



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF CHEMISTRY

VLIV SLOŽENÍ ALKALICKÉHO AKTIVÁTORU NA VLASTNOSTI HYBRIDNÍCH CEMENTŮ

EFFECT OF THE COMPOSITION OF ALKALINE ACTIVATOR ON THE PROPERTIES OF HYBRID
CEMENTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUKÁŠ ŠIMKO

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. PAVEL ROVNANÍK, Ph.D.

BRNO 2016



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav chemie

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Lukáš Šimko
Název	Vliv složení alkalického aktivátoru na vlastnosti hybridních cementů
Vedoucí bakalářské práce	doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2015
Datum odevzdání bakalářské práce	27. 5. 2016

V Brně dne 30. 11. 2015

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

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

Podklady a literatura

1. Shi C, Krivenko P, Roy D. Alkali-activated cements and concretes. Taylor & Francis, New York, 2006.
2. García-Lodeiro I, Fernández-Jiménez A, Palomo A. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends. Cement and Concrete Research 2013, 52, 112–122.
3. Roy DM. Alkali-activated cements - Opportunities and challenges. Cement and Concrete Research 1999, 29, 249–254.
4. Fernández-Jiménez A, García-Lodeiro I, Donatello S, Maltseva O, Palomo A. Specific Examples of Hybrid Alkaline Cement. MATEC Web of Conferences 11, 01001, 2014.
5. Escalante-García JI, Castro-Borges P, Gorokhovskiy A, Rodríguez-Varela FJ. Portland cement-blast furnace slag mortars activated using waterglass: Effect of temperature and alkali concentration. Construction and Building Materials 2014, 66, 323–328.

Zásady pro vypracování

Provedte literární rešerši týkající se pojiv na bázi hybridních cementů. Zaměřte se především na vliv složení a množství alkalického aktivátoru na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu těchto materiálů.

Na základě rešeršních poznatků vyhodnoťte směsi s nejlepšími technologickými vlastnostmi.

V experimentální části připravte vzorky hybridního cementu s popínkem aktivovaného vodním sklem a studujte vliv silikátového modulu aktivátoru v rozmezí 0-3 na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu tohoto materiálu.

Pro vypracování bakalářské práce použijte zadanou literaturu, doplňte ji o vlastní a u každé převzaté informace uveďte odkaz na použitou literaturu.

Rozsah práce 35 až 45 stran.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....

doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.

Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Stavební průmysl a konkrétně výroba portlandského cementu je jedno z nejvíce energeticky a ekologicky náročných odvětví. Proto je snaha využívat odpadní produkty z energetického průmyslu jako náhradu (alespoň částečnou) konvenčních stavebních materiálů. Tato bakalářská práce se zabývá možností využití elektrárenských popílků jako majoritní součásti směsi s portlandským cementem, tedy hybridních cementů. Dále se zabývá vlivem složení alkalického aktivátoru na jejich vlastnosti. V experimentální části je zkoumán vliv silikátového modulu na vlastnosti malt, jejichž pojivo je složeno z 20 % portlandského cementu a z 80 % elektrárenského popílku z tepelné elektrárny Dětmárovice. Vlastnosti jsou zkoumány z hlediska pevností, pórovitosti a mikrostruktury. Velikost a distribuce pórů byla zkoumána rtuťovou porozimetrií a zhodnocení mikrostruktury na základě snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hybridní cementy, alkalicky aktivované materiály, popílek, cement, alkalický aktivátor

ABSTRACT

Building industry, especially production of Portland cement is the most ecologically and energetically demanding sector. Therefore, there is an effort of using waste products of energy industry as a (partial) substitution of conventional building materials. This bachelor thesis deals with the possibility of using the power station fly ash as a major part of mixtures with Portland cement, and therefore as a hybrid cement. In the experimental part, the influence of silicate module on the characteristics of mortars, whose binder is composed of 20% of Portland cement and 80% of fly ash from Dětmárovice power station, is examined. It further deals with influence of composition of alkaline activator on its characteristics. Its properties are examined in terms of porosity, strength and microstructure. Size and distribution of pores are examined by means of mercury intrusion porosimetry and evaluation of microstructure is based on scanning electron microscopy.

KEY WORDS

Hybrid cements, alkali activated materials, fly ash, cement, alkaline activator

Bibliografická citace VŠKP

Lukáš Šimko *Vliv složení alkalického aktivátoru na vlastnosti hybridních cementů*. Brno, 2016. 41 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.

Prohlášení:

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

V Brně dne 27. 5. 2016

.....
podpis autora

Lukáš Šimko

Poděkování:

Děkuji panu doc. RNDr. Pavlovi Rovnaníkovi, PhD. za ochotu a vstřícnost při odborných konzultacích při zpracování mé bakalářské práce a také za pomoc při práci na experimentální části.

Obsah

1. ÚVOD.....	9
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	10
2.1. Historie alkalicky aktivovaných materiálů.....	10
2.2. Pucolány	10
2.2.1. Přírodní pucolány.....	10
2.2.2. Technogenní pucolány	11
2.2.3. Chemické složení pucolánů	11
2.3. Popílek	11
2.3.1. Rozdělení popílků	12
2.3.1.1. Vysokoteplotní popílek	13
2.3.1.2. Fluidní popílek.....	14
2.4. Latentně hydraulické látky	15
2.4.1. Granulovaná vysokopecní struska	16
2.5. Cement.....	16
2.5.1. Historie	16
2.5.2. Rozdělení cementů.....	17
2.5.3. Slínkové minerály.....	18
2.5.3.1. Alit C_3S	18
2.5.3.2. Belit C_2S	18
2.5.3.3. C_3A	18
2.5.3.4. Celit C_4AF	18
2.6. Alkalické aktivátory	19
2.6.1. Hydroxid sodný.....	20
2.6.2. Hydroxid draselný	20
2.6.3. Vodní sklo.....	21
2.6.3.1. Výroba.....	21
2.6.3.2. Vlastnosti	22
2.7. Vliv alkalického aktivátoru na vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů.....	22
2.7.1. Skupenství aktivátoru.....	22
2.7.2. Typ kationtu.....	23
2.7.3. Typ aktivátoru	23

2.7.4.	Silikátový modul	23
2.8.	Hybridní cementy	23
2.8.1.	Hydratace hybridních cementů.....	24
2.8.2.	Množství příměsí.....	26
2.8.3.	Množství aktivátoru.....	26
2.8.4.	Vyhodnocení směsí	27
3.	PRAKTICKÁ ČÁST	29
3.1.	Použité suroviny.....	29
3.1.2.	Cement.....	29
3.1.3.	Normalizovaný písek.....	29
3.1.4.	Popílek Dětmarovice.....	30
3.1.5.	Aktivátor.....	30
3.2.	Příprava vzorků.....	31
3.2.	Použité zkušební metody	31
3.2.1.	Pevnost v tahu ohybem a v tlaku.....	31
3.2.2.	Rtuťová porozimetrie.....	32
3.2.3.	Snímky mikrostruktury	32
3.3.	Výsledky měření.....	32
3.3.2.	Pevnosti.....	32
3.3.3.	Pórovitost.....	34
3.3.4.	Mikroskopické snímky	35
4.	ZÁVĚR.....	37
5.	POUŽITÁ LITERATURA	39

1. ÚVOD

V dnešní době je produkce stavebních materiálů jedním z nejvíce energeticky náročných odvětví průmyslu. Nejde však jen o energetickou náročnost, která je nutná jako vstup pro výrobu těchto materiálů, ale velkou roli hrají také emise oxidu uhličitého, který při těchto výrobních procesech odchází do ovzduší a v atmosféře velkou měrou přispívá ke skleníkovému efektu. Nejvíce energeticky a ekologicky náročnou činností je výroba cementu. Z tohoto důvodu je v posledních letech snaha zpracovávat při výrobě stavebních materiálů odpadní suroviny z jiných, nejčastěji energetických, průmyslových odvětví. Nejčastěji se jedná o odpadní materiály vzniklé při hutní výrobě nebo při spalování uhlí v tepelných elektrárnách a patří mezi ně granulovaná vysokopeční struska, vysokoteplotní popílek, fluidní popílek a další. Velká část těchto odpadních produktů bývá likvidována jako zásypy hlubinných dolů nebo různé násypy. Proto je vítána snaha posledních let nepoužívat ve stavebnictví pouze konvenční pojivové materiály, jako je cement, ale snažit se využívat výše zmíněné odpadní produkty v alkalicky aktivovaných aluminosilikátových materiálech. Výhodou těchto materiálů jsou nižší emise oxidu uhličitého, zpracování odpadních produktů z jiných odvětví a v neposlední řadě finanční výhodnost. Je tedy velmi žádoucí, aby vzrůstal trend používání odpadních materiálů a tím se minimalizovali emise CO₂, jehož produkce neustále stoupá a negativně působí na zemskou atmosféru a tím na celé lidstvo.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Historie alkalicky aktivovaných materiálů

První využití alkalických sloučenin jako součásti pojivové složky se datuje do roku 1930, kdy pan Kühl zkoumal tuhnutí směsi z mleté strusky a roztoku hydroxidu draselného. V roce 1937 Chassevent měřil reaktivitu strusky aktivované roztoky hydroxidu sodného a draselného. V 70. letech dvacátého století se Prof. Davitovits začal věnovat studiu alkalicky aktivovaných materiálů a od něj pochází jejich označení jako „geopolymery“. Geopolymery jsou pojiva tvořená aluminosilikátem, kterým může být například granulovaná struska nebo vysokoteplotní popílek a alkalickým aktivátorem mezi které patří hydroxidy, uhličitany nebo křemičitany sodné a draselné. Po podrobnějším prozkoumání vlastností alkalicky aktivovaných materiálů byly na území bývalého Sovětského svazu provedeny jejich aplikace v reálné výstavbě a to například jako konstrukční betony, betonové zdící prvky, betonová potrubí atd. [1].

2.2. Pucolány

Pucolán je definován jako křemičitý nebo hlinitokřemičitý materiál, který sám o sobě nemá žádné nebo velmi malé pojivové schopnosti, ale v rozmělněném stavu za přítomnosti vlhkosti a běžných teplot chemicky reaguje s hydroxidem vápenatým a vytváří hydratační produkty, které mají pojivové schopnosti obdobně jako portlandský slínek. Pucolány se obecně rozdělují na přírodní a technogenní [2].

2.2.1. Přírodní pucolány

Původní pucolány, podle kterých dostal tento materiál název, byly vyvřelé horniny z oblasti sopky Vesuv v blízkosti města Puzzuoli v Itálii. Přírodní pucolány lze rozdělit podle původu vzniku na sedimentární, mezi které patří například křemelina a tufity a vulkanické, což jsou třeba tufy. Tyto pucolány obsahují převážně amorfni SiO_2 . Pucolánovou aktivitu vykazují více přírodních materiálů,

které kromě amorfního SiO_2 obsahují reaktivní formy Al_2O_3 případně některé hlinitokřemičitany. Tuhnutí a tvrdnutí při reakci s hydroxidem vápenatým je ovlivněno jejich chemickým a mineralogickým složením a také velikostí zrn [2, 3].

2.2.2. Technogenní pucolány

Technogenní pucolány jsou záměrně vytvářeným průmyslovým produktem. Nejčastěji se vyrábí pálením kaolínu při teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$, který tak přechází na amorfni metakaolín $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Pucolánovou aktivitu vykazují také produkty (popílký) vzniklé při spalování fosilních paliv. Z technogenních pucolánů se ve stavebnictví nejčastěji využívá elektrárenských popílků a to jak popílků vzniklých vysokoteplotním tak fluidním způsobem spalování [5].

2.2.3. Chemické složení pucolánů

Všechny pucolány bez ohledu na různá dělení obsahují z hlediska chemického složení převážně SiO_2 a Al_2O_3 a to často v množství větším než 70 %. Mezi další oxidy patří například Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O a další. Obsah alkálií Na_2O a K_2O může být u některých pucolánů více než 10 % [4].

2.3. Popílek

Popílek je anorganická zplodina, která vzniká při spalování tuhých mletých paliv (černé uhlí, hnědé uhlí, lignit) v tepelných elektrárnách a je zachycován pomocí elektrostatických nebo mechanických odlučovačů z kouřových plynů jako velmi jemně zrnitý prášek. Vlivem vysokých teplot při spalování se minerální složky taví a při následném rychlém zchlazení se vytvoří sklovité částice kulovitého tvaru, které jsou převážně duté. Vzhledem k tomu, že se jedná o odpadní produkt, který vzniká spalováním různých druhů paliv, vykazuje popílek rozdílné mineralogické, chemické a granulometrické vlastnosti. Popílký vzniklé spalováním černého uhlí jsou většinou kvalitativně stářejší než popílký ze spalování hnědého uhlí, které vykazují větší variabilitu vlastností. V České republice se produkuje cca

80 % hnědouhelných popílků. V následující tabulce jsou shrnuty požadavky na vlastnosti popílků pro použití jako příměsí I. i II. druhu [5].

Tab. 1: Požadavky na vlastnosti popílků [5]

Vlastnost	Jednotka	Příměs II. druhu	Příměs I. druhu (filler)	Pro výrobu popílkových směsí
Ztráta žíháním	% hm.	max 5,0	-	max 8,0
Obsah SO ₃	% hm.	max 3,0	max 0,8	max 3,0
Obsah celkové síry	% hm.	-	1,0	-
Obsah chloridů	% hm.	max 0,1	0,03/0,06/0,15	max 0,1
Obsah volného CaO	% hm.	max 1,0	-	-
Obsah celkového CaO	% hm.	-	-	max 2,5
Jemnost (zbytek na síť 0,045 mm)	% hm.	max 40	-	-
Zbytek na síť:				
1 mm	%	-	-	10-30
0,2 mm				35-60
0,063 mm				5-25
Propad na síť:				
2 mm	%	-	100	-
0,125 mm			85-100	
0,063 mm			70-100	
Obsah aktivního SiO ₂	% hm.	min 25	-	-
Obsah SiO ₂	% hm.	-	-	min 40
Obsah Fe ₂ O ₃	% hm.	-	-	7,0
Obsah alkálií	% hm.	-	-	1,5
Objemová stálost	mm	max 10	-	vyhovuje
Index účín. po 28 (90) dnech	%	min 75 příp. 85	-	-
Měrná hmotnost (tolerance)	kg/m ³	max ±150	-	min 2000
Měrný povrch	m ² /kg	-	-	300
Zkrácení počátku tuhnutí	min	-	-	max o 15
Prodloužení doby tuhnutí	min	-	-	max o 240
Hmotnostní aktivita Ra ²²⁶	Bq/kg	max 200	-	max 200

2.3.1. Rozdělení popílků

Norma ČSN EN 197-1 rozděluje popílek na křemičitý (V) a vápenatý (W). Křemičitý popílek je jemný prášek tvořený zrny kulovitěho tvaru a má pucolánové

vlastnosti. Z hlediska chemického složení obsahuje majoritně aktivní oxid křemičitý a oxid hlinitý. Zbytek tvoří oxid železitý a další sloučeniny v malém množství. Na křemičitý popílek jsou kladeny požadavky na obsah aktivního oxidu vápenatého, který může být zastoupen v maximálním množství 10 % hmotnosti. Obsah volného oxidu vápenatého nesmí překročit 1 % hmotnosti. Obsah aktivního oxidu křemičitého musí být minimálně 25 % hmotnosti.

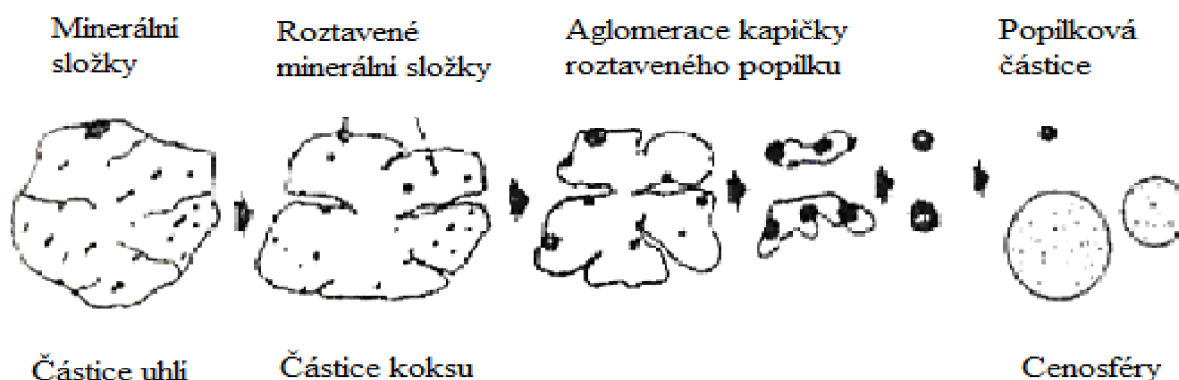
Vápenatý popílek je jemný prášek, který vykazuje hydraulické nebo pucolánové vlastnosti. Z hlediska chemického složení obsahuje hlavně aktivní oxid vápenatý, křemičitý a hlinitý. Zbylými složkami jsou oxid železitý a další oxidy a jiné sloučeniny, které jsou zastoupeny v malém množství. Aktivní oxid vápenatý musí být zastoupen minimálně 10 %. Obsah oxidu křemičitého musí být alespoň 25 %.

Popílký se dále dělí podle způsobu spalování tuhých mletých paliv v tepelných elektrárnách a to na vysokoteplotní a fluidní popílký [6, 7, 11].

2.3.1.1. Vysokoteplotní popílek

Vysokoteplotní popílek vzniká spalováním práškového uhlí v tepelných elektrárnách při teplotách cca 1200–1700 °C. Vzhledem k povinnosti odsiřování spalin, které se provádí v absorbérách pomocí vápencové suspenze, vzniká jako další vedlejší produkt $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který se nazývá energosádrovec a je plnohodnotnou náhradou přírodního sádrovce při výrobě sádry. Jestliže uhlí obsahuje uhličitany, dochází při vysokoteplotním spalování ke vzniku oxidu vápenatého, který reaguje s oxidem siřičitým za vzniku síranu vápenatého, který se při teplotách okolo 1100 °C rozkládá na oxid vápenatý, oxid siřičitý a kyslík. Takto vzniklý oxid vápenatý se nazývá mrtvě pálené vápno, které není žádoucí v popílcích používaných pro stavební účely, protože dochází k hydrataci oxidu vápenatého na hydroxid vápenatý, což je spojeno s nežádoucími objemovými změnami.

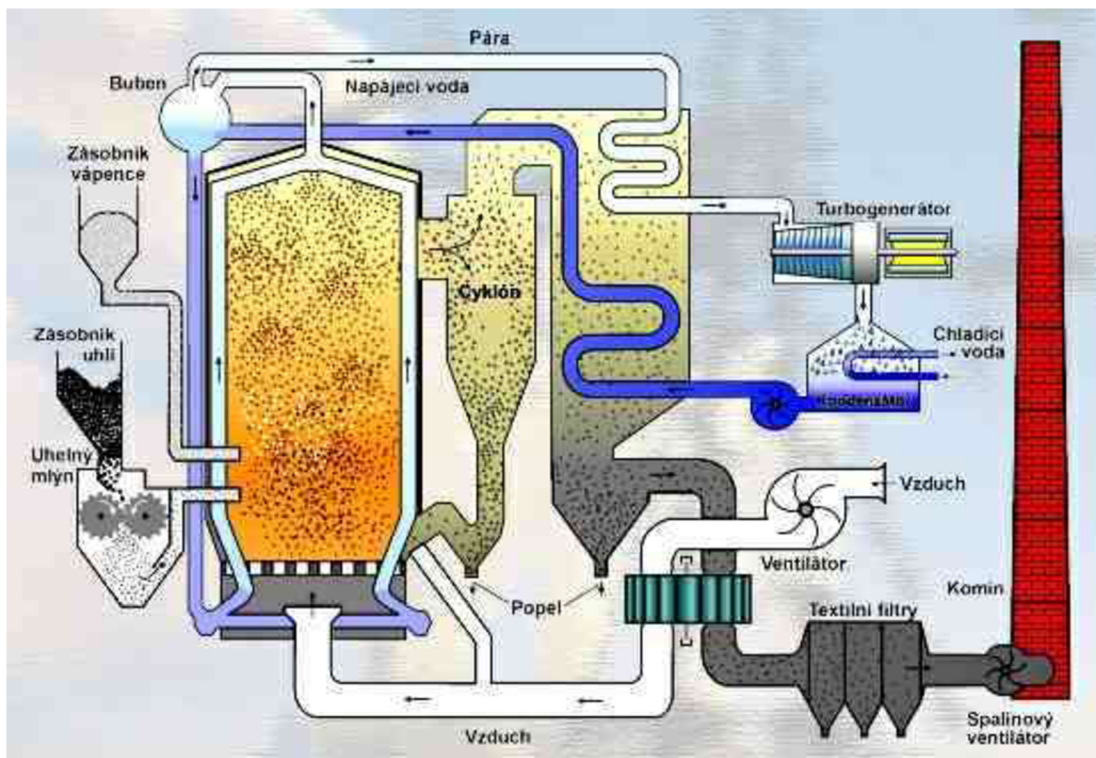
Zrna popílku vznikají ztuhnutím taveniny a jsou tvořena převážně amorfním SiO_2 a dále krystalickou fází, která je tvořena mullitem, křemenem, zbytky nespáleného uhlí a dalšími složkami. Při vysokoteplotním spalování vznikají kulovitá zrna o velikosti 0,001–0,1 mm s měrným povrchem cca 300 kg/m^2 . Teplotní režim spalování má vliv na to, jestli vzniklá zrna popílku jsou dutá – cenosféry, dutá a vyplněná menšími dutými zrny – plerosféry nebo plná. Barva vysokoteplotního popílku je od šedé po černou. [7]



Obr. 1: Vznik popílkových částic [7]

2.3.1.2. Fluidní popílek

Fluidní popílek vzniká při fluidním způsobu spalování uhlí. Tento způsob se vyznačuje spalováním paliva spolu se sorbentem (obecně látka, která má schopnost na sebe vázat jinou látku), kterým může být například mletý vápenec a dávkuje se do paliva podle obsahu síry v něm obsažené. Právě přídavek mletého vápence způsobuje vyšší obsah CaO v popílku. Fluidní spalování probíhá při teplotách 700–900 °C. Fluidní spalování se dělí na spalování při atmosférickém tlaku, při zvýšeném tlaku a na cirkulační spalování. Popílek z tohoto způsobu spalování se dělí na ložový a filtrový [7, 8].



Obr. 2: Proces získávání popílku [7]

Ložový popílek propadá při spalování roštem pod fluidním prstencem. Zrna tohoto popílku jsou větší a těžší. Díky obsahu měkce páleného vápna a anhydritu má tento popílek velmi dobré hydraulické vlastnosti a již při smíchání se samotnou vodou tuhne a tvrdne.

Filtrový popílek je tvořen částicemi, které při spalování odchází společně s kouřovými plyny do komínů, kde jsou zachycovány na elektrostatických odlučovačích. Tyto částice jsou na rozdíl od ložového popílku jemnější a lehčí. Krystalická fáze je tvořena anhydritem CaSO_4 , portlanditem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kalcitem, křemenem a dalšími [7].

2.4. Latentně hydraulické látky

Hydraulicita je vlastnost látek při reakci s vodou tuhnout, tvrdnout a být následně stálé na vzduchu i ve vodě. Latentně hydraulické látky tuto vlastnost po smíchání s vodou nevykazují vůbec nebo jen velmi omezeně a pomalu. K iniciaci hydraulických schopností u těchto látek je třeba použít aktivátor (budič).

2.4.1. Granulovaná vysokopecní struska

Granulovaná vysokopecní struska vzniká prudkým ochlazením vhodně složené struskové taveniny při výrobě železa ve vysokých pecích, která probíhá při teplotách 1350–1550 °C. Struska musí být nejméně ze dvou třetin tvořena sklovitou fází a při vhodné aktivaci musí vykazovat hydraulické schopnosti. Granulovaná struska se musí skládat nejméně ze dvou třetin hmotnosti z CaO, MgO a SiO₂. Zbytek je tvořen Al₂O₃ a malým množstvím jiných sloučenin. Hmotnostní podíl (CaO + MgO)/SiO₂ musí být nejméně 1,0 [9].

2.5. Cement

Cement je jemně mletá anorganická látka, která má hydraulické schopnosti, což znamená, že při reakci s vodou tuhne a tvrdne za vzniku hydratačních produktů a po zatvrdnutí si uchovává objemovou stálost a pevnost na vzduchu i pod vodou. Výroba a vlastnosti cementů se řídí podle normy ČSN EN 197-1.

2.5.1. Historie

Experimenty s různými pojivy využívanými na stavební účely, které se ovšem nedaly označit jako cement, tak jak ho známe dnes, byly prováděny již ve starověku. Šlo například o směsi bílého vápna, sopečného popela (pucolány) a drcených cihel. Dlouho převažoval názor, že na výrobu se nejlépe hodí nejčistší vápence, což značně brzdilo pokrok až do 18. století, kdy bylo zjištěno, že právě různé nečistoty ve vápenci mají pozitivní vliv na vlastnosti vzniklého materiálu.

Jako počátek výroby cementu lze považovat rok 1824, kdy byl Josephu Aspdinovi udělen patent na výrobu maltoviny, kterou nazval portlandský cement. Název portlandský cement vznikl na základě podobnosti betonu z něj vyrobeného a šedého pískovce od města Portland. Tento cement se však ještě stále výrazně lišil od dnes používaného cementu. Až v polovině 20. století se díky ostrému pálení a neustálému vývoji technologie dosáhlo vlastností portlandského cementu srovnatelných s dnešními cementy [10].

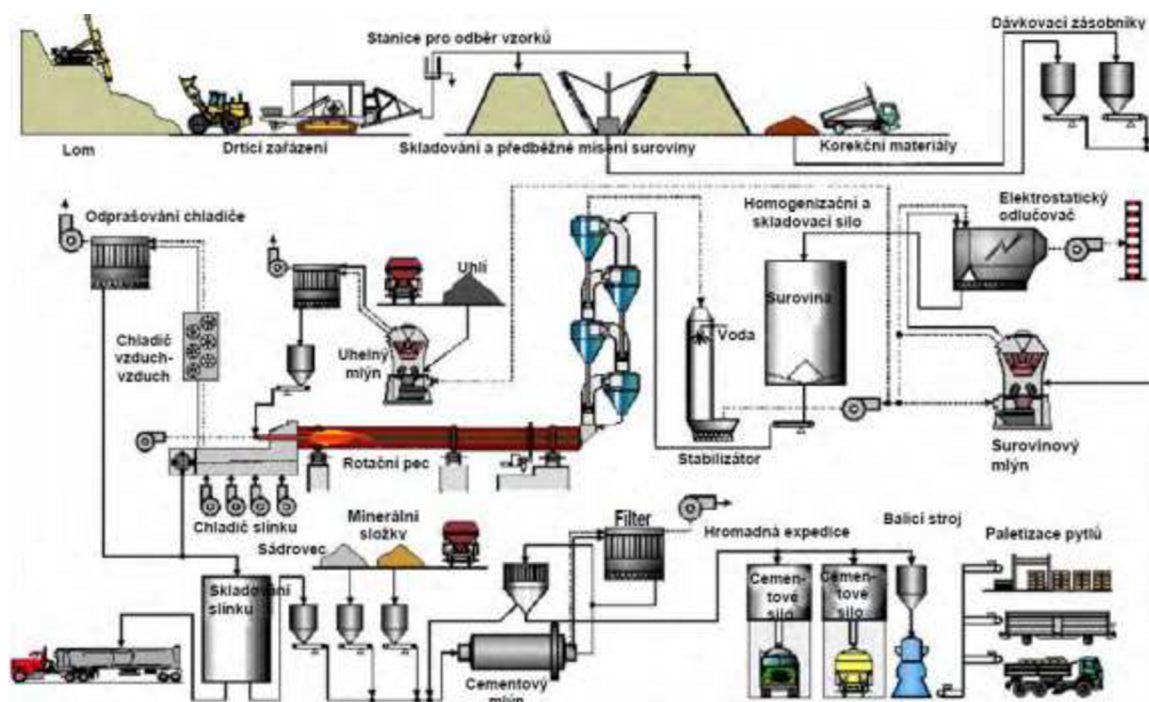
2.5.2. Rozdělení cementů

Cementy se podle normy ČSN EN 197-1 dělí do následujících kategorií:

- CEM I – portlandský cement
- CEM II – portlandský cement směsný
- CEM III – vysokopecní cement
- CEM IV – pucolánový cement
- CEM V – směsný cement

Cementy se dále dělí do třech pevnostních tříd a to 32,5; 42,5 a 52,5, kde čísla označují minimální pevnost v tlaku v MPa po 28 dnech, která se zkouší na zkušebních tělesech z cementové malty o rozměrech 40 × 40 × 160 mm.

Další rozdělení je podle počátečních pevností a to s označením N – normální počáteční pevnosti, R – rychlé počáteční pevnosti a L – nízké počáteční pevnosti [11].



Obr. 3: Proces výroby cementu [3]

2.5.3. Slínkové minerály

2.5.3.1. Alit C₃S

Triklaciumsilikát je nejdůležitějším slínkovým minerálem, který tvoří přibližně 65 % slínku. Dosahuje vysokých počátečních i konečných pevností. Vykazuje vysokou hydratační rychlost a také vysoký vývin hydratačního tepla $Q_H = 500$ kJ/kg. Alit vzniká při výpalu při teplotě nad 1250 °C. Z alitu se při hydrataci uvolňují 3 moly Ca(OH)₂, což způsobuje jeho nízkou odolnost proti chemicky agresivnímu prostředí, především proti účinkům síranových vod, kdy vzniká sekundární ettringit. Vznik ettringitu je spojen s velkými objemovými změnami a dochází k rozpadu cementového kamene [12].

2.5.3.2. Belit C₂S

Dikalciumpsilikát je druhým nejvíce zastoupeným minerálem ve slínku. Jeho obsah činí cca 20 %. Vyznačuje se nízkými počátečními pevnostmi, ale poměrně dobrými pevnostmi dlouhodobými. Hydratace probíhá pomalu a vývin hydratačního tepla se udává $Q_H = 250$ kJ/kg [12].

2.5.3.3. C₃A

Trikalciualuminát je v portlandském slínku obsažen v množství 8–10 %. Velice rychle tuhne a tvrdne, ale nedosahuje vysokých konečných pevností. Má vysoký vývin hydratačního tepla $Q_H = 860$ kJ/kg. Díky vysokému hydratačnímu teplu je nutné zrající betony důkladně ošetřovat a cementy s vysokým obsahem C₃A se nehodí pro provádění masivních konstrukcí. Pro zpomalení tuhnutí se do cementu přidává regulátor tuhnutí, kterým bývá sádrovec a dávkuje se v množství cca 5–6 % [12].

2.5.3.4. Celit C₄AF

Tetrakalciumaluminátferit je ve slínku obsažen v množství cca 10 %. Tento slínkový minerál dosahuje nízkých pevností. Vývin hydratačního tepla činí $Q_H = 420$

kJ/kg. Ze všech slínkových minerálů má nejvyšší chemickou odolnost, proto je v síranovzdorných cementech snaha o zvýšení jeho obsahu na úkor trikalciualuminátu [12].

Tab. 2: Slínkové minerály v cementu [12]

Název	Vzorec	Označení	Obsah [%]	Hydratační teplo [kJ/kg]	Hydratace
trikalciumsilikát	C ₃ S	alit	35–75	500	rychlá
dikalciumsilikát	C ₂ S	belit	5–40	250	střední
trikalciualuminát	C ₃ A	-	3–15	910	velmi rychlá
tetrakalciumaluminátferit	C ₄ AF	celit	9–14	420	rychlá
oxid vápenatý	CaO	volné vápno	< 4	1160	pomalá
oxid hořečnatý	MgO	periklas	< 6	840	pomalá

2.6. Alkalické aktivátory

Alkalické aktivátory jsou silně zásadité chemické látky, které se používají pro aktivaci (vybuzení) hydraulických schopností u materiálů, které za normálních podmínek při reakci s vodou hydraulické schopnosti nemají (pucolány nebo latentně hydraulické materiály). Prof. Glukhovskij rozdělil alkalické aktivátory do šesti skupin podle jejich chemického složení.

- hydroxidy: MOH
- soli slabých kyselin: M₂CO₃, M₂SO₃, M₃PO₄, MF, aj.
- křemičitany: M₂O·nSiO₂
- hlinitany: M₂O·nAl₂O₃
- hlinitokřemičitany: M₂O·Al₂O₃·(2-6)SiO₂
- soli silných kyselin: M₂SO₄

Pro svoji dostupnost (ekonomickou) jsou nejčastěji používány sodné alkalické aktivátory – hydroxid sodný NaOH a křemičité vodní sklo Na₂O·nSiO₂.

Při laboratorních experimentech bývají používány také draselné aktivátory, mezi které patří například hydroxid draselný KOH nebo draselné vodní sklo $K_2O \cdot nSiO_2$. Potenciální použití draselných aktivátorů je značně limitováno jejich dostupností a cenou. Zásadní vlastností, která by upřednostňovala použití draselných aktivátorů namísto sodných je snížení rizika tvorby výkvětů [1].

2.6.1. Hydroxid sodný

Hydroxid sodný je silně zásaditá anorganická látka. Je velmi hygroskopický, což znamená, že na sebe váže vzdušnou vlhkost. Ze vzduchu pohlcuje také oxid uhličitý za vzniku uhličitanu sodného. Kvůli těmto vlastnostem je nutné jej uchovávat ve vzduchotěsných obalech. Hydroxid sodný je dostupný buď ve formě roztoku nebo jako pevná bílá krystalická látka ve formě peciček nebo šupinek. Průmyslově se vyrábí elektrolýzou roztoku chloridu sodného. Při tomto procesu vzniká kromě hydroxidu sodného také plynný chlór. Výsledným produktem tohoto způsobu výroby je vodný roztok NaOH, který je následně možné dehydratovat a produkovat v pevné formě. Je dobře rozpustný ve vodě a jeho reakce s vodou je silně exotermická. Ve vodném roztoku jsou molekuly NaOH plně disociovány na sodné kationty a hydroxylové anionty. Hydroxid sodný může být použit jako urychlovač tuhnutí cementu, což ovšem způsobuje snížení pevností po 7–14 dnech hydratace. V případě této aplikace musí být použit NaOH ve formě roztoku. [13]

Tab. 3: Rozpustnost NaOH [13]

Teplota [°C]	0	20	100
NaOH/100 g H ₂ O [g]	42	109	342

2.6.2. Hydroxid draselný

Stejně jako u hydroxidu sodného se jedná o silně zásaditou anorganickou látku, která je velmi hygroskopická. Běžně se vyskytuje jako bílá krystalická látka. Je rozpustný ve vodě a také v nižších alkoholech, kterými jsou například metanol a etanol. Reakce s vodou je silně exotermická a může dojít ke zvýšení teploty

roztoku až o 100 °C. Jeho rozpustnost stoupá se stoupající teplotou. Průmyslově se vyrábí elektrolýzou chloridu draselného, při které vzniká hydroxid draselný a plynný chlór. Standardně je distribuován jako cca 50% roztok. Pro alkalickou aktivaci je oproti hydroxidu sodnému vhodnější díky nižší tvorbě výkvětů, ale jeho používání je limitováno výrazně vyšší cenou [13].

Tab. 4: Rozpustnost KOH [13]

Teplota [°C]	0	20	100
KOH/100 g H ₂ O [g]	97	112	178

2.6.3. Vodní sklo

Vodní sklo je koloidní roztok alkalických křemičitanů a to buď sodných, draselných nebo lithných, který vzniká rozpuštěním křemičitanů ve vodě. Tyto křemičitany jsou směsí alkalického kovu M₂O (M zastupuje buď Na nebo K), oxidu křemičitého SiO₂ a vody.

2.6.3.1. Výroba

Vodní skla se nejčastěji vyrábí dvěma základními metodami. První je metoda výroby PKS/D (z pevného křemičitanu sodného nebo draselného), druhou metodou je výroba hydrotermální reakcí.

Při metodě výroby PKS/D se pevné křemičitany vyrábí ze sklářského písku s obsahem 70–75 % SiO₂ tavením ve sklářské vanové peci při teplotě 1400–1600 °C. Tavení probíhá za pomoci alkalických tavidel, která usnadňují tavení písků. Jako tavidlo se používá soda (Na₂O) nebo potaš (K₂O). Roztavená sklovina se prudce ochladí, aby došlo k rozpraskání na co nejmenší části (krystalky), které se pak budou snadno rozpouštět. Tyto krystalky křemičitanů se potom spolu s hydroxidem sodným nebo draselným a vodou rozpouští v autoklávu na tekuté vodní sklo. Touto technologií je možné vyrábět všechny typy vodních skel.

Při metodě výroby hydrotermální reakcí se v autoklávu spolu s hydroxidem a vodou rozpouští přímo křemičitý písek. Touto technologií je možné vyrábět jen určité typy vodních skel sodných. Při procesu rozpouštění v autoklávu je možné přidávat různá organická nebo anorganická aditiva, která vylepšují parametry a vlastnosti vodních skel [14].

2.6.3.2. Vlastnosti

Vodní skla jsou nejčastěji charakterizována silikátovým modulem M_s , který vyjadřuje molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$, kde Me je kationt alkalických kovů (Na^+ , K^+ , Li^+). Hodnota silikátového modulu běžně vyráběných vodních skel se pohybuje v rozmezí 1,6–4,1. Silikátový modul vodního skla je možné upravovat a to jak zvyšovat, rozpuštěním amorfního SiO_2 , tak snižovat, zvýšením obsahu alkálií za použití NaOH nebo KOH . Kromě silikátového modulu je vodní sklo charakterizováno hustotou, viskozitou a hodnotou pH. Viskozita závisí na koncentraci vodního skla a na silikátovém modulu výchozího skla. Hodnota pH je také závislá na konkrétním chemickém složení a koncentraci, nicméně jakožto roztok silné zásady je vodní sklo velmi alkalické. [14]

2.7. Vliv alkalického aktivátoru na vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů

2.7.1. Skupenství aktivátoru

Aktivátory lze dávkovat do směsi buď ve formě roztoku, nebo pevné látky (prášku). Vyšších pevností bývá dosaženo za použití aktivátoru ve formě roztoku. Dávkování aktivátoru ve formě prášku může způsobit nedokonalé rovnoměrné promíchání ve směsi a případně nedostatečné uvolňování alkálií potřebných pro hydratační reakce, což způsobuje snížení výsledných pevností a také velkou variabilitu pevností v rámci jedné záměsi. Aktivátory v tuhé formě je třeba uchovávat dokonale uzavřené, aby na sebe nevázaly vzdušnou vlhkost, která by snižovala jejich účinnost [15].

2.7.2. Typ kationtu

Na vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů má vliv také typ kationtu u daného aktivátoru. Nejčastěji se používají hydroxidy a křemičitany sodné nebo draselné. Hydroxid sodný způsobuje lepší rozpustnost aluminosilikátů, což má za následek rychlejší vytvrzování geopolymeru. Naopak hydroxid draselný způsobuje tvorbu většího množství geopolymeru, což přispívá k vyšším finálním pevnostem. [16]

2.7.3. Typ aktivátoru

Větších pevností bývá dosaženo při použití křemičitanového aktivátoru, tedy například vodního skla, než při použití aktivátoru ve formě samotného hydroxidu. Vyšší pevnosti jsou způsobeny obohacením systému o rozpustné křemičitany, které jsou obsaženy ve vodním skle. Obsah křemičitanů je závislý na silikátovém modulu. Vodní sklo s vyšším silikátovým modulem obsahuje více SiO_2 , ale zároveň má menší hodnotu pH. V systému s vyšším obsahem SiO_2 dochází ke tvorbě pevnějších polymerních struktur. [17]

2.7.4. Silikátový modul

Uvádí se, že se snižujícím se silikátovým modulem dochází ke zvýšení rychlosti tuhnutí směsi, vlivem vyššího obsahu alkálií, které jsou důležité pro započítí hydratační reakce. Vyšší silikátový modul znamená vyšší obsah SiO_2 , který přispívá k vyšším výsledným pevnostem. [18]

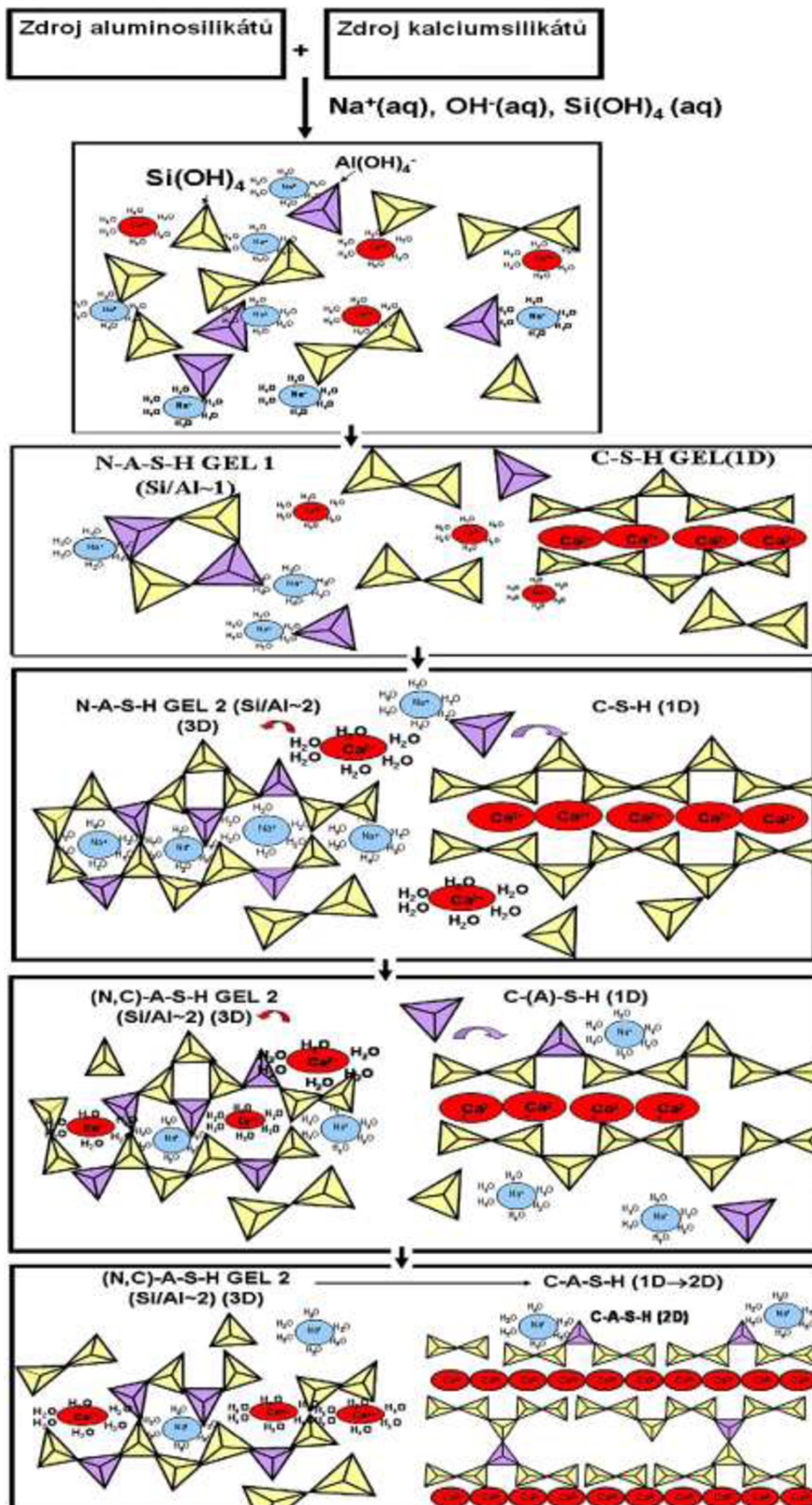
2.8. Hybridní cementy

Hybridní cementy jsou pojiva, která jsou složena s klasického portlandského cementu a z latentně hydraulické látky nebo pucolánu. Tyto směsi jsou samozřejmě již dlouho známy například jako portlandské směsné cementy CEM II, kde je ale

majoritní složkou portlandský slínek a příměsi jsou dávkovány minoritně obvykle v množství 6–20 % případně 21–35 % a to například za účelem snížení hydratačního tepla v betonech pro stavbu masivních konstrukcí. U hybridních cementů je snaha majoritně využít latentně hydraulickou látku (třeba granulovanou vysokopeční strusku) nebo pucolán (například elektrárenský popílek), u kterých se pomocí vhodného alkalického aktivátoru iniciují hydraulické schopnosti a portlandský cement se do směsi přidává v menšinovém podílu (často 20–30 %). Při použití pucolánů (popílků) je teoreticky možný vývoj hydraulických schopností a vytvoření hydratačních produktů pouze při reakci s Ca(OH)_2 z portlandského cementu. U směsí s vysokým obsahem popílku (70–80 %) je ovšem obsah hydroxidu vápenatého nedostatečný a dochází k velmi pomalému vývinu počátečních pevností a nízkým konečným pevnostem. Z tohoto důvodu je vhodné použití alkalického aktivátoru [20].

2.8.1. Hydratace hybridních cementů

Hlavní rozdíly mezi procesem alkalické aktivace a klasickou hydratací portlandského cementu jsou vysoký obsah silně alkalických látek a podstatně nižší obsah vápníku v materiálu. Hydratačním produktem tohoto systému je N-A-S-H gel (trojrozměrná alkalická aluminosilikátová struktura), který je výrazně odlišný od C-S-H gelu, který vzniká při hydrataci portlandského cementu. Kompatibilita těchto dvou gelů je v současné době zkoumána v rámci různých vědeckých výzkumů. Bylo zjištěno, že N-A-S-H a C-S-H gely nevznikají ve směsi portlandský cement – popílek – alkalický aktivátor samostatně jako oddělené produkty, ale vzájemně reagují a podléhají strukturním a kompozičním změnám v procesu hydratace. Ukazuje se, že stabilita N-A-S-H gelu v přítomnosti vápníku velmi závisí na hodnotě pH. Za přítomnosti dostatečného množství vápníku a hodnoty pH nad 12 dochází přednostně ke tvorbě C-A-S-H namísto N-A-S-H gelu. [19]



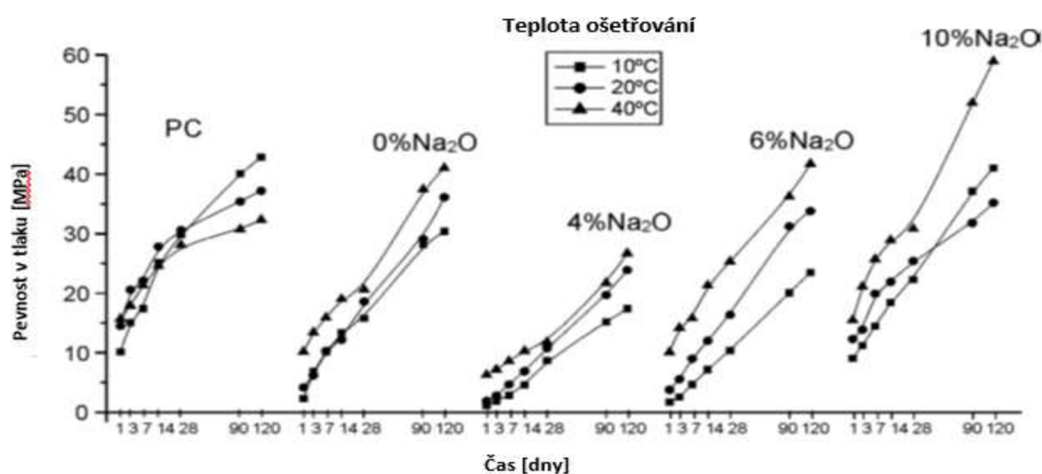
Obr. 4: Vývoj hydratačních produktů [19]

2.8.2. Množství příměsí

Množství latentně hydraulických nebo pucolánových příměsí v hybridních cementech bývá dost proměnlivé. V rámci různých výzkumů můžeme nalézt množství příměsí, která nahrazuje portlandský cement, v zastoupení od 50 % až do 80 %. Častější je snaha o zkoumání vlastností hybridních cementů s co nevyšší náhradou portlandského cementu některou z možných příměsí, aby bylo ideálně možné využít co nejvíce odpadních produktů a eliminovat spotřebu klasického cementu.

2.8.3. Množství aktivátoru

Alkalický aktivátor se do směsi dává v určitém množství, které se udává v procentech z hmotnosti pojivové složky, v případě hybridních cementů tedy z množství portlandského cementu a latentně hydraulické nebo pucolánové příměsí. V grafu níže je znázorněna závislost pevnosti v tlaku na množství použitého aktivátoru a také na teplotě ošetřování zkušebních těles vyrobených ze směsi cementu a vysokopeční strusky v poměru 1:1. Z tohoto grafu je zřejmé, že zvyšující se množství aktivátoru má pozitivní dopad na růst tlakových pevností. Vyšší teplota při hydrataci a zrání pozitivně ovlivňuje jak počáteční, tak i konečné pevnosti. Nicméně při přidání příliš vysokého množství alkalického aktivátoru dochází vlivem velkého množství alkálií ke ztrátě pevností [18].

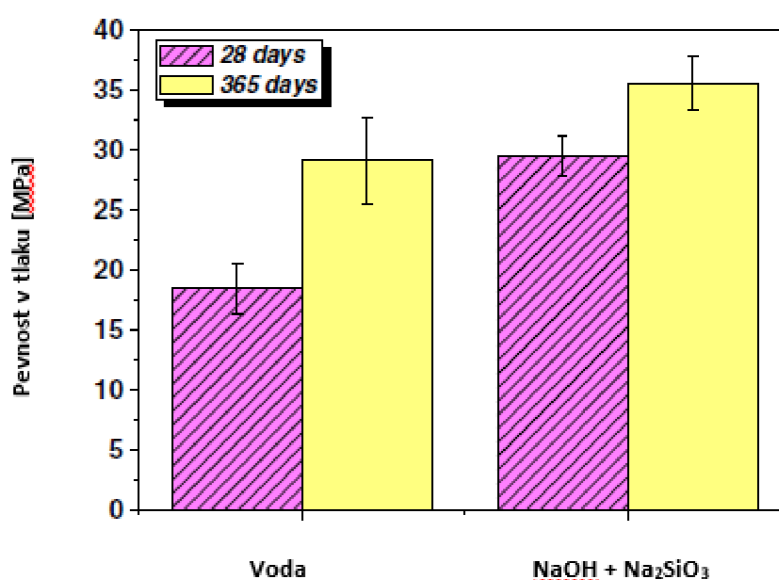


Obr. 5: Graf závislosti pevnosti v tlaku na množství aktivátoru [18]

2.8.4. Vyhodnocení směsí

Při studiu podkladů z vědeckých výzkumů v oblasti perspektivního materiálu – hybridních cementů, nalezneme rozličné varianty směsí. Nejčastěji se jako příměs, která částečně (většinou majoritně) nahrazuje portlandský cement, používá elektrárenský popílek z vysokoteplotního způsobu spalování (pucolán), případně granulovaná vysokopecní struska (latentně hydraulická látka). Variabilita směsí hybridních cementů spočívá jak v množství pojivové složky nahrazující cement, tak v množství a především druhu použitého alkalického aktivátoru. V oblasti aktivátorů se nejčastěji využívá sodné vodní sklo s různým silikátovým modulem, který lze upravit dle potřeby přidávkem hydroxidu sodného.

Z prostudovaných materiálů již uskutečněných výzkumů lze jako neoptimalnější směs s dobrými mechanickými vlastnostmi vyhodnotit hybridní cement skládající se z portlandského cementu (CEM I 52,5 R) a vysokoteplotního popílku v množství 30 % cementu a 70 % popílku, který byl aktivovaný roztokem sodného vodního skla a hydroxidu sodného o silikátovém modulu $M_s=0,66$. Zkušební tělesa vyrobená z malty s tímto pojivem vykazovala pevnost v tlaku 28 MPa po 28 dnech a 35 MPa po 365 dnech [19].



Obr. 6: Graf pevností směsi popílku s cementem [19]

V případě výzkumu hybridního cementu, založeného na směsi 50 % portlandského cementu a 50 % granulované vysokopeční strusky, který byl aktivovaný vodním sklem o různém množství Na_2O (od 0 do 10 %) bylo při obsahu Na_2O 10 % a při teplotě ošetřování 40 °C dosaženo pevnosti v tlaku 29 MPa po 28 dnech a dokonce téměř 60 MPa po 120 dnech (viz Obr. 5). Na této poměrně vysoké pevnosti má pravděpodobně podíl vyšší obsah portlandského cementu a také teplota ošetřování po celou dobu zrání (120 dnů), což neodpovídá reálným podmínkám použití takto vyrobeného materiálu [18].

3. PRAKTICKÁ ČÁST

V rámci laboratorního experimentu bylo namícháno několik směsí hybridních cementů založených na portlandském cementu CEM I 42,5 R a vysokoteplotním popílku z elektrárny Dětmarovice. Tyto směsi byly aktivovány alkalickými aktivátory na bázi kapalného sodného vodního skla s variabilním přídatkem hydroxidu sodného za účelem úpravy hodnoty silikátového modulu. Pro komparaci byla vyrobena také referenční směs pouze z portlandského cementu a směs hybridního cementu bez alkalického aktivátoru. Na zkušebních tělesech vyrobených z malt s výše uvedenými pojivy byly provedeny zkoušky mechanických vlastností – pevnost v tahu ohybem a pevnost v tlaku a také zkoušky pro zhodnocení mikrostruktury – rtuťová porozimetrie a snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu.

3.1. Použité suroviny

3.1.2. Cement

Pro přípravu vzorků byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R od výrobce Českomoravský cement, a.s. – výrobní závod Mokrý.

Tab. 5: Složení slínku

Složka	Obsah [%]
C ₃ S	67
C ₂ S	11
C ₃ A	7
C ₄ AF	11
MgO	1,4

3.1.3. Normalizovaný písek

Pro přípravu zkušebních vzorků byl použit normalizovaný písek CEN, který se používá pro normové zkoušky malt. Jedná se o přírodní křemičitý písek se zaoblenými zrny a obsahem nejméně 98 % SiO₂.

Tab. 6: Zrnitost normalizovaného písku CEN

Oko síta [mm]	2,00	1,60	1,00	0,50	0,16	0,08
Zbytek na síti [%]	0	7±5	33±5	67±5	87±5	99±1

3.1.4. Popílek Dětmárovice

Tento popílek je vedlejším produktem spalování v tepelné elektrárně Dětmárovice. Tato elektrárna spaluje černé uhlí vysokoteplotním způsobem a pracuje jako regulační – je v provozu dle aktuální potřeby. Tento způsob provozu způsobuje větší variabilitu kvality popílku než u elektráren, které pracují kontinuálně. Kolísá převážně chemismus a granulometrie popílku.

Tab. 7: Průměrné chemické složení popílku Dětmárovice

Oxid	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
Obsah [%]	54,2	24,2	6,4	0,3	4,0	2,8	2,8	0,3	1,0

3.1.5. Aktivátor

Jako alkalický aktivátor bylo použito kapalné sodné vodní sklo od českého výrobce Vodní sklo, a.s. se silikátovým modulem $M_s=3,23$. Toto vodní sklo bylo upraveno na skla se silikátovými moduly 1,0; 1,5 2,0; 2,5 a 3,0 přidáním pevného hydroxidu sodného ve formě peciček o čistotě 98,0 % od výrobce Lachema.

Tab. 8: Chemické složení vodního skla ($M_s=3,23$)

Složka	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O
Obsah [%]	24,76	7,91	67,33

Jako aktivátor s nulovým silikátovým modulem byl použit 50% roztok hydroxidu sodného. Roztok byl připraven rozpuštěním pevného NaOH ve vodě.

3.2. Příprava vzorků

Ze všech směsí byly připraveny tři trojformy zkušebních těles o rozměrech 40 × 40 × 160 mm. Pojivová složka všech směsí (kromě referenční) byla složena z 80 % popílku Dětmarovice a z 20 % cementu CEM I 42,5 R. Referenční směs obsahovala jako pojivo pouze portlandský cement. Jako plnivo byl použit normalizovaný písek CEN. Směsi REF a CEM + FA obsahovaly pouze vodu bez aktivátoru. Ostatní směsi byly aktivovány NaOH a sodným vodním sklem s různými silikátovými moduly v množství 8 % z hmotnosti pojiva.

Tab. 10: Složení jednotlivých směsí (na jednu formu)

Směs	CEM [g]	Popílek [g]	Písek CEN [g]	Voda [g]	Aktivátor [g]
REF	450	0	1350	225	0
Ms0	90	360	1350	200	36
Ms1,0	90	360	1350	200	36
Ms1,5	90	360	1350	200	36
Ms2,0	90	360	1350	200	36
Ms2,5	90	360	1350	200	36
Ms3,0	90	360	1350	200	36
CEM+FA	90	360	1350	225	0

3.2. Použité zkušební metody

Na zkušebních vzorcích každé směsi byla provedena zkouška pevnosti v tlaku a v tahu ohybem po 1, 7 a 28 dnech. U jednoho vzorku z každé směsi po 28 dnech zrání byla provedena rtuťová porozimetrie a byly pořízeny snímky na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

3.2.1. Pevnost v tahu ohybem a v tlaku

Stanovení pevností zkušebních těles v tahu ohybem a v tlaku bylo provedeno dle postupu normy ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti.

3.2.2. Rtuťová porozimetrie

Porozimetrická analýza pórové struktury zkušebních trámců byla provedena na vzorcích po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu pomocí přístroje Micromeritics Poresizer 9310. Porozimetr může generovat maximální tlak 207 MPa a identifikovat póry s teoretickým průměrem 0,006 μm . Průběh zkoušky sestává ze dvou kroků. Nejprve se při nízkém tlaku odstraní ze vzorku vzduch či jiné plyny a póry se zaplní rtutí při tlaku 7 až 179 kPa. Ve druhé fázi může vysoký tlak dosáhnout hodnot v rozmezí 414 kPa až 207 MPa. Předpokládaný kontaktní úhel a povrchové napětí byly u všech testů 130 °, respektive 485 mN/m.

3.2.3. Snímky mikrostruktury

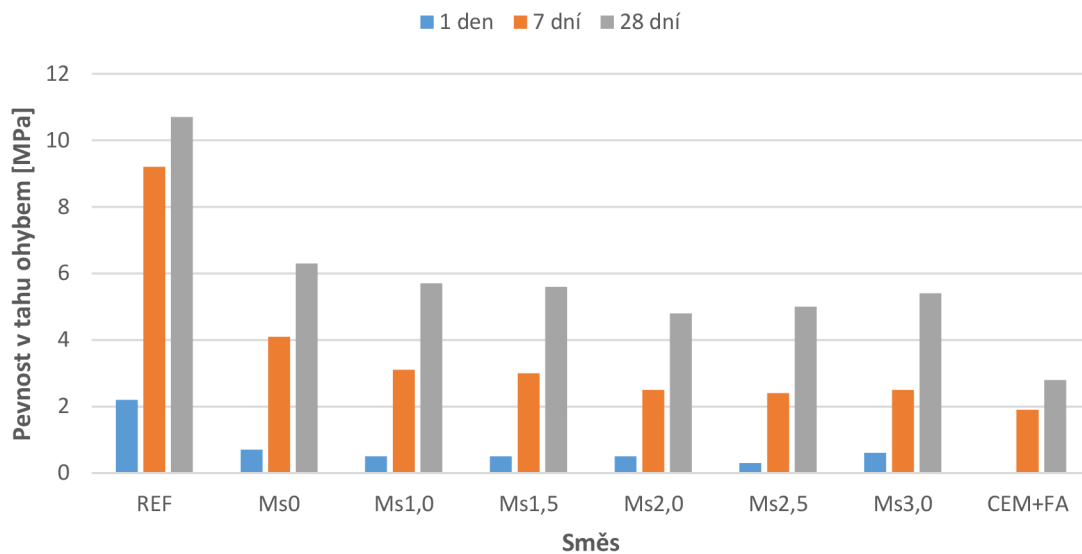
Mikrofotografie vzorků zkušebních trámců z malt byly pořízeny po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu na vzorcích vysušených v sušárně a pokovených zlatem. Použitým přístrojem byl rastrovací elektronový mikroskop Tescan MIRA3 XMU, v režimu SE. Urychlující napětí bylo nastaveno na 20,0 kV.

3.3. Výsledky měření

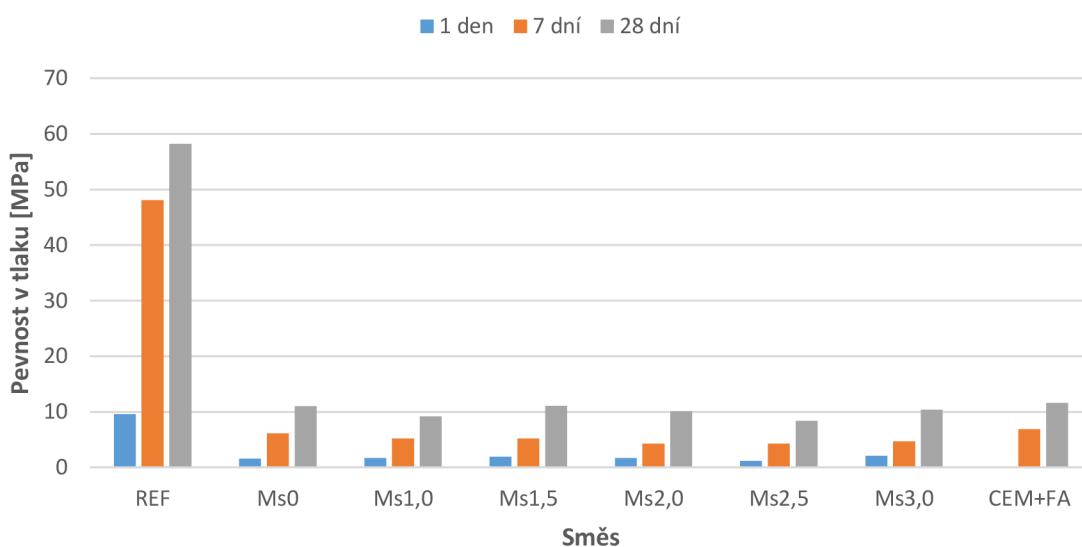
3.3.2. Pevnosti

Tab. 11: Výsledky pevností zkušebních těles

	Pevnost v tlaku [MPa]			Pevnost v tahu ohybem [MPa]		
	1 den	7 dní	28 dní	1 den	7 dní	28 dní
REF	9,6	48,1	58,2	2,2	9,2	10,7
Ms0	1,6	6,1	11	0,7	4,1	6,3
Ms1,0	1,7	5,2	9,2	0,5	3,1	5,7
Ms1,5	1,9	5,2	11,1	0,5	3	5,6
Ms2,0	1,7	4,3	10,1	0,5	2,5	4,8
Ms2,5	1,2	4,3	8,4	0,3	2,4	5
Ms3,0	2,1	4,7	10,4	0,6	2,5	5,4
CEM+FA	-	6,9	11,6	-	1,9	2,8



Obr. 7: Pevnosti v tahu ohybem



Obr. 8: Pevnosti v tlaku

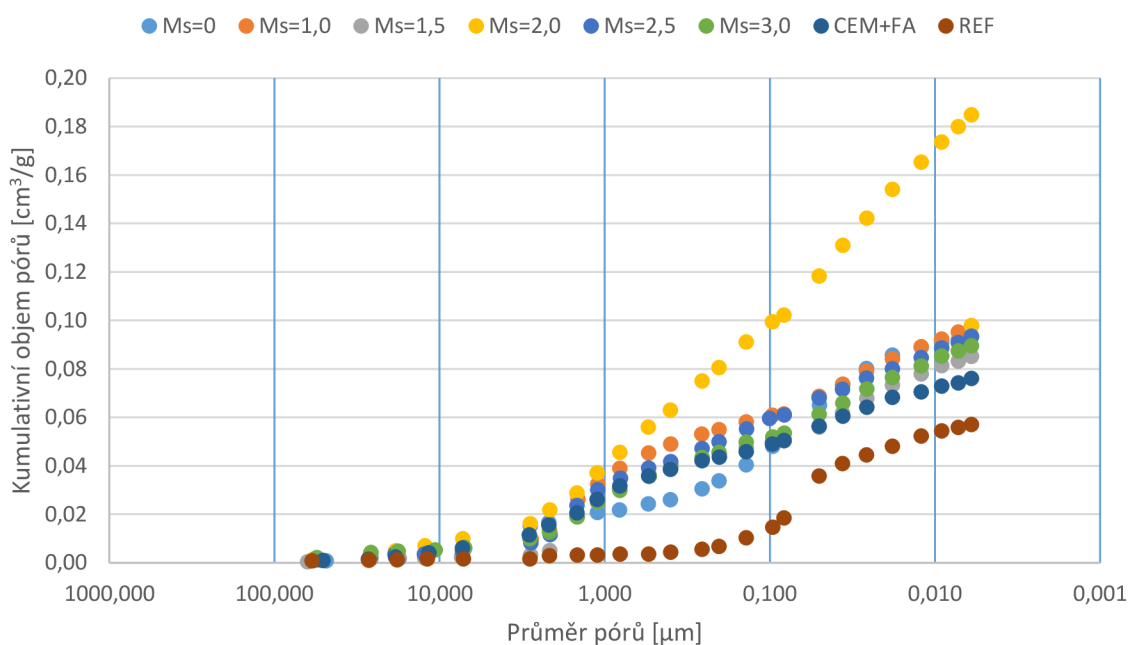
U vyhodnocení pevností v tahu ohybem je zřejmé, že s rostoucí silikátovým modulem dochází k poklesu pevnosti. Je znatelný pozitivní vliv obsahu alkalického aktivátoru na pevnost v tahu ohybem, protože hodnota pevnosti u směsi bez aktivátoru je přibližně dvakrát nižší než u směsi alkalicky aktivovaných.

Pevnosti v tlaku jsou u všech směsí s pojivem na bázi hybridního cementu téměř srovnatelné. Předpoklad, že alkalická aktivace bude mít vliv na zlepšení

především počátečních pevností, se tedy nepotvrdil, ale pozorování jsou v částečném souladu s dříve publikovanými výsledky [18]. Na základě této práce se lze domnívat, že vlivem pomalejší reakce popílku dojde k nárůstu především dlouhodobých pevností.

3.3.3. Pórovitost

V rámci zkoumání pórovitosti zkušebních těles z vyrobených malt byl z grafických výstupů porovnán kumulativní objem pórů. Tato veličina udává celkový objem pórů v cm^3/g pro jednotlivé velikosti (průměry) pórů.



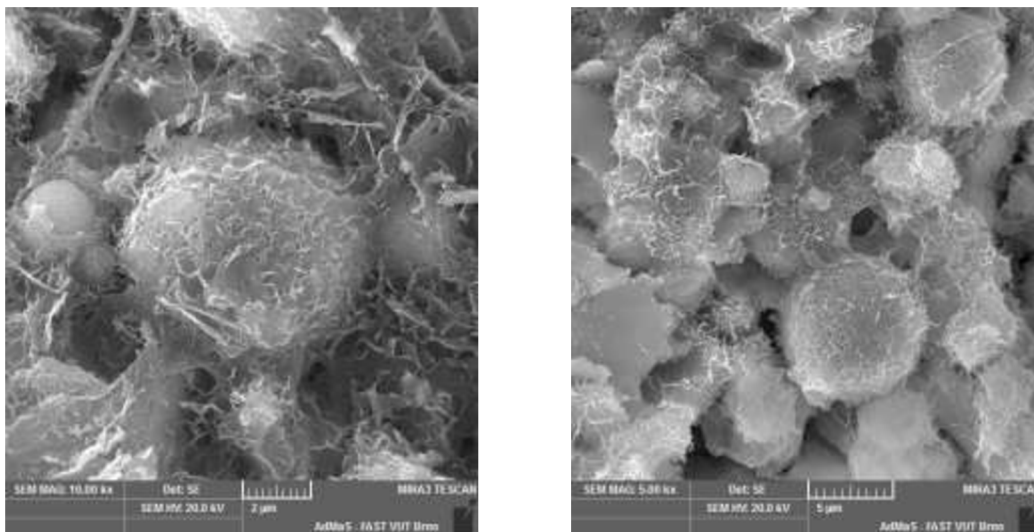
Obr. 9: Graf kumulativních objemů pórů

Na základě grafického vyhodnocení kumulativního objemu pórů lze konstatovat, že zkoumaný vliv silikátového modulu alkalického aktivátoru významně neovlivňuje pórovitost (objem pórů). Křivka směsi CEM + FA bez aktivátoru je také téměř shodná s křivkami směsí aktivovaných, takže pórovitost není ovlivněna přítomností aktivátoru. Výrazná odchylka je pouze u směsi s aktivátorem o silikátovém modulu $M_s = 2,0$. U této směsi je téměř dvakrát větší kumulativní objem malých pórů o velikosti přibližně $0,01 \mu\text{m}$. Tato odchylka neukazuje na nějakou závislost, ale je pravděpodobně způsobena chybným

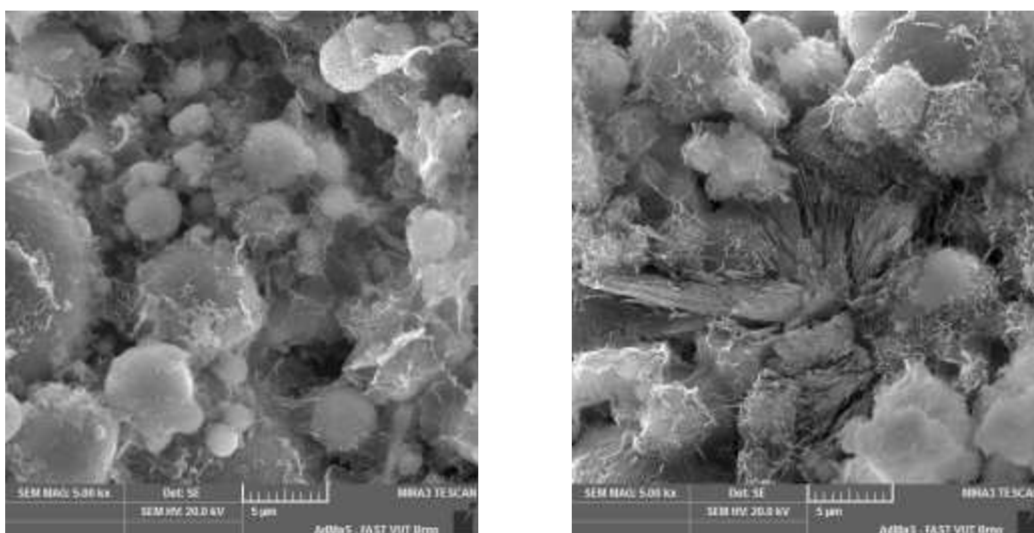
měření. Na pórovitost má evidentně vliv velký obsah popílku, protože referenční směs pouze z portlandského cementu vykazuje poněkud nižší objem pórů.

3.3.4. Mikroskopické snímky

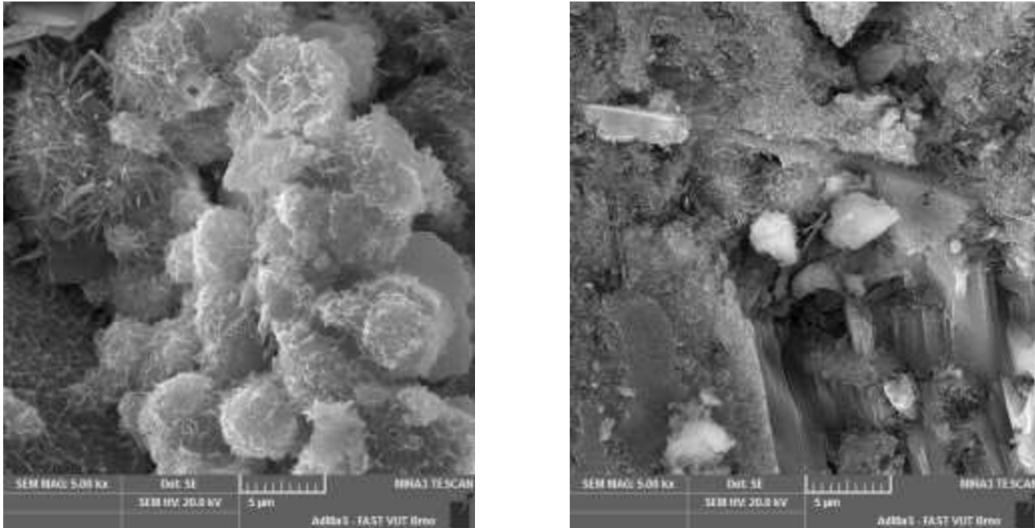
Pro vizuální posouzení mikrostruktury byly pořízeny snímky vzorků jednotlivých směsí s různým přiblížením (100–50000×) pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.



Obr. 10: REM snímek zvětšený 5000×, Ms0; Ms1,0



Obr. 11: REM snímek zvětšený 5000×, Ms2,0; Ms3,0



Obr. 12: REM snímek zvětšený 5000×, CEM+FA; REF

Výše jsou vybrané snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu při zvětšení 5000×. Snímky vzorků z hybridních cementů jsou víceméně podobné, takže rozdílný silikátový modul pravděpodobně nemá významný vliv na stavbu mikrostruktury. Na snímcích jsou vidět kulová zrna popílku, která nejsou dostatečně zreagovaná a vzájemně propojená. Struktura není příliš kompaktní a obsahuje hodně pórů, což má negativní vliv na mechanické vlastnosti (pevnosti v tlaku). Poslední snímek znázorňuje mikrostrukturu zkušebního vzorku, jehož pojivo bylo tvořeno pouze portlandským cementem. Na tomto snímku jsou zřetelné krystaly portlanditu a celá struktura je mnohem kompaktnější než u vzorků z hybridního cementu. Na snímcích hybridních cementů nebyly krystaly portlanditu téměř vůbec pozorovány, proto se lze domnívat, že Ca(OH)_2 byl spotřebován při pucolánové reakci s popílkem.

4. ZÁVĚR

Cílem teoretické části bakalářské práce bylo shrnout dosavadní poznatky z české i zahraniční literatury v rámci pojiv na bázi hybridních cementů. Hybridní cementy jsou pro budoucnost velmi perspektivní pojiva, složená z části z portlandského cementu a z části z příměsí, které jsou vedlejšími produkty nejčastěji energetického průmyslu. Mezi tyto příměsi patří především elektrárenský popílek případně granulovaná vysokopecní struska. Práce shrnuje informace jak o používaných příměsích, tak o alkalických aktivátorech, které jsou zapotřebí pro aktivaci hydraulických schopností těchto příměsí. U alkalických aktivátorů je popsán vliv jejich druhu, složení případně množství na vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů a hybridních cementů. Vlivy jednotlivých vlastností není možné zcela přesně definovat, protože se vzájemně ovlivňují. Záleží také na druhu a konkrétním chemickém složení pucolánu, případně latentně hydraulické látky, která je do hybridního cementu použita. Nelze tedy striktně říci, která směs má nejlepší vlastnosti a můžeme to jen predikovat na základě předchozích výzkumů a experimentů.

V rámci experimentální části bakalářské práce byl zkoumán vliv silikátového modulu sodného vodního skla na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu hybridního cementu složeného z 20 % portlandského cementu CEM I 42,5 R a z 80 % vysokoteplotního popílku z elektrárny Dětmarovice. Mechanické vlastnosti byly hodnoceny na základě pevností v tlaku a v tahu ohybem po 1, 7 a 28 dnech. Mikrostruktura zkušebních vzorků byla zkoumána pomocí rtuťové porozimetrie a snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu. Výsledky experimentální části, především mechanických vlastností, nevykazovaly očekávaný trend dle některých poznatků shrnutých v teoretické části práce. Náhrada cementu popílkem měla negativní vliv na pevnosti v tlaku bez ohledu na typ aktivátoru. V případě pevností v tahu ohybem má aktivace pozitivní vliv na směs popíku s cementem, avšak ve srovnání se čistě cementovou maltou byly 28denní pevnosti

asi o třetinu nižší. Tato práce je pouze počáteční studií dané problematiky a bylo by tedy vhodné se jí dále podrobněji věnovat a vyzkoušet nejen vliv silikátového modulu, ale také různé typy a množství aktivátorů a samozřejmě také příměsí, které nahrazují cement a často mohou mít velkou kvalitativní variabilitu.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Shi, C., Krivenko, P. V., Roy, D. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 1st ed. London: Taylor & Francis, 2006. 376 p.
- [2] Lea's chemistry of cement and concrete. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
- [3] BÁRTA, R. *Chemie a technologie cementu*. 1. vyd. Praha: ČSAV, 1961, 1107 s.
- [4] Davidovits, J. *Geopolymer Chemistry and Applications*. 2nd ed. Saint Quentin: Institut Géopolymère, 2008. 592 p.
- [5] Aktivita - Svaz výrobců cementu ČR. Svaz výrobců cementu - Úvod [online]. © 2008-2012 [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: <http://www.svcement.cz/images/stories/bref/brefcz.pdf>
- [6] ODLER, Ivan. *Special inorganic cements*. New York: E, 2000, 395 s. Modern concrete technology series (E, 8. ISBN 0-419-22790-3.
- [7] *Popílký*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
- [8] BRANDŠTETR, Jiří a Jaromír HAVLICA. Phase composition of solid residues of fluidized bed coal combustion quality tests and application possibilities. *Chemical Papers*. 1996, vol.50, issue 4, s. 188-194.
- [9] COLLEPARDI, M. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009, 342 s. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [10] BÁRTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1961, 1107 s.
- [11] ČSN EN 197-1. *Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Český normalizační institut, Praha: 2003.
- [12] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80 214 0509- 0.
- [13] REMY, H. *Anorganická chemie*. I. díl / 2. čes. vyd. Praha: SNTL, 1971. 936 s.
- [14] <http://www.vodnisklo.cz/>

- [15] Bondar, D., Lynsdale, C. J., Milestone, N. B., Hassani, N., Ramezaniapour, A.A. Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. *Cement & Concrete Composites*. 2011, vol. 33, p. 251–260.
- [16] Xu, H., van Deventer, J. S. J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*. 2000, vol. 59, p. 247–266.
- [17] De Silva, P., Sagoe-Crenstil, K., Sirivivatnanon, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. *Cement and Concrete Research*. 2007, vol. 37, p. 512–518.
- [18] Escalante-Garcia JI, Castro-Borges P, Gorokhovskiy A, Rodriguez-Varela FJ. Portland cement-blast furnace slag mortars activated using waterglass: Effect of temperature and alkali concentration. *Construction and Building Materials* 2014, 66, 323–328.
- [19] García-Lodeiro I, Fernández-Jiménez A, Palomo A. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends. *Cement and Concrete Research* 2013, 52, 112–122.
- [20] Fernández-Jiménez A, García-Lodeiro I, Donatello S, Maltseva O, Palomo A. Specific Examples of Hybrid Alkaline Cement. *MATEC Web of Conferences* 11, 01001, 2014.