VLIV PLASTIFIKAČNÍCH PŘÍSAD NA PRŮBĚH HYDRATACE SILIKÁTOVÝCH POJIV

THE INFLUENCE OF PLASTICIZING ADMIXTURES ON HYDRATION PROCESS OF SILICATE BINDERS

JIŘÍ ZACH, STANISLAV ŠŤASTNÍK, TOMÁŠ FOJTÍK

Chemické přísady přidávané do betonu za účelem zlepšení jeho zpracovatelnosti v čerstvém stavu a zlepšení jeho konečných vlastností významně ovlivňují reakční kinetiku hydratace. Znalost tohoto vlivu je důležitá pro optimalizaci návrhu cementové směsi i pro vhodný návrh průběhu betonáže a způsobu ošetřování. Vzhledem k tomu, že hydratace slínkových minerálů cementu je silně exotermní reakcí, je možné po kvantitativní stránce její průběh sledovat prostřednictvím měření intenzity vývinu hydratačního tepla.

Chemical admixtures added to concrete in order to improve the workability in fresh state and to improve its final properties, have a significant influence on the reaction kinetics of hydration. The knowledge of this effect is very important not only for the optimization of a cement mixture but even for the optimal placing of concrete process. Considering the fact the clinker minerals hydration is an intensive exothermic reaction, it is possible to control this process by means of intensity measurement of hydration heat development.

V poslední době se stalo používání chemických přísad při výrobě betonu (a nejen jeho) nedílnou součástí stavební praxe. Pomáhají nám nejen přizpůsobit chování betonu podle našich požadavků, ale v konečném důsledku ovlivňují i jeho výsledné vlastnosti a trvanlivost. Nesmíme však zapomenout na fakt, že významným způsobem ovlivňují i reakční kinetiku hydratace. Přísady aktivně reagují se složkami pojiva v betonu a mění tím jistým způsobem kinetiku hydratačního procesu. Tato problematika je obecně známá a je často využívána například u plastifikačních přísad pro transportbetony, kde ztekucující přísada, kromě snížení konzistence čerstvého betonu, také zaručuje prodloužení doby její zpracovatelnosti. Vliv působení chemických přísad na reakční kinetiku lze účinně monitorovat na základě sledování průběhu intenzity vývinu hydratačního tepla.

Tab.1 Přehled hlavních slínkových minerálů a jejich zastoupení v p-slínku [2]
Tab. 1 Survey of main clinker minerals and their presence in p-clinker [2]

Druh minerálu	Chem. složení	Zastoupení v p-slínku
silikáty	C_3S	40 – 60 %
	C_2S	10 – 40 %
alumináty	C_3A	7 – 18 %
ferity	C_4AF	8 – 18 %

CEMENT

Cement je hydraulická maltovina, která se nejčastěji vyrábí z jemně rozemleté směsi p-slínku, jistého množství hydraulických příměsí a příměsí regulujících rychlost hydratace (sádrovec).

Hydrauličnost je schopnost některých maltovin reagovat s vodou za vzniku málo rozpustných sloučenin, které se nerozpadají, nýbrž ještě časem získávají na pevnosti.

U hydraulických maltovin jsou částice hydraulických zplodin vázány primárními valenčními silami. Ty jsou mnohem silnější než absorpční síly poutající vodní molekuly na povrchu částic. Částice hydratačních produktů maltovin musí tvořit souvislou kostru – souvislou nepravidelnou mřížku, spojenou primárními valencemi.

Nositelem hydraulických vlastností jsou slínkové minerály. Hlavní slínkové minerály jsou uvedeny v tabulce 1.

HYDRATACE CEMENTU

Prakticky každý cement obsahuje kromě p-slínku jisté množství příměsí jejichž množství je většinou větší jak 8 %. Proto již samotná reakce cementu s vodou se (dle složení cementu) poměrně výrazně liší od reakce čistého slínku. Při výrobě betonu mohou být k cementu dále přidávány chemické přísady a příměsi, které modifikují reologické a finální vlastnosti betonu.

Každý přídavek přísady nebo příměsi ovlivňuje jistým způsobem hydratační kinetiku betonu. Obecně lze látky přidávané do betonu rozdělit dle následujícího schématu:

Látky fyzikálně-chemicky aktivní – **přísady (příměsi):**
- látky reagující se zrny pojiva,
- látky ovlivňující rozpustnost pojiva ve vodě,
- látky měnící elektrostatický potenciál směsi.

Látky fyzikálně aktivní – **příměsi:**
- změna tepelné vodivosti směsi,
- změna tepelné kapacity směsi,
- změna povrchu tuhých podílů směsi.

Vzhledem k tomu, že samotná hydratační kinetika je závislá na mnoha vnějších i vnitřních vlivech, je proto velmi složité jednotlivé procesy empiricky popsat. Jako účinná možnost pro sledování ovlivnění průběhu hydratace betonu přídavky přísad a příměsí se jeví stanovování průběhu vývinu hydratačního tepla v izoperibolických kalorimetrech.

PLASTIFIKAČNÍ PŘÍSADY

Plastifikační přísady jsou do betonu přidávány za účelem zlepšení jeho reologických vlastností v čerstvém stavu a snížení potřebného množství záměsové vody, což vede ke zlepšení výsledných fyzikálně-mechanických vlastností betonu, a tím i jeho trvanlivosti.

Podle projevu plastifikačních přísad na reologii čerstvého betonu je možné rozdělit tyto přísady na plastifikační a superplastifikační. Plastifikační přísady mají menší účinek na změnu reologie čerstvého betonu, dávkují se většinou ve větším množství, ale jsou cenově dostupnější oproti přísadám superplastifikačním. V dnešní době se používají do velké části běžných i konstrukčních betonů. Podle způsobu působení a účinnosti lze rozdělit plastifikační a superplastifikační přísady do třech skupin:
- přísady povrchově aktivní,
- přísady obalující zrna cementu, způsobující odpuzování zrn na základě elektrostatického potenciálu,
- přísady obalující zrna cementu, způso-

bující odpuzování zrn na základě sterického bránění.

Základní typy plastifikačních přísad používaných v České republice v roce 2002:

- lignosulfonáty,
- melaminsulfonáty,
- naftalensulfonáty,
- polyakryláty,
- polyoxyethyleny,
- polykarboxyláty.

U superplastifikačních přísad je možné pozorovat změnu reologie již při malých dávkách. Tyto přísady jsou vysoce reaktivní, ale z ekonomického hlediska jsou oproti přísadám plastifikačním zhruba šestkrát dražší. Některé z těchto přísad zabraňují reakci cementových zrn s molekulami vody, čímž výrazně ovlivňují hydratační kinetiku. Toto působení má vliv jak na oddálení počátku hydratace cementových zrn, tak i na ovlivnění rychlosti hydratace. Je typické pro každý druh plastifikační přísady a liší se podle dávky přísady na množství cementu.

STANOVENÍ ČASOVĚ ZÁVISLÉHO PRŮBĚHU VÝVINU HYDRATAČNÍHO TEPLA U POJIVOVÝCH SMĚSÍ

Cílem měření bylo zjistit vliv různých druhů plastifikačních přísad na průběh intenzity vývinu hydratačního tepla, tedy na reakční kinetiku hydratace. Měření bylo prováděno na cementových pastách připravených z CEM I 42,5 R Radotín o vodním součiniteli $w = 0{,}38$ pomocí soustavy isoperibolických kalorimetrů (obr. 5).

V sérii měření byl ověřován vliv přídavku přísad na kinetiku hydratace u široké škály plastifikačních a superplastifikačních přísad od firem Chryso, Sika, Addiment a Mapei. Z hlediska způsobu působení plastifikačních přísad na kinetiku hydratace lze na základě měření tyto přísady obecně rozdělit do tří základních skupin:

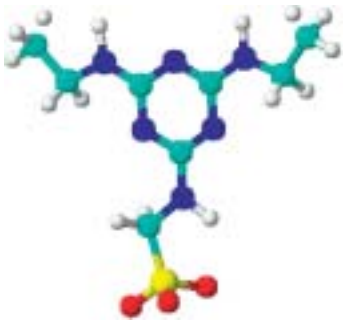
Přísady ovlivňující intenzitu hydratace. Tento druh přísad nemění při svém přídavku (nezávisle na dávkovaném množství) počátek hydratace, ale ovlivňuje její intenzitu. Do této skupiny patří například přísady na bázi modifikovaných polymelaminů (Chryso – Chrysofluid GT) (obr. 6).

Přísady oddalující počátek hydratace (zpomalující), ale nepůsobící na rychlost hydratace. Mezi tento druh přísad patří fyzikálně působící přísady na bázi polykarboxylátů, které po dobu působení zabraňují pronikání molekul vody k povrchu cementových zrn, ale po jejich rozpadu probíhá hydratace normální rychlostí (Chryso – Chrysofluid Premia 100) (obr. 7).

U posledního typu přísad dochází jak k oddálení počátku hydratace, tak k ovlivnění reakční kinetiky hydratace (rychlost hydratace). Tento jev je zapříčiněn postupným rozkladem molekul plastifikátoru, které výrazně zpomalují rychlost reakce cementových zrn s molekulami vody. Míra tohoto působení je silně závislá na množství přídavku přísady. (Chryso – Chrysoplast 760) (obr. 8).

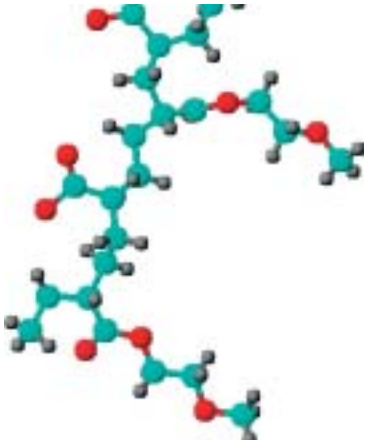
Jak je grafů na obrázcích 6 až 8 patrné, reakční kinetiku pojiva v betonu ovlivňuje přídavek prakticky libovolného druhu che-

Obr. 1 Strukturní vyobrazení zjednodušené lignosulfonátové polymerní jednotky [1]
Fig. 1 Structural picture of simplified lignosulphonate polyme unit [1]



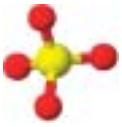
Obr. 2 Strukturní vyobrazení zjednodušené melaminsulfonátové polymerní jednotky [1]
Fig.2 Structural picture of simplified melaminesulphonate polymer unit [1]

Obr. 3 Strukturní vyobrazení zjednodušené naftalensulfonátové polymerní jednotky [1]
Fig. 3 Structural picture of simplified naphthalensulphonate polymer unit [1]



Obr. 4 Strukturní vyobrazení zjednodušené polykarboxylátové polymerní jednotky [1]
Fig.4 Structural picture of simplified polycarboxylate polymer unit [1]

Popis použitých strukturních jednotek:



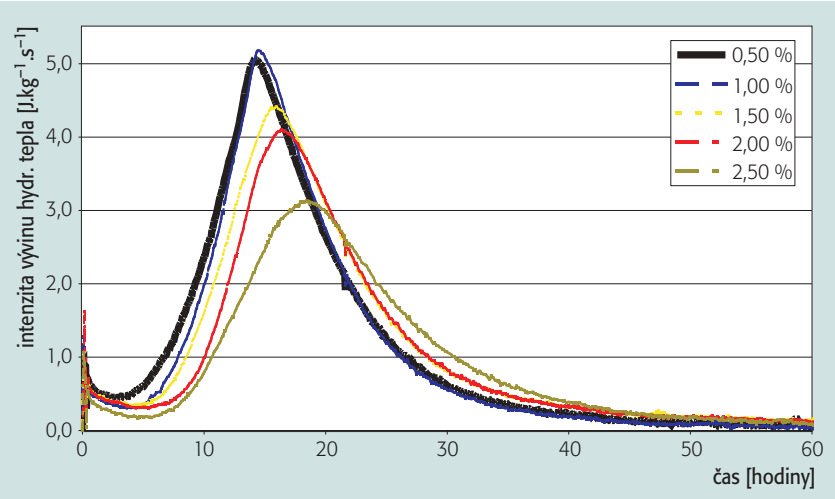
SO_4^{-2}

CH_4

NH_3

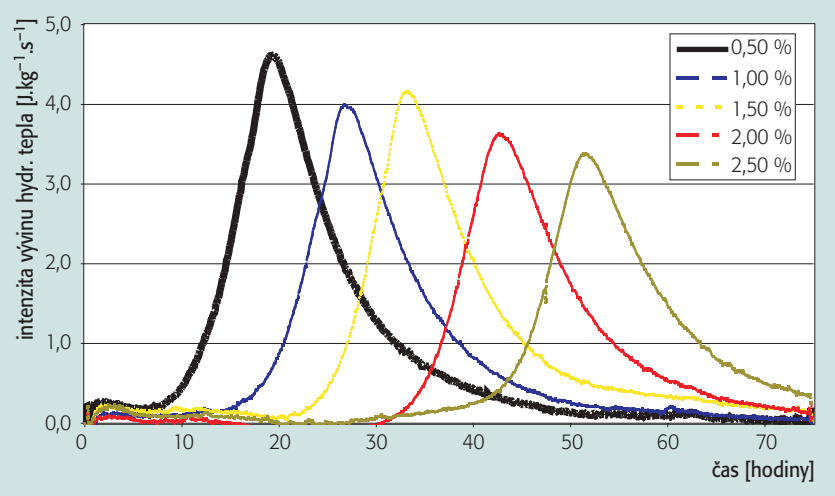
H_2O

Obr. 5 Fotografie isoperibolického kalorimetru
Fig. 5 Photo of isoperibolic calorimeter



Obr. 6 Průběh intenzity vývinu hydratačního tepla u cementové pasty s různým přídavkem plastifikační přísady na bázi polymelaminů

Fig. 6 Course of hydration heat liberation intensity of cement paste with different addition of superlasticizers based on polymelamines



Obr. 7 Průběh intenzity vývinu hydratačního tepla u cementové pasty s různým přídavkem plastifikační přísady na bázi polykarboxylátů

Fig. 7 Course of hydration heat liberation intensity of cement paste with different addition of superplasticizing admixtures based on polycarboxylates

mické přísady. Dále bylo na základě laboratorních měření zjištěno, že některé typy plastifikačních přísad (obr. 7 a 8) mají retardační účinek, přičemž některé z těchto přísad (obr. 7) pouze oddalují počátek hydratace a jiné také snižují intenzitu vývinu hydratačního tepla (obr. 6 a 8).

Na grafu na obrázku 9 je dokumentována míra snížení intenzity vývinu hydratačního tepla v závislosti na množství a druhu použité plastifikační přísady, která je vyjádřena z rychlosti teplotního nárůstu v první fázi intenzivní hydratace.

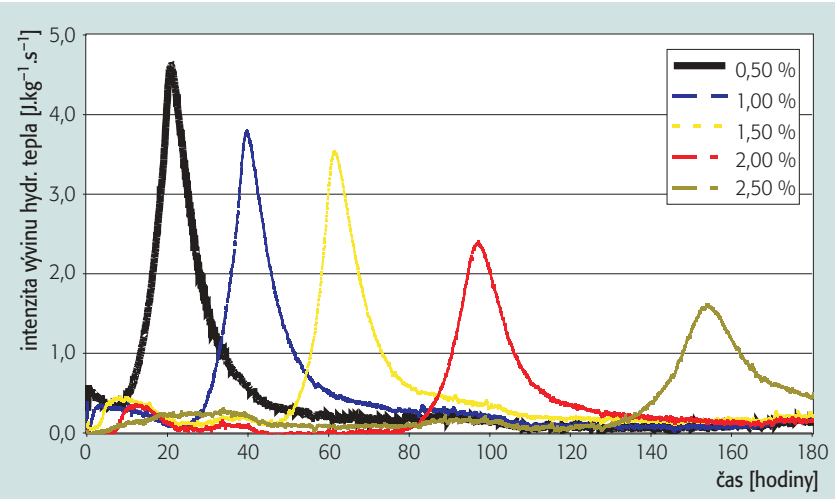
Pokud zohledníme obvyklou dávku plastifikátoru přidávanou do betonu dle doporučení výrobce (viz materiálové listy), bude dosaženo změn hodnot intenzit vývinu hydratačních tepel, které se liší v závislosti na druhu použitého plastifikátoru (obr. 10).

Z výše uvedených grafů vyplývá, že nejúčinnějšími přísadami z pohledu jejich vlivu na intenzitu hydratačních reakcí jsou přísady na bázi naftalensulfonátů (lignosulfonátů). Ovšem při běžném dávkování, vzhledem k nízké obvyklé dávce těchto přísad, se nejvýrazněji projevují přísady na bázi melaminosulfonátů.

ZÁVĚR

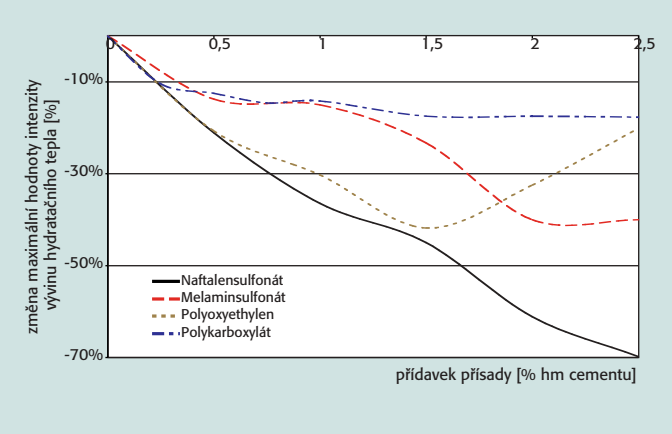
Při ověření exotermního projevu hydratujícího silikátového pojiva modifikovaného různými druhy přísad byly zjištěny některé nové poznatky:

- Přísady na bázi melaminsulfonátů a polyoxyethylenů snižují při svém přídavku intenzitu vývinu hydratačního tepla, počátek hydratace však významně neovlivňují.
- Přísady na bázi polykarboxylátů při svém přídavku významně neovlivňují intenzitu vývinu hydratačního tepla, avšak významně oddalují počátek hydratace.
- Přísady na bázi lignosulfonátů a naftalensulfonátů při svém přídavku snižují intenzitu vývinu hydratačního tepla a také oddalují počátek hydratace. Přísady



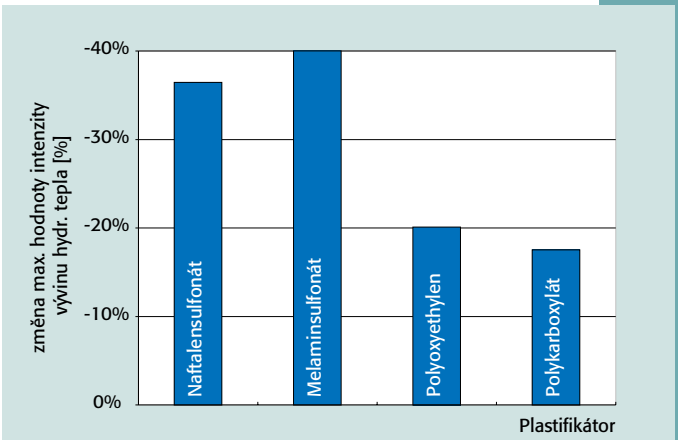
Obr. 8 Průběh intenzity vývinu hydratačního tepla u cementové pasty s různým přídavkem plastifikační přísady na bázi modifikovaných naftalenových polymerů

Fig. 8 Course of hydration heat liberation intensity of cement paste with different addition of plasticizing admixtures based on naphtalen polymers



Obr. 9 Závislost změny maximální hodnoty intenzity vývinu hydratačního tepla na přídavku plastifikační přísady

Fig. 9 Dependence of the maximum value of hydration heat intensity change on the addition of plasticizing admixtures



Obr. 10 Závislost změny maximální hodnoty intenzity vývinu hydratačního tepla na přídavku plastifikační přísady (při běžném dávkování přísady)

Fig. 10 Dependence of the maximum value of hydration heat intensity change on the addition of plasticizing admixtures (by normal addition of admixture)

Literatura:

[1] *Mésquet, M., Canavet, CH., Guise, L.:* A Review of the Molecules Used to Formulate Plasticizers and Superplasticizers, and their Interactions with Cement, Technologie, provádění a kontrola betonových konstrukcí 2002, ČBS, Praha 2002, ISBN 80-238-8492-1

[2] *Pytlík, P.:* Technologie Betonu, 2. vydání. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2000, ISBN 80-214-1647-5

na bázi lignosulfonátů bývají často používány jako účinné retardéry.

Uvedených vlastností lze s výhodou využít při výběru příslušné plastifikační přísady podle potřeb a požadavků zhotovitele stavebního díla. Při znalosti časového průběhu uvolňování hydratačního tepla z pojiva lze dále modelováním určit např. teplotní průběhy v kritických místech. Na základě těchto výsledků je potom dále možné vhodným plánováním postupu betonáže a volbou typu a množství použité přísady omezit výskyt nepříznivých zvýšených teplot, které by mohly ohrozit užitné vlastnosti stavebního díla i fyzikálně mechanické vlastnosti samotného betonu z hlediska požadované životnosti konstrukce (vést ke vzniku trhlin).

Příspěvek byl vytvořen s podporou výzkumného záměru VVZ CEZ MSM 261100008 a grantu GAČR 103/03/0839

Ing. Jiří Zach
e-mail: zach.j@fce.vutbr.cz
Doc. Ing. RNDr. Stanislav Šťastník, CSc.
e-mail: stastnik.s@fce.vutbr.cz
Ing. Tomáš Fojtík
e-mail: fojtik.t@fce.vutbr.cz

všichni: Fakulta stavební, VUT v Brně,
Ústav stavebních hmot a dílců
Veveří 95, 66237 Brno
tel: 541 147 507 (16)

ABSTRAKT

Vážení čtenáři, pokud se rozhodnete přispět do některého z příštích čísel časopisu článkem, shledáte, že v pokynech pro autory je jednou z požadovaných součástí rukopisu abstrakt. Pro snadnější přípravu, této krátké, ale nutné součásti rukopisu uvádím, jak abstrakt definuje Mezinárodní norma ISO 214:1976 zpracovaná technickou komisí ISO/TC46.

Termín **abstrakt** označuje krátký text, který přesně popisuje obsah dokumentu bez přidaných interpretací nebo kritiky a bez rozlišení, kdo abstrakt napsal. (Dříve se rozlišovalo: synopsis – resume psané autorem, abstrakt – omezeno na resume napsané jinou osobou.)

Abstrakt by měl být tak informativní, jak to připouští typ a styl dokumentu, tzn. že by měl prezentovat kvantitativní a kvalitativní informace obsažené v dokumentu. Abstrakt by neměl být zaměňován za **anotaci, extrakt** či **summary**. Norma uvádí, že abstrakt obsahuje účel, metodologii, výsledky a závěry popsané v dokumentu, aby čtenář hledající nové informace měl možnost se rychle orientovat v přehledném uspořádání o nejdůležitějších poznatcích, výsledcích, závěrech a doporučeních, které budou v dokumentu podrobněji vysvětleny s dalšími detaily. Je praktické postupovat při přípravě abstraktu podle následujících tří bodů: 1. účel – uvést hlavní důvod, proč byl dokument napsán, pokud to není zřejmé již z jeho názvu, či to nebude objasněno v dalších částech abstraktu; 2. krátce a jasně identifikovat použité techniky či základní metodologické principy, rozsah činnosti a požadovanou přesnost, zdroje dat a jejich zpracování; 3. výsledky a závěry – krátké sdělení jakých výsledků bylo dosaženo a jaké jsou z toho závěry.

Přeji Vám dostatek inspirace a lehkou ruku při přípravě článků do časopisu.

jm