



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VYSOKOHODNOTNÉ CEMENTOVÉ KOMPOZITY SE ZVÝŠENOU ODOLNOSTÍ PROTI ABRAZI

HIGH PERFORMANCE CEMENT COMPOSITES WITH INCREASED ABRASION RESISTANCE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Dmitry Baranov

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1832/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Dmitry Baranov**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Vysokohodnotné cementové kompozity se zvýšenou odolností proti abrazi

Zadání bakalářské práce:

- 1) Literární rešerše na téma vysokohodnotné cementové kompozity
- 2) Návrh experimentální části
- 3) Popis hydratace pomocí izotermické kalorimetrie
- 4) Analýza hydratačních produktů pomocí instrumentálních metod
- 5) Stanovení abrazi odolnosti povrchu

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

Dmitry Baranov
student

Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá vlivem přídavku roztoků hydroxidu draselného o různé koncentrace do HPC kompozitů. Studium byl zaměřen hlavně na parametry důležité pro abrazi kompozitu jako je tvrdost povrchu, která byla změřena dvěma způsoby. První je pomocí ručního tvrdoměru, druhý je vrypovou metodou prostřednictvím vrtáku s wolfram karbidovou korunkou. Nejlepší výsledky měly vzorky s nejvyšší koncentrací hydroxidu draselného. Byl navržen předpoklad, že příčinou může být velmi tenká (400 – 1000 nm) kompaktní vrstvička na povrchu s majoritním obsahem sloučenin síry a draslíku, což se ukázalo na elektronovém mikroskopu.

Kromě tvrdosti povrchu byly sledovány další mechanické vlastnosti důležité pro cementy. Vzorky s odlišnou koncentrací KOH byly vyzkoušeny na pevnost v tlaku a na pevnost v tahu ohybem.

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with the effect of addition of potassium hydroxide solutions of different concentrations to HPC composites. The study focused mainly on parameters important for the abrasion of the composite such as surface hardness, which was measured in two ways. The first is by using of a manual hardness tester, the second is by a notching method through a drill with a tungsten carbide crown. The samples with the highest concentration of potassium hydroxide had the best results. It was assumed that the cause could be a very thin (400 – 1000 nm) dense layer on the surface with a predominant content of sulfur and potassium compounds, which was shown on an electron microscope.

In addition to the hardness of the surface, other mechanical properties important for cements were monitored. Samples with different KOH concentration were tested for compressive and flexural strength.

KLÍČOVÁ SLOVA

HPC, vysocehodnotné cementy, mikrosilika, hydroxid draselný, tvrdost povrchu, elektronová mikroskopie, kalorimetrie

KEYWORDS

HPC, high-performance concrete, silica fume, potassium hydroxide, surface hardness, electron microscopy, calorimetry

BARANOV, Dmitry. *Vysokohodnotné cementové kompozity se zvýšenou odolností proti abrazi* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/148053>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radoslav Novotný.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

V tomto místě bych velmi rád poděkoval Ing. Radoslavu Novotnému, Ph.D. za věnovaný čas, trpělivost, cenné rady, ochotu a pomoc při tvoření práce. Mé rodině děkuji za neustálou podporu během celého studia.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Vysokohodnotné cementové kompozity.....	8
2.1.1	Obecná charakteristika	8
2.1.2	Jednotlivé složky vysokohodnotného cementového kompozitu	8
2.1.3	Cementy pro účely HPC.....	12
2.2	Superplastifikátory.....	14
2.2.1	Typy superplastifikátorů (podle chemické povahy)	15
2.3	Mikrosilika	17
2.3.1	Typy mikrosiliky	17
2.3.2	Účel mikrosiliky v HPC	18
2.4	Alkálie.....	18
2.4.1	Hybridní pojivo	18
2.4.2	Působení alkalických hydroxidů a siliky	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1	Použité chemikálie	21
3.1.1	Kamenivo.....	21
3.1.2	CEM I 52,5 R bílý	21
3.1.3	Mikrosilika	22
3.1.4	Superplastifikátor	22
3.1.5	Demineralizovaná voda.....	22
3.1.6	Nanosilika	23
3.1.7	Hydroxid draselný	23
3.2	Přístroje, zařízení a pomůcky	23
3.3	Příprava vzorků vysocehodnotných betonů	23
3.3.1	Typy vzorků.....	23
3.3.2	Typy směsí.....	23
3.3.3	Popis přípravy vzorků.....	24
3.4	Provedené zkušební metody	25
3.4.1	Zkouška rozlivem	25
3.4.2	Zkouška vrypová	26
3.4.3	Zkouška pevnosti v tahu ohybem	26
3.4.4	Zkouška pevnosti v tlaku	26
3.4.5	Zkouška tvrdosti povrchu	27
3.4.6	Izotermická kalorimetrie	27
3.4.7	Elektronová mikroskopie	27

4	VÝSLEDKY A DISKUSE	28
4.1	Výsledky ze zkoušky rozlivem	28
4.2	Výsledky ze zkoušky vrypové	29
4.3	Objemové hmotnosti vzorků	31
4.4	Výsledky ze zkoušky pevnosti v tahu ohybem	33
4.5	Výsledky ze zkoušky pevnosti v tlaku	35
4.6	Výsledky ze zkoušky tvrdosti povrchu	37
4.7	Kalorimetrie	38
4.8	Elektronová mikroskopie	40
5	ZÁVĚR.....	45
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	46

1 ÚVOD

Nejběžnějším materiálem pro výrobu podlah je v nynější době beton. Ovšem zpravidla se nepoužívá bez dodateční povrchové úpravy, kterou může být polymerní stěrka nebo zaleštěný cementový vsyp. Vysokohodnotný cementový kompozit (HPC) se jeví svými vlastnostmi jako vhodný materiál pro použití povrchové vrstvy bez dodatečné úpravy. Ovšem jako každý materiál založený na tvrdnutí cementu je nezbytné i HPC povrchově ošetřovat vodou, aby nedocházelo k ztrátě pevnosti povrchové vrstvy vlivem odpařování vody z povrchu. Ošetřování se může provádět různými metodami, ovšem jakýkoliv kontakt vody s povrchem způsobuje vymývání iontů z povrchu a poklesu pevnosti povrchové vrstvy vůči pevnosti v objemu. Ovšem ukazuje se, že vhodnou dávkou alkálie může docházet k zvýšení odolnosti povrchové vrstvy HPC. Na základě předchozích zkušeností se jeví jako nejvhodnější alkálií hydroxid draselný, který při dané molární koncentraci nejméně ovlivňuje reologii HPC. V této práci bude studován vliv dávky KOH nejen na vlastnosti povrchové vrstvy HPC.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Vysokohodnotné cementové kompozity

2.1.1 Obecná charakteristika

Vysokohodnotný beton (high-performance concrete – HPC) je to moderní stavební materiál schopný vykazovat lepší vlastnosti než beton na bázi portlandského cementu. Tento typ materiálu vznikl s příchodem nových přísad, doplňkových cementových materiálů a s tímto technologií přípravy cementu (betonu), které umožnili výrobu vysoce zpracovatelných betonů s vynikajícími mechanickými vlastnostmi a trvanlivostí (dokonce i hotových cementních směsí od výrobců). Mezi vynikajícími vlastnostmi HPC patří vysoká objemová hmotnost zajištěná prostřednictvím vhodného poměru frakcí kameniva s pojivem, zhuštění bez segregace, zlepšené dlouhodobé mechanické vlastnosti, vysoká pevnost v raném věku a dlouhá životnost v náročných prostředích [1]. Existují 4 důležité parametry při výrobě, které zabezpečují požadované vlastnosti:

- a) Poměr voda/cement (vodní součinitel) menší než 0,4.
- b) Použití minerálních přísad ve formě křemičitého úletu, jemně mleté strusky, mikrosiliky, nanosiliky a podobně.
- c) Použití ošetřování, které zabraňuje prasklinám způsobeným autogenním smršťováním v přítomnosti doplňkových cementových surovin
- d) Použití speciálních drcených kameniv jako třeba bazalt nebo granit [2].

Základními složkami HPC jsou kamenivo, které je kostrou cementového kompozitu, a cementová matrice, kterou je v podstatě cement spojující všechno pohromadě. Nezbytnou částí je voda, která je nutná k pořádné homogenizaci a zahájení tuhoucích (hydratačních) procesů. Pomocnými složkami potom mohou být superplastifikátory, umožňující snížit množství záměsové vody, mineralogické přísady, které mají vliv na mechanismus tuhnutí a tvrdnutí, například mikrosilika a řada dalších látek [1, 2].

2.1.2 Jednotlivé složky vysokohodnotného cementového kompozitu

Portlandský cement

Cement je anorganické práškové hydraulické pojivo (maltovina), které po zamíchání s vodou tuhne a následně tvrdne jak na vzduchu, tak i pod vodou v důsledku hydratačních reakcí. Po zatvrdnutí vzniká cementový kámen, který si zachovává pevnost a objemovou stálost na suchu i ve vodě. Složky, které jsou nositeli pevností jsou na bázi SiO_2 , CaO , procesní jsou na bázi CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 [3, 4].

Portlandský cement je pojem, do kterého zahrnuta řada jeho druhů s modifikovaným složením. Avšak všechny druhy mají společnou charakteristiku:

- a) Princip výrobního postupu, zaměřující na výpal směsi surovin do slinování; tím vzniká tzv. portlandský slínek, ze kterého po semletí se sádrovcem vzniká již zmíněný portlandský cement (PC).
- b) Fázové (mineralogické) složení, vznikající při vysoké teplotě výpalu surovinové směsi; výsledkem je produkt heterogenního charakteru s obsahem zejména křemičitanů, v menší míře hlinitanů a železitanů vápníku a také skelné fázi [4].

Tabulka 1 Chemické složení portlandského slínku [5]

Oxid	Obsah (%)
CaO	56-69
SiO ₂	16-26
Al ₂ O ₃	4-8
Fe ₂ O ₃	1-8
MgO	0-6
SO ₃	0,5-3,5

Nic méně meze složení mohou se značně lišit u speciálních cementů, které mají odlišné vlastností od běžného portlandského cementu. Tak třeba bílé cementy mají obsah Fe₂O₃ po 1 %, aby nevznikala fáze C₄AF a jsou páleny redukčně, aby zbylé železo se nacházelo v oxidačním stavu +II a nezpůsobovalo cementu nažloutlou barvu; cementy se zvýšenou odolností proti chemickým vlivům a menším hydratačním teplem naopak mají veškeré Al₂O₃ vyvázané ve fázi C₄AF a jsou tedy naopak abnormálně šedé, ale díky absenci fáze C₃A jsou síranuvzdorné [4].

Tabulka 2 Dělení cementů podle normy ČSN EN 197-1 ed. 2 [6]

CEM	Typ cementu
I	Portlandský
II	Portlandský směsný
III	Vysokopeční
IV	Pucolánový
V	Směsný

Suroviny pro výrobu slínku

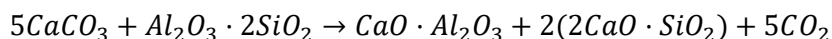
Základními surovinami pro výrobu slínku jsou hlavně vápence a hlíny nebo jíly (nejčastěji kaolinitické), vnášejíci do surovinové směsi SiO₂ a Al₂O₃. Pokud vsázka tvořená vysokoprocentním vápencem (76 – 78 % CaCO₃), je nutno provádět korekci surovinami chudými na CaCO₃ a zároveň obsahujícími, pokud je možné, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ ve vhodném poměru. Pro tento účel může sloužit zvětralé partie, skrývka z ložiska, hlína. A naopak vsázku obsahující nízkoprocentní vápence (pod 76 %), bude potřeba používat suroviny bohaté na CaCO₃. Na to se dá použít tzv. slíny, což jsou směsi jílu s 30 – 70 % vápence. Pro částečnou náhradu vápence občas je vhodné použít dolomit (CaMg(CO₃)₂). Jestli složky nejsou v požadovaném poměru, je třeba složení dál korigovat, a to třeba jemným křemenem (na zvýšení obsahu SiO₂) nebo železnými rudami (na doplnění Fe₂O₃) [4, 7].

Důležité je upomenout, že potřeba dbát na to, aby některé nežádoucí látky nepřesáhli požadovaný limit. Například množství MgO nesmí přesáhnout více než 6 hmot. %, neboť to hrozí rozpínáním cementu po zatuhnutí a tím snížením pevnosti. Dále bude vadit přítomnost P₂O₅, PbO, ZnO a taky ve větším množství alkalické oxidy a sírany [4, 7].

Fyzikálně-chemické procesy při výrobě slínku

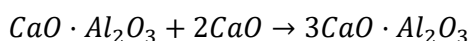
Ve své podstatě výroba slínku se spočívá v postupném zahřívání surovinové moučky, pak jejím výpalu a prudkém chlazení. Prvním stadiem je odpařování vody, které probíhá při teplotách do 200 °C. V současné době se používá jen suchá cesta, proto množství vody pohybuje kolem 2 hmot. %. Dále následují procesy, které jsou významné pro výrobu slínku, poněvadž se začíná vznik počátečních nových fází, dehydroxylace a dehydratace, a to stadium předeheřtí

(200 – 800 °C), kde přibližně do 500 °C se uvolňuje chemicky vázaná voda z kaolinitu. Produkt dehydratace je velmi reaktivní a hned vstupuje do reakce s CaO (CaCO₃), například tímto způsobem:



C₂S a CA se začínají tvořit již od 700 °C, je-li směs surovin jemná a dobře promísená. CA vzniká zpravidla dříve než C₂S. Kromě toho se tvoří C₂F a C₄AF.

Zhruba od 800 °C je počátek stadia dekarbonatace, který má za hlavní význam rozklad vápence a tím vznik produktů a to: C₃A, C₄AF a v malém množství C₂S. Tvorba C₃A aktivně se začíná po rozkladu vápence (tedy od 900 °C) a má následující rovnici:



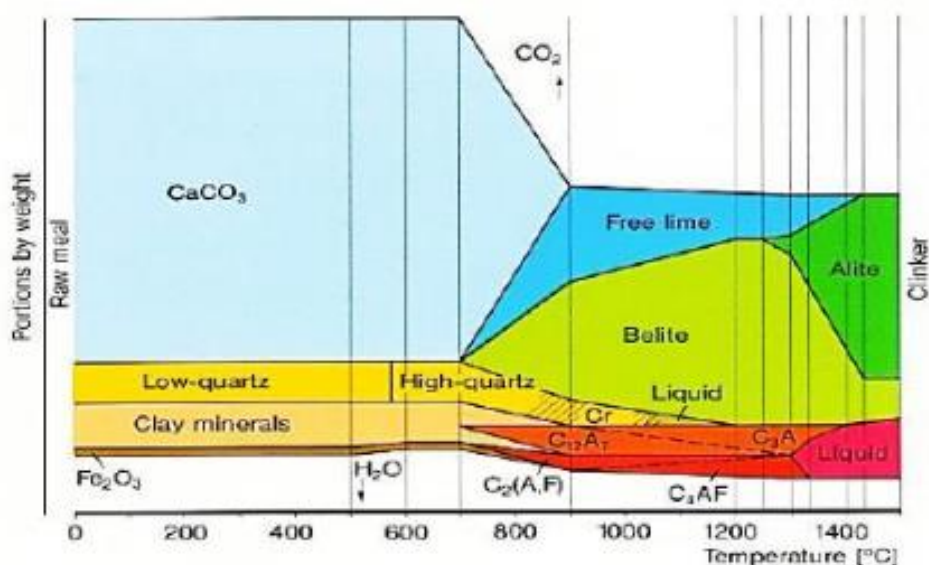
Dalším stadiem je soubor exotermních reakcí v přibližném rozsahu teplot 1100 – 1300 °C. Zde je přítomna větší část C₃A, C₄AF a maximální množství C₂S. Koncem tohoto stadia je počátek tvorby C₃S (asi od 1250 °C), který má rovnici:



Předposlední stadium je tzv. slinování, a to v rozsahu teplot 1300 – 1500 °C (v nynější době i přes 1500°C). Tato oblast teplot je nejdůležitější pro tvorbu slínku, že teprve zde vzniká nejžádanější slinkový minerál C₃S, který je nositelem typických vlastností portlandského cementu. Vznik tohoto minerálu nabývá dostatečnou rychlost od teploty 1250 °C.

Poslední stadium je chlazení. Vzhledem k tomu, že pod teplotu 1250 °C C₃S není stabilní a rozkládá se zpět na CaO a C₂S, je potřeba zabránit rozkladu prostřednictvím prudkého chlazení. Prudkým chlazením taky stabilizujeme hydraulicky aktivní beta-fázi belitu, aby nedošlo k přeměně na gama-modifikaci, která je hydraulicky neaktivní [4,8]

Na Obrázku 1 můžeme pozorovat fázové změny během výpalu slínku a vznik slinkových minerálů minerálu.



Obrázek 1 Průběh výpalu portlandského slínku [9]

Mineralogické složení portlandského slínku

Portlandský slínek je vícefázový materiál. Právě v závislosti na poměru různých fází, respektive slínekových minerálů se budou lišit jeho vlastnosti. V Tabulce 3 je možné vidět přibližné fázové složení portlandského slínku. Tím pádem může se nastat situace, kdy dva cementy o stejném chemickém složení mají zcela odlišné vlastnosti. Proto je důležité dbát nejen na chemické složení surovinové moučky, ale taky na správnost technologii slinování či výpalu slínku. Kromě mineralogického složení vážnou roli hraje rozdílná velikost krystalů (rozdíl v mikrostruktuře) [4, 10].

Tabulka 3 Fázové složení portlandského slínku [4]

Fáze	Složení	Obsah (hmot. %)
Alit	C_3S (pevný roztok)	35-65
Belit	β - C_2S (pevný roztok)	10-45
Celit	C_4AF (pevný roztok) + sklo obsahující oxidy Fe	4-20
	Tmavá spojovací hmota C_3A (pevný roztok) + bezbarvé sklo	3-15
	Volný CaO	<2
	Volný MgO (periklas)	<6

Alit (trikalciumsilikát $3CaO \cdot SiO_2$, C_3S)

To je minerál skládající se především ze své vysokoteplotní modifikace, z fáze C_3S . Alit v čistém stavu i v pevném roztoku má celkem 6 modifikací, které jsou podobné a mají malé teplo na vzájemnou přeměnu. Může obsahovat až 2,5 % MgO, menší množství oxidů Fe a taky až 4 hmot. % C_3A , kvůli čemu je potřeba přidávat sádrovec pro zachování zpracovatelnosti. Tento minerál je nejdůležitější část slínku a tvoří až 70 % jeho hmotnosti. Rychle reaguje s vodou za vzniku portlanditu ($Ca(OH)_2$) a CSH gelu, v důsledku čehož je největším nositelem počáteční pevnosti a taktéž má velký vliv na konečné pevnosti, což můžeme vidět na Obrázku 2. Avšak je nestabilní pod teplotu 1250 °C a rozkládá se na belit a CaO [4, 11, 12].

Belit (dikalciumsilikát $2CaO \cdot SiO_2$, C_2S)

Belit, podobně jako alit, představuje tuhý roztok beta-dikalciumsilikátu (β - C_2S) a malého množství příměsí. To je hlavně Fe_2O_3 . V belitu může být ještě více cizích příměsí než u alitu, například Al_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , MgO a další. Čistý belit se vyskytuje v 4 formách, z nichž α , α' a γ jsou stabilní, zatímco β je metastabilní. Během chladnutí se α -belit přeměňuje rychle a nevratně na α' -belit. Při dalším chladnutí nastává přeměna α' -belitu buď na β -modifikaci nebo na γ -modifikaci. Zastoupení těchto forem závisí na tepelném zpracování, přítomnosti skelné fáze a některých oxidů v mřížce pevného roztoku. γ -Modifikace z hlediska hydraulického je inaktivní a tuhnutí neúčinná. Navíc přechod β nebo α' v γ je doprovázen změnou objemu (expanzí) kolem 10 %, takže nastává samovolný rozpad strusek a slínku bohatých na belit, což v praxi nevídané. Vzniku této formy lze zabránit rychlým chlazením. Naopak β -modifikace má poměrně dobré hydraulické vlastnosti. Podpořit vznik této formy kromě rychlého chlazení je možné stabilizací prostřednictvím přítomnosti skelné fáze a některých oxidů v mřížce pevného roztoku, například V_2O_5 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 . Obvykle v portlandském cementu vyskytuje ve množství kolem 20 %. K vyvinu pevnosti, na rozdíl od alitu, přispívá viditelně přibližně po 28 dnech (viz Tabulka 2), což odůvodněno hydratací belitu,

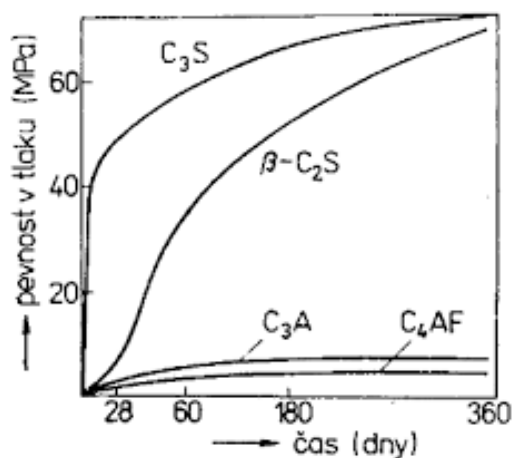
kteřá probíhá pomalu a má zanedbatelný vliv na počáteční pevnost. Účinky hydratace se dá pozorovat až po delší době [4, 12, 13].

Celit (trikalciumaluminát $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A ; brownmillerit $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, C_4AF)

Celit představuje spojovací (mezerní) hmotu. Ta se dělí na dva typy. První je tmavě zbarvená a skládá se ze železité skloviny, nedokonale vyvinutých krystalů s přibližným složením C_4AF (brownmillerit). Ve skutečnosti jde o roztoky v řadě $\text{C}_6\text{A}_2\text{F} - \text{C}_2\text{F}$, případně s menším obsahem dalších složek (MgO). Druhý typ je světle zbarvená, obsahující vedle skla s nízkým obsahem oxidů Fe krystaly C_3A , popřípadě pevné roztoky této sloučeniny. C_3A při hydrataci rychle reaguje s vodou, což bez přítomnosti sádrovce v cementu může být důvodem tzv. bleskového tuhnutí (tj. rychlý pokles zpracovatelnosti a nežádoucí tuhnutí). Nic méně je zdrojem taveniny, která urychluje vysokoteplotní reakce a díky nižší teplotě výpalu umožňuje levnou výrobu cementu, jak ji známe v nynější době. Běžné množství celitu v portlandském slínku může být kolem 20 hmot. %. C_3A a C_4AF dávají samy o sobě nízké pevnosti, nicméně se podílí na konečných pevnostech, což je vidět na Obrázku 2. Důvodem je substituční reakce CSH gelu s ionty Fe^{3+} a Al^{3+} [4, 11, 14].

Volné vápno (CaO)

Volné vápno je zbytkem nezreagovaného CaO ze surovinové moučky nebo vzniká rozpadem C_3S , dále MgO a v malém množství mohou být přítomny minerály C_3S_2 , CS , C_{12}A_7 , C_2F a další. Ve slínku volné vápno se nachází v nevázané, volné formě. Ve množství více než 2 hmot. % slínku vyvolává rozpínání (objemovou expanzi) kvůli opožděné hydrataci [4, 10].



Obrázek 2 Nárůst pevnosti slínkových minerálů v tlaku a v čase [4]

2.1.3 Cementy pro účely HPC

Jak již bylo zmíněno v jiné kapitole 2.1.1 název vysokohodnotný beton liší se od běžného portlandského cementu tím, že spojuje pojmy „portlandský cement“, „plnivo“, „doplňkové cementové materiály“ a „základy technologii výroby“ do jediného celku, který by se nedálo jednoduše pojmenovat jako portlandský cement se zlepšenými vlastnostmi.

Při tuhnutí cementu vzniká CSH jako hlavní produkt, který je nositel pevností a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jako vedlejší produkt. Cílem HPC je, aby sekundárně vzniklý hydroxid vápenatý zreagoval s vhodnou doplňkovou surovinou za vzniku sekundární fáze CSH, která je nositelem pevností. Vhodnými cementy pro HPC jsou portlandské cementy s nízkým obsahem aluminátových (jak C_3A , tak i C_4AF) fází s ideálně C_3A v kubické modifikaci. Vysoký obsah alitu není nezbytně

nutný v HPC, i když poskytuje vysoké počáteční pevnosti, ale žádoucí. Jeho funkci může nahradit belit, který sice neprodukuje tolik $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ale má dlouhodobé pevnosti srovnatelné s alitem. Za výsledek je tvorba požadovaného mineralogického složení a obsah dostatku jemných podílů pro rychlý nárůst pevnosti [4].

Parametr cementu pro účely HPC – vodní součinitel a superplastifikátory

Obvykle platí, že snížením vodního součinitele se zlepšují některé vlastnosti jako je pevnost v tlaku. Avšak ne vždycky to tak je. Na pevnost cementu má vliv i časové intervaly přidavků vody (vody a plastifikátoru). Proto v některých případech běžný portlandský cement s vyšším vodním součinitelem může vykazovat stejné vlastnosti jako HPC s nižším vodním součinitelem. Experimenty ukazují, že tyto rozdíly v časových přidavcích dokážou demonstrovat větší odlišnost v pevnosti v případě, když se jedná o vodním součiniteli pod 0,2 – 0,35. Důvodem takových výsledků může být například autogenní smršťování. To je smrštění způsobené zmenšením objemu vody a cementu v důsledku vyvinu hydratačního tepla a hydratačních reakcí cementu. V podstatě negativní rozdíl v mechanických vlastnostech může být způsoben mikrotrhlinami. Další důvod může se spočívat v působení autogenního smršťování na zrna kameniva. Při použití hrubšího kameniva do betonu při velmi nízkém vodním součiniteli (cca pod 0,35) s časem může docházet vlivem smrštění k popraskání pasty kolem hrubých zrn kameniva, což za následek má pokles mechanických vlastností. Proto je u toho betonu nezbytné ošetřování vodou co nejdříve je to možné. Nakonec třetím důvodem může stát podstata nízkého vodního součinitele: zhydratuje se malé množství cementu a tím vznikne malé množství hydroxidu vápenatého na reakci s doplňkovou surovinou [10, 15, 17].

Parametr cementu pro účely HPC – superplastifikátory

Poměrně důležité vybírat superplastifikátor s ohledem na používaný cement. Pevnost v tlaku (což je jeden z hlavních parametru HPC) hodně závisí na volbě cementu. Například různé cementy se chovají odlišně se stejnými plastifikátory. V některých experimentech cementy s nízkým poměrem voda/cement rychle tuhly dokonce s přidavkem velkého množství superplastifikátoru, když v jiných tuhnutí cementu trvalo mnohem delší dobu, 1 – 2 hodiny. Proto se nedá jednoznačně zlepšit vlastnosti přidavkem plastifikátorů a tím pádem dosáhnout vyšší pevnosti třídy. Některé cementy můžou dovolit se dostat do velmi nízkého vodního součinitele, jiné moc ne. Je podobna situace se superplastifikátory. Stejný cement může demonstrovat odlišné vlastnosti s přidavkem různých superplastifikátorů [10].

Parametr cementu pro účely HPC – mineralogického složení

Mineralogické složení je velmi důležité pro mechanické vlastnosti HPC. Alit a belit hrají základní roli ve vyvinu jak počáteční, tak i konečné pevnosti, což je znázorněno na Obrázku 2. A jedním ze základních požadavků na cement pro HPC účely je značné množství alitu a belitu, ale nepříliš z reologického hlediska.

Intersticiální fáze (celit – C_3A + brownmillerit) hraje důležitou roli v reologických vlastnostech HPC, zvláště u směsí s nízkým poměrem voda/cement. Morfologie C_3A je závislá na množství zachycených v jeho struktuře alkálií. Pokud je množství Na_2O nebo K_2O menší než 2,4 %, C_3A zachovává kubickou strukturu (nejpožadovanější). Ten je poměrně reaktivní a reaguje s ionty SO_4^{2-} (sádrovec, regulátor tuhnutí). Nicméně tuto reakci je možné snadno řídit, zejména v přítomnosti superplastifikačních molekul. Jestli je obsah alkálií 2,4 – 3,8 %, C_3A se stane částečně ortorombickým. Při dosažení hodnoty kolem 3,8 % je ortorombický, při překročení 5,3 %, C_3A má tvar triklinický (i když tato situace nikdy nenastává u běžných portlandských cementů). Proto při výrobě slínku je důležité kontrolovat množství alkálií. To je možné

uskutečnit dodržení správné rovnováhy mezi alkáliemi dostupné ze surovinové moučky a síry dostupné běžně z paliva.

Alkálie v cementu nejsou celkem žádoucí, poněvadž způsobují nepravidelné tuhnutí cementu. Proto na jejich odstranění je důležité kromě použití by-passu taky dodržovat postačující množství SO_3 v peci. Alkálie jsou velmi těkavé a prchavé (zejména draslík) vzhledem k vysokým teplotám v rotační peci a reagují s SO_3 za vzniku K_2SO_4 , Na_2SO_4 nebo $(\text{K},\text{Na})_2\text{SO}_4$. Tyto alkalické sírany se sráží těsně vedle intersticiální fáze ve formě velmi malých krystalků. Tím pádem zbytečné alkálie se nezachycují do struktury slínku. Při styku cementu s vodou alkalické sírany rychle přecházejí do roztoku vzhledem ke své snadné rozpustnosti.

Poměr mezi sírou a alkáliemi nehraje značnou roli při výrobě obyčejného portlandského cementu. Pro HPC je to důležitý parametr, protože ovlivňuje nejen reaktivitu C_3A , ale taky typ ettringitu a rychlost se kterou vzniká, což je pak klíčové při hydrataci C_3A .

Každopádně pro intersticiální fázi platí čím menší je množství C_3A , tím jednodušší bude kontrolovat reologii cementu. Díky menšímu objemu v podstatě jde o optimalizaci poměru alitu a belitu s intersticiální fází [10].

Parametr cementu pro účely HPC – jemnost

Taky velkou roli hraje optimální jemnost cementu. Z hlediska pevnosti teoreticky by byl vhodnější jemnější cement, protože silikátová fáze bude rychleji reagovat s vodou: bude dosaženo vyšší styčné plochy silikátové a intersticiální fází s vodou. Tím pádem by byla rychlejší hydratace, vznik ettringitu a tvorba CSH gelu. Ale ve skutečnosti pro účely HPC jsou vhodnější cementy hrubší. Protože hrubší částice se lépe plastifikují a pomalejší hydratace tvoří pomaleji hydroxid vápenatý, který téměř v reálném čase reagují s doplňkovou surovinou na CSH. Když u velmi jemného cementu dojde k rychlému vytvoření hydroxidu vápenatého, který následně reaguje s doplňkovou surovinou, což není úplně vhodné v praxi [10].

2.2 Superplastifikátory

Superplastifikátory jsou to vícesložkové univerzální přísady na výrobu betonu, které mají plastifikační a vodoredukční vlastnosti. Jejich princip se spočívá v adsorpci na povrchu cementových částic (nebo umístění mezi nimi), čímž se zvýší elektrostatische nebo sterické odpuzivé síly. Tohle indukuje menší kontakt mezi těmito částicemi, a tedy i lepší tok cementové směsi. Ve skutečnosti jde o podstatném snížení spotřeby vody, což umožňuje dosáhnout vyšších počátečních a konečných pevností při zachování zpracovatelnosti cementu nebo betonu během přípravy [10, 16].

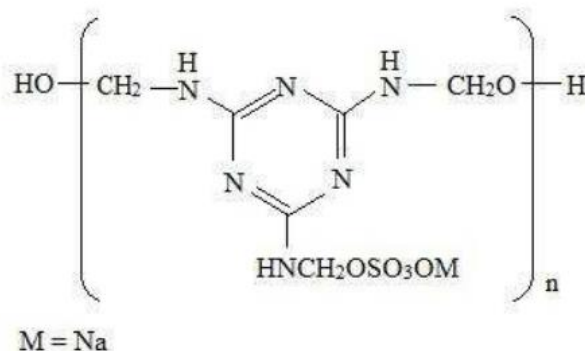
Volba superplastifikátoru je zcela zásadní při výrobě HPC. Protože ne všechny typy reagují stejným způsobem s konkrétním cementem. Experimenty ukazují, že jednotlivé komerční superplastifikátory mají různou účinnost při rozptýlení částic cementu ve směsi, v redukci směšovací vody a reologii směsi s nízkým vodním součinitelem během první hodiny po zamíchání [10].

Je potřeba zmínit, že poměrně často komerční superplastifikátory obsahují kromě základu (který představuje jejich typ) navíc jiné látky zlepšující jejich účinnost a to odpěňovače, stabilizátory, urychlovače/zpomalovače tuhnutí, provzdušňovače a další [10, 16].

2.2.1 Typy superplastifikátorů (podle chemické povahy)

1. Na bázi melaminu (sulfonáty polykondenzátu melaminu a formaldehydu)

Základem je sůl melaminformaldehydové pryskyřice. Běžně se prodávají sodné soli ve formě čiré kapaliny s 22 – 44 % obsahem pevných částic. Byly široce používány v Evropě a Severní Americe. Tento typ je jedním z prvních používaných superplastifikátorů, který se používá poměrně dlouho a stále poskytuje dobré výsledky díky své konstantní kvalitě a výkonu. Přece má určité své výhody a nevýhody. Například zachycuje menší množství vzduchu ve srovnání se superplastifikátory na bázi naftalenu, což umožňuje získat stabilnější a adekvátnější unášený vzduchový systém. Ale co se týče doby zpracovatelnosti, tak u cementů s použitím melaminových superplastifikátorů je menší než s naftalenovými. Vzhledem ke koncentraci pevných částic v melaminovém superplastifikátoru, která je poloviční ku naftalenovému, přebytečná dávka nebude tak kritická jako v případě naftalenu. [10].

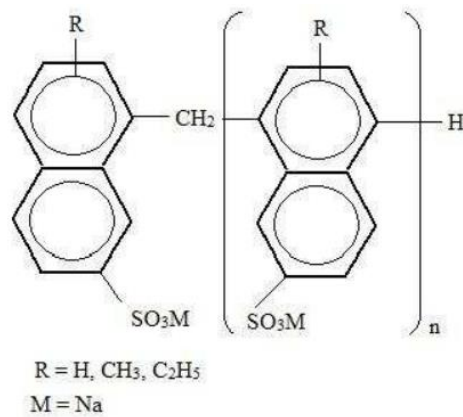


Obrázek 3 Struktura polykarboxylátového superplastifikátoru [21]

2. Na bázi naftalenu (sulfonáty polykondenzátu naftalenu a formaldehydu)

Tyto typy jsou dostupné buď ve formě hnědé kapaliny s obsahem pevných částic obecně 40 – 42 % nebo ve formě nahnědlého prášku. V obou případech se jedná o sodné soli, případně vápenaté. Sodné soli se používají běžně pro účely HPC, protože jsou levnější na výrobu. Vápenaté soli se používají v případě železobetonů, předpjatého betonu nebo beton pro jaderné aplikace; obecně tam, kde je potřeba dodržovat obsah chloridů v betonu na nízké úrovni. Nebo potom v alkalicky aktivovaných směsích, kde je upřednostňován snížený obsah alkálií.

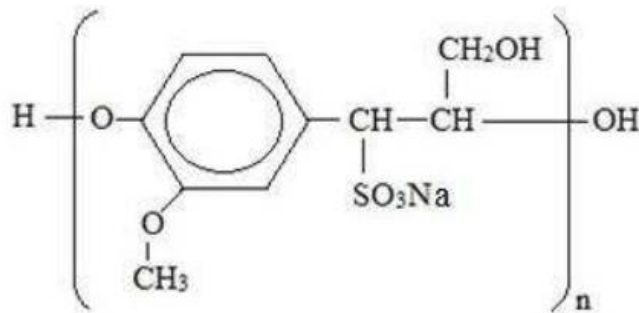
Superplastifikátory naftalenu mají vyšší obsah pevných látek, takže jsou nákladově efektivnější pro dosažení určitého stupně zpracovatelnosti. Taky je snazší řídit reologii vysoce výkonného betonu díky malému zpoždění účinku při dávkování. Naftalenové superplastifikátory jsou obecně levnější [10].



Obrázek 4 Molekula naftalenového superplastifikátoru [21]

3. Na bázi lignosulfonátu (s nízkým obsahem sacharidů a povrchově aktivních činidel)

To je jeden z prvních používaných superplastifikátorů. V HPC tento typ samostatně se používá velmi zřídka kvůli určitým komplikacím, způsobené hlavně příměsí průmyslových odpadů, které jsou pak obsaženy v superplastifikátoru. Hlavně se nesmí překročit určitou hranici v množství dávky do cementu, protože tím vyvolá vedlejší efekty, které nejsou žádoucí. Teoreticky dá se zbavit nečistot rafinací a dalším ušlechťením, ale v praxi je to ekonomicky nevýhodné a málo kdy se využívá. Mnohem výhodnější použít lignosulfonátové superplastifikátory ve směsi s naftalenovými nebo melaminovými. Někteří výrobci používají lignosulfonátový superplastifikátor na začátku míchání cementu a melaminové nebo naftalenové na konci [10].

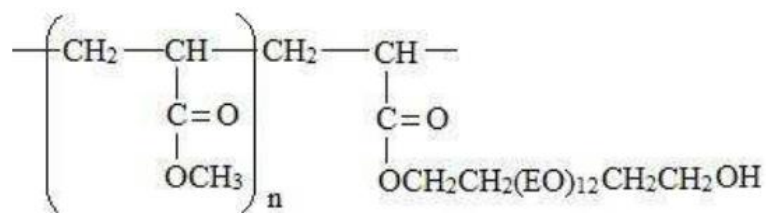


Obrázek 5 Struktura lignosulfonátového plastifikátoru [21]

4. Na bázi polykarboxilátů

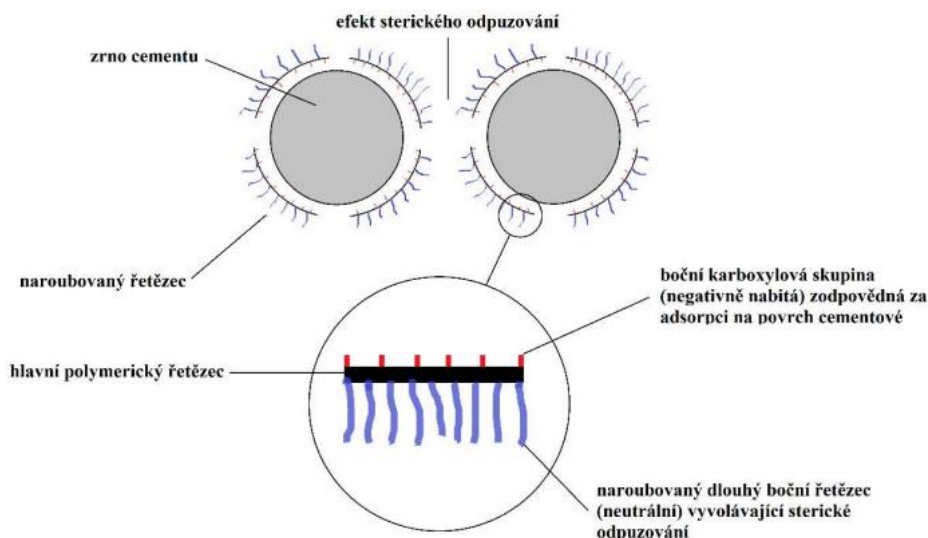
Superplastifikátory na bázi polykarboxilátů jsou jedny z nejnovějších používaných a zároveň nejúčinnějších pro HPC. Umožňují dosáhnout vodního součinitele pod hodnotu až 0,25 při zachování téměř stejné zpracovatelnosti (reologie) na postačující dobu, díky čemuž se dá připravit HPC s vynikající pevností (více než 120 MPa) a nízkou pórovitostí. Představují sebou syntetické polymery, které obsahují karboxylovou skupinu. Taky mohou sloužit jako dispergační činidla, což se využívá v čistících prostředcích. Aktivně se používají pro výrobu mrazovzdorných, samozhutňujících a stříkaných betonů. Superplastifikátory nové generace polykarboxylátového typu mají zvýšený prostorový efekt rozvětvených molekul prostřednictvím upravení pobočného řetězce, který hraje rozhodující roli u polykarboxylátů. Jinými slovy, zvýšení (většinou kopolymerací) koncentrace aniontů COO⁻ v molekule pomocí délky a rozvětvení řetězce makromolekuly superplastifikátoru. Za výsledek je zmenšená koncentrace těchto přísad na povrchu zrn pojiva ve srovnání se superplastifikátory s malým sterickým

efektem. To je podstatou mnohem menších dávek (v desetinách procenta od hmotnosti cementačních složek) nové generace bez ztráty účinků [18, 19].



Obrázek 6 Struktura polykarboxylátového superplastifikátoru [21]

V současné době se používají superplastifikátory na bázi polykarboxilát éterů. Jejich zvláštnost se spočívá v nízkých dávkách a taky vysoké účinnosti díky sterickému efektu. Nic méně mají určitou oblast účinnosti, kdy vyšší dávka již neztekucuje, ale výrazně zpomaluje hydrataci. Mechanismus působení těchto superplastifikátorů je znázorněn na Obrázku.



Obrázek 7 Mechanismus působení superplastifikátorů na bázi polykarboxilát éterů a jeho účinek na disperzi cementových zrn [21].

2.3 Mikrosilika

Křemičitý úlet (mikrosilika) je vedlejším produktem výroby prvkového křemíku, ferrosilikonových slitin (ferrosilicia) a dalších slitin křemíku, který představuje amorfni oxid křemičitý s vysokou reaktivitou.

2.3.1 Typy mikrosiliky

Z hlediska chemického složení mikrosiliky lze rozdělit na 3 základní druhy: šedou, světlešedou a bílou. Hlavní složkou je oxid křemíku, množství kterého se liší v závislosti od primární výroby a taky dostupnosti surovinových složek. Například šedou siliku odebírají z výroby prvkového křemíku, když světlešedou a bílou z výroby slitin Fe-Si. Pro výrobu HPC se používá nejčastěji šedá silika vzhledem k nejvyššímu obsahu amorfniho SiO₂.

Tabulka 4 Typické chemické složení druhů mikrosiliky

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
Grey silikon (šedá mikrosilika)	93,7	0,6	0,2	0,3	0,2	0,2	0,5
Grey ferrosilicon (světlešedá mikrosilika)	87,3	1,0	0,4	4,4	0,3	0,2	0,6
White ferrosilicon (bílá mikrosilika)	90,0	1,0	0,1	2,9	0,2	0,9	1,3

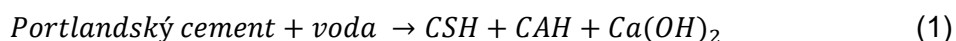
Z hlediska struktury mikrosilika má především skelnou, poněvadž nestihá během výroby vytvořit tetraedrickou (krystalickou) strukturu kvůli rychlému chlazení a oxidaci.

Z fyzického pohledu částice mikrosiliky mají ideálně kulovitý tvar s průměrem 0,1 – 2 μm, což až 100krát menší než cementové částice. Jejich měrný povrch kolísá v rozmezí 15000 – 25000 m²/kg, když u cementu je kolem 1500 m²/kg.

Mikrosilika je k dispozici ve formě sypkého prášku, řídké kaše, suspenzí a ve směsi s portlandským cementem [10].

2.3.2 Účel mikrosiliky v HPC

Mikrosilika se přidává do HPC s účelem zlepšení mnoha vlastností betonu. Vzhledem k sférickému tvaru a malé velikosti částic tato minerální přísada má tendenci vyplňovat prázdný prostor mezi relativně velkými cementovými zrny, který je jinak obsazen vodou. Výsledkem je vylepšení reologie čerstvé směsi a kompatibility vytvrzené mikrostruktury. Kromě toho během hydratace cementu se uvolňuje portlandit (Ca(OH)₂), se kterým částice mikrosiliky podléhají tzv. pucolánové reakci (rovnice 1, 2), což má za následek zmenšení pórů a zlepšení mechanických vlastností (jakož jsou pevnost, trvanlivost a další) u vytvrzeného cementu prostřednictvím tvorby dodatečného CSH gelu [22].



2.4 Alkálie

2.4.1 Hybridní pojivo

Hybridní pojivo je, jak již napovídá název, znamená pojivo zahrnující v sobě minimálně dva druhy různých vazných látek. Cement taky může být hybridním pojivem. Jeden z nejkoumanějších typů hybridních cementů se skládá ze dvou složek: portlandského cementu a latentní hydraulické látky (například popílek, pucolán, silika, metakaolin, struska). Hlavními důvody výzkumu takových cementů je snížení emise CO₂ a předpoklad o jejich kompatibilitě s širokou škálou kameniva recyklovaného z průmyslového odpadu. Kromě toho experimenty ukazují, že pojiva s vysokou počáteční (a dlouhodobější) mechanickou pevností mohou být vyrobena s použitím více než 70 % popílku a řádově 30 % cementu, pokud budou hydratována alkalickým aktivátorem.

Co se týče mikrostruktury, tak v běžném portlandském cementu po hydrataci převládají CSH gely (v menší míře CAH). V hybridním cementu zmíněného typu majoritní složkou je naopak latentně hydraulická látka (například 70 %). Pro její aktivaci je potřeba využít silný alkalický aktivátor, kterým může být hydroxid sodný nebo draselný. V tomto případě se po hydrataci objeví jak CSH, tak i NASH gely. Ve skutečnosti to bude směs gelu. Ty mohou s časem měnit svoje složení: NASH v dostatečné přítomnosti vápníku vytvoří CASH gel, CSH v přítomnosti Al vyvíjí do CASH gelu [23, 24].

2.4.2 Působení alkalických hydroxidů a siliky

Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, pokud cement obsahuje mikrosiliku (SiO_2) bude se uplatňovat pucolánová reakce (rovnice 1, 2). Výzkum ukázal, že mikrosilika může absorbovat velké množství vápenatých iontů z povrchu cementu, což snižuje koncentraci iontů vápníku v kapalně fázi a tím urychluje rozpouštění hlavních složek hydratace cementu, zejména C_3S . V praxi můžeme pozorovat rychlejší tuhnutí v přítomnosti mikrosiliky. To může prokázat koncentrace hydroxidu vápenatého (portlanditu), který je celkem dobrým údajem o rozsahu dosažené hydratace cementu i když přítomnost mikrosiliky bude mít za následek nějakou spotřebu $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Mikrosilika je pucolánem a pro její aktivaci je potřeba zajistit alkalické prostředí, čímž může být v běžném portlandském cementu portlandit. Ale většinu množství portlanditu dává reakce hydratace alitu a belitu, která není tak rychlá. Pokud by se přidával další alkalický aktivátor tak logicky se dá předpokládat o rychlejší tuhnutí, kvalitnější vyplnění pórů v cementu a taky o jeho vyšších počátečních a konečných pevnostech. Takovým alkalickým aktivátorem může být například hydroxid sodný. Experimenty ukazují, že produkty pucolánové reakce kombinací portlandit + mikrosilika jsou podobné kombinaci hydroxid sodný+mikrosilika (rovnice 3). Tím pádem teoreticky by se mohlo dojít k dokonalejší a účinnější hydrataci, která by dávala rychlý nárůst počátečních a konečných pevností [25].



Ve většině betonů je kamenivo více či méně chemicky inertní. Některé kamenivo však reaguje s alkalickými hydroxidy v betonu, což způsobuje rozpínání a praskání. Tato alkalicko-agregátová reakce má dvě formy: alkalicko-křemičitou reakci (AKR) a alkalicko-uhlíčitanovou reakci (AUR). AKR je běžnější, protože kamenivo může obsahovat reaktivní křemičité materiály. Tak určité formy oxidu křemičitého obsažené v kamenivu schopné reagovat s alkalickým hydroxidem v betonu za vzniku gelu, který bobtná při adsorbování vody z okolní cementové pasty nebo životního prostředí na povrch cementu. Tyto gely mohou vyvolat dostatečně expanzivní tlak k poškození betonu [26].

V HPC tato reakce může být zabráněná v důsledku nízkého obsahu vody a přidání mikrosiliky, která obsahuje reaktivní amorfní SiO_2 . Tento SiO_2 reaguje s alkáliemi (OH^- ionty) rychleji než SiO_2 obsažený v kamenivu. Proto se alkálie rychle spotřebovávají a hladina OH^- se sníží na úroveň, při které kamenivo nereaguje s alkáliemi nebo reaguje velmi pomalu. Tím pádem při výrobě HPC s mikrosilikou může být přidáno více alkálii než u obyčejných cementů.

HPC je charakterizován nízkým obsahem vody, což je podporováno navíc přidáním mikrosiliky a alkálií. V důsledku toho se zmenšuje pórovitost a difúze OH^- iontů do kanálků na adsorpčním povrchu. Na samotném povrchu HPC to znamená nedostatek prostoru (tj. kapilární póry a praskliny), do kterého by se reakční gel mohl rozšířit. To má za následek větší kompaktnost struktury povrchu HPC a tím i vysokou tvrdost a zmenšení pravděpodobnosti prasknutí. Avšak limitujícím faktorem je v tomto případě zastoupení vzduchových bublin, čemuž v praxi ne

vždycky může být úplně zabráněno. Tím pádem i dokonce u HPC může docházet ke vzniku nežádoucích defektů [27].

Ke zvětšení nežádoucích efektů může přivést i přítomnost některých superplastifikátorů (například na bázi naftalenu). Sami o sobě naftalenové superplastifikátory mají nízké pH (2 – 3), ale pro zahájení pucolánových reakcí je vyžadována vysoká úroveň pH. K tomuto účelu slouží příslušné alkálie, většinou NaOH nebo Ca(OH)_2 . Pro dosažení vynikajících vlastností HPC se používá relativně vysoké dávky superplastifikátoru, což zvětšuje množství přidávané alkálie k neutralizaci. Tohle však za následek vede ke zvýšení dostupnosti alkalických iontů v roztoku ovlivňujících nežádoucí expanzi v HPC [10].

Z jiného hlediska superplastifikátor v silně alkalickém prostředí se podléhá alkalické hydrolyze, při které jeho struktura přestává být stabilní. Tím pádem dochází k neutralizaci superplastifikátoru přidáním hydroxidem. Ve skutečnosti, jak již bylo řečeno, nastává postupné zhoršení zpracovatelnosti [19].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Seznam chemikálií použitých při přípravě HPC vzorků:

- Kamenivo (písek dle normy jemný, střední, hrubý – Filtrační písky, spol. s.r.o.)
- Mikromletý křemičitý písek (Mikrodorsilit 110 - Gebrüder Dorfner GmbH & Co Kaolin- und Kristallquarzsand-Werke KG)
- Mikromletý křemičitý písek (ST2 - sklopísek střeleč)
- CEM I 52,5 R - SR5 Aalborg white
- Mikrosilika RW-Fühler Q1 - RW silicium GmbH
- Superplastifikátor (chrysofluid 590 - Chryso chemie s.r.o)
- Demineralizovaná voda (FCH)
- Nanosilika (Aerosil 380 Evonic corporation)
- Hydroxid draselný (čistota p.a. – Carl Roth.)

3.1.1 Kamenivo

Jako kamenivo byl použit křemičitý filtrační písek dle normy jemný (~0,2 mm), střední (~1 mm) a hrubý (~2 mm). Dodavatelem je firma Filtrační písky, spol. s.r.o.

Mikromleté křemičité písky

Pro přípravu HPC byly použity mikromleté křemičité písky dvou typu se lišících svoji granulometrií.

a) Mikrodorsilit 110

První typ je mikro-dorsilit dodávaný společností Gebrüder Dorfner GmbH & Co. Křemičité moučky dorsilit se vyznačují svojí chemickou inertností, což umožňuje použití alkalických aktivátorů. Pak jsou světlostálé, odolné proti povětrnostním vlivům, lehce dispergovatelné a mají nízkou spotřebu pojiva. Střední zrnitost stanovená výrobcem činí 4,4 μm . Další vlastnosti jsou dostupné v technickém listu [28].

b) ST2

Druhý typ je mikromletý písek ST2 dodávaný společností Sklopísek Střeleč. Zrnitostní rozsah stanovený výrobcem je 0 – 0,09 mm a střední zrnitost činí 27 μm . Další vlastnosti jsou dostupné v technickém listu [29].

3.1.2 CEM I 52,5 R bílý

Jako cement pro přípravu HPC vzorků byl použit CEM I 52,5 R – SR 5 white. Výrobcem je Aalborg Portland A/S – Závod Aalborg (Dánsko). Mezi charakteristickými vlastnostmi patří velmi vysoký nárůst pevnosti, stálost fyzikálních a chemických vlastností, přirozeně nízký obsah alkálií, vysoká bělost a odolnost proti síranům. Tento cement je vhodný pro HPC z důvodu absence C_4AF a nízkého obsahu C_3A . Proto výsledný cement obsahuje vysoký podíl silikátových fází, díky kterému spadá do kategorie 52,5 R při nízkém měrném povrchu 400 m^2/kg , které u běžných cementů odpovídá třídě CEM I 42,5 R. V Tabulce 5 jsou uvedené

základní chemické a mineralogické složení. Další informace je dostupná v technickém listu [30].

Tabulka 5 Základní chemické a mineralogické složení bílého cementu

Obsah (%)	C ₃ S	73
	C ₂ S	16
	C ₃ A	5
	C ₄ AF	1
	Na ₂ O	<0,3
	MgO	0,6
	SO ₃	1,8-2,3

3.1.3 Mikrosilika

Pro přípravu HPC vzorků byla použita mikrosilika RW-Fühler Q1 dodávaná firmou RW silicium GmbH. To je tzv. bílá mikrosilika speciální kvality s obsahem SiO₂ více než 97 %. Má snížený obsah kovového křemíku, zbytkového uhlíku a SiC, což předurčuje snadnou dispergovatelnost a následnou dobrou zpracovatelnost v cementovém kompozitu. Některé její parametry jsou uvedeny v Tabulce 6. Další informace je dostupná v technickém listu [31].

Tabulka 6 Základní složení a vlastnosti

Obsah (%)							
SiO ₂	SiC	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
97,0	0,5	0,2	0,15	0,35	0,08	0,5	0,03
Vlastnosti							
		Měrný povrch (m ² /g)		Primární částice (μm)			
		16-20		0,1 - 0,3			

3.1.4 Superplastifikátor

Při výrobě byl použit plastifikátor CHRYSOPremia 590 od firmy Chryso chemie s.r.o. Je to vysoce účinný superplastifikátor na bázi polykarboxylát éterů. Je určen zejména pro dosažení nízkého vodního součinitele a vysoké i konečné pevnosti betonu. Svou stabilizační schopností přispívá k vyšší homogenitě a kompaktnosti směsi s pozitivním dopadem na vysokou kvalitu povrchu betonu. Je vhodný především pro betony s vyšším obsahem jemných podílů, kde poskytuje vysokou tekutost a pohyblivost, snižuje jejich lepivost a omezuje tixotropní chování.

3.1.5 Demineralizovaná voda

Pro zahájení hydratačních reakcí byla použita demineralizovaná voda, která je dodávaná chemickou fakultou VUT.

3.1.6 Nanosilika

Během přípravy vzorků byla použita nanosilika Aerosil 380 od firmy Evonic corporation. V podstatě to je pyrolyzní oxid křemičitý s měrným povrchem kolem 380 m²/g. Obsah SiO₂ je více než 99,8 hmot. %. Další vlastnosti jsou dostupné v technickém listu [32].

3.1.7 Hydroxid draselný

Při přípravě HPC vzorků byl použit roztok hydroxidu draselného připravený v prostorách chemické fakulty VUT. Jeho hmotnostní koncentrace je 0,5 (poměr sušiny hydroxidů draselného k čisté vodě činí 1:1). (zda je správně takhle uvádět koncentraci)

3.2 Přístroje, zařízení a pomůcky

Během přípravy a zkoušení HPC vzorků byly použity následující pomůcky:

- Váhy
- Mixer – Kitchenaid Artisan 5KSM150
- Střásací stolek
- Vibrační stůl
- Příslušné formy pro vzorky
- Izotermický kalorimetr TAM Air (TA Instruments)
- Hydraulický lis pro testování mechanických vlastností Betonsystem Desttest 3310
- Ruční tvrdoměr povrchu (Sclerometer V3.0 IEC386)
- Elektronový mikroskop (Zeiss EVO 10)
- Vrták s wolfram karbidovou korunkou

3.3 Příprava vzorků vysocehodnotných betonů

3.3.1 Typy vzorků

Příprava vzorků HPC se dělí na 3 typy (formy) v závislosti od zkoušek:

Typ 1. jsou tzv. „trámečky“, které představují brousek s velikostí 160x40x40 mm pro zkoušku pevnosti v ohybu, pevnosti v tlaku.

Typ 2. jsou tzv. „krychle“, které mají formu krychle s velikostí 100x100x98 mm pro zkoušku tvrdosti povrchu pomocí ručního tvrdoměru.

Typ 3. jsou tzv. „kýbl“, které představují sebou disk, z jedné strany opakující vnější formu kýble od použité nádoby a z druhé relativně hladký povrch vznikly prostřednictvím rovnoměrného rozmístění HPC směsi a vlivem gravitační síly. Používá se pro zkoušku vrypovou (tvrdost povrchu HPC), taky je materiálem pro přípravu vzorků na elektronový mikroskop a kalorimetr.

3.3.2 Typy směsí

Základní složení a postup u veškerých typů forem jsou stejné. Rozdíl je pouze v přidávané koncentraci roztoku hydroxidu draselného. Celkem 4 typů směsí:

- Referenční (bez hydroxidu – 10 ml vody)
- málo koncentrované (nejmenší koncentrace přidaného KOH – 1,25 g suchého KOH a 8,75 g vody),

- středně koncentrované (střední přidaná koncentrace – 2,5 g KOH suchého KOH a 7,5 g vody),
- vysoce koncentrované (nejvyšší koncentrace – 5 g KOH suchého KOH a 5 g vody).

3.3.3 Popis přípravy vzorků

Před samotnou přípravou vzorků byly vyzkoušené různé poměry jemného (~0,2 mm), středního (~1 mm) a hrubého (~2 mm) kameniva pro nejtěsnější uspořádání částic, a tedy i nejvyšší hutnost, kompatibilitu strukturu.

Podle literatury optimální poměr by měl být 50 % největšího, 10 % střední a 40 % nejmenší [33]. Ale vyzkoušením dalších poměrů bylo ověřeno, že poměr 55 % největšího, 15 % střední a 30 % nejmenšího kameniva ukazuje lepší výsledky. Proto na přípravu HPC vzorků byl použit ten to poměr.

Vodní součinitel připravovaných HPC byl stanoven na hodnotu 0,318. Počítáno jako podíl vody k cementovým složkám (cement, mikrosilika, nanosilika).

Receptura suché směsi HPC (bez vody, superplastifikátoru a hydroxidu) je znázorněna v Tabulce 7.

Tabulka 7 Receptura suché směsi HPC kompozitu

Hrubé kamenivo	Střední kamenivo	Jemné kamenivo	Cement
962,5 g	262,5 g	525 g	400 g
Mikrosilika	Mikromletý písek ST2	Mikromletý písek 110	Nanosilika
100 g	62,5 g	187,5 g	3,75 g

Postup přípravy referenční kompozitní směsi:

- Suché složky byly po navážení spolu homogenizovány v mixeru (Kitchenaid Artisan 5KSM150). Homogenizace trvala přibližně 90 sekund.
- Do odměrného válce s přesností ± 1 ml bylo odměřeno 100 ml vody.
- Injekční stříkačkou byla odměřena dávka superplastifikátoru (18,75 ml) a přidána do odměrného válce s vodou.
- Při zapnutém mixeru byl přidán celý objem válce a směs se 90 sekund míchala.
- Následně byl mixér vypnul a špachtlí byl celý objem materiálu promíchán a zkontrolovány případné nehomogenity. Následně se směs míchala dalších 30 sekund.
- Mezi tím bylo připraveno další 50 ml vody do válce + 10 ml vody do stříkačky.
- Po uplynutí doby přidat vody z válce a stříkačky do mísy (mixer pořád míchá).
- Míchání dalších 90 sekund.
- Vylití do před připravené formy.
- Umístění na vibrační stůl, nechat vibrovat 90 sekund na minimálním výkonu přístrojů.
- Provibrovanou kompozitní směs nechat vytvrdnout na 3 dny. Pak vyndat a nechat na dozrání určitou dobu.

Postup přípravy kompozitní směsi s přidavkem hydroxidu:

- Především navážit veškeré složky směsi a homogenizovat pomocí mixeru (Kitchenaid Artisan 5KSM150). Homogenizace trvá přibližně 90 sekund.
- Do odměrného válce objemem 100 ml nalít 100 ml demineralizované vody.
- Odměřit stříkačkou 18,75 ml superplastifikátoru a přidat do odměrného válce s vodou.
- Zavčas připravit potřebnou dávku hydroxidu ve stříkačce: u malé přídávky – 2,5 g roztoku hydroxidu, pak přidat 8,75 g vody; u střední přídávky – 5 g roztoku hydroxidu, pak přidat 7,5 g vody; u velké přídávky – 10 g roztoku hydroxidu, pak přidat 5 g vody.
- Při zapnutém mixeru přidat celý objem válce a 90 sekund nechat promíchávat.
- Pak špachtlí promíchat se dna mísy, aby byla pořádná homogenizace a míchat dalších 30 sekund.
- Mezi tím nachystat dalších 50 ml vody do válce + dávka hydroxidu ve stříkačce.
- Po uplynutí doby přidat vody z válce a stříkačky do mísy (mixer pořád míchá).
- Míchání dalších 90 sekund.
- Vylítí do před připravené formy.
- Umístění na vibrační stolek, nechat vibrovat 90 sekund na minimálním výkonu přístrojů.
- Provibrovanou kompozitní směs nechat vytvrdnout na 3 dny. Pak vyndat a nechat na dozrání určitou dobu.

Celkem bylo připraveno 4 typů směsi. Každá směs zahrnuje 9 „tráměčků“, dvě „krychli“, 1 „kýbl“.

3.4 Provedené zkušební metody

3.4.1 Zkouška rozlivem

Zkouška rozlivem je poměrně dobrým měřidlem reologie cementové (betonové) směsi. Poskytuje informaci o viskozitě či tekutosti. Provádí se pomocí speciálního kužele a rozlivové desky, která umožňuje kvalitní měření rozlivem (podle normy ČSN EN 1015-3). Výsledek této zkoušky dává údaje, zda nachystaná směs je dobře zpracovatelná. Optimální rozliv cementové směsi se pohybuje v rozmezí 22 – 26 cm pro tloušťku potěru do 8 cm a 20 – 24 cm pro tloušťku nad 8 cm. Určitě se vzhledem k různým cementům tyto parametry mohou lišit. Obecně platí, že čím je větší průměr rozlitého vzorku, tím více směs považovaná za zpracovatelnou. A naopak čím je menší průměr rozlitého vzorku, tím méně zpracovatelná [34].

Postup zkoušky:

Tato zkouška se prováděla na střešacím stolku.

- Na střed rozlivové desky byl položen speciální kužel.
- Připravená směs po zamíchání je nalita do vnitřního prostoru v kuželu a naplněna do jeho okraje.
- Poté opatrně postupně se zvedal kužel nahoru, aby cementová směs plynule stékala dolů.
- V momentě, když cementová směs stekla dolů se zapnuli stopky na dobu 30 sekund.
- Pak průměr rozlivu byl změřen křížově pomocí měřicího pásma.
- Pro každý typ směsi provést zkoušku 3krát.

3.4.2 Zkouška vrypová

Ruční vrypová zkouška, která byla provedena, je pouze relativní metodou ukázat tvrdost povrchu. Jde spíše o srovnání tvrdostí povrchu připravených kompozitů. Vrypová zkouška provedená v této práci představuje sebou ruční poškození povrchu vzorků speciálním vrtákem s wolfram karbidovou korunkou. Výsledkem této zkoušky je prodloužený vryp. V závislosti na hloubce a šířce poškození na zkušebních tělíscích se dá porovnat jejich tvrdost.

Postup zkoušky:

- Zkušební těleso typu „kýbl“ je potřeba položit na stůl.
- Vzít do ruky vrták a pevně jeho držet.
- Jednou rukou držet vzorek a druhou udělat plynulý vryp vrtákem s co největší konstantní silou.
- Pro každý vzorek kompozitů udělat 3 škrábance ve dvou oblastech lišících svojí strukturou (celkem 6krát) pro každou dobu (7, 14, 28 dní).

3.4.3 Zkouška pevnosti v tahu ohybem

V této práci se prováděla tzv. zkouška v tříbodovém ohybu. To je základní destruktivní zkouška ztvrdlého betonu, která ukazuje odolnost kompozitu proti ohybovému namáhání, což v průmyslu může hrát rozhodující roli v určitých případech. Zkouška se spočívá v postupném plynulém nárůstu namáhání na zkušební tělísko až do momentu překročení mezního napětí, které je charakterizováno náhlým porušením materiálu. Toto porušení se nazývá křehký lom a jeho hodnota je následně zaznamenána přístrojem [35].

Postup zkoušky:

- Zkušební těleso typu „trámec“ je umístěno do univerzálního testovacího přístroje Instron.
- Umístění je ve středu; samotný vzorek leží boční stranou na dvou oporných bodů (aby vynechat nerovnosti na horní ploše).
- Na počítači byl připraven nástavec pro toto měření.
- Zapnout měření; jako výsledek pro jeden „trámček“ je jedná naměřená hodnota pevnosti v tříbodovém ohybu a dvě zbylých části od vzorku.
- Měření se provádělo 3 „trámčků“ od každé směsi po určité době (7, 14, 28 dnech) podle normy ČSN EN 196-1 [36].

3.4.4 Zkouška pevnosti v tlaku

To je základní destruktivní zkouška pro zatvrdlý beton. Pevnost v tlaku je to základní a jeden ze hlavních parametrů cementů (betonů). V stavebnictví je zvláště důležitý, protože ukazuje jakou zátěž (namáhání) beton je schopen vydržet.

Pro tuto zkoušku se používali dvě zbylých části z každého trámce hned po provedení zkoušky pevnosti v ohybu.

Postup zkoušky:

- Každá část ze zlomených „trámčku“ se dává do Betonsystem Desttest 3310, který představuje sebou mini-lis.

- Umístění části trámečku přibližně ve středu plochy lisu; vzorek zas leží na své boční straně, aby vynechat nerovnosti horní části trámce.
- Na počítače provést nastavení na určité měření.
- Zapnout měření; jako výsledek pro dvě části trámečku jsou dvě hodnoty pevnosti v tlaku a zbylé střepy, které vyhodíme.
- Měření se provádělo pro 6 částí ze 3 „tráměčků“ od každé směsi po určité době (7, 14, 28 dnů).

3.4.5 Zkouška tvrdosti povrchu

Provádí se ručním tvrdoměrem Sclerometer V3.0 IEC386. Poskytuje tzv. hodnotu odrazu s jednotkou IRb odpovídající pevnosti povrchu vzorku. Vzorek byl uchycen v Betonsystem Dettest 3310 čelistech lisu BS3000 o hmotnosti 1500 kg.

Postup zkoušky:

- Uložit přibližně do středu spodní plochy přístroje ocelovou podložku pro minimalizaci nerovnosti.
- Na ocelovou podložku položit zkušební těleso typu „krychle“ jeho bočními stranami tak, aby bylo možné provádět dotyky tvrdoměrem a zároveň aby se průmět tělesa nacházel ve středu vůči horní ploše přístroje pro rovnoměrný tlak.
- Nastavení parametrů měření (hlavně tlak a čas udržení).
- Zapnout lis.
- Zapnout ruční tvrdoměr (Sclerometer V3.0 IEC386).
- Dotknout povrchu hlavicí tvrdoměru, utopit hlavicí uvnitř přístroje do specifického cvaknutí a zaznamenat naměřenou hodnotu z obrazovky.
- Zapakovat měření v různých místech 8krát pro každý typ směsi po uplynutí určité doby (7, 14 a 28 dnů).

3.4.6 Izotermická kalorimetrie

Izotermickým kalorimetrem se sleduje za izotermních podmínek 25 °C průběh hydratace pojiva. Do plastové lahvičky o objemu 20 ml byly naváženy 3 g pojiva. Následně byla do lahvičky nadávkována voda, superplastifikátor a popřípadě odpovídající dávka roztoku hydroxidu draselného. Míchání probíhalo ručně ocelovým drátem po dobu 2 minut a následně byla lahvička uzavřena a vložena spolu s referencí, kterou byla destilovaná voda o stejné tepelné kapacitě jako vzorek, vložena do kalorimetru a bylo spuštěno měření.

3.4.7 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie byla prováděna Elektronovým mikroskopem Zeiss EVO 10. Vzorky byly připraveny suchým řezáním diamantovým kotoučem z kotouče HPC po testování vrypové tvrdosti povrchu. Velikost vyříznutého vzorku byla přibližně krychlí o stěně 7 mm, která byla těsně před měřením rozpůlena pro tvorbu čerstvého lomu. Vzorek byl před vložením do elektronového mikroskopu zvodivěn napařením zlaté vrstvy. Snímky byly pořízeny v režimu sekundárních elektronů o napětí 15 kV a 100 pA. Prvková mapa byla pořízena energiově disperzním analyzátozem při napětí 15 kV a 1 nA.

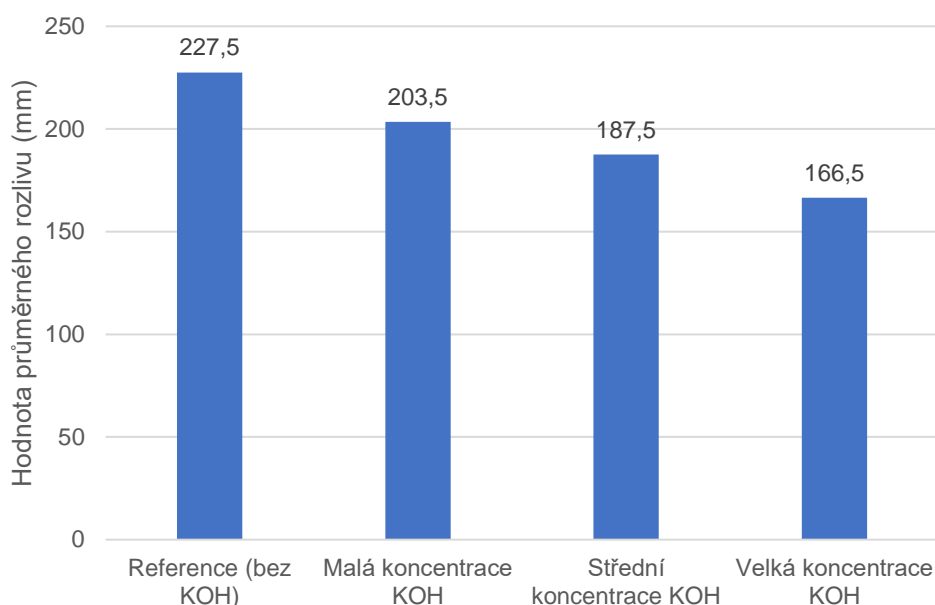
4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Výsledky ze zkoušky rozlivem

Zkouška rozlivem byla provedena pro každý typ směsi 3krát. Tyto hodnoty byli následně zprůměrovány. Výsledky zkoušky můžeme pozorovat v Tabulce 8 a na Obrázku 8.

Tabulka 8 Výsledky zkoušky rozlivem

	1. pokus	2. pokus	3. pokus	průměr
Reference (bez KOH)	225x230 mm	230x230 mm	225x225 mm	227x228 mm
Malá koncentrace KOH	195x200 mm	210x210 mm	200x205 mm	202x205 mm
Střední koncentrace KOH	195x195 mm	180x180 mm	185x190 mm	187x188 mm
Velká koncentrace KOH	165x170 mm	165x165 mm	165x170 mm	165x168 mm



Obrázek 8 Výsledky ze zkoušky rozlivu

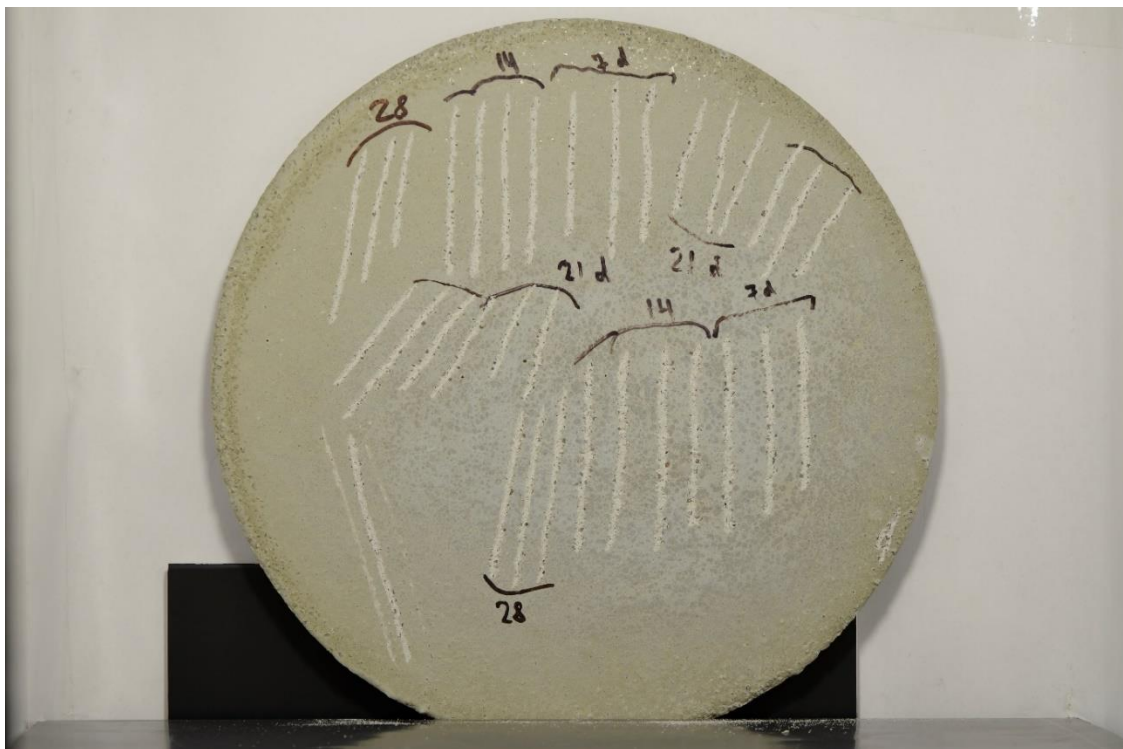
Jak je vidět z Tabulky 8 a Obrázku 8, množství hydroxidu má nepříznivý vliv na rozliv a tím i zpracovatelnost směsí. Na to jsou několik příčin. Především to je dáno povahou superplastifikátoru v alkalickém prostředí. V experimentech se používal superplastifikátor na bázi polykarboxylátu. Tento typ se podléhá alkalické hydrolýze, v důsledku čehož se jeho struktura stává nestabilní. Ve skutečnosti superplastifikátor se rychle začíná srážet a tím ztrácet svoji funkci (to potvrzuje elektronová mikroskopie). Druhou příčinou pravděpodobně může být to, že se zvyšujícím se přidavkem hydroxidu stoupa množství KSH gelu, který vzniká reakcí mikrosiliky (případně nanosiliky) s KOH. Tvoří vazby mezi částicemi a zvyšuje viskozitu cementové směsi a tím zhoršuje její zpracovatelnost. Ale tento účinek se projevuje později ve srovnání s prvním.

4.2 Výsledky ze zkoušky vrypové

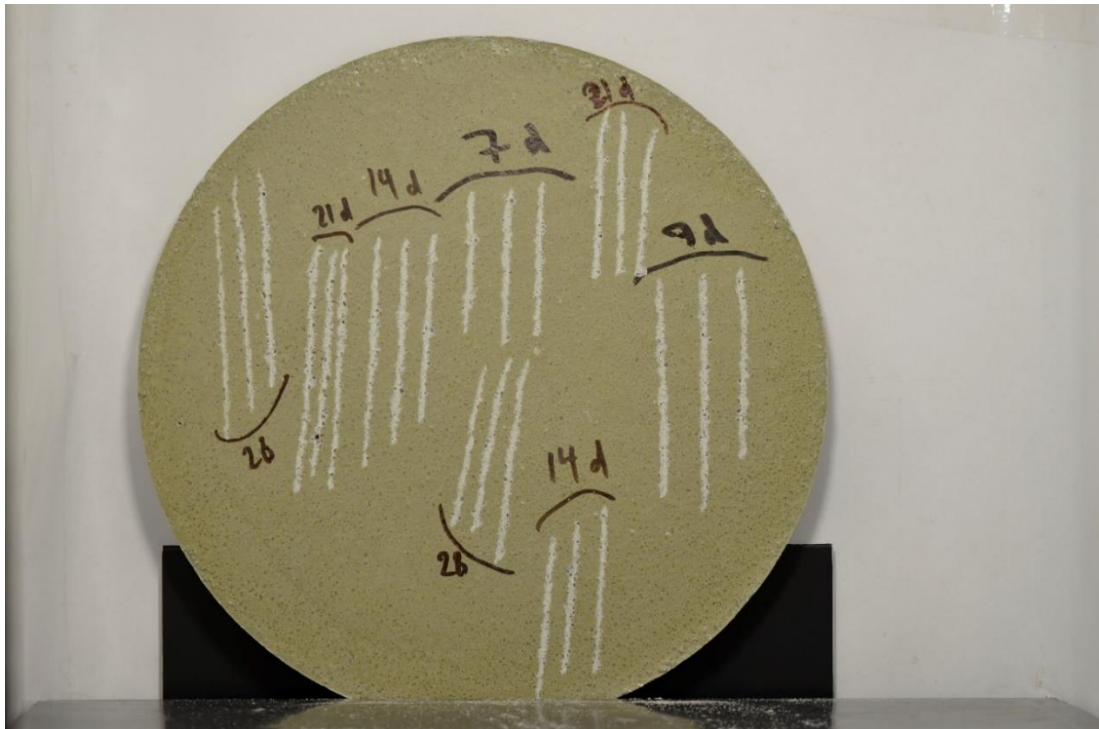
Tabulka 9 Pokles šířky vrypu

	Reference	Malá koncentrace KOH	Střední koncentrace KOH	Vysoká koncentrace KOH
7 dní	referenční hodnota 1	-15 %	-38 %	-156 %
14 dní	referenční hodnota 2	-16 %	-35 %	-173 %
28 dní	referenční hodnota 3	-13 %	-29 %	-168 %

V Tabulce 9 můžeme vidět výsledky vrypové zkoušky. Za jednotlivé referenční hodnoty 1, 2, 3 vzaty průměrné šířky škrábanců na referenčním vzorku v určitých časových intervalech. Ve sloupcích pro malou, střední a velkou koncentraci KOH jsou uvedeny procentuální rozdíly v šířkách v určitých časových intervalech. Například po době 14 dnů šířka referenčního průměrného vrypu je větší, než vryp na vzorku s malou koncentrací KOH na 16 %, se střední koncentrací na 35 %, s velkou koncentrací na 173 %. Lze jednoznačně posoudit, že přidavek hydroxidu zvyšuje pevnost povrchu. Zvláště to můžeme vidět u vzorků s velkou koncentrací, kde rozdíl v šířce s referenčními hodnotami dosahuje 2,5násobku. Během provedení zkoušek bylo vidět taky rozdíly ve hloubce vrypů. Vrypy u referenčním vzorku jsou hlubší než třeba u vzorku s velkým přídatkem KOH. Na Obrázcích 9 – 12 můžeme vidět zkušební tělesa, na kterých se prováděly vrypové zkoušky.



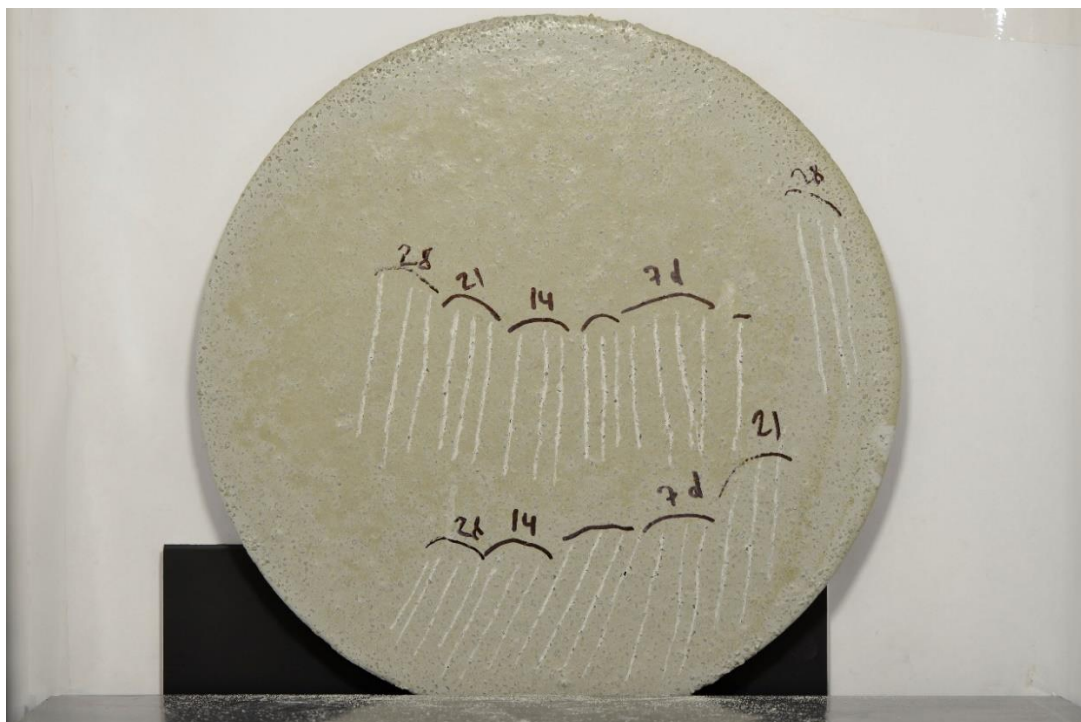
Obrázek 9 Zkušební těleso z referenční směsi



Obrázek 10 Zkušební těleso s malou koncentrací KOH



Obrázek 11 Zkušební těleso se střední koncentrací KOH



Obrázek 12 Zkušební těleso s velkou koncentrací KOH

4.3 Objemové hmotnosti vzorků

Tabulka 10 Objemové hmotnosti vzorků HPC reference (trámce)

Objemové hmotnosti (kg/m ³)					
7 dní		14 dní		28 dní	
№1	2220,3	№4	2238,7	№7	2213,3
№2	2239,1	№5	2250,0	№8	2187,5
№3	2266,4	№6	2202,7	№9	2210,5
průměr	2241,9	průměr	2230,5	průměr	2203,8

Tabulka 11 Objemové hmotnosti vzorků HPC s malou koncentrací KOH (trámce)

Objemové hmotnosti (kg/m ³)					
7 dní		14 dní		28 dní	
№1	2262,9	№4	2275,8	№7	2239,5
№2	2257,0	№5	2263,3	№8	2232,4
№3	2294,9	№6	2303,1	№9	2266,8
průměr	2271,6	průměr	2280,7	průměr	2246,2

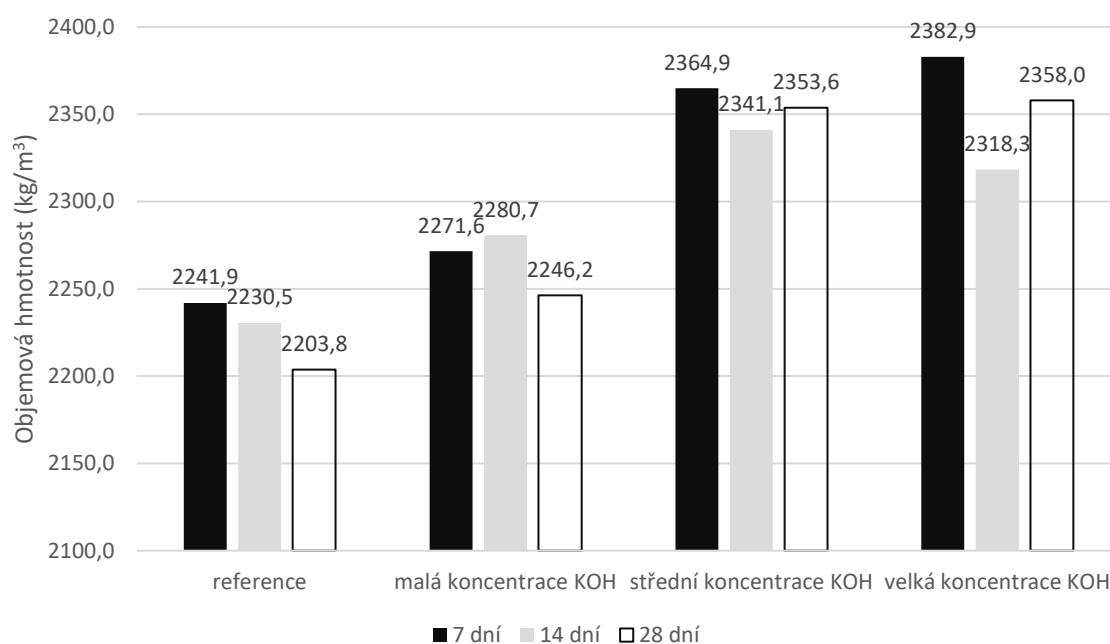
Tabulka 12 Objemové hmotnosti vzorků HPC se střední koncentrací KOH (trámce)

Objemové hmotnosti (kg/m ³)					
7 dní		14 dní		28 dní	
№1	2351,5	№4	2359,0	№7	2335,8
№2	2372,5	№5	2338,8	№8	2366,7
№3	2370,7	№6	2325,6	№9	2358,4
průměr	2364,9	průměr	2341,1	průměr	2353,6

Tabulka 13 Objemové hmotnosti vzorků HPC s velkou koncentrací KOH (trámce)

Objemové hmotnosti (kg/m ³)					
7 dní		14 dní		28 dní	
№1	2385,5	№4	2319,6	№7	2341,9
№2	2379,4	№5	2311,7	№8	2380,7
№3	2383,8	№6	2323,6	№9	2351,5
průměr	2382,9	průměr	2318,3	průměr	2358,0

V Tabulkách 10 až 13 jsou znázorněny hodnoty objemových hmotností vzorků a jejich průměry pro různé typy směsí.



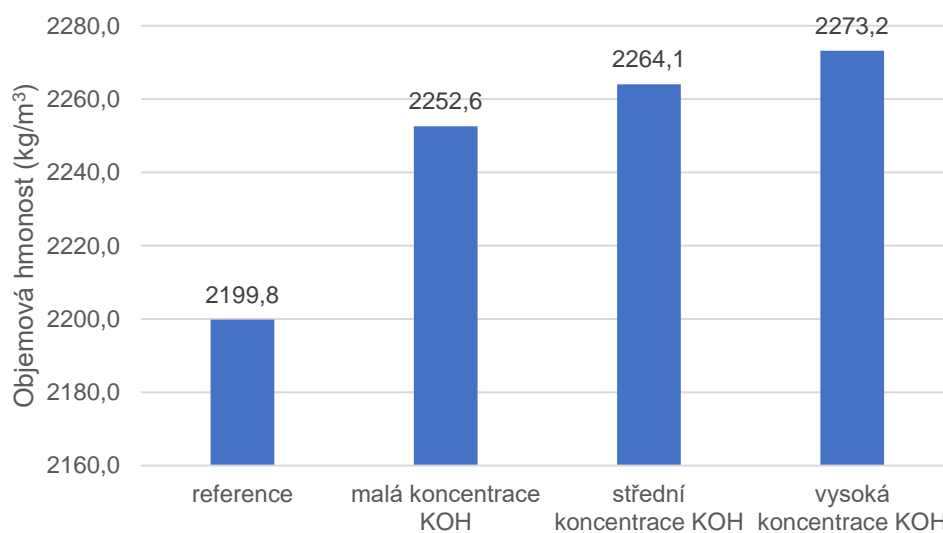
Obrázek 13 Objemové hmotnosti vzorků typu trámec

Na Obrázku 13 je vidět obecnou tendenci k nárůstu objemových hmotnostech se zvětšením přídavku KOH. To potvrzuje chování vzorků na zkouškách pevnosti v tlaku. Průměrná hodnota objemové hmotnosti pro vzorky HPC s vysokou koncentrací KOH se trochu odchýlí od obecného trendu růstu. HPC vlivem své vysoké viskozity do sebe během míchání uzavírá vzduch. Při nízké viskozitě HPC dojde během vibrování k odplynění. S rostoucí viskozitou obsah uzavřeného vzduchu roste, ale až je viskozita příliš vysoká, tak jeho obsah klesá, protože pór kolabuje během míchání, což pak hraje velkou roli při zkoušce pevnosti v ohybu. Toto potvrzuje Obrázek 15.

Tabulka 14 Objemové hmotnosti vzorků typu „krychle“

Objemové hmotnosti (kg/m ³)				
	Reference	Nízká koncentrace KOH	Střední koncentrace KOH	Vysoká koncentrace KOH
№1	2211,4	2241,0	2255,7	2280,2
№2	2188,2	2264,2	2272,4	2266,2
průměr	2199,8	2252,6	2264,1	2273,2

V Tabulce 14 jsou uvedeny objemové hmotnosti vzorků typu „krychle“.



Obrázek 14 Objemová hmotnost vzorků typu „krychle“

Na Obrázku 14 můžeme pozorovat obecný trend růstu objemových pevnosti se zvětšujícím se předávaným množstvím KOH. Pravděpodobně to je dáno menší mezerovitostí díky reakci mikrosiliky s hydroxidem draselným, která uskutečňuje tvorbu KSH gelu vyplňujícím část porů.

4.4 Výsledky ze zkoušky pevnosti v tahu ohybem

Tabulka 15 Hodnoty pevnosti v tahu ohybem u referenčních vzorků

Pevnost v tahu ohybem (MPa)					
7 dní		14 dní		28 dní	
Vzorek №1	9,0	Vzorek №4	9,9	Vzorek №7	13,2
Vzorek №2	9,1	Vzorek №5	10,9	Vzorek №8	12,2
Vzorek №3	8,9	Vzorek №6	10,9	Vzorek №9	10,2
Průměr	9,0 ± 0,1	Průměr	10,6 ± 0,6	Průměr	11,9 ± 1,6

Tabulka 16 Hodnoty pevnosti v tahu ohybem u vzorků s malou koncentrací KOH

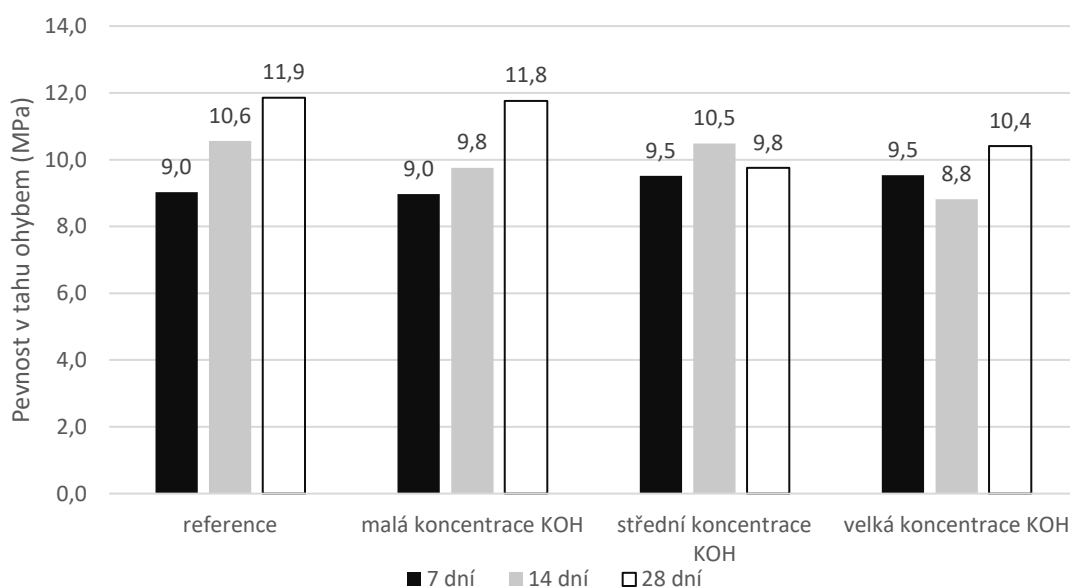
Pevnost v tahu ohybem (MPa)					
7 dní		14 dní		28 dní	
Vzorek №1	8,8	Vzorek №4	10,4	Vzorek №7	12,4
Vzorek №2	9,2	Vzorek №5	9,3	Vzorek №8	11,1
Vzorek №3	8,9	Vzorek №6	9,6	Vzorek №9	11,7
Průměr	9,0 ± 0,2	Průměr	9,8 ± 0,6	Průměr	11,8 ± 0,6

Tabulka 17 Hodnoty pevnosti v tahu ohybem u vzorků se střední koncentrací KOH

Pevnost v tahu ohybem (MPa)					
7 dní		14 dní		28 dní	
Vzorek №1	9,9	Vzorek №4	9,4	Vzorek №7	9,9
Vzorek №2	8,9	Vzorek №5	12,0	Vzorek №8	8,9
Vzorek №3	9,8	Vzorek №6	10,0	Vzorek №9	10,4
Průměr	9,5 ± 0,6	Průměr	10,5 ± 1,3	Průměr	9,8 ± 0,8

Tabulka 18 Hodnoty pevnosti v tahu ohybem u vzorků s velkou koncentrací KOH

Pevnost v tahu ohybem (MPa)					
7 dní		14 dní		28 dní	
Vzorek №1	9,7	Vzorek №4	9,7	Vzorek №7	10,6
Vzorek №2	9,4	Vzorek №5	8,3	Vzorek №8	9,8
Vzorek №3	9,5	Vzorek №6	8,4	Vzorek №9	10,8
Průměr	9,5 ± 0,1	Průměr	8,8 ± 0,8	Průměr	10,4 ± 0,6



Obrázek 15 Výsledky ze zkoušky pevnost v tahu ohybem

V Tabulkách 15 až 18 jsou uvedeny hodnoty pevnosti v tahu ohybem různých vzorků. Na Obrázku 15 jsou znázorněny průměry pevnosti v tahu ohybem vzorků v závislosti na složení a

časových intervalech měření. Z uvedených dat můžeme říct, že u referenci a u vzorků s malou koncentrací KOH se projevuje tendence ke zvětšování pevnosti v tahu ohybem v průběhu času, což nelze říct o vzorcích se střední a velkou koncentrací KOH. U vzorků s velkou koncentrací KOH po 14 dnech je zaznamenána nejnižší průměrná hodnota ze všech typů směsi. Proto dá se předpokládat, že přídavek KOH buď nemá vliv na pevnost v tahu ohybem nebo má spíše negativní vliv. Důvodem takového chování může být interakce hydroxidu draselného se superplastifikátorem. Po přidavku KOH superplastifikátor přestává být stabilním a se sráží, čímž se rapidně zhoršuje zpracovatelnost a tekutost směsi. Proto při nalívání směsi do forem mohlo dojít k nedokonalému uložení struktury či zachycení strukturou směsi vzduchu, který při provibrávání neměl možnost uniknout kvůli nízké viskozitě. Jinými slovy po vytvrzení mohlo dojít ke značným defektům, které mají nepříznivý vliv na tuto zkoušku.

4.5 Výsledky ze zkoušky pevnosti v tlaku

Tabulka 19 Hodnoty pevnosti v tlaku u referenčních vzorků

Pevnost v tlaku (MPa)					
7 dní		14 dní		28 dní	
Vzorek №1.1	74,8	Vzorek №4.1	83,8	Vzorek №7.1	96,6
Vzorek №1.2	58,4	Vzorek №4.2	90,1	Vzorek №7.2	76,6
Vzorek №2.1	74,8	Vzorek №5.1	79,4	Vzorek №8.1	97,4
Vzorek №2.2	74,6	Vzorek №5.2	71,9	Vzorek №8.2	89,1
Vzorek №3.1	62,4	Vzorek №6.1	32,8	Vzorek №9.1	64,3
Vzorek №3.2	47,1	Vzorek №6.2	47,5	Vzorek №9.2	68,8
Průměr	65,4 ± 10,5	Průměr	67,6 ± 20,6	Průměr	82,1 ± 13,0

Tabulka 20 Hodnoty pevnosti v tlaku u vzorků s malou koncentrací KOH

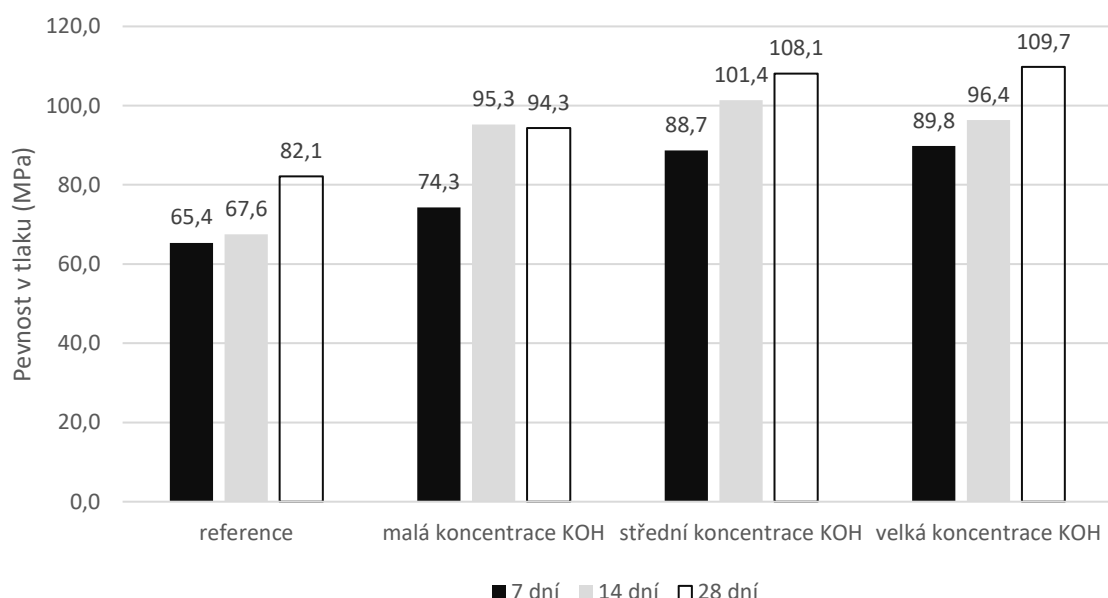
Pevnost v tlaku (MPa)					
7 dní		14 dní		28 dní	
Vzorek №1.1	81,2	Vzorek №4.1	97,7	Vzorek №7.1	95,4
Vzorek №1.2	81,4	Vzorek №4.2	96,6	Vzorek №7.2	88,8
Vzorek №2.1	63,9	Vzorek №5.1	93,9	Vzorek №8.1	96,3
Vzorek №2.2	79,3	Vzorek №5.2	102,8	Vzorek №8.2	87,9
Vzorek №3.1	65,9	Vzorek №6.1	89,6	Vzorek №9.1	99,6
Vzorek №3.2	74,0	Vzorek №6.2	90,9	Vzorek №9.2	98,0
Průměr	74,3 ± 7,1	Průměr	95,3 ± 4,4	Průměr	94,3 ± 4,4

Tabulka 21 Hodnoty pevnosti v tlaku u vzorků se střední koncentrací KOH

Pevnost v tlaku (MPa)					
7 dní		14 dní		28 dní	
Vzorek №1.1	98,2	Vzorek №4.1	105,0	Vzorek №7.1	108,7
Vzorek №1.2	87,3	Vzorek №4.2	110,6	Vzorek №7.2	104,2
Vzorek №2.1	96,2	Vzorek №5.1	108,6	Vzorek №8.1	96,7
Vzorek №2.2	94,9	Vzorek №5.2	80,6	Vzorek №8.2	113,6
Vzorek №3.1	70,8	Vzorek №6.1	102,3	Vzorek №9.1	111,6
Vzorek №3.2	84,8	Vzorek №6.2	101,3	Vzorek №9.2	113,5
Průměr	88,7 ± 9,3	Průměr	101,4 ± 9,9	Průměr	108,1 ± 6,0

Tabulka 22 Hodnoty pevnosti v tlaku u vzorků s velkou koncentrací KOH

Pevnost v tlaku (MPa)					
7 dní		14 dní		28 dní	
Vzorek №1.1	81,7	Vzorek №4.1	97,3	Vzorek №7.1	124,9
Vzorek №1.2	87,4	Vzorek №4.2	103,2	Vzorek №7.2	118,8
Vzorek №2.1	95,7	Vzorek №5.1	98,8	Vzorek №8.1	113,7
Vzorek №2.2	90,3	Vzorek №5.2	87,5	Vzorek №8.2	110,2
Vzorek №3.1	94,2	Vzorek №6.1	93,8	Vzorek №9.1	87,4
Vzorek №3.2	89,5	Vzorek №6.2	97,8	Vzorek №9.2	103,5
Průměr	89,8 ± 4,6	Průměr	96,4 ± 4,9	Průměr	109,7 ± 12,0



Obrázek 16 Výsledky ze zkoušky v tlaku

V Tabulkách 19 až 22 jsou uvedeny hodnoty pevnosti v tlaku různých vzorků. Na Obrázku 16 jsou znázorněny průměry pevnosti v tlaku vzorků v závislosti na složení a časových intervalech měření. Na grafické závislosti je přehledně vidět tendenci k nárůstu pevnosti v tlaku, a to jak z hlediska doby vyžrávání, tak i z hlediska přidaného hydroxidů. Důvodem je reakce hydroxidů

draselného s mikrosilikou, která poskytuje KSH gely podobné CSH gelu z hlediska pevnosti. Jinými slovy tato reakce poskytuje možnost mikrosilice reagovat jak s portlanditem, tak i s KOH, což za následek vede ke zvětšení pevností v tlaku. Jenom když si porovnáme vzorky se střední a velkou koncentrací KOH v směsi, všimneme si, že výsledky jsou téměř stejné. Proto se dá předpokládat o téměř stejné účinnosti jak velkého přídavku hydroxidu, tak i středního. Pravděpodobně to je dáno prudkým poklesem zpracovatelnosti HPC směsi s většími přídavky hydroxidu. Protože reakce KOH a superplastifikátoru zhoršuje zpracovatelnost směsi (což potvrzuje zkouška rozlivem) a její tekutost a tím i kvalitu výsledné struktury HPC. Kvůli tomu ve vzorcích s velkou koncentrací KOH bylo s vysokou pravděpodobností obsaženo větší množství defektu než v ostatních vzorcích, což přivedlo k horším výsledkům, než se očekávalo.

4.6 Výsledky ze zkoušky tvrdosti povrchu

Výsledky měření tvrdosti povrchu ručním tvrdoměrem jsou znázorněny v Tabulkách 23 až 26.

Tabulka 23 Výsledky měření tvrdosti povrchu u HPC reference

dobu	vzorky	pokus 1	pokus 2	pokus 3	pokus 4	pokus 5	pokus 6	pokus 7	pokus 8	průměr	celkový průměr
7 dní	№1	45	46	43	44	43	39	48	47	44,4	47,1
	№2	52	65	46	52	52	41	43	48	49,9	
14 dní	№1	52	43	45	52	52	45	49	52	48,8	48,9
	№2	52	43	52	52	44	46	52	52	49,1	
28 dní	№1	52	41	52	52	52	41	52	52	49,3	49,8
	№2	41	52	52	52	55	52	52	46	50,3	

Tabulka 24 Výsledky měření tvrdosti povrchu u HPC s malou koncentrací hydroxidu draselného

dobu	vzorky	pokus 1	pokus 2	pokus 3	pokus 4	pokus 5	pokus 6	pokus 7	pokus 8	průměr	celkový průměr
7 dní	№1	52	52	44	52	41	46	52	52	48,9	49,1
	№2	44	48	52	52	52	53	46	48	49,4	
14 dní	№1	47	52	52	66	48	44	52	52	51,6	49,6
	№2	52	48	45	42	52	42	52	48	47,6	
28 dní	№1	52	48	52	52	52	52	52	52	51,5	50,9
	№2	45	52	52	52	45	52	52	52	50,3	

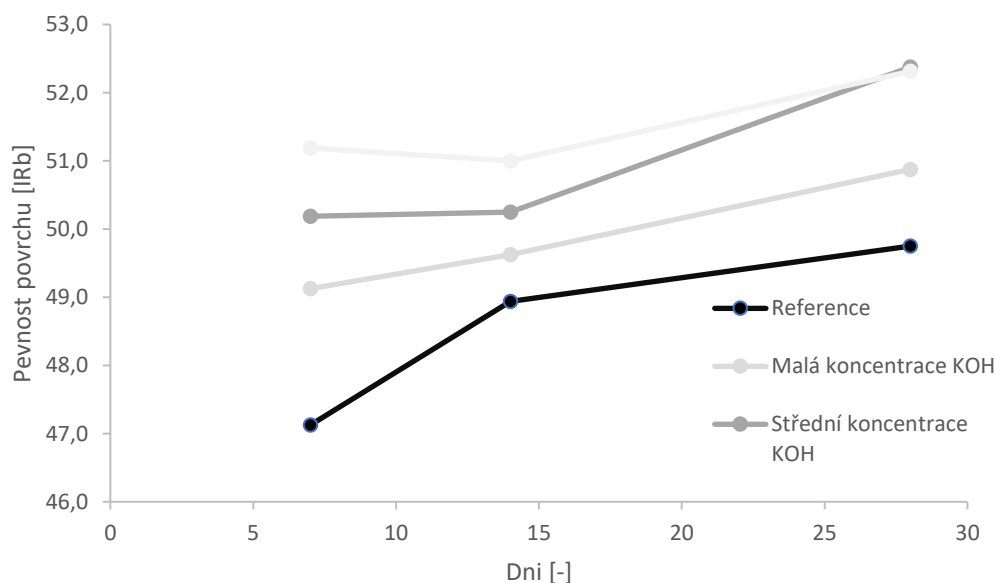
Tabulka 25 Výsledky měření tvrdosti povrchu u HPC se střední koncentrací hydroxidu draselného

dobu	vzorky	pokus 1	pokus 2	pokus 3	pokus 4	pokus 5	pokus 6	pokus 7	pokus 8	průměr	celkový průměr
7 dní	№1	52	37	52	52	46	53	52	52	49,5	50,2
	№2	52	52	52	45	55	47	52	52	50,9	
14 dní	№1	48	46	52	52	52	52	52	58	51,5	50,3
	№2	52	52	52	52	52	38	42	52	49,0	
28 dní	№1	52	52	52	52	52	54	53	52	52,4	52,4
	№2	55	52	52	52	52	56	48	52	52,4	

Tabulka 26 Výsledky měření tvrdosti povrchu u HPC s vysokou koncentrací hydroxidu draselného

doba	vzorky	pokus 1	pokus 2	pokus 3	pokus 4	pokus 5	pokus 6	pokus 7	pokus 8	průměr	celkový průměr
7 dní	№1	52	52	53	52	52	52	52	52	52,1	51,2
	№2	52	52	45	52	52	52	45	52	50,3	
14 dní	№1	52	52	52	40	52	52	52	52	50,5	51,0
	№2	52	52	54	46	52	52	52	52	51,5	
28 dní	№1	52	52	52	53	52	52	52	52	52,1	52,3
	№2	55	55	46	52	56	52	52	52	52,5	

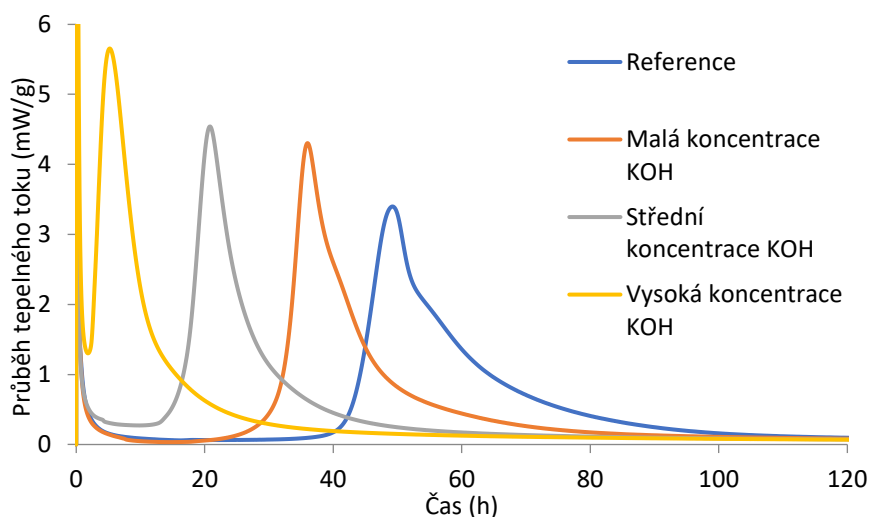
Můžeme pozorovat z tabulek, že hodnoty tvrdosti povrchu se moc nemění. Dá se předpokládat, že to je dáno samotnou metodou měření, přesněji přístrojem, kterým se toto měření provádělo. Po zkoušce bylo vidět specifické důlky s přibližnou hloubkou 1 mm. To nám říká, že hlavicí tohoto přístroje bylo předáno do povrchu vzorků celkem velké množství kinetické energie, které lehce dokázalo překonat vrstvičku vyvinutou přidavkem hydroxidu. I když je tato vrstvička velmi pevná, zároveň i velmi tenká, což potvrzuje zkouška vrypová a elektronová mikroskopie. Jinými slovy její účast v tomto měření je minimální. Nic méně na Obrázku 17 můžeme pozorovat tendenci k nárůstu pevnosti povrchů, a to jak z hlediska přidavku KOH, tak i z hlediska časových intervalů. To nám potvrzuje, že dokonce tak tenká vrstva (~700 nm) může ovlivnit měření. Nebo ta tendence může být dána nárůstem pevnosti v tlaku u příslušných vzorků.



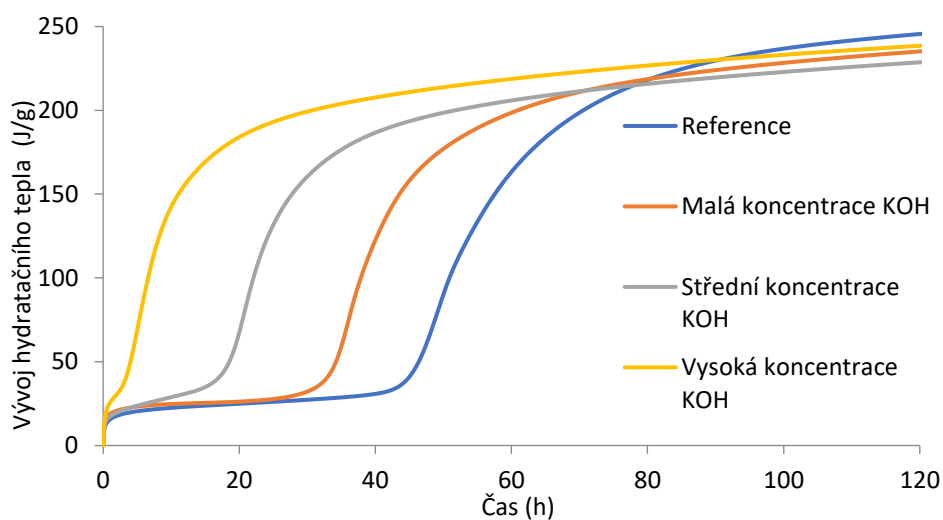
Obrázek 17 Výsledky zkoušky tvrdosti povrchu

4.7 Kalorimetrie

Na Obrázek 18 je znázorněn průběh tepelného toku v závislosti na čase. Na obrázku 19 je ukázán vývin hydratačního tepla v závislosti na čase. Na obou obrázcích změřeny charakteristiky všech typů směsi HPC. Samotná reference vykazuje indukční periodu pojava téměř 40 hodin. Ta je dána použitou dávkou a typem superplastifikátoru.



Obrázek 18 Závislost průběhu tepelného toku na čase

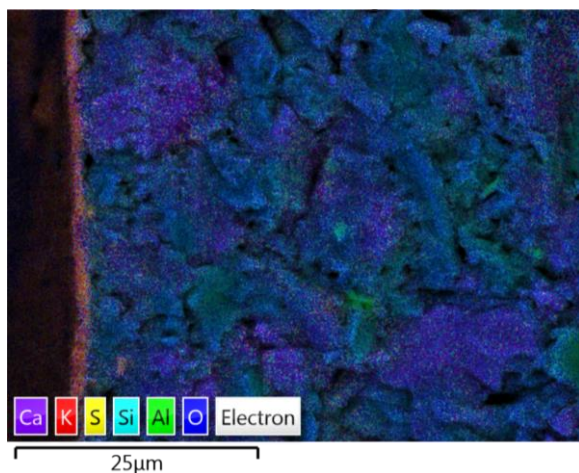


Obrázek 19 Závislost vývinu hydratačního tepla na čase

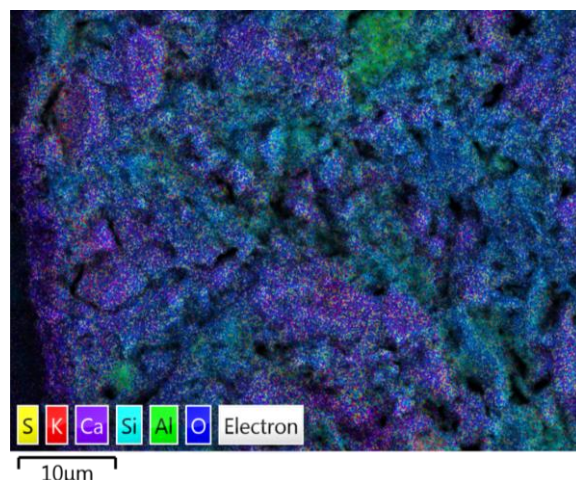
Oba grafy ukazují, že čím vyšší obsah hydroxidu draselného ve směsi HPC, tím rychleji začíná jeho hydratace. Pravděpodobně to může vysvětlit proč HPC s vysokou koncentrací KOH má mnohem vyšší počáteční pevnosti než HPC bez přídavku KOH, což ukazuje zkouška pevnosti v tlaku. Minimální délka indukční periody u vzorku s nejvyšší koncentrací KOH může být důležitým faktorem pro vysokou tvrdost povrchu, protože k hydrataci dochází ještě, než povrch vyschne.

4.8 Elektronová mikroskopie

Na elektronovém mikroskopu byla vyzkoušena HPC reference (obrázky vpravo) a HPC s vysokou koncentrací KOH (obrázky vlevo).

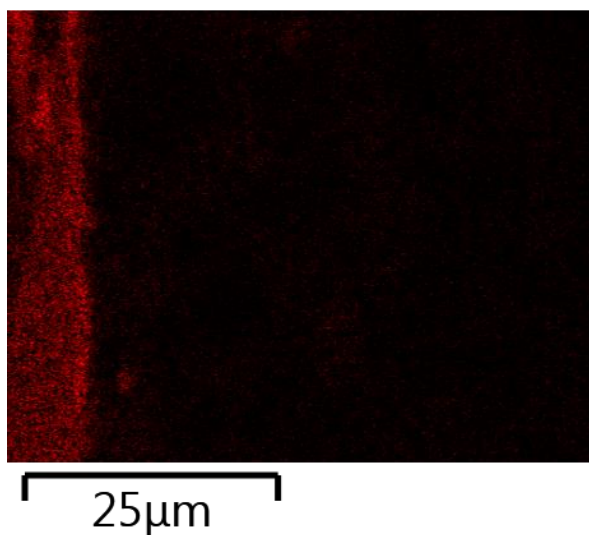


Obrázek 21 Obecné zastoupení prvků u vzorku HPC s vysokou koncentrací KOH

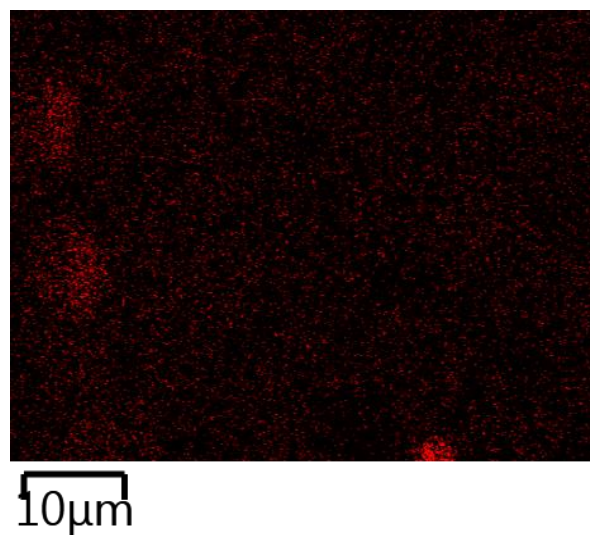


Obrázek 20 Obecné zastoupení prvků u vzorku HPC reference

Na Obrázcích 20 a 21 je roobrazené “obecné zastoupení prvků” na průřezu vzorků. Můžeme pozorovat u HPC s vysokou koncentrací KOH větší kompatibilitu struktury díky čemu dosahuje vysokých pevnosti v tlaku. Kromě toho u HPC s vysokou koncentrací KOH ve srovnání s referencí je přehledně vidět vnější tenkou vrstvičku obsahující draslík a síru, která dává vyšší pevnost povrchu, což prokazují výsledky vrypové zkoušky a zkouška tvrdosti povrchu.

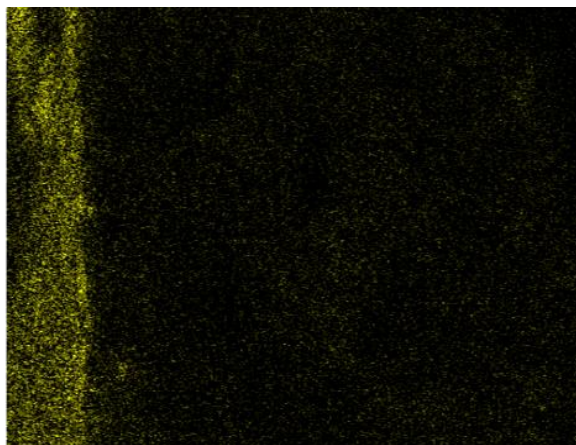


Obrázek 23 Zastoupení draselných iontů u HPC s vysokou koncentrací KOH

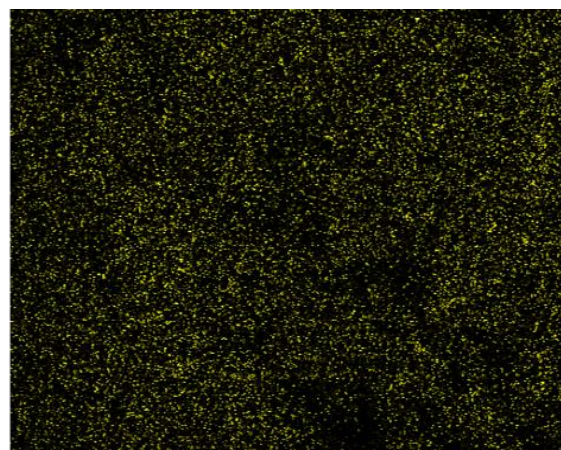


Obrázek 22 Zastoupení draselných iontů u HPC reference

Na Obrázcích 22 a 23 je zobrazeno zastoupení draslíku ve vzorků. Je jednoznačně vidět, že majoritní množství draslíku u HPC s vysokou koncentrací KOH se nachází na vnějším povrchu vzorků, když u referenci atomy draslíku jsou rozptýleny po celé struktuře téměř rovnoměrně. Na základě toho lze posoudit, že tvorba vrstvičky hodně závisí na přidaném množství KOH a taky to, že právě sloučeniny draslíku zajišťují tvrdost povrchu. Prvková mapa nezobrazuje pouze tenkou vrstvu, ale i boční povrch vzorku, proto se jeví jako by vrstva měla velkou tloušťku, ovšem u referenci vrstva obsahující draslík pozorovaná nebyla.

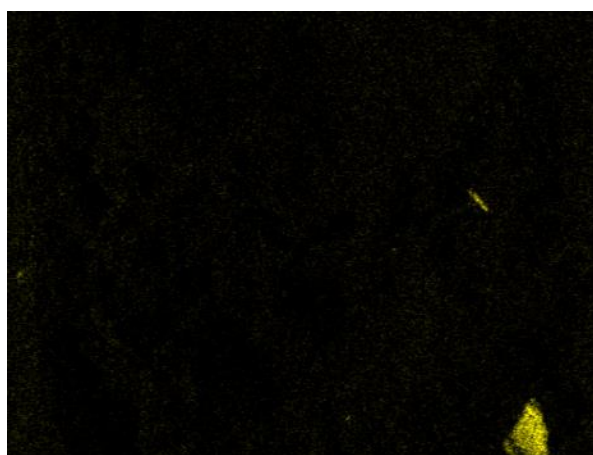


Obrázek 25 Zastoupení sloučenin síry u HPC s vysokou koncentrací KOH

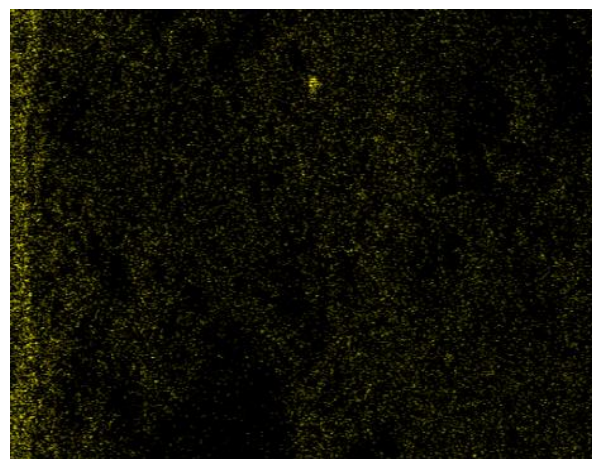


Obrázek 24 Zastoupení sloučenin síry u HPC reference

Na Obrázcích 24 a 25 můžeme vidět zastoupení atomů síry na průřezu vzorků. Princip zastoupení síry ve vzorkcích je podobný zastoupení draslíku. Toto chování pravděpodobně může být odvodněno snadnou interakcí draselných iontů se sloučeninami síry (SO_3). V důsledku čeho největší část sloučenin síry a draslíku se nacházejí na povrchové vrstvě. U referenci nedošlo k zakoncentrování síry v povrchové vrstvě, proto se jeví na snímku jako homogenně rozptýlená.

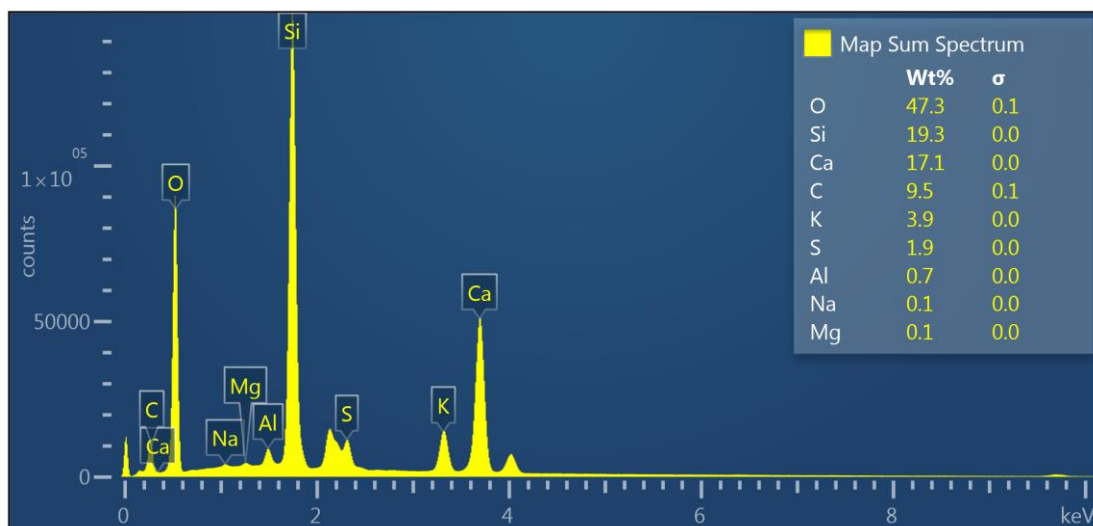


Obrázek 27 Zastoupení sloučenin uhlíku u HPC s vysokou koncentrací KOH

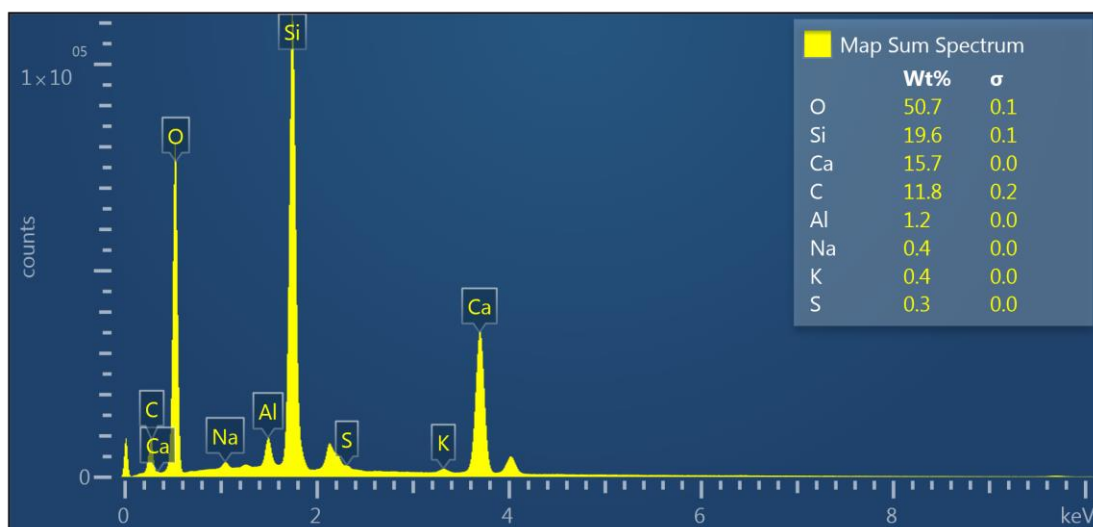


Obrázek 26 Zastoupení sloučenin uhlíku u HPC reference

Na Obrázcích 26 a 27 můžeme vidět zastoupení atomů uhlíku na průřezu vzorků. Ve vzorků HPC s vysokou koncentrací KOH se částice uhlíku (bez vápníku) se nachází bodově ve vnitřní struktuře, když u HPC reference rozptýlen po celém jejím objemu. Hlavním zdrojem uhlíku ve vzorcích je superplastifikátor ve formě roztoku. To nám prokazuje, že polykarboxilátové superplastifikátory nejsou stabilní při vysoké úrovni pH, kterou zabezpečuje KOH. V důsledku čeho, dá se říct, srážejí se a ztrácí svoji funkci.

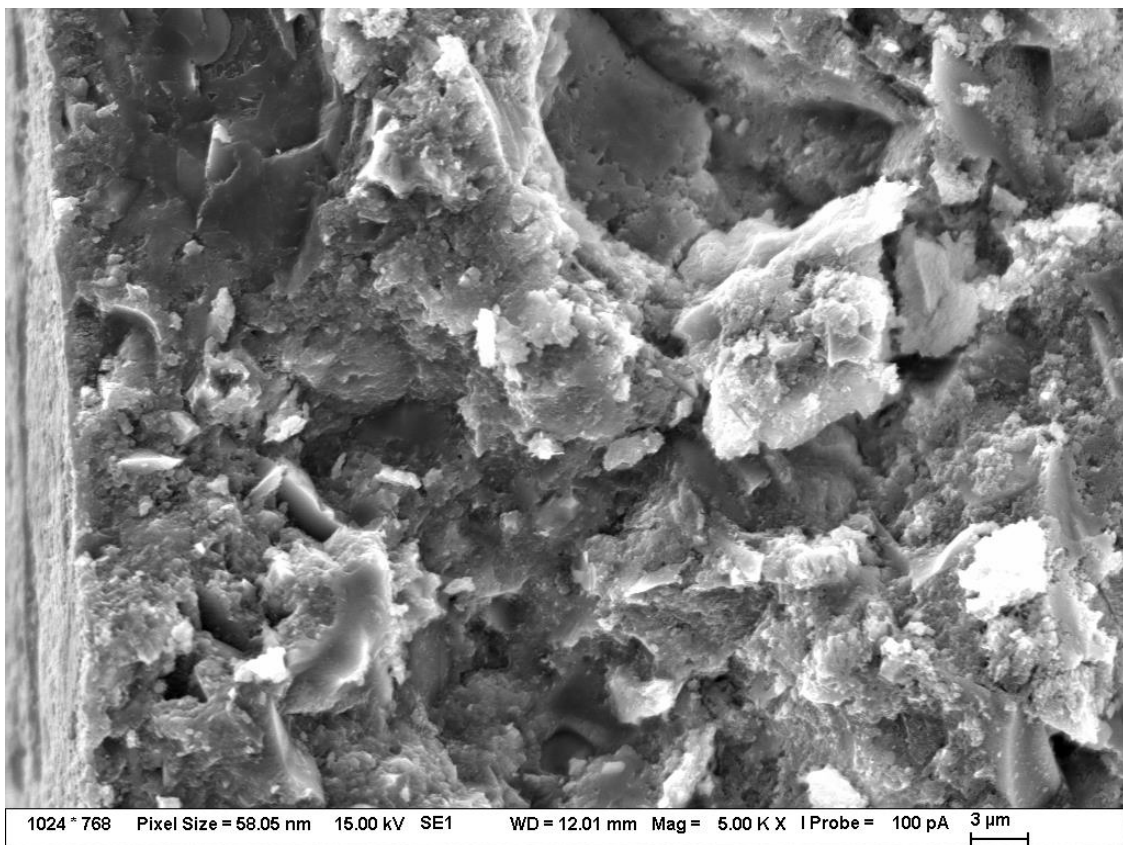


Obrázek 28 EDS spektrum vzorku HPC s vysokou koncentrací KOH

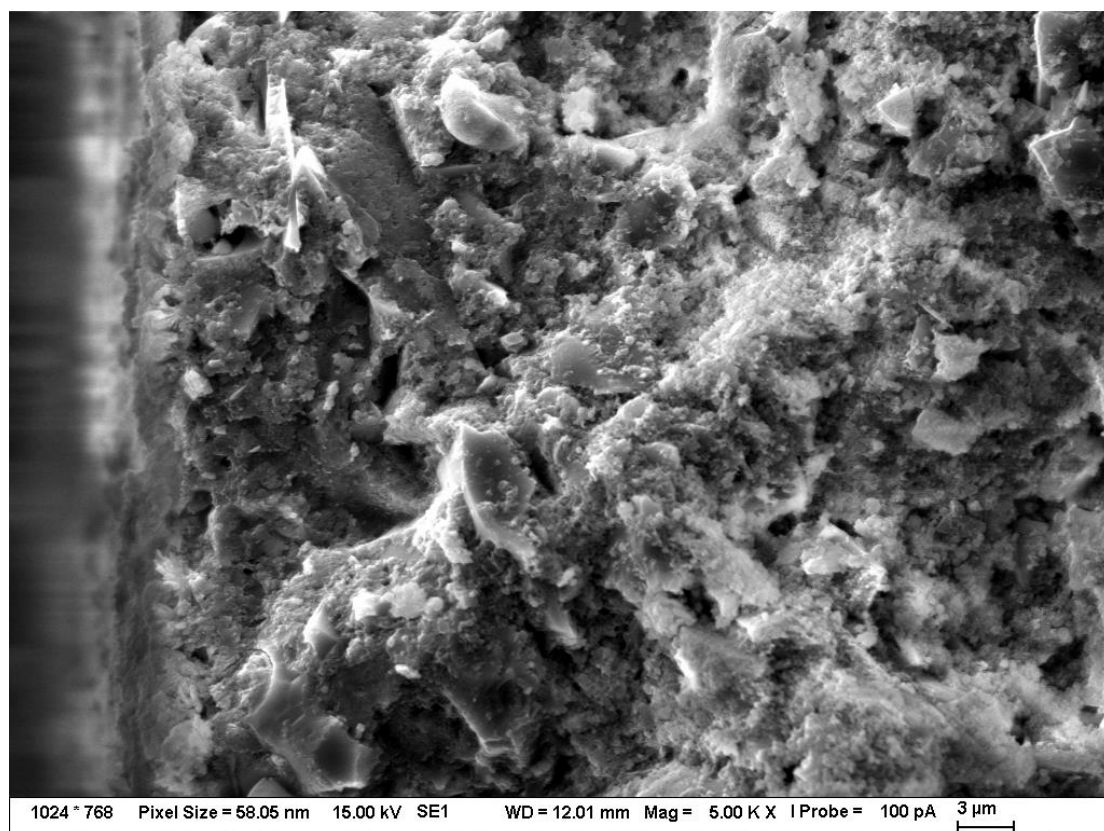


Obrázek 29 EDS spektrum vzorku HPC reference

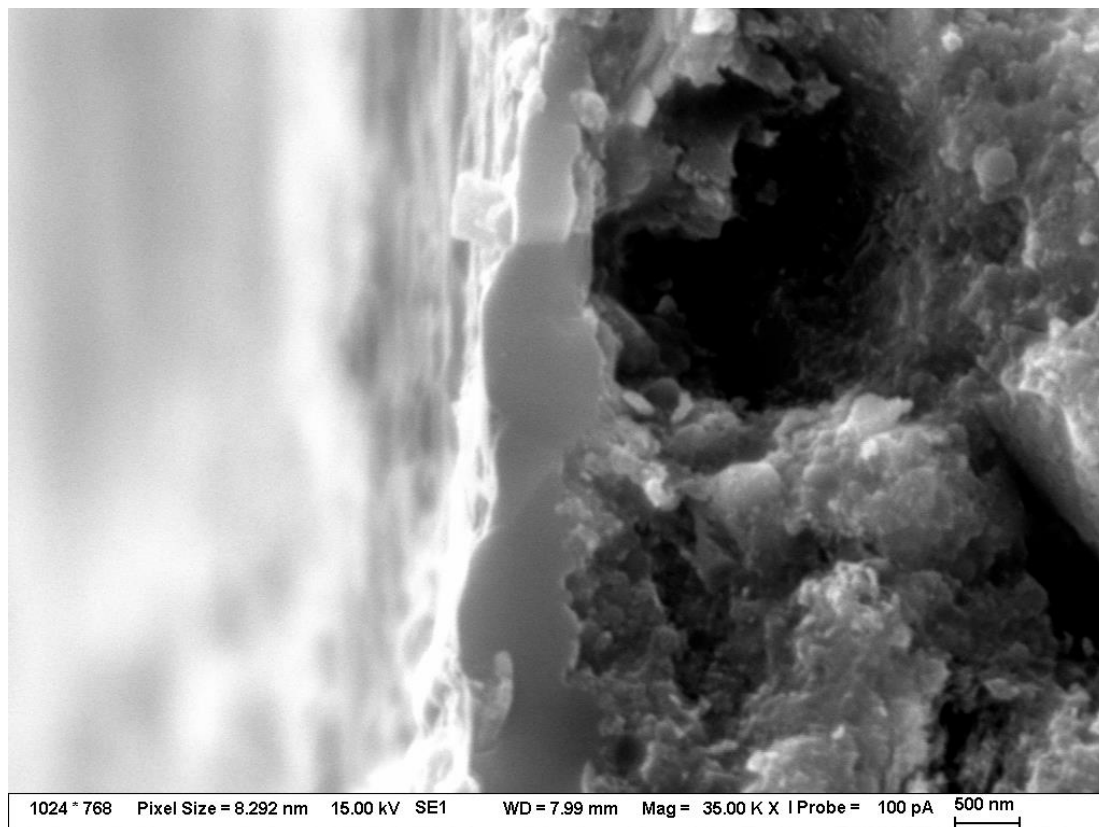
Na Obrázku 29 můžeme vidět EDS spektrum vzorků HPC reference, když na Obrázku 28 EDS spektrum HPC s vysokou koncentrací KOH. Na spektru pro HPC s vysokou koncentrací KOH vidíme rozhodně větší zastoupení draselných iontů v porovnání s referencí. Koncentrace uhlíku je měřená vyšší u reference. To může být dáno nehomogenitou vysráženého superplastifikátoru u vzorků s nejvyšší koncentrací KOH a nízkou statistikou prvkové mapy o velikosti 300 x 300 μm .



Obrázek 30 Foto HPC s vysokou koncentrací KOH na elektronovém mikroskopu



Obrázek 31 Foto HPC reference na elektronovém mikroskopu



Obrázek 32 Foto HPC s vysokou koncentrací KOH na elektronovém mikroskopu s velkým přiblížením

Na obrázcích jsou zobrazeny foto vzorků HPC reference (Obrázek 31) a HPC s vysokou koncentrací KOH (Obrázek 30). Na Obrázku 30 můžeme vidět tenkou vrstvičku, která na Obrázku 31 není. Kromě toho na foto vzorku s přidavkem KOH lze posoudit o kompaktnější struktuře než vzorku reference.

Na Obrázku 32 můžeme pozorovat vrstvičku povrchu HPC s přidáním velkého množství KOH v 35000 násobeném přiblížení. Tloušťka vrstvy pohybuje v rozmezí 400 až 1000 nm, což říká s ohledem na výsledky zkoušky vrypové o její obrovské pevnosti.

5 ZÁVĚR

V této bakalářské práci byl studován vliv hydroxidu draselného na vlastnosti vysokohodnotného cementového kompozitu. Konkrétně se jednalo o vliv na povrchovou vrstvu HPC, který není po odlití nijak ošetřován.

Bylo zjištěno, že s přidavkem KOH se dochází ke snižování velikosti vrypu do povrchu vlivem tvrdokovového nástroje, tedy dochází ke zvýšení tvrdosti povrchové vrstvy. Nicméně s rostoucím obsahem KOH zároveň dochází k výraznému zhoršení zpracovatelnosti směsi. Limitní zpracovatelnost zkouškou rozlivem byla nastavena na 160 mm, kdy směs s nejvyšší dávkou KOH dosahovala rozlivu 167 mm. U této směsi došlo vrypovou zkouškou ke snížení šířky vrypu tvrdokovovým nástrojem o přibližně 165 %.

Zkouška tvrdosti povrchu byla nepříliš vhodná pro účel měření. Přístroj měl velkou kinetickou energii, kterou nebylo možné změnit. Proto ve výsledcích je vidět jen minimální odlišnosti. Nic méně mají obecnou tendenci, která říká o zvyšující se tvrdosti povrchu jak z hlediska časových intervalů, tak i z obsažené koncentrace KOH.

Kromě toho byly provedeny mechanické destruktivní zkoušky (zkouška pevnosti v tlaku a v tahu ohybem). Ukázalo, že se zvětšujícím se přidavkem KOH se zvyšuje pevnost v tlaku, což může být způsobeno sekundární tvorbou KSH gelu a snižujícím se obsahem porozity vlivem ztráty zpracovatelnosti. Zkouška pevnosti v tahu ohybem ukazuje, že větší přidavky KOH poskytují spíše negativní vliv na pevnost v tlaku ohybem. Protože v této zkoušce rozhodující vliv mají porozita a defekty.

Na základě kalorimetrické analýzy pojiva bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací KOH dochází k výraznému zkracování indukční periody pojiva, která je vlivem plastifikačních přísad u reference bez KOH velmi dlouhá.

Elektronovou mikroskopií byla u směsi s nejvyšším obsahem KOH prokázána tvorba kompaktní povrchové vrstvy o tloušťce 400 – 1000 nm, která je bohatá na sloučeniny síry a draslíku a nejspíše způsobuje pozorované zvýšení tvrdosti povrchu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MALHOTRA, V. M., 1994. *High-Performance Concrete*. 1. Detroit, Michigan: AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. 94-78448.
- [2] COLLEPARDI, Mario. *The new concrete*. S.l: Grafiche Tintoretto, 2006, vii, 421 s. : il. + 1 elektronický optický disk (CD-ROM). ISBN 88-901469-4-X.
- [3] KNOTOVÁ, Bc. Kateřina. Vliv aktuálně používaných plastifikačních přísad na hydratační teplotu betonu [online]. Brno, 2019 [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=186246
Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Martin Sedlmajer, Ph.D.
- [4] HLAVÁČ, Jan, 1988. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL. DT 666.002 (075.8).
- [5] ADÁMEK, CSC., Doc. Ing. Jiří, Ing. Bohumil NOVOTNÝ, CSC a Ing. Jan KOUKAL. *Stavební materiály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o. Brno, 1997. ISBN 80-214-0631-3.
- [6] Cement – normalizované označení, 2021. *EBeton* [online]. Česká Republika: Svaz výrobců betonu [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: <https://www.ebeton.cz/pojmy/cement-normalizovane-oznaceni/>
- [7] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠKVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [8] BÁRTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha 8: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961, 1108 s. D1-D3 | B10326.
- [9] AL-NAFFAKH, Jameel a Israa JAFAR, 2020. Process and Impact of Combustion on Cement Oxide Minerals: An Experimental Study. *International journal of environment, engineering & education*. Iraq, 2(2), 2. ISSN 2656-8039. Dostupné z: doi:10.5281/zenodo.3972619
- [10] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. : il. ISBN 80-86769-39-9.
- [11] TAYLOR, Harry F. W. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Telford, 1997, xviii, 459 s. ISBN 0-7277-2592-0.
- [12] WALTER, Bc. Martin, 2013. *Vlastnosti portlandských cementů s ohledem na ekonomickou a ekologickou efektivitu výroby*. Brno. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [13] LEA, F. a Peter HEWLETT. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th ed. Oxford: Elsevier Science & Technology, 2003. ISBN 0750662565. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-7506-6256-7.X5007-3
- [14] MONČEKOVÁ, Ing. Mitroslava, 2016. *Úloha síranu železnatého jako regulátoru tuhnutí a redukčního činidla portlandského slínku*. Brno. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

- [15] HALAMOVÁ, Bc. Romana, 2017. *Problematika zjišťování statického modulu pružnosti betonu v konstrukcích*. Brno. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Dalibor Kocáb, Ph.D.
- [16] Суперпластификаторы. Компания «ТЕХНОПРОМ» [online]. [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: https://ktprom.ru/production/dobavki_beton/superplastifikatory/
- [17] Autogenní smršťování. *EBeton* [online]. [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: <https://www.ebeton.cz/pojmy/autogenni-smrstovani/>
- [18] Chemické přísady do betonu a malt. *ABS* [online]. [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: <https://www.asb-portal.cz/stavebnictvi/zaklady-a-hruba-stavba/cement-a-beton/chemicke-prisady-do-betonu-amalt>
- [19] LANGOVÁ, Bc. Markéta, 2017. *Účinek plastifikátorů na chování a vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů*. Brno. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.
- [21] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009, 342 s. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [22] RAMACHANDRAN, V. S., 1995. *Concrete admixtures handbook: Properties, Science, and Technology*. 2nd ed. United States of America: Noyes Publications. ISBN 0-8155-1373-9.
- [23] PALOMO, A., P. MONTEIRO, P. MARTAUZ, V. BILEK a A. FERNANDEZ-JIMENEZ, 2019. Hybrid binders: A journey from the past to a sustainable future (opus caementicium futurum). *Cement and Concrete Research*. **124**. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2019.105829
- [24] GARCÍA-LODEIRO, I., A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a A. PALOMO, 2013. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends. *Cement and Concrete Research*. **52**, 112-122. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2013.03.022
- [25] KENDRICK, D.A, J.R PARSONAGE a R VAZIFDAR, 1998. Interaction of alkali and alkali earth metal hydroxides with microsilica. *Cement and Concrete Research*. **28**(11), 1537-1544. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(98)00139-2
- [26] *Alkali-Aggregate Reaction* [online]. The Portland Cement Association (PCA) [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <https://www.cement.org/learn/concrete-technology/durability/alkali-aggregate-reaction>
- [27] FERRARIS, Chiara F., 1995. *Alkali-Silica Reaction and High Performance Concrete* [online]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, August 1995, 19 [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/08/Alkali-silica_reaction_and_high_performance_concrete_%28IA_alkalisilicareac5742ferr%29.pdf

- [28] Křemičité moučky dorsilit. *Chejn* [online]. [cit. 2023-05-15]. Dostupné z: https://www.chejn.cz/pdf/4_moucky.pdf
- [29] Mikromleté písky. *Sklopísek střelec* [online]. Střelec, 2022 [cit. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://glassand.eu/getFile/case:show/id:437676??>
- [30] AALBORG PORTLAND, 2017. *CEM I 52,5 R - SR 5 white: Portlandský cement EN 197-1*. Závod Aalborg (Dánsko), 2 s. Dostupné také z: https://www.heidelbergcement.cz/sites/default/files/assets/document/tl_cemi525r-sr5_white_aalborg_.pdf
- [31] AMG SILICON, 2021. *SiO₂ "RW-Fuller Q1": Mikrosilika*. Lieferwerk, 2 s. Dostupné také z: https://www.silicium.de/en/wp-content/uploads/sites/2/2022/06/PS_RWF_Q1_QSt_161_Rev._08_15.09.21.pdf
- [32] EVONIC INDUSTRIES AG, 2013. *Aerosil 380: Hydrophilic fumed silica*. 2 s. Dostupné také z: <https://www.thecarycompany.com/media/pdf/adobe/Evonik/Aerosil-380-TDS.pdf>
- [33] HLAVÁČ, Jan, 1983. *The Technology of Glass and Ceramics*. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Scientific. Glass science and technology.
ISBN 0-444-99688-5.
- [34] Postup lití podlah z anhydritových nebo cementových potěrů: Zkouška rozlivu. *Dům&Byt* [online]. [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: https://www.dumabyt.cz/rubriky/stavba/podlahy/postup-liti-podlah-z-anhydritovych-nebo-cementovych-poteru_23859.html
- [35] KOLÁŘOVÁ, Iva. *Vliv zinku přítomného ve vedlejších surovinách na hydrataci a vlastnosti portlandských směsných cementů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2015. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická. Vedoucí práce Jaromír Havlica.
- [36] ČSN EN 196-1. *Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti*. 10/2016. 2016.