

Přísady a příměsi pro výrobu vysokohodnotných betonů

Pavel Jedla

Bakalářská práce
2010

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel JEDLA**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Přísady a příměsi pro výrobu vysokohodnotných betonů**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši na dané téma založené na informacích z internetových zdrojů, z databází článků a knih. Získané informace seřídte, zhodnotte momentální stav v dané problematice a případný budoucí vývoj.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Vysokohodnotný beton – Pierre-Claude Aitcin, Praha, červen 2005, ISBN 8086769-39-9

Základy technologie silikátů – Prof.Dr.ing.Jan Hlaváč,DrSc, 1988, ISBN 04-816-88

The new concrete – Mario Collepardi, 2006, ISBN 88-901469-4-X

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **15. února 2010**

Termín odevzdání bakalářské práce: **28. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně ..18.8.2010.....

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Beton jako hydratační pojivo je jednou z nejrozšířenějších stavebních hmot. Jeho významné postavení ve stavebnictví má více jak stoletou historii. Technologie výroby betonu se v průběhu historie vyvíjela a docházelo zde k výrazným změnám. Patent na technologii výroby byl platný zhruba do 20. – 30. let minulého století. Pevnost betonu byla pro tehdejší dobu dostačující (asi 20 MPa). V této době se začíná datovat použití prvních přísad, které zlepšovaly fyzikálně-mechanické a chemické vlastnosti betonu. Bylo to použití lignosulfátů (obecně plastifikátory). Pevnost betonu byla pro tehdejší dobu dostačující (asi 20 MPa). V následujícím období až do současnosti se tento vývoj nezastavil. Koncem 60. let minulého století se na trhu objevily syntetické látky zvané superplastifikátory (SP). Použitím superplastifikátorů došlo ke zlepšení mnoha vlastností betonu. Pro betony vyrobené s použitím superplastifikačních přísad byl zaveden název vysokohodnotné betony (*high performance concrete*, HPC). Jejich použití je výhodné z ekonomického i ekologického hlediska a umožňuje ve větším míře použít sekundárních surovin, čímž dochází k šetření nenahraditelnými přírodními zdroji.

Cílem této práce je představit celkový vývoj plastifikátorů a superplastifikátorů za poslední období. Vysvětlit jejich složení, účinek a použití ve stavebnictví a představit základní příměsi používané při výrobě vysokohodnotných betonů. Měření, které jsem provedl, bych rád použil jako demonstrační příklad použití superplastifikátorů a příměsí v betonu. Budu zde moci posoudit vliv vybraného superplastifikátoru a příměsí na pevnost v tlaku a na pevnost v tahu za ohybu.

Klíčová slova: vysokohodnotný beton, superplastifikátor, polykarboxylát.

ABSTRACT

The concrete is one of the most common building materials. More than one century has the prominent position in the building industries. Patent for the technology of concrete production was approximately valid until 20 – 30 years of the last century. The strength of concrete was sufficient for that time (20 MPa). This time is starting date for the first use of additives which improve the physicochemical and chemical properties of concrete. These chemicals were from the family of the lignosulphonates (in general plasticisers). In the following period up to the present time this trend have not stopped. The synthetic substances called superplasticizers (SP) have appeared on the market at the end of 60th years of the last century. Using of superplasticizers allowed to improve many properties of concrete. The concrete manufactured by using of superlastfcizers is called Hight performance concrete (HPC). The use of this type is economically and environmentally beneficial and allows to use higher amount of secondary raw materials. This leads to an investigation of irreplaceable natural resources.

The aim of this work is to present the overall development of plasticizers and superplasticizers in the last period. Explain the composition, effect and using of SP and introduce the basic ingredient use in the manufacture of high performance concrete. I would like to use a demonstration example of the use of superplasticizers and additives in concrete on the measurements which I made. I will able to assess the impact of selected superplasticizer and additives on the strength.

Keywords: high performance cconcrete, superplasticizer, polycarboxylate

Rád bych poděkoval paní Ing. Dagmar Měřínské Ph.D za všestrannou pomoc při vypracování bakalářské práce a také panu Ing. Pavlu Šilerovi Ph.D za technickou podporu a studijní referentce paní Haně Sokolové, která mě poskytovala informace po celou dobu mého studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická, nahraná do IS/STAG jsou totožné ve znění: Přísady a příměsi pro výrobu vysokohodnotných betonů

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 SLOŽKY PRO VÝROBU VYSOKOHODNOTNÉHO BETONU	11
1.1 PORTLANDSKÝ CEMENT	12
1.2 DALŠÍ MATERIÁLY, JAKO NÁHRADA CEMENTU	14
1.2.1 Mikrosilika	15
1.2.2 Vysokopeční struska	16
1.2.3 Popílky	18
1.2.4 Speciálně umletý	19
1.2.5 Kalcinovaný bauxit	19
2 PŘÍSADEY PRO CHEMICKOU MODIFIKACI	21
2.1 SUPERPLASTIFIKÁTORY	21
2.2 ROZDĚLENÍ A TYPY SUPERPLASTIFIKÁTORŮ	23
2.2.1 Lignosulfonáty (LS) s nízkým obsahem sacharidů.....	23
2.2.2 Polykondenzát sulfonovaného naftalenu a melaminu s formaldehydem (PNS,PMS).....	24
2.2.3 Polykarboxyláty (PCP).....	25
2.2.4 Aminodifosfonát polyoxyethylenu (ADP).....	26
3 ADSORPČNÍ DĚJE SP A JEJICH MECHANISMUS NA POVRCHU ZRN POJIVA RESP. MINERÁLNÍCH PRÁŠKOVÝCH KOMPONENT	27
3.1 STRUKTURA SUPERPLASTIFIKÁTORU A VLIV NA BETONY.....	29
3.2 MÍSENÍ SMĚSI A ZPŮSOB DÁVKOVÁNÍ SUPERPLASTIFIKÁTORU.....	32
3.3 KOMPATIBILITA SUPERPLASTIFIKÁTORU	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
4 PŘÍKLAD POUŽITÍ SUPERPLASTIFIKÁTORU PRO VÝROBU VYSOKOHODNOTNÝCH BETONŮ	37
4.1 NÁVRH SLOŽENÍ SMĚSI PRO PŘÍPRAVU BETONŮ VELMI VYSOKÝCH PEVNOSTÍ.....	37
4.2 POSTUP PŘÍPRAVY SMĚSÍ	38
4.3 STANOVENÍ PEVNOSTÍ BETONU.....	39
4.3.1 Stanovení pevnosti v tlaku	40
4.3.2 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu.....	41
4.4 POROVNÁNÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ VYBRANÝCH ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	42
ZÁVĚR	44
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	45
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	48
SEZNAM OBRÁZKŮ	49
SEZNAM TABULEK	50

ÚVOD

V severní Americe se začala rozvíjet výstavba mrakodrapů a tím nastala potřeba vývoje nových betonů. Konstrukteři se tomuto vývoji bránili, neměli důvěru v nové technologie. Stavby založené na pevnostech betonu 15 až 20 MPa byly všeobecně známé, ekonomické a bezpečné. Většinu konstruktérů tehdy ani nenapadlo, že jednoho dne bude možné použít při výstavbě výškových budov beton namísto oceli[1].

Až na počátku 60. let dvacátého století v oblasti Chicaga se začal beton používat ve významnějších objemech pro důležité stavby. Takový vývoj byl možný pouze díky zahájení spolupráce mezi odvážnými projektanty a novátorskými výrobci betonu. Bylo použito lepších betonů na hlavní sloupy a tím se názorně dokázalo, že tento „lepší“ beton má své opodstatnění. Na základě těchto zkušeností se začal více používat[1].

Do 60. let dvacátého století se pevnosti betonu pohybovaly do 50 až 60 MPa a dále už nebylo jak pevnost neustále zvyšovat. Většina cementů se mlela hruběji než dnes, a většina plastifikátorů té doby byla na lignosulfonové bázi. Tyto lignosulfonany se značně lišili ve složení a čistotě, což vedlo ke značným rozdílům při jejich použití[1].

Na počátku 70. let dvacátého století nebylo možné ekonomicky vyrábět beton, který by měl pevnost v tlaku přes 60 MPa, protože tehdy dostupné plastifikátory nebyly schopny ještě více snížit vodní součinitel.

Koncem 60. let dvacátého století byly poprvé použity superplastifikátory. K jejich použití došlo téměř současně v Japonsku a Německu. Je překvapující, že betonářský průmysl začal používat superplastifikátory tak pozdě, přestože první US patent, zahrnující výrobu a použití plastifikátorů, založených na polykondenzovaných sulfonovaných naftalenech, byl udělen již v roce 1938 (Truckem 1932)[1].

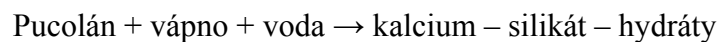
Od této doby je beton s těmito superplastifikátory označován jako vysokohodnotný, protože má nejen vysokou pevnost, ale také vysokou trvanlivost. Zároveň došlo ve větší míře k použití sekundárních surovin[1].

I. TEORETICKÁ ČÁST

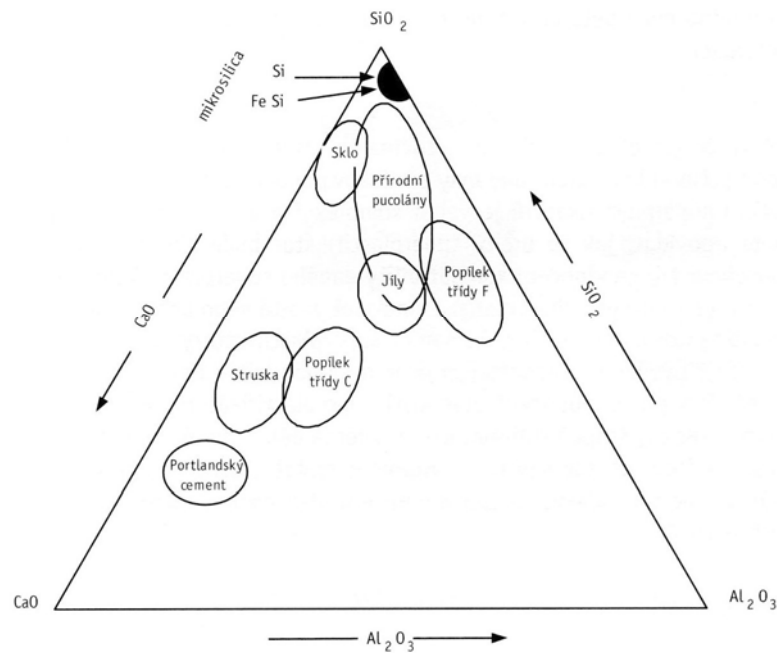
1 SLOŽKY PRO VÝROBU VYSOKOHODNOTNÉHO BETONU

Výroba vysokohodnotných betonů může být s použitím portlandského cementu, jako jediného pojiva. Výhoda částečné náhrady portlandského cementu minerálními přísadami může však být výhodná nejen z hlediska ekonomického, ale hlavně z pohledu reologie [2].

Složení základních minerálních přísad (v ČR upravuje norma ČSN EN 197 – 1) je znázorněno na obrázku 1. Přísady, které se používají nejčastěji, mají jeden společný rys: obsahují vhodnou formu křemičitanů amorfni povahy, kde za přítomnosti vody mohou i při pokojové teplotě vytvářet s vápnem kalcium-silikát hydráty, které jsou podobné jako ty, které vzniknou během hydratace portlandského cementu. Tato reakce se nazývá pucolánová reakce a její podstata se dá vyjádřit tímto způsobem [1].



V průběhu hydratace portlandského cementu je uvolňováno velké množství hydroxidu vápenatého (portlanditu, CH), což je důsledek hydratace trikalciumsilikátu (alitu, $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_3S) a dikalciumsilikátu (belitu, $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_2S) (až 30% z hmotnosti cementu). Portlandit, který vzniká, takřka nepřispívá k pevnosti při zatvrdnutí cementové pasty, ale naopak může být vyluhován, a tím nastolit problémy s trvanlivostí cementu. Kladným znakem je snad jen to, že udržuje vysoké pH, čímž pasivuje povrch ocelové výztuže a ta se stává stabilnější [3].



Obrázek 1: Znázornění základních minerálních příměsí v ternárním diagramu $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [1].

1.1 Portlandský cement

Portlandský cement je nejrozšířenější hydraulické pojivo, složené ze směsi vápence (cca 75%), vhodné hlíny (cca 25%) a doplňujících příměsí. Pálením nad mez slnutí vznikne portlandský slínek. Následným rozemletím vzniklého slínku ve směsi s CaSO_4 vzniká portlandský cement. Pojmenování portlandský cement je odvozeno od místa, kde se těžil kámen, vzhledově podobný výrobkům z cementu poblíž města Portland v Anglii. Patent na tento cement získal britský zedník Joseph Aspdin v roce 1824 [4].

Cementy, které mají vysoký obsah trikalciumsilikátu a trikalciumaluminátu (celitu, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A) se vyznačují rychlým vývojem počátečních pevností. V cementech, kde je zvýšený obsah dikalciumsilikátu a snížený obsah trikalciumaluminátu se doba hydratace prodlužuje. Tyto cementy, na základě jejich mineralogického složení, jsou vhodné pro masivní betonové konstrukce, pro vysokopevnostní betony a uplatní se i v silničním stavitelství. Je to dáno jejich celkově nižšímu hydratačnímu teplu a tím i pomalejší rychlosti vývoje. Cementy se zvýšeným obsahem tetrakalciualuminátu-feritu mají větší odolnost

vůči síranové korozi. Bílé cementy jsou s oblibou používány v architektuře, neobsahují feritické složky [5].

Kvalita cementu může být ovlivněna i minoritními složkami přítomnými v použitých surovinách nebo palivu, na což je nutno pamatovat zejména při použití alternativních paliv. Například při spalování pneumatik dochází ke zvýšení obsahu ZnO, kaly z městských odpadních vod mohou být zdrojem velmi různých minoritních složek, spalování masokostní moučky zvyšuje obsah P₂O₅. Při spalování některých plastů či odpadních chemikálií se mohou do cementu dostat nadměrná množství chloridů, které následně koroďují železné výztuže [2].

Pro regulaci tuhnutí portlandského cementu se k slínku přidává síran vápenatý. Zejména bývá používán energosádrovec, což je průmyslový odpad odsiřování v elektrárnách a je podstatně čistší než přírodní sádrovec. Za přítomnosti síranu vápenatého vzniká z C₃A ettringit (C₃A.3 CaSO₄.32 H₂O). Povlak ettringitu zamezuje další hydrataci C₃A a je nepropustný, proto během dormantní (mrtvé) periody beton neztrácí zpracovatelnost a může být dopravován a ukládán. Portlandský cement může obsahovat další různé sírany, proto mechanismus působení síranu vápenatého není vždy tak jednoduchý. Může docházet k reakcím těchto síranů se síranem vápenatým a tím ovlivňovat hydrataci C₃S [2].

Příklad různých forem obsahu síranu vápenatého v portlandském cementu[1].

Sádrovec	CaSO ₄ .2 H ₂ O
Přírodní krystalický anhydrit	CaSO ₄
Hemihydrát (sádra)	CaSO ₄ .1/2 H ₂ O
Dehydratovaný sádrovec	CaSO ₄
Technický síran vápenatý	CaSO ₄

Přítomnost superplastifikátoru může silně ovlivnit rozpustnost a rychlost rozpustnosti síranů, která není stejná. Může tím být do jisté míry ovlivněna rovnováha mezi rychlostí rozpouštění C₃A cementu a rychlostí rozpouštění síranu vápenatého. Následkem toho může dojít k rychlému nebo falešnému tuhnutí, a proto nemusí být cement a superplastifikátor zcela kompatibilní[2].

Kvalita a druhy cementů jsou v České republice ošetřeny a chráněny normou ČSN EN 197 – 1. Podle složení jsou cementy definovány pro obecné užití v kategoriích CEM I až CEM V. Rozdělení do skupin CEM II až CEM V je založeno na vyšším podílu minerálních příměsí nahrazující portlandský slínek [13].

1.2 Další materiály, jako náhrada cementu

V portlandských pucolánových cementech se k portlandskému slínku přimísí různé pucolánické příměsi, což mohou být buď přírodní materiály, nebo průmyslové odpady (druhotné suroviny). Jedná se zejména o materiály s vysokým obsahem reaktivního SiO_2 , který reaguje podle již zmíněné pucolánové reakce za vzniku C-S-H fáze, která je v cementech hlavní pojivovou složkou. Pokud je v pucolánech přítomný Al_2O_3 , dochází také ke vzniku fáze C-S-A-H [13].

Materiály přidávané do cementu, můžeme rozdělit na inertní aditiva (jemný křemen, vápenec, dolomit, atd.) a reaktivní aditiva. Inertní aditiva působí prostřednictvím takzvaného vyplňovacího (fyzikálního) efektu, kdy jemné částice vyplňují prostor mezi hrubšími částicemi. Reaktivní aditiva působí také chemicky, kdy reagují za tvorby dalšího materiálu, čímž snižují porozitu matrice a zlepšují vlastnosti tranzitní zóny [7].

Jako pucolány mohou být použity: živec, slída, amfibol, křemen olivín sopečný popel, pemza, popílek z elektráren (FA), vysokopecní struska (VPS), křemičité úlety (SF), metakaolin (MK), vápencová plniva, rýžový popel a křemelina [6]. Křemičitý úlet a rýžový popel nemají hydraulické vlastnosti. Tyto vlastnosti přicházejí až kombinací s portlandským cementem [8].

Výhodou použití pucolánických příměsí je především snížení ceny betonů, snížení emisí CO_2 , zlepšení mechanických vlastností, snížení smrštění, snížení vlivu alkalikřemičité reakce, úprava vlastností čerstvé cementové pasty, snížení permeability a zvýšení odolnosti vůči chemikáliím [9].

Lepší odolnost způsobí snížení propustnosti vody, solí a plyných látek do betonu. Dochází ke zlepšení odolnosti proti působení kyselin, síranů, karbonatů (chemická reakce mezi oxidem uhličitým a $\text{Ca}(\text{OH})_2$) a snížení koroze ocelových výztuží. Tímto způsobem se šetří energií, zdroji a snižuje se znečištění životního prostředí [28].

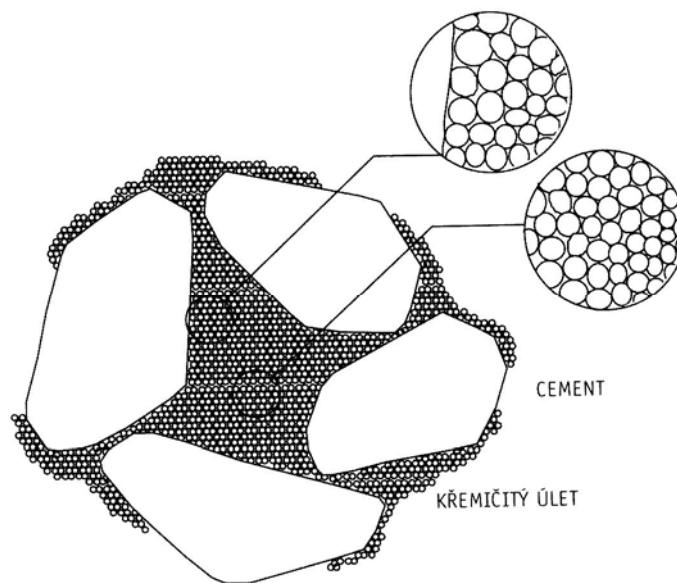
1.2.1 Mikrosilika

Je to odpadní produkt při výrobě feroslitin nebo elementárního křemíku. Křemičité úlety, neboli částice amorfního oxidu křemičitého o rozměrech okolo 0,1 μm , jsou asi stokrát menší než zrna cementu. Díky jejich jemnosti dochází k lepšímu vyplnění prostoru mezi hrubšími zrny. Umožní to dosažení hutnější mikrostruktury a následné vyšší pevnosti [2].

Křemičitý úlet byl původně těžko využitelný průmyslový odpad, dnes se z něho stal úspěšný obchodní artikl a poptávka po něm stále roste. Díky vysoké poptávce je jeho cena stále vyšší. Na trhu je také levnější křemičitý úlet, ale ve formě tmavě šedého prášku. Z důvodu estetiky nemá tak široké využití. Asi nejdražší jsou srážené SF z bílého křemene, které se také používají [13].

První použití SF bylo v Norsku v roce 1969. Systematické používání začalo v Severní Americe a Evropě na počátku 80. let minulého století [18].

Velmi významný je fyzikální účinek částic křemičitých úletů, který je znám jako filer. Velmi jemné mikročástice mohou vyplňovat prostor mezi hrubšími zrny cementu v přítomnosti vhodného přídavku SP (obr. 2), což umožňuje snížení vodního součinitele a dosažení hutnější mikrostruktury o vyšších pevnostech. Vzhledem k malým rozměrům částic úletů se výrazně sníží vnitřní, tak vnější odměšování vody v betonové směsi [29].



Obrázek 2: Zaplnění prostorů mezi zrny cementu křemičitým úletem [1].

1.2.2 Vysokopecní struska

Jeden z nejdůležitějších vedlejších produktů, jehož použití je známo už od poloviny 19. století. Použití bylo ve směsi s vápnem jako pojivo. Jde vlastně o aluminosilikátový amorfni materiál s vysokým obsahem vápenaté složky.

Je to sekundární surovina s latentně hydraulickými vlastnostmi, jejíž alkalickou aktivací (patent Glukhovskij 1958) se dá dosáhnout materiálu u kterého není energeticky náročná výroba a v porovnání s portlandským cementem vyprodukuje méně CO_2 , méně hydratačního tepla, má vyšší pevnost v počáteční fázi a má dobrou odolnost v agresivních prostředích [11].

Strusku je možno použít pro výrobu portlandských struskových a směsných cementů, které obsahují méně jak 65% strusky a supersulfátových cementů, kde obsah strusky tvoří 80 – 85% strusky. Tyto cementy odolávají mořské vodě, prostředí s výskytem síranů a dalších agresivních činidel [12].

Vysokopecní struska je sekundární surovina získávaná ve vysokých pecích při výrobě surového železa. Je to kombinace zemité železné rudy s vápencovým tavidlem. Pokud

roztavenou strusku rychle ochladíme vodou, vytvoří granulovaný, téměř amorfní (sklovitý) materiál, který je známý jako granulovaná vysokopecní struska s latentními hydraulickými vlastnostmi. Takto upravená struska s portlandským cementem vykazuje dobré vlastnosti [12].

Použití strusky jako doplňková část má mnoho výhod, včetně zlepšení trvanlivosti, funkčních vlastností a ceny. Lepší pevnost je zejména díky jemnosti strusky a chemické reakci. Pucolánovou reakcí vznikne hutnější mikrostruktura, protože $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je spotřebováno na C-S-H. Částečná náhrada strusky může snižovat počáteční pevnost, ale zvyšuje dlouhodobou pevnost, mikrostrukturu a trvanlivost. Nicméně hydratace strusky je mnohem více citlivá na teplotu než portlandský cement a vývoj pevností je podstatně pomalejší za standardních podmínek 20°C dozrávání než u portlandského cementu [12].

Složení vysokopecní strusky je určeno složením rudy tavidla a nečistotami v koksu. Pro běžné strusky tvoří křemík, vápník, hliník, hořčík a kyslík více jak 95% strusky.

Použitím strusky dochází také ke zvýšení tepelné odolnosti betonu. Betony obsahující cementy se struskou a popílkem mohou být vhodné pro silniční násypy a dálnice. Struska zvýší hutnost betonu a hustota cementu stabilizovaného směsí popílku se struskou je poměrně nízká. Dá se využít při konstrukci lehkých násypů přes měkce stlačitelné půdy [30].

Tabulka 1: Průměrná chemická složení vysokopecních strusek [13].

CaO	30 – 50%
SiO ₂	30 – 43%
Al ₂ O ₃	5 – 18%
MgO	1 – 15%
FeO + Fe ₂ O ₃	0,2 – 3%
S (ve formě S ²⁻)	0,5 – 3%
MnO	0,2 – 2%

1.2.3 Popílky

Jsou to přírodní materiály nebo průmyslové odpady. Jedná se o produkty, které mají vysoký obsah reaktivního oxidu křemičitého. Nejčastější příměsí je elektrárenský popílek. Vzniká při spalování práškových fosilních pojiv. Tuhé zbytky fluidního spalování uhlí, jsou dalším speciálním druhem popílku. Fluidní popílky vykazují spontánní hydrataci a se superplastifikátorem dosahují 28 denní pevností až přes 50 MPa[13].

Popílků je mnoho druhů a mohou být klasifikovány také podle jejich původu jako: popílek ze spalování uhlí, popílek ze spalování tuhého komunálního odpadu, rýžových slupek pšeničné slámy. FA je průmyslový sekundární produkt vznikající ve velkém množství při spalování uhlí v elektrárnách. Jejich výzkum se provádí již mnoho let v mnoha výzkumných ústavech na celém světě, Popílek je v současné době široce používaný mimo jiné při výrobě cementů a cementových kompozitů. Přesto se jedná o stále důležité výzkumy. FA mohou být použity také jako součást pucolánových cementů (CEM IV) a multicomponentních cementů (CEM V). Popílek může být také použit jako přísada pro cementové malty a produkci betonů na staveništi. V tomto případě je popílek použit jako náhrada části cementu nebo části aggregates. Fyzikálně-chemické vlastnosti FA závisejí na mnoha faktorech, jako jsou: druh spalovaného paliva, druhu pece, způsobu odsíření plynu a dalších vlastnostech, které nakonec různým způsobem ovlivňují jejich chování v cementovém systému. Rozdíly ve složení oxidů FA mohou být základem jejich klasifikace. V literární práci [14] byla navržena následující klasifikace: křemičitanový popílek ($\text{SiO}_2 > 40\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$, $\text{CaO} < 10\%$, $\text{SO}_3 < 4\%$), aluminátový popílek ($\text{SiO}_2 > 40\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 30\%$, $\text{CaO} < 10\%$, $\text{SO}_3 < 3\%$), vápenatý popílek ($\text{SiO}_2 > 30\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$, $\text{CaO} > 10\%$, $\text{SO}_3 > 3\%$).

Evropské norma rozděluje popílky podle obsahu CaO jako silikátové (typ V) a vápenaté (W). Podle toho má popílek pucolánové nebo hydraulické vlastnosti. Popílek s pucolánovými vlastnostmi reaguje s Ca(OH)_2 za vzniku příslušných křemičitanových a aluminátových hydrátů. V počátečním období, jsou částice popílku krystalizačními centry precipitace hydratačních produktů. Zpočátku nižší aktivitou popílku se vysvětluje fenomén snížení pevností cementových kompozitů v raném období [15].

Nahrazením části cementu popílkem dochází ke snížení vývinu tepla a tím k ovlivnění počátečního období hydratace cementu. Tento vliv je závislý na druhu a množství popílku. Při nahrazení pod 10% je tento vliv téměř nepatrný [15].

Výroba lehkých bezcementových stavebních bloků ze směsí popílku, vápna a sádry je jedním z využití popílku jako stavebního materiálu. Jsou zde výhody lepšího betonu, ale i výhody ekologické a ekonomické [16].

V současnosti pouze asi 35% produkovaného FA má využití v komerčních programech. Jedná se zejména o příměs do betonu, výplň asfaltu, lehčící agregáty, výroba cihel[30].

1.2.4 Speciálně umletý

Mleté písky jsou vyráběny suchým mletím (v proudu vzduchu) v neželezném prostředí a tříděním za použití větrných třídíčů. Surovinou je upravený křemičitý písek s obsahem SiO_2 vyšším než 99%. Zbývající část tvoří převážně sloučeniny Al_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , $\text{CaO} + \text{MgO}$. Čistota mletých křemenů, zrnitost, chemická netečnost a tvrdost činí tyto písky vynikající surovinou pro keramické smalty, glazury, jako plnivo umělých hmot, na výrobu speciálních maltových směsí, obkladových lepidel, ve sklářském průmyslu na výrobu skelného vlákna a ve slévárenství na formy. Písky se dodávají nejčastěji vlhké po praní a sušené [5].

1.2.5 Kalcinovaný bauxit

Bauxit je směsicí několika minerálů zahrnující hydroxidy hliníku, gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), böhmít, diaspor (oba AlOOH), dihydrát oxidu hlinitého ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a oxidy železa. Většinou se dříve klasifikoval jako minerál, ale současná literatura uvádí bauxit jako horninu. Svůj název dostal podle vsi Les Baux-de-Provence v jižní Francii [16].

Bauxit je nejčastěji červený až červenohnědý, jindy bílý, šedý, nazelenalý, žlutý a podobně. Často nepravidelně zbarvený. Vytváří celistvé, zrnité, porézní či zemité agregát [18]. Vzniká chemickým zvětráváním a rozpadem hornin (tzv. laterizace), které obsahují silikáty hliníku v suchozemském prostředí. Obvykle bývá doprovázen dalšími příměsemi na bázi oxidů křemíku, titanu, železa a dalších. Nejčastěji je jeho vznik spojen s tropickým podnebím, kde prudké srážky mají na svědomí vyluhování rozpustných silikátů z hornin a zanechává na místě pouze minerály hliníku a železa, jelikož se jedná o nejméně mobilní

prvky. Jejich hydroxidací a oxidací vytváří směs, která se nazývá právě bauxit. Bauxity vznikají převážně z vápencových hornin (tzv. terra rosa). Obsah oxidu hlinitého často dosahuje až 50% [17].

Vedle vzniku v tropech mohou bauxity vznikat i vyluhováním z hornin magmatického, metamorfovaného i sedimentárního původu [16].

Jako kamenivo byly použity tavený bauxit a zejména drcený čedič, vykazující relativně vysoké pevnosti. Užité vlastnosti čerstvého i ztvrdlého betonu výrazně ovlivňuje druh a obsah mikrokameniva. Hutná mikrostruktura o nízké pórovitosti činí kompozit odolný vůči chemické korozi a zajišťuje jeho dlouhodobou stálost, která je dnes jedním z hlavních požadavků [17].

Největší množství bauxitu se těží v USA, Rusku, Kanadě, Austrálii a Číně. Tyto země jsou i hlavními producenty hliníku [18].

2 PŘÍSAKY PRO CHEMICKOU MODIFIKACI

Přísady pro chemickou modifikaci spolu s minerálními příměsemi v cementech jsou vhodné pro přípravu maltových směsí a betonů, na které jsou kladeny speciální požadavky. V současné době se na trhu objevila řada různých přísad, a s těmito přísadami lze vytvářet nespočet variant betonů speciálního určení. Použitím modifikujících přísad umožňuje vytvořit kompozitní materiály doposud nevídaných vlastností jako jsou MDF (*Macro Defect Free*) kompozity, RPC (*Reactive Powder Concrete*), HPC (*High Performance Concrete*) nebo SCC (*Self-Compacting Concrete*) materiály. Tato oblast je neustále předmětem vývoje a výzkumu [13, 19].

2.1 Superplastifikátory

Efektivní výroba betonu je v současné době bez použití superplastifikačních přísad takřka nepředstavitelná. Použití těchto příměsí je možné velmi účinně dispergovat cementová zrna, snižovat dávku záměsové vody a přitom prodlužovat dobu zpracovatelnosti. Klasické superplastifikátory na bázi sulfonovaného melaminu či naftalenu jsou díky nejnovějším poznatkům nahrazovány příměsemi na bázi polykarboxylátů pro jejich několikanásobně vyšší účinnost. Aplikace superplastifikátorů nahrává i ekonomice a ekologii, snižuje použití portlandského cementu a má za následek snížení cen produktů a současně šetří nenahraditelné přírodní zdroje při použití druhotných surovin jako nahrazujících materiálů.

Superplastifikátory výrazně snižují vodní součinitel při zachování stejné konzistence čerstvého betonu nebo umožňují dosažení řídké konzistence bez zvýšení obsahu záměsové vody, čímž vykazují deflokulační efekt agregátů částic pojiva. Betonové směsi při zatvrdnutí vykazují hutnou mikrostrukturu, díky níž se dosahuje vyšších pevností, ale i vylepšení dalších vlastností a účinků. Zlepšených vlastností je více a jejich účinky jsou aplikovatelné na různé druhy použití. Můžeme například uvést některé z těchto vlastností:

- vyšší pevnosti
- vyšší odolnost vůči chemické korozi
- zvýšená adheze pasty ke kamenivu či výztuži
- zvýšená odolnost vůči průsaku tlakovou vodou
- vyšší modul pružnosti
- mrazuvzdornost
- vysoká tekutost

- lepší chování při smršťování a dotvarování

Nesprávná interpretace funkce superplastifikátorů může mnohdy vést k mylnému dávkování s následujícím nepřesným posunutím počátku tuhnutí. Při použití universálněji aplikovatelných superplastifikátorů polykarboxylátového typu, např. polyakrylátů, dojde k podstatnému snížení tohoto rizika. Je třeba připomenout, že výroba kvalitních betonů je Hi-technologie předpokládající kvalifikovaný personál a důkladnější informovanost projektantů a technologů o problematice betonů, což je úkolem nejen publikací v odborném tisku a mnohých konferencí, ale i výrobu cementů a chemických přísad, v neposlední řadě též odborných středních a vysokých škol stavebních i chemických s cílem zajistit přísun potřebných informací včas ke správným osobám [1].

Průkopníky superplastifikátorů byly lignosulfonáty, získávané ze sulfonových výluhů po chemickém zpracování dřeva. Plastifikátor S byl u nás znám už v padesátých letech minulého století, nedostatkem této příměsi byla jistá část sacharidů. Další syntetické makromolekulární sloučeniny na sebe nedaly dlouho čekat. Byly to výsledné produkty kondenzace melaninu s formaldehydem, nebo sulfonovaného naftalenu. Jsou to činidla, která snižují objem potřebné záměsové vody o cca 20%, avšak nebyla odbornou veřejností zpočátku přijata s důvěrou. Pevnosti betonů, standardně dosahující hodnot 20 až 30 MPa, se zdáli po dlouhou dobu dostatečné. Superplastifikátory na bázi polykarboxylátů umožňují snížit vodní součinitel cementové pasty už při obsahu v desetinách % pod hodnotou 0,25, zachová téměř stejnou konzistenci po dobu 45 až 90 minut a nemusí obsahovat sulfoskupinu. Tímto způsobem lze připravit hutné, vysokohodnotné betony o nízké pórovitosti a pevnostech přes 120 MPa ale také samozhutnitelné, vysokopevnostní a vysokohodnotné betony. V poslední době se objevily superplastifikátory na bázi aminodifosfonátu polyoxyetyleny, kde difosfátová část molekuly se adsorbuje na zrno cementu a polyoxyetylenová část pak způsobuje deflukaci díky specifickému efektu [2].

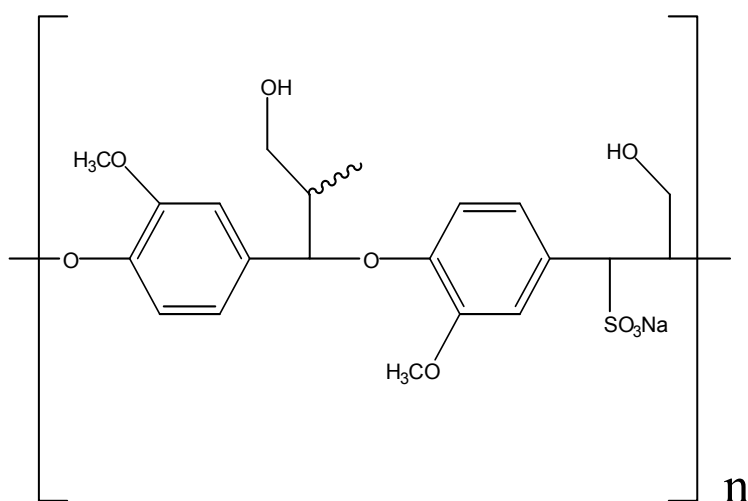
Aplikace chemických přísad podstatně zvyšuje možnosti využití druhotných minerálních surovin i některých odpadů a šetří neobnovitelné přírodní zdroje. Výzkum struktury biogenních materiálů vynikajících mechanických vlastností nejrůznějšího složení většinou organicko-anorganických kopolymerů (kosti, zuby, lastury, skořápky ořechů aj.) umožní přípravu obdobných kompozitů (mikro-, nanokompozitů), které se oprávněně řadí mezi materiály 21. století [2].

2.2 Rozdělení a typy superplastifikátorů

Za posledních 15 let se na trhu objevilo velké množství superplastifikátorů, které se zásadně liší chemickým složením a vykazujícím různý plastifikační efekt. Z velké části jsou vyrobeny ve formě vodných roztoků o hustotách pohybujících se okolo 1,1 – 1,15 a koncentracích účinných složek v rozmezí 35 – 40%. Většinou se jedná o sodné, méně často vápenaté soli, kde pH těchto vodných roztoků je kolem hodnoty 7. Jsou i typy speciálně připravované v práškové formě a jejich využití je zejména pro přípravu různých suchých maltovinových směsí [13].

2.2.1 Lignosulfonáty (LS) s nízkým obsahem sacharidů

Jejich uvedení na trh se datuje k roku 1930, jsou to jedny z prvních plastifikátorů. Jejich příprava je založena na sulfitovém výluhu po chemickém zpracování dřeva. Aplikace u nás je až v padesátých letech. Principem těchto plastifikátorů bylo, že snižovaly objem záměsové vody o 5 až 10% a pevnost v tlaku takto vyrobeného betonu byla vyšší než u běžně používaných betonů. Složení lignosulfonátů se výrazně lišilo v čistotě, což mělo za následek rozdílné vlastnosti při použití. Další nevýhodou bylo, že provzdušňovaly beton a zpožďovaly tuhnutí. Nebylo možné je použít ve větších dávkách, protože obsahovaly určité množství sacharidů [13].



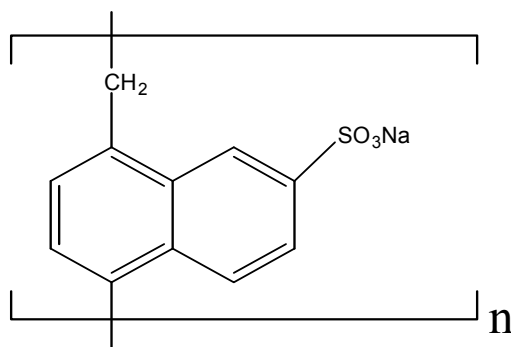
Obrázek 3: Schéma reaktivní části molekuly lignosulfonátu [19].

2.2.2 Polykondenzát sulfonovaného naftalenu a melaminu s formaldehydem (PNS,PMS)

Následovaly syntetické makromolekulární sloučeniny, které se objevily asi až po čtyřiceti letech, a ty už jsou známé jako superplastifikátory. Jejich účinkem se zlepšila pevnost, ale i další již zmíněné vlastnosti. Pro tyto sloučeniny, používané v betonech se začal používat název vysokohodnotný beton (high-performance concrete, HPC).

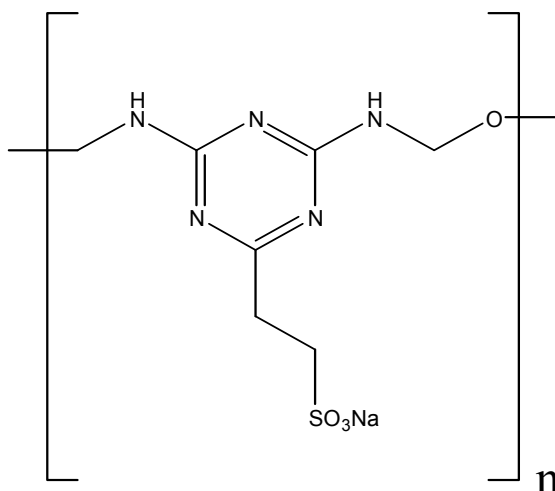
Mezi prvními superplastifikátory objevily produkty kondenzace sulfonovaného naftalenu nebo sulfonovaného melaminu s formaldehydem. Vyloučení sacharidů umožnilo je použít ve větším množství a také se dosáhlo, aby vodní součinitel se snížil pod hodnotu 0,3 [1, 2, 13].

První patent pro jejich výrobu byl zaregistrován již v roce 1938, ale vzhledem k tomu, že lignosulfonáty byly finančně dostupnější a vlastnostmi dostačující (pevnost 15-25 MPa), nebylo tedy nutné používat plastifikátory s vyšší účinností, a tudíž se začaly používat až koncem šedesátých let [2].



Obrázek 4: Polykondenzát naftalensulfonátu s formaldehydem [19].

Je nezbytné, aby naftalen byl sulfonován do maximálního stupně a produkt obsahoval sulfoskupinou v beta-poloze [19].



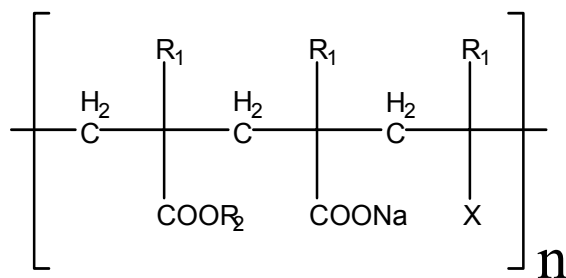
Obrázek 5: Polykondenzát sulfonovaného melaminu s formaldehydem [19].

Na základě zkoušek účinnosti dvousložkového SP založeného na kombinaci SNF a kopolymeru obsahujícího sulfonové a karboxylové skupiny. Bylo znatelné snížení ztráty rozlivu, což je poměrně vážný problém. Další komplikace těchto SP je zpoždění tuhnutí při použití PNS[1].

2.2.3 Polykarboxyláty (PCP)

Až v devadesátých letech se objevil další typ superplastifikátorů, tentokrát akrylátového typu na bázi polykarboxylátů. Není podmínkou, aby obsahovaly sulfoskupinu a umožňují snížit vodní součinitel až pod hodnotu 0,25, a to už při hmotnostním obsahu v desetinách %. Je možné tímto způsobem připravit hutný vysokohodnotný beton o nízké pórovitosti a pevnostech přes 120 MPa. Využití je zejména u samozhutňujících betonů a jejich dávkování je méně jak poloviční, jak u předchozího typu superplastifikátorů (PNS, PMS)[1].

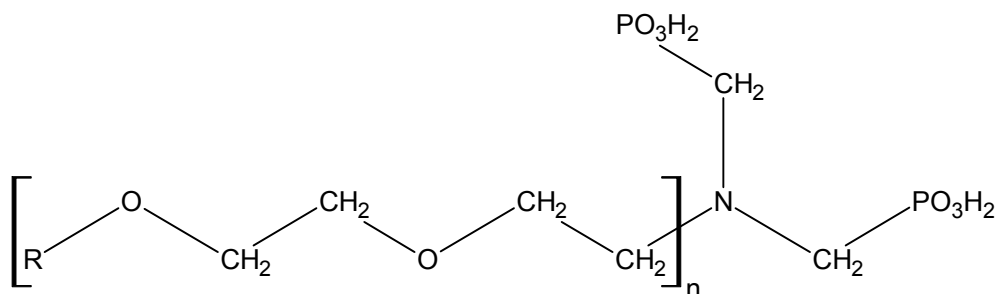
Další využití je pro přípravu mrazuvzdorných betonů, betonů s vysokým obsahem popílků, vláknobetonu a stříkaného betonu[31].



Obrázek 6: Chemická struktura molekuly polykarboxylátu [19].

2.2.4 Aminodifosfonát polyoxyethylenu (ADP)

Dalším typem superplastifikátorů jsou látky na bázi aminodifosfonátu polyoxyethylenu. Difosfonátová část molekuly se adsorbuje na zrno cementu a polyoxyetylenová část pak způsobuje deflokulaci[19].



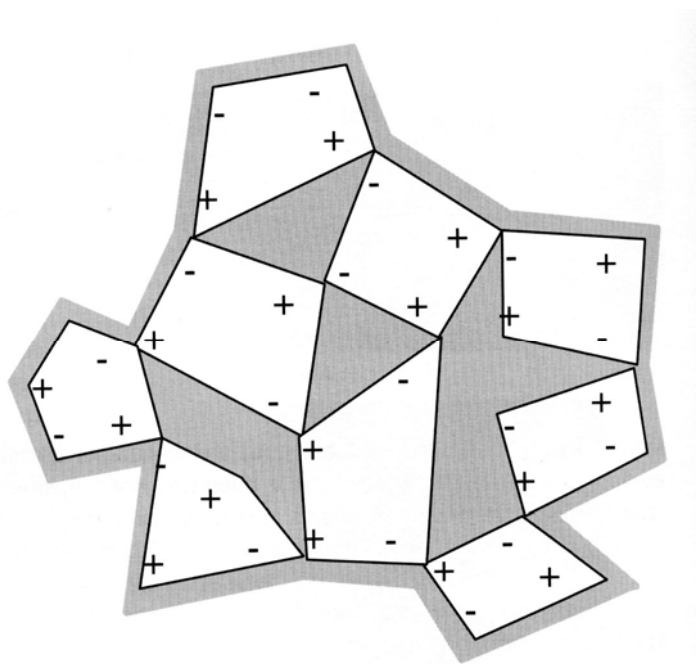
Obrázek 7: Chemická struktura molekuly difosfonátu [19].

V alkalickém prostředí cementových suspenzí jsou funkční sulfoskupinou $-\text{SO}_3\text{H}$ a karboxylové skupiny $-\text{COOH}$ superplastifikátory disociovány a příslušné anionty reagují s kationy na povrchu zrn minerální složky (Ca^{2+} , Al^{3+} , ...) za tvorby komplexních sloučenin.

Část aniontů $-\text{COO}^-$, které se nezúčastní reakce s kationty na povrchu zrn pojiva, udílí těmto částicím negativní náboj s následným deflokulačním efektem odpudivých sil. Délka a rozvětvení řetězce makromolekuly má rozhodující vliv na sterický efekt, který určuje množství superplastifikátoru, které se může neadsorbovat na příslušný povrch deflokulovaných částic [2, 13, 19].

3 ADSORPČNÍ DĚJE SP A JEJICH MECHANISMUS NA POVRCHU ZRN POJIVA RESP. MINERÁLNÍCH PRÁŠKOVÝCH KOMPONENT

Tento mechanismus by nám měl odpovědět na otázku, proč chemikálie v tak malém množství může ovlivnit konzistenci cementových past a betonů. Konzistence suspenze portlandského cementu ve vodě závisí zejména na prostorovém přerozdělení částic. V případě, že částice jsou nahromaděné, je směs kašovitá. Cementové částice jsou flokulovány (vysráženy) ve vločkách, a tak tvoří velké částice. Jsou-li částice rozmístěny v prostoru a mají kolem sebe dostatečné množství vody, je v pohybu každá částice v celé směsi a tudíž se může pohybovat kolem ostatních částic. Význam vody je zde takový, aby směs byla tekutá a tím snižovala tření. Je to princip, na kterém fungují plastifikátory a superplastifikátory. Zabraňuje se zde vzájemnému srcování částic na sebe[13].



Obrázek 8: Flokulovaný stav částice cementu [2].

Převládající mechanismy účinku můžeme pozorovat podle jednotlivých druhů superplastifikátorů:

- U sulfonovaných SP obsahujících skupinu $-SO_3^-$ dochází v alkalickém prostředí k disociaci, SO_3^- se naadsorbují na původně kladně nabitě částice cementu a ne-reagované SO_3^- skupiny změní jejich kladný náboj na záporný, takže dochází ke

vzájemnému odpuzování částic stejného náboje a k dispergaci agregátů. Elektrostatické repulze působí na delší vzdálenosti, ne však tak daleko jako působením vody[2].

- Novější generace SP na bázi polykarboxylátů obsahuje množství skupin COO^- a různě dlouhé postranní řetězce PEO v molekule.

Polykarboxylátové SP fungují tak, že řetězec polykarboxylové kyseliny, ze které vystupují boční polyethylenové řetězce se naváže na zrno cementu pomocí skupiny COO^- a boční polyethylenoxidové řetězce fungují jako stérická bariéra přes kterou se zrna nedostanou k sobě. Výhodou zde je, že lze regulovat vlastnosti díky délce hlavního řetězce a délkám rozvinutí bočních řetězců[2].

Některé výhody polykarboxylátových SP vůči sulfonovaným:

- je zde lepší kompatibilita v kombinaci s různými druhy cementu a různými jinými složkami[32].
- nevyskytují se zde zakázané látky, jako je formaldehyd u sulfonovaných polykondenzátů[32].
- již při dávce nižší než 0,2% upravují tekutost směsi. U sulfonovaných až při dávce vyšší jak 0,8%[32].
- vlastnosti směsi se zde upravují mnohem dříve než u sulfonovaných polykondenzátů[33].
- polykarboxyláty mají flexibilní strukturu, která umožňuje různé modifikace. Díky tomu je i lepší využití a je možné efektivněji využívat sekundární suroviny. Je to příznivé z hlediska ekonomického i ekologického[34].
- efektivita PCP nezáleží na fázi, ve které je do směsi přidán. Sulfonované SP mají nejvyšší účinnost, pokud se přidávají do směsi až po nějakém čase, kdy je už část aluminátových fází pokryta vznikajícím etringitem[35].
- Pro snížení ztráty rozlivu se jako součástí sulfonovaných superplastifikátorů používají ve vodě rozpustné syntetické polymery. U PCP superplastifikátorů tato nevýhoda odpadá. Jako sekundární ingredience se v některých případech používají pouze akcelerátory tuhnutí. Většinou se jako akcelerátory používají nechlorované anorganické soli[35].

3.1 Struktura superplastifikátoru a vliv na betony

Zcela přesné určení struktury makromolekuly polymeru není snadné. Čistotu produktu včetně obsahu nečistot lze prověřit např. infračervenou spektrofotometrií nebo chromatograficky. Průměrná molekulová hmotnost se pohybuje řádově v tisících až deseti tisících $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vzhledem též k jisté polydisperzitě není neobvyklé, když dva komerční SP na stejné bázi mají různé složení a tím i různý efekt. U některých produktů bylo nutno odstranit minoritní příměsi způsobující nežádoucí pění nebo tvorbu příčných vazeb. Většina SP blokuje povrch zrn pojiva natolik, že vykazují značný retardační efekt, což umožňuje prodloužit dobu mísení. Je-li počátek tuhnutí již příliš oddálen, jsou k některým SP přidávány urychlovače tuhnutí [19].

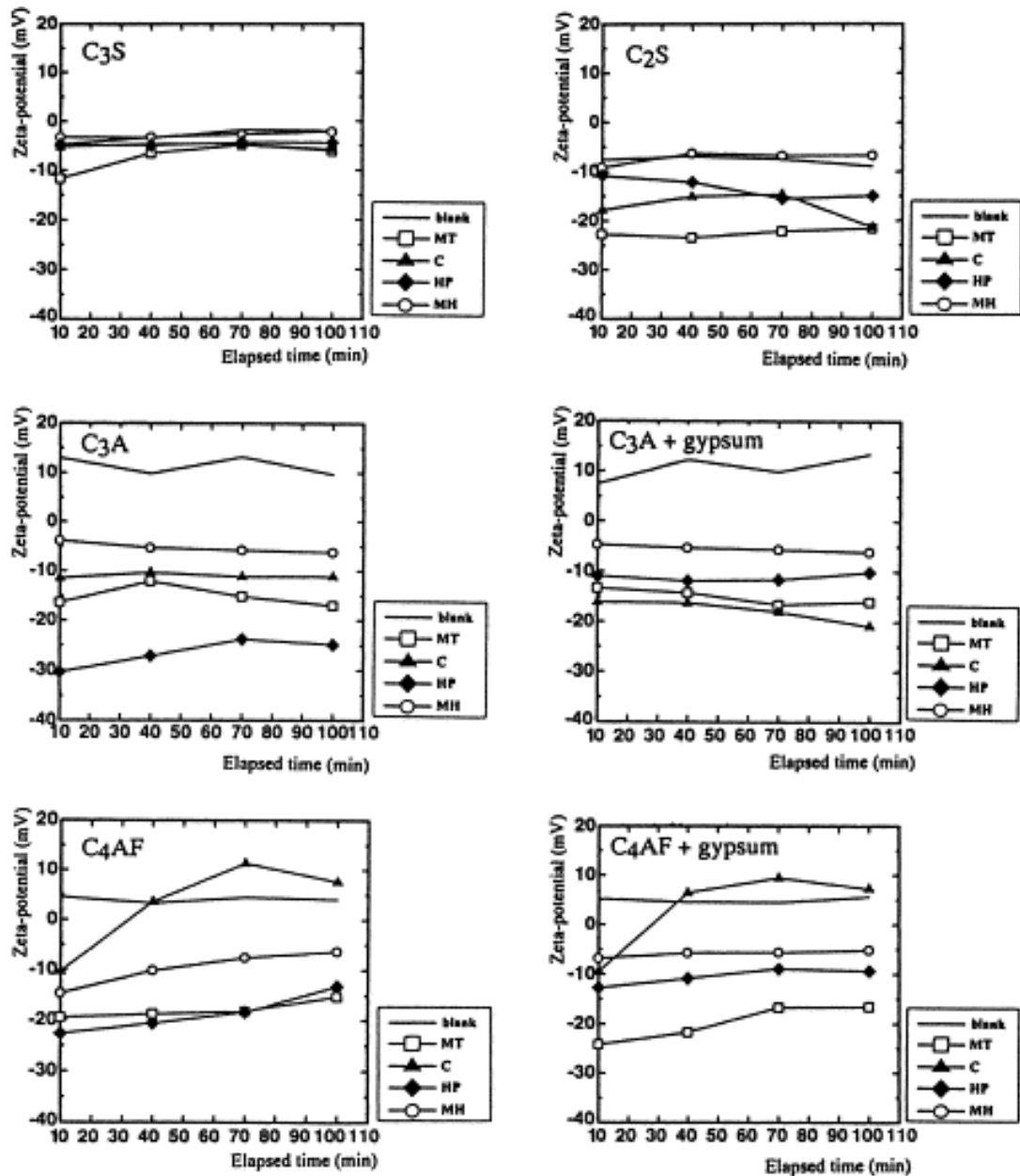
Retardační efekt je u sulfonovaných SP možno porovnat s retardačním efektem sádrovce ve směsích na bázi Portlandského cementu, spočívajícím v tvorbě vrstvičky ettringitu, $3 \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3 \text{CaSO}_4\cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ (AFt), na povrchu částic C_3A . Tím se znesnadní hydratace zrn této nejreaktivnější minerální fáze v PC. Bylo zjištěno, že absorpce PC na povrchu ettringitu je několikanásobně vyšší než na zrnech minerálních fází slinku. Za jistých podmínek ettringit přechází v monosulfát $3 \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (AFm), který se někdy může také tvořit přednostně. Většina SP blokuje povrch zrn pojiva (nukleační procesy) natolik, že vykazují značný retardační efekt, což umožňuje prodloužit dobu mísení [19].

Různé organické kyseliny tvoří s C_3A v přítomnosti CH sloučeniny složením obdobné monosulfátu, které byly i syntetizovány, např. acetátová modifikace o složení $3 \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot n \text{H}_2\text{O}$ nebo obdobný oxalátoaluminát. Proto je možno v přítomnosti přebytku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ očekávat na povrchu reaktivního C_3A vznik komplexních resp. podvojných vápenatých sloučenin podobných monosulfátu a jejich retardační působení, což vyžaduje podrobnějšího studia. V přítomnosti síranu reagují u nesulfonovaných karboxylátů a kationty Ca^{2+} a Al^{3+} karboxylové anionty $-\text{COO}^-$. Tvorbu příčných vazeb (*cross-linking bonds*) mezi rozvětvenými makromolekulami SP ovlivňují sterický deflokuční efekt daného SP, obdobně je ovlivňována tvorba vazeb mezi hydratujícími slinkovými minerály a minerálními příměsmi [2].

Četné SP nové generace polykarboxylátového typu jsou syntetizovány jako kopolymery (např. s polyoxyethylenem) s cílem modifikovat složení pobočného řetězce tak, aby se zvýšil sterický efekt rozvětvených molekul, který je u polykarboxylátů rozhodující.

Koncentrace těchto SP na povrchu zrn pojiva je nižší než u SP s malým sterickým efektem, takže se vystačí s množstvími v desetinách % vztaženo na hmotnost cementačních složek. Nebyl pozorován vznik druhé či třetí vrstvy [2].

Zásadní význam má hodnota elektrokinetického potenciálu ζ (zeta) pro částice tuhých komponentů, který vzniká v elektrické dvojvrstvě na rozhraní pevné a kapalné fáze a charakterizuje povrch tuhé fáze a jeho změny ve vodních suspenzích s chemickými přísadami [21]. Značnou roli pro adsorpci na povrchu těchto tuhých látek z okolního prostředí hraje pH. Kalciumaluminát C_3A kladný, hydroxidy kovů a kalciumsilikáty slinku mají ζ - potenciál záporný, a tudíž dochází u portlandského cementu k aglomeraci částic. Přidání superplastifikátoru má za následek změnu hodnoty zeta potenciálu všech fází na zápornou [21]. Porovnání vlivu různých typů SP na hodnotu ζ - potenciálu jednotlivých fází portlandského slinku (obr. č.9).



Obrázek 9: Jednotlivé fáze vlivu různých superplastifikátorů přítomných v portlandském slínku [21].

Pro detailnější objasnění funkce superplastifikátoru je zde komplikace díky nedostatečné identifikaci superplastifikátoru - čistota, stupeň polymerace, délka a rozvětvenost řetězců, typ a počet modifikujících skupin v molekule, například -OH, -COOH, -NH₂, -CONH₂, -PO(OH)₂, -SO₃H [23] atd. Důležitou roli přisuzujeme výskytu minoritních složek v portlandském cementu, například vliv přítomnosti mlecí přísady, obsahu alkálií v surovině, různých oxidů kovů z alternativního paliva aj.

3.2 Mísení směsi a způsob dávkování superplastifikátoru

Nejobvyklejší je způsob je přidání superplastifikátoru do směsi se záměsovou vodou, následuje přidávání cementu a kameniva obvyklým způsobem, což však není nejvýhodnější. V případě, že je směs tvořena složkami samostatně přidávanými do míchačky (např. popílky, mikrosilikou, jemně mletou struskou aj.), je potřeba najít způsob, který nám určí optimálním pořadí přídatku jednotlivých komponent. Není to však jednoznačné, zejména u pucolanicky reagujících příměsí. Pro sulfonované superplastifikátory se doporučuje nejprve krátce rozmíchat cement s částí záměsové vody, aby ionty Ca^{2+} a zejména Al^{3+} na povrchu C_3A zreagovaly s aniontem SO_4^{2-} ze sádrovce, a teprve nato přidat superplastifikátor ve zbytku vody. V některých případech se doporučuje přidávat superplastifikátor ve dvou dávkách, druhou dávku superplastifikátoru přidat až během míchání. U polykarboxylátů se doporučuje tento přídavek vmíchat až do pojiva předem rozmíchaného s menším objemem záměsové vody, a to proto, že na částečně zhydratovaných površích probíhají další reakce snadněji. Většina vysokohodnotných betonů obsahuje křemičité úlety (mikrosilikou) o mimořádně velkém měrném povrchu, která adsorbují podstatně více SP nežli ostatní příměsí [23]. Pokud je dodávána v kompaktné formě, je výhodné ji přidávat ve formě suspenze s částí připravené dávky SP v záměsové vodě.

Pro směsi obsahující superplastifikátor lze zlepšit jejich homogenitu, a to tím způsobem, že se prodlouží doba mísení. Výhodné je (zejména u sulfonovaných superplastifikátorů) tzv. dvoufázové mísení, kdy se v aktivační míchačce připraví řídká směs pojiva s vodou a přísadami, která se pak přidá do druhé míchačky s mírně ovlhčeným kamenivem. Můžeme zde očekávat úbytek superplastifikátoru z povrchu částic pojiva ve prospěch drobného kameniva, což může přispět k urychlení průběhu hydratace a počátku tuhnutí betonu. Případnému odměšování vody (bleeding) lze zabránit přísadou některých derivátů polysacharidů, např. hydroxypropyl methylcelulózy, HPMC [2].

Speciálního efektu lze dosáhnout tzv. vysokosmykovým mícháním (*high-shear mixing*) v dvoukolovém nebo dvouválcovém mísícím zařízení. Vodní součinitel takto připravené superplastifikované jemnozrnné směsi lze snížit až na hodnotu okolo 0,15, dobu mísení je výhodné prodloužit. Ztvrdlé kompozity se vyznačují mimořádně nízkou pórovitostí, což výrazně zvyšuje jejich pevnosti, zejména v ohybu [2].

3.3 Kompatibilita superplastifikátoru

Zhodnocení kompatibility SP s daným portlandským cementem lze provést měřením reologických vlastností cementových past s rozdílným vodním součinitelem i různým obsahem SP. Jednoduché metody a zařízení (viskozimetry rotační i průtokové, sednutí či rozliv kužele aj.) umožňují u různých druhů cementů či pojiv určit nejen kompatibilitu daného pojiva s příslušným SP, ale i optimální dávkování (tzv. bod nasycení), což je množství SP, nad které je již zvyšování jeho obsahu ve směsi zbytečné nebo dokonce škodlivé [2]. Metoda podle Marshe (*Marsh cone*) je založena na měření doby výtoku stanoveného množství řídké vodní suspenze testovaného cementu s vodou a SP z nálevky předepsaných rozměrů [5]. Je výhodná zejména při optimalizaci receptury pro samozhutňující betony. Příklad stanovení tohoto tzv. saturačního bodu metodou měření doby výtoku pro PNS superplastifikátor a šest různých cementů je na obrázku V severní Americe se začala rozvíjet výstavba mrakodrapů a tím nastala potřeba vývoje nových betonů. Konstrukteři se tomuto vývoji bránili, neměli důvěru v nové technologie. Stavby založené na pevnostech betonu 15 až 20 MPa byly všeobecně známé, ekonomické a bezpečné. Většinu konstruktérů tehdy ani nenapadlo, že jednoho dne bude možné použít při výstavbě výškových budov beton namísto oceli [1].

Až na počátku 60. let dvacátého století v oblasti Chicaga se začal beton používat ve významnějších objemech pro důležité stavby. Takový vývoj byl možný pouze díky zahájení spolupráce mezi odvážnými projektanty a novátorskými výrobci betonu. Bylo použito lepších betonů na hlavní sloupy a tím se názorně dokázalo, že tento "lepší" beton má své opodstatnění. Na základě těchto zkušeností se začal více používat [1].

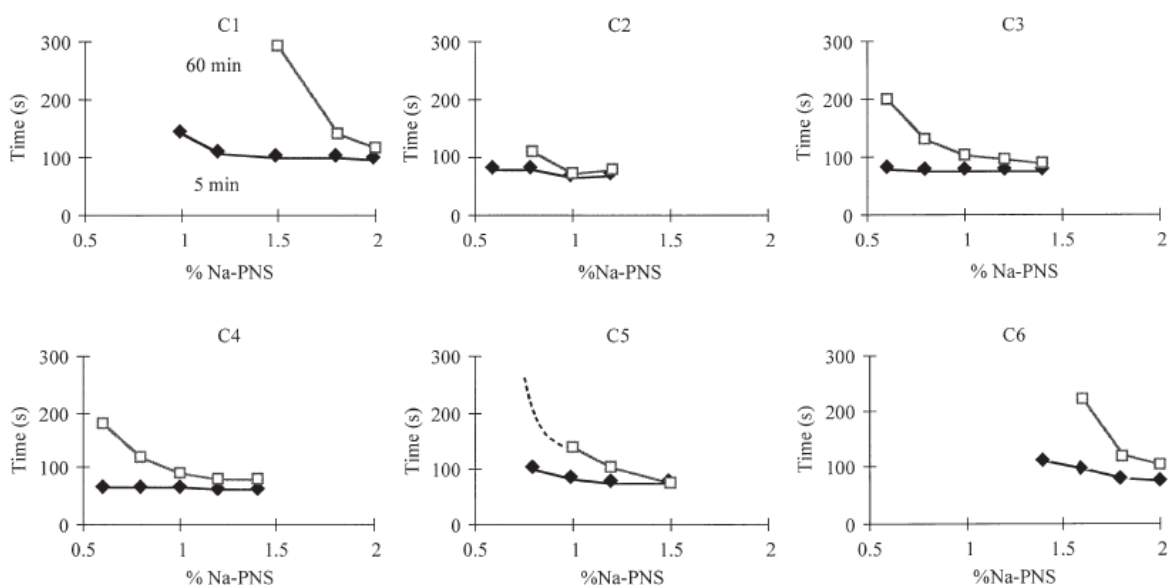
Do 60. let dvacátého století se pevnosti betonu pohybovaly do 50 až 60 MPa a dále už nebylo jak pevnost neustále zvyšovat. Většina cementů se mlela hruběji než dnes, a většina plastifikátorů té doby byla na lignosulfonové bázi. Tyto lignosulfonany se značně lišili ve složení a čistotě, což vedlo ke značným rozdílům při jejich použití [1].

Na počátku 70. let dvacátého století nebylo možné ekonomicky vyrábět beton, který by měl pevnost v tlaku přes 60 MPa, protože tehdy dostupné plastifikátory nebyly schopny ještě více snížit vodní součinitel.

Koncem 60. let dvacátého století byly poprvé použity superplastifikátory. K jejich použití došlo téměř současně v Japonsku a Německu. Je překvapující, že betonářský průmysl za-

čal používat superplastifikátory tak pozdě, přestože první US patent, zahrnující výrobu a použití plastifikátorů, založených na polykondenzovaných sulfonovaných naftalenech, byl udělen již v roce 1938 (Truckem 1932)[1].

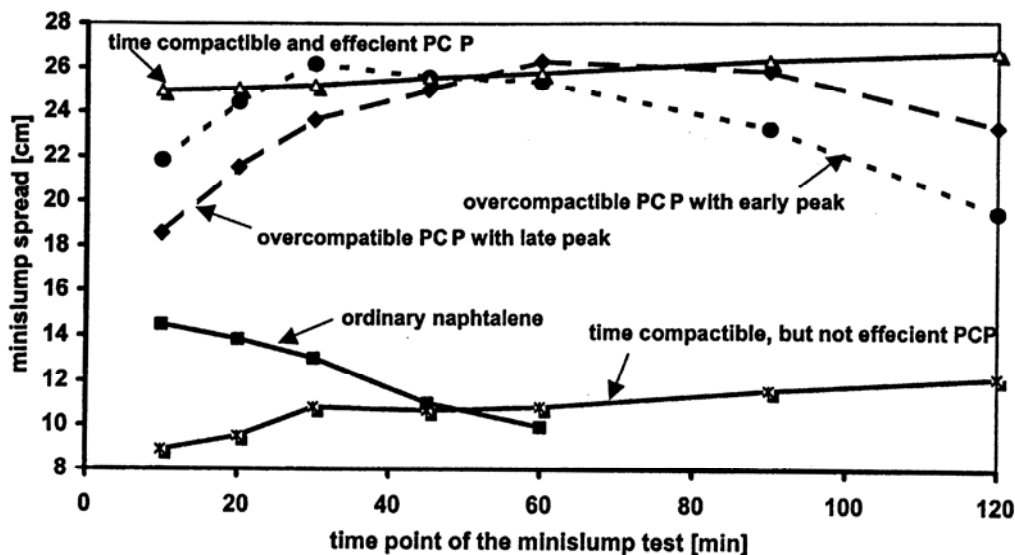
Od této doby je beton s těmito superplastifikátory označován jako vysokohodnotný, protože má nejen vysokou pevnost, ale také vysokou trvanlivost. Zároveň došlo ve větší míře k použití sekundárních surovin[1].. Cementy C1 až C6 se liší svým složením. Z hlediska kompatibility se zvoleným superplastifikátorem je považován za důležitý především obsah C_3A (event. C_4AF), který je u zkoušených cementů následující: C1 a C2 ... 2-3 %, C3 ... 10 %, C4 ... 6 %, C5 ... 7 % a C6 ... 11 %. Rozdílné chování cementů C1 a C2 při srovnatelném obsahu C_3A je možné přisuzovat většímu měrnému povrchu C2 (Blaine C1 ... $420 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, C2 ... $480 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) [24].



Obrázek 10: Doba výtoku cementové pasty z Marshova kužele po 5-ti (■) a 60-ti (□) minutách od záměsi v závislosti na dávce Na-PNS (%) a typu cementu [24].

Další vhodná metoda je například sledování rozlivu z mini-kužele (*mini-slump*). Spočívá v měření rozlivu v mm cementové pasty vhodné konzistence s příslušným množstvím daného SP z kuželové formy o průměru 19 mm, 38,1 mm (spodní) a výšce 57,2 cm v závislosti na čase. Podle japonské normy má kužel rozměry 70 mm (horní), 100 mm (spodní) při výšce 50 mm.

Superplastifikátory na bázi polykarboxylátů mohou také vykazovat jev zvaný *over-compatibility* [25]. Tento jev se projevuje tak, že po určité době od záměsi vody dojde ke zvýšení rozlivu směsi (viz obrázek 11).



Obrázek 11: Závislost rozlivu superplastifikovaných směsí na čase [25].

Jedním z hlavních faktorů ovlivňujících posloupnost reakcí v cementové suspenzi je koncentrace přítomných volných síranových aniontů, potlačujících reakci SP s částicemi cementu. Děje na povrchích hydratujících částic minerálních fází pojiva (cementu) lze charakterizovat jako konkurenční reakce všech přítomných záporně nabitých aniontů různého složení s pozitivně nabitými částicemi zrn pojiva, kdy molekuly s vyšší hustotou náboje se adsorbují přednostně. Obecně možno říci, že vícenábojové anionty SO_4^{2-} , CO_3^{2-} resp. PO_4^{3-} konkurují reakci cementových zrn s polykarboxyláty zejména pokud vykazují nižší hustotu náboje na hlavním řetězci a tím ovlivňují ztekucující efekt [2]. Zdíly v aniontové hustotě náboje (pokud nemohou být odvozeny ze známé chemické struktury přísady) lze experimentálně zjistit měřením zeta-potenciálů. Ještě komplikovanější situace nastává, jsou-li v betonových směsích přítomny další organické modifikující přísady, jako jsou např. retardéry citran sodný či vínan sodno-draselný, mrazuvzdorné a jiné přísady různého složení, případně mlecí přísady. Pak může docházet k neočekávaným efektům v důsledku probíhajících reakcí mezi přítomnými složkami (pojivem, přísadami a příměsími), což je nazýváno nekompatibilitou. Poněvadž příčiny mohou být značně odlišné, spolehlivé jednotné objasnění tohoto nežádoucího efektu není obecně k dispozici. Je na škodu věci, že firmy vyrábějící SP neudávají často ani přibližné složení případně obsah některých příměsí [26].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍKLAD POUŽITÍ SUPERPLASTIFIKÁTORU PRO VÝROBU VYSOKOHODNOTNÝCH BETONŮ

Použití plastifikátoru resp. superplastifikátoru, se v moderní technologii betonu stalo zcela samozřejmou a nevyhnutelnou součástí. Použití těchto přísad se odráží ve změně nejen zpracovatelnosti, ale také mechanických a chemických vlastností. Jako příklad jsem náhodně vybral jednu ze současně používaných přísad v podobě superplastifikátoru polykarboxylátového typu s označením Glenium ACE 40, jakož to prostředku, který svým působením umožňuje výrobu betonu který dokáže vzdorovat nejen technickým nárokům, ale také rozmanitým přírodním vlivům, a hlavně technickým požadavkům, dnes už standardně stavěných budov a jiných podobně náročným podmínkám při stavbách různých objektů (tunely, mosty, vysokopodlažní budovy a jiné speciálně určené stavby).

4.1 Návrh složení směsi pro přípravu betonů velmi vysokých pevností

Aplikace nových efektivních superplastifikátorů umožňuje přípravu vysokohodnotných a vysokopevnostních betonů o hutné mikrostrukturu. Závažnou roli hraje i vhodné mikrokamenivo a pevnost v tlaku použitého kameniva (tavený bauxit, čedič).

Použitý materiál:

Cement: Aalborg White (CEM I 52,5 R; Dánsko),

Superplastifikátor: Glenium ACE 40 (SKW-MBT Stavební hmoty s.r.o.),
jedná se o SP ze skupiny polykarboxylátů.

Příměsí:

Mikrosilika Elkem Grade 971-U (Elkem materials, Norsko),

Speciálně upravený křemen (SUK, $d_{10} = 2,62$; $d_{50} = 24$; $d_{90} = 76,62$).

Kamenivo a mikrokamenivo:

Kalcinovaný bauxit (frakce 0 až 1 mm, Bode-Panzer s.r.o).

Ze směsi níže uvedeného složení byly zhotoveny trámečky o rozměrech 40 x 40 x 160 mm, které byly uchovávány ve vlhkém uložení po celou dobu tuhnutí a tvrdnutí. Bylo navrženo a otestováno následující složení směsí:

Směs č. 1:

Aalborg White	750 g
Mikrosilika Elkem Grade 971-U	300 g
Kalcinovaný bauxit	1050 g
Glenium ACE 40	25 g
Voda	146 g

Směs č. 2:

Aalborg White	750 g
Mikrosilika Elkem Grade 971-U	300 g
Kalcinovaný bauxit	1050 g
Speciálně upravený křemen	150 g
Glenium ACE 40	25 g
Voda	172 g

Směs č. 3:

Aalborg White	1000 g
Voda	347 g

Pro srovnání pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu byla namíchána směs č.3, kde byl použit pouze stejný typ cementu (Aalborg White) a záměsová voda. Na výsledcích, které se dělaly po 7 dnech a po 28 dnech tuhnutí pak můžeme pozorovat vzniklé rozdíly.

4.2 Postup přípravy směsí

Po navážení potřebného množství jednotlivých složek, které byly potřeba k namíchání jednotlivých směsí byly komponenty s velkým měrným povrchem vloženy do míchačky, jednalo se především o cement (tedy hlavní pojivo), křemičité úlety a speciálně

upravený křemen. Superplastifikátor Glenium ACE 40 (25 g) bylo dopředu rozmícháno s určitým množstvím vody a takto připravený roztok byl přidán do míchačky. Teprve nyní bylo spuštěno pomalé míchání a v něm pokračováno po dobu 5 minut, za tento čas se daná směs použitých komponent dostatečně promíchala a do jisté míry i homogenizovala.

Po uplynutí této doby se přidá další množství vody a to pouze po velmi malých dávkách (max. 5 g), aby nedošlo k „přesycení“ směsi vodou, čímž by vzniklá směs utrpěla na kvalitě, až je dosaženo pasty žádané konzistence. Jako poslední složka se přidává kalcinovaný bauxit. Vzniklá směs se nechá v míchačce k důkladnému promíchání po dobu 2 až 5 minut.

Po ukončení míchání, se směs za současného vibrování na vibračním stole plní do připravených forem o rozměrech 40×40×160 mm. Docílí se tím zhutnění materiálu a snížení obsahu pórů v cementovém kompozitu. Ukončí se vibrace a plná forma je vložena do polyethylenového sáčku, v němž bude ponechána po dobu 24 hodin. Následně se rozebere forma a vyrobené trámce o rozměrech 40×40×160 mm se uloží do vlhkého prostředí. Po sedmi dnech se trámce vyjmou, a to z důvodu provedení sedmidenní zkoušky pevnosti (pevnost v tlaku, pevnost v tahu za ohybu). Zbylé trámce se ponechají ve vlhkém uložení po dobu 28 dnů, kdy budou provedeny další pevnostní zkoušky.

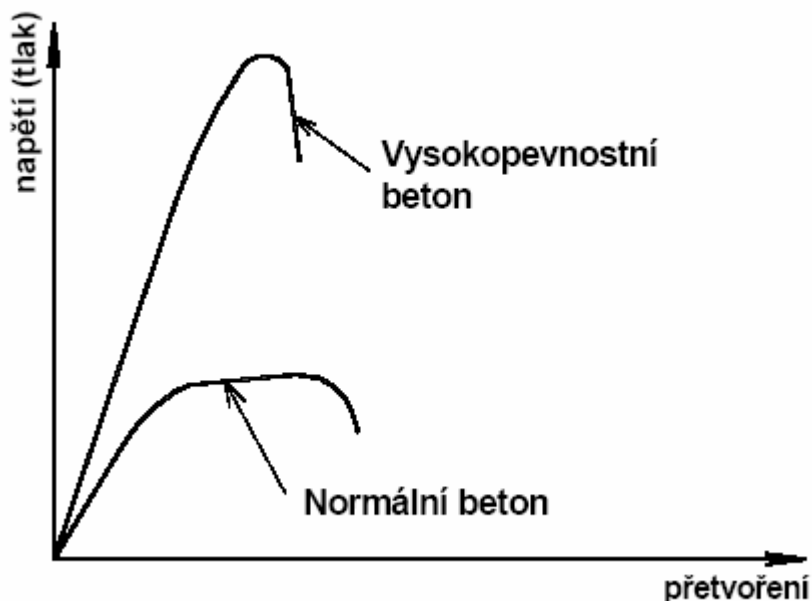
4.3 Stanovení pevností betonu

Pevnost betonu je dána největší hodnotou napětí betonu zjištěnou při jeho porušení. Vyjadřuje tedy schopnost betonu odolávat účinku vnějších sil, aniž by došlo úplnému porušení zkušebního tělesa[36].

Při současné úrovni jakosti surovin a výrobní technologie je v našich podmínkách pokládána za dosažitelnou pevnost betonu 60 MPa ve výrobnách, na staveništích 40MPa. Nové betonářské technologie využívají jakostních surovin a přísad, snižujících dávku vody, umožňují dosažení pevností 100 až 120 MPa[37].

Mechanické vlastnosti materiálů jsou velmi často rozhodujícím faktorem pro jejich použití v praxi. Kompozity na bázi portlandského cementu (zejména HPC, HSC) se většinou chovají jako materiály křehké. To znamená, že se na rozdíl od kovu až do svého porušení deformují pouze pružně a tedy plastická deformace je zanedbatelná (obr.č.12).

Normované vzorky betonu se především zkouší dvěma způsoby, a to zkoušení betonu v tlaku a zkoušení betonu v tahu za ohybu[37].



Obrázek 12: Pracovní diagram normálního a vysokopevnostního betonu [1].

4.3.1 Stanovení pevnosti v tlaku

Pevnost betonu je nejdůležitější konstrukční vlastností a lze ji definovat jako schopnost betonu vzdorovat vzniklým napětím. Je vyjadřována jako hodnota mezního napětí v betonu při porušení celkové soudržnosti jednotlivých fází ve vzorku, v prvku nebo v konstrukci. Z důvodu využitelnosti betonu jako konstrukčního materiálu je především určována pevnost betonu v tlaku, a to na smluvních zkušebních tělesech. Zkušební těleso musí být zhotoveno, ošetřováno podle normových předpisů. Rozměry zkušebního tělesa jsou $40 \times 40 \times 160$ mm a doba pro zkoušení je stanovena na 7 a 28 dní zrání ve vlhkém prostředí[37].

Vlastní zkouška probíhá na tlakovém lisu, kde se vzorek, po kontrole uložení a nastavení přístroje, pomalu zatěžuje. Na počátku měření je nárůst síly působící na plochu vzorku rychlejší, ale po krátké době výrazně zpomalí. Doba zkoušky by neměla přesáhnout 10 s. Pro zjištění pevnosti v pascálech [$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$, $1 \text{ MPa} = 1 \text{ N.mm}^{-2}$] ze síly vyjádřené v kilonewtonech [kN], lze použít následující přepočít (platí pouze pro trávce o rozměrech $40 \times 40 \times 160$ mm) [27]:

$$\sigma_{\text{TLAK}} = F_T \cdot 0,4$$

kde: σ_{TLAK} ... je stanovená pevnost v tlaku v [MPa],

F_T ... tlaková síla působící na plochu vzorku v [kN].

Pevnost betonu je nejdůležitější konstrukční vlastností a lze ji definovat jako schopnost betonu vzdorovat vzniklým napětím. Je vyjadřována jako hodnota mezního napětí v betonu při porušení celkové soudržnosti jednotlivých fází ve vzorku, v prvku nebo v konstrukci. Z důvodu využitelnosti betonu jako konstrukčního materiálu je především určována pevnost betonu v tlaku, a to na smluvních zkušebních tělesech. Zkušební těleso musí být zhotoveno, ošetřováno podle normových předpisů. Rozměry zkušebního tělesa jsou 40×40×160 mm a doba pro zkoušení je stanovena na 7 a 28 dní zrání ve vlhkém prostředí[37].

Vlastní zkouška probíhá na tlakovém lisu, kde se vzorek, po kontrole uložení a nastavení přístroje, pomalu zatěžuje. Na počátku měření je nárůst síly působící na plochu vzorku rychlejší, ale po krátké době výrazně zpomalí. Doba zkoušky by neměla přesáhnout 10 s. Pro zjištění pevnosti v pascálech [1 Pa = 1 N.m⁻², 1 MPa = 1 N.mm⁻²] ze síly vyjádřené v kilonewtonech [kN], lze použít následující přepočty (platí pouze pro trámce o rozměrech 40×40×160 mm) [27]:

$$\sigma_{\text{TLAK}} = F_T \cdot 0,4$$

kde: σ_{TLAK} ... je stanovená pevnost v tlaku v [MPa],

F_T ... tlaková síla působící na plochu vzorku v [kN].

4.3.2 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu

Principem zkoušky je stanovení napětí, při kterém dojde k porušení zkušebního tělesa v prostém tahu. Je dáno poměrem největší dosažené síly a velikosti taženého průřezu tělesa[ZSH].

Pevnost v tahu za ohybu se určuje na betonových trámcích, které byly pro tuto zkoušku předem vyrobeny o rozměrech 40×40×160 mm. Používá se k určení pevnosti Michaelisův přístroj. Zkušební trámec je pomalu zatěžován až do jeho úplného porušení. Pro

zjištění pevnosti v pascálech [$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 \Rightarrow 1 \text{ MPa} = 1 \text{ N/mm}^2$] ze síly vyjádřené určitou hmotností nádoby s broky, lze použít následující přepočít – platí pouze pro trámce o výše uvedených rozměrech [27]:

$$\sigma_{\text{OHYB}} = 1,15 \cdot m_n$$

kde: σ_{OHYB} ... je stanovená pevnost v tahu za ohybu v [MPa],

m_n ... je celková hmotnost nádoby s broky [kg].

4.4 Porovnání a diskuze výsledků vybraných zkušebních vzorků

Výsledky uvedené níže byly získány v rámci spolupráce na publikaci [38].

Tabulka 2: Naměřené hodnoty zkušebních vzorků

Vzorek směsi	7 denní pevnosti [MPa]		28 denní pevnosti [MPa]	
	v tlaku	v tahu za ohybu	v tlaku	v tahu za ohybu
1.	170,00	13,04	193,50	15,21
2.	158,80	19,16	160,30	22,76
3.	71,50	6,22	92,00	7,43

Z výsledných hodnot uvedených v tabulce je zřejmé, že naměřené hodnoty pevností v tlaku po uplynutí 7 dní ve vlhkém uložení se u směsí s přidáním plastifikátorem se dostaly do hodnot 158,8 a 170 MPa. Samotný cement se však dostal pouze na hodnotu 71,5 MPa. Po uplynutí 28 dní vlhkého uložení hodnoty pevnosti v tlaku dosáhly na 160,3 a 193,5 MPa. U samotného cementu se hodnota dostala na 92,0 MPa. U měření pevnosti v tahu za ohybu se po 7 dnech vlhkého uložení se u směsí s plastifikátorem dostaly na hodnoty 13,4 a 19,16 MPa. Samotná cementová směs se dostala na hodnotu 6,22 MPa. Po 28 dnech vlhkého uložení pak 7,43 MPa.

Pro dosažení velmi vysokých pevností i za použití běžně dostupných surovin, lze dosáhnout pečlivou optimalizací směsi a vhodným výběrem plastifikační příměsi. Tato pevnost, a lze dosáhnout i vyšší, může konkurovat betonům ze speciálních cementů (např.

Secutec). Předepsané dávkování jednotlivých komponent je však pro udržení kvality nutné poměrně přesně dodržovat, což klade při použití většího počtu surovin vyšší nároky na obsluhu. Proto může být použití předpřipravených směsí obsahujících správně dávkované množství mikrokameniva a kompatibilního superplastifikátoru výhodnější.

ZÁVĚR

Ačkoli je vysokohodnotný beton používán již 40 let, jedná se o stále se vyvíjející technologii, ve které dochází neustále k různým změnám a inovacím. Výhoda jeho použití nespočívá pouze ve zlepšení mechanických a chemických vlastností, ale také přináší výhody z pohledu ekonomických a ekologických aspektů. Pro neustálé zlepšování této technologie je potřeba hledat a vyvíjet nové příměsi a přísady.

Cílem této práce je představit a vysvětlit základní pojmy a vztahy v technologii vysokohodnotného betonu a pozastavit se nad jejím historickým vývojem až po současnost. Speciální kapitola je věnována superplastifikátorům, jakožto nejdůležitější chemické modifikující přísadě používané v moderní výrobě betonů a obzvláště vysokohodnotných betonů.

Jako ukázkový příklad měření byly vybrány výsledky mechanických zkoušek provedené u směsí obsahujících bílý cement a různé množství příměsí a superplastifikátoru. Z výsledků je patrný vliv těchto aditiv, jelikož při použití správných komponent docházelo k více než dvojnásobnému nárůstu jak pevností v tlaku, tak v tahu za ohybu. Pro definované směsi byla naměřena nejvyšší hodnota pevnosti v tlaku 193,5 MPa a v tahu za ohybu 22,76 MPa po 28 dnech ve vlhkém uložení. Pro samotný cement s vodou byly naměřeny pevnosti 92 MPa v tlaku 7,43 MPa v tahu za ohybu po 28 dnech ve vlhkém uložení.

Z naměřených hodnot je patrný značný vliv správného složení výchozí směsi pro výrobu vysokohodnotného betonu. V budoucnu se s největší pravděpodobností budeme stále více setkávat s touto technologií. Z tohoto důvodu bude neustále potřeba tuto technologii rozvíjet a neustále zkoušet různé kombinace přísad a příměsí pro dosažení co nejlepších výsledků nejen po stránce mechanických vlastností, ale také z pohledu trvanlivosti výsledného vysokohodnotného betonu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Aitcin, P.-C., Vysokohodnotný beton, Praha, ČKAIT, 2005, ISBN 80-86769-9-93
- [2] Krátký, J., Vliv přísad na vlastnosti anorganicko organických kompozitů., Disertační práce, 2004, Brno.
- [3] Glasser, F., P., Marchand, J., Samson, E.: Durability of concrete – Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions, Cement and Concrete Research 38 (2008), s. 226 – 246.
- [4] Vinter, V., Latexy modifikované cementové materiály., Diplomová práce, 2007, Brno.
- [5] Pytlík, P., Technologie betonu, 2. vyd., VUTIUM, 2000 , ISBN 80-214-1647-5.
- [6] Korpa, A., Kowald, T., Trettin, R.: Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nano-scale pozzolanic additives, Cement and Concrete Research 38 (2008), s. 955 – 962.
- [7] Ramachandran, V.S., Concrete admixtures handbook. Second vyd. 1995, New Jersey: Noyes Publications. 1152 s.
- [8] Aitcin, P.-C.: Developments in the application of high-performance concretes, Construction and Building Materials 9 (1995), č. 1, s. 13 – 17.
- [9] Li, Z., Ding, Z.: Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag, Cement and Concrete Research 33 (2003), s. 579 – 584.
- [10] Taфраoui, A. a kol.: Metakaolin in the formulation of UHPC, Construction and Building Materials (2008), doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.02.018, Toutanji H., A., El-Korchi, T.: The influence of silica fume on the compressive strength of cement paste and mortar, Cement and Concrete research 25 (1995), s. 1591 – 1602.
- [11] Al-Otaibi, S.: Durability of concrete incorporating GGBS activated by water-glass, Construction and Building Materials 22 (2008), s. 2059 – 2067.
- [12] Bilim, C. a kol.: Predicting the compressive strength of ground granulated blast furnace slag concrete using artificial neural network, Advances in Engineering Software (2008), doi:10.1016/j.advengsoft.2008.05.005.

- [13] Šiler, P., Studium adsorpce superplastifikátorů na povrchu tuhých složek vysoko-
hodnotného betonu., Diplomová práce, 2006, Brno.
- [14] Pacewska, B., Blonkowski, G., Wilinska I.: Investigations of the influence of dif-
ferent fly ashes on cement hydration, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,
86 (2006) 1, s. 179 – 186.
- [15] Yang, K-H. a kol.: Properties of cementless mortars activated by sodium silicate,
Construction and Building Materials 22 (2008), s. 1981 – 1989.
- [16] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Bauxit>.
- [17] <http://www.velebil.net/mineraly/bauxit>.
- [18] <http://www.betontks.cz/casopis/2003-6/10.pdf>.
- [19] Makaloušová, E., Adsorpce chemických modifikujících přísad na jednotlivé mine-
rální komponenty betonových směsí., Brno 2005.
- [20] Nagele, E., Korelation between zeta-potential and mechanical properties for cemen-
titious materials. Cement and Concrete Research, 1991 roč. 21, č. 4, s. 478 - 483.
- [21] Yoshioka, K., Tazawa, E.-i., Kawai, K., Enohata, T., Adsorption characteristics of
superplasticizers on cement component minerals. Cement and Concrete Research,
2002 roč. 32, č. 10, s. 1507-1513.
- [22] Attcin, P.-C., Betony zítřka: zboží běžné spotřeby či speciální produkt? Silika, 2002
roč. 12, č. 5-6, s. 174-176.
- [23] Brandštetr, J., Havlica, J., Druhotné suroviny v maltách a betonech pro 21.století.
Silika, 2001 roč. 11, č. 7-8, s. 241-247.
- [24] Jiang, S., Kim, B.-G., Aitcin, P.-C., Importance of adequate soluble alkali content
to ensure cement/superplasticizer compatibility. Cement and Concrete Research,
1999 roč. 29, č. 1, s. 71-78.
- [25] Terzijski, I. Cement - plasticizer compatibility of polycarboxylate superplasticizer.
In Non-Traditional Cements & Concrete. Brno: Brno University of Technology
2002, s. 175-181.
- [26] Plank, J., Hirsch, C., Chatziagorastou, P., Neues zur Wirkungsweise von Polycarbo-
xylat-basierten Füllmitteln. In *IBAUSIL*. Weimar: 2003.

- [27] Bartoníčková, E. Vliv druhů a množství mikromletých příměsí na fyzikálně – mechanické vlastnosti vysokopevnostních betonů na bázi portlandského cementu, Diplomová práce, FCH VUT Brno, 2005.
- [28] Shi, H-s. a kol.: Influence of minerál admixtures on compressive strenght, gas permeability and carbonation of hight performance concrete. *Construction and Building Materiále* (2008),doi:10.1016/conbuildmat.2008.08.021
- [29] Rachal, V a kol.: Kalorimetry of portland cement with silica fume and gypsum additions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetri*, 87(2007),č 2,s. 331-336
- [30] Singh, S.,P., Tripathy, D.,P.,Ranjith,P.,G.: Performance evaluation of cement stabilized fly ash-GBFS mixes as a highway construction material, *Waste Management* 28(2008), s. 1331-1337
- [31] Chatterji, S.: Freezing of air-entrained cement-based materiále and specificacions o fair-etraining agents, *Cement & Concrete Composites* 25(2003), s 759-765
- [32] Hanehara S., Yamada,K.: Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydravion, absorption behaviour of admixture, and paste rheology, *Cement and Concrete Research* 29(1999), s. 1159-1165
- [33] Erdogdu, S.,Copatibility of superplasticizers with cement different in composition, *Cement and Concrete Research* 30(2000), s.767-773
- [34] Houst , Y.F., a kol.: Design and function of novel superplasticizers for more durale high performance concrete, *Cement and Concrete Research* 38(2008), s. 1197-1209
- [35] Colleparði, M.: Admixtures Used to Enhance Placing Characteristics of Concrete, *Cement and Concrete Composites* 20(1998), s. 103-112
- [36] Rosa, J., Novotný,B., Šíp,V.:Zkoušení stavebních hmot, (1991), s. 36-40
- [37] Zapletal, V., Mencl, V., Rosa, J.: Stavební látky (1991), s 57-75
- [38] Šiler, P., Krátký, J., Veleba, O., Jedla, P.: Ekology and new building materiále and products, 3.6.-5.6.2008, Telč, Czech Republic, s. 191-194

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

SP	superplastifikátor
CEM	cement
PC	portlandský cement
HPC	vysokohodnotný beton
HSC	vysokopevnostní beton
MDF	macro defect free kompozit
RPC	reactive powder concrete
SCC	samozhutnitelný beton
SUK	speciálně umletý křemen
VPS	vysokopecní struska
SF	křemičité úlety
MK	metakaolin
FA	popílký
LS	lignosulfonáty
PNS	polynaftalensulfonát
PMS	polymelaminsulfonát
PCP	polykarboxylátový superplastifikátor
ADP	aminodifosfonát polyoxyetyleny
C	CaO
S	SiO ₂
A	Al ₂ O ₃
H	H ₂ O
F	Fe ₂ O ₃
AFt	ettringit
AFm	monosulfát
HPMC	hydroxypropylmethylcelulóza

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 13: Znázornění základních minerálních příměsí v ternárním diagramu	12
Obrázek 14: Zaplnění prostorů mezi zrny cementu křemičitým úletem	16
Obrázek 15: Schéma reaktivní části molekuly lignosulfonátu	24
Obrázek 16: Polykondenzát naftalensulfonátu s formaldehydem	25
Obrázek 17: Polykondenzát sulfonovaného melaminu s formaldehydem	25
Obrázek 18: Chemická struktura molekuly polykarboxylátu	26
Obrázek 19: Chemická struktura molekuly difosfonátu	26
Obrázek 20: Flokulovaný stav částice cementu	28
Obrázek 21: Jednotlivé fáze vlivu různých superplastifikátorů přítomných v portlandském slínku	32
Obrázek 22: Doba výtoku cementové pasty z Marshova kužele po 5-ti (■) a 60-ti (□) minutách od záměsi v závislosti na dávce Na-PNS (%) a typu cementu	35
Obrázek 23: Závislost rozlivu superplastifikovaných směsí na čase	36
Obrázek 24: Pracovní diagram normálního a vysokopevnostního betonu	41

SEZNAM TABULEK

Tabulka 3: Průměrná chemická složení vysokopecních strusek	17
Tabulka 4: Naměřené hodnoty zkušebních vzorků	43

