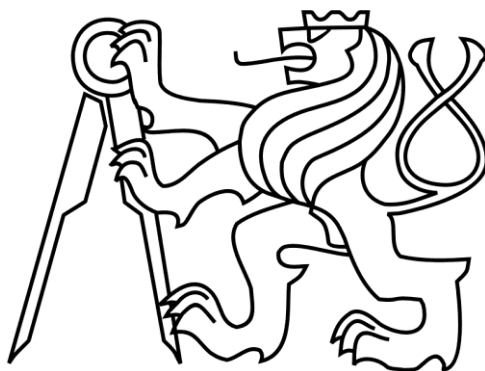


# České vysoké učení technické v Praze

## Fakulta stavební

Experimentální centrum (K 210)



Diplomová práce

Rok 2017/2018

Jméno: Bc. Petr Holub



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta stavební

Tháškurova 7, 166 29 Praha 6

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

### I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: Holub Jméno: Petr Osobní číslo: 409819

Zadávací katedra: Experimentální centrum

Studijní program: Stavební inženýrství

Studijní obor: Konstrukce pozemních staveb

### II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce: Vliv aktivních příměsí na vybrané vlastnosti cementových kompozitů vytvrzovaných za různých hydrotermálních podmínek

Název diplomové práce anglicky: Influence of Active Additives on the Properties of Cement-based Composite Cured under Specific Hydrothermal Conditions

Pokyny pro vypracování:

Zpracování literární rešerše, která bude zaměřena na dosavadní zkušenosti s využíváním aktivních příměsí při formulaci pokročilých pojivových systémů vytvrzovaných za speciálních podmínek. Příprava, realizace a vyhodnocení experimentálního programu. Závěrem práce bude kritická diskuze dosažených experimentálních výsledků v porovnání s dostupnou zahraniční literaturou.

Seznam doporučené literatury:

M. Boháč et al., Influence of temperature on early hydration of Portland cement–metakaolin–slag system, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 127 (2017) 309-318.

M.S. Morsy, Effect of temperature on hydration kinetics and stability of hydration phases of metakaolin-lime sludge-silica fume system, Ceramics - Silikaty 49 (2005) 237-241.

Jméno vedoucího diplomové práce: Ing. Pavel Reiterman, Ph.D.

Datum zadání diplomové práce: 12.10.2017

Termín odevzdání diplomové práce: 7.1.2018

Údaj uveďte v souladu s datem v časovém plánu příslušného ak. roku

Podpis vedoucího práce

Podpis vedoucího katedry

### III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

*Beru na vědomí, že jsem povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je nutné uvést v diplomové práci a při citování postupovat v souladu s metodickou příručkou ČVUT „Jak psát vysokoškolské závěrečné práce“ a metodickým pokynem ČVUT „O dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací“.*

12.10.2017

Datum převzetí zadání

Podpis studenta(ky)

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení vedoucího pana Ing. Pavla Reitermana Ph.D.

Dále prohlašuji, že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

.....  
podpis

Největší díky patří mé rodině, díky které nejen že mohu studovat na vysoké škole, ale také za jejich podporu a neustálou trpělivost, které se mi po celou dobu studia dostávalo. Ne menší poděkování patří také mé přítelkyni, která si semnou prošla všemi strastmi studia na vysoké škole a která mi byla vždy oporou. Závěrem bych chtěl velice poděkovat panu Ing. Pavlu Reitermanovi Ph.D., jak za jeho ochotu, trpělivost a výpomoc s experimenty, tak i za jeho teoretické i praktické znalosti a umožnění výzkumné činnosti v experimentálním centru.

Vliv aktivních přísad na vybrané vlastnosti  
cementových kompozitů vytvrzovaných za  
různých hydrotermálních podmínek

Influence of Active Additives on the  
Properties of Cement-based Composite Cured  
under Specific Hydrothermal Conditions

## **Anotace:**

Uvedená diplomová práce se zabývá vlivem aktivních příměsí na konečné mechanické vlastnosti cementových kompozitů vytvrzených za speciálních podmínek. Jsou zde názorně popsány jednotlivé aktivní příměsi s ohledem na chemické složení, granulometrii, reaktivitu, pH a mnoho dalších. Speciální podmínky vytvrzování byly realizovány zvýšenou teplotou v plně nasyceném prostředí vodní párou. Speciálních podmínek tohoto typu bylo dosaženo pomocí autoklávu, kde vodní pára dosahovala teplot až 80 °C při běžném atmosférickém tlaku. Při vytvrzování za zvýšených teplot došlo k významnému urychlení hydratačních reakcí a zkrácení doby zrání, při zachování stejných nebo podobných mechanických vlastností. Tyto metody vytvrzování lze uplatnit především u prefabrikace speciálních betonových dílců, určených pro stavebnictví nebo pro speciální aplikace ve strojírenství. Po zvážení všech možností, dostupnosti jednotlivých materiálů a prostudování teoretických pramenů bylo připraveno a odzkoušeno několik typů cementových matic se zaměřením na změnu typů a podílů aktivních příměsí v betonové směsi. Kompozity byly testovány destruktivními i nedestruktivními zkouškami a výsledné mechanicko-fyzikální vlastnosti byly následně porovnány mezi sebou v tabulkách a grafech. Základem pro testování byly zvoleny teoretické znalosti o koncepci HPC (*high performance concrete*) a UHPC (*ultra high performance concrete*) cementových matic získaných z literatury a doporučení specialistů.

**Klíčová slova:** *betonová matrice, aktivní příměsi, autoklávování, HPC a UHPC beton*

## **Abstract:**

This work deals with impact of active additives on the final mechanical properties of cementitious composites cured under special conditions. Here the individual active additives are described in terms of chemical composition, granulometry, reactivity, pH and many others. The special curing conditions were created by the increasing temperature in an ambiance fully saturated by water vapor. These special conditions were achieved by an autoclave where water vapor reaches temperatures up to 80 °C at common atmospheric pressure. The hydration reactions were significantly accelerated, and maturation was reduced while maintaining the same or similar mechanical properties during the curing at higher temperatures. These curing methods can be applied especially for the prefabrication of special concrete components designed for construction or for special applications in mechanical engineering. After considering all the possibilities, the availability of individual materials and the study of theoretical sources, several types of cement matrices have been prepared and tested with a target on changing the types and proportions of active additives in the concrete mixture. The composites were tested by destructive and non-destructive tests. Then the results of mechanical and physical properties were compared with each other in the tables and graphs. The basis for the tests were the theoretical knowledge of the HPC (high-performance concrete) and UHPC (ultra-high-performance concrete) cementitious matrices derived from literature and specialist recommendations.

**Keywords:** *Concrete Matrix, Active Additives, Autoclaved, HPC and UHPC Concrete*

## Obsah

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Úvod.....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>2</b> | <b>Obecná teorie návrhu HPC a UHPC betonů.....</b>                        | <b>5</b>  |
| 2.1      | Pojivový systém na bázi cementu .....                                     | 5         |
| 2.2      | Voda a vodní součinitel.....  | 6         |
| 2.3      | Plastifikační a superplastifikační přísady.....                           | 7         |
| 2.4      | Plnivo a mikroplnivo.....   | 8         |
| 2.5      | Ostatní komponenty používané při návrhu HPC a UHPC směsí.....             | 10        |
| <b>3</b> | <b>Aktivní příměsi .....</b>  | <b>11</b> |
| 3.1      | Elektrárenský popílek.....  | 12        |
| 3.2      | Vysokopeční struska .....   | 13        |
| 3.3      | Mikrosilika a nano-silika.....  | 14        |
| 3.4      | Metakaolín a nanometakaolín .....   | 17        |
| 3.4.1    | Metakaolín jako aktivní přísada HPC a UHPC betonů.....                    | 18        |
| 3.4.2    | Alkalicky aktivovaný metakaolín jako geopolymerní pojivo .....            | 21        |
| 3.4.3    | Hydrotermální ošetřování matrice s použitím metakaolínu .....             | 23        |
| 3.4.4    | Závěrečné shrnutí .....   | 27        |
| <b>4</b> | <b>Experimentální část diplomové práce .....</b>                          | <b>28</b> |
| 4.1      | Úvod.....   | 28        |
| 4.2      | Metodika návrhu, postupů, ošetřování a testování směsí.....               | 28        |
| 4.2.1    | Výpočetní model generátoru .....  | 29        |
| 4.2.2    | Postup míchání a hutnění .....  | 30        |
| 4.2.3    | Proces ošetřování.....  | 30        |
| 4.2.4    | Proces destruktivního a nedestruktivního testování .....                  | 31        |
| 4.3      | Informace o vstupních materiálech .....                                   | 34        |
| 4.3.1    | Cement .....  | 34        |
| 4.3.2    | Voda a přísady.....   | 35        |
| 4.3.3    | Mikrosilika .....   | 36        |
| 4.3.4    | Metakaolín.....   | 36        |
| 4.3.5    | Křemičité mikroplnivo .....   | 39        |
| 4.4      | Experimentální vyšetření křivky zrnitosti .....                           | 39        |
| 4.5      | Ověření vlivu množství mikročástic na zpracovatelnost čerstvé směsi ..... | 42        |
| 4.5.1    | Závěr.....  | 47        |
| 4.6      | Experimentální porovnání vybraných aktivních příměsí .....                | 48        |
| 4.6.1    | Použití mikrosiliky Stachesil S jako aktivní příměsí .....                | 48        |
| 4.6.2    | Použití metakaolínu Mefisto L05 jako aktivní příměsí .....                | 53        |
| 4.6.3    | Použití metakaolínu Mefisto K05 jako aktivní příměsí .....                | 57        |
| 4.6.4    | Závěr.....  | 61        |



|           |  |  |
|-----------|--|--|
| <b>5</b>  | <b>Testy a vyhodnocení výsledků .....</b>                            | <b>62</b>                              |
| 5.1       | Porovnání pevnosti v tahu za ohybu u vybraných aktivních přísad..... | 62                                     |
| 5.2       | Porovnání tlakových pevností u vybraných aktivních přísad .....      | 64                                     |
| <b>6</b>  | <b>Závěr.....</b>  | <b>66</b>                              |
| <b>7</b>  | <b>Seznam obrázků .....</b>  | <b>Chyba! Záložka není definována.</b> |
| <b>8</b>  | <b>Seznam použitých grafů.....</b>                                   | <b>69</b>                              |
| <b>9</b>  | <b>Seznam tabulek.....</b>   | <b>70</b>                              |
| <b>10</b> | <b>Seznam použité literatury .....</b>                               | <b>71</b>                              |

## **Seznam použitých programů**

Microsoft excel 2016  
Microsoft word 2016  
Autocad Inventor 2015  
Chemsketch v. 12.01  
Microsoft powerPoint 2016

## **Seznam použitých přístrojů**

Míchací robot  
Laboratorní váha  
Zatěžovací lis MTS s maximální zatěžovací silou 30 kN  
Zatěžovací lis EU40 s maximální zatěžovací silou 400 kN  
Vysokotlaký autokláv Testing  
Digitální posuvné měřítko  
Kalkulačka  
Notebook Asus

## **Seznam příloh**

Materiálový list portlandského cementu CEM I 52,5 R  
Materiálový list mikrosiliky Stachesil S  
Materiálový list písků ST6, STJ 25, ST 55, ST 01/06, ST 03/08, ST 06/12  
Materiálový list superplastifikátoru Stachement 2483  
Materiálový list stabilizátoru Stabilan 300 F

## 1 Úvod

Současná moderní doba klade veliký důraz na pokrok a rozvoj dosud používaných materiálů, a to nejen ve stavebnictví, ale i v elektrotechnice, strojírenství, textilním průmyslu a dalších technicky zaměřených oborech. Stejným progresivním vývojem prochází i nejpoužívanější stavební materiál, beton. Tento materiál má v této době mnoho podob, nevyžívá se pouze na konstrukční nosné konstrukce, ale i na designové prvky, či pohledové stěrky do interiérů, či exteriérů. Typů betonu je tedy mnoho a zpravidla se nejčastěji dělí podle mechanicko-fyzikálních vlastností, jako je pevnost v tlaku a tahu za ohybu, nasákavost, roztažnost, mrazuvzdornost a mnoho dalších. Stále více se do popředí dostávají betony vyšších pevností a kvalit, nazývané HPC betony (high-performance concrete) a UHPC betony (ultra-high-performance concrete), které svým speciálním složením mají už jen málo společného s konvenčními, běžně používanými betony. HPC a UHPC betony jsou založeny na přesně navržené cementové matici obsahující až 15 komponent, přísad nebo příměsí, které propůjčují betonu speciálně řízené vlastnosti. Nejčastěji se speciální cementové matrice navrhuje pro zvýšení tlakové pevnosti, či pevnosti v tahu za ohybu, ale i mrazuvzdornosti, omezení autogenního smršťování, nasákavosti, nebo proti průsaku tlakovou vodou. Nedílnou součástí speciálně navržených betonů je stavební chemie, která se dnes cíleně vyrábí a dodává do betonáren po celém světě. Nejčastěji používané materiály z oblasti stavební chemie jsou plastifikátory a superplastifikátory, které značně redukuje množství potřebné záměsové vody, nebo zlepšují zpracovatelnost čerstvé betonové směsi. Avšak stavební chemie přidávané do betonu je velké množství a každý typ propůjčuje betonu odlišné vlastnosti. Dalšími běžně používanými přísadami jsou například: stabilizátory, těsnící přísady, proti-smršťovací přísady, odpěňující přísady a další. Druhou neoddelitelnou součástí speciálních cementových matic s řízenými vlastnostmi jsou tak zvané příměsi. Mezi příměsi mohou patřit výztužná vlákna zlepšující pevnost v tahu za ohybu, mikroplnivo vyplňující meziprostor mezi pojivovými částicemi, barevné pigmenty a především tak-zvané aktivní příměsi, podílející se na dodatečných hydratačních reakcích vytvrzujících betonovou směs. Aktivních příměsí je celá škála, od odpadních materiálů částečně nahrazující podíl cementu, až po cíleně vyráběné, které zlepšují reologii a pevnost betonu. Mezi předně používané, takto nazývané materiály, patří nejčastěji mikrosilika (křemičitý úlet), úletový popílek, vysokopecní struska a metakaolín.

## 2 Obecná teorie návrhu HPC a UHPC betonů

### 2.1 Pojivový systém na bázi cementu

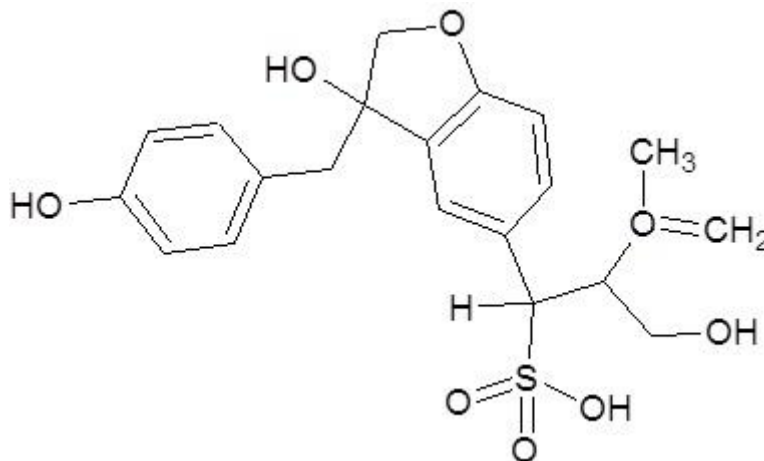
Nedílnou součástí jakéhokoliv kompozitního materiálu je jeho systém pojení jednotlivých částic dohromady. Ani u vysokohodnotných a ultravysokohodnotných betonů tomu není jinak. Systém pojení jednotlivých částic zde zajišťují cementy vyšších jakostí, převážně cementy portlandské (CEM I) a některé cementy směsné (CEM II). Cementy jsou základní stavební jednotkou, a proto je zde kladen velký důraz na jejich kvalitu a chemické složení.[1] Zvláštní kontrolu je poté třeba věnovat kompatibilitě cementu s přidávanou stavební chemií. Třída pevnosti cementu se používá 42,5 a 52,5. Vyšších pevností cementu se dosahuje jak pomocí prudkého ochlazení po vypálení slínku na mez slnutí, kde dochází k „zamrazení“ nejreaktivnějšího slínkového minerálu Alitu, tak zvýšenou jemností mletí koncového produktu po výpalu. Jemnost mletí určíme podle měrného povrchu surového produktu od výrobce. Hodnoty se obvykle pohybují v rozmezí 4000-5000 cm<sup>2</sup>/g. Se zvýšenou jemností narůstá reaktivita, která má za následek zvýšený nárůst hydratačního tepla, a tím i zvýšené množství odpařené záměsové vody v první fázi hydratace. Je tedy žádoucí bránit odparu a vzniku mikropórů po odpařené vodě. Toho lze docílit speciálním ošetřováním hned po začátku doby tuhnutí, v podobě umístění prvku do plně nasyceného prostředí vodní párou. Dávkování cementu se u podobných směsí pohybuje v rozmezí od 500-1000 kg/m<sup>3</sup>. Důraz se také klade na chemické složení cementu, na množství přidávaných hydraulických oxidů jako jsou: oxid hlinitý (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), oxid železitý (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), oxid hořečnatý (MgO) a především síranu vápenatého (CaSO<sub>4</sub>), používaného jako retardéru tuhnutí. Kvalitu výsledného konceptu směsi také ovlivňuje množství minerálu C<sub>3</sub>A (trikalciem aluminátu), který by neměl překročit 10 % z hmotnosti cementu, zásadně totiž ovlivňuje vodonáročnost cementu a spotřebu záměsové vody.[2-4]

## 2.2 Voda a vodní součinitel

U běžných betonů se na množství záměsové vody nebere příliš zřetel, směsi se řídí převážně požadovanou zpracovatelností, přičemž zde funguje klasický vodní součinitel W/C (water/cement), který se nejčastěji pohybuje v rozmezí 0,3-0,6.[5] Zatímco u vysokohodnotných a ultravysokohodnotných betonů má vodní součinitel zásadní vliv. Množství vody zde hraje významnou roli u predikce hlavních mechanických vlastností, jako je pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu. Snahou všech návrhů je snížení vodního součinitele na minimum, ideálně na teoretickou hodnotu potřebnou k samotné hydrataci cementových zrn. Přebytek vody v systému má za následek tvorbu mikropórů (při jejím odpaření v první fázi hydratace), které razantně zhoršují mechanické vlastnosti. Stejně tak i voda nespotebovaná samotnou hydratací působí v matrici jako nežádoucí prvek. Vodní součinitel zde už nepůsobí v klasickém slova smyslu, ale je zde potřeba brát v úvahu i ostatní veličiny působící na potřebu záměsové vody a zpracovatelnosti. Při návrhu je nutné počítat nejen s množstvím cementu, ale také s množstvím mikročástic v podobě mikroplniva, latentně hydraulických přísad, nebo odpadního mikromletého materiálu. Nevystupuje tedy pouze součinitel W/C, ale objevuje se zde i součinitel W/P+C (water/powder+cement), nebo součinitel W/b (water/binder), tedy hmotnostní podíl vody ku pojivové části směsi.[4] I přes toto tvrzení se však často udává rozsah samotné vody/cementu, tedy součinitel W/C. Nejčastěji se pohybuje v rozsahu od 0,2-0,3. V některých případech i pod hranici 0,2, což je mezní teoretické množství pro hydrataci cementových zrn. Je nutné brát v úvahu, že přísady v podobě mikročástic mají 10x-50x větší měrný povrch než samotný cement, (až 150000 cm<sup>2</sup>/g) což se samozřejmě projeví na výsledné potřebě záměsové vody. Výsledkem je nutnost optimalizace množství mikročástic a množství záměsové vody potřebné pro hydrataci a požadovanou zpracovatelnost. Z chemického hlediska je třeba vyvarovat se vodám s nízkým obsahem iontů, (hladová voda), tak i vodám s příliš vysokým obsahem iontů (minerální voda). Ideální se zdá být obyčejná pitná voda. U kameniva je třeba dbát na jeho vlhkost v suchém stavu (stavu připravenému k záměsi). Při vlhkosti kameniva 1 % může ovlivnit vodní součinitel až o 0,02, stejnou pozornost je třeba věnovat i nasákavosti kameniva.[1] Je nežádoucí, aby kamenivo v první fázi hydratace pojmulu vodu, která by poté chyběla v oběhu pro cementová zrna. Potřebné reologie k samotnému zpracování směsi nedosáhneme pouze samotnou záměsovou vodou, nýbrž je třeba přidat i velké množství stavební chemie, jako jsou plastifikátory a superplastifikátory.

## 2.3 Plastifikační a superplastifikační přísady

Plastifikátory a superplastifikátory jsou uměle vytvořené přísady do betonu za účelem částečného nahrazení záměsové vody a zlepšení reologie a zpracovatelnosti čerstvé směsi. V dnešní době se na trhu objevuje velké množství konvenčně používaných plastifikátorů a superplastifikátorů. Ty působí na principu dispergace (rozmístění) cementových a ostatních mikročástic v systému. Následkem tohoto jevu je přivedení stejného množství vody ke každému zrnku cementu. Množství plastifikátorů a superplastifikátorů ve směsi je omezené. Běžně používané konvenční plastifikátory se dávkují v množství 1-20 kg/m<sup>3</sup> (standardně do 5 % hmotnosti cementu).[4] Přesažení doporučeného dávkování má za následek zhoršení mechanických vlastností až o 15 %. Druhým aspektem tzv. přeplastifikování směsi je zhoršení reologie směsi a snížená doba zpracovatelnosti. Směs poté rychle na povrchu zasychá a lepí se k plochám bednění. Je proto nutné brát v úvahu doporučení výrobce produktu. Některé speciální plastifikátory se dávkují až v množství 50 kg/m<sup>3</sup> a obsahují nejen plastifikační a superplastifikační složky, ale také často i odpěňovače, někdy i více druhů najednou. Je tedy nutné každý plastifikátor předem odzkoušet spolu se všemi ostatními složkami směsi a zjistit jejich vzájemnou chemickou kompatibilitu.[6] Nejvyšší riziko nastává v kompatibilitě s cementem, kde nastává problém nejčastěji. Z chemického hlediska se nejčastěji užívají plastifikační přísady na bázi polykarboxylát etherů (*polycarboxylic ether*), ty se jeví jako zatím nejvíce efektivní. Polymerizační proces v tomto systému je založen na volných radikálech s použitím iniciátoru peroxidu. První plastifikační přísady byly na bázi lignosulfonátů (*lignosulphonates*), ty jsou v dnešní době již na ústupu a jsou převážně nahrazeny polykarboxylátovými plastifikátory. Výroba spočívá v neutralizačních, srážecích a fermentačních procesech odpadních kapalin při výrobě papírové buničiny ze dřeva.



Obrázek 1: Chemická struktura superplastifikátoru na bázi lignosulfonátů

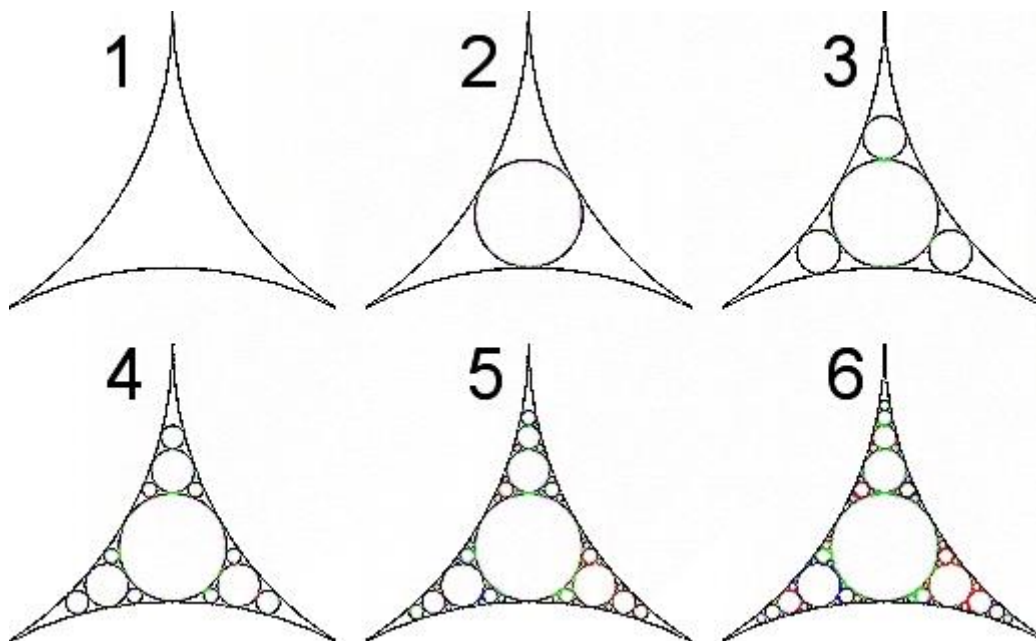
Třetím typem méně používaných plastifikačních přísad jsou sulfonované melamin-fomaldehydy (*sulphonated melamine formaldehyde*) vyrobené běžnými polymerizačními reakcemi melamin-formaldehydu. Poslední typ je na bázi sulfonovaných naftalen-fomaldehydů (*sulphonated naphthalene formaldehyde*), vyrobených z naftalenu nebo sulfonací  $\text{SO}_3$ . Následná reakce s formaldehydem vede k polymeraci a kyselina sulfanová se neutralizuje hydroxidem sodným ( $\text{NaOH}$ ) nebo vápnem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . [7] Polykarboxylátové plastifikátory ovlivňují reologii směsi i vizuálně, směs se tváří jako Nenevtonovská kapalina a při předávkování směsi dochází k segregaci kameniva. Příčinou je zvýšené povrchové napětí pasty. Plastifikátory též lze dodávat jako sušinu v podobě prášku. [8]

## 2.4 Plnivo a mikroplnivo

Plnivo doplňuje pojivový systém a působí jako základní stavební kámen každé betonové směsi. Jeho pevnost by měla dosahovat minimálně 3x vyšších hodnot než samotný pojivový systém. Ideálním plnivem může být drcený čedič, rula, žula, nebo křemičité kamenivo. [1] Téměř v každém případě plní plnivo inertní složku směsi, nevstupuje tedy do žádných chemických reakcí a není nutné testovat chemickou kompatibilitu. Kamenivo pro běžně používané betony tvoří až 75 % betonové matrice. U vysokohodnotných a ultravysokohodnotných betonů tvoří menší podíl, z důvodu většího podílu pojivových materiálů. Udává se okolo 50-65 %. Z ekonomického hlediska by mělo plnivo zaplňovat co největší prostor v mikrostruktuře betonových matic. Z pevnostního hlediska by každé zrno mělo být obaleno dostatečným množstvím pojiva, aby směs byla kompaktní a nedocházelo ke zvýšené porositě nebo dutin (hnízd). U zkoušek plniva nás zajímá především jeho křivka zrnitosti, tedy granulometrické zastoupení velikosti jednotlivých zrn. To lze vyšetřit laboratorně prosévací zkouškou na normové řadě sít (0,063; 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2; 4 mm; ...), nebo laserovou metodou používanou u třídění mikroplniva. U prosévací zkoušky vážíme jednotlivé zbytky na sítích a dopočítáváme podíl zastoupení jednotlivých velikostí zrn. U laserové metody počítač snímá volně padající mikroplnivo a vyhodnocuje jeho velikost a tvar. Výstup těchto zkoušek je poté zaznamenán do křivky zrnitosti. Výsledná křivka zrnitosti se skládá z více přesně tříděných frakcí a ideálně by měla mít tvar semilogaritmické křivky popsané pomocí matematického vzorce vyjádřeného Fullerovou studií ideálního vyplnění prostoru.

$$y_i = 100 \cdot \sqrt{(d_i/D_{max})}$$

kde  $y_i$  je celkový propad příslušející sítu  $d_i$  a  $D_{max}$  je maximální velikost síta použitého pro konstrukci křivky zrnitosti. Grafické znázornění ideálního vyplnění prostoru kulovými zrny je znázorněn na obrázku. [9]



Obrázek 2: Ideální vyplnění prostoru kulovými zrny podle Fullera [9]

Z toho vyplývá druhá veličina ovlivňující vyplnění matrice plnivem, a to tvarový index kameniva. Je dán jako podíl nejmenšího rozměru zrna, ku největšímu. Ideální tvarový index se rovná 1 a je roven dokonale kulovému zrnu. Tomuto indexu se nejvíce přibližuje křemičité kamenivo, těžené, nebo drcené. U plniva musíme dbát také na formu v jaké je dodáváno. Může být volně ložené, nebo pytlované. U volně loženého je třeba zkontrolovat jeho vlhkost. Plnivo také musí být zbaveno všech ostatních hlinitanových částic a částic prachových. Nesmí obsahovat zvýšené množství síranů ani chloridů.

Mikroplnivo doplňuje pojivovou matici a zaplňuje mezery mezi pojivovými částicemi. Jeho velikost se pohybuje řádově v mikrometrech [ $\mu\text{m}$ ] a nejčastěji jsou to mikromleté moučky z recyklovaného odpadního materiálu, nebo cíleně vyráběného mikromletého kameniva. Množství mikroplniva též ovlivní vodonáročnost směsi, a tím i vodní součinitel. I přes rozsáhlé studie se mikroplnivo jeví stále jako inertní složka betonové matrice



a nevstupuje do žádných chemických reakcí. Optimální množství mikroplniva se udává mezi 10-15 % z hmotnosti cementu.[10]

## 2.5 Ostatní komponenty používané při návrhu HPC a UHPC směsí

Mezi další přísady používané pro šlechtěné betony za účelem zlepšení mechanických vlastností patří drátky a vláknenná výztuž. Pod pojmem drátky se skrývají obvykle krátké (20-100 mm), tenké (řádově v mm), profilované ocelové dráty přidávané do betonu pro zlepšení mechanických vlastností. Drátková výztuž napomáhá nejen tahovým pevnostem, ale i pevnostem tlakovým. Ke zvýšení tlakových pevností dochází díky snížení a lepšímu rozmístění příčných tahů kolmých na směr zatěžovací síly. Soudržnosti mezi betonovou maticí a drátkovou výztuží je dosaženo díky profilování drátků, tvaru drátků nebo drsnosti drátků, často i kombinací předchozích. Drátky jsou nenasákavé a razantněji nezasahují do potřeby záměsové vody, ani měrného povrchu směsi. Korozní ochranu zajišťuje betonová matrice (pasivace výztuže). [11] Obrázek 3 názorně ukazuje jeden z mnoha typů drátků používaných do HPC a UHPC betonů.



Obrázek 3: Drátek do HPC a UHPC betonu, délka 50 mm, dovozce USA [12]

Vláknitá výztuž je nejčastěji vyráběna z recyklovaných materiálů na bázi plastů, skla, azbestu a textilu. Velikost vláknenné výztuže je mnohem menší než u drátků. U některých se pohybuje v desítkách mikrometru [ $\mu\text{m}$ ] i jednotkách mikrometru (uhlíková a skleněná vlákna). Délka nepřesahuje 20 mm. Vláknitá výztuž nevstupuje oproti drátkům tolik do procesu zlepšení mechanických vlastností. Napomáhá především v mikrostruktuře a zabraňování procesům rozvoje mikrotrhlin v prvních fázích hydratace, tepelným a objemovým změnám, nebo zlepšení odolnosti na únavu materiálu. Též zlepšuje duktilitu, odolnost proti vibracím a rázovou houževnatost. Podobná vláknenná výztuž se přidává i do vyztužených plastů za účelem zlepšení jejich mechanických vlastností. Dávkování je různé dle doporučení výrobce a pohybuje se v rozmezí 1-20  $\text{kg}/\text{m}^3$ . Většinou se jedná o vysokomodulová vlákna přesahující Youngův modul pružnosti (E) i 1000 GPa (speciální uhlíková nanovlákna). Obvykle se však pohybují v rozmezí 0,5-4 GPa. S přidáním vláknité výztuže je třeba brát v úvahu zvýšení měrného povrchu směsi [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ], a tím zvýšenou potřebu záměsové vody. Vstupuje tedy do vodonáročnosti a zpracovatelnosti směsi.[13]

Přísady používající se na modifikaci vlastností betonové matrice kromě plastifikačních jsou stabilizátory, odpěňovače, retardéry a akcelerátory tuhnutí a tvrdnutí, přísady redukující smrštění a mnoho dalších.

Nedílnou součástí HPC a UHPC směsí jsou aktivní přísady do betonu, kterým je věnována následující kapitola.

### 3 Aktivní přísady

Už svým názvem napovídají, že se jedná o přísady, které se aktivně podílejí na hydratačních produktech při smíchání pojiva s vodou a stavební chemií. Dělíme je na tzv. latentně hydraulické přísady a na přísady pucolánové.

Latentně hydraulické přísady jsou anorganické látky, které samostatně smíchané s vodou nevytváří žádný pojivový systém (netuhnou ani netvrdnou). Avšak přidáním vhodného budiče (aktivátoru), např. oxidu vápenatého  $\text{CaO}$ , vykazují s přidáním vody hydratační a pojivové procesy. Typickým zástupcem latentně hydraulické přísady je vysokopecní granulovaná struska. Pucolánové přísady jsou křemičité nebo hlinitokřemičité anorganické látky, které po smíchání s vodou nemají žádné, nebo jen velmi slabé pojivové vlastnosti. Avšak po smíchání s hydroxidem vápenatým  $\text{Ca(OH)}_2$  vykazují hydratační procesy podobné tuhnutí a tvrdnutí cementových pojiv. Typickými zástupci jsou uměle vytvořené materiály jako elektrárenské

popílky, kalcinované břidlice a metakaolíny nebo přírodně získané jako je: pemza, tufy, tras a křemelina.[3]

### 3.1 Elektrárenský popílek

Vzniká jako vedlejší produkt při spalování černého a hnědého uhlí jako nespalitelná anorganická látka, která se do procesu spalování dostala jako nečistota z rostlin, nebo byla splavena podzemní vodou. Elektrárenský popílek (nefluidní) se často přidává do betonu za účelem využití odpadního materiálu a částečného nahrazení cementu. Nevýhodou popílkového betonu je jeho nízká pevnost v ranné fázi tvrdnutí. Vyvarování se problémům s nízkou počáteční pevností se do popílkového betonu přidávají 2 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (síran sodný) a 3 %  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (dihydrát síranu vápenatého neboli sádra).[14] Jmenovitá velikost částic popílku se pohybuje v rozmezí 0,01-0,2 mm. Nutno dodat, že velikosti částic se mění v závislosti na typu elektrárny a jemnosti mletí uhlí. Chemicky se jedná o bazický materiál s pH 7,0 - 10,5 bohatým na vápník, draslík a trochu fosfátu. [15] Je třeba dát pozor na naše české hnědouhelné popílky, které jsou chemickým složením diametrálně odlišné. Závěrem nutno dodat, že elektrárenský popílek se používá jako částečná náhrada cementu při zachování stejných či podobných mechanicko-fyzikálních vlastností. Z důvodu nestejnorodosti dodávaného materiálu není příliš vhodný pro koncept HPC a UHPC betonů.



Obrázek 4: Elektrárenský černouhelný popílek [16]

### 3.2 Vysokopecní struska

Vysokopecní struska vzniká jako přírodní produkt při vulkanické činnosti nebo je uměle vytvořena člověkem při termických a spalovacích průmyslových procesech. Je to tmavě šedý až černý materiál, lesklého vzhledu. Rozdělujeme ji na metalurgickou strusku vzniklou při tavení a rafinaci kovových a nekovových materiálů a stavební strusku vzniklou při pálení odpadů nebo tuhých paliv. Metalurgická (vysokopecní) struska se přidává do betonu kvůli její hydraulické povaze. U vysokopecních strusek je kontrolováno jejich chemické složení, především její bazicita, tedy poměr mezi zásaditými složkami a kyselými složkami strusky  $(CaO+MgO)/SiO_2$ . Vysokopecní strusky ocelářské jsou většinou bazické, s bazicitou 2–4, jsou tedy zásadité. Typické chemické složení vysokopecní strusky je: 36 %  $SiO_2$  (oxid křemičitý), 11,5 %  $Al_2O_3$  (oxid hlinitý), 41,5 %  $CaO$  (oxid vápenatý), 6–12 %  $MgO$  (oxid hořečnatý), 0,4 %  $Fe$  (železo), 0,75 %  $Mn$  (mangan), 1,2 %  $TiO_2$  (oxid titaničitý), 1,3 %  $S$  (síra) a 0,1 %  $P$  (fosfor). Avšak povrch granulované strusky bývá obvykle kyselý, což brání hydratačním procesům. Lze tomu zabránit přidáním vhodného aktivátoru, kterými jsou alkálie nebo sulfáty, které hydratační reakce podporují. Takovým aktivátorem může být hydroxid sodný ( $NaOH$ ). Dle vědeckých studií by nemělo množství aktivátoru přesáhnout 5 % z pojivové složky betonové matrice. Následkem jsou klesající výsledné mechanické vlastnosti, především tlakové pevnosti. Z hlediska pevnosti se jeví jako nejefektivnější kombinace aktivátorů hydroxidu sodného ( $NaOH$ ) a uhličitanu sodného ( $Na_2CO_3$ ). V porovnání s úletovým popílkem a mikrosilikou (křemičitý úlet) má vysokopecní struska v betonu lepší odolnost proti chemikáliím, chloridům a rozmrazovacím cyklům. [17]



Obrázek 5: Vysokopecní struska vyrobená při tavení mědi [18]

### 3.3 Mikrosilika a nano-silika

Mikrosilika nebo také křemičitý úlet vzniká primárně jako odpadní produkt při výrobě ferosilikátových kovů a slitin. Ty se vyrábějí v elektrických pecích směsí křemenu, uhlí a dřevní štěpky. Kouř vzniklý termálním procesem prochází přes velmi jemné filtry, kde se shromažďuje jemný, křemičitý popílek jako odpadní materiál. Jedná se tedy o tmavě šedý prášek s velmi malými zrny (okolo 0,1  $\mu\text{m}$ ), což je přibližně 1/100 z velikosti zrna cementu a velikým měrným povrchem 100 000-200 000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Mikrosilika byla dříve nevyužitelný odpad, který se skladoval na skládkách a nenašel širší využití. V dnešní době proběhla rozsáhlá studie těchto materiálů potvrzující pozitivní účinky na hydrataci betonu, zpracovatelnost, reologii, trvanlivost a mnoho dalších vlastností. Po zavedení do betonářské praxe značně vzrostla poptávka a mikrosilika se začala vyrábět cíleně. Dnes už je možné zakoupit i bílou mikrosiliku vyráběnou srážením z bílého křemene. Mikrosilika, jak napovídá název, se z chemického hlediska skládá převážně z amorfního oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ). Cíleně vyráběná mikrosilika vysokých jakostí obsahuje více než 98 % amorfního (nekrystalického)  $\text{SiO}_2$ . U odpadních mikrosilik se nacházejí další materiály jako  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  a množství oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ) se pohybuje v rozmezí od 80 do 95 %. U mikrosiliky jako aktivní přísady byla prokázána pucolánová aktivita. Přidání mikrosiliky dodatečně vytvrzuje beton za vzniku většího množství hydratačních produktů. Primární reakce vzniká při hydrataci cementu, kde vzniká volný hydroxid vápenatý ( $\text{CaOH}_2$ ), se kterým mikrosilika reaguje. [19]



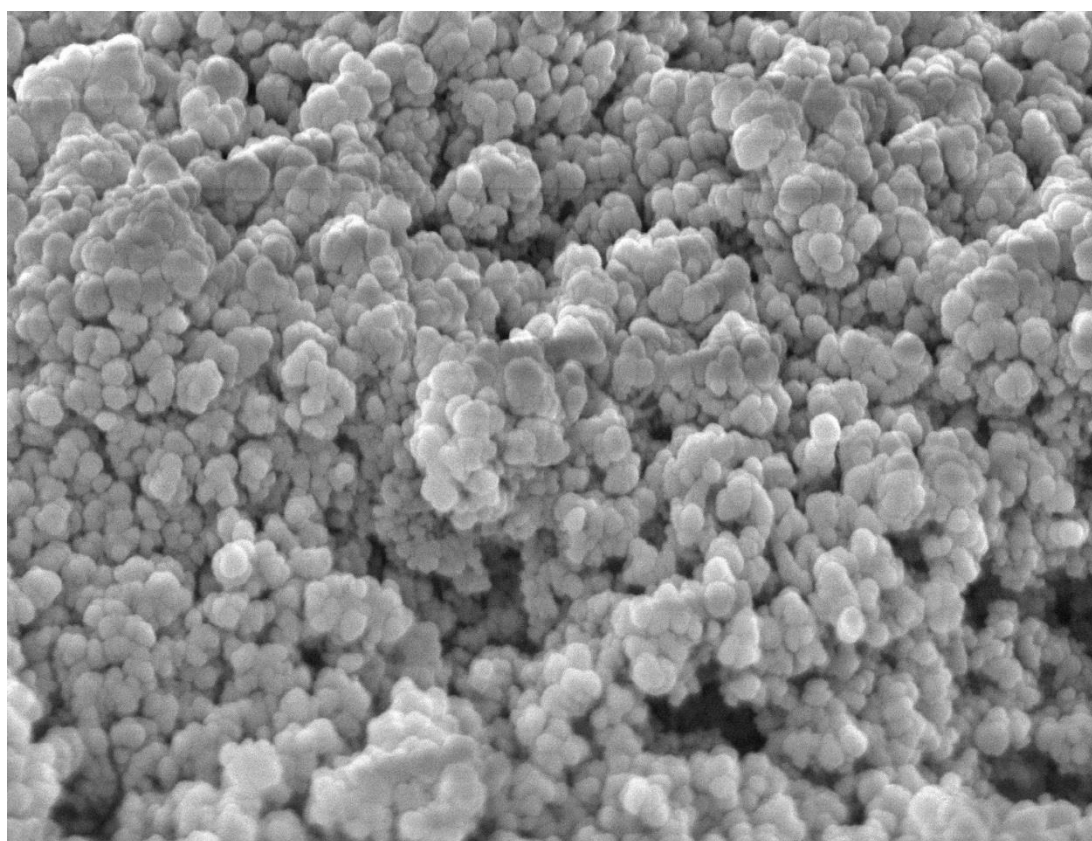
Obrázek 6: mikrosilka jako odpad výroby ferosilikátových ocelí a litiny [20]

Významem mikrosiliky v betonové matici se zabývalo a zabývá mnoho publikací, jedná se o primární materiál používaný jako aktivní příměs speciálně modifikovaných betonů jako jsou HPC a UHPC betony. Následující kapitola obecně shrne dosažené výsledky některých publikací a nastíní tak vliv mikrosiliky v návrhu betonové matrice.

První publikace dokazuje pozitivní vliv mikrosiliky na reologii, soudržnost a eliminaci segregace kameniva. Také poukazuje na snížení porozity pojivového systému a snížení defektů v mezifázovém rozhraní pojivo/plnivo. Studie se také zabývá použitím mikrosiliky v betonářské praxi, kde se klade důraz na soudržnost betonu s betonářskou výztuží. Proto se zaměřuje především na rozmístění jednotlivých částic systému (v podobě pojiva, plniva, přísad a příměsí) po výšce betonového vzorku. Je žádoucí, aby betonová matrice měla po celé své výšce stejné mechanicko-fyzikální vlastnosti. Při použití běžného betonu spolu s ocelovou výztuží často dochází ke změně soudržnosti rozhraní beton/výztuž po výšce vzorku. To může mít negativní dopad na přenos napětí, a může dojít až k prokluzu výztuže při nedostatečném zajištění soudržnosti. Dochází k takzvané segregaci kameniva, kde těžší částice klesají ke dnu vzorku a lehčí částice v podobě pojiva a aktivních příměsí jsou vytlačovány vzhůru. Z tohoto důvodu dochází k jevu, že u horních povrchů se dosahuje vyšší soudržnosti než u spodních. Experimentální část prokázala, že přidáním mikrosiliky v množství 5 % a 10 % z hmotnosti cementu zvýšilo soudržnost rozhraní beton/výztuž o 41 % (při 5%) a o 60 % při množství 10 %. Výsledky také prokázaly snížení rozdílných vlastností po výšce vzorku. [21].

V návaznosti další studie zkoumá účinky nano-siliky v matici UHPC betonu s nízkým obsahem pojiva ( $450 \text{ kg/m}^3$ ). Nano-silika je vyráběna průmyslově jako příměs do betonu. Liší se pouze velikostí částic, která se pohybuje v rozmezí  $0,05\text{-}0,3 \text{ }\mu\text{m}$  ( $50\text{-}300 \text{ nm}$ ), průměrná velikost částice se pohybuje okolo  $0,12 \text{ }\mu\text{m}$  ( $120 \text{ nm}$ ). Velikost částic se promítne i na měrném povrchu, který se pohybuje řádově od  $200\ 000\text{-}300\ 000 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Chemickým složením se jedná o velmi čistý amorfni, nekystalický oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2 \geq 98,5 \%$ ). Zvýšení měrného povrchu matrice má za následek zvýšení viskozity, která může mít negativní dopad na porozitu čerstvých směsí. Směs s vyšší viskozitou bude na sebe vázat větší množství vzduchu a může dojít k zvýšené tvorbě pórů. Naopak v mikrostruktuře bude mít pozitivní vliv, kvůli její vysoké pucolánové aktivitě a dodatečné tvorbě hydratačních C-S-H fází. Mnoho provedených studií uvádí jako optimální množství nano-siliky 3-6 % z hmotnosti cementu v závislosti na celkovém návrhu jednotlivých složek. Experimenty potvrdily vliv nanočástic na zpracovatelnost čerstvé směsi, kdy se se vzrůstající viskozitou snižují rozlivy. Konkrétně při množství 5 % ( $22,5 \text{ kg/m}^3$ ) nanosiliky se snížil z  $33,75 \text{ cm}$ , na  $22,5 \text{ cm}$  (přibližně tedy o 30%). Následně byla zkoumána porozita zatvrdlých a čerstvých směsí. U

vyzrálých matric (28 dní) byl vyzorován pokles objemu pórů oproti referenčním vzorkům až do kritické hodnoty 4 % nanosiliky, kde dosáhla porozita svého minima. Referenční vzorky obsahovaly poréznost 10,6 % z objemu, zatímco s postupným přidáváním nanosiliky (až k 4 % z hmotnosti cementu) se poréznost snížila až na 9,5 %. Příčinou může být vyplnění defektů nanostruktury C-S-H fáze pomocí nanosiliky, spolu s dodatečnou tvorbou nových hydratačních produktů. U čerstvých směsí byl trend velmi odlišný. U referenčních směsí byl objem pórů 2,0 % a s postupným přidáváním nanosiliky porozita stoupala až do množství 3,5 % z objemu. Příčinou je vyšší viskozita, horší zpracovatelnost a více vázaného vzduchu v čerstvé směsi. S ohledem na pevnosti vyšlo jako optimální množství 4 % z hm. cementu. Se zvyšující se dávkou pevnosti mírně klesly jak u tlakových, tak u pevností v tahu za ohybu. Znatelný rozdíl byl především v použití UHPC matrice spolu s drátkou, kde se potvrdil předpoklad vyšší soudržnosti na rozhraní pojivo/výztuž. [22].



Minerals Silica Fume 10000X 2 μm

Obrázek 7: Snímek z elektronového mikroskopu částic mikrosiliky [21]

### 3.4 Metakaolín a nanometakaolín

Metakaolín je materiál vyráběný kalcinací kaolinitických jílu, kaolínů nebo lupku při teplotě 500-800 °C, kde dochází k přeměně na amorfní minerální fázi s pucolánovou aktivitou.[23] Ty jsou těženy v přírodních nalezištích po celém světě. Teplota výpalu ovlivňuje pucolánovou aktivitu stejně jako jemnost mletí po výpalu. Jedná se o křemičité až hlinito-křemičité materiály reagující s hydroxidem vápenatým ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) za hydratačních reakcí při tuhnutí a tvrdnutí betonu. Při reakci s hydroxidem vápenatým ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) za vzniku kalcium-silikátů a aluminátů dodatečně vytvrzuje betonovou matici. Při potřebě náhrady cementu se doporučuje 10% náhrada se zachováním stejným mechanických vlastností a zlepšení odolnosti proti chloridům, solím a zmrazovacím cyklům. Metakaolín je, spolu s mikrosilikou, také nejpoužívanější aktivní přísad v HPC a UHPC betonech. Příčinou je jeho přesné chemické složení a cílené vyrábění pro účely žáruvzdorných materiálů, přísadí do malt, betonů a nátěrů. Typické chemické složení je shrnuto v následující tabulce. Velikosti částic metakaolínu se pohybují řádově v jednotkách až desítkách mikrometrů (3-30  $\mu\text{m}$ ), samozřejmě záleží na konkrétním výrobcu a na jemnosti mletí.

Tabulka 1: typické chemické složení metakaolínu

| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ |
|-------------------------|----------------|----------------------|-------------------------|----------------|--------------|--------------|
| 35-45 %                 | 50-65 %        | 0,5-1 %              | 0,8-1,5 %               | 1-2,2 %        | 0,1-0,2 %    | 0,1-0,18 %   |



Obrázek 8: Pálený metakaolín od firmy Poraver [24]

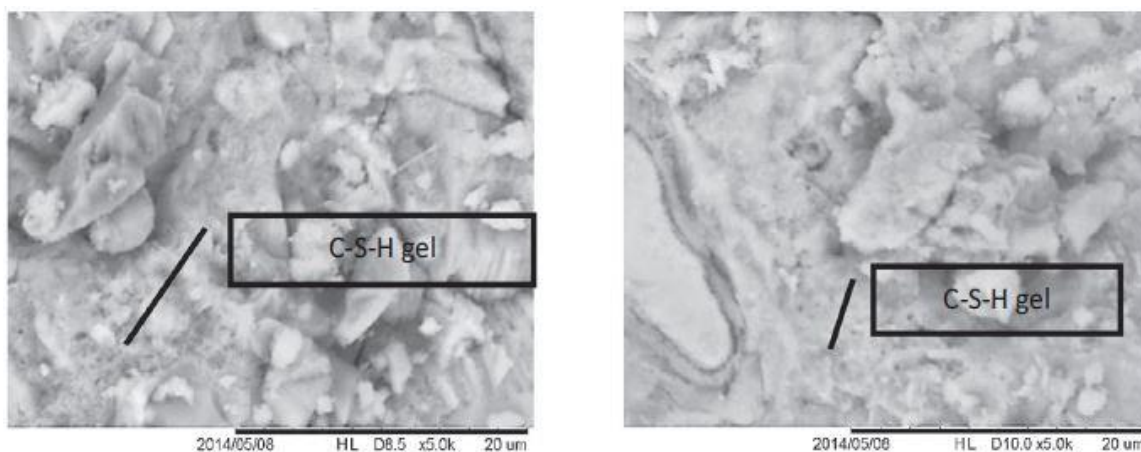


### 3.4.1 Metakaolín jako aktivní přísada HPC a UHPC betonů

Je vědecky dokázán pozitivní přínos metakaolínů ve speciálně navržených betonových maticích. V HPC a UHPC betonech se používá kvůli nižší ceně oproti mikrosilice a také v aplikacích, kde je třeba estetický světlý vzhled. Bílá mikrosilika je totiž o řád dražší než metakaolín, a proto se používá jen zřídka. Vědecké studie prokázaly, že při běžném ošetřování vzorků při pokojové teplotě ve vodní lázni dosahovaly vzorky s metakaolínem mírně lepších až srovnatelných pevností v tahu za ohybu. Průměrné zlepšení oproti mikrosilice se pohybuje okolo 3 %. Ovšem při speciálním hydrotermálním ošetřování v autoklávu při 150 °C dosahovaly o 8-12 % lepších pevností v tahu za ohybu než vzorky s mikrosilikou. Hydrotermálně ošetřované vzorky v autoklávu dosahovaly průměrných pevností 14 MPa při použití pouze metakaolínu s cementem a plnivem, 42 MPa s přidáním ocelových drátků, 11 MPa s přidáním křemičitého mikroplniva a 38 MPa s přidáním křemičitého mikroplniva a ocelových drátků. V porovnání tlakových pevností dosahují mírně lepších výsledků vzorky s mikrosilikou. Řádově se jedná o rozdíl 7 % oproti metakaolínu. Maximální tlakové pevnosti dosáhl vzorek obsahující křemičité mikroplnivo a ocelové drátky, ošetřovaný v autoklávu za teploty 150 °C po dobu 48 hod, a to pevnosti 230 MPa. [25]

Jiná studie pojednává o využití nanometakaolínu jako přísady do UHPC, a to v hmotnostním rozsahu 1 %, 3 %, 5 %, 7 %, 9 % a 10 % z hmotnosti cementu. Nanometakaolín se vyznačuje mnohem jemnějším mletím, vyšším měrným povrchem (cca 8-12 x) a menší velikostí částic než metakaolín. Částice nanometakaolínu je veliká řádově 150-300 nanometrů (0,15-0,3 μm). [26] UHPC beton s přidáním nanometakaolínu vykazuje stejné nebo podobné vlastnosti v ranné fázi zrání (třídenní pevnosti). Ovšem při porovnání v delším časovém intervalu dosahuje UHPC s přidáním nanometakaolínu výrazně lepších vlastností než prostý UHPC nebo UHPC s přidáním metakaolínu. Nanomateriály jako je nanometakaolín nebo nanosilika skvěle doplňují mikrostrukturu UHPC matrice, kde nejen že zaplňují mezery mezi mikroplnivem a aktivní přísadou, ale také se zapojují do hydratačních procesů reakcí s  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Nanomateriály také doplňují strukturu betonu na nanoúrovni samotného C-S-H gelu (kalcium-silikát-hydrát), kde vyplňují nedokonalosti vzniklé při hydrataci cementu. Následkem toho je mnohem dokonalejší nanostruktura C-S hydrátů, a tím zvýšení kvality pojivového systému.

Přidání nanomateriálu do suchého systému matrice má značný dopad na celkový měrný povrch. Násobné zvýšení měrného povrchu (2x-5x) má značný dopad na zpracovatelnost směsi. Z výsledků experimentů rozlívových zkoušek je patrné, že přidáním nanometakaolínu do matrice (10 % z hmotnosti cementu) klesá zpracovatelnost ze 178 mm (matrice bez nanometakaolínu) na zpracovatelnost 150 mm. To může mít za následek mimo jiné tvorbu makro pórů vzniklých nízkou zpracovatelností směsi a horšího ukládání do forem. Nejúčinnějším množstvím nanometakaolínu se ukázalo 1 % z hmotnosti cementu spolu s přidáním 10 % metakaolínu. Směs vykazovala zpracovatelnost zkoušenou rozlívem 166 mm a tlakovou pevnost 179 MPa, což činí značný nárůst oproti referenční matici, která vykazovala tlakovou pevnost 162 MPa. [26]



Obrázek 9: SEM snímek nanostruktury C-S-H gelu, nanometakaolínu a mikroplniva [26]

Metakaolín se nepřidává do UHPC betonů jen za účelem druhotných hydraulických reakcí. Skvělou vlastností, kterou přidáním metakaolínu do konceptu matrice získáme, je zvýšená trvanlivost a chemická odolnost proti vnějším vlivům, jako jsou chloridy a kyselé prostředí. Byla vytvořena studie zabývající se porovnáním trvanlivosti mezi UHPC s přidáním metakaolínu a UHPC s přidáním mikrosiliky. Studie bere zřetel na několik testů věnovaných trvanlivosti jako je: nasákavost, difuze a migrace chloridových iontů, kapilární vztlínání vody, odolnost proti povětrnostním vlivům, zkouška zrychlené karbonatace nebo louhování v dusičnanu amonném. Test nasákavosti je závislý na porozitě materiálu. Ta se jeví nižší o pouhé 1 % v UHPC s mikrosilikou. Dalo by se tedy říci, že poréznost obou materiálů se zdá být velmi podobná. Avšak v testu nasákavosti vyšla lépe směs obsahující mikrosiliku. Nasákavost vyšla 0,2 kg/m<sup>2</sup> pro mikrosiliku a 0,3 kg/m<sup>2</sup> pro metakaolín. Oba materiály byly vystaveny vodě po dobu 25 hodin.

Test difuze a migrace chloridových iontů byl proveden ve vakuové nádobě, kde došlo k plnému nasycení vzorků roztokem hydroxidu sodného (NaOH) v koncentraci 1 g/l a roztokem hydroxidu draselného (KOH) v koncentraci 4,65 g/l. Vzorky byly ponechány v roztocích 20 h při pokojové teplotě (18-22 °C). Součinitel difuze chloridových iontů vyšel větší u UHPC s přidáním metakaolínu, tedy  $8,9 \times 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s. U směsi s použitím mikrosiliky byl součinitel difuze menší, konkrétně  $1,7 \times 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s. Nutno dodat, že distribuce chloridových iontů v betonu má za následek korozi výztuže v konstrukci. U UHPC betonů je řádově 1000x vyšší odolnost proti chloridovým iontům než u běžného betonu. To se dává za následek velmi nízké porozitě.

Test karbonatace byl proveden v prostředí nasyceném 50% CO<sub>2</sub> a 50% vzduchu. Relativní vlhkost byla 65 %. Doba testu trvala 19 měsíců a byly sledovány změny hmotnosti a rozvoj karbonatace na prvcích. Výsledky prokázaly úplnou odolnost obou UHPC betonů proti karbonataci a odolnost proti zvýšené koncentraci oxidu uhličitého.

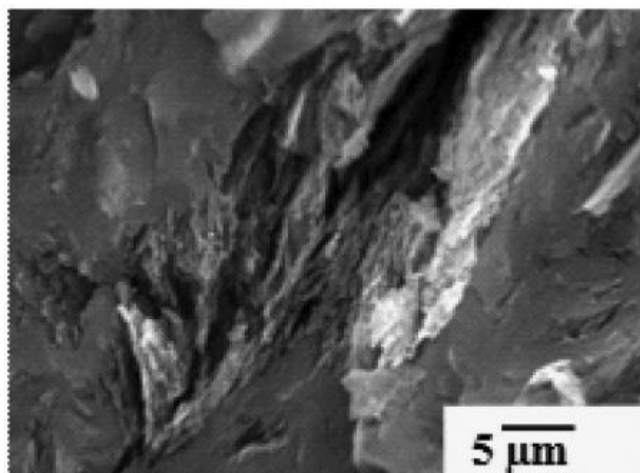
Zkouška vylouhováním dusičnanem draselným NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> slouží jako simulace dlouhodobého působení hladové vody vynásobenou faktorem 100 (stonásobný účinek hladové vody). Cílem zkoušky bylo pozorovat odlupující se vrstvy vzorku ponořeného do koncentráту dusičnanu draselného (500 g/l). Test byl proveden na vzorcích vzdálených od sebe 2 cm po dobu 19 měsíců. K určení hloubky odlupu a identifikaci zdravé a odloupnuté zóny byly vzorky po vyndání omyty roztokem fenoftaleinu. Test prokázal, že oba vzorky mají přibližně stejnou odolnost proti působení hladové vody. UHPC s metakaolínem má lepší odolnost v první fázi působení, a to do doby 100 dní, kdy jsou oba materiály srovnatelné. V dlouhodobém intervalu (289 dní) má lepší odolnost směs obsahující mikrosiliku, a to zhruba o 1 mm (hloubka odlupu). Největší hloubka odlupu byla zaznamenána po 289 dnech u UHPC směsi s metakaolínem, která činila 9,2 mm. [27]. Závěrem nutno dodat, že metakaolín se svými vlastnostmi a dopadem v UHPC směsi téměř rovná vlastnostem použití mikrosiliky, avšak za nižší pořizovací náklady a nižší energetickou náročnost výroby.

Nevýhodou metakaolínu v kombinaci s portlandským cementem (CEM I) je dosažení vyššího autogenního smršťování, oproti směsi se samotným cementem. Kalimetrické testy prokázaly také větší náchylnost ke změnám teplot, což by mohlo vést ke vzniku mikrotrhlin a ohrožení kompaktnosti pojivové složky UHPC směsi. Riziko roste hlavně v ranné fázi hydratace, po skončení doby tuhnutí, kdy hydratace produkuje nejvyšší hydratační teplo. Zároveň vzorky vykazují nízkou počáteční pevnost. [28]

Na toto téma byla provedena studie, která se tímto jevem zabývala. Hlavní hnací silou rozvoje mikrotrhlin v ranném věku zrání je autogenní smršťování. U UHPC betonů, kde je snahou o co nejnižší vodní součinitel W/C nebo W/b, se rozsah autogenního smrštění zvyšuje. Příčinou je malé množství vody během hydratace a nízká relativní vlhkost v pórech, která vytváří nízký podtlak a napětí na stěny pórů. Při difundaci vody, při zrání betonu, pórovým systémem se stěny pórů k sobě přibližují. I přes pozitivní vliv na snížení poréznosti systému, prostup chloridových iontů nebo odolnost proti síranům má tento zásah do mikro a makrostruktury za následek vyšší citlivost vzorků na teplotu, a tím zákonitě na objemové změny. [28]

### 3.4.2 Alkalicky aktivovaný metakaolín jako geopolymerní pojivo

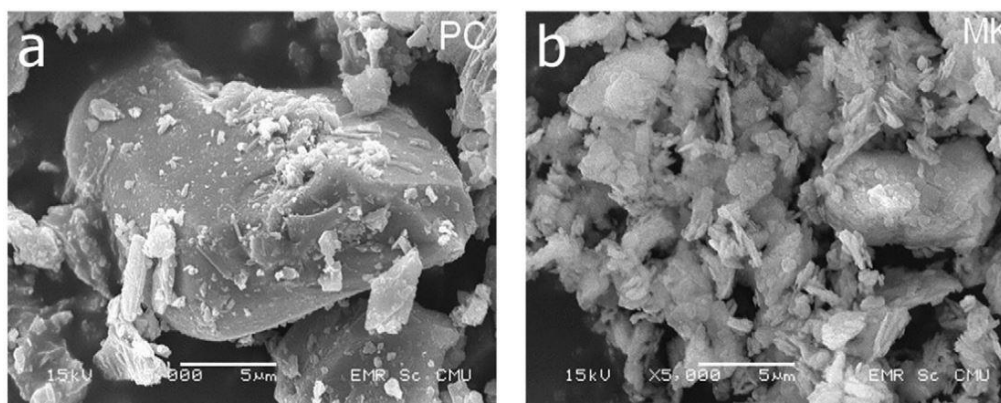
Metakaolín se nevyrábí pouze za účelem přísady do betonu, ale také jako základní složka pro geopolymerní pojivový systém. Jedná se o „nový“ typ hydraulického pojiva šetrného k životnímu prostředí. Při výrobě a těžbě metakaolínu je menší spotřeba energií, a také je sníženo množství produkovaných emisí CO<sub>2</sub> do ovzduší. Geopolymer je trojrozměrné amorfni aluminosilikátové pojivo syntetizované při pokojové teplotě za užití vhodného pevného prekurzoru (metakaolín, speciálně připravený jíl) aktivovaného alkalickým aktivátorem v podobě roztoku hydroxidu draselného (KOH), hydroxidu sodného (NaOH) nebo vodního skla (křemičitan sodný-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) za vzniku aluminosilikátových fází Si-O-Al-O-, nebo Si-O-Al-Si-O-. [29] Syntéza geopolymerního pojiva probíhá za relativně nízkých teplot (do 80 °C). Primární mechanické vlastnosti závisí na dvou základních podmínkách. V zásadě se jedná o množství použitých kationtů v alkalickém roztoku (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) a molárním poměru reaktivních materiálů SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> navržené matrice. Geopolymery se vyznačují skvělou teplotní odolností, vysokou odolností proti alkalickému nebo kyselému prostředí a dobrými mechanickými vlastnostmi (pevnost v tlaku od 10 do 80 MPa). V závislosti na vlastnostech a chemickém složení pevného prekurzoru tvoří polykondenzační geopolymerní reakce jednu nebo více struktur. Geopolymerní struktura tedy vzniká při rozpouštění a reorganizaci použitých materiálů (metakaolín, jíl + aktivátor). Následně je polykondenzace úzce spojena se zdroji aluminosilikátů. [30] Geopolymery vytvrzené při vyšších teplotách (okolo 80 °C) vykazují lepší mechanické vlastnosti než za běžných pokojových teplot. Dopad je viditelný na mikrostruktuře a hutnosti matrice.



Obrázek 10: Geopolymerní struktura v elektronovém mikroskopu [30]

Přidáním metakaolínu do primárně cementového pojivového systému můžeme získat nejen dodatečné vytvrzení reakcí metakaolínu s hydroxidem vápenatým ( $\text{CaOH}_2$ ), ale můžeme také částečně aktivovat geopolymerní pojivový systém. Kompatibilitu obou pojivových systémů a jejich různé kombinace potvrzuje studie zabývající se speciálními maltami (pastami) určenými do agresivního prostředí.

Studie se zabývá převážnou náhradou portlandského cementu (CEM I) v náhradách 70 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 % a 100 % ve dvou režimech vytvrzování. Prvním režimem bylo vytvrzování při pokojové teplotě a druhým v propařovací komoře při 60 °C. Výsledky prokázaly pozitivní vliv hydratačních procesů v reakci portlandského cementu s vodou. Avšak u geopolymerních reakcí došlo k nízkému stupni geopolymerizace z důvodu nízké hladiny alkalických aktivátorů. Stupeň geopolymerizace se negativně projevil na objemové hmotnosti [ $\text{kg/m}^3$ ] vzorků. Nicméně výsledky potvrdily pozitivní účinek geopolymerních reakcí v použití s portlandským cementem a možné další speciální aplikace. [29]



Obrázek 11: Částice portlandského cementu (vlevo), částice metakaolínu (vpravo) [29]

### 3.4.3 Hydrotermální ošetřování matrice s použitím metakaolínu

Pod pojmem hydrotermální ošetřování se skrývá velké množství možností vytvrzování betonových matic. Nejjednodušším způsobem ošetřování UHPC betonu je ponoření vzorků do vodní lázně při běžných pokojových teplotách (okolo 20 °C). Dochází k zabránění odpařování zatím nepoužité záměsové vody ze systému v počáteční fázi hydratace, čímž dochází k zabránění vzniku mikropórů. Fixovaná voda dále podporuje hydratační reakce a dodatečné vytvrzování. Výsledné pevnosti se liší až o 20 % (ve prospěch pevnosti) oproti běžnému zrání na vzduchu. Namísto ponoření vzorků do vodní lázně je možné použít prostředí plně nasycené vodní párou. Druhým stupněm hydrotermálního ošetřování je zvýšení teploty v propařovací komoře na 80-95 °C. Zvýšením teploty dochází k mnohonásobnému urychlení krystalizace C-S-H fáze. Krystaly při vytvrzování za zvýšených teplot jsou větší, než krystaly zrající například při 10 °C. Náběhy počátečních pevností jsou mnohonásobně urychleny a celková doba zrání betonu se zkracuje řádově na dobu několika dnů (v závislosti na teplotě ošetřování). Nevýhodou urychlené krystalizace je vysoký výskyt defektů a nedokonalostí. Při použití metakaolínu jako aktivní příměsí v betonu je do jisté míry předpokládán výskyt geopolymery (při vytvrzování za zvýšené teploty). Avšak neexistuje žádná studie, která by potvrdila množství a jednotlivé fáze vzniklých geopolymery, existují pouze teoretické odhady. Nicméně je dokázán nárůst tlakových pevností při použití hydrotermálního ošetřování 2. stupně. Posledním stupněm je ošetřování za teplot 150-250 °C, kdy dochází k dodatečným hydratačním reakcím a vzniku nových hydratačních fází. Těchto podmínek je nejlépe dosaženo v autoklávu, kde úměrně s narůstající teplotou varu vody narůstá i tlak. Nárůst tlaku při zvyšování teploty vody není lineární funkcí. Na obrázku 12 je znázorněn průmyslově vyráběný a prodávaný autokláv určený do laboratoří. Jeho cena se pohybuje od 52 000 – 62 000 dle objemu, bez DPH.



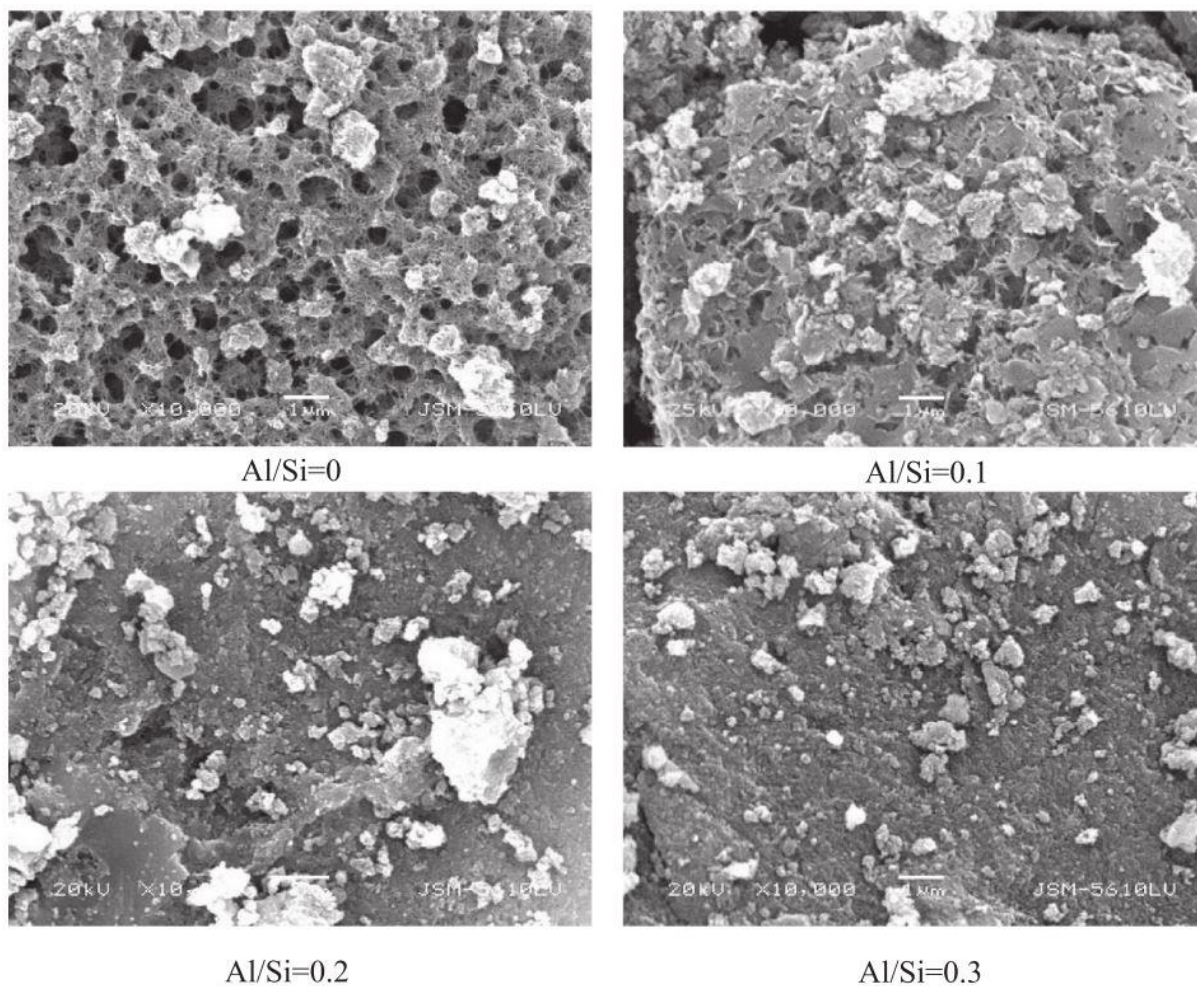
Obrázek 12: Autokláv od firmy BEITH DEKEL [31]

Z obrázku je patrné, že se jedná o uzavřenou nádobu obsahující základní řídicí části, a to teploměr, tlakoměr a pojistný ventil. Propaření vzorku na teplotu 150-250 °C podporuje rozvoj dalších krystalických minerálů jako je xonolit a torbermorit. Ty mění mikrostrukturu vzorku a dále jí vytvrzují. Nárůsty pevností při těchto teplotách jsou značné a je dokázáno, že optimální rozvoj dodatečných minerálů vzniká při poměru molárních hmotností pojivových složek matrice  $\text{CaO/SiO}_2 = 1$  (reaktivní složky, nikoli kamenivo). Do tohoto poměru se počítá chemické složení cementu a přidaných aktivních přísad.

Článek zabývající se problematikou hydrotermálního ošetřování 2. stupně potvrzuje pozitivní nárůsty pevností u HPC betonu s použitím metakaolínu jako aktivní přísady. Při návrhu pojivové matrice je zvolen poměr voda/pojivo (W/b) rovný 0,25. Teplota ošetřování je zvolena 80 °C na dobu 8 hodin v propařovací komoře s nárůstem teploty 20 °C/h. Studie se zabývá mimo jiné výskytem C-(A)-S-H fáze a dopadem hlinitanů obsažených v metakaolínu na strukturu C-S-H fáze při termálním ošetřování. Pro aktivní přínos hlinitanu do hydratačních procesů platí obecné poměry, které je nutno dodržet. V prvním případě se jedná o poměr oxidu vápenatého a oxidu křemičitého ( $\text{CaO/SiO}_2$ ), který by měl být roven nebo velmi přiblížen 1 a dále o poměr oxidu hlinitého a oxidu křemičitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ), který se pohybuje v rozmezí 0-0,3. Studie opět potvrzuje, že při použití metakaolínu dochází k rychlejším nárůstům počátečních pevností než při použití pouhého portlandského cementu. Přidání metakaolínu zmírňuje rozvoj mikrotrhlin při vytvrzování za zvýšených teplot a také

zabraňuje mezifázové přeměně kontaktní zóny mezi pojivem a plnivem. Mikrotrhliny mohou vznikat v ranné fázi příliš rychlým zrání nebo v dlouhodobém horizontu vznikem a rozvojem minerálu etringitu, (při teplotách nad 80 °C). Ten expanduje a trhá pojivovou matici, přičemž ohrožuje pevnost celého kompozitu. Obecně se metakaolín považuje za skvělý materiál pro kontrolu expanze etringitu díky jeho reaktivnímu oxidu-hlinitému ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Studie Guang Jiang et al. vysvětluje, že při snížení součinitele W/b na úroveň 0,17 dosahuje metakaolín mnohem vyšší pucolánové aktivity než mikrosilika. Pro zkoumání dopadu hlinitanů na mikrostrukturu C-S-H fáze byly fáze C-S-H a fáze C-A-S-H vytvořeny synteticky při použití pevných látek ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Míchání probíhalo ve vařené deionizované vodě (voda/pevná látka = 20) po dobu 1 hodiny. Vytvrzování syntetických fází trvalo 14 dní při teplotě 80 °C. U fáze C-A-S-H při poměru  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$  a měnícímu se poměru  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,1; 0,2$  a  $0,3$  bylo zapotřebí měnit poměry pevných látek ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), aby bylo dosaženo zmíněných poměrů. Stejně tak byly vytvořeny fáze pomocí metakaolínu a vápenného hydrátu. Pro studium mikrostruktury syntetických fází byla použita metoda adsorpce dusíku. Testy prokázaly značný nárůst tlakových pevností pojivové matrice. Přidání metakaolínu v 10% náhradě z hmotnosti cementu zvýšilo tlakovou pevnost ze 72,3 MPa na 92,2 MPa. U náhrady 15 % z cementu došlo k nárůstu na 91,6 MPa. Při hydrotermálním ošetřování 2. stupně bylo nejúčinnější množství 10 % metakaolínu z hmotnosti cementu. U vytvrzování za běžných pokojových teplot dosáhlo nejlepších výsledků množství s 5 % metakaolínu. Z rentgenové difrakční analýzy (X-ray diffraction) vyplývá, že přidáním metakaolínu vznikají další hydratační produkty, které napomáhají celkové dlouhodobé stabilitě, protože zde nedochází k žádné zpožděné tvorbě etringitu. Závěrem lze konstatovat, že C-H (kalcium hydrát) je částečně zpracován v reakci s metakaolínem za vzniku většího množství C-S-H fáze a dalších hydratačních produktů jako je  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  a  $\text{C}_3\text{ASH}_6$ . Tvorba dalších hydratačních produktů má zásadní vliv nejen na pevnosti, ale také na snížení porozity pojivové matrice, což má za následek vyšší trvanlivost, odolnost proti agresivnímu prostředí a pronikání chloridových iontů, karbonatů a mnoho dalších fyzikálně-chemických jevů. Potvrzují se tedy předpoklady z minulé kapitoly. Na následujícím obrázku 13 je porovnána mikrostruktura betonové matrice s přidáním metakaolínu s různými poměry Al/Si. Z obrázku je patrné, že směs bez metakaolínu má značné množství pórů a dutin, zatímco směs s poměrem  $\text{Al}/\text{Si} = 0,3$  se jeví nejkompaktněji. [23]





Obrázek 13: Snímky z elektronového mikroskopu závislosti mikrostruktury na poměru reaktivního Al/Si [23]

Hydrotermálním ošetřováním 3. stupně a dopadu na mechanické vlastnosti UHPC betonu se zabývá následující kapitola. Z výzkumů vyplývá, že při vytvrzování za vyšších teplot (150-250 °C) dochází k značným nárůstům tlakových pevností. Bylo provedeno mnoho testů a mnoho vzorků potvrzujících toto tvrzení. Zde je uveden konkrétní případ ošetřování 2. a 3. stupně. Teplota ošetřování 2. stupně byla zvolena 90 °C po dobu 50 hodin a teplota ošetřování 3. stupně 150 °C po dobu 48 hodin. Směsi byly navrženy s drátky/bez drátků s mikroplnivem/bez mikroplniva dle zásad návrhu UHPC betonů. U všech vzorků se prokázal nárůst tlakových pevností při hydrotermálním ošetřování, ať 2. nebo 3. stupně. Referenční směs zrála 28 dní ve vodě za pokojové teploty (20 °C). Následující tabulky odkazují na výsledky výzkumu Ahmed Tafroui, Gilles Escadeillas, Soltane Lebaili, Thierry Vidal. [25] Matrice MK je bez křemičitého mikroplniva a drátků, směs MKF je s drátky, MKQ je s křemičitým mikroplnivem a MKQF s drátky i křemičitým mikroplnivem.

Tabulka 2: závislost tlakových pevností na teplotě ošetřování betonové matrice [25]

| Teplota ošetření | MK [MPa] | MKF [MPa] | MKQ [MPa] | MKQF [MPa] |
|------------------|----------|-----------|-----------|------------|
| 20 °C            | 109      | 161       | 120       | 146        |
| 90 °C            | 126      | 195       | 150       | 205        |
| 150 °C           | 140      | 212       | 167       | 230        |

Z výsledků viditelných v tabulce 2 jsou patrné nárůsty pevností se zvyšující se teplotou ošetřování. To potvrzuje výše zmíněné předpoklady o dodatečných hydratačních produktech za zvýšených teplot. U pevností v tahu za ohybu byl v některých případech zaznamenán pokles. Výsledky experimentů jsou shrnuty v následující tabulce 3.

Tabulka 3: závislost pevností v tahu za ohybu na teplotě ošetřování betonové matrice [25]

| Teplota ošetření | MK [MPa] | MKF [MPa] | MKQ [MPa] | MKQF [MPa] |
|------------------|----------|-----------|-----------|------------|
| 20 °C            | 17       | 23        | 16        | 30         |
| 90 °C            | 6        | 35        | 8         | 34         |
| 150 °C           | 14       | 42        | 11        | 38         |

Můžeme si povšimnout poklesu pevností v tahu za ohybu u matric, které nejsou vyztuženy drátky. Naopak u matric s drátky se prokazatelně pevnosti zvýšily. Autor se tímto jevem dále nezabýval.

#### 3.4.4 Závěrečné shrnutí

Metakaolín se v závislosti na mnoha studiích jeví jako ideální aktivní příměs do HPC a UHPC betonů. Přináší pozitivní vliv u pevností v tlaku a tahu za ohybu, zpracovatelnosti, reologii, nárůstu počátečních pevností, odolnosti proti chloridovým iontům, odolnosti v agresivním prostředí, snížení rozvoje mikrotrhlin při hydrotermálním ošetřování a zastavení rozvoje nežádoucího minerálu etringitu. Aktivně se podílí při rozvoji mikrostruktury pojivového systému a přispívá k tvorbě dalších hydratačních produktů ať jako pucolánová příměs reagující s hydroxidem vápenatým, nebo jako částečnou geopolymerní reakcí v kombinaci s alkalickým aktivátorem (KOH, NaOH...). Nesmíme zapomenout i na menší energetickou náročnost výroby za vzniku menších emisí CO<sub>2</sub> než u výroby portlandského cementu. Z toho důvodu mu bude věnována převážná část následující experimentální části diplomové práce.

## 4 Experimentální část diplomové práce

### 4.1 Úvod

V experimentální části této diplomové práce bylo na základě teoretických pramenů a studií připraveno celkem 102 vzorků různých typů směsí o rozměrech 20 x 20 x 100 mm, které byly otestovány na základní mechanicko-fyzikální vlastnosti jako je zpracovatelnost [cm], objemová hmotnost [ $\text{kg/m}^3$ ], pevnost v tahu za ohybu [MPa] a pevnost v tlaku [MPa]. Ošetřovací proces byl zvolen dvěma způsoby. První způsob ošetřování proběhl ve vodní lázni při pokojových teplotách (20 °C) po dobu 28 dní. Druhým způsobem bylo propaření v autoklávu za teploty 80 °C po dobu 8 hodin v běžném atmosférickém tlaku. Návrh směsí vycházel z teoretických pramenů popsanych v rešerši této diplomové práce. Zvláštní pozornost byla věnována metakaolínům poskytnutých Českými lupkovými závody a.s. v porovnání s mikrosilikou poskytnutou firmou Stachema CZ s.r.o. Celkem byly otestovány 2 typy metakaolínu a 1 typ mikrosiliky. Od každého typu aktivní přísady byly vytvořeny 4 variace v závislosti na použité koncentraci v betonové matici. Koncentrace byly zvoleny 5 %, 10 %, 20 % a 40 % z hmotnosti cementu. V následující části jsou popsány postupy výpočtů a měření, spolu s výsledky testů provedených na vzorcích.

### 4.2 Metodika návrhu, postupů, ošetřování a testování směsí

Každá složka směsi byla navržena dle doporučení po osobní konzultaci se zástupci firem dodávajících produktů a na základě doporučení a zkušeností z vybrané literatury a studií. Návrh probíhal pomocí programu Microsoft Excel, který sloužil jako řídicí generátor jednotlivých návrhů. Generátor funguje na základě chemických a fyzikálních vlastností vstupních materiálů. Výstupem je vygenerované PDF s informacemi o každém jednotlivém návrhu. Objevují se zde veličiny jako měrný povrch celé směsi, teoretická versus skutečná objemová hmotnost, molární poměry reaktivních chemických prvků, navržená křivka zrnitosti a poměry W/C, W/P+C a W/b. Informace poskytují hrubou představu o změnách chemicko-fyzikálních vlastností v závislosti na změnách koncentrací aktivních přísad.

#### 4.2.1 Výpočetní model generátoru

Každá složka a její množství byla vypočítána pomocí základní rovnice absolutních objemů, vycházející z obecné rovnice:

$$\rho_v = \frac{m}{V} \quad [kg/m^3]$$

Kde:  $\rho_v$  objemová hmotnost [kg/m<sup>3</sup>]  
 $m$  hmotnost [kg]  
 $V$  objem [m<sup>3</sup>]

Rovnice absolutních objemů vychází z předpokladu, že součet poměrů hmotnosti a objemové hmotnosti všech vstupních materiálů musí být vždy „absolutně“ roven 1, tedy objemu 1 m<sup>3</sup>. Na základě množství vstupních složek a jejich objemových hmotností se poté dopočítává konečná objemová hmotnost v dokonale neporézním prostředí nazývaná jako  $V_{m, \text{teor}}$ . Matematicky zapsaná rovnice absolutních objemů zní:

$$\frac{m_1}{V_1} + \frac{m_2}{V_2} + \frac{m_3}{V_3} \dots \dots \dots \frac{m_n}{V_n} = 1 \quad [-]$$

Kde:  $m_1, m_2, m_3$  až  $m_n$  jsou navážky vstupních materiálů [kg]  
 $V_1, V_2, V_3$  až  $V_n$  jsou objemové hmotnosti příslušných materiálů [kg/m<sup>3</sup>]

Hlavními řídicími složkami ovlivňujícími návrh každé směsi je množství cementu a v závislosti na poměru W/C množství záměsové vody. Od množství cementu se procentuálně odvíjí množství mikroplniva, množství aktivních přísad a množství stabilizátoru. Zbylé složky jako je plastifikátor, množství vláken atd... se dávkuje dle doporučení, například u plastifikátoru na bázi polykarboxylátů je to 15-20 kg/m<sup>3</sup>. Z těchto prvotních údajů je vypočítán objem, který materiál reálně vyplňuje v krychli o objemu 1 m<sup>3</sup>. Zbytek potřebný k doplnění tohoto objemu se dopočítává na plnivo. Například první část složek vyplňuje 65 % objemu, proto na plnivo zbývá 35 %. Plnivo je posléze rozřazeno podle jednotlivých frakcí (řízeno procentuálně). V závislosti na frakcích se mění křivka zrnitosti vyplývající z experimentálních zkoušek a množství jednotlivých velikostí zrn. U poměrů molárních hmotností byly na základě chemického složení vstupních materiálů dopočítány

molární hmotnosti reaktivních sloučenin. V závislosti na dávkovaném množství se měnily jednotlivé poměry.

#### 4.2.2 Postup míchání a hutnění

Každý typ směsi byl míchán srdcovou metlou na nejnižší otáčky pomocí stolního laboratorního robota v kotlíku o objemu 5 l. Nízké otáčky byly zvoleny pro co možná nejmenší napětí čerstvých směsí. Postup míchání byl dodržen pro všechny typy vzorků stejný. V první fázi byly smíchány všechny suché složky a bez přidání kapalin proběhlo míchání po dobu 10 minut na sucho. Po uplynutí suchého míchání se pozvolně přidával koncentrát obsahující vodu, superplastifikátor a stabilizační přísadu do úrovně vodního součinitele  $W/C = 0,2$ . S tímto vodním součinitelem proběhlo míchání po dobu 15 minut. Po uplynutí této doby byly směsi svým charakterem pouze zavlhlé. U směsí řízených vodním součinitelem byl přidán zbývající koncentrát obsahující plastifikační a stabilizační přísady do vodního součinitele  $W/C = 0,3$  a po dobu 5 minut proběhlo domíchávání. U směsí řízených požadovanou zpracovatelností se pozvolna přidával koncentrát až do požadovaných hodnot rozlivových zkoušek. Tento proces trval také přibližně 5 minut. Po domíchání byly směsi vylity do předem vymazaných forem o rozměrech 20 x 20 x 100 mm. Po vylití byly vzorky pouze ručně sklepany deseti mírnými ranami formy o stůl (setřesení). Vzorky byly následně po 24 hodinách odbedněny, změřeny a zváženy. Měření šířky a výšky bylo provedeno na třech místech vzorku a hodnoty byly posléze zprůměrovány.

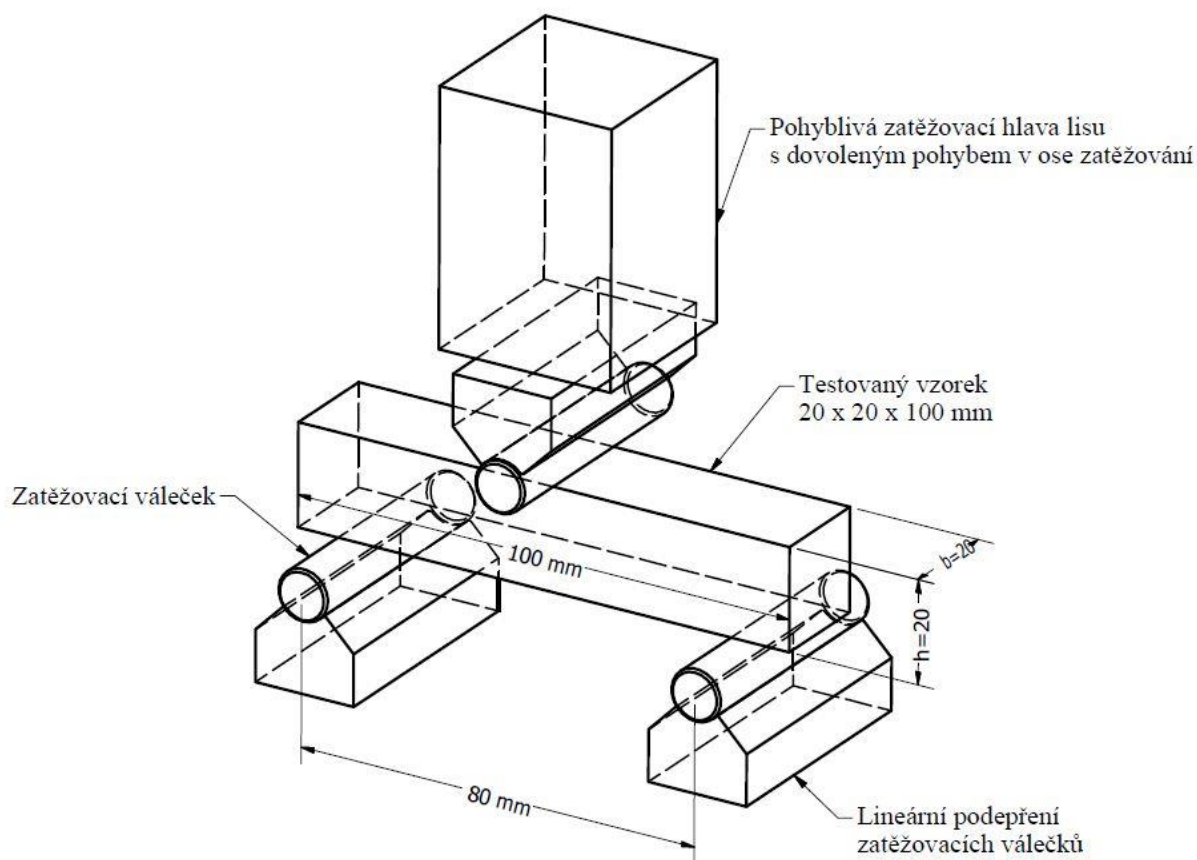
#### 4.2.3 Proces ošetřování

Vzorky byly hydrotermálně ošetřovány dvojím způsobem. Prvním typem bylo ponoření vzorků po odbednění do obyčejné vodní lázně při běžných pokojových teplotách (zhruba 20 °C), kde po dobu 28 dní zrály. Po uplynutí zmíněné doby byly destruktivně testovány na pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Druhým způsobem bylo zvoleno hydrotermální ošetřování v autoklávu za zvýšených teplot okolo 80 °C po dobu 8 hodin. Vzorky byly propařeny až po třech dnech zrání ve vodní lázni. U propařovaných vzorků byla požadována jistá počáteční pevnost, aby nedošlo ke geometrickým deformacím vzorků při zvýšení teploty, které by ovlivnily destruktivní zkoušky. Úmyslem propaření bylo vyvolat dodatečné hydraulické, pucolánové a geopolymerní procesy, které dodatečně vytvrzují pojivový systém směsí. Po uplynutí doby propaření byly vzorky ponechány v suchu, kde čekaly až do doby zkoušek.

#### 4.2.4 Proces destruktivního a nedestruktivního testování

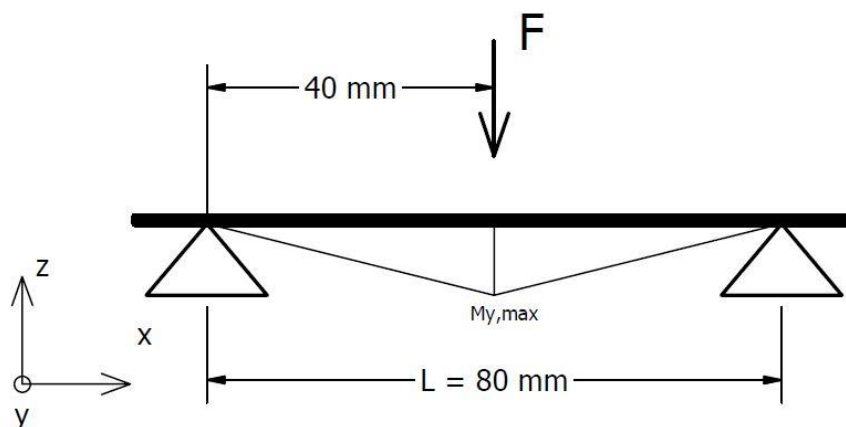
Nedestruktivní proces zkoušení v tomto případě znamenal změření a zvážení všech vzorků hned po odbednění, tedy po 24 hodinách od vylití. Měření každého rozměru proběhlo na třech místech, aby byly výsledky co nejpřesnější. Naměřená data byla posléze zprůměrována a připravena k dalším výpočtům. Změření a zvážení vzorku hned po odbednění bylo zvoleno pro výpočet skutečných objemových hmotností v rané fázi tvrdnutí. Výsledky predikují množství vytvořených pórů použitou technologií míchání a změnou viskozit směsí. Částečně také indikují hutnost celého systému a množství odpařené vody po prvním dni hydratace, kdy dochází k největšímu odparu a tvorbě mikro-pórů. Po změření byly vzorky vloženy do vodní lázně, kde se nepředpokládá další výraznější odpar a změny hmotností.

Destruktivní zkoušení bylo dvojího typu. Prvním typem bylo zkoušení vzorků pomocí tří-bodového tahu za ohybu, kde byl výsledkem pracovní diagram materiálu. Z dosažených hodnot bylo vypočteno maximální tahové napětí při spodních vláknech vzorku. Zatěžování bylo řízeno narůstající silou na zatěžovacím lisu s maximální silou 30 kN. Zatěžovací schéma je vidět na následujícím obrázku 14.



Obrázek 14: Schéma zatěžování vzorku v tahu za ohybu

Zatěžovací schéma také znázorňuje statické schéma, ze kterého bylo vypočítáno maximální tahové napětí u spodních vláken vzorku. Při testování se počítá s křehkým lomem, který má za následek náhlý kolaps vzorku při vyčerpání únosnosti. Se změnou průřezových charakteristik v průběhu zatěžování se tedy neuvažuje. Výpočet napětí vychází ze základních vzorců mechaniky. Statické schéma a postup výpočtu je možné vidět na obrázku 15.



Obrázek 15: Statické schéma zkoušky tahem za ohybu

Napětí v tahu za ohybu se tedy vypočítá dle vzorce:

$$\sigma_{tah} = \frac{M_{y,max}}{W_{stat}} \quad [MPa]$$

Kde:  $M_{y,max}$  = maximální ohybový moment při zatížení silou F [kNm]

$W_{stat}$  = statický průřezový modul [mm<sup>3</sup>]

Maximální ohybový moment ve směru Y se poté vypočítá pomocí integrace průběhu smykových sil v závislosti na místě průřezu ve směru X. Pro  $X = L/2$  platí odvozený vztah:

$$M_{y,max} = \frac{1}{4}FL \quad [kNm]$$

Kde: F = maximální síla před vyčerpáním únosnosti průřezu [kN]

L = vzdálenost podpor [m]

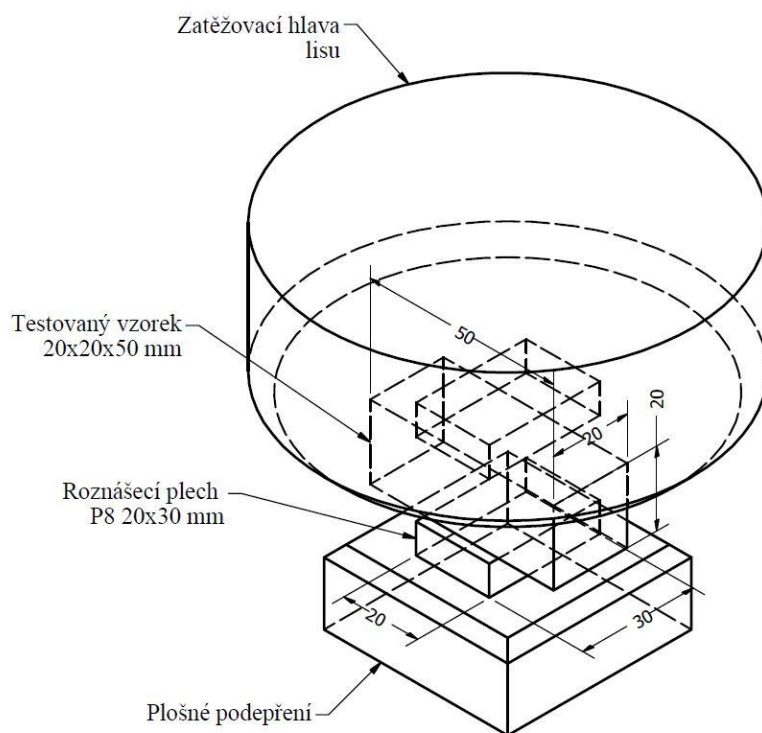
Statický průřezový modul je vlastnost průřezu odolávat účinkům zatížení. Pro výpočet průřezového modulu čtverce nebo obdélníku platí jednoduchý, odvozený vztah:

$$W_{stat} = \frac{1}{6}bh^2 \quad [m^3]$$

Kde:  $b$  a  $h$  jsou rozměry průřezu [m]

Pokud by byl průřez dokonale čtvercový, byly by oba rozměry stejné, avšak každý vzorek má mírnou geometrickou odchylku a je tedy potřeba hlídat, který rozměr je ve vzorci umocněn. Výsledky jsou v jednotlivých kapitolách zaznamenány do grafů, kde jsou graficky i slovně okomentovány.

Druhou destruktivní zkouškou bylo vyšetření tlakových pevností na zbytcích vzorků po zkoušení tahu za ohybu. Pro tlak bylo tedy 2x více vzorků k otestování. Zatěžovací lis v tomto případě dosahoval vyšších zatěžovacích sil než u předchozího typu zkoušení. Důvodem je nedostatečná síla 30 kN předchozího lisu. Zatěžovací schéma je podobné jako u předchozí zkoušky.



Obrázek 16: Schéma zatěžování vzorku v tlaku



Pro zatěžování byla použita jednoduchá aparatura, kde se vzorek zatěžuje přes dva roznášecí plechy o známých rozměrech. Je možné zanesení jisté nepřesnosti pomocí špatného narovnání plechů. V tomto případě by se lišila zatěžovací plocha a výsledky by byly zkreslené. Nicméně i s mírnou nepřesností dává zkouška poměrně přesnou představu o výsledných pevnostech. Výsledkem zatěžování v lisu je maximální síla dosažená před kolapsem vzorku. Napětí se poté vypočítá pomocí jednoduchého vzorce závislého na rozměrech zatěžované plochy. Vzorec zní:

$$\sigma_{tlak} = \frac{F_{max}}{A} [MPa]$$

Kde:  $F_{max}$  = maximální síla dosažená při vyčerpání únosnosti vzorku v tlaku [kN]  
 $A$  = zatěžovací plocha závislá na rozměru vzorku a roznášecím plechu

### 4.3 Informace o vstupních materiálech

#### 4.3.1 Cement

Hlavní složku pojivového systému tvoří bílý, rychlovazný, portlandský cement CEM I 52,5 R dovážený českou firmou Českomoravský cement a.s. z Dánských cementových závodů Aalborg Portland A/S. Cement je vhodný pro koncepci HPC a UHPC betonů z důvodu vysokých pevností (66-76 MPa po 28 dnech), nízkému obsahu alkálií a malým obsahem trikalciium aluminátu ( $C_3A$ -celit do 5 %). Počátek doby tuhnutí se pohybuje od 110 do 160 min, měrný povrch 4 000  $cm^2/g$  a objemová hmotnost 3090-3190  $kg/m^3$ . Dávkování cementu bylo u všech směsí 800  $kg/m^3$ , dle doporučení ze studií a osobní konzultaci ve firmě Stachema s.r.o. Kompletní specifikace viz katalogový list v příloze. Chemické složení je uvedeno na závěr této kapitoly v porovnání s ostatními materiály. Mineralogické složení je shrnuto v tabulce 4.

Tabulka 4: Mineralogické složení portlandského cementu

|           | $C_3S$ | $C_2S$ | $C_3A$ | $C_4AF$ |
|-----------|--------|--------|--------|---------|
| Obsah [%] | 73     | 16     | 5      | 1       |

**Připomenutí pravidel cementářské notace:**

C = CaO (oxid vápenatý)

S = SiO<sub>2</sub> (oxid křemičitý)

A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (oxid hlinitý)

F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (oxid železitý)

**Jednotlivé slínkové minerály pak jsou:**

C<sub>3</sub>S = trikalciumpilikát (3CaO · SiO<sub>2</sub>), alit – hlavní slínkový minerál

C<sub>2</sub>S = dikalciumsilikát (2CaO · SiO<sub>2</sub>), belit

C<sub>3</sub>A = trikalciumaluminát (3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), aluminátová fáze

C<sub>4</sub>AF = tetrakalciumaluminátferit (4CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ferritová fáze (Brownmillerit)

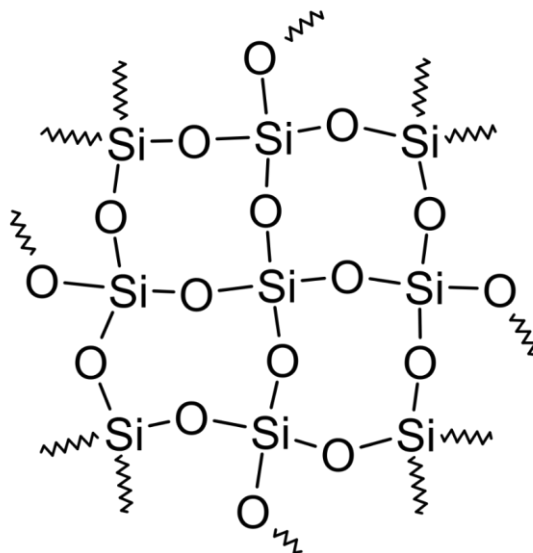
### 4.3.2 Voda a přísady

Ze studií vyplývá, že ideální vodou pro hydratační reakce se zdá být pitná voda neobsahující zvýšené, nebo naopak snížené množství iontů a minerálních látek. K redukci množství záměsové vody byl použit superplastifikátor na bázi polykarboxylát etheru. Objemová hmotnost je  $1065 \pm 20 \text{ kg/m}^3$ , obsah chloridů  $\leq 0,1 \%$  a maximální obsah alkálií 1,5 %.

Druhým produktem zlepšující vlastnosti čerstvé i zatvrdlé směsi byla stabilizační přísada na bázi syntetických kopolymerů. Přísada pozitivně ovlivňuje reologii a viskozitu směsi. Je tedy dobré ji použít v kombinaci s velmi jemnými mikročásticemi, které viskozitu směsi zvyšují. Pokud by použita nebyla, mohlo by se do čerstvé směsi vázat více vzduchu a dojít tak k tvorbě pórů už ve fázi čerstvé směsi. Stabilizační přísady mají rovněž lehce ztekucující vlastnosti a zabraňují segregaci kameniva nebo krvácení betonu. Objemová hmotnost je  $1010 \text{ kg/m}^3 \pm 10 \text{ kg/m}^3$  s maximálním obsahem alkálií 1,5 % a pH 6-9.

### 4.3.3 Mikrosilika

Mikrosilika byla poskytnuta firmou Stachema s.r.o., jedná se o cíleně vyráběný produkt pro použití jako aktivní přísada do betonu. Chemicky je to amorfni oxid křemičitý s obsahem  $\text{SiO}_2 \geq 85\%$  a s měrným povrchem  $150\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ .



Obrázek 17: Chemická struktura amorfniho oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$

### 4.3.4 Metakaolín

Hlavním tématem této práce je zkoumání účinků metakaolínů jako aktivní přísady do betonů se speciálně řízenými vlastnostmi. K ověření účinků byly poskytnuty Českými Lupkovými závody a.s. dva typy komerčně prodávaných metakaolínů. K oběma materiálům byla poskytnuta veškerá data od chemického složení, objemové hmotnosti až po mineralogii získanou hmotnostním spektrometrem. První typ metakaolínu je obchodně označován jako Mefisto L05 vyráběný výpalem surového lupku v rotační peci. Výpal proběhl při  $750\text{ }^\circ\text{C}$  a materiál byl následně namlet na průměrnou velikost zrna  $3\text{ }\mu\text{m}$ . Druhým typem je metakaolín Mefisto K05, který se vyrábí z plaveného kaolinu. Výpal proběhl opět v rotační peci při teplotě  $750\text{ }^\circ\text{C}$  a následně byl namlet na průměrnou velikost zrna  $2,74\text{ }\mu\text{m}$ . Každý typ je tedy vyráběn z jiné horniny a má rozdílnou barvu, objemovou hmotnost, chemické složení i pucolánovou aktivitu. Chování a dopad na vlastnosti betonové matrice má i jemnost mletí obou materiálů. Přesnou velikost a zastoupení částic ukazuje následující tabulka 5, která byla poskytnuta na základě experimentálního měření přímo v Českých Lupkových závodech. Velikosti byly získány pomocí laserové metody.

Vliv aktivních přísad na vybrané vlastnosti cementových kompozitů vytvrzovaných za různých hydrotermálních podmínek

Tabulka 5: Experimentálně získané velikosti částic vybraných metakaolínů

| Název materiálu | x50 [ $\mu\text{m}$ ] | x90 [ $\mu\text{m}$ ] | Ztráta žíháním [%] |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| Mefisto L05     | 3,00                  | 15,11                 | 2,15               |
| Mefisto K05     | 2,74                  | 8,02                  | 0,76               |

Velikosti x50 a x90 charakterizují procentuální zastoupení částic v materiálu. Ostatní charakteristiky jsou shrnuty v následující tabulce 6, kde jsou zbylé údaje potřebné pro výpočet v generátoru.

Tabulka 6: Chemicko-fyzikální vlastnosti vybraných metakaolínů

| Název materiálu                              | Mefisto L05 | Mefisto K05 |
|--|-------------|-------------|
| Měrný povrch [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]      | 126 900     | 102 000     |
| Pucolánová aktivita [ $^{\circ}\text{C}$ ]   | 4,3         | 4,5         |
| Objemová hmotnost [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] | 2475        | 1900        |
| Tvrdość [-]                                  | 1           | 1           |

Z předešlých tabulek můžeme vidět porovnání vlastností obou použitých materiálů. Je zřejmé, že jemněji mletý metakaolín K05 vykazuje vyšší pucolánovou aktivitu. Na druhou stranu i když má Mefisto L05 hrubší mletí vykazuje vyšší měrný povrch v 1 g materiálu. Následkem může být jiné zastoupení jemných částic v metakaolínu L05. Mineralogické složení bylo experimentálně naměřeno pomocí rentgenového difraktometru Panalytical 3040 s měděnou lampou ve srovnání se standardem SJDM. Složení je patrné z nadcházející tabulky.

Tabulka 7: Experimentálně získané mineralogické složení vybraných metakaolínů

| Název materiálu | Mefisto L05 | Mefisto K05 |
|-----------------|-------------|-------------|
| Mullit [%]      | 3,1         | 3,1         |
| Křemen [%]      | 7,1         | 2,5         |
| Cristobalit [%] | 0,4         | 0,2         |
| Anatas [%]      | 0,8         | 0,2         |
| Kaolinit [%]    | 1           | 0           |

Hlavní chemické složení v porovnání s ostatními materiály je shrnuto na konci této kapitoly. Ostatní chemické složení je shrnuto v následující tabulce 8.

Tabulka 8: Ostatní chemická složení vybraných metakaolínů

| Název materiálu                                    | Mefito L05 | Mefisto K05 |
|--|------------|-------------|
| Na <sub>2</sub> O (oxid sodný) [%]                 | 0,088      | 0,109       |
| ZnO (oxid zinečnatý) [%]                           | 0,013      | 0,01        |
| NiO (oxid zinečnatý) [%]                           | 0,013      | 0,005       |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (oxid chromitý) [%] | 0,034      | 0,013       |
| SO <sub>3</sub> (oxid sírový) [%]                  | 0,019      | 0,01        |

Porovnání chemického složení vstupních materiálů podílejících se na hydratačních, pucolánových a geopolymerních procesech v pojivovém systému navržených matric.

Tabulka 9: chemické složení vstupních reaktivních materiálů

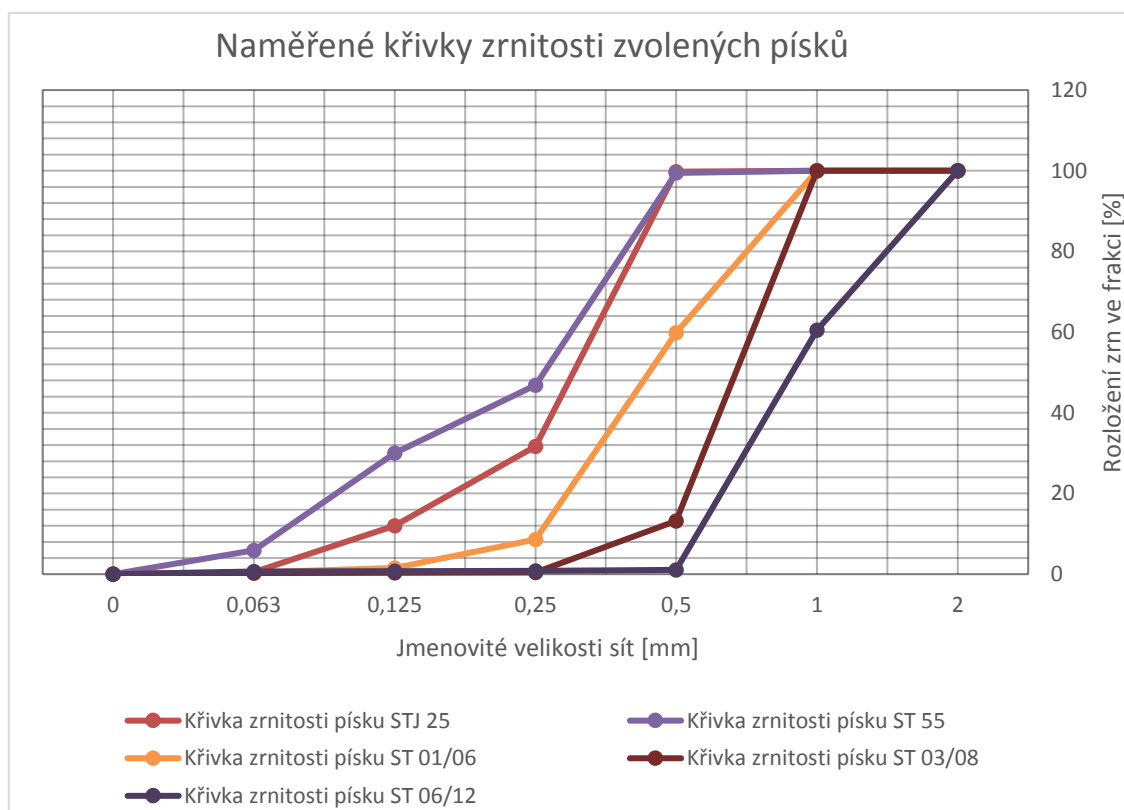
| Sloučenina                         | Cem I 52,5 R | Mikrosilika | Mefisto K05 | Mefisto L05 |
|------------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| CaO [%]                            | 66,00        | -           | 0,15        | 0,17        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%] | 4,00         | -           | 40,07       | 40,60       |
| SiO <sub>2</sub> [%]               | 21,00        | 85,00       | 54,12       | 54,70       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%] | 0,30         | -           | 0,91        | 0,97        |
| K <sub>2</sub> O [%]               | -            | -           | 2,88        | 0,89        |
| TiO <sub>2</sub> [%]               | -            | -           | 0,92        | 1,75        |
| MgO [%]                            | -            | -           | 0,43        | 0,34        |

#### 4.3.5 Křemičité mikroplnivo

Jako mikroplnivo byla zvolena mikromletá křemenná moučka dodávaná českým výrobcem Sklopísek Střeleč a.s. pod obchodním názvem ST 6. Moučka se mimo jiné používá jako plnivo do plastů, pryskyřic, keramických smaltů, glazur, lepidel, ve sklářském a slévárenském průmyslu a také jako prekurzor výroby skleněných vláken. Jedná se o velmi jemně mletou moučku s průměrnou velikostí zrna 16  $\mu\text{m}$ , hustotou 2650  $\text{kg/m}^3$  a měrným povrchem 4 379  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Pomocí laserové metody, kde jsou zaznamenány velikosti i tvary zrn, vychází křivka zrnitosti dodávaná výrobcem. Z chemického hlediska se jedná o téměř čistý, inertní, křemičitý prach ( $\text{SiO}_2 \geq 99,6 \%$ ). Použité množství bylo 10 % z hmotnosti cementu dle doporučení z nastudované literatury.

#### 4.4 Experimentální vyšetření křivky zrnitosti

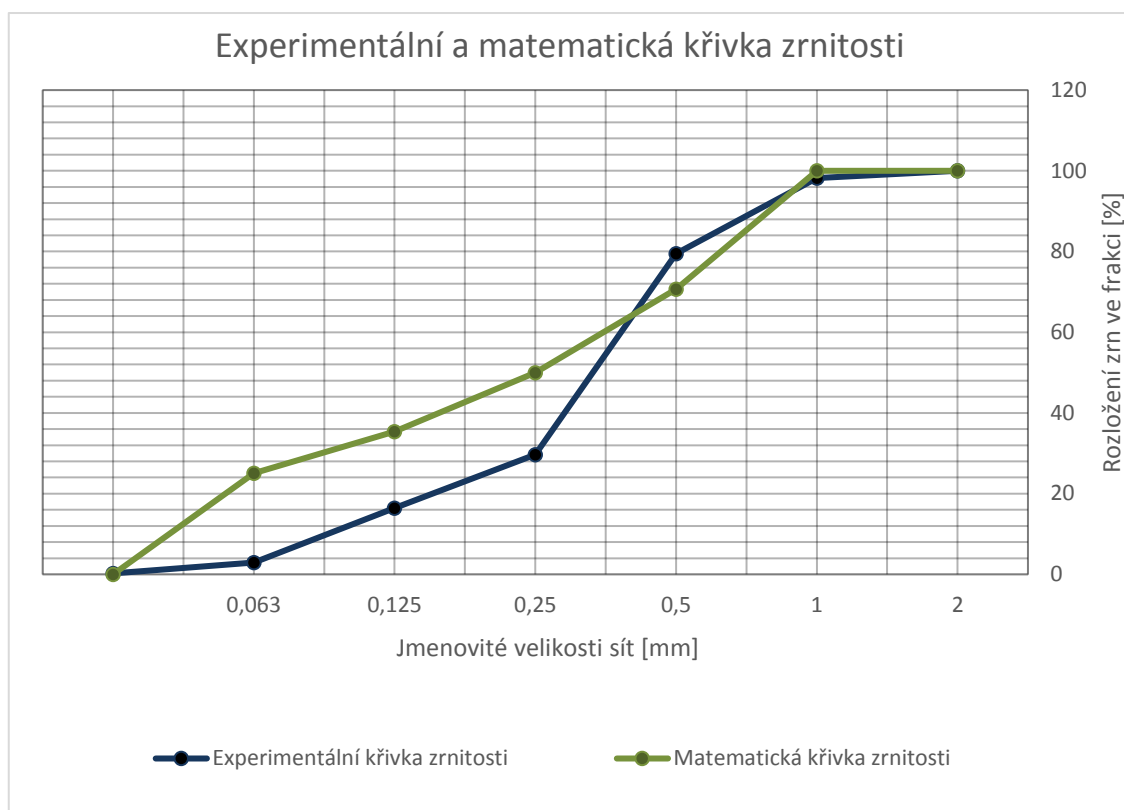
Pro dodržení celkového konceptu HPC a UHPC betonu bylo nutné vyšetřit celkovou křivku zrnitosti, která byla poskládána z několika přesně tříděných frakcí kameniva. Jako dodavatel byla zvolena firma Sklopísek Střeleč a.s., která dodává jedny z nejkvalitnějších křemičitých písků v České Republice. Písky jsou přesně tříděné úzké frakce zbavené všech hlinitých i odpadních částic (propírané písky) a dodávané v pytlích. Bohužel dodavatel poskytuje ke svým výrobkům pouze křivky zrnitosti vyšetřené nestandardními sítmi, které neodpovídají matematickému modelu dokonale vyplněného prostoru (neexistuje pravidelná posloupnost sít), proto bylo nutné vyšetřit jednotlivé křivky zrnitosti experimentálně. Z naměřených dat byla sestavena celková křivka zrnitosti, která se co nejvíce podobala ideálnímu matematickému modelu. Velikosti sít odpovídaly rozsahu použitých typů písků, tedy 0,063; 0,125; 0,25; 0,5; 1 a 2 mm. Použité písky jsou pod obchodním názvem STJ 25, ST 55, ST 01/06, ST 03/08 a STF 06/12. Číselné označení znamená rozsah velikosti zrn v mm, nebo  $\mu\text{m}$  a dodatky J a F znamenají lehce rozdílné chemické složení oproti klasickým pískům. To je zaznamenáno především pro použití ve sklářství nebo slévárenství, kde se hlídá i množství oxidu železitého ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nebo oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ). Křivky zrnitosti a chemické složení dodávané výrobcem jsou přiloženy jako příloha na konci této práce. Experimentální data byla naměřena klasickou prosévací zkouškou, kde se měří zbytky na jednotlivých sítích. Výsledky jsou shrnuty v následujících grafech, které znázorňují dopočtené křivky zrnitosti.



Graf 1: Naměřené křivky zrnitosti zvolených písků

Z grafu 1 je patrné zastoupení jednotlivých velikostí zrn. Bohužel použitá standartní síta mají mezi jednotlivými velikostmi velké rozdíly, a proto jsou některé křivky tvořeny jen dvěma platnými číslicemi. Ke zpřesnění výsledků by bylo zapotřebí experimentálně vyšetřit křivky zrnitosti na nestandardních sítích, které by lépe pokryly rozdíly mezi jednotlivými velikostmi zrn. Ke zpřesnění by také bylo možné použít jinou metodu jako je laserová metoda.

Z naměřených dat byl vyroben generátor, který řídil tvar celkové křivky zrnitosti pomocí kombinace jednotlivých komerčně dodávaných frakcí písku. Optimalizace probíhala pomocí ladění podobnosti křivky s matematickým modelem, který je popsán v rešerši této práce. Následující graf 2 porovnává experimentálně vygenerovanou křivku spolu s matematickým modelem.



Graf 2: Porovnání experimentální a matematické křivky zrnitosti

Matematický model by měl ideálně kopírovat semilogaritmickou křivku. Zlom u velikosti síta 0,063 u matematické křivky je způsoben ukončením posloupnosti pomocí 0 (nedochází dále k dělení síta  $0,063/2$ ). Z matematického hlediska se jedná o limitu blížíící se k 0, kde se vždy dělí aktuální síto dvěma. Druhý zlom (u velikosti síta 1) je způsoben tvarem vzorce kde se dělí velikost síta a největší použité síto. U prvního síta je tedy poměr vždy roven 1, a proto je v grafu zlom. U experimentální křivky je úmyslně podhodnocena oblast v rozsahu od 0,063 mm do 0,25 mm. Tato oblast by měla být pokryta pomocí částic mikroplniva, cementem a přidanou aktivní přísad. Procentuální rozložení písků u každé směsi tedy bylo 21 % STJ 25, 45 % ST 55, 21 % ST 01/06, 8,5 % ST 03/08 a 4,5 % ST 06/12. Tento poměr byl dodržen ve všech navržených směsích. V následujících kapitolách bude křivka zrnitosti popsána pouze měnicím se hmotnostním zastoupením jednotlivých frakcí.



## 4.5 Ověření vlivu množství mikročástic na zpracovatelnost čerstvé směsi

V této kapitole bude věnována pozornost především změně zpracovatelnosti spolu s měnící se koncentrací přidaných aktivních přísad. V závěru bude také okomentována viskozita jednotlivých typů navržených směsí z pohledu makrostruktury. Zpracovatelnost všech směsí byla testována na prvním typu metakaolínu K05, jehož vlastnosti jsou popsány v předešlých kapitolách. Množství záměsové vody bylo řízeno pomocí klasického vodního součinitele (W/C), který byl zvolen jako 0,3. Množství superplastifikátoru a stabilizačních přísad bylo zvoleno z doporučení od specialisty na distribuované materiály. Následující tabulka 10 popisuje návrh jednotlivých směsí.

Tabulka 10: Hmotnostní zastoupení jednotlivých materiálů

| Složka                                  | REF | K-05 | K-10 | K-20 | K-40 |
|---|-----|------|------|------|------|
| CEM I-52,5R [kg/m <sup>3</sup> ]        | 800 | 800  | 800  | 800  | 800  |
| Mefisto K05 [% z cementu]               | 0   | 5    | 10   | 20   | 40   |
| Mefisto K05 [kg/m <sup>3</sup> ]        | 0   | 40   | 80   | 160  | 320  |
| ST6 [kg/m <sup>3</sup> ]                | 160 | 160  | 160  | 160  | 160  |
| STJ 25 [kg/m <sup>3</sup> ]             | 235 | 223  | 211  | 188  | 141  |
| ST 55 [kg/m <sup>3</sup> ]              | 504 | 479  | 453  | 403  | 303  |
| ST 01/06 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 235 | 223  | 211  | 188  | 141  |
| ST 03/08 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 95  | 90   | 85   | 76   | 57   |
| ST 06/12 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 50  | 47   | 45   | 40   | 30   |
| W/C [-]                                 | 0,3 | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,34 |
| Voda [kg/m <sup>3</sup> ]               | 240 | 240  | 240  | 240  | 272  |
| Superplastifikátor [kg/m <sup>3</sup> ] | 20  | 20   | 20   | 20   | 20   |
| Stabilizátor [kg/m <sup>3</sup> ]       | 5   | 5    | 5    | 5    | 5    |

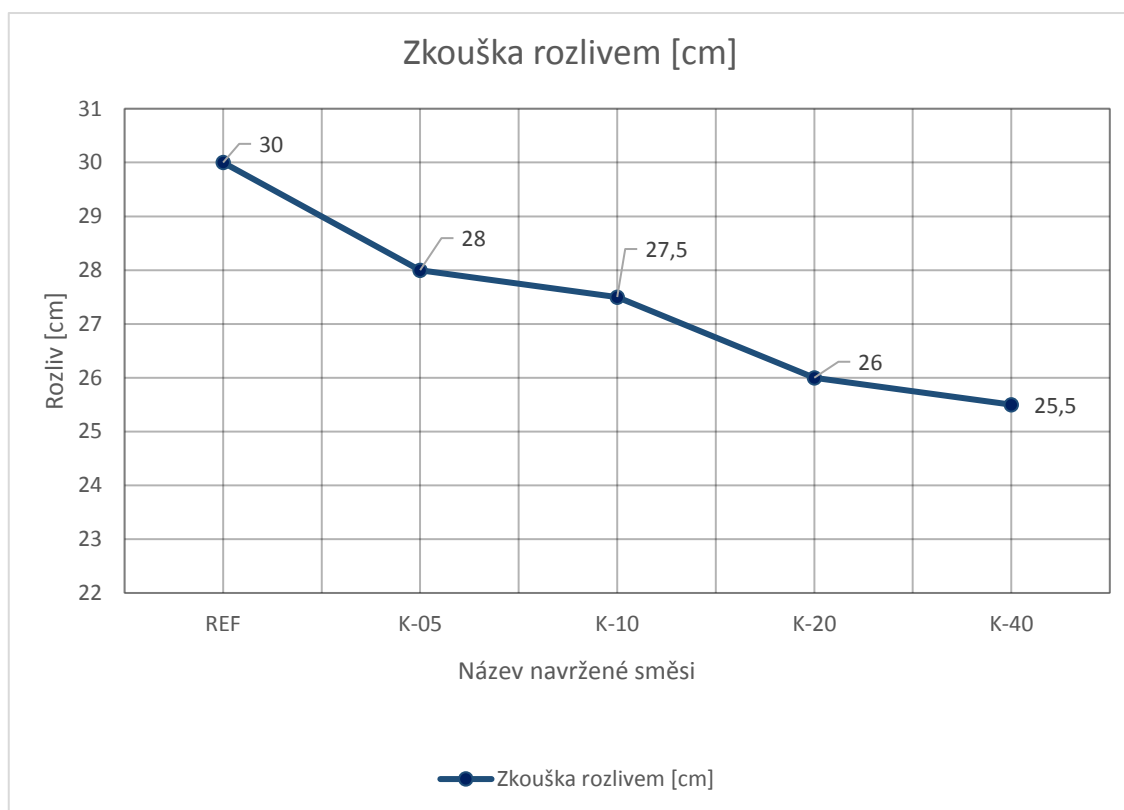
V tabulce si můžeme povšimnout změny vodního součinitele u použití koncentrace 40 % metakaolínu z hmotnosti cementu. Příčinou je obrovské zvýšení měrného povrchu systému [cm<sup>2</sup>/g] a obrovský dopad na vodonáročnost směsi. Z toho důvodu byl v tomto případě vodní součinitel upraven na hodnotu, která odpovídala zpracovatelnosti předešlé směsi, tedy K-20. Tabulka 11 poukazuje na změnu chemicko-fyzikálních vlastností navržených směsí. Údaje jsou získány výpočtem z generátoru i z experimentálního měření.

Tabulka 11: Porovnání chemicko-fyzikálních vlastností

| Vlastnost  | REF  | K-05 | K-10 | K-20 | K-40  |
|--|------|------|------|------|-------|
| $V_{\text{teoretická}} [\text{kg/m}^3]$                | 2340 | 2325 | 2309 | 2277 | 2214  |
| $V_{\text{skutečná}} [\text{kg/m}^3]$                  | 2282 | 2289 | 2292 | 2253 | 2165  |
| Objem pórů [%]   | 2,48 | 1,53 | 0,73 | 1,07 | 2,21  |
| Měrný povrch [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]                | 2250 | 4017 | 5809 | 9467 | 17097 |
| Poměr reaktivního $\text{CaO}/\text{SiO}_2$            | 3,37 | 2,96 | 2,63 | 2,16 | 1,59  |
| Poměr reaktivního $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ | 0,11 | 0,15 | 0,17 | 0,21 | 0,26  |
| Součinitel W/P+C                                       | 0,25 | 0,24 | 0,23 | 0,21 | 0,19  |
| Součinitel W/b   | 0,30 | 0,29 | 0,27 | 0,25 | 0,21  |

Z tabulky je zřejmá změna teoretických objemových hmotností, kde křemičité písky ( $2650 \text{ kg/m}^3$ ) nahrazujeme lehčím materiálem, metakolínem ( $1900 \text{ kg/m}^3$ ). Můžeme si také povšimnout snížení porozity přidáním aktivní přísady pro 10% koncentraci nebo razantního nárůstu měrných povrchů. Dopad je zřejmý i na chemickém složení a chemických poměrech reaktivních složek. S přidáním metakaolínu se zvyšuje koncentrace oxidu hlinitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ) což je v tabulce také vidět.

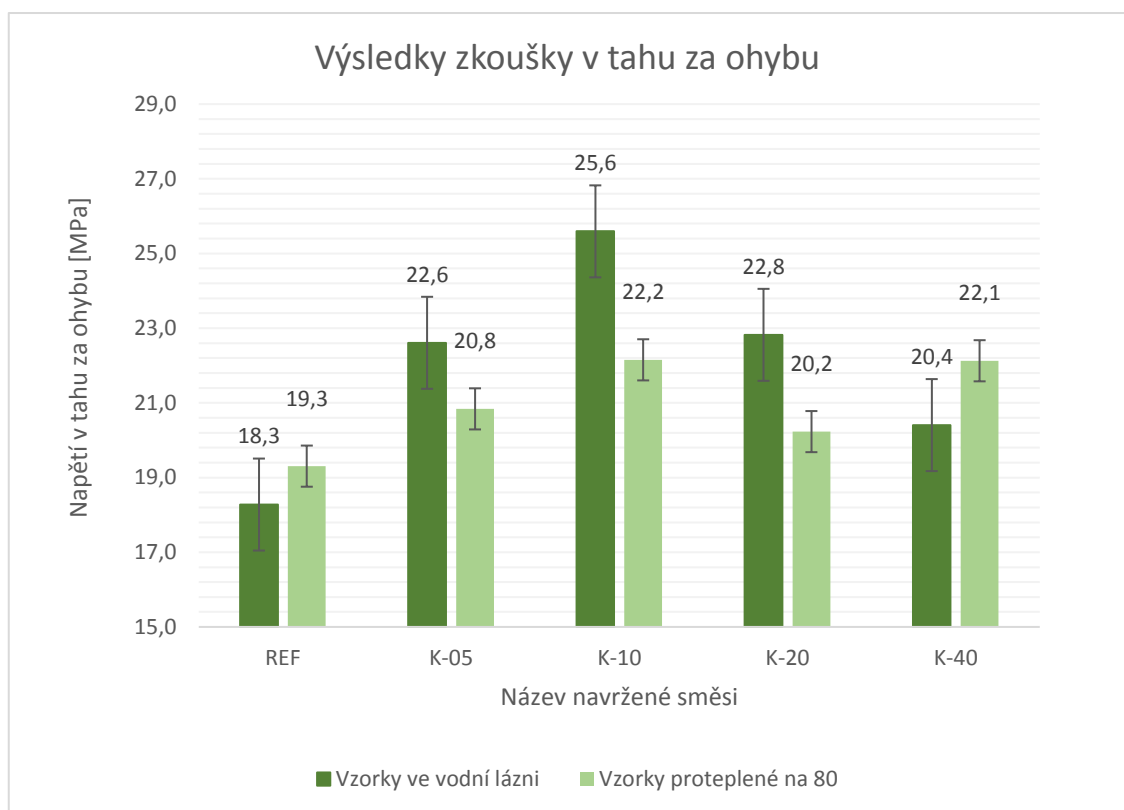
Ovlivnění zpracovatelnosti se zvyšujícím se měrným povrchem systému je shrnuto v následujícím grafu 3, který zaznamenává zpracovatelnost pomocí zkoušek na rozlivy dle normy pro malty. Z grafu můžeme vyčíst potvrzení předpokladu, který říká, že se zvyšujícím se měrným povrchem [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ] zvyšuje viskozita a klesá zpracovatelnost čerstvé směsi [cm].



Graf 3: Změna zpracovatelnosti při zvýšení měrného povrchu

Je nutné připomenout, že rozliv při koncentraci 40 % metakaolínu je s jiným vodním součinitelem, který byl dodatečně doladěný pro podobný rozliv jako u předchozí směsi (koncentrace 20 %). S původním vodním součinitelem  $W/C = 0,3$  byla směs s nejvyšší koncentrací metakaolínu svým charakterem pouze zavlhlá a nejevila žádné nivelační schopnosti.

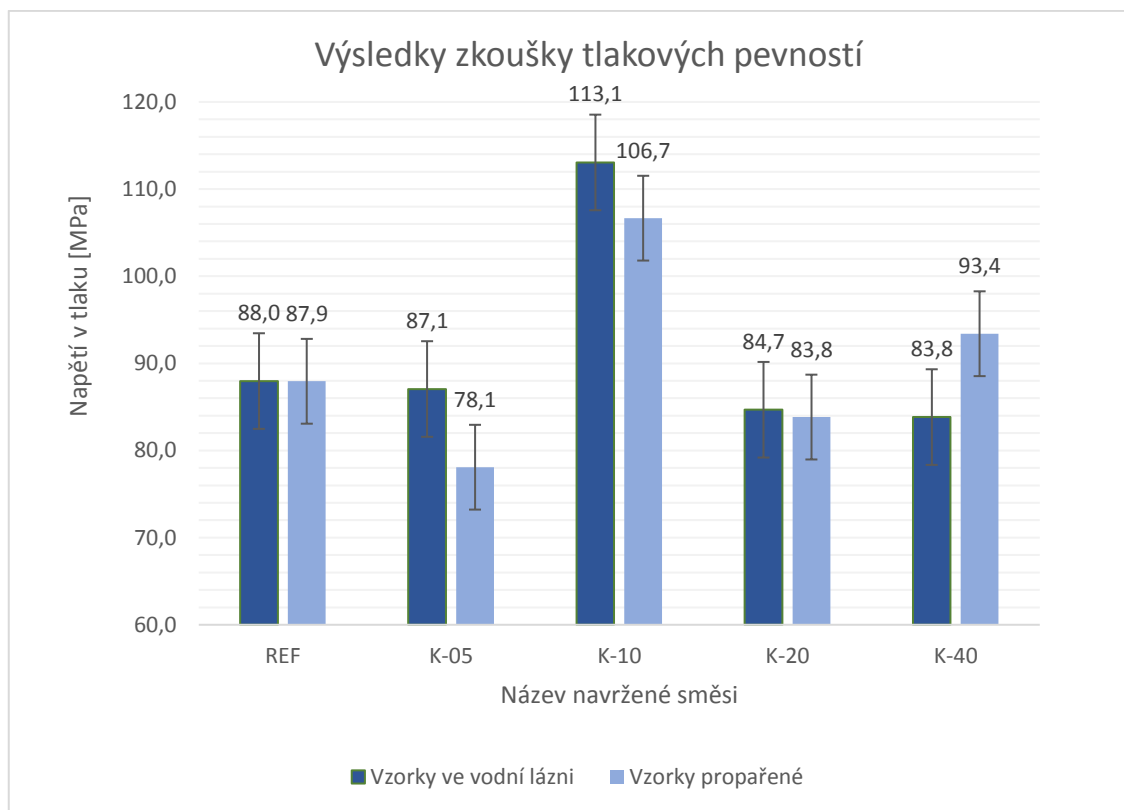
Výsledky destruktivních zkoušek ukázaly pozitivní dopad na mechanicko-fyzikální vlastnosti vybraných vzorků. V první části jsou názorně porovnány výsledky zkoušek v tahu za ohybu s jednotlivými koncentracemi metakaolínů. Je zde také vidět dopad hydrotermálního ošetření na konečné pevnosti. V levém sloupci jsou pevnosti po ošetření ve vodní lázni, kde zrály 28 dní. V pravém sloupci jsou uvedeny pevnosti vzorků ošetřených pomocí proteplení na 80 °C po dobu 8 hodin. Všechny vzorky jsou vyrobeny vždy z jedné záměsi, aby nedošlo k nepřesnostem vlivem různých okolních vlivů. Pokud by byly vzorky vyrobeny v jiný den, za jiné teploty nebo relativní vlhkosti, mohlo by dojít k nepřesnosti samotným mícháním.



Graf 4: Vliv koncentrace metakaolínu a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tahu za ohybu

Z grafu 4 je patrný nárůst pevností u všech použitých koncentrací metakaolínu. Směs s použitím koncentrace 40 % z hmotnosti cementu vykazuje nárůst při použití propaření na 80 °C. U ostatních použitých koncentrací byly pevnosti o trochu nižší, než při zrání 28 dní ve vodní lázni. U referenčního vzorku je nepatrný nárůst pevností s použitím propaření. Ideální koncentrací metakaolínu se zdá být použití 10 % z hmotnosti cementu. Nárůst pevností je zde značný a dosahuje navýšení až 40 % oproti referenčnímu vzorku. Při použití koncentrace 5 % a 20 % dosahují vzorky přibližně stejných pevností. Oproti referenčním hodnotám se navýšení pohybuje okolo 23,5 %. Opět je nutné připomenout, že vzorky se 40% koncentrací měly vyšší vodní součinitel a výsledky mohou být zkresleny použitím různého množství záměsové vody.

U testování tlakových pevností dosahují vzorky odlišného chování než při testování tahu za ohybu. Níže uvedený graf 5 reprezentuje průměrné hodnoty tlakových pevností jednotlivých testovaných vzorků.



Graf 5: Vliv koncentrace metakaolínu a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tlaku

Z výsledků je zřejmé, že při použití metakaolínu Mefisto K05 s vodním součinitelem  $W/C=0,3$  dosahují vzorky nižších, nebo obdobných pevností v tlaku jako referenční vzorek. Jediný případ, kde se ukázalo přidání metakaolínu efektivní je při koncentraci 10 %. Stejně jako v předešlém případě u zkoušek pevnosti v tahu za ohybu i zde se 10 % jeví jako ideální koncentrace a má značně pozitivní dopad na konečné pevnosti v tlaku i tahu za ohybu. Nárůst činí až 28,5 % oproti referenčním vzorkům. Propaření vzorků na teplotu 80 °C nemělo zásadnější vliv na tlakové pevnosti, spíše došlo k urychlení hydratace a nedokonalou krystalizací k mírným poklesům tlakových pevností. Avšak u koncentrace 40 % se propařením zvýšily pevnosti o 11,5 %. Při takto vysoké koncentraci se jeví propaření vzorků efektivní a dochází k dodatečným nárůstům pevnosti v tlaku i tahu za ohybu. Předpokladem je dodatečná tvorba pojivových produktů vzniklých hydratací, pucolánovou aktivitou a nejspíš i v jisté míře geopolymerními reakcemi.

#### 4.5.1 Závěr

Použitím metakaolínu Mefisto K05 v různých koncentracích při zachování stejného vodního součinitele ( $W/C=0,3$ ) dokazuje ovlivnění samotného chování směsi závislé na měnící se viskozitě. Při odlévání vzorků do forem docházelo ke značné změně zpracovatelnosti, kde vzorky s nejvyšší koncentrací připomínaly spíše nevázkou kapalinu podobnou rtuti. V této závislosti je jasné, že při používání moderních koncepcí betonů s řízenými vlastnostmi se nelze řídit klasickým vodním součinitelem, ale je třeba vzít v úvahu širší spektrum ovlivňující reologii a zpracovatelnost směsi. Z tohoto důvodu se v následující kapitole nebude množství záměsové vody řídit vodním součinitelem  $W/C$ , ale bude se zde provádět opakovaný test rozlivů až k dosažení požadované hodnoty zpracovatelnosti [cm].

Množství mikrojemných částic použitých v koncepci směsi také ovlivňuje celkové smrštění vyztužených vzorků, které je nežádoucím jevem ovlivňující použití. Při použití u rozsáhlejšího stavebního prvku může docházet ke zvýšené nutnosti řešení dilatačních celků, kde obvykle dochází k problematickým detailům a nárůstům celkové ceny stavby.

Testy prokázaly pozitivní dopad přidáním metakaolínu především u pevností v tahu za ohybu, kde bylo dosaženo navýšení u všech testovaných koncentrací. Příčinou může být kompaktnější mikro a nano-struktura pojivového systému spolu s dodatečným vytvrzením pomocí pucolánových a geopolymerních reakcí. Systém uspořádání plniva u pevností v tahu za ohybu výrazněji nezasahuje do konečných pevností, avšak u pevností tlakových může docházet se zvyšující se viskozitou k horší přilnavosti pojivového a plnicího systému, kde může docházet k nedokonalé soudržnosti na mezifázovém rozhraní pojiva a plniva. Poměrně vysoký podíl pojiva může mít také negativní dopad na výsledné tlakové pevnosti. Důvodem je porušení systému pojiva a nikoli drcení použitého plniva, což je žádoucí efekt. Snížením podílu pojiva a plniva by teoreticky došlo ke zvýšení pevností tlakových, ale ke snížení pevností v tahu za ohybu. Jedná se tedy o kompromis mezi požadovanými konečnými vlastnostmi navržených směsí a konkrétním účelem použití.

Hydrotermální ošetření se jeví jako efektivní pouze se zvyšující se koncentrací metakaolínu. Dochází zde k navýšení pevností oproti referenčním vzorkům starých 28 dní. Aby bylo dosaženo zvýšení pevností pomocí alkalicko-křemičitých reakcí, je nutné použít koncentraci vyšší než 40 % z hmotnosti cementu. Oproti tomu některé takto ošetřené vzorky vykazují po čtyřech dnech stejné vlastnosti, jako po zrání 28 dní ve vodní lázni.

## 4.6 Experimentální porovnání vybraných aktivních přísad

Tato kapitola se bude v první části zabývat různými komerčně dostupnými typy aktivních přísad používaných při návrhu betonových matic se speciálně řízenými vlastnostmi. Množství použité záměsové vody se bude řídit konečnou zpracovatelností, čímž se eliminuje vliv měnících se měrných povrchů. Požadovaná zpracovatelnost každé směsi byla zvolena v rozsahu 22–24 cm. Zřetel bude také brán na měnící se chemické složení a dopad na konečné mechanicko-fyzikální vlastnosti. Odkoušenými typy aktivních přísad bude mikrosilika Stachesil S, metakaolín Mefisto K05 a metakaolín Mefisto L05. Od všech typů budou porovnány vzorky s různými koncentracemi z hmotnosti cementu (5, 10, 20 a 40 %). Ošetřování bylo zvoleno opět stejnými dvěma způsoby jako v předešlé kapitole

### 4.6.1 Použití mikrosiliky Stachesil S jako aktivní přísady

Hmotnostní zastoupení materiálů v připravených vzorcích je patrné z následující tabulky 12 popisující všechny použité složky.

Tabulka 12: Hmotnostní zastoupení jednotlivých materiálů

| Složka                                  | S-05 | S-10 | S-20 | S-40 |
|---|------|------|------|------|
| CEM I-52,5R [kg/m <sup>3</sup> ]        | 800  | 800  | 800  | 800  |
| Stachesil S [% z cementu]               | 5    | 10   | 20   | 40   |
| Stachesil S [kg/m <sup>3</sup> ]        | 40   | 80   | 160  | 320  |
| ST6 [kg/m <sup>3</sup> ]                | 160  | 160  | 160  | 160  |
| STJ 25 [kg/m <sup>3</sup> ]             | 223  | 214  | 191  | 151  |
| ST 55 [kg/m <sup>3</sup> ]              | 479  | 458  | 409  | 324  |
| ST 01/06 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 223  | 214  | 191  | 151  |
| ST 03/08 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 90   | 87   | 77   | 61   |
| ST 06/12 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 48   | 46   | 41   | 32   |
| W/C [-]                                 | 0,29 | 0,29 | 0,3  | 0,3  |
| Voda [kg/m <sup>3</sup> ]               | 234  | 234  | 239  | 241  |
| Superplastifikátor [kg/m <sup>3</sup> ] | 30,9 | 30,9 | 31,7 | 32   |
| Stabilizátor [kg/m <sup>3</sup> ]       | 7,7  | 7,7  | 7,9  | 8    |

Ostatní chemicko-fyzikální vlastnosti opět vycházejí z výpočtů v generátoru a jsou popsány v tabulce 13.

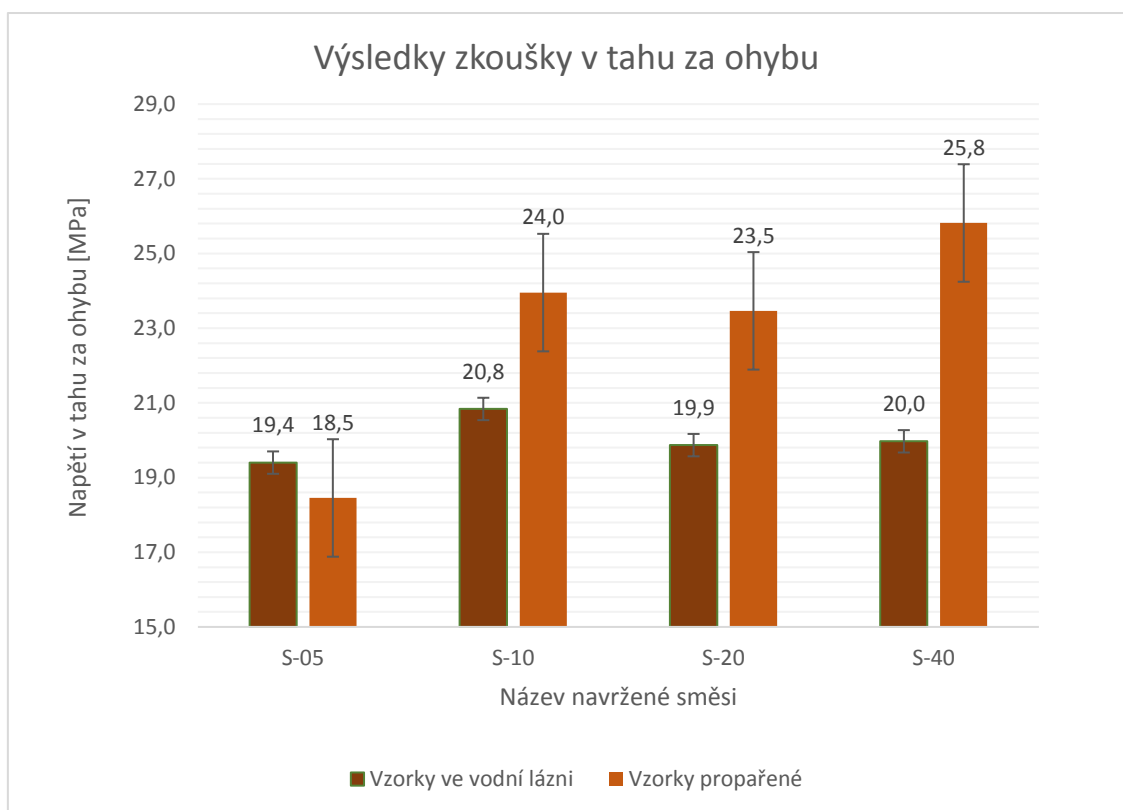
Tabulka 13: Porovnání chemicko-fyzikálních vlastností

| Vlastnost  | S-05 | S-10 | S-20  | S-40  |
|--|------|------|-------|-------|
| $V_{\text{teoretická}} [\text{kg/m}^3]$                | 2329 | 2323 | 2300  | 2272  |
| $V_{\text{skutečná}} [\text{kg/m}^3]$                  | 2221 | 2207 | 2168  | 2118  |
| Objem pórů [%]   | 4,6  | 5,0  | 5,7   | 6,8   |
| Měrný povrch [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]                | 4835 | 7428 | 12714 | 23418 |
| Poměr reaktivního $\text{CaO}/\text{SiO}_2$            | 2,80 | 2,40 | 1,86  | 1,29  |
| Poměr reaktivního $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ | 0,09 | 0,08 | 0,06  | 0,04  |
| Součinitel W/P+C                                       | 0,23 | 0,23 | 0,21  | 0,19  |
| Součinitel W/b   | 0,28 | 0,27 | 0,25  | 0,22  |

Z tabulky je zřejmé, že vzorky s mikrosilikou mají větší měrný povrch než vzorky s metakaolínem popsané v předešlé kapitole. Od tohoto faktu se odráží i skutečnost potřeby záměsové vody, kde je vodní součinitel W/C velmi přiblížený číslu 0,3 jako v předešlém případě, ale s horší zpracovatelností. Můžeme si také povšimnout nižších hodnot chemických součinitelů. Následkem toho se nepředpokládá tvorba dodatečných alumosilikátových produktů jako v předešlém případě. Změna zpracovatelnosti se odráží i na porézním systému, který je rozsáhlejší než u metakaolínu. S rostoucí koncentrací mikrosiliky se i nepatrně zvyšuje množství pórů. Všechna uvedená fakta se odrážejí na výsledcích testů a mechanických vlastnostech vzorků.

Výsledky experimentálního zkoušení tlakových pevností a pevností v tahu za ohybu jsou patrné z nadcházejících grafů, které opět reprezentují způsoby ošetření a jejich dopad na mechanické vlastnosti. Z grafu obsahující výsledky zkoušek v tahu za ohybu je zřejmé, že při použití ošetřování ve vodní lázni se pevnosti s různými koncentracemi příliš neliší. Všechny hodnoty se pohybují v rozsahu od 19,4 MPa do 20,8 MPa. Avšak podíváme-li se na sloupce zastupující výsledky zkoušek vzorků propařených, můžeme si povšimnout zřetelného progresu pevností s narůstající koncentrací mikrosiliky. Nejlepších výsledků pak dosahují vzorky se 40% koncentrací mikrosiliky, kde rozdíl mezi oběma typy ošetřování činí 29 %. Můžeme tedy vidět, že při snižování chemického poměru  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  blížícího se k 1, dochází k nárůstu efektivity hydrotermálního ošetřování za teploty 80 °C.

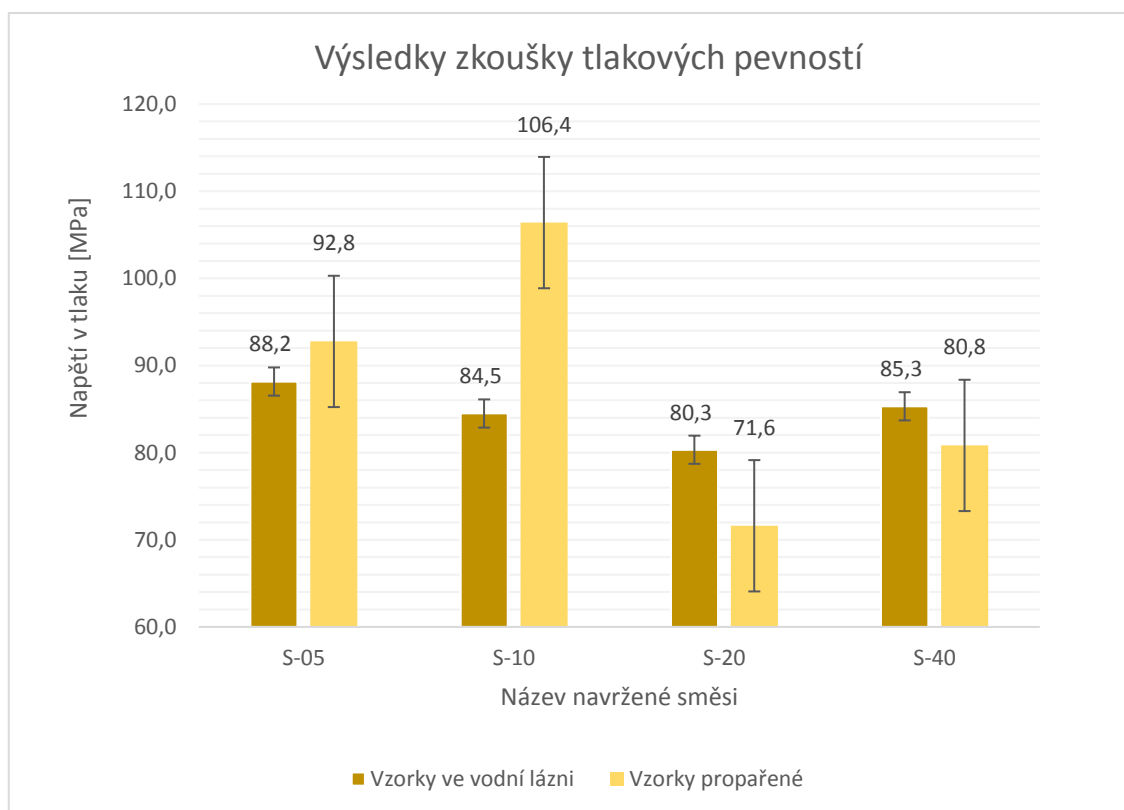




Graf 6: Vliv koncentrace mikrosiliky a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tahu za ohybu

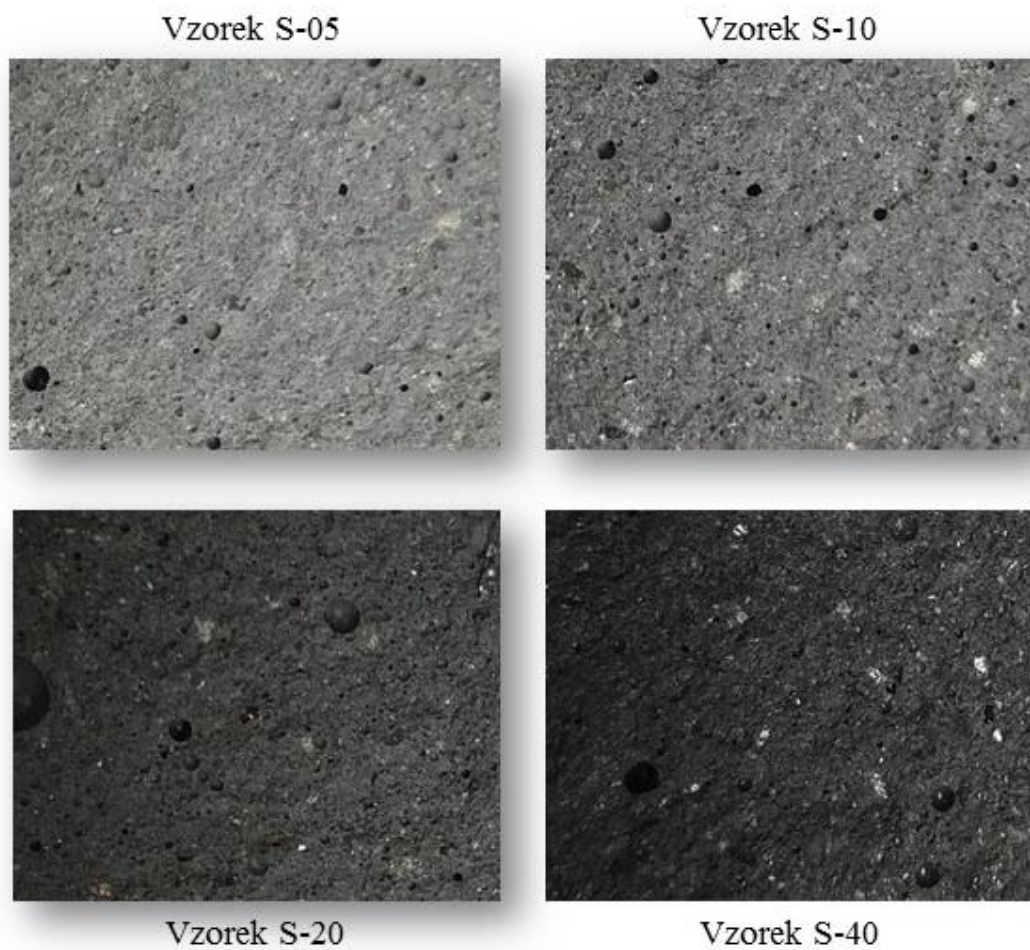
Výsledky pevností v tlaku mají opět výrazně odlišný charakter, patrný z grafu 6. Hydrotermální ošetření se zdá být účinné pouze u nižších dvou koncentrací, tedy u 5 % a 10 %. Po překročení této hranice klesají pevnosti v porovnání se vzorky ošetřenými ve vodní lázni. Extrémní nárůst pevností vykazují vzorky s 10 % mikrosiliky, kde se pomocí hydrotermálního ošetření dosahuje pevností o 26 % vyšších než u vzorků vyzrálých ve vodní lázni. Porovnáme-li vzorky vyzrálé ve vodní lázni, můžeme si povšimnout poklesu pevností se zvyšující se koncentrací mikrosiliky. Se zvyšujícím se měrným povrchem a s rostoucí viskozitou se také mění systém pórů, proto je patrný pokles pevností u vysokých koncentrací 20 % a 40 %. Nicméně je nutné nahlédnout do makrostruktury vzorků, která je patrná z fotografií lomu vzorků.

Z globálního hlediska se jeví jako nejefektivněji navržená matrice s 10 % mikrosiliky z hmotnosti cementu. V kombinaci s propařením dosahuje nejlepších pevností v tlaku a druhé nejlepší pevnosti v tahu za ohybu. Spolu s ekonomickým hlediskem se zdá být tato varianta nejvíce příznivá i při použití v praxi, kde je poměrně nízká spotřeba mikrosiliky s vysokým účinkem nárůstu pevnosti.



Graf 7: Vliv koncentrace mikrosiliky a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tlaku

Po rozlomení vzorků při zkoušce ohybem byly nafoceny lomové plochy typických zástupců každého vzorku. Při porovnání si můžeme povšimnout změny porézního systému se změnou koncentrace. Vzorky s koncentrací mikrosiliky 5 % obsahují menší množství pórů, než vzorky se 40% koncentrací. Změnu můžeme pozorovat i u velikosti pórů. S přibývajícím koncentrací zůstává v matrici větší množství vzduchu, který má za následek snížení především tlakových pevností. Eliminovat vysoké množství vázaného vzduchu můžeme pomocí vyššího dávkování stabilizátoru, který by částečně měl snížit viskozitu čerstvé směsi nebo lze použít odpěňovač, který viskozitu sníží razantně. Dalším možným ovlivněním je zvýšení zpracovatelnosti směsi nebo zvýšené mechanické hutnění v podobě vibrační stolice. Z fotografií je také patrná optická změna barvy, kterou má za následek tmavě šedá až černá mikrosilika. Nicméně i přes fakt, že vzorky s vysokou koncentrací mikrosiliky mají vysoký podíl pórů v matrici, vycházejí u nich stále nejlepší pevnosti v tahu za ohybu. Konkrétně u 40 % mikrosiliky dochází k nejvyšším pevnostem. Zde se potvrzuje předpoklad, že dochází k tvorbě dodatečných hydratačních produktů vytvrzujících pojivový systém na bázi cementu.



*Obrázek 18: Obrázek makrostruktury vzorků s mikrosilikou*

#### 4.6.2 Použití metakaolínu Mefisto L05 jako aktivní přísady

Poslední zkoušenou aktivní přísadou je metakaolín Mefisto L05, který se svými vlastnostmi a složením méně či více liší od již zkoušeného metakaolínu Mefisto K05. Měrným povrchem se pohybuje mezi mikrosilikou a zmíněným metakaolínem a objemovou hmotností se blíží spíše k mikrosilice. Hmotnostní zastoupení a sestavení jednotlivých vzorků je patrné z tabulky 14.

Tabulka 14: Hmotnostní zastoupení jednotlivých materiálů

| Složka                                  | L-05 | L-10 | L-20 | L-40 |
|---|------|------|------|------|
| CEM I-52,5R [kg/m <sup>3</sup> ]        | 800  | 800  | 800  | 800  |
| Mefisto L05 [% z cementu]               | 5    | 10   | 20   | 40   |
| Mefisto L05 [kg/m <sup>3</sup> ]        | 40   | 80   | 160  | 320  |
| ST6 [kg/m <sup>3</sup> ]                | 160  | 160  | 160  | 160  |
| STJ 25 [kg/m <sup>3</sup> ]             | 228  | 219  | 191  | 137  |
| ST 55 [kg/m <sup>3</sup> ]              | 488  | 469  | 409  | 293  |
| ST 01/06 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 228  | 219  | 191  | 137  |
| ST 03/08 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 92   | 89   | 77   | 55   |
| ST 06/12 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 49   | 47   | 41   | 29   |
| W/C [-]                                 | 0,28 | 0,29 | 0,3  | 0,34 |
| Voda [kg/m <sup>3</sup> ]               | 228  | 229  | 243  | 272  |
| Superplastifikátor [kg/m <sup>3</sup> ] | 30,2 | 30,1 | 32,4 | 37   |
| Stabilizátor [kg/m <sup>3</sup> ]       | 7,5  | 7,5  | 8    | 9,2  |

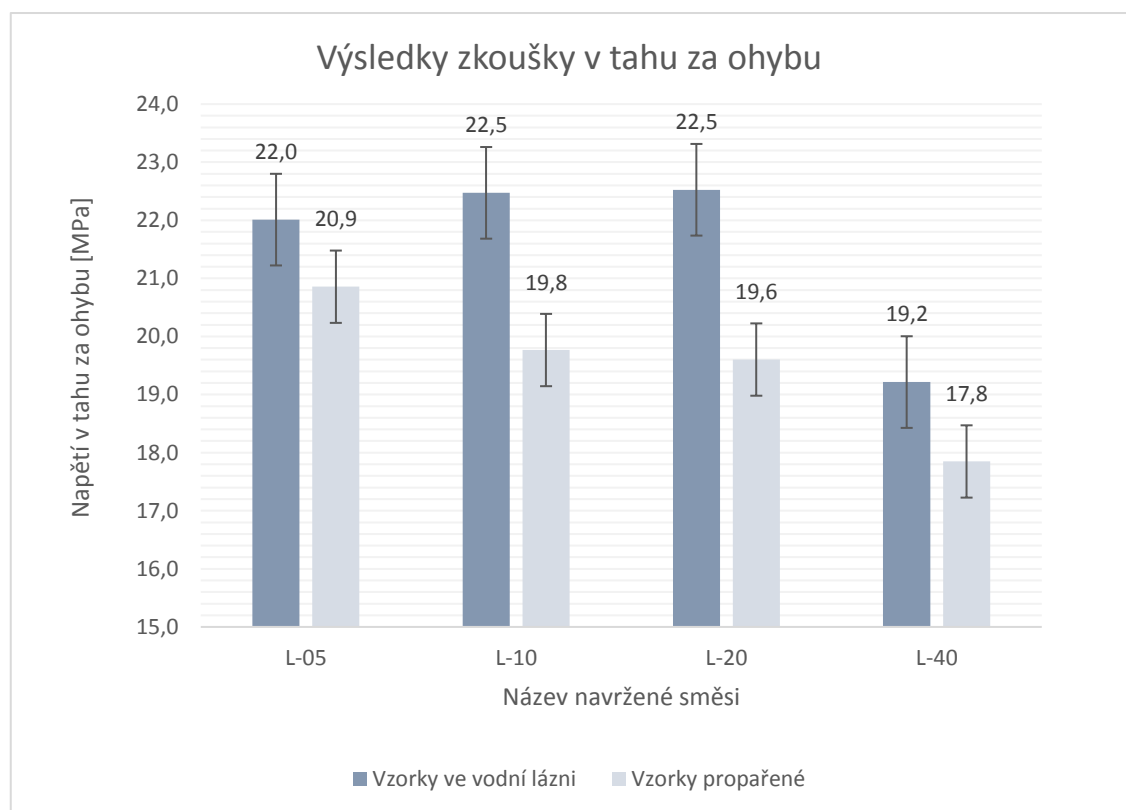
Z tabulky můžeme vyčíst, že při zachování zpracovatelnosti jako v předešlém případě bylo zapotřebí přidání většího množství vody, a tím i zvýšení vodního součinitele W/C až k hodnotě 0,34. S vyšším množstvím přichází i vyšší koncentrace přidávaných přísad.

Následující tabulka 15 reprezentuje, jako v předešlých kapitolách, ostatní chemicko-fyzikální vlastnosti, ať vypočtené nebo reálně naměřené.

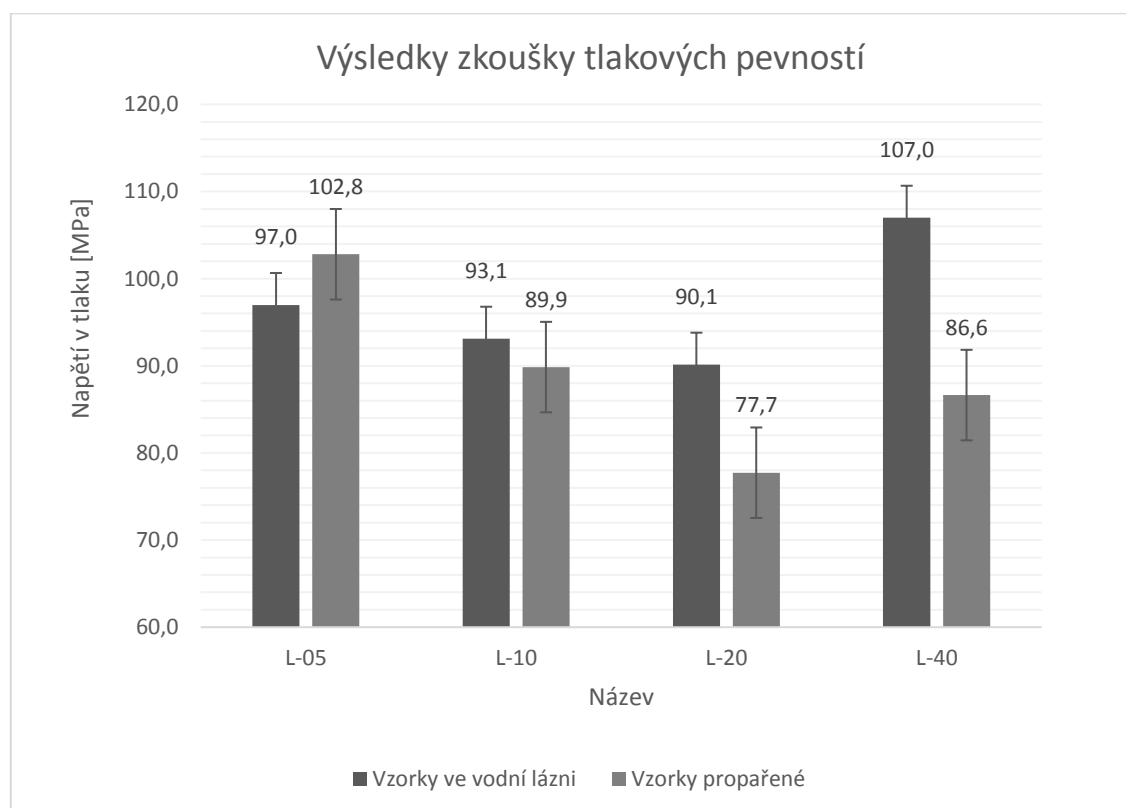
Tabulka 15: Porovnání chemicko-fyzikálních vlastností

| Vlastnost  | L-05 | L-10 | L-20  | L-40  |
|--|------|------|-------|-------|
| $V_{\text{teoretická}} [\text{kg/m}^3]$                | 2342 | 2339 | 2305  | 2240  |
| $V_{\text{skutečná}} [\text{kg/m}^3]$                  | 2259 | 2236 | 2244  | 2168  |
| Objem pórů [%]   | 3,5  | 4,4  | 2,6   | 3,2   |
| Měrný povrch [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]                | 4413 | 6586 | 11081 | 20458 |
| Poměr reaktivního $\text{CaO}/\text{SiO}_2$            | 2,99 | 2,69 | 2,24  | 1,68  |
| Poměr reaktivního $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ | 0,15 | 0,18 | 0,23  | 0,29  |
| Součinitel W/P+C                                       | 0,23 | 0,22 | 0,22  | 0,21  |
| Součinitel W/b   | 0,27 | 0,26 | 0,25  | 0,24  |

Níže uvedený graf 8 reprezentuje výsledky ze zkoušení vzorků v tahu za ohybu. Z hodnot je jasně vidět, že při použití metakaolínu Mefisto L05 je propaření vzorků neefektivní, a naopak pevnosti do velké míry snižuje. Pokles pevnosti v tahu za ohybu je nejvíce vidět u vzorku s koncentrací 20 %, kde pokles činí necelých 15 %. U vzorků ošetřených ve vodní lázni se pevnosti příliš nemění až na koncentraci 40 %, kde je viditelný pokles.

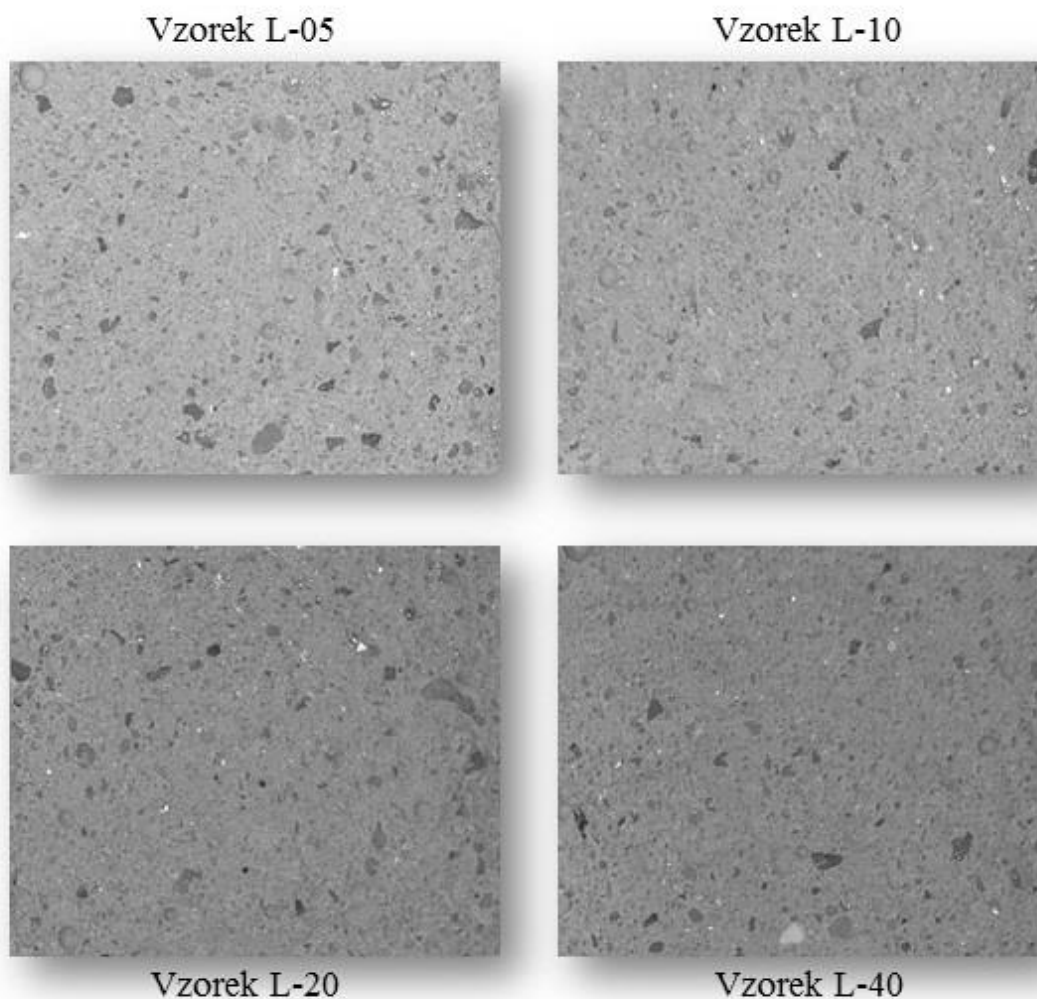


Graf 8: Vliv koncentrace metakaolinu L05 a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tahu za ohybu



Graf 9: Vliv koncentrace metakaolinu L05 a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tlaku

Ani u výsledků tlakových pevností, popsanych v grafu 9, se propařením vzorků nedosáhlo lepších pevností. Pouze u koncentrace 5 % je mírný nárůst, který činí 6 %. Ostatní vzorky vykazují lepší pevnosti s použitím vodní lázně a zrání 28 dní. U těchto vzorků vycházejí nejlépe pevnosti u koncentrace 40 %, kde je naopak nejnižší pevnost v tahu za ohybu. Z globálního pohledu se jeví jako optimálně navržená matrice s koncentrací 5 % metakaolínu L05. Jsou zde patrné druhé nejvyšší pevnosti obou zkoušek. Propařováním vzorků se nedosahuje takové účinnosti jako při použití mikrosiliky. Pohled do makrostruktury ukazuje, že oproti předešlému případu s použitím mikrosiliky koncentrace tak razantně neovlivňuje makrostrukturu vzorků. I z toho důvodu je možné, že tlakové pevnosti vycházejí vyšší než u vzorků s mikrosilikou. Patrná je i mnohem vyšší kompaktnost směsi a fakt, že při zkoušení tahu za ohybu dochází i k porušení plniva. To znamená hutný pojivový systém, který pevně drží pojivo pohromadě. Opět je patrná i změna barvy související s množstvím použitého metakaolínu.



Obrázek 19: Makrostruktura vzorků s metakaolinem Mefisto L05

#### 4.6.3 Použití metakaolínu Mefisto K05 jako aktivní přísady

Závěrem byl odzkoušen opět metakaolín Mefisto K05, který je tentokrát řízen zpracovatelností čerstvé směsi a nikoli konečným vodním součinitelem. Postup měření i zkoušení je stejný jako v předchozích dvou případech. Hmotnostní zastoupení jednotlivých složek je opět uvedeno v tabulce 16. Změna oproti původnímu návrhu je v množství záměsové vody a přidaných přísad.

Tabulka 16: Hmotnostní zastoupení jednotlivých materiálů

| Složka                                  | K2-05 | K2-10 | K2-20 | K2-40 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| CEM I-52,5R [kg/m <sup>3</sup> ]        | 800   | 800   | 800   | 800   |
| Mefisto K05 [% z cementu]               | 5     | 10    | 20    | 40    |
| Mefisto K05 [kg/m <sup>3</sup> ]        | 40    | 80    | 160   | 320   |
| ST6 [kg/m <sup>3</sup> ]                | 160   | 160   | 160   | 160   |
| STJ 25 [kg/m <sup>3</sup> ]             | 225   | 213   | 191   | 121   |
| ST 55 [kg/m <sup>3</sup> ]              | 481   | 456   | 409   | 260   |
| ST 01/06 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 225   | 213   | 191   | 121   |
| ST 03/08 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 91    | 86    | 77    | 49    |
| ST 06/12 [kg/m <sup>3</sup> ]           | 48    | 46    | 41    | 26    |
| W/C [-]                                 | 0,29  | 0,29  | 0,28  | 0,33  |
| Voda [kg/m <sup>3</sup> ]               | 229   | 229   | 226   | 262   |
| Superplastifikátor [kg/m <sup>3</sup> ] | 30,2  | 30,2  | 29,9  | 35,2  |
| Stabilizátor [kg/m <sup>3</sup> ]       | 7,5   | 7,5   | 7,4   | 8,7   |

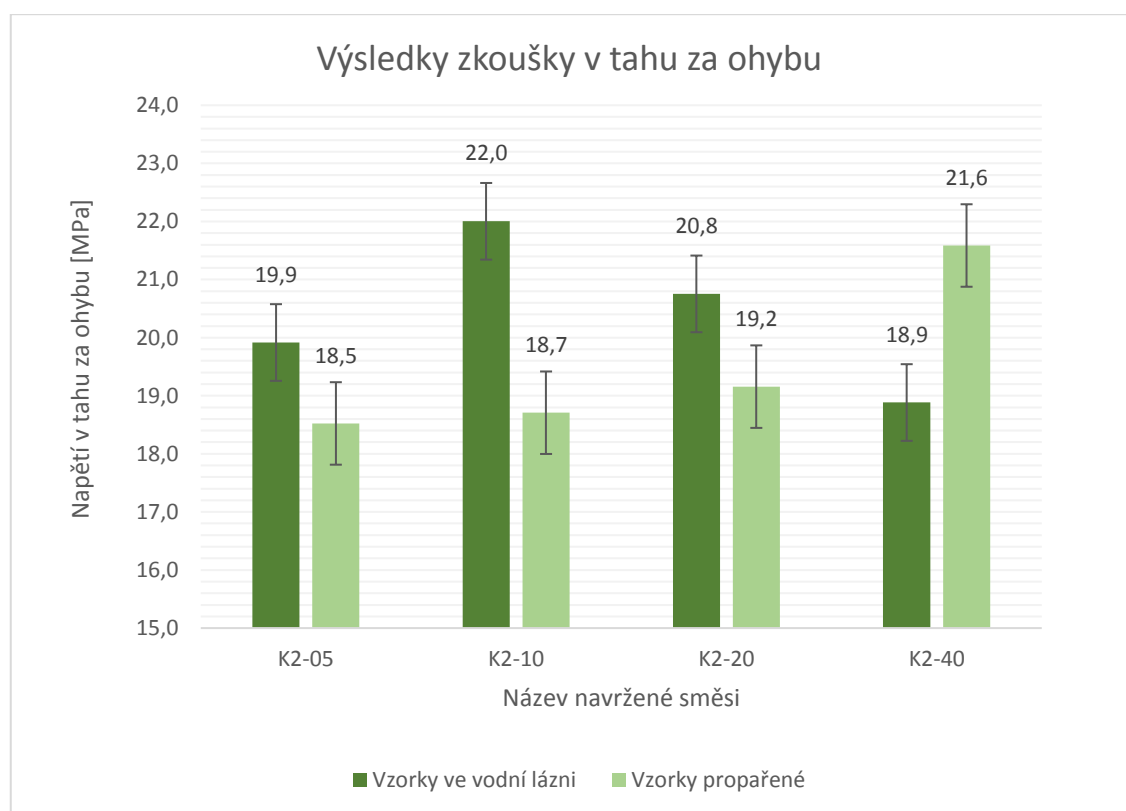
Metakaolín Mefisto K05 má nejnižší objemovou hmotnost a nejmenší měrný povrch. Nicméně si můžeme povšimnout podobného nárůstu potřeby záměsové vody, jako v předešlém případě. U porovnání chemicko-fyzikálních vlastností si můžeme všimnout nezvykle nízkého objemu pórů u koncentrace 40 %. To může být způsobeno nepřesným měřením nebo vykrytalizováním veškeré záměsové vody v podobě pojivových produktů. Z chemického hlediska se jeví nejideálnější matrice s obsahem 40 % metakaolínu. Oba součinitele (CaO/SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) se blíží k ideální hodnotě popsané v rešerši této práce.



Tabulka 17: Porovnání chemicko-fyzikálních vlastností

| Vlastnost  | K2-05 | K2-10 | K2-20 | K2-40 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $V_{\text{teoretická}} [\text{kg/m}^3]$                            | 2328  | 2312  | 2285  | 2154  |
| $V_{\text{skutečná}} [\text{kg/m}^3]$                              | 2244  | 2246  | 2224  | 2150  |
| Objem pórů [%]   | 3,6   | 2,9   | 2,7   | 0,2   |
| Měrný povrch [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]                            | 4012  | 5801  | 9436  | 17564 |
| Poměr reaktivního CaO/SiO <sub>2</sub>                             | 2,96  | 2,63  | 2,16  | 1,59  |
| Poměr reaktivního Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> | 0,15  | 0,17  | 0,21  | 0,26  |
| Součinitel W/P+C   | 0,23  | 0,22  | 0,20  | 0,21  |
| Součinitel W/b   | 0,27  | 0,26  | 0,24  | 0,23  |

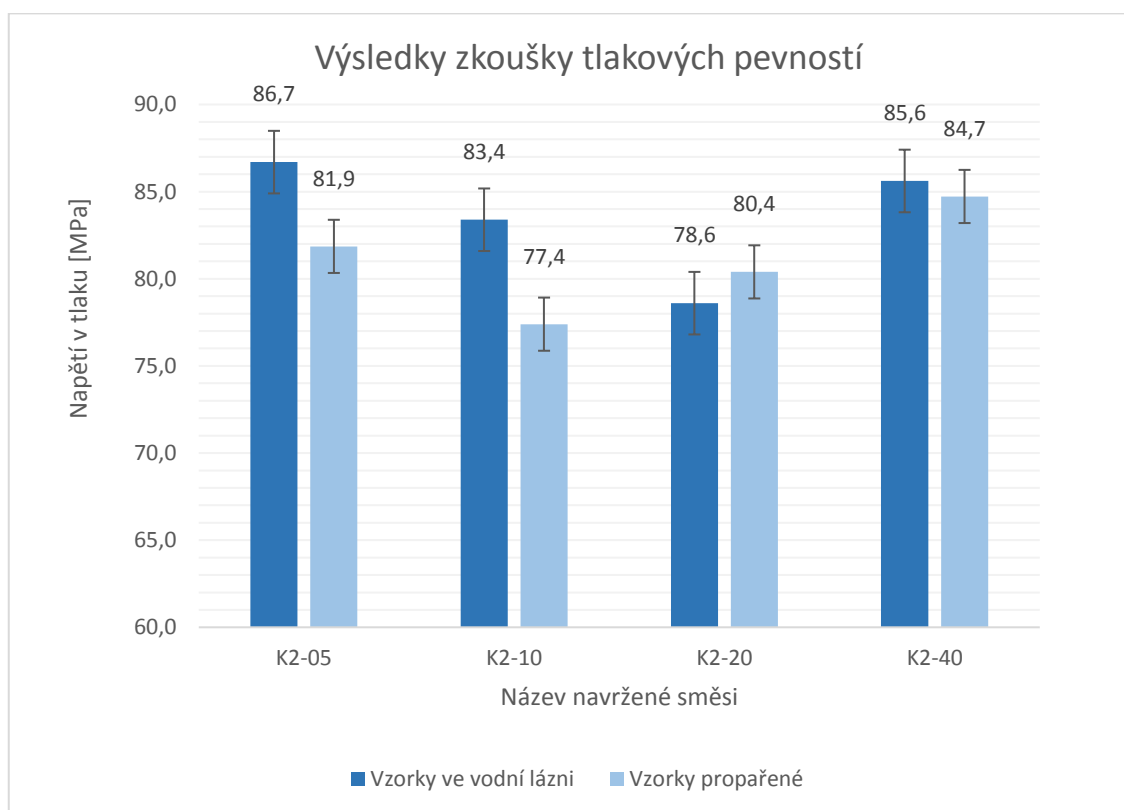
Výsledky testů jsou shrnuty ve dvou grafech, které opět reprezentují pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku.



Graf 10: Vliv koncentrace metakaolínu K05 a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tahu za ohybu

U výsledků pevností v tahu za ohybu si můžeme povšimnout stejného průběhu efektivity koncentrací, jako u prvních vzorků řízených vodním součinitelem. Hodnoty jsou pouze o trochu nižší, ale i tak jsou výsledky velmi podobné. Opět je patrný nárůst pevností při hydrotermálním ošetření 2. stupně propařením na 80 °C v páře při koncentraci 40 % metakaolínu. Nárůst pevnosti činí 14 % oproti vzorku zrajícímu ve vodní lázni. V ostatních případech se propaření nejeví jako tolik efektivní způsob. Nejlépe opět vycházejí vzorky s 10% koncentrací metakaolínu Mefisto K05 vyzrálé 28 dní ve vodní lázni při pokojové teplotě.

Ovšem průběh pevností tlakových se do značné míry liší oproti původnímu návrhu řízenému vodním součinitelem W/C.

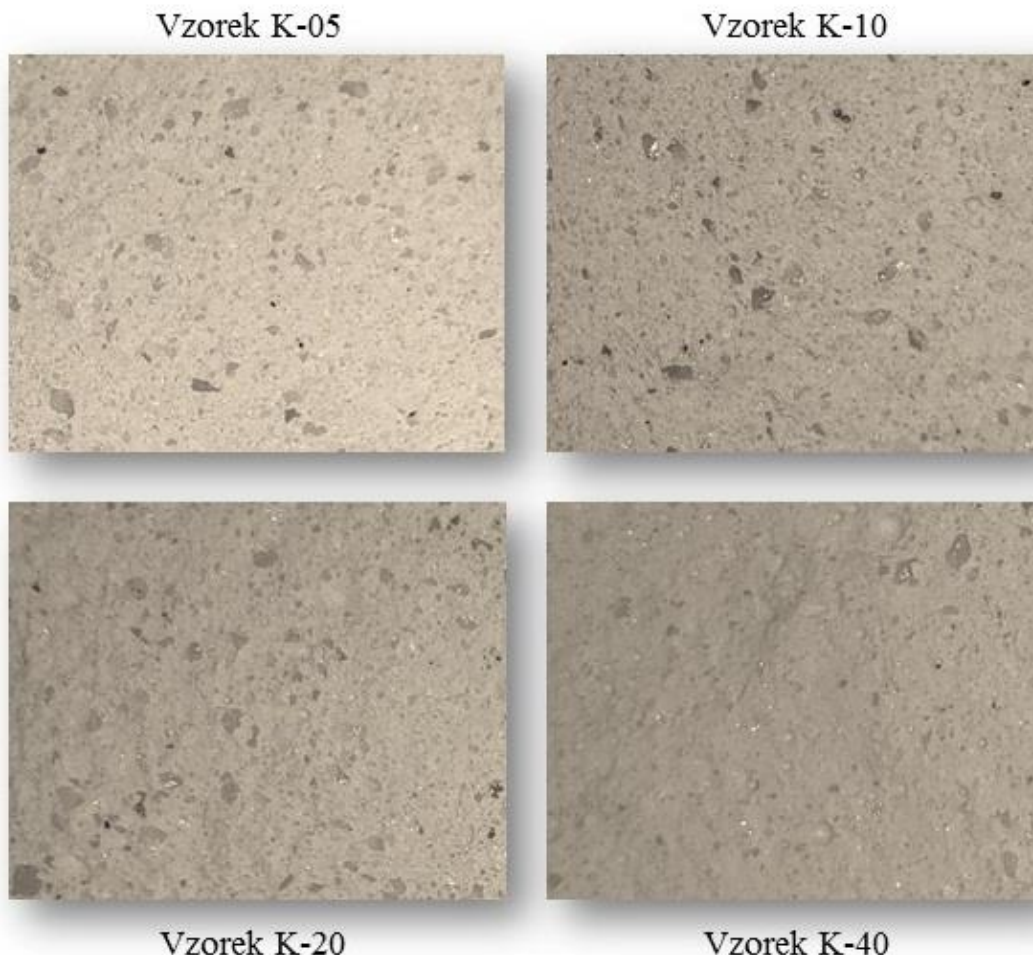


Graf 11: Vliv koncentrace metakaolínu K05 a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tlaku.

Porovnáme-li průběhy, povšimneme si, že při koncentraci 10 % není propaření vzorků efektivní tak, jako tomu bylo u vzorků řízených vodním součinitelem. Jediný případ, kdy došlo k mírnému až nepatrnému nárůstu pevnosti činí koncentrace 20 %. Takto rapidní změna může mít více příčin. První příčinou může být nedostatečně zvolená zpracovatelnost, která může mít za následek uvíznutí velkého množství makropórů způsobeným mícháním

a nedostatečným hutněním. Druhou příčinou může být překročení limitu přidávaných přísad, které byly dávkovány ve stejné koncentraci jako u původního dávkování.

Pokud porovnáme obě mikrostruktury, povšimneme si většího množství pórů v lomu vzorku.



Obrázek 20: Makrostruktura vzorků s metakaolinem Mefisto K05

Při pohledu do lomu vzorků je patrné lehké zvýšení porozity u vyšších koncentrací dávkování metakaolínu. Množství vzniklých makropórů není tak vysoké jako u použití mikrosiliky, ale stále větší než při použití předešlého metakaolínu. Je patrné, že vzorky s použitím metakaolínu Mefisto K05 jsou svými vlastnostmi někde mezi vynikajícími tahovými pevnostmi mikrosiliky a nejlepšími tlakovými pevnostmi druhého metakaolínu. Je tedy zřejmé, že i porozita je někde mezi oběma materiály. Jedná se tedy o zlatou střední cestu při používání aktivních přísad.

#### 4.6.4 Závěr

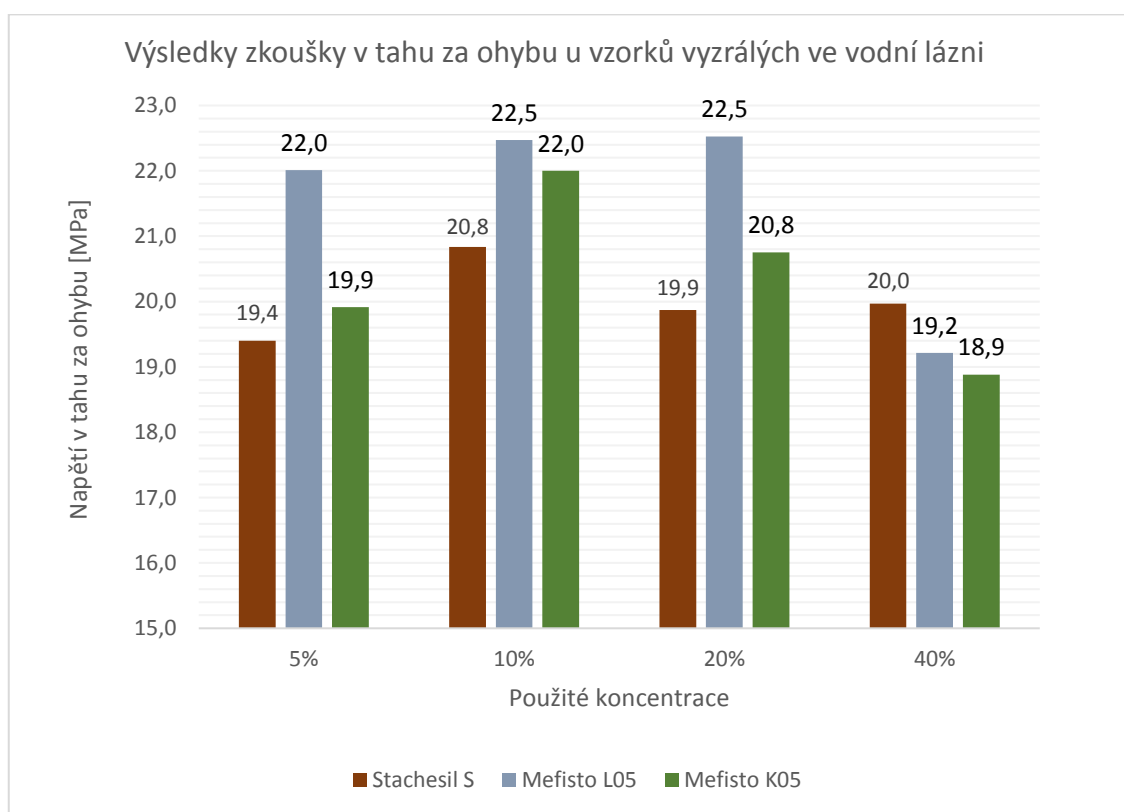
Po vyhodnocení výsledků tří typů použitých aktivních přísad si můžeme povšimnout rozdílných reakcí na hydrotermální ošetřování 2. stupně, tedy propařením vzorků na 80 °C po dobu 8 hodin. Nejmenší odezvu vykazovaly vzorky s použitím metakaolínu Mefisto L05, kde se pevnosti, až na ojedinělý případ, snížily. Při použití druhého metakaolínu Mefisto K05 došlo při použití propaření k výraznému nárůstu pevnosti v tahu za ohybu při koncentraci 40 %, kde nárůst činil 14 % oproti vzorkům nepropařeným. U tlakové pevnosti bylo propařením dosaženo podobných až srovnatelných výsledků u koncentrace 20 % a 40 %. Doba zrání vzorků byla tedy zkrácena na 4 dny při zachování téměř stejných vlastností. Nejlepší reakci na propaření měly vzorky s použitím mikrosiliky Stachesil S, kde vzrostly téměř u všech vzorků pevnosti v tahu za ohybu a při koncentraci 5 % a 10 % i pevnosti v tlaku. Jediný případ, kdy při použití mikrosiliky nedošlo k nárůstům pevnosti, byl u pevnosti v tahu za ohybu při použití 5 % koncentrace a u pevnosti v tlaku s použitím 20 % a 40 % koncentrace. Porovnání použitých materiálů a jednotlivých koncentrací mezi sebou se bude věnovat následující kapitola.

## 5 Testy a vyhodnocení výsledků

Tato kapitola se bude zabírat porovnáním výsledků jednotlivých aktivních příměsí mezi sebou. Výsledkem bude vyhodnocení nejlepší aktivní příměsí pro použití ošetření ve vodní lázni a pro speciální hydrotermální ošetření za zvýšené teploty. Barevné označení v grafech se shoduje s označením v předchozích kapitolách.

Následující graf 12 popisuje pevnosti v tahu za ohybu u všech použitých materiálů při zrání 28 dní ve vodní lázni.

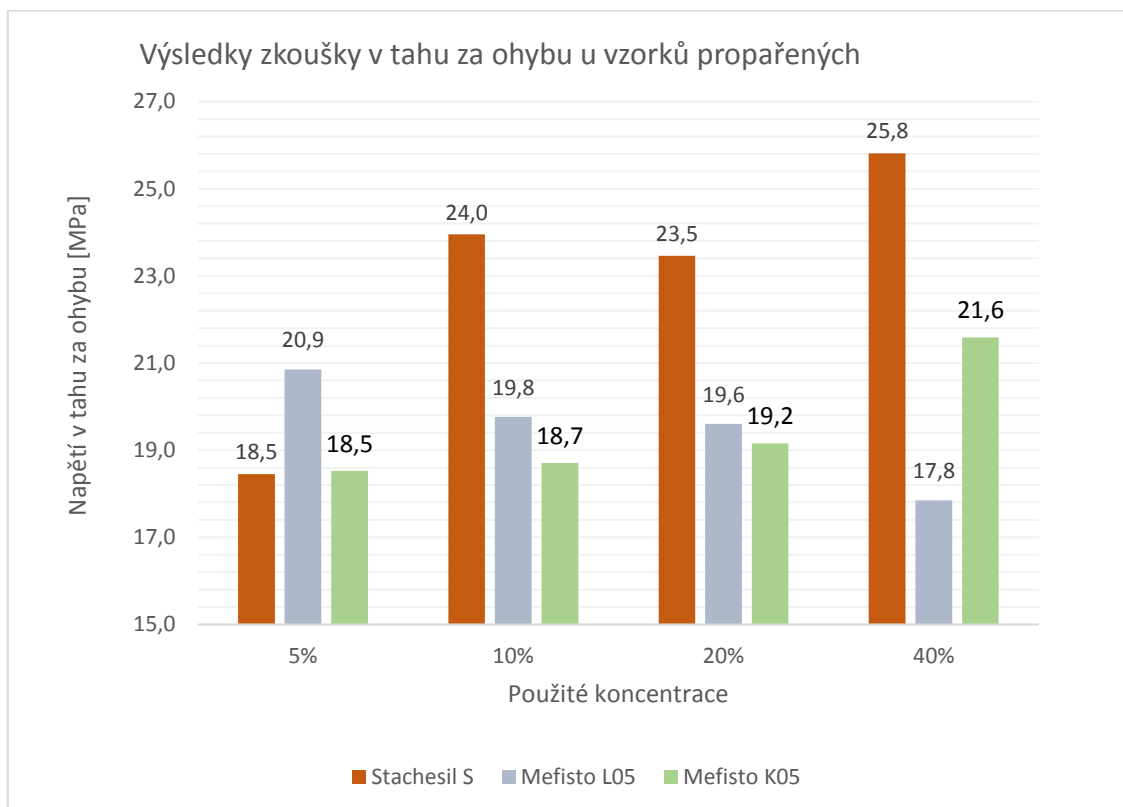
### 5.1 Porovnání pevnosti v tahu za ohybu u vybraných aktivních příměsí



Graf 12: Porovnání výsledků pevností v tahu za ohybu u vzorků vyzrálých ve vodní lázni

Při volbě co nejvyšších pevností v tahu za ohybu a nutnosti použití ošetření ve vodní lázni bychom měli zvolit jako aktivní příměs Mefisto L05 v koncentraci 10 % nebo 20 %. Tento materiál se jeví jako nejvíce efektivní s použitou technologií ošetřování a požadovaných vlastnostech. Druhým, téměř srovnatelným materiálem pro tento konkrétní případ použití se jeví nejlépe metakaolín Mefisto K05 v koncentraci 10 %.

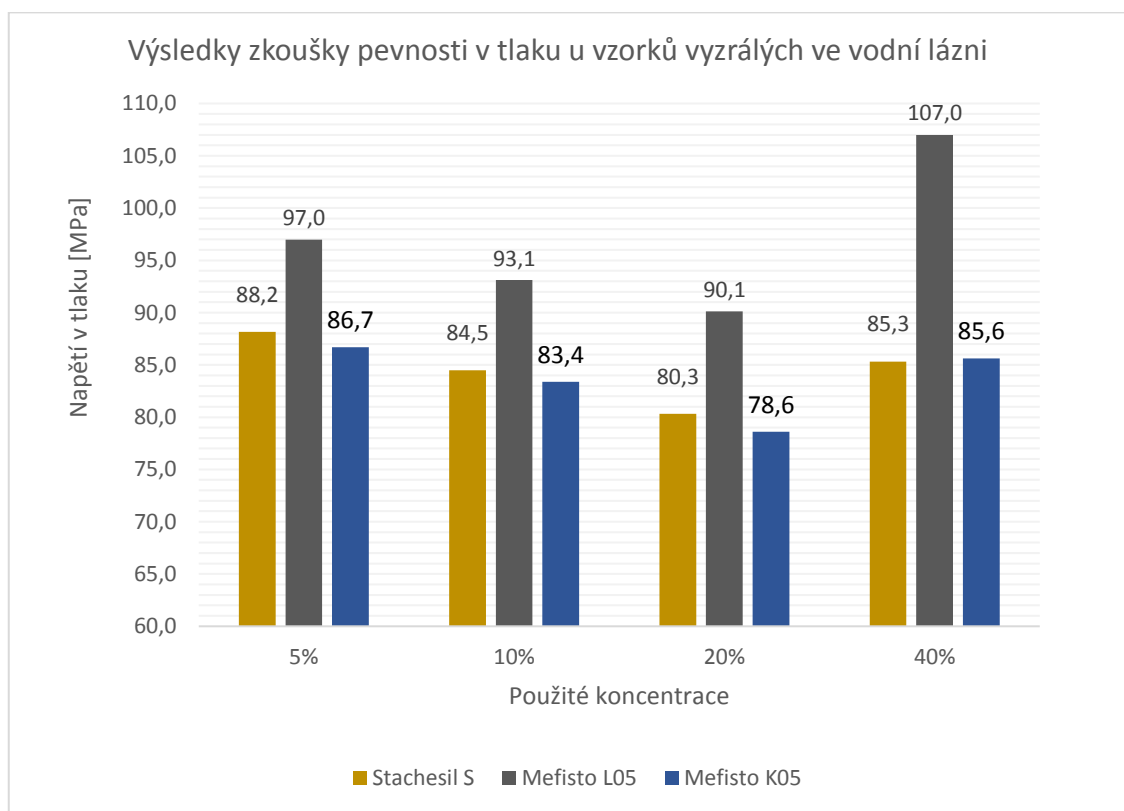
Srovnáním výsledků pevností tahu za ohybu u druhého typu ošetřování dostáváme zcela odlišný charakter průběhů napětí. Můžeme si povšimnout, že nejvyšších hodnot téměř ve všech případech dosahují vzorky s mikrosilikou. V tomto konkrétním případě se ideálním množstvím zdá být koncentrace 40 % mikrosiliky. Druhou nejvyšší hodnotou je pak opět mikrosilika v koncentraci 10 %. Oba metakaolíny nevykazují tak značný nárůst pevností jako zmíněná mikrosilika, což se trochu odklání od výsledků prezentovaných ve vědeckých publikacích obsažených v rešerši této práce.



Graf 13: Porovnání výsledků pevností v tahu za ohybu u vzorků propařených

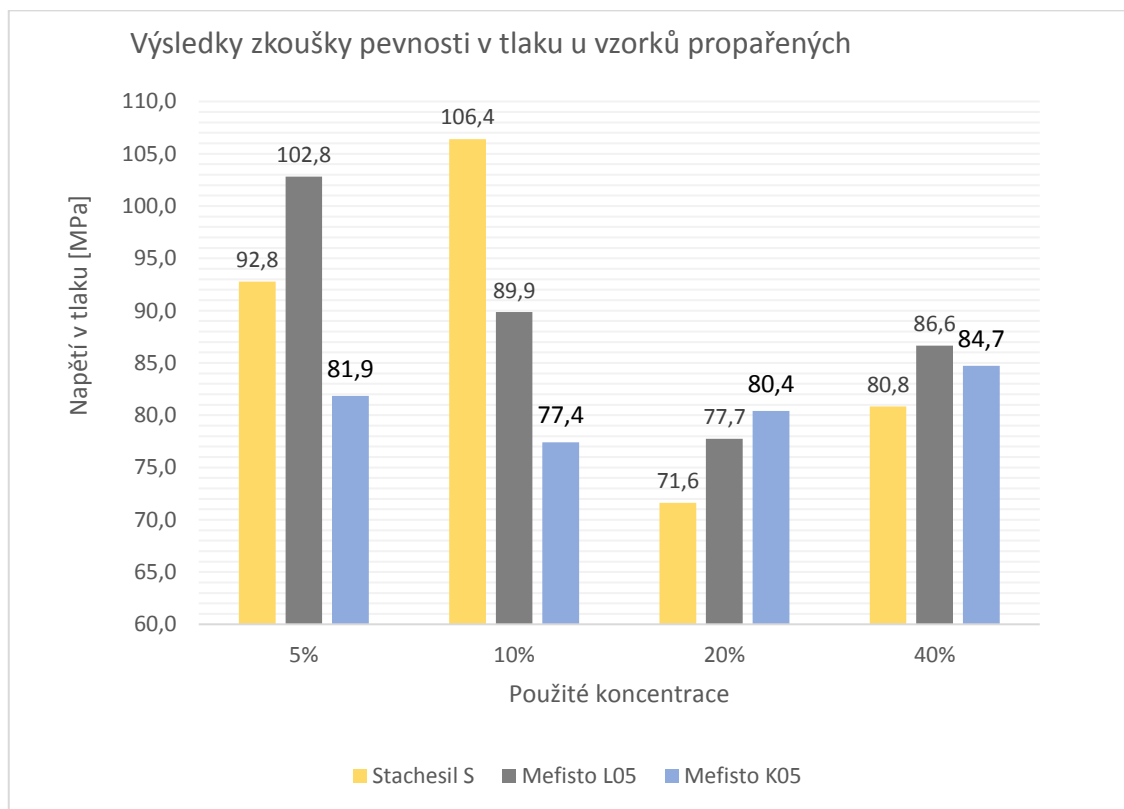
## 5.2 Porovnání tlakových pevností u vybraných aktivních přísad

Výsledky pevností v tlaku mají v případě zrání ve vodní lázni podobný charakter jako v předešlém případě. Nejlepších výsledků dosahují vzorky s použitím metakaolínu Mefisto L05 jako aktivní přísady, a to u všech použitých koncentrací. Nejvyšších hodnot dosahuje směs s nejvyšší použitou koncentrací, tedy 40 %. Bohužel u této koncentrace vzorky vykazují menších pevností v tahu za ohybu. Druhou nejvyšší pevnost pak vykazují vzorky opět s použitím metakaolínu Mefisto L05, ale tentokrát s koncentrací 5 %. Mefisto L05 se z globálního hlediska jeví jako aktivní přísada, která nejvíce ovlivňuje konečné pevnosti při použití zrání ve vodní lázni. Jednoznačně tyto vzorky dosahují nejlepších hodnot v tahu za ohybu i tlaku.



Graf 14: Porovnání výsledků pevností v tlaku u vzorků vyzrálých ve vodní lázni

U vzorků propařených opět svými pevnostmi zvítězila mikrosilika v koncentraci 10 %. Druhých nejlepších pevností dosahují vzorky s metakaolínem Mefisto L05, který vychází nejlépe i při běžném ošetření. Patrné je i vysoké snížení tlakových pevností u všech použitých materiálů v koncentracích 20 % a 40 %. Jediný materiál, u kterého bylo zaznamenáno zlepšení tlakové pevnosti u vyšších koncentrací, byl metakaolín Mefisto K05. U mikrosiliky si můžeme povšimnout razantního poklesu pevností mezi koncentracemi 10 % a 20 %. Pokles činí 32 %, což je znatelný rozdíl. U metakaolínu Mefisto L05 můžeme pozorovat pozvolné snižování pevností se zvyšující se koncentrací. Svého minima dosahují vzorky s použitím 20 % metakaolínu. Metakaolín K05 se zdá být oproti ostatním materiálům neovlivněný zvyšující se koncentrací.



Graf 15: Porovnání výsledků pevností v tlaku u vzorků propařených



## 6 Závěr

Výsledky veškerých testů jednoznačně prokázaly pozitivní dopad aktivních přísad na mechanické vlastnosti zkoušených betonových matric. Hlavním tématem bylo porovnání nejpoužívanějších typů aktivních přísad pro koncepci moderních, vysokohodnotných a ultravysokohodnotných betonů.

V části věnované změně zpracovatelnosti s koncentrací použité aktivní přísady Mefisto K05 byl potvrzen předpoklad ovlivnění zpracovatelnosti a viskozity se zvyšujícím se měrným povrchem. Výsledky poukazují na nový pohled návrhu moderních betonů, kde nestačí hlídat klasický vodní součinitel W/C, ale je nutné množství záměsové vody přizpůsobit k typu a množství použité aktivní přísady. Z fotek mikrostruktury je patrná i změna pórového systému se změnou koncentrace aktivní přísady. I přes stejnou zpracovatelnost měřenou rozlivem, dochází při vyšších koncentracích k vyššímu vázání vzduchu do čerstvé betonové matrice už při míchání. I při hutnění se čerstvá směs hůře zbavuje vzniklých pórů po míchání, to má v jisté míře i dopad na energetickou náročnost v podobě delšího hutnění.

U hydrotermálního ošetření druhého stupně propařením vzorků na 80 °C po dobu 8 hodin bylo dosaženo velmi rozdílných výsledků. Nejlépe na ošetření reagovaly vzorky s použitím mikrosiliky. Viditelných změn dosáhly vzorky hlavně u pevnosti v tahu za ohybu. Nejméně na zvýšené teploty reagovaly vzorky s použitím metakaolínu Mefisto L05. V tomto případě došlo k vyrovnání pevností se vzorky zrajících 28 dní ve vodní lázni, nebo k jejich lehkému snížení. Metakaolín Mefisto K05 se efektivitou ošetření zvýšenými teplotami pohybuje mezi oběma zmíněnými materiály. Avšak je nutné poukázat na rozdílnou efektivitu proteplení se změnou zvolené zpracovatelnosti. V kapitole věnované zpracovatelnosti došlo u použití metakaolínu Mefisto K05 k razantním nárůstům pevností při použití hydrotermálního ošetření, avšak v kapitole, kde byla zpracovatelnost úmyslně volena nižší, těchto výsledků dosaženo nebylo. Nutno připomenout, že oba vzorky vykazují stejné, až na drobné odchylky, chemicko-fyzikální vlastnosti. Z toho plyne, že efektivita hydrotermálního ošetření není závislá jen na chemických poměrech a použitých materiálech, ale také na kompaktnosti a zpracovatelnosti čerstvé směsi. Největších rozdílů, potvrzující tento jev, si můžeme povšimnout u použití metakaolínu Mefisto K05 s 10 % koncentrací u výsledků tlakových pevností.

Při použití klasického ošetření ve vodní lázni při pokojových teplotách bylo dosaženo zcela odlišných výsledků. Nejlepších mechanicko-fyzikálních vlastností dosahují vzorky s použitím metakaolínu Mefisto L05, který se ukázal jako nejméně efektivní při ošetření za zvýšených teplot. Zjevné převahy dosahují vzorky v pevnosti v tlaku i tahu za ohybu.

Metakaolín Mefisto L05 je tedy nejvhodnější použít při zrání vzorků ve vodní lázni. Zatímco při použití ošetření za zvýšených teplot je vhodné použít spíše mikrosiliku Stachesil S. Ovšem, je nutné aktivní přísady používat v závislosti na preferovaných vlastnostech, a proto se využít liší případ od případu. Efektivitu ošetření za zvýšených teplot je vždy nutné vyzkoušet na konkrétním návrhu.

## 7 Seznam Obrázků

|   |           |
|---|-----------|
| <i>Obrázek 1: Chemická struktura superplastifikátoru na bázi lignosulfonátů .....</i>                               | <i>7</i>  |
| <i>Obrázek 2: Ideální vyplnění prostoru kulovými zrny podle Fullera [9].....</i>                                    | <i>9</i>  |
| <i>Obrázek 3: Drátek do HPC a UHPC betonu, délka 50 mm, dovoze USA [12] .....</i>                                   | <i>10</i> |
| <i>Obrázek 4: Elektrárenský černouhelný popílek [16].....</i>   | <i>12</i> |
| <i>Obrázek 5: Vysokopecní struska vyrobená při tavení mědi [18].....</i>  | <i>13</i> |
| <i>Obrázek 6: mikrosilka jako odpad výroby ferosilkátových ocelí a litiny [20].....</i>                             | <i>14</i> |
| <i>Obrázek 7: Snímek z elektronového mikroskopu částic mikrosiliky [21] .....</i>                                   | <i>16</i> |
| <i>Obrázek 8: Pálený metakaolín od firmy Poraver [24] .....</i>   | <i>17</i> |
| <i>Obrázek 9: SEM snímek nanostruktury C-S-H gelu, nanometakaolínu a mikroplniva [26] .....</i>                     | <i>19</i> |
| <i>Obrázek 10: Geopolymerní struktura v elektronovém mikroskopu [30] .....</i>                                      | <i>22</i> |
| <i>Obrázek 11: Částice portlandského cementu (vlevo), částice metakaolínu (vpravo) [29].....</i>                    | <i>22</i> |
| <i>Obrázek 12: Autokláv od firmy BEITH DEKEL [31] .....</i>   | <i>24</i> |
| <i>Obrázek 13: Snímky z elektronového mikroskopu závislosti mikrostruktury na poměru reaktivního Al/Si [23] ...</i> | <i>26</i> |
| <i>Obrázek 14: Schéma zatěžování vzorku v tahu za ohybu.....</i>  | <i>31</i> |
| <i>Obrázek 15: Statické schéma zkoušky tahem za ohybu .....</i>   | <i>32</i> |
| <i>Obrázek 16: Schéma zatěžování vzorku v tlaku .....</i>   | <i>33</i> |
| <i>Obrázek 17: Chemická struktura amorfního oxidu křemičitého SiO<sub>2</sub>.....</i>                              | <i>36</i> |
| <i>Obrázek 18: Obrázek makrostruktury vzorků s mikrosilikou .....</i>   | <i>52</i> |
| <i>Obrázek 19: Makrostruktura vzorků s metakaolínem Mefisto L05 .....</i>   | <i>56</i> |
| <i>Obrázek 20: Makrostruktura vzorků s metakaolínem Mefisto K05.....</i>  | <i>60</i> |

## 8 Seznam použitých grafů

|   |    |
|---|----|
| <i>Graf 1: Naměřené křivky zrnitosti zvolených písků</i>  | 40 |
| <i>Graf 2: Porovnání experimentální a matematické křivky zrnitosti</i>                                  | 41 |
| <i>Graf 3: Změna zpracovatelnosti při zvýšení měrného povrchu</i>                                       | 44 |
| <i>Graf 4: Vliv koncentrace metakaolínu a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tahu za ohybu</i>      | 45 |
| <i>Graf 5: Vliv koncentrace metakaolínu a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tlaku</i>              | 46 |
| <i>Graf 6: Vliv koncentrace mikrosiliky a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tahu za ohybu</i>      | 50 |
| <i>Graf 7: Vliv koncentrace mikrosiliky a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tlaku</i>              | 51 |
| <i>Graf 8: Vliv koncentrace metakaolínu L05 a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tahu za ohybu</i>  | 55 |
| <i>Graf 9: Vliv koncentrace metakaolínu L05 a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tlaku</i>          | 55 |
| <i>Graf 10: Vliv koncentrace metakaolínu K05 a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tahu za ohybu</i> | 58 |
| <i>Graf 11: Vliv koncentrace metakaolínu K05 a způsobu ošetření na konečné pevnosti v tlaku.</i>        | 59 |
| <i>Graf 12: Porovnání výsledků pevností v tahu za ohybu u vzorků vyzrálých ve vodní lázni</i>           | 62 |
| <i>Graf 13: Porovnání výsledků pevností v tahu za ohybu u vzorků propařených</i>                        | 63 |
| <i>Graf 14: Porovnání výsledků pevností v tlaku u vzorků vyzrálých ve vodní lázni</i>                   | 64 |
| <i>Graf 15: Porovnání výsledků pevností v tlaku u vzorků propařených</i>                                | 65 |

## 9 Seznam tabulek

|  |    |
|--|----|
| <i>Tabulka 1: typické chemické složení metakaolínu</i>   | 17 |
| <i>Tabulka 2: závislost tlakových pevností na teplotě ošetřování betonové matrice [25]</i>       | 27 |
| <i>Tabulka 3: závislost pevností v tahu za ohybu na teplotě ošetřování betonové matrice [25]</i> | 27 |
| <i>Tabulka 4: Mineralogické složení portlandského cementu</i>                                    | 34 |
| <i>Tabulka 5: Experimentálně získané velikosti částic vybraných metakaolínů</i>                  | 37 |
| <i>Tabulka 6: Chemicko-fyzikální vlastnosti vybraných metakaolínů</i>                            | 37 |
| <i>Tabulka 7: Experimentálně získané mineralogické složení vybraných metakaolínů</i>             | 37 |
| <i>Tabulka 8: Ostatní chemická složení vybraných metakaolínů</i>                                 | 38 |
| <i>Tabulka 9: chemické složení vstupních reaktivních materiálů</i>                               | 38 |
| <i>Tabulka 10: Hmotnostní zastoupení jednotlivých materiálů</i>                                  | 42 |
| <i>Tabulka 11: Porovnání chemicko-fyzikálních vlastností</i>                                     | 43 |
| <i>Tabulka 12: Hmotnostní zastoupení jednotlivých materiálů</i>                                  | 48 |
| <i>Tabulka 13: Porovnání chemicko-fyzikálních vlastností</i>                                     | 49 |
| <i>Tabulka 14: Hmotnostní zastoupení jednotlivých materiálů</i>                                  | 53 |
| <i>Tabulka 15: Porovnání chemicko-fyzikálních vlastností</i>                                     | 54 |
| <i>Tabulka 16: Hmotnostní zastoupení jednotlivých materiálů</i>                                  | 57 |
| <i>Tabulka 17: Porovnání chemicko-fyzikálních vlastností</i>                                     | 58 |

## 10 Seznam použité literatury

1. Tipka. *Složení, návrh a příprava vysokopevnostního a ultravysokopevnostního betonu*. [10.11.2017]; Available from: [http://people.fsv.cvut.cz/~tipkamar/granty\\_soubory/SGS\\_2011/Slozeni\\_navrh\\_pripava\\_HSC\\_a\\_UHSC.pdf](http://people.fsv.cvut.cz/~tipkamar/granty_soubory/SGS_2011/Slozeni_navrh_pripava_HSC_a_UHSC.pdf).
2. Yu, R., P. Spiesz, and H.J.H. Brouwers, *Mix design and properties assessment of Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC)*. Cement and Concrete Research, 2014. **56**: p. 29-39.
3. *Anorganická pojiva*. [5.11.2017]; Available from: [http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka\\_pojiva.html#pojmy](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#pojmy).
4. Shi, C., et al., *A review on ultra high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design*. Construction and Building Materials, 2015. **101**(Part 1): p. 741-751.
5. *Vodní součinitel*. [3.10.2017]; Available from: <http://www.ebeton.cz/pojmy/vodni-soucinitel>.
6. Terzijski, I., *Compatibility of Components of High and Ultra High Performance Concrete*. International Symposium of Ultra High Performance Concrete, 2004. **11**: p. 175-186.
7. *Cement - Superplasticizer Compatibility*. [8.12.2017]; Available from: <http://www.theconcreteportal.com/compat.html>.
8. Thomas Hirschi, F.W., *Influence of different superplasticizers on UHPC*. Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete, 2008: p. 77-84.
9. Svoboda, L. *O mísení frakcí kameniva*. 2004 [18/10/2017]; Available from: <http://people.fsv.cvut.cz/~svobodal/gransy/aggweb.htm>.
10. Patrick ROUGEAU, B.B., *Ultra High Performance Concrete with ultrafine particles other than silica fume*. International Symposium on Ultra High Performance Concrete, 2004: p. 213-225.
11. Marko Orgass, Y.K., *Fibre Reinforced Ultra-High Strength Concretes*. International Symposium on Ultra High Performance Concrete, 2004: p. 637-647.
12. *Steel Fiber for Concrete Reinforcement*. 2017; Available from: <http://www.concretefibersolutions.com/cfs-100-2-astm-type-ii-steel-fiber-for-concrete-reinforcement/>.
13. Alrekabi, S., et al., *Mechanical performance of novel cement-based composites prepared with nano-fibres, and hybrid nano- and micro-fibres*. Composite Structures, 2017. **178**: p. 145-156.

14. Pu, X., *Investigation on pozzolanic effect of mineral additives in cement and concrete by specific strength index*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(6): p. 951-955.
15. Tomáš Severa, J.V. *Rekultivace a využití elektrárenských popílků*. [10.12.2017]; Available from: <http://www.sevi.wz.cz/PUPN/popilek.pdf>.
16. Tolhurst, L. *Strategic Analysis and tagged coal, fly ash, recycling*. 2015; Available from: <http://cornerstonemag.net/tag/fly-ash/>.
17. Lee, B., et al., *Compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and freezing/thawing of slag-replaced concrete and cementless slag concrete containing desulfurization slag activator*. Construction and Building Materials, 2016. **128**: p. 341-348.
18. *Sandblasting Copper Slag*. Available from: <https://www.indiamart.com/vk-corporation/>.
19. Association, S.F. *What is Silica Fume*. Available from: <http://www.silicafume.org/general-silicafume.html>.
20. *Silica Fume*. Available from: <http://www.adhipathiminerals.com/silica-fume-adhipathiminerals/>.
21. Dybeł, P. and K. Furtak, *Influence of silica fume content on the quality of bond conditions in high-performance concrete specimens*. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2017. **17**(4): p. 795-805.
22. Yu, R., P. Spiesz, and H.J.H. Brouwers, *Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount*. Construction and Building Materials, 2014. **65**: p. 140-150.
23. Shen, P., et al., *Efficiency of metakaolin in steam cured high strength concrete*. Construction and Building Materials, 2017. **152**: p. 357-366.
24. *Metakaolin*. Available from: <http://poraver.com/us/metapor/>.
25. Tafraoui, A., et al., *Metakaolin in the formulation of UHPC*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(2): p. 669-674.
26. Muhd Norhasri, M.S., et al., *Inclusion of nano metakaolin as additive in ultra high performance concrete (UHPC)*. Construction and Building Materials, 2016. **127**: p. 167-175.
27. Tafraoui, A., G. Escadeillas, and T. Vidal, *Durability of the Ultra High Performances Concrete containing metakaolin*. Construction and Building Materials, 2016. **112**: p. 980-987.
28. Williams, A., et al., *Cracking potential and temperature sensitivity of metakaolin concrete*. Construction and Building Materials, 2016. **120**: p. 172-180.

29. Wianglor, K., et al., *Effect of alkali-activated metakaolin cement on compressive strength of mortars*. Applied Clay Science, 2017. **141**: p. 272-279.
30. Selmani, S., et al., *Effects of metakaolin addition on geopolymer prepared from natural kaolinitic clay*. Applied Clay Science, 2017. **146**: p. 457-467.
31. *Autokláv*. Available from: <http://www.bdl-cee.com/autoklav-stolni-certoclev-el>.