

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2018

Bc. Pavlína Šístková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VÝVOJ PŘÍSDAD REDUKUJÍCÍ SMRŠTĚNÍ  
NAVRŽENÝCH PRO ALKALICKY  
AKTIVOVANÉ MATERIÁLY

DEVELOPMENT OF SHRINKAGE REDUCING ADMIXTURES DESIGNED FOR  
ALKALI ACTIVATED MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PAVLÍNA ŠÍSTKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LUKÁŠ KALINA, Ph.D.

BRNO 2018

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1193/2017  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Bc. Pavlína Šístková**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název diplomové práce:

Vývoj přísad redukující smrštění navržených pro alkalicky aktivované materiály

### Zadání diplomové práce:

vypracování literární rešerše  
vývoj přísad redukující smrštění  
ověření účinku přísad na smrštění  
zjištění vlivu na hydrataci a mechanické vlastnosti materiálu

### Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

-----  
Bc. Pavlína Šístková  
student(ka)

-----  
Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT:**

Tato diplomová práce se zabývá vývojem přísad redukující smrštění navržených pro alkalicky aktivované materiály na bázi vysokopecní strusky. Hlavním úkolem této práce je vybrat na základě provedených experimentů nejvhodnější přísadu redukující smrštění, u které bude možné pozorovat minimální smrštění a zároveň nebude negativně ovlivňovat vlastnosti alkalicky aktivované vysokopecní strusky.

V experimentální části práce byly připraveny zkušební trámečky obsahující přísady redukující smrštění, u kterých bylo měřeno smrštění a úbytek hmotnosti. Kromě toho byly sledovány mechanické vlastnosti jednotlivých trámeček, jako je pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Dále bylo měřeno povrchové napětí jednotlivých přísad redukujících smrštění ve směsi s porovým roztokem. Hydratační proces alkalicky aktivovaných materiálů při působení přísad redukujících smrštění byl sledován na základě kalorimetrické analýzy. Mikrostruktura připravených vzorků byla pozorována pomocí skenovací elektronové mikroskopie.

## **ABSTRACT:**

This thesis deals with development of shrinkage reducing admixtures designed for alkali activated materials based on blast furnace slag. The main task of this work is to select the most suitable shrinkage reducing admixture based on experiments, in which can be observed minimal shrinkage and at the same time it will not adversely affect the properties of alkali activated blast furnace slag.

In the experimental part of the work, test beams containing shrinkage reducing admixtures were prepared, in which the shrinkage and loss of weight were measured. Moreover, the mechanical properties of individual beams, such as tensile strength and compressive strength, were measured. Next, the surface tension of individual shrinkage reducing admixtures was measured in a mixture with pore solution. The hydration process of alkali activated materials under the action of reducing shrinkage admixtures was monitored by calorimetric analysis. The microstructure of the prepared samples was observed by scanning electron microscopy.

## **KLÍČOVÁ SLOVA:**

alkalicky aktivované materiály, smrštění, vysokopecní struska, přísady redukující smrštění

## **KEY WORDS:**

alkali activated materials, shrinkage, blast furnace slag, shrinkage reducing admixtures

ŠÍSTKOVÁ, P. *Vývoj přísad redukující smršťení navržených pro alkalicky aktivované materiály*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 58 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ:

Chtěla bych poděkovat Ing. Lukáši Kalinovi, Ph.D. za vedení mé diplomové práce, cenné rady a věnovaný čas ke konzultacím. Mé poděkování patří též Centru materiálového výzkumu za poskytnutí materiálu a přístrojů potřebných k realizaci experimentální části této práce.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Cíl práce</b> .....	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Teoretická část</b> .....	<b>9</b>
3.1	Alkalicky aktivované materiály .....	9
3.1.1	<i>Historický vývoj</i> .....	9
3.1.2	<i>Definice</i> .....	9
3.1.3	<i>Princip alkalické aktivace</i> .....	10
3.1.4	<i>Suroviny pro alkalickou aktivaci</i> .....	10
3.1.4.1	<i>Vysokopeční struska</i> .....	10
3.1.4.2	<i>Alkalické aktivátory</i> .....	11
3.2	Smrštění.....	12
3.2.1	<i>Mechanismus smrštění</i> .....	13
3.2.1.1	<i>Teorie kapilárních sil</i> .....	14
3.2.1.2	<i>Teorie rozdělovacího tlaku</i> .....	14
3.2.2	<i>Plastické smrštění</i> .....	15
3.2.3	<i>Autogenní smrštění</i> .....	15
3.2.4	<i>Smrštění vysycháním</i> .....	15
3.2.5	<i>Karbonatační smrštění</i> .....	16
3.3	Přísady redukující smrštění (SRA).....	16
3.3.1	<i>Rozdělení SRA</i> .....	17
3.3.1.1	<i>Monoalkoholy</i> .....	17
3.3.1.2	<i>Glykoly</i> .....	17
3.3.1.3	<i>Polyoxyalkylenové glykol alkylethery</i> .....	18
3.3.1.4	<i>Polymerní povrchově aktivní látky</i> .....	18
3.3.1.5	<i>Ostatní přísady redukující smrštění</i> .....	19
3.3.2	<i>Struktura SRA</i> .....	20
3.3.3	<i>Účinky SRA</i> .....	21
3.3.4	<i>Účinek SRA v alkalicky aktivovaných systémech</i> .....	23
<b>4</b>	<b>Experimentální část</b> .....	<b>25</b>
4.1	Použité suroviny .....	25
4.1.1	<i>Vysokopeční struska</i> .....	25
4.1.2	<i>Sodné vodní sklo</i> .....	25
4.1.3	<i>Kamenivo</i> .....	25
4.1.4	<i>Voda</i> .....	26
4.1.5	<i>SRA</i> .....	26
4.2	Měření povrchového napětí .....	26
4.3	Příprava vzorků .....	27
4.4	Stanovení smrštění .....	29

4.5	Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku.....	29
4.6	Izotermální kalorimetrická analýza .....	29
4.7	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM-EDS).....	30
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>31</b>
5.1	Měření povrchového napětí .....	31
5.2	Měření smrštění .....	32
5.2.1	<i>Smrštění alkalicky aktivovaných směsí s přídavkem EAE.....</i>	<i>32</i>
5.2.2	<i>Smrštění alkalicky aktivovaných směsí s přídavkem TBAE .....</i>	<i>34</i>
5.2.3	<i>Smrštění alkalicky aktivovaných směsí s přídavkem 0,5 hm. % SRA .....</i>	<i>35</i>
5.2.4	<i>Smrštění alkalicky aktivovaných směsí s přídavkem 1 hm. % SRA .....</i>	<i>37</i>
5.3	Stanovení mechanických vlastností .....	38
5.3.1	<i>Směsi alkalicky aktivované VP strusky s přísadou EAE .....</i>	<i>38</i>
5.3.2	<i>Směsi alkalicky aktivované VP strusky s přísadou TBAE .....</i>	<i>40</i>
5.3.3	<i>Směsi alkalicky aktivované VP strusky s přídavkem 0,5 hm. % SRA .....</i>	<i>42</i>
5.3.4	<i>Směsi alkalicky aktivované VP strusky s přídavkem 1 hm. % SRA .....</i>	<i>43</i>
5.4	Pozorování mikrostruktury a prvková analýza.....	45
5.5	Izotermální kalorimetrie .....	48
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>52</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použitých zdrojů.....</b>	<b>54</b>
<b>8</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů .....</b>	<b>58</b>

# 1 ÚVOD

Trend dnešní moderní doby spočívá ve snaze zavádět nové technologie a stavební postupy, a proto dochází k velkému rozvoji ve stavebním průmyslu. V souvislosti s tím, je společnost tlačena k využívání nových materiálů, které nebudou do takové míry zatěžovat životní prostředí a zároveň budou mít ekonomický přínos.

Ačkoliv jde vývoj stále kupředu, zůstává portlandský cement nejhojněji používaným pojivem ve stavebnictví na světě. Výroba portlandského cementu je velice energeticky i ekonomicky náročný proces, během kterého dochází k produkci velkého množství oxidu uhličitého. Oxid uhličitý je uvolňován během rozkladu vápence při výpalu surovinové směsi [1]. Emise oxidu uhličitého spolu s dalšími plyny mají za následek skleníkový efekt v atmosféře [2]. Rostoucí spotřeba portlandského cementu má významný dopad na společnost a životní prostředí. Proto se cementový průmysl potýká s několika problémy, kterým musí čelit, a to zejména rostoucí náklady na dodávku energie, požadavek ke snížení emisí spojených s globálním oteplováním a nedostatečná dostupnost vysoce kvalitních surovin. Nedostatek přírodních zdrojů, jako je vápenec, jíla a písek, je rostoucím globálním problémem [3].

Během posledních dvou desetiletí začaly být velice populární alkalicky aktivované cementy, zejména z důvodů nízkých nákladů na energii a šetrnosti k přírodě. Významným podnětem pro rozvoj alkalicky aktivovaných materiálů (AAM) je vysoká roční produkce sekundárních průmyslových surovin (vysokopecní struska, popílky), pro které je potřeba najít nové využití [4]. Z této skupiny materiálů má největší potenciál pro stavební účely právě alkalicky aktivovaná vysokopecní (VP) struska, protože může dosáhnout vynikajících mechanických vlastností dokonce i při pokojové teplotě, zvláště když je aktivována vodním sklem [5].

Velice důležitá je problematika smrštění AAM, protože u nich dochází k vyššímu smrštění než u materiálů na bázi portlandského cementu. Značné smrštění u AAM může být způsobeno přítomností většího množství mezopórů, odlišnou povahou C-S-H gelu a v případě aktivace vodním sklem také tvorbou silikagelu a menšího množství krystalických hydratačních produktů [6,7,8]. Důležitým aspektem u stavebních pojiv je, aby u nich nedocházelo k výraznému smrštění, a zároveň měly dobré mechanické vlastnosti, a současně by je bylo možné spolehlivě využít ve stavebnictví.

Rozsáhlé smrštění je jedním z hlavních omezujících faktorů alkalicky aktivovaných systémů, které brání jejich praktickému využití. Proto je nutné provést studium chemických přísad, které snižují zejména smrštění vysycháním. Již více než 30 let se využívají na redukcí smrštění cementových systémů přísady redukující smrštění, které obecně patří do skupiny organických sloučenin nazývaných povrchově aktivní látky. Povrchově aktivní látky se vyznačují tím, že snižují povrchové napětí porového roztoku. Hledání vhodného typu přísad redukujících smrštění (SRA) navržených speciálně pro AAM se ukázalo jako komplikované, přestože smrštění je jedním z nejdůležitějších technologických problémů souvisejících s mnoha alkalicky aktivovanými systémy. Jednou z možností je použít organické sloučeniny na bázi aminoalkoholů, které jsou úzce spjaty se schopností účinně snižovat smrštění. Účinnost vhodných přísad redukujících smrštění závisí především na chemické struktuře použitých povrchově aktivních látek.



## 2 CÍL PRÁCE

Hlavním cílem této diplomové práce je vývoj SRA v alkalicky aktivovaných systémech a ověření účinku přísad na smrštění. Zároveň zjistit, jaký mají přísady vliv na hydrataci a mechanické vlastnosti materiálu.

Jednotlivé kroky této diplomové práce jsou shrnuty v následujících bodech:

- Literární rešerše,
- Vývoj přísad redukujících smrštění,
- Ověření účinku přísad na smrštění,
- Zjištění vlivu na hydrataci a mechanické vlastnosti materiálu.

## 3 TEORETICKÁ ČÁST

### 3.1 Alkalicky aktivované materiály

#### 3.1.1 Historický vývoj

První zmínka o konceptu AAM jako vhodné alternativě k portlandskému cementu pochází z roku 1908, kdy byl vydán patent německého chemika Kühla [9].

Dalšího vývoje v této problematice dosáhl Purdon v roce 1940, který testoval několik vzorků VP strusky s roztokem NaOH a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Velkým úspěchem bylo, že dosáhl takových konečných pevností, které lze očekávat u portlandského cementu.

Další významnou osobností spojenou s touto oblastí výzkumu je Davidovits, který definoval pojem „geopolymer“ popisující AAM na bázi kaolínu. Další jeho teorie předpokládala, že pyramidy v Egyptě byly postaveny za použití chemie připomínající alkalickou aktivaci.

V devadesátých letech vzrostla snaha zkoumání oblasti AAM za účelem snížení emise oxidu uhličitého, který vzniká při výrobě portlandského cementu.

Až do nedávné doby byla oblast AAM považována spíše za akademickou kuriozitu s možným využitím ve specializovaných aplikacích, ale ne jako náhrada za portlandský cement. Fakt, že pokročilé přísady pro AAM nejsou zatím k dispozici, je výzvou, aby byla oblast AAM posunuta na takovou úroveň, kdy bude konkurovat betonu z portlandského cementu [10].

V současné době nacházejí AAM své využití výhradně na speciální aplikace ve stavebním průmyslu, protože jsou tvarově stabilní, žáruvzdorné a vynikají dobrými mechanickými vlastnostmi. Zároveň vynikají schopností zadržovat těžké kovy, které se využívá při výrobě železa ve vysoké peci. Alkalicky aktivovaná pojiva lze využít na železobeton, obyčejný beton, předtvarované betonové prvky, malty a omítky, pěnové a lehké betony a na matrice pro imobilizaci toxických a jaderných odpadů [11].

#### 3.1.2 Definice

AAM představují alkalické amorfní aluminosilikáty, které jsou zařazeny mezi anorganické sloučeniny. AAM v podstatě zahrnuje jakýkoliv pojivový systém odvozený reakcí zdroje alkalického kovu s pevným silikátovým práškem. Tato pevná látka může být křemičitan vápenatý využívaný při alkalické aktivaci konvenčních slínek nebo jako prekurzor více bohatý na aluminosilikáty, jako je metalurgická struska, přírodní pucolán a popílek. Použité alkalické zdroje mohou zahrnovat alkalické hydroxidy, silikáty, uhličitany, sírany, hlinitany, oxidy – v podstatě jakákoli rozpustná látka, která může dodat kationty alkalických kovů, zvýšit pH reakční směsi a urychlit rozpouštění pevného prekurzoru [10].

AAM vznikají procesem alkalické aktivace a poté probíhá polykondenzační reakce, při níž dochází k propojení aniontů hliníku a křemíku přes sdílené atomy kyslíku. AAM jsou síťovité útvary složené z náhodně uspořádaných  $\text{AlO}_4$  a  $\text{SiO}_4$  tetraedrů spojených kyslíkovými můstky. Struktura AAM tvoří trojrozměrnou síť, a proto poskytuje dostatečně velké dutiny hydratovaným iontům  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$ , které vyrovnávají záporný náboj hliníku přítomného ve struktuře v koordinaci 4 [12].

Složení a struktura alkalického aluminosilikátového gelu není vždy stejná, protože závisí na velikosti, struktuře a koncentraci iontových druhů přítomných v surovinové směsi. Zároveň jsou důležité faktory jako je teplota, pH a délka ošetřování směsi surovin [13].

### **3.1.3 Princip alkalické aktivace**

Doposud neexistuje jednoznačný mechanismus, který by popisoval reakce tuhnutí a tvorbu trojrozměrné sítě v alkalicky aktivovaných systémech. Předpokládá se, že celý mechanismus je závislý především na výchozím materiálu a druhu použitého alkalického aktivátoru [14].

Reakcí hlinitokřemičitanů v silně zásaditém prostředí za normálního tlaku a teploty dochází k rozkladu vazeb Si-O-Si. Začíná se tak tvořit z větší části roztok. V dalším kroku pronikají hliníkové atomy do původních Si-O-Si vazeb, čímž vzniknou křemičité a hlinité tetraedry, které se následně pospojují pomocí kyslíkových atomů přítomných ve vrcholech tetraedrů. Výsledná nepravidelná zesíťovaná struktura aluminosilikátového gelu vzniká touto polykondenzační reakcí. V pórech gelu se vyskytuje voda, která zde plní funkci nosiče alkalického aktivátoru [12,15].

### **3.1.4 Suroviny pro alkalickou aktivaci**

Pro přípravu alkalicky aktivovaných systémů jsou používány latentně hydraulická pojiva v kombinaci s alkalickým aktivátorem a nosičem alkalického aktivátoru ( $H_2O$ ). Pojiva svoji hydraulicitu projeví až po přidání vhodného aktivátoru a potřebného množství vody. Základní suroviny pro přípravu AAM mohou mít ryze přírodní charakter nebo se může jednat o vedlejší produkty průmyslové výroby. Mezi nejpoužívanější patří VP struska, popílký, metakaolín nebo přírodní pucolány. Je výhodné využívat co nejvíce druhotných surovin, zejména z ekologického a ekonomického hlediska. Funkci aktivátoru plní hydroxidy, křemičitaný nebo uhličitaný alkalických kovů. Konečná struktura, a z ní vyplývající vlastnosti jednotlivých alkalicky aktivovaných systémů se pak liší především v závislosti na použitých surovinách, poměru jednotlivých složek, druhu kameniva, způsobu přípravy a podmínkách uložení.

Všeobecně nejlepších výsledků pevností dosahují alkalicky aktivované systémy na bázi VP strusky. Vzhledem k hojnému využívání VP strusky by se v budoucnu mohla stát nedostatkovou surovinou v cementářském průmyslu, a proto sílí snaha snížit její množství v AAM na minimum za současného zachování požadovaných vlastností finálního produktu. Alkalicky aktivované systémy na bázi metakaolínu dosahují celkově nižších pevností, ale výsledné materiály jsou odolné vůči působení vnějších vlivů, zejména proti působení mrazu, agresivních látek a vysokých teplot. AAM na bázi popílků nemají tak vynikající odolnost, ve srovnání s metakaolínem, ale dosahují obecně vyšších pevností [13].

Vzhledem k tomu, že v experimentální části byla využita pouze VP struska, bude následující kapitola zaměřena pouze na tuto hlavní výchozí látku.

#### **3.1.4.1 Vysokopecní struska**

Hlavními složkami VP strusky jsou oxidy  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  a  $MgO$ , ale její složení se liší podle druhu vyráběného železa. Ve VP strusce může být zastoupena síra, oxidy železa, titanu nebo manganu, ale pouze v nepatrném množství.

VP struska, přesněji řečeno VP granulovaná struska vzniká jako vedlejší produkt ve vysoké peci při výrobě surového železa. Kromě železné rudy se do vysoké pece zavádí i struskotvorné přísady (vápenec, dolomit), aby nedocházelo k oxidaci železa a také za účelem odstranění nečistot. Za vyšších teplot dochází k rozkladu struskotvorných přísad na oxid vápenatý a oxid uhličitý. Vzniklý oxid vápenatý na sebe naváže všechny nežádoucí látky obsažené v železné rudě a koksu, a to vede ke vzniku VP strusky. Díky rozdílu hustot roztavená kapalná struska plave na povrchu roztaveného železa a roztavené surové železo klesá ke dnu. VP struska se po odpichu surového železa musí prudce zchladit, buď proudem vody, nebo vzduchem, aby byla zachována její sklovitá struktura [4].

Podle způsobu chlazení rozlišujeme VP strusku na vzduchem chlazenou, granulovanou a pěňnou VP strusku [16].

Vzduchem chlazená VP struska se chladí pomalu, a proto obsahuje pouze malé množství skelné fáze, tudíž ve většině případech nemá žádné hydraulické vlastnosti a v žádném případě ji nelze použít jako náhradu portlandského cementu. Využívá se jako kamenivo do betonu a asfaltu.

Granulovaná VP struska je při výrobě rychle zchlazena velkým množstvím vody, což má za následek větší podíl amorfni skelné fáze a vykazuje tak latentně hydraulické vlastnosti. Následně se VP struska vysuší a pomele, aby se zvětšil její měrný povrch a tím i reaktivita strusky při hydrataci. Své využití nachází především jako surovina pro výrobu směsných druhů cementů.

Pěňná VP struska vyžaduje rychlé ochlazení, které se nejdříve provádí zchlazením strusky menším množstvím vody a v druhém kroku je dochlazena pomocí vzduchu [4].

Alkalická aktivace systémů na bázi vysokopecní strusky je vysoce heterogenní proces zahrnující několik kroků. Proces začíná destrukcí vazeb Ca-O, Mg-O, Si-O-Si, Al-O-Al a Al-O-Si. Poté se vytvoří vrstvička Si-Al, která pokryje povrch zrn strusky, a nakonec se vytvoří hydratační produkty. Hlavním hydratačním produktem je C-S-H s nízkým poměrem CaO/SiO<sub>2</sub> a různým stupněm krystalinity. Během hydratace alkalicky aktivované strusky je Si<sup>4+</sup> v [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> částečně nahrazen Al<sup>3+</sup> [17].

#### 3.1.4.2 Alkalické aktivátory

Alkalický aktivátor je jednou z hlavních složek sloužící k přípravě alkalicky aktivovaných materiálů. Látky používané jako alkalické aktivátory musí být schopny poskytovat alkalické kationty, zvyšovat pH reakční směsi a zároveň usnadňovat rozpouštění [18]. Z hlediska dostupnosti jsou nejběžněji využívány tyto alkalické aktivátory: NaOH, Na<sub>2</sub>O·nSiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. V úvahu připadají i některé sloučeniny draslíku, nicméně jejich využití bylo značně omezeno vzhledem k vysoké ceně a špatné dostupnosti na trhu.

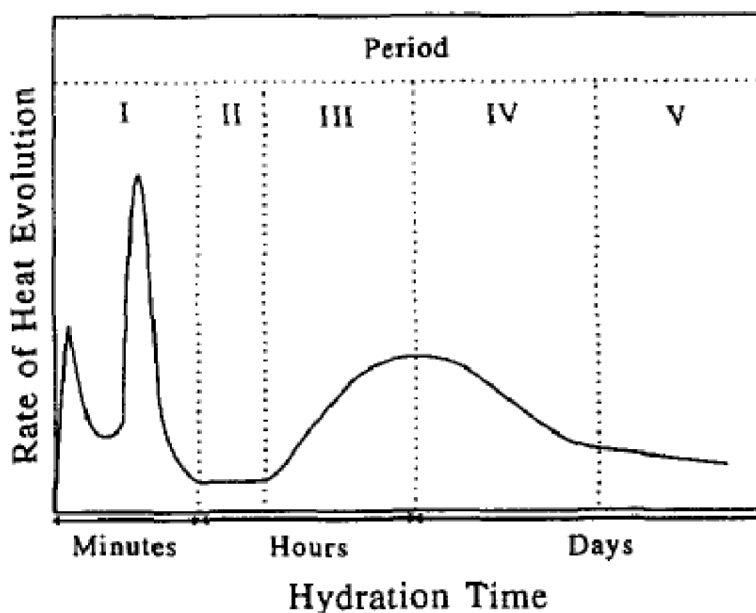
Vzhledem k tomu, že v experimentální části byl použit alkalický aktivátor na bázi vodního skla, bude následující odstavec věnován výhradně křemičitanu sodnému.

V laboratorní praxi se nejčastěji využívá křemičitan sodný, tzn. vodní sklo, které může být dodáváno ve formě roztoku nebo pevné látky. Obecný vzorec křemičitanu sodného je Na<sub>2</sub>O·nSiO<sub>2</sub>. Rozpuštěním křemičitanu sodného ve vodě získáme sodné vodní sklo ve formě koloidního roztoku, který lze charakterizovat pomocí silikátového modulu, jenž je uveden v rovnici (1). Běžně dostupné vodní sklo má hodnotu silikátového modulu v rozmezí hodnot

1,6-3,3 [19]. Sodné vodní sklo lze průmyslově vyrobit dvěma způsoby. První metodou je tavení křemičitého písku o vysoké čistotě spolu s bezvodým uhlíčanem sodným v peci při teplotě 1300 °C. Roztavenou sklovinu je zapotřebí zchladit, podrtit a následně rozpustit za zvýšené teploty v autoklávu na tekuté vodní sklo. Druhá metoda obnáší působení alkalickým hydroxidem na čistý křemičitý písek v autoklávu za zvýšeného tlaku a teploty [20].

$$M_s = \frac{n(\text{SiO}_2)}{n(\text{Na}_2\text{O})} \quad (1)$$

Aktivátor hraje důležitou roli v charakteristikách vývoje hydratačního tepla. Jakmile se roztok křemičitanu sodného dostane do kontaktu s granulovanou struskou, vlivem polárního účinku  $\text{OH}^-$  se přeruší Ca-O, Si-O a Al-O vazby. C-S-H gel, který vznikne reakcí aniontů  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  a  $\text{Ca}^{2+}$  iontů rozpuštěných z povrchu struskových zrn, se utváří velmi rychle, když koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  iontů dosahuje kritické hodnoty. Z toho plyne, že lze identifikovat dva významné vrcholy na křivce vývoje hydratačního tepla strusky aktivované vodním sklem během počátečního období při 25 °C (viz obr. 1). Počáteční pík odpovídá smáčení a rozpouštění struskových zrn a adsorpci některých iontů na povrchu zrn strusky. Dodatečný počáteční pík je způsoben tvorbou primárního C-S-H gelu. Vzhledem k tomu, že tyto dva počáteční píky jsou velmi blízko u sebe, může se stát, že tyto dva píky mohou splynout v jeden. Zvýšená teplota zrychluje tvorbu primárního C-S-H gelu a dva vrcholy se spojují do jednoho. Po vytvoření primárního C-S-H gelu nastává „indukční perioda“ [21]. Třetí pík znázorňuje tvorbu sekundárního C-S-H gelu.



*Obr. 1: Průběh hydratačního tepla během alkalické aktivace strusky vodním sklem [21]*

### 3.2 Smrštění

Smrštění je snížení objemu při konstantní teplotě bez vnějšího zatížení. U každého betonu dochází ke smrštění. Smrštění betonu a jeho projevy lze pouze omezit nebo kompenzovat,

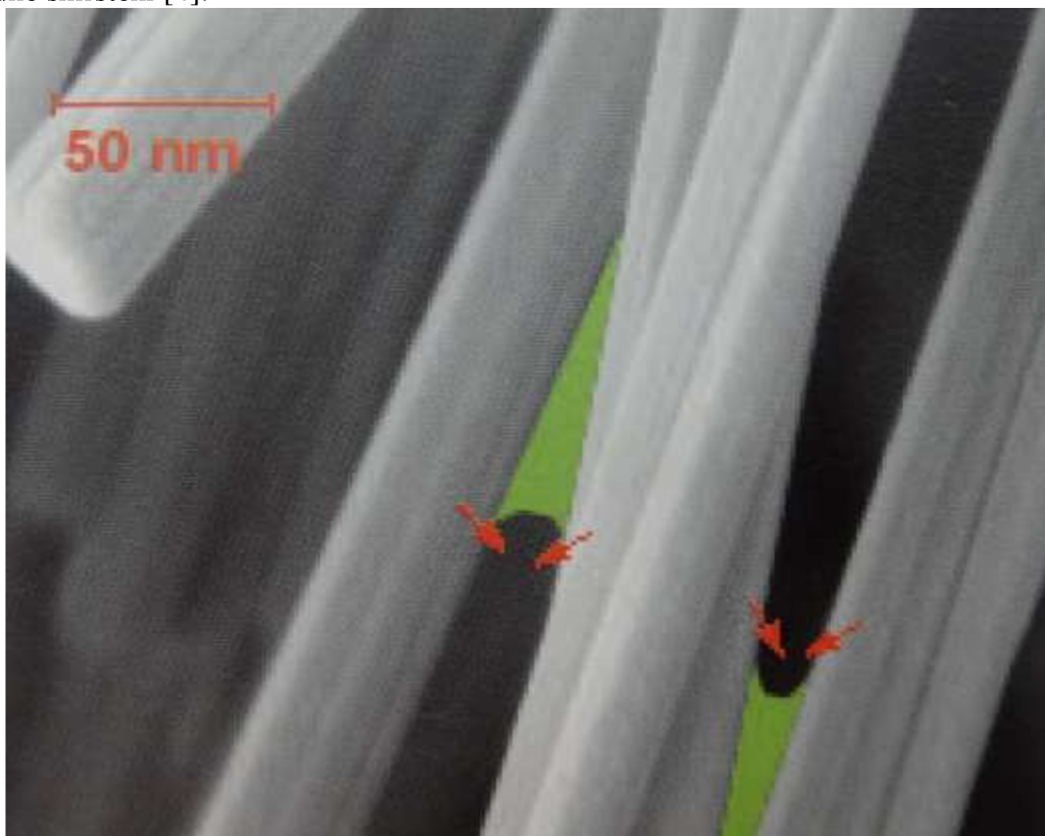
nikoliv úplně odstranit [11]. Stejně jako u jiných materiálů se objemové změny betonu mění díky účinkům teploty. Objem betonu při zahřívání roste a při ochlazování klesá. Nicméně beton vykazuje i další charakteristické objemové změny: pokud cement hydratuje, absolutní objem betonu klesá bez ohledu na podmínky ošetřování. Zdánlivý objem klesá, pokud je beton ošetřován ve vzduchu.

Existují čtyři druhy smrštění, a to plastické smrštění, autogenní smrštění, smrštění způsobené odpařováním (smrštění vysycháním) a v poslední řadě karbonatační smrštění. K plastickému smrštění dochází v momentě, když se z povrchu čerstvého betonu odpařuje voda. Autogenní smrštění se projevuje v důsledku hydratace cementu a je také nazýváno jako smrštění samovysycháním, popřípadě chemické smrštění. K smrštění odpařováním dochází při úbytku vody v zatvrdlém betonu během odpařování záměsové vody [22].

### 3.2.1 Mechanismus smrštění

Mechanismus smrštění je považován za velice komplexní jev a závisí na molekulách vody mezi hydratovanými částicemi cementu a to je spjata s kapilární kondenzací, povrchovým napětím a rozdělovacím tlakem.

Hlavní roli při smrštění vysycháním hrají molekuly vody nacházející se mezi vrstvami C-S-H gelu, které v pórech vytvářejí menisky, jež jsou zobrazeny na obr. 2 zelenými plochami. Z toho plyne, že se vytvoří napětí v kapilárách a dochází k prasknutí, což způsobí smrštění [23]. Chování vody v pórech závisí na velikosti pórů. Póry s menšími poloměry jsou zaplněny kapalnou vodou, naopak póry s většími poloměry zůstanou suché a obsahují pouze vzduch. Čím menší je velikost pórů, tím větší je kapilární napětí v menisku a tím vyšší je výsledné smrštění [4].



Obr. 2: Tvorba menisků mezi vrstvami C-S-H gelu v pórech [17]

U materiálů na bázi VP strusky se vyskytuje větší smrštění než u materiálů obsahujících portlandský cement, protože VP struska má póry v oblasti mezopórů, v nichž se iniciuje kapilární tlak. Pro dosažení menšího smrštění je výhodné použít přísady redukující smrštění (SRA).

Obecně lze rozlišit dva typy sil, které potencionálně způsobují smrštění cementového tmelu:

- kapilární síly, které působí podobně jako hydrostatický tlak,
- rozdělovací tlak, působící kolmo na mezifázové rozhraní [24].

### 3.2.1.1 Teorie kapilárních sil

Rozdíl tlaku  $\Delta p_c$  mezi parní fází při tlaku  $p_v$  a kapalinou při tlaku  $p_L$  je uveden v následující rovnici:

$$\Delta p_c = p_L - p_v = \kappa_{LV} \cdot \Upsilon_{LV} \quad (2)$$

kde  $\kappa_{LV}$  je zakřivení rozhraní kapaliny a páry a  $\Upsilon_{LV}$  je mezifázová energie (nebo povrchové napětí).

Takový tlak může vzniknout v kapilárách během vysychání, což je důvod, proč se označuje jako kapilární tlak. Pokud kapalina navlhčuje póry, vytvořené menisky směřují k záporným hodnotám, což znamená, že tlak v kapalině je nižší než atmosférický tlak. Pokud je skelet pevné látky také při atmosférickém tlaku, vzniká nerovnováha sil, důsledkem je smrštění pevné látky a zmenšení pórů.

Teorie kapilárního tlaku spolehlivě vysvětluje smrštění vysycháním u materiálů s póry většími než 10 nm. Příkladem mohou být cementové materiály v plastickém stavu. Nicméně později v průběhu hydratace se póry cementových materiálů zmenšují na jen pár nanometrů a tato teorie už nemůže být použita. Teorie rovněž selže při relativní vlhkosti pod 40–50 %. Z toho důvodu je nutné vzít v úvahu teorii rozdělovacího tlaku [25].

### 3.2.1.2 Teorie rozdělovacího tlaku

Koncept teorie rozdělovacího tlaku může popisovat smrštění vysycháním pro celý rozsah vlhkosti, dokonce i materiály s velmi jemnou porozitou.

Póry se vytvářejí mezi hydráty, které jsou specifikovány určitou vzdáleností od sebe. Když je tato vzdálenost velmi malá, projevují se povrchové síly (Van der Waalsovy, elektrostatické síly) přes vzniklou mezeru. Teorie rozdělovacího tlaku tvrdí, že v přítomnosti vody se objevují odpudivé síly, které odolávají přitažlivosti Van der Waalsových sil. Odstraněním vody dojde k tomu, že celková rovnováha síly mezi protilehlými povrchy se stává přitažlivou a dochází ke kontaktu s pevnou látkou. Nicméně přesná povaha této síly není dále specifikována. Voda musí být schopna modifikovat přitažlivé síly v pórech, jež nejsou plně nasycené a nemohou být vysvětleny hydratačními silami. Spíše je pravděpodobné, že v přítomnosti vrstev vody se snižuje velikost Van der Waalsových přitažlivých sil nebo dochází k disociaci náboje povrchu a odpovídajícímu elektrostatickému odpuzování. Vzhledem k tomu, že není známo, jakým způsobem se mění rovnováha síly vlivem vody, nelze popsat přesnou formu rozdělovacího tlaku [25].

Částice cementového gelu mají elektrický náboj, který přitahuje polarizované molekuly vody. Pohyb molekul vody dovnitř a ven z částic cementového gelu má vliv na rozestup mezi vrstvami, které způsobují změny objemu. Tento pohyb dovnitř a ven vyvolá odpuzivé síly. Naopak přitažlivé Van der Waalsovy síly mezi pevnými vrstvami jsou potlačeny. Takto je označován rozdělovací tlak, který udržuje částice v určité vzdálenosti [26, 27].

### **3.2.2 *Plastické smrštění***

Plastické smrštění nastává tehdy, když je beton v plastickém stavu a z jeho povrchu se může odpařovat voda. K tomuto druhu smrštění může dojít po 10 – 12 hodinách po uložení betonu do formy za podmínky vysoké teploty, vysoké povětrnosti a relativní vlhkosti menší než 95 %.

Smrštění lze redukovat zpevněním systému pomocí ocelové výztuže nebo vhodným ošetření povrchu betonu vodou, popřípadě kombinací obou metod. Vlivem rychlého odpařování vody, může dojít ke vzniku mikrotrhlin. V praxi lze předcházet vzniku mikrotrhlin snížením množství vypařené vody (vyztužením mikrovlákny) [23].

### **3.2.3 *Autogenní smrštění***

K autogennímu smrštění dochází vlivem hydratace cementu. Mezi hlavní složky tvořící autogenní smrštění patří smrštění samovysycháním a chemické smrštění. Autogenní smrštění u běžných betonů s vodním součinitelem nad 0,45 je zanedbatelné.

Nejvíce se vyskytuje během hydratace betonů s vodním součinitelem kolem 0,20, které jsou opatřeny ošetřovacími filmy nebo obaleny fólií, dochází zde k jevu nazývaným samovysychání. Vzhledem k tomu, že objem cementu a vody je větší než objem hydratačních produktů, které z nich vznikly, dochází během hydratace ke vzniku pórů v cementové matici. Tyto póry ovšem nejsou zaplněny vodou, a proto nastává migrace vody z kapilárních pórů do těchto nově vzniklých pórů. V důsledku povrchového napětí se v kapilárách utvoří menisky působící na stěny kapilár silami, které se snaží kapiláry uzavřít. To je příčinou smrštění samovysycháním. Chemické smrštění je vyvoláno hydratací všech slínekových minerálů, a to  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  a  $C_4AF$  [23].

Je zřejmé, že autogenní smrštění u alkalicky aktivovaných systémů na bázi VP strusky je větší než u portlandského cementu. Záleží i na druhu použitého aktivátoru, v přítomnosti sodného vodního skla je autogenní smrštění daleko vyšší než při použití NaOH jako alkalického aktivátoru. S rostoucí koncentrací vodního skla roste i smrštění. Příčinou vyššího smrštění v případě použití sodného vodního skla je především vyšší objem mezopórů [28].

### **3.2.4 *Smrštění vysycháním***

Smrštění vysycháním je založeno na výměně vody mezi okolním prostředím a betonem, z toho důvodu je závislé na mnoha faktorech. Mezi důležité parametry patří relativní vlhkost prostředí, složení betonu, tvar betonových prvků a množství výztuže [23].

Vysychání betonu je důsledkem odpařování částečného množství vody obsažené ve spleti kapilár, které jsou propojeny s povrchem betonu. Vlivem odpařování dochází k vyrovnání relativní vlhkosti v kapilárách a okolním prostředí. Nejdříve beton opouští voda obsažená ve velkých kapilárách blízko povrchu betonu, protože je vázána nejmenšími kapilárními



silami. S postupným úbytkem vody v betonu jsou menisky tvořeny stále v jemnějších kapilárách, a proto v betonu vznikají stále silnější kapilární síly. Čím silnější jsou kapilární síly, tím větší silou je voda v betonu vázána a tím těžší je její odpaření z betonu [22].

Každá složka betonu má odlišný vliv na smrštění vysycháním. Cement, pokud obsahuje méně regulátoru tuhnutí – sádrovce než je optimální dávka, může být smrštění vysycháním menší. Voda, pokud neobsahuje nějaké škodlivé látky, tak smrštění vysycháním neovlivňuje. Kamenivo může smrštění vysycháním výrazně ovlivnit, protože může působit jako překážka zabraňující hydratacím cementovým zrnům, aby vyvíjely smrštění. Čím hutnější je uspořádání kameniva, tím více je zabráněno smrštění vysycháním cementové pasty. Minerální příměsi, jako jsou pucolány a VP struska zvyšují smrštění vysycháním, pokud tvoří matici cementového kompozitu. Použitím mletého vápence nedochází ke zvýšení smrštění vysycháním, protože vápenec působí spíše jako kamenivo než jako pojivo [29].

### 3.2.5 Karbonatační smrštění

Toto smrštění vzniká z důvodů karbonatace cementového tmelu v dlouhodobém časovém intervalu. Vyskytuje se především na povrchu betonových konstrukcí, které přicházejí do kontaktu se vzduchem obsahujícím oxid uhličitý. Oxid uhličitý reaguje s hydroxidem vápenatým, popřípadě s kalciumsilikáthydráty, kde dochází ke zmenšení poměru mezi CaO a SiO<sub>2</sub> za současného snížení obsahu vody.

Důležitou roli hraje relativní vlhkost, protože při velmi nízké relativní vlhkosti není v pórech dostatečné množství vody, aby mohla vzniknout kyselina uhličitá. Naopak při vysoké relativní vlhkosti je karbonatace malá, protože póry jsou zaplněny vodou, takže nemůže oxid uhličitý dobře pronikat do cementového kamene. Karbonatační lze zařadit k nevratným dějům.

### 3.3 Přísady redukující smrštění (SRA)

SRA se řadí ke skupině organických neiontových povrchově aktivních látek, jež snižují povrchové napětí pórových roztoků. Snížením povrchového napětí vody v pórech dojde ke snížení kapilárních sil působících v porézním tělese, důsledkem toho je redukce smrštění při odpařování přebytečné vody z povrchu betonu [30].

Účinnost a vlastnosti SRA závisí především na koncentraci a druhu látek. Rozlišují se dvě hlavní skupiny příměsí:

1. SRA obsahující jeden typ neiontových povrchově aktivních látek,
2. SRA obsahující směsi neiontových povrchově aktivních látek.

Neiontový charakter těchto látek, je podmínkou, aby se zabránilo adsorpci těchto látek na cementové fázi. V mnoha případech SRA obsahují ještě další složky, jako jsou dispergační činidla, urychlovače nebo provzdušňovačla. Podle molekulární struktury se neiontové povrchově aktivní látky dělí na:

- monoalkoholy, obsahující lineární, rozvětvené a cyklické řetězce,
- glykoly, obsahující alkandiolů a oxyalkylenové glykoly,
- alkyletherové a oxyalkylenové glykoly, obsahující lineární strukturu s hydrofobním a hydrofilním koncem,

- polymerní povrchově aktivní látky, obsahující více povrchově aktivních míst nebo roubované polymery s hydrofilními postranními řetězci,
- další sloučeniny jako například aminoalkoholy a amidy.

Je potvrzeno, že u směsí povrchově aktivních látek se objevuje synergický efekt, důsledkem toho se zvyšuje účinek na snižování smrštění vysycháním.

Některé povrchově aktivní látky mají omezenou použitelnost v betonech a maltách kvůli jejich molekulové konstrukci. Mimo jiné mnoho typů SRA jsou příliš drahé na to, aby byly hojně využívány v betonech, a zároveň mají nízkou molekulovou hmotnost, která způsobuje problémy s vysokou výbušností a nízkým bodem vzplanutí [24].

### 3.3.1 Rozdělení SRA

#### 3.3.1.1 Monoalkoholy

Monoalkoholy jsou organické sloučeniny obsahující hydroxylovou funkční skupinu. Mohou být označovány obecným vzorcem, který znázorňuje obr. 3, kde R představuje alkyl radikál (lineární, rozvětvený nebo cyklický).

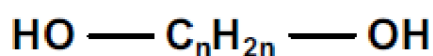


*Obr. 3: Obecný vzorec monoalkoholů*

Vhodné jsou alkoholy s nízkým počtem atomů uhlíku, které účinně redukuje smrštění. Zejména terc-butylalkohol je považován za nejúčinnější činidlo redukující smrštění. Rozpuštěnost monoalkoholů ve vodě záleží na chemické povaze alkylové skupiny [25].

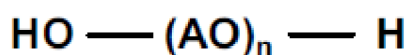
#### 3.3.1.2 Glykoly

Termín glykoly označuje třídu alkoholů, která disponuje dvěma hydroxylovými funkčními skupinami připojenými ke dvěma přilehlým atomům uhlíku. Obecně se pro glykoly používá synonymum dioly. K nejčastěji používaným glykolům patří alkandioly, jejichž obecný vzorec znázorňuje obr. 4.



*Obr. 4: Chemická struktura glykolů*

Další třídou sloučenin patřících mezi glykoly jsou polyoxyalkylenové glykoly, jejichž chemickou strukturu popisuje obr. 5. Počet oxyalkylenových jednotek v molekule se může lišit, ale pohybuje se v rozmezí  $n = 2-7$ .

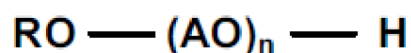


*Obr. 5: Chemická struktura polyoxyalkylenových glykolů*

Při kombinaci cementových přísad s alkylen glykoly a polyoxyalkylenovými glykoly dochází k redukci smrštění a zároveň si udržují takovéto betony pevnost v tlaku pomocí oxidu křemičitého a stabilizátoru, který tvoří další komponentu [25].

### 3.3.1.3 Polyoxyalkylenové glykol alkylethery

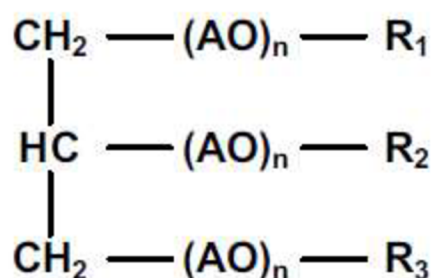
Obecný vzorec polyoxyalkylenových glykol alkyletherů popisuje obr. 6, kde R představuje hydrofobní „ocas“ povrchově aktivní látky tvořený lineárním, rozvětveným nebo cyklickým alkylovým radikálem. Hydrofilní hlava je tvořena hydratovaným oxyalkylenovým řetězcem AO. Počet oxyalkylenových jednotek v molekule se obvykle pohybuje v rozmezí  $n = 1-10$  [25].



*Obr. 6: Chemická struktura polyoxyalkylenových glykol alkyletherů*

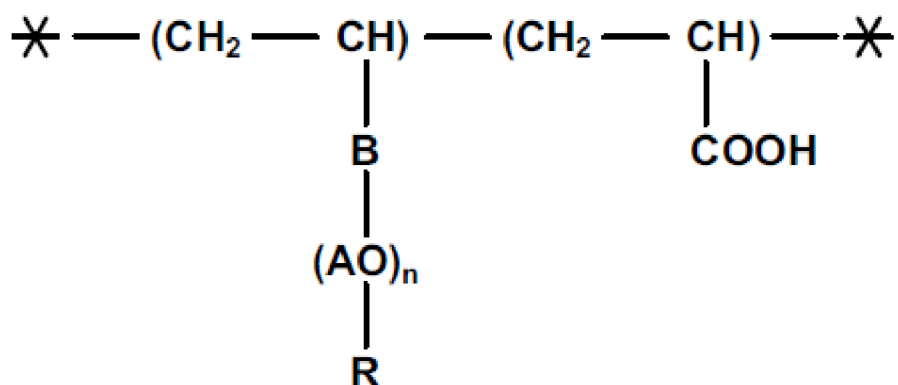
### 3.3.1.4 Polymerní povrchově aktivní látky

Na rozdíl od předchozích struktur, tyto sloučeniny mohou obsahovat dvě nebo tři hydrofilní „hlavy“. V této molekule jsou oxyalkylenové skupiny tvořeny dvěma až čtyřmi atomy uhlíku a R je buď vodík, nebo alkylová skupina. Tato povrchově aktivní látka (viz obr. 7) může být klasifikována jako polyol ( $n = 0$ ) nebo polymerní povrchově aktivní látka.



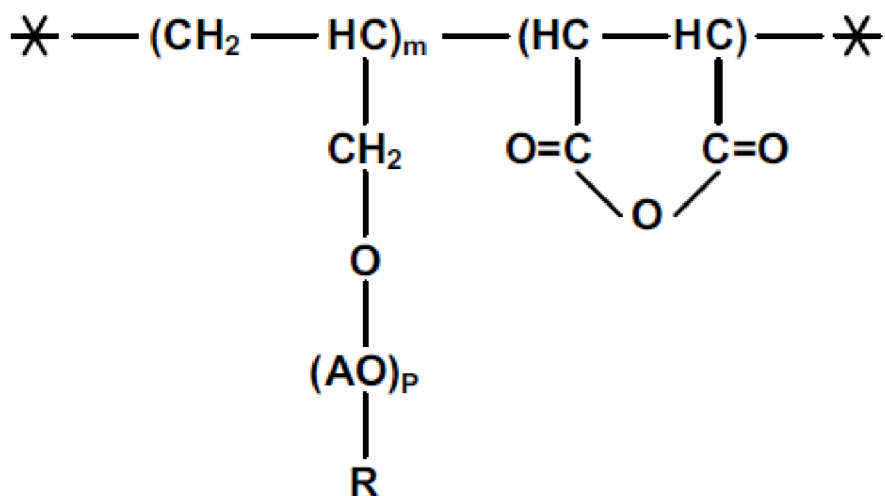
*Obr. 7: Chemická struktura polymerních povrchově aktivních látek*

Další z možných struktur je znázorněna na obr. 8, kde B představuje ester karboxylové kyseliny, amid, alkylen ether nebo etherovou skupinu. Radikál R může být tvořen 1 až 10 uhlíkovými atomy a počet oxyalkylenových jednotek se pohybuje v rozmezí 25 až 100.



*Obr. 8: Chemická struktura polymerního dispergačního činidla používaného jako SRA*

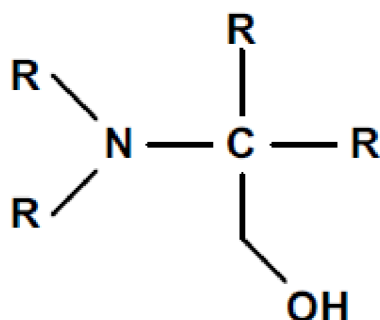
Další možností jsou makro-povrchově aktivní látky (obr. 9), kde jsou hydrofilní hlavy tvořeny roubovanými řetězci a maleinová hydrofobní jednotka uzavírá celou strukturu [25].



**Obr. 9:** Chemická struktura polymerního dispergační látky používané jako SRA

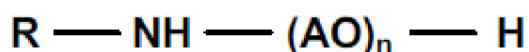
### 3.3.1.5 Ostatní přísady redukující smrštění

Mezi další přísady redukující smrštění patří aminoalkoholy, jejichž obecný vzorec je zobrazen na obr. 10, kde R představuje lineární nebo rozvětvený alkylový radikál nebo vodíkový atom.



**Obr. 10:** Chemická struktura aminoalkoholů

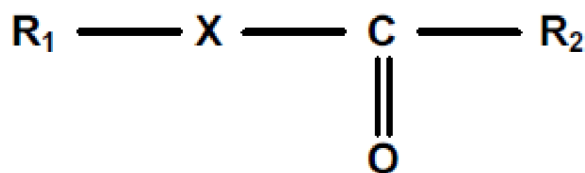
Aminoalkoholy se běžně kombinují s dioly, glykoly, alkylether glykoly nebo neopentyl glykolem. Chemická struktura aminoalkoholového povrchově aktivního činidla je znázorněna na obr. 11, kde radikál R je alkylová skupina s počtem uhlíků C1-C6, popřípadě alkylenová skupina, kterou představuje buď ethylová (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) nebo butylová (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) skupina.



**Obr. 11:** Chemická struktura aminoalkoholové povrchově aktivního činidla

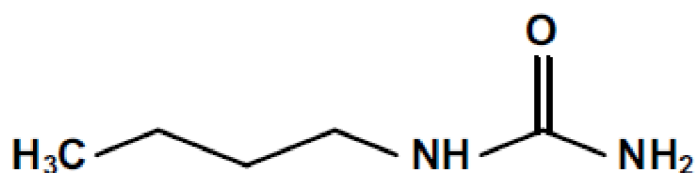
Další vhodnou přísadou redukující smrštění mohou být amidy nebo formylové sloučeniny, jejichž obecný vzorec popisuje obr. 12, kde R<sub>1</sub> je C4-C6 alkyl alkohol nebo alkanoylový

radikál, X přísluší atomu kyslíku nebo sekundární dusíkové skupině a R<sub>2</sub> je primární dusíková skupina nebo CH<sub>2</sub>C-(O)-CH<sub>3</sub> skupina v případě, že X je atom kyslíku.

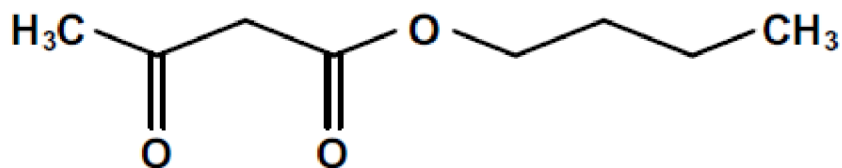


*Obr. 12: Chemická struktura amidů nebo formylových sloučenin*

Mezi běžně používané přísady redukující smršťení patří n-butyl karbonyl diamid (obr. 13) a n-butyl acetoacetát (obr. 14) [25].



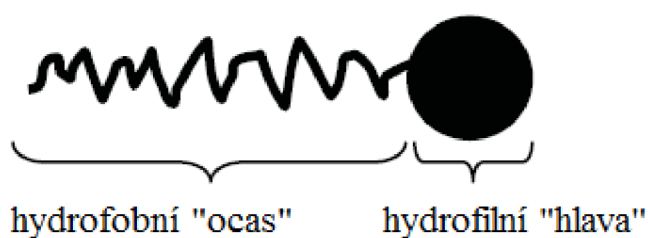
*Obr. 13: Chemická struktura n-butylkarbonyl diamidu*



*Obr. 14: Chemická struktura n-butylacetoacetátu*

### 3.3.2 Struktura SRA

Povrchově aktivní látky jako jsou SRA si lze představit jako různé chemické látky, které modifikují povrch nebo rozhraní systémů, v nichž jsou obsaženy. Molekuly povrchově aktivních látek zpravidla obsahují nepolární uhlovodíkový řetězec, tzv. "hydrofobní ocas" a polární funkční skupinu, která je označována jako "hydrofilní hlava". Díky jejich amfifilní povaze, mají povrchově aktivní látky vysokou afinitu adsorbovat se na fázové rozhraní kapalina/kapalina, kapalina/pevná látka nebo kapalina/plyn. Schéma povrchově aktivní látky je znázorněno na obr. 15.



*Obr. 15: Jednoduché schéma struktury povrchově aktivní látky [24]*

Klasifikace povrchově aktivních látek probíhá na základě různého složení hydrofilních částí molekul. U povrchově aktivních látek neiontového charakteru může být hydrofilní hlava tvořena hydroxylovým radikálem monoalkoholu, ale častěji bývá složena z polyoxyalkylenového řetězce. Později byly vyvinuty i složitější struktury povrchově aktivních látek. Zároveň existují i struktury obsahující větší množství hydrofilních hlav s rozvětvenými nebo zkříženými hydrofobními ocasy. Takové struktury jsou typické pro nízkomolekulární SRA.

Novou generaci tvoří polymerní a oligomerní povrchově aktivní látky. Polymerní povrchově aktivní látky obsahují amfifilní blokové nebo roubované kopolymery. Oligomerní povrchově aktivní látky jsou tvořeny vazbou mezi lineární částí oligomeru a hydrofobními skupinami druhé molekuly oligomeru, čímž vznikají dimery, trimery nebo polyoligomery. Polymerní i oligomerní povrchově aktivní látky poskytují širokou škálu molekulových struktur, a proto se lépe přizpůsobují systémům, ve kterých mají účinkovat [24].

### 3.3.3 Účinky SRA

U cementových tmelů, kde dochází ke smrštění vysycháním, jsou hygroskopické vlastnosti těchto nanoskopických systémů především určeny vlastnostmi jejich rozhraní. Proto je velmi důležité, jak jsou tyto rozhraní ovlivněny přítomností neiontových povrchově aktivních látek a zároveň jak obecně tyto látky působí na rozhraní cementových materiálů.

Vodné roztoky neiontových povrchově aktivních látek vykazují snížené povrchové napětí. Uhlovodíkové povrchově aktivní látky mohou snížit povrchové napětí přibližně na 30 mN/m, fluorovodíkové až na 20 mN/m [31, 24]. Vzhledem k jejich amfifilní povaze, se povrchově aktivní látky adsorbují na rozhraní kapalina/pára takovým způsobem, že hydrofilní hlava směřuje k vodné části a hydrofobní ocas k páře. Toto adsorpční chování popisuje Gibbsova adsorpční izoterma [24].

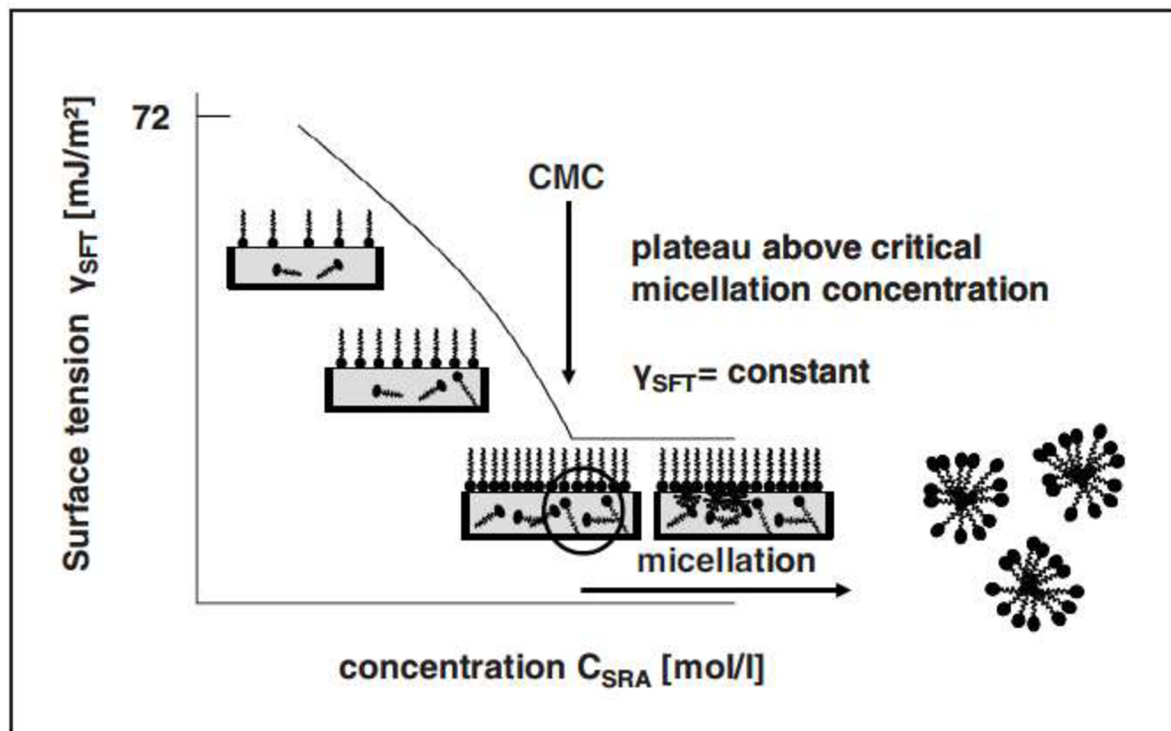
Vzhledem k tomu, že SRA jsou chemické přísady, které jsou založeny na neo-pentyl glykolu nebo jiných látkách, jako například polypropylen glykol (PPG), jsou schopny redukovat autogenní smrštění a smrštění vysycháním, avšak neredukují odpařování vody z betonu, když je uložen na vzduchu.

Snížením povrchového napětí vody ( $\gamma$ ) v pórech se sníží kapilární napětí způsobené vytvořením menisku v pórech, což má za následek smrštění cementové pasty. Kapilární tlak ( $P$ ) závisí na povrchovém napětí podle následující rovnice:

$$P = \frac{2\gamma}{r} \cdot \cos\theta \quad (3)$$

kde  $r$  je poloměr póru a  $\theta$  je úhel smáčení [23].

Obr. 16 nastiňuje průběh dějů v povrchově aktivních látkách v závislosti na jejich koncentraci. Z toho vyplývá, že se zvyšující objemovou koncentrací se adsorbuje stále více molekul povrchově aktivní látky na rozhraní kapalina/pára, čímž se snižuje povrchové napětí vodného roztoku [32]. To umožňuje systému snížit jeho volnou energii [33].



*Obr. 16: Závislost povrchového napětí na objemové koncentraci [24]*

V momentě, kdy systém dosáhne kritické objemové koncentrace, nastane ostrý bod zlomu, což má za následek radiální pokles vlivu SRA na povrchové napětí. Bod zlomu nastane v případě, že dojde k zastavení obohacování SRA na rozhraní kapalina/pára, protože jsou již dostatečně obohaceny a další molekuly těchto látek se neadsorbují. Nad touto specifickou objemovou koncentrací dochází k samovolné asociaci molekul SRA a probíhá tvorba micel. Nad tímto bodem se povrchové napětí prakticky nemění. Objemová koncentrace SRA v bodě zlomu je definována jako kritická micelární koncentrace (CMC).

Co se týká použití SRA v cementových materiálech, je snížení povrchového napětí limitováno CMC. Navíc v průběhu hydratace je část záměsové vody chemicky vázána v hydrátech, což způsobí nárůst objemové koncentrace SRA. Při určitém stupni hydratace může koncentrace SRA v pórovém roztoku překročit hodnotu CMC, čímž se omezí redukce smrštění [24].

V cementových materiálech může také dojít k adsorpci molekul SRA na rozhraní pevná látka/kapalina. Tento jev je označován jako fyzikální adsorpce, která nastává díky vazbě mezi polární hlavou molekuly SRA a polárním povrchem, nicméně je nežádoucí z důvodu snížení účinnosti SRA, které pak nejsou schopné snižovat povrchové napětí [34]. Nicméně při zvýšených hodnotách pH těchto systémů se většina funkčních skupin podílejících se na vazbě deprotonuje.

Za snížení smrštění je zodpovědná koncentrace SRA na rozhraní kapalina/pára, která může být ovlivněna různými faktory, a to molekulovou strukturou, povahou a koncentrací elektrolytů, teplotou nebo adsorpcí [24].

### 3.3.4 Účinek SRA v alkalicky aktivovaných systémech

Fakt, že u řady malt a betonů na bázi VP strusky dochází po alkalické aktivaci k výraznému chemickému smrštění a zejména smrštění vysycháním, je jedním z nejdůležitějších problémů v této oblasti. Míra smrštění může být až čtyřikrát vyšší než u betonů z portlandského cementu [10].

V případě využití SRA v maltách obsahujících VP strusku a vodní sklo, které jsou založeny na PPG, nastává redukce autogenního smrštění o 85 % a smrštění vysycháním zaznamená úbytek 50 %. Tyto změny byly vyvolané především z důvodu poklesu povrchového napětí vody obsažené v pórech a také díky změnám ve struktuře pórů, které byly způsobeny účinkem SRA. V přítomnosti SRA se začínají tvořit větší póry a jejich podíl může narůstat v rozmezí 0,1 až 1,0  $\mu\text{m}$ , kdy je nižší kapilární napětí než v případě malých kapilár vyskytujících se v maltách bez jakékoli příměsi. Přidáním většího množství SRA do alkalicky aktivovaného systému na bázi VP strusky nastává zpomalení aktivace, avšak mineralogické složení zůstává beze změny [35, 36].

Dosud bylo publikováno pouze několik studií, které zkoumaly účinek organických přísad redukujících smrštění. Palacios a Puertas studovali vliv SRA na bázi polypropylen glykolu na smrštění a další vlastnosti strusky aktivované vodním sklem. Při relativní vlhkosti 50 % se u AAM snížilo smrštění vysycháním přibližně o 7 % a 35 % pro dávky SRA 1 % a 2 %, zatímco při relativní vlhkosti 99 % bylo snížení smrštění podstatně větší: přibližně 50 % a 75 % pro stejné dávky SRA. Což dokazuje, že SRA ztrácí schopnost redukovat smrštění při nižších hodnotách relativní vlhkosti [36].

Bilim a kolektiv také zaznamenali redukcí smrštění při použití nspecifikovaných přísad redukujících vodu na bázi modifikované polymerní kapaliny (pravděpodobně lignosulfonát), ale nebyly zdaleka tak efektivní jako SRA [37, 38]. Účinky různých organických přísad na smrštění vysycháním u AAM se zabývali také Bakharev a kolektiv [39]. Dospěli k názoru, že nejvíce vhodné přísady pro AAM byly provzdušňující přísady s rozpustnými solemi alkyl aryl sulfonátu, protože se výrazně zlepšila zpracovatelnost a účinnost redukce smrštění byla podobná některým nestandardním SRA. U těchto dvou přísad došlo k dlouhodobé redukcí smrštění přibližně o 70 %. Podstatně nižší redukcí smrštění vykazovaly přísady redukující vodu na bázi lignosulfonátů, zatímco krátkodobě působící superplastifikátory na bázi modifikovaných naftalenformaldehydových polymerů zvětšují smrštění vysycháním téměř o 40 %.

Zároveň byl proveden předběžný výzkum chování AAM na bázi past a malt v přítomnosti komerčně dostupných SRA v ČR. Výsledky obdržené ze všech čtyř typů SRA byly podobné: při nízkém dávkování, SRA sotva ovlivňují smrštění samovysycháním, zatímco při vyšších dávkách (1 % a více) značně redukují smrštění. Nicméně tato redukce smrštění byla pravděpodobně přisouzena extrémnímu retardačnímu účinku na hydrataci AAM, kdy následně vzniká velmi hrubá struktura pórů, kde hnací síly smrštění nejsou tak výrazné. Dále byly porovnávány čisté chemické látky, etylen glykol (EG), polyetylen glykol (PEG) a jejich



vliv na smrštění vysycháním a jiné vlastnosti alkalicky aktivovaných systémů. Z výsledků plyne, že pouze PEG významně redukuje smrštění, zatímco EG vykazovalo opačný účinek. Molekulová hmotnost látky na stejné bázi může tedy hrát rozhodující roli pro zmírnění smrštění vysycháním. Jedním z vysvětlení může spočívat v redukcí snížení oddělovací vzdálenosti mezi povrchy během vysychání. Významný retardační účinek obou látek při aplikaci v AAM nebyl prokázán [40, 41].

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části jsou uvedeny suroviny, ze kterých byly připraveny zkušební vzorky. Dále je v této kapitole zmíněna příprava jednotlivých vzorků a zároveň jsou zde popsány metody analýzy, které byly aplikovány na připravené vzorky.

### 4.1 Použité suroviny

#### 4.1.1 Vysokopecní struska

Hlavní složkou alkalicky aktivované směsi byla granulovaná velmi jemně mletá VP struska s měrným povrchem 400 m<sup>2</sup>/kg od výrobce Kotouč Štramberk, spol. s.r.o. Velmi jemně mletá granulovaná VP struska je práškové latentně hydraulické pojivo, a proto po přidání vody sama o sobě netvrdne a netuhne. Některé hydraulické vlastnosti se projevují až po přidání určitého množství aktivátoru. Chemické složení použité VP strusky je uvedeno v tab. 1.

Tab. 1: Chemické složení VP strusky (hm. %)

Materiál	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
VP struska	34,7	9,1	41,1	0,4	0,9	10,5	1,4	0,3	1,0	0,6

#### 4.1.2 Sodné vodní sklo

Jako alkalický aktivátor připravených směsí bylo použito sodné vodní sklo od společnosti Vodní sklo, a.s. V tomto experimentu bylo použito vodní sklo o silikátovém modulu  $M_S = 2,24$ . Silikátový modul ( $M_S$ ) vyjadřuje molární poměr SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O. Množství vodního skla bylo zvoleno tak, aby podíl Na<sub>2</sub>O vůči VP strusce byl 4 hm. %. Konkrétní složení použitého sodného vodního skla je uvedeno v tab. 2, přičemž bylo stanoveno pomocí konduktometrické titrace.

Tab. 2: Chemické složení sodného vodního skla

$M_S$	Na <sub>2</sub> O (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
2,24	15,53	33,72	50,75

#### 4.1.3 Kamenivo

Všechny připravené směsi obsahovaly kamenivo se třemi různými frakcemi z pískovny Polešovice. Konkrétně byl použit normový zkušební písek jemný (PG I), normový zkušební písek střední (PG II) a normový zkušební písek hrubý (PG III). Všechny tři zmiňované písky splňují požadavky normy ČSN EN 196-1.

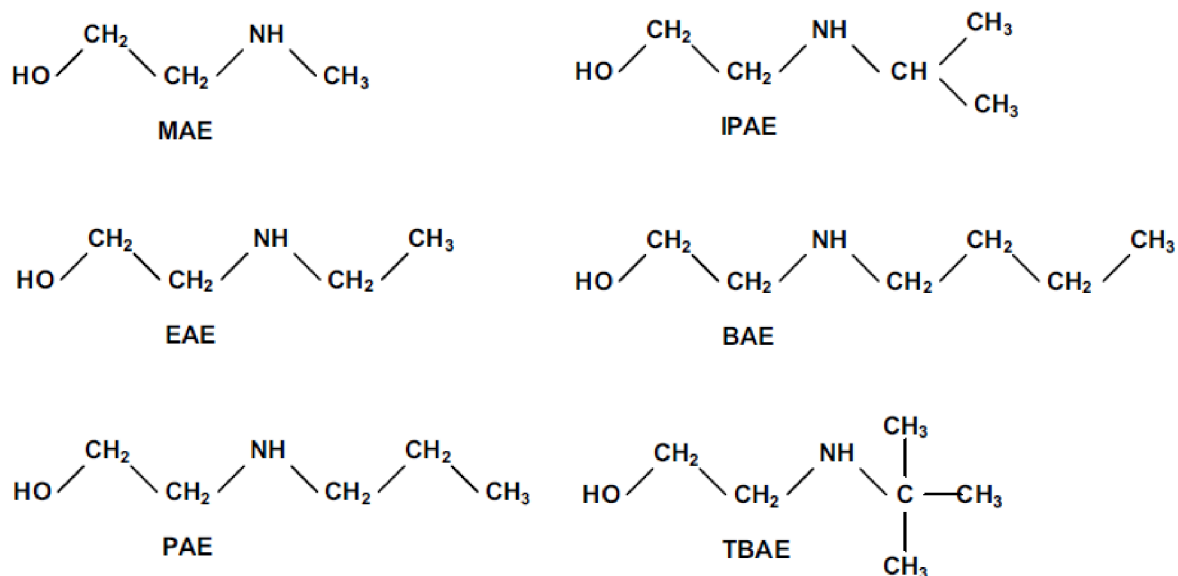
Směsi připravené na pozorování mikrostruktury pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s energiově-disperzním spektrometrem (SEM-EDS) kamenivo neobsahovaly, z toho vyplývá, že byly připraveny pouze pasty.

#### 4.1.4 Voda

Na přípravu jednotlivých směsí byla použita demineralizovaná voda. Hodnota vodního součinitele na přípravu past na analýzu SEM-EDS byla 0,35 a pro všechny ostatní směsi byl zvolen vodní součinitel 0,50. Vodní součinitel je obecně vyjádřen poměrem  $w/c$ , kde  $w$  je hmotnost účinné vody a  $c$  je hmotnost cementu. Nicméně v tomto experimentu používáme VP strusku, a proto vodní součinitel lze vyjádřit poměrem  $w/b$ , kde  $b$  je hmotnost VP strusky. Do množství vody musí být rovněž započtena i voda obsažená ve vodním skle.

#### 4.1.5 SRA

V experimentu byly použity SRA na bázi aminoethanolu, a to konkrétně 2-(ethylamino)ethanol (EAE), 2-(terc-butylamino)ethanol (TBAE), 2-(methylamino)ethanol (MAE), 2-(propylamino)ethanol (PAE), 2-(isopropylamino)ethanol (IPAE) a 2-(butylamino)ethanol (BAE). Molekulární struktura použitých chemických sloučenin je znázorněna na obr. 17.



Obr. 17: Chemická struktura všech použitých povrchově aktivních látek

## 4.2 Měření povrchového napětí

Povrchové napětí jednotlivých SRA ve směsi s porovým roztokem bylo měřeno pomocí bublinového tlakového analyzátoru BPA 800p od společnosti KSV Instruments. Pomocí tenziometru lze spolehlivě a rychle určit dynamické povrchové napětí kapalin měřením tlaku v bublinách. Součástí přístroje je čerpadlo, které zajišťuje kontinuální průtok plynu. Analyzátor měří potřebný tlak na vytlačení bubliny z kapiláry do kapaliny, přičemž je dosaženo maximálního tlaku, který je indikátorem povrchového napětí kapaliny. Následně přístroj vypočítá povrchové napětí z hodnoty naměřeného maximálního tlaku a výsledek se zobrazí na obrazovce počítače. Součástí tenziometru je rovněž teplotní čidlo, které zaznamenává změnu teploty, protože povrchové napětí je závislé na teplotě. Tenziometr BPA 800p měří a určuje současně interval mezi bublinami, mrtvý čas a dobu života a povrchové napětí je získáno jako funkce času.

Povrchové napětí je přístrojem vypočítáno podle následující rovnice:

$$\gamma = f \cdot \frac{r \cdot P}{2} \quad (4)$$

kde  $\gamma$  označuje povrchové napětí,  $f$  je korekční faktor platný pro kapiláry s poloměrem menším než 0,1 mm,  $r$  je poloměr bubliny a  $P$  je příslušný tlak, který je vyjádřen tímto vztahem:

$$P = P_S - P_H - P_D \quad (5)$$

kde  $P_S$  je nejvyšší naměřený tlak v bublině,  $P_H$  je hydrostatický tlak a  $P_D$  tlak odporu vzduchu [42].

Na měření povrchového napětí byl použit porový roztok, který byl získán a následně analyzován pomocí metody ICP-OES po 24 hodinách. Tento čas byl vybrán z toho důvodu, že po 24 hodinách by se již výrazně nemělo měnit složení porového roztoku. Na analýzu byl připraven porový roztok do odměrné baňky o objemu 1 litr, který byl uměle připraven pomocí 5,86 g NaOH a 15,75 g sodného vodního skla a zbytek objemu byl doplněn destilovanou vodou po rysku. Takto připravený porový roztok se nejvíce podobá reálnému porovému roztoku. Na analýzu bylo následně odebráno z odměrné baňky 20 g porového roztoku a bylo přidáno příslušné množství SRA, které je uvedeno v tab. 3, přičemž přídavky SRA byly vztaženy na hmotnost VP strusky. Zároveň bylo změřeno povrchové napětí u referenčního vzorku (R), který obsahoval pouze porový roztok bez přídavku SRA.

**Tab. 3:** Navážky SRA použité na přípravu roztoků na měření povrchového napětí

Dávkování SRA (hm. %)	Dávkování SRA (g)
0,05	0,044
0,1	0,088
0,25	0,220
0,5	0,440
1	0,880
2	1,760

Na začátku každého měření bylo potřeba provést autokalibraci přístroje s destilovanou vodou pro ověření správné funkce přístroje. Každý experiment trval přibližně 10 minut, přičemž záviselo na viskozitě připravených roztoků. Mezi jednotlivými měřeními byla vždy kapilára přístroje opláchnuta destilovanou vodou.

### 4.3 Příprava vzorků

Nejdříve byla připravena základní referenční směs, která obsahovala sodné vodní sklo, destilovanou vodu, granulovanou VP strusku a písek o třech různých frakcích. Všechny suroviny byly naváženy na laboratorní váze s přesností na dvě desetinná místa. Dále byly připraveny směsi se šesti různými činnými redukcujícími smrštění s různými přídavky. V případě EAE a TBAE činil přídavek SRA 0,25 hm. %, 0,5 hm. %, 1 hm. % a 2 hm. %, přičemž je toto množství vztaženo na hmotnost VP strusky ve směsi. S činnými MAE, PAE, IPA a BAE byly připraveny směsi pouze s přídavkem 0,5 hm. % (CMC bod) a 1 hm. %.

Konkrétní složení připravených směsí je uvedeno v tab. 4. Konkrétní přídavky SRA příslušející k jednotlivým hmotnostním koncentracím jsou uvedeny v tab. 5.

**Tab. 4:** Složení připravených směsí

Surovina	Hmotnost (g)
VP struska	800 g
písek jemný PG I	800 g
písek střední PG II	800 g
písek hrubý PG III	800 g
sodné vodní sklo	206 g
destilovaná voda	295 g
SRA	podle příslušné koncentrace

**Tab. 5:** Dávkování SRA

Koncentrace SRA (hm. %)	Hmotnost SRA (g)
0,25	2
0,5	4
1	8
2	16

Připravené směsi byly homogenizovány pomocí normované laboratorní míchačky BS MI-CM 5AX od společnosti Beton System. Nejdříve bylo do nádoby míchačky nadávkováno sodné vodní sklo, destilovaná voda a přídavek SRA, po promíchání byla přispívána granulovaná VP struska a nakonec tři frakce písku a celá směs byla intenzivně promíchána. Celý cyklus míchání trval 3 minuty podle normy ČSN EN 196-1. Následně byla směs nalita do ocelových forem předem vymazaných vazelínou. Pro stanovení smrštění byla použita na každou směs jedna trojforma o rozměrech 25×25×280 mm a směsi na stanovení pevností byly nality do dvou trojforem o rozměrech 40×40×160 mm. Z toho vyplývá, že od každého vzorku bylo vždy zhotoveno šest normovaných trámečků na měření pevností a tři dlouhé trámečky na stanovení smrštění. Horní strana každého trámečku byla dokonale uhlazena špachtlí. Hodnota vodního součinitele byla u všech připravených směsí  $\frac{w}{b} = 0,5$  a z toho důvodu nebyly vzorky umístěny na vibrační stůl vzhledem k vysoké tekutosti směsi. Poté byly vzorky ponechány ve formách po dobu jednoho dne pod fólií. Po 24 hodinách byly vzorky vyjmuty z ocelových forem a špachtlí jim byly sraženy hrany. Následně byly všechny vzorky umístěny do vlhkostní komory na 28 dní, kde byly uchovávány za stálých podmínek při teplotě 25 °C a 50% vlhkosti. Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku byla u normovaných krátkých trámečků stanovována vždy první den a poté po sedmi a osmadvaceti dnech. Smrštění bylo měřeno u dlouhých trámečků během prvního týdne častěji a poté už jen každý třetí den po dobu 28 dní.

#### 4.4 Stanovení smrštění

Měření smrštění spočívalo ve stanovení délkových změn a objemových změn u trámečků o rozměrech 25×25×280 mm po dobu 28 dní zrání, poté už je smrštění minimální nebo nulové. Testy smrštění probíhaly na základě normy ASTM C596. Smrštění bylo měřeno na přístroji ASTM C490, který se skládá z etalonu a vlastního měřicího zařízení s digitálním displejem, odkud lze odečíst výsledné hodnoty smrštění s přesností na 3 desetinná místa. Na začátku každého experimentu bylo nutné změřit hodnotu etalonu, která byla nezbytná pro výpočet délkových změn jednotlivých trámečků v % podle vzorce, který je uveden v následující rovnici.

$$L = \frac{(L_s - L_{et}) \cdot (L_0 - L_{et})}{G} \cdot 100 (\%) \quad (6)$$

kde  $L_0$  je relativní naměřená hodnota trámečku před uložením do vlhkostní komory,  $L_{et}$  je hodnota etalonu,  $L_s$  je relativní naměřená hodnota trámečku v konkrétní den a  $G$  představuje vzdálenost mezi kontakty. Výsledné hodnoty v grafech jsou vždy aritmetickým průměrem minimálně ze tří hodnot.

Dále byly stanoveny ztráty hmotnosti u trámečků v průběhu 28 dní zrání. Hmotnostní změny byly měřeny ve stejných intervalech jako délkové změny. Výsledná hodnota byla vyjádřena v hm. %.

#### 4.5 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku

U připravených normovaných trámečků o rozměrech 40×40×160 mm byly provedeny pevnostní zkoušky pro zjištění jejich mechanických vlastností, a to pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Během stanovení pevnosti v tahu za ohybu bylo zjišťováno napětí, při kterém dojde k porušení zkušební tělesa v prostém tahu. Při stanovení pevnosti v tlaku daného zkušební tělesa byla měřena velikost napětí dosaženého v místě porušení při zániku celistvosti. Pevnosti jednotlivých zkušebních trámečků byly měřeny přístrojem DESTEST 3310 od společnosti Beton System. Na stanovení pevnosti v tahu za ohybu byl použit lis BS-10 a na stanovení pevnosti v tlaku byl použit lis BS-300. Pevnosti zkušebních trámečků byly stanoveny po 1, 7 a 28 dnech zrání na základě normy ČSN EN 12390-3.

#### 4.6 Izotermální kalorimetrická analýza

Pomocí izotermální kalorimetrické analýzy byly sledovány tepelné změny během alkalické aktivace VP strusky s přidavkem různých SRA, v tomto případě se zejména jednalo o proces tuhnutí a tvrdnutí. Touto metodou je měřena tepelná energie jako funkce času při konstantní teplotě. S vývojem hydratačního tepla ve vzorku dochází ke změně teploty a vzniklý tepelný tok je měřen pomocí senzoru. Vzorek je umístěn v ampulce a následně vložen do držáku, který je v kontaktu s čidlem tepelného toku na termostatickém chladiči, kde je také referenční systém tepelně vodivostního kalorimetru, ve kterém je umístěn referenční vzorek. Zaznamenáván je rozdíl mezi výstupem vzorku a referencí [43].

Izotermální kalorimetrická analýza byla provedena na TAM Air tepelně vodivostním kalorimetru od společnosti TA Instruments. Nejprve byla navážena VP struska do plastových ampulí o objemu 15 ml. Poté byl pomocí injekční stříkačky nabrán roztok obsahující sodné

vodní sklo, destilovanou vodu a příslušný přídavek SRA, přičemž byl zachován poměr  $\frac{Na_2O}{VP\ struska} = 4$  hm. % jako při přípravě malty. Takto vzniklá směs byla řádně promíchána

a ampule s jednotlivými vzorky byly umístěny do kalorimetru. Vývoj hydratačního tepla byl zaznamenáván jako tepelný tok v mW/g. Uvolněné teplo bylo měřeno za konstantní teploty  $25 \pm 0,04$  °C.

#### 4.7 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM-EDS)

Tato metoda zkoumá strukturní útvary a jednotlivé fáze přítomné ve vzorku. Rastrovací elektronová mikroskopie využívá k osvětlení svazek elektronů. Během procesu zobrazování obrazu se mění poloha elektronového svazku po povrchu vzorku tak, že svazek postupuje bod po bodě a řádek po řádku. Elektronový svazek proniká do malé hloubky pod povrch vzorku, kde interaguje se vzorkem za vzniku vhodného signálu: sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony, Augerovy elektrony nebo charakteristické rentgenové záření.

Prvková analýza vzorků se v rastrovací elektronové mikroskopii nejčastěji provádí pomocí EDS, kdy je detektorem analyzována energie vzniklého charakteristického rentgenového záření. Vzniklé spektrum udává četnost rentgenového signálu v jednotlivých energetických oblastech. Tím vznikají charakteristické píky, které odpovídají jednotlivým prvkům. Výška charakteristických píků je přímo úměrná obsahu daného prvku v měřeném vzorku. Výhodou EDS analýzy je její rychlost a identifikace všech prvků ve vzorku najednou [44].

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla prozkoumána lomová plocha jednotlivých vzorků po 7 dnech zrání. Před samotnou analýzou bylo nutné udělat vzorky vodivými, a to naprášením vrstvičky zlata na odkryté plochy. Pozorování lomové plochy bylo provedeno v režimu zpětného rozptylu na elektronovém mikroskopu ZEISS EVO LS10. Povrch vzorku byl mapován EDS analýzou, kdy bylo vybráno vždy jedno místo od každého vzorku a výsledky byly získány pomocí softwaru Oxford Aztec System. Podmínky, při kterých byla provedena EDS analýza jsou uvedeny v tab. 6.

**Tab. 6:** Parametry EDS analýzy

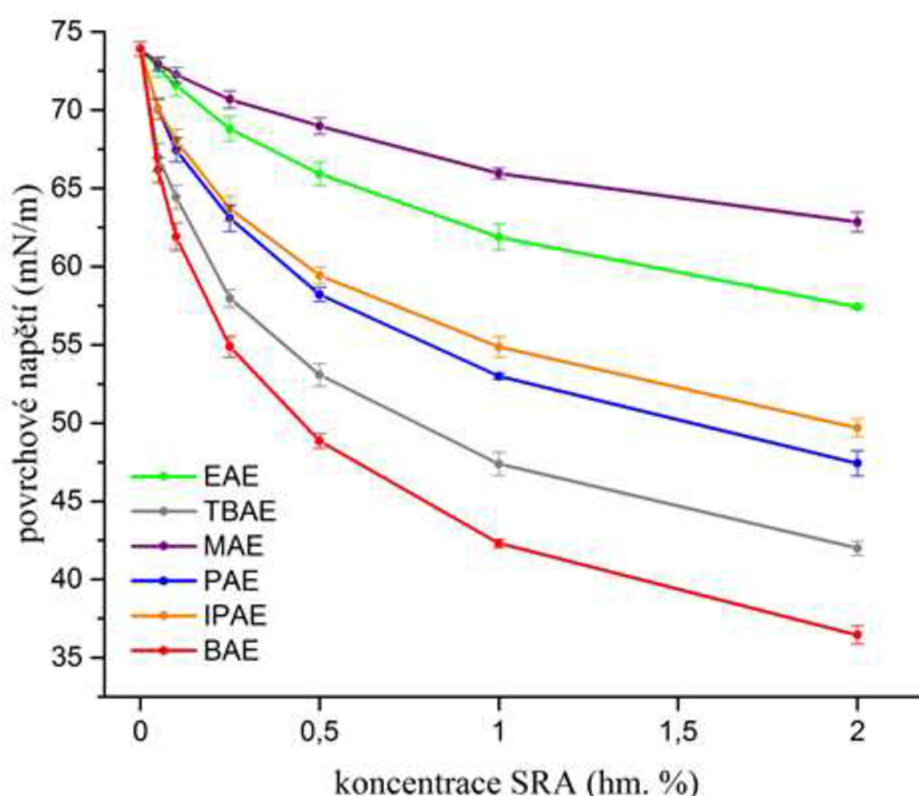
Urychlující napětí (kV)	8
Proud (nA)	3

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou shrnuty výsledky všech provedených analýz použitých typů SRA. Jednotlivé směsi byly porovnány s R, který neobsahoval žádný přídatek činidel. Dále bylo pozorováno, jaký vliv mají SRA na vlastnosti alkalicky aktivované VP strusky.

### 5.1 Měření povrchového napětí

Z výsledků měření povrchového napětí jednotlivých typů SRA ve směsi s porovým roztokem plyne, že s rostoucí koncentrací povrchově aktivní látky v roztoku se výrazně snižuje povrchové napětí až do dosažení CMC, kdy pokles není tak razantní. Závislost povrchového napětí porového roztoku na koncentraci SRA je uvedena na obr. 18.



Obr. 18: Závislost povrchového napětí na koncentraci použitých SRA

Z naměřených hodnot je patrné, že s rostoucí délkou řetězce a rozvětveností struktury dochází k poklesu povrchového napětí. CMC by teoreticky mohla odpovídat povrchovému napětí v rozmezí hodnot od 48 do 69 mN/m, což odpovídá koncentraci 0,5 hm. %, a to je vztahováno na množství VP strusky. Nicméně z uvedeného trendu není CMC bod jednoznačný, proto byla pro všechny další experimenty vybrána koncentrace SRA 0,5 hm. %, abychom se přiblížili CMC bodu, kdy už nedochází k zásadním změnám povrchového napětí. Nejmenší vliv na snížení povrchového napětí má MAE, který má nejkratší řetězec ze všech testovaných SRA. Naopak největší pokles povrchového napětí je zřetelný u BAE, jehož délka řetězce je největší.



Se zvyšující se koncentrací se adsorbuje více molekul povrchově aktivních látek na rozhraní kapalina/pára, čímž se snižuje povrchové napětí vodného roztoku. Snížení povrchového napětí vede k redukci kapilárního tlaku, který způsobuje smrštění během odpařování vody ze směsi.

## **5.2 Měření smrštění**

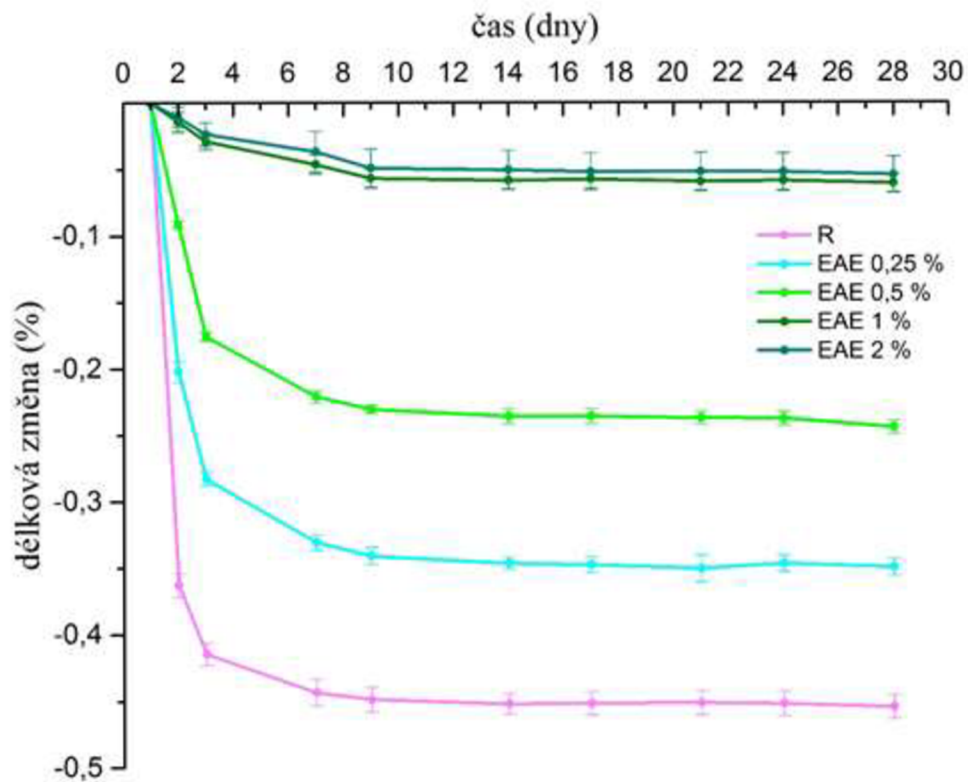
V této kapitole jsou uvedeny výsledky délkových a hmotnostních změn, které byly sledovány u všech připravených vzorků obsahujících určitý přídavek SRA v průběhu 28 dní zrání ve vlhkostní komoře při relativní vlhkosti 50 % a teplotě 25 °C. Následně byly vzorky porovnány s R.

Nejprve byly popsány jednotlivé přídatky SRA na bázi EAE a TBAE. Tyto přísady byly vybrány z toho důvodu, že EAE snižuje nejméně povrchové napětí, naopak TBAE snižuje povrchové napětí téměř nejvíce. Jedná se o dva strukturně odlišné aminy s různými koncovými řetězci. Po detailním popisu vlivu těchto dvou aminů na smrštění AAM byly následně vybrány dvě koncentrace, které byly použity u všech ostatních SRA.

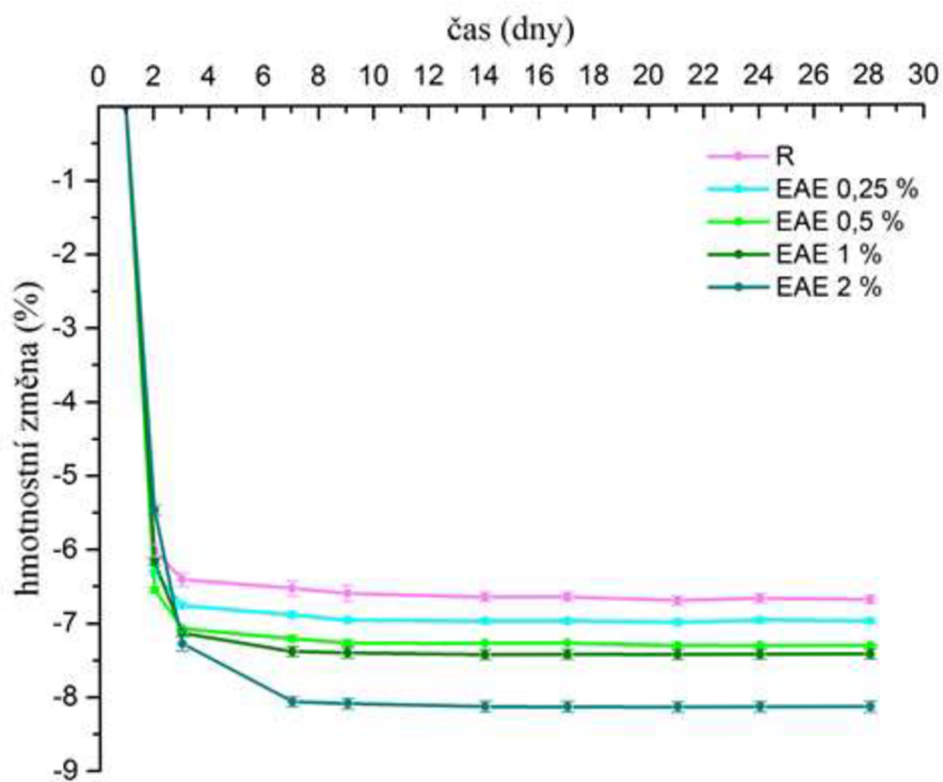
### **5.2.1 Smrštění alkalicky aktivovaných směsí s přídatkem EAE**

Nejdříve bylo sledováno smrštění u alkalicky aktivovaných směsí s různými přídatky EAE v porovnání s R. Závislost délkových změn na stáří vzorků je znázorněna na obr. 19. Z toho vyplývá, že s rostoucím přídatkem EAE se snižuje smrštění, přičemž všechny vzorky vykazovaly menší smrštění než R. Při přídatku 0,5 hm. % EAE dochází ke smrštění lehce nad hodnotu 0,2 %. Následně při hmotnostní koncentraci 1 % a 2 % SRA klesá smrštění pod hodnotu 0,1 % a dále se už neobjevují žádné výrazné změny. Z toho vyplývá, že CMC bod by se mohl nacházet v oblasti mezi 0,5 % a 1 % SRA.

Na obr. 20 je vyobrazena závislost změny hmotnosti na době zrání uvedených vzorků, kde je patrné značné snížení hmotnosti zejména v počátečním období vysychání. Pokles hmotnosti byl zaznamenán u všech koncentrací EAE oproti R. S vyšším přídatkem SRA dochází k většímu odpařování vody ze vzorků, protože dochází k menšímu vyvázání vody do C-S-H gelu. Naopak u R je přítomno malé množství vody, která by byla přítomna v pórech. Tvrzení lze potvrdit kalorimetrickou analýzou viz kapitola 5.5, kde je konstatováno, že u R bylo zaznamenáno největší množství tvorby primárního C-S-H gelu. Zároveň na křivce vývoje celkového tepla je rovněž u R pozorováno největší množství tepla během průběhu hydratace.



Obr. 19: Závislost délkových změn na stáří trámečků s přidavkem EAE

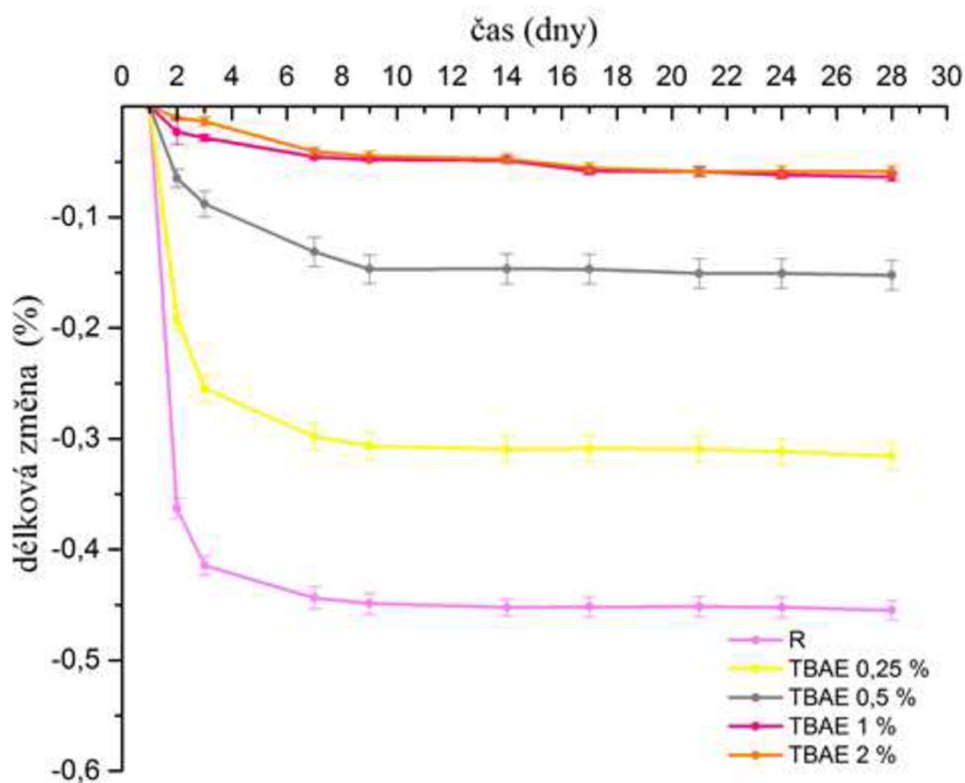


Obr. 20: Závislost hmotnostních změn na stáří trámečků s přidavkem EAE

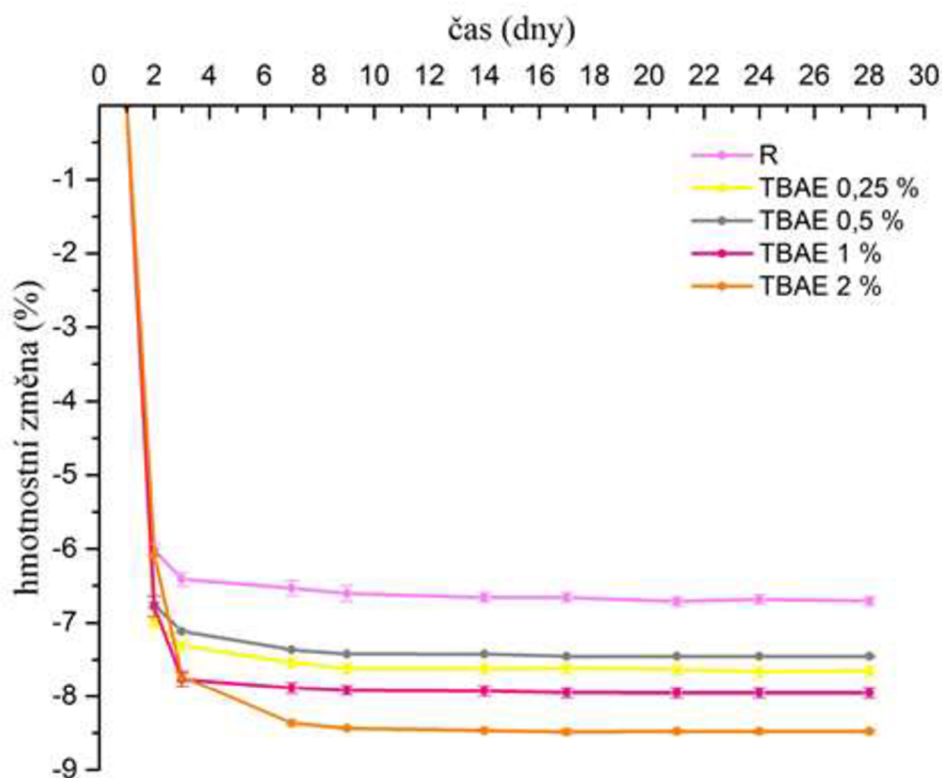
### 5.2.2 Smrštění alkalicky aktivovaných směsí s přidavkem TBAE

Povrchově aktivní látka na bázi TBAE je zástupcem SRA s nejdelším koncovým řetězcem a nejvíce rozvětvenou strukturou ze všech použitých činidel. U alkalicky aktivovaných směsí na bázi TBAE lze pozorovat stejný trend jako v předchozím případě u EAE, kdy se zvyšující se koncentrací SRA klesá hodnota smrštění. Délkové změny směsí s přidavkem TBAE jsou nastíněny na obr. 21. U vzorků obsahujících TBAE je výraznější vliv SRA na redukcí smrštění než v případě EAE v porovnání s R. Nicméně trend vývoje smrštění je velice podobný jako v případě EAE, vzhledem k tomu, že do přidavku 0,5 hm. % se objevují změny ve smrštění, ale poté se už smrštění dále nemění.

Závislost změny hmotnosti na době zrání trámečků s TBAE je uvedena na obr. 22. Je patrný trend zvětšení úbytku hmotnosti se vzrůstající koncentrací povrchově aktivní látky TBAE. Výjimkou je vzorek obsahující množství činidla o koncentraci 0,5 hm. %, u kterého nastala menší hmotnostní změna oproti vzorku s 0,25 hm. % TBAE.



Obr. 21: Závislost délkových změn na stáří trámečků s přidavkem TBAE

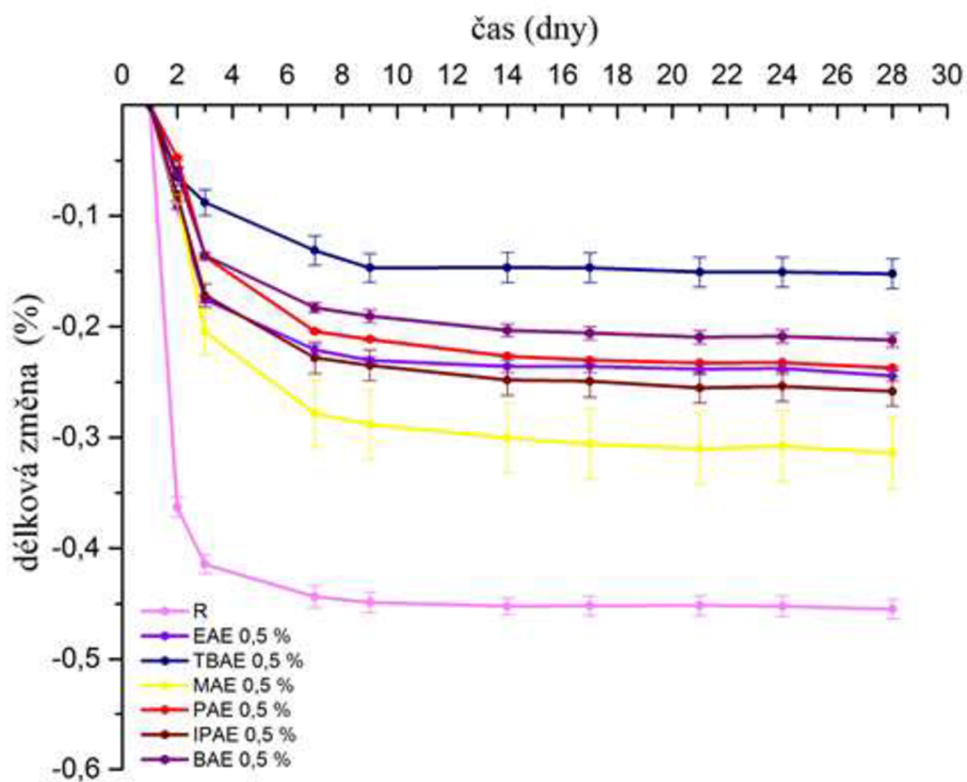


Obr. 22: Závislost hmotnostních změn na stáří trámečků s přidavkem TBAE

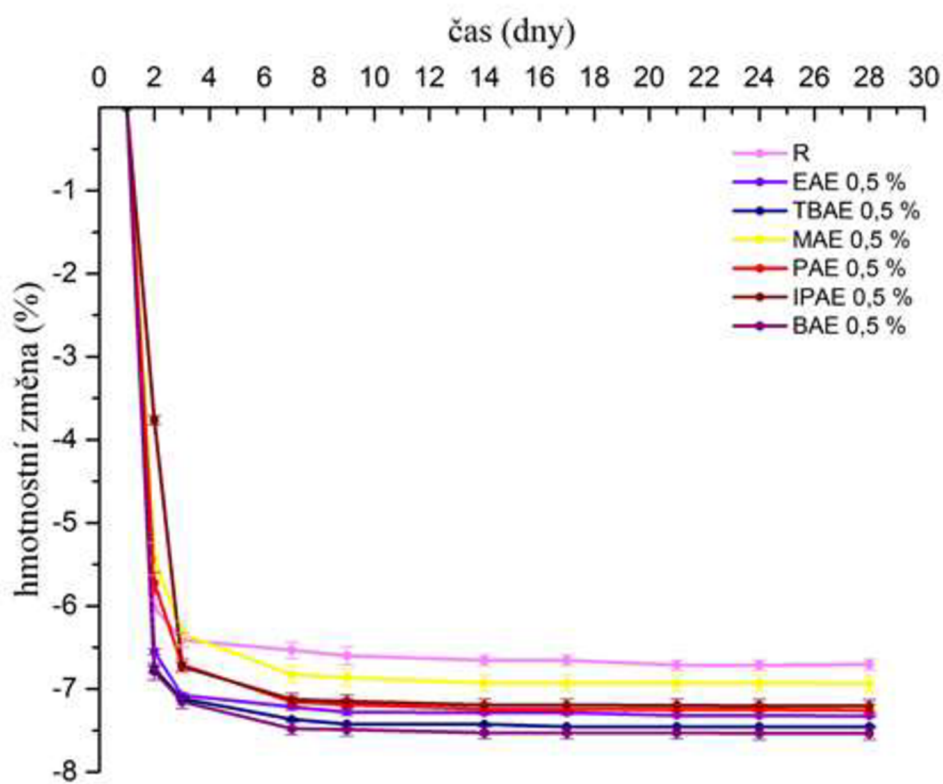
### 5.2.3 Smrštění alkalicky aktivovaných směsí s přidavkem 0,5 hm. % SRA

Přídavek 0,5 hm. % SRA byl zvolen na základě dále diskutovaných mechanických vlastností (viz kapitola 5.3.3), vzhledem k tomu, že se nijak výrazně nezhoršily mechanické vlastnosti vzorků obsahujících různé SRA v porovnání s R. Na obr. 23 je zobrazena závislost délkových změn na stáří vzorků obsahujících 0,5% přídavek SRA. Na základě naměřených hodnot lze usoudit, že u všech použitých povrchově aktivních látek nastala redukce smrštění vůči R. Při posuzování účinnosti na redukci smrštění je potřeba vzít v úvahu délku řetězce a rozvětvenost struktury jednotlivých SRA. Největší vliv na snížení smrštění byl pozorován u TBAE, a to souvisí s povrchovým napětím. U vzorku TBAE bylo zaznamenáno téměř nejnižší povrchové napětí ze všech uvedených SRA. Naopak největší smrštění vykazoval vzorek obsahující přídavek MAE, který měl nejvyšší hodnotu povrchového napětí. Výsledky jasně potvrzují, že schopnost účinně snižovat povrchové napětí je v souladu s redukcí smrštění. Při posuzování smrštění však může hrát roli i jiný efekt, jako například vliv chemické struktury.

Vliv různých typů SRA o koncentraci 0,5 hm. % je popsán na obr. 24, kde je vynesena grafická závislost změny hmotnosti na stáří jednotlivých vzorků. Bylo prokázáno, že u všech testovaných činidel dochází ke zvýšení úbytku hmotnosti oproti R. Největší hmotnostní úbytek je zaznamenán u vzorku BAE, naopak nejmenší úbytek hmotnosti byl naměřen u vzorku obsahujícího přídavek MAE. Z kalorimetrické analýzy (viz kapitola 5.5) vyplývá, že u vzorku na bázi BAE vzniká větší množství primárního C-S-H gelu v porovnání s MAE. Čím více C-S-H gelu vzorek obsahuje, tím víc mezopórů se nachází v jeho struktuře, ve kterých se iniciuje kapilární tlak. Přítomnost primárního C-S-H gelu má značný vliv na průběh pevností během 28 dní zrání, které jsou diskutovány v následující kapitole 5.3.



Obr. 23: Závislost délkových změn na stáří trámečků s přidavkem 0,5 hm. % SRA

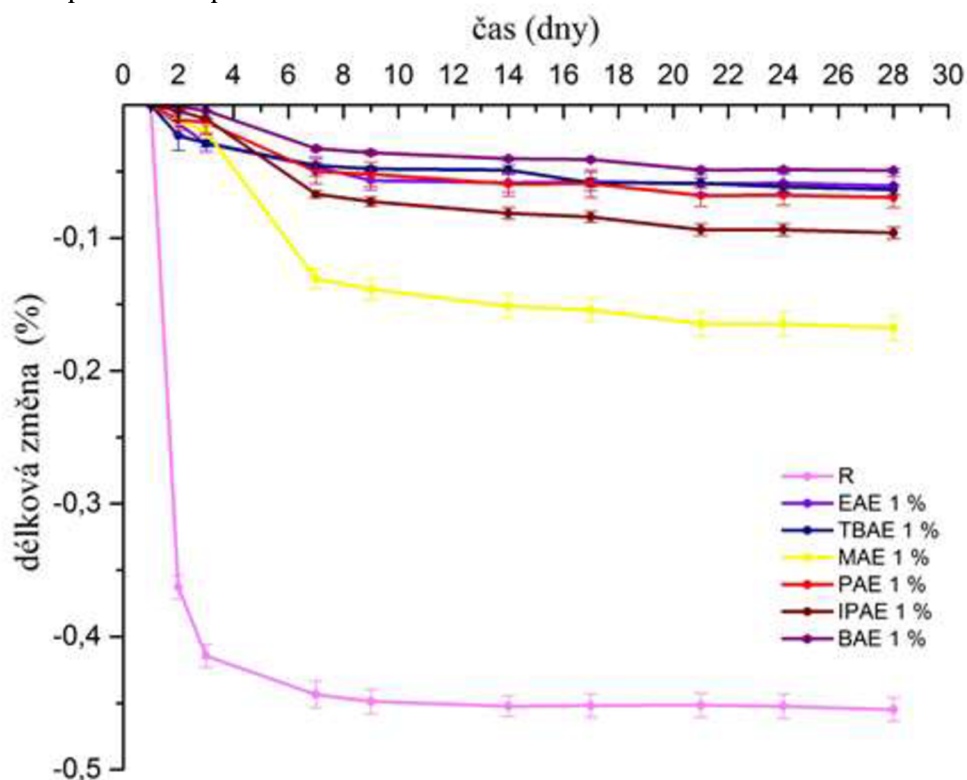


Obr. 24: Závislost hmotnostních změn na stáří trámečků s přidavkem 0,5 hm. % SRA

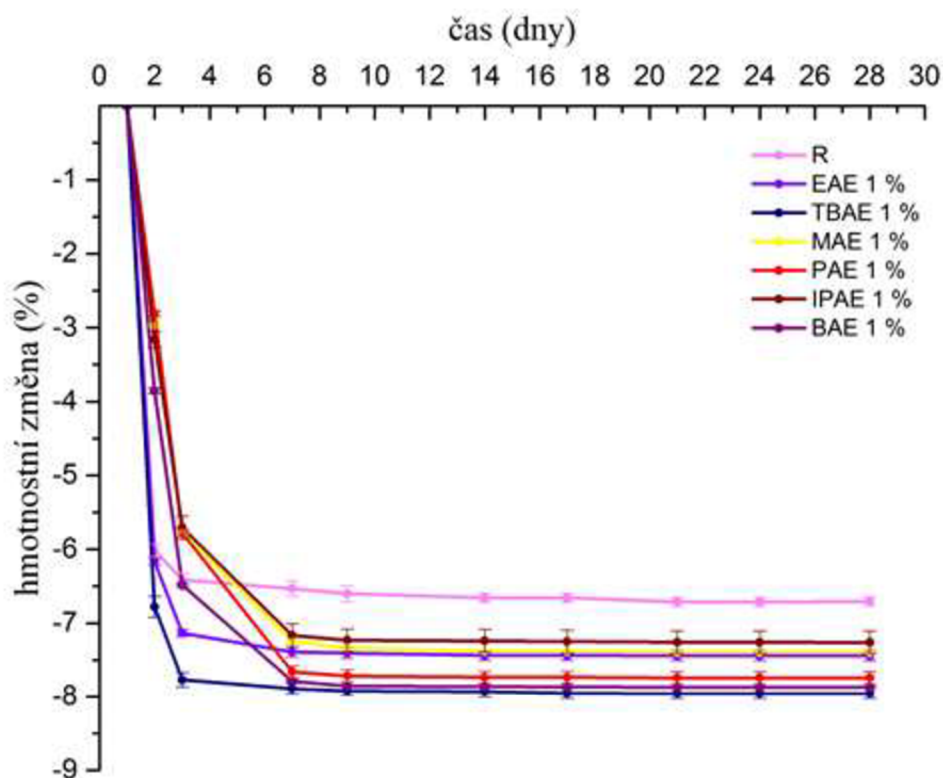
#### 5.2.4 Smrštění alkalicky aktivovaných směsí s přidavkem 1 hm. % SRA

Přídavek SRA o hmotnostní koncentraci 1 % byl zvolen z důvodu zachycení koncentrace SRA, při které se značně snižuje smrštění na úkor poklesu mechanických vlastností jednotlivých vzorků. Vývoj smrštění alkalicky aktivovaných směsí s přidavkem SRA o koncentraci 1 hm. % v průběhu 28 dní zrání je uveden na obr. 25. Z výsledného grafu je na první pohled zřejmé, že nastala výrazná redukce smrštění v porovnání se vzorky obsahujícími pouze 0,5 hm. % SRA. Největší smrštění vykazoval vzorek MAE, naopak nejmenší smrštění bylo stanoveno u vzorku BAE. Lze říci, že s rostoucím počtem uhlíků v řetězci SRA dochází k redukci smrštění, nicméně z tohoto trendu vybočuje vzorek EAE. Dále s rozvětveností struktury povrchově aktivních látek se zvyšuje jejich smrštění.

Závislost hmotnostních ztrát na stáří jednotlivých trámečků obsahujících 1 hm. % SRA je uvedena na obr. 26. Největší ztráty hmotnosti byly pozorovány u vzorku obsahujícího přídavek TBAE. Nejméně se změnila hmotnost u vzorku IPAE. Z grafu je patrné, že s rostoucím počtem uhlíků v řetězci povrchově aktivních látek dochází k větším ztrátám hmotnosti oproti R. Výjimkou je vzorek IPAE, který vybočuje z tohoto trendu. Čím delší řetězec má povrchově aktivní látka, tím více obsahuje vodu, která je přítomna pouze v pórech, nikoli v C-S-H gelu. Dochází tak k jejímu snazšímu odpaření, což vede k vyšší ztrátě hmotnosti v průběhu experimentu.



Obr. 25: Závislost délkových změn na stáří trámečků s přidavkem 1 hm. % SRA



Obr. 26: Závislost hmotnostních změn na stáří trámečků s přidavkem 1 hm. % SRA

### 5.3 Stanovení mechanických vlastností

V této kapitole jsou shrnuty výsledky vývoje pevností v tahu za ohybu a pevností v tlaku všech připravených vzorků s různým přidavkem SRA během 28 dní zrání. U vzorků EAE a TBAE činil přidavek SRA 0,25 %, 0,5 %, 1 % a 2 %. V případě ostatních činidel byl zvolen přidavek SRA pouze 0,5 % a 1 %, toto množství bylo vztaženo na hmotnost VP strusky.

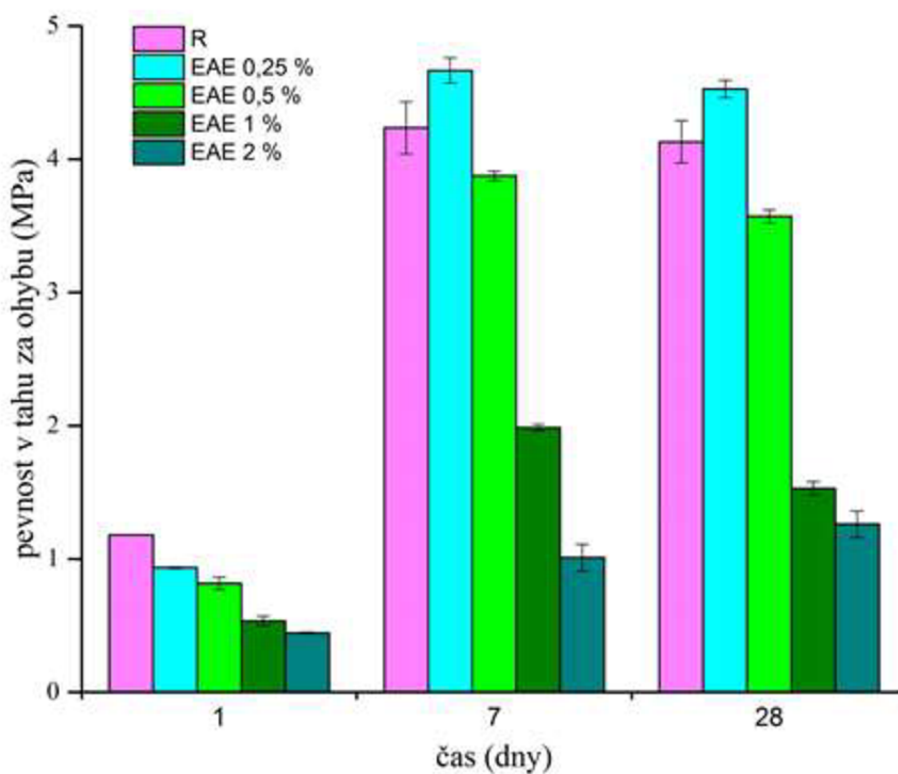
#### 5.3.1 Směsi alkalicky aktivované VP strusky s přísadou EAE

Průměrné hodnoty pevností v tahu za ohybu a v tlaku v průběhu 28 dní jsou uvedeny v tab. 7. Závislost vývoje pevností v tahu za ohybu a v tlaku vzorků s různým množstvím EAE je graficky znázorněna na obr. 27 a 28.

Je patrné, že pevnosti se snižují se zvyšujícím přidavkem povrchově aktivní látky. Nejvyšší pevnosti po 28 dnech byly zaznamenány u vzorku EAE 0,25 hm. %, který svou pevností 4,5 MPa v tahu za ohybu a 23,8 MPa v tlaku dokonce předčil R, jehož výsledná konečná pevnost v tlaku byla 21,9 MPa, nicméně v takto nízké koncentraci SRA nebyla redukce smrštění tak efektivní. Z toho vyplývá, že ostatní činidla byla testována v hmotnostním zastoupení 0,5 % vůči VP strusce, protože při této koncentraci docházelo k pozitivnímu ovlivnění smrštění a zároveň pokles pevností nebyl tak rapidní. U všech vzorků bylo možné sledovat trend nárůstu pevnosti v tlaku v průběhu 28 dní zrání, naopak konečné pevnosti v tahu za ohybu mírně poklesly oproti hodnotě po 7 dnech zrání. Vzorky obsahující 1 hm. % a 2 hm. % EAE vykazují příliš nízké pevnosti na to, aby mohly být využity v praxi. Příčinou nízkých pevností je především malá tvorba C-S-H gelu, který má zásadní vliv na pevnosti.

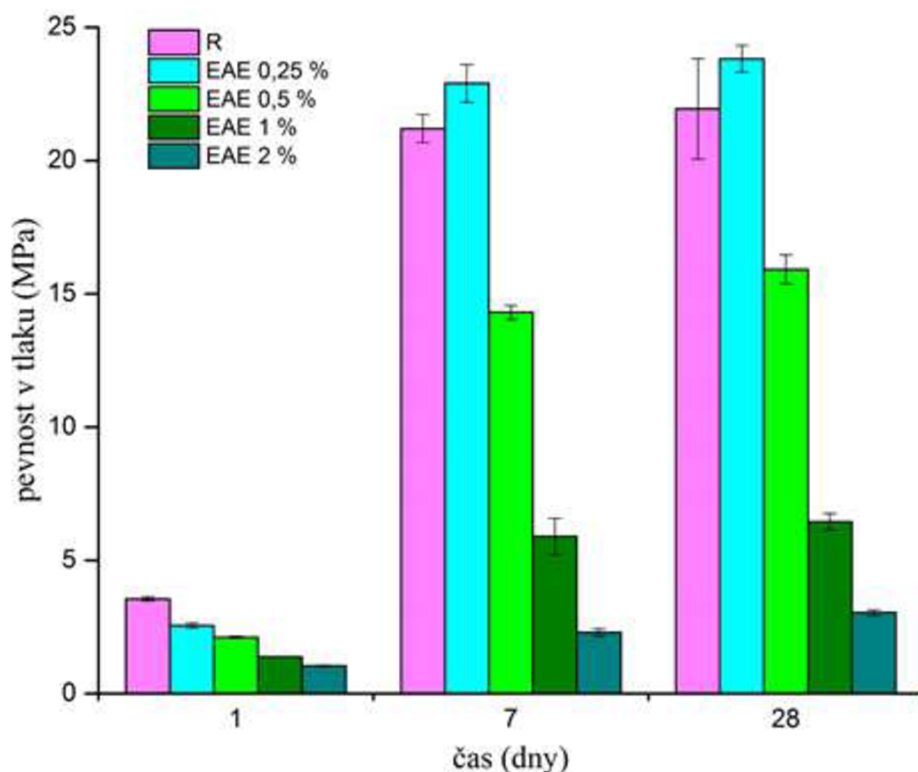
**Tab. 7:** Mechanické vlastnosti vzorků alkalicky aktivované VP strusky s přidavkem EAE

Směs	Pevnost v tahu za ohybu (MPa)			Pevnost v tlaku (MPa)		
	1 den	7 dní	28 dní	1 den	7 dní	28 dní
R	1,2	4,2	4,1	3,6	21,2	21,9
EAE 0,25 %	0,9	4,7	4,5	2,6	22,9	23,8
EAE 0,5 %	0,8	3,9	3,6	2,1	14,3	15,9
EAE 1 %	0,5	2,0	1,5	1,4	5,9	6,5
EAE 2 %	0,4	1,0	1,3	1,0	2,3	3,0



**Obr. 27:** Pevnost v tahu za ohybu směsí alkalicky aktivované VP strusky s přísadou EAE





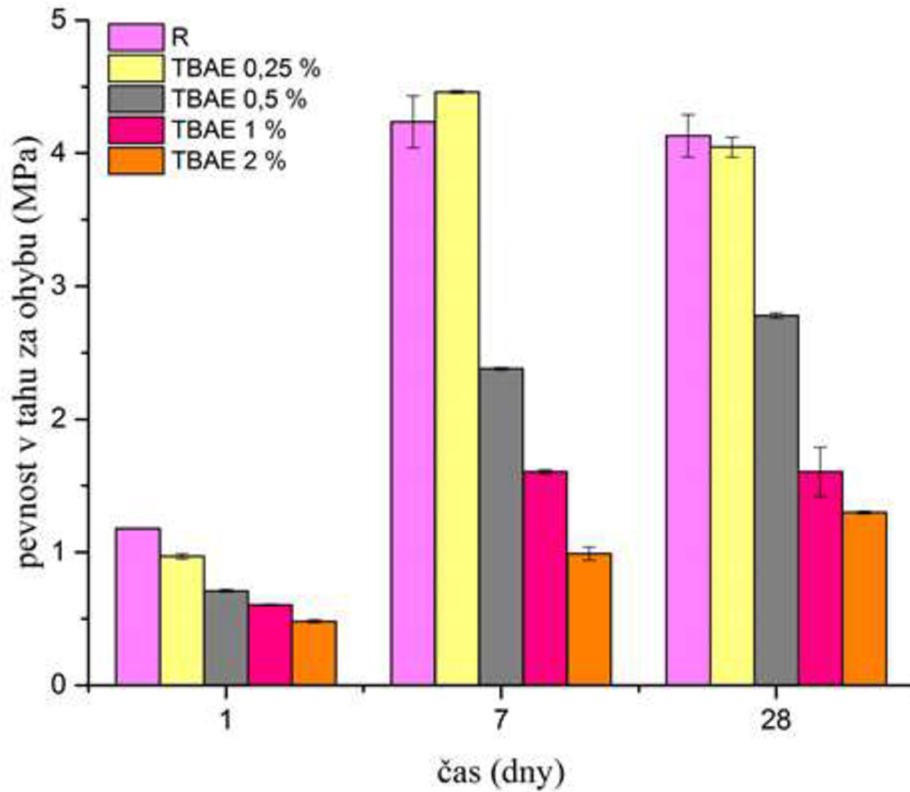
**Obr. 28:** Pevnost v tlaku směsí alkalicky aktivované VP strusky s přísadou EAE

### 5.3.2 Směsi alkalicky aktivované VP strusky s přísadou TBAE

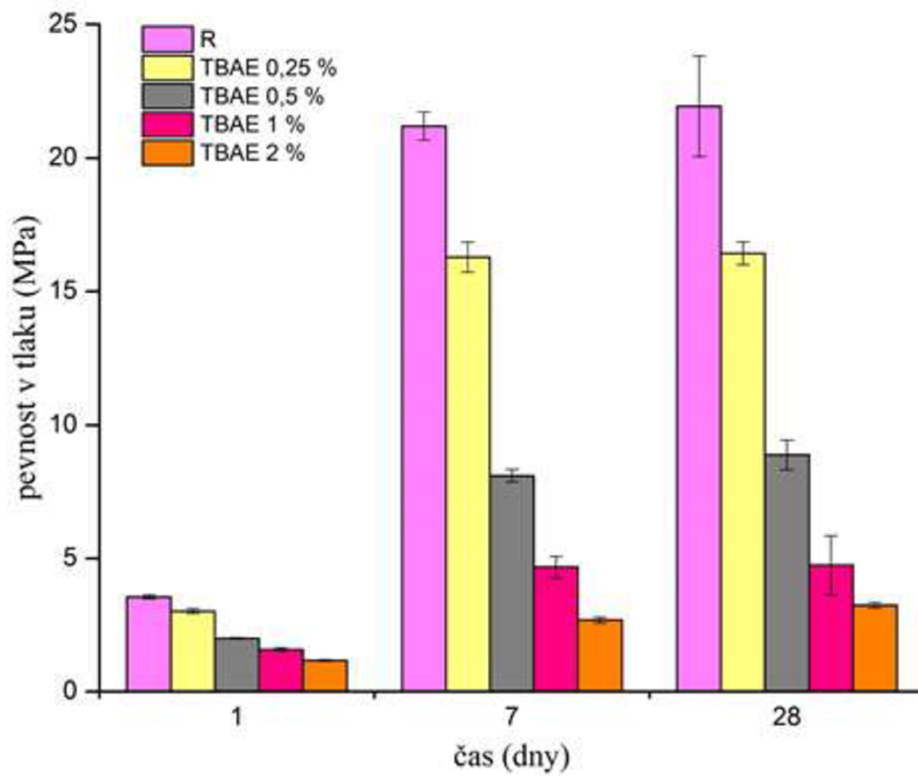
Průměrné hodnoty pevností v tahu za ohybu a v tlaku jsou uvedeny v tab. 8. Závislost vývoje pevností vzorků s různým přidavkem TBAE v průběhu 28 dní zrání je graficky znázorněna na obr. 29 a 30. Z výsledné závislosti vyplývá, že čím větší byl přidavek SRA, tím nižší byla výsledná pevnost vzorku obsahujícího TBAE. Nejvyšší pevnosti v tahu za ohybu dosáhl vzorek s přidavkem 0,25 hm. % TBAE, který svou pevností 4 MPa byl téměř srovnatelný s R. Při koncentraci TBAE vyšší než 0,5 hm. % docházelo ke značnému poklesu pevností. Nejvyšší hodnotu pevnosti v tlaku měl vzorek R, přičemž pevnosti ostatních vzorků obsahujících různé koncentrace TBAE se po 7 dnech zrání už téměř neměnily. U TBAE lze pozorovat velice obdobný trend jako u EAE. Odlišnost byla pouze při přidavku 0,25 hm. % SRA, kdy se pevnosti v tlaku snižují oproti R, nicméně při použití EAE docházelo k jejich zvýšení.

**Tab. 8:** Mechanické vlastnosti vzorků alkalicky aktivované VP strusky s přidavkem TBAE

Směs	Pevnost v tahu za ohybu (MPa)			Pevnost v tlaku (MPa)		
	1 den	7 dní	28 dní	1 den	7 dní	28 dní
R	1,2	4,2	4,1	3,6	21,2	21,9
TBAE 0,25 %	1,0	4,5	4,0	3,0	16,3	16,4
TBAE 0,5 %	0,7	2,4	2,8	2,0	8,1	8,9
TBAE 1 %	0,6	1,6	1,6	1,6	4,7	4,7
TBAE 2 %	0,5	1,0	1,3	1,2	2,7	3,2



Obr. 29: Pevnost v tahu za ohybu směsi alkalicky aktivované VP strusky s přísadou TBAE



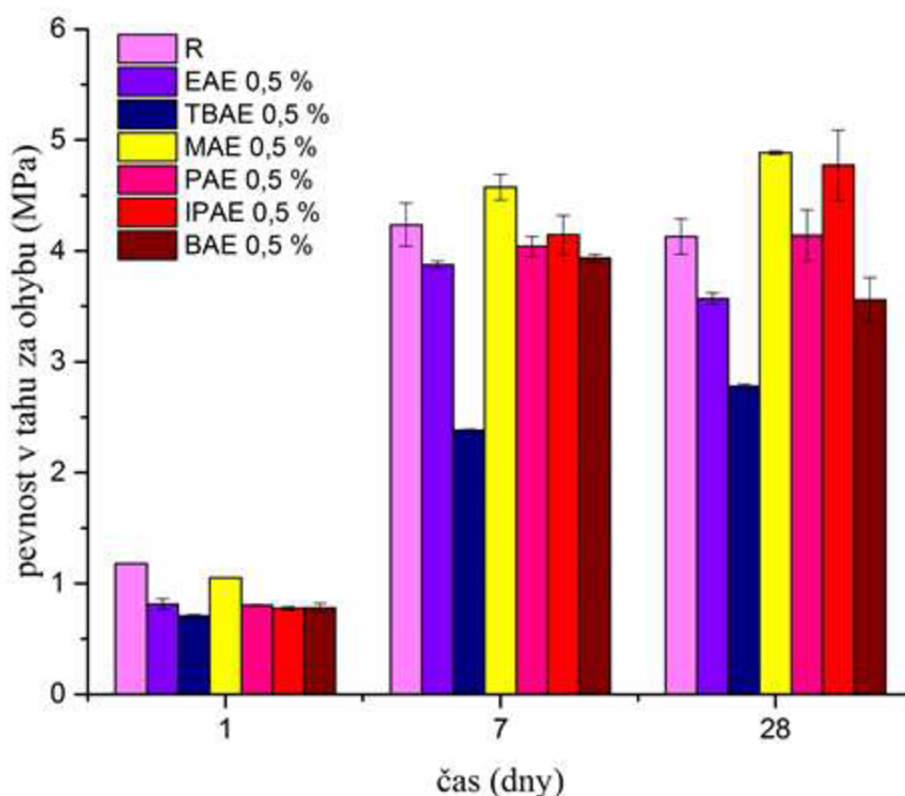
Obr. 30: Pevnost v tlaku směsi alkalicky aktivované VP strusky s přísadou TBAE

### 5.3.3 Směsi alkalicky aktivované VP strusky s přidavkem 0,5 hm. % SRA

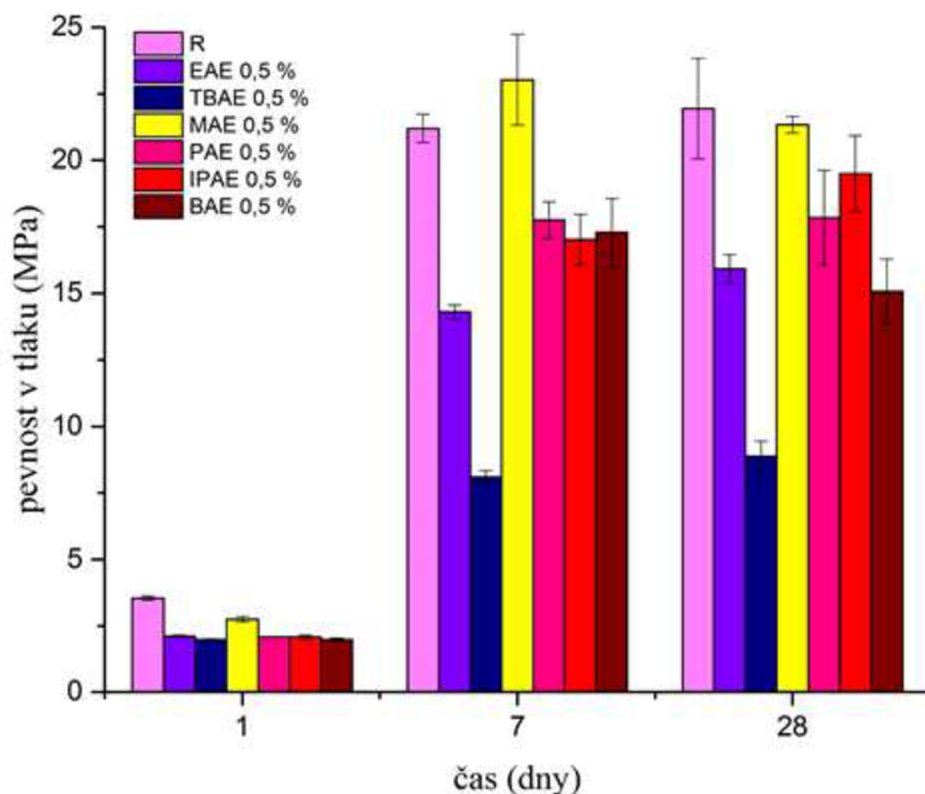
Výsledky průměrných hodnot pevností v tahu za ohybu a v tlaku v průběhu 28 dní zrání jsou uvedeny v tab. 9. Grafická závislost pevností v tahu za ohybu a v tlaku všech vzorků s přidavky různých SRA o hmotnostní koncentraci 0,5 % je zobrazena na obr. 31 a 32.

**Tab. 9:** Mechanické vlastnosti vzorků alkalicky aktivované VP strusky s přidavkem 0,5 hm. % SRA

Směs	Pevnost v tahu za ohybu (MPa)			Pevnost v tlaku (MPa)		
	1 den	7 dní	28 dní	1 den	7 dní	28 dní
R	1,2	4,2	4,1	3,6	21,2	21,9
MAE 0,5 %	1,1	4,6	4,9	2,8	23,0	21,3
EAE 0,5 %	0,8	3,9	3,6	2,1	14,3	15,9
PAE 0,5 %	0,8	4,0	4,1	2,1	17,8	17,8
IPAE 0,5 %	0,8	4,1	4,8	2,1	17,0	19,5
BAE 0,5 %	0,8	3,9	3,6	2,0	17,3	15,1
TBAE 0,5 %	0,7	2,4	2,8	2,0	8,1	8,9



**Obr. 31:** Pevnost v tahu za ohybu směsí alkalicky aktivované VP strusky s přidavkem 0,5 hm. % SRA



**Obr. 32:** Pevnost v tlaku směsi alkalicky aktivované VP strusky s přidavkem 0,5 hm. % SRA

Z výsledků lze konstatovat, že největší pevnost po 28 dnech vykazoval vzorek MAE, a to konkrétně 4,9 MPa v tahu za ohybu a 21,3 MPa v tlaku. Naopak největší pokles pevnosti byl zaznamenán u vzorku TBAE, kde hodnota pevnosti v tahu za ohybu po 28 dnech činila 2,8 MPa a v tlaku 8,9 MPa. Z toho plyne, že se zvyšujícím počtem uhlíků v řetězci jednotlivých SRA klesají pevnosti vlivem malé tvorby C-S-H gelu, ale zároveň nastává redukce smrštění. Odchytkou od tohoto trendu byl vzorek EAE. Pouze vzorky obsahující MAE a IPAE předčily svou konečnou pevností v tahu za ohybu R, který vykazoval stejnou hodnotu pevnosti jako PAE. Žádný vzorek obsahující SRA nepřesáhl hodnotu konečné pevnosti v tlaku R, nicméně relativně dobré pevnosti byly zaznamenány u vzorků MAE, IPAE a PAE.

#### 5.3.4 Směsi alkalicky aktivované VP strusky s přidavkem 1 hm. % SRA

Průměrné hodnoty pevností v tahu za ohybu a v tlaku v průběhu 28 dní zrání jsou uvedeny v tab. 10. Závislost vývoje pevností vzorků s přidavkem SRA o hmotnostní koncentraci 1 % na stáří jednotlivých vzorků je graficky vynesena na obr. 33 a 34.

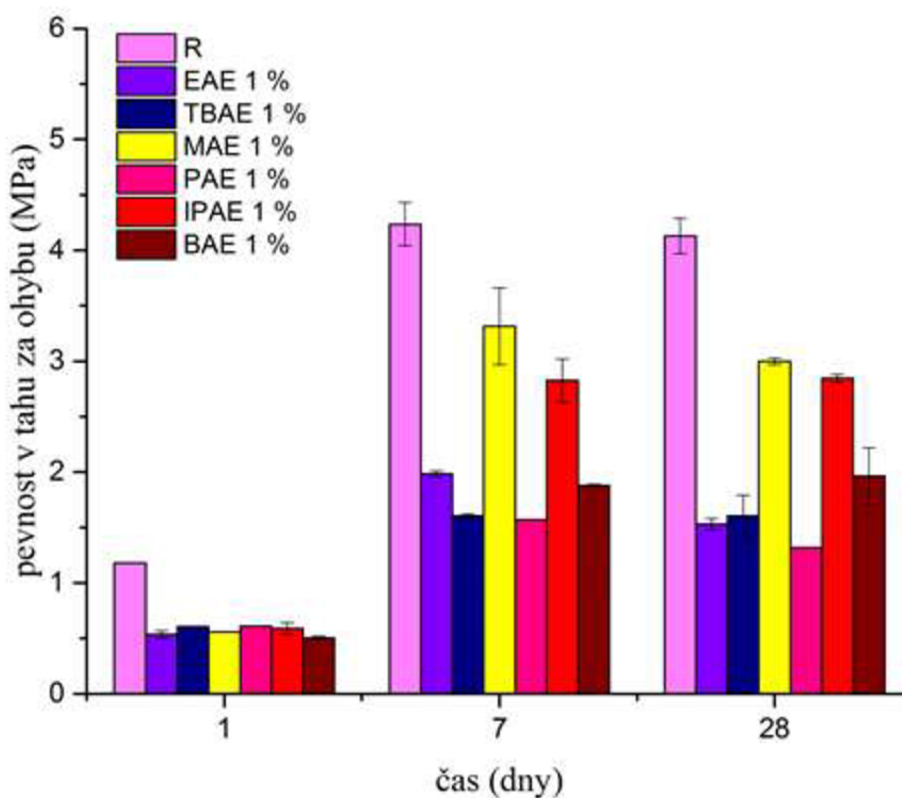
Na základě výsledků lze konstatovat, že u všech vzorků byl zaznamenán velký pokles pevností oproti R. Nejvyšší hodnoty pevností po 28 dnech byly naměřeny u vzorku MAE, u kterého měla konečná pevnost v tahu za ohybu hodnotu 3 MPa a v tlaku 13,4 MPa. Zdaleka nejnižší hodnota pevnosti v tahu za ohybu 1,3 MPa byla experimentálně naměřena u vzorku PAE, nejnižší hodnotu pevnosti v tlaku vykazoval vzorek TBAE, a to o hodnotě 4,7 MPa.

Na základě výsledků lze usoudit, že při vyšší koncentraci SRA jsou pevnosti uvedených vzorků po 7 dnech velice podobné pevnostem po 28 dnech. Nejvíce se tento efekt projevil

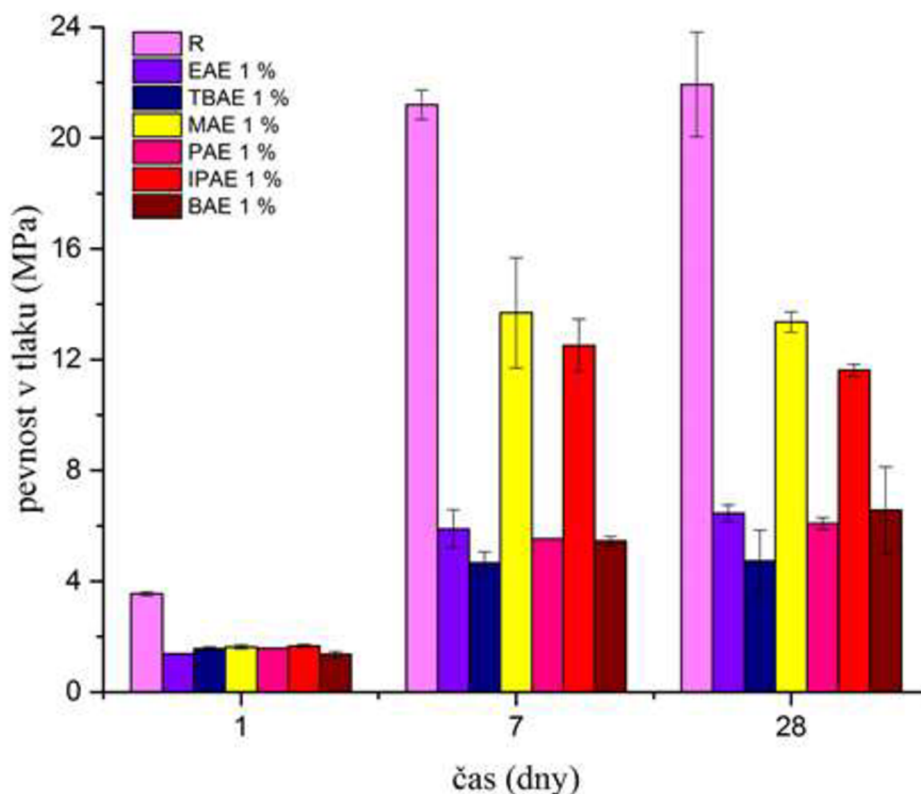
u vzorku obsahujícího 1 hm. % TBAE, kde jsou jak pevnosti v tahu za ohybu tak pevnosti v tlaku velice podobné.

**Tab. 10:** Mechanické vlastnosti vzorků alkalicky aktivované VP strusky s přidavkem 1 hm. % SRA

Směs	Pevnost v tahu za ohybu (MPa)			Pevnost v tlaku (MPa)		
	1 den	7 dní	28 dní	1 den	7 dní	28 dní
R	1,2	4,2	4,1	3,6	21,2	21,9
MAE 1 %	0,6	3,3	3,0	1,6	13,7	13,4
EAE 1 %	0,5	2,0	1,5	1,4	5,9	6,5
PAE 1 %	0,6	1,6	1,3	1,6	5,5	6,1
IPAE 1 %	0,6	2,8	2,8	1,7	12,5	11,6
BAE 1 %	0,5	1,9	2,0	1,4	5,5	6,6
TBAE 1 %	0,6	1,6	1,6	1,6	4,7	4,7



**Obr. 33:** Pevnost v tahu za ohybu směsi alkalicky aktivované VP strusky s přidavkem 1 hm. % SRA



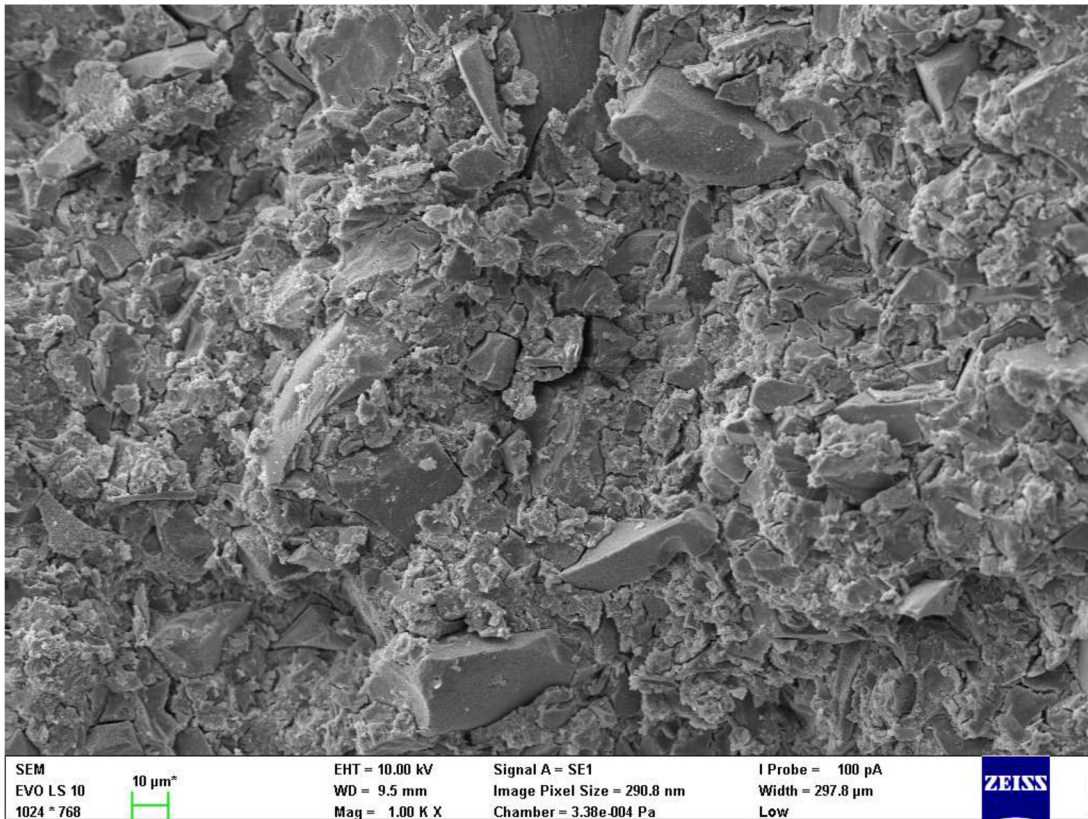
*Obr. 34: Pevnost v tlaku směsí alkalicky aktivované VP strusky s přidavkem 1 hm. % SRA*

#### 5.4 Pozorování mikrostruktury a prvková analýza

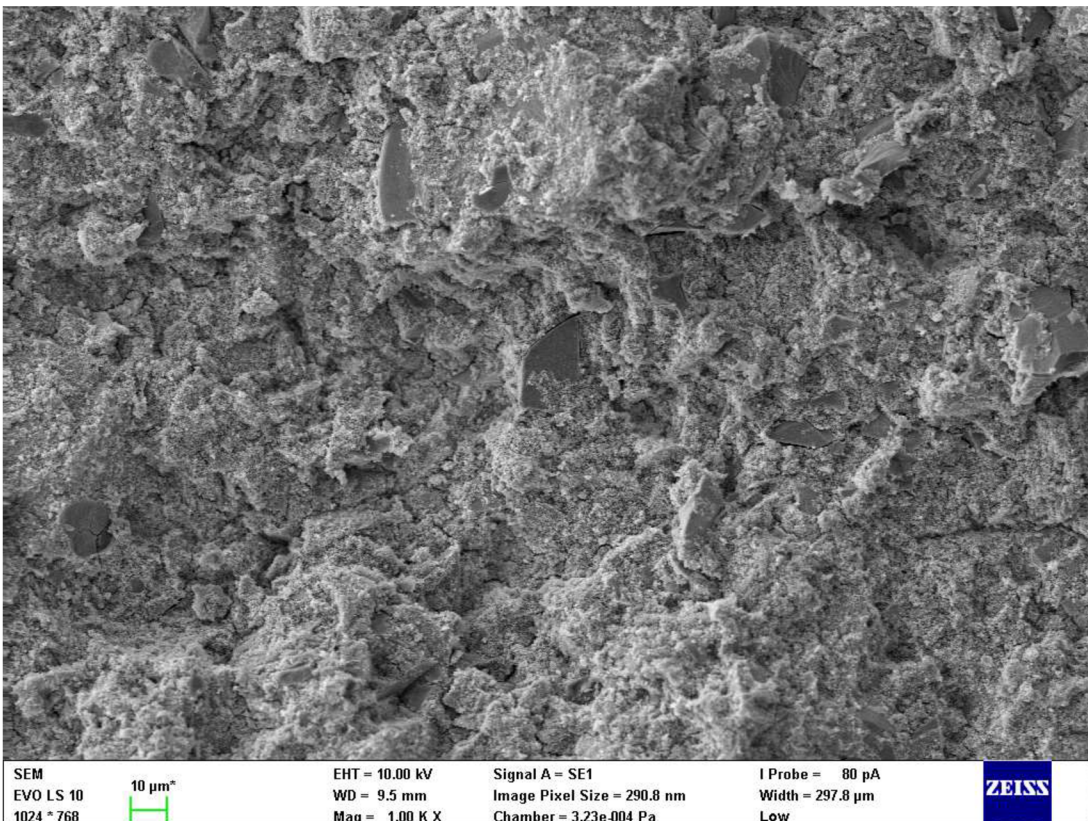
U všech vzorků s přidavkem 0,5 hm. % SRA byla pozorována lomová plocha po 7 dnech zrání pomocí SEM, kde byly patrné změny struktury analyzovaných povrchově aktivních látek oproti struktuře R. Při pozorování mikrostruktury použitých SRA byly pořízeny snímky při zvětšení 1 000x a 10 000x. Z pořízených snímků byl vybrán jeden reprezentativní vzorek, na kterém byl nejvíce zřetelný rozdíl v mikrostruktuře oproti R.

Na obr. 35 a 37 je zobrazena mikrostruktura R při zvětšení 1 000x a 10 000x, kde je patrný výskyt prasklin, které mohly vzniknout vlivem smrštění. Na první pohled je zřejmé, že vzorek má nižší pórovitost než vzorky obsahující přidavek SRA. Dále na základě snímků lze usoudit, že u R je patrné větší množství C-S-H gelu než u ostatních vzorků, přičemž C-S-H gel vykazuje kompaktní strukturu.

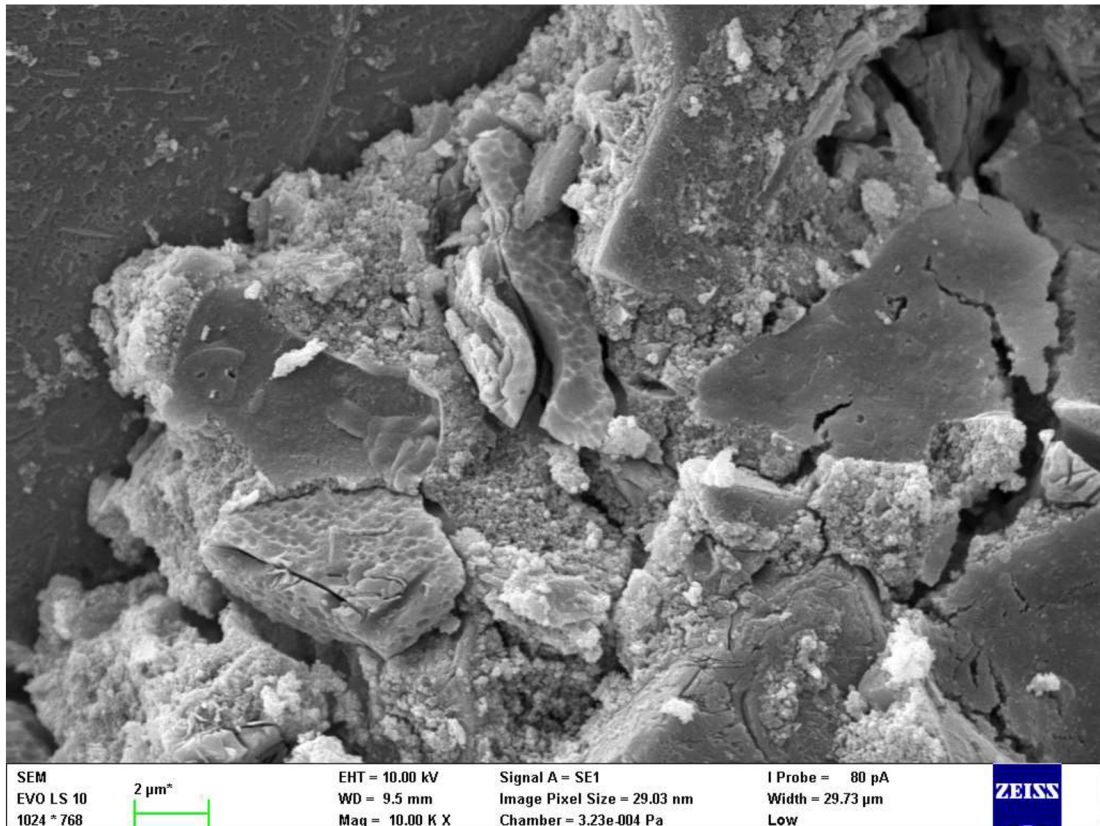
Jako reprezentativní vzorek byl vybrán TBAE (viz obr. 36 a 38), jehož mikrostruktura obsahuje velké množství pórů. Vzorek TBAE neobsahuje téměř žádné praskliny. U všech vzorků s přidavkem SRA se vyskytuje spíše menší množství C-S-H gelu oproti R, což vede k vyšší porositě a zároveň struktura C-S-H gelu má odlišný charakter.



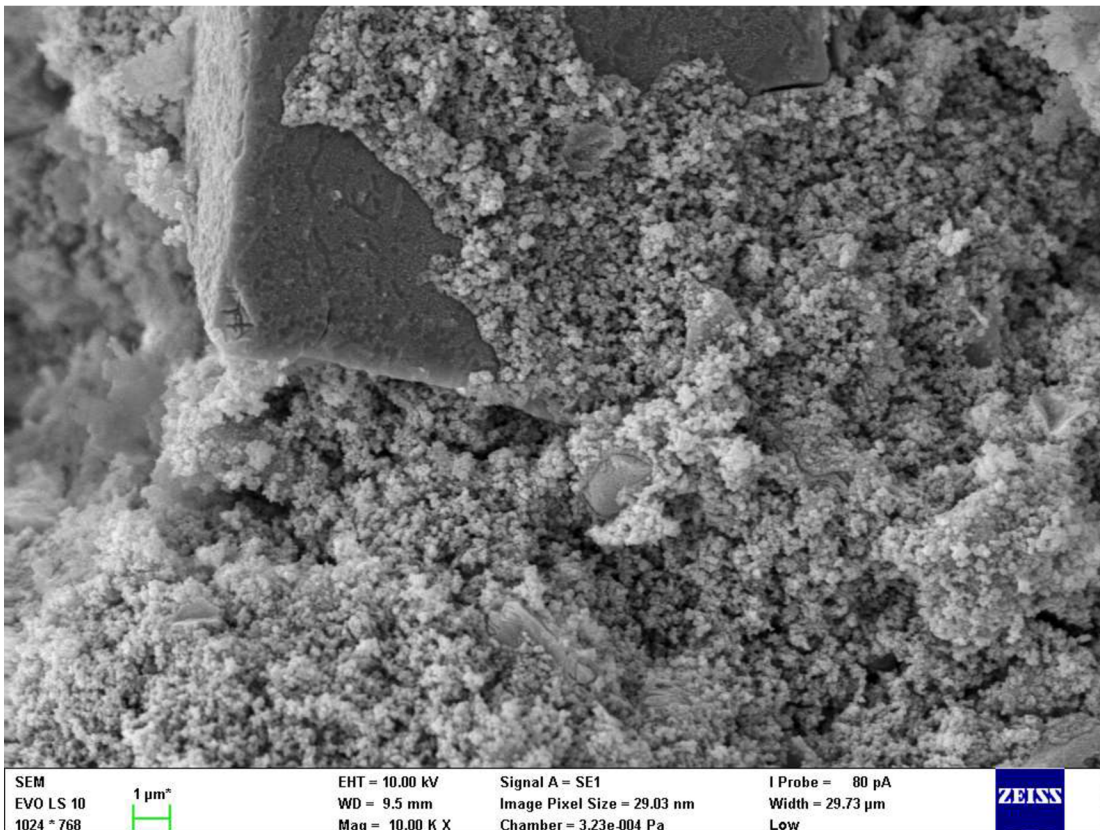
*Obr. 35: Mikrostruktura R při zvětšení 1 000x*



*Obr. 36: Mikrostruktura TBAE při zvětšení 1 000x*



*Obr. 37: Mikrostruktura R při zvětšení 10 000x*



*Obr. 38: Mikrostruktura TBAE při zvětšení 10 000x*



Následně byla provedena prvková analýza pomocí SEM-EDS, ze které bylo možné určit zastoupení jednotlivých prvků ve vzorcích. Prvková analýza byla provedena pouze v oblasti pojivové fáze, protože v oblasti zrna strusky by mohlo dojít ke zkreslení výsledků.

Z výsledků prvkové analýzy (tab. 11) plyne, že obsah uvedených prvků ve vzorcích se lišil v řádech jednotek procent, přičemž bylo počítáno s odchylkou 0,5 %. Nejvíce se lišil obsah Ca a Si, přičemž tyto prvky jsou hlavními komponentami pojivové fáze. Porovnáním všech vzorků obsahujících SRA mezi sebou bylo zjištěno, že nejvyšší poměr Ca/Si byl pozorován u vzorků MAE a IPAE, u kterých dochází k vyššímu zabudování Ca do struktury C-S-H gelu. Dále u těchto dvou vzorků nastalo lepší rozpouštění VP strusky oproti jiným přísadám, což se projevilo pozitivním vlivem na pevnosti. Nicméně z hlediska smrštění byl u vzorků na bázi MAE a IPAE pozorován lehce negativní vliv na smrštění, které dosahovalo vyšších hodnot oproti ostatním vzorkům. Poměr Ca/Si u ostatních vzorků byl víceméně srovnatelný, což nevedlo ke zvýšení pevností oproti R. Obsah ostatních prvků se příliš nelišil. Nicméně při stanovení prvkového složení připravených vzorků nejvíce záleželo na konkrétním místě ve vzorku, které bylo zvoleno pro analýzu.

**Tab. 11:** Atomové složení prvků jednotlivých vzorků po 7 dnech zrání ve vlhkostní komoře

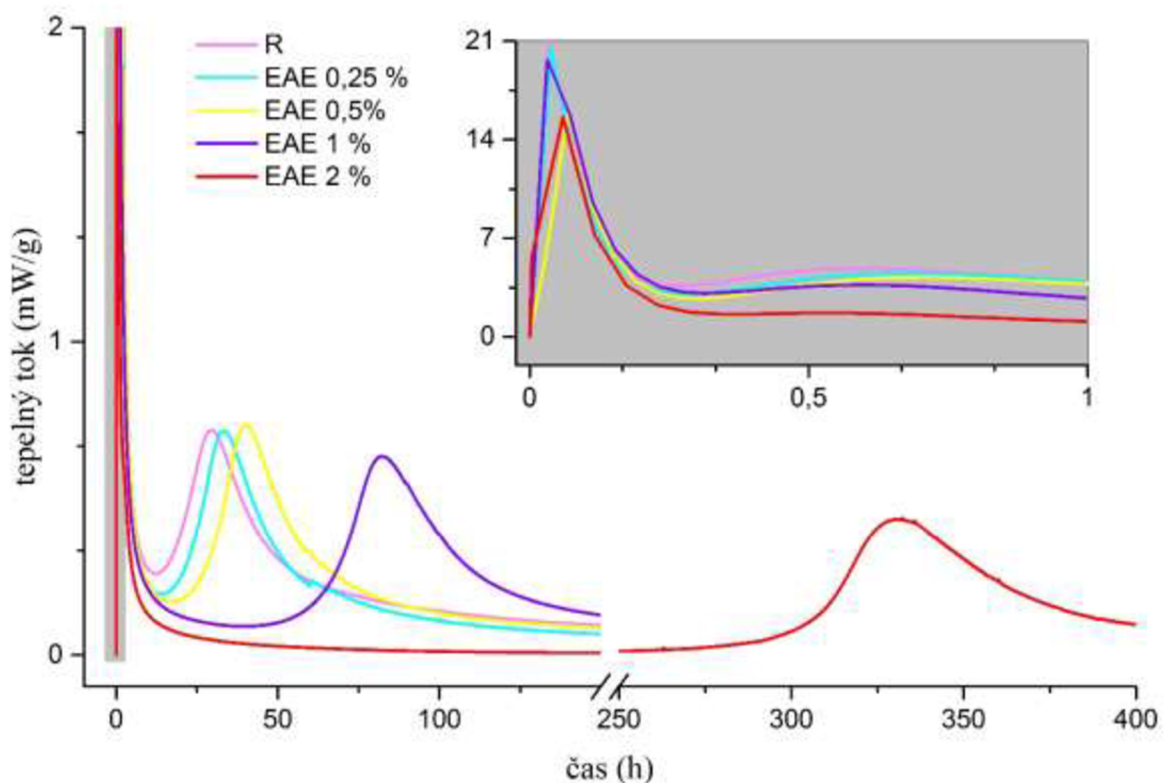
Vzorek	Prvky – atomové složení (%)						Poměr Ca/Si
	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	
R	57,82	4,21	4,06	3,14	18,20	12,56	0,69
MAE 0,5 %	46,82	6,71	2,89	3,21	23,00	17,36	0,75
EAE 0,5 %	59,58	7,28	2,90	2,22	17,94	10,08	0,56
PAE 0,5 %	59,81	7,05	3,04	2,28	17,92	9,90	0,55
IPAE 0,5 %	51,53	5,99	2,59	2,26	21,65	15,98	0,74
BAE 0,5 %	59,22	8,41	2,80	2,03	18,09	9,45	0,52
TBAE 0,5 %	61,89	6,15	2,84	2,52	16,74	9,86	0,59

## 5.5 Izotermální kalorimetrie

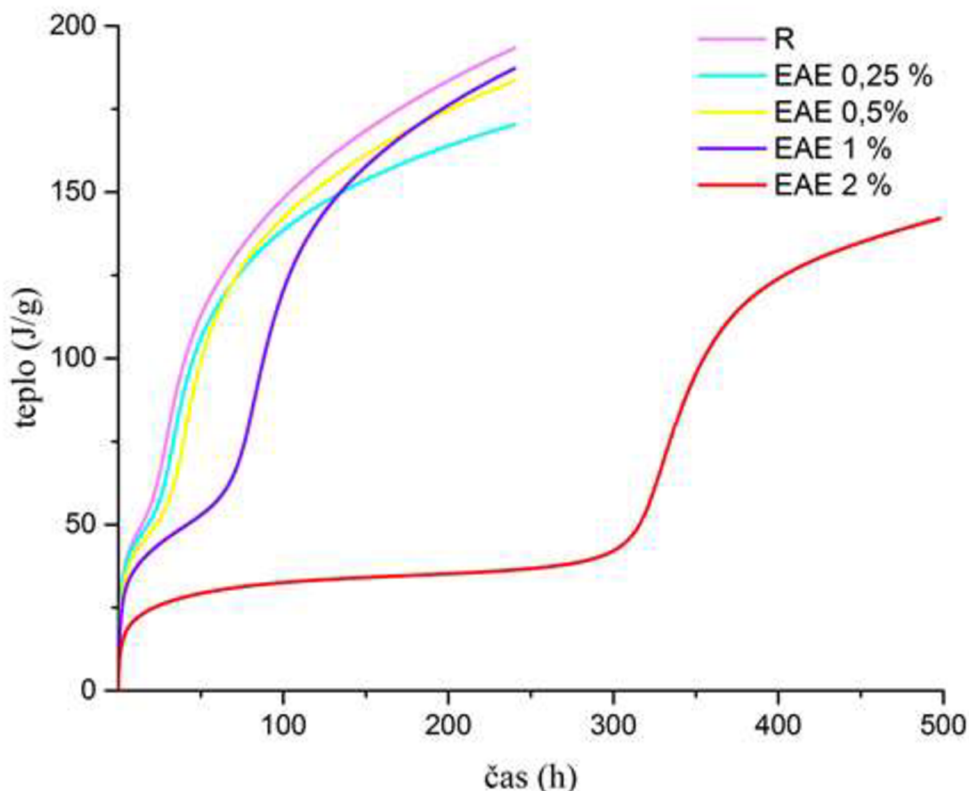
V následující kapitole je nastíněn vliv SRA na průběh kalorimetrické analýzy, během které dochází k procesu tuhnutí a tvrdnutí. Na obr. 39 jsou uvedeny kalorimetrické křivky vzorku EAE s různými koncentracemi v závislosti na čase. Z výsledných křivek lze usoudit, že se zvyšujícím se přidavkem SRA dochází ke zpomalení procesu tuhnutí a tvrdnutí. Ve zvětšené oblasti grafu je vyobrazen počáteční a dodatečný pík kalorimetrické křivky, které jsou součástí preindukční periody. Počáteční pík, během kterého dochází k největšímu vývoji tepla, se objevuje během prvních několika minut po smíchání alkalického aktivátoru s VP struskou, kdy nastává smáčení a rozpouštění zrn VP strusky a také se adsorbují některé ionty na povrch struskových zrn. Z výřezu grafu, který je znázorněn na obr. 39 vyplývá, že zvyšující se koncentrace SRA zabraňuje rozpouštění zrn VP strusky. Dodatečný pík je spojen s formací primárního C-S-H gelu. Z výsledného grafu plyne, že s rostoucím přidavkem SRA bylo vytvořeno méně C-S-H gelu, což negativně ovlivnilo pevnosti, ale nastala redukce smrštění. Třetí vrchol na kalorimetrické křivce koresponduje sekundární tvorbě C-S-H gelu. Vývoj celkového tepla uvolněného během hydratace vzorků na bázi EAE je uveden na

obr. 40. Z výsledků je patrné, že s rostoucím přídavkem EAE dochází k poklesu celkového tepla. Největší množství tepla bylo zaznamenáno u R, u kterého na základě kalorimetrické analýzy a SEM bylo potvrzeno nejvyšší množství primárního C-S-H gelu.

Z obr. 39 je zřejmé, že s rostoucí koncentrací EAE se začíná projevovat opoždění procesu hydratace v alkalicky aktivovaném systému. Extrémem je vzorek EAE o hmotnostní koncentraci 2 % vyznačující se výrazně zpomalenou hydratací, ke které došlo až po 330 hodinách. Zpožděný třetí pik je patrný i v případě vzorku EAE 1 hm. %, kdy hydratace nastala přibližně po 80 hodinách. Ostatní křivky, které se výrazně neliší od R, nijak výrazně neovlivňují proces alkalické aktivace.



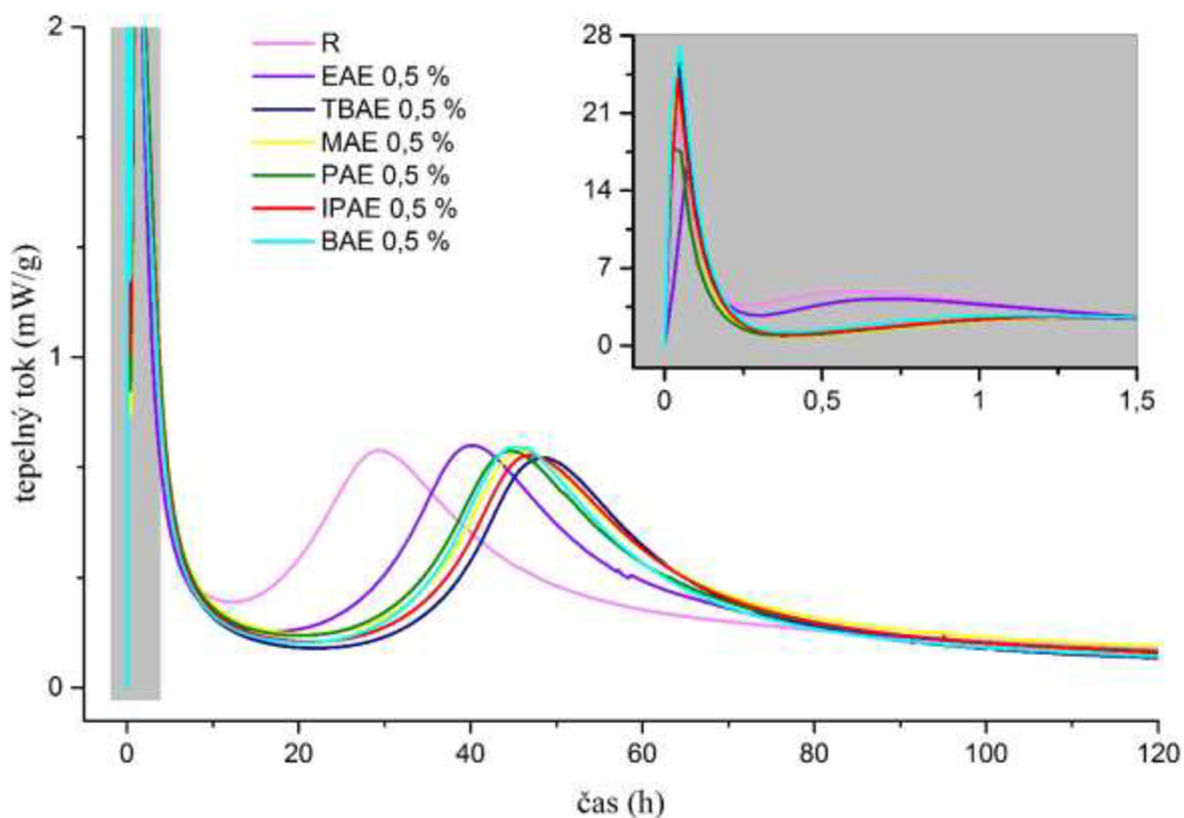
**Obr. 39:** Kalorimetrické křivky vzorků s různými koncentracemi EAE



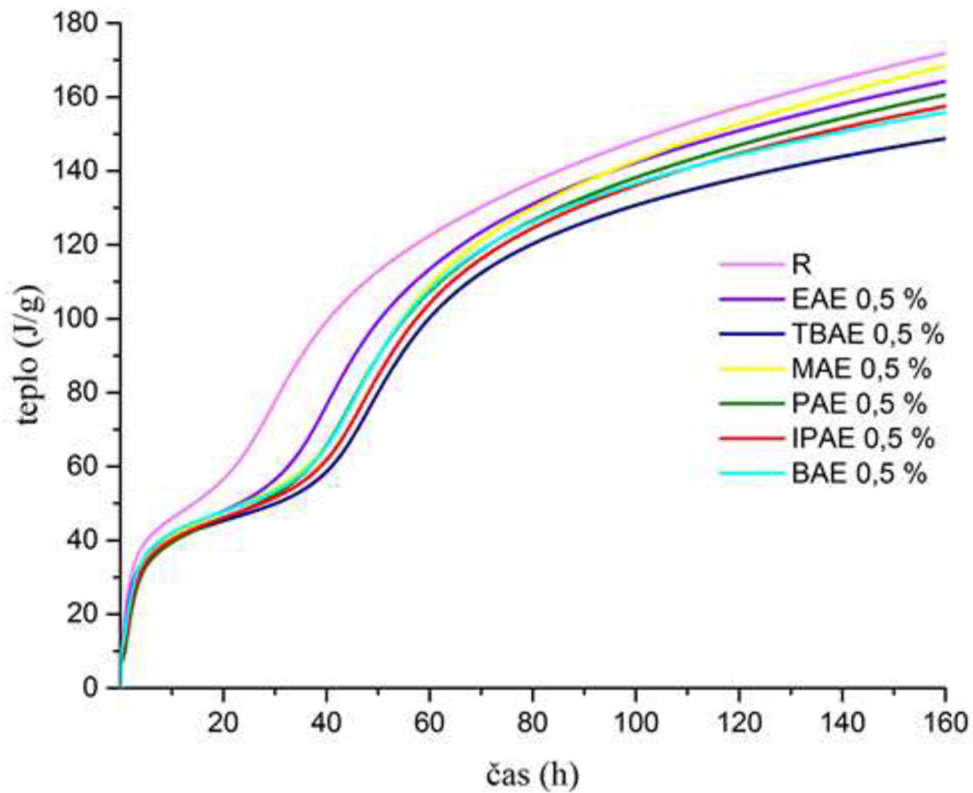
**Obr. 40:** Vývoj celkového tepla vzorků s různými koncentracemi EAE

Závislost vývoje tepelného toku všech použitých SRA o hmotnostní koncentraci 0,5 % na čase je graficky znázorněna na obr. 41. Z výsledných kalorimetrických křivek je zřejmé, že sekundární tvorba C-S-H gelu nastala u všech analyzovaných povrchově aktivních látek o něco později než u R, kde dochází ke zpomalení hydratace po 30 hodinách od namíchání. Přičemž nejvíce se k R přibližuje EAE, u kterého byla hydratace zpomalena po 40 hodinách od namíchání. V případě ostatních SRA proběhla sekundární tvorba C-S-H gelu přibližně po 45 hodinách od začátku analýzy, přičemž kalorimetrické křivky jednotlivých činidel se od sebe téměř neliší. Z toho plyne, že přídavek SRA o hmotnostní koncentraci 0,5 % ovlivňuje proces alkalické aktivace pouze v malé míře.

Vývoj celkového hydratačního tepla vzorků s přídavkem 0,5 hm. % SRA je uveden na obr. 42. Z výsledného grafu lze usoudit, že celkové teplo je u všech činidel nižší oproti R. Se zvyšujícím se počtem uhlíků v koncovém řetězci dochází ke snížení tvorby C-S-H gelu, což je spojeno s redukcí smrštění na úkor poklesu pevností. Při porovnání SRA s rozvětveným řetězce oproti nerozvětvenému bylo zjištěno, že s rozvětveností struktury klesá celkové uvolněné teplo, a to je spojeno s menší tvorbou C-S-H gelu.



*Obr. 41: Kalorimetrické křivky vzorků s přidavkem 0,5 hm. % SRA*



*Obr. 42: Vývoj celkového tepla všech vzorků s přidavkem 0,5 hm. % SRA*

## 6 ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na vývoj přísad redukující smrštění navržených pro AAM. V teoretické části byly shrnuty poznatky o AAM a surovinách pro alkalickou aktivaci. Podrobněji však bylo v teoretické části popsáno samotné smrštění a také přísady redukující smrštění včetně jejich působení v alkalicky aktivovaných systémech.

Hlavním cílem této práce byl vývoj SRA a ověření jejich účinku na smrštění. V první řadě byl zjištěn účinek vhodných přísad na bázi aminoalkoholů na povrchové napětí porového roztoku, což má významný vliv na redukci smrštění. Následně byly připraveny zkušební trámečky, u nichž byly stanoveny délkové a hmotnostní změny. Dále byly sledovány mechanické vlastnosti trámeček, a to konkrétně pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Průběh hydratace u připravených past byl sledován pomocí kalorimetrické analýzy. Rozdíl v mikrostrukturu jednotlivých vzorků byl pozorován pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, zároveň byla provedena i prvková analýza.

Byl testován vhodný přídavek SRA aplikovatelný na alkalicky aktivované systémy na základě přísad EAE a TBAE se čtyřmi různými přídávky SRA. Tyto dvě povrchově aktivní látky byly vybrány z důvodu, že se jedná o dva strukturálně odlišné aminy s různými koncovými řetězci. Následně byl vhodný přídavek využit pro testování dalších SRA. Celkem bylo připraveno 6 alkalicky aktivovaných směsí, obsahujících přídavek SRA 0,5 hm. % a 1 hm. %, u kterých byl pozorován průběh smrštění a vývoj pevností, přičemž množství SRA bylo vztaženo na VP strusku. Jednotlivé trámečky obsahující přídavek SRA byly porovnávány s R, který obsahoval pouze alkalicky aktivovanou VP strusku a normový písek.

Z výsledků měření povrchového napětí SRA ve směsi s porovým roztokem vyplývá, že významné snížení povrchového napětí v porovém roztoku nastává především u přísad obsahujících rozvětvené substituenty, což má významný vliv i na redukci smrštění. Zároveň s rostoucí délkou koncového řetězce docházelo k poklesu povrchového napětí. Dále bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací SRA v porovém roztoku se výrazně snižuje povrchové napětí až do dosažení CMC, kdy se již smrštění téměř nemění.

Měřením smrštění bylo zjištěno, že se zvyšujícím přídávkem SRA dochází k větší redukci smrštění. Trend vývoje smrštění v průběhu 28 dní je takový, že do přídávku 0,5 hm. % SRA se objevují zásadní změny ve smrštění, ale poté se už smrštění mění pouze minimálně (> 1 hm. %). Při posuzování účinnosti na redukci smrštění všech testovaných SRA bylo potřeba vzít v úvahu jak délku řetězce, tak rozvětvenost struktury. Nejslibnějším vzorkem z hlediska redukce smrštění je TBAE, u kterého bylo naměřeno téměř nejnižší povrchové napětí, nicméně jeho pevnosti dosahovaly nejnižších hodnot ze všech testovaných SRA. Bylo prokázáno, že u všech testovaných činidel docházelo ke zvýšení úbytku hmotnosti oproti R vlivem většího odpařování vody ze vzorků, kdy je vyvázáno menší množství vody do C-S-H gelu.

Z naměřených pevností vyplývá, že vzorek MAE vykazoval nejvyšší pevnosti v tahu za ohybu i v tlaku po 28 dnech při obou testovaných koncentracích. Naopak nejnižší pevnosti v tlaku po 28 dnech byly zaznamenány u vzorků obsahujících 0,5 hm. % a 1 hm. % TBAE. Příčinou nízkých pevností je především malá tvorba C-S-H gelu. Při přídávku 1 hm. % SRA se projevil efekt, kde jsou pevnosti uvedených vzorků po 7 dnech velice podobné pevnostem po 28 dnech, nicméně při tomto přídávku se již projevuje výrazný pokles pevností oproti R.

Pomocí SEM byla pozorována lomová plocha všech vzorků s přídavkem 0,5 hm. % SRA po 7 dnech zrání. Na snímcích z mikroskopu je zřetelná odlišná struktura R, kde na první pohled je patrné větší množství C-S-H gelu, jehož struktura je kompaktnější než u reprezentativního vzorku s přídavkem TBAE. R se vyznačuje malou porozitou, ale v jeho struktuře se nacházejí značné praskliny, které mohly pravděpodobně vzniknout v důsledku smrštění. U vzorků obsahujících SRA vznikl C-S-H gel s odlišnou strukturou oproti R vyznačující se vysokou porozitou, což vede k tendenci zhoršení mechanických vlastností. Z prvkové analýzy provedené pomocí SEM-EDS vyplývá, že nejvyšší poměr Ca/Si byl pozorován u vzorků MAE a IPAE vlivem lepšího zabudování Ca do struktury C-S-H gelu. Pozitivní vliv na pevnosti těchto dvou vzorků způsobila lepší rozpustnost VP strusky oproti jiným přísadám. Nicméně z hlediska smrštění byl u vzorků na bázi MAE a IPAE pozorován lehce negativní vliv na smrštění, které dosahovalo vyšších hodnot oproti ostatním vzorkům. Poměr Ca/Si u ostatních vzorků byl víceméně srovnatelný, a proto nebylo patrné zvýšení pevností oproti R.

Na základě výsledků kalorimetrické analýzy lze říci, že SRA určitým způsobem ovlivňují průběh hydratace v AAM, protože se zvyšujícím přídavkem SRA dochází ke zpomalení procesu tuhnutí a tvrdnutí, což je zřetelné především v případě přídavku 1 hm. % a 2 hm. %. Bylo zjištěno, že přidání jakékoliv testované přísady zpomalilo tvorbu C-S-H gelu oproti R, což negativně ovlivnilo pevnost v tahu za ohybu i v tlaku v raných stádiích hydratačního procesu. U testovaných povrchově aktivních látek se objevuje trend, kdy s rostoucí délkou řetězce a rozvětveností struktury se vytváří méně C-S-H gelu, vlivem kterého dochází k redukci smrštění spojeného s poklesem pevností.

Závěrem lze konstatovat, že u všech testovaných SRA byl zaznamenán pozitivní vliv na redukci smrštění v alkalicky aktivovaných systémech. Při posuzování smrštění hraje důležitou roli nejen povrchové napětí, ale také vliv chemické struktury použitých SRA. Aby bylo možné využívat AAM ve stavební praxi mnohem více, než je tomu doposud, bylo by zapotřebí vyřešit zásadní technologický problém, kterým je smrštění. Proto je nutný další vývoj v oblasti SRA za účelem nalezení vhodné povrchově aktivní látky, která bude redukovat smrštění a zároveň bude materiál vykazovat dobré mechanické vlastnosti.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

---

- [1] UWASU, Michinori, Keishiro HARA a Helmut YABAR. World cement production and environmental implications. *Environmental Development*. 2014, **10**(1), 36-47. DOI: 10.1016/j.envdev.2014.02.005. ISSN 2211-4645.
- [2] The “Greenhouse” effect and climate change. *Reviews of Geophysics*. 1989, **27**(1), 115-. DOI: 10.1029/RG027i001p00115. ISSN 8755-1209. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1029/RG027i001p00115>
- [3] GAO, Tianming, Lei SHEN, Ming SHEN, Litao LIU a Fengnan CHEN. Analysis of material flow and consumption in cement production process. *Journal of Cleaner Production*. 2016, **112**(1), 553-565. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.08.054. ISSN 09596526. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652615011440>
- [4] SHI, Caijun., P. V. KRIVENKO a D. M. ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. New York, London: Taylor & Francis, 2006. ISBN 04-157-0004-3.
- [5 ] A. Fernández-Jiménez, J.G. Palomo and F. Puertas, Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1313–1321.
- [6] F. Collins, J.G. Sanjayan, Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1401–1406.
- [7] T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng, Alkali activation of Australian slag cements. *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 106–145.
- [8] D. Krizan, B. Zivanovic, Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-activated slag cements, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1181–1188.
- [9] Kühl, H.: Slag cement and process of making the same. US Patent 900,939 (1908)
- [10] L. PROVIS a JANNIE S. J. VAN DEVENTER. *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. Editor John L Provis, Jannie S van Deventer. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, xiv, 388 s. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [11] PROVIS, John L. Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*. 2017, , -. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884616307700>

---

[12] ŠKVÁRA, F. Alkali activated materials or geopolymers?. 2007. Dostupné z: [http://www.ceramics-silikaty.cz/2007/pdf/2007\\_03\\_173.pdf](http://www.ceramics-silikaty.cz/2007/pdf/2007_03_173.pdf)

[13] BOHÁČOVÁ, J., S. STANĚK a M. VAVRO. *Possible Applications of Alkali-Activated Systems in Construction Možnosti Aplikace Alkalicky Aktivovaných Systémů Ve Stavebnictví*. druhé vydání. Ostrava: Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské, 2012. ročník, XII. ISBN 10.2478/v10160-012-0012-8.

[14] PACHECO-TORGAL, F., J. CASTRO-GOMES a S. JALALI. Alkali-activated binders: A review. *Construction and Building Materials*. 2008, vol. 22, issue 7, s. 1305-1314. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061807002462>

[15] DAVIDOVITS, J. a [translated by C. JAMES]. *Why the pharaohs built the pyramids with fake stones*. Saint-Quentin, France: Institut Géopolymère, 2009. ISBN 978-295-1482-043.

[16] I.D. Balon, Y.F. Nikulin, V.N. Muravev, V.M. Antipov, N.M. Mishchen, Slag formation in production of steelmaking pig-iron, *Steel in the USSR* 4 (1973) 268–273.

[17] C. Li, et al., A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements, *Cem. Concr. Res.* (2010), doi:10.1016/j.cemconres.2010.03.020

[18] LUUKKONEN, Tero, Zahra ABDOLLAHNEJAD, Juho YLINIEMI, Paivo KINNUNEN a Mirja ILLIKAINEN. One-part alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Research*. 2017, , -. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.10.001. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884617306877>

[19] GLUKHOVSKY, V. D., G. S. ROSTOVKAYA, G. V. RUMYNA. High strength slag-alkali cement. 7th International Congress on the Chemistry of Cements. Paris, 1980, p. 164 – 168.

[20] OxyChem. *The OxyChem Sodium Silicates Handbook* [online]. [cit. 2017-11-16]. Dostupné z: <http://www.oxy.com/ourbusinesses/chemicals/products/documents/silicates/silicate.pdf>

[21] *Cement and Concrete Research*. USA: Elsevier Science Lid, 1995, **25**(6). ISSN 1333-1346.

[22] AĪTCIN, P. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. *Betonové stavitelství*. ISBN 80-867-6939-9.



---

[23] COLLEPARDI, Mario. *The new concrete*. S.l.: Grafiche Tintoretto, 2006, vii, 421 s. ISBN 88-901-4694-X.

[24] ARND BERND EBERHARDT. On the mechanisms of shrinkage reducing admixtures in self consolidating mortars and concretes. 2011. Aachen: Shaker, 2011. ISBN 978-384-4000-276.

[25] AÏTCIN, Pierre-Claude a Robert FLATT. *Science and technology of concrete admixtures*. Amsterdam: Elsevir, 2016. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering, no. 59. ISBN 978-008-1006-931.

[26] KOVLER, K. and ZHUTOVSKY, S. Overview and Future Trends of Shrinkage Research. *Material Structure* (2006) 39: 827. doi:10.1617/s11527-006-9114-z.

[27] VISSER, J.H.M. Extensile hydraulic fracturing of (saturated) porous materials. (1998), PhD Thesis, Delft University, the Netherlands.

[28] Cincotto, M. A., Melo, A. A. and Repette, W. L., 2003, Effect of Different Activators Type and Dosages and Relation with Autogenous Shrinkage of Activated Blast Furnace Slag Cement. In: G. Grieve and G. Owens (eds), *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*, Durban, South African, pp. 1878–1888.

[29] COLLEPARDI, M., A. BORSO, S. COLLEPARDI a R. TROLI. *Strength, shrinkage and creep of SCC and flowing concrete: Proceedings of SCC 2005 conference Centre for Advanced Cement Based Materials*. Chicago, USA: S.P.Shah, 2005, (2), 911-919.

[30] Sato, "Mechanism for reducing drying shrinkage of hardened cement by organic additives", C.Review, Editor. 1983, Cement Association of Japan CAJ. p. 52-54.

[31] Rosen: "*Surfactants and Interfacial Phenomena (Third Edition)*". 2004: John Wiley & Sons, Inc.

[32] Scherer: "*Structure and properties of gels*" *Cement and Concrete Research*, 1999. **29**(8): p.1149-1157.

[33] Daimon, Abo-El-Enein, Rosara, Goto, and Kondo: "*Pore Structure of Calcium Silicate Hydrate in Hydrated Tricalcium Silicate*" *Journal of the American Ceramic Society*, 1977. **60**(3-4): p. 110-114.

[34] AÏTCIN P., FLATT R.J., *Science and Technology of Concrete Admixtures*. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2015. ISBN: 9780081006931.

- 
- [35] Palacios, M., Puertas, F.: Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. *Cem. Concr. Res.* **35** (7), 1358–1367 (2005)
- [36] M. Palacios and M. Puertas, Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cem. Concr. Res.* **37** (2007) 691-702.
- [37] C. Bilim, O. Karahan, C.D. Atis and S. Ilkentapar, Influence of admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars subjected to different curing conditions. *Mater. Des.* **44** (2013) 540-547.
- [38] C. Bilim, O. Karahan, C.D. Atis and S. Ilkentapar, Effects of chemical admixtures and curing conditions on some properties of alkali-activated cementless slag mixtures. *KSCE J. Civ. Eng.* **19** (2015) 733-741.
- [39] T. Bakharev, J.G. Sanjayan and Y.-B. Cheng, Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. *Cem. Concr. Res.* **30** (2000) 1367-1374.
- [40] V. Bílek Jr., L. Kalina, J. Koplík, R. Novotný, M. Hajdúchová and T. Opravil, Influence of Chemical Admixtures on Properties of Alkali-Activated Slag-Based Mortars. *Adv. Mater. Res.* **1124** (2015) 37-42.
- [41] V. Bílek Jr., L. Kalina, J. Koplík, M. Hajdúchová and R. Novotný, Effect of Combination of Fly Ash and Shrinkage Reducing Additives on Properties of Alkali Activated Slag Based Mortars, *scheduled to be published in Materiali in Tehnologije (issue 5/2016)*.
- [42] Instruction Manual KSV BPA-800P [CD]. 48 s. [cit. 26. 3. 2018]
- [43] WADSÖ, L. Operational issues in isothermal calorimetry. In: Cement and Concrete Research. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.017.
- [44] WASSERBAUER, Jaromír, Jakub TKACZ a Matěj BŘEZINA. Praktikum z kovových materiálů: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod pro charakterizaci kovových materiálů - oceli, mosazi, hliníkových a jiných slitin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. ISBN 978-80-214-5463-7.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAM	alkalicky aktivované materiály
BAE	2-(butylamino)ethanol
C-A-S-H	hydrát hlinitokřemičitanu vápenatého
C <sub>3</sub> A	trikalciualuminát, celit
C <sub>4</sub> AF	tetrakalciumaluminoforit, brownmillerit
CMC	kritická micelární koncentrace
C-S-H	hydrát křemičitanu vápenatého
C <sub>3</sub> S	trikalciumsilikát, alit
C <sub>2</sub> S	dikalciumsilikát, belit
EAE	2-(ethylamino)ethanol
ICP-OES	emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IPAE	2-(isopropylamino)ethanol
MAE	2-(methylamino)ethanol
$M_s$	silikátový modul
PAE	2-(propylamino)ethanol
PPG	polypropylen glykol
R	referenční vzorek
SEM-EDS	skenovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním spektrometrem
SRA	shrinkage reducing admixtures = přísady redukující smrštění
TBAE	2-(terc-butylamino)ethanol
VP struska	vysokopecní struska