polopropustné membráně se ovšem zachytávají (viz dialýza koloidu – krve).

Hmotu lze obecně dělit postupně na menší části, fragmenty nebo částice až do stavu dosažení rozměru molekul, iontů, resp. atomů. Dělením lze dosáhnout velikosti částic mnohem větších, než je velikost atomů, avšak částic mnohem menších, než by bylo možné pozorovat pouhým okem. Jakýkoliv proces dělení hmoty utváří nové povrchy. Krychle o hraně 1 m má objem 1 m^3 a povrch 6 m^2 . Pakliže tuto krychli rozdělíme na 1000 krychlí o straně 10 cm, je zřejmé, že dohromady zaujmou stejný objem jako krychle původní, jejich celkový povrch se ovšem zvětší hned 10×, tedy 60 m^2 . V případě koloidních rozměrů dosahuje hodnota měrného povrchu částic extrémních hodnot, proto všechny vlastnosti k němu se vztahující nabývají značné významnosti [18]. Pro představu, měrný povrch u 1 gramu částic o průměrné velikosti 10 nm může dosáhnout až 350 m^2 [19].

Stabilní disperze pevných koloidních částic v kapalině se nazývá sol. Stabilní znamená, že pevné částice „významně“ nesedimentují (neusazují se), resp. neutváří aglomeráty. Je-li kapalinou voda, lze použít názvu „hydrosol“. Termín gel označuje systém tvořený spojitou trojrozměrnou sítí, která prostupuje celým disperzním prostředím. Spojitým se tedy stává i disperzní podíl. Vysušením gelu (za normálních podmínek) se získá xerogel [20].

Soly SiO₂ ztrácejí stabilizaci z důvodu spojování, resp. agregace koloidních částic. Může se tak dít např. želatinací, koagulací, flokulací, koacervací. Všechny uvedené děje umožňují utvářet koloidním částicím, resp. polymerům trojrozměrné prostorové útvary. Název koloidní SiO₂ (colloidal silica) označuje koncentrovaný stabilní sol (disperzi v kapalině) složený z kompaktních částic amorfniho SiO₂ o jednotné velikosti od cca 5 do 1500 nm, obzvláště pak 5 až 100 nm. Název koloidní SiO₂ lze ve své podstatě použít i např. pro silikagel, resp. pyrogenní SiO₂, kde slovo „koloidní“ označuje rozměr částic tohoto druhu oxidu křemičitého. V literatuře je toto označení často využíváno [4]. V předkládané diplomové práci bude „koloidní SiO₂“ spojováno vždy a jen se stabilní disperzí diskretních (monodisperzních) amorfniích částic SiO₂ v kapalině. Jako analog k tomuto označení bude v textu používáno slova „sol“ (sol SiO₂ apod.). Pro charakterizaci velikosti částic oxidu křemičitého bude používáno označení nano-SiO₂, resp. nanosilika.

7.2 Stabilita disperzí pevných koloidních částic v kapalině

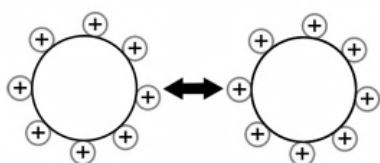
Ke stabilitě disperzní fáze přispívá mnoho faktorů, ty mohou být termodynamického nebo kinetického původu. Mezi termodynamické faktory patří např. prostorová a elektrostatická stabilizace, která navodí stabilitu prostřednictvím odpuzování částic. Kinetická stabilita se může přivodit zvýšením viskozity disperzního prostředí = zpomalení shlukování a sedimentace částic [21] [22].

Koloidní částice nejsou ovlivňovány působením gravitace, podstatný vliv na ně má Brownův pohyb, díky němu se částice nepřetržitě vzájemně sráží. Následkem těchto srážek se mohou částice shlukovat za působení van der Waalsových přitažlivých sil, což může vést až k agregaci částic (flokulace, koagulace). Flokulace je vratná, mírným zásahem lze agregáty převést zpět na koloidní systém (tzv. peptizace). V případě koagulace jsou agregáty tvořeny pevně vázanými částicemi. Vytvořený koagulát nelze bez vynaložení dostatečně velké energie znovu peptizovat (= „nevratný“ děj). Výsledné agregáty mohou již působením gravitace sedimentovat (podle rozdílu hustot ke dnu, nebo hladině). Aby se zabránilo shlukování částic, je nezbytné poskytnout určitou zábranu. Toho se může dosáhnout pomocí prostorových (stérických) nebo elektrostatických prostředků (viz obr. 3), tj. adsorpce polymerů na povrch částic, resp. především zavedení náboje na povrch částic např. upravením pH. Jestliže odpudivá síla překoná sílu přitažlivou = stabilní systém [21] [22].

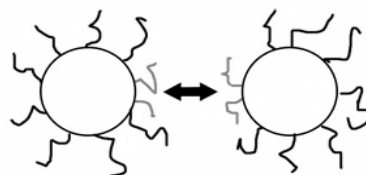
Pro popis stability koloidních systémů lze vycházet z tzv. DLVO teorie, která nese označení podle autorů Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek. Tato teorie navrhuje, že energetická bariéra vyplývající z odpudivé síly zabrání, aby se dvě částice navzájem k sobě přiblížily a držely pohromadě, pokud tyto částice nemají dostatečnou tepelnou energii pro překonání této bariéry. DLVO teorie je v podstatě bilancí vzájemného působení přitažlivých van der Waalsových sil a odpudivých elektrostatických sil [21] [22].

Velikost této potenciálové bariéry může být vyjádřena velikostí potenciálu zeta, což je potenciál na rovině skluzu mezi částicí a sdruženou dvojrstvou s obklopujícím rozpouštědlem. Jestliže všechny částice v disperzi mají vysoký negativní nebo pozitivní potenciál zeta, pak budou mít snahu se vzájemně odpuzovat. V opačném případě, když částice mají nízké hodnoty zeta potenciálu, nebude odpuzování dostatečné k tomu, aby se zabránilo shlukování částic (agregace). Mezní hodnota zeta potenciálu na rozmezí stabilních, resp. nestabilních disperzí se považuje ± 30 mV. Částice, které mají zeta potenciál mimo tyto meze, se považují za stabilní. Uvedený předpoklad je velmi závislý na vlastnostech částic. Nejdůležitější faktor, který ovlivňuje potenciál zeta, je pH [21] [22].

ELEKTROSTATICKÁ STABILIZACE



STÉRICKÁ STABILIZACE



Obr. 3: Stérická, resp. elektrostatická stabilizace [23].

7.3 Výroba koloidních SiO₂

Počáteční výzkum, resp. průmyslový vývoj koloidního SiO₂ (sol) započal v roce 1861 Grahamem. Jeho výzkum zahrnoval přidavek HCl k roztoku křemičitanu sodného (vodní sklo). Následnou dialýzou se získal zředěný sol SiO₂. První sol s obsahem 10 hm. % SiO₂ byl uveden na trh v roce 1933. Následovalo ohlášení postupu, který využíval procesu iontové výměny zahrnující mj. postupy pro stabilizaci a úpravu koncentrace solu tepelným ohřevem. Pro odstranění sodných iontů ze zředěného vodného roztoku křemičitanu sodného byla použita ionexová pryskyřice. Tento proces je dnes nejvíce využíván. V roce 1951 byl vynalezen proces výroby koloidního SiO₂ s jednotnými částicemi řízené velikosti. V roce 1956 byl vyroben sol, resp. byla vynalezena metoda výroby stabilních solů s částicemi o průměru 8 nm, koncentrace solu 30 hm. %. K výrobě mohou být použity rozličné primární suroviny: SiCl₄ (chlorid křemičitý), vodní sklo, ethyl-silikáty (TEOS) apod. Nejpoužívanější, a to především vzhledem k cenové dostupnosti je vodní sklo. Samotná výroba solu SiO₂ může být rozdělena do 3 základních kroků [24].

1) Konverze vodného roztoku alkalického křemičitanu na kyselinu křemičitou a malé oligomery kyseliny křemičité odstraněním alkalických iontů (iontová výměna – kationty alkálií se nahradí kationty vodíku H⁺). K odstranění alkalických iontů lze využít i metody dialýzy, resp. elektrodialýzy.

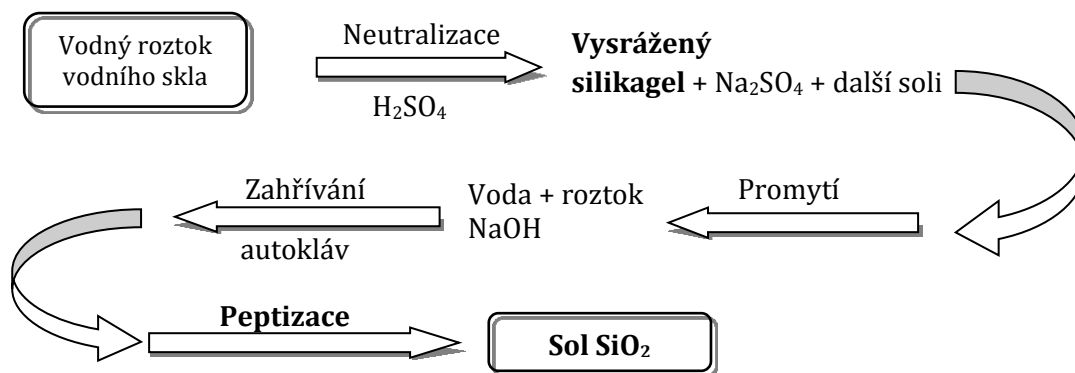
2) Utváření zředěného solu SiO₂ nukleací z kyseliny křemičité a růst diskrétních částic SiO₂ polymerací.

3) Úprava koncentrace solu (zahuštění).

Byl navrhnout nespočet výrobních postupů zahrnujících: dialýzu, elektrodialýzu, peptizaci, neutralizaci, iontovou výměnu. Přičemž poslední tři se v současné době používají nejvíce. Metoda dialýzy zahrnuje reakci zředěného vodního skla s kyselinou, poté následuje dialytické odstranění vzniklé sodné soli. Tato metoda byla navržena v roce 1861, v současnosti stále čeká na průmyslovou aplikaci. Kromě postupu dialýzy bylo mj. učiněno mnoho pokusů pro elektrické odstranění sodných iontů z vodního skla, rovněž však zatím nedostály praktického využití [24].

7.3.1 Peptizační metoda

Kyselina (H₂SO₄, HCl) se přidá do zředěného roztoku vodního skla za míchání a zahřívání tak, aby došlo k neutralizaci a získal se silikagel obsahující příslušnou sůl. Silikagel se dále promyje vodou za účelem odstranění soli. Následně se k němu přidá voda a vodný roztok NaOH v takovém množství, aby bylo dosaženo pH 8,5–10. Tím vznikne suspenze silikagelu, která se zahřívá několik hodin v autoklávu při 120–150 °C = peptizace gelu a utvoření solu.

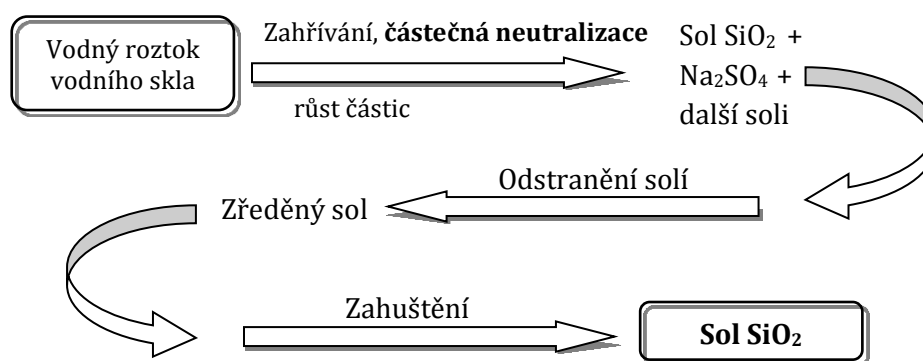


Obr. 4: Blokové schéma peptizační metody [24].

Parametry výsledného solu: 30 hm. % SiO₂, pH 10, molární poměr SiO₂/Na₂O = cca 100. Sestává z nepravidelných částic o průměru 10–20 nm. Touto metodou je obtížné dostat požadované velikosti částic, resp. dosáhnout vysoké čistoty výsledného solu [24]. Schéma peptizační metody je na obr. 4.

7.3.2 Metoda částečné neutralizace

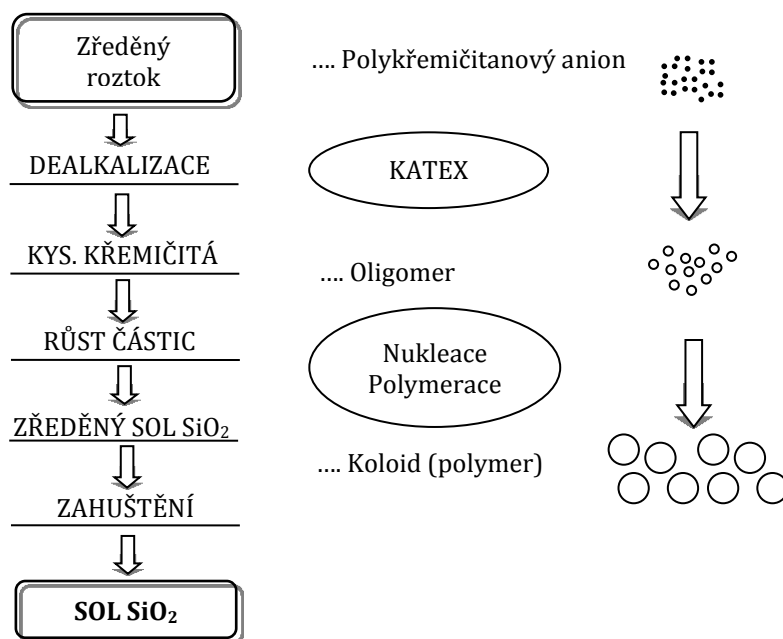
Opět se přidá kyselina (H₂SO₄, HCl) ke zředěnému roztoku vodního skla, v průběhu míchání a zahřívání, jde ovšem pouze o částečnou neutralizaci. Přídavek kyseliny má za následek nukleaci solu, resp. růst částic. Výsledkem je zředěný sol SiO₂. Tento sol obsahuje sůl, kterou lze odstranit např. dialýzou. Na závěr se provede úprava koncentrace (zahuštění). V současné době se pro odstranění soli používá především metoda filtrace pomocí ultrafiltračních membrán [24]. Blokové schéma metody je uvedena na obr. 5.



Obr. 5: Blokové schéma metody částečné neutralizace [24].

7.3.3 Metoda iontové výměny

Byly vyvinuty ionexové pryskyřice (syntetické vysokomolekulární organické látky) pro účinné odstranění sodných iontů na takové úrovni, aby je bylo možné použít v rámci průmyslové aplikace. Tato metoda je v současnosti nejvíce používanou = primární metoda výroby koloidních SiO₂. Blokové schéma iontové výměny je uvedeno na obr. 6.



Obr. 6: Blokové schéma iontové výměny [24].

Metodu iontové výměny lze rozdělit do 3 základních kroků (a–c):

a) Iontová výměna

Vodný roztok alkalického křemičitanu (sodné vodní sklo) jako základní surovina tohoto procesu může mít obsah SiO₂ kolem 30 hm. %, obsah Na₂O kolem 10 hm. %, molární poměr SiO₂/Na₂O cca 3,1, pH 12–13, měrná hmotnost kolem 1,2 g/cm³. Za míchání se k vodnímu sklu přidá voda tak, aby se získal zředěný vodný roztok s obsahem 2–6 hm. % SiO₂. V tomto stavu má SiO₂ v roztoku podobu polykřemičitanového iontu. Následně se tento zředěný roztok nechá projít katexovou pryskyřici. Dojde k výměně sodných iontů za ionty vodíkové („katex v H⁺ cyklu“). Sodné ionty jsou vázány ve vrstvě pryskyřice. Tímto získáme sol SiO₂ o pH 2–4, s obsahem 2–6 hm. % SiO₂, průměr částic 2 nm a méně. Roztok je v nestabilním stavu, stupeň polymerace je několik desítek až několik set, při odstátí podléhá želatinaci (tvorba gelu) [24].

b) Růst částic

Samotná nukleace, polymerace a růst částic probíhají po přidavku alkálií a teplotě alespoň 60 °C, přídavek alkálií se řídí podle pH, které má být v rozmezí 8–10,5. Molární poměr SiO₂/Na₂O = 20 až 500. Výsledkem je zředěný sol SiO₂, který obecně sestává z kulovitých (sférických) částic o průměru 4–100 nm, 2–6 hm. % SiO₂, je stabilní, negelovatí. Jak bylo uvedeno, roztok vodního skla je v podobě polykřemičitého aniontu (dle parametrů vodního skla). V kontrastu k tomuto iontovému stavu může být sol SiO₂ ve formě oligomeru (nízkomolekulární polymer), resp. polymeru v koloidním stavu [24].

c) Úprava koncentrace solu (zahuštění)

Zředěný sol je dále zahuštěn, aby obsah SiO₂ dosáhl hodnot 15–60 hm. %. Zahuštění se provádí nejen kvůli efektivní přepravě, ale i z důvodu následných aplikací. Při úpravě koncentrace se odstraňuje disperzní prostředí (médiu) solu – voda. Děje se tak povařením (odpařením) za sníženého, popř. normálního tlaku. V současné době připadá v úvahu také

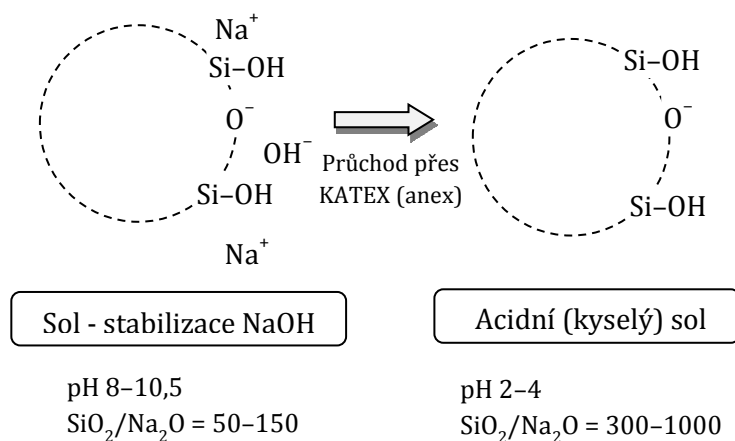
filtrační metoda za použití ultrafiltračních membrán = značná energetická úspora [24]. Soly s vysokým obsahem SiO₂, resp. s velkými částicemi mají mléčný vzhled. Pro střední velikost částic jsou opalescentní. Bezbarvý je v případě, že obsahuje ty nejmenší částice.

Mechanismus růstu částic

Kyselina křemičitá podléhá kondenzaci (polykondenzaci) při zahřívání v přítomnosti alkálií (často například v autoklávu), přičemž se uvolňuje voda. Výsledkem polymerace je, že dříve adsorbované Na⁺ a OH⁻ jsou uvolněny a dochází k nárůstu pH. Jako první se při polymeraci utváří jádra (nucleus). Kyselina křemičitá pak kolem jádra polymerizuje, a tím dochází ke vzniku koloidní částice. Ve skutečnosti nukleace a růst (nárůst) částic probíhá současně. Čím vyšší pH a teplota, resp. delší reakční doba, tím rychlejší proces polymerace. Na druhou stranu, když je pH příliš vysoké, dochází k rozpouštění utvořených částic, pH je tedy velice důležitý (určující) procesní faktor. Když pH překročí hodnotu 10,5, vytvořená částice začne podléhat rozpouštění, hydrolýze, a pak se vysráží. Toto rozpouštění a srážení se rovněž podílí na růstu částic. Důležité faktory dominující růstu částic jsou: hm. % SiO₂, molární poměr SiO₂/Na₂O, teplota, čas [24]. Závěrem uvedme, že existuje celá řada variací výrobních postupů, které jsou často předmětem obchodního tajemství výrobců.

7.4 Výroba solů SiO₂ s modifikovaným povrchem

Dosud popsané soly SiO₂ byly stabilizovány pomocí NaOH a většina silanolových skupin na povrchu SiO₂ byla pokryta Na⁺ ionty, které jsou pevně adsorbovány na silanolové skupiny. V praxi se připravují např. tzv. kyselé (acidní) soly SiO₂. Při jejich výrobě se opět odstraní ionty Na⁺. Pokud je potřeba, provede se aniontová výměna přes anex. Anex se používá vždy při přípravě kyselého solu SiO₂ s hodnotou pH 2–4. Výsledný acidní sol je stabilní, při pH 2 až 4 mají částice negativní náboj. Acidní sol je vždy výchozím bodem („surovinou“) pro přípravu povrchově modifikovaných solů SiO₂ [24], viz obr. 7.



Obr. 7: Odstranění kationtů při přípravě kyselého solu [24].

7.4.1 Sol SiO₂ stabilizovaný amoniakem, resp. aminy

Amoniak, resp. aminy se přidávají ke kyselému solu SiO₂ za stálého míchání. Pokud je následně potřeba, směs se nechá dozrát zahřátím, aby se získal odpovídající stabilizovaný sol.

Výsledné produkty obsahují 20–50 hm. % SiO₂, pH 8–12. Tento typ solu umožňuje nové aplikace, neboť zůstává stabilní po pevně stanovenou dobu, a to i při smíchání se silně alkalickými roztoky, např. vodní sklo, CaO (Ca(OH)₂), MgO, se kterými běžné soly jsou jen těžce mísitelné, a to z důvodu okamžité želatinace solu [24].

7.4.2 Sol SiO₂ modifikovaný hlinitany

Příprava: přidání vodného roztoku hlinitanu sodného ke kyselému solu SiO₂ za stálého míchání při pokojové teplotě. Množství hlinitanu se volí tak, aby molární poměr SiO₂/Al₂O₃ byl cca 350. Směs se následně nechá dozrát při teplotě 100 °C. Výsledný sol: 20–40 hm. % SiO₂, pH 8–10, povrchově negativně nabitě částice. Výhodou tohoto solu je, že je stabilní při neutrálním pH, při kterém běžné soly podléhají želatinaci (tvorba gelu) [24].

7.4.3 Sol SiO₂ modifikovaný kationty

Ke kyselému, resp. i alkalickému solu SiO₂ se přidá chlorid hlinitý v podobě vodného roztoku a to za stálého míchání. Dozrávání solu probíhá při zahřívání, teploty 80–100 °C. Výsledné parametry: 20–30 hm. % SiO₂, pH 4–6. Tento sol se používá ve směsích s kyselým pH, popř. ve směsích, kde jsou použity další vodné roztoky s obsahem kationtů. Lze jej také jednoduše míchat s organickými rozpouštědly (ve vodě rozpustnými). Kromě hlinitých solí lze použít např. soli titanu a zirkonia [24].

7.5 Budoucí trend výroby solů SiO₂

Předpokladem je, že se nebude vycházet pouze z vodního skla, ale budou použity i další primární suroviny, které umožní naplnit specifické požadavky na výsledné soly. Vodní sklo např. neumožňuje dosáhnout vysoké čistoty, resp. přesných velkých sférických částic, které nalézají např. aplikaci v elektronice. Jako primární surovina se bude používat např. tetraethylorthosilikát (TEOS). Alkoxidy TMOS = Si(OCH₃)₄ a TEOS = Si(OCH₂CH₃)₄ jsou syntetické prekurzory pro syntézu silikátů, silika gelů apod. Při pH 7–10 bez přítomnosti solí v roztoku vznikají neagregované částice, jejichž velikost může překročit až 100 nm. Vodní sklo obsahuje vždy minimálně 100 ppm NaOH, alkoxidy dosahují vysoké čistoty. Z velmi viskózních solů připravených na bázi alkoxidů lze připravit vlákna (žáruvzdorné textilie apod.) [24].

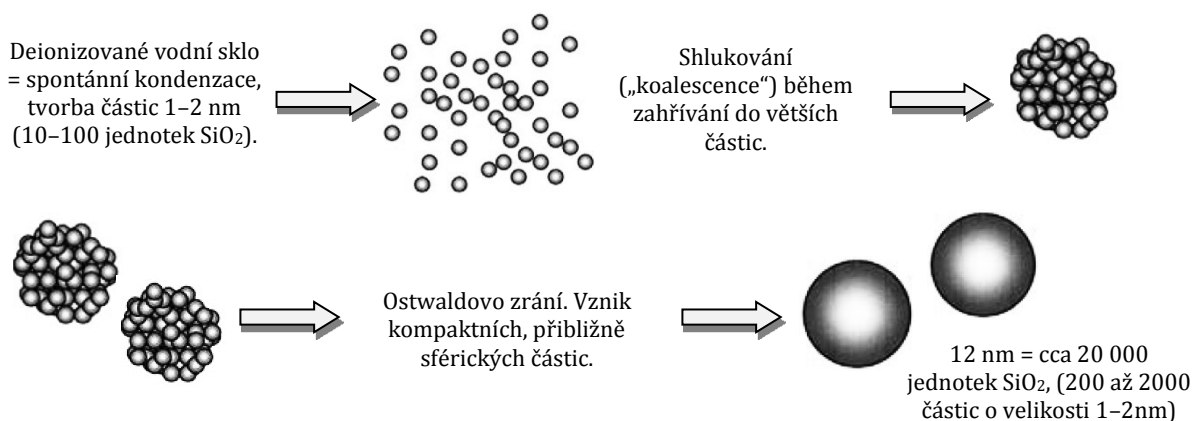
Budoucí vývoj se očekává ve vývoji koloidních disperzí, kde budou částice SiO₂ jiného než sférického tvaru, tzn. např. vlákna, destičky apod. Výhodou např. „protáhlých“ koloidních částic je, že mají mnohem lepší filmotvorné vlastnosti. Částice mají průměr 10 nm a délku 50–100 nm. Vyrábí se přidáním vápenaté soli a vodného roztoku NaOH k acidnímu solu. Tato směs se následně nechá reagovat po dobu několik hodin v autoklávu při teplotě 100 až 150 °C [24].

7.6 Závěrečné poznatky z oblasti solů SiO₂

Nejjednodušší způsob jak destabilizovat koloidní SiO₂ je přidat k němu větší množství elektrolytu. Proto v žádném případě není možné vytvořit stabilní sol SiO₂ pouhým

okyselením sodného vodního skla. Toto okyselení vede k produkci sodné soli, která destabilizuje sol a ten následně podléhá koagulaci, resp. tvorbě gelu [25].

Systém koloidního SiO₂ reaguje na změny obsahu alkálií, SiO₂ redukuje velikost svého povrchu (počet Si–OH jednotek na povrchu částice), aby se přizpůsobil menšímu množství OH⁻ iontů, které ionizují povrch částic. Když jsou Na⁺ ionty nahrazeny H⁺ ionty, a O⁻ skupiny jsou neutralizovány, povrchový náboj je ztracen. Započne tedy kondenzace oligomerů na částice s menším celkovým povrchem. Tak se udrží dostatečná povrchová hustota náboje, aby se zabránilo želatinaci (tvorbě gelu) [25]. Schéma růstu částic uvádí obr. 8.



Obr. 8: Schéma růstu částic [25].

ad) Iontová výměna – pryskyřice

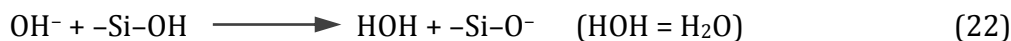
Jedná se o polymery tvořené dlouhým řetězcem. Tyto řetězce obsahují v celé své délce kyselé skupiny (v případě katexu), které jsou schopny reakce s kationty v roztoku, a tím vznikne sůl (opět podél celého řetězce). Podobnou funkci má anex, ten vyměňuje anionty z roztoku za OH⁻ ionty. Pryskyřice tvoří porézní lože, o tloušťce 1 mm, otevřené póry = velký povrch. Při kontaktu pryskyřice s Na⁺ vznikne sodná forma pryskyřice (sodné ionty jsou vázány na polymer – nerozpustný ve vodě), kterou lze následně nechat regenerovat s kyselinou v nadbytku (H₂SO₄, vznikne síran sodný). Tím se opět obnoví kyselé skupiny, tzn. pryskyřici lze znovu použít. Když projde vodní sklo katexovou pryskyřicí, skupiny s elektrickým nábojem (Si–O⁻) se konvertují na Si–OH, tím dojde ke ztrátě náboje, nastane polymerace a vznikají částice. Po dokončení přípravy solu se přidá cca 1 % alkálií v podobě NaOH, resp. lze přidat i „původní“ vodní sklo (% jsou vztažena na původní obsah alkálií ve vodním skle). Toto množství je postačující, aby vznikl dostatek „nabitých míst“ a došlo ke stabilizaci solu. Kdyby se deionizovaný (dealkalizovaný) sol nechal odstát při pokojové teplotě, došlo by eventuálně postupně k jeho zahuštění, až by následně vzniknul spojitý gel. Při zrání solů se vždy míchá, aby nedošlo ke vzniku gelu, resp. aglomeraci částic. Aglomerace narůstá se zvyšující se teplotou. Požadavkem je obdržet diskretní částice SiO₂ [25].

ad) Elektrodialýza

Použití elektrodialýzy při výrobě koloidních SiO₂ skýtá velký potenciál: malá spotřeba kyseliny, neprodukuje se žádné soli, které by se musely likvidovat. Naopak vedlejší produkty: kyslík, vodík a NaOH, mají sami o sobě velké využití [25].

ad) Stabilizace solů

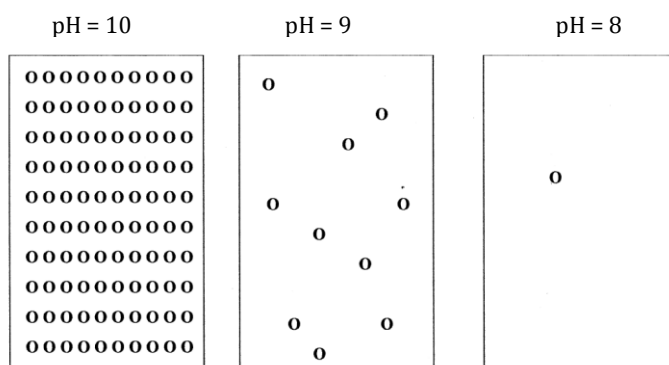
Nejčastěji se používá NaOH. Účelem alkálií je reagovat s frakcí slabé kyseliny, resp. OH⁻ skupinami na povrchu částic a tím utvářet vodu, přičemž povrch částice zůstane záporně nabitý, částice se budou tedy odpuzovat [25].



Až do pH 10–10,5 platí, že čím vyšší je % alkálií, tím vyšší se dosáhne hustoty náboje na povrchu částic = dokonalejší stabilizace (odpuzování). Nicméně nad hodnotu tohoto pH se mohou částice začít rozpouštět a utvářet křemičitan sodný (depolymerace), tím se stanou soly méně stabilní. Další způsoby stabilizace solů za použití KOH, LiOH, NH₄OH (hydroxid amonný), kationty: Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺ [25].

Pro správné pochopení stability koloidních SiO₂ je potřeba si uvědomit, že pH prostředí je aktivita jeho oxoniových kationtů vyjádřena zápornou logaritmickou škálou. Logaritmická škála je zavedena z důvodu, že koncentrace oxoniových iontů nabývá hodnot v rozmezí mnoha řádů, nejběžněji od 10⁻¹ do 10⁻¹⁴. Je tedy definováno jako: pH = -log [H₃O⁺].

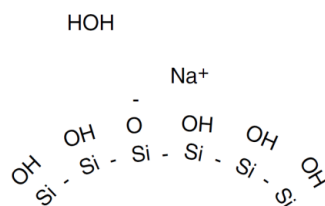
Když se pH změní o jednotku, počet OH⁻ skupin se změní „mnohonásobně“, viz obr. 9. Proto i vcelku malá změna pH má zásadní vliv na stabilitu solů. Zásadní vliv na stabilitu solů mají rovněž vícemocné ionty např. vápníku a hořčíku (Mg²⁺, Ca²⁺), vzhledem k jejich hodnotě elektrického náboje. Obecně každá sůl snižuje stabilitu solu [25].



Obr. 9: Symboly reprezentují relativní počet OH⁻ skupin při daném pH [25].

Soly stabilizované NaOH (princip stabilizace viz obr. 10) se nehodí pro žáruvzdorné materiály. Sodné ionty snižují žáruvzdornost oxidu křemičitého. Soly takto stabilizované je možné použít pro aplikace s teplotou do cca 1300 °C, nad tuto teplotu sodík katalyzuje amorfnní SiO₂, které pak přechází na krystalickou strukturu cristobalitu (výrazné objemové změny při chlazení). Proto je vhodné použít jiný kationt, ideálně stabilizace hydroxidem amonným (při „sušení“ se odpaří). Problematické ovšem je, že ani několik opakovaných deionizací neodstraní sodné ionty úplně, je těžké se dostat pod 100 ppm. Většina odborných publikací uvádí, že koloidní SiO₂ je stabilizovaný „sodíkem“ (NaOH), resp. amoniakem, ale to je „nepřesné“ tvrzení. Typicky je sol stabilizován hydroxidovými ionty (OH⁻), které „vytěsňují“ protony, utvářejí molekulu vody a zanechávají povrch částice záporně nabitý.

Sodné, resp. amonné ionty se do solu dostávají po disociaci NaOH, resp. hydroxidu amonného [25].



Obr. 10: Princip stabilizace solu NaOH [25].

Platí, že čím více elektrolytu obsahuje sol, tím méně je stabilní, tím snáze dochází k jeho koagulaci. Koloidní částice mají elektrickou dvojvrstvu tloušťky cca 2 nm, viz problematika zeta potenciálu. Tato vrstva se skládá z vody a elektrolytu. Tloušťce 2 nm odpovídá 6 až 8 molekul vody. V solu je tedy obsažena volná i vázaná voda. Když je povrch částice záporně nabitý, vždy k tomuto „zápornému“ náboji existují opačně nabitě ionty (= neutrální náboj), patří sem kationty Na⁺, ale i ionty nečistot. Tyto kationty jsou blízko povrchu částice, kde je drží „elektrostatické“ přitažlivé síly, molekuly vody jsou na povrch vázány van der Waalsovými silami. Tyto molekuly se pohybují spolu s částicí. Přidá-li se do solu hodně elektrolytu, vrstva vody se ztenčí, a tím se mohou částice navzájem přiblížit, dochází ke koagulaci [25].

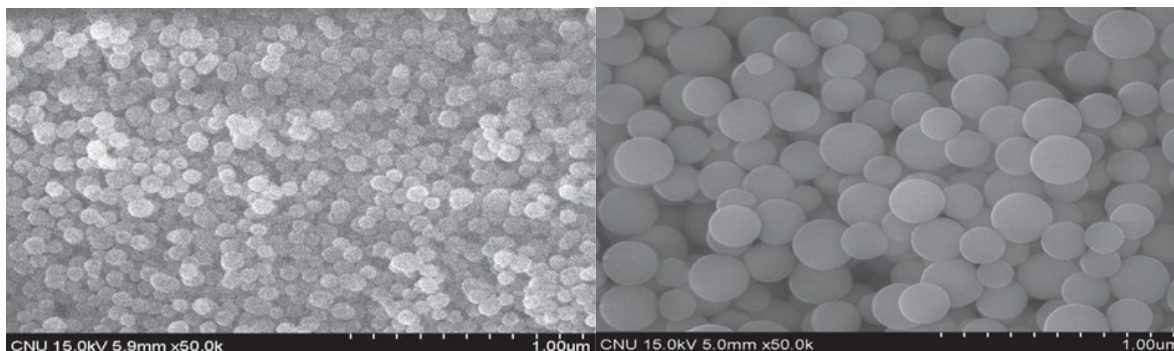
Jedna z nejvíce zajímavých úprav solu SiO₂ je přidání hlinitanu sodného. Hlinitanové ionty jsou izomorfní s kyselinou křemičitou, ale nesou záporný náboj. Hlinitanový iont se tedy stane součástí povrchu částic. Proto výsledný povrchový náboj částic není závislý na hodnotě pH solu. Částice se odpuzují díky hlinitanovým iontům. Prakticky stačí nahradit 0,5–1 % povrchových jednotek SiO₂ hlinitanem. Tyto soly jsou i po okyselení 100× až 1000× stabilnější než běžně používané soly, stabilita není ovlivněna v rozmezí pH 3–10 [25].

8. Koloidní SiO₂ v cementových kompozitech – rešerše

Potapov et al. [26] za účelem přípravy nano-SiO₂ použili přírodní hydrotermální pramen. V podmínkách zvýšeného tlaku a teploty v nitru zemské kůry dochází ke vzniku kyseliny křemičité. Děje se tak rozpouštěním aluminosilikátových hornin v hydrotermálních podmínkách. Při vývěru těchto pramenů na zemský povrch dochází k poklesu teploty, resp. tlaku, tím se roztok kyseliny křemičité stane přesyceným, dojde k polykondenzačním reakcím a vzniku sférických nanočástic SiO₂ o průměru 5–100 nm. Výsledná velikost částic závisí především na pH, resp. teplotě pramene. Voda na povrchu s obsahem nanočástic byla filtrována skrze membránu, zůstatek byl vakuově sušen (kryogenní proces, kapalný dusík), tím byl připraven práškový nano-SiO₂ s velikostí částic 10–100 nm, specifický povrch 100 až 400 m²/g, průměrná velikost pórů 3–10 nm.

Kim et al. [27] experimentálně připravili pomocí sol-gel metody dva nano-SiO₂, jeden na bázi TEOS (90–200 nm) a druhý na bázi křemičitanu sodného (výsledná velikost částic 30–100 nm). Ze snímkování REM bylo zjištěno, že částice vytvořené na bázi TEOS jsou dokonale sférické (viz obr. 11), jejich velikost je ovšem prakticky 3× větší než u nano-SiO₂

z křemičitanu sodného. Tento fakt se následně projevil i v pevnostech, kdy byla provedena náhrada cementu, pro srovnání jedna záměs obsahovala i standardní křemičitý úlet o měrném povrchu 20 m²/g. Nano-SiO₂ na bázi křemičitanu sodného při 5% náhradě cementu zlepšil 3denní pevnost o 63 % vzhledem k referenci. Tento nárůst byl vyšší o 43 % a 82 % vzhledem k nano-SiO₂ (TEOS) a křemičitému úletu. V ostatních dnech zrání nebyl již nárůst pevností tak markantní [27].



Obr. 11: Snímkování REM, vlevo částice na bázi vodního skla, vpravo na bázi TEOS [27].

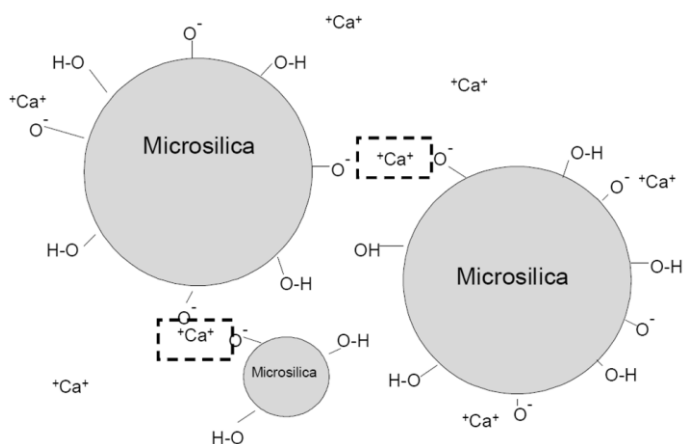
Berra et al. [19] uvádějí, že u past připravených z belitického cementu přídavek koloidního SiO₂ znamená pokles vývoje pevnosti v tlaku (pokles kolem 20 %). Děje se tak až do cca 90 dnů. Po 180 dnech ovšem dochází k obratu a pevnosti naopak narůstají o cca 12 %

Atahan a Dikme [28] porovnávali efekt minerálních příměsí, které zahrnovaly mj. nano-SiO₂. Sledovanou vlastností byla odolnost proti působení síranů. Zjistili, že náhrada 4 % cementu koloidním SiO₂ (80 m²/g) má stejný efekt, co se týče odolnosti proti působení síranů, jako použití vysokopecní granulované strusky při náhradě 40–60 % cementu.

Supit a Shaikh [29] v teoretických poznatkách uvádějí, že smrštění je hlavním důvodem vzniku trhlin v cementové matici, jejichž následkem se zhoršuje trvanlivost betonu. Zároveň uvádějí zjištění ostatních autorů, že přídavkem nanosiliky lze redukovat autogenní smrštění v rozmezí 2–46 %. Na druhou stranu přídavek nanosiliky s sebou vždy přináší velké riziko trhlin způsobených smršťováním od vysychání. Při velkých dávkách nanosiliky je potřeba optimalizovat množství plastifikační přísady, resp. především věnovat velkou pozornost ošetřování v průběhu tvorby pevné struktury.

Bjørn Myhre [30] studoval pojivé vlastnosti mikrosiliky v žáruvzdorných materiálech. Mikrosilika byla v těchto materiálech dříve tradičně používaným filerem. Dnes se na ni ovšem pohlíží i jako na pojivo, kdy pojivé vlastnosti jsou shledány v koagulaci částic mikrosiliky a následné tvorbě gelové struktury. Povrch částic mikrosiliky neobsahuje pouze siloxanové vazby, ale je částečně hydroxylován, resp. hydratován. Na základě teoretických a experimentálních zjištění se zdá, že maximální hustota silanolových skupin Si–OH na povrchu částic SiO₂ je 4,6 na 1 nm². V případě mikrosiliky z výroby elementárního křemíku je tato hodnota 2–4,4 skupin na 1 nm². Ve vodě, dle hodnoty pH, část silanolových skupin disociuje (H⁺, –O⁻), a tím udílí částicím negativní náboj. Následkem toho mohou negativní místa částic interagovat s kationty. Pokud je tímto kationtem dvojmocný Ca²⁺, dojde ke spojení (přemostění) dvou částic SiO₂, děje-li se tak ve více rozměrech, vzniká prostorová

struktura gelu (viz obr. 12). Místo mikrosiliky se dnes hojně používá i solů SiO₂. Zajímavou vlastností „gelové“ vazby je, že neobsahuje chemicky vázanou vodu, což v případě žárobetonu umožňuje po vysušení rychlý nárůst teplot [30].



Obr. 12: Princip gelové vazby mikrosiliky [30].

Bastami et al. [31] zkoumali vliv přidavku solů SiO₂ na vlastnosti vysokopevnostních betonů (HSC) za zvýšených teplot (400, 600 a 800 °C, nárůst 20 °C/min, výdrž 1 hodina). Směsi pro přípravu betonu byly optimalizovány tak, aby „přirozeně“ odolávaly zvýšeným teplotám. Každá záměs kromě zmíněného solů obsahovala v různých dávkách ještě křemičitý úlet. Po tepelném zatížení se sledovalo explozivní odprýskávání, pevnost v tlaku, tahu a úbytek hmotnosti. Po tepelné zátěži 400 °C nebyl vizuálně patrný žádný rozdíl zkušebních těles. Až při teplotách 600 °C byly identifikovány trhliny, resp. lokální odprýskávání. Po zátěži 800 °C byl shledán rozklad kameniva a ztráta jeho integrity. Všechna zkušební tělesa vykázala menší úbytek hmotnosti úměrný k dávce nano-SiO₂. Bylo prokázáno, že nano-SiO₂ zlepšil pevnosti vzorků vystavených zvýšeným teplotám (jak v tlaku, tak i v tahu ohybem). Zároveň byla nanosilika v tomto směru efektivnější než mikrosilika. Přídavek solů SiO₂ zlepšil tahové pevnosti, které zvýšily odolnost kompozitu proti vysokým teplotám, resp. explozivnímu odprýskávání. Hutnější mikrostruktura v jisté míře ovlivní způsob „vedení“ tepla maticí kompozitu.

Deyu Kong et al. [32] zkoumali mj. vliv koloidního solů SiO₂ (monodisperze) na vlastnosti čerstvých cementových past. Tato zjištění porovnávali s práškovým nano-SiO₂ (s aglomeráty, 142,9 m²/g.). K pastám byla přidávána superplastifikační přísada na bázi naftalenu. Byl použit cement CEM 52,5 odpovídající čínským standardům. Parametry použitého solů: stabilizace amoniakem, velikost částic 8–20 nm, pH 9, SiO₂ = 30,3 hm. %, Na₂O = 0,1 hm. %. V rámci výzkumu byly sledovány disperzní a sedimentační vlastnosti směsi cementu, vody a přidavku práškového nano-SiO₂, resp. koloidního solů SiO₂. Do zkumavky bylo přidáno 25 ml vody, a dále odměřené množství SiO₂ (2,0 % práškového, resp. koloidního solů, v případě solů se zkoušelo i 18,75 %, procenta vztažena na navážku cementu). Tato směs byla dispergována po dobu jedné minuty mícháním (protřepávání), následně se přidalo 5 g cementu. Opět se promíchalo 1 minutu a následně se nechalo sedimentovat 15 minut. Vyhodnocení se provádělo vizuálně. V určitých intervalech odebírali

část sedimentační vrstvy, promyli ji acetonem, vakuově vysušili a analyzovali pomocí XRD [32].

Při vsypávání cementu do vody bez a s práškovým SiO₂ se v obou případech částice cementu rozptýlily a ihned klesaly ke dnu. V případě vody s přídatkem 2 % koloidního solu se částice cementu nejdříve shlukovaly na vodní hladině, a pak po částech postupně klesaly ke dnu. Uvedené bylo ještě zřetelnější u přídatku 10 % koloidního SiO₂. Po 1 minutě míchání a 15 minutách odstání došli výzkumníci k závěru, že výsledná sedimentační vrstva s koloidní silikou byla násobně větší (prakticky 2×) než u reference, resp. práškového nano-SiO₂ [32].

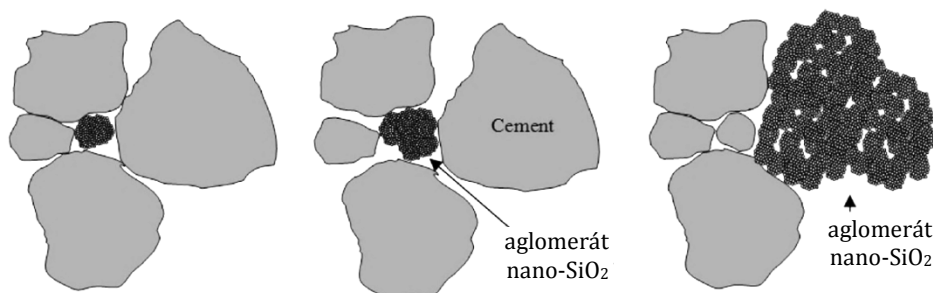
U sedimentačního testu směsi s obsahem 18,75 % koloidu skoro všechna cementová zrna koagulovala za vytvoření hrudek. Při protřepání zkumavky směs ztratila „tekutost“, při obrácení zkumavky neklesala ke dnu. Tyto zvláštní vlastnosti chování koloidního SiO₂ jsou zjevně způsobeny koagulací částic SiO₂, ba dokonce přechodem solu v gel, když byl cement dispergován ve vodě obsahující koloid. Částice solu SiO₂ jsou monodisperzní, sférické, s hydroxylovaným povrchem. „Kyselé“ kationty spojují tyto částice dohromady, což vede ke koagulaci nanočástic. Deyu Kong et al. [32] uvádějí teoreticky, rešerší ostatních autorů, že tzv. kritická koagulační koncentrace = koagulační práh (koncentrace elektrolytu umožňující úplné potlačení elektrické dvojvrstvy, kdy dochází k rychlé koagulaci) klesá s rostoucím pH, a to v případě, že jako koagulační kationty jsou použity Na⁺ a Li⁺. Mnohem vyšší kyselý charakter mají dvojmocné kationty jako např. Ca²⁺, proto stačí pouze jejich nízká koncentrace, aby nastal přechod křemičitého solu v gel (10⁻² mol/l) [32].

Cement s vodou reaguje prakticky okamžitě. Při jejich vzájemném kontaktu se uvolňují ionty Ca²⁺ a OH⁻, a také spousta dalších iontů, což vede k velké iontové síle pasty, resp. její zásadité reakci. Hodnota pH pórového roztoku cementového kamene je obecně 12,5 a koncentrace Ca²⁺ může dosahovat hodnot 0,022 mol/l. Z tohoto důvodu bude sol SiO₂ po kontaktu se zrny cementu okamžitě přecházet v gel. Snímkování TEM odhalilo, že přechod solu v gel v cementové pastě nevedl pouze ke koagulaci částic koloidního SiO₂ (mezi sebou), ale způsoboval i aglomeraci částic cementu. Ty utvářely hrudky, které měly pravděpodobně v počátku zdánlivou hustotu menší než 1000 kg/m³ (plavaly na hladině při sedimentačním testu). Nicméně struktura gelu je prostorová, otevřená, umožňující difuzi vody a iontů ven i dovnitř struktury. Tzn., došlo postupně k absorpci vody, tj. nárůstu hustoty a poté k sedimentaci [32].

Uvedená fakta zdůvodňují i vznik objemnější sedimentační vrstvy u koloidního solu. Při promísení došlo k interakci iontů se solem, což vedlo ke vzniku shluků částic o mnohem větší velikosti, probíhala sedimentace působením gravitace. Dle procentuálního obsahu solu může dojít i ke vzniku spojitě gelové struktury (sítě) v rámci celého objemu pasty, proto když se otočila zkumavka vzhůru, nedošlo k žádnému pohybu částic směsi [32].

Stejní autoři [32] sledovali vliv přídatku nano-SiO₂ na reologii cementové pasty. S přídatkem práškového SiO₂ až do hmotnosti 1,5 % narůstala viskozita úměrně přídatku, přesto pasty vykazovaly podobné reologické vlastnosti jako reference. S přídatkem solu do 0,50 % viskozita narostla pouze nepatrně, ovšem s přídatkem 0,75 % již nárůst viskozity byl

mnohem výraznější. Příměs nano-SiO₂ má přímý vliv na spotřebu záměsové vody. Částice nanosiliky obalují zrna cementu, utěsňují prostor mezi nimi = snížení objemu volného prostoru. Tím dojde k uvolnění volné vody následně přispívající k fluiditě pasty. Nicméně částice nano-SiO₂ vykazují vysokou potřebu vody vzhledem k hodnotě jejich měrného povrchu, nanoporozitě apod. Samozřejmě záleží na obsahu a velikosti aglomerátů siliky. Velké aglomeráty nepůsobí jako filer a naopak spotřebovávají volnou vodu (viz obr. 13)[32].



Obr. 13: Vliv aglomerátů nano-SiO₂ na „výplňové vlastnosti“ [33].

Poté co se koloidní SiO₂ zamíchá s cementem, dochází ke koagulaci, jak již bylo zmíněno. Snímkování TEM identifikovalo otevřenou pórovou strukturu u koagulovaných částic, resp. shluků, a to větší než u aglomerátu práškového SiO₂. Tyto shluky nefungují jako filer, resp. zároveň zadržují záměsovou vodu [32].

V rámci laboratorních zkoušek se stanovovala spotřeba Ca(OH)₂ při reakci s koloidním, resp. práškovým SiO₂: směs 20 g Ca(OH)₂ + 5 g práškového nano-SiO₂ a 50 ml vody, pro sol: 20,0 g Ca(OH)₂, 16,7 g koloidu a 38,3 ml vody. Po určité reakční době se promylo acetonem, a vysušilo při 105 °C po dobu 12 h, následně se pomlelo a podrobilo DTA analýze. Zaznamenávaly se ztráty hmotností v rozmezí teplot 440–510 °C (rozklad Ca(OH)₂) a 575 až 950 °C (dekarbonatace CaCO₃), sol SiO₂ projevil větší pucolánovou aktivitu než práškové SiO₂ [32].

Deyu Kong et al. [33] v rámci další vědecké práce testovali vliv aglomerátů nano-SiO₂ na vlastnosti čerstvých cementových past. Do testů byly zahrnuty dva nanomateriály, srážený SiO₂ (157 m²/g, částice: 20–30 nm) a pyrogenní SiO₂ (142 m²/g, částice: 5–10 nm). Snímkování REM bylo použito ke stanovení velikosti aglomerátů. U sráženého SiO₂ tyto dosahovaly velikosti více než 100 μm, u pyrogenního to bylo pouze několik mikrometrů. Rovněž byla identifikována vnitřní pórovitost obou práškových SiO₂, průměr póru u sráženého 20–40 nm, u pyrogenního 10–20 nm.

Srážený SiO₂ reologické vlastnosti ovlivnil mnohem významněji, velké aglomeráty nepůsobily jako filer, jehož úkolem je vyplnit mezery mezi zrny cementu, a tím „uvolnit“ záměsovou vodu. Aglomeráty sráženého SiO₂ naopak záměsovou vodu spotřebovávaly (měrný povrch, nanoporozita apod.). Prostřednictvím sledování vývoje hydratačního tepla (kalorimetrie) bylo učiněno zajímavé zjištění, kdy srážený SiO₂ akceleroval hydrataci cementu mnohem výrazněji než křemičitý úlet. Ačkoliv předpoklady řady autorů pracují s teorií, že ovlivnění rychlosti hydratace cementu prostřednictvím nano-SiO₂ je dáno tzv.

„seeding efektem“, resp. počtem „krystalizačních jader“ (C-S-H se přednostně vylučuje na povrchu nanočástic SiO₂). Pyrogenní SiO₂ (bez velkých aglomerátů) poskytuje ovšem mnohem více „krystalizačních jader“. Tyto teorie mohou být tedy zavádějící. Testy spotřeby Ca(OH)₂ (pucolánová reakce) potvrdily, že akcelerační efekt hydratace cementu je pravděpodobně způsoben rychlou adsorpcí Ca²⁺ iontů částicemi nanosiliky. Je tedy bráněno vzniku nasyceného stavu pórového roztoku, tzn. disociace Ca(OH)₂ z cementu (C₃S, C₂S) stále pokračuje. Hlavním faktorem akcelerace hydratace cementu bude měrný povrch částic, nikoliv jejich počet. Srážený SiO₂ má obecně otevřenou nanopórovitou strukturu a rovněž větší specifický povrch než pyrogenní SiO₂ [33].

Pro ověření schopnosti adsorpce vápenatých iontů výše testovaných nano-SiO₂ byly připraveny směsi s Ca(OH)₂. Následně byl po určité době stanoven obsah zbytkového Ca(OH)₂ pomocí DTA. Výsledky ukázaly, že srážený SiO₂ s obsahem velkých aglomerátů adsorboval mnohem větší množství Ca²⁺, a to zjevně vzhledem k jeho otevřené nanoporozitě = větší měrný povrch. Z tohoto hlediska to vypadá, že akcelerační efekt nano-SiO₂ je zjevně způsoben rapidním spotřebováváním Ca²⁺ v cementové pastě. Při zkoušce počátku, resp. doby tuhnutí se prokázalo, že oba nano-SiO₂ uvedené doby zkrátily, u sráženého SiO₂ ovšem výrazněji [33].

Thomas et al. [34] uvádějí, že monodisperzní nanočástice SiO₂ působí jako filer a „jádra“ (místa) nukleace a následného růstu C-S-H sloučenin, a to mnohem efektivněji, než práškové nano SiO₂, resp. vodní disperze těchto práškových SiO₂. Uvedená tvrzení autoři dokládají řadou experimentů, kdy například sledovali hydrataci C₃S pomocí kalorimetrie. Výsledky jejich zkoumání poskytují dobrý důkaz o tom, že proces hydratace cementu je autokatalytický, to znamená, že např. produkty hydratace, C-S-H sloučeniny, podněcují další „vlastní“ tvorbu. Tato teorie poskytuje vysvětlení akceleračního efektu hydratace cementu za přítomnosti různých příměsí, které reagují s Ca²⁺ ionty v pórovém roztoku (pocházející z hydratace cementu). Proces tvorby C-S-H není již omezen pouze na povrch zrn cementu, ale tvoří se i v „prostoru“ okolo povrchu nanočástic SiO₂, kde tvorba těchto nových fází nebude hned (nějakou dobu) přispívat k pokrývání zrn cementu, resp. utvářet difúzní bariéru. Tato bariéra může totiž významně ovlivňovat kinetiku hydratace cementu, resp. vývin hydratačního tepla.

Stejně závěry podložené řadou experimentů uvádí i Achutha Prabhu et al. [35]. Podle nich přidané nanočástice působí jako jádra (seeding effect), která iniciují brzkou nukleaci a následný růst C-S-H sloučenin. Nukleace se spouští velice brzo a to ještě předtím, než je dostatek zrn cementu hydratováno („disociováno“). Zároveň uvádějí, že uvedená problematika není dosud dobře prozkoumána vzhledem k časové, resp. ekonomické náročnosti (použití nejmodernější laboratorní techniky).

Kromě akcelerace hydratace cementu díky tvorbě „jader“ (seeding effect), se řada autorů ztotožňuje s názorem, že akceleraci hydratace cementu způsobuje snížení koncentrace Ca²⁺ iontů v roztoku způsobené rychlou adsorpcí vápenatých iontů vysoce reaktivními nanočásticemi SiO₂. Kurdowski a Nocuń-Wczelik [36] navrhli model hydratace cementu na

základě experimentu, kdy vystavili nehydratovaná zrna C₃S roztoku přesycenému Ca²⁺ ionty. Při snižování koncentrace těchto iontů došlo k akceleraci reakce alitu s vodou.

Quercia et al. [37] studovali vlastnosti nejčastěji používaných nano-SiO₂ v cementových kompozitech. Věnovali se především tvaru částic, textuře, ale i jejich vlivu na výsledné vlastnosti zatvrdlých kompozitů. K experimentům bylo použito celkem 6 různých druhů nano-SiO₂, zahrnující koloidní soly, práškové (pyrogenní) SiO₂, resp. jejich disperze, pro porovnání byla testována i standardní mikrosilika. Nejvíce pozorovanou morfologií nano-SiO₂ jsou kulovité sférické částice. Platí, že čím jsou částice menší, tím větší je nepravidelnost jejich tvaru. Výskyt nepravidelných částic závisí mj. na výrobním postupu. Výskyt pórů, resp. jejich distribuce a velikost byla dána rovněž výrobním postupem. Co se týče zpracovatelnosti, zkouška konzistence sednutím kužele byla nejvíce ovlivněna velikostí vnitřní pórovitosti částic SiO₂ (retence vody), zde byl zaznamenán exponenciální vliv. Uvedené bylo určujícím i pro výsledné pevnosti. Dále autoři uvádí, že ačkoliv koloidní sol obsahuje vždy vysoké procento vody (nejčastěji se používají soly s 30 hm. % SiO₂), nelze „všechnu“ tuto vodu zahrnout do vody záměsové. Velké množství molekul H₂O je totiž vázáno na povrchu, resp. v okolí koloidních částic.

Quercia et al. [37] prováděli náhradu cementu (7 %) testovanými vzorky nano-SiO₂ (uvedeny v odstavci výše). Na základě mechanických zkoušek dosáhla nejlepší pevnosti v tlaku po 28 dnech standardní mikrosilika (o 32 % vyšší pevnost než reference). Podobný charakter byl i v rámci pevnosti v tahu. Nejhůře naopak dopadl koloidní sol (pevnost o 9 % nižší než reference). Autor si nedokáže vysvětlit, proč materiál s nejmenšími částicemi (0,9 až 2 nm), resp. největším specifickým povrchem dosáhl tak nízkých pevností. Uvádí zajímavé zjištění, že směsi s podobným specifickým povrchem dosáhly podobných pevností v tlaku. Autoři sestrojili závislost 28denní pevnosti v tlaku vůči průměru primárních částic nano-SiO₂. Na základě hodnoty korelace proložené křivky (R² = 98) je pevnost v tlaku funkcí průměrné velikosti primárních částic nano-SiO₂, a tím nepřímo funkcí specifického povrchu částic. Stanovená optimální hodnota velikosti částic (nejvyšší pevnosti v tlaku) 135 nm. Při přípravě záměsí byl aplikován stejný vodní součinitel, stejná množstevní dávka nanosiliky a co nejlepší dispergace částic.

Berra et al. [19] prováděli výzkum stability solu SiO₂ (sol stabilizovaný NaOH, 10,5 nm, 345 m²/g). Různě upravovali koncentrace solu pomocí deionizované vody tak, že nano-SiO₂ bylo zastoupeno od 1,06 do 30 hm. %. Sledované vlastnosti: tvorba gelu, vločkování částic, mléčné zakalení. Porušení stability solu se docilovalo přidávkou různých množství chemikálií v podobě vodných roztoků (NaOH o koncentraci 5 mol/l, nasycený roztok Ca(OH)₂, vodný roztok s 30 hm. % plastifikační přísady). Několik testů stability bylo provedeno i na cementových pastách. Ty spočívaly v různém množstevním přidávku solu SiO₂ do cementové pasty (w = 0,5), která byla po zamíchání odstředěna (5 minut, 5000 ot/min), přičemž k testům se použil odstředěný kapalný podíl. Chemické složení kapalného podílu: Na⁺ = 18,9 mmol/l ; K⁺ = 33,3 mmol/l; Ca²⁺ = 20,8 mmol/l; SO₄²⁻ = 16,9 mmol/l; pH = 13,1. Produkt destabilizace solu (gel, vločky...) byl rovněž odstředěn a poté podroben termické analýze (DTA) [19].

Z experimentálního šetření lze vyvodit následující závěry. Přídavek solu SiO₂ k cementové pastě způsobuje značnou ztrátu zpracovatelnosti, a to z důvodu okamžité reakce s cementem (především s disociovanými alkáliemi). Výsledkem této reakce byl gel s vysokou schopností retence záměsové vody. Autoři zkoumali vliv přítomnosti NaOH ve směsi, který může mít významný vliv na reologické, resp. mechanické vlastnosti. Vliv NaOH na reologii nebyl potvrzen, sol SiO₂ obsahuje pouze nízké procento NaOH, zhoršení reologických vlastností nastává až při obsahu NaOH v cementové pastě 0,5–4,5 mol/l. Přídavek 1,32 % plastifikační přísady (směs p-CEM + 3,8 % sol SiO₂) umožňoval dosáhnout stejné zpracovatelnosti odpovídající referenční pastě. V případě „časově zpožděného“ dávkování alikvotní části záměsové vody autoři přišli na to, že ve většině případů lze dosáhnout uspokojivé zpracovatelnosti směsi, aniž by se musel zvyšovat vodní součinitel, resp. přidávat plastifikátor. Vzhledem k tomuto faktu je patrné, že zhoršení zpracovatelnosti není pouze důsledkem morfologie částic (velikost, resp. měrný povrch částic, nanoporozita apod.) [19].

V případě zkoušek stability, přídavek NaOH k různě koncentrovaným solům SiO₂ vedl ke vzniku gelové struktury. Množství utvořeného gelu bylo úměrné hodnotě koncentrace solu. V menší míře, leč důležitou roli na množství gelu sehrávalo rostoucí pH. U přídatku Ca(OH)₂ nebyla indikována tvorba gelu, a to u všech zkoušených poměrů, resp. koncentrací solů. Při určitých parametrech směsí ovšem docházelo k rapidní koagulaci. Přídavek superplastifikační přísady i v nízkých dávkách (0,13 %) vždy zapříčinil vznik mléčně zabarvené suspenze. Velký přídavek plastifikátoru neměl výrazný vliv na hodnotu pH, je tedy patrné, že ovlivnil stabilitu solu jiným mechanismem, což vedlo ke vzniku větších částic SiO₂. Tento poznatek je velice důležitý pro budoucí aplikace disperzí nanosiliky v kombinaci s plastifikačními přísadami. Autor doporučuje opět plastifikátor dávkovat s časovým odstupem, v žádném případě ne dohromady s koloidními, resp. ostatními stabilními disperzemi nanočástic [19].

Odstředěné produkty destabilizace solů (gel) byly podrobeny simultánní analýze TGA-DSC, (= termogravimetrie v kombinaci s diferenční kompenzační kalorimetrií) se záměrem stanovit množství obsažené vody v gelové struktuře. Výsledný obsah vody byl vždy znatelný a narůstal s dávkou solu SiO₂ v rozmezí od 507 až do 700 % (vztaženo na hmotnost vysušeného gelu). Odstředěná mléčná suspenze obsahovala 155 % vody. Vrchol („důl“) endoefektu na křivce DSC ležel při teplotách 120 až 135 °C (voda „chemicky vázaná“). V případě použití plastifikační přísady množství obsažené vody v gelové struktuře klesalo [19].

U zředěných cementových past přídavek solu znamenal tvorbu gelu prakticky ve všech případech. Pouze u nízké koncentrace solu (1,06 hm. % SiO₂) ke tvorbě gelu nedošlo. Vizuálně množství gelu rostlo s obsahem SiO₂ v solu. Nad hodnotu 7,06 hm. % SiO₂ v solu (přidaného do pasty) nebyla plastifikační přísada schopna tento gel peptizovat (tzn. zlepšit zpracovatelnost) a to ani při její dávce 5,56 hm. % [19].

U stanovení pevností v tlaku (přídavky 0 až 3,8 % solu) autoři uvádí, že je těžké porovnávat různé záměsi, resp. dodržet stejný vodní součinitel a v podstatě i stejnou zpracovatelnost (= vliv na efektivitu hutnění = vyšší obsah vzduchu). Použití plastifikační přísady může

výrazně ovlivnit hydrataci cementu a i reaktivitu nanočástic, viz dříve uvedená fakta. Testy pevností prováděli za tří různých testovacích podmínek: a) stejný vodní součinitel = rozdílná zpracovatelnost ($w = 0,5$), b) rozdílný vodní součinitel pro zachování stejné zpracovatelnosti, c) stejná zpracovatelnost, resp. i stejný vodní součinitel za korekce plastifikační přísady. V případě aplikace stejné zpracovatelnosti (varianta b) byl zaznamenán značný pokles pevností s rostoucím přídatkem solu (po 60 dnech zrání REF = 55,6 MPa, přídatek 3,8 % solu SiO₂ = 12,2 MPa). Důvod je zřejmý $w = 0,75$ pro p-CEM + 3,8 % solu, $w = 0,5$ pro p-CEM + 0,8 % solu, $w = 0,36$ pro referenční pastu [19].

Při stejné zpracovatelnosti a stejném vodním součiniteli byly výsledky již poněkud uspokojivější. Rovněž výsledná porozita zkušebních těles byla podobná (38–30 % pro referenci a 34–29 % pro p-CEM s 3,8 % solu SiO₂). Nelze ovšem přesně odhadnout, jakou roli zde sehrála plastifikační přísada. Závěrem dodávají, že je vhodné aplikovat přiměřený způsob přípravy směsi, aby došlo k co největšímu rozdužení gelu vzniklého destabilizací solu při kontaktu s cementem, resp. produkty jeho reakce (ionty) s vodným prostředím [19].

Pengkun Hou et al. [39] sledovali průběh hydratace cementu s přídatkem koloidního SiO₂ (10 nm). Během prvních 8 hodin hydratace cementu způsobil přídatek nano-SiO₂ nárůst obsahu Ca(OH)₂, po 4 hodinách hydratace to bylo o 30 % více ve srovnání s referencí. Následně po 8 hodinách hydratace již docházelo k poklesu obsahu Ca(OH)₂. Analýza snímkování REM ukázala, že po 8 měsících od zamíchání bylo v kontrolní pastě zhydratováno 96,8 % cementových zrn. V případě pasty s přídatkem 5 % koloidního SiO₂ to bylo 89,4 %. Byla identifikována povlaková vrstva produktů hydratace na zrnech C₃S. V případě přídatku 23 % koloidního SiO₂ se tato vrstva vizuálně jevila jako velice málo propustná, tzn. bránila hydrataci cementu.

Hesam Madani et al. [40] se ztotožňují s názorem některých výzkumníků, že po přídatku nanosiliky dojde k nárůstu počátečních pevností. Naopak v pozdějším období zrání jsou pevnosti často nižší než reference. Rovněž připomínají, že k výzkumu se používají materiály se specifickým povrchem od 50 až do 670 m²/g, je tedy obtížné hledat vzájemné korelace. Autoři rovněž zmiňují další mechanismus destabilizace solu SiO₂ spočívající v interakci koloidních částic s kationty Ca²⁺, kdy každý kationt dokáže přemostit (spojit) dvě koloidní částice, což vede ke tvorbě gelové struktury.

Hesam Madani et al. [40] v rámci studie testovali tři soly SiO₂ (obchodní název Levasil) se specifickým povrchem 100, 200, resp. 300 m²/g. Velikost částic solů 30, 15 a 9 nm, obsah SiO₂ byl 45, 30 a 30 hm. %. Pro srovnání byla do testů zahrnuta i standardní mikrosilika (21 m²/g). Pro zkoušku pucolánové aktivity se připravily směsi s vápenným hydrátem a solem SiO₂. Vyhodnocení se provádělo pomocí termické analýzy, a to v 1, 3, 7, 28 a 100 dnech. Vzrůstající hodnota specifického povrchu částic solu vede ke zvýšení pucolánové reakce. Po uplynutí 3,5 hodiny L300 (= Levasil 300 m²/g) spotřeboval kolem 60 % Ca(OH)₂, toto množství bylo porovnatelné s reaktivitou L200 po 24 hodinách, po 72 hodinách s L100 a s křemičitým úletem až po 176 hodinách. Po 72 hodinách L300 a L200 vyčerpaly svoji schopnost pucolánové reakce, zaznamenaná spotřeba Ca(OH)₂ 90 %. Pro srovnání – L100, resp. mikrosilika této spotřeby dosáhly po 28, resp. 100 dnech [40].

U 3% náhrady cementu bylo stanoveno zbytkové Ca(OH)₂ (náhrada CEM 3 %). Při testování pucolánové aktivity v rámci cementových past autoři uvádí, že koloidní SiO₂ s největším měrným povrchem prokázalo vyšší pucolánovou aktivitu v prvním dnu zrání. Nicméně v delším časovém horizontu byly rozdíly v pucolánové aktivitě mezi testovanými materiály již nevýznamné. Je potřeba vzpomenout, že poměr voda/Ca(OH)₂ byl u vápenné pasty 2,0, kdežto u cementových past byl vodní součinitel $w = 0,27$. Kinetika pucolánové reakce v cementové pastě je nižší [40].

Hesam Madani et al. [40] rovněž stanovovali vliv solu SiO₂ a mikrosiliky na hydrataci cementu. Výsledky ukázaly, že v prvním dnu cementové pasty s obsahem solu SiO₂, resp. mikrosiliky dosáhly vyššího stupně hydratace než reference. Po třech dnech hydratace se směs s koloidním SiO₂ vyrovnala referenci. Po 7 a více dnech od zamíchání směs s přísádkou solu zaznamenala pokles stupně hydratace cementu (proti referenci). Autoři uvádí, že aglomeráty solu SiO₂ zřejmě zadržely část záměsové vody a tím snížily její množství určené pro hydrataci cementu = pokles stupně hydratace. Mikrosilika vykázala až do 28 dnů stejný stupeň hydratace jako reference, později již došlo k nepatrnému poklesu. Při stanovení počátku, resp. doby tuhnutí (náhrada cementu 3 %) byl počátek tuhnutí zkrácen úměrně dávkou, resp. specifickému povrchu částic solu SiO₂. Mikrosilika např. počátek tuhnutí při srovnání s referencí opozdila (náhrada cementu), její pucolánová reakce je pomalejší. Ve srovnání s nanosilikou nevykazuje výraznější spotřebu Ca(OH)₂ až do doby 3 dnů od přípravy směsi [40].

Obecně vzato se uvádí, že pyrogenní SiO₂ dosahuje rychlejší pucolánové reakce (stanoveno v rámci vápenných a cementových past), než monodisperzní soly SiO₂. Je zřejmé, že ztráta stability solu SiO₂ při kontaktu s cementovou pastou vede ke vzniku aglomerátů, které rozměrově předčí aglomeráty pyrogenního SiO₂. Snižováním velikosti částic solu roste procentuální zastoupení „povrchových“ jednotek SiO₂ (vztaženo na celkový obsah SiO₂ v solu). Například v případě částic velikosti 6,2 nm bude na povrchu zastoupeno 31 % jednotek SiO₂ z celkového množství. Pro částice s velikostí 12 nm, 50 nm a 100 nm je to 17 %, 4 %, 2 %. Platí, že částice solu jsou plně hydroxylovány = 4,6 OH/nm², v tomto případě sol SiO₂ o měrném povrchu 300 m²/g obsahuje o cca 200 % více silanolových skupin, než sol s povrchem 100 m²/g [40].

Zdá se, že při kontaktu solu SiO₂ s cementovou pastou dochází k takovým fyzikálně-chemickým pochodům, které bohužel potlačí nano-vlastnosti tohoto materiálu. Výsledné produkty těchto pochodů obsahují částice násobně větší než původní koloidní SiO₂. Uvedená problematika je teprve v začátku zkoumání, o čemž svědčí řada výše citovaných vědeckých prací, které pochází teprve z nedávné doby (2013–2015).

II. ETAPA**9. Vstupní suroviny****9.1 Cement**

Byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R z produkce Českomoravský cement, a.s. – výrobní závod Radotín. Počátek tuhnutí cementu, stanovený automatickým Vicatovým přístrojem, byl 2 h 35 min, doba tuhnutí 1 h 20 min. Cement měl distribuci částic $d_{10} = 0,701 \mu\text{m}$, $d_{50} = 20,378 \mu\text{m}$ a $d_{90} = 54,905 \mu\text{m}$. Chemické složení je uvedeno v tabulce 1.

Tab. 1: Chemické složení cementu (hodnoty v %).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ZŽ*
19,00	4,31	2,40	62,90	1,80	1,43	0,82	3,24	2,92

*ZŽ – ztráta žíháním.

Výpočet mineralogického složení cementu (prostřednictvím Bogueových rovnic):

$$C_3S = 4,071 \times CaO - 1,4297 \times Fe_2O_3 - 6,7187 \times Al_2O_3 - 7,6024 \times SiO_2 = 79,23 \%$$

$$C_2S = -3,071 \times CaO + 1,0785 \times Fe_2O_3 + 5,0683 \times Al_2O_3 + 8,6024 \times SiO_2 = 5,29 \%$$

$$C_3A = -1,692 \times Fe_2O_3 + 2,6504 \times Al_2O_3 = 7,36 \%$$

$$C_4AF = 3,043 \times Fe_2O_3 = 7,30 \%$$

Hodnoty z technického listu: C₃S = 73 %, C₂S = 6 %, C₃A = 9 %, C₄AF = 9 %.

9.1 Koloidní SiO₂**9.1.1 Levasil 200N/30**

Mléčně zabarvený sol oxidu křemičitého, dodavatelem výrobku byla společnost Vodní sklo, a. s. Částice jsou anionaktivní, tzn. že mají negativní náboj, stabilizace pomocí amoniaku. Velikost částic výrobce neuvádí, ale vzhledem k obdobnému obsahu sušiny, resp. hustotě, lze předpokládat podobnou hodnotu jako u produktu Bindzil (uvedený dále), tj. 14 nm. Laboratorně byla ověřena hustota a obsah sušiny. Stanovené hodnoty: hustota 1212 kg/m³, obsah sušiny 32,00 %. V tabulce 2 jsou uvedeny další parametry získané z technického listu výrobku.

Tab. 2: Levasil 200N/30 parametry z technického listu výrobku.

Hustota [kg/m ³]	Obsah NH ₃ [%]	Sušina [%]	pH (20 °C)	Viskozita [mPa.s]	Specifický povrch (BET) m ² /g
1204–1212	0,15–0,25	30,50–31,50	8,50–9,50	max. 10	180–220

9.1.2 Bindzil 1430 MSLV

Slabě opalizující sol oxidu křemičitého. Dodavatelem výrobku byla společnost Vodní sklo, a. s. Částice jsou anionaktivní, stabilizace zajištěna přidavkem NaOH. Specifický povrch výrobce neuvádí, ale vzhledem k obdobnému obsahu sušiny, resp. hustotě, lze předpokládat podobnou hodnotu jako u produktu Levasil, tj. 180–220 m²/g. Laboratorně byla ověřena hustota, obsah sušiny a navíc i pH. Stanovené hodnoty: hustota 1207 kg/m³, obsah sušiny 31,98 %, pH 8,78. Tabulka 3 uvádí další parametry získané z technického listu výrobku.

Tab. 3: Bindzil 1430 MSLV parametry z technického listu výrobku.

Hustota [kg/m ³]	Obsah Na ₂ O [%]	Sušina [%]	pH (20 °C)	Viskozita [mPa.s]	Velikost částic [nm]
1203–1211	max. 0,20	30,0–31,0	8,0–9,5	max. 5	14

10. Receptury – cementové pasty

10.1 Náhrada cementu

Cementové pasty byly připraveny s vodním součinitelem $w = 0,4$. Voda obsažená v koloidním SiO₂ se zahrnuje do množství záměsové vody. V rámci sestavených záměsů bylo postupně nahrazeno 5, 10, 15 a 20 hm. % cementu, viz tabulky 4 a 5. Metodika značení záměsů: „REF“ = referenční záměs, „B5-N“ = Bindzil náhrada 5 % cementu „L5-N“ = Levasil náhrada 5 % cementu, zbytek analogicky.

Tab. 4: Bindzil 1430 MSLV náhrada cementu [hm. %].

	REF	B5-N	B10-N	B15-N	B20-N
CEM I 42,5 R	100	95	90	85	80
Bindzil 1430 MSLV	0	5 (1,46)*	10 (2,92)*	15 (4,38)*	20 (5,84)*
Voda	40	36,46	32,92	29,38	25,84

*Obsah sušiny v koloidním SiO₂.

Tab. 5: Levasil 200N/30 náhrada cementu [hm. %].

	REF	L5-N	L10-N	L15-N	L20-N
CEM I 42,5 R	100	95	90	85	80
Levasil 200N/30	0	5 (1,46)*	10 (2,92)*	15 (4,38)*	20 (5,84)*
Voda	40	36,46	32,92	29,38	25,84

*Obsah sušiny v koloidním SiO₂.

10.1 Příklad k cementu

Cementové pasty byly připraveny s vodním součinitelem $w = 0,4$. Voda obsažená v koloidním SiO_2 se zahrnuje do množství záměsové vody. V rámci sestavených záměsí bylo postupně přidáno 5, 10, 15 a 20 hm. % koloidního SiO_2 (vztaženo na hmotnost cementu), viz tabulky 6 a 7. Metodika značení záměsí: „REF“ = referenční záměs, „B5-P“ = Bindzil 5% přídavek k cementu, „L5-P“ = Levasil 5% přídavek k cementu, zbytek analogicky.

Tab. 6: Bindzil 1430 MSLV přídavek k cementu [hm. %].

	REF	B5-P	B10-P	B15-P	B20-P
CEM I 42,5 R	100	100	100	100	100
Bindzil 1430 MSLV	0	5 (1,46)*	10 (2,92)*	15 (4,38)*	20 (5,84)*
Voda	40	36,46	32,92	29,38	25,84

*Obsah sušiny v koloidním SiO_2 .

Tab. 7: Levasil 200N/30 přídavek k cementu [hm. %].

	REF	L5-P	L10-P	L15-P	L20-P
CEM I 42,5 R	100	100	100	100	100
Levasil 200N/30	0	5 (1,46)*	10 (2,92)*	15 (4,38)*	20 (5,84)*
Voda	40	36,46	32,92	29,38	25,84

*Obsah sušiny v koloidním SiO_2 .

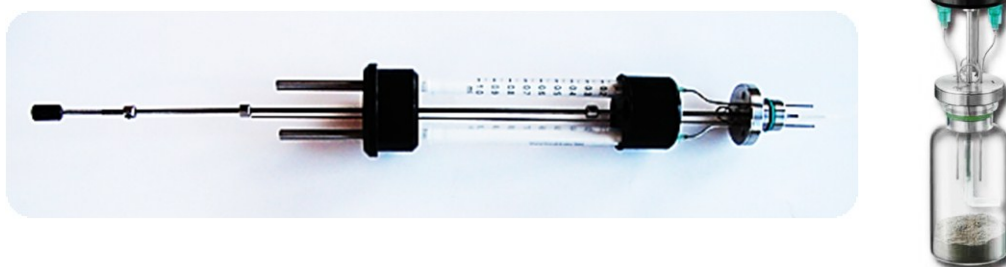
11. Studium hydratačních reakcí – kalorimetrie

Kinetika hydratace cementu v přítomnosti koloidního SiO_2 byla sledována prostřednictvím vývinu reakčního tepla. K měření byl použit osmikanálový izotermický kalorimetr TAM Air (TA Instruments, USA), citlivost $4 \mu\text{W}$, přesnost měření $\pm 20 \mu\text{W}$. Každé měřicí místo (celkem 8) obsahuje měřený a referenční vzorek. Soustava měřících míst je umístěna v teplotně řízeném vzduchovém termostatu ($\pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$, regulace teploty Peltierův článek). Měření jsou kontinuálně zaznamenávána v reálném čase prostřednictvím osmikanálového zapisovače dat, který je připojen k počítači.

11.1 Metodika a příprava vzorků

Vliv koloidního SiO_2 na kinetiku hydratace cementu (cementová pasta s koloidním SiO_2) byl sledován stanovením vývinu hydratačního tepla po dobu 50 hodin. Konstantní teplota, při které reakce probíhala, byla $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (izotermický děj). Odvážené množství cementu (2 g) se umístí do speciální směšovací 20 ml skleněné ampule. Tato ampule je opatřena dvěma kusy dávkovačů (viz obr. 14), které se naplní odměřeným množstvím vody, resp. koloidním SiO_2 . Ampule se vzorkem a naplněnými dávkovači se nechají v zařízení vytemperovat, následně se vytlačí dávkovače do ampule a provede se zamíchání směsi. Od této doby začíná měření, tzn. hydratace se sleduje od samotného počátku. Testována byla referenční pasta a dále přídávky

k cementu (5, 10, 15 a 20 %, viz navržené receptury, tabulka č. 6). K testování byl zvolen pouze Bindzil 1430 MSLV.



Obr. 14: Součásti směšovací ampule (vlevo dávkovače, vpravo ampule s naváženým vzorkem).

Hydratace cementu je silně exotermická reakce probíhající v několika fázích (viz obr. 15).

1) Předindukční fáze (první minuty od kontaktu s H_2O)

Vyznačuje se vysokou rychlostí uvolňování hydratačního tepla, které trvá krátkou dobu. Dochází k disociaci C_3A a následné reakci s ionty Ca^{2+} a SO_4^{2-} („regulátor tuhnutí“), což vede ke vzniku ettringitu (Aft fáze, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$). Tato fáze pokrývá povrchu zrn cementu. Shodně dochází k reakci C_3S (alit) s vodou, na povrchu zrn cementu se utváří C-S-H fáze, v této hydratační fázi dojde k hydrataci pouze 2–10 % C_3S . Hydratace následně poklesne z důvodu špatně propustné vrstvy hydratačních produktů na nezhydratovaných zrnech cementu [13].

2) Indukční (dormantní) období

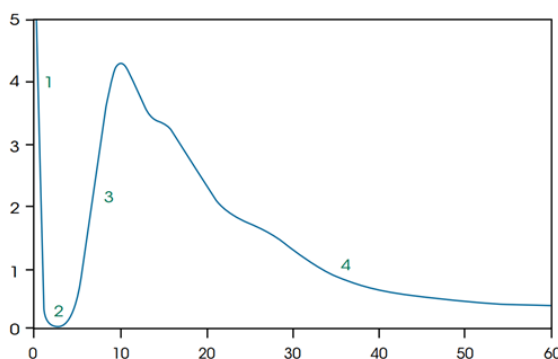
V tomto období hydratace všech slínekových minerálů probíhá velmi pomalu = velice nízký vývoj hydratačního tepla. Nadále se utváří ettringit (AFt), vytvářejí se zárodky krystalů portlanditu a rovněž se utváří zárodky C-S-H fáze.

3) Akcelerační fáze hydratace

V této fázi dochází k hlavní hydrataci C_3S . Fáze se vyznačuje výrazným vývojem hydratačního tepla. V tomto období pomalu začíná i hydratace $\beta-C_2S$ (belit).

4) Stádium nízké hydratační rychlosti

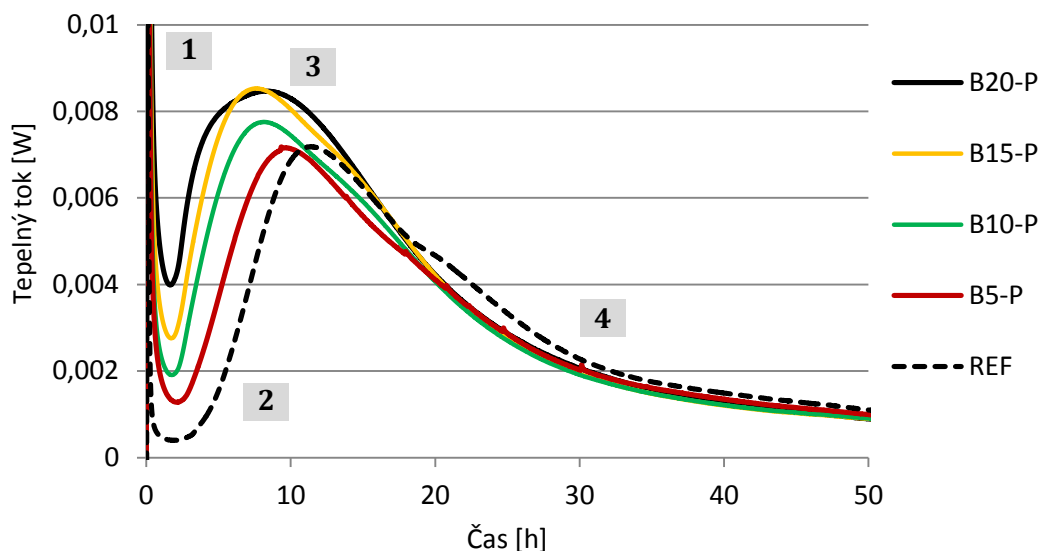
Ettringit postupně přechází na monosulfát (AFm, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$), nastává hlavní fáze hydratace belitu ($\beta-C_2S$), snižuje se vývin hydratačního tepla. Toto stádium lze rozdělit na období nízké hydratační rychlosti (cca do 28 dnů) a na stádium dozrávání struktury = krystalografické změny (doba trvání i několik let).



Obr. 15: Fáze hydratace portlandského cementu znázorněné na kalorimetrické křivce.

11.2 Výsledky a diskuze

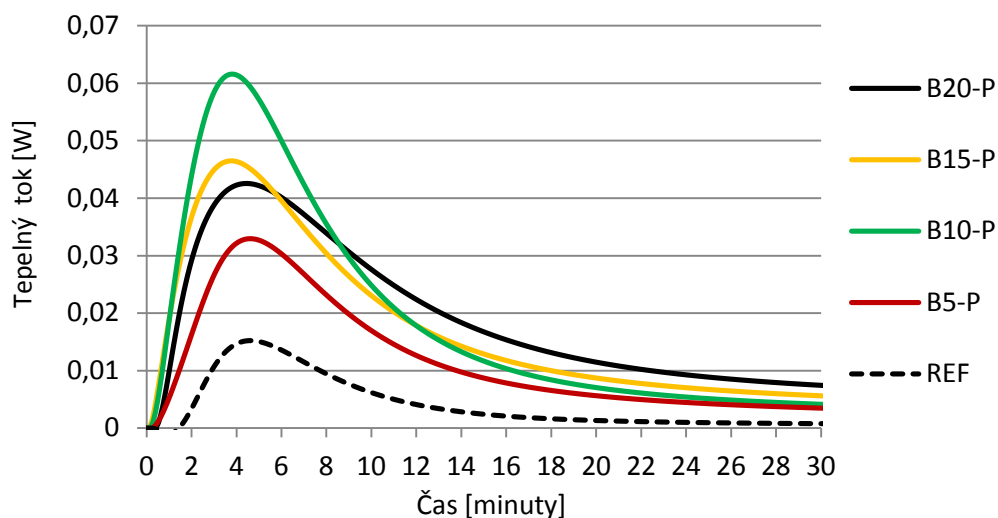
Změřené kalorimetrické křivky jsou vyobrazeny v následujících grafech. Z jejich průběhu jsem schopni identifikovat čtyři stěžejní oblasti, které jsou vyobrazeny v grafu č. 1. První oblasti odpovídá předindukční fázi, následuje oblast č. 2 (dormantní období), oblast č. 3 = akcelerační fáze a poslední oblastí je stádium nízké hydratační rychlosti.



Graf 1: Průběh vývinu hydratačního tepla v 50hodinovém období.

První studovanou oblast charakterizuje výrazný pík („peak“, vrchol) na kalorimetrických křivkách (viz graf č. 2). Tento vrchol odpovídá kontaktu zrn cementu s vodou, načež nastává okamžitá hydratační reakce slídkového minerálu C_3A (výrazné uvolňování hydratačního tepla). Tato reakce je po chvíli zastavena tvorbou ettringitu. Výška zmíněného píku byla jednoznačně ovlivněna přítomností nano- SiO_2 , nejnižší pík dosáhl referenční vzorek, naopak nejvyšší zaznamenal přídavek 10 %. Toto je zajímavé zjištění, neboť v mrtvé době, resp. akcelerační fázi hydratace, byl „vliv“ přídatku nano- SiO_2 vždy úměrný k jeho přidanému množství.

Všechny testované směsi dosáhly své maximální hodnoty cca ve stejnou dobu a to 5 minut od počátku měření. Naměřené maximální tepelný tok v předindukční fázi: REF: 15,22 mW, B5-P: 32,95 mW, B10-P: 61,57 mW, B15-P: 46,48 mW, B20-P: 42,56 mW. V relativním měřítku (vztaženo na referenci): B5-P: 216,5 %, B10-P: 404,5 %, B15-P: 305,4 %, B20-P: 279,6 %.



Graf 2: Detail prvního vrcholu na kalorimetrických křivkách.

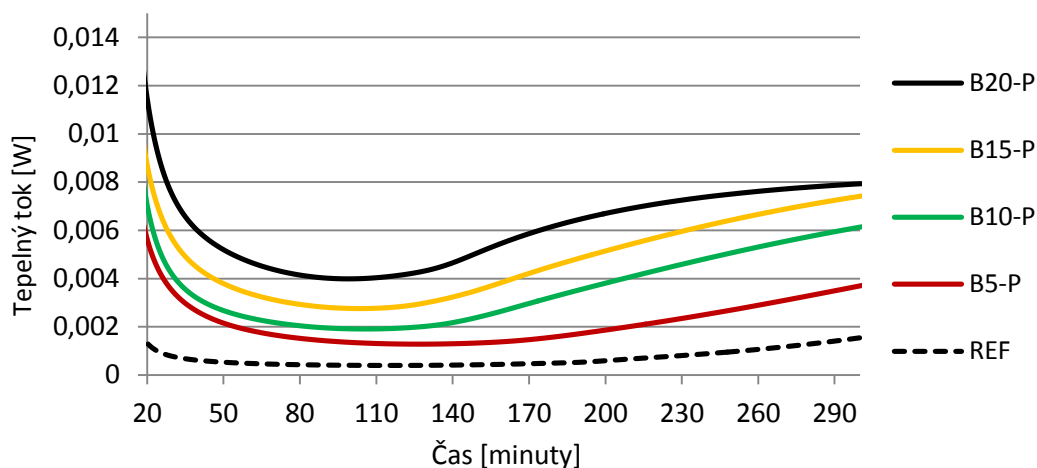
Druhou identifikovanou oblastí na kalorimetrických křivkách je tzv. „mrtvá doba“, rovněž nazývaná jako indukční, resp. dormantní období, detailně vyobrazena v grafu č. 3. Příklad přidavku nano-SiO₂ zkrátí tuto hydratační fázi, rovněž přechod do akcelerační fáze byl rychlejší. Příklad přidavku koloidního oxidu křemičitého způsobil, že i v průběhu „mrtvé doby“ docházelo k nezanedbatelnému uvolňování hydratačního tepla (ve srovnání s referencí). Pro názornost v čase 100 minut od začátku měření to bylo: REF: 0,4045 mW, B5-P: 1,356 mW, B10-P: 1,915 mW, B15-P: 2,761 mW, B20-P: 3,989 mW. V relativním měřítku (vztaženo k referenci): B5-P: 335,2 %, B10-P: 473,5 %, B15-P: 682,6 %, B20-P: 986,2 %.

Konec mrtvé doby nastal přibližně v následujících časech (od počátku měření): REF: 127 minut, B5-P: 129 minut, B10-P: 106 minut, B15-P: 105 minut, B20-P: 99 minut. U přídatku 5 % nano-SiO₂ se mrtvá doba oproti referenci prakticky nezkrátila. Vyšší přídatky však zkrácení mrtvé doby již zapříčinily a to prakticky shodně o cca 30 minut. Uvedené bude mít vliv mj. na počátek tuhnutí. Počátek, resp. doba tuhnutí byla u vybraných záměsů ověřena. K přípravě past byly použity receptury uvedené v této etapě, tzn., nebyla připravována kaše normální konzistence. Výsledky:

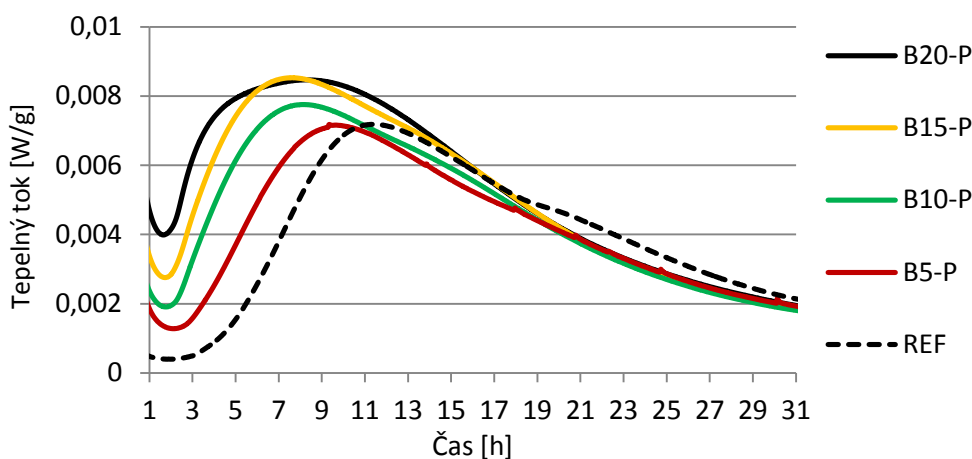
B5-P: počátek tuhnutí: 2 hodiny 35 min, doba tuhnutí: 1 hodiny 20 min,

B20-P: počátek tuhnutí: 2 hodiny, doba tuhnutí: 1 hodiny 5 min.

Poslední výraznou fází hydratace, je akcelerační fáze, kterou zachycuje v detailu graf 4. Vyobrazené vrcholy na kalorimetrických křivkách se zvyšovaly se stoupajícím množstvím nano-SiO₂, leč nepatrně ve srovnání např. s předindukční fází hydratace. Tabulka č. 8. uvádí mj. čas dosažení maximálního tepelného toku akcelerační fáze, resp. dále uvádí množství dosud uvolněného hydratačního tepla (v čase dosažení maxima akcelerační fáze). U přídatku 20 % Bindzilu (B20-P) byl náběh vrcholu kalorimetrické křivky pozvolný (ploché maximum) ve srovnání s ostatními přídatky.



Graf 3: Detail dormantní fáze hydratace („mrtvá doba“).

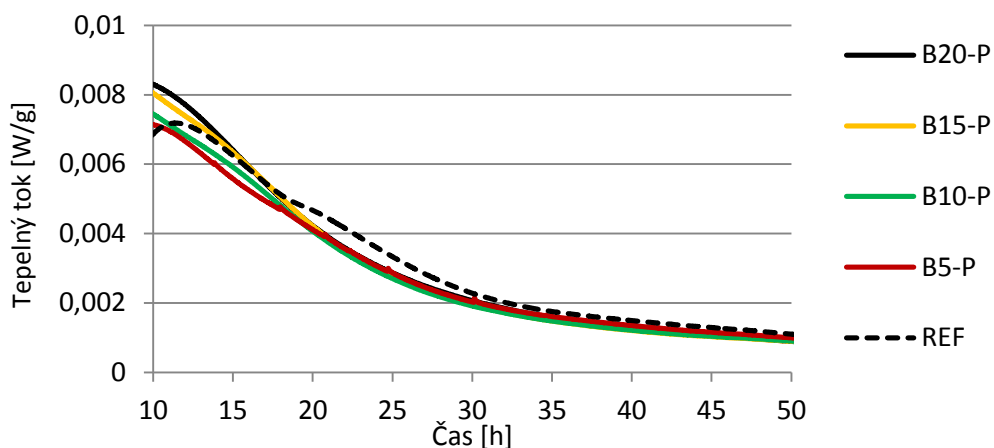


Graf 4: Detail akcelerační fáze hydratace, 2. vrchol.

Tab. 8: Hodnotící parametry druhého vrcholu kalorimetrických křivek.

	2. vrchol [h]	Tepelný tok [mW]	Tepelný tok relativní [%]	Hydratační teplo [J/g]	Hydratační teplo relativní [%]
REF	11,39	7,2	100,0	66,27	100,0
B5-P	9,62	7,2	100,0	76,72	115,8
B10-P	8,16	7,8	108,3	87,11	131,4
B15-P	7,61	8,5	118,1	92,19	139,1
B20-P	8,32	8,5	118,1	115,12	173,7

V poslední měřené fázi hydratace (období pomalé hydratační rychlosti) již nebyly rozdíly v rámci jednotlivých přídávku nano-SiO₂ tak patrné. V období cca 10,7 hodin od počátku měření zaznamenala reference již nepatrně vyšší tepelný tok v porovnání s B5-P a B10-P. Od cca 18 hodin uvedené platilo už i pro B15-P a B20-P, viz graf 5.



Graf 5: Detail období pomalé hydratační rychlosti.

Průběh kalorimetrických křivek odhalil, že přidavek nano-SiO₂ k cementu má vliv na jeho hydrataci. Ukázalo se, že se stoupajícím množstvím koloidního SiO₂ se zvyšuje vývin hydratačního tepla prvního maxima, zkracuje se mrtvá doba hydratace. Druhý vrchol na kalorimetrických křivkách byl v případě přidavku nano-SiO₂ dosažen dříve. Při porovnání tepelných toků druhého vrcholu kalorimetrických křivek nebyly dosažené rozdíly mezi testovanými vzorky tak markantní. Např. B20-P zaznamenal ve 2. vrcholu tepelný tok o 18 % vyšší než reference. V rámci mrtvé doby B20-P zaznamenal tepelný tok vyšší až o 986,2 % (odečet proveden v čase 100 minut od počátku měření). Z uvedeného vyplývá, že největší vliv na hydrataci cementu má nano-SiO₂ od kontaktu s vodou až do konce „mrtvé doby“ (dormantní období hydratace).

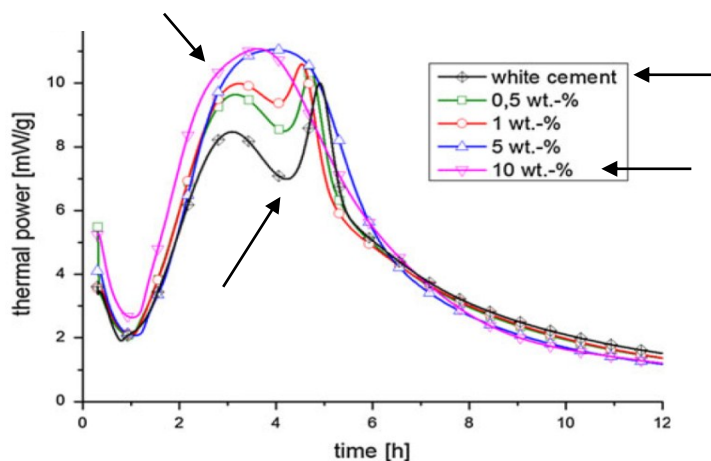
Zaměříme se podrobně na předindukční fázi hydratace v přítomnosti nano-SiO₂, kdy např. tepelný tok ve vrcholu byl v případě B10-P vyšší o 404,5 % než u reference. Z teoretických poznatků hydratace cementu víme následující: alkalické sírany se při kontaktu s vodou rozpouštějí během několika málo sekund, do roztoku přechází ionty K⁺, Na⁺ a SO₄²⁻. Shodně dochází k hydrataci C₃S, na cementových zrnech vzniká vrstva C-S-H fází, je-li poměr CaO/SiO₂ v této fázi nižší než u C₃S, rovněž se uvolní ionty Ca²⁺ a OH⁻. V této fázi dojde k hydrataci pouze 2–10% C₃S. C₃A disociuje a reaguje s ionty Ca²⁺ a SO₄²⁻ za vzniku ettringitu (AFt), který rovněž vytváří povlakovou vrstvu na zrnech cementu. Množství C₃A, které zhydratuje v této fázi hydratace, je odvislé od druhu cementu, ale obecně je to 5–25 %. V případě β-C₂S je v předindukční fázi hydratováno pouze nepatrné množství. Produktem hydratace belitu jsou mj. opět ionty Ca²⁺ a OH⁻ a rovněž C-S-H fáze. Výsledkem všech uvedených reakcí je vytvoření špatně propustné „bariéry“ (metastabilní produkty hydratace) na povrchu cementových zrn, která dočasně zamezuje další hydrataci = nástup „mrtvé doby“ [42].

Při přidavku koloidního SiO₂ do definované reakční směsi je patrné, že ionty vzniklé hydratací cementu způsobí nestabilitu solu, která vyústí v jeho koagulaci (tvrzení bylo ověřeno na základě vlastního pozorování – bude prezentováno v dalších kapitolách). Do výsledné gelové struktury budou „zakombinovány“ např. ionty Ca²⁺, Na⁺, K⁺ (částice solu SiO₂ jsou záporně nabitě), povrch nanočástic může rovněž adsorbovat ionty SO₄²⁻. Důležitou

roli zde sehrají parametry jako je součin rozpustnosti, popř. tzv. efekt společného iontu. Amorfni nanočástice totiž spotřebovávají Ca^{2+} ionty z pórového roztoku jednak z důvodu tvorby gelové struktury (koagulace solu SiO_2), resp. později z důvodu pucolánové reakce (tvorba C-S-H). V průběhu koagulace solu SiO_2 bude patrně ve výsledné struktuře gelu „pevně“ vázána i část vody (popř. i disociovaných iontů), která se následně nebude podílet na hydratačních reakcích. Snižování koncentrace iontů v pórovém roztoku může vést k rozpouštění „dalších podílů“ = hydratace C_3A a C_3S ..., resp. naopak může přechodně patrně dojít i ke snížení rozpustnosti některých součástí cementu („regulátor tuhnutí“ apod.).

Rovněž významným faktorem je proces tvorby C-S-H, který není v přítomnosti nanočástic omezen již pouze na povrch zrn cementu, ale tvoří se i v „prostoru“ okolo povrchu částic SiO_2 (viz „seeding effect“), kde tvorba těchto nových fází nebude hned (nějakou dobu) přispívat k pokrývání zrn cementu, resp. utvářet difúzní bariéru. Vliv přídatku koloidního SiO_2 na hydrataci C_3S je nesporný a byl prokázán řadou výzkumníků, viz rešeršní část této práce (I. ETAPA). Naopak vliv na hydrataci C_3A není již tak dobře znám, několik v této práci citovaných autorů provádělo kalorimetrická měření, pasty ovšem připravovali „mimo“ kalorimetr, měření tedy nezaznamenala předindukční fázi.

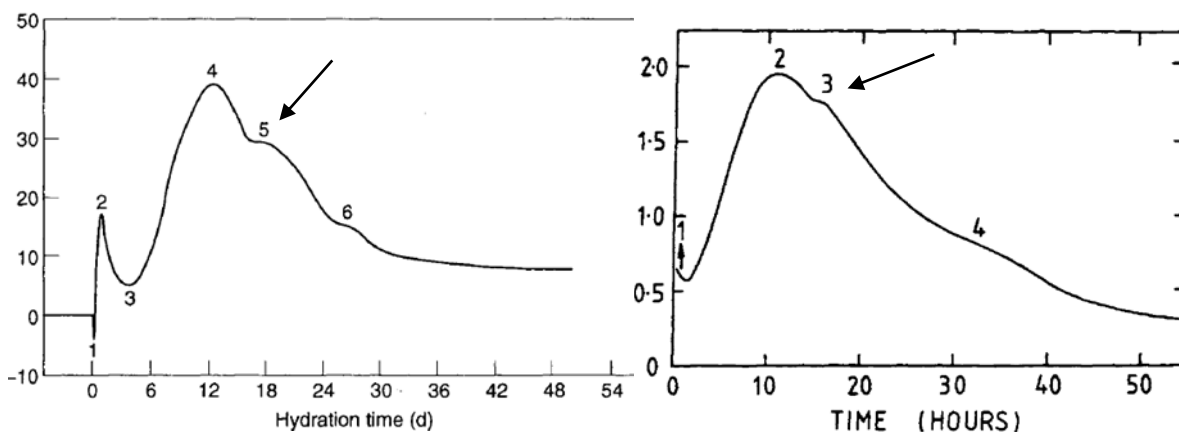
Land a Stephan [42] sledovali hydrataci cementu izotermickým kalorimetrem (Tam Air), pasty byly připraveny „mimo kalorimetr“, testoval se přídavek solu SiO_2 na bázi vodního skla, velikost částic 7 nm. Použili tzv. bílý cement (tzn. cement bez obsahu C_4AF , dle v práci uvedené chemické analýzy $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,16 \%$), u kterého je předpokládán vyšší obsah C_3A . Autoři na kalorimetrické křivce sledovali mj. pík znázorňující přechod AFt fáze na AFm fázi. S rostoucím přídatkem solu SiO_2 se doba, kdy k tomuto přechodu docházelo, zkracovala. Při přídatcích 5, resp. 10 % nano- SiO_2 „přechodový“ bod na křivce prakticky vymizel, viz obr. 16. Dle jejich závěru zjevně nano- SiO_2 ovlivnil obsah síranových iontů.



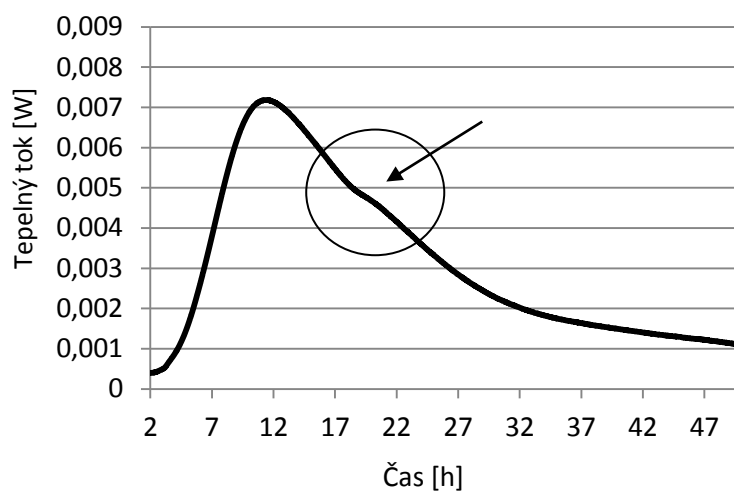
Obr. 16: Vliv přídatku solu SiO_2 na hydrataci bílého cementu [42].

Studiem odborné literatury (Hewlett – Lea's Chemistry of Cement and Concrete [13], Taylor – Cement chemistry [41]) jsme ovšem došli k závěru, že autory (Land a Stephan [42]) sledovaný pík (Taylor [41] jej označuje jako „rameno“) nenáleží přechodu AFt na AFm (tato teorie byla vyvrácena). Naopak v tomto bodě hydratace dochází ke vzniku dalšího podílu ettringitu (AFt). Uvedený pík lze najít cca po 16 hodinách hydratace (odvislé od použitého

cementu). Viz šipkou vyznačené body na následujícím obr. 17. Na našich kalorimetrických křivkách byl tento pík velice nepatrný, nalezen (pravděpodobně) pouze u reference, viz šipka na grafu 6. Uvedené bude zjevně způsobeno zastoupením C_3A v použitém cementu. Dle výpočtu z chemického složení náš cement obsahoval 7,36 % C_3A , podle technického listu 9 %. Bílý cement může mít tento obsah i více jak dvojnásobný. Na níže uvedeném obrázku (obr. 17) je vyobrazen mj. i bod 6 (levá část obrázku podle Hewletta), resp. bod 4 (pravá část obrázku podle Taylora), který náleží přechodu AFt na AFm, resp. může případně charakterizovat i hydrataci feritové fáze.



Obr. 17: Vyznačený bod vzniku nového podílu ettringitu (AFt), levá část obrázku podle Hewletta [13], pravá podle Taylora [41].



Graf 6: Kalorimetrická křivka reference (100 % cementu).

Uvedená zjištění dokládají, že vyšší přídavky koloidního SiO_2 pravděpodobně ovlivňují hydrataci C_3A , resp. tvorbu ettringitu (např. snížení koncentrace SO_4^{2-} apod).

12. Termická analýza

Tento typ analýzy byl použit ke studiu kvality a kvantity hydratačních produktů nacházejících se v zatvrdlé cementové pastě s obsahem koloidního SiO_2 . Prostřednictvím termické analýzy se sledují endotermické a exotermické děje probíhající v materiálech během zahřívání. Pokud jsou tyto děje doprovázeny hmotnostními změnami, je možné je i velice přesně kvantifikovat. Diferenční termická analýza je laboratorní metoda založená na měření rozdílů teplot mezi zkoušeným vzorkem a inertním standardem (srovnávací vzorek, etalon) současně zahřívány v peci měřicího přístroje (u soudobých přístrojů je standard již „virtuální“). Termogravimetrie (TG) studuje změny hmotnosti, které probíhají v měřeném systému v závislosti na teplotě, resp. čase. V praxi se aplikují tzv. simultánní metody, např. DTA se kombinuje s TG analýzou = simultánní TG-DTA.

Při našem stanovení byl použit simultánní přístroj Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Zvolen byl nárůst teploty $10^\circ\text{C}/\text{min}$ až do dosažení teploty 1000°C . DTA signál popisující endotermické, resp. exotermické děje není na našich záznamech (termoanalytické křivky) vyobrazen, neboť byla provedena pouze termogravimetrická, resp. derivačně termogravimetrická analýza.

Výsledkem naší analýzy je grafický záznam změny hmotnosti (TG křivka) a první derivace TG křivky = křivka DTG (derivační termogravimetrie), která uvádí rychlost hmotnostní změny na teplotě, rovněž slouží k přesnějšímu určení počátků a konců jednotlivých dějů v rámci termického rozkladu. DTG křivka neobsahuje zlomy (jako je tomu u křivky TG), resp. obsahuje píky, které mají vrchol v inflexním bodě TG křivky. Plocha píků je přímo úměrná hmotnostnímu úbytku daného vzorku a z jejich počtu a tvaru tak lze snadno rozeznat i ty nejmenší hmotnostní úbytky. Při aplikaci termogravimetrie je nutné si uvědomit, že s její pomocí lze zaznamenat pouze chemické reakce, které jsou doprovázeny úbytkem hmotnosti, proto se TG analýza často kombinuje s dalšími analýzami [43].

12.1 Příprava vzorků

Analýze byly podrobeny vzorky odebrané ze zatvrdlých zkušebních těles (kvádry $20 \times 20 \times 100$ mm) připravených z cementových past s přídatkem koloidního SiO_2 (testován pouze Levasil 200N/30). Odběr byl proveden po 180 dnech zrání ve vodním uložení ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Odebraná část zkušebního tělesa byla na hrubo podrcena na ocelové podložce za pomoci kladívka. Takto získané částice se následně zpracovaly na prášek v achátové misce za pomoci tloučku. Požadavkem bylo, aby připravený vzorek obsahoval částice $\leq 0,09$ mm (propad sítím $0,09$ mm). Testována byla celá sada vzorků, tj. L5-P, L10-P, L15-P, L20-P (přídavek 5, 10, 15, 20 %, viz receptury tabulka 7, I. ETAPA), termická analýza byla rovněž provedena na vzorku referenčním (100 % cementu), resp. pro zajímavost byl analýze podroben vzorek s 20% náhradou cementu (Levasil, L20-N, stáří 180 dnů).

12.2 Výsledky a diskuze

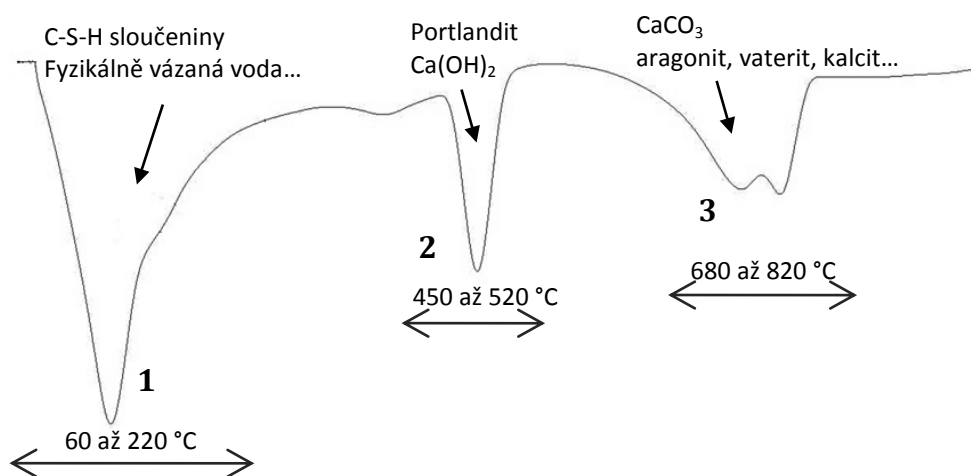
Obrázek 18 zachycuje typický průběh termoanalytické křivky (DTG) u vzorku L10-P (= přídavek 10 % Levasilu). V rámci vyhodnocení byly sledovány celkem 3 významné oblasti (viz obr. 18).

1. oblast se nachází v přibližném teplotním rozmezí 60 až 220 °C (maximum 130 °C). V uvedeném rozmezí dochází mj. k rozkladu C-S-H sloučenin, resp. se uvolňuje i fyzikálně vázaná voda. Uvedené procesy se budou částečně vzájemně překrývat, proto bude v tomto bodě pouze kvantifikován procentuální úbytek hmotnosti (H₂O) bez přiřazení k určité fázi.

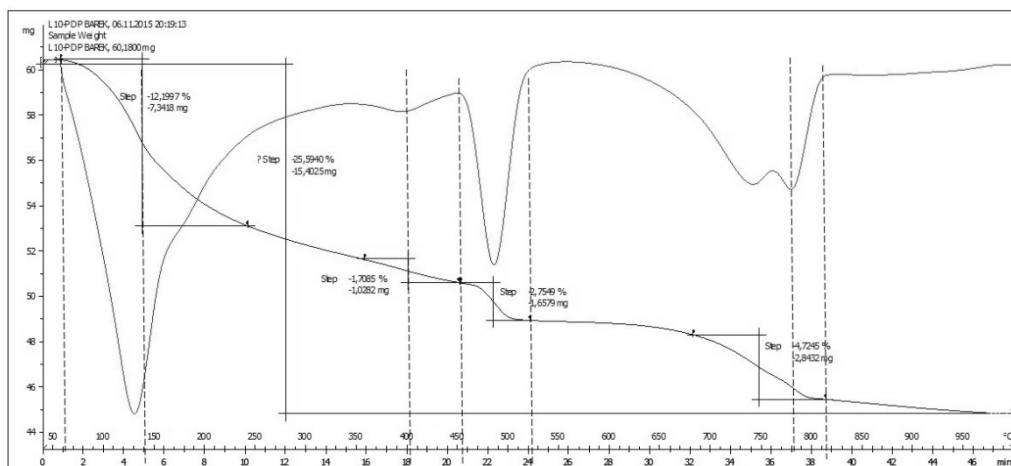
2. význačná oblast se nachází v rozmezí teplot 450 až 520 °C (maximum 490 °C). Zde je situace o poznání jednodušší, neboť tento úbytek hmotnosti lze jednoznačně přiřadit rozkladu portlanditu. $\text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$

3. oblastí je oblast rozkladu uhličitanů ležících v rozmezí 680 až 820 °C. V této oblasti lze najít dvojitý pík, což naznačuje, že nejdříve dochází k rozkladu jemnozrnných fází CaCO₃ (vaterit, aragonit). Poté následuje rozklad hrubozrnného CaCO₃ (kalcit), který probíhá za vyšších teplot. $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

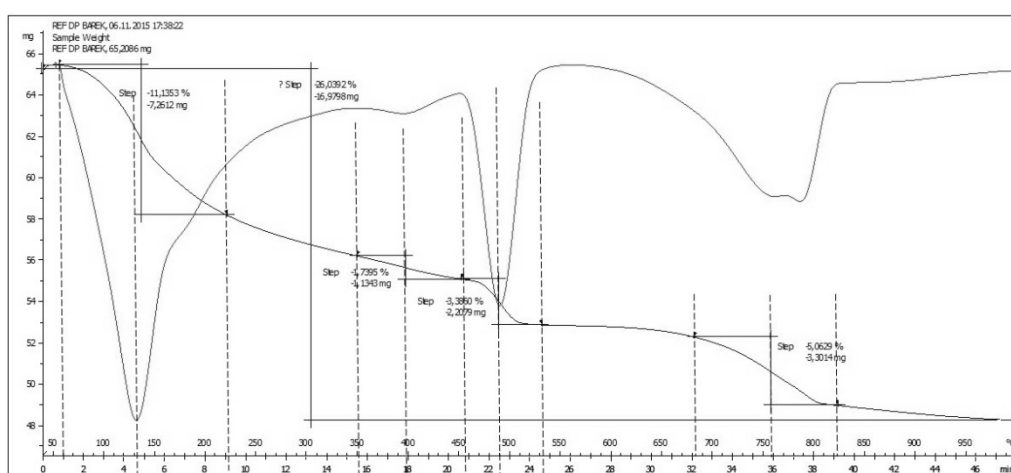
Pro názornost uvádíme i obr. 19 a 20, kde jsou zaznamenány termoanalytické křivky změřené u referenčního vzorku a vzorku L10-P. Vyobrazena je křivka TG, resp. její první derivace DTG. Záznamy ze zbylých analýz zde nebudou uvedeny, neboť průběhy křivek jsou naprosto analogické s těmi již uvedenými. Kvalitativní zastoupení bylo shodné, obsah jednotlivých složek se lišil pouze kvantitativně, výsledky podrobně uvádí tabulka 9. Na DTG křivce lze mimo jmenovaných nalézt ještě jednu oblast, která se nachází v rozmezí 360 až 450 °C (maximum 400 °C). Pík pravděpodobně odpovídá rozkladu kalciumhydroaluminátů, popř. by se mohlo jednat i o rozklad α -dikalciumsilikáthydrátu (α -C₂SH). Pík byl zaznamenán u všech analyzovaných vzorků, zaznamenané úbytky byly velice podobné, nelze tedy nalézt korelaci k přídatku koloidního SiO₂.



Obr. 18: Hodnocené oblasti na DTG křivce.



Obr. 19: Změřené termoanalytické křivky, přídavek 10 % (L10-P).



Obr. 20: Změřené termoanalytické křivky, referenční vzorek (100 % cementu.)

Tab. 9: Vyhodnocení termické analýzy, procentní zastoupení sledovaných parametrů.

Ozn.	TG 1. pík	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ relativně	ΣCaCO ₃	Ca(OH) ₂ karbonat.	ΣCa(OH) ₂	ΣCa(OH) ₂ relativně	ZŽ*
REF	11,1	13,9	100,0 %	11,5	8,5	22,4	100,0 %	26,0
L5-P	11,5	12,4	89,2	11,1	8,3	20,7	92,4	25,9
L10-P	12,2	11,3	81,3	10,8	8,0	19,3	86,2	25,6
L15-P	12,7	10,1	72,7	9,9	7,3	17,4	77,7	25,2
L20-P	12,4	8,9	64,0	9,3	6,9	15,8	70,5	23,9
L20-N	11,8	6,7	48,2	10,5	7,8	14,5	64,7	23,2

*ZŽ = ztráta žháním (1000 °C). Všechny hodnoty v tabulce jsou uvedeny v [%].

Z výsledků termické analýzy (termogravimetrie) uvedených v tabulce 9 lze vyvodit následující závěry. Průběh termoanalytických křivek byl u všech analyzovaných vzorků stejný, tzn., že stejné bylo i jejich kvalitativní složení. Rozdíly byly pouze kvantitativní, podložené dosaženými hmotnostními úbytky (rozdílná velikost (plocha) píků). Ze znalosti

fyzikálně-chemických reakcí probíhajících při zahřívání cementové pasty, resp. při dosažení konkrétní teploty, bylo vypočítáno procentuální zastoupení portlanditu a uhličitanu vápenatého. V případě výpočtu uhličitanu vápenatého nebylo rozlišováno mezi hrubozrnnou, resp. jemnozrnnou strukturou karbonátu, tabulka 9 tedy uvádí sumu všech uvedených. Ze znalosti obsahu karbonátů byl dopočten „původní“ obsah Ca(OH)_2 (před karbonatací), který byl mj. použit k výpočtu celkové sumy Ca(OH)_2 („množství hydroxidu v případě 0% karbonatace“).

V rámci hodnocení termoanalytických křivek byla pozornost zaměřena i na „první pík“ DTG křivky, který náleží rozkladu C-S-H sloučenin, v uvedeném teplotním rozsahu se uvolňuje i fyzikálně vázaná voda. Vzhledem k neurčitosti obsahu „vlhkosti“ vzorku a rovněž nemožnosti přesně vyčíslit počet molekul H_2O obsažených v C-S-H fázích, nebude tento pík podrobně vyhodnocován. Tabulka 9 uvádí pouze hm. % uvolněné vody (viz sloupec „TG 1. pík“). Toto množství narůstá s procentním přídatkem nano- SiO_2 (pucolánová reakce, vznik C-S-H).

Hlavním hodnotícím parametrem byl obsah portlanditu. Z výsledků analýzy je bezesporu patrné, že s rostoucím přídatkem koloidního SiO_2 (Levasil) jeho procentní zastoupení v zatvrdlé cementové pastě klesá. V průběhu zrání pasty docházelo k poklesu koncentrace Ca^{2+} iontů v pórovém roztoku, a to z důvodu pucolánové reakce (tvorba sloučenin C-S-H). Uvedené mělo za následek rozpouštění (disociace) dalších podílů krystalického portlanditu (Ca(OH)_2). Přídatek 5 % koloidního SiO_2 (L5-P) způsobil po 180 dnech zrání ve vodním uložení snížení obsahu portlanditu o 10,8 % (vztaženo k referenci). V případě přídatku 20 % (L20-P) to bylo již o celých 36 %. Pro zajímavost byl termické analýze podroben vzorek náhrady cementu s označením L20-N (Levasil, náhrada cementu 20 %), doba zrání 180 dnů, (umístěn v PE sáčku). U tohoto vzorku byl pokles obsahu portlanditu vůči referenci 51,8 %.

V případě obsahu karbonátu byla zaznamenána stejná tendence jako u portlanditu, tzn. pokles obsahu s nárůstem přídatku koloidního SiO_2 . V relativním měřítku (vztaženo na referenci) přídatek 5 % koloidu (L5-P) znamenal pokles obsahu CaCO_3 o 3,5 %. U 20% přídatku (L20-P) byl pokles násobně vyšší a to 19,1 %. Uvedené je vcelku zajímavé a může být způsobeno např. hutnější strukturou v případě aplikování nano- SiO_2 = obtížnější přístup molekul CO_2 (H_2O ...) k Ca(OH)_2 . Při snížení obsahu portlanditu bylo rovněž karbonataci vystaveno menší množství Ca(OH)_2 („reakční povrch“). Obsah Ca(OH)_2 v cementových kompozitech je v určitém pohledu slabinou a to především z hlediska trvanlivosti, Ca(OH)_2 je dostatečně rozpustný (ve srovnání s ostatními produkty hydratace), což jej předurčuje k reakci např. se sírany vyskytujícími se v agresivním prostředí. Výsledné reakční produkty významně degradují vlastnosti kompozitu. V případě vyztuženého betonu (ocelová betonářská výztuž) je přítomnost Ca(OH)_2 velice důležitá, neboť udržuje pH na takové hodnotě, které zamezuje korozi výztuže (viz pasivace výztuže). S rostoucím přídatkem nano- SiO_2 sice klesá obsah Ca(OH)_2 , rovněž ovšem dochází ke kompenzaci obsahu CaCO_3 , resp. samotné karbonatace, která patří mezi nejčastější příčiny koroze výztuže v betonu. Pro názornost u vzorku L20-P byl relativní pokles Ca(OH)_2 a CaCO_3 36 %, resp. 19,1 %.

Připomeňme, že všechny vzorky s přísádkou SiO_2 byly 180 dnů ve vodním uložení, pokud docházelo k vyluhování ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), tak mu byly vzorky vystaveny ve stejné míře. Rovněž při samotné přípravě bylo dbáno na to, aby trvala stejnou dobu u všech vzorků (vystavení připraveného prášku z cementové pasty vzdušné vlhkosti, resp. působení CO_2). Vzorek s náhradou cementu L20-N byl uložen za odlišných podmínek (PE sáček), proto nebyl do předešlých hodnocení obsahu CaCO_3 zahrnut.

Termická analýza (termogravimetrie) se ukázala jako výborný hodnotící nástroj kvantitativního zastoupení portlanditu, resp. obsahu karbonátů. Vzhledem ke stáří testovaných vzorků (180 dnů = vyzrálá mikrostruktura) není předpoklad, že by dále docházelo k výrazným změnám obsahu hodnocených fází ať už důvodu pucolánové reakce nebo hydratace cementu. K případným změnám dojde pouze např. v rámci karbonatace (dle podmínek prostředí).

III. ETAPA

13. Cementové pasty – náhrada cementu

Cementové pasty byly připraveny s vodním součinitelem $w = 0,4$. Voda obsažená v koloidním SiO_2 se zahrnuje do množství záměsové vody. V rámci navržených záměsů bylo postupně nahrazeno 5, 10, 15 a 20 hm. % cementu, viz sestavené receptury uvedené ve II. ETAPĚ (tabulky 4 a 5).

13.1 Výroba zkušebních těles

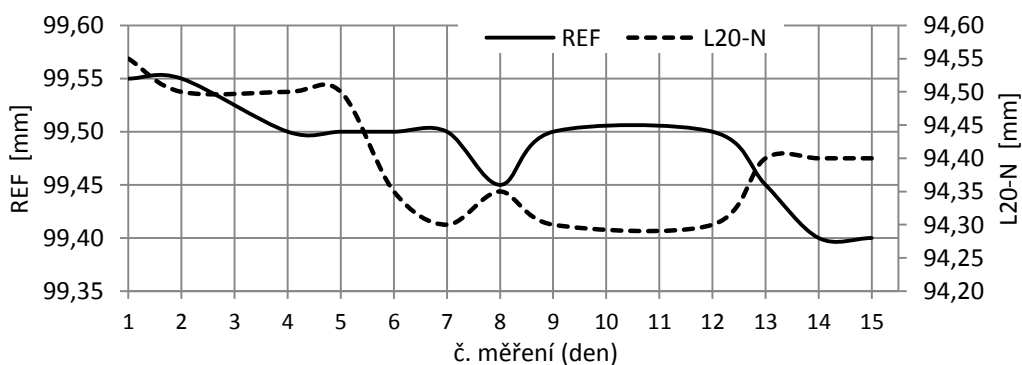
Příprava cementových past probíhala v laboratorním míchacím zařízení. Do nerezové nádoby míchačky se nejdříve nadávkovalo odvážené množství vody s koloidním SiO_2 , (Levasil, resp. Bindzil) až poté se vsypal cement. Procedura míchání byla nastavena tak, aby všechny připravené pasty byly co nejvíce zhomogenizované (s ohledem na procentní náhradu cementu). Takto připravené čerstvé pasty se plnily do ocelových forem ($20 \times 20 \times 100$ mm). Doba, resp. intenzita hutnění byla volena opět s ohledem na množství náhradu cementu, cílem bylo dosáhnout co nejlepšího „odvzdušnění“ směsi. Hlavní snahou při přípravě zkušebních těles bylo, aby výsledné pevnostní charakteristiky byly odrazem použitých složek (množství náhrada, typ koloidního SiO_2) a nikoliv projevem nedokonalosti ztuhnutí (viz výrazné zhoršení zpracovatelnosti s rostoucí náhradou cementu).

Naplněné formy byly ponechány v laboratoři přikryté HDPE fólií, druhý den se zkušební tělesa vyjmula z forem a umístila do vodního uložení (20 ± 2 °C) až do doby zkoušení. Stanovení pevnosti v tlaku se provádělo po 3, 7, 21, 28, 56, 90 a 180 dnech. Zkušební těleso bylo nejdříve podrobeno zkoušce v tahu tříbodovým ohybem, zlomky byly poté odzkoušeny na pevnost v tlaku. Z hlediska vyhodnocení byla pozornost věnována pouze pevnosti v tlaku. Důvodů nevyhodnocování pevnosti v tahu je hned několik: množství zkoušených těles (více

jak 200) a velká „proměnlivost“ změřených údajů (průměr ze tří hodnot) = omezená vypovídací schopnost. Z výsledků lze ovšem obecně uvést, že náhrada cementu koloidním SiO₂ neovlivňuje pevnost v tahu tak výrazně jako pevnost v tlaku. Přesto byla zachována tendence zaznamenaná u pevností v tlaku (bude uvedeno dále), tzn. pokles s rostoucí náhradou cementu. Důležitým aspektem je postup stanovení. V našem případě byla pevnost v tahu stanovena tříbodovým zatěžováním. Průběh ohybového momentu předem určuje, že k porušení dojde právě v polovině rozpětí trámce, nikoliv v nejslabším místě.

13.1.1 Objemové změny – smrštění

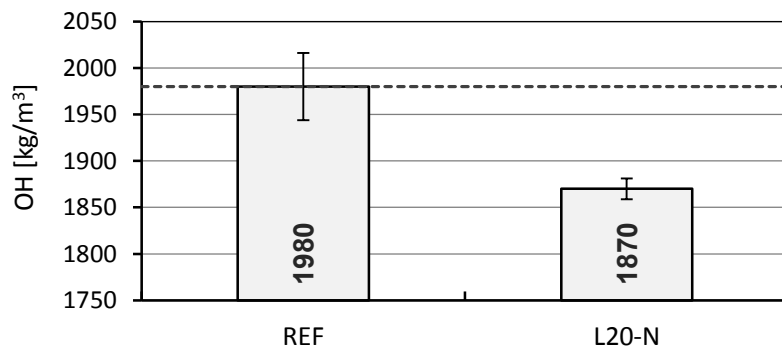
Záměrem bylo orientačně ověřit, zdali náhrada cementu koloidním SiO₂ nezpůsobí „neočekávané“ objemové změny. Vzhledem k požadavku pouze orientačního stanovení nebylo použito sofistikovaných, resp. normativních metod, které jsou ve většině náročné na čas i použité vybavení. K samotné zkoušce objemových změn bylo připraveno kvádrové zkušební těleso, které se po doformování opatřilo na čele zářezy, do kterého se následně při každém měření umísťovaly břity posuvného měřítka (= volné smrštění, dotyková metoda měření). Tak byla zajištěna dostatečná objektivita naměřených hodnot. První měření proběhlo po 24 hodinách od zamíchání, další měření následovala každých 24 hodin. Zkušební vzorky byly umístěny v PE sáčku. K testování byly selektovány následující vzorky L20-N, B10-N, REF, L5-N. Ani jedno ze zkušebních těles nevykázalo v průběhu měření nestandardní chování. Náhrada cementu koloidním SiO₂ zjevně nemá významný vliv na objemové změny. Graf 7 prezentuje záznam měření, při interpretaci hodnot je nutné přihlídnout k chybě měření použitého měřidla $\pm 0,05$ mm.



Graf 7: Změna délky zkušebních těles v průběhu 360 hodin.

13.1.2 Objemová hmotnost zatvrdlých zkušebních těles

Při náhradě cementu (měrná hmotnost 3100 kg/m³) solem oxidu křemičitého (např. Levasil = 1212 kg/m³, sušina 32 %) je patrné, že výsledná objemová hmotnost bude klesat úměrně s množstvím náhrady. Objemové hmotnosti zatvrdlých zkušebních těles byly sledovány v rámci zkoušek pevnostních charakteristik doba zrání 3 až 180 dnů (vodní uložení). Pro představu o hodnotě objemové hmotnosti uvádíme graf 8, který do souvislosti uvádí referenční vzorky a vzorky s 20% náhradou cementu Levasilem. Stanovení se provádělo po 180 dnech, zkušební tělesa byla po celou dobu uložena ve vodě.



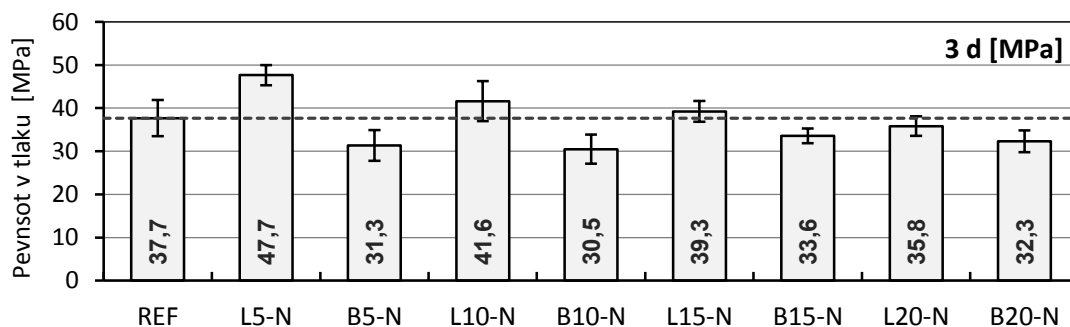
Graf 8: Srovnání objemové hmotnosti reference a vzorku s náhradou 20 % cementu.

13.2 Pevnost v tlaku

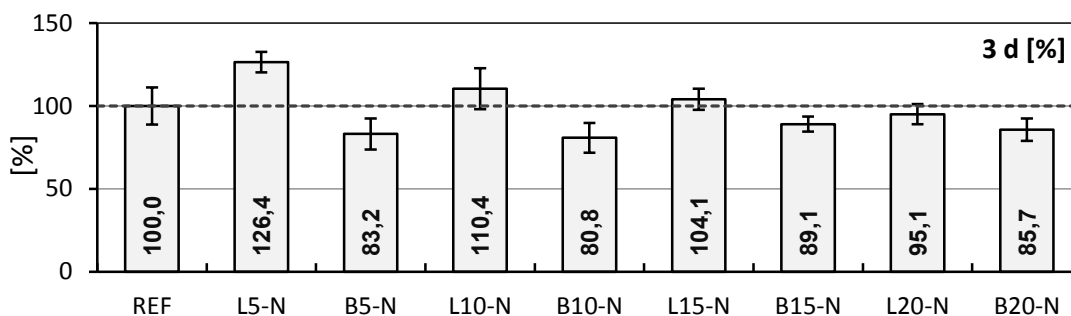
V rámci náhrady cementu bylo testováno více jak 200 zkušebních těles, přičemž stanovení pevnosti v tlaku se provádělo jak v raném období (3 dny), tak i v dlouhodobém časovém horizontu (180 dnů). Grafy uvádějící výsledky jednotlivých stanovení jsou opatřeny chybovými úsečkami, které znázorňují směrodatnou odchylku vyobrazené průměrné hodnoty. Uvedené relativní pevnosti v tlaku jsou vždy vztaženy k referenci (100 %).

13.2.1 Výsledky a diskuze

Nejvyšší pevnosti (126,4 % pevnosti reference) po třech dnech (viz následující grafy 9 a 10) dosáhla 5% náhrada cementu Levasilem (L5-N). Obstojně si vedly i vzorky L10-N s relativním nárůstem pevnosti v průměru o 10,4 %. Bindzil ve všech případech dosáhnul výrazně nižších pevností než Levasil. U raných pevností se tedy náhrada cementu Levasilem jeví jako výrazně efektivnější, a to především u náhrady 5, resp. 10 hm. % cementu.

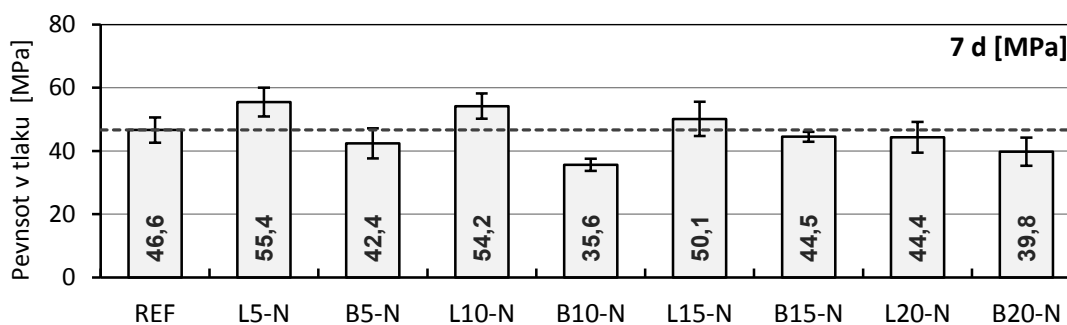


Graf 9: 3denní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

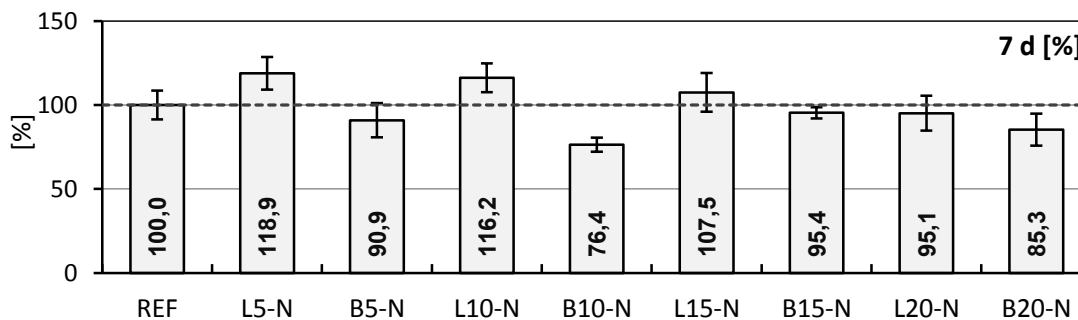


Graf 10: 3denní relativní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

V rámci sedmidenních pevností (graf 11 a 12) dosáhla nejvyšších hodnot opět náhrada 5 % cementu Levasilem (relativně 118,9 %). Avšak nárůst pevnosti nebyl již tak markantní jako u 3denních pevností. Náhrada cementu Levasilem (stabilizace amoniakem) je opět účinnější ve srovnání se solem SiO_2 stabilizovaným NaOH (= Bindzil).

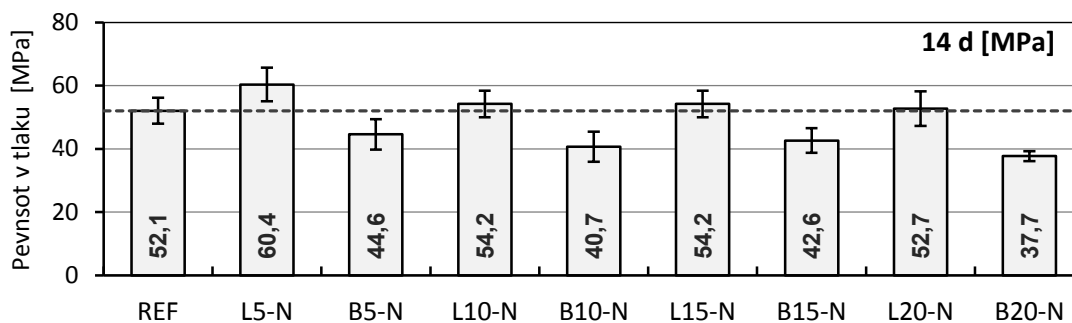


Graf 11: 7denní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

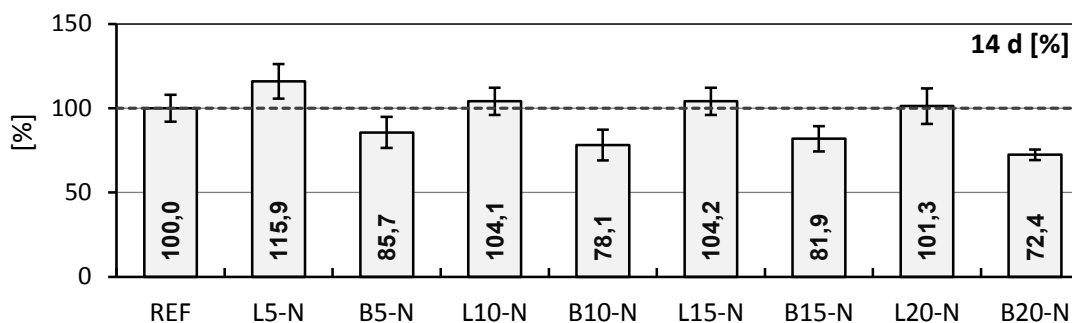


Graf 12: 7denní relativní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

Klesající tendence nárůstu pevnosti vůči referenčním vzorkům pokračovala i po 14 dnech, viz grafy 13 a 14. Největší pevnosti dosáhla opět náhrada 5 % cementu Levasilem. Náhrada cementu Levasilem ve všech případech zaznamenala vyšší pevnost než reference, kdežto např. vzorky B20-N zaznamenaly pokles pevnosti vůči referenci v průměru o více jak 27 %.

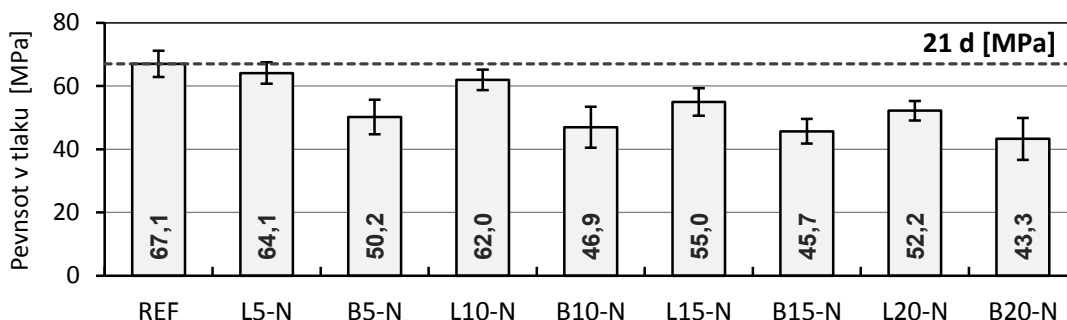


Graf 13: 14denní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

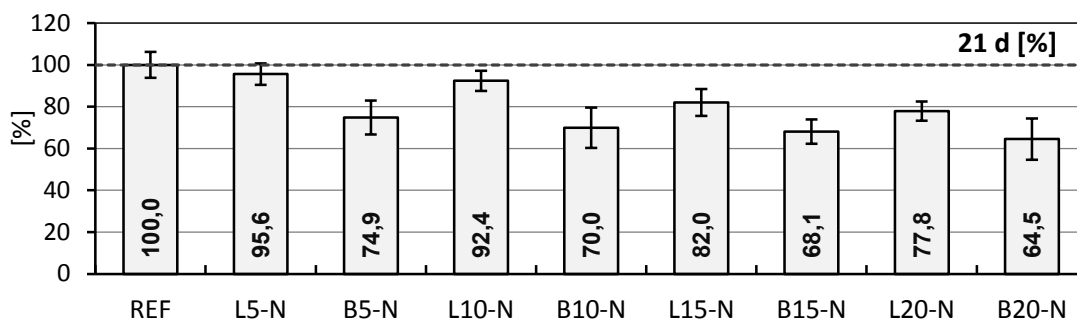


Graf 14: 14denní relativní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

Po 21 dnech zaznamenaly přírůstek pevnosti především referenční vzorky, což mělo za následek, že žádný ze vzorků náhrady cementu již pevnost reference nepřekonal = pokračující klesající tendence přírůstků pevnosti u vzorků náhrady cementu. Nejvíce se přiblížily opět zkušební tělesa L5-N = 95,6 % pevnosti reference, obstojně si vedly i vzorky L10-N. Uvedené hodnoty prezentují grafy 15 a 16. Závěrem lze uvést, že mezi 14 až 21 dny od zamíchání dochází u vzorků s obsahem koloidního SiO₂ ke zlomu růstu pevností, resp. dochází k takovým fyzikálně-chemickým pochodům, které výrazně brzdí další vývoj mikrostruktury zatvrdlé cementové pasty (z hlediska její pevnosti).

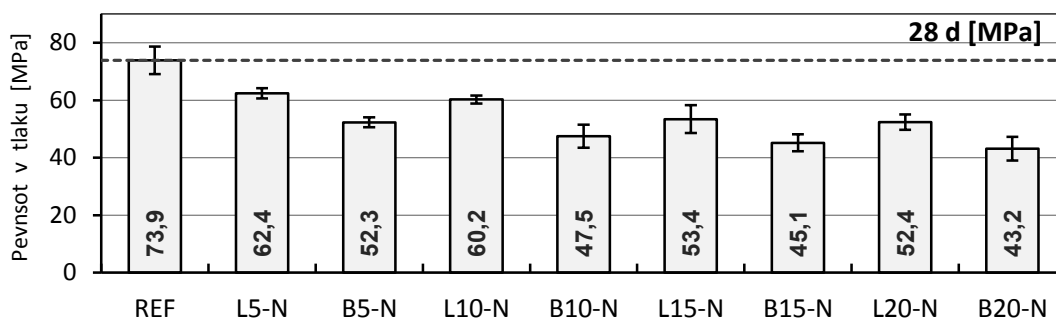


Graf 15: 21denní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

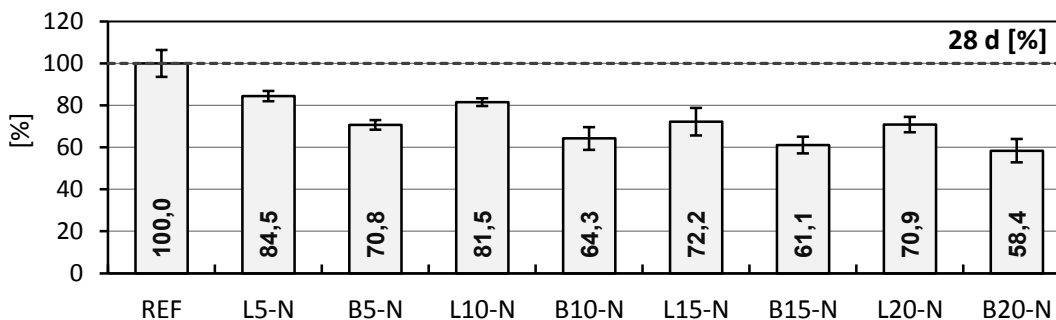


Graf 16: 21denní relativní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

Nárůst pevnosti referenčních vzorků pokračoval i po 28 dnech (viz graf 17 a 18), kdežto přírůstky pevností u vzorků náhrady cementu nadále klesaly. Pevnost vyšší jak 80 % reference zaznamenaly pouze vzorky L5-N a L10-N. Levasil ve srovnání s Bindzilem se jeví i nadále jako efektivnější náhrada cementu.

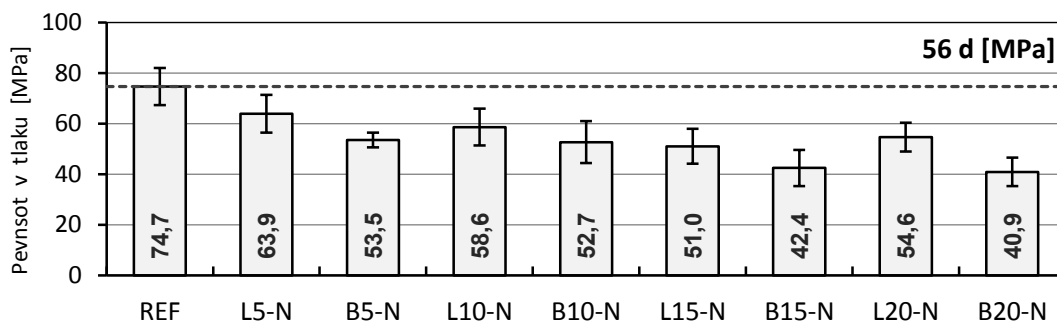


Graf 17: 28denní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

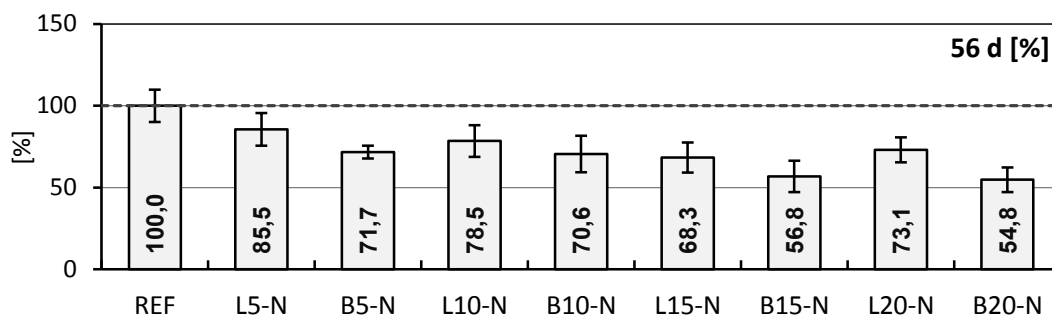


Graf 18: 28denní relativní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

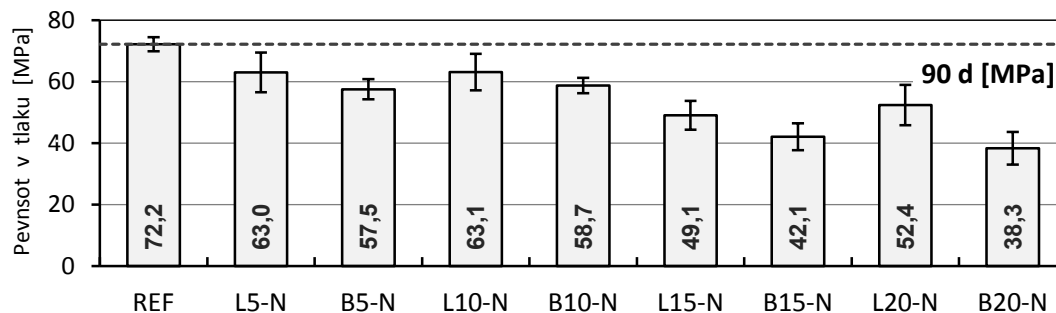
Obdobný charakter nárůstu pevností pokračoval i po 56, resp. 90 dnech, výsledky jednotlivých časových období prezentují grafy 19 až 22. Pokud některé vzorky vykázaly pokles pevnosti ve srovnání s předchozím obdobím testování, je to způsobeno zjevně chybným stanovením, resp. např. nedokonale zhuštěným zkušebním tělesem apod. Z tohoto důvodu je každý graf opatřen chybovými úsečkami uvádějícími směrodatnou odchylku vyobrazené průměrné hodnoty. Průměrná hodnota je stanovena na základě pevnosti v tlaku šesti zkušebních těles (zlomky), pakliže se některá jednotlivá hodnota výrazně odlišovala, tak byla vyřazena.



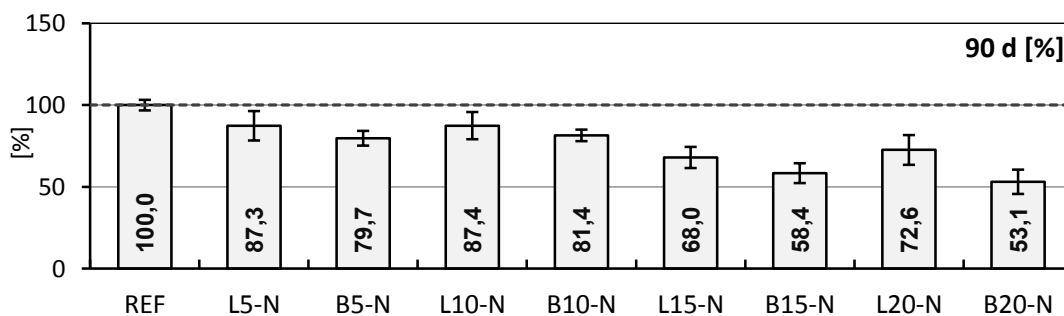
Graf 19: 56denní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.



Graf 20: 56denní relativní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

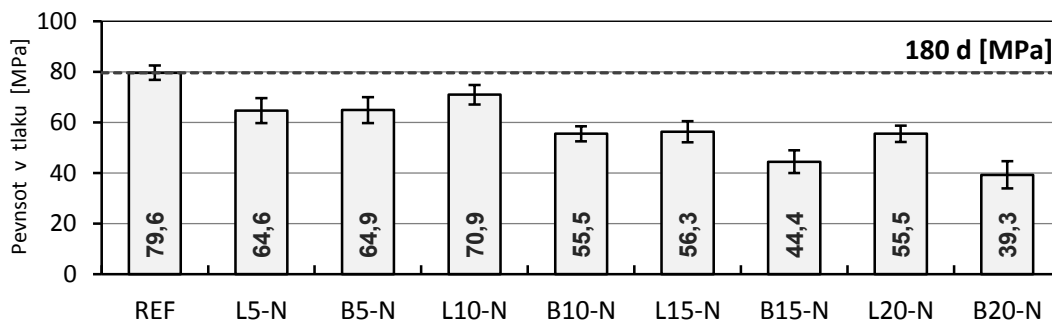


Graf 21: 90denní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

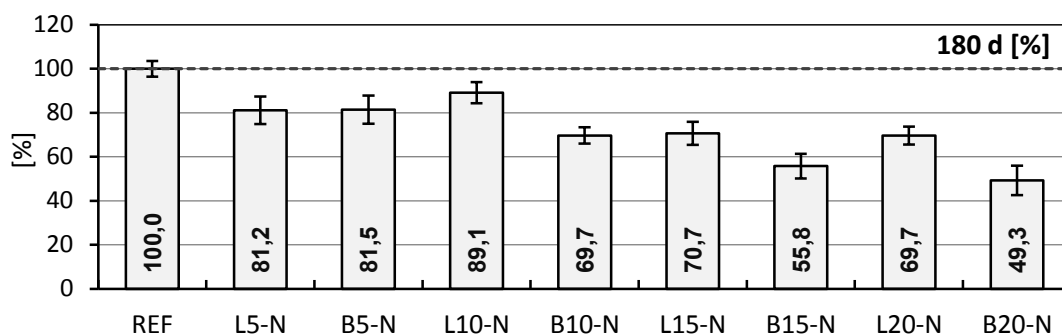


Graf 22: 90denní relativní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

Testovací program pevností v tlaku byl završen pevnostmi stanovenými po půl roce, resp. 180 dnech od zamíchání, viz dva níže uvedené grafy (23 a 24). Vzorky L10-N dosáhly např. 89,1 % pevnosti reference. Výraznější nárůst pevnosti zaznamenaly i vzorky B5-N a to ve srovnání s pevností v 90 dnech. Naopak vzorky B20-N dosáhly ve 180 dnech prakticky pouze poloviční pevnosti reference.

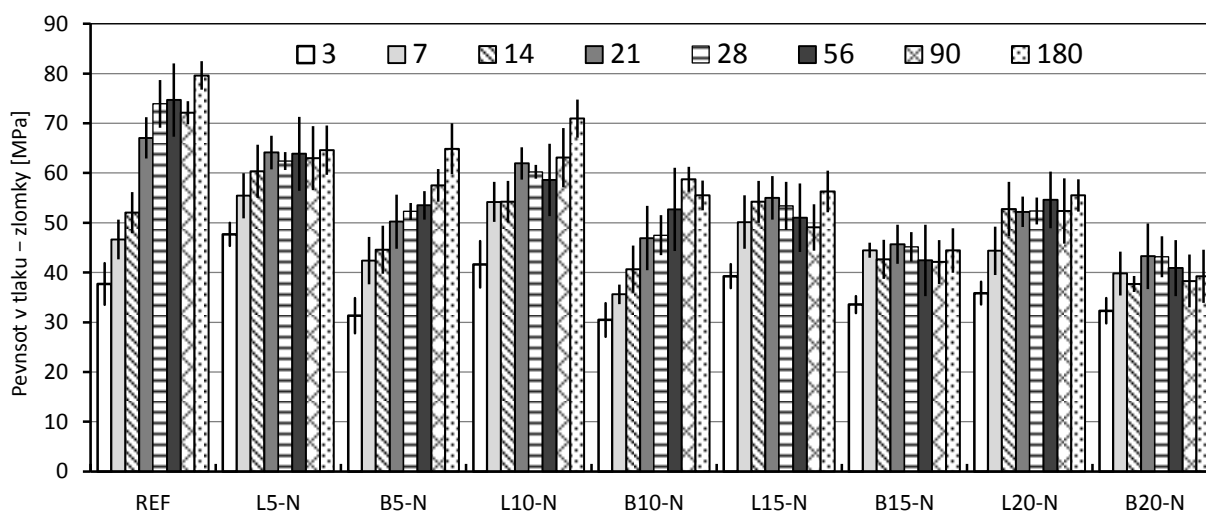


Graf 23: 180denní pevnosti v tlaku, náhrada cementu



Graf 24: 180denní relativní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

Na závěr je uveden graf 25, kde je názorně vyobrazen průběh pevností v čase.



Graf 25: Přehled vývinu pevnosti v tlaku v čase, náhrada cementu (období 3 až 180 dnů).

14. Cementové pasty – přídavek k cementu

Cementové pasty byly připraveny s vodním součinitelem $w = 0,4$. Voda obsažená v koloidním SiO_2 se zahrnuje do množství záměsové vody. V rámci testovacích záměsí bylo postupně přidáváno 5, 10, 15 a 20 hm. % koloidního SiO_2 (vztaženo na hmotnost cementu), viz sestavené receptury uvedené ve II. ETAPĚ (tabulky 6 a 7).

14.1 Výroba zkušebních těles

Příprava cementových past, resp. výroba zkušebních těles probíhala analogickými postupy uvedenými v kapitole 13 (náhrada cementu). Stanovení pevnostních charakteristik se provádělo opět po 3, 7, 21, 28, 56, 90 a 180 dnech.

V rámci stanovení objemových změn (smrštění) bylo postupováno stejnou metodikou jako u náhrady cementu. S přihlédnutím na přesnost použité metody opět ani jedno ze zkušebních těles nevykázalo v průběhu měření nestandardní chování. Přídavek koloidního SiO_2 do cementové pasty nemá zjevně výrazný vliv na objemové změny.

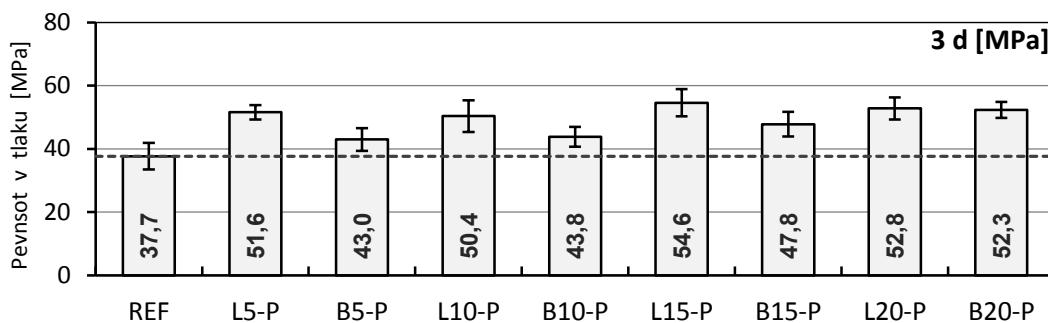
Objemové hmotnosti zatvrdlých zkušebních těles byly sledovány v rámci zkoušek pevnostních charakteristik (testováno více jak 200 zkušebních těles) doba zrání 3 až 180 dnů (vodní uložení), objemové hmotnosti se v čase výrazně neměnily, resp. se výrazně přibližovaly k objemové hmotnosti zkušebních těles referenčních. Je nutné si uvědomit, že přidávkem nano- SiO_2 se mění zastoupení cementu ve směsi, resp. získá se mírně větší objem cementové pasty ve srovnání s referencí a to především u vysokých hodnot přídavků.

14.2 Pevnost v tlaku

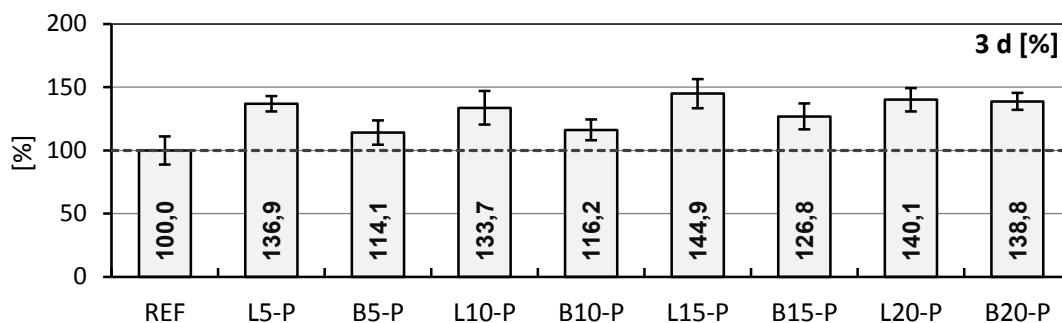
Z hlediska vyhodnocení pevnostních charakteristik byla pozornost věnována opět pouze pevnosti v tlaku. Důvodů nevyhodnocování pevnosti v tahu za ohybu je hned několik: množství zkoušených těles (více jak 200) a velká „proměnlivost“ změřených údajů (průměr ze tří hodnot...) = omezená vypovídací hodnota. Z výsledku lze ovšem obecně uvést, že přídavek koloidního SiO_2 k cementu neovlivňuje pevnost v tahu tak výrazně jako pevnost v tlaku. Naměřené hodnoty u přídavku SiO_2 se vesměs podobaly hodnotám referenčním. Případné rozdíly byly zjevně obrazem např. metodiky přípravy zkušebních těles nikoliv charakterem testované záměsí (množství přídavku apod.).

14.2.1 Výsledky a diskuze

Třídenní pevnosti všech testovaných přídavků koloidního SiO_2 dosáhly jednoznačně vyšších hodnot než reference, viz grafy 26 a 27. Opět se projevilo, že koloidní sol stabilizovaný amoniakem = Levasil byl s ohledem na dosažené pevnosti efektivnější než druhý testovaný koloid, tj. Bindzil. Jako ideální přídavek se jeví L5-P, který nabízí při nízké dávce (5 %) bezmála o 37 % vyšší pevnost než reference.

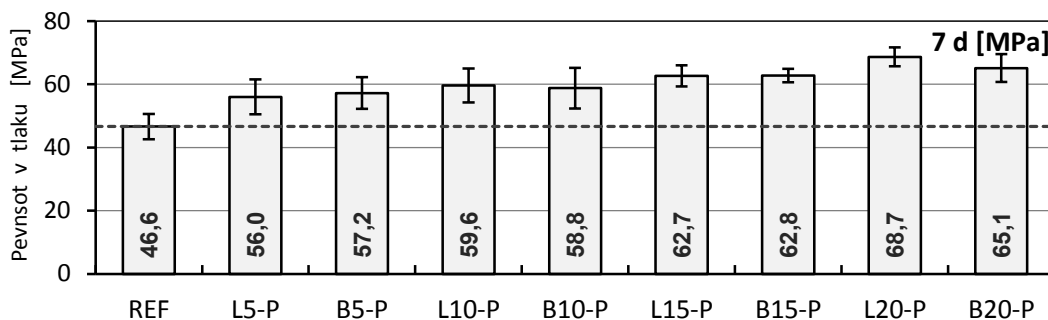


Graf 26: 3denní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

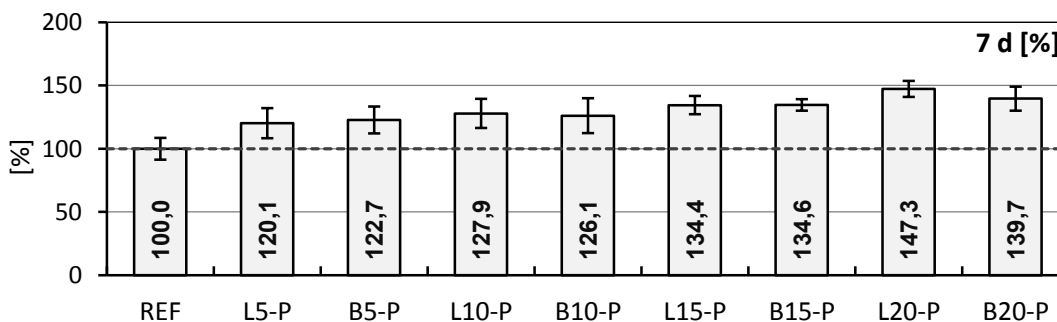


Graf 27: 3denní relativní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

Po 7 dnech nebyly rozdíly mezi Levasilem, resp. Bindzilem tak markantní, jako tomu bylo dříve, viz grafy 28 a 29. U nižších přídavků koloidního SiO₂ došlo k poklesu tendence nárůstu pevnosti. Naopak vyšší přídavky pokračovaly v tendenčním růstu pevnosti. Např. L20-P nárůst 47,3 % vůči referenci.

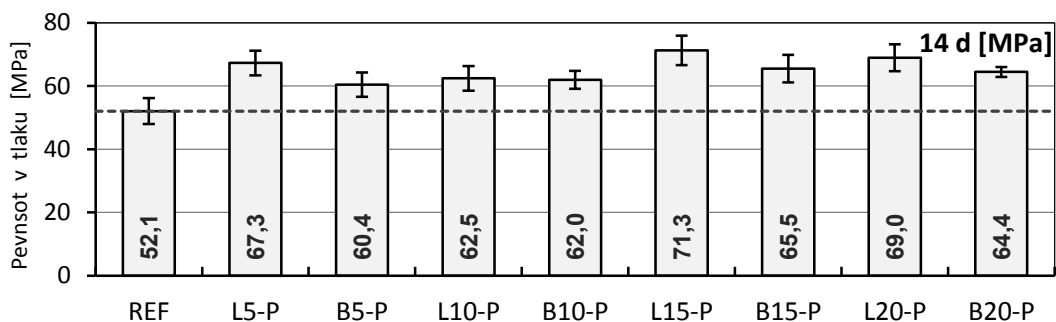


Graf 28: 7denní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

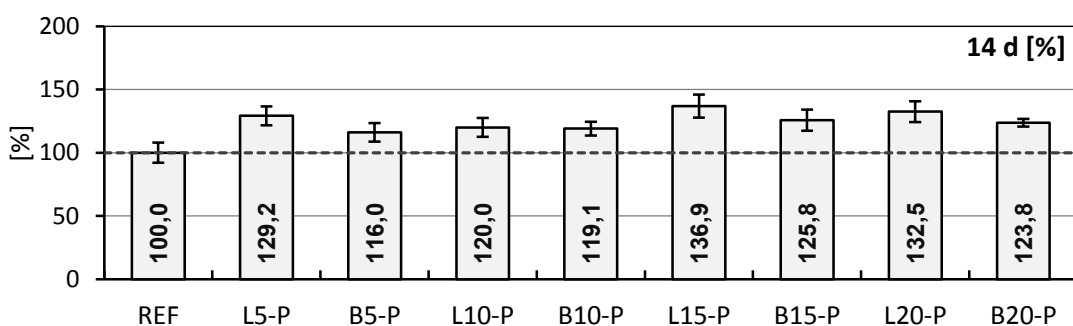


Graf 29: 7denní relativní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

Všechna zkušební tělesa s přídavkem nano-SiO₂ ve stáří 14 dnů (grafy 30 a 31) opět vykazala vyšší pevnosti než reference. Velice efektivní vzhledem k nízké dávce se ukázala záměs L5-P = 129,2 % pevnosti reference.

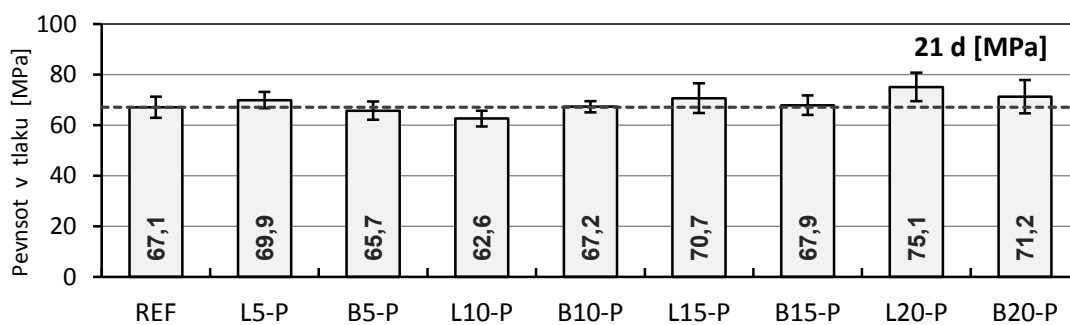


Graf 30: 14denní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

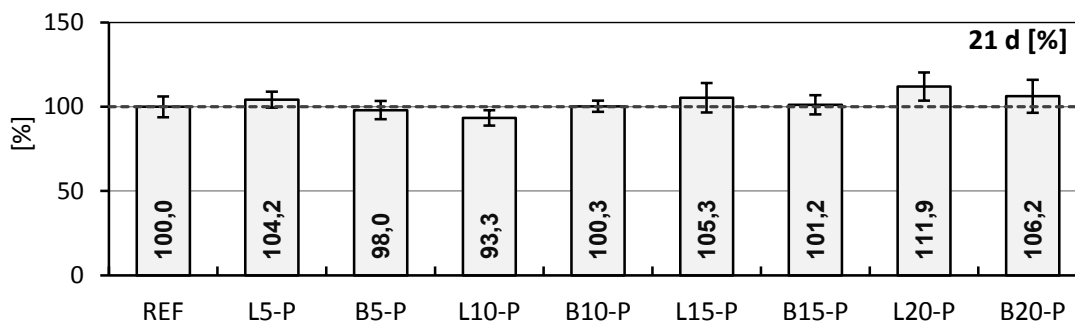


Graf 31: 14denní relativní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

Po 21 dnech od zamíchání dochází k významnému zlomu v tendenci růstu pevností přídavků koloidního SiO₂. Naopak výrazný posun zaznamenala referenční zkušební tělesa. Jako stále efektivní přídavek (s ohledem na nízkou dávku) se jeví opět L5-P. S přihlédnutím na velikost (nanočástice), resp. charakter částic koloidního SiO₂ jsou pevnosti po 21 dnech již za našimi očekáváními. Výsledky z tohoto období prezentují grafy 32 a 33. Zajímavým faktem je, že stejná situace nastala i u náhrady cementu. Je tedy více než zjevné, že musí docházet v mikrostruktuře k takovým pochodům, které omezují (utlumují) např. další hydrataci cementu, resp. nárůst pevností není již dále řízen pucolánovou reakcí částic koloidního SiO₂.

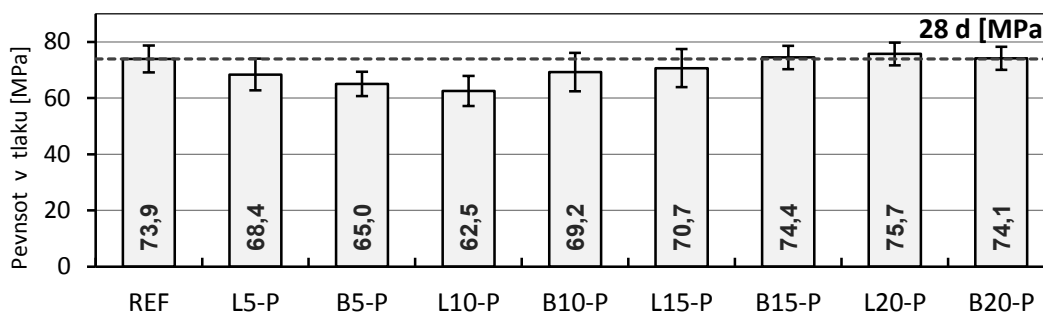


Graf 32: 21denní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

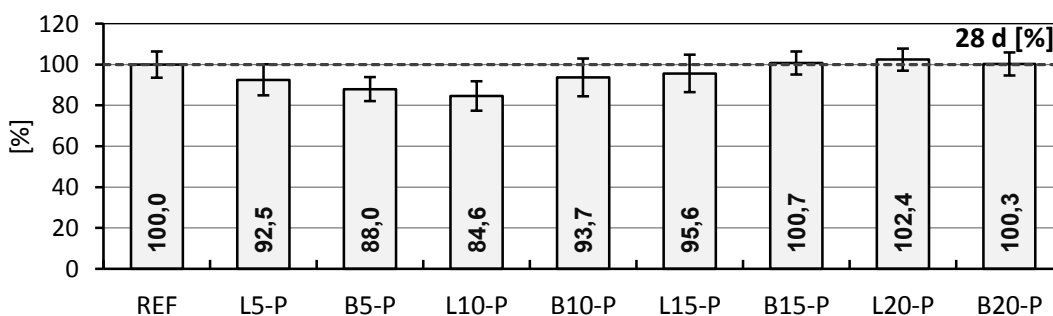


Graf 33: 21denní relativní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

Stejný trend uvedený po 21 dnech (graf 34 a 35) pokračuje i v rámci 28denních pevností. Přírůstek pevnosti referenčních vzorků je opět značný. Dosaženým pevnostem reference se vyrovnají pouze vysoké přídavky koloidního SiO₂. Nízké přídavky v pevnosti zaostávají, B5-P např. o 12 % nižší než reference, přídavek koloidního SiO₂ má v tomto období na pevnost v tlaku „negativní“ vliv.

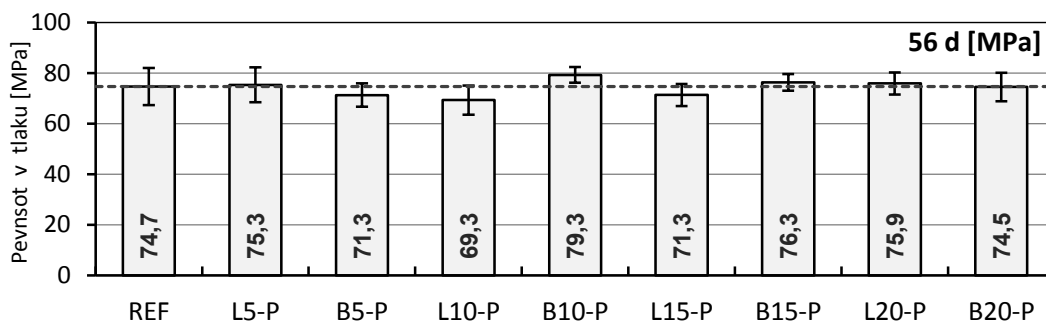


Graf 34: 28denní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

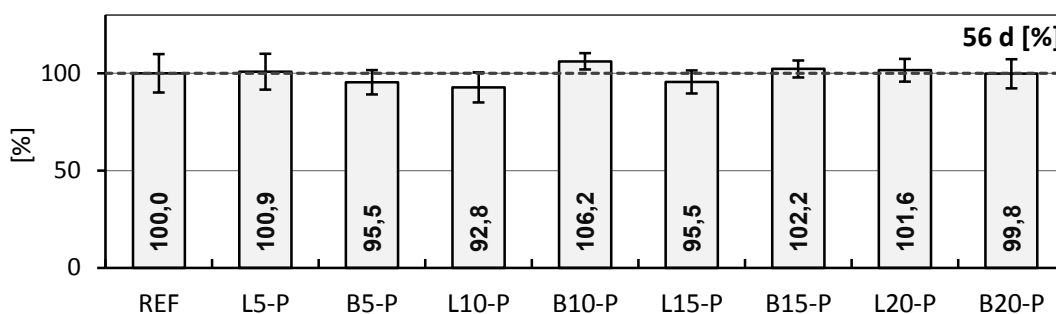


Graf 35: 28denní relativní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

Z hodnot 56denních pevností (grafy 36 a 37) lze vydedukovat, že pevnosti nízkých přídavků se opět přiblížily referenci. Vyšší přídavky si zachovaly tendenci růstu pevností. Přídavek Bindzilu v některých případech dosahuje i vyšších hodnot než přídavek Levasilu. Pevnosti Bindzilu již nezaostávají, jak tomu bylo u raných pevností, naopak od přibližně 21 dnů lze sledovat velice podobné pevnosti u obou koloidních SiO₂. Lze uvést následující myšlenku: nárůst pevností po uplynutí 21 dnů od zamíchání (v podstatě v rozmezí 14–21 dnů) nemusí být již kontrolován přítomností nano-SiO₂ (pucolánová reakce), ale pouze dalším průběhem (stupněm) hydratace cementu (difuze vody přes špatně propustnou vrstvu hydratačních produktů apod.).

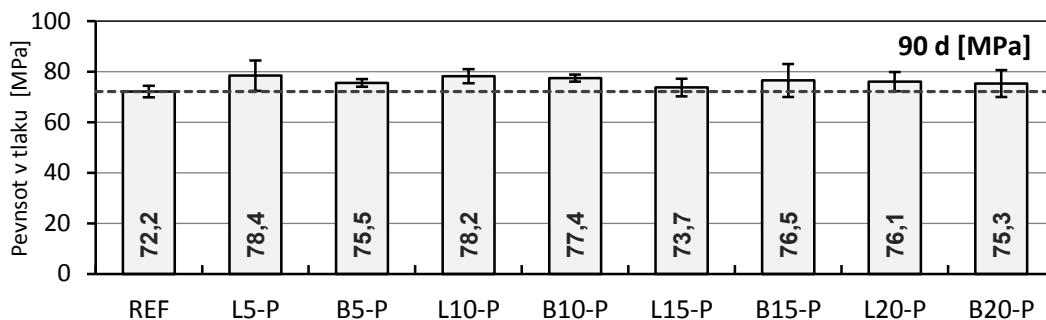


Graf 36: 56denní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

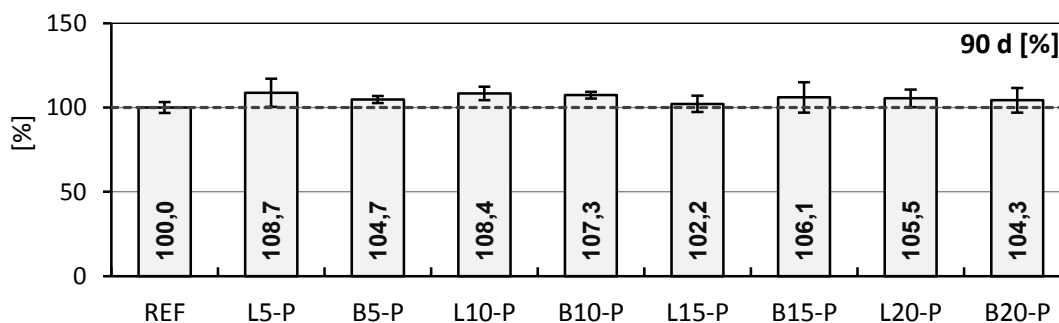


Graf 37: 56denní relativní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

V devadesátém dnu všechny přídavky mírně (v relativním pohledu v řádu procent) překonaly pevnost reference. Množství přídávku, resp. typ použitého solu SiO_2 nehrál významnou roli, výsledné pevnosti všech vzorků (i reference) byly po 90 dnech zrání velice podobné, ostatně viz uvedené hodnoty v grafu 38, resp. 39.

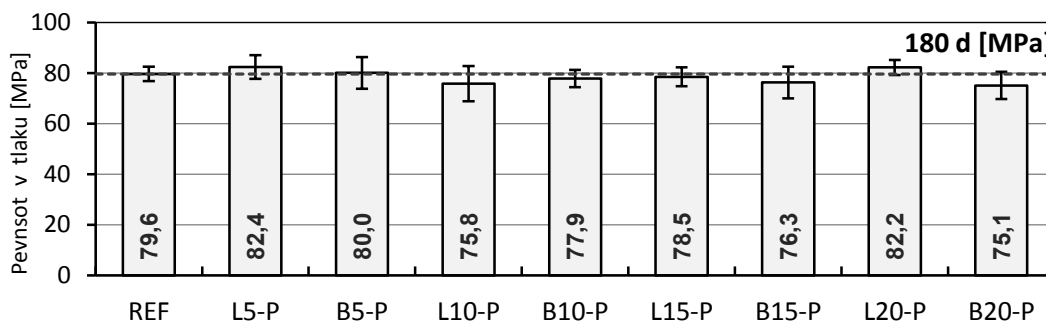


Graf 38: 90denní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

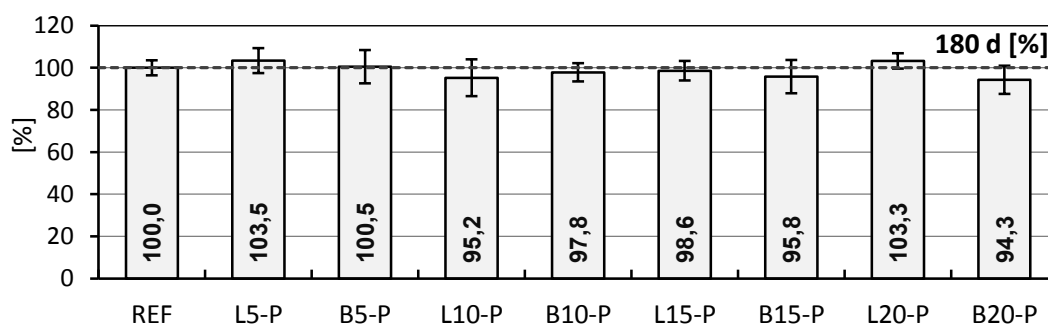


Graf 39: 90denní relativní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

Testovací program byl opět završen pevnostmi stanovenými po půl roce, resp. 180 dnech od zamíchání, viz dva uvedené grafy 40 a 41. Výraznějšího nárůst pevnosti dosáhly referenční vzorky, což se promítlo v relativním měřítku. L5-P dosáhlo velice podobné pevnosti jako 20% přídavek Levasilu (L20-P). Podobně jako v předchozích obdobích nelze najít úměru mezi množstevní dávkou nano-SiO₂ a výslednou pevností, efektivními se jeví tedy především dávky nižší.

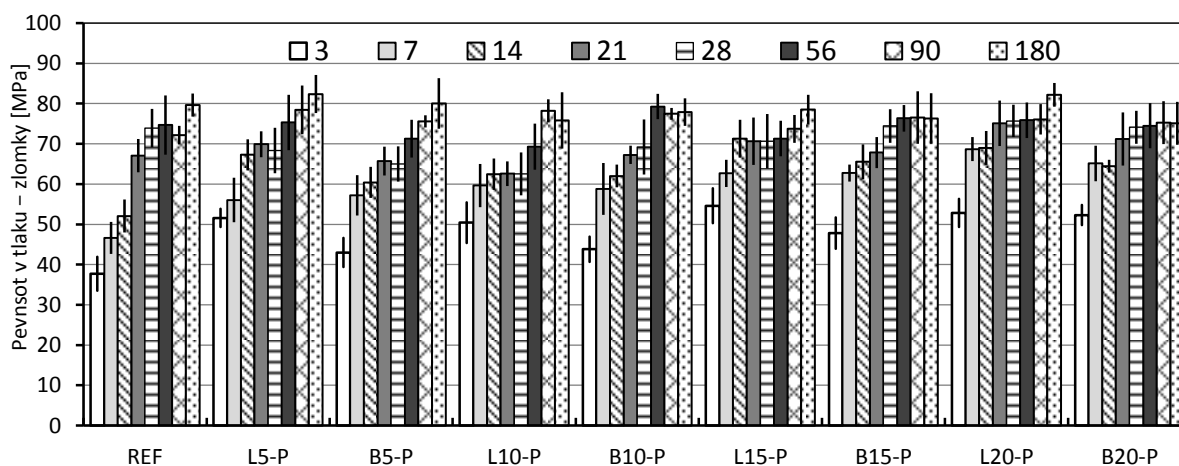


Graf 40: 180denní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.



Graf 41: 180denní relativní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

Na závěr je opět uveden graf 42, který názorně vyobrazuje průběh pevností v čase.



Graf 42: Přehled vývinu pevnosti v tlaku v čase, přídavek k cementu (3 až 180 dnů).

15. Příčiny nedosažení očekávaných výsledků

Rané pevnosti byly vesměs dle očekávání, v případě náhrady cementu především u Levasilu. Naopak dlouhodobé pevnosti často nedosahovaly hodnot referenčních zkušebních těles. Naše očekávání byla tedy naplněna pouze z části. Velikost částic testovaných koloidních SiO_2 , resp. jejich měrný povrch a amorfní charakter, byl jasným předpokladem vysoké přidané hodnoty použití těchto materiálů v cementových kompozitech. Od začátku práce jsme ke koloidnímu SiO_2 přistupovali jako k pucolánu, proto v rámci našeho výzkumu byla v prvním bodě zvolena i náhrada cementu až do množství 20 %. Vzhledem k nedosažení očekávaných výsledků, kdy po 180 dnech ve vodním uložení dosáhly pouze čtyři typy záměsí (L5-N, B5-N, L10-N) pevnost ≥ 80 % pevnosti reference, bylo následně přistoupeno i k přísadkám koloidního SiO_2 . Ani přísadky však nesplnily naše očekávání, a to především v rámci dlouhodobých pevností. Na druhou stranu v raném období zrání bylo možné navýšit pevnost přísadkou solů oxidu křemičitého až o 45 %.

Předmětem první fáze identifikace příčin byl předpoklad utlumení pucolánové reakce v průběhu zrání (nedostatek Ca(OH)_2 apod.). Proto bylo přistoupeno k přísadce různých „substancí“ do cementové pasty, které by mohly mít pozitivní, resp. v zásadě i negativní, popř. žádný vliv na samotnou pucolánovou reakci. Na základě uvedeného byly navrženy experimentální záměsi, a to jak pro náhradu, tak přísadku koloidního SiO_2 k cementu, viz tabulky 10 a 11. Byly zvoleny následující substance (látky): vápenný hydrát – Ca(OH)_2 , hydroxid draselný – KOH, mikromletý vápenec – VPC (zbytek na síť 0,09 mm = 2 %).

Tab. 10: Experimentální záměsi pro náhradu cementu [g].

	L20-N+CH	L20-N+KOH	L20-N+VPC**	L50-N
CEM I 42,5 R	80	80	80	50
Levasil 200N/30	20 (5,84)*	20 (5,84)*	20 (5,84)*	20 (5,84)*
Typ přidané substance	Ca(OH)_2	KOH	VPC**	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{VPC}^{**}$
Množství přidané substance	5,84	5,84	5,84	20 + 30
Voda	25,84	25,84	25,84	25,84

*Obsah sušiny v koloidním SiO_2 . **VPC = mikromletý vápenec.

Tab. 11: Experimentální záměsi pro přísadku k cementu [g].

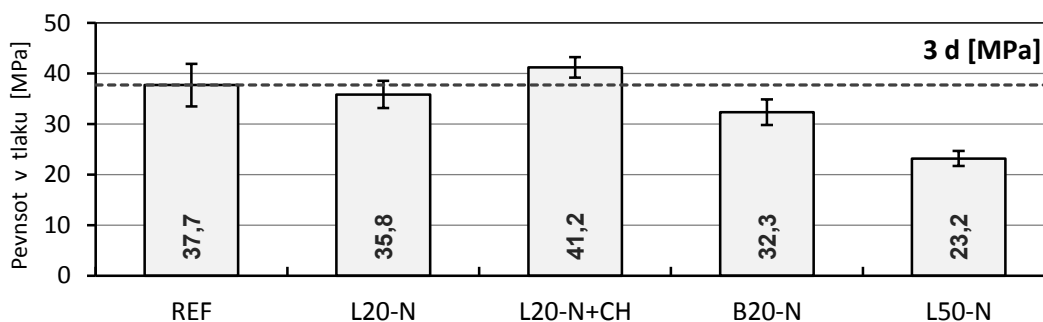
	L1,25-P	L2,5-P	L10-P+CH	L10-P+KOH
CEM I 42,5 R	100	100	100	100
Levasil 200N/30	1,25 (0,365)*	2,5 (0,73)*	10 (2,92)*	10 (2,92)*
Typ přidané substance	-	-	Ca(OH)_2	KOH
Množství přidané substance	-	-	2,92	2,92
Voda	39,12	38,23	32,92	32,92

*Obsah sušiny v koloidním SiO_2 .

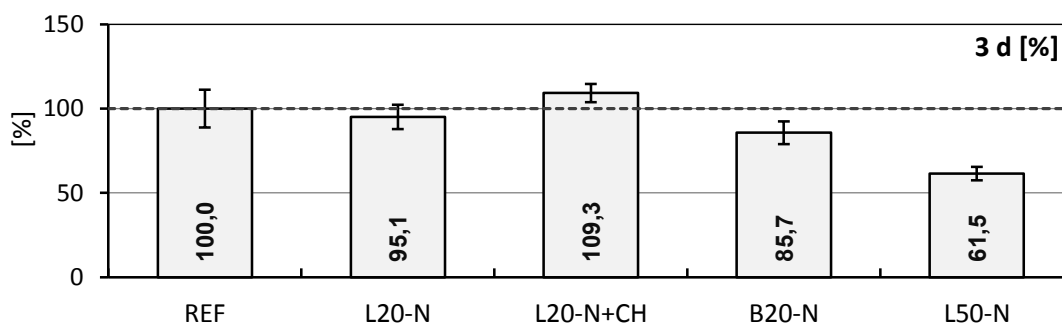
15.1 Výsledky a diskuze

15.1.1 Náhrada cementu

Výsledky 3denních pevností jsou uvedeny v grafech 43 a 44. Pro srovnání v nich lze nalézt hodnoty pevnosti v tlaku dosažené u reference, resp. náhrady cementu 20 % Levasilu (L20-N). Experimentální záměsi byly navrženy tak (vodní součinitel), aby bylo následně možné korelovat výsledky s těmi již dříve dosaženými. V rámci 3denních pevností si nejlépe vedla náhrada cementu 20 % Levasilu s přidavkem vápenného hydrátu (1 g Ca(OH)_2 na 1 g sušiny solu SiO_2), která vykázala o 9,3 % vyšší pevnosti než reference. Zmíněná záměs (L20-N+CH) dosáhla po 3 dnech pevnost vyšší o 14,2 % ve srovnání s náhradou bez přidavku Ca(OH)_2 (viz L20-N). Při sestavování receptur náhrady cementu byla snaha o návrh směsi skýtající možné budoucí využití koloidního SiO_2 . V této receptuře bylo nahrazeno 50 % cementu, odtud plyne označení záměsi L50-N. Náhrada byla provedena 30 % mikromletého vápence v kombinaci s 20 % koloidního SiO_2 , rovněž byl proveden přidavek Ca(OH)_2 (1 g Ca(OH)_2 na 1 g koloidu SiO_2). Výsledné pevnosti zkušebních těles po 3 dnech nebyly však uspokojivé, neboť dosáhly pouze 61,5 % referenční pevnosti.



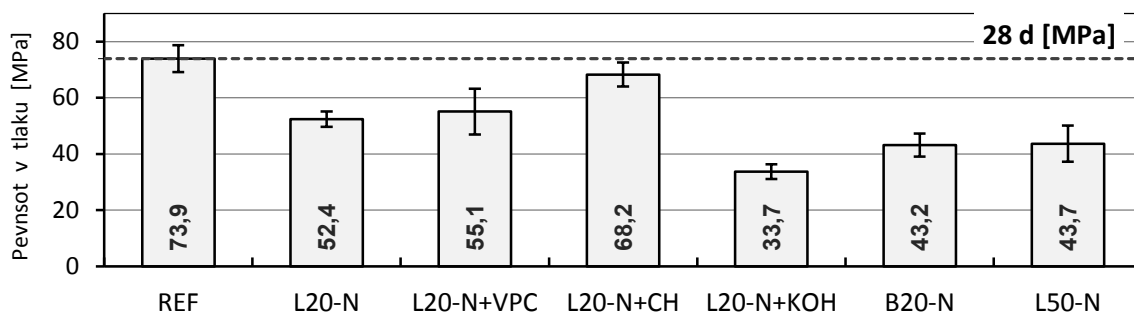
Graf 43: 3denní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.



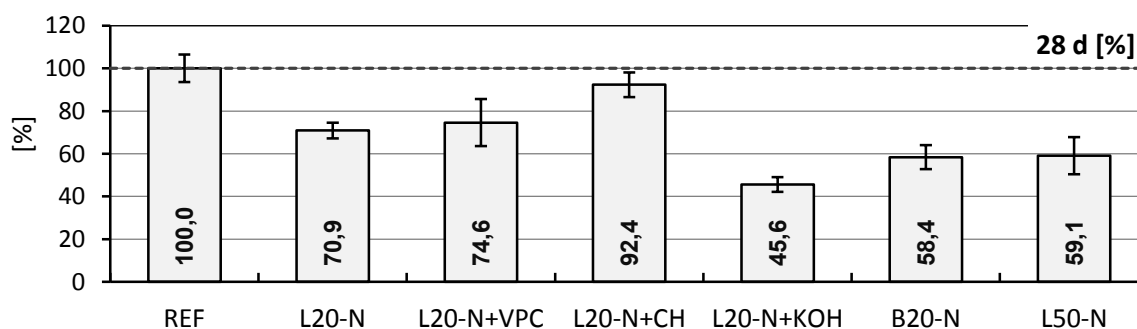
Graf 44: 3denní relativní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

Grafy 45 a 46 uvádějí 28denní pevnosti experimentálních receptur pro náhradu cementu. Přídavek Ca(OH)_2 k 20% náhradě cementu (L20-N+CH) zaznamenal pevnost po 28 dnech nižší o 7,6 % ve srovnání s referencí, kdežto L20-N zaznamenal pokles pevnosti o celých 29,1 %, pozitivní vliv přidavku Ca(OH)_2 byl oproti 3denním pevnostem ještě více umocněn. Do testování ve 28 dnech byl zahrnut i přidavek mikromletého vápence (1 g na 1 g sušiny solu SiO_2 , 20% náhrada cementu Levasilem). Výsledky byly ovšem zatíženy vyšší

proměnlivostí, viz chybové úsečky, nelze tedy jednoznačně stanovit, zdali došlo skutečně k nárůstu pevnosti. Ve stejném duchu byl přidán i hydroxid draselný, který byl následkem dosažení nejnižších pevností z testovaných vzorků. Vzorky 50% náhrady (L50-N) zaznamenaly ve srovnání s referencí podobnou tendenci nárůstu pevnosti jako po 3 dnech zrání. Zajímavostí je, že se v tomto období její pevnosti vyrovnaly vzorkům B20-N, u kterých byla provedena pouze 20% náhrada cementu Bindzilem.



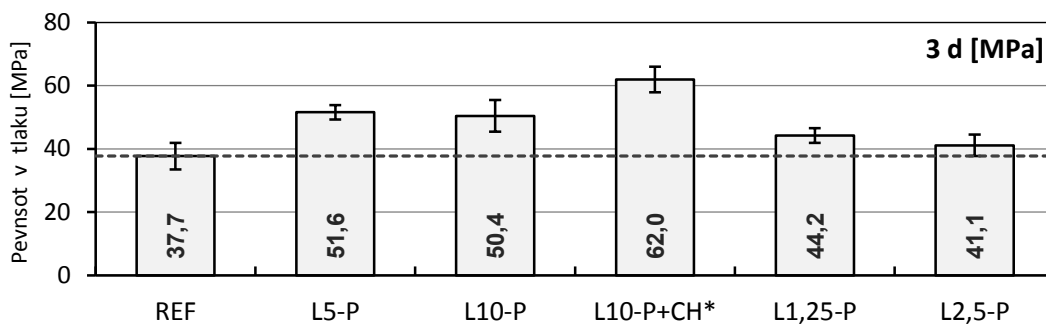
Graf 45: 28denní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.



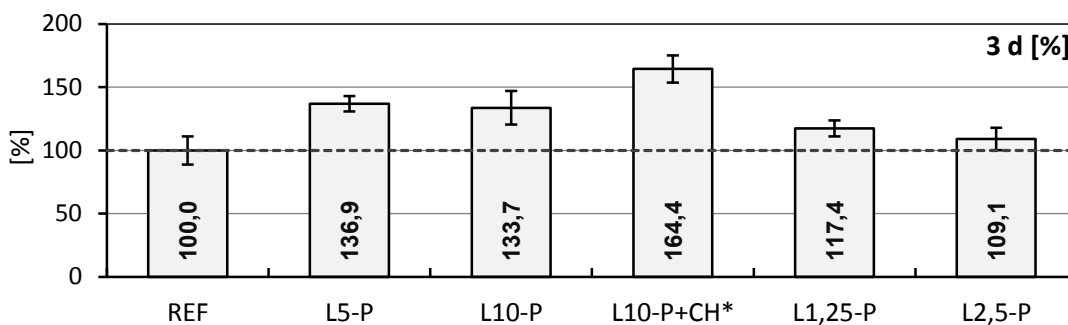
Graf 46: 28denní relativní pevnosti v tlaku, náhrada cementu.

15.1.2 Přídavek k cementu

V rámci experimentálních záměrů pro přídavek koloidního SiO_2 k cementu byly zkoumány především nižší procentuální přídávky, rovněž byl selektován pouze Levasil, výsledky jsou uvedeny v grafech 47 a 48. Vzorky L1,25-P a L2,5-P dosáhly nižší pevnosti než L5-P. Přídavek 5 % Levasilu se i tak nadále jeví jako jeden z nejvíce efektivních. Vzorky L10-CH* byly připraveny dodatečně až po učinění dalších zjištění (narušení stability solu při kontaktu s cementem). Příprava cementových past u těchto vzorků probíhala naprosto odlišně, sol SiO_2 byl postupně (po malých částech) přidáván za vysokých otáček míchadla do připravené pasty. Po té následovalo několikaminutové vysokootáčkové míchání směsi. Výsledné pevnosti byly o 64,4 % vyšší než reference (průměrná hodnota byla mj. stanovena na 6 zkušebních tělesech = 12 hodnot pevnosti v tlaku).

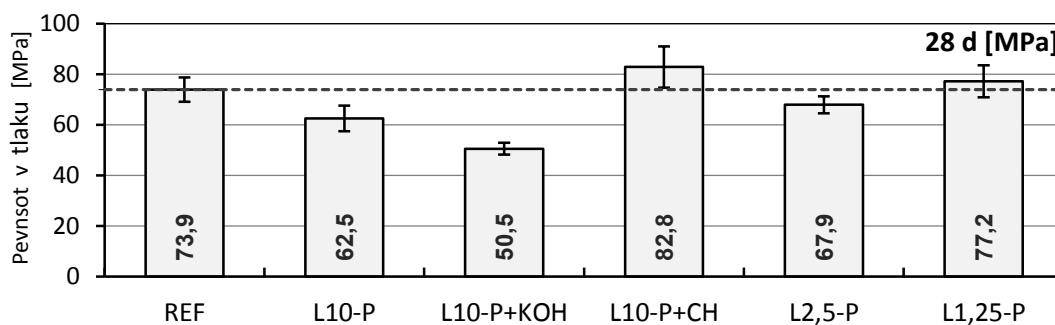


Graf 47: 3denní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

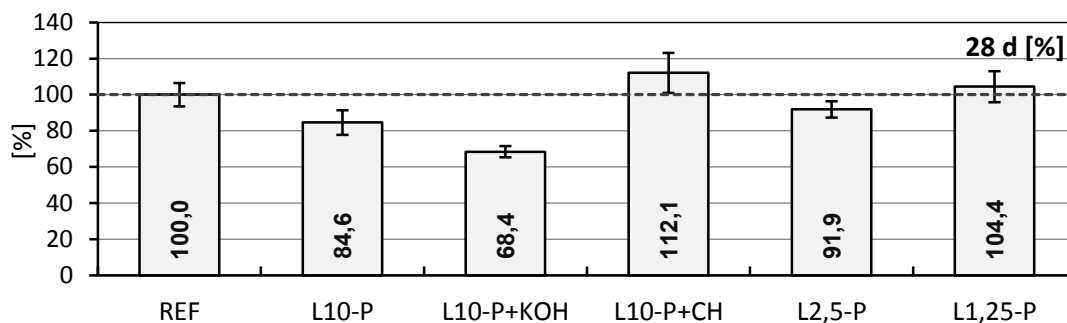


Graf 48: 3denní relativní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

Po 28 dnech se nízké přídavky Levasilu (2,5 a 1,25 %) jeví jako efektivnější. Ačkoliv grafy 49 a 50 neuvádí pevnosti vzorků L5-P, uvedme, že po 28 dnech dosáhly relativní průměrné pevnosti 92,5 % (ve vztahu k REF). Záměs L10-P+CH nelze korelovat s hodnotami uvedenými u 3denních pevností (jiný způsob přípravy čerstvé pasty). I přesto přídavek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2,92 % z hmotnosti cementu) způsobil nárůst pevnosti o 27,5 % (ve srovnání s L10-P bez $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Do testování pevností po 28 dnech byly zahrnuty i vzorky s přídavkem KOH (1 g KOH na 1 g sušiny Levasilu), které opětovně dosáhly nejnižších pevností.



Graf 49: 28denní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.



Graf 50: 28denní relativní pevnosti v tlaku, přídavek k cementu.

Při přípravě čerstvé pasty s přídavkem KOH bylo učiněno do té doby dosud nepoznané zjištění. Když byl hydroxid draselný rozpuštěn v části záměsové vody a následně přidán k Levasilu (smíchaný se zbytkem záměsové vody) došlo náhle k okamžité koagulaci koloidu a vzniku mléčně zakalené „suspenze“. Tento „mechanismus“ destabilizace solu nebyl do této doby znám, následovala tedy podrobná rešerše z oblasti stability, resp. chování koloidů, tak aby bylo možné zjištěná fakta mj. využít i při identifikaci příčin poklesu vývinu „dlouhodobých“ pevností.

Rešeršní činnost spočívala rovněž ve snaze identifikovat autory vědeckých prací, kteří se byť aspoň náznakem setkali se stejnou situací. Uvedená fakta byla následně zakomponována do teoretické části, resp. I. ETAPY této práce. Na základě těchto zjištění uvádíme druhou fázi identifikace příčin sníženého vývinu pevností, která spočívá v testování stability, resp. ovlivnění stability koloidního SiO_2 různými substancemi (chemikáliemi).

15.2 Zkumavkové testy stability solů SiO_2

V rámci testů stability byla sledována např. sedimentace částic cementu s přídavkem solu SiO_2 , vznik sraženiny, resp. koagulace částic po přídavcích různých substancí (chemikálií) apod. Samotné zkoušky byly prováděny ve zkumavce 18/180 mm. Odměrování všech uvedených množství bylo prováděno ve zkumavce 14/160 mm, odměřené množství je uváděno v „centimetrech výšky zkumavky“. Vyhodnocení se provádělo vizuálně (změření sedimentační vrstvy...), resp. záznamem digitální fotografie (viz obr. 21), rovněž se například stanovovala „reologie“ směsi (odpor proti třepání...) apod.

Sedimentační testy jsou jednoduchým způsobem jak stanovit „míru“ koagulace částic po přídavku sledované substance (cement, vápenný hydrát apod.), resp. identifikují tvorbu gelové struktury, která následně brání sedimentaci částic přidané substance = vyšší sedimentační vrstva. Metodika: do zkumavky se přidá 12,9 cm vody (platí pro všechny testy), do které se nalije odměřené množství koloidního SiO_2 a provede se protřepání (1 minuta). Následuje vsypání testované substance. Při vsypání se sleduje interakce substance s koloidem (koagulace částic, tvorba vloček, aglomerátu, plavání na hladině apod.). Poté je směs intenzivně protřepána, načež se nechá v klidu sedimentovat 15 minut.

15.2.1 Výsledky a diskuze

a) Přidaná substance = cement (v dávce 2,9 cm, platí pro všechny testované směsi)

- *cement + voda (bez SiO₂) = vysoce zředěná cementová suspenze*

Rychlá sedimentace částic, sedimentační vrstva po 15 minutách odstání = 4,0 cm.

- *cement + voda + 0,5 cm Levasil*

Při vsypávání cementu se utváří menší shluky, které klesají ke dnu. Třepání směsi je bezproblémové, „reologické vlastnosti“ (odpor proti třepání, tekutost...) stejné jako u vody s cementem bez SiO₂. Sedimentační vrstva po 15 minutách = 7,0 cm.

- *cement + voda + 1,1 cm Levasil*

Při vsypávání cementu se ihned utváří velké aglomeráty částic cementu, které zůstávají na hladině, po určité době klesají ke dnu. Kolem aglomerátů je vytvořena vrstva gelu, zabraňující rozptýlu zrn cementu, které tak zůstávají v vytvořeném shluku. Sedimentační vrstva po 15 minutách = 10,5 cm. Po protřepání si směs ovšem zachovává dobrou „tekutost“.

- *cement + voda + 1,9 cm Levasil*

Po vsypání cementu se utváří velké aglomeráty, které drží velmi pevně pospolu. Protřepání směsi je velice obtížné, patrný vznik spojitě gelové struktury, sedimentace po 15 minutách neměřitelná.

- *cement + voda + Bindzil 0,5 cm*

Vznik aglomerátu nebyl tak intenzivní, dokonce se velká část zrn volně dispergovala. Sedimentační vrstva po 15 minutách = 7,0 cm.

- *cement + voda + Bindzil 1,1 cm*

Násobně větší shluky zrn cement (ve srovnání s obdobnou směsí Levasilu). Po vsypání vznikly velké soudržné aglomeráty, sedimentace nezaznamenána (interval 15 minut).

- *cement + alkohol (60 % ethanolu) + Levasil 1,9 cm*

Při této kombinaci vznikla snad nejnutnější směs ze všech testů, která šla jen velice obtížně protřepat, sedimentace nezaznamenána (interval 15 minut).

- *cement + alkohol (bez SiO₂)*

Bez výrazného vlivu na sedimentační vlastnosti.

- *cement + voda + křemelina 2,9 cm (Enorandall 3, d(0,9) = 34 μm, až 92 % SiO₂)*

Bez vlivu na sedimentační vlastnosti, sedimentace rychlá. Uvedený test byl proveden pro vizualizaci rozdílů reakce cementu s koloidními částicemi (nesoucí povrchový náboj), resp. s částicemi křemeliny.

b) Kompatibilita solu SiO₂ a plastifikační přísady

Odměřené množství superplastifikační přísady Mapefluid N200 bylo protřepáno s 2,9 cm vody, až poté se přidal koloidní SiO₂.

- *plastifikátor 0,3 cm + voda + Levasil 1,1 cm*

Bez narušení stability, žádné viditelné změny.

- *plastifikátor 0,3 cm + voda + Levasil 2,9 cm*

Bez narušení stability, žádné viditelné změny, ani po odstání (10 minut).

- *plastifikátor 0,3 cm + voda + Bindzil 2,9 cm*

Bez narušení stability, žádné viditelné změny, ani po odstání (10 minut).

- *plastifikátor 0,3 cm + voda + cement + Levasil 1,1 cm*

Po přidání cementu do promíchané směsi (voda + plastifikátoru + Levasil), došlo po chvíli k úplnému „zatuhnutí“ směsi v celém objemu zkumavky. Působením vnější síly (třepání) se směs dala velice dobře rozmíchat, dokonce v intervalu 15 minut vznikla viditelná sedimentační vrstva (2 cm, pouze větší zrna cementu) = nevznikla hutná gelová struktura.

c) Ostatní testované substance

Černouhelný popílek, struska, mikromletý vápenec, vápenný hydrát... (dávka ve všech případech 2,9 cm).

- *popílek + voda (bez SiO₂)*

Sedimentační vrstva 5,0 cm.

- *popílek + voda + Levasil 1,1 cm*

Při vespávání popílku do zředěného solu SiO₂ nevznikaly hrudky (shluky popílku), jako tomu bylo v případě stejné dávky cementu, za 15 minut ovšem nedošlo prakticky ke vzniku viditelné sedimentační vrstvy. K destabilizaci solu došlo pravděpodobně až při odstání směsi („reakce“ popílku s vodou není okamžitá).

- *křemenný písek (frakce 0,08 – 0,15 mm) + voda + Levasil 2,9 cm*

Bez narušení stability koloidu, resp. vlivu na sedimentační vlastnosti.

- *mikromletý vápenec + voda + Levasil 2,9 cm*

Bez narušení stability, sedimentační vlastnosti mírně narušeny zjevně vyšší viskozitou směsi.

- *Ca(OH)₂ + voda + Levasil 1,1 cm*

Narušení stability solu nebylo tak výrazné, jak bylo očekáváno, směs si zachovala dobrou „tekutost“, a to i v rámci přídatku 2,9 cm Levasilu.

- *Struska + voda + Levasil 1,1 cm*

Prvotní kontakt bez narušení stability, po delším odstání (15 minut) začaly částice zjevně koagulovat, resp. utvářet strukturu gelu = obtížné protřepání směsi (zhoršení reologických vlastností).

d) Vliv přídavku KOH a NaOH na stabilitu solů SiO_2

- voda 2,9 cm + 1 „pecka“ NaOH (= cca 1 gram) + Bindzil 1,1 cm

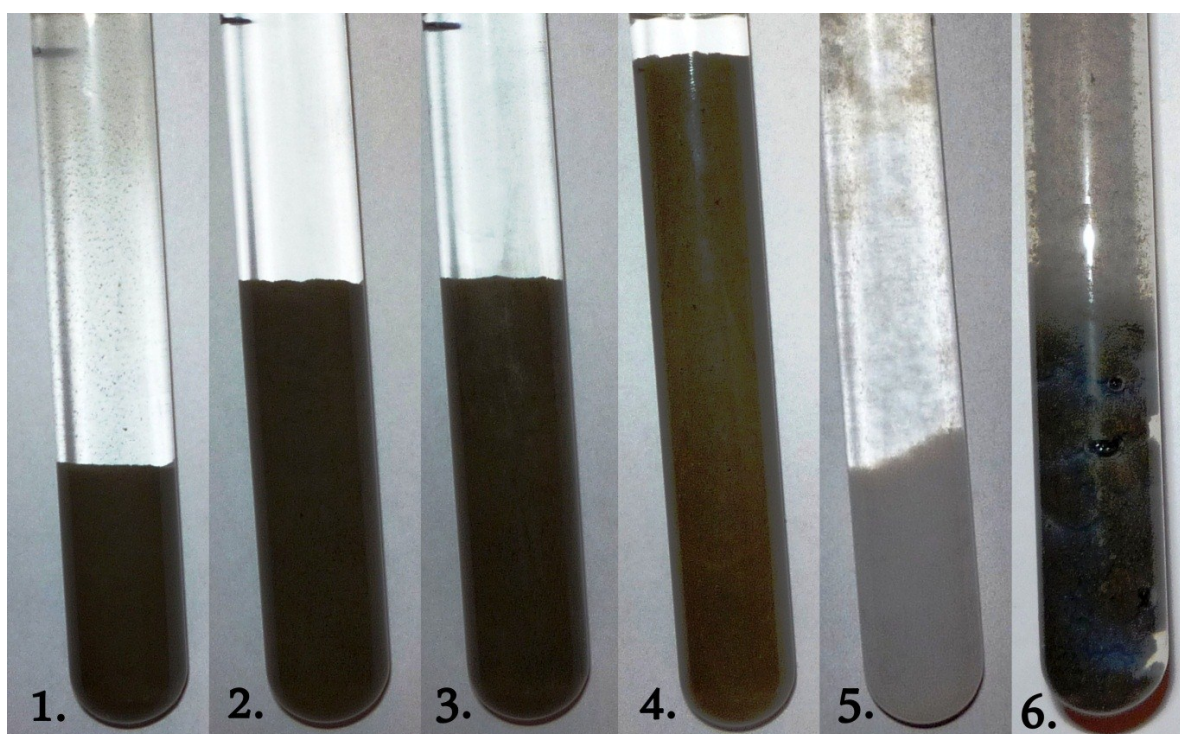
Po nalití Bindzilu do vody s rozpuštěným NaOH došlo okamžitě ke koagulaci částic a vzniku bílé sraženiny, která následně klesla ke dnu zkumavky.

- voda 2,9 cm + 1 „pecka“ KOH + Levasil 1,1 cm

Opět nastala okamžitá destabilizace solu a vznik sraženiny.

- voda 2,9 cm + 1 „pecka“ NaOH + Levasil 1,1 cm

Po nalití Levasilu došlo ke vzniku sraženiny, a to o poznání větší než v případě testu s KOH (viz dtto).



Obr. 21: Zkumavka č. 1: sedimentační vrstva cementu bez přídavku SiO_2 , zkumavka č. 2 a 3: sedimentační vrstva přídavku Levasilu, resp. Bindzilu v dávce 0,5 cm k cementu. Zkumavka č. 4: sedimentační vrstva při dávce 1,1 cm Levasilu, zkumavka č. 5: sraženina vzniklá při přídavku 1,1 cm Levasilu do vody s obsahem NaOH. Zkumavka č. 6: vzhled směsi po vsypání cementu do vody s přídavkem 1,9 cm Levasilu. (pozn. uvedené sedimentační vrstvy po 15 minutách odstání).

15.3 Shrnutí učiněných zjištění

Ztráta stability solu oxidu křemičitého vede ke koagulaci částic, resp. k želatinaci. Částice jsou vidět okem (vzniká bílá sraženina) = ztráta „nanoměřítko“. Výsledná prostorová struktura gelu zadržuje velké množství vody (viz výrazné zhoršení zpracovatelnosti). Pro názornost byla provedena destabilizace Levasilu (přídavek většího množství KOH a NaOH k nezředěnému solu), viz obr. 22. Výsledkem destabilizace je hutná rosolovitá látka (gel). Původní koloid obsahoval cca 32 % sušiny. Při vzniku gelu byla veškerá obsažená voda

v solu vázána v prostorové struktuře gelu. Gel byl sledován po dobu 48 hodin, přičemž nedocházelo k žádným změnám (např. odlučování vody). Výrazné zhoršení zpracovatelnosti u směsí s obsahem koloidního SiO_2 tkví částečně v retenci záměsové vody v prostorové struktuře aglomerátů částic koloidního SiO_2



Obr. 22: Produkt destabilizace solu SiO_2 .

Z našich zjištění lze bezesporu uvést, že při kontaktu koloidu s cementem dochází k okamžité koagulaci částic a tvorbě aglomerátů koloidních částic s prostorovou (pórezní) strukturou. Tyto gelovité aglomeráty jsou již viditelné okem, leč mají obrovský „vnitřní povrch“ = nanoporozita. Při zkumavkových testech stability jsme identifikovali i mechanismus utváření aglomerátů cementových zrn, které pospolu udržovala vrstva gelu (vzniklá při destabilizaci koloidu) zabraňující rozptylu zrn cementu. Vzhledem k metodice přípravy cementových past, kdy se cement vsypával do koloidu smíchaného se záměsovou vodou, lze předpokládat stejný proces vzniku aglomerátů cementových zrn, které proces míchání zcela jednoznačně nerozdruží. Tyto aglomeráty budou mít dozajista vliv na výsledné mechanické parametry zkušebních těles.

Použití koloidního SiO_2 stabilizovaného amoniakem (Levasil) se jeví jako efektivnější. Z teoretické části práce, resp. I. ETAPY víme, že soly stabilizované amoniakem (hydroxid amonný – NH_4OH) si udržují stabilitu i po smíchání s alkalickými roztoky. Při samotné přípravě čerstvých past (při vysokých dávkách koloidu) byl při míchání směsi cítit uvolňující se amoniak (odpařování), k destabilizaci zjevně docházelo ve srovnání s Bindzilem o něco později. V našich zkumavkových testech se ztráta stability u Levasilu rovněž projevovala vždy v o něco menším měřítku. U náhrady cementu byl rozdíl mezi Levasilem a Bindzilem značný, např. po 3 dnech byly dosaženy následující relativní pevnosti v tlaku: L5-N = 126,4 % B5-N = 83,2 %. U vyšších náhrad nebyl rozdíl již tak markantní, např. po 3 dnech: L20-N = 95,1 % a B20-N = 85,7 %. Podobný trend pokračoval i u dlouhodobých pevností. Na druhou stranu např. ve 180 dnech byl rozdíl v pevnosti mezi vzorky L5-N a B5-N minimální. Další zajímavostí je, že v období 14 až 21 dnů od zamíchání dochází ke zlomu růstu pevností vzorků s náhradou cementu. Ve zmíněném období nárůst pevnosti zaznamenává především reference, kdežto u vzorků náhrady cementu dochází k útlumu. Další nárůst pevnosti může být tak řízen již pouze „schopností“ další hydratace cementu, nikoliv pucolánovou reakcí amorfního SiO_2 .

Ke stejnému zjištění docházíme i u přídavek koloidního SiO_2 k cementu. V rámci 21denních pevností byl opět zaznamenán nárůst především pevnosti reference, kdežto u vzorků s přídávkem z hlediska růstu pevností nastává výrazný útlum. Rovněž dochází k zmenšení rozdílu pevnosti vzorků s Levasilem, resp. Bindzilem. Zdá se, že další růst pevností již není kontrolován přítomností koloidního SiO_2 v cementové matici. Prostorová (porézní) struktura aglomerátů SiO_2 vzniklých při destabilizaci koloidních částic umožňuje difuzi vody, resp. iontů do vnitřního prostoru struktury. Na druhou stranu po určité době hydratační novotvary způsobí postupné zneprůchodnění nanoporézní struktury gelu. Vnitřní reakční povrch se tak dále nepodílí na iniciaci rozpouštění dalších podílů portlanditu, resp. se nemůže účastnit pucolánové reakce. V porézní struktuře gelu může být rovněž vázána voda, která by se v delším časovém horizontu podílela např. na hydrataci cementu.

V rámci přídavek k cementu u 3denních pevností nebyl žádný výrazný rozdíl mezi malým (5 %), resp. velkým (20 %) přídávkem koloidního SiO_2 . Kinetika hydratace cementu, resp. pucolánová reakce má své meze. U raných pevností (3 dny) existuje rozhodně limitní dávka koloidu. U přídavek bylo po 7 dnech zjištěno, že tendenční růst nastal především u vyšších přídavek. Vyšší přídavek koloidu s sebou přináší větší reakční povrch (četnější množství aglomerátů s vnitřní nanoporozitou), která mohla v období 3 až 7 dnů interagovat s produkty hydratace cementu a utvářet tak nové podíly C-S-H. Dělo se tak zjevně až do doby než došlo k úplnému pokrytí aglomerátů produkty hydratace.

V dlouhodobém měřítku (90 až 180 dnů, přídavek k cementu) nastává další zajímavá situace, kdy se pevnosti všech vzorků prakticky vyrovnávají (rozdíly jsou v řádu procent). V průběhu delšího časového období mohlo tedy dojít k hydrataci cementových zrn, která zatím nebyla hydratována, ať už z důvodu retence vody v prostorové síti aglomerátů, resp. pomalé difuzi vody skrze hydratační produkty nacházející se na povrchu. Všechny vzorky byly umístěny ve vodě až do doby zkoušení, pomalá difuze vody např. skrze kapiláry, do struktury matrice zkušebního tělesa je vesměs možná.

U náhrady cementu byly dlouhodobé pevnosti velice nízké. Bindzil v 20% náhradě dosáhl prakticky o 20 % nižší pevnosti v tlaku po 180 dnech ve srovnání s L20-N. Velikost vzniklých aglomerátů měla významný vliv na výsledné pevnosti. Velké rozdíly mezi Levasilem a Bindzilem v případě náhrady cementu mohou být rovněž zapříčiněny nižší iontovou silou cementové pasty (až o 20 % cementu méně ve směsi), menší intenzita koagulace částic „stabilnějšího“ Levasilu.

V rámci nově sestavených (experimentálních) záměsí byl testován přídavek KOH (nastala okamžitá koagulace solu). Vzorky s jeho obsahem dosáhly nejnižší pevnosti. Uvedené potvrzuje významný vliv vzniklých aglomerátů na výsledné pevnosti. Hydroxid draselný mohl mít rovněž i negativní účinek na hydrataci cementu (retardace). Dle teoretických poznatků by měl však akcelarovat hydrataci C_3S , resp. by měl retardovat tvorbu ettringitu. Uvedené je odvislé od procentního zastoupení KOH ve směsi.

Jiná situace nastala při přidavku obyčejného vápenného hydrátu, který měl na výsledné pevnosti naopak obdivuhodný vliv, a to jak u náhrady, tak i přidavku koloidního SiO_2 k cementu. Dávka vápenného hydrátu byla volena v množství 1 g Ca(OH)_2 na 1 gram sušiny koloidního SiO_2 . Přídavek Ca(OH)_2 k 20% náhradě cementu (L20-N+CH) zaznamenal pevnost po 28 dnech nižší o 7,6 % ve srovnání s referencí, kdežto L20-N (bez Ca(OH)_2) zaznamenal pokles pevnosti o celých 29,1 %. U vzorků L10-P+CH přídavek Ca(OH)_2 (2,92 % z hmotnosti cementu) způsobil nárůst 28denní pevnosti o 27,5 % (ve srovnání s L10-P bez Ca(OH)_2). Jakou roli sehrává vápenný hydrát ve směsi cementu s náhradou, resp. přidavkem koloidního SiO_2 lze jen odhadovat. Patrné ovšem je, že se podílel na nárůstu jak raných, tak především i dlouhodobějších pevností (28 dnů).

Záporný náboj koloidních částic může být neutralizován kationty Ca^{2+} , K^+ , Na^+ ... přičemž dvojmocné kationty Ca^{2+} jsou vázány ve větší míře a jsou často prvními ionty neutralizujícími záporný náboj. Nicméně při pohledu na negativně nabitý povrch koloidní částice SiO_2 velikosti cca 14 nm lze očekávat, vzhledem k jejich počtu, resp. měrnému povrchu, obrovskou kapacitu protiontů. U vápenného hydrátu je předpoklad okamžité disociace při kontaktu s vodou. Termogravimetrická analýza sice odhalila pokles portlanditu s narůstajícím přidavkem solí SiO_2 , otázkou ovšem zůstává, kolik C-S-H fáze vzniklo a jaké měla vlastnosti (poměr CaO/SiO_2 ...). Z vyhodnocení 1. píku DTG křivky nelze zcela jednoznačně určit množství zastoupené C-S-H fáze v analyzovaném vzorku. Vápenný hydrát mohl vzniklé množství C-S-H, resp. jeho parametry (např. „pojivé vlastnosti“) významně ovlivnit.

Současné praktické použití koloidního SiO_2 spočívá v přidavcích pouze v rámci desetin procenta. Drtivá většina autorů rovněž uvádí, že vyšší přidavky nejsou již efektivní, na otázku proč však neodpovídají, resp. si ji ani nepokládají. Až v posledních letech (2014 až 2015) se objevují vědecké práce indikující ztrátu stability koloidního oxidu křemičitého, hrstka autorů se snaží i identifikovat důvody poklesu vývinu dlouhodobých pevností, leč zatím bez uvedení jednoznačně podložených důvodů. V rámci této diplomové práce jsme ke koloidnímu SiO_2 přistupovali jako k pucolánu, proto byla prvně zvolena náhrada cementu až do hodnoty 20 %. Pomocí přidavku Ca(OH)_2 k 20 % náhradě cementu Levasilem jsme dosáhli v 28 dnech 92,4 % pevnosti reference.

Vyjma přidavku Ca(OH)_2 jsme po všech uvedených zjištěních aplikovali i upravený postup míchání (snaha co nejvíce omezit tvorbu aglomerátu nano- SiO_2), kdy v rámci záměsi L10-P+CH* jsme dosáhli ve 3 dnech o 64,4 % vyšší pevnost než reference (= pevnost vyšší o 30, 7 % než u srovnatelného přidavku bez Ca(OH)_2 a bez inovovaného postupu míchání). Přídavek Ca(OH)_2 navyšoval především dlouhodobější pevnosti, lze tak např. po 28 dnech očekávat ještě vyšší přidanou hodnotu. Při aplikaci nového způsobu přípravy záměsi bylo prvotně zamýšleno dávkovat koloidní SiO_2 rozprachově (pomocí trysky). Dávkování by probíhalo do čerstvé cementové pasty, a to za vysokých otáček míchadla. Bohužel vzhledem k „viskozitě“ solí nešlo uvedené uplatnit, resp. se nepodařilo obstarat vhodnou trysku. Při rozprachovém dávkování lze očekávat ještě lepší výsledky, také lze očekávat lepší výslednou

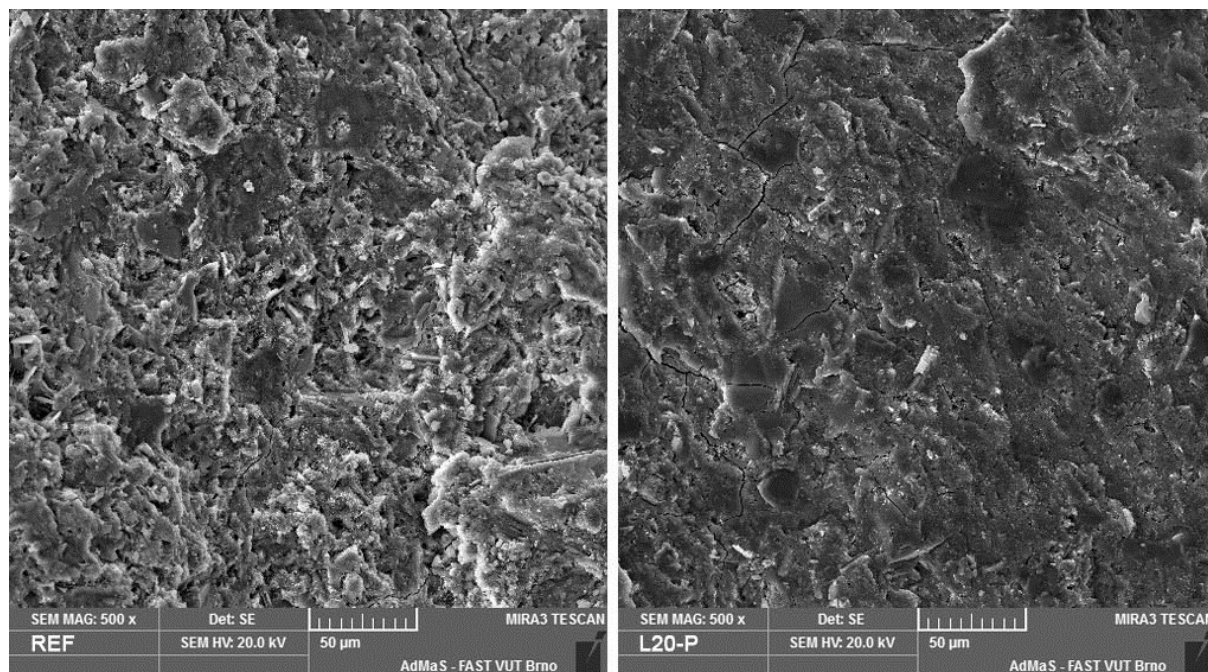
zpracovatelnost směsi. Vzhledem k ověřené kompatibilitě se superplastifikační přísadou větší náhrady, resp. přídavky koloidního SiO_2 nejsou dále překážkou.

16. Rastrovací elektronová mikroskopie – mikrostruktura

K analýze mikrostruktury zatvrdlých zkušebních těles byl použit rastrovací elektronový mikroskop (REM) TESCAN MIRA3 XMU. Sledování mikrostruktury bylo provedeno pouze na vzorcích přídavku k cementu (5 a 20 %), resp. byl analyzován i vzorek referenční. Rovněž byl selektován pouze Levasil (L5-P a L20-P), který se v rámci stanovení pevnostních charakteristik jevil jako efektivnější. Vzorky pro REM byly odebrány ze zkušebního tělesa $20 \times 20 \times 100$ mm ve stáří 180 dnů (vodní uložení). Uvedené snímky nejsou podrobně vyhodnocovány a slouží především k poskytnutí obecné představy o mikrostruktuře zatvrdlé cementové pasty a morfologii hydratačních produktů. K přesnému vyhodnocení mikrostruktury (typu zastoupených fází...) by bylo nutné spojit snímkování REM např. s tzv. EDS analýzou (EDS = energiově disperzní spektrometr) = chemická mikroanalýza provedená na základě detekce charakteristického RTG záření.

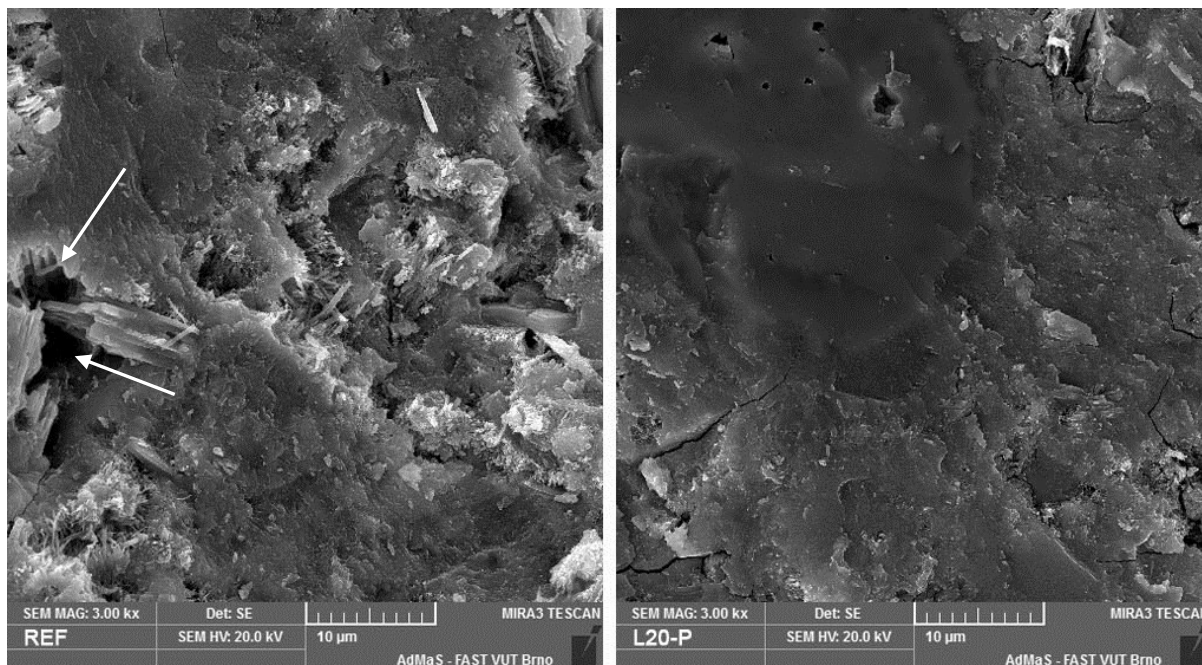
16.1 Výsledky a diskuze

Jako první jsou uvedeny snímky z REM obecně charakterizující mikrostrukturu analyzovaných vzorků. Obr. 23 prezentuje rozdíl mikrostruktury reference a vzorku s 20% přídavkem Levasilu (L20-P). Mikrostruktura vzorku L20-P se jeví výrazně hutnější, u reference je patrná porozita cementové matrice.

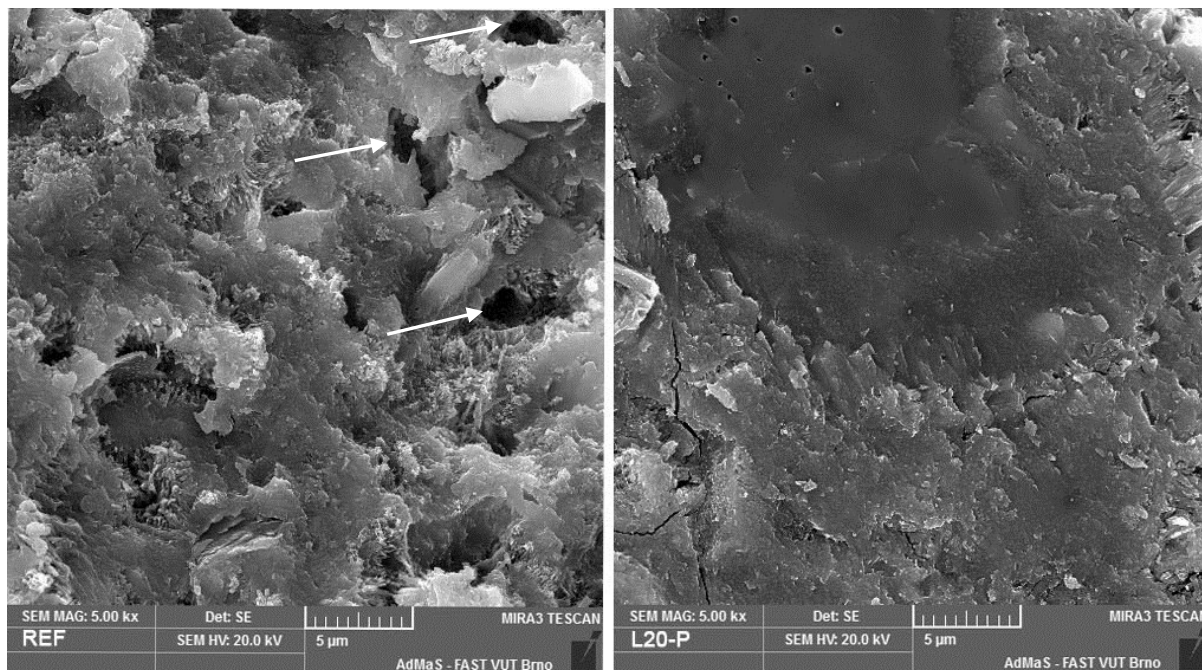


Obr. 23: Snímky z REM (zvětšeno 500×), vlevo snímek REF, vpravo snímek L20-P.

Další snímky jsou uvedeny na obr. 24 a 25. Jedná se o bližší pohled na mikrostrukturu reference a vzorku L20-P. Cementová matrice referenčního vzorku se jeví jako více porézní, rovněž jsou vidět kapilární póry (vyznačeny šipkou). U vzorku L20-P je patrné vyšší zastoupené homogenní C-S-H fáze.

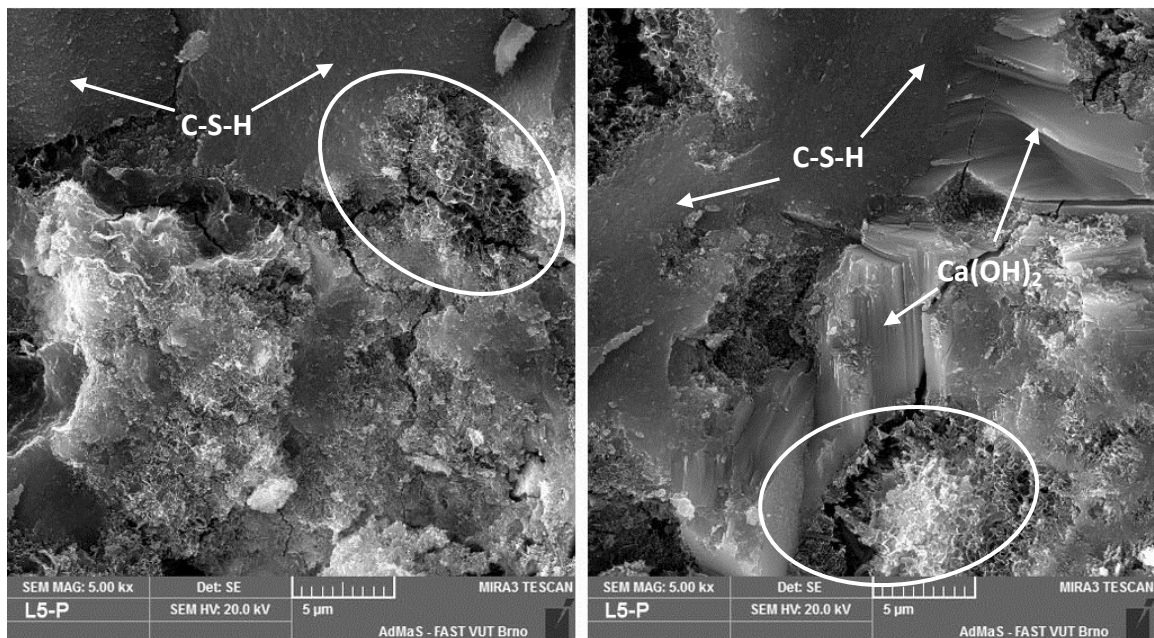


Obr. 24: Snímky z REM (zvětšeno 3000×), vlevo snímek REF, vpravo snímek L20-P.

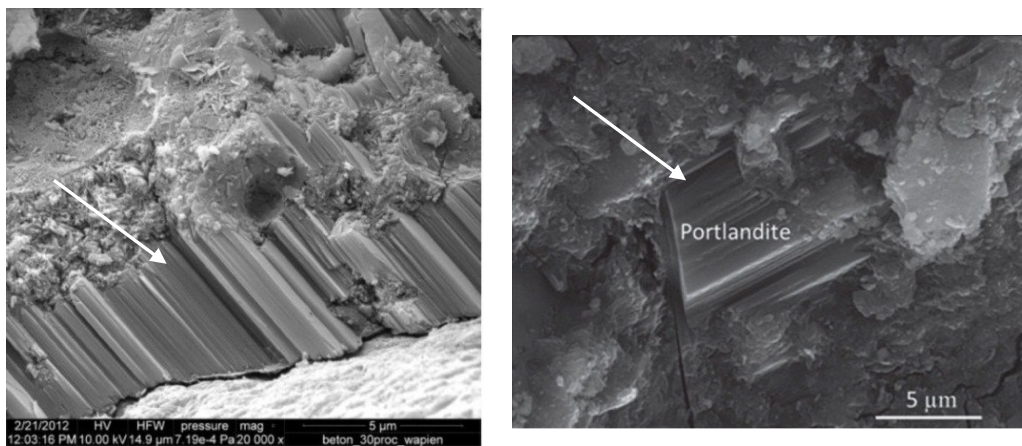


Obr. 25: Snímky z REM (zvětšeno 5000×), vlevo snímek REF, vpravo snímek L20-P.

Obrázek 26 reprezentuje snímky z REM pořízené na vzorku s 5% přídavkem Levasilu (L5-P). Snímkováním mikrostruktury se podařilo pravděpodobně zachytit aglomerát utvořený po ztrátě stability Levasilu při kontaktu s cementem (koagulace), viz zakroužkovaný útvar na obr. 26. Aglomerát je porostlý C-S-H fází. Zjevně nedošlo k reakci s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disociovaným v pórovém roztoku, reakce probíhala tzv. „topochemicky“. U aglomerátů je také patrná přechodová (tranzitní) zóna do navazující mikrostruktury, resp. nedošlo k provázání s přilehlými produkty = slabina. Trhlinky, které lze spatřit na snímcích mohou být zapříčiněny přípravou vzorku pro mikroskopii. Díky trhlinám lze s výhodou potvrdit horší mechanické vlastnosti identifikované tranzitní zóny, neboť trhliny vedou přesně skrze ni. Na obrázku 26 je dále vyobrazena vysoce homogenní C-S-H fáze. Taktéž je zde naznačena i pravděpodobná kumulace portlanditu. K těmto kumulacím může docházet v místech, kde byl dostatek prostoru ke krystalizaci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z pórového roztoku (nedokonale zhuštěná matrice apod.). Pro názornost uvádíme obr. 27, kde kumulaci destiček portlanditu zachytili další autoři.

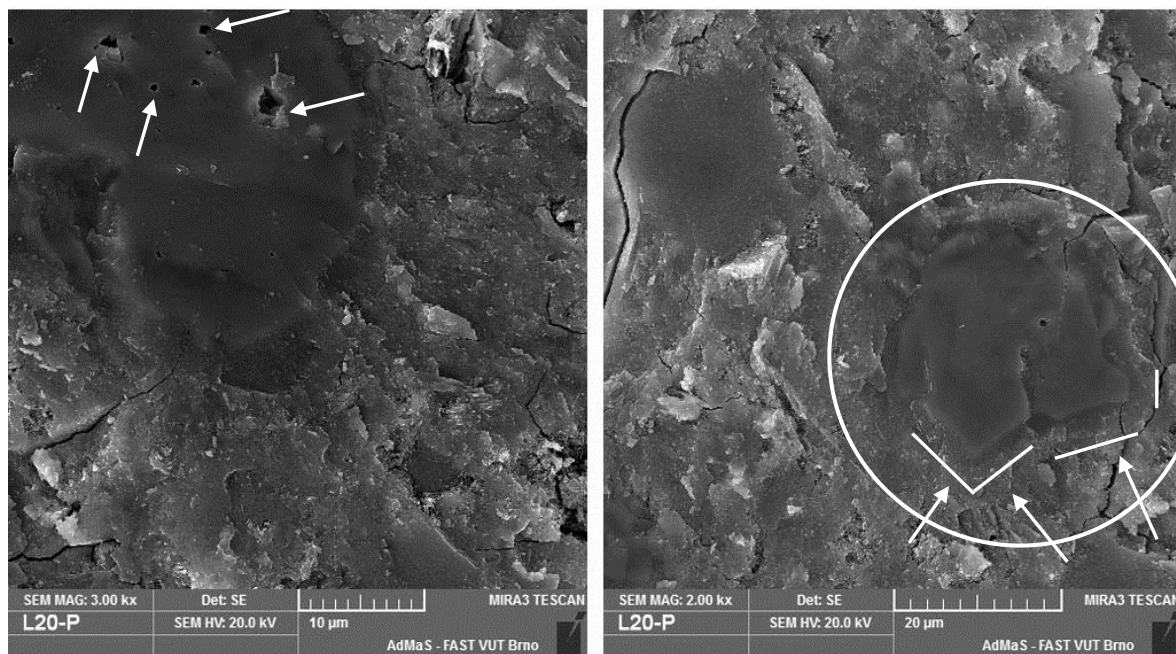


Obr. 26: Snímky z REM (zvětšeno 3000×), oba uvedené snímky L5-P.



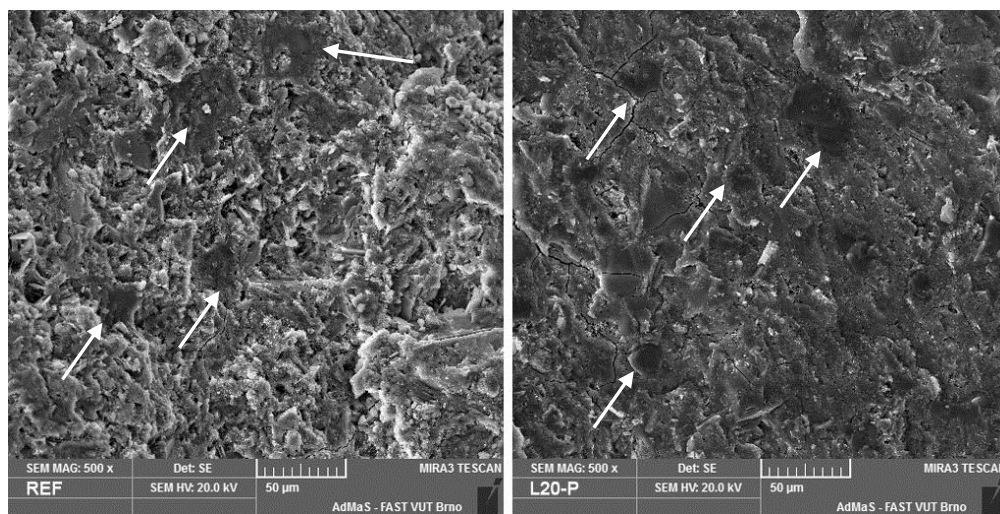
Obr. 27: Kumulace destiček portlanditu tak jak je zachytili autoři [44] a [45].

Na obrázku 28 jsou uvedeny snímky z REM pořízené na vzorku L20-P. Na jednom ze snímků bylo provedeno zakroužkování pravděpodobně většího zrna cementu, které je pokryto velice hutnými hydratačními produkty, které pozvolna přechází do okolní matrice. „Stupeň“ hydratace zrna nelze jednoznačně odhadnout, stále jsou však patrné „ostré hrany“ (obrys cementového zrna), viz zakroužkování na snímku vpravo (obr. 28). Dále jsou patrné póry, viz šipky na snímku vlevo (obr. 28).

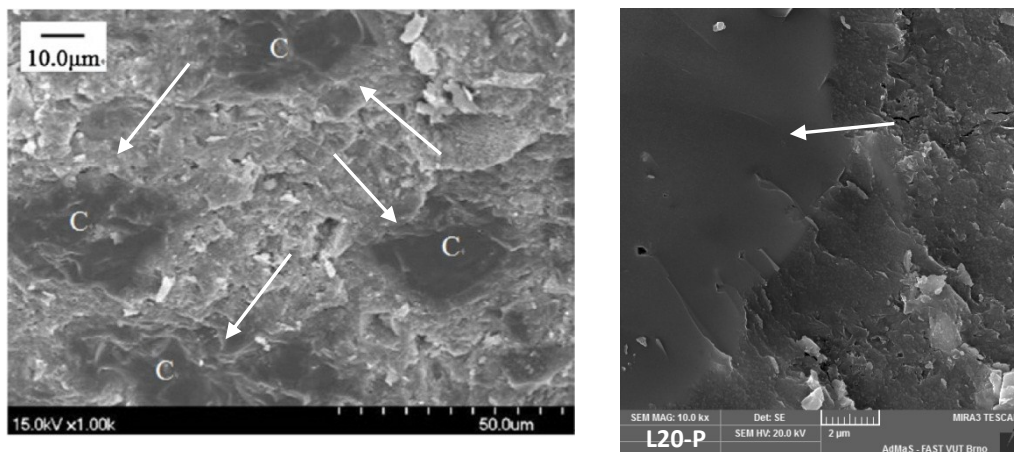


Obr. 28: Snímky z REM, vlevo zvětšeno 3000 \times , vpravo zvětšeno 2000 \times .

Útvary („původní“ zrna cementu) pokryté vysoce hutnými produkty jsou patrné i při menším zvětšení a to i u reference (obr. 29). Na druhou stranu u referenčních vzorků produkty hydratace nacházející se v původním prostoru zrna cementu jsou mnohonásobně poréznější. Rovněž nelze nalézt původní hrany cementového zrna, které tak prakticky úplně hydratovalo. „Zrna cementu“ našel v mikrostruktуре cementové pasty (stáří 180 dnů) i Kong et al. [46], viz šipky na obr. 30 (snímek vlevo) uvedeném na další straně.

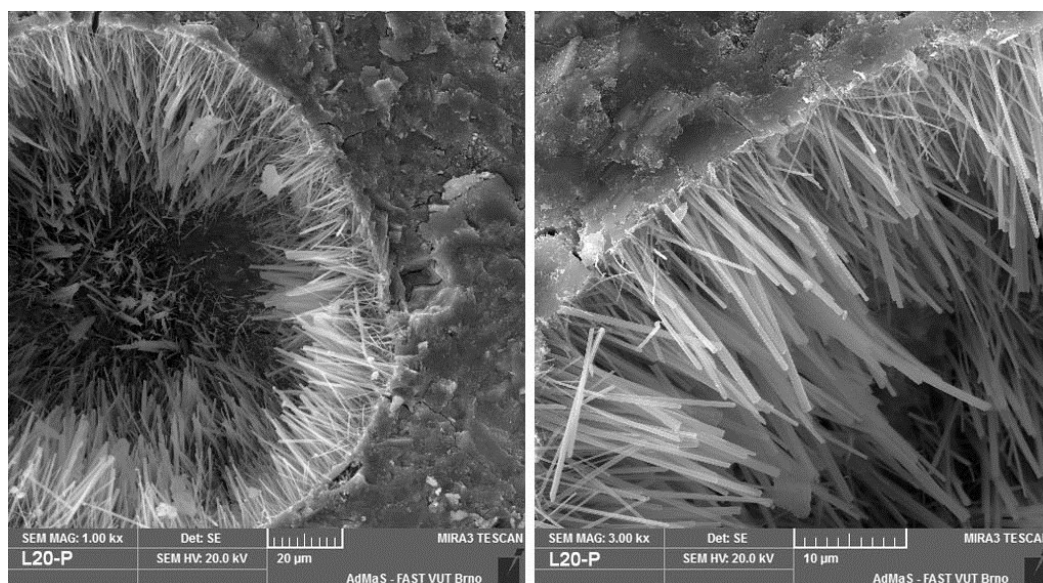


Obr. 29: Snímky z REM, zvětšeno 500 \times .



Obr. 30: Vlevo snímek z REM, který pořídili Kong et al. (zvětšení 3000×) [46]. Vpravo je uveden snímek z REM vzorku L20-P, zvětšení 10 000×, je patrná nepropustná vrstva produktů hydratace utvořena na povrchu „původního“ zrna cementu.

Poslední uvedený snímek elektronové mikroskopie (viz obr. 31) byl pořízen na vzorku L20-P. Je na něm patrný kulovitý vzduchový pór, který je vyplněn jehlicemi ettringitu, po vyschnutí póru není přechod na monosulfát zjevně možný. U vyšších přídavek bylo obtížné při hutnění dostatečně odvdušit připravenou směs, což vedlo právě ke vzniku uvedených kulovitých pórů v matrici.



Obr. 31: Snímky z REM, vlevo zvětšeno 1000×, vpravo zvětšeno 3000×.

Jak bylo uvedeno v samotném úvodu, pro korektní vyhodnocení zastoupených fází by bylo nutné kombinovat REM s „bodovou analýzou“ (EDS apod.). Vzhledem k tomu, že se jedná o první zkušenost autora této diplomové práce s vyhodnocením snímků elektronové mikroskopie, je nutno uvedená tvrzení v této kapitole brát s dostatečnou rezervou. Cílem elektronové mikroskopie bylo především získat obecný pohled na mikrostrukturu zatvrdlé cementové pasty s přídávkem, resp. bez přídávku koloidního oxidu křemičitého.

17. Cementové malty s obsahem koloidního SiO₂

Vzhledem k dosaženým výsledkům v rámci cementových past, bylo přikročeno již pouze k testování přídatku koloidního SiO₂ do cementových malt. Do testovacího programu byl zahrnut (opět s ohledem na předchozí výsledky) pouze Levasil 200N/30.

17.1 Návrh receptur a výroba zkušebních těles

Malty byly připraveny podle harmonizované normy ČSN EN 196-1. Tato norma požaduje dodržení vodního součinitele 0,5. Ze zkušeností přípravy cementových past bylo zřejmé, že např. při přídatku 20 % koloidního SiO₂ nebude možné připravit maltu požadovaných parametrů (zpracovatelnost). S ohledem na tuto skutečnost bylo rozhodnuto, že všechny záměsi budou připraveny s konstantní dávkou vody, která bude nastavena na záměsí s nejvyšším požadavkem záměsové vody (L20-P) tak, aby byla zaručena zpracovatelnost této směsi. Výsledný vodní součinitel byl experimentálně nastaven na hodnotu $w = 0,57$. Voda obsažená v koloidním SiO₂ se zahrnuje do množství záměsové vody. V rámci testovacích záměsí bylo postupně přidáváno 2,5 %, 5 %, 10 % a 20 % koloidního SiO₂ (vztaženo na hmotnost cementu), viz tabulka 12.

Tab. 12: Levasil 200N/30 přídatok do cementové malty, hodnoty v [g].

	REF	L2,5-P	L5-P	L10-P	L20-P
CEM I 42,5 R	450	450	450	450	450
Písek CEN*	1 350	1 350	1 350	1 350	1 350
Levasil 200N/30	0	11,3	22,5	45,0	90,0
Voda ($w = 0,57$)	256,5	248,5	240,6	224,6	192,8

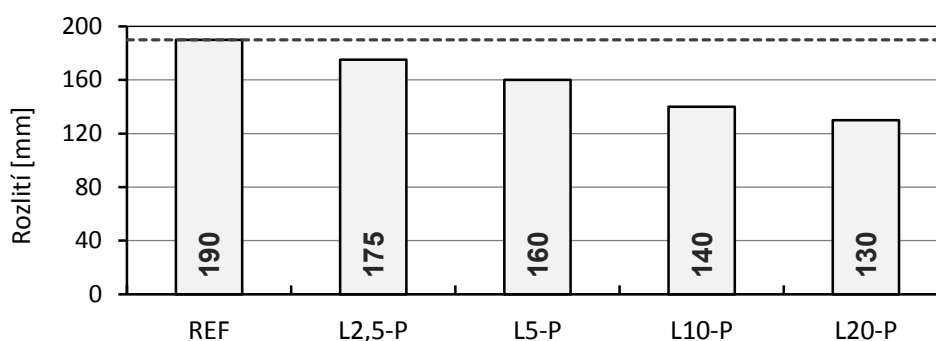
*CEN – normalizovaný písek (ČSN EN 196-1).

Příprava cementových malt probíhala v laboratorním míchacím zařízení. Do nerezové nádoby míchačky bylo nejdříve nadávkováno odvážené množství vody s koloidním SiO₂ (Levasil) následně se nasypal cement a provedlo se zamíchání. Do výsledné cementové pasty byl následně „vmíchán“ normalizovaný písek. Procedura míchání byla nastavena tak, aby všechny připravené malty byly co nejvíce „homogenní“, nebylo tedy vzhledem k rozdílné zpracovatelnosti jednotlivých záměsí možné dodržet normativní postup přípravy čerstvé malty. Připravené malty byly plněny do ocelových forem velikosti 40×40×160 mm. Hlavní snahou při přípravě zkušebních těles bylo, aby výsledné pevnostní charakteristiky byly „obrazem“ použitých složek (množství přídatku, typ koloidního SiO₂) a nikoliv „obrazem“ např. nedokonalého zhutnění (viz výrazné zhoršení zpracovatelnosti s rostoucím přídatkem koloidního SiO₂).

Naplněné formy byly ponechány v laboratoři přikryté HDPE fólií, druhý den se zkušební tělesa vyjmuly z forem a umístily do pytle z HDPE a následně do plastového boxu s těsným poklopem, kde se ponechaly až do doby zkoušení. Stanovení pevnostních charakteristik se provádělo po 7, 28, a 90 dnech. Zkušební těleso bylo nejdříve podrobeno zkoušce pevnosti v tahu tříbodovým ohybem, zlomky se poté odzkoušely na pevnost v tlaku.

17.2 Stanovení konzistence podle ČSN EN 1015-3

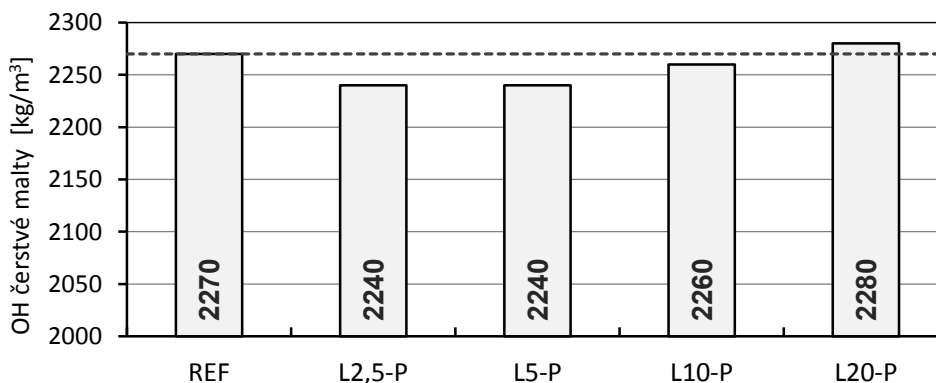
Tento postup byl použit ke stanovení konzistence připravených malt. Bylo postupováno podle harmonizované normy ČSN EN 1015-3 primárně určené ke zkoušení konzistence malt pro zdivo. Deska a vnitřní povrch včetně okraje kovového kužele se očistí vlhkou tkaninou. Kovový kužel je umístěn do středu desky stříšovacího stolku a naplní se maltou ve dvou vrstvách. Každá vrstva se zhutní 10 lehkými údery dusadla. Přebytečná malta se setře. Asi po 15 s se kužel lehce zvedne kolmo vzhůru a malta se na desce stolku rozlije 15 nárazy s konstantní frekvencí jeden zdvih za sekundu. Průměr koláče malty se změří ve dvou na sebe kolmých směrech. Zkouška se provádí na dvou zkušebních vzorcích. Výsledkem je průměrná hodnota rozlití v mm zaokrouhlená na 5 mm. Výsledky stanovení jsou uvedeny v grafu 51.



Graf 51: Konzistence čerstvé malty.

17.3 Objemová hmotnost čerstvé malty

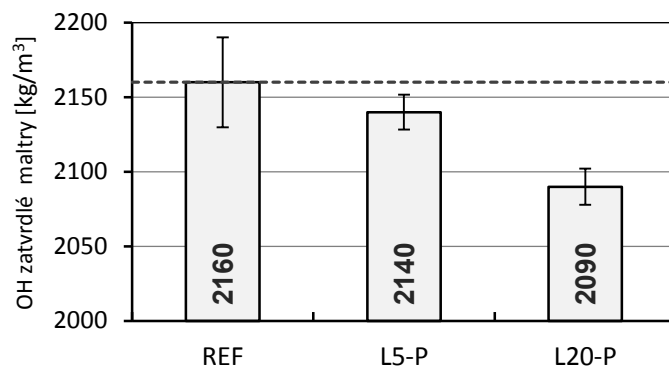
Objemová hmotnost čerstvé malty se stanovila jako poměr hmotnosti malty a jejího objemu. Vzhledem ke značně odlišným zpracovatelnostem jednotlivých záměsí se objemová hmotnost čerstvé malty stanovovala ve stavu maximálního možného zhutnění. Výsledky uvádí graf 52.



Graf 52: Objemová hmotnost čerstvé malty.

17.4 Objemová hmotnost zatvrdlé malty

Při příležitosti výroby zkušebních těles pro zkoušky lomové mechaniky (REF, L5-P, L20-P, sady po 6 kusech) byly stanoveny objemové hmotnosti zatvrdlé malty (uložení v plastovém boxu, resp. HDPE pytlí po dobu 28 dnů). Stanovení se provedlo změřením rozměrů, resp. zvážením zkušebních těles. Každý rozměr zkušebního tělesa byl změřen minimálně 3×. Výsledky jsou uvedeny v grafu 53.

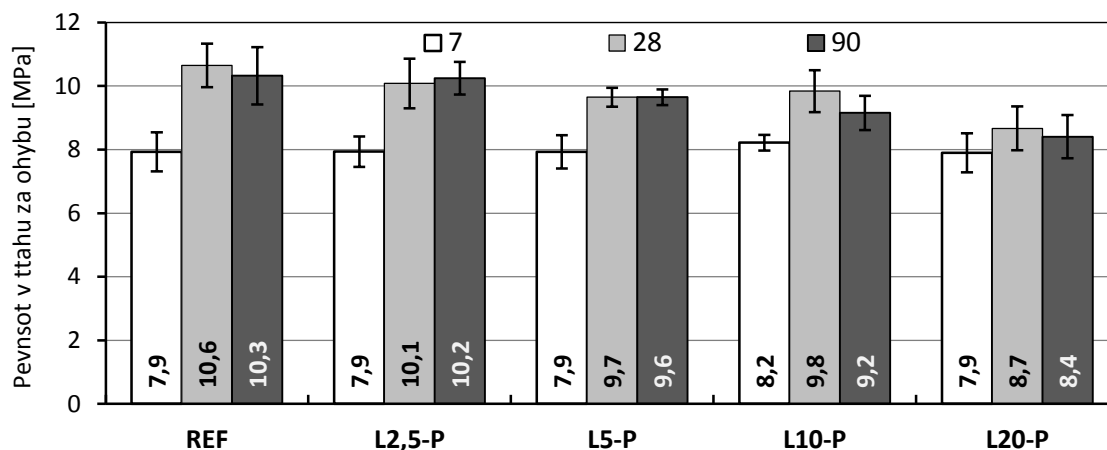


Graf 53: Objemová hmotnost zatvrdlé malty.

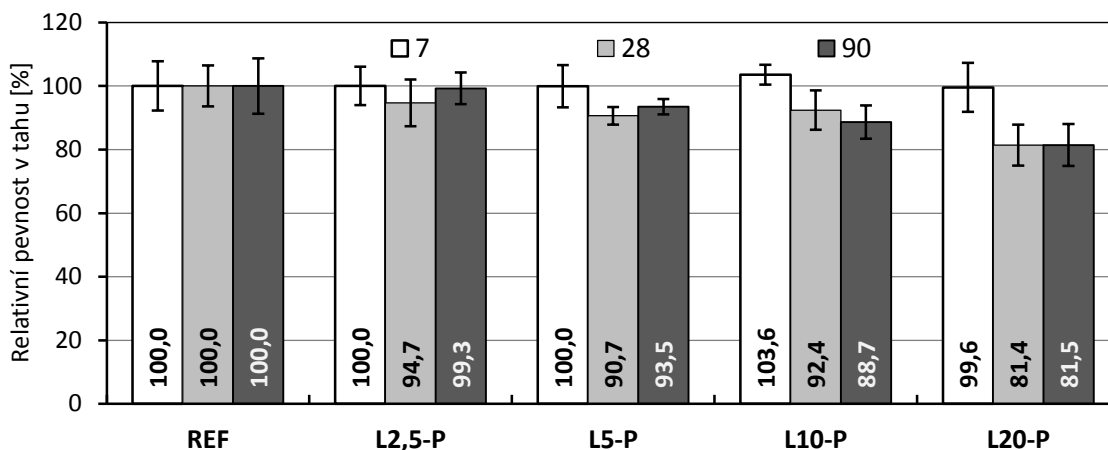
Při přidavku koloidního SiO₂ (hustota Levasilu = 1212 kg/m³, sušina 32 %) došlo k nepatrnému nárůstu „objemu“ malty tedy mj. i ke změně zastoupení jednotlivých složek ve zmíněném objemu (oproti referenci), což se nepatrně projevilo ve výsledných objemových hmotnostech malty v zatvrdlém stavu. Objemová hmotnost byla sledována i u těles vyráběných pro zkoušky pevnostních charakteristik, tj. pevnosti v tlaku, resp. v tahu za ohybu. Zjištění naprosto korelovala s grafem 53, tj. mírně klesající tendence objemové hmotnosti s množstvím přidavku koloidního SiO₂, objemové hmotnosti se v čase výrazně neměnily.

17.5 Pevnost v tahu za ohybu

Výsledky jsou prezentovány v grafu 54, resp. v relativním měřítku (vztaženo k referenci) v grafu 55.



Graf 54: Pevnost v tahu za ohybu, vývoj v čase.



Graf 55: Relativní pevnost v tahu za ohybu, vývoj v čase.

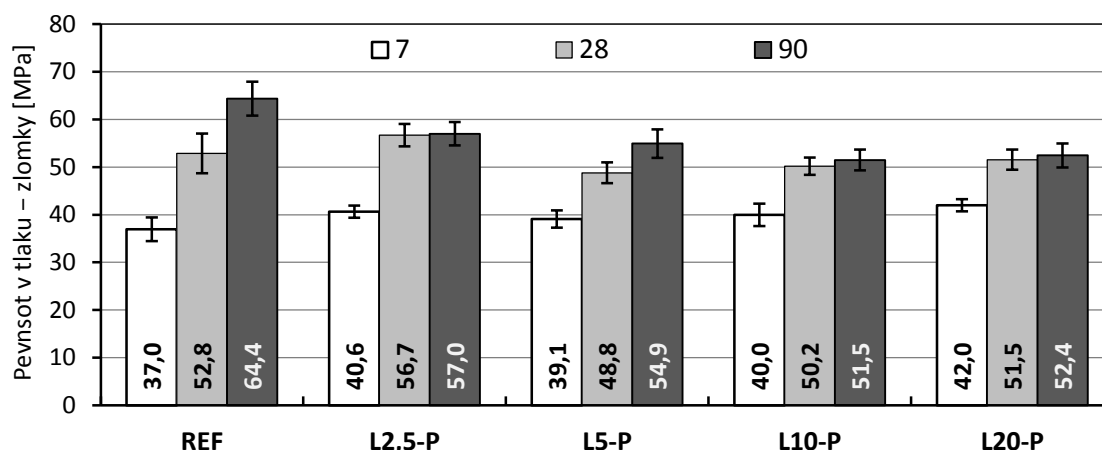
Rozdíly 7denních tahových pevností u jednotlivých zkušebních těles byly minimální. S přihlédnutím k proměnlivosti naměřených hodnot lze říci, že přírůstek koloidního SiO₂ po uplynutí 7 dnů neovlivnil pevnost v tahu za ohybu (nárůst/pokles). Jiný trend lze zaznamenat v pozdějším stádiu zrání zkušebních těles, kdy s rostoucím přírůstkem pevnosti v tahu za ohybu jsou ve srovnání s referencí nižší. Nejnižší hodnoty tahové pevnosti zaznamenaly vzorky s 20% přírůstkem koloidního SiO₂ (L20-P). Nutno podotknout, že přírůstkem solu SiO₂ dochází ke změně zastoupení (k poklesu) obsahu normalizovaného písku ve směsi, viz mírný pokles objemové hmotnosti. Pro dosažení dostatečné relevantnosti výsledku by bylo potřeba „úměrně“ navýšit dávku normalizovaného písku s rostoucím přírůstkem koloidního SiO₂ (např. pomocí rovnic absolutních objemů apod.).

Pevnost v tahu za ohybu závisí zejména na pevnosti zatvrdlého cementového tmele a jeho soudržnosti se zrny kameniva. Neméně důležitým aspektem je postup stanovení. V našem případě byla pevnost v tahu za ohybu stanovena tříbodovým zatěžováním. Průběh ohybového momentu předem určuje, že k porušení dojde právě v polovině rozpětí trámce, nikoliv v nejslabším místě. Dalším neduhem je zhoršující zpracovatelnost čerstvé malty s rostoucím přírůstkem solu SiO₂, jejichž důsledkem je nedokonalé odvzdušnění malty při hutnění = vznik vzduchových pórů ve struktuře zkušebního tělesa, které byly rovněž při vizuální kontrole identifikovány (především u těles L20-P). Jejich negativní vliv na pevnost (tlaková, tahová) je nepopíratelný a viditelně se projeví zjevně až po „útlumu“ růstu pevností vzorků s přírůstkem koloidního SiO₂ (viz dříve uvedená fakta u cementových past).

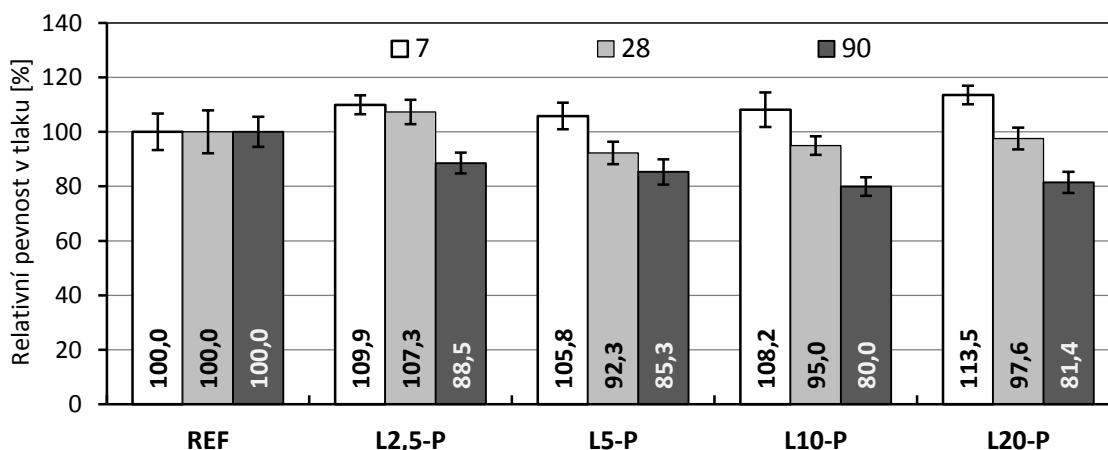
17.6 Pevnost v tlaku

Výsledky jsou prezentovány v grafu 56, resp. v relativním měřítku (vztaženo k referenci) v grafu 57. Po 7 dnech všechny vzorky přírůstkem zaznamenaly vyšší nárůst pevnosti než reference. Nejeefektivnějších výsledků (s ohledem na přírůstek pouze 2,5 %) dosáhl vzorek L2,5-P. V následujících sledovaných obdobích, tj. 28 a 90 dnů, byl opět zaznamenán pokles růstu pevností zkušebních těles s přírůstkem koloidního SiO₂. Menší výjimkou byly vzorky L2,5-P, které po 28 dnech zaznamenaly vyšší pevnosti v tlaku, konkrétně o 7,2 % (proti referenci). U 90denních pevností byla však pevnost v tlaku vzorků s přírůstkem koloidního

SiO₂ výrazně nižší než u reference. Při pohledu na pevnosti dosažené u cementových past se stejným přídatkem, resp. dobou zrání, lze zjistit, že pokles růstu dlouhodobých pevností u cementové malty byl ještě citelnější. Pevnost v tlaku cementové malty je prakticky obrazem pevnosti zatvrdlého cementového tmele a použitého kameniva. Velice důležitou roli sehrává soudržnost cementového kamene a kameniva. Právě zmíněná „soudržnost“ mohla sehrát důležitou roli. Pakliže opravdu dochází po uplynutí určitého času k útlumu hydratace cementu (ve srovnání s referencí), nemůže být tranzitní zóna cementový kámen/kamenivo vyvinuta do takové úrovně, jako u referenčních vzorků. Tento jev nemohl být v rámci cementových past zachycen. Zkušební tělesa malt nebyla v průběhu zrání uložena ve vodě, což přináší do hodnocení výsledků další neznámou.



Graf 56: Pevnost v tlaku, vývoj v čase.



Graf 57: Relativní pevnost v tlaku, vývoj v čase.

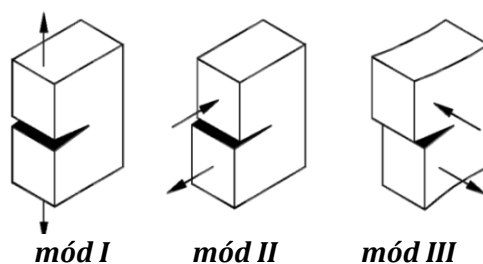
18. Lomová mechanika

Následující kapitola byla vytvořena ve spolupráci s panem prof. Ing. Zbyňkem Keršnerem, CSc. (Ústav stavební mechaniky FAST VUT v Brně), který mj. provedl vyhodnocení prováděných zkoušek a zároveň poskytl autorovy této diplomové práce podrobnou teoretickou průpravu z dané problematiky. Velký dík patří i doc. Ing. Pavlu

Schmidovi, Ph.D. (Ústav stavebního zkušebnictví FAST VUT v Brně), který provedl potřebné mechanické zkoušky.

18.1 Metodika a příprava vzorků

Prostý i vyztužený beton obsahuje ještě před jeho mechanickým zatížením množství nejruznějších defektů: póry, mezery, smršťovací trhliny apod. Zmíněné defekty, především pak trhlinky/mikrotrhliny, mohou pod vnějším zatížením růst, spojovat se s existujícími či nově vytvořenými mikrotrhlinami až do magistrálních trhlin, které mohou způsobit vážné porušení konstrukce. Návrh takových konstrukcí je dnes založen na teorii pružnosti a plasticity, nebere tedy např. ohled na vznik rozsáhlé zóny trhlin. Lomová mechanika zahrnuje široký rámec aplikované mechaniky nezbytné pro popis chování konstrukcí či konstrukčních prvků s trhlinami. Průkopníkem byl Griffith (20 léta 19. století), který prováděl pokusy na skle. Následovala aplikace lomové mechaniky na kovy a další materiály. Od 60. let se začínají objevovat práce zkoumající lomovou mechaniku betonu, dodnes není např. známo, zdali dochází u betonu k „únavě“ (jako např. u kovů). Podle orientace působícího zatížení vůči trhlince v tělese rozeznáváme tři základní módy namáhání (viz obr. 32). Mód I = tahový (rozevírání), mód II = rovinný smykový, mód III = antirovinný smykový (střih). Vůči zkoušce mód I je materiál nejméně odolný, vyhoví-li této zkoušce, pak vyhovuje i ostatním módům, při kterých většinou dosáhne lepších výsledků [47].



Obr. 32: Základní módy namáhání [48].

Zkušební tělesa pro určování lomově-mechanických vlastností, připravené malty ve stáří 29 dnů, se podrobila zatěžovací zkoušce tříbodovým ohybem (mód I). Vzorky byly před zkouškou ve středu rozpětí opatřeny centrálním zářezem (v oblasti „tažených vláken“) pomocí diamantové okružní pily. Zatěžování zkušebních vzorků probíhalo spojitě za konstantního přírůstku průhybu uprostřed rozpětí („zatěžování vnuceným posunem“), kvazistatická zkouška (bez vzniku kmitání). Výsledkem měření je diagram „zatížení-posun“ (zatížení-průhyb...) označovaný jako „l-d diagram“ („load-displacement“). Zlomky zkušebních těles byly následně použity pro stanovení pevnosti v tlaku. Při samotné zkoušce tříbodovým ohybem jsou konce zkušební tělesa prakticky nenamáhány, „působící síla“ se koncentruje do šíření trhliny v tzv. lomové procesní zóně.

K vyhodnocení l-d diagramů z lomových zkoušek vzorků byla použita upravená metoda efektivního prodloužení trhliny, která umožňuje získat vedle „odhadu“ modulu pružnosti z prakticky lineární větve l-d diagramu také řadu veličin, které kvantifikují různým

způsobem odolnost proti šíření trhliny: efektivní lomovou houževnatost, lomovou práci, resp. efektivní lomovou energii.

18.2 Lomově mechanické vlastnosti

1) Efektivní lomová houževnatost – K_{Ic}^{ef}

Zohledňuje křehkost betonu vzhledem k rozsahu nelinearity diagramu „zatížení-posun“ před dosažením vrcholu (maxima) zatížení. Vyjádření se provádí v jednotkách [$MPa \cdot \sqrt{m}$]. Prof. Keršner tuto jednotku vysvětluje následovně: představme si masivní konstrukci z betonu s efektivní lomovou houževnatostí $0,66 MPa \cdot \sqrt{m}$, např. stěnu přehradní hráze, ve které by se nacházela 1 metr dlouhá trhlina, tehdy by stačilo napětí pouze 0,66 MPa, aby se trhlina šířila již „nestabilně“. Efektivní lomová houževnatost ve své podstatě charakterizuje křehkost materiálu. Čím bude její hodnota menší, tím bude materiál křehčí a naopak čím větší hodnota, tím bude materiál houževnatější (hodnotící škála křehký/houževnatý). Běžné hodnoty: beton = $1-1,4 MPa \cdot \sqrt{m}$, cementová pasta = $0,3 MPa \cdot \sqrt{m}$.

2) Specifická lomová energie, lomová práce

Specifická lomová energie kvantifikuje křehkost betonu – jako jediná z uvedených lomových parametrů včetně sestupné větve l-d diagramu (tzn. hodnotí „celý diagram“, až do přelomení tělesa). Jakmile nastane „lom“, začne se šířit hlavní (magistrální) trhlina až je těleso prolomeno. Následně je možné integrovat plochu („pod křivkou záznamu“) v diagramu „zatížení-posun“, tím obdržíme lomovou práci W_F . Lomovou prací rozumíme přetvárnou práci, kterou je třeba vykonat, aby byl materiál (konstrukční prvek) zcela porušen (= rozlomení zkušebního tělesa). Pokud lomovou práci vydělíme vzdorující plochou („ligament“, plocha nad zářezem), tak získáme veličinu „specifická lomová energie“ – G_F („Griffith fracture“). Pro beton C20/25, $K_{Ic} = 1,4 MPa \cdot \sqrt{m}$, je hodnota G_F cca $100 J/m^2$.

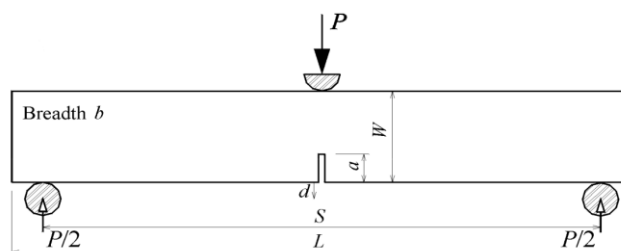
$$G_F = \frac{W_F}{A_{ligamet}} \quad [J \cdot m^{-2}]$$

3) Statický modul pružnosti – E [GPa]

S výhodou se stanoví z lineární větve diagramu „zatížení-posun“, kdy je deformace přímo úměrná napětí (Hookův zákon). Modul pružnosti ve své podstatě rozděluje materiály na měkké, resp. tuhé.

18.3 Výsledky a diskuze

Zkušební tělesa byla připravena podle receptur, resp. postupy uvedenými v kapitole 9. Vyrobená zkušební tělesa byla umístěna do HDPE pytle, který se vložil do plastového boxu opatřeného těsným víkem. Testům bylo podrobena celkem devět zkušebních těles (sady po třech kusech), L5-P, L20-P a vzorky referenční (REF). Obr. 33 uvádí konfiguraci zkoušky. Tabulka 13 uvádí základní parametry testovaných těles (hloubka, resp. šířka zářezu, objemová hmotnost, pevnost v tlaku zlomků), dále uvádíme i graf 58 porovnávající pevnost v tlaku zlomků.

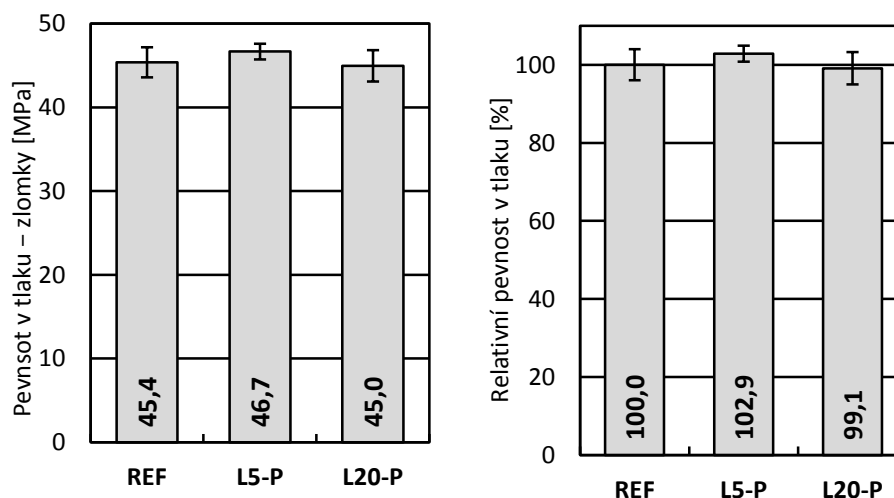


Obr. 33: Zkušební konfigurace [48].

Tab. 13: Základní parametry zkušebních těles.

Ozn.	Hloubka zářezu a_0 [mm]	Šířka zářezu a_s [mm]	Objemová hmotnost [kg/m ³]	Pevnost* v tlaku [MPa]
REF	13,33	0,90	2150	47,44
REF	13,16	0,90	2140	44,54
REF	13,79	0,90	2130	44,14
L5-P	13,78	0,90	2130	46,21
L5-P	13,91	0,90	2130	47,75
L5-P	13,94	0,90	2100	46,08
L20-P	13,24	0,90	2090	46,30
L20-P	13,96	0,90	2060	42,83
L20-P	13,91	0,90	2090	45,78

*Uvedená hodnota stanovena jako průměr pevnosti v tlaku dvou zlomků.

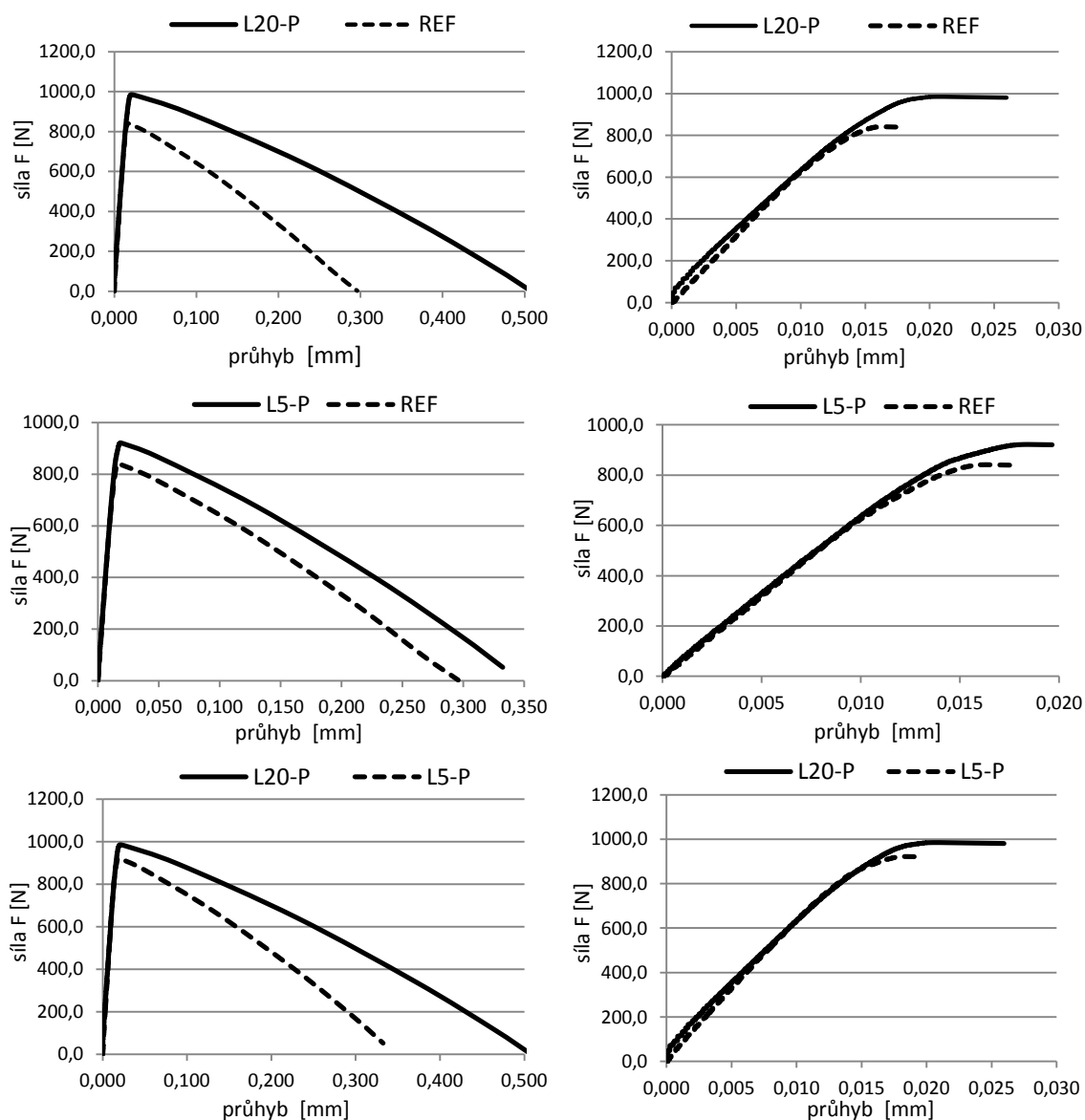


Graf 58: Pevnost v tlaku zlomků.

Diagramy zatížení-posun („l-d diagram“)

Jednotlivé diagramy jsou vyobrazeny v rámci grafu 59. V pravé části grafu je vždy detail lineární větve, ze které se mj. stanovil statický modul pružnosti. Pro představu např. křivka l-d diagramu u vzorku L20-P byla sestrojena z výstupu měření, které obsahovalo 1918 hodnot. Samotná zkouška trvá kolem cca 10 minut (pro 1 ks trámce). V případě např. kompozitů s výztužnými ocelovými vlákny zkouška zabere i dvojnásobek uvedeného času. Výsledný průběh l-d diagramu je typický pro testovaný jemnozrnný kompozit (malta), v případě betonu (max. zrno např. 16 mm) by byl odlišný především v oblasti sestupné

větve, resp. v oblasti nelinearity („zaoblení“) před dosažením mezního zatížení. V lineární větvi lze očekávat značnou podobnost, neboť naše testovaná malta dosáhla velice obstojných hodnot statického modulu pružnosti.

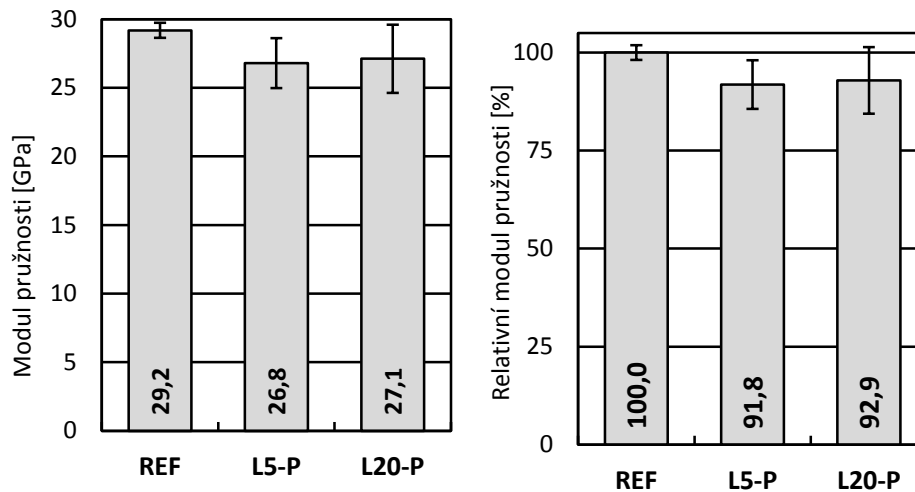


Graf 59: Průběh zaznamenaných l-d diagramů.

18.3.1 Statický modul pružnosti

Všechna testovaná zkušební tělesa zatvrdlých malt dosáhla obstojných hodnot statického modulu pružnosti (podobný běžně používaným betonů). Konkrétně: REF = 29,2 GPa, L5-P = 28,8 GPa, L20-P = 27,1 GPa, viz graf 60. Vzhledem k proměnlivostem hodnot (viz vyobrazené chybové úsečky v grafech) lze předpokládat, že přidavek nano-SiO₂ prakticky neovlivnil hodnotu statického modulu pružnosti, popř. došlo pouze k malému „změkčení“ zatvrdlé malty. Vyšší proměnlivost naměřených hodnot byla zaznamenána především u zkušebních těles s přidavkem koloidního SiO₂. Je potřeba poznamenat, že přidavek koloidního SiO₂

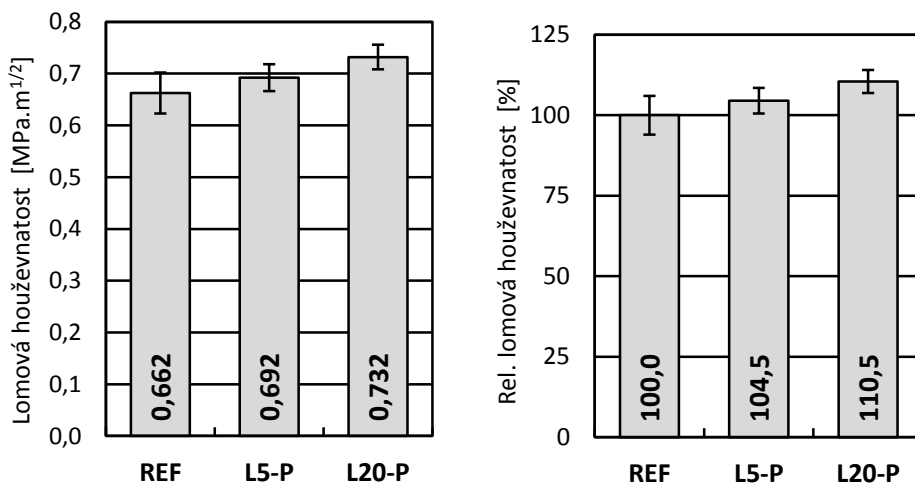
způsobí evidentní pokles „zastoupení“ plniva (odlišný poměr „pojivo“ / plnivo), což ostatně dokládají i objemové hmotnosti zkušebních těles. Tento fakt může mít jednoznačný vliv na pokles modulu pružnosti, který je i mj. funkcí použitého kameniva (jeho množství, typ apod.).



Graf 60: Statický modul pružnosti.

18.3.2 Efektivní lomová houževnatost

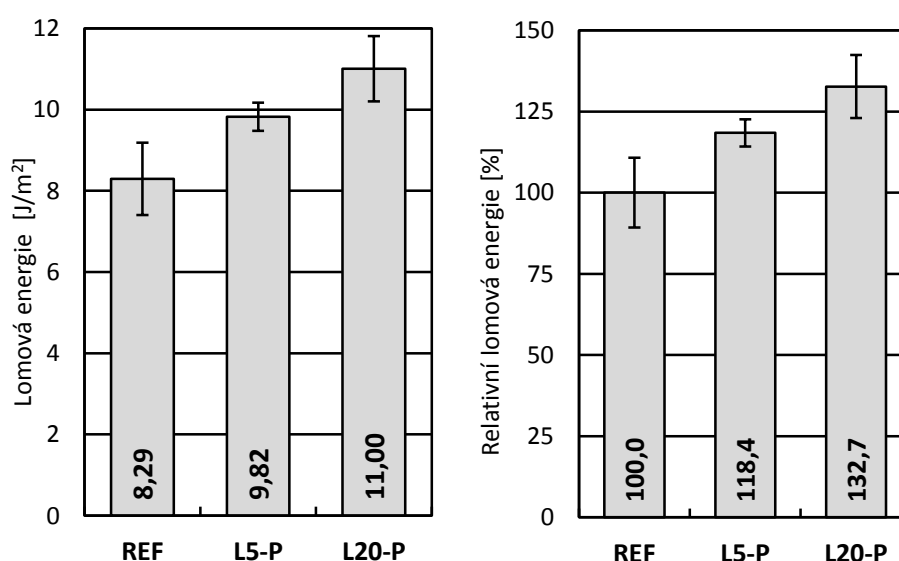
S rostoucím přídatkem koloidního SiO_2 rostla i velikost hodnoty lomové houževnatosti. Konkrétně dosažené hodnoty: REF = 0,662, L5-P = 0,692 a L20-P = 0,732 $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$. V relativním měřítku přídatek 5 % (L5-P), resp. přídatek 20 % (L20-P) zvýšil lomovou houževnatost o 4,5, resp. 10,5 %. Uvedené hodnoty jsou rovněž vyobrazeny v grafu č. 61. Přídatky nano- SiO_2 vedly ke zhouževnatění materiálu (zatvrdlé cementové malty). Ve srovnání s běžným betonem je malta násobně křehčí (beton cca 1–1,4 $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$), naopak vůči cementové pastě je malta zase násobně houževnatější (cementová pasta cca 0,3 $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$). Lomová houževnatost popisuje (kvantifikuje) jevy (procesy) v lomové procesní zóně (nad zářezem), mikropraskání, vychylování trhlinek, přemostování trhlin, resp. zachycování trhlin (zrnem kameniva, vzduchové póry apod.). Popisuje stav, kdy zatím není vizuálně viditelná žádná trhлина, ta se odehraje později.



Graf 61: Efektivní lomová houževnatost.

18.3.3 Specifická lomová energie

Ve srovnání s referenčním vzorkem znamenal přídavek koloidního SiO₂ vcelku významný nárůst hodnoty lomové energie. Číselně: REF = 8,29 J/m², L5-P = 9,82 J/m² a L20-P = 11,00 J/m². V relativním měřítku přídavek 5 % (L5-P), resp. přídavek 20 % (L20-P) zaznamenal přírůstek lomové energie 18,4, resp. 32,7 %, hodnoty jsou vyobrazeny v grafu 62. Přídavkem nano-SiO₂ jsme výrazně zvýšili houževnatost připraveného kompozitu. Bylo nutné vykonat větší lomovou práci W_F , tj. přetvárnou práci, kterou je třeba učinit, aby byl materiál (konstrukční prvek) zcela porušen (= rozlomení zkušebního tělesa). Ve srovnání s betonem např. C20/25, K_{Ic} cca 1,4 MPa·√m, G_F cca 100 J/m², jsou hodnoty dosažené u cementových malt velmi nízké, ačkoliv moduly pružnosti byly obdobné. Je patrné, že důležitou roli sehrává velikost použitého kameniva.



Graf 62: Specifická lomová energie.

V rámci stanovení vybraných lomově mechanických vlastností jsme došli k zajímavému závěru. Pevnost v tlaku připravených malt s přídavkem nano-SiO₂ byla velice podobná referenční maltě (pevnosti stanoveny po 29 dnech), ba naopak u přídavku 20 % nano-SiO₂ i mírně poklesla. U výsledných lomově mechanických vlastností byla situace diametrálně odlišná. V případě lomové energie například 20% přídavek Levasilu do cementové malty zapříčinil nárůst o nezanedbatelných 32,7 %. Stejnou tendenci vykázal i násobně nižší přídavek v podobě 5 % koloidního SiO₂, a to nárůst lomové energie o 18,4 %. Nezapomínejme, že obsah sušiny v koloidním SiO₂ (Levasil) byl laboratorní zkouškou ověřen na hodnotu 32,0 %, tedy v případě malty L5-P se přidalo „pouze“ 1,6 % nanočástic SiO₂.

Lomová energie, resp. lomová houževnatost jsou parametry kvantifikující množství mikrotrhlin a procesů zúčastněných při lomu. Tyto veličiny ve své podstatě podkládají úvahy o trvanlivosti materiálu. Trhliny v cementových kompozitech vznikají vždy, ať už jsou způsobeny vlastnostmi samotného materiálu (smrštění: vlhkostní, autogenní, hydratační, karbonatační...), tak působením zatížení (vyztužený beton – např. vznik trhlin v tahové

oblasti konstrukčního prvku) apod. Naopak parametr pevnost s „trvanlivostí“ nelze spojovat, ačkoliv je v praxi v případě cementových kompozitů nejčastěji uváděnou hodnotou. Na „pevnost“ jsme upnutí především z důvodu jejího velice snadného stanovení.

Beton je ve své podstatě velice málo houževnatý, respektive je křehký. Uvedená vlastnost narůstá s jeho rostoucí pevností. Moderní vysokopevnostní beton je schopen odolávat působení značných sil. Pokud však dojde k překročení meze pevnosti (a to i lokálně) může dojít k nečekanému zřícení konstrukce, a to bez předchozího varování, tj bez plastické deformace předcházející zřícení.

Aplikováním lomové mechaniky jsme učinili velice zajímavá zjištění, a to vzhledem k případnému budoucímu použití testovaného koloidního SiO_2 v konstrukčních betonech. Rostoucí přídavek koloidního SiO_2 úměrně eliminoval křehkost testovaného cementového kompozitu, resp. způsobil výrazný nárůst houževnatosti (hodnoceno parametrem lomová energie), a to při zachování prakticky stejné pevnosti (= hodnota pro výpočet mezního stavu únosnosti při návrhu konstrukce), resp. modulu pružnosti (= hodnota pro výpočet mezního stavu použitelnosti). Výsledná konstrukce by byla jednoznačně spolehlivější (viz nárůst parametru lomová práce). Laicky řečeno např. při překročení meze pevnosti by konstrukce „varovala“ před pádem (pomalejší nárůst přetvoření), tzn. nedošlo by k okamžitému zřícení. Pokud ještě přičteme zlepšení trvanlivosti (viz např. přístup CO_2 a vlhkosti skrze trhlinu k betonářské výztuži apod.) je aplikace koloidního SiO_2 do cementového kompozitu spojena se značnou přidanou hodnotou výsledných vlastností.

19. DISKUZE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR

Předložená diplomová práce byla členěna do tří základních etap. První etapa zahrnovala kompletní teoretickou část práce, navazující experimentální část byla zpracována v rámci II., resp. III. etapy.

Cílem teoretické části, tedy I. etapy, bylo uvést postupy výroby a výsledné vlastnosti koloidního oxidu křemičitého na bázi vodního skla, a dále zpracovat rešerši z oblasti aplikace koloidního SiO_2 v cementových kompozitech. V úvodu etapy byla věnována pozornost oxidu křemičitému, jeho výskytu, chemickým vlastnostem. V rámci problematiky výroby koloidních SiO_2 byla nejdříve charakterizována primární výrobní surovina, tj. vodní sklo. Rovněž byly definovány syntetické amorfní oxidy křemičité. Jsou uvedeny teoretické podklady k disperzím koloidních částic, jejich vlastnostem a stabilitě. Poslední kapitolou uvedenou v I. etapě byla literární rešerše z oblasti aplikace koloidního SiO_2 , která byla mj. zaměřena na cementové kompozity. Je uveden nespočet experimentálních výsledků řady vědeckých autorů. Této kapitole byla věnována značná péče a rovněž byla několikrát doplňována na základě nově zjištěných faktů v experimentální části této práce.

V experimentální části bylo cílem ověřit možnost aplikace koloidního SiO_2 v cementových kompozitech. Ke koloidnímu SiO_2 bylo v počátku přistupováno především jako k pucolánu, se snahou částečně nahradit cement. Po prvotních výsledcích bylo naše snažení přehodnoceno a náš přístup směřoval rovněž k „nanovlastnostem“ testovaných solí SiO_2 . Experimentální část zahrnovala poslední dvě etapy diplomové práce. Ve II. etapě byly charakterizovány vstupní suroviny. Do testování byly zahrnuty dva koloidní oxidy křemičité, jmenovitě Levasil 200N/30 stabilizovaný amoniakem a Bindzil 1430 MSLV stabilizovaný NaOH. Stěžejní částí II. etapy se stalo studium průběhu reakce mezi koloidním oxidem křemičitým a portlandským cementem za použití izotermické kalorimetrie a termické analýzy. Kinetika hydratace cementu v přítomnosti koloidního SiO_2 byla sledována prostřednictvím vývinu reakčního tepla po dobu 50 hodin.

Studium kinetiky hydratace odhalilo, že přidavek nano- SiO_2 k cementu má vliv na jeho hydrataci, a to především na hydrataci alitu C_3S , což ostatně potvrdili i ostatní autoři. Při našich pokusech se ukázalo, že se stoupajícím množstvím koloidního SiO_2 se zvyšuje vývin hydratačního tepla prvního maxima, zkracuje se mrtvá doba hydratace. Druhý vrchol na kalorimetrických křivkách byl v případě přídatku nano- SiO_2 dosažen dříve. Při porovnání tepelných toků druhého vrcholu nebyly dosažené rozdíly mezi testovanými vzorky tak markantní. Např. 20% přidavek Bindzilu zaznamenal ve 2. vrcholu tepelný tok o 18 % vyšší než reference. V rámci mrtvé doby však stejný přidavek zaznamenal tepelný tok vyšší až o 986 %. Z uvedeného vyplývá, že největší vliv na hydrataci cementu má nano- SiO_2 od kontaktu s vodou až do konce „mrtvé doby“. Na základě podrobného vyhodnocení předindukční fáze hydratace se došlo k závěru, že vyšší přídatky koloidního SiO_2 pravděpodobně ovlivňují i hydrataci C_3A , resp. tvorbu ettringitu (např. snížení koncentrace SO_4^{2-} apod). Poslední aplikovanou laboratorní metodou ve II. etapě se stala termická analýza. Hlavním hodnotícím parametrem byl obsah portlanditu. Z výsledků analýzy je

bezesporu patrné, že s rostoucím přídatkem koloidního SiO_2 procentní zastoupení portlanditu v zatvrdlé cementové pastě klesá. Zajímavé zjištění bylo učiněno u obsahu karbonátů, kde byla zaznamenána stejná tendence jako u portlanditu. Uvedené může být způsobeno např. hutnější strukturou v případě aplikování nano- SiO_2 = obtížnější přístup molekul CO_2 , H_2O . Obsah $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v cementových kompozitech je v určitém pohledu slabinou, a to především z hlediska trvanlivosti. V případě vyztuženého betonu je naopak přítomnost $\text{Ca}(\text{OH})_2$ velice důležitá, neboť udržuje pH na takové hodnotě, které zamezuje korozi výztuže. S rostoucím přídatkem nano- SiO_2 sice klesá obsah $\text{Ca}(\text{OH})_2$, rovněž ovšem dochází ke kompenzaci obsahu CaCO_3 , resp. samotné karbonatace, která patří mezi nejčastější příčiny koroze výztuže v betonu.

Završení diplomové práce nastává ve III. etapě, která je co do obsahu provedených zkoušek, resp. získaných experimentálních údajů nejobsáhlejší. Hlavním cílem bylo ověřit mechanické vlastnosti zkušebních těles vyrobených z cementových past, resp. malt s obsahem koloidního SiO_2 . V rámci jednotlivých testovacích programů byly provedeny mechanické zkoušky u více jak pěti set zkušebních těles. Rané pevnosti cementových past byly vesměs dle očekávání, v případě náhrady cementu především u Levasilu. Naopak dlouhodobé pevnosti často nedosahovaly hodnot referenčních zkušebních těles. Naše očekávání byla tedy naplněna pouze z části. Od začátku práce bylo ke koloidnímu SiO_2 přistupováno jako k pucolánu, proto v rámci našeho výzkumu byla v prvním bodě zvolena i náhrada cementu až do množství 20 %.

Vzhledem k nedosažení očekávaných výsledků, bylo následně přistoupeno i k testování přídatků koloidního SiO_2 . Ani ty však nesplnily naše očekávání, a to především v rámci dlouhodobých pevností. Na druhou stranu v raném období zrání bylo možné navýšit pevnost přídatkem solu oxidu křemičitého až o 45 %. Po uvedených zjištěních následovalo zdlouhavé identifikování příčin způsobujících pokles růstu dlouhodobých pevností. Z našich zjištění lze bezesporu uvést, že při kontaktu koloidu s cementem dochází k okamžité koagulaci částic a tvorbě aglomerátů, resp. tvorbě gelové struktury. Levasil stabilizovaný amoniakem byl proti uvedenému ději odolnější. Další zajímavostí je, že v období 14 až 21 dnů od zamíchání dochází ke zlomu růstu pevností vzorků s náhradou cementu. Ve zmíněném období nárůst pevnosti zaznamenává především reference. Další nárůst pevnosti může být tak řízen již pouze „schopností“ další hydratace cementu, nikoliv pucolánovou reakcí amorfního SiO_2 . Ke stejnému zjištění se došlo i u přídatků koloidního SiO_2 k cementu, u kterých se rovněž zdá, že pozdější růst pevností již není kontrolován přítomností koloidního SiO_2 v cementové matici. V rámci přídatku k cementu u 3denních pevností nebyl žádný výrazný rozdíl mezi malým (5 %) a velkým (20 %) přídatkem koloidního SiO_2 . Kinetika hydratace cementu, resp. pucolánová reakce má své meze. U raných pevností (3 dny) existuje rozhodně limitní dávka koloidu. V rámci nově sestavených (experimentálních) záměsí byl testován přídatek KOH (nastala okamžitá koagulace solu). Vzorky s jeho obsahem dosáhly nejnižší pevnosti. Uvedené potvrzuje významný vliv vzniklých aglomerátů na výsledné pevnosti.

Jiná situace nastala při přidavku obyčejného vápenného hydrátu, který měl na výsledné pevnosti naopak obdivuhodný vliv a to jak u náhrady cementu, tak i přidavku koloidního SiO_2 . Přídavek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ k 20% náhradě cementu zaznamenal pevnost po 28 dnech nižší o 7,6 % ve srovnání s referencí, kdežto stejné vzorky bez přidavku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zaznamenaly pokles pevnosti o celých 29,1 %. Podobný trend byl zaznamenán i u přidavku k cementu. Lze jen odhadovat, jakou roli sehrává vápenný hydrát ve směsi cementu s náhradou, resp. přidavkem koloidního SiO_2 . Patrné ovšem je, že se podílel na nárůstu jak raných, tak především i dlouhodobějších pevností (28 dnů). Na úplný závěr diplomové práce bylo provedeno studium mikrostruktury zatvrdlých zkušební těles a mechanické zkoušky na připravených maltách. Ke studiu mikrostruktury byl použit elektronový rastrovací mikroskop, cílem bylo především získat obecný pohled na mikrostrukturu a morfologii hydratačních produktů reference, resp. vzorku s obsahem koloidního SiO_2 .

V rámci stanovení vybraných lomově mechanických vlastností se došlo k zajímavému závěru. Pevnost v tlaku připravených malt s přidavkem nano- SiO_2 byla velice podobná referenční maltě (po 28 dnech), ba naopak u přidavku 20 % nano- SiO_2 i mírně poklesla. U výsledných lomově mechanických vlastností byla situace diametrálně odlišná. V případě lomové energie například 20% přídavek Levasilu do cementové malty zapříčinil nárůst o nezanedbatelných 32,7 %. Stejnou tendenci vykázal i násobně nižší přídavek v podobě 5 %, a to nárůst lomové energie o 18,4 %. Aplikováním lomové mechaniky byla učiněna velice zajímavá zjištění a to vzhledem k případnému budoucímu použití koloidního SiO_2 v konstrukčních betonech, neboť jeho rostoucí přídavek úměrně eliminoval křehkost testovaného cementového kompozitu, resp. způsobil výrazný nárůst houževnatosti a to při zachování prakticky stejné pevnosti, resp. modulu pružnosti.

Současné praktické použití koloidního SiO_2 spočívá v přidavcích pouze v řádu desetin procenta. Drtivá většina autorů rovněž uvádí, že vyšší přídavky nejsou již efektivní, na otázku proč však neodpovídají, resp. si ji ani nepokládají. Až v posledních letech (2014 až 2015) se objevují vědecké práce indikující ztrátu stability koloidního oxidu křemičitého, několik autorů se snaží rovněž identifikovat příčiny poklesu vývinu dlouhodobých pevností, leč zatím bez uvedení jednoznačně podložených důvodů. V počátku zpracování diplomové práce bylo ke koloidnímu SiO_2 přistupováno jako k pucolánu, proto byla nejprve zvolena náhrada cementu až do hodnoty 20 %. Pomocí přidavku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ k 20 % náhradě cementu Levasilem bylo dosaženo v 28 dnech 92,4 % pevnosti reference.

Vyjma přidavku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byl po všech uvedených zjištěních aplikován i upravený postup míchání (snaha co nejvíce omezit tvorbu aglomerátu nano- SiO_2), kdy v rámci záměsi s 10% přidavkem koloidního SiO_2 v kombinaci s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bylo dosaženo ve 3 dnech o 64,4 % vyšší pevnost než reference (= pevnost vyšší o 30,7 % než u srovnatelného přidavku bez $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a bez inovovaného postupu míchání). Přídavek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ navyšoval především dlouhodobější pevnosti, lze tak např. po 28 dnech očekávat ještě vyšší přidanou hodnotu. Vzhledem k ověřené kompatibilitě se superplastifikační přísadou (zkumavkové testy stability) **větší náhrady cementu, resp. přídavky koloidního SiO_2 tak nejsou dále překážkou.**

20. Seznam použitých zdrojů

- [1] *Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils: views and expert opinions of an IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans which met in Lyon, 15-22 October 1996* [online]. Lyon,: International Agency for Research on Cancer, 1997 [cit. 2015-10-23]. 506 s. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. ISBN 92-832-1268-1. Dostupné z: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol68/mono68.pdf>
- [2] KLAŠKA, J. *Možnost kvantitativního stanovení křemene v horninách* [online]. Brno, 2012 [cit. 2015-11-10]. Dostupné z: is.muni.cz/th/357141/prif_b/Bakalarska_prace.pdf
Bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Ústav geologických věd.
- [3] PACÁK, K. *Průmyslový křemen* [online]. Praha, 2014 [cit. 2015-11-10]. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/132334/>. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [4] BERGNA, H. E. Colloid Chemistry of Silica: An Overview. In: BERGNA, H. E., ROBERTS, O. W. *Colloidal silica: fundamentals and applications*. Boca Raton, FL: CRC Taylor, 2006, s. 9-35. ISBN 978-082-4709-679.
- [5] FILIPOVÁ, Z. *Biosyntéza nanomateriálů* [online]. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012, 63 s. [cit. 2015-11-10]. ISBN 978-80-244-3202-1. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/biosynteza.pdf>
- [6] MÍKA, M., VOLÁKOVÁ, P., JANKOVSKÝ, O., NETUŠILOVÁ, M., VERNER, V. *Jak složení biomasového popela ovlivňuje jeho spékání* [online]. [cit. 2015-11-03]. Dostupné z: www.odpadoveforum.cz/DVD/dokumenty/prispevky/315.pdf
- [7] ANTOŠ, P. Oxid křemičitý a příbuzné materiály. In: ANTOŠ, P. *Aplikace oxidu křemičitého a příbuzných materiálů: Mezinárodní konference*. Ústí nad Labem: Silchem Ltd, 1997, s. 15-26.
- [8] BREZONIK, P., ARNOLD, W. A. *Water chemistry: an introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems*. New York: Oxford University Press, 2011, 782 s. ISBN 978-0-19-973072-8.
- [9] KASÍK, T. *Nové povrchy minerálních fází a jejich vliv na dynamiku rozpouštění* [online]. Brno, 2009 [cit. 2015-11-13]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/175102/prif_b/
Bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Ústav geologických věd.
- [10] ROVNANÍKOVÁ, P., ROVNANÍK, P. *Stavební chemie*. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2005, 48 s. ISBN 80-7204-409-5.
- [11] JURKIĆ, L. M., CEPANEC, I., PAVELIĆ, S. K., PAVELIĆ, K. Biological and therapeutic effects of ortho-silicic acid and some ortho-silicic acid-releasing compounds: *New perspectives for therapy. Nutrition & Metabolism* [online]. 2013,10(1): 2- [cit. 2015-12-10]. DOI: 10.1186/1743-7075-10-2. ISSN 1743-7075. Dostupné z: <http://www.nutritionandmetabolism.com/content/10/1/2>
- [12] Bruce Railsback's Geoscience Resources. *Silicon in aqueous solution* [online]. University of Georgia Department of Geology [cit. 2015-12-10]. Dostupné z: <http://www.gly.uga.edu/railsback/Fundamentals/8150SilicainSolution05P.pdf>
- [13] *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
- [14] ROVNANÍKOVÁ, P. *Omítky: chemické a technologické vlastnosti*. Vyd. 1. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek - Stop, 2002, 89 s. ISBN 80-86657-00-0.
- [15] ANTOŠ, Petr a Alois BURIAN. *Vodní sklo: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Ústí nad Labem: SILCHEM, 2002, 135 s. ISBN 80-238-9515-x.

- [16] *Synthetic Amorphous Silica* (CAS No. 7631-86-9) [online]. Brusel: ECETOC, 2006, (51). [cit. 2015-11-10] ISSN-0773-6339-51. Dostupné z: members.ecetoc.org/Documents/Document/JACC%20051.pdf
- [17] *Basic characteristics of AEROSIL® fumed silica: Technical Bulletin Fine Particles 11* [online]. Evonik Industries AG [cit. 2015-12-01]. Dostupné z: <http://www.aerosil.com/sites/lists/IM/Documents/TB-11-Basic-Characteristics-of-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf>
- [18] BERGNA, H. E. Colloid Science. In: BERGNA, H. E., ROBERTS, O. W. *Colloidal silica: fundamentals and applications*. Boca Raton, FL: CRC Taylor, 2006, s. 1-4. ISBN 978-082-4709-679.
- [19] BERRA, M., CARASSITI, F., T. MANGIALARDI, T., PAOLINI, A. E., SEBASTIANI, M. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*. 2012, vol. 35, 667–675.
- [20] BERGNA, H. E. The Language of Colloid Science and Silica Chemistry. In: BERGNA, H. E., ROBERTS, O. W. *Colloidal silica: fundamentals and applications*. Boca Raton, FL: CRC Taylor, 2006, s. 5-25. ISBN 978-082-4709-679.
- [21] Malvern Instruments Ltd.: Stabilita suzpenzí a disperzí – Proč jsou parametry jako velikost částic, zeta potenciál a reologické vlastnosti tak důležité?. *Chemmagazín*. 2011, vol. 21, issue 4, s. 14–16.
- [22] *Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes: Technical Note* [online]. Malvern Instruments Ltd. [cit. 2015-12-11]. Dostupné z: www3.nd.edu/~rroeder/ame60647/slides/zeta.pdf
- [23] AYOURIL. Diagram of the electrostatic and steric contributions to colloid stability. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 2011 [cit. 2015-11-17]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electro-Steric_Stabilization.jpg
- [24] YOSHIDA, A. Silica Nucleation, Polymerization, and Growth Preparation of Monodispersed Sols. In: BERGNA, H. E., ROBERTS, O. W. *Colloidal silica: fundamentals and applications*. Boca Raton, FL: CRC Taylor, 2006, s. 47-56. ISBN 978-082-4709-679.
- [25] ROBERTS, O. W. Manufacturing and Applications of Water-Borne Colloidal Silica. In: BERGNA, H. E., ROBERTS, O. W. *Colloidal silica: fundamentals and applications*. Boca Raton, FL: CRC Taylor, 2006, s. 47-56. ISBN 978-082-4709-679.
- [26] POTAPOV, V. V., SHITIKOV, E. S., TRUTNEV, N. S., GORBACH, V. A., PORTNYAGIN, N. N. Influence of Silica Nanoparticles on the Strength Characteristics of Cement Samples. *Glass Physics and Chemistry* [online]. 2011, 37(1): 98-105 [cit. 2015-12-07]. DOI: 10.1134/S1087659611010111. ISSN 1087-6596. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1134/S1087659611010111>
- [27] KIM, K. M., HEO, Y. S., KANG, S. P., LEE, J. Effect of sodium silicate- and ethyl silicate-based nano-silica on pore structure of cement composites. *Cement & Concrete Composites*. 2014, vol. 49, 84–91.
- [28] ATAHAN, H. N., DIKME, D. Use of mineral admixtures for enhanced resistance against sulfate attack. *Construction and Building Materials* [online]. 2011, 25(8): 3450-3457 [cit. 2015-12-07]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.03.036. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061811000821>
- [29] SUPIT, S. W. M., SHAIKH, F. U. A. Durability properties of high volume fly ash concrete containing nano-silica. *Materials and Structures* [online]. 2015, 48(8): 2431-2445 [cit. 2015-12-10]. DOI: 10.1617/s11527-014-0329-0. ISSN 1359-5997. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-014-0329-0>

- [30] MYHRE, B. Microsilica-gel bond castables for rapid heat-up. In: *St Louis section/RCD 48th Annual Symposium* [online]. St Louis, USA, 2012 [cit. 2015-11-12]. Dostupné z: <https://www.yumpu.com/en/document/view/5075463/microsilica-gel-bond-castables-for-rapid-heat-up-elkem>
- [31] BASTAMI, M., BAGHBADRANI, M., ASLANI, F. Performance of nano-Silica modified high strength concrete at elevated temperatures. *Construction and Building Materials* [online]. 2014, 68: 402-408 [cit. 2015-12-06]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.06.026. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006181400645X>
- [32] KONG, D., CORR, D. J., HOU, P., YANG, Y., SHAH, S. P. Influence of colloidal silica sol on fresh properties of cement paste as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2015, 63: 30-41 [cit. 2015-12-12]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.08.002. ISSN 09589465. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095894651530018>
- [33] KONG, D., SU, Y., DU, X., YANG, Y., WEI, S., SHAH, S. P. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, 43: 557-562 [cit. 2015-12-12]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.02.066. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813001955>
- [34] THOMAS, J. J., JENNINGS, H. M., CHEN, J. J. Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2009, 113(11): 4327-4334 [cit. 2015-12-12]. DOI: 10.1021/jp809811w. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp809811w>
- [35] PRABHU, A., GIMEL, J. CH., AYUELA, A., DOLADO, J. A. Effect of Nano Seeds in C-S-H Gel Formation: Simulation Study from the Colloidal Point of View. *CONCREEP 10* [online]. Reston, VA: American Society of Civil Engineers, 2015, : 877-886 [cit. 2015-12-12]. DOI: 10.1061/9780784479346.104. ISBN 978-0-7844-7934-6. Dostupné z: <http://ascelibrary.org/doi/10.1061/9780784479346.104>
- [36] KURDOWSKI, Wiesław a Wiesława NOCUŃ-WCZELIK. The tricalcium silicate hydration in the presence of active silica. *Cement and Concrete Research* [online]. 1983, 13(3): 341-348 [cit. 2015-12-12]. DOI: 10.1016/0008-8846(83)90033-9. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884683900339>
- [37] QUERCIA, G., LAZARO, A. GEUS, J. W., BROUWERS, H. J. H. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2013, 44: 77-92 [cit. 2015-12-12]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.05.006. ISSN 09589465. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946513000929>
- [38] HOU, P., KAWASHIMA, S., KONG, D., CORR, J. D., QIAN, J., SHAH, P. S. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2013, 45(1): 440-448 [cit. 2015-12-14]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.05.056. ISSN 13598368. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836812003952>
- [39] HOU, P., KAWASHIMA, S., KONG, D., CORR, J. D., QIAN, J., SHAH, P. S. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2013, 45(1): 440-448 [cit. 2015-12-14]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.05.056. ISSN 13598368. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836812003952>

- [40] MADANI, H., BAGHERI, A., PARHIZKAR, T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement. *Cement and Concrete Research* [online]. 2012, 42(12): 1563-1570 [cit. 2015-12-14]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.09.004. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884612002050>
- [41] TAYLOR, H. F. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Telford, 1997, 459 s. ISBN 07-277-2592-0.
- [42] LAND, G., STEPHAN, D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *Journal of Materials Science* [online]. 2012, 47(2): 1011-1017 [cit. 2015-12-22]. DOI: 10.1007/s10853-011-5881-1. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-011-5881-1>
- [43] ŠEBESTA, P. Stanovení podílu vlhkosti v elektroizolačních materiálech [online]. Brno, 2014 [cit. 2015-12-23]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/34148>. Bakalářská práce. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [44] FRANUS, Wojciech, Rafal PANEK a Magdalena WDOVIN. *SEM Investigation of Microstructures in Hydration Products of Portland Cement* [online]. s. 105 [cit. 2016-01-03]. DOI: 10.1007/978-3-319-16919-4_14. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-16919-4_14
- [45] FRÍAS, M., RODRIGUEZ, O., VIGIL DE LA VILLA, R., GARCÍA, R., MARTÍNEZ-RAMIRÉZ, S., FERNÁNDEZ-CARRASCO, L. J., VEGAS, I., BULLARD, J. The Influence of Activated Coal Mining Wastes on the Mineralogy of Blended Cement Pastes. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2015, : n/a-n/a [cit. 2016-01-03]. DOI: 10.1111/jace.13840. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.13840>
- [46] KONG, Deyu, Xiangfei DU, Su WEI, Hua ZHANG, Yang YANG a Surendra P. SHAH. Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials. *Construction and Building Materials* [online]. 2012, 37: 707-715 [cit. 2016-01-03]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.08.006. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812005703>
- [47] KERŠNER, Zbyněk. *Křehkost a lomová mechanika cementových kompozitů: Brittleness and fracture mechanics of cement-based composites* : zkrácená verze habilitační práce. Brno: VUTIUM, 2005, 38 s. ISBN 80-214-3072-9.
- [48] KERŠNER, Zbyněk. *Úvod do problematiky lomové mechaniky* [online]. Brno [cit. 2016-01-03]. Dostupné z: http://www.fce.vutbr.cz/STM/kersner_z/CH54/Lomova_mechanika_Kersner.pdf

21. Seznam použitých zkratek a symbolů

CEM	cement
DTA	diferenční termická analýza
DTG	derivační termogravimetrie
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
EDS	energieově disperzní spektrometr
HDPE	vysokohustotní polyethylen
HSC	High Strength Concrete, vysokopevnostní beton
hm.	hmotnostní
p-cement	portlandský cement
PE	polyethylen
REF	reference
REM	rastrovací elektronová mikroskopie
SAS	Synthetic Amorphous Silica, syntetický amorfní SiO ₂
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TEOS	tetraethylorthosilikát
TMOS	tetramethylorthosilikát
TG	termogravimetrie
TGA	termogravimetrická analýza
VPC	mikromletý vápenec
XRD	X-ray Diffraction, rentgenová difrakce