



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ÚSKALÍ ZASTAVOVÁNÍ HYDRATACE ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSKY ORGANICKÝMI LÁTKAMI

ISSUES OF STOPPING THE HYDRATION OF ALKALI-ACTIVATED SLAG USING ORGANIC SUBSTANCES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Chadima

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1585/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Jan Chadima**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Úskalí zastavování hydratace alkalicky aktivované strusky organickými látkami

Zadání diplomové práce:

- 1) Literární rešerše
- 2) Zastavování hydratace strusky různými organickými rozpouštědly a analýzy získaných vzorků zejména metodou TG–DTA
- 3) Vyhodnocení vlivu typu a doby působení použitého rozpouštědla
- 4) Diskuze získaných výsledků a jejich porovnání s vlivem rozpouštědel u portlandského cementu

Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

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

Bc. Jan Chadima
student(ka)

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá zastavením hydratace alkalicky aktivované strusky organickými rozpouštědly a sleduje do jaké míry ovlivní vybrané organické rozpouštědlo výsledky z analýz. Použitými rozpouštědly byl aceton, diethylether, ethanol, isopropanol a methanol, a to proto, že se jedná v praxi o nepoužívanější organické rozpouštědla. Pro posouzení míry ovlivnění organických rozpouštědel na vzorky alkalicky aktivované strusky a vzorky portlandského cementu byla použita termogravimetrická analýza spolu s diferenční termickou analýzou. Nejvíce vzorky ovlivňoval methanol a aceton a čím déle byl vzorek uložen v rozpouštědle, tím více reagoval s organickým rozpouštědlem. Nežádoucí interakce organického rozpouštědla byla největší u vzorků portlandského cementu. Vzorky, které byly před analýzou vypláchnuty diethyletherem, měly menší hmotnostní ztráty než vzorky nevypláchnuté. V případě alkalicky aktivované strusky bylo zjištěno, že způsob ovlivnění termogravimetrických výsledků organickými rozpouštědly velmi závisí na použitém aktivátoru, přičemž nejmenší vliv byl pozorován u aktivace Na_2CO_3 , naopak největší vliv byl při teplotách do $600\text{ }^\circ\text{C}$ pozorován pro aktivaci NaOH , zatímco pro vyšší teploty u aktivace vodním sklem.

ABSTRACT

This thesis deals with the stopping of hydration of alkali activated slag by organic solvents and investigates to what extent the selected organic solvent affects the results of the analyses. The solvents used were acetone, diethyl ether, ethanol, isopropanol and methanol, and this is because these are the most commonly used organic solvents in practice. Thermogravimetric analysis along with differential thermal analysis was used to assess the degree of influence of organic solvents on the alkali activated slag and Portland cement samples. Methanol and acetone affected the samples the most and the longer the sample was stored in the solvent, the more it reacted with the organic solvent. The adverse interaction of organic solvent was greatest for the Portland cement samples. Samples that were rinsed with diethyl ether prior to analysis had lower mass losses than samples that were not rinsed. In the case of alkali activated slag, it was found that the way in which the thermogravimetric results were affected by organic solvents was highly dependent on the activator used, with the smallest effect observed for Na_2CO_3 activation, while the largest effect was observed for NaOH activation at temperatures below $600\text{ }^\circ\text{C}$, and for higher temperatures for water glass activation.

KLÍČOVÁ SLOVA

portlandský cement, termogravimetrická analýza, aceton, diethylether, ethanol, isopropanol, methanol

KEYWORDS

Portland cement, thermogravimetric analysis, acetone, diethyl ether, ethanol, isopropanol, methanol

CHADIMA, Jan. Úskalí zastavování hydratace alkalicky aktivované strusky organickými látkami. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131505>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vlastimil Bílek.

PROHLÁŠENÍ

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

podpis studenta

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Vlastimilu Bílkovi, Ph.D. za cenné rady, ochotu při vypracování bakalářské práce a nadmíru času, který mi věnoval zejména při konzultacích a v laboratoři. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Švecovi, Ph.D. za cenné rady a změření vzorků metodou TGA/DTA. V neposlední řadě chci poděkovat členům mé rodiny, kteří mě podporovali a motivovali během magisterského studia.

OBSAH

1 Úvod	7
2 Teoretická část.....	8
2.1 Alkalicky aktivované materiály	8
2.2 Alkalické aktivátory.....	9
2.2.1 Vodní sklo	10
2.2.2 Hydroxid sodný	10
2.2.3 Uhličitan sodný	11
2.3 Vysokopeční struska.....	11
2.3.1 Produkce vysokopeční strusky	11
2.3.2 Chemické a mineralogické složení vysokopeční strusky	12
2.3.3 Fyzikální vlastnosti vysokopeční strusky	14
2.4 Hydratace alkalicky aktivované strusky	15
2.4.1 Hydratační produkty	16
2.5 Zastavení hydratace	17
2.5.1 Přímé sušení	17
2.5.1.1 Sušení v sušárně	18
2.5.1.2 Mikrovlnné sušení.....	18
2.5.1.3 Sušení suchým ledem.....	19
2.5.1.4 Vakuové sušení	19
2.5.1.5 Sušení vymrazováním	19
2.5.2 Výměna rozpouštědla	20
2.5.2.1 Nežádoucí interakce organických rozpouštědel u PC.....	21
3 experimentální část.....	24
3.1 Přehled použitých surovin	24
3.1.1 Organická rozpouštědla.....	24
3.1.2 Alkalické aktivátory	24
3.1.3 Vysokopeční granulovaná struska.....	24
3.1.4 Portlandský cement	24
3.2 Příprava vzorků.....	25
3.3 Zastavení hydratace organickými rozpouštědly	25
3.4 Termogravimetrická analýza (TGA)	26
3.4.1 Derivační termogravimetrická analýza (DTG).....	26
3.5 Diferenční termická analýza (DTA)	26
4 Výsledky.....	28
4.1 Průzkumné sady.....	28
4.2 Různá doba sušení v sušárně	33

4.3	Různá rozpouštědla.....	37
4.4	Výplach diethyletherem.....	40
4.5	Dlouhodobé uložení v rozpouštědle	44
4.6	Různé alkalické aktivátory	48
5	Závěr.....	53
6	Reference.....	55
7	Seznam Zkratk	59
8	Přílohy	60

1 ÚVOD

Základní množností, jak zastavovat hydrataci silikátových pojiv, je jejich smíchání s organickým rozpouštědlem, neboť při tom dojde k výměně pórového roztoku za rozpouštědlo, což znemožní další hydratační reakce v materiálu. Navíc se tím usnadní následné sušení. Nevýhodou ale je, že molekuly rozpouštědla často nežádoucím způsobem interagují se vzorkem, například dochází k jejich adsorpci nebo k samotnému poškození hydratačních produktů. To ovlivňuje výstupy z některých analýz, zejména u termogravimetrické analýzy je vliv rozpouštědla na vzorek zřetelný. Práce se proto zejména v kontextu termogravimetrické analýzy zabývá porovnáním vlivu rozpouštědel (aceton, isopropanol apod.) běžně používaných pro zastavování hydratace, dobou jejich působení na vzorky na bázi alkalicky aktivované strusky a pro srovnání i portlandského cementu.

Budou vytvořeny vzorky alkalicky aktivované strusky, které budou aktivovány sodným vodním sklem, NaOH a Na₂CO₃, a pro porovnání vzorky portlandského cementu. Tyto vzorky budou po námi zvolenou dobu ve vybraných organických rozpouštědlech (aceton, diethylether, ethanol, isopropanol a methanol) a po následném vysušení vzorků v sušárně při teplotě 40 °C budou podrobeny termogravimetrické analýze a diferenční termické analýze. Pomocí těchto instrumentálních metod bude zkoumán vliv vybraných rozpouštědel na konkrétní vzorky.

První část práce představuje teoretický úvod k dané problematice. Základem teoretické části je vysokopecní struska, kde jsou shrnuty základní informace, vlastnosti a mineralogické složení. Nejdůležitější částí práce je hydratace a následné zastavení hydratace alkalicky aktivované strusky. Zastavení hydratace je informačně nejobsáhlejší kapitolou v teoretické části, protože se jedná o nejpodstatnější část teoretické části. Po teoretickém úvodu následuje experimentální část, která začíná výčtem použitých materiálů, po kterém následuje podrobný popis tvorby a zpracování vzorků. Jsou zde shrnuty metody, kterými byly vzorky podrobeny. Důraz je kladen na termogravimetrickou analýzu a na diferenční termickou analýzu. Výsledky jsou přehledně graficky prezentovány a okomentovány v závěrečné části práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Alkalicky aktivované materiály

Alkalicky aktivované materiály (AAM) v posledních dekádách vzbudily zájem jak v akademické, tak v komerční sféře. Tyto materiály jsou produkovány reakcí aluminosilikátových prekurzorů (normálně dodáván ve formě prášku jako průmyslová sekundární surovina) s alkalickým aktivátorem, kterým je zpravidla vodný roztok alkalického hydroxidu, křemičitanu, uhličitanu nebo síranu. Stále populárnější jsou z praktických důvodů ale systémy, kdy je aktivátor v pevné formě smíchán s prekurzorem, takže stačí jen přidat vodu. AAM mohou být vytvořeny ze široké škály aluminosilikátových prekurzorů. Tyto prekurzory se mohou lišit svou reaktivitou, dostupností, cenou na trhu a celkovou celosvětovou hodnotou. Z tohoto důvodu jsou AAM velmi rozmanitou skupinou. Nejpoužívanějšími prekurzory pro výrobu alkalicky aktivovaných materiálů jsou průmyslové druhotné suroviny, jako je granulovaná vysokopecní struska a popílek. Dále se využívá také metakaolin, přírodní pucolán a škvára [1; 2].

Hlavním důvodem, proč se alkalické aktivaci dostává náhlé pozornosti po více než 100 letech, kdy byla alkalická aktivace ojediněle využívána, je snaha redukce koncentrace CO_2 v ovzduší. Protože většina vstupních materiálů, ze kterých je alkalicky aktivovaný systém složen, jsou sekundární produkty z průmyslových procesů, tak se k tvorbě sekundárního materiálu (strusky) připisuje takřka nulová uhlíková stopa. Zatímco při výrobě portlandského cementu (PC) se, dle dat z roku 2016, do ovzduší vypustilo $(1,45 \pm 0,20)$ Gt, což je 8 % antropogenního CO_2 . Přestože cementářský průmysl zlepšil energetickou efektivitu, zvyšující se poptávka po cementu předčila všechny pozitivní účinky [3].

AAM mohou být navrženy tak, že ve výsledku budou mít v porovnání s PC lepší užitné vlastnosti jako je vyšší teplotní a chemická odolnost a mnohdy i vyšší pevnost. Navíc oproti PC dochází při hydrataci k nižšímu vývoji hydratačního tepla. Nicméně se zde vyskytuje problém tvorby výkvětů. Dochází k migraci nezreagovaných alkálií z vnitřku porézního materiálu na povrch, kde tvoří vrstvičku. Procesem karbonatace reagují alkalické zbytky s atmosférickým CO_2 za vzniku uhličitanů. Se zvyšující se migrací alkálií k povrchu vznikají větší krystaly uhličitanů, což zapříčiňuje vnitřní pnutí. Toto pnutí může potenciálně narušit strukturu materiálu. Tvorba výkvětů do určité míry nezhoršuje mechanické vlastnosti, jedná se pouze o estetickou vadu, která se dá regulovat například výběrem správného aktivátoru. Dalšími problémy u alkalicky aktivovaných materiálů může být např. vysoké smrštění při sušení, problematické použití superplastifikátorů, nedostatek surovin na dodavatelském trhu a chybějící specifikace a normy pro AAM [3; 4; 5].

2.2 Alkalické aktivátory

Alkalické aktivátory jsou esenciální složkou v alkalicky aktivovaných materiálech. Nejčastěji se k alkalické aktivaci materiálů používají hydroxidy nebo soli alkalických kovů. Prof. V. Glukhovskij rozdělil alkalické aktivátory do šesti skupin (tab. 1) [6].

Tab. 1: Dělení alkalických aktivátorů, kde $Me = Na, K, Li$ [6]

Skupina	Chemické složení
Hydroxidy alkalických kovů	$MeOH$
Soli slabých kyselin	$Me_2CO_3, Me_2SO_3, Me_3PO_4, MeF$
Křemičitany	$Me_2O \cdot nSiO_2$
Hlinitany	$Me_2O \cdot nAl_2O_3$
Hlinitokřemičitany	$Me_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$
Soli silných kyselin	Me_2SO_4

Z výše uvedených alkalických aktivátorů jsou $NaOH$, Na_2CO_3 , $Na_2O \cdot nSiO_2$ a Na_2SO_4 využívány nejvíce, a to hlavně díky své finanční dostupnosti. Mnohé lithné sloučeniny byly testovány v laboratořích, nicméně jejich využití je limitováno nízkou dostupností a vysokou cenou, navíc jsou méně efektivní a často jen omezeně rozpustné. Vlastnosti sodných a draselných sloučenin jsou z pohledu alkalické aktivace velmi podobné [6].

Při alkalické aktivaci hrají kationty a anionty výrazně odlišnou roli. Aniont v aktivačním roztoku hraje důležitou roli v probíhajících reakcích a následně v mineralogických a mikrostrukturních vlastnostech připravených AAM. Kationty udržují hodnotu pH vodné fáze a tvoří součást gelové struktury. Hodnota pH je pro alkalickou aktivaci také důležitá. OH^- ionty katalyzují rozpuštění aluminosilikátových prekurzorů, kdy dochází k hydrolyze vazeb Si-O-Si a Si-O-Al. Přítomnost OH^- iontů nejenže katalyzuje hydrolytické reakce, ale zvyšuje hodnotu pH na hodnoty, které jsou potřebné k rozpuštění aluminosilikátových prekurzorů. Rozpustnost prekurzoru v intervalu hodnot pH 3–11 je špatná, nicméně od hodnoty 11 rozpustnost prudce stoupá [7].

2.2.1 Vodní sklo

Vodní sklo je vodný koloidní roztok alkalického křemičitanu (sodného, draselného a lithného), vznikající rozpuštěním příslušného alkalicko-křemičitého skla ve vodě, případně rozpuštěním křemičitého písku v alkalickém hydroxidu. Vodní sklo má obecný vzorec $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. Složení vodního skla je nejčastěji charakterizováno molárním poměrem SiO_2 a M_2O , který se nazývá křemičitý modul M_s (1) [6; 8].

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

Hodnota křemičitého modulu komerčně vyráběných typů vodního skla se pohybuje v rozmezí od 1,60 až do 3,85. Vodní skla, kde křemičitý modul je mimo toto rozmezí, jsou nepraktická kvůli nízké stabilitě. Mimo křemičitého modulu se k charakterizaci vodního skla dále používá jeho hustota, která poskytuje informaci o koncentraci roztoku i o složení výchozího skla, dále viskozita a hodnota pH. Viskozita vodního skla závisí na jeho koncentraci a na hodnotě křemičitého modulu výchozího skla. Při porovnání údajů o viskozitě je třeba brát v potaz, že vodní sklo se chová jako neneutonská kapalina a hodnota viskozity tedy závisí na způsobu měření. Hodnota pH je také funkcí chemického složení a koncentrace vodního skla. Vodní skla, jakožto roztoky soli silné zásady a slabé kyseliny, jsou značně alkalická [6; 8].

Vodní sklo se používá jako lepidlo v papírenském průmyslu, jako přísada do odmašťovacích, pracích a čistících prostředků a dalších detergentů a jako pojivo při výrobě pískových forem ve slévárnách. Pro tyto účely se používá především sodné vodní sklo. Pro výrobu nátěrových hmot a tmelů ve stavebnictví se používá draselné sklo. Samozřejmě se používá jako aktivátor, a to při výrobě alkalicky aktivovaných materiálů. Pro náročné aplikace, jako jsou průmyslové podlahy, speciální protipožární materiály, barvy atd., se používají méně známá vodní skla lithná, sodno-lithná a draselnolithná [8; 9].

2.2.2 Hydroxid sodný

Hydroxid sodný (NaOH) patří mezi nepoužívanější látky v chemickém průmyslu. Nejčastěji je komerční NaOH vyroben elektrolýzou solanky. Vyrábí se jako koncentrovaný roztok nebo jako pevná látka ve formě vloček, kuliček, granulí a lístečků. Pevné produkty se liší pouze velikostmi a tvarem částic, a to z důsledku odlišného procesu chlazení NaOH. Vzhledem k rozpustnosti NaOH jsou nejčastěji vyráběny vodné roztoky o koncentraci 50 %. Problémem takto koncentrovaného roztoku je, že při teplotách pod 20 °C hrozí k přesycení roztoku a nastává krystalizace hydratovaného NaOH [6].

2.2.3 Uhličitan sodný

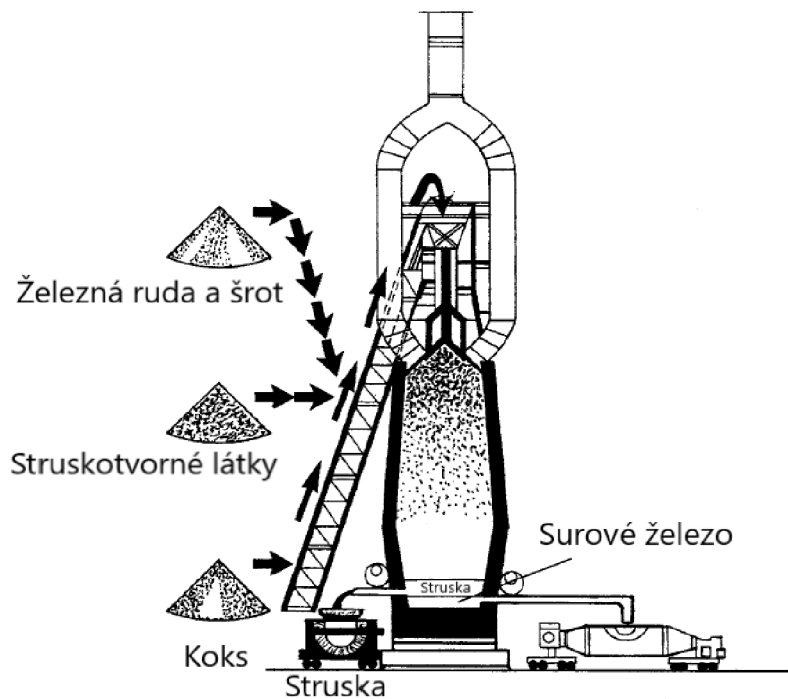
Uhličitan sodný (Na_2CO_3) je bílá hygrokopická látka. Z fyzikálního hlediska ji můžeme dělit na lehkou sodu, jejíž hustota je $510\text{--}620\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, a na těžkou sodu, jejíž hustota je $960\text{--}1060\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Na_2CO_3 lze získat buď z přírodních zdrojů, nebo výrobním procesem. Přírodní sraženiny obsahující Na_2CO_3 se nacházejí v mělkých, alkalických jezerních písčínách, obvykle existují společně s různými chloridovými a síranovými solemi. Na_2CO_3 je však nejčastěji vyráběn Solvayovým procesem, popřípadě Leblancovým procesem [6].

2.3 Vysokopecní struska

Vysokopecní struska je definována jako nekovový produkt, který vzniká souběžně s železem ve vysoké peci, obsahující silikáty a aluminosilikáty. Struska, jako sekundární surovina při výrobě železa, je často chybně klasifikována jako materiál průmyslového odpadu. Ve skutečnosti je tento vedlejší produkt cenný a extrémně všestranný materiál. Historie využití strusky, která se používala jako materiál na stavbu cest, sahá až do doby Římské říše (přibližně před 2000 lety). Jiné využití bylo ojedinělé až tedy do minulého století, kdy se velké množství strusky začalo používat na mnohé účely, např. podkladové vrstvy kolejišť. V posledních letech je snaha co možná maximálně využít a recyklovat druhotné suroviny a odpad, a to hlavně z ekonomického a ekologického hlediska. Vysokopecní struska je také součástí tzv. vysokopecní cementu, který se vyznačuje zvýšenou odolností proti agresivnímu prostředí a nižším vývinem hydratačního tepla. To jsou hlavní důvody proč se struska v poslední době tak využívá [10; 11].

2.3.1 Produkce vysokopecní strusky

Jak již bylo zmíněno vysokopecní struska se produkuje při výrobě železa ve vysokých pecích (obr. 1). Do ústí vysoké pece (kychty) se naveze vsázka. Vsázkou je železná ruda, kterou bývá buď hematit (Fe_2O_3) nebo magnetit (Fe_3O_4), železný šrot, struskotvorné přísady (vápenec a dolomit) a koks, který slouží jako palivo a redukovadlo. Poté, co je vysoká pec naplněna vsázkou, dochází k oxidačně-redukčním chemickým procesům a produkty reakcí sestupují do spodní části vysoké pece (nístěji). Roztavená struska a roztavené železo jsou produkovány kolem teploty $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Obvykle se při výrobě 1 tuny roztaveného železa vyrobí 200–400 kg roztavené strusky. Struska má ve vysoké peci funkci ochranné vrstvy, která zabraňuje zpětné oxidaci surového železa a koncentruje v sobě nečistoty. Díky své nižší hustotě se udržuje struska nad hladinou surového železa. V nístěji se poté surové železo a struska čas od času odpichuje. Roztavená struska je ihned po odpichu ochlazována, podle způsobu chlazení lze měnit její vlastnosti [6; 11; 12].



Obr. 1: Schématické znázornění vysoké pece, převzato z [12] a upraveno

2.3.2 Chemické a mineralogické složení vysokopecní strusky

Chemické složení vysokopecní strusky se obvykle vyjadřuje v oxidech a je závislé na složení železné rudy, koksu a na použitých struskotvorných přísad, proto se chemické složení vysokopecních strusek liší. Chemické analýzy vysokopecních strusek ukazují, že jsou zastoupeny čtyřmi hlavními oxidy (CaO , MgO , SiO_2 a Al_2O_3), které většinou tvoří 95 % hmotnosti celku, zbytek tvoří síra, železo, mangan, alkálie a stopové množství několik jiných minoritních prvků (tab. 2) [10; 11].

Tab. 2: Chemické složení vysokopecních strusek [10]

Složka	Zastoupení (%)
CaO	32–45
MgO	5–15
SiO_2	32–42
Al_2O_3	7–16
S	1–2
Fe_2O_3	0,1–1,5
MnO	0,2–1,0

Chemické složení vysokopecní strusky je významným faktorem pro potenciální využití granulovaného materiálu v cementářském průmyslu. Chemické složení je důležité např. při výběru vyhovujícího surového materiálu pro výrobu izolací ze skleněné nebo minerální vlny a pro zemědělské aplikace. Chemické složení přímo ovlivňuje viskozitu strusky a míru krystalizace během chlazení, a tím ovlivňuje porozitu, typ a velikost krystalů v zatuhlé strusce. Zpracovatel strusky nemůže ovlivnit chemické složení, které je závislé na dostupných surovinách a požadavcích na účinnou výrobu železa, vlastnosti strusky může pouze v omezené míře upravit změnou podmínek chlazení [10].

Struska, která je po výstupu z vysoké pece rychle chlazená, má tvořit sklovitý nekystalický materiál. Pomalejší chlazení vede k větší krystalitě materiálu a tvorbě minerálů. Minerály, které se mohou vyskytovat ve vysokopecní strusce, jsou uvedeny v tab. 3. Nejčastěji se tvoří akermanit a gehlenit, který spolu tvoří tuhý roztok melilit. Další minerály jsou přítomny v závislosti na zastoupení hlavních oxidů ve strusce. Většina strusek neobsahuje více než 4 typy minerálů. Například minerál dikalciumsilikát se může vytvářet ve struskách s vyšším obsahem CaO, který zapříčiní postupný nárůst objemu systému a následný rozpad strusky na prášek [10].

Tab. 3: Minerály ve vysokopecní strusce chlazené vzduchem [6; 10]

Minerál	Chemický vzorec	Zkratka
Akermanit	$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	C_2MS_2
Gehlenit	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	C_2AS
Wollastonit	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	CS
Dikalciumsilikát	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S
Rankinit	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	C_3S_2
Diopsid	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	CMS_2
Spinel	$\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	MA
Magnesiumsilikát	$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	M_2S
Monticellit	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	CMS
Merwinit	$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	C_3MS_2
Anorthit	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	CAS_2
Sulfidy	CaS, MnS, FeS	–
Jiné	FeO, Fe ₂ O ₃	–

2.3.3 Fyzikální vlastnosti vysokopecní strusky

Struska je z vysoké pece odpichována jako tavenina, která v sobě obsahuje rozpuštěné plyny. Podmínkami, při kterých chladíme, kontrolujeme jak růst krystalů minerálů, tak množství a velikost bublin, které mohou uniknout, než dojde k zatuhnutí strusky. Chlazením tedy rozhodujeme o krystalinitě struktury, hustotě a porozitě strusky. Podle toho, jakou technologii chlazení zvolíme, lze rozlišit tři základní typy vysokopecní strusky [10]:

- vzduchem chlazená vysokopecní struska,
- granulovaná vysokopecní struska,
- expandovaná vysokopecní struska.

Vzduchem chlazená vysokopecní struska se nechává ztuhnout za převládajících atmosférických podmínek. Prostorem pro chlazení strusky bývá jáma, která je poblíž vysoké pece, nebo je struska po kvantech přepravována do předem určených míst, která jsou relativně vzdálená od vysoké pece. Po zatuhnutí strusky lze proces chlazení zefektivnit tím, že se na strusku postříkují voda. Dochází k praskání strusky, a to usnadňuje manipulaci s materiálem (zejména jeho rozměňování). Po ochlazení je struska vykopána a rozdrčena na požadovanou velikost. Struska je drčena do hranatých, relativně krychlových částic, kde povrch částic obsahuje četné malé jamky. Zbytky železa ve strusce jsou odstraněny magnetickými separátory. Nejvíce se používá do podkladových vrstev silnic, jako kamenivo do betonů a asfaltů a jako štěrk u železničních kolejí [10].

Granulovaná vysokopecní struska je produkována rychlým ochlazením roztavené strusky, za účelem tvorby skelného granulovaného produktu. Struska se nejčastěji chladí vodou, ale využívá se i chlazení vzduchem nebo chlazení vodou a vzduchem současně. Vzhledem k relativně vysoké rychlosti ochlazování, dochází k tvorbě produktu s vysokým podílem skelné fáze vůči fázi krystalické. Podíl mezi skelnou a krystalickou fází je tedy logicky dán rychlostí chlazení. Skelný podíl strusky obsahuje stejné hlavní oxidy, které obsahuje PC, liší se však hmotnostním zastoupením CaO a SiO₂. Dá se alkalicky aktivovat a podobně jako PC má excelentní hydraulické schopnosti [10].

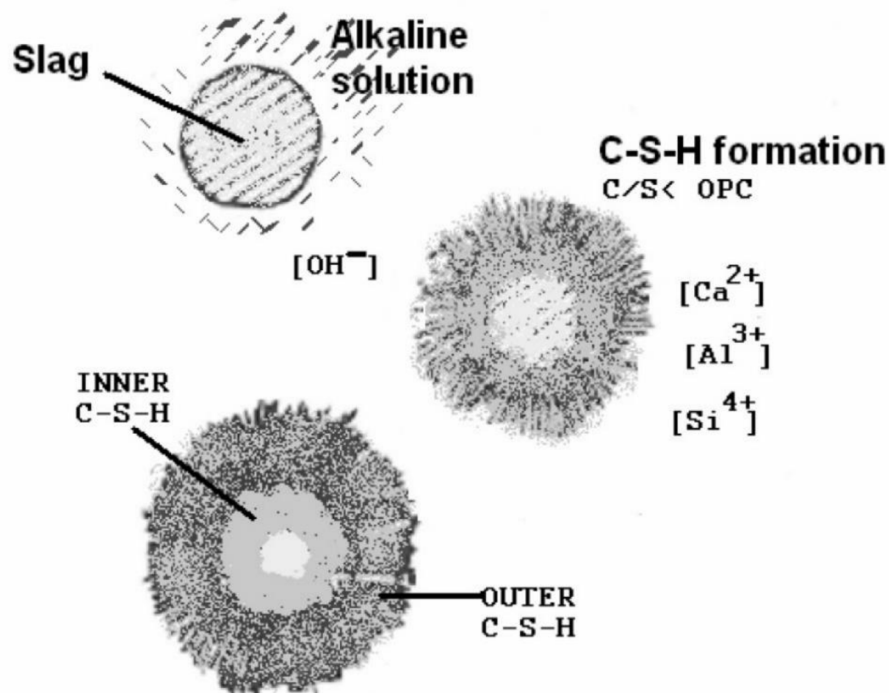
Expandovaná vysokopecní struska je výsledkem zpracování roztavené strusky s kontrolovaným množstvím vody. Výsledný produkt je mnohem lehčí než vzduchem chlazená vysokopecní struska. Podle toho, jak velkým množstvím vody a jak rychle strusku chladíme ovlivňujeme vlastnosti produktu. Rychlejším chlazením se přibližujeme k vlastnostem granulované vysokopecní strusky a produkt obsahuje vyšší podíl skelné fáze. Pomalejším chlazením se přibližujeme k vlastnostem vzduchem chlazené vysokopecní strusky, který obsahuje značné množství fáze krystalické [10].

2.4 Hydratace alkalicky aktivované strusky

Hydratace je soubor chemických reakcí mezi aluminosilikátovým prekurzorem, alkalickým aktivátorem a vodou. Alkalické aktivátory mohou být do systému přidány třemi způsoby. Buď je alkalický aktivátor rozpuštěn ve vodě, nebo je součástí prekurzoru, nebo je smíchán s prekurzorem před smícháním s vodou. Poté, co je vysokopecní struska smíchána s vodou (nebo s roztokem obsahující aktivátor), jsou částice strusky rozptýleny ve vodě za účelem vzniku pasty. Podobně jako u PC, ani zde není zcela jasný mechanismus hydratace. Hydratace alkalicky aktivované strusky (AAS) je navíc ještě komplexnější než u PC, jelikož vlastnosti strusky mohou být velmi proměnlivé. Klíčovou roli při hydrataci strusky hraje typ i koncentrace použitého aktivátoru [6].

Hydratace trikalciumpilíkatu a dikalciumsilikátu u PC vede k vytvoření portlanditu a amorfni kalcium-silikát-hydrátové (CSH) fáze, která je zodpovědná za celkové vlastnosti materiálu. Reakční mechanismus v alkalicky aktivovaných systémech je jiný než v systému PC. Pro materiály, které jsou bohaté na SiO_2 a CaO (jako je např. vysokopecní struska), vzniklé alkalickou aktivací navrhli roku 1994 Glukovsky a Krivenko model, ve kterém kation z alkalického aktivátoru funguje v prvních krocích hydratace jako katalyzátor, který umožňuje začlenění Ca^{2+} iontů do struktury. [13; 14].

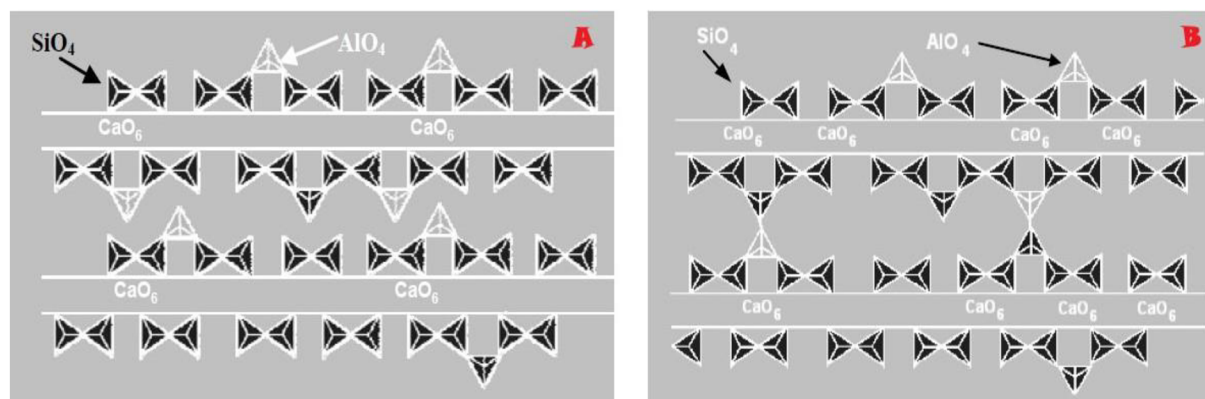
Poněvadž výzkum alkalické aktivace materiálů bohaté na SiO_2 a Al_2O_3 je novější, je o těchto systémech známo méně než o PC a vysokopecní strusce. Gluhkovsky navrhl obecný třístupňový mechanismus hydratace těchto materiálů: destrukce-koagulace, koagulace-kondenzace a kondenzace-krystalizace. Ana Fenández-Jiménez později navrhla hydrataci AAS, která je zobrazena na obr. 2 [13].



Obr. 2: Teoretický model reakčního mechanismu AAS [15]

2.4.1 Hydratační produkty

Hlavním hydratačním produktem AAS je CSH fáze (podobně, jako tomu je u PC). Prekurzory s relativně vysokým obsahem CaO (např. vysokopecní struska) mají tendenci vytvářet kalcium-aluminát-silikát-hydrátovou (CASH) fázi. Tato fáze vzniká částečnou substitucí iontů Si^{4+} za ionty Al^{3+} . Dle Fenández-Jiménez v CASH fázi, která obsahuje hlinitanové tetraedry dochází k prodlužování lineárních řetězců, a dokonce k občasnému vytvoření meziřetězcových vazeb (obr. 3) [13].



Obr. 3 Strukturální model CASH fáze: A) lineární řetězec, B) lineární řetězec s nahodilou meziřetězcovou vazbou vytvářející planární strukturu [13]

Kromě CASH fáze vznikají i další hydratační produkty, které jsou závislé na složení prekurzoru a použitého aktivátoru. Hydrotalcit $[\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ se vytváří při alkalické aktivaci NaOH, ale i vodním sklem. Při alkalické aktivaci NaOH vzniká C_4AH_{13} a strätlingit (C_2ASH_8) a při dostatečné koncentraci síranů vzniká ettringit. Při alkalické aktivaci Na_2CO_3 vzniká $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. U systémů, který obsahují nízký obsah MgO, dochází k tvorbě zeolitických sloučenin, jako je například analcim, natrolit a gismodin. Dále dochází ke vzniku hydrogranátu a slídových minerálů, jako je nefelín a paragonit [2; 6].

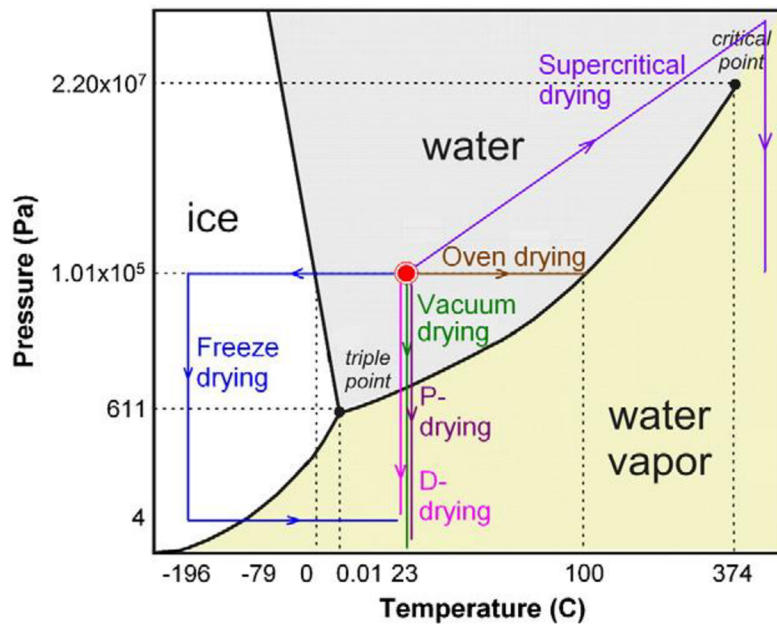
2.5 Zastavení hydratace

Zastavení hydratace pojiv je při jejich výzkumu praktickou nutností. V raných stádiích hydratace je zastavení hydratace nezbytné pro potlačení dalšího procesu hydratace. V časech hydratace 1 měsíce a déle, kdy je proces hydratace velmi pomalý, je zastavování hydratace důležité pro přípravu vzorků na analýzu. Zastavení hydratace nejen že umožní skladování vzorků se stejným stářím hydratace, u kterých lze posléze analyzovat řadu materiálových vlastností, ale i snižuje náchylnost vzorku ke karbonataci. Karbonatace je reakce portlanditu se vzdušným CO_2 za vzniku CaCO_3 . Ke karbonataci zpravidla dochází při přípravě vzorku před požadovanou analýzou. Pro analytické metody jako je např. termogravimetrická analýza (TGA), elektronová mikroskopie, rtuťová intruzní porozimetrie je nezbytné, aby byl připravený vzorek suchý. Pokud vzorek není dostatečně suchý, mohou být získané výsledky značně zkresleny. Pro rentgenovou difrakční analýzu (XRD) a nukleární magnetickou rezonanci není zastavení hydratace striktně nezbytné [16; 17; 18].

K zastavení hydratace pojiv je třeba odstranit volně vázanou vodu, která je přítomna pro hydratační reakce, v kapilárních pórech. Naopak je nežádoucí odstranit pevně vázanou vodu z porézního materiálu, protože pevně vázaná voda je součástí hydratačních produktů, které utváří mikrostrukturu materiálu a odstraněním této vody by došlo ke změně struktury vzorku. Bohužel je prakticky nemožné odstranit všechnu volně vázanou vodu, a tedy metody, které se používají, odstraní volně vázanou vodu jen do určité míry. V podstatě rozeznáváme dvě metody zastavení hydratace: přímé sušení vzorku, kde je volně vázaná voda odstraněna tak, že je přeměněna v páru, anebo výměna rozpouštědla, kde je volně vázaná voda nahrazena ve vodě mísitelným organickým rozpouštědlem, které se poté nechá vypařit. Nejpoužívanějšími metody sušení jsou: sušení při vyšší teplotě v sušárně, vakuové sušení a sušení vymrazováním (lyofilizace). Nejpoužívanějšími organickými rozpouštědly jsou: isopropanol, ethanol, methanol, aceton a diethylether [17].

2.5.1 Přímé sušení

U všech metod přímého sušení je volně vázaná voda přeměněna v páru. Fázový diagram vody (obr. 4) může být použit pro rozlišení různých sušících metod. Pokud je pasta daného vzorku před sušením při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku, tak je voda uvnitř pasty v kapalně fází. Povrchové napětí mezi kapalinou a plynou fází vytváří kapilární tlak, který může způsobit praskání a kolaps křehké mikrostruktury pasty [19].



Obr. 4: Fázový diagram vody (červená tečka indikuje počáteční stav pasty v běžných laboratorních podmínkách a barevné šipky naznačují cestu sušícího procesu) [19]

2.5.1.1 Sušení v sušárně

Sušení v sušárně je pravděpodobně nejrozšířenějším typem sušení. Teplota sušení se často pohybuje od 60 °C do 105 °C a tlak je atmosférický (101 kPa). U konvenčního sušení je tok suchého vzduchu cirkulován skrze sušárnu. Poté co vzorek dosáhne konstantní hmotnosti je sušení považováno za dokončené. Aby se předešlo karbonataci, je nezbytné odstranit CO_2 z atmosféry, nicméně to se málo kdy dělá. I přesto, že sušení v sušárně efektivně odstraní odpařenou vodu, má tato sušící technika několik nedostatků. Sušení při 105 °C po dobu 24 hodin odstraní volně vázanou vodu, ale také poškozuje mikrostrukturu tím, že odstraní i pevně vázanou vodu. Dle práce [20], kterou provedl C. Gallé, při teplotě 105 °C ztrácí ettringit a CSH fáze výraznou část pevně vázané vody, což je z analytického hlediska nežádoucí [19]. Collier ve své práci [21] zjistil, že vzorky, které byly sušeny v sušárně, měly u termogravimetrické analýzy v intervalu teplot od 580 °C do 710 °C značně větší pokles hmotnosti. Tomuto poklesu hmotnosti přiřadil uvolnění CO_2 z kalcitu. Se snahou určit maximální teplotou sušení přišel Detwiler, kde navrhl maximální hodnotu teploty sušení 35 °C. Nicméně při takto nízkých teplotách je zrychlen proces hydratace, a proto by míra hydratace, a tedy i mikrostruktura byla změněna [19].

2.5.1.2 Mikrovlnné sušení

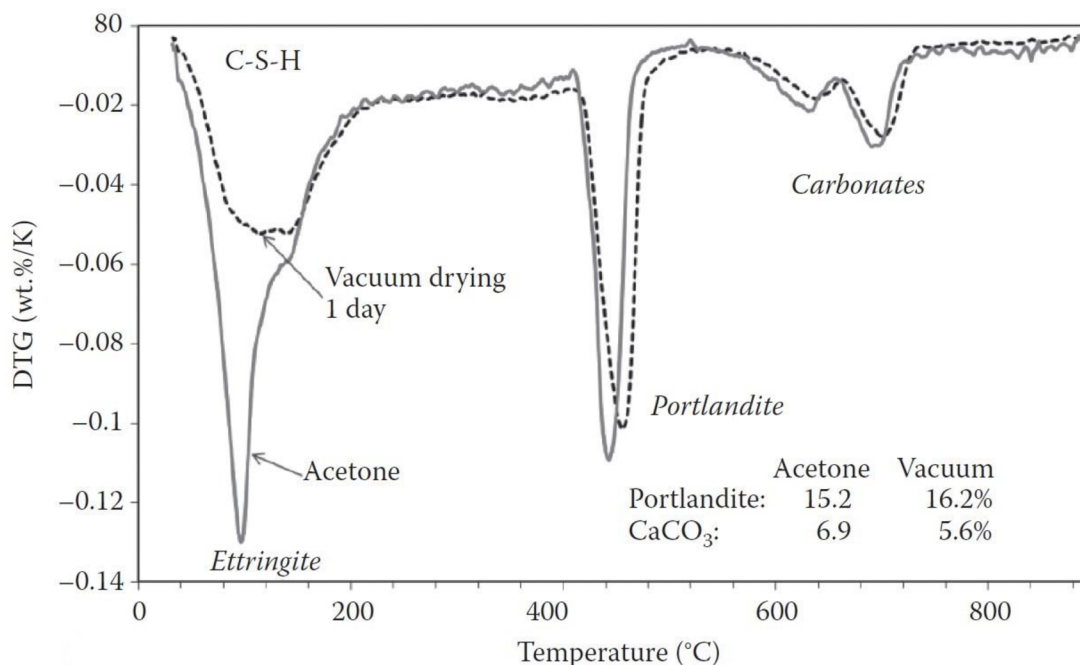
Mikrovlnné sušení je používáno především pro určení celkové vody ve vzorku a ke zrychlení vytvrzování vzorku, ale zatím do roku 2011 nebylo mikrovlnné sušení použito pro přípravu vzorku. K mikrovlnnému zahřívání dochází poté, co molekuly vody absorbují elektromagnetické záření, což vede k výraznému zahřívání a transportu vlhkosti. Zahřívání vzorku může urychlit hydrataci a voda, která je z pórů odpařována, může způsobit poškození vzorku [19].

2.5.1.3 Sušení suchým ledem

Sušení suchým ledem bylo poprvé zmíněno v 1. polovině 20. století a je mnohdy považováno za nejlepší standartní sušící techniku. Předpokládá se, že je odstraněna všechna volně vázaná voda v pórech cementové pasty a zároveň je zachována mikrostruktura vzorku. Bylo spočítáno, že při tlaku vodní páry 0,07 Pa, připadá na 1 mol CSH gelu pouze 2 molekuly vody. Nicméně, protože sušení probíhá při tlaku nižším, než jsou 4 Pa, je tento proces velmi zdlouhavý. Čas, který je potřebný pro ustálení konstantní hmotnosti, je závislý na kvalitě vakua a velikosti a hmotnosti vzorku. Například pro vzorek milimetrové velikosti je čas potřebný k vysušení až 14 dní. Proto je zcela vyloučené, aby tato metoda byla používána pro vzorky v ranném stádiu hydratace [19; 22].

2.5.1.4 Vakuové sušení

Vakuové sušení obvykle prováděno v komoře s tlakem pod 0,1 Pa. Protože tento typ sušení probíhá při stejných podmínkách jako při sušení suchým ledem, je výsledek sušení velmi podobný. Při sušení dochází k odstranění pouze volně vázané vody a zároveň dochází k poškození pórové struktury. Při sušení dochází k rozložení ettringitu, jak demonstruje výstup z derivační termogravimetrické analýzy (DTG) na obr. 5. Tato sušící technika je velmi pomalá, a nehodí se tedy pro vzorky v ranném stádiu hydratace. Navíc dle zdroje [23] je při této technice sušení odstraněno o 15 % méně vody než při běžném sušení v sušárně při teplotě 105 °C [19].



Obr. 5: Vliv vakuového sušení na ettringit [16]

2.5.1.5 Sušení vymrazováním

Vymrazování způsobuje nižší poškození vzorku než při sušení v sušárně. Vzorek je přímo ponořen do kapalného dusíku, který má teplotu -196 °C, nebo je uložen do nádoby, která je

ponořena do kapalného dusíku. Po zmražení je vzorek evakuován v sušičce při teplotě -78 °C a tlaku 4 Pa. Při těchto podmínkách molekuly vody sublimují z pevné fáze do fáze plynné. Voda se tedy neocitne ve fázi kapalné a nebezpečí vzniku kapilárních napětí je eliminováno. Po 24 hodinách je volně vázaná voda efektivně odstraněna ze vzorku [19]. Nicméně dle zdroje [24] tato sušící technika porušuje pórovou mikrostrukturu vzorku.

2.5.2 Výměna rozpouštědla

Hydratace může být zastavena zředěním a odstraněním volně vázané vody přidáním jiného rozpouštědla. Výměna rozpouštědla je šetrnější a mění mikrostrukturu výrazně méně než výše zmíněné sušící techniky. Nejen že dochází k odstranění volně vázané vody, ale dochází také k odstranění přítomných rozpuštěných iontů, které by se jinak hromadily na povrchu pevného vzorku. Zdrobnělý vzorek je ponořen do relativně velkého množství rozpouštědla po určité časovou dobu. Rozpouštědlo bývá periodicky vyměňováno, za účelem vyšší účinnosti výměny volně vázané vody. Nakonec je rozpouštědlo odstraněno vypařením při laboratorní nebo jemně zvýšené teplotě při atmosférickém tlaku nebo ve vakuu [16; 19].

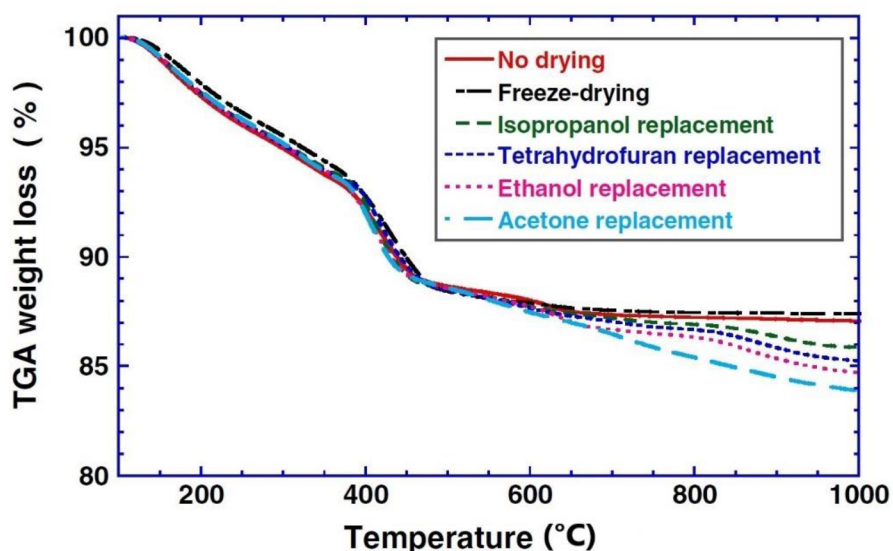
Ideální rozpouštědlo by mělo mít mělo být mísitelné ve vodě a molekuly rozpouštědla by měly být dostatečně malé, aby se dostaly i do těch nejmenších pórů vzorku, kde nahradí volně vázanou vodu, avšak nesmí být až tak malé, aby nenahradily vodu v hydratačních produktech. Nižší bod varu usnadňuje odstranění rozpouštědla a snižuje riziko poškození struktury vzorku. Rychlá difuze rozpouštědla ve vodě zrychlí zastavení hydratace vzorku. Fyzikální vlastnosti některých používaných rozpouštědel včetně vody jsou uvedeny v tab. 4 [16; 19].

Tab. 4: Vybrané fyzikální vlastnosti rozpouštědel včetně vody [19]

Látka	Hustota při $T = 25\text{ °C}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Bod varu při atmosférickém tlaku (°C)	Mísitelné s vodou při $T = 25\text{ °C}$ ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Difúzní koeficient ve vodě ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Tlak par při $T = 25\text{ °C}$ (kPa)
Voda	0,9982	100	-	-	3,17
Aceton	0,7899	56,6	ano	$1,28\cdot 10^{-5}$	30,8
Isopropanol	0,7855	82	ano	$2,02\cdot 10^{-5}$	6,02
Ethanol	0,7893	78,4	ano	$1,24\cdot 10^{-5}$	7,87
Methanol	0,7914	64,5	ano	$1,28\cdot 10^{-5}$	16,9
Diethylether	0,7134	34,6	69 (20 °C)	-	53,3 (18 °C)

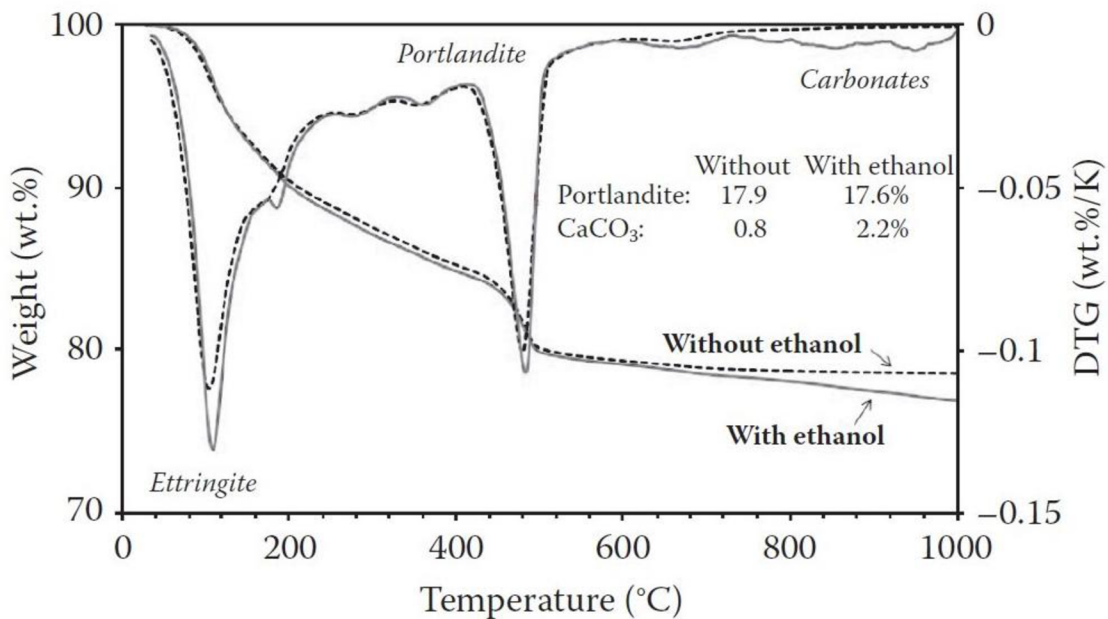
2.5.2.1 Nežádoucí interakce organických rozpouštědel u PC

Výše zmíněná problematika není u AAS prozkoumána na takové úrovni jako u PC, proto je tato část zaměřena na PC. Běžně používaná organická rozpouštědla jako je methanol, ethanol, aceton a isopropanol mohou nežádoucím způsobem interagovat s pevným vzorkem. Speciálně methanol nahrazuje pórový roztok, ale interaguje příliš silně s hydratačními produkty tím, že nahrazuje pevně vázané molekuly vody. Ettringit může být methanolem kompletně rozložen, zatímco vliv na monosulfát není tak výrazný. Ethanol a isopropanol (na rozdíl od methanolu) s hydratačními produkty reagují slaběji, nicméně všechny tři rozpouštědla jsou díky své polaritě schopna se vázat na hydratační produkty a nelze je zcela odstranit ani při vakuovém sušení. Na obr. 6 je zjevné, že u všech vzorků, kde hydratace byla zastavována organickými rozpouštědly, docházelo od teploty 600 °C k výraznějšímu ubytku hmotnosti [16; 19].



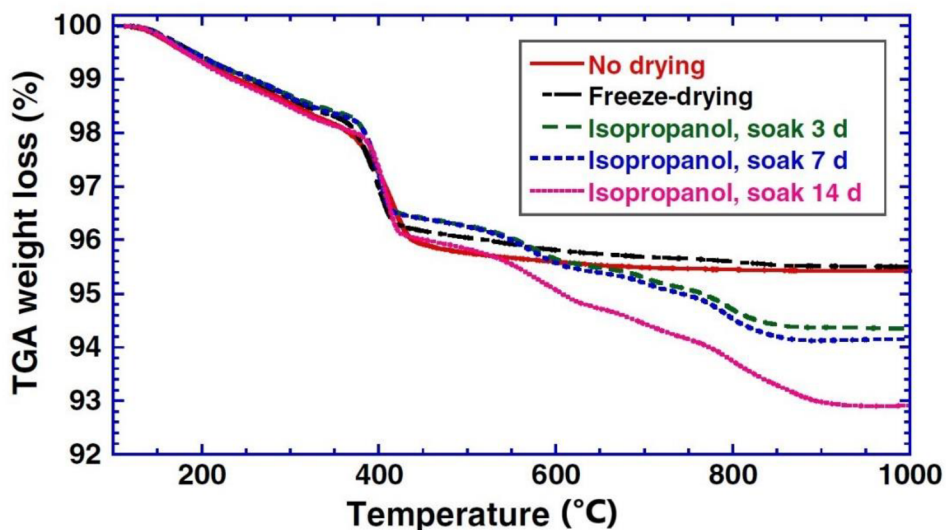
Obr. 6: TGA křivky cementového vzorku, kde byla hydratace zastavena různými sušicími technikami („No drying“ znamená, že vzorek byl testován bez jakéhokoli předsušení) [19]

Bylo pozorováno, že čím déle je vzorek ponořen v organickém rozpouštědle, tím více se zvyšuje obsah uhličitanu vápenatého, a to hlavně u rozpouštědel jako je methanol nebo aceton. V případě použití isopropanolu nebo ethanolu je efekt slabší. Na obr. 7 je demonstrován efekt ethanolu na TGA a DTG pro vzorek PC [16; 19].



Obr. 7: Vliv zastavení hydratace ethanolem na TGA a DTG (vzorek hydratoval 91 dní, v ethanolu byl 10 minut a byl sušen do konstatní hmotnosti při teplotě 40 °C v dusikové atmosféře) [16]

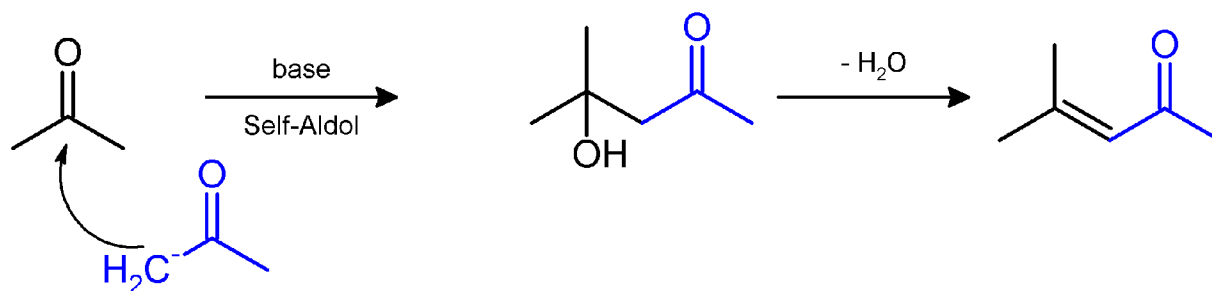
Obr. 8 ukazuje, že delší doba máčení vzorku v organickém rozpouštědle vede k většímu úbytku hmotnosti už od teploty 400 °C. Nahrazení isopropanolem přineslo o 26 %, 31 % a 57 % větší úbytek hmotnosti při teplotě 1000 °C při dobách máčení 3, 7 a 14 dní. Je tedy zřejmé, že vzorek by měl být z rozpouštědla vyjmut co nejdříve [19].



Obr. 8: TGA křivky cementového vzorku, při různých dobách máčení v isopropanolu [19]

Namísto používání polárních organických rozpouštědel, které se lehce sorbují na hydratační produkty, se může na zastavení hydratace použít méně polární rozpouštědlo, jakým je například diethylether, který minimalizuje adsorpci organických látek. Diethylether se v podstatě používá v tří stupňovém postupu. Nejdříve je vzorek ponořen např. do isopropanolu, který nahradí volně vázanou vodu v pórech. Po filtraci je vzorek propláchnut diethyletherem, který nahradí isopropanol, a následně je vzorek krátkou dobu sušen při teplotě 40 °C, za účelem vypaření zbytkového diethyletheru [16].

Aceton je v alkalickém prostředí schopný podlehnout tzv. aldolové kondenzaci obr. 9. Dochází k dimerizaci acetonu a odštěpení nízkomolekulární látky (vody) za vzniku mesityloxiidu. Kondenzační produkt má vyšší teplotu varu než aceton, a je proto obtížnější tuto látku následným sušením odstranit. Zastavení hydratace acetonem není vhodné při následné analýze vzorku pomocí TGA. Přítomnost organických látek u XRD není tak problematická jako u TGA, kde dochází při zvyšující se teplotě k oxidaci organických látek. Vzniklé uhličitany reagují s portlanditem nebo oxidem vápenatým. Obsah portlanditu je tedy u TGA podhodnocen, naopak obsah uhličitanu vápenatého je nadhodnocen [16].



Obr. 9: Mechanismus aldolové kondenzace acetonu [25]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část obsahuje přehled použitých surovin, které byly použity na přípravu AAS a PC. V další části je popsána příprava jednotlivých vzorků a jejich následné zpracování. Na závěr jsou popsány použité analytické metody.

3.1 Přehled použitých surovin

Nejpoužívanějším aktivátorem alkalicky aktivované strusky bylo sodné vodní sklo, jehož hodnota křemičitého modulu byla přibližně 1,9 (obsah Na_2O byl 16,9 %, obsah SiO_2 byl 31,0 % a obsah vody byl 52,1 %). Uvedená organická rozpouštědla byla použita pro zastavení hydratace AAS a PC.

3.1.1 Organická rozpouštědla

- aceton p.a..... výrobce: Penta s.r.o.
- diethylether p.a. výrobce: Lach-Ner, s.r.o.
- ethanol 99,8% p.a. výrobce: Lach-Ner, s.r.o.
- isopropanol p.a. výrobci: Lach-Ner, s.r.o.; Penta s.r.o.
- methanol p.a. výrobce: Lach-Ner, s.r.o.

3.1.2 Alkalické aktivátory

- uhličitan sodný bezvodý p.a. výrobce: Lach-Ner, s.r.o.
- sodné vodní sklo..... výrobce: Vodní sklo, a.s.
- hydroxid sodný 50% roztok, extra čistý výrobce: Carl Roth GmbH + Co. KG

3.1.3 Vysokopecní granulovaná struska

Vysokopecní granulovaná struska byla mleta a dodána společností Kotouč Štramberk, spol. s.r.o. Měrný povrch dle Blaina byl přibližně $400 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Dle XRD byly vedle amorfni fáze (cca 70 %) stanoveny tyto krystalické fáze: akermanit, křemen, kalcit a merwinit. Dle rentgenové fluorescenční analýzy (XRF) byly stanoveny hmotnostní podíly přítomných oxidů: 39,80 % SiO_2 ; 37,35 % CaO ; 8,64 % MgO ; 8,15 % Al_2O_3 ; 1,37 % SO_3 a 1,19 % K_2O . Oxidy Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO , SrO a ZrO_2 měly hmotnostní podíly menší než 1 %. Hodnota střední velikosti částic (d_{50}) byla kolem 12 μm . Distribuce velikosti částic je graficky znázorněna na obr 39 v příloze.

3.1.4 Portlandský cement

Výrobce PC byla společnost Českomoravský cement, a. s. – Závod Mokrý. Jednalo se o CEM I 42,5 R. Měrný povrch dle Blaina byl $379 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Hmotnostní podíly oxidů byly dle XRF následující: 62,84 % CaO ; 19,40 % SiO_2 ; 4,62 % Al_2O_3 ; 3,34 % Fe_2O_3 ; 3,06 % SO_3 ; 1,44 % MgO ; 0,77 % K_2O a 0,18 % Na_2O .

3.2 Příprava vzorků

Jak již bylo řečeno, nejpoužívanějším aktivátorem vysokopecní strusky v této práci byl aktivátor na bázi sodného vodního skla. Aktivátor byl připraven tak, aby vyhovoval námi zvoleným parametrům. Křemičitý modul byl zvolen na 1,5. Protože křemičitý modul dodaného sodného vodního skla byl 1,9, bylo nutné jej upravit přidávkem adekvátního množství 50% roztoku hydroxidu sodného. Koncentrace sodných iontů byla zvolena na 5 M. Tato hodnota byla zvolena v závislosti na rozpustnosti uhličitanu sodného při laboratorních podmínkách. Tento parametr byl stejný i pro aktivátory obsahující uhličitan sodný a hydroxid sodný. Dávka alkalického aktivátoru tedy byla vždy vyjádřena zmiňovanou koncentrací, ale zároveň i objemovým zlomkem strusky v suspenzi, který byl roven 0,50. Pro porovnání byly připraveny vzorky cementu, kde byl objemový zlomek cementu v suspenzi také roven 0,50. Vodní součinitel cementové pasty tedy byl 0,32.

Složky potřebné pro přípravu aktivátoru byly navažovány do uzavíratelné plastové nádoby o objemu 1 l. Po odvážení všech složek byla nádoba uzavřena a protřepaná. Protože u aktivátoru obsahující Na_2CO_3 dochází při rozpuštění ve vodě k exotermní reakci, byl tento roztok dodatečně ochlazen na laboratorní teplotu. Navíc vzhledem k hygroskopicitě Na_2CO_3 byla tato látka předsušena v sušárně při teplotě 110 °C po dobu 24 hodin, až po řádném vysušení byla látka navážena.

Míchání bylo provedeno dle normy EN 196-1. Do míchací misky míchačky byl nejdříve nalit aktivátor, a až poté byla přisypána vysokopecní struska. Směs byla míchána pomalu po dobu 60 sekund, poté bylo míchání na 90 sekund pozastaveno, aby se seškrabal materiál ze stěn misky. Po uplynulé době byla směs míchána rychleji dalších 60 sekund. Vzniklá pasta byla dávkována do plastových vialek o výšce 7,5 cm a průměru 3 cm. Pro lepší dlouhodobé uchování vzorků, byly vialky před zavíčováním utěsněny folií Parafilm. Postup přípravy vzorků cementu byl až na vstupní suroviny totožný.

3.3 Zastavení hydratace organickými rozpouštědly

Postup byl inspirován doporučeným postupem pro zastavení hydratace organickými rozpouštědly od skupiny RILEM [26]. V této práci se hydratace AAS a PC zastavovala pouze organickými rozpouštědly, konkrétně acetone, diethyletherem, ethanolem, isopropanolem a methanolem. Připravené vzorky, které hydratovaly požadovaný čas, byly namlety na vibračním mlýnu po dobu 15 sekund. Vzorek o hmotnosti 6 g byl nasypán do plastových uzavíratelných nádob o výšce 11 cm a průměru 6,5 cm. Vzorek byl poté zalit požadovaným organickým rozpouštědlem o objemu 100 ml. Poté, co byl vzorek dostatečnou dobu v organickém rozpouštědle (nejčastěji 24 hodin), byl vzorek filtrován za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce. Vzorek byl poté propláchnut stejným organickým rozpouštědlem o objemu 20 ml. Vzorek byl sušen v sušárně při teplotě 40 °C po dobu 24 hodin. Tato doba (při teplotě 40 °C) zajišťovala dostatečně vysušený vzorek, resp. hmotnost vzorku byla konstantní. Po vysušení byl vzorek uložen do exsikátoru a následně podroben dalším analýzám.

3.4 Termogravimetrická analýza (TGA)

TGA je základní metoda termické analýzy a patří mezi dynamické a kvantitativní analytické metody. Základním principem je měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování. Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě nebo na čase. Při měření TGA je možné zpozorovat procesy, které zahrnují desorpci, absorpci, sublimaci, vypařování, oxidaci, redukci a rozklad. Měření je prováděno v definované atmosféře, nejčastěji inertní dusíkové nebo argonové, s cílem získat informaci o teplotě a druhu rozkladných procesů, popřípadě v oxidační atmosféře vzduchu či kyslíku. TGA ovlivňuje řada faktorů, které je nutné před experimentem znát. Volba těchto parametrů má zásadní vliv na výsledek analýzy. Při přípravě vzorků je nutné, aby byl vzorek homogenní a reprezentoval analyzovaný materiál [27; 28].

Přístroje pro TGA se skládají z elektrické pece, analytických vah, nosičů vzorků, zařízení pro měření a řízení teploty a registračního zařízení (počítače). Analýza probíhá na termovahách, jejichž uspořádání je buď horizontální nebo vertikální. Měřený vzorek je v kelímku umístěném na termočlátku, který snímá aktuální teplotu. Materiálem kelímků je nejčastěji platina, korund a oxidová keramika [28].

3.4.1 Derivační termogravimetrická analýza (DTG)

Odvozenou metodou od TGA je DTG, kde výsledná křivka uvádí rychlost hmotnostní změny na teplotě. Tato metoda je vhodnější než klasická, pokud potřebujeme zjistit změny hmotnosti, které v průběhu děje proběhly těsně za sebou. Křivka DTG neobsahuje prodlevy a zlomy, ale píky, jako tomu je i u DTA [27; 28].

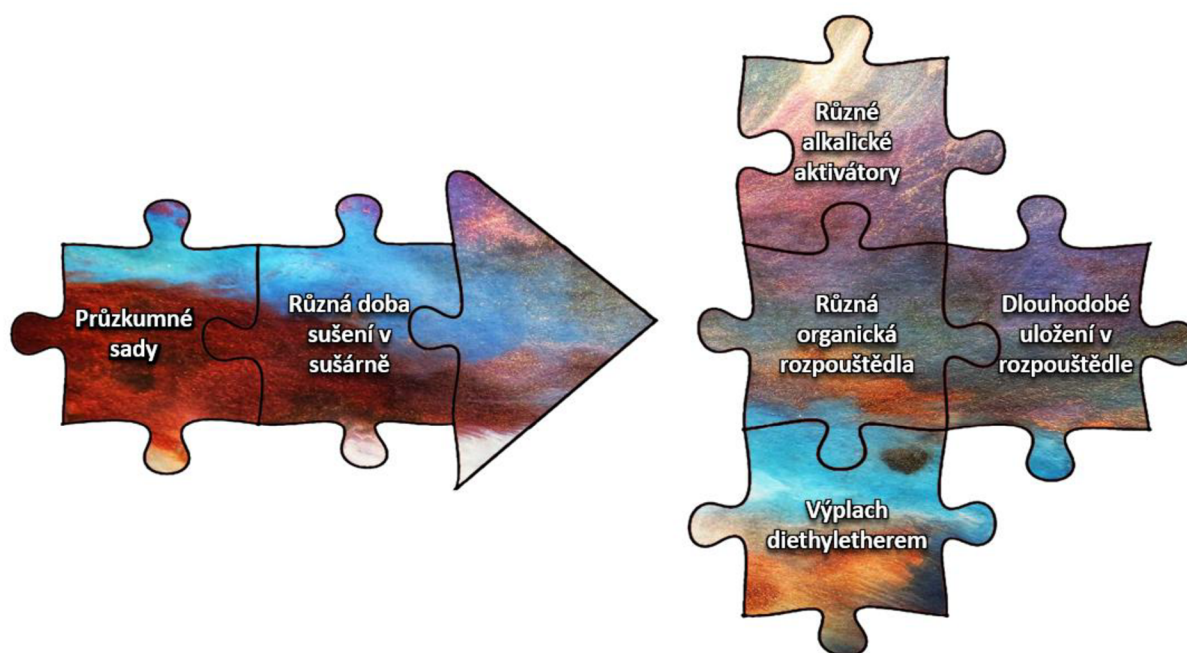
3.5 Diferenční termická analýza (DTA)

DTA je jednou ze základních termických metod. Jejím principem je měření teplot mezi dvěma vzorky. Prvním vzorkem je vzorek, který studujeme, a druhým vzorkem je vzorek referenční, který je v měřeném intervalu inertní (nejčastěji oxid hlinitý nebo karbid křemíku). Oba vzorky musí být zahřívány stejným způsobem (stejný program, stejná pecní atmosféra atd.), a proto jsou v peci umístěny vedle sebe. DTA sleduje pochody, při kterých dochází ke změnám fyzikálních, v některých případech i chemických, vlastností zkoumaného vzorku. Tyto změny se projevují uvolňováním nebo spotřebováváním tepelné energie (tj. exotermické a endotermické pochody). K těmto dějům dochází při plynulém ohřevu nebo ochlazování analyzovaného vzorku a srovnávacího vzorku. Při DTA se porovnávají změny teplot zkoumaného vzorku se srovnávacím vzorkem, který těmto změnám nepodléhá. Teplotní rozdíl se zaznamenává graficky jako teplotní, resp. časová závislost a nazývá se křivkou přímého ohřevu. Křivka přímého ohřevu vykazuje maxima nebo minima podle toho, zda došlo k exotermní nebo endotermní reakci. Neexistuje konvence, která by určovala, jakým směrem se mají vynášet exotermní a endotermní píky, musí to být vždy autorem uvedeno [27; 28].

Všechna měření probíhala na termickém analyzátoru SDT 650 od firmy TA Instruments. Do korundové pánvičky bylo naváženo přibližně 45 mg vzorku, který byl rovnoměrně rozvrstven. Kelímek byl následně přenesen na držák vzorku. Vzorek byl zahříván rychlostí $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ z přibližně 30 °C na teplotu 1000 °C . Jako standard byl použit práškový korund. Měření probíhalo při inertní atmosféře argonu o průtoku $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

4 VÝSLEDKY

K osvojení postupu měření, který byl inspirovanou skupinou RILEM, sloužily tzv. průzkumné sady. Vzorky AAS a PC této sady byly ponořeny v acetonu, který dle zdroje [16] nežádoucím způsobem reaguje s PC, po různou časovou dobu. Výsledky této sady nejsou ideální, ale to je mnohdy úděl pilotních testů. Než byl postup námi prohlášen za ideální bylo třeba vyřešit otázku doby sušení vzorku v sušárně. To, že na výsledky má vliv i doba sušení, bylo zjištěno právě pomocí průzkumných sad. Z těchto dosud obdržených poznatků byly naměřeny vzorky AAS a PC, kde byla hydratace zastavena různými organickými rozpouštědly. Tyto vzorky byly klíčovým uzlem této práce. Hydratace byla vždy zastavena všemi dostupnými rozpouštědly. Nejdříve byly vzorky vypláchnuty diethyletherem, poté se zvýšila doba uložení vzorku v organických rozpouštědlech, a nakonec byly měřeny vzorky AAS s jinými alkalickými aktivátory. Postup práce je schematicky zobrazen na obr. 10.



Obr. 10: Schematické zobrazení postupu práce

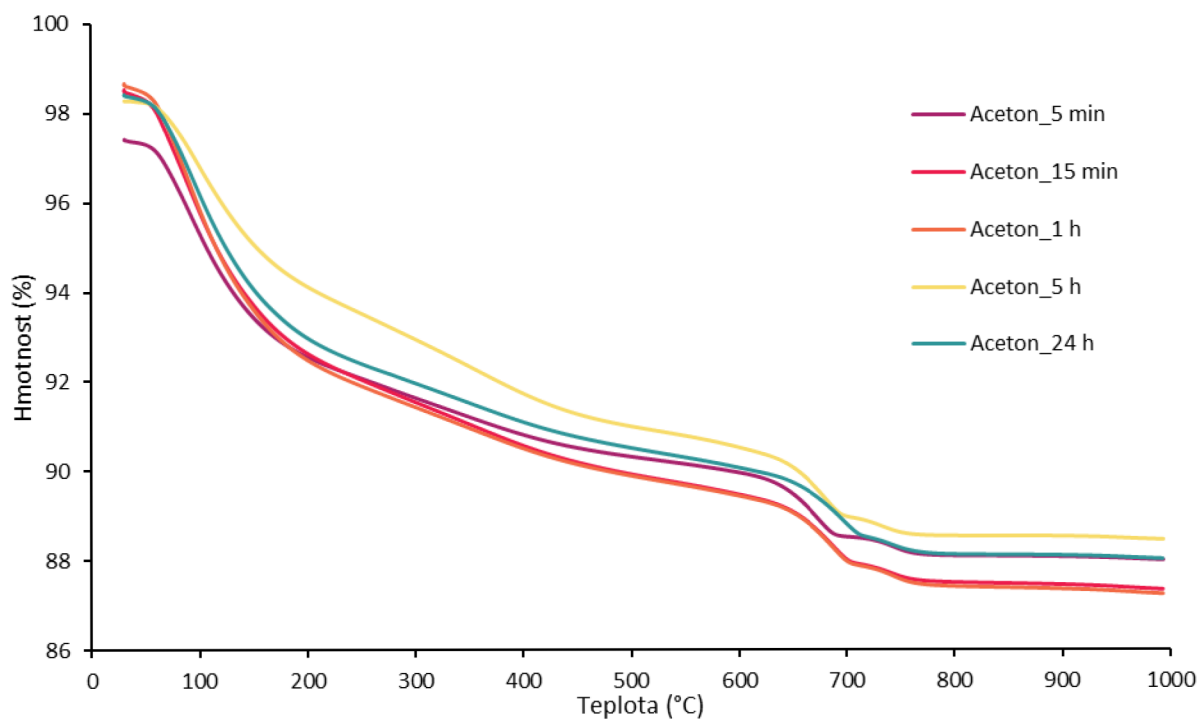
4.1 Průzkumné sady

Výsledky z TGA, DTG a DTA jsou graficky znázorněny na obr. 11–16. Pro měření průzkumných sad byly použity vzorky PC a AAS, která byla aktivována sodným vodním sklem. Vzorky hydratovaly po dobu 5 dnů. Hydratace byla zastavena v acetonu, ve kterém byly vzorky ponořeny po dobu 5 minut, 15 minut, 1 hodinu, 5 hodin a 24 hodin.

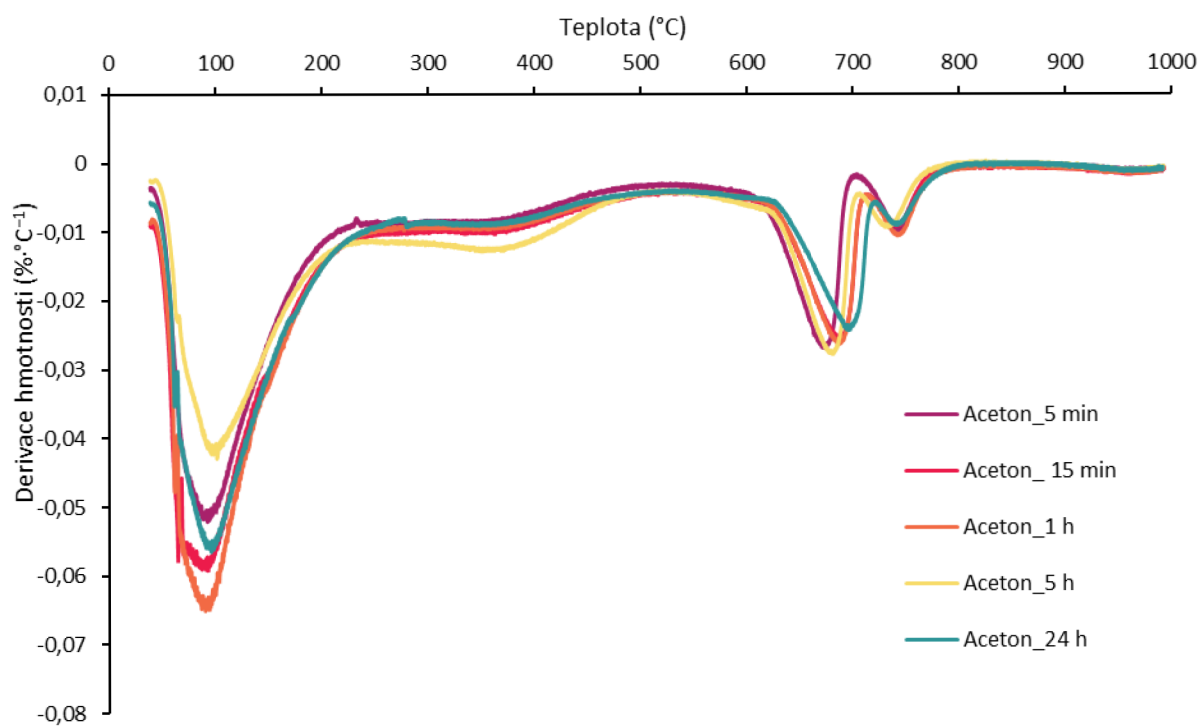
Účelem průzkumných sad bylo inspirovat se dle postupu skupiny RILEM a osvojit si postup měření. Bylo naprosto zřejmé, že při prvním měření narazíme na nesrovnalosti, proto bylo třeba zjistit, zda a případně z jakého důvodu, dochází k chybám v celém procesu zastavení hydratace vybraným organickým rozpouštědlem. Prvním problémem bylo to, že TGA křivky nezačínaly na 100 % hmotnosti. To bylo zapříčiněno tím, že navážky na analýzy měly mezi sebou relativně velké odchylky hmotnosti. Bylo žádoucí, aby vzorky byly dostatečně vysušeny tak, aby jejich hmotnost byla konstantní, ale také aby byly co nejkratší dobu v sušárně. Proto byla většina vzorků sušena 2 hodin. Nicméně bylo zjištěno, že vzorky ponořené v acetonu 5 hodin se, hlavně na DTA, od ostatních vzorků neočekávaně lišily. Příčinou bylo to, že právě tyto vzorky byly v sušárně pro úsporu času přes noc, tedy výrazně déle než ostatní vzorky. Díky této skutečnosti bylo zjištěno, že doba sušení v sušárně má na získané výsledky velký vliv. To, jaký vliv na výsledky má doba uložení vzorku v acetonu, zde bohužel nebylo zjištěno vzhledem k zmíněným chybám, které zkreslily výsledky měření.

Všechny vzorky AAS, které byly v této práci, mají podobné TGA, DTG a DTA grafy, alespoň co se teplotních intervalů týče, proto budou popsány pouze v této kapitole. Pokles hmotnosti v teplotním rozmezí 50–250 °C je způsoben uvolňováním vody, která je součástí hydratačních produktů (zejména z CASH fáze). K dalšímu poklesu hmotnosti v systémech došlo v teplotním rozmezí 250–500 °C. Tato reakce je endotermní a jedná především se o dehydroxylaci hydrotalcitu. V teplotním rozmezí 600–900 °C dochází k rozkladu přítomných uhličitánů [29; 30]. Dle zdroje [31] dochází k rozkladu kalcitu v teplotním rozmezí 700–900 °C. Relativně výrazný úbytek hmotnosti vlivem rozkladu kalcitu nesouvisí jen se zastavováním hydratace, ale také se složením výchozí strusky.

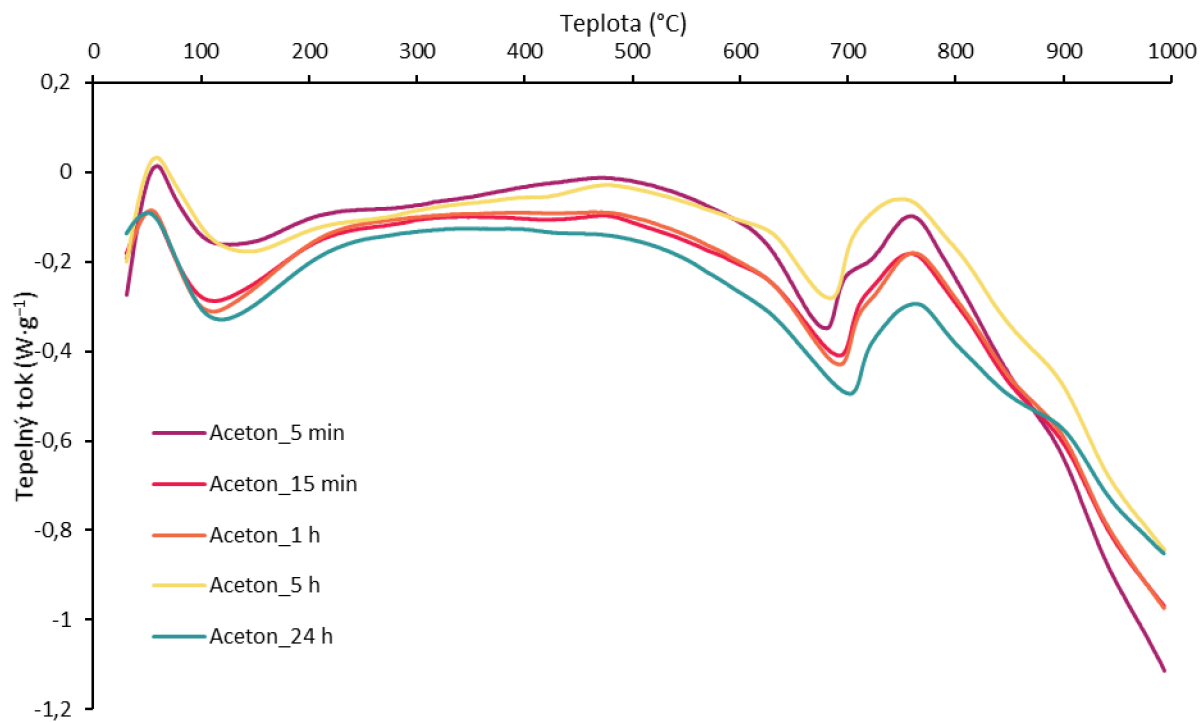
Stejně jako u AAS všechny vzorky PC, které byly v této práci měřeny, mají podobné TGA, DTG a DTA grafy, proto budou popsány pouze v této kapitole. Pokles v teplotní rozmezí mezi 30–250 °C je způsoben mnoha procesy. Dochází k dehydroxylaci CSH fáze, k rozkladu sádrovce a ettringitu. V teplotním rozmezí 400–550 °C dochází k rozkladu portlanditu a nakonec v teplotním rozmezí 600–900 °C dochází k rozkladu uhličitánů (hlavně kalcitu) [19; 32; 33]. Jak bude zřejmé z následující kapitoly, hmotnostní úbytek v teplotním rozmezí 600–650 °C souvisí zejména s dobou sušení, přičemž nevíce je to patrné právě pro vzorek uložený 5 hodin v acetonu, který byl sušen přes noc, tedy podstatně déle než ostatní vzorky, jak bylo zmíněno výše. Hmotnostní úbytek kolem 700 °C je způsoben rozkladem kalcitu přítomného již v cementu, zatímco hmotnostní úbytek kolem 800 °C evidentně souvisí s dobou působení acetonu, neboť se právě s touto rostoucí dobou zvyšuje. Uhličitany, který mají méně vyvinutější krystalickou strukturu, se rozkládají při nižších teplotách, konkrétně na obr. 15 se jedná o teplotní interval 550–650 °C [34; 35]. Tyto uhličitany mohou vznikat dodatečně při sušení nebo při samotné termogravimetrické analýze.



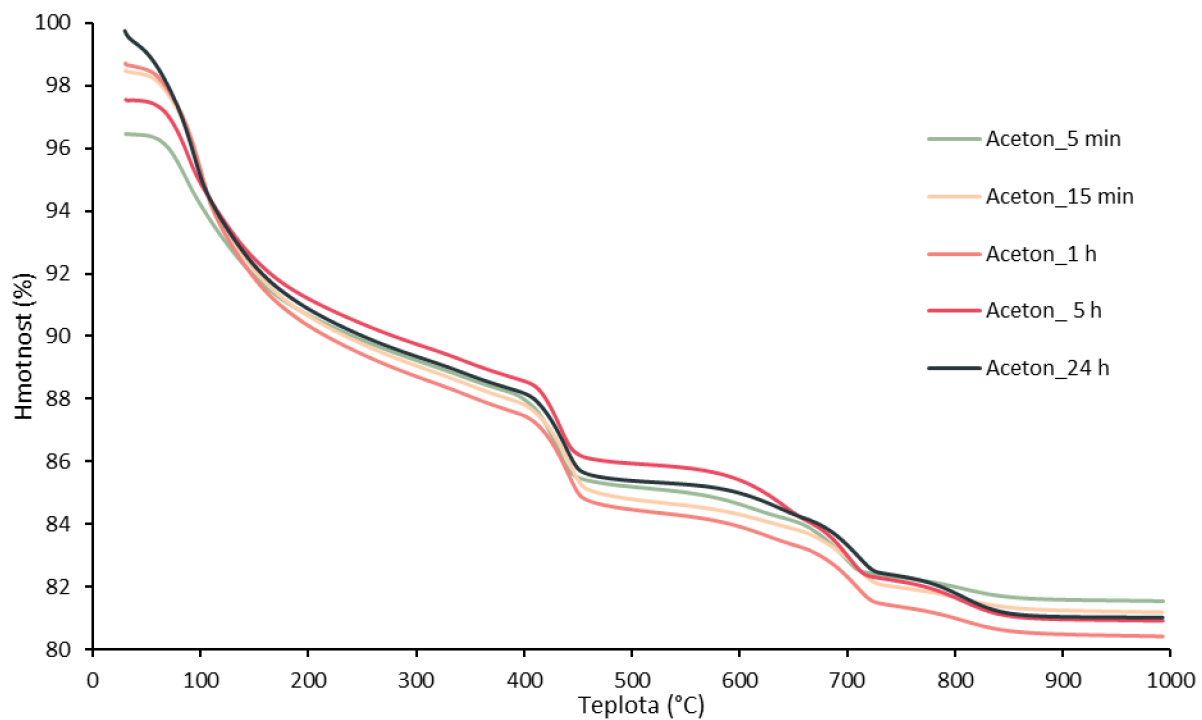
Obr. 11: TGA křivky vzorků AAS (průzkumné sady)



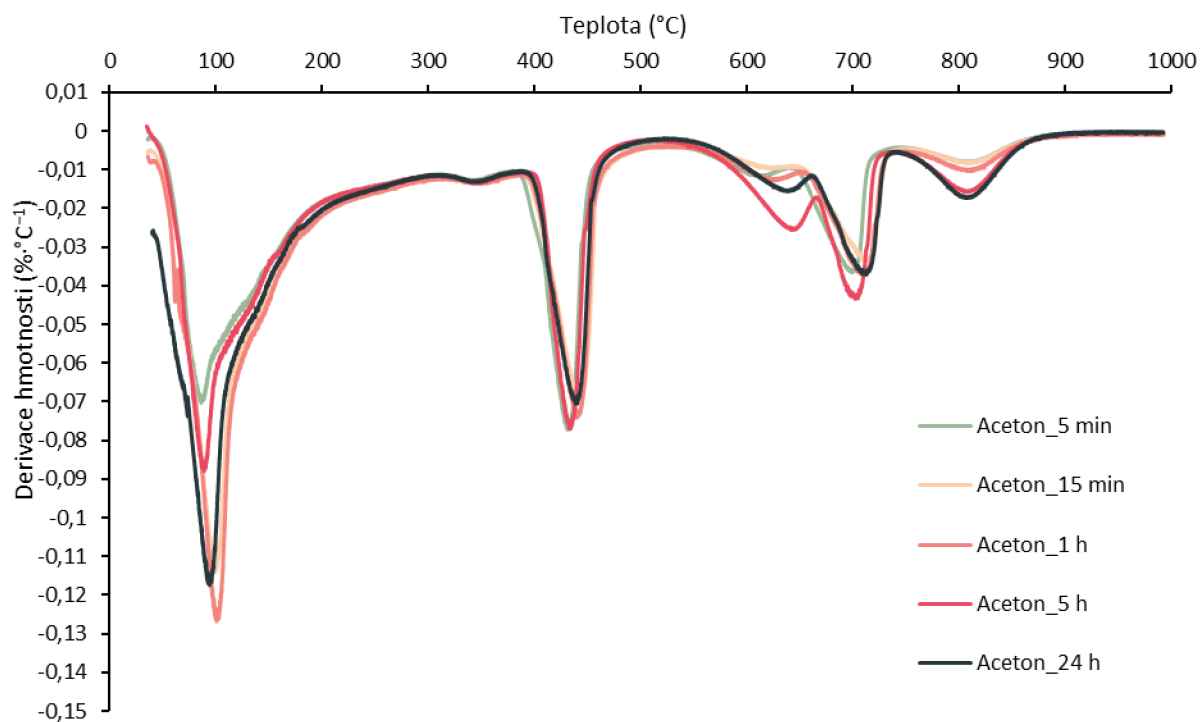
Obr. 12: DTG křivky vzorků AAS (průzkumné sady)



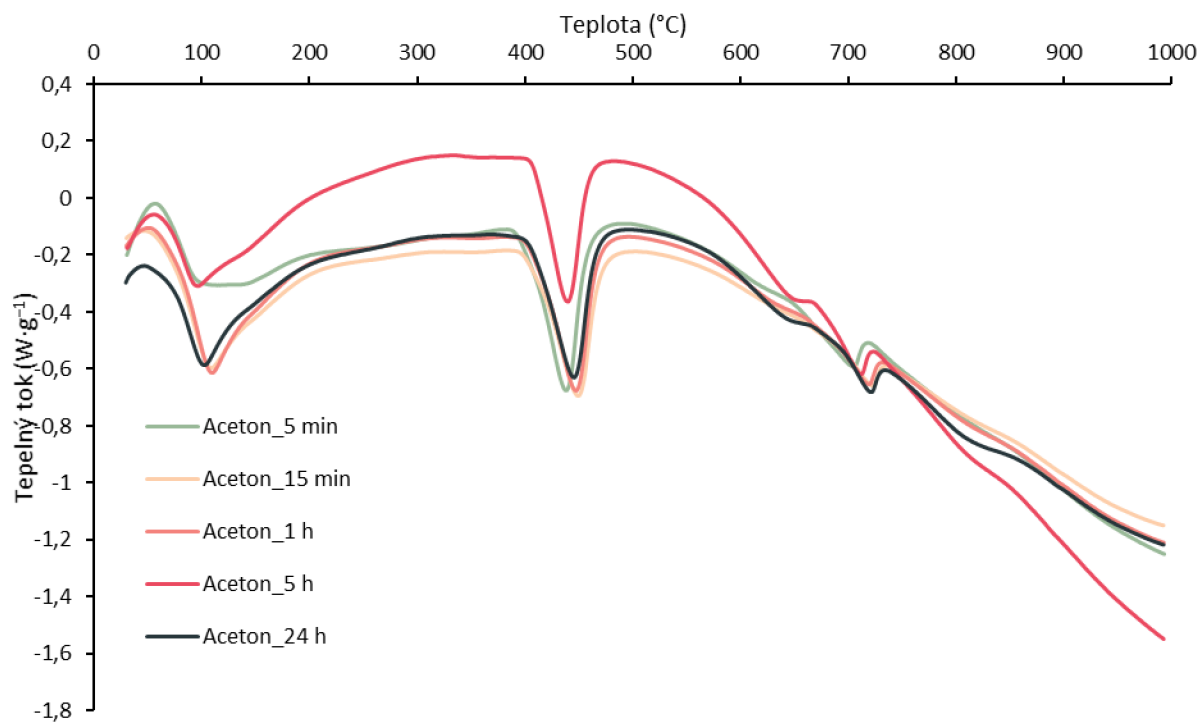
Obr. 13: DTA křivky vzorků AAS (průzkumné sady)



Obr. 14: TGA křivky vzorků PC (průzkumné sady)



Obr. 15: DTG křivky vzorků PC (průzkumné sady)



Obr. 16: DTA křivky vzorků PC (průzkumné sady)

4.2 Různá doba sušení v sušárně

Výsledky z TGA a DTG jsou graficky znázorněny na obr. 17–20. Hmotnostní úbytky ve zvolených teplotních intervalech jsou uvedeny v tab. 5 a 6. Výběr uvedených teplotních intervalů byl inspirován od zdroje [19]. Pro měření vzorků, které byly různou dobu v sušárně, byly použity vzorky PC a AAS, která byla aktivována sodným vodním sklem. Vzorky hydratovaly po dobu 140 dnů. Hydratace byla zastavena v acetonu, ve kterém byly vzorky ponořeny po dobu 24 hodin. Vzorky byly sušeny v sušárně po dobu 1,5 hodin, 3 hodiny, 6 hodin a 24 hodin. K těmto vzorkům byly měřeny i vzorky reference, u kterých nebyla zastavena hydratace acetonem, vzorek byl pouze sušen v sušárně po dobu 24 hodin. Ačkoli se obecně doporučuje kontakt s organickým rozpouštědlem zkrátit na nezbytné minimum, aby se minimalizovalo zkreslení výsledků v problematických oblastech a zejména v oblasti rozkladu uhličitánů [26], v případě této práce bylo 24hodinové ponoření vzorků do acetonu zvoleno právě proto, aby byl efekt rozpouštědla zvýrazněn. Navíc lze očekávat i lepší opakovatelnost takového postupu.

Z výsledků je patrné že u vzorků AAS došlo k nejmenší ztrátě hmotnosti u vzorku, který byl sušen v sušárně po dobu 24 hodin. Hmotnost u tohoto vzorku se snížila o 16,2 %. K největší ztrátě hmotnosti došlo u vzorku, který byl sušen v sušárně po dobu 1,5 hodin. Hmotnost u toho vzorku se snížila o 16,8 %. Nejmenší ztrátu hmotnosti v celém intervalu teplot má referenční vzorek, u něhož nebyla hydratace zastavena použitím acetonu, a to přibližně o 0,5–1,0 % ve srovnání s ostatními vzorky. Z pohledu na jednotlivé intervaly v tab. 5 je zřejmé, že k největšímu rozdílu mezi referenčním a všemi ostatními vzorky, kromě vzorku, který byl sušen 24 hodin, uloženými v acetonu dochází v intervalu 50–250 °C, přičemž úbytek hmotnosti v tomto intervalu u vzorků smíchaných s acetonem klesá s rostoucí dobou v sušárně a současně se lokální minimum na křivkách znázorňujících derivaci hmotnostního úbytku (obr. 18) mírně posouvá k vyšším teplotám. Z toho lze usuzovat, že sušení těchto vzorků probíhá poměrně pomalu. Ztráta hmotnosti reference a vzorku sušeného 24 hodin jsou ve zmiňovaném teplotním intervalu prakticky totožné, což naznačuje, že po této době již došlo takřka k úplnému vysušení obou vzorků bez ohledu na jejich historii před sušením. Zároveň tyto výsledky naznačují, že se vlhkost ve vzorku bez použití acetonu spíše uvolnila mimo vzorek, než že by se ve větší míře zabudovala do hydratačních produktů během sušení.

U vzorků PC došlo k nejmenší ztrátě hmotnosti u vzorku, který byl sušen v sušárně po dobu 6 hodin. Hmotnost u toho vzorku se snížila o 22,1 %. K největší ztrátě hmotnosti došlo u vzorku, který byl sušen v sušárně po dobu 24 hodin. Hmotnost u toho vzorku se snížila o 22,2 %. Podobně jako u AAS, také u PC stojí za povšimnutí klesající hmotnostní úbytek v intervalu 50–250 °C, ovšem rozdíly jsou zde výrazně menší, patrně na hranici opakovatelnosti. Zajímavé je ale také porovnání reference a ostatních vzorků v dalších dvou teplotních intervalech, kdy v prvním z nich (250–600 °C) má reference nejvyšší a ve druhém (600–1000 °C) naopak zdaleka nejnižší hmotnostní úbytek. Současně je ve druhém zmiňovaném intervalu zřejmé, že s rostoucí dobou sušení vzorků z acetonu jejich hmotnostní úbytek stoupá, což potvrzuje vliv doby sušení spojenou s karbonatací vzorků PC [36].

K nejvýraznějšímu rozdílu mezi vzorky s ohledem na dobu sušení dochází v oblasti kolem 650 °C, kde je na derivované křivce hmotnostních úbytků (obr. 20) právě vliv doby sušení nejlépe dobře patrný. Jak už bylo řečeno v kapitole 4.1 lze předpokládat, že zde dochází k rozkladu uhličitanu vzniklého právě v souvislosti s dobou sušení, při němž vznikají menší a méně vyvinuté krystaly ve srovnání s uhličitanem již přítomným v cementu, k jehož rozkladu dochází při teplotách kolem 700 °C [34; 35]. Poněkud zvláštní v kontextu vlivu doby sušení na oblasti rozkladu uhličitanů je, že současně nedošlo k ovlivnění množství portlanditu. K tvorbě uhličitanů tedy nedochází v tomto případě na úkor portlanditu. Z obr. 20 je také patrná výborná opakovatelnost hmotnostního úbytku kolem 800 °C související s působením acetonu.

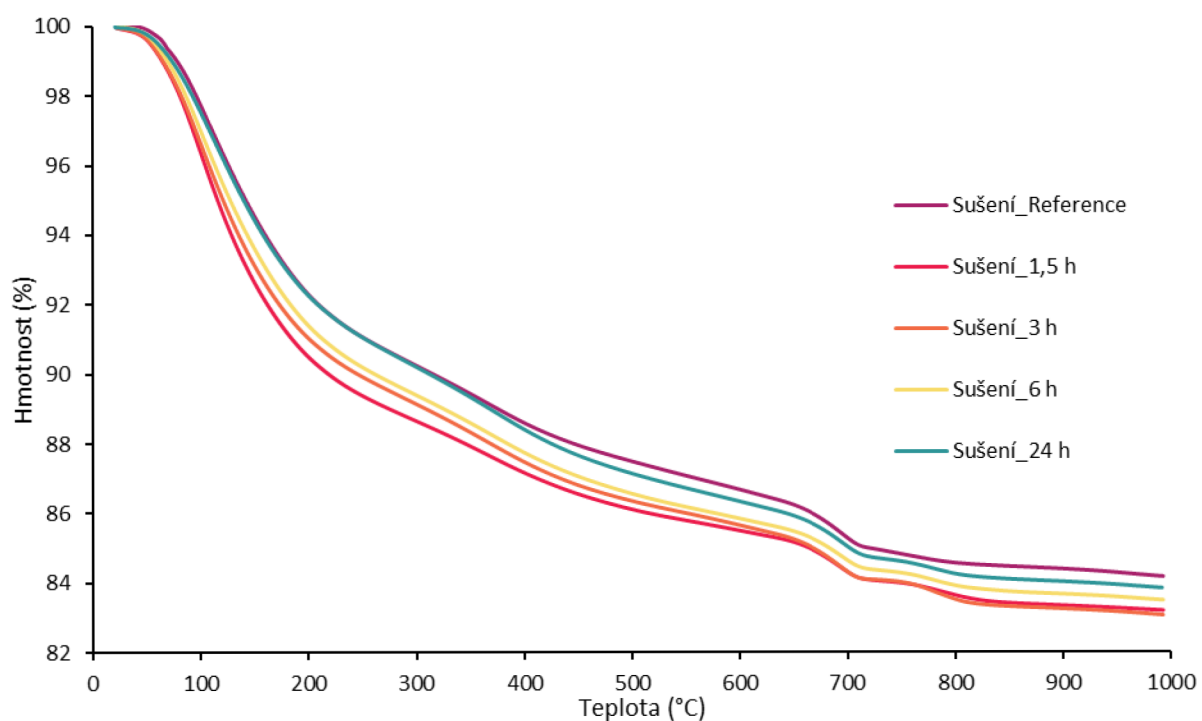
Z těchto výsledků můžeme konstatovat, že doba sušení vzorků v sušárně má určitý vliv jak na vzorky AAS, tak na vzorky PC, avšak pro každý materiál v různém smyslu. Zatímco u AAS jde hlavně o uvolňování fyzikální i chemicky vázané vody, u vzorků PC o oblast rozkladu uhličitanů. Pro další měření tedy bylo z hlediska výsledků a praktičnosti určeno, že se vzorky AAS a PC budou sušit 24 hodin v sušárně. Zejména u AAS to zajišťuje dobré a opakovatelné vysušení vzorku a zároveň to příliš neovlivní oblast ovlivněnou přítomností rozpouštědel.

Tab. 5: Ztráta hmotnosti v uvedených teplotních intervalech pro vzorek AAS (různá doba sušení v sušárně)

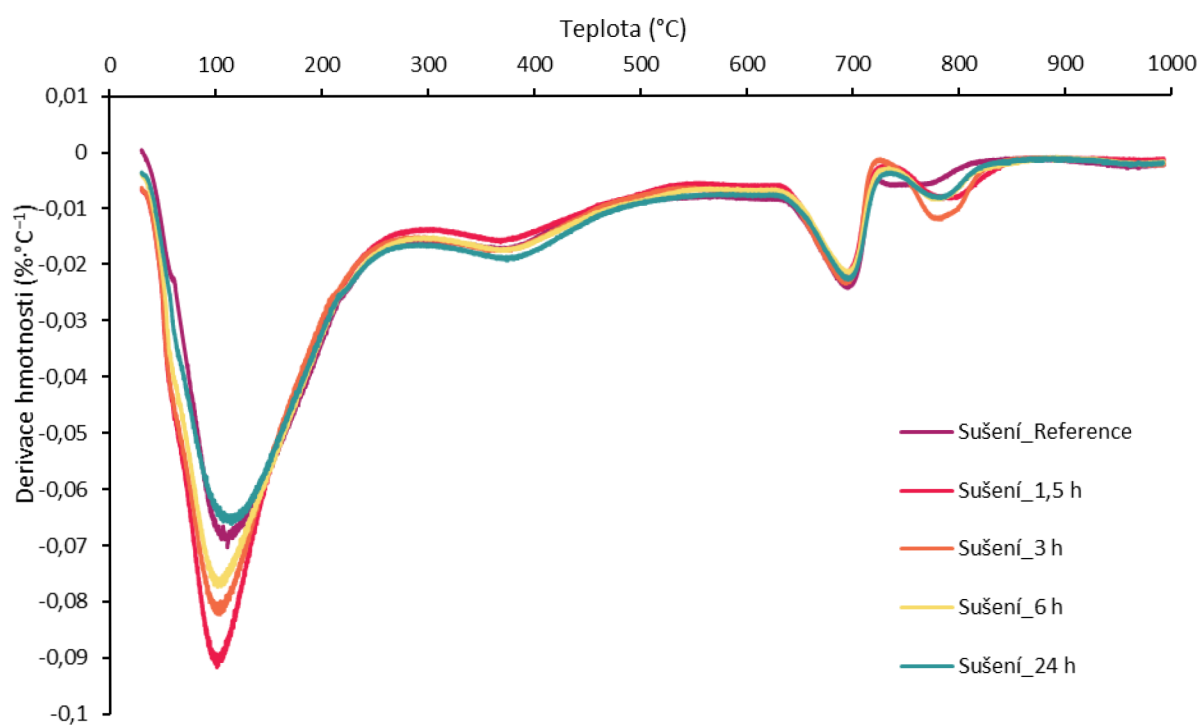
Vzorek	Teplotní interval (°C)			
	50–250	250–600	600–1000	0–1000
Sušení_Reference	8,8 %	4,4 %	2,5 %	15,8 %
Sušení_1,5 h	10,3 %	3,9 %	2,3 %	16,8 %
Sušení_3 h	9,7 %	4,3 %	2,6 %	16,9 %
Sušení_6 h	9,6 %	4,4 %	2,4 %	16,5 %
Sušení_24 h	8,7 %	4,7 %	2,5 %	16,2 %

Tab. 6: Ztráta hmotnosti v uvedených teplotních intervalech pro vzorek PC (různá doba sušení v sušárně)

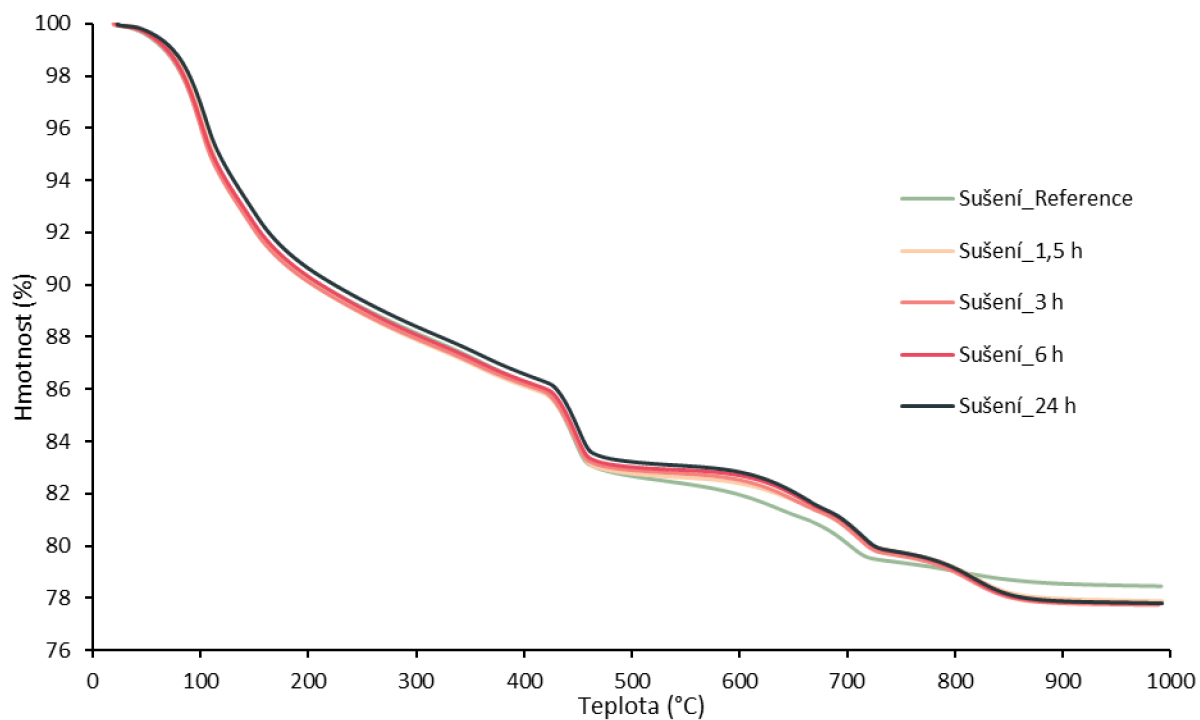
Vzorek	Teplotní interval (°C)			
	50–250	250–600	600–1000	0–1000
Sušení_Reference	10,4 %	7,2 %	3,5 %	21,5 %
Sušení_1,5 h	10,8 %	6,5 %	4,5 %	22,1 %
Sušení_3 h	10,7 %	6,4 %	4,8 %	22,3 %
Sušení_6 h	10,6 %	6,4 %	4,9 %	22,2 %
Sušení_24 h	10,3 %	6,6 %	5,0 %	22,2 %



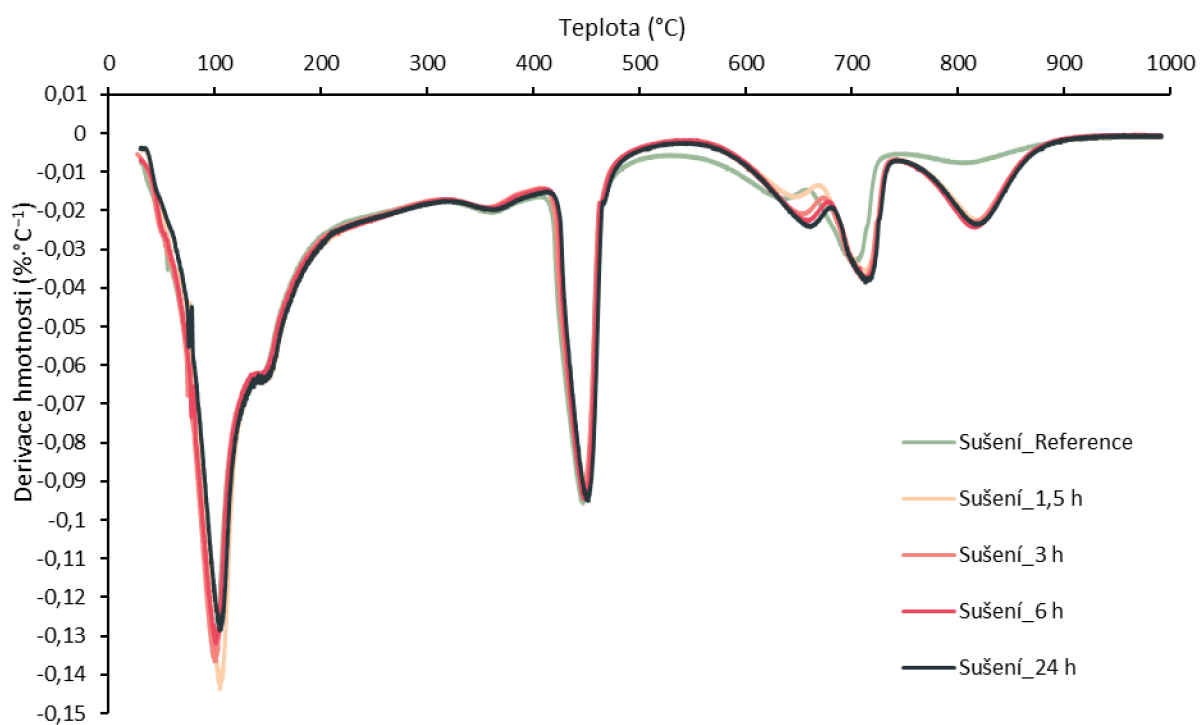
Obr. 17: TGA křivky vzorků AAS (různá doba sušení v sušárně)



Obr. 18: DTG křivky vzorků AAS (různá doba sušení v sušárně)



Obr. 19: TGA křivky vzorků PC (různá doba sušení v sušárně)



Obr. 20: DTG výsledky vzorků PC (různá doba sušení v sušárně)

4.3 Různá rozpouštědla

Výsledky z TGA a DTG jsou graficky znázorněny na obr. 21–24. Hmotnostní úbytky ve zvolených teplotních intervalech jsou uvedeny v tab. 7 a 8. Pro měření vzorků, kde byla hydratace zastavena různými organickými rozpouštědly, byly použity vzorky PC a AAS, která byla aktivována sodným vodním sklem. Vzorky hydratovaly po dobu 154 dnů. Hydratace byla zastavena v acetonu, ethanolu, diethyletheru, isopropanolu a methanolu. Vzorky byly na základě předchozích výsledků (kapitoly 4.1 a 4.2) ponořeny v organických rozpouštědel po dobu 24 hodin a byly sušeny v sušárně po dobu 24 hodin.

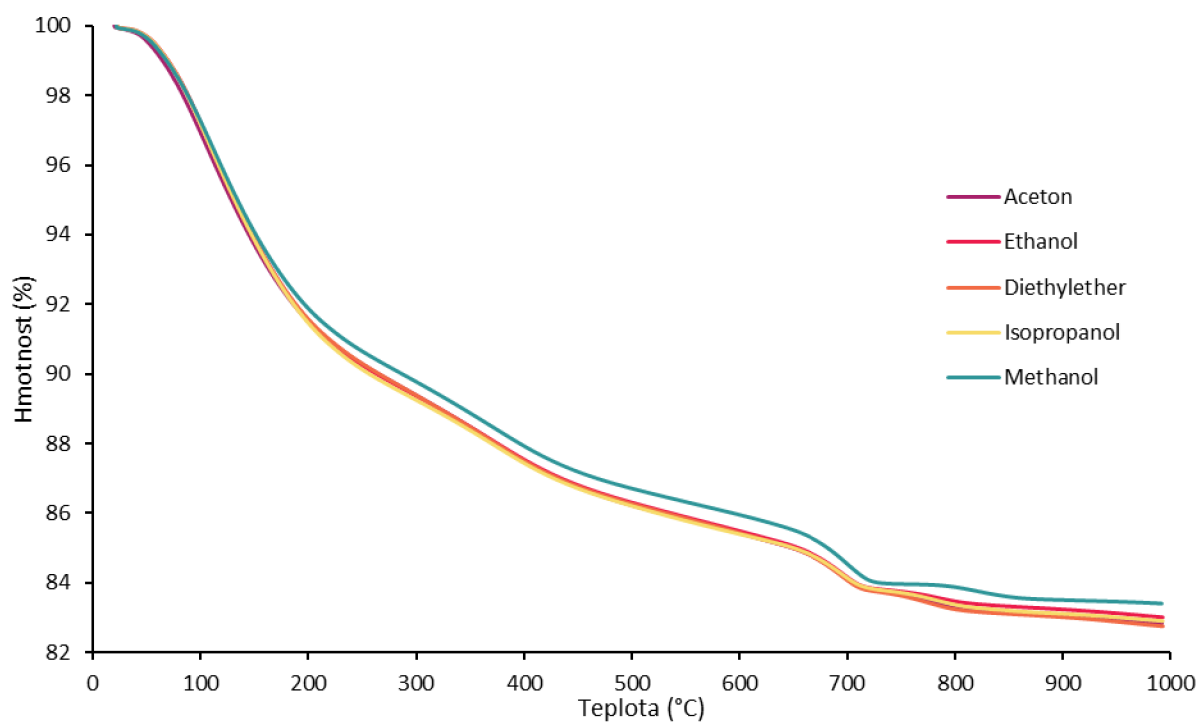
Z výsledků je patrné že u vzorků AAS došlo k nejmenší ztrátě hmotnosti u vzorku, kde byla hydratace zastavena methanolem. Hmotnost u tohoto vzorku se snížila o 16,6 %. Vzorky, kde byla hydratace zastavena zbylými organickými rozpouštědly, si byly velmi podobné a hmotnosti u těchto vzorků se snížily o 17,0–17,2 %. U vzorků PC došlo k nejmenší ztrátě hmotnosti také u vzorku, kde byla hydratace zastavena methanolem. Avšak zde je vliv methanolu na vzorek mnohem větší. Hmotnost se v tomto případě snížila o 19,8 %. Methanol reaguje s ettringitem a nahrazuje část pevně vázané vody [37]. Dle zdroje [16] je methanol schopen rozložit ettringit, který se rozkládá v teplotním intervalu 100–250 °C, poškozují mikrostrukturu monosulfátu [38], který se rozkládá dle zdroje [39] kolem teploty 150 °C, a nahrazuje pevně vázanou vodu v CSH fázi, je zaznamenána v teplotním intervalu 30–150 °C výrazně menší ztráta hmotnosti na rozdíl od zbylých organických rozpouštědel. Výsledek DTG methanolu je podobný jako je v kapitole 2.5.1.4, kde i u vakuového sušení dochází k rozložení ettringitu [16]. U methanolu také stojí za zmínku, že jak v případě AAS, tak i PC se pík související s přítomností rozpouštědla objevuje později než u všech ostatních rozpouštědel (u PC s maximem až téměř 900 °C), ovšem přesná příčina není známa. K největší ztrátě hmotnosti došlo u vzorku, kde byla hydratace zastavena acetonem. Hmotnost se snížila o 22,1 %. U acetonu je v teplotním intervalu 600–1000 °C největší ztráta hmotnosti ze všech organických rozpouštědel. To odpovídá poznatkům v literatuře [16] a je to dáno tím, že dochází k tvorbě mesityloxydu, který se obtížněji odstraňuje sušením ze vzorku. Při následné termické analýze dochází k jeho oxidaci a tím zvyšuje obsah uhličitánů.

Tab. 7: Ztráta hmotnosti v uvedených teplotních intervalech pro vzorek AAS (různá rozpouštědla)

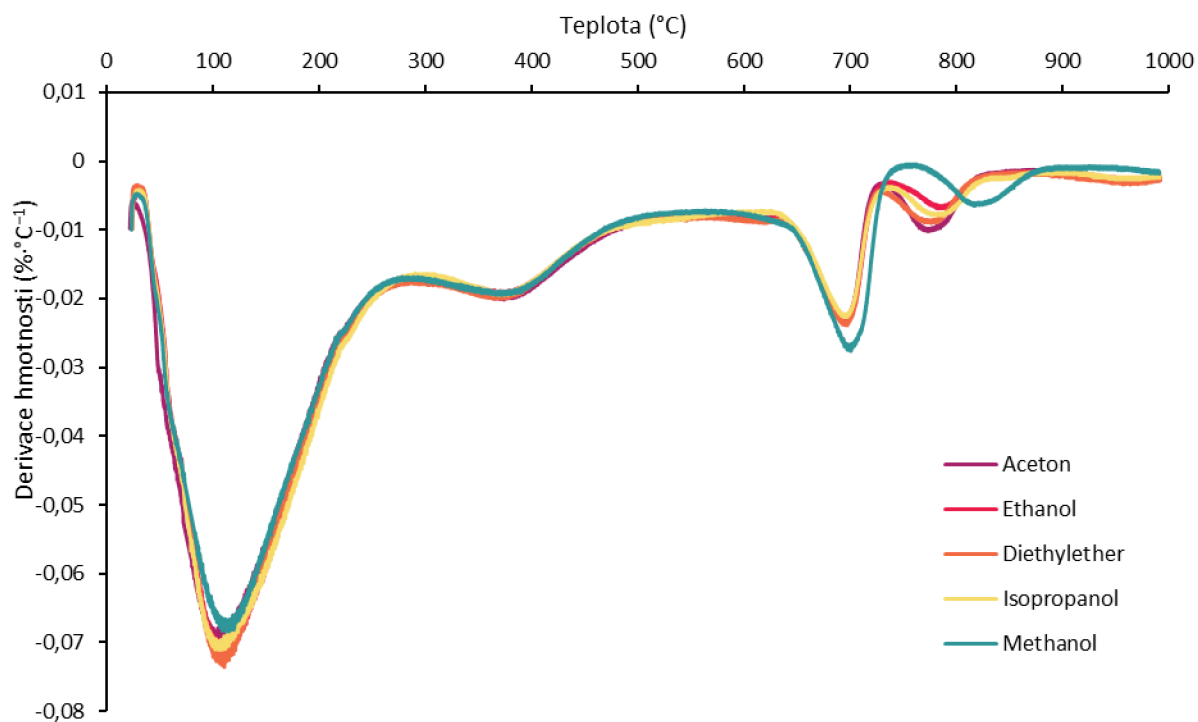
Vzorek	Teplotní interval (°C)			
	50–250	250–600	600–1000	0–1000
Aceton	9,3 %	4,9 %	2,6 %	17,2 %
Ethanol	9,4 %	4,8 %	2,5 %	17,0 %
Diethylether	9,4 %	4,9 %	2,7 %	17,2 %
Isopropanol	9,6 %	4,7 %	2,5 %	17,1 %
Methanol	9,0 %	4,7 %	2,5 %	16,6 %

Tab. 8: Ztráta hmotnosti v uvedených teplotních intervalech pro vzorek PC (různá rozpouštědla)

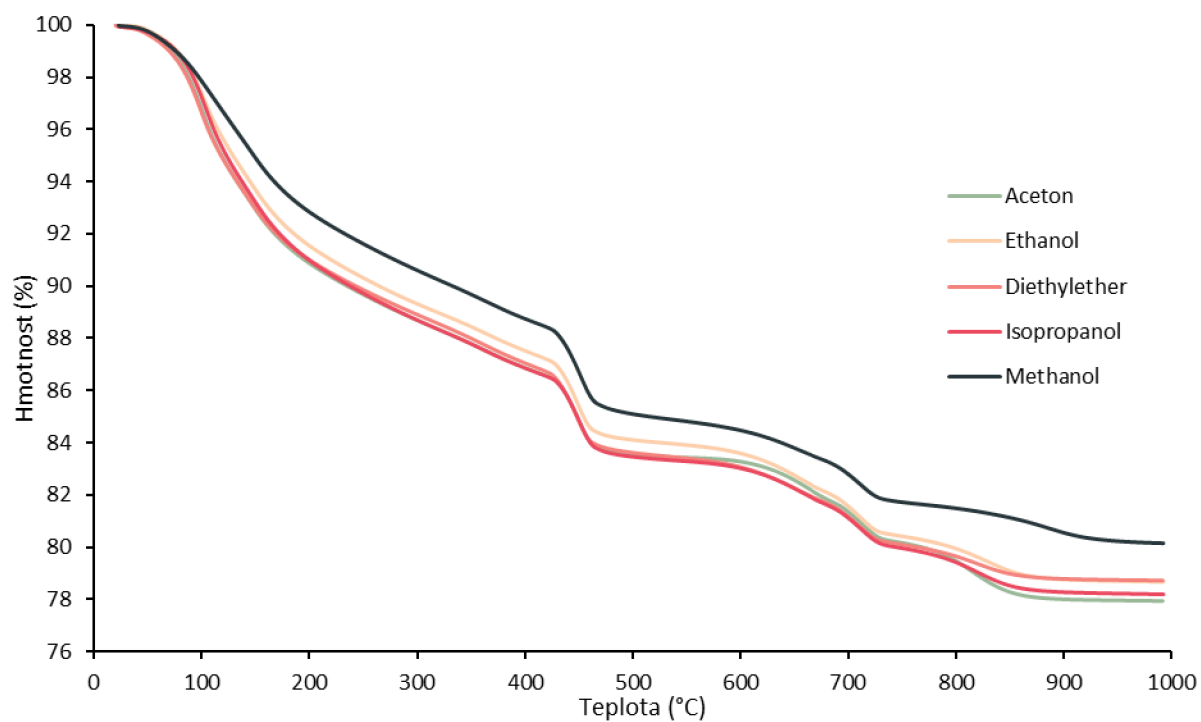
Vzorek	Teplotní interval (°C)			
	50–250	250–600	600–1000	0–1000
Aceton	10,0 %	6,4 %	5,3 %	22,1 %
Ethanol	9,5 %	6,7 %	4,9 %	21,3 %
Diethylether	9,8 %	6,8 %	4,3 %	21,3 %
Isopropanol	10,0 %	6,7 %	4,8 %	21,8 %
Methanol	8,1 %	7,1 %	4,3 %	19,8 %



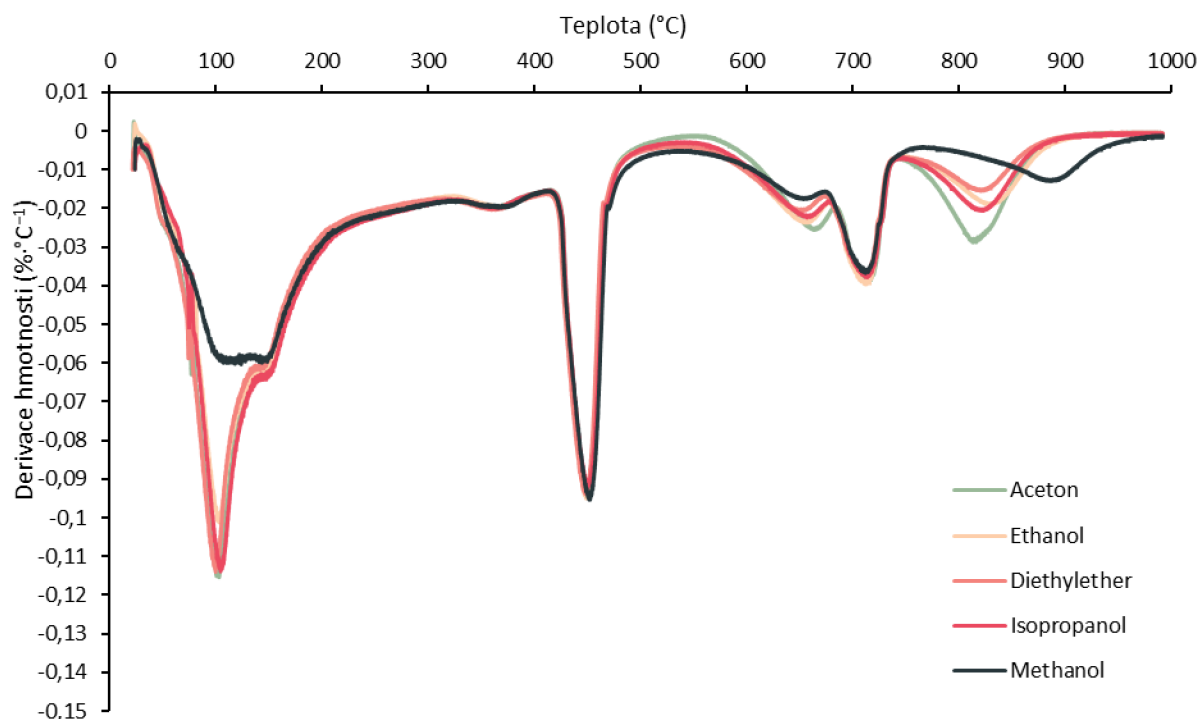
Obr. 21: TGA křivky vzorků AAS (různá rozpouštědla)



Obr. 22: DTG křivky vzorků AAS (různá rozpouštědla)



Obr. 23: TGA křivky vzorků PC (různá rozpouštědla)



Obr. 24: DTG křivky vzorků PC (různá rozpouštědla)

4.4 Výplach diethyletherem

Výsledky z TGA a DTG jsou graficky znázorněny na obr. 25–28. Hmotnostní úbytky ve zvolených teplotních intervalech jsou uvedeny v tab. 9 a 10. Pro měření byly použity vzorky PC a AAS, která byla aktivována sodným vodním sklem. Vzorky hydratovaly po dobu 187 dnů. Hydratace byla zastavena v acetonu, ethanolu, isopropanolu a methanolu. Vzorky byly ponořeny v organických rozpouštědél po dobu 24 hodin. Poté, co byly vzorky přefiltrovány, byly vzorky vypláchnuty diethyletherem 2×20 ml. Výplach diethyletherem byl proveden na základě postupu doporučeného skupinou RILEM [26]. Nakonec byly vzorky sušeny v sušárně po dobu 24 hodin.

Z výsledků je patrné že u vzorků AAS došlo k nejmenší ztrátě hmotnosti u vzorku, kde byla hydratace zastavena methanolem. Hmotnost u tohoto vzorku se snížila o 16,1 %, po výplachu diethyletherem se oproti nevypláchnutému vzorku snížila hmotnost o 0,5 %. Hmotnost u vzorku, který byl ponořen v acetonu, se snížila o 16,8 %, u vzorku, který byl ponořen v ethanolu, se snížila o 17,0 % a u vzorku, který byl ponořen v isopropanolu, se snížila o 17,4 %. Znamená to tedy, že u vzorků, které byly ponořeny v methanolu a acetonu, došlo ke snížení hmotnosti oproti nevypláchnutým vzorkům. U vzorku, který byl ponořen v ethanolu nebyla zaznamenána změna hmotnosti oproti nevypláchnutému vzorku a u vzorku, který byl ponořen v isopropanolu, došlo ke zvýšení hmotnosti oproti nevypláchnutému vzorku. Největší efekt diethyletheru byl pozorován v teplotním intervalu 50–250 °C, a to zejména u ethanolu a isopropanolu, ve zbylých teplotních intervalech byla změna hmotnosti v podstatě stejná jako u vzorků, které nebyly vyplachovány diethyletherem. Je důležité ale podotknout, že vzorky,

kteře byly vyplachovány diethyletherem hydratovaly o 33 dní více než vzorky, které nebyly vyplachovány. Větší hmotnostní úbytek v intervalu 50–250 °C tedy může být způsoben i delší hydratací vzorků. Vzhledem k tomu, že největší celková změna hmotnosti byla 0,5 %, dá se konstatovat, že výplach diethyletherem u vzorků AAS je v podstatě zbytečný. Otázkou je, zda by se výplach etherem projevil při kratší době sušení v sušárně a eventuálně i při kratším pobytu vzorku v daném rozpouštědle.

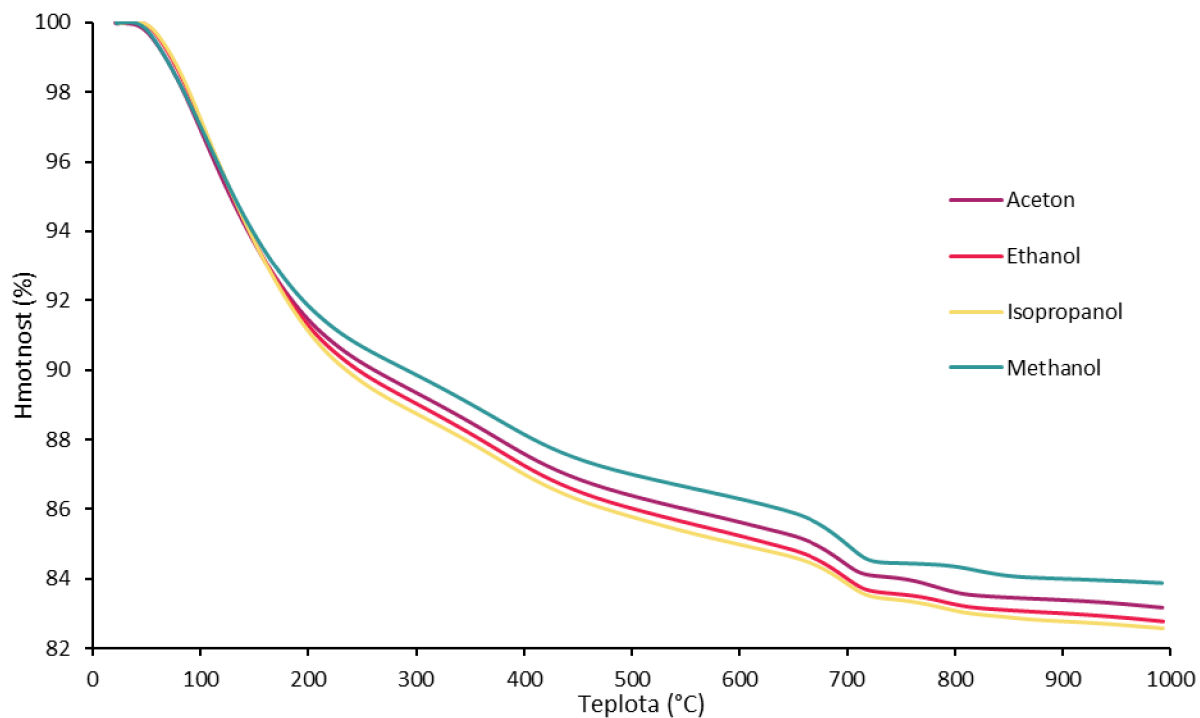
U vzorků PC došlo k nejmenší ztrátě hmotnosti také u vzorku, kde byla hydratace zastavena methanolem. Hmotnost se v tomto případě snížila o 19,4 %. Nicméně je tento úbytek v intervalu 50–250 °C dle DTG nižší než u vzorku, který diethyletherem vypláchnut nebyl. Dle [16] dochází k rozložení ettringitu methanolem. Protože jedinou změnou bylo to, že vzorek byl před sušením v sušárně vypláchnut diethyletherem, může mít samotné sušení v přítomnosti methanolu vliv na rozklad ettringitu. Vzhledem k tomu, že vzorek nebyl sušen v přítomnosti methanolu, ale diethyletheru mohlo se minimalizovat poškození ettringitu, nicméně toto je pouze domněnka, která není podložena žádnou literaturou. K největší ztrátě hmotnosti došlo u vzorku, kde byla hydratace zastavena acetonem. Hmotnost se snížila o 22,5 %. V teplotním intervalu 600–1000 °C má vzorek, který byl ponořen v acetonu, podobnou ztrátu hmotnosti, jako ostatní. Výplach diethyletherem zde snížil množství uhličitanů. Narozdíl od AAS výplach diethyletherem nemá takřka vliv na teplotní interval 50–250 °C, největší vliv má na teplotní interval 600–1000 °C zejména, jak už bylo zmíněno, na aceton. Výplach vzorků PC diethyletherem má větší smysl než u vzorků AAS.

Tab. 9: Ztráta hmotnosti v uvedených teplotních intervalech pro vzorek AAS (výplach diethyletherem); v závorce je uveden rozdíl vůči vzorkům, které nebyly vypláchnuty diethyletherem

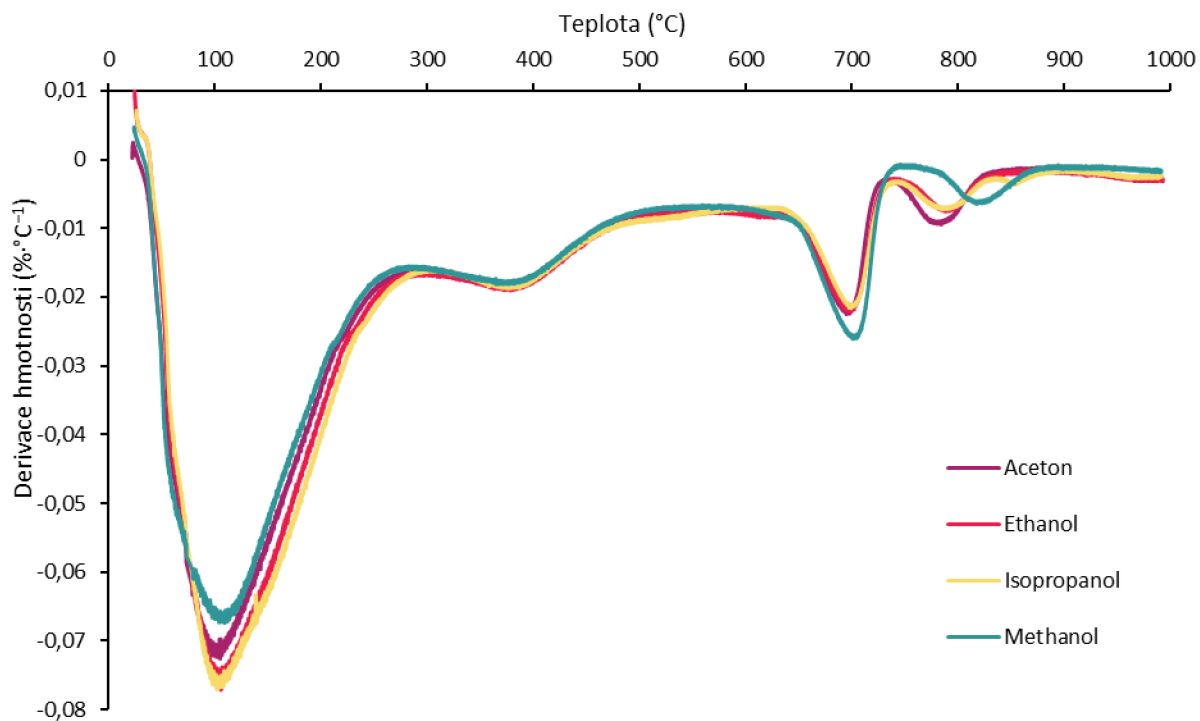
Vzorek	Teplotní interval (°C)			
	50–250	250–600	600–1000	0–1000
Aceton	9,5 % (0,3 %)	4,6 % (–0,3 %)	2,5 % (–0,1 %)	16,8 % (–0,3 %)
Ethanol	10,0 % (0,6 %)	4,7 % (–0,1 %)	2,5 % (0,0 %)	17,0 % (0,0 %)
Isopropanol	10,3 % (0,7 %)	4,7 % (–0,1 %)	2,4 % (–0,1 %)	17,4 % (0,3 %)
Methanol	9,1 % (0,1 %)	4,4 % (–0,3 %)	2,4 % (–0,1 %)	16,1 % (–0,5 %)

Tab. 10: Ztráta hmotnosti v uvedených teplotních intervalech pro vzorek PC (výplach diethyletherem); v závorce je uveden rozdíl vůči vzorkům, které nebyly vypláchnuty diethyletherem

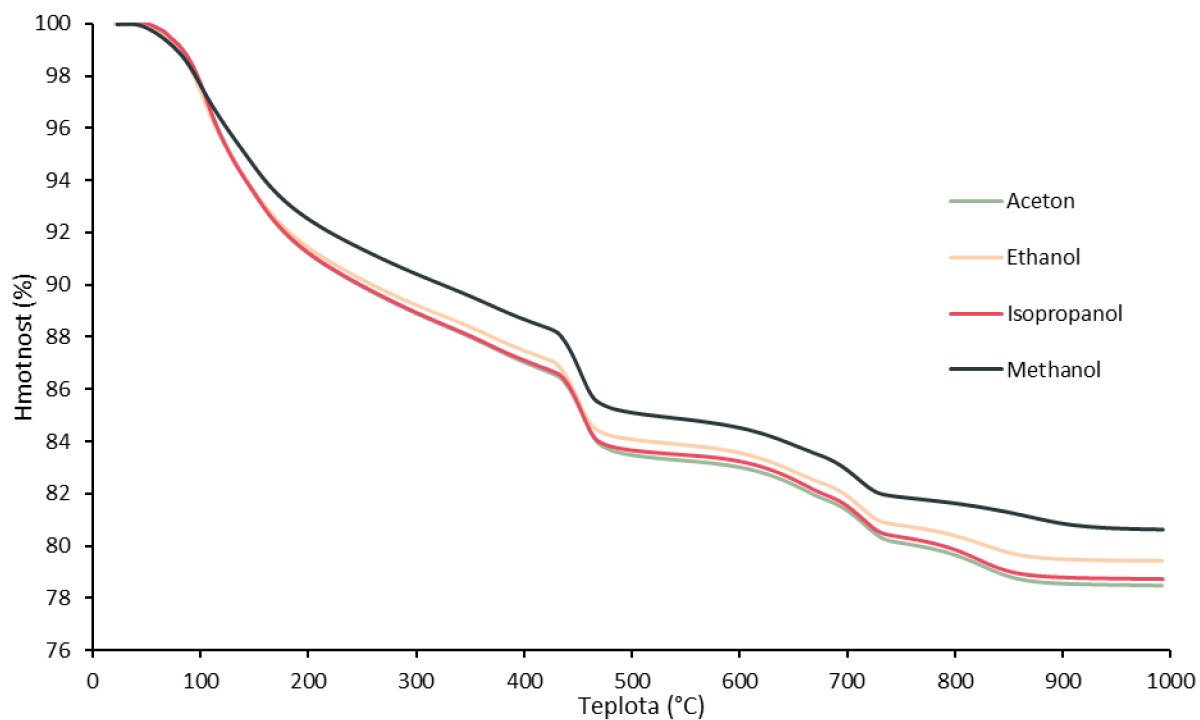
Vzorek	Teplotní interval (°C)			
	50–250	250–600	600–1000	0–1000
Aceton	10,0 % (–0,1 %)	6,9 % (0,5 %)	4,5 % (–0,8 %)	21,5 % (–0,5 %)
Ethanol	9,7 % (0,2 %)	6,6 % (–0,1 %)	4,1 % (–0,8 %)	20,6 % (–0,8 %)
Isopropanol	10,1 % (0,0 %)	6,7 % (0,0 %)	4,5 % (–0,3 %)	21,3 % (–0,5 %)
Methanol	8,5 % (0,3 %)	6,8 % (–0,3 %)	3,9 % (–0,4 %)	19,4 % (–0,5 %)



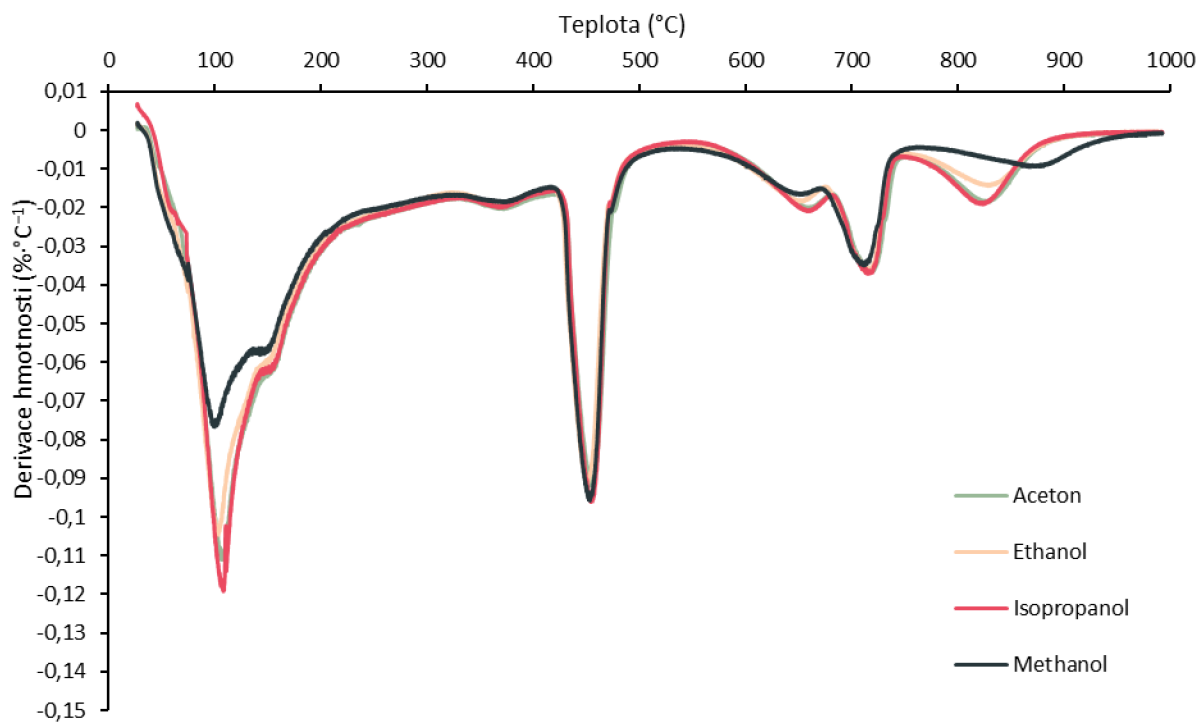
Obr. 25: TGA křivky vzorků AAS (výplach diethyletherem)



Obr. 26: DTG křivky vzorků AAS (výplach diethyletherem)



Obr. 27: TGA křivky vzorků PC (výplach diethyletherem)



Obr. 28: DTG křivky vzorků PC (výplach diethyletherem)

4.5 Dlouhodobé uložení v rozpouštědle

Výsledky z TGA a DTG jsou graficky znázorněny na obr. 29–32. Hmotnostní úbytky ve zvolených teplotních intervalech jsou uvedeny v tab. 11 a 12. Pro měření vzorků, kde byla hydratace zastavena různými organickými rozpouštědly, byly použity vzorky PC a AAS, která byla aktivována sodným vodním sklem. Vzorky hydratovaly po dobu 154 dnů, tedy stejně jako v kapitole 4.3, díky čemuž lze výsledky lépe porovnat s kratším časem působení rozpouštědla (24 hodin). Hydratace byla zastavena v acetonu, ethanolu, diethyletheru, isopropanolu a methanolu. Vzorky byly ponořeny v organických rozpouštědlech po dobu 41 dnů a byly sušeny v sušárně po dobu 24 hodin.

Tak jako tomu bylo dosud, k nejmenším ztrátám hmotnosti dochází u vzorků AAS a PC, kde byla hydratace zastavena methanolem. U vzorků AAS, kde byla hydratace zastavena zbylými organickými rozpouštědly, byla ztráta hmotnosti totožná, hmotnost se u těchto vzorků snížila o 18,4 %. K největší ztrátě hmotnosti došlo u vzorku PC, kde byla hydratace zastavena acetonem. Je zjevné, že čím déle je vzorek ponořen v organickém rozpouštědle, tím více se sníží hmotnostní úbytek u prováděných analýz, což dokládá dlouhodobé interakce rozpouštědla a vzorku pojiva. Z hlediska hmotnostního úbytku kolem 800 °C má z použitých rozpouštědel nejmenší vliv ethanol.

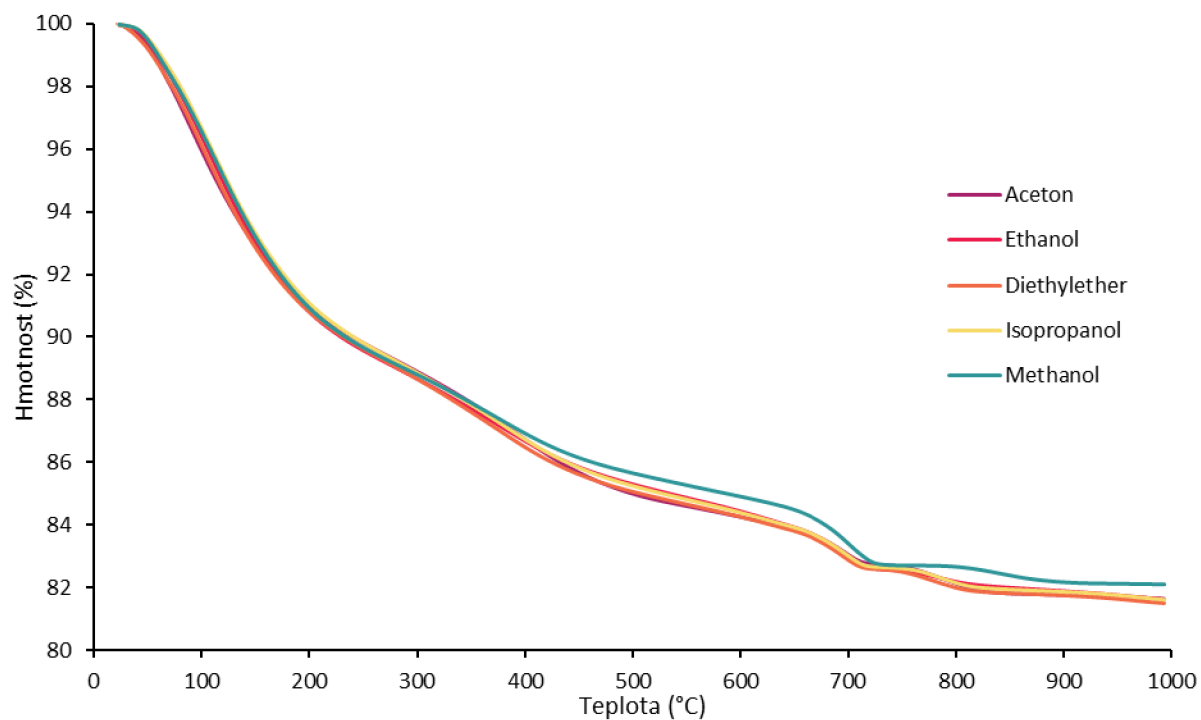
U vzorků PC má doba uložení vzorku v rozpouštědle mnohem větší vliv než u vzorků AAS. Kromě očekávaných rozdílů na DTG píku kolem teploty 800 °C v závislosti na typu rozpouštědla stojí za povšimnutí také hmotnostní úbytek v rozmezí 650–700 °C, který byl dříve (kapitola 4.2) spojován především s dobou sušení, nicméně dle těchto výsledků se zdá být ovlivněn i dobou interakce vzorku a rozpouštědla. Ani tentokrát však nebyl úbytek hmotnosti v oblasti rozkladu portlanditu ovlivněn, resp. nebyly mezi různými rozpouštědly pozorovány viditelné rozdíly. Naopak při vyšších teplotách (nad 450–500 °C) se dlouhodobým působením ještě zvýraznily rozdíly mezi acetonem jakožto rozpouštědlem s největším vlivem na získané termogravimetrické výstupy a ostatními rozpouštědly. Podobně jako methanol i ethanol rozkládá strukturu ettringitu, nicméně ethanol, jakožto větší molekula, je v tomto ohledu slabší než methanol [16]. Na DTG v teplotním intervalu 50–150 °C je, na rozdíl od vzorku, který byl uložen v ethanolu 24 hodin, efekt ethanolu na ettringit zřetelnější.

Tab. 11: Ztráta hmotnosti v uvedených teplotních intervalech pro vzorek AAS (Dlouhodobé uložení v rozpouštědle); v závorce je uveden rozdíl vůči vzorkům, které byly uloženy v organickém rozpouštědle po dobu 24 hodin

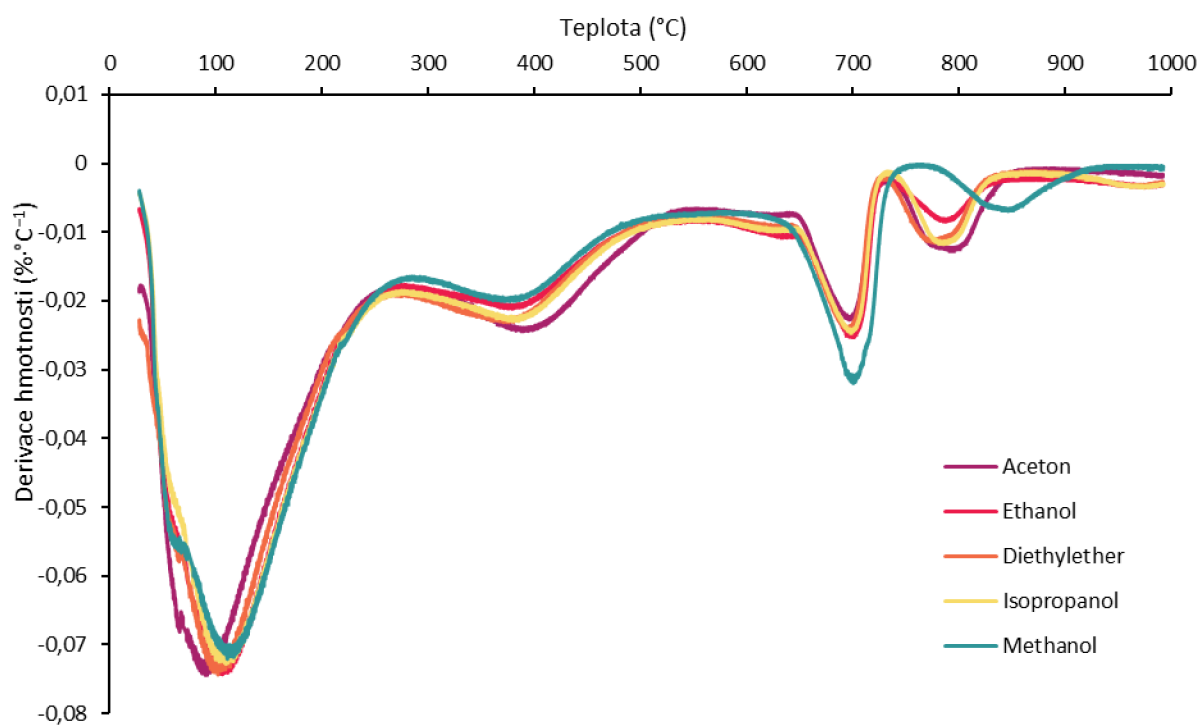
Vzorek	Teplotní interval (°C)			
	50–250	250–600	600–1000	0–1000
Aceton	9,5 % (0,2 %)	5,6 % (0,7 %)	2,6 % (0,0 %)	18,4 % (1,2 %)
Ethanol	9,9 % (0,4 %)	5,1 % (0,4 %)	2,8 % (0,3 %)	18,4 % (1,4 %)
Diethylether	9,6 % (0,2 %)	5,4 % (0,5 %)	2,8 % (0,1 %)	18,4 % (1,3 %)
Isopropanol	9,7 % (0,2 %)	5,4 % (0,7 %)	2,8 % (0,3 %)	18,4 % (1,3 %)
Methanol	9,8 % (0,8 %)	4,8 % (0,1 %)	2,8 % (0,3 %)	17,9 % (1,3 %)

Tab. 12: Ztráta hmotnosti v uvedených teplotních intervalech pro vzorek PC (Dlouhodobé uložení v rozpouštědle) v závorce je uveden rozdíl vůči vzorkům, které byly uloženy v organickém rozpouštědle po dobu 24 hodin

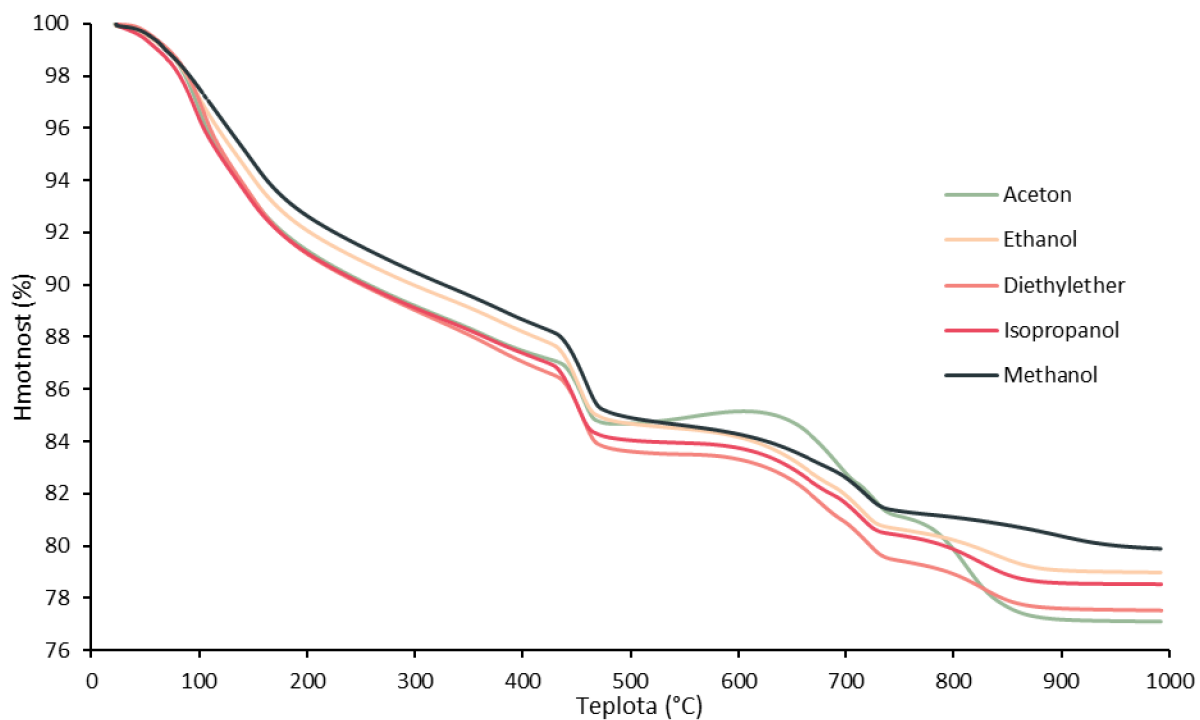
Vzorek	Teplotní interval (°C)			
	50–250	250–600	600–1000	0–1000
Aceton	9,5 % (–0,6 %)	5,0 % (–1,4 %)	8,1 % (2,7 %)	22,9 % (0,8 %)
Ethanol	8,7 % (–0,8 %)	6,8 % (0,0 %)	5,2 % (0,3 %)	21,0 % (–0,3 %)
Diethylether	9,7 % (–0,1 %)	6,7 % (–0,1 %)	5,8 % (1,4 %)	22,5 % (1,2 %)
Isopropanol	9,3 % (–0,7 %)	6,3 % (–0,4 %)	5,2 % (0,4 %)	21,5 % (–0,3 %)
Methanol	8,2 % (0,0 %)	7,2 % (0,1 %)	4,4 % (0,1 %)	20,1 % (0,3 %)



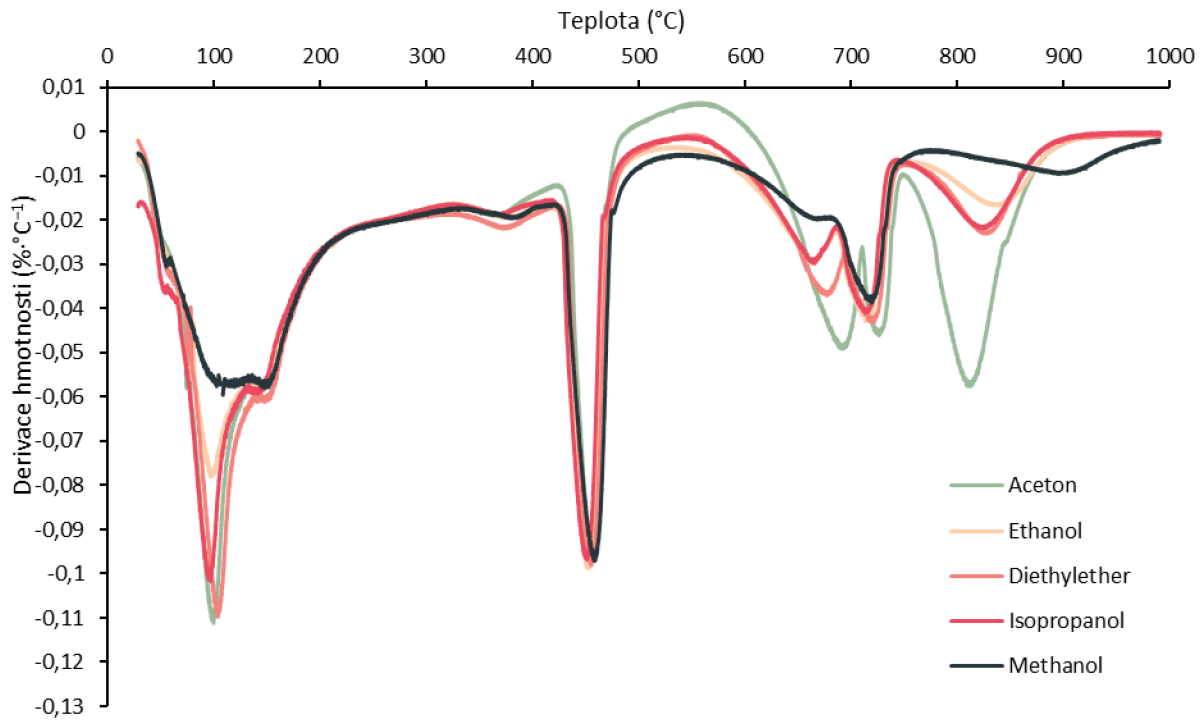
Obr. 29: TGA křivky vzorků AAS (dlouhodobé uložení v rozpouštědle)



Obr. 30: DTG křivky vzorků AAS (dlouhodobé uložení v rozpouštědle)



Obr. 31: TGA křivky vzorků PC (dlouhodobé uložení v rozpouštědle)



Obr. 32: DTG křivky vzorků PC (dlouhodobé uložení v rozpouštědle)

4.6 Různé alkalické aktivátory

Výsledky z TGA a DTG jsou graficky znázorněny na obr. 33–38. Hmotnostní úbytky ve zvolených teplotních intervalech jsou uvedeny v tab. 13 a 14. Pro měření byly použity vzorky AAS, která byla aktivována Na_2CO_3 a NaOH . Vzorky hydratovaly po dobu 17 dnů. Hydratace byla zastavena v acetonu, ethanolu, diethyletheru, isopropanolu a methanolu. Vzorky byly ponořeny v organických rozpouštědlech po dobu 24 hodin a byly sušeny v sušárně po dobu 24 hodin.

U vzorků AAS, která byla aktivována Na_2CO_3 , došlo k nejmenší ztrátě hmotnosti u vzorku, kde byla hydratace zastavena methanolem. Vzorky, kde byla hydratace zastavena zbylými organickými rozpouštědly, si byly velmi podobné a hmotnosti u těchto vzorků se snížily o 17,3–17,8 %. Methanol nahrazuje pevně vázanou vodu v C(A)SH fázi a zde je to ze všech testovaných vzorků AAS vidět nejvíce [16]. Velmi zajímavým zjištěním je, že žádné z použitých rozpouštědel nemělo zřetelný vliv na oblast rozkladu uhličitanů, kde se vyskytuje pouze hmotnostní úbytek související s přítomností kalcitu v použité strusce. Pík kolem teploty 800 °C na DTG křivce, který je typický při zastavení hydratace organickými rozpouštědly u vodním sklem aktivované strusky a při podobných teplotách i pro pastu na bázi PC, pozorován vůbec nebyl. Obecně, s výjimkou methanolu kolem teploty 100 °C, nebyl vzájemně mezi použitými rozpouštědly pozorován výrazný vliv na výstup z termogravimetrické analýzy. Porovnání se vzorek bez použití organického rozpouštědla zde bohužel provedeno nebylo, nicméně na základě těchto výsledků lze předpokládat, že přítomnost organických rozpouštědel výrazně neovlivní výsledky použité termické analýzy.

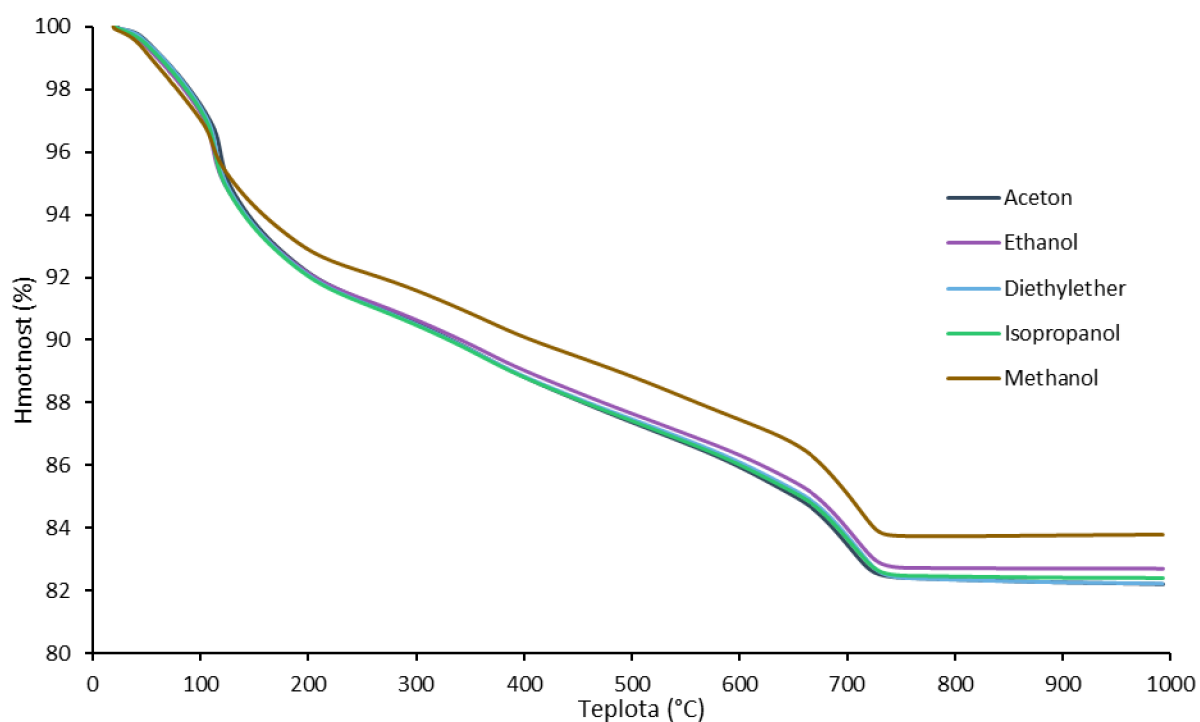
U vzorků AAS, která byla aktivována NaOH , došlo k nejmenší ztrátě hmotnosti také u vzorku, kde byla hydratace zastavena methanolem. Hmotnost se v tomto případě snížila o 13,4 %. Pík kolem teploty 100 °C je způsoben uvolňováním pevně vázané vody z CASH fáze. Dalším hmotnostním úbytkem kolem teploty 200 °C je dle literatury rozklad strätlingitu [40]. Strätlingit dle zdroje [6] AAS aktivovaná NaOH obsahuje, nicméně bez potvrzení této skutečnosti dalšími analytickými metodami jako je XRD to s jistotou tvrdit nelze. V teplotním rozmezí 250–450 °C dochází k dehydroxylaci hydrocalcitu [41]. K největší ztrátě hmotnosti došlo u vzorku, kde byla hydratace zastavena acetonem. Hmotnost se snížila o 16,6 %. Na AAS, která byla aktivována NaOH , má výběr rozpouštědla největší vliv ze všech testovaných AAS, tedy pokud jde o teploty pod 650 °C. Podobně jako u aktivace uhličitanem sodným, také zde nebyly pozorovány výrazné změny při teplotách vyšších, zejména pak v oblasti kolem 800 °C.

Tab. 13: Ztráta hmotnosti v uvedených teplotních intervalech pro vzorek AAS (aktivace Na_2CO_3)

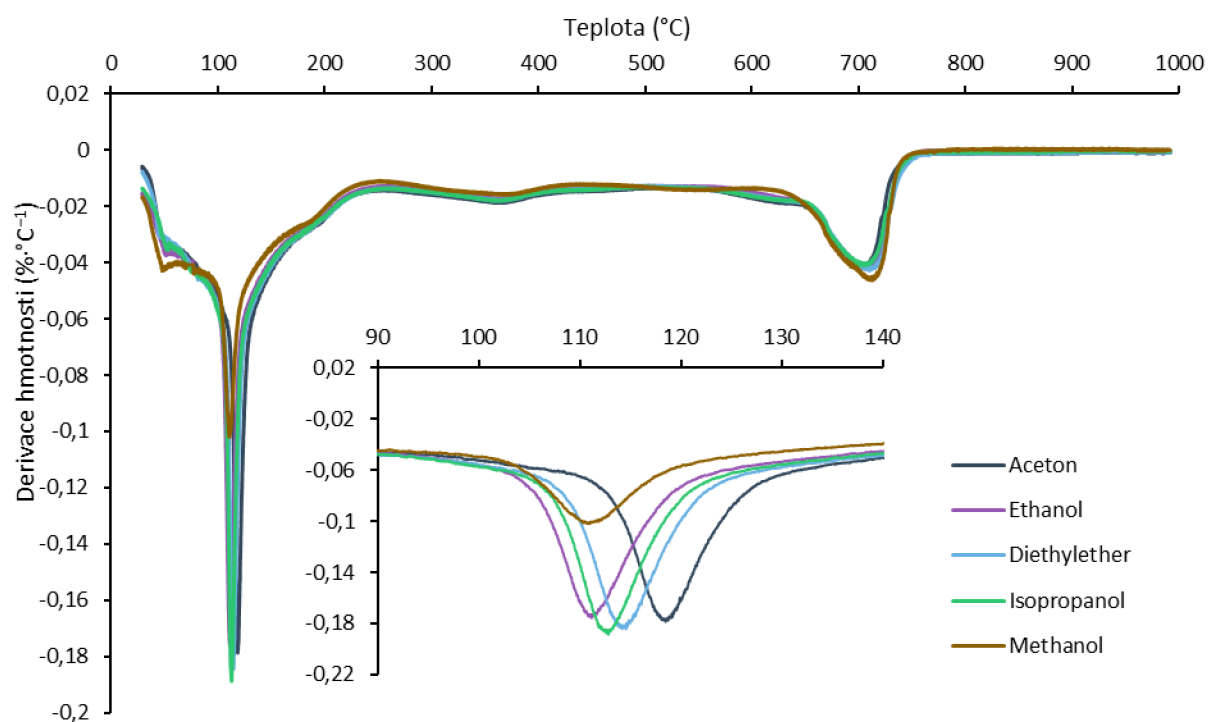
Vzorek	Teplotní interval (°C)			
	50–250	250–600	600–1000	0–1000
Aceton	8,3 %	5,3 %	3,7 %	17,8 %
Ethanol	8,1 %	5,0 %	3,6 %	17,3 %
Diethylether	8,3 %	5,1 %	3,9 %	17,8 %
Isopropanol	8,3 %	5,2 %	3,6 %	17,6 %
Methanol	7,0 %	4,7 %	3,7 %	16,2 %

Tab. 14: Ztráta hmotnosti v uvedených teplotních intervalech pro vzorek AAS (aktivace NaOH)

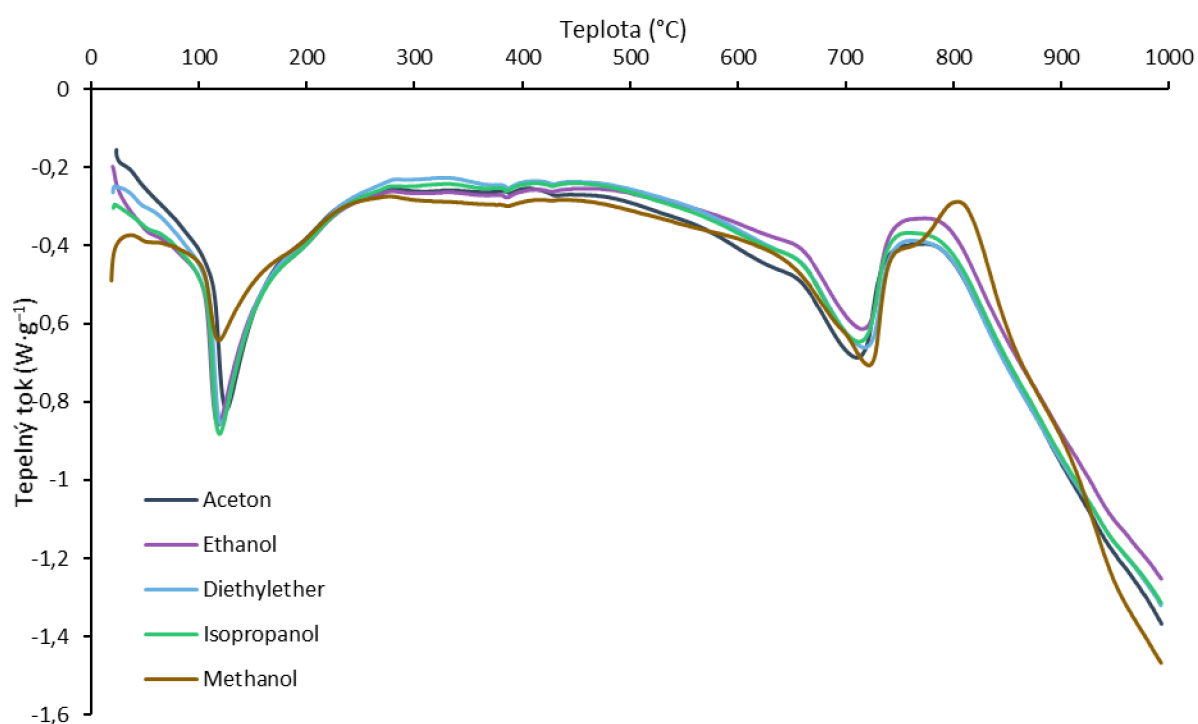
Vzorek	Teplotní interval (°C)			
	50–250	250–600	600–1000	0–1000
Aceton	7,9 %	6,1 %	2,3 %	16,6 %
Ethanol	7,5 %	4,7 %	1,8 %	14,5 %
Diethylether	7,9 %	5,1 %	2,1 %	15,4 %
Isopropanol	8,0 %	5,7 %	2,0 %	15,9 %
Methanol	7,2 %	4,0 %	1,8 %	13,4 %



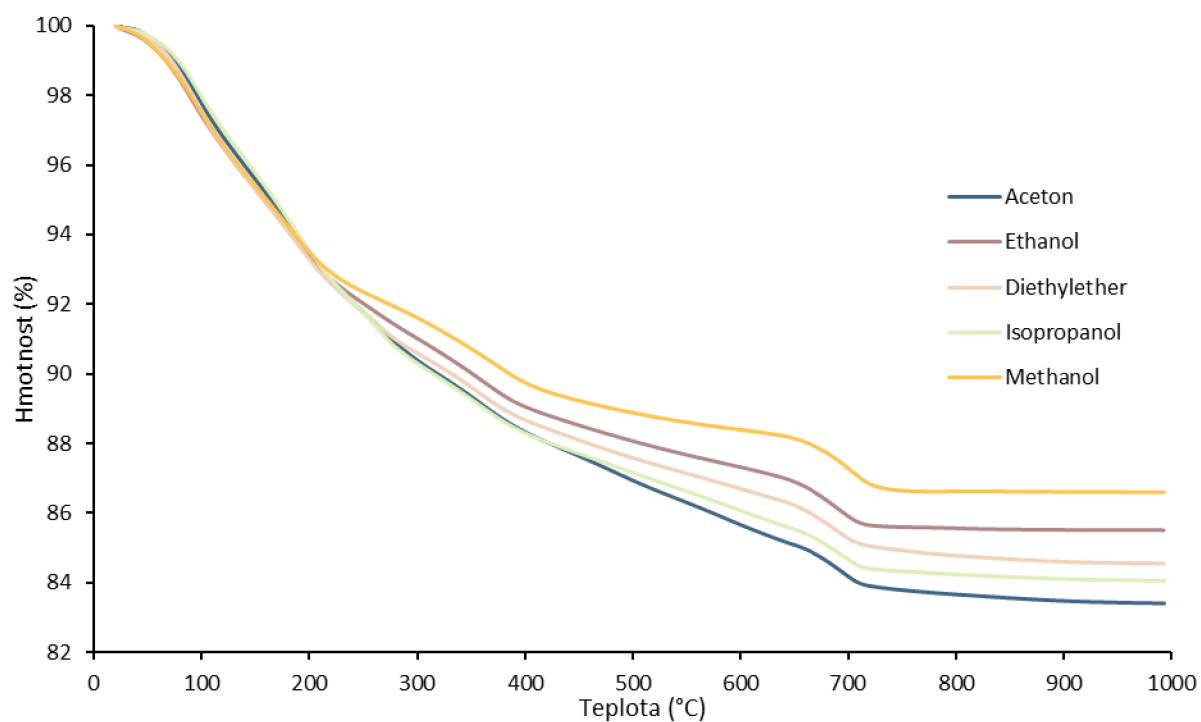
Obr. 33: TGA křivky vzorků AAS (aktivace Na_2CO_3)



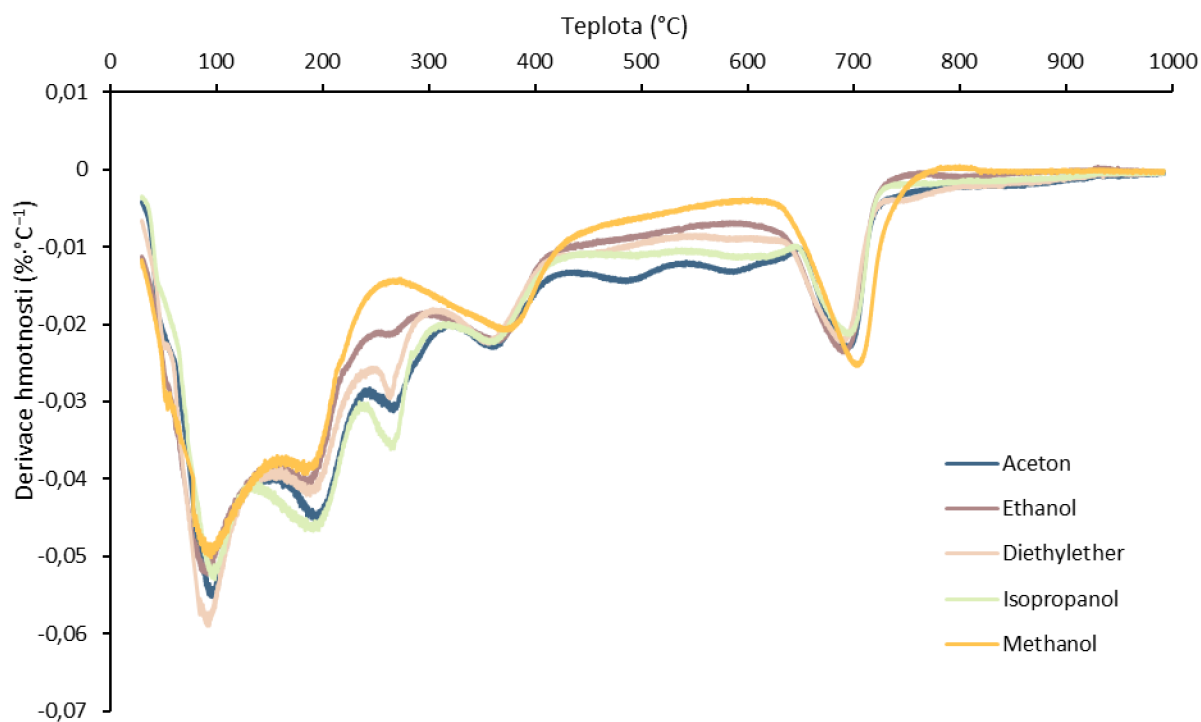
Obr. 34: DTG křivky vzorků AAS (aktivace Na_2CO_3) včetně detailu teplotního intervalu 90–140 °C



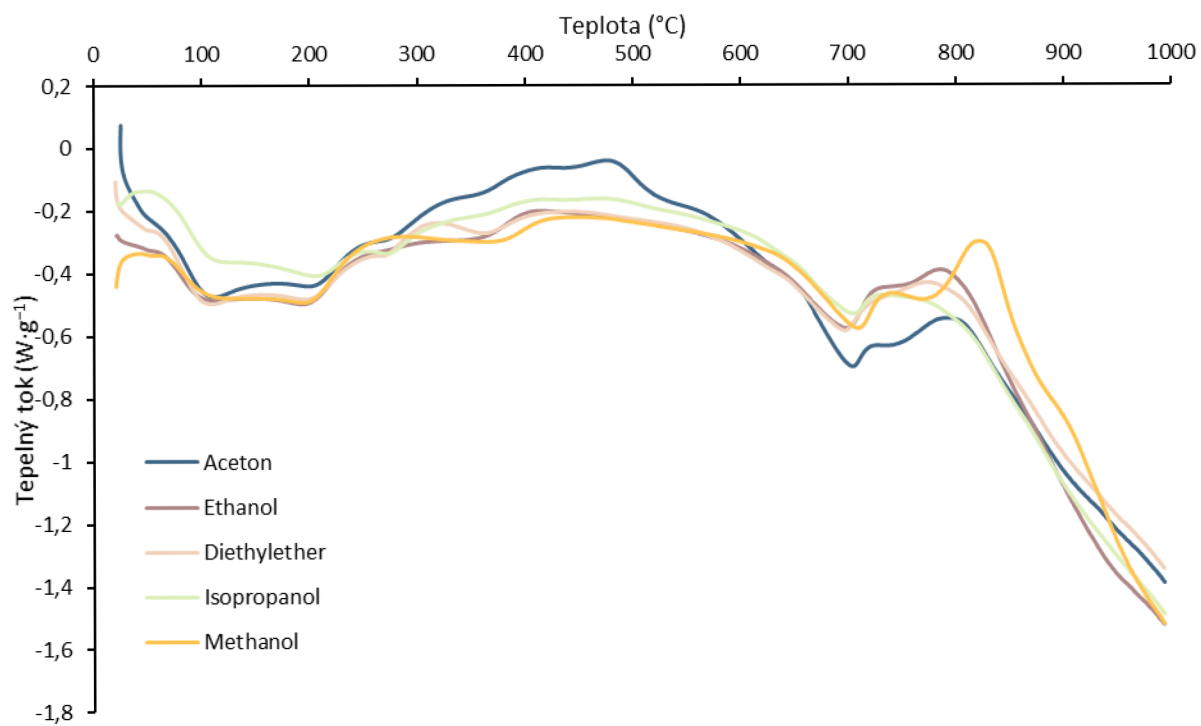
Obr. 35: DTA křivky vzorků AAS (aktivace Na_2CO_3)



Obr. 36: TGA křivky vzorků AAS (aktivace NaOH)



Obr. 37: DTG křivky vzorků AAS (aktivace NaOH)



Obr. 38: DTG křivky vzorků AAS (aktivace NaOH)

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo nejdříve seznámit se s pracovním postupem zastavování hydratace anorganických pojiv (AAS a PC) a na základě těchto zkušeností vyvinout optimální postup pro zastavení hydratace AAS tak, aby bylo možné zjistit do jaké míry ovlivní vybraná organická rozpouštědla získané výsledky z uplatněných analýz. Protože zastavování hydratace vzorků AAS organickými rozpouštědly není prozkoumáno tak dobře jako u PC, vycházelo se převážně z materiálů týkajících se PC. Pro porovnání byly vždy simultánně měřeny i vzorky PC.

Prvotní měření odhalilo závislost získaného výsledku na době sušení v sušárně a poukázalo na důležitost dodržení stejných navážek na TGA a DTA. Ze získaných výsledků bylo rozhodnuto, že vzorky budou sušeny v sušárně po dobu 24 hodin. Během této zvolené doby je nejlépe zajištěné, že vzorek bude dostatečně vysušen, a tedy že nedojde ke zkreslení výsledků zvláště v oblasti rozkladu CASH fáze nedostatečným odstraněním volně se vyskytující vody a případě i rozpouštědla ze vzorku. Navíc takto určený čas je velmi praktický vzhledem ke kontinuální přípravě vzorků a jejím měření, neboť zpracování většího množství vzorků jedním člověkem v kratším časovém období by bylo komplikované.

Pro posouzení míry ovlivnění organických rozpouštědel na vzorky AAS a PC byly použity analytické metody TGA a DTA. U vzorků AAS, která byla aktivována sodným vodním sklem, byl nejmenší úbytek hmotnosti zaznamenán při zastavení hydratace methanolem, stejně tak jako u vzorků PC. U PC je vliv methanolu na vzorek mnohem větší pravděpodobně proto, že methanol je schopen rozložit ettringit před samotnou analýzou a nahrazuje pevně vázanou vodu v CSH fázi. V teplotním intervalu 30–150 °C proto dochází k výrazně menší ztrátě hmotnosti na rozdíl od ostatních organických rozpouštědel. Zbylá organická rozpouštědla měly u vzorků AAS podobné hmotnostní úbytky, nicméně u PC největšímu úbytku došlo u vzorku, kde byla hydratace zastavena acetonem. U acetonu je v teplotním intervalu 600–1000 °C největší ztráta hmotnosti ze všech organických rozpouštědel. Je to dáno tím, že dochází k tvorbě mesityloxydu, který se obtížněji odstraňuje sušením ze vzorku. Při následné termické analýze dochází k jeho oxidaci a tím zvyšuje obsah uhličitánů. Měřen byl i vliv dlouhodobého uložení vzorku v organickém rozpouštědle. Čím déle byl vzorek ponořen v organickém rozpouštědle, tím více se snížila hmotnost u prováděných analýz, což se dalo očekávat, nicméně míra ovlivnění vzorku PC acetonem ve srovnání s ostatními rozpouštědly při dlouhodobé expozici ve srovnání s dobou 24 hodin byla až překvapivě vysoká. Nicméně i pro ostatní rozpouštědla platilo, že u vzorků PC měla doba uložení vzorku v rozpouštědle mnohem větší vliv než u vzorků AAS.

Posledním měřením dvojice vzorků AAS a PC byl výplach diethyletherem. Vzorky byly před samotnou analýzou vypláchnuty diethyletherem, aby interakce vzorku s polárními rozpouštědly nebyly tak silné. U vzorků AAS neměl výplach diethyletherem v podstatě žádný vliv, což v kontextu relativně malého vlivu jednotlivých rozpouštědel splnilo předpoklady. U vzorků PC tomu bylo naopak. Výplach etherem pravděpodobně částečně snížil rozklad ettringitu methanolem a v teplotním rozmezí 600–1000 °C snížil obsah uhličitánů u vzorku, kde byla hydratace zastavena acetonem.

Protože se tato práce zabývá primárně AAS bylo provedeno i zastavení hydratace u vzorků AAS, která byla aktivována Na_2CO_3 a NaOH . U vzorků AAS, která byla aktivována Na_2CO_3 , opět došlo k nejmenší ztrátě hmotnosti u vzorku, kde byla hydratace zastavena methanolem. Methanol, jak už bylo řečeno, nahrazuje pevně vázanou vodu v C(A)SH fázi a v teplotním intervalu 90–150 °C je to zřetelně vidět. Zbylá organická rozpouštědla měla u těchto vzorků AAS podobné hmotnostní úbytky a ve srovnání s jinými použitými aktivátory lze očekávat zdaleka nejmenší vliv organických rozpouštědel na termogravimetrické výstupy v celém sledovaném teplotním intervalu. Pro vzorky AAS, která byla aktivována NaOH , má výběr rozpouštědla největší vliv, a to hlavně do teploty 600 °C.

6 REFERENCE

- [1] PROVIS, John. Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research* [online]. 2018, **114**, 40-48 [cit. 2020-11-16]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2017.02.009
- [2] PROVIS, John. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. *Materials and Structures* [online]. 2014, **47**(1-2), 11-25 [cit. 2020-11-16]. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-013-0211-5
- [3] LUUKKONEN, Tero, Zahra ABDOLLAHNEJAD, Juho YLINIEMI, Paivo KINNUNEN a Mirja ILLIKAINEN. One-part alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Research* [online]. 2018, **103**, 21-34 [cit. 2020-11-16]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2017.10.001
- [4] MAGHSOODLOORAD, Hojjatollah a Ali ALLAHVERDI. Efflorescence Formation and Control in Alkali-Activated Phosphorus Slag Cement. *International Journal of Civil Engineering* [online]. 2016, **14**(6), 425-438 [cit. 2020-11-16]. ISSN 1735-0522. Dostupné z: doi:10.1007/s40999-016-0027-0
- [5] ADESINA, Adeyemi. *Alkali activated materials: review of current problems and possible solutions: SynerCrete '18 International Conference on Interdisciplinary Approaches for Cement-based Materials and Structural Concrete*. Madeira Island, Portugal, 2018.
- [6] SHI, Caijun, P. KRIVENKO a D. ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. London: Taylor & Francis, 2006. ISBN 978-0-415-70004-7.
- [7] GARCIA-LODEIRO, I., A. PALOMO a A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes* [online]. Elsevier, 2015, s. 49-73 [cit. 2020-11-17]. ISBN 9781782422761. Dostupné z: doi:10.1533/9781782422884.1.49
- [8] KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů: materiály, koroze, sanace*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. ISBN 80-7080-347-9.
- [9] Vodní sklo. *Vodnisklo.cz* [online]. [cit. 2020-11-26]. Dostupné z: <http://www.vodnisklo.cz/cz/clanky>
- [10] LEWIS, D. *Properties and uses of iron and steel slags* [online]. [cit. 2019-11-18]. Dostupné z: http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa_182-6_properties_and_uses_slag.pdf
- [11] YUKSEL, Isa. Blast-furnace slag. *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete* [online]. Elsevier, 2018, s. 361-415 [cit. 2020-11-18]. ISBN 9780081021569. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102156-9.00012-2
- [12] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Binders for durable and sustainable concrete*. New York: Taylor & Francis, 2008. ISBN 9780203940488.
- [13] FERNANÁNDEZ-JIMÉNEZ, A, A PALOMO a D REVUELTA. *Alkali activation of industrial by-products to develop new earth-friendly cements: Proceeding of the 11th*

International Conference on Non-Conventional Materials And Technologies. Bath UK, 2009, , 1-15.

- [14] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. a F. PUERTAS. Alkali-activated slag cements: Kinetic studies. *Cement and Concrete Research* [online]. 1997, **27**(3), 359-368 [cit. 2021-05-29]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(97)00040-9
- [15] PALOMO, A., P. KRIVENKO, I. GARCIA-LODEIRO, E. KAVALEROVA, O. MALTSEVA a A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción* [online]. 2014, **64**(315) [cit. 2021-05-29]. ISSN 1988-3226. Dostupné z: doi:10.3989/mc.2014.00314
- [16] SCRIVENER, Karen, Ruben SNELLINGS a Barbara LOTHENBACH. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. 1st. CRC Press, 2016. ISBN 9781138747234.
- [17] SNELLINGS, Ruben, Jacek CHWAST, Özlem CIZER et al. Report of TC 238-SCM: hydration stoppage methods for phase assemblage studies of blended cements—results of a round robin test. *Materials and Structures* [online]. 2018a, **51**(4) [cit. 2020-11-27]. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-018-1237-5
- [18] ŠČUČKA, Jiří a Petr MARTINEC. *Stavební hmoty 1: Beton*. FAST VŠB, 2013.
- [19] ZHANG, Jie a George W. SCHERER. Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cement and Concrete Research* [online]. 2011, **41**(10), 1024-1036 [cit. 2020-12-06]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2011.06.003
- [20] GALLÉ, C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, **31**(10), 1467-1477 [cit. 2020-12-07]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(01)00594-4
- [21] COLLIER, N.C., J.H. SHARP, N.B. MILESTONE, J. HILL a I.H. GODFREY. The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, **38**(6), 737-744 [cit. 2020-12-07]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2008.02.012
- [22] KORPA, A. a R. TRETTIN. The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods. *Cement and Concrete Research* [online]. 2006, **36**(4), 634-649 [cit. 2021-05-02]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2005.11.021
- [23] DIAMOND, Sidney. A discussion of the paper “Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury porosimetry—a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying” by C. Gallé. *Cement and Concrete Research* [online]. 2003, **33**(1), 169-170 [cit. 2021-05-03]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(02)00940-7

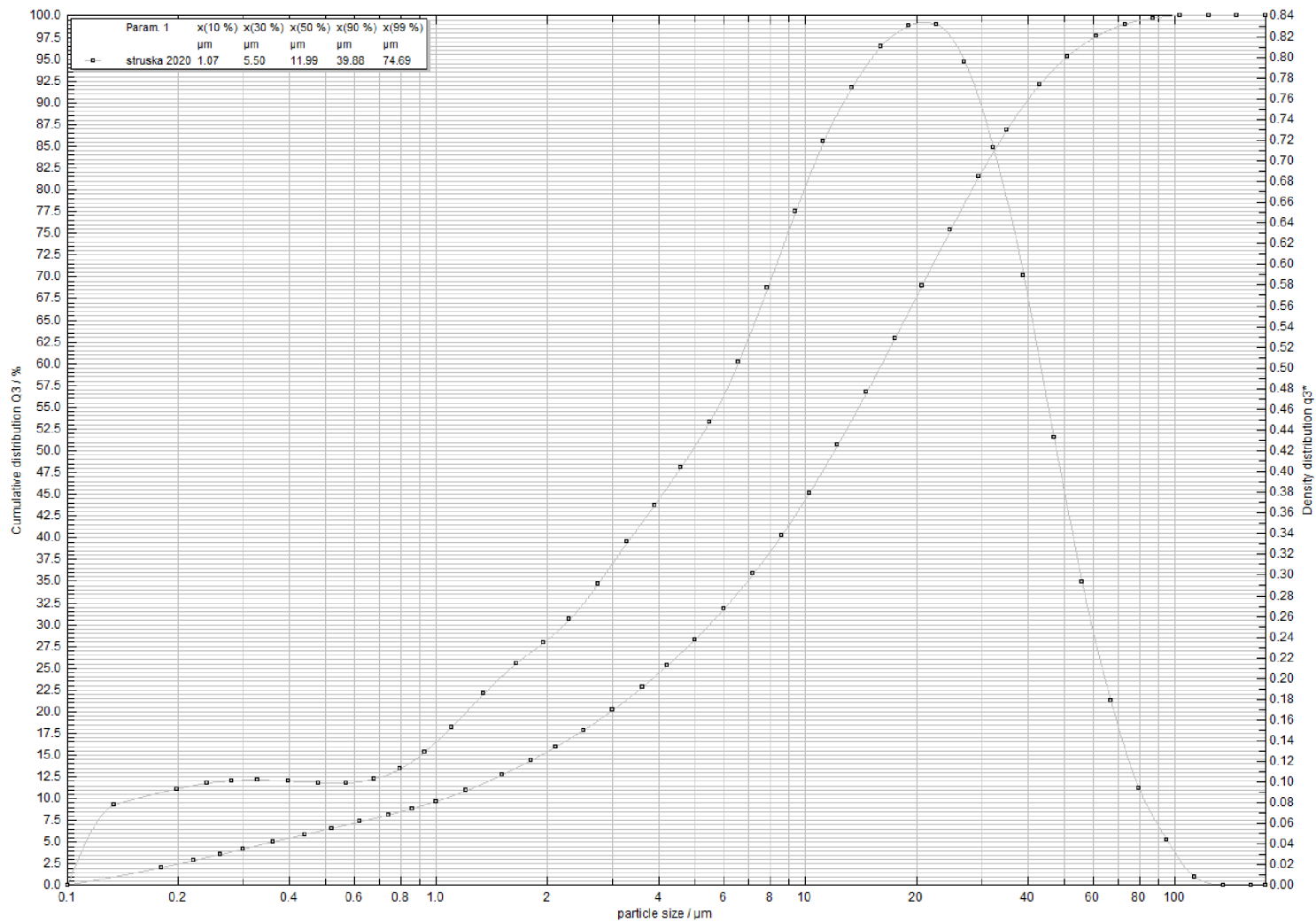
- [24] ZHANG, L. a F. P. GLASSER. Critical examination of drying damage to cement pastes. *Advances in Cement Research* [online]. 2000, **12**(2), 79-88 [cit. 2021-05-03]. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/adcr.2000.12.2.79
- [25] RAJU, K. V. S. N. Trace Level Determination of Mesityl Oxide and Diacetone Alcohol in Atazanavir Sulfate Drug Substance by a Gas Chromatography Method. *Scientia Pharmaceutica* [online]. 2016, **84**(2), 321-331 [cit. 2021-05-10]. ISSN 00368709. Dostupné z: doi:10.3797/scipharm.1507-05
- [26] SNELLINGS, Ruben, Jacek CHWAST, Özlem CIZER et al. RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages. *Materials and Structures* [online]. 2018b, **51**(6) [cit. 2021-07-08]. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-018-1298-5
- [27] Metody termické analýzy. *Přírodovědecká fakulta MUNI* [online]. [cit. 2021-05-16]. Dostupné z: <https://www.sci.muni.cz/chemsekcce/tgir/termanal.pdf>
- [28] KLOUŽKOVÁ, A, P ZEMANOVÁ, J KLOUŽEK a W PABST. *Termická analýza: Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály*. VŠCHT PRAHA, 2012.
- [29] HUMAD, HABERMEHL-CWIRZEN a CWIRZEN. Effects of Fineness and Chemical Composition of Blast Furnace Slag on Properties of Alkali-Activated Binder. *Materials* [online]. 2019, **12**(20) [cit. 2021-07-08]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12203447
- [30] SAKULICH, Aaron. *Characterization of environmentally-friendly alkali activated slag cements and ancient building materials*. Drexel University, 2009. ISBN 9781109629903.
- [31] FÖLDVÁRI, Mária. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Geological Institute of Hungary, 2011. ISBN 978-963-671-288-4.
- [32] OGIRIGBO, Okiemute. *Influence of Slag Composition and Temperature on the Hydration and Performance of Slag Blends in Chloride Environments* [online]. [cit. 2021-07-08]. Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.1.2611.6083
- [33] WANG, Lei, Liang CHEN, John L. PROVIS, Daniel C.W. TSANG a Chi Sun POON. Accelerated carbonation of reactive MgO and Portland cement blends under flowing CO₂ gas. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2020, **106** [cit. 2021-07-09]. ISSN 09589465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2019.103489
- [34] BUKOWSKI, J.M. a R.L. BERGER. Reactivity and strength development of CO₂ activated non-hydraulic calcium silicates. *Cement and Concrete Research* [online]. 1979, **9**(1), 57-68 [cit. 2021-07-25]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(79)90095-4
- [35] DWECK, Jo, Pedro Mauricio BUCHLER, Antonio Carlos Vieira COELHO a Frank K CARTLEDGE. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochimica Acta* [online]. 2000, **346**(1-2), 105-113 [cit. 2021-07-25]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-6031(99)00369-X

- [36] BALAYSSAC, J.P., Ch.H. DÉTRICHÉ a J. GRANDET. Effects of curing upon carbonation of concrete. *Construction and Building Materials* [online]. 1995, **9**(2), 91-95 [cit. 2021-07-25]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/0950-0618(95)00001-V
- [37] KHOSHNAZAR, Rahil, James BEAUDOIN, Laila RAKI a Rouhollah ALIZADEH. Solvent exchange in sulphoaluminate phases. Part I: ettringite. *Advances in Cement Research* [online]. 2013a, **25**(6), 314-321 [cit. 2021-07-26]. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/adcr.12.00042
- [38] KHOSHNAZAR, Rahil, James BEAUDOIN, Laila RAKI a Rouhollah ALIZADEH. Solvent exchange in sulfoaluminate phases. Part II: monosulfate. *Advances in Cement Research* [online]. 2013b, **25**(6), 322-331 [cit. 2021-07-26]. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/adcr.12.00055
- [39] LOTHENBACH, Barbara, Gwenn LE SAOUT, Emmanuel GALLUCCI a Karen SCRIVENER. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, **38**(6), 848-860 [cit. 2021-07-25]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2008.01.002
- [40] OKORONKWO, M. U. a F. P. GLASSER. Stability of strätlingite in the CASH system. *Materials and Structures* [online]. 2016, **49**(10), 4305-4318 [cit. 2021-07-26]. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-015-0789-x
- [41] ZUO, Yibing, Marija NEDELJKOVIĆ a Guang YE. Coupled thermodynamic modelling and experimental study of sodium hydroxide activated slag. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **188**, 262-279 [cit. 2021-07-19]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.08.087

7 SEZNAM ZKRATEK

C	CaO
M	MgO
A	Al ₂ O ₃
S	SiO ₂
AAM	alkalicky aktivované materiály
AAS	alkalicky aktivovaná struska
PC	portlandský cement
Ms	křemičitý modul
Me	alkalický kov
CSH	kalcium-silikát-hydrát
CASH	kalcium-aluminát-silikát-hydrát
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
TGA	termogravimetrická analýza
DTG	derivační termogravimetrická analýza
DTA	diferenční termická analýza
p. a.	pro analýzu

8 PŘÍLOHY



Obr. 39: Distribuce velikosti částic vysokopecní granulované strusky.