



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ÚČINEK PLASTIFIKÁTORŮ NA CHOVÁNÍ A VLASTNOSTI
ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ**

EFFECT OF PLASTICIZERS ON THE BEHAVIOUR AND PROPERTIES OF ALKALI ACTIVATED MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Markéta Langová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1092/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Markéta Langová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Účinek plastifikátorů na chování a vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů

Zadání diplomové práce:

stanovení účinnosti superplastifikátorů v alkalicky aktivovaném systému
stanovení vlivu na hydrataci a mechanické vlastnosti alkalicky aktivované strusky
zjištění chemického působení superplastifikátorů v alkalicky aktivovaném systému

Termín odevzdání diplomové práce: 19.5.2017

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

Bc. Markéta Langová
student(ka)

Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Alkalicky aktivované materiály mohou být vhodnou alternativou konstrukčních materiálů na bázi klasického portlandského cementu (OPC). Proto je vhodné se těmto pojivům dále věnovat. Cílem této diplomové práce je objasnit účinek plastifikátoru na bázi lignosulfonanu a superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu na chování a vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů. Pro studium účinku plastifikačních přísad byla sledována změna zpracovatelnosti alkalicky aktivované vysokopecní strusky v závislosti na čase, vliv přísad na mechanické vlastnosti a v neposlední řadě jejich vliv na kinetiku tuhnutí a tvrdnutí, který byla sledována pomocí izotermální kalorimetrie. Pomocí infračervené spektrometrie byla studována stabilita plastifikační přísady v silně alkalickém prostředí, jako je vodní sklo a hydroxid sodný. Nakonec pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) byly objasněny chemické změny ve struktuře plastifikačních přísad po adsorpci na vysokopecní strusku.

ABSTRACT

Alkali activated materials could be suitable alternative to construction materials based on ordinary Portland cement (OPC). Therefore, it is advisable to pursue these binders further on. Aim of this thesis is to clarify the effect of lignosulfonate-based plasticizer and polycarboxylate-based superplasticizer on the behaviour and nature of alkali activated materials. For the purposes of studying the efficiency of plasticizing additives, the change of workability of alkali activated blast furnace slag in dependence on time, effect of additives on mechanical properties as well as, with usage of isothermal calorimetry, their impact on kinetics of solidification and hardening had been observed. The stability of the plasticizing admixtures in a high alkaline environment such as water glass and sodium hydroxide had been studied using infrared spectrometry. As a last step, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) had been used while clarifying the chemical changes in the structure of plasticizing additives after adsorption to blast furnace slag.

KLÍČOVÁ SLOVA

Alkalicky aktivované materiály, granulovaná vysokopecní struska, alkalický aktivátor, plastifikátor

KEYWORDS

Alkali activated materials, granulate blast furnace slag, alkaline activator, plasticizer

LANGOVÁ, M. *Účinek plastifikátorů na chování a vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 55 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování

Chtěla bych tímto poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Ing. Lukáši Kalinovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu, trpělivost, připomínky a rady při zpracování této práce. Dále bych chtěla poděkovat Centru materiálového výzkumu za poskytnutí potřebného materiálu a přístrojového vybavení. Nakonec bych ráda poděkovala celé své rodině, především svým rodičům a přítelovi, za psychickou podporu a trpělivost během celého studia.

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	ALKALICKY AKTIVOVANÉ MATERIÁLY	8
2.1.1	<i>Struktura alkalicky aktivovaných materiálů</i>	<i>8</i>
2.1.2	<i>Vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů</i>	<i>10</i>
2.1.3	<i>Suroviny pro přípravu alkalicky aktivovaných materiálů</i>	<i>10</i>
2.1.3.1	Vysokopecní struska	11
2.1.4	<i>Alkalické aktivátory</i>	<i>12</i>
2.1.5	<i>Alkalická aktivace vysokopecní strusky</i>	<i>12</i>
2.2	PLASTIFIKAČNÍ PŘÍSAKY	13
2.2.1	<i>Rozdělení plastifikačních přísad podle struktury</i>	<i>15</i>
2.2.1.1	Plastifikátory na bázi lignosulfonátu	15
2.2.1.2	Superplastifikátory na bázi naftalenu	16
2.2.1.3	Superplastifikátory na bázi melaminu	16
2.2.1.4	Superplastifikátory na bázi polykarboxylátů	17
2.2.2	<i>Působení plastifikačních přísad</i>	<i>17</i>
2.2.3	<i>Plastifikační přísady v alkalicky aktivovaných materiálech</i>	<i>19</i>
2.2.3.1	Plastifikátor na bázi lignosulfonátu v alkalicky aktivovaných materiálech	19
2.2.3.2	Superplastifikátor na bázi polykarboxylátu v alkalicky aktivovaných materiálech	20
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1	POUŽITÉ SUROVINY	23
3.2	POPIS POUŽITÝCH METOD	23
3.2.1	<i>Příprava maltových směsí</i>	<i>23</i>
3.2.2	<i>Stanovení zpracovatelnosti malty</i>	<i>24</i>
3.2.3	<i>Příprava trámčů pro měření mechanických vlastností</i>	<i>24</i>
3.2.4	<i>Měření mechanických vlastností</i>	<i>24</i>
3.2.5	<i>Stanovení doby tuhnutí pojivové kaše</i>	<i>24</i>
3.2.6	<i>Izotermální kalorimetrie</i>	<i>25</i>
3.2.7	<i>Infračervená spektrometrie</i>	<i>25</i>
3.2.8	<i>Rentgenová fotoelektronová spektroskopie</i>	<i>26</i>
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	27
4.1	VLIV PLASTIFIKAČNÍCH PŘÍSAK NA ZPRACOVATELNOST MALTOVÝCH SMĚSÍ	27
4.1.1	<i>Lignosulfonanový plastifikátor</i>	<i>27</i>
4.1.2	<i>Polykarboxylátový superplastifikátor</i>	<i>28</i>
4.2	VLIV PLASTIFIKAČNÍCH PŘÍSAK NA MECHANICKÉ PEVNOSTI	30
4.2.1	<i>Lignosulfonanový plastifikátor</i>	<i>30</i>
4.2.2	<i>Polykarboxylátový superplastifikátor</i>	<i>33</i>
4.3	STANOVENÍ POČÁTKU A KONCE TUHNUTÍ	36
4.4	KALORIMETRICKÁ STANOVENÍ	37
4.4.1	<i>Lignosulfonanový plastifikátor</i>	<i>37</i>
4.4.2	<i>Polykarboxylátový superplastifikátor</i>	<i>39</i>

4.5	STANOVENÍ STABILITY PLASTIFIKAČNÍCH PŘÍRAD V ALKALICKÉM PROSTŘEDÍ	41
4.6	RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE	44
5	ZÁVĚR	50
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	52
7	ZKRATKY A SYMBOLY	55

1 ÚVOD

V současné době je snaha snížit spotřebu neobnovitelných surovin a naopak zvýšit používání druhotných surovin, proto se výzkum zaměřuje na alkalicky aktivované materiály. Odpadní látky se v dnešní době dostatečně nevyužívají. Například úletový popílek se využívá pouze z 20 až 30 %, zbytek se ukládá do kalovišť nebo do země. Využitím úletového popílku jako vstupního materiálu pro výrobu alkalicky aktivovaného materiálu se mění odpad na velice cenný materiál s vynikajícími užitnými a mechanickými vlastnostmi. K využívání odpadních surovin vedl požadavek na vytvoření nové technologie, která by produkovala ekologičtější beton, portlandský cement by byl nahrazen ekologicky méně náročným materiálem. Kromě toho, že alkalicky aktivované materiály lze vyrábět z druhotných surovin, je jejich další výhodou to, že při výrobě nevzniká žádný CO_2 . Díky tomu se alkalicky aktivované materiály mohou stát v budoucnu výhodným materiálem, neboť ekologické aspekty budou nadále hrát důležitou roli v rozvoji lidstva [1,2].

Kompozitní materiály na bázi alkalicky aktivované vysokopecní strusky patří mezi perspektivní materiály s možností širokého využití ve stavebnictví. Mezi přednosti alkalicky aktivované vysokopecní strusky patří zejména korozivzdornost, vysoká pevnost a částečná odolnost proti vysokým teplotám. Je možné také uvažovat o ochranných vrstvách na stávajících železobetonových konstrukcích, které zvýší požární odolnost konstrukce na bázi portlandského cementu, u kterého dochází při vyšších teplotách k totální degradaci cementového tmele, a tím k jeho rozpadu [1].

Protože alkalicky aktivované materiály by se mohly stát vhodnou alternativou konstrukčních materiálů na bázi klasického portlandského cementu, je vhodné se těmto materiálům dále věnovat a jejich vlastnosti nadále zlepšovat. Proto je tato práce zaměřena na účinek plastifikačních přísad, které by u alkalicky aktivovaných materiálů na bázi vysokopecní strusky mohly zlepšit zpracovatelnost, případně mechanické vlastnosti. V současné době jsou superplastifikátory běžnými používanými přísadami v technologii betonu na bázi portlandského cementu pro zlepšení zpracovatelnosti nebo pro výrobu betonu se speciálními vlastnostmi, například samozhutnitelný beton. Také umožňují přípravu betonové směsi s nízkým vodním součinitelem. Díky přítomnosti superplastifikátorů lze dosáhnout vysoké pevnosti a dlouhé trvanlivosti. Zpracovatelnost betonů, cementových past a malt obsahující plastifikátory nebo superplastifikátory závisí především na typu, molekulární struktuře a chemickém složení přísady [3].

Ne všechny plastifikační přísady, které se běžně používají u pojiv na bázi portlandského cementu, fungují i v alkalicky aktivovaných systémech. Proto cílem této práce je ověřit účinek některých plastifikačních přísad právě v alkalicky aktivovaných materiálech.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Alkalicky aktivované materiály

První použití alkalicky aktivovaných materiálů bylo s největší pravděpodobností již ve starověku, diskutuje se zejména o jejich použití při stavbě pyramid v Egyptě a Mezopotámii. V souvislosti s využíváním alkalicky aktivovaných materiálů se diskutuje také o civilizacích v Jižní a Střední Americe. Dále o mnoho staletí později také v souvislosti se stavbami starověkého Říma. Na základě informací o zeměpisné poloze, vyspělosti tehdejších kultur, jejich ekonomické situaci, a podle výsledků chemických analýz dochovaných staveb lze usuzovat, že tehdejší lidstvo dokázalo tyto materiály vyrobit [4].

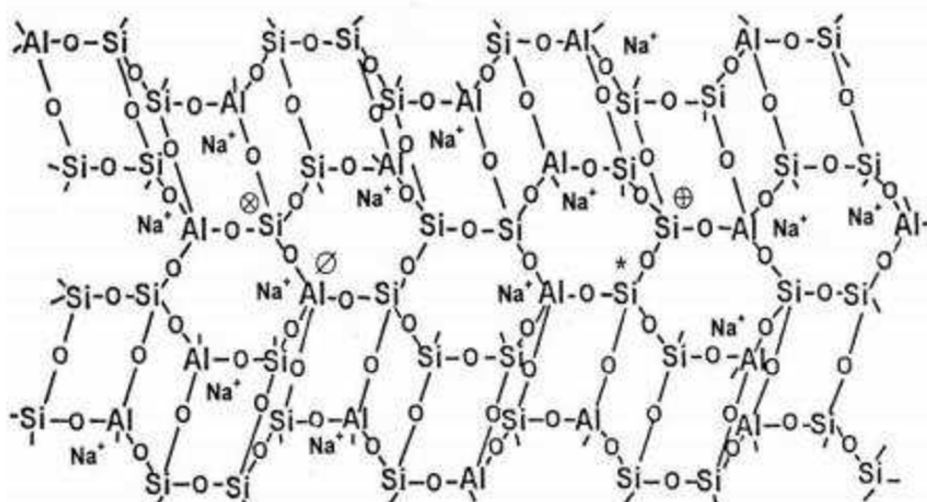
Pro přípravu alkalicky aktivovaných materiálů jsou používány jako pojiva pucolány nebo latentně hydraulické látky. Tato pojiva projeví svoji hydraulicitu v přítomnosti vhodného aktivátoru a malého množství vody. Pojiva mohou být buď přírodního původu, jako například pemzy, tufy, trasy nebo umělého původu, například ocelárenská struska, vysokopecní struska, metakaolin nebo popílký [4,5].

Alkalicky aktivované materiály jsou anorganické polymerní systémy, připravované alkalickou aktivací aluminosilikátů a následnou polykondenzační reakcí. Jejich obecný vzorec je $M_n[-(\text{Si-O})_z-\text{Al-O}]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, kde M je kationt alkalického kovu (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), n vyjadřuje stupeň polykondenzace a z je poměr $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. V některých případech byl pro alkalicky aktivovaný materiál zaveden termín geopolymer, což je typ alkalicky aktivovaného materiálu založeného na bázi metakaolinu. Tento termín byl zaveden v 70. letech prof. Davidovitsem, který uvádí, že v ^{27}Al NMR spektra by měl být pík při 55 ppm a hliník by měl být v koordinaci 4. Jestliže tomu tak není, nesmí se výsledný produkt nazývat geopolymer, nýbrž alkalicky aktivovaný materiál. Společným rysem těchto dvou odlišných materiálů je jejich amorfní trojrozměrná mikrostruktura, která má náhodné uspořádání křemičitanových a hlinitanových tetraedrů s kationtem alkalického kovu, který kompenzuje náboj $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. V dnešní době se pojem geopolymery nesprávně používá pro všechny alkalicky aktivované materiály. Skutečnost je ovšem taková, že geopolymery jsou pouze podskupinou alkalicky aktivovaných materiálů [6,7].

2.1.1 Struktura alkalicky aktivovaných materiálů

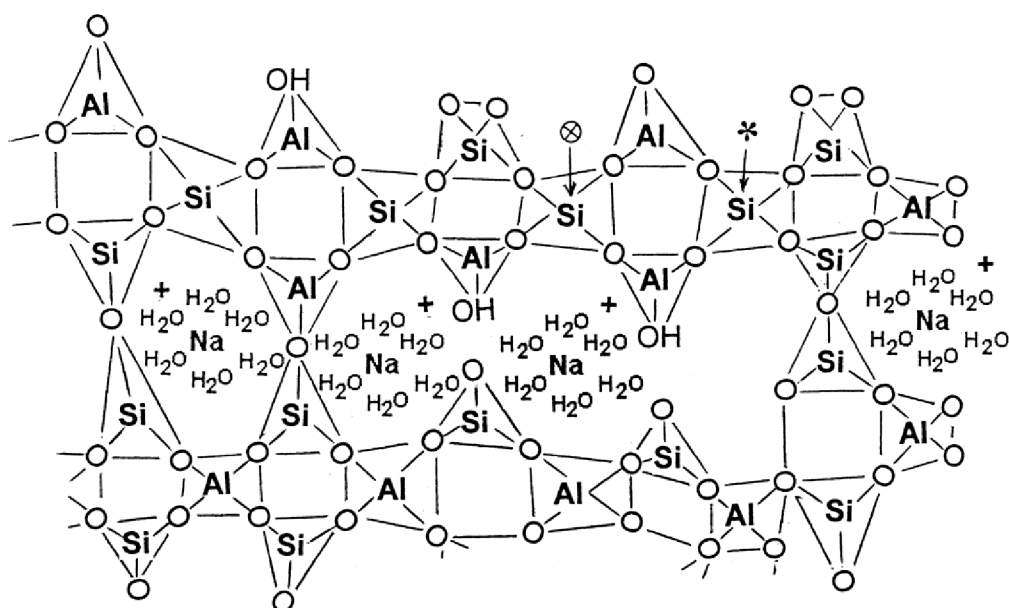
Na základě alkalické aktivace metakaolinu vypracoval Davidovits strukturální model geopolymery, ve kterém předpokládá v zásadě monolitický polymer, který je podobný organickému polymeru. Davidovitsův model je zobrazen na obr. 1 [7].

Davidovits navrhl pro geopolymery chemické označení „polysialáty“. Sialát je zkratka pro aluminosilikátový oxid a je tvořen tetraedrálními anionty $[\text{AlO}_4]^{5-}$ a $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sdílejících kyslík, který vyžaduje pozitivní ionty, například K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Li^+ ke kompenzaci elektrického náboje hlinitanového tetraedru [8].



Obr. 1: Davidovitsův model [6]

Dalším krokem studie mikrostruktury produktů alkalické aktivace (geopolymerace), která byla založena na několika metodách, jako je například porozimetrie, termická analýza nebo MAS NMR spektroskopie (Si, Al a především Na) dovoluje poupravit tuto koncepci. Podle výše uvedených analýz navrhl Barbarosa nový modifikovaný model, který lze vidět na obr. 2. Zobrazená struktura geopolymeru nemá monolitickou strukturu, obsahuje ve své struktuře póry a alkalické kovy se nacházejí v solvatované formě [6].



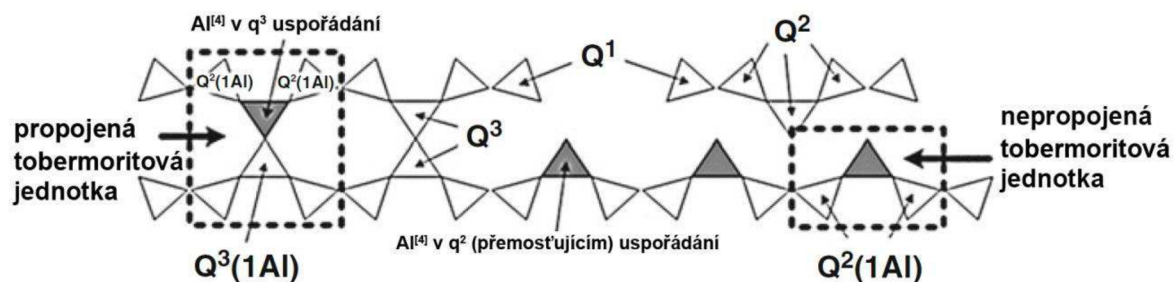
Obr. 2: Barbarosův model [6]

Alkalicky aktivované materiály mají tedy amorfni trojrozměrnou mikrostrukturu, ve které jsou silikátové a aluminátové tetraedry vzájemně nepravidelně vázány přes kyslíkový můstek.

Informace získané v posledních letech s využitím řady charakterizačních technik, například nukleární magnetická rezonance (NMR), byly nesmírně užitečné pro vytvoření modelu struktury alkalicky aktivované vysokopecní strusky [9].

Silikátové minerály je možné klasifikovat podle stupně polymerace. Symbol Q^n , který je uveden na obr. 3, představuje počet vázaných atomů kyslíku ve čtyřstěnu, Q^0 (isolovaný), Q^1 (dimer nebo koncové skupiny), Q^2 (řetězce) a Q^3 (obsažený ve struktuře). Symbol $Q^2(1Al)$ představuje spojení silikátových řetězců substitucí hlinitanového čtyřstěnu [7].

Model navržený Fernándezem-Jiménezem [9] vystihuje formaci gelu alkalicky aktivované vysokopecní strusky (Obr. 3). Tento model znázorňuje včlenění hlinitanových tetraedrů do struktury, čímž nahrazují křemičitanové „přemostřující“ tetraedry. Díky tomu dochází k prodloužení lineárních řetězců a k možnému nahodilému meziřetězcovému spojení („zesítěnění“) skrze Si-O-Al vazby. Výsledkem je planární struktura C-A-S-H gelu [7,9].



Obr. 3: Struktura alkalicky aktivované vysokopecní strusky

2.1.2 Vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů

Výhodou těchto materiálů je, že lze použít méně kvalitní plnivo, které je do běžných betonů nevhodné. Další jejich výhodou je, že do své struktury mohou vázat radioaktivní odpad a těžké kovy, přičemž nedochází ke změně morfologie daného systému, nedochází také ani k výraznému ovlivnění procesu tuhnutí a tvrdnutí jak je tomu u tradičních cementů. Dále jsou alkalicky aktivované materiály ve srovnání s běžnými cementy velice odolné proti působení agresivních látek, ať už se jedná o vodu odpadní nebo mořskou. Tato korozní odolnost je způsobená díky hutné mikrostruktuře, přítomností fází zeolitického charakteru a minimální pórovitostí [4].

2.1.3 Suroviny pro přípravu alkalicky aktivovaných materiálů

Pro přípravu alkalicky aktivovaných materiálů jsou potřeba suroviny, které obsahují aktivní hlinitokřemičitany. Může se jednat buď o pucolány nebo o latentně hydraulické látky. Pucolány v přítomnosti hydroxidu vápenatého vytvářejí produkty podobné produktům hydratace portlandského cementu. Jedná se například o elektrárenské popílky nebo metakaolin. Latentně hydraulické látky s vodou netuhnou ani netvrdnou, ale po přidání určitého množství aktivátoru (například CaO , Na_2SO_4 ...) vykazují s vodou hydraulické vlastnosti. Jedná se například o vysokopecní granulovanou strusku [5].

Všeobecně nejvyšší pevnosti dosahují alkalicky aktivované materiály na bázi granulované vysokopecní strusky. V dnešní době kvůli svému hojnému využití v cementářském průmyslu se vysokopecní struska pomalu stává nedostatkovou surovinou a roste snaha vyhnout se jejímu využívání v alkalicky aktivovaných materiálech, nebo přinejmenším snížit její obsah na co nejmenší množství a zároveň aby se zachovaly požadované vlastnosti konečných produktů. Jemně mletá vysokopecní struska je používána

ve stavebnictví zejména jako přijatelná náhrada portlandského cementu pro výrobu cementového betonu nebo jako příměs pro výrobu směsných cementů.

Alkalicky aktivované materiály na bázi metakaolinu vykazují celkově nízké pevnosti, ale zato výsledné materiály vykazují značnou odolnost vůči působení vnějších vlivů, především proti působení agresivních látek, mrazu a vysokých teplot [4].

Experimentální část se zabývala přípravou pojiva na bázi granulované vysokopecní strusky, která byla aktivovaná pomocí vodního skla nebo roztokem hydroxidu sodného. Suroviny použité v experimentální části, jejich základní vlastnosti a příprava, jsou popsány níže.

2.1.3.1 Vysokopecní struska

Vysokopecní struska vzniká ve vysokých pecích jako vedlejší produkt výroby surového železa. Struska ve vysoké peci má dvě úlohy. Jednak díky nižší hustotě plave na povrchu železa a díky tomu ho chrání před oxidací a jednak na sebe váže neželezné složky. Do strusky tedy přecházejí nečistoty, které jsou obsaženy v železné rudě a v koksu [5,10].

Chemické složení vysokopecní strusky závisí na obsahu nečistot v koksu a v železné rudě. Závisí také na typu a obsahu korigujících příměsí přidané do vysoké pece. Chemické složení vystihuje tabulka č. 1 [10].

Tabulka č. 1: Složení vysokopecní strusky [5]

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO/Fe ₂ O ₃	MgO	S	MnO
30 – 43 %	30 – 50 %	5 – 18 %	0,2 – 3 %	1 – 15 %	0,5 – 3 %	0,2 – 2 %

Řada výzkumů ukázala, že reaktivita různých druhů strusek v alkalicky aktivovaných systémech závisí ve většině případů na obsahu skelné fáze a na jejich fázovém složení. Obsah skelné fáze ve strusce by měl být více než 90 %, aby vykazovala dobré vlastnosti. Jiné výzkumy ukazují, že struska obsahující pouze 30 až 65 % skelné fáze, je ještě stále vhodná, ale neuvádí se žádná minimální hodnota. Pozdější výzkumy poukázal na to, že i když je sklovitá struktura pro reaktivitu nezbytná, neexistuje žádná korelace obsahu skelné fáze vzhledem k hydraulicitě, tudíž není zárukou, že přítomností vysokého množství skelné fáze bude mít struska vysokou reaktivitu [11].

Reaktivita strusky je do značné míry řízena stupněm polymerace (DP), tento vztah je uveden v rovnici (1). Hodnota DP granulované vysokopecní strusky vhodné pro alkalickou aktivaci bývá většinou v rozmezí 1,3 až 1,5 [11].

$$DP = \frac{n(\text{CaO}) - 2n(\text{MgO}) - n(\text{Al}_2\text{O}_3) - n(\text{SO}_3)}{n(\text{SiO}_2) - 2n(\text{MgO}) - 0,5n(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (1)$$

Fázové složení strusky je závislé na rychlosti chlazení taveniny. Pomalým chlazením vzniká krystalický materiál. Přítomná krystalická fáze nevykazuje žádné hydraulické vlastnosti a připomíná vyvřelé horniny, proto je vhodná do betonu jako kamenivo. Naopak struska vzniklá rychlým chlazením taveniny obsahuje vysoký podíl skelné fáze, která je důležitá pro alkalickou aktivaci. Struska vzniklá rychlým chlazením vykazuje latentně hydraulické vlastnosti a lze ji aktivovat za použití alkalických roztoků [12].

2.1.4 Alkalické aktivátory

Jako aktivátory pro alkalicky aktivované materiály lze použít několik druhů sloučenin. Jedná se například o alkalické hydroxidy (NaOH, KOH), vodní sklo nebo alkalické soli (M_2SO_4 , M_2CO_3 , kde $M = K, Na$). Ve většině případů bývají alkalické aktivátory buď draselné nebo sodné, sodné jsou přijatelnější díky nižší ceně. Použití draselných aktivátorů než sodných spočívá v tom, že draselné aktivátory významně snižují tvorbu výkvětů. Pro aktivaci je vhodné, aby byla molární koncentrace alkalické složky stejná jako koncentrace složky hlinité. Pokud je značně vyšší, může docházet k bobtnání tuhacího kompozitu, díky tvorbě hydrátu křemičitanu sodného, což je podstatou destrukce běžných ztvrdlých betonů (tzv. alkalické rozpínání). Důležitou roli hraje také obsah vody. Při požadovaných vyšších pevnostech materiálu, je vhodné pracovat s nízkým vodním součinitelem [2,7,9].

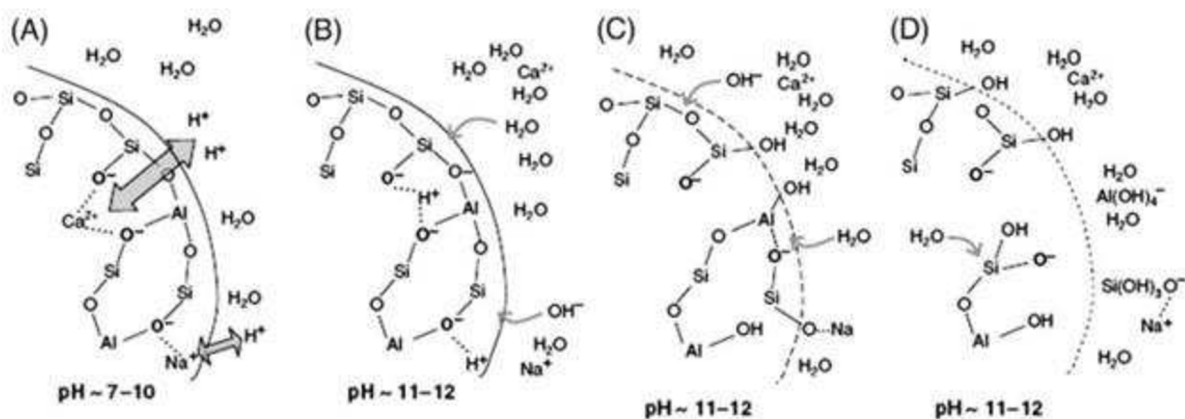
Hodnota pH alkalického aktivátoru je jedna z nejdůležitějších faktorů, který výrazně ovlivňuje pevnost výsledného materiálu. Phair a van Deventer [13] se zabývali vlivem různého pH na výslednou pevnost alkalicky aktivovaného materiálu, čímž došli k závěru, že vzorky při $pH = 12$ měly přibližně padesátkrát menší pevnost v tlaku než vzorky při $pH = 14$. Na tuto skutečnost mají vliv dva hlavní faktory. Prvním faktorem je, že se zvyšující se hodnotou pH dochází k tvorbě krátkých oligomerních řetězců a monomerních silikátů, které mohou vytvářet pojivovou fázi. Druhým faktorem je zvětšujícím se množstvím hlinitanových aniontů rozpuštěných z původního aluminosilikátového materiálu, které značně přispívá alkalické reakci [7,13].

Dále má vliv na pevnost alkalicky aktivovaného materiálu druh použitého alkalického aktivátoru. K^+ a Na^+ kationy v důsledku jejich rozdílné velikosti mají odlišný efekt. Menší velikost kationtu podporuje tvorbu malých silikátových oligomerů, jako jsou například silikátové monomery, dimery nebo trimery. Proto lze očekávat, že kationt K^+ s větším iontovým poloměrem bude v reakcích méně aktivnější, než kationt Na^+ , což způsobuje horší rozpuštění aluminosilikátu. Xu a van Deventer [14] ve své studii tuto teorii potvrdili. Zkoumali totiž chování přírodních aluminosilikátů aktivovaných jak NaOH, tak KOH. Jejich výsledky ukázaly na to, že všechny alkalicky aktivované přírodní sloučeniny měly větší pevnost při použití aktivátoru KOH, navzdory tomu, že se sloučeniny lépe rozpouštěly při použití aktivátoru NaOH. Tuto skutečnost vysvětlili van Deventer a Phair [13] tak, že K^+ kationy mají menší „hydratační povrch“ než kationty Na^+ , proto dochází k polykondenzačním reakcím, které vytváří hustší a těsnější zesílení, což vede k větší pevnosti alkalicky aktivovaných materiálů.

2.1.5 Alkalická aktivace vysokopecní strusky

Alkalická aktivace vysokopecní strusky je poměrně složitý proces a skládá se z několika kroků, včetně rozpuštění vysokopecní strusky a následnou polykondenzací reakčních produktů.

Uvnitř skelné fáze jemně mleté granulované vysokopecní strusky je obsaženo velké množství vápníku a malé množství hliníku. Na obr. 4 je znázorněn mechanismus rozpouštění skelné fáze, která obsahuje jednomocné (Na^+) i dvojmocné (Ca^{2+}) kationty. Hlavní rozdíl mezi nimi je takový, že odstranění jednomocného kationtu nezpůsobí tak velké poškození skelné struktury jak dvojmocný kationt. Z tohoto důvodu je vysokopecní struska v alkalickém prostředí lépe rozpustná než metakaolin, který Ca^{2+} neobsahuje [15].



Obr. 4: Mechanismus rozpouštění aluminosilikátové skelné fáze: (A) výměna H^+ iontu za Na^+ a Ca^{2+} , (B) hydrolyza $Si-O-Al$ vazeb, (C) depolymerizace skelné sítě a (D) uvolnění Al a Si [15]

Dále dochází k rozpadu vazeb Si-O-Si, Al-O-Si, Al-O-Al, a pak Si-Al vrstvy, tvořenou po celém povrchu zrn vysokopecní strusky. Na konec vznikají hydratační produkty [15].

Vlastnosti alkalicky aktivované vysokopecní strusky závisí na povaze a struktuře vzniklých hydratačních produktů, označovaný jako C-A-S-H gel, který je podobný C-S-H gelu vzniklý hydratací OPC. Rozdíl mezi nimi je, že C-A-S-H gel je tvořen delšími řetězci a poměr Ca/Si je výrazně nižší. Dalším důležitým rozdílem je, že v C-A-S-H gelu dochází k částečné substituci tetraedrů $[SiO_4]^{4-}$ za $[AlO_4]^{5-}$, tudíž je nutná kompenzace vzniklého náboje pomocí Na^+ [16].

V závislosti na alkalickém aktivátoru se může měnit struktura C-A-S-H gelu. Jestliže je použit jako aktivátor vodní sklo, tak struktura vzniklého C-A-S-H gelu je méně uspořádaná a poměr Ca/Si je nižší. Naopak při použití NaOH jako aktivátoru má vzniklý C-A-S-H gel vyšší stupeň krystalinity, má vyšší poměr Ca/Si a ve své struktuře obsahuje více Al^{3+} nežli při použití vodního skla [16].

Fernandez-Jiménez a další zkoumali mechanické vlastnosti alkalicky aktivované vysokopecní strusky v závislosti na mnoha faktorech. Podle této studie má nejvýznamnější vliv typ použitého aktivátoru. Naopak méně významný vliv má koncentrace aktivátoru a nejmenší vliv má jemnost mletí vysokopecní strusky a teplota [16].

2.2 Plastifikační přísady

Plastifikační přísady jsou polymerní látky, které patří k nejdůležitějším chemickým přísadám. Přidávají se do betonu pro zlepšení jeho zpracovatelnosti. Jejich hlavní účel je snížit množství záměsové vody, což vede ke zvýšení pevnosti výsledného betonu. Další výhodou použití plastifikačních přísad je lepší přilnavost betonu k výztuži nebo kamenivu, vyšší mrazuvzdornost a chemická odolnost [17].

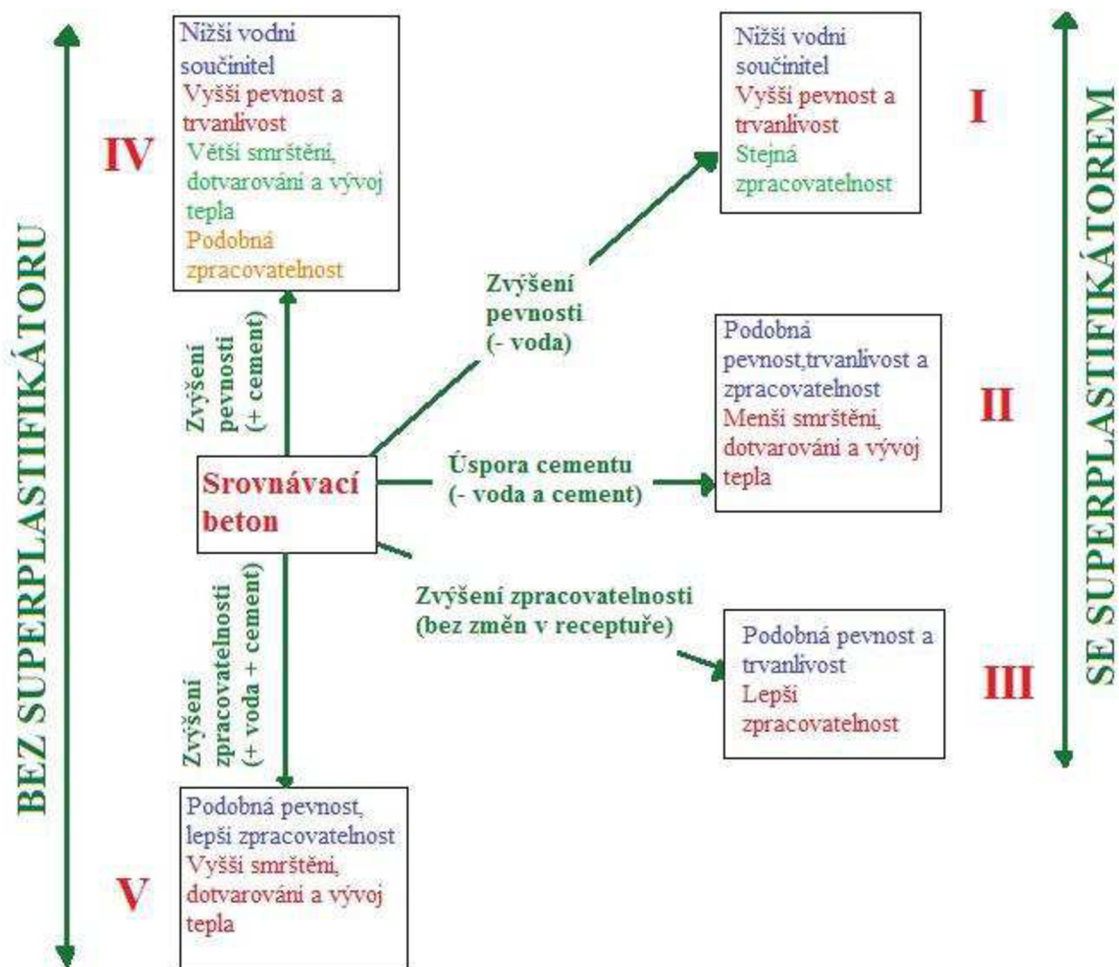
Již staří Římané nevědomky používali plastifikační přísady zejména mléko, vaječné bílky a živočišnou krev, aby vylepšili zpracovatelnost románského cementu. Výzkum moderních plastifikátorů se plně rozeběhl v 30. letech minulého století [17].

Plastifikátory jsou organické makromolekulární látky, které se elektrosticky naváží na jednotlivá zrna cementu a díky tomu se na nich vytvoří jednotný záporný náboj. Působením souhlasného náboje se zrna cementu od sebe oddělí a molekuly vody mají tak snadnější přístup. Plastifikátory sníží množství vody o více jak 5 % při zachování stejné konzistence

a pevnost v tlaku má vzrůst za 7 a 28 dní nejméně na 110 % oproti referenčnímu betonu [17, 18].

Superplastifikátory pracují poněkud na jiném principu. Na jednotlivá cementová zrna se molekula superplastifikátoru naváže jedním koncem svého řetězce. Druhý konec řetězce je volný a rotuje okolo zrna cementu, tím brání přiblížení dalším zrnům cementu. Superplastifikátory snižují množství vody o více jak 12 % při zachování stejné konzistence. Pevnost v tlaku má vzrůst za 1 den nejméně na 140 % a za 28 dní nejméně na 115 % oproti referenčnímu betonu [17,18]

Důvodem pro daleko větší význam superplastifikátorů oproti ostatním chemickým přísadám je výčet jejich přínosů, jež jsou shrnuty na obr. 5. Jestliže je superplastifikátor použit jako přísada pro snížení spotřeby vody a zároveň je zachována zpracovatelnost, dojde ke zvýšení pevnosti a trvanlivosti, a naopak ke snížení kapilární pórovitosti a permeability, což plyne ze snížení vodního součinitele (I. v obr. 5). Druhou možností použití superplastifikátorů představuje snížení vody i cementu, takže pevnost i zpracovatelnost zůstanou stejné (II. v obr. 5). Jestliže snižíme obsah cementu v betonu, dojde ke snížení vývinu hydratačního tepla, což je příznivé zejména při betonáži masivních konstrukcí nebo při betonáži v teplém klimatu. Další výhodou je snížení smrštění a dotvarování, kvůli vyššímu podílu kameniva k cementu. Třetí možnost použití superplastifikátorů představuje zlepšení zpracovatelnosti, bez snížení obsahu vody ani cementu (III. v obr. 5). Tento způsob se používá u betonáží s hustou výztuží, u kterých je nutné vysoce zpracovatelná směs. Změn I a III v obr. 5 dosažených použitím superplastifikátorů lze dosáhnout i bez přísad a to tak, že se zvýší obsah cementu (IV. v obr. 5) nebo se zvýší obsah cementu i vody při zachování stejného vodního součinitele (V. v obr. 5). Jenže obě změny (IV a V) vedou ke zvýšení smrštění, hydratačního tepla a dotvarování [19].



Obr. 5: Diagram, znázorňující vliv superplastifikátorů na čerstvý a ztvrdlý beton [19]

2.2.1 Rozdělení plastifikačních přísad podle struktury

Na trhu se vyskytovalo za uplynutých 15 let značné množství superplastifikátorů. Rozlišnostmi mezi těmito přísadami je jejich složení a plastifikační efekt. Ve většině případů jsou připraveny v podobě vodných roztoků, jejichž hustoty se pohybují v rozmezí 1,1 až 1,15 g/cm³ a koncentrace účinných složek 35 až 40 % [20].

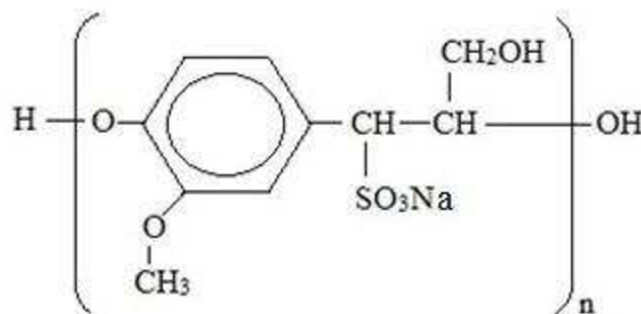
Dnes rozdělujeme plastifikační přísady podle jejich struktury na 4 základní typy [10]:

1. Plastifikátory na bázi lignosulfonátu – s nízkým obsahem povrchově aktivních činidel a sacharidů
2. Superplastifikátory na bázi naftalenu – sulfonované soli polykondenzátu formaldehydu a naftalenu
3. Superplastifikátory na bázi melaminu – sulfonované soli polykondenzátů formaldehydu a melaminu
4. Superplastifikátory na bázi modifikovaných polykarboxylátů

2.2.1.1 Plastifikátory na bázi lignosulfonátu

Lignosulfonáty jsou jedny z prvních plastifikátorů, jejich uvedení na trh se datuje k roku 1930. Aplikace těchto přísad u nás je až v 50. letech. Příprava zmíněných plastifikátorů je založena na chemickém zpracování dřeva a následném sulfitovém výluhu, díky této nenáročné výrobě je nízká pořizovací cena. Pomocí těchto přísad je možné snížit množství

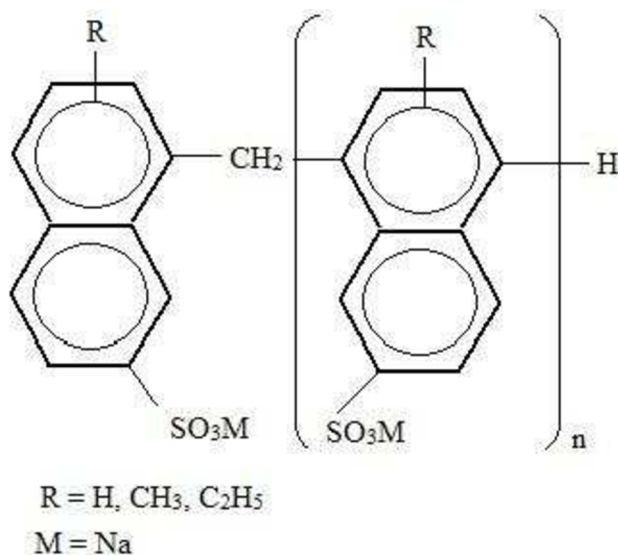
záměsové vody o 5 – 10 % a zvýšit pevnost v tlaku betonů, aniž by došlo k vedlejším účinkům. Jejich složení se výrazně liší v čistotě, což zapříčiňuje odlišné vlastnosti při použití. K další nevýhodě patří zpoždění tuhnutí a provzdušnění betonu, kvůli obsažených povrchově aktivních činidel obsažených ve dřevě. Proto se lignosulfonáty upravují a odstraňují se z nich povrchově aktivní činidla, což způsobuje nárůst ceny. Dále jsou náchylné na předávkování, takže je nutné dodržování úzkého rozmezí dávek, které jsou doporučené výrobcem [21,22].



Obr. 6: Struktura lignosulfonátového plastifikátoru [19]

2.2.1.2 Superplastifikátory na bázi naftalenu

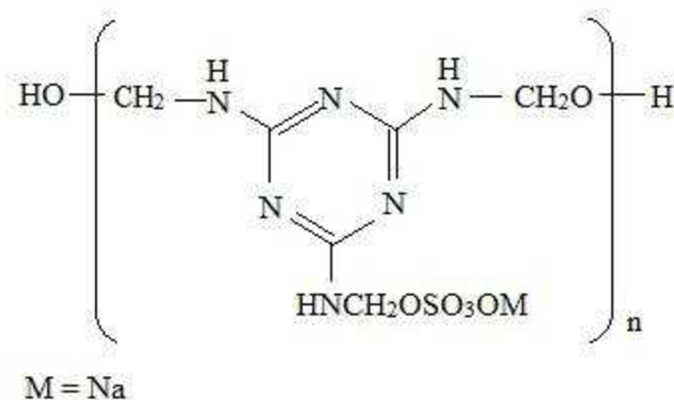
Superplastifikátory na bázi naftalenu patří mezi jedny z nejúčinnějších plastifikačních přísad a nevykazují téměř žádný retardační účinek. Polynaftalen sulfonát je jedním z prvních syntetických superplastifikátorů redukující vodu použitých do betonu. Lze je vyrobit kondenzací formaldehydu a β -naftalesulfonové kyseliny. Jejich výroba je celkem náročná a výsledný účinek je závislý na kondenzačním stupni. Jestliže je dodržena čistota surovin, tak provzdušňovací účinek je nepatrný [22].



Obr. 7: Molekula naftalenového superplastifikátoru [19]

2.2.1.3 Superplastifikátory na bázi melaminu

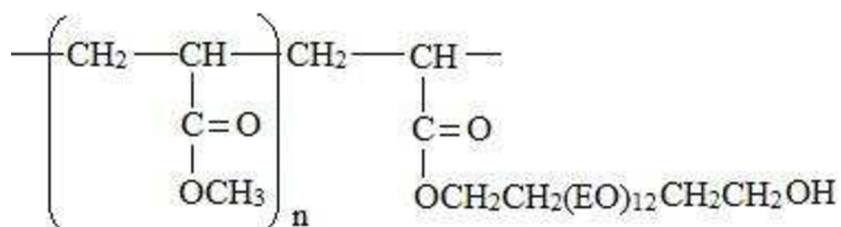
Mezi další účinné a široce používané plastifikační přísady patří superplastifikátory na bázi sulfonovaných melaminformaldehydových pryskyřic. Jejich typická molekulární struktura je zobrazena na obr. 8. Tyto plastifikační přísady nevykazují retardační ani provzdušňovací efekt. Mezi největší přednost patří nemožnost předávkování [22].



Obr. 8: Struktura melaminového superplastifikátoru [19]

2.2.1.4 Superplastifikátory na bázi polykarboxylátů

Superplastifikátory na bázi polykarboxylátů se objevily až v 90. letech minulého století. Jsou to syntetické polymery, které nesou karboxylovou skupinu. Mohou sloužit také jako efektivní dispergační činidla. Polykarboxyláty jsou ve většině případech používány v čistících prostředcích jako dispergační činidla. Není nutné, aby obsahovaly sulfoskupinu. Použitím polykarboxylátového superplastifikátoru dochází k výraznému snížení množství záměsové vody, vodní součinitel je možné snížit pod hodnotu 0,25 a to už při obsahu desetin hm. % superplastifikátoru. Tímto způsobem je možné připravit hutný vysokohodnotný beton s nízkou pórovitostí a s pevností přes 120 MPa. Díky nim se také prodlužuje doba zpracovatelnosti a také odolnost proti průsakům. Využívají se zejména při výrobě samozhutňujících betonů. Dále se využívají pro výrobu mrazuvzdorných a stříkaných betonů. Jejich nevýhodou je náchylnost k předávkování a proto je potřeba přesně dodržet dávkování uvedené výrobcem [20,22].

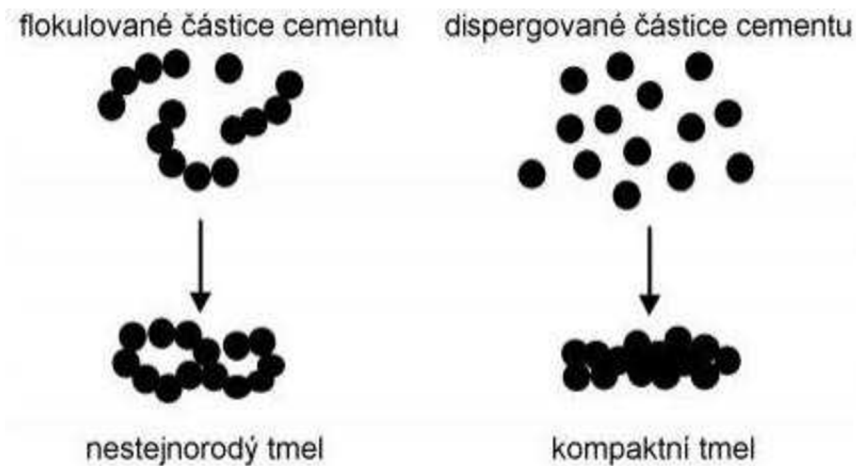


Obr. 9: Struktura polykarboxylátového superplastifikátoru [19]

2.2.2 Působení plastifikačních přísad

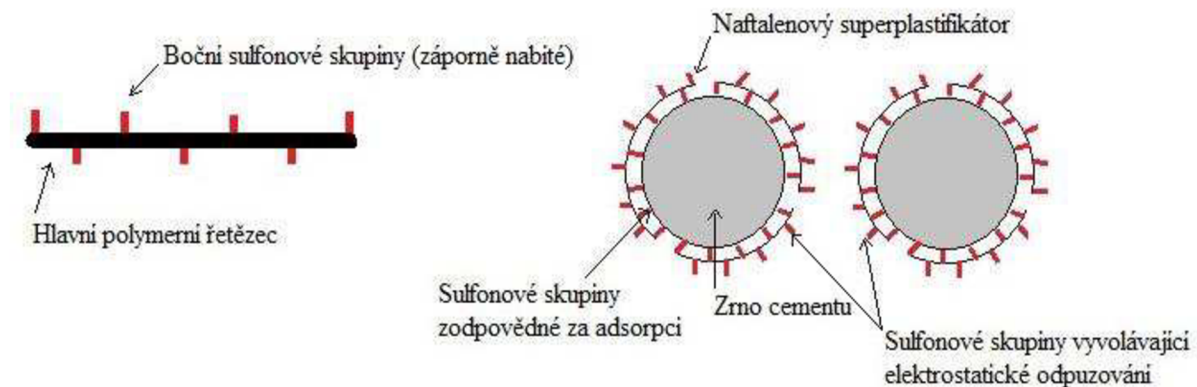
Bez použití plastifikačních přísad dochází k srážení částic cementu v betonu. Po smíchání s vodou dochází k vzájemné přitažlivosti cementových částic díky jejich náboji, který nesou na svém povrchu. Tento jev ovlivňuje v čerstvém stavu chování betonu, což se projevuje horší zpracovatelností a v zatvrdlém stavu má materiál menší stejnorodost a kompaktnost.

Kdežto použitím plastifikačních přísad dochází k dispergaci částic cementu. Tento jev vystihuje obr. 10 [19].



Obr. 10: Vliv dispergace cementových částic ve vodě na vlastnosti cementového tmele [23]

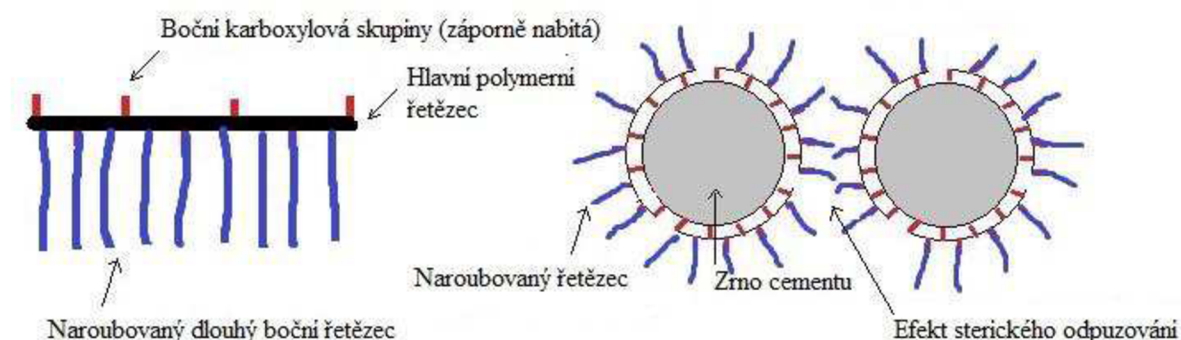
V minulých letech byl dispergační účinek přisuzován pouze vytvářením stejného záporného elektrostatického náboje na částicích cementu. V alkalické prostředí dochází u sulfonovaných plastifikačních přísad obsahujících SO_3^- skupinu k disociaci. Přitažlivé síly mezi částicemi jsou neutralizovány díky adsorpci aniontových polymerů na cementová zrna právě pomocí zmíněných SO_3^- skupin. Na druhém konci polymerního řetězce jsou vytvořeny záporně nabitě skupiny SO_3^- , čímž dochází k elektrostatickému odpuzování částic cementu (obr. 11) [19,20,23].



Obr. 11: Znárodnění superplastifikátoru na bázi naftalenu a jeho účinek na disperzi cementových zrn [19]

Měřením zeta-potenciálu bylo sledováno elektrostatické odpuzování cementových částic po adsorpci superplastifikátoru na bázi naftalenu. Měření zeta-potenciálu po adsorpci polykarboxylátových superplastifikátorů bylo zjištěno, že tenhle typ superplastifikátoru má jiný mechanismus působení. Superplastifikátory na bázi polykarboxylátu ve vodní suspenzi cementových částic vytváří pouze zanedbatelné změny zeta-potenciálu oproti naftalenovým superplastifikátorům. V případě tedy superplastifikátorů na bázi polykarboxylátu je dispergace částic způsobená samotnou adsorpcí superplastifikátoru, než elektrostatické odpuzování. Polykarboxylát obsahuje COO^- skupiny a různě dlouhé boční řetězce PEO. Tento typ superplastifikátoru funguje tak, že pomocí COO^- skupin dochází k adsorpci polymeru na povrch částic cementu a díky přítomnosti neutrálně nabitých bočních PEO řetězců dochází

k vytvoření sterické bariery a částice se tak nedostanou k sobě a nedochází k jejich aglomeraci (obr. 12) [19,20].



Obr. 12: Znárodnění superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu a jeho účinek na disperzi cementových zrn [19]

Výhodou těchto superplastifikátorů je, že lze regulovat vlastnosti pomocí délky hlavního řetězce, délky a hustoty bočních řetězců. Obecně platí, že většího ztekucení dosáhneme delším hydrofilním bočním řetězcem naroubovaným na hlavním řetězci. Polykarboxyláty navíc mají k dispozici možnost regulace doby tuhnutí a tvrdnutí betonu. V tabulce 2 jsou znázorněny vlastnosti cementového tmele v závislosti na délce hlavního řetězce, na délce a počtu pobočných řetězců [20,23].

Tabulka č. 2: Vliv struktury polykarboxylátového superplastifikátoru na vlastnosti cementového tmele [23]

	délka hlavního řetězce	délka bočního řetězce	počet bočních řetězců
krátká doba zpracovatelnosti a menší ztekucení	dlouhý	krátký	velký
vysoké ztekucení	krátký	dlouhý	malý
dlouhá doba zpracovatelnosti	kratší	dlouhý	velký

2.2.3 Plastifikační přísady v alkalicky aktivovaných materiálech

V této kapitole budou popsány plastifikační přísady, které byly použity v experimentální části. Jedná se zejména o přísady na bázi lignosulfonátu a polykarboxylátu.

2.2.3.1 Plastifikátor na bázi lignosulfonátu v alkalicky aktivovaných materiálech

Ve Finsku roku 1983 byly poprvé použity přísady redukující vodu v alkalicky aktivovaných materiálech. Jednalo se zejména o plastifikátor na bázi lignosulfonátu, přesto tyto studie nevedly k objasnění chování zmíněných přísad v alkalicky aktivovaných materiálech. Douglas a Brandštetr (1990) [24] také použili plastifikační přísady na bázi lignosulfonát a naftalen sulfonátu v alkalicky aktivované vysokopecní strusce, které se jim v tomto pokusu osvědčily jako neúčinné. Wang (1994) a další [25] pozorovali přísady na bázi lignosulfonátu, čímž došli k závěru, že při použití těchto přísad dochází ke snížení pevnosti bez viditelných změn zpracovatelnosti. Bakharev (2000) ve spolupráci s ostatními došli k opačnému závěru než jejich předchůdci. Jejich pojivo bylo na bázi vysokopecní strusky, které byla aktivována NaOH nebo vodním sklem. Zde byl použit opět lignosulfonát,

kdy díky jeho použití bylo zjištěno stejné chování pojiva jako v pojivu na bázi portlandského cementu. Jedná se zejména o zlepšení zpracovatelnosti, nepatrné snížení smrštění, zpomalení tuhnutí a vývoj mechanické pevnosti [24,25].

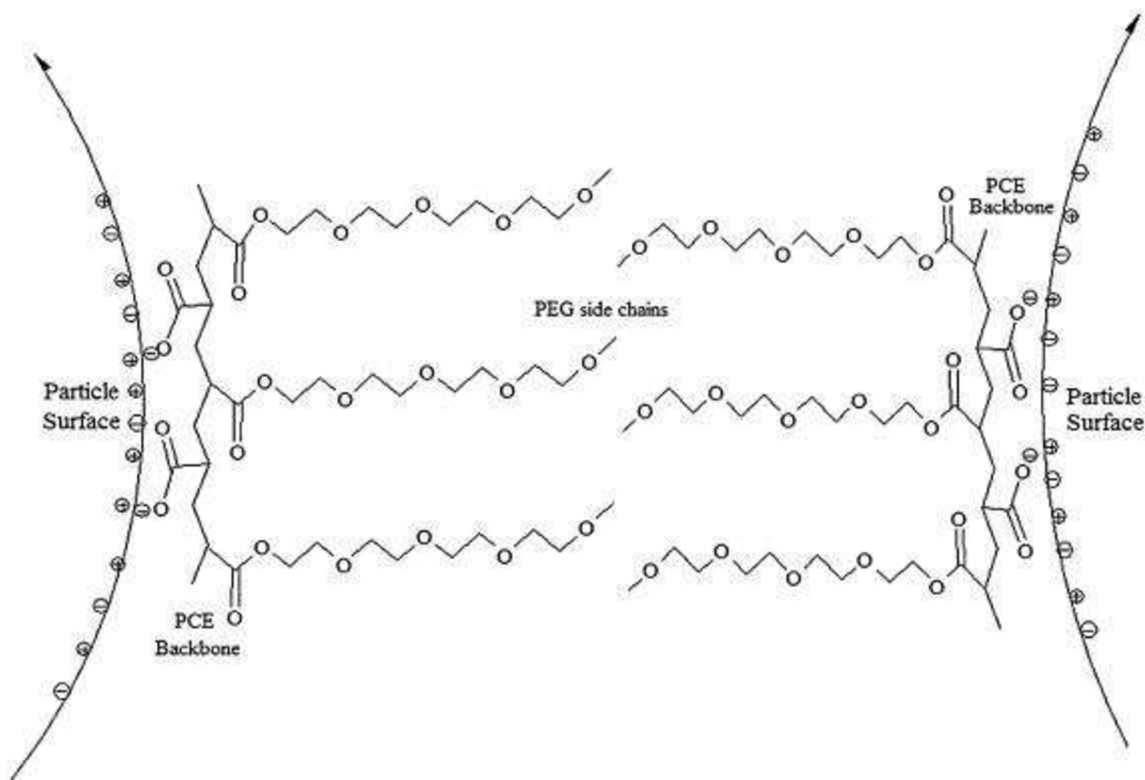
Nové studie objasnily vliv plastifikátoru na bázi lignosulfonátu. Z testovaných přísad se jevil jako nejúčinnější pro zlepšení zpracovatelnosti. Zvýšení zpracovatelnosti bylo dosaženo za použití lignosulfonátové vodu redukující a zpomalovací přísady při použití aktivátorů: jmenovitě vodního skla a kombinace NaOH s Na_2CO_3 , zatímco počátek tuhnutí byl oddálen v obou případech. Lignosulfonátový plastifikátor měl pozitivní vliv na zpracovatelnost v porovnání se superplastifikátorem na bázi modifikovaných naftalenů. Tyto přísady měly také rozdílný vliv na vývoj pevností. Lignosulfonát zpomalil vývoj pevností alkalicky aktivované vysokopecní strusky. Došli tedy k závěru, že tento typ plastifikátoru má podobný vliv na alkalicky aktivovanou vysokopecní strusku jako na portlandský cement. Dochází tedy ke zlepšení zpracovatelnosti za použití různých typů aktivátorů a zpomalení tuhnutí. Superplastifikátor na bázi modifikovaného naftalenu výrazně zvýšil míru smrštění, zatímco lignosulfonát snížil míru smrštění [26].

2.2.3.2 Superplastifikátor na bázi polykarboxylátu v alkalicky aktivovaných materiálech

Puertas zkoumala vliv superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu při použití ve vysokopecní strusce aktivovanou vodním sklem. Došla k závěru, že polykarboxylát zvýšil tekutost pojiva, přičemž neměl žádný vliv na aktivační mechanismus a mechanickou pevnost.

Puertas společně s Palaciosem se zabývali chemickou stabilitou různých typů superplastifikátorů, zejména na bázi naftalenu, polykarboxylátu a melaminu ve vysoce zásaditém prostředí. Při použití těchto superplastifikátorů došli k závěru, že jak polykarboxylát tak melamin v alkalickém prostředí byly při pH vyšším jak 13 chemicky nestabilní. Protože zmíněné přísady při takto vysokém pH podléhají alkalické hydrolyze, čímž dochází ke změně struktury plastifikačních přísad [24].

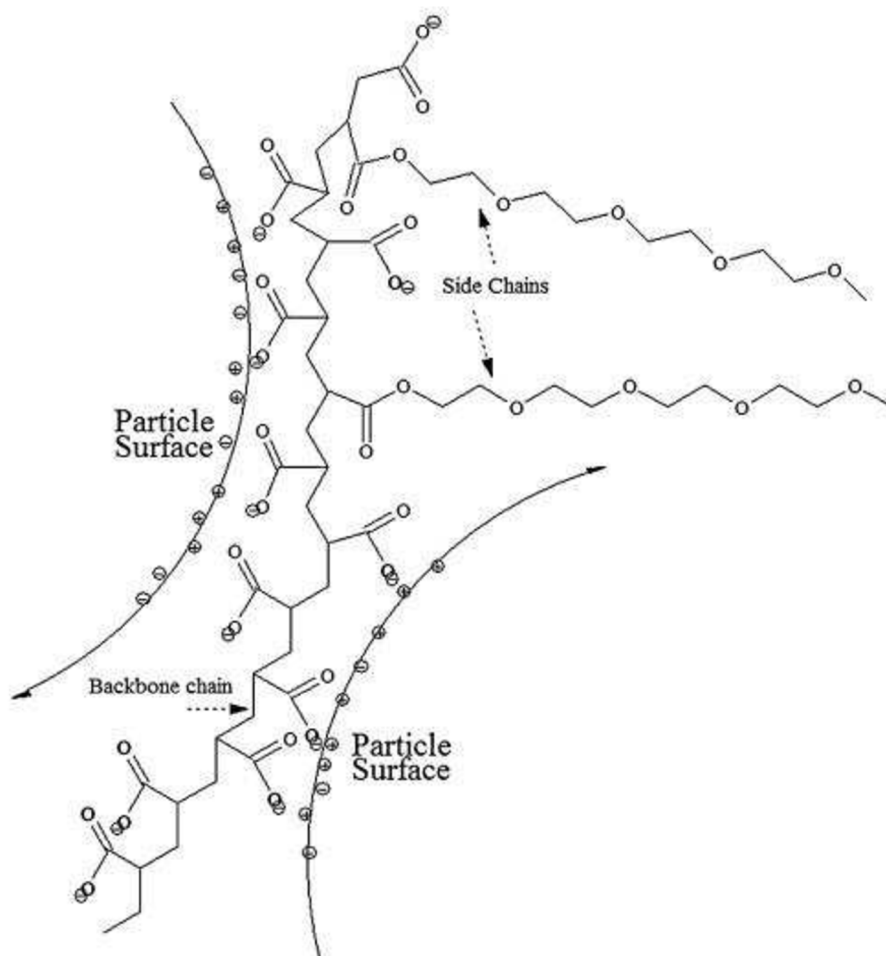
Jedna z nejrozšířenějších skupin moderních superplastifikátorů je založena na mechanickém složení polykarboxylát-éterů (PCE). PCE obvykle obsahuje nabitý hlavní řetězec s polyethylenglykolovými (PEG) postraními řetězci. Nabité částice hlavního řetězce přilnou k nabitým místům na povrchu částic a postraní řetězce vytvoří sterický efekt, který zachová vzdálenost mezi částicemi omezením přitažlivých sil, které by jinak způsobily shlukování částic. Schématický diagram na obr. 13 znázorňuje plastifikační účinek PCE [27].



Obr. 13: Schéma adsorpce PCE na částicích vysokopecní strusky a plastifikační mechanismus ve vysokém pH [27]

Účinnost superplastifikátorů na bázi polykarboxylátu v alkalicky aktivované vysokopecní strusce závisí především na jejich molekulární struktuře (na molekulové hmotnosti, délce postranního řetězce a na hustotě postranních řetězců). Větší hustota dlouhých postranních řetězců u polymerů s nižší molekulovou hmotností může způsobit znatelné snížení napětí na mezi kluzu, což způsobuje mírný nárůst zpracovatelnosti v porovnání s alkalicky aktivovanou vysokopecní struskou bez dané přísady. Předpokládá se, že postranní řetězce mohou mít dvě důležité role, tj. vytváří sterický efekt pro dispergované částice po adsorpci polykarboxylátu na povrchu částic, a zároveň vytváří částečnou ochranu nabitých částic hlavního řetězce proti navázání jedné molekuly PCE na dvě nebo více částic strusky, čemuž se říká můstková vazba. To zvyšuje pravděpodobnost adsorpce na jednotlivých částicích a tím se zvyšuje plastifikační účinek. Dále bylo zjištěno, že velmi podobný mechanismus plastifikačního účinku je pozorován u PCE s podobnými strukturami, ale s odlišnými náboji (kationtový/aniontový), které jsou přítomné na hlavním řetězci plastifikátoru. Tento fakt naznačuje, že na povrchu částic alkalicky aktivované vysokopecní strusky se vyskytují jak záporné, tak kladné adsorpční centra [27].

Polymer s dlouhým hlavním řetězcem, s četnými zápornými náboji a několika krátkými postranními řetězci zvýší napětí na mezi kluzu alkalicky aktivované vysokopecní strusky asi o 90 %. Je to zapříčiněno tím, že dochází k vysokému stupni můstkové vazby, ke které dochází v přítomnosti tohoto polymeru, jelikož nabitý řetězec může být adsorbován na více částicích vysokopecní strusky (obr. 14). V souladu s tímto mechanismem je ve výsledku přítomno více přitažlivých mezičásticových sil, které zvyšují seskupení částic a způsobují zvýšení meze kluzu. Zmíněného efektu lze zamezit zavedením sterické zábrany pomocí delších postranních řetězců a zkrácením hlavního řetězce [27].



Obr. 14: Schéma můstkové vazby PCE [27]

Zvýšením hustoty postraních řetězců ve srovnání s počtem nabitých částic hlavního řetězce se vliv na napětí na mezi kluzu zvyšuje jak pro kationtové tak pro aniontové polymery a je zde téměř stejný vývoj. Z toho vyplývá, že omezení počtu nabitých míst PCE má za následek lepší plastifikační schopnosti. Cílem je, aby každá molekula PCE adsorbovala pouze na jedné částici vysokopecní strusky tak, aby potom byla schopná rozptýlit částice větší sterický efekt, jelikož větší počet postraních řetězců je schopen snížit napětí na mezi kluzu. Ideální by bylo mít v průměru jednu nabitou částici na jednu molekulu, čímž je můstková vazba téměř vyloučena. Vysoká hustota dlouhých postraních řetězců zvyšuje sterický efekt a tím zlepšuje vlastnosti polymeru jako plastifikátoru po adsorpci na povrchu nabité částice [27].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité suroviny

- Granulovaná vysokopecní struska SMŠ 400, KOTOUČ ŠTRAMBERK, spol. s r. o,
- Vodní sklo sodné tekuté o modulu 2,0 od výrobce Vodní sklo, a.s. (obsah Na_2O : 16,83 %, SiO_2 : 32,39 %), dále značeno jako VS
- Hydroxid sodný od výrobce PENTA s.r.o.
- Demineralizovaná voda
- Kamenivo:
 - Zkušební písek jemný ČSN EN 196-1
 - Zkušební písek střední ČSN EN 196-1
 - Zkušební písek hrubý ČSN EN 196-1
- Plastifikační přísady:
 - CHRYSO[®] Plast 460 (plastifikátor na lignosulfonanové bázi)
 - Sika[®] ViscoCrete[®] PC-3 (superplastifikátor na polykarboxylátové bázi)

3.2 Popis použitých metod

3.2.1 Příprava maltových směsí

Všechny druhy pastových, resp. maltových směsí byly připraveny za použití míchačky KitchenAid na základě normy ČSN EN 196-1. Směs byla připravena vždy ze základních surovin a dané přísady. Základními surovinami byly jemně mletá vysokopecní struska, demineralizovaná voda, alkalický aktivátor (VS nebo NaOH), normové písky v poměru 1:1:1 a příslušná přísada. O stejném vodním součiniteli, ale bez použití normových písků byla namíchaná i pasta, která byla použita pro stanovení počátku a konce tuhnutí pomocí Vicatova přístroje.

V míchačce byla směs homogenizována po dobu 3 minut. V tabulce č. 3 jsou uvedena množství základních surovin. Přičemž celkové množství vody bylo vždy přizpůsobeno dané přísadě. Obě použité plastifikační přísady obsahovaly 60 hm. % vody, která byla poté odečtena od celkového množství záměsové vody. Množství alkalického aktivátoru v případě NaOH i VS bylo zvoleno tak, aby obsah Na_2O činil 4 % na hmotnost vysokopecní strusky. V tabulce č. 4 jsou pak uvedena množství použitých přísad, která jsou doporučena výrobcem. Množství přísad bylo vztaženo na hmotnost vysokopecní strusky.

Tabulka č. 3: Množství základních surovin

	Vysokopecní struska aktivovaná NaOH [g]	Vysokopecní struska aktivovaná VS [g]
vysokopecní struska	500	500
písek jemný	333	333
písek střední	333	333
písek hrubý	333	333
VS	-	118,8
NaOH	25,8	-
demineralizovaná voda	131	218

Tabulka č. 4: Množství přísad

lignosulfonanový plastifikátor		polykarboxylátový superplastifikátor	
množství [%]	množství [g]	množství [%]	množství [g]
0,1	0,5	0,2	1,0
0,2	1	0,4	2,0
0,5	2,5	0,6	3,0
0,7	3,5	0,8	4,0
1,0	5,0	-	-

3.2.2 Stanovení zpracovatelnosti malty

Na připravené směsi (viz. kap. 3.3.3) byla pomocí střešacího stolku posouzena konzistence čerstvých malt dle normy ČSN EN 1015-3. Nejdříve byl povrch střešacího stolku mírně ovlhčen. Kovový kužel byl umístěn do středu desky střešacího stolku a pomocí dusadla rovnoměrně naplněn testovaným vzorkem malty. Poté byl kužel lehce zvednut kolmo vzhůru a malta byla na desce střešacího stolku rozlita 15 nárazy s konstantní frekvencí zdvihu. Následně byl průměr koláče malty změřen ve dvou na sebe kolmých směrech a hodnoty byly zprůměrovány.

3.2.3 Příprava trámčů pro měření mechanických vlastností

Připravená směs (viz. kap. 3.3.3) byla vylita do formy a rozměru 40 × 40 × 160 mm. Forma byla umístěna pod fólií do vlhka. Po 24 hodinách byly trámce vyjmuty z forem a ponechány zrát ve vlhkostní komoře (RH = 99 %) při laboratorní teplotě.

3.2.4 Měření mechanických vlastností

Testování mechanických vlastností bylo provedeno na připravených trámčích po 1, 7 a 28 dnech tvrdnutí dle normy ČSN EN 196-1 za použití hydraulického lisu BETONSYSTEM DESTTEST 3310. Hodnoty pevností v tahu za ohybu byly získány průměrem z dvou naměřených hodnot a hodnoty pevností v tlaku byly získány průměrem z naměřených čtyř hodnot.

3.2.5 Stanovení doby tuhnutí pojivové kaše

Pomocí Vicatova přístroje byla stanovena doba tuhnutí pojivové kaše dle normy ČSN EN 196-3. Stanovení počátku tuhnutí je založeno na vnikání jehly do pojivové kaše do doby, dokud není dosaženo žádaných hodnot. Čerstvě namíchanou kaší byl naplněn Vicatův prstenec a ocelová jehla byla zajištěna v takové poloze, aby se hrotem dotýkala povrchu

kaše. Po uvolnění zajišťovacího šroubu vnikla jehla do pojivové kaše a následně byla odečtena hloubka vniknutí jehly. Za počátek tuhnutí byl označen čas, kdy vzdálenost mezi jehlou a podložní destičkou činila 6 ± 3 mm.

Vicatův prstenec byl po zkoušce počátku doby tuhnutí na skleněné destičce otočen a současně byla vyměněna část zkušebního zařízení, které vniká do pojivové kaše (jehla s kruhovým nástavcem). Jehla s kruhovým nástavcem byla zajištěna v takové poloze, aby se hrot dotýkal povrchu pojivové kaše. Po uvolnění zajišťovacího šroubu jehla s kruhovým nástavcem vnikla do pojivové kaše a následně byla odečtena hloubka vniknutí. Konec tuhnutí je doba, kdy jehla pronikla do zatvrdlé pojivové kaše jen do hloubky 0,5 mm.

3.2.6 Izotermální kalorimetrie

Izotermická kalorimetrie je metoda, která umožňuje sledovat tepelné změny během tuhnutí a tvrdnutí. Pomocí této metody lze stanovit počátek a konec tuhnutí alkalicky aktivované vysokopecní strusky a lze také určit vliv plastifikačních přísad na proces tuhnutí.

Pomocí TAM Air izotermického kalorimetru byl monitorován vývin hydratačního tepla uvolněné při procesu tuhnutí. Do plastových ampulí o obsahu 15 ml byly připraveny roztoky aktivátoru, demineralizované vody a dané přísady. Nejdříve byl vzorek se struskou a stříkačka s aktivátorem, vodou a přísadou zahřáty na teplotu $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$, při které probíhalo celé měření. Po dosažení tepelné rovnováhy došlo v kalorimetru ke smíchání vysokopecní strusky a připraveného roztoku. Směs se míchala 3 min. Vývoj tepla byl zaznamenán jako tepelný tok (mW/g) po dobu 72 hodin.

3.2.7 Infračervená spektrometrie

Metoda infračervená spektrometrie byla použita jak pro určení stability plastifikačních přísad v silně alkalickém prostředí (VS a NaOH), tak pro určení strukturálních změn v jejich struktuře s ohledem na druh alkalického aktivátoru.

Infračervená spektrometrie je metoda, která slouží k identifikaci a strukturální charakterizaci organických sloučenin. Principem této techniky je, že molekuly látek absorbují infračervené záření v oblasti $4\,000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Energie infračerveného záření způsobuje změny rotačních a vibračních stavů molekul, nestačí však na změny elektronových stavů.

Výsledné infračervené spektrum je pak závislost transmitance nebo absorpce na vlnočtu absorbovaného záření. Spektrum je pásové a jednotlivé pásy odpovídají různým vibračním přechodům v molekule. Může se absorbovat jen takové záření, které odpovídá energii příslušných rotačních a vibračních přechodů.

Infračervená spektra lze z pohledu kvalitativní analýzy rozdělit na 2 části:

1. oblast charakteristických vibrací ($4\,000\text{--}1\,300 \text{ cm}^{-1}$): pásy ve zmíněné oblasti charakterizují jednotlivé funkční skupiny (CH_2 , CH_3 , CHO , OH , atd.)
2. oblast tzv. „otisk palce“ ($1\,300\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$): v této oblasti převažují vibrace, které jsou ovlivněné charakterem celého skeletu analyzované molekuly. Látku lze poté identifikovat srovnáním se spektry v knihovně spekter [28].

Vzorky byly připraveny do plastových ampulí o obsahu 15 ml. Jedna ampule obsahovala samotnou plastifikační přísadu, druhá obsahovala samotný aktivátor a třetí obsahovala plastifikační přísadu a alkalický aktivátor v poměru 1:1. Všechny připravené vzorky byly

měřeny diferenční metodou Nicolet iS50 FTIR spektrometrem pomocí ATR nástavce. Spektrometr byl nastaven na 64 skenů a rozlišení 4 cm^{-1} .

3.2.8 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Metoda rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) byla použita pro studium strukturních změn ve struktuře plastifikačních přísad po jejich adsorpci na vysokopecní strusku.

XPS analýza je povrchově selektivní, nedestruktivní a citlivá technika, poskytující v jednom experimentu informace o chemickém složení a elektronové struktuře povrchů pevných látek. Principem techniky XPS je nepružná srážka fotonu s elektronem atomu v analyzované látce, při níž je elektron emitován do vakua. Elektrony jsou následně v hemisférickém analyzátoru separovány podle jejich kinetické energie a četnosti. Díky známé hodnotě energie fotonů budícího záření a zjištěné hodnotě kinetické energie nám tato technika umožňuje sledovat vazebnou energii elektronů každého prvku s atomovým číslem $Z > 2$. Metoda XPS může být využita pro kvalitativní, ale i kvantitativní a strukturní analýzu. Pro strukturní analýzu lze využít skutečnosti, že vnitřní elektronové orbitály blízké orbitalům valenčním jsou částečně ovlivněny vznikem chemické vazby a dochází tak k tzv. chemickým posunům [29].

Všechny vzorky pro XPS analýzu byly připraveny v glove-boxu v dusíkové atmosféře, aby nedošlo ke karbonataci. Nejdříve bylo do držáku pro XPS analýzu vloženo malé množství vysokopecní strusky, která byla následně udusána. Poté byla vysokopecní struska aktivována kapkou vodního skla, které zároveň obsahovalo příslušnou plastifikační přísadu v poměru 1:1. Vzorky byly v glove-boxu ponechány 24 hodin a poté byla provedena XPS analýza pomocí Kratos Axis Ultra DLD spektrometrem vybavený monochromatickým $\text{Al K}\alpha$ zdrojem. Aby byla vidět změna ve struktuře plastifikátoru, byla nejdříve změřena čistá plastifikační přísada a poté vysokopecní struska aktivovaná vodním sklem obsahující danou přísadu.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

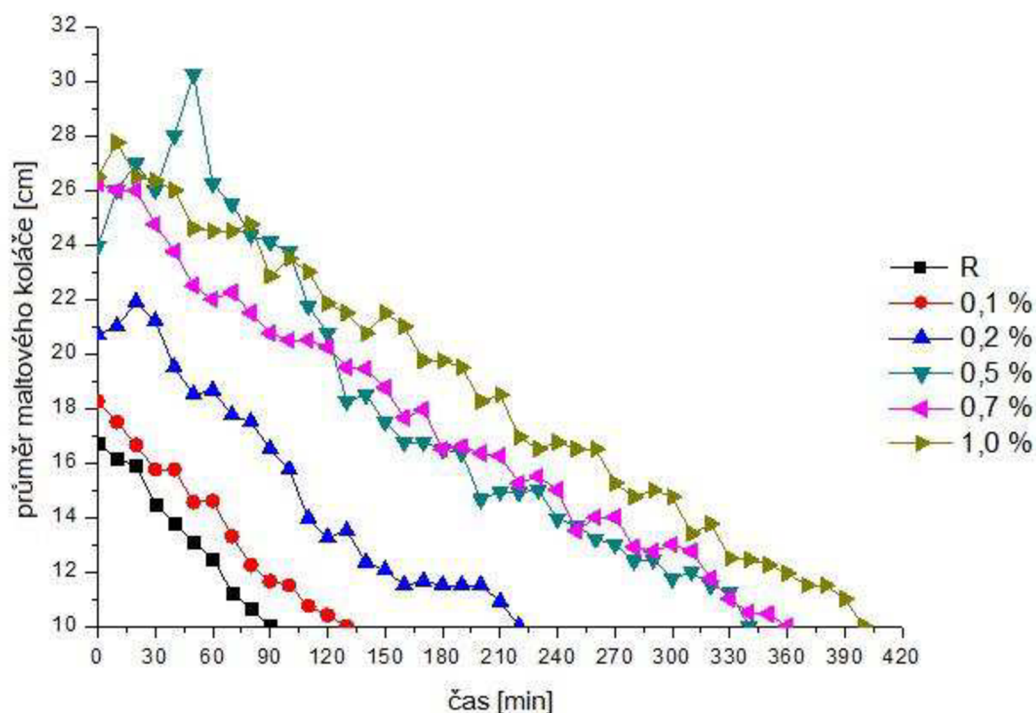
V této části práce jsou shrnuty a komentovány dosažené výsledky testů, kterým byla podrobena vysokopecní struska aktivovaná dvěma různými aktivátory. Je zde popsán vliv dvou odlišných plastifikačních přísad na zmíněné pojivo. Tato kapitola je tedy rozdělena na pět podkapitol, které na sebe vzájemně navazují. Prezentované pořadí je shodné s pořadím praktického provádění. Prvním dílčím cílem bylo zjistit, jakým způsobem ovlivňují různá množství plastifikačních přísad zpracovatelnost maltových směsí (kapitola 4.1). Dále kromě zpracovatelnosti byly zkoumány také mechanické vlastnosti (kapitola 4.2). Poté byl zkoumán vliv přísad na počátek i konec tuhnutí připravených směsí (kapitola 4.3) a následně kinetický průběh procesu tuhnutí (kapitola 4.4). Nakonec této části byla posouzena stabilita a vysvětlen mechanismus působení plastifikačních přísad ve vysoce alkalickém prostředí, zda dochází ke strukturálním změnám přísady ve zmíněném prostředí nebo se vůbec nezmění (kapitola 4.5).

4.1 Vliv plastifikačních přísad na zpracovatelnost maltových směsí

V této podkapitole jsou shrnuty výsledky zpracovatelnosti maltových směsí, které byly stanoveny v určitých časových intervalech pomocí střešacího stolku.

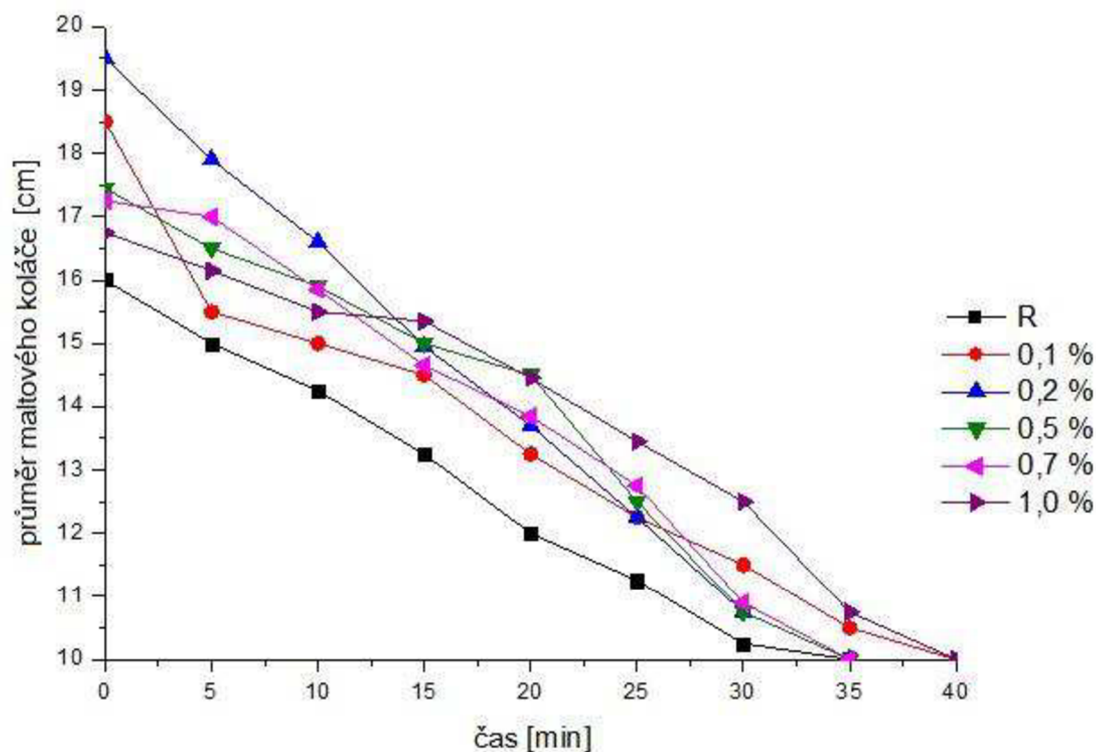
4.1.1 Lignosulfonanový plastifikátor

Lignosulfonanový plastifikátor byl přidán do testovacích maltových směsí v různém procentuelním zastoupení, které je udáváno výrobcem a to od 0,1 až 1,0 hm. %. V závislosti na jeho množství se pak liší zpracovatelnost maltových směsí, což lze vidět na obr. 15 a 16. Zároveň jsou tyto maltové směsi srovnány se směsí referenční (bez přídavku plastifikátoru).



Obr. 15: Vliv lignosulfonanového plastifikátoru na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou NaOH

Lignosulfonanový plastifikátor měl velice významný vliv na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou NaOH. Zpracovatelnost referenční maltové směsi (bez přídavku přísady) byla nejhorší a jakýkoliv přídavek plastifikátoru ji zlepšil. S rostoucím přídavkem přísady se zvětšoval průměr maltového koláče a doba zpracovatelnosti malty se postupně prodlužovala. S přídavkem 1,0 hm. % plastifikátoru se doba zpracovatelnosti maltové směsi prodloužila až 4,5krát oproti referenční maltě. Dále můžeme pozorovat zajímavý trend u přídavku 0,5 hm. % přísady. Kdy průměr maltového koláče s časem rostl a až po hodině od namíchání malty začal pomalu klesat. Doba zpracovatelnosti se s danou přísadou prodloužila až na 7 hodin.



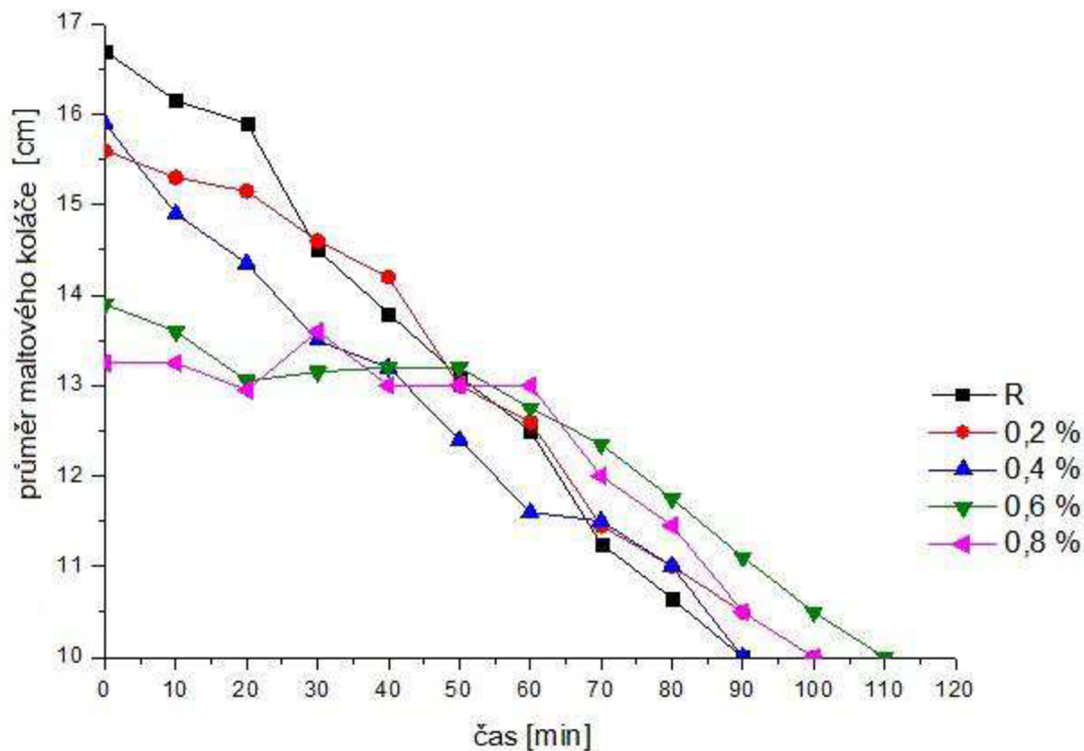
Obr. 16: Vliv lignosulfonanového plastifikátoru na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou vodním sklem

Lignosulfonanový plastifikátor takový výrazný efekt neměl na zpracovatelnost maltové směsi vysokopecní strusky aktivovanou VS jako na vysokopecní strusku aktivovanou NaOH. Zmíněná přísada prodloužila dobu zpracovatelnosti pouze o 5 min oproti referenční maltové směsi. Každý přídavek plastifikátoru zvýšil průměr maltového koláče ve srovnání s referenční maltou, ovšem se zvyšující dávkou se pomalu snižoval, ale nikdy se nedostal pod hodnotu průměru referenčního vzorku. Rozdíl ve zpracovatelnosti vysokopecní strusky aktivovanou vodním sklem a NaOH byl takový, že při použití aktivátoru NaOH docházelo ke zlepšení zpracovatelnosti s rostoucím přídavkem plastifikátoru. Zatímco při použití vodního skla bylo dosaženo maximum průměru maltového koláče při použití 0,2 hm. % plastifikátoru a s jeho rostoucím přídavkem docházelo ke zhoršení zpracovatelnosti.

4.1.2 Polykarboxylátový superplastifikátor

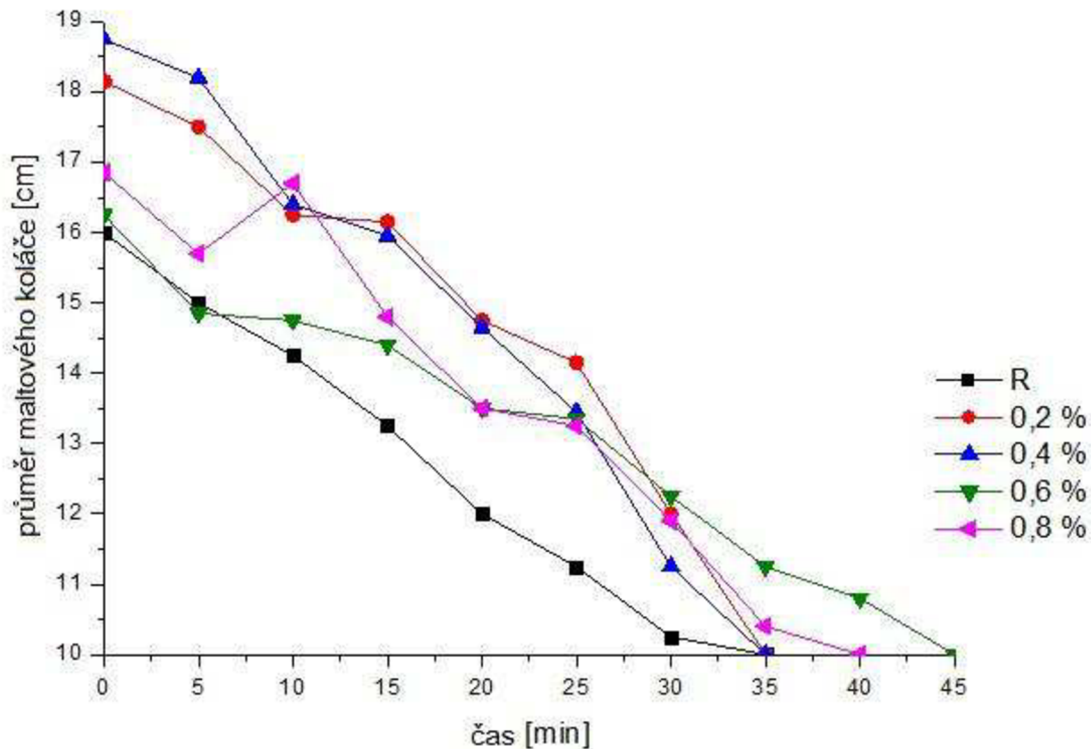
Polykarboxylátový superplastifikátor byl přidán do testovacích maltových směsí v různém procentuelním zastoupení, udávané výrobcem a to od 0,2 až 0,8 hm. %. V závislosti na jeho množství se také liší zpracovatelnost maltových směsí, což můžeme

vidět na obr. 17 a 18. Zároveň jsou tyto maltové směsi srovnány s referenční směsí (bez přídavku superplastifikátoru).



Obr. 17: Vliv polykarboxylátového superplastifikátoru na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou NaOH

Použitím polykarboxylátového superplastifikátoru v případě aktivace NaOH nedošlo ke zvýšení průměru maltového koláče. Nejvyšší průměr měla tedy malta referenční a se zvyšujícím množstvím superplastifikátoru došlo k jeho poklesu. Doba zpracovatelnosti malty se ovšem prodloužila, nejvíce tomu bylo tak s přídavkem 0,6 hm. % a to o 20 min oproti referenční maltě. Zajímavý trend můžeme pozorovat u přídavku 0,8 hm. %, který je odlišný oproti ostatním přídavkům. Průměr maltového koláče je po celou hodinu od namíchání směsi téměř konstantní a poté se pomalu snižuje.



Obr. 18: Vliv polykarboxylátového superplastifikátoru na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou vodním sklem

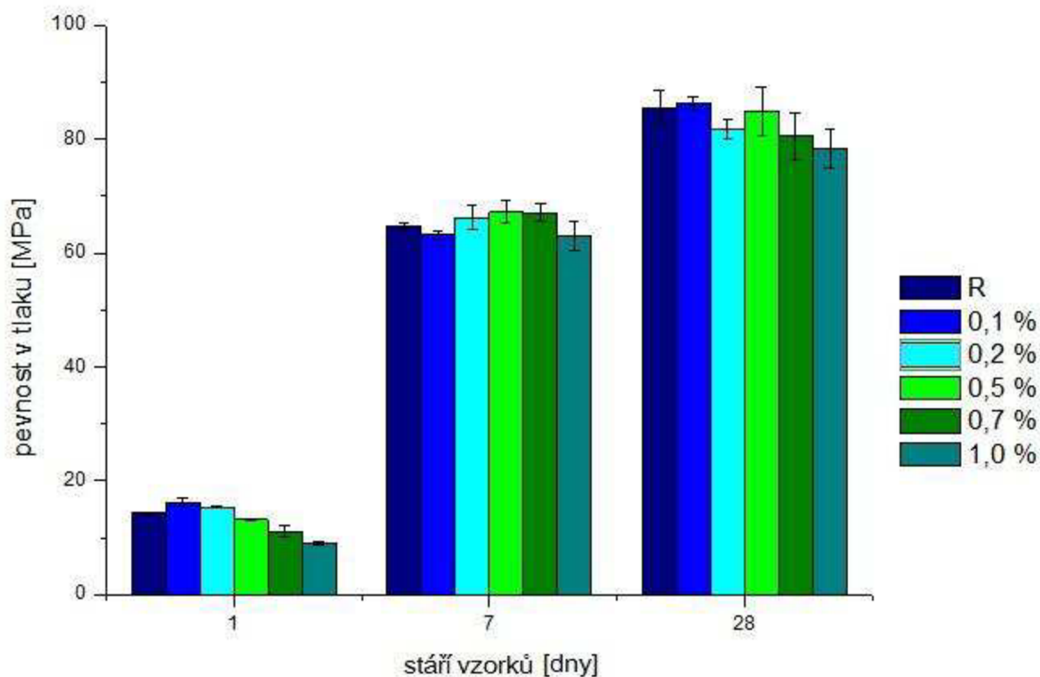
Ve vysokopecní strusce aktivované VS se polykarboxylátový superplastifikátor choval jinak než při aktivaci NaOH. Daná přísada způsobila zvýšení průměru maltového koláče oproti maltě referenční. Nejvíce tomu bylo tak u přídatku 0,4 hm. %. Doba zpracovatelnosti se prodloužila pouze u posledních dvou přídatcích, maximálně však o 10 min.

4.2 Vliv plastifikačních přísad na mechanické pevnosti

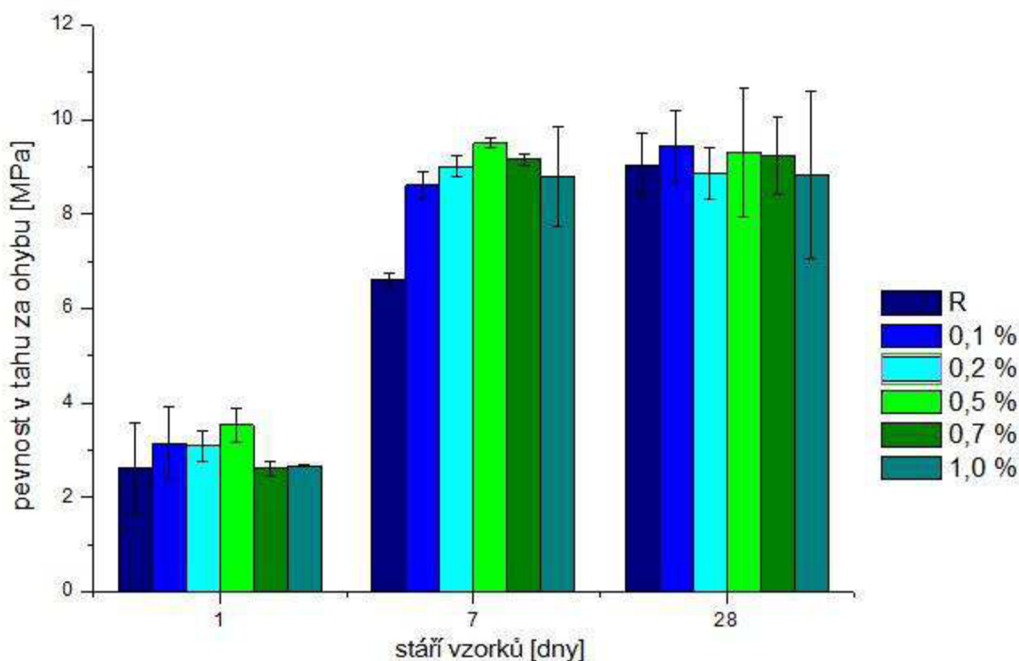
V následující podkapitole jsou shrnuty výsledky pevností v tlaku a pevností v tahu za ohybu vysokopecní strusky aktivované dvěma různými aktivátory, které obsahují dvě odlišné plastifikační přísady.

4.2.1 Lignosulfonanový plastifikátor

Lignosulfonanový plastifikátor byl přidán do testovacích vzorků v různém procentuelním zastoupení, udávané výrobcem a to od 0,1 až 1,0 hm. %. Následně je posouzen dopad této přísady v závislosti na jeho množství na mechanické vlastnosti alkalicky aktivované vysokopecní strusky. Pevnosti v tlaku můžeme pozorovat na obr. 19, 21 a pevnosti v tahu za ohybu na obr. 20, 22. Naměřené pevnosti jsou poté srovnány s referenčním vzorkem (bez přídatku plastifikátoru).



Obr. 19: Pevnosti v tlaku vysokopecní strusky aktivované vodním sklem s přidavkem lignosulfonátového plastifikátoru

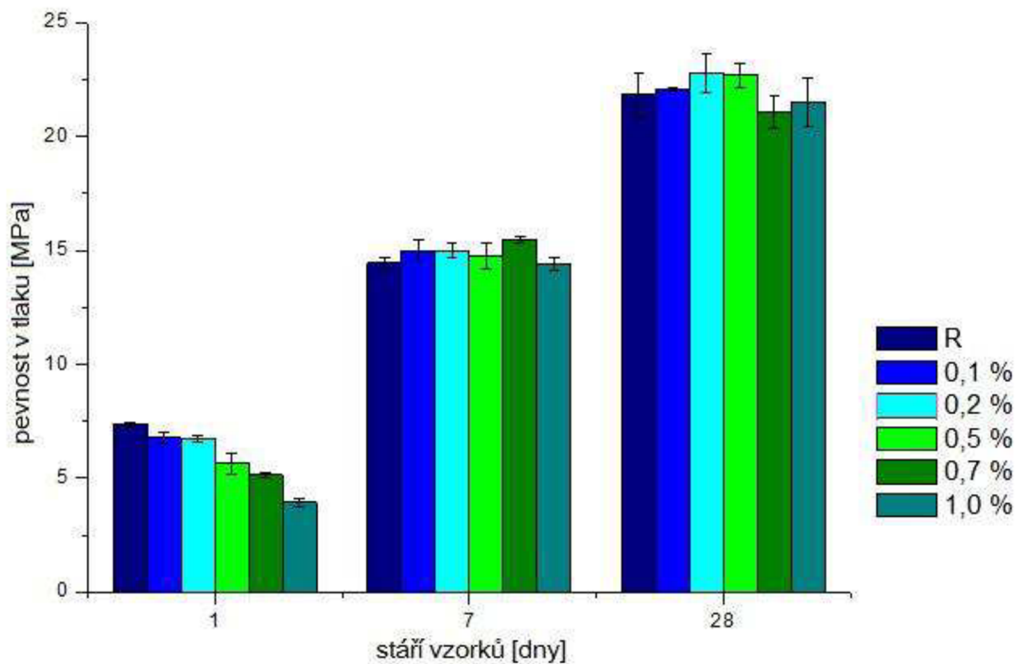


Obr. 20: Pevnosti v tahu za ohybu vysokopecní strusky aktivované vodním sklem s přidavkem lignosulfonátového plastifikátoru

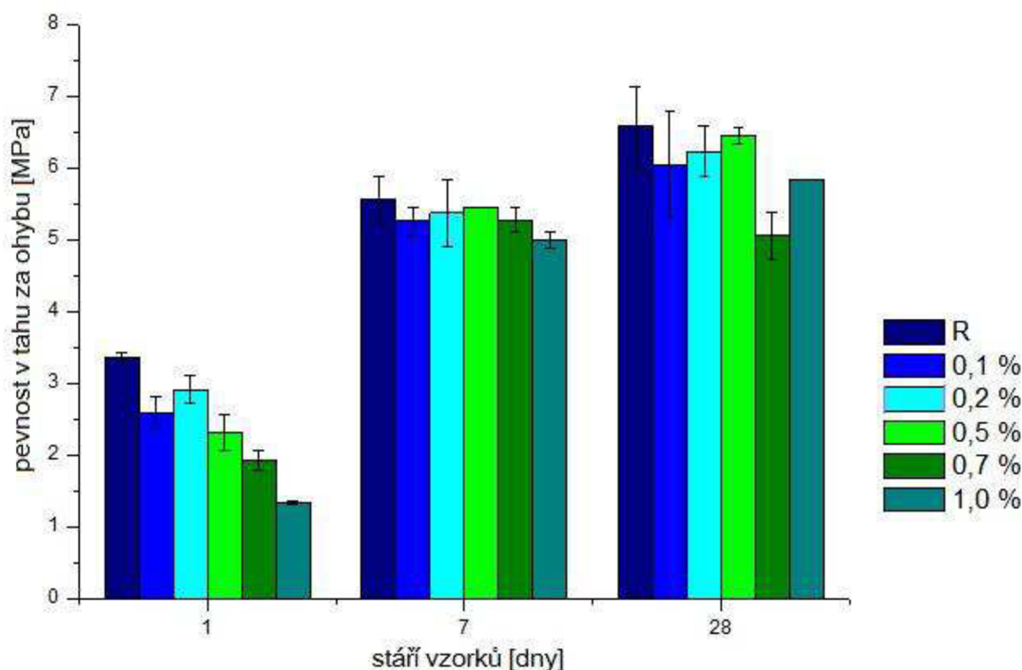
Obr. 19, 20 ukazují hodnoty pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu vysokopecní strusky aktivované VS obsahující plastifikátor na bázi lignosulfonanu v závislosti na čase. Z naměřených hodnot lze vidět, že přidavek plastifikátoru na bázi lignosulfonanu do zmíněného pojiva nemá výrazně negativní vliv na mechanické pevnosti. Hodnoty 1 denních pevností v tlaku s přidavky 0,1 a 0,2 hm. % přísady převyšují hodnotu referenčního vzorku, s dalším množstvím poté postupně klesají, protože se zvyšujícím množstvím dané přísady dochází k oddálení procesu tvrdnutí (viz. obr. 28), což má negativní dopad na

krátkodobé pevnosti. U 7 denních pevností jsou hodnoty dosažené všemi zkoušenými přísadkami téměř shodné s hodnotou referenční. Hodnoty 28 denních pevností dosažené s přísadkami 0,1 až 0,5 hm. % jsou shodné s hodnotou referenční a s dalším přísadkou dochází k poklesu pevnosti v tlaku.

Pevnost v tahu za ohybu po 1 a 7 dnech tvrdnutí vzrůstá s rostoucím přísadkou až do přísadkou 0,5 hm. %. Poté s rostoucím přísadkou přísady dochází k mírnému poklesu pevnosti. Po 28 dnech tvrdnutí jsou pevnosti se všemi zkoušenými přísadkami s ohledem na odchylku téměř konstantní.



Obr. 21: Pevnosti v tlaku vysokopecní strusky aktivované NaOH s přísadkou lignosulfonátového plastifikátoru



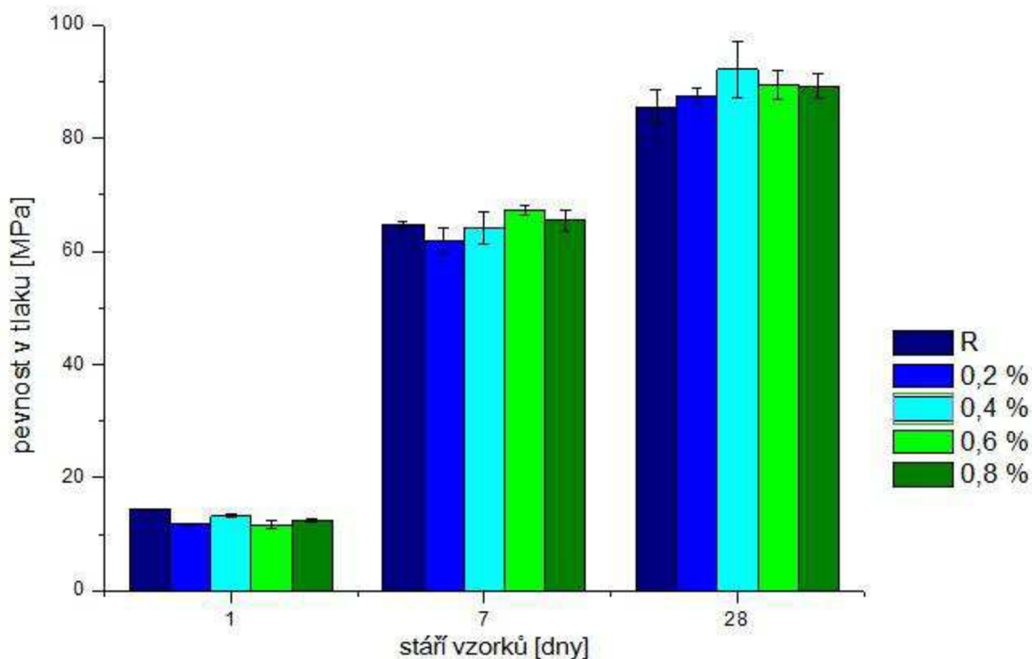
Obr. 22: Pevnosti v tahu za ohybu vysokopecní strusky aktivované NaOH s přidavkem lignosulfonátového plastifikátoru

Na obr. 21 a 22 jsou zobrazeny hodnoty pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu vysokopecní strusky aktivované NaOH obsahující lignosulfonátový plastifikátor v závislosti na čase. Hodnoty pevností jsou výrazně nižší než u vysokopecní strusky aktivované VS. Nejvyšší 1 denní pevnosti v tlaku dosahuje referenční vzorek. S přidáním plastifikátorem se pevnost nepatrně snížila a se zvyšujícím množstvím přísady tento trend dále pokračoval, což je důsledkem oddálení procesu tuhnutí, čímž je celkový vývoj tepla nižší u vzorků s přísadou než v případě referenčního vzorku, což bylo zjištěno pomocí izotermální kalorimetrie (viz. obr. 27). Hodnoty 7 a 28 denních pevností jsou shodné se vzorkem referenčním. Pevnost po 28 dnech je přibližně 22 MPa, což je přibližně třikrát méně oproti vysokopecní strusce aktivované VS s použitím stejné přísady.

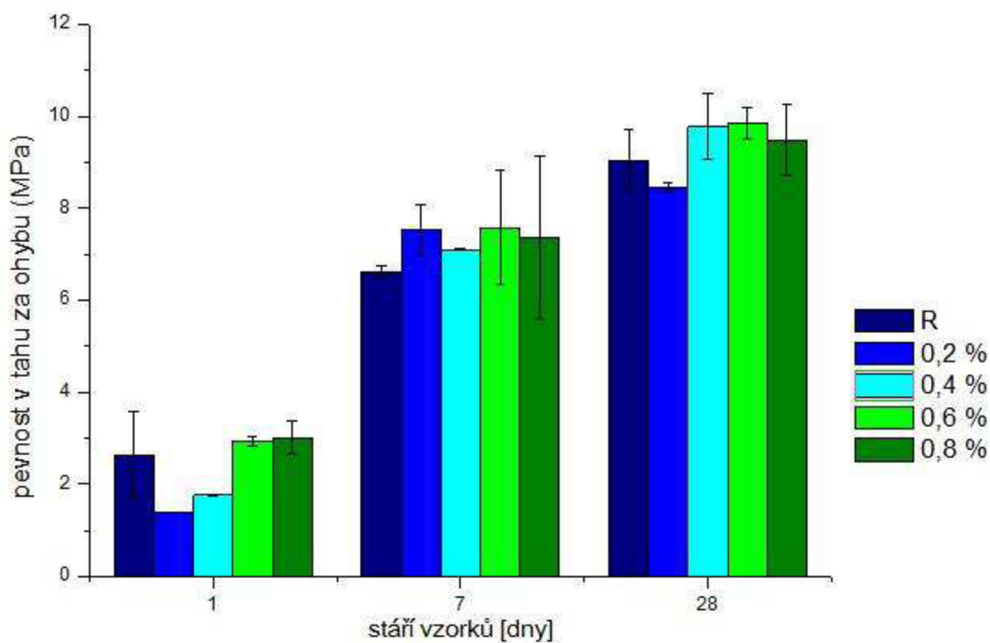
1 denní pevnost v tlaku za ohybu je nejvyšší opět u vzorku referenčního a se zvyšujícím množstvím dochází k jejímu poklesu. Pevnost po 7 dnech tvrdnutí je u všech vzorků shodná. Naměřená pevnost po 28 dnech s ohledem na odchylky je také téměř shodná pro všechny vzorky, vyjma vzorku obsahující 0,7 hm. % plastifikátoru, který má pevnost o něco nižší než ostatní vzorky.

4.2.2 Polykarboxylátový superplastifikátor

Polykarboxylátový superplastifikátor byl přidán do testovacích vzorků v různém procentuálním zastoupení, které je udávané výrobcem a to od 0,2 až 0,8 hm. %. Následně je posouzen dopad této přísady v závislosti na jeho množství na mechanické vlastnosti alkalicky aktivované vysokopecní strusky. Pevnosti v tlaku můžeme pozorovat na obr. 23, 25 a pevnosti v tahu za ohybu na obr. 24, 26. Naměřené pevnosti jsou poté srovnány s referenčním vzorkem (bez přidavku plastifikátoru).



Obr. 23: Pevnosti v tlaku vysokopecní strusky aktivované vodním sklem s přidavkem polykarboxylátového superplastifikátoru

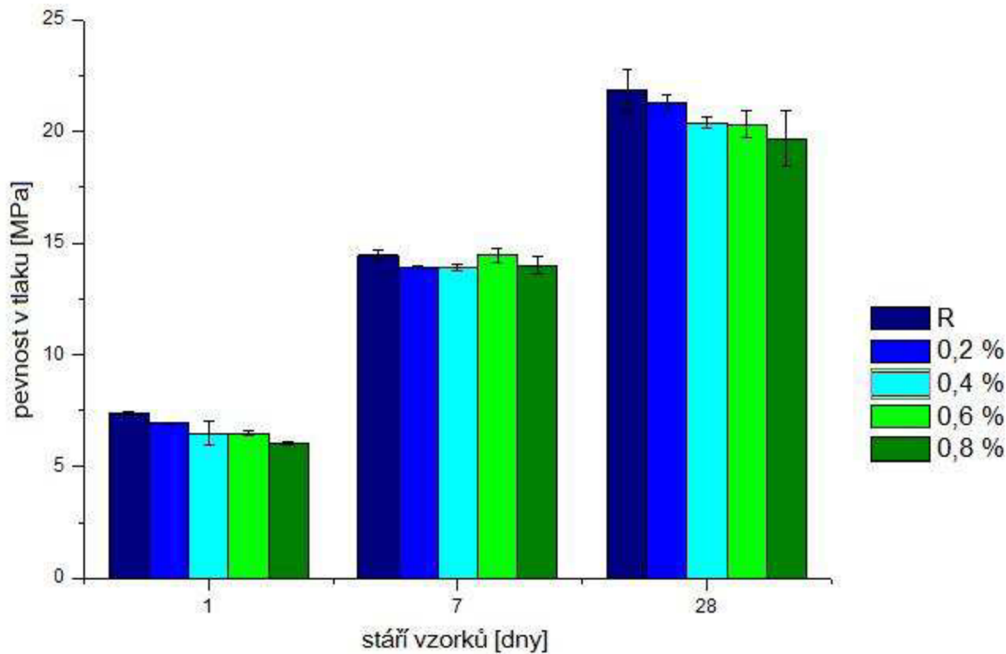


Obr. 24: Pevnosti v tahu za ohybu vysokopecní strusky aktivované vodním sklem s přidavkem polykarboxylátového superplastifikátoru

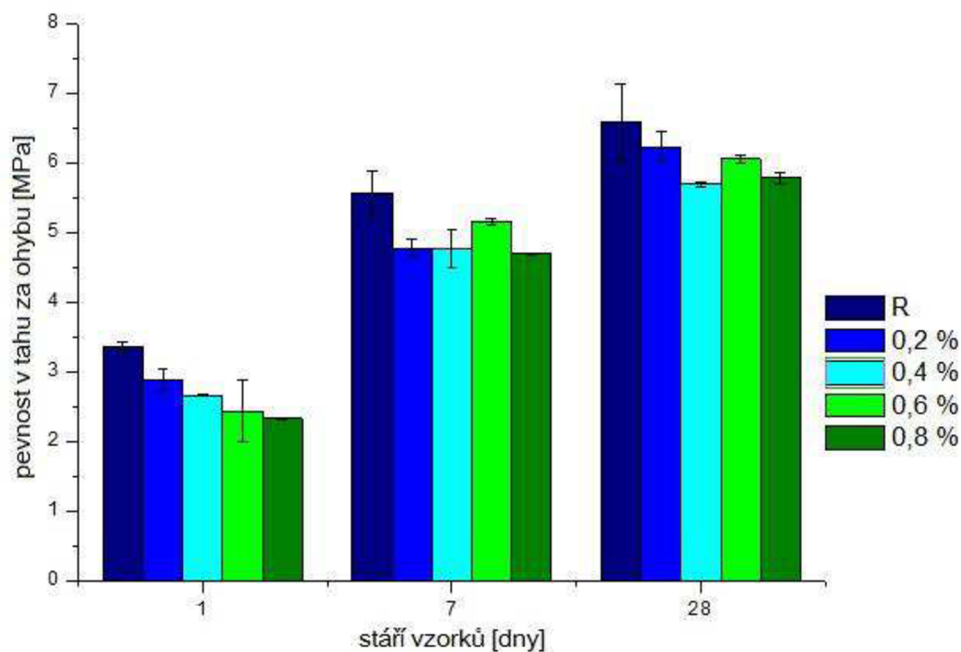
Obr. 23, 24 ukazují hodnoty pevnosti v tlaku a pevnost v tahu za ohybu vysokopecní strusky aktivované VS obsahující polykarboxylátový superplastifikátor v závislosti na čase. 1 denní hodnoty pevností dosažené zmíněným superplastifikátorem jsou u všech přidavcích nižší než pevnost referenčního vzorku. Po 7 dnech vytvrzování jsou hodnoty téměř shodné s hodnotou referenční. Hodnoty 28 denních pevností posupně rostou až do přidavku 0,4 hm. %, s dalším přidavkem pevnost klesá.

1 denní pevnost v tahu za ohybu s přidavkem 0,2 a 0,4 hm. % superplastifikátoru výrazně klesla pod hodnotu referenční, ale se vzrůstajícím přidavkem roste a od hodnoty 0,6 hm. %

převyšuje referenční hodnotu. Po 7 dnech vytvrzení jsou hodnoty pevností dosažené superplastifikátorem s různým množstvím o něco vyšší než pevnost referenčního vzorku. Nejnižší 28 denní pevnost je dosažena 0,2 hm. % přísady, která je zároveň pod referenční hodnotou. Kdežto vyšší přídavek způsobil zvýšení pevnosti a to nad hodnotu pevnosti referenčního vzorku.



Obr. 25: Pevnosti v tlaku vysokopecní strusky aktivované NaOH s přídavkem polykarboxylátového superplastifikátoru



Obr. 26: Pevnosti v tahu za ohybu vysokopecní strusky aktivované NaOH s přídavkem polykarboxylátového superplastifikátoru

Obr. 25, 26 ukazují hodnoty pevnosti v tlaku a pevnost v tahu za ohybu vysokopecní strusky aktivované NaOH obsahující polykarboxylátový superplastifikátor v závislosti na čase. 1 a 7 denní hodnoty pevností dosažené zmíněným superplastifikátorem jsou stejné pro

všechny přídavky přísady. Hodnota pevnost v tlaku po 28 dnech je nejvyšší u referenčního vzorku a s rostoucím přídavkem superplastifikátoru nepatrně klesá.

Pevnost v tahu za ohybu po 1 a 7 dnech vytvrzení je nejvyšší u referenčního vzorku a s rostoucím přídavkem postupně klesá. 28 denní pevnost v tahu za ohybu je opět nejvyšší u vzorku referenčního a je srovnatelná s hodnotou pevnosti se vzorkem obsahující 0,2 hm. % superplastifikátoru. Ostatní přídavky přísady způsobují snížení pevnosti v tahu za ohybu.

4.3 Stanovení počátku a konce tuhnutí

V této podkapitole jsou shrnuty časy počátku a konce tuhnutí, které jsou uvedeny v tabulce č. 5. Obě hodnoty byly stanoveny pomocí Vicatova přístroje.

Tabulka č. 5: Vliv aktivátoru a plastifikačních přísad na alkalicky aktivovanou vysokopecní strusku

pojivo	množství přísady	počátek tuhnutí	konec tuhnutí	Δt
struska+VS (lignosulfonan)	0 %	54 min	1 h 7 min	13 min
	0,1 %	50 min	1 h 1 min	11 min
	0,2 %	1 h 1 min	1 h 11 min	10 min
	0,5 %	58 min	1 h 8 min	10 min
	0,7 %	1 h 4 min	1 h 15 min	11 min
	1,0 %	1 h 5 min	1 h 17 min	12 min
struska+VS (polykarboxylát)	0,2 %	1 h	1 h 14 min	14 min
	0,4 %	1 h 1 min	1 h 11 min	10 min
	0,6 %	58 min	1 h 6 min	8 min
	0,8 %	59 min	1 h 14 min	15 min
struska+NaOH (lignosulfonan)	0 %	1 h 11 min	2 h 55 min	1 h 44 min
	0,1 %	3 h 10 min	5 h 20 min	2 h 10 min
	0,2 %	3 h 13 min	5 h 30 min	2 h 17 min
	0,5 %	3 h 17 min	6 h 27 min	3 h 10 min
	0,7 %	3 h 55 min	7 h 30 min	3 h 35 min
	1,0 %	5 h 40 min	11 h 50 min	6 h 10 min
struska+NaOH (polykarboxylát)	0,2 %	1 h 50 min	3 h 15 min	1 h 25 min
	0,4 %	2 h	3 h 40 min	1 h 40 min
	0,6 %	2 h 10 min	3 h 35 min	1 h 25 min
	0,8 %	2 h 7 min	3 h 33 min	1 h 16 min

Z uvedené tabulky lze vyčíst, že počáteční i konečné časy tuhnutí vysokopecní strusky aktivované VS v přítomnosti přísad jsou mnohem kratší než vysokopecní strusky aktivované NaOH. U strusky aktivované NaOH, bez přítomnosti přísad, je počátek tuhnutí prodloužen o 20 min a konec tuhnutí o 1 h a 45 min než u vysokopecní strusky aktivované VS. Zatímco v případě vysokopecní strusky aktivované VS neměly přísady téměř žádný efekt na dobu tuhnutí, tak v případě aktivace NaOH mají přísady významný efekt. Obzvlášť je tomu tak u plastifikátoru na bázi lignosulfonanu, který zpomalil počátek tuhnutí až o 4,5 h a konec tuhnutí téměř o 9 h. Pomocí superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu také došlo

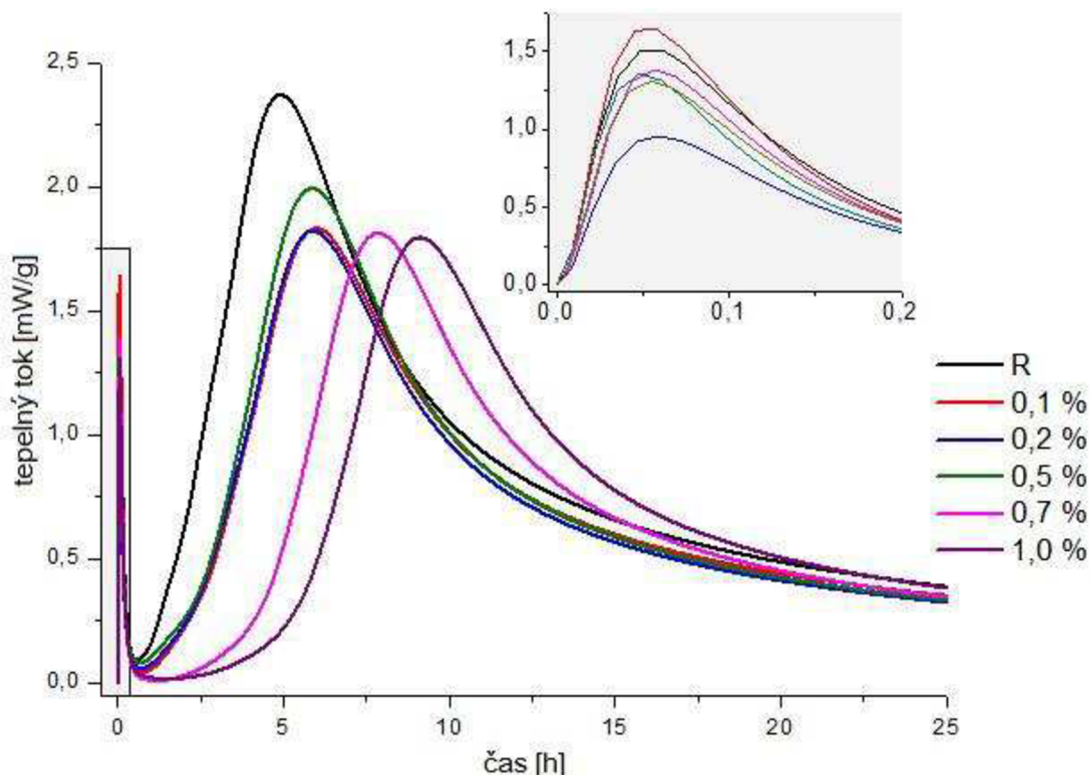
k oddálení časů tuhnutí oproti referenčnímu vzorku, ale ne v takové míře jako v předchozím případě.

4.4 Kalorimetrická stanovení

V následující podkapitole je popsán vliv plastifikačních přísad na kinetiku alkalické aktivace vysokopecní strusky. Kalorimetrické křivky zaznamenávají všechny chemické děje, které probíhají při alkalické aktivaci vysokopecní strusky. Pomocí zaznamenaného vývoje tepla lze posoudit, zda přidavek plastifikačních přísad v různém procentuelním zastoupení ovlivňuje průběh tuhnutí a tvrdnutí či nikoliv.

4.4.1 Lignosulfonanový plastifikátor

V této části je popsán vliv lignosulfonanového plastifikátoru na tepelný průběh tuhnutí a tvrdnutí. Lignosulfonan je do směsi přidáván v různém množství a pro každou směs je zaznamenána vlastní kalorimetrická křivka. Kalorimetrické křivky vysokopecní strusky aktivované NaOH s danou přísadou jsou uvedeny na obr. 27, a křivky vysokopecní strusky aktivované vodním sklem s danou přísadou jsou uvedeny na obr. 28.

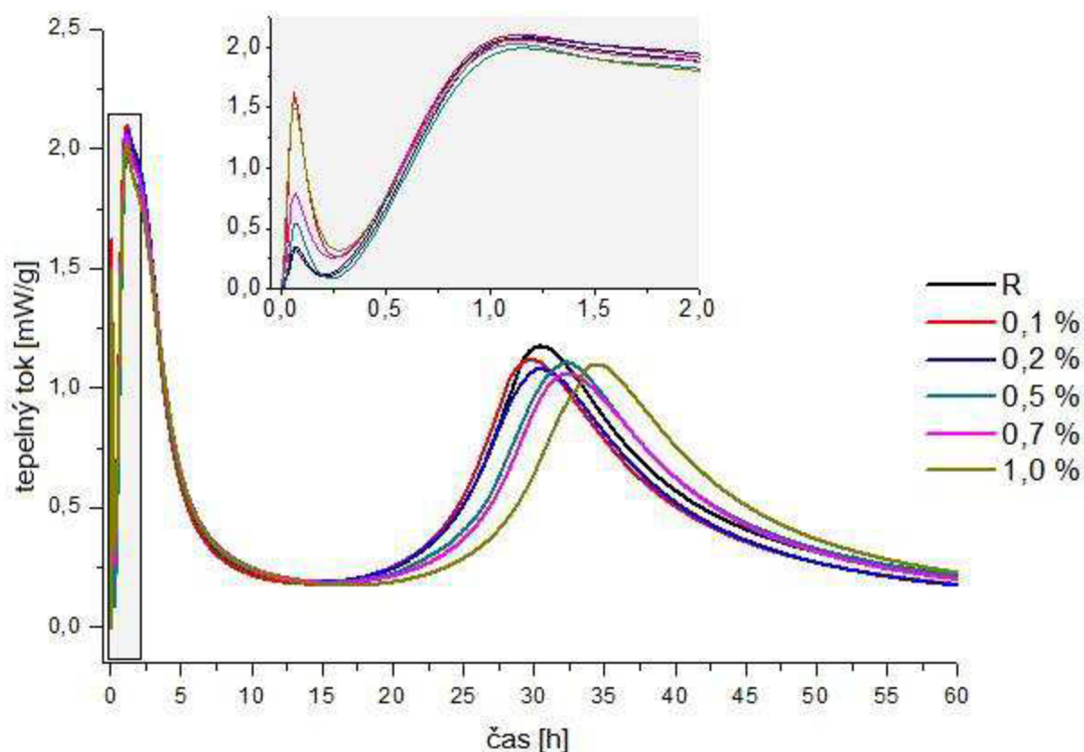


Obr. 27: Kalorimetrické křivky vysokopecní strusky aktivované NaOH s přidavkem lignosulfonanového plastifikátoru

Kalorimetrické křivky vysokopecní strusky aktivované NaOH jsou podobné kalorimetrické křivce hydratace OPC. Stejně jako u OPC se u této křivky objevují dva hydratační píky. První hydratační pík, který se objevuje v prvních minutách po smísení vysokopecní strusky s aktivátorem je důsledkem smáčení zrn vysokopecní strusky, jejich rozpouštěním, adsorpcí iontů na povrchu zrn, ale také důsledkem temperace a míchání obou složek. Díky vyššímu pH dochází ve velké míře k porušování Si–O, Ca–O a Al–O vazeb. Poté nastává doba kdy je pasta dobře zpracovatelná, tato doba se u OPC nazývá indukční

perioda. Po uplynutí indukční periody začíná docházet k precipitaci prvních hydratačních produktů, jako jsou C-A-H, C-S-H a C-A-S-H, což vystihuje druhý hydratační pík. Oproti hydratace OPC zde nedochází k precipitaci $\text{Ca}(\text{OH})_2$, protože má vyšší rozpustnost než uvedené hydratační produkty [31]. Mezi začátkem a maximem druhého hydratačního píku nastává počátek tuhnutí a po jeho maximu nastává konec tuhnutí. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s počátkem a koncem tuhnutí stanovené pomocí Vicatova přístroje až na malé odchylky. Odchylky jsou způsobené tím, že kalorimetrické měření zaznamenává děje chemické, kdežto měření pomocí Vicatova přístroje zaznamenávají děje fyzikální.

Naměřené kalorimetrické křivky (obr. 27) mají první hydratační pík téměř shodný pro každé množství dané přísady. Jejich rozdíl je pouze 0,7 mW/g, což může být způsobeno právě temperací nebo mícháním vysokopecní strusky s aktivátorem. Doba, kdy je aktivovaná struska dobře zpracovatelná se prodlužuje se zvyšujícím přídatkem lignosulfonanového plastifikátoru. Nejvyššího tepelného maxima z testovaných vzorků dosahuje vzorek referenční a odpovídá času přibližně 5 h, také vykazuje nejkratší dobu počátku tuhnutí. Struska aktivovaná NaOH s přídatkem 0,1 až 0,5 % má hodnotu počátku i konce tuhnutí stejnou, až s dalším rostoucím přídatkem se obě hodnoty prodlužují. Nejvyšší přídatek dané přísady prodlužuje obě doby tuhnutí o dvojnásobek oproti referenčnímu vzorku. Z čehož lze usoudit, že plastifikátor na bázi lignosulfonanu zpomaluje dobu hydratace, což může mít dopad na krátkodobé pevnosti.



Obr. 28: Kalorimetrické křivky vysokopecní strusky aktivované vodním sklem s přídatkem lignosulfonanového plastifikátoru

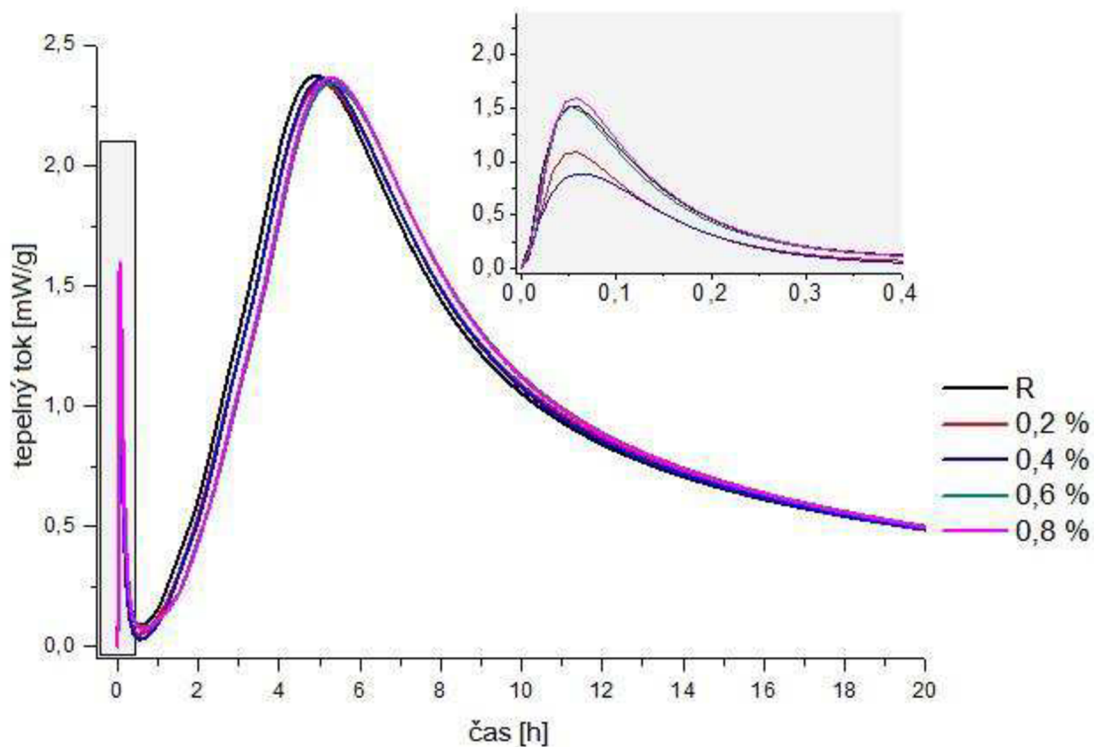
U kalorimetrické křivky vysokopecní strusky aktivované VS se objevují celkem tři hydratační píky. První hydratační pík se objevuje jako v předchozím případě ihned po smíchání obou složek a je spojen se smáčením, rozpouštěním, adsorpcí iontů na povrchu zrn, ale také s temperací a mícháním vysokopecní strusky s aktivátorem. Poté nastává velice

krátká indukční doba, kdy je aktivovaná struska dobře zpracovatelná. Po uplynutí indukční doby dochází k precipitaci hydratačních produktů. Třetí hydratační pík, který nastává po uplynutí 30 hodin od smíchání směsi, je spojen s procesem tvrdnutí a vývojem mechanických pevností.

Nejvyšších maxim tepelného toku dosahují druhé hydratační píky v kalorimetrických křivkách. První hydratační pík je opět téměř shodný pro každé množství přísady, rozdíl je pouze v 1 mW/g, což je zanedbatelné. Hodnoty dob počátku i konce tuhnutí jsou stejné pro všechna množství přísady, které se objevují okolo 1 hodiny po smíchání směsi. Indukční perioda referenčního vzorku je přibližně stejně dlouhá jako v případě vysokopecní strusky aktivované NaOH. Příklad lignosulfonanového plastifikátoru nemá na tuto dobu žádný vliv. Třetí hydratační pík referenčního vzorku se objevuje zhruba po 29 hodinách po smíchání. Díky přidavku 0,1 hm. % plastifikátoru se hydratační pík vyskytuje o něco dříve, ale s rostoucím přidavkem se oddaluje.

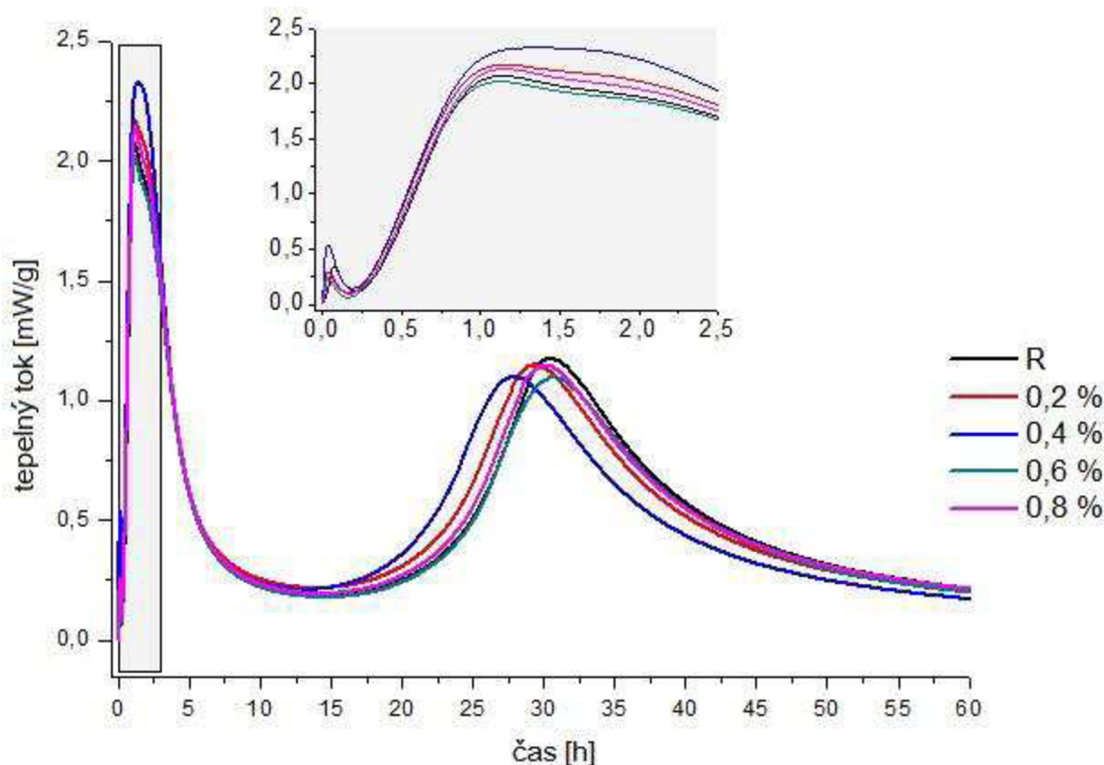
4.4.2 Polykarboxylátový superplastifikátor

Tato část kapitoly popisuje vliv polykarboxylátového superplastifikátoru na tepelný průběh tuhnutí a tvrdnutí. Tento superplastifikátor se vyskytuje ve směsích v obsahu 0,2 hm. % až 0,8 hm. %. Pro každé množství jsou opět vykresleny kalorimetrické křivky. Kalorimetrické křivky vysokopecní strusky aktivované NaOH s přidavkem polykarboxylátového superplastifikátoru lze vidět na obr. 29. Kalorimetrické křivky vysokopecní strusky aktivované vodním sklem s přidavkem stejné přísady lze vidět na obr. 30.



Obr. 29: Kalorimetrické křivky vysokopecní strusky aktivované NaOH s přidavkem polykarboxylátového superplastifikátoru

Zde můžeme opět vidět dva hydratační píky, které jsou popsány výše v kap. 4.4.1. První hydratační pík, který se objevuje v prvních minutách po smíchání směsi je opět shodný pro všechny přidávky superplastifikátoru. Poté nastává velice krátká indukční perioda, která je u všech přidavcích přísady stejně dlouhá. Nejvyššího tepelného maxima dosahují druhé hydratační píky, které se objevují po 5 hodinách po smísení směsi. Tyto hydratační píky se u všech měřených vzorků téměř překrývají, vyjma hydratačního píku referenčního vzorku, který se vyskytuje o pár minut dříve než ostatní. Poté dochází ke zpomalení vývinu hydratačního tepla.

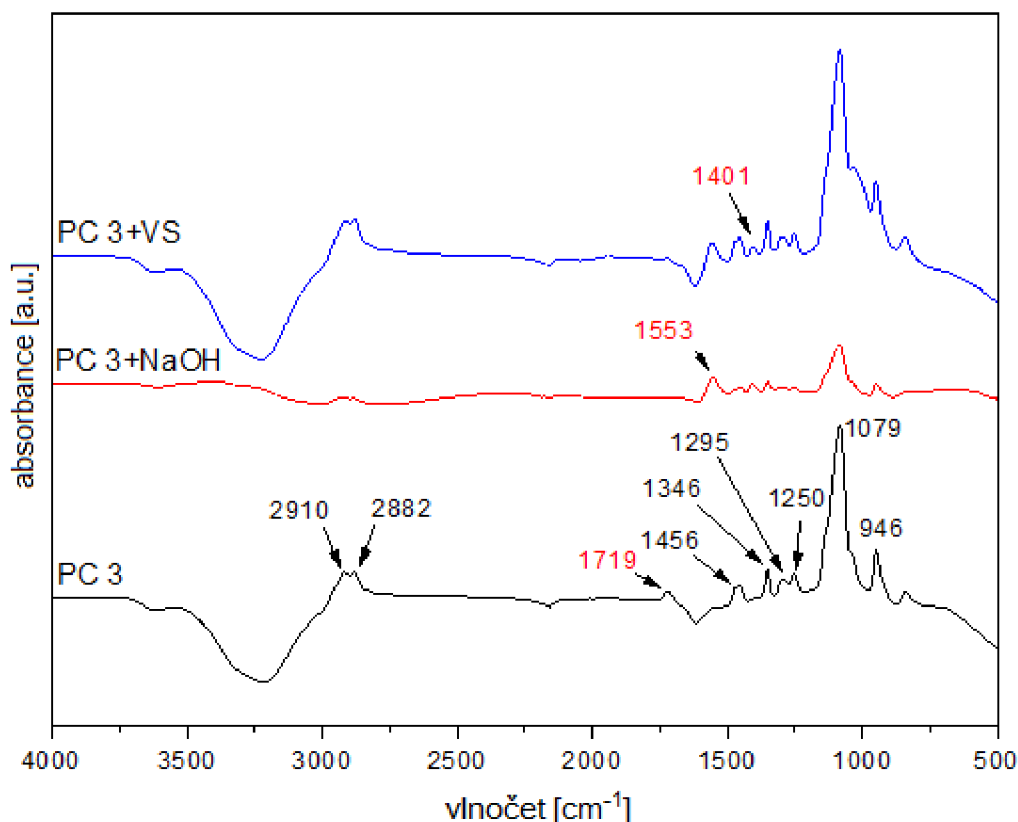


Obr. 30: Kalorimetrické křivky vysokopeční strusky aktivované vodním sklem s přidávkou polykarboxylátového superplastifikátoru

Na obr. 30 lze vidět kalorimetrické křivky u kterých se objevují tři hydratační píky, které jsou typické pro vysokopeční strusku aktivovanou VS (popis viz. kap. 4.4.1). Nejvyšší hodnotu tepelného toku vykazují druhé hydratační píky, které se objevují zhruba po 1 hodině od namíchání směsi. Opět se zde vyskytuje velice krátká indukční doba, která je u všech testovaných vzorků stejně dlouhá. Menších hodnot tepelného toku dosahují třetí hydratační píky, které se vyskytují po 27 až 30 hodinách po smíchání směsi. Hodnoty tepelných toků třetích hydratačních píků je téměř shodná u všech vzorků, nejvyšší hodnoty však dosahuje vzorek referenční, přidavek superplastifikátoru ji nepatrně snižuje.

4.5 Stanovení stability plastifikačních přísad v alkalickém prostředí

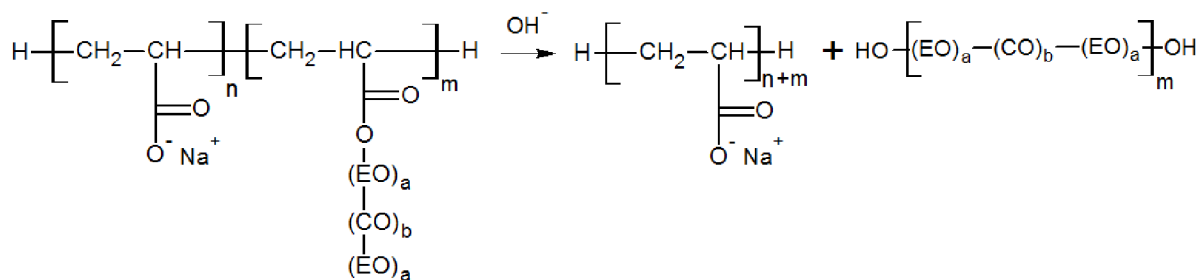
V této podkapitole je posouzena stabilita obou typů přísad ve dvou odlišných prostředích (NaOH a VS) pomocí infračervených spekter. Díky infračervené spektrometrii lze posoudit, zda v alkalickém prostředí dochází ke změně chemické struktury plastifikačních přísad či nikoli. Infračervená spektra obou přísad v rozdílných alkalických prostředích jsou zobrazeny na obr. 31 a 33. Zde jsou vykreslena spektra samotné plastifikační přísady, stejné přísady v prostředí NaOH a spektrum opět stejné přísady v prostředí vodního skla. Díky infračervených spekter lze přiblížit samotnou strukturu daných plastifikačních přísad.



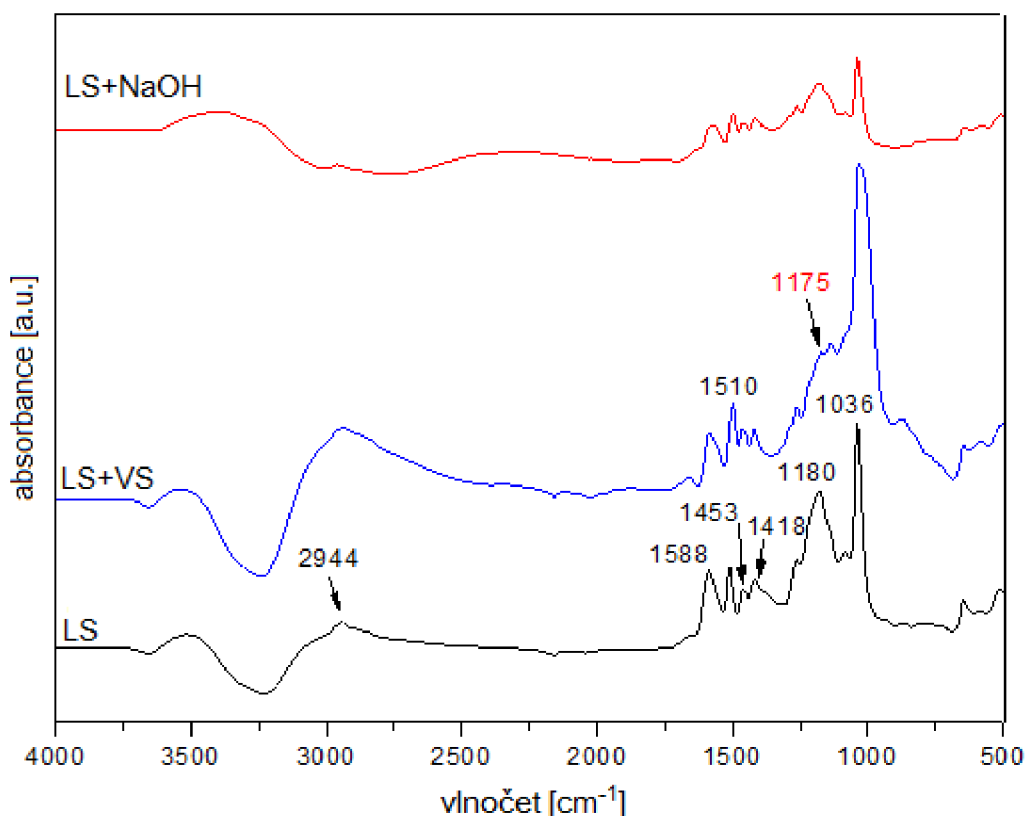
Obr. 31: Infračervené spektrum čistého polykarboxylátového superplastifikátoru (černé spektrum), v prostředí NaOH (červené spektrum) a v prostředí vodního skla (modré spektrum)

V infračerveném spektru polykarboxylátového superplastifikátoru lze vidět pásy s vlnocí 2910 a 1456 cm^{-1} připadající C–H vibracím v $-\text{CH}_2-$, pás s vlnocí 2882 cm^{-1} a raménkem v oblasti 1470 cm^{-1} , což odpovídá C–H vibraci v $-\text{CH}_3$ skupině. Dále se ve spektrech nachází pásy v oblastech 1346 a 1295 cm^{-1} potvrzující přítomnost karboxylátového aniontu $-\text{COO}^-$. Ve spektrech se také nachází pásy v oblastech 1250 a 1079 cm^{-1} potvrzující přítomnost O–H vibraci v primárních a sekundárních alkoholech.

V infračerveném spektru samotného superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu (černé spektrum) lze vidět pás v oblasti 1719 cm^{-1} , který odpovídá C=O skupinám v esterech. Pokud daná přísada byla vložena do silně alkalického prostředí (NaOH nebo VS), tento pás zmizel a objevily se pásy v oblastech 1553 a 1401 cm^{-1} , které odpovídají karboxylovým skupinám COO^- . V důsledku toho, hlavní řetězec, který obsahuje karboxylové skupiny je adsorbován na povrch částice vysokopeční strusky, zatímco postraní řetězce sestávající z etherů se odtrhnou od hlavního řetězce (Obr. 32). Tudíž v případě alkalicky aktivované strusky nemůže docházet k sterickému efektu pomocí postraních řetězců tak, jak je tomu u OPC. Výsledek je ten, že superplastifikační vlastnosti těchto přísad prakticky vymizí a nedochází tak ke zlepšení zpracovatelnosti u alkalicky aktivovaných materiálů.



Obr. 32: Alkalická hydrolyza polykarboxylátového superplastifikátoru



Obr. 33: Infračervené spektrum čistého lignosulfonanového plastifikátoru (černé spektrum), v prostředí vodního skla (modré spektrum), v prostředí NaOH (červené spektrum)

V infračerveném spektru lignosulfonanového plastifikátoru lze vidět pás v oblasti 2944 cm^{-1} , který odpovídá asymetrickým vibracím C–H vazeb v $-\text{CH}_2-$. Pásky s vlnočty 1588 a 1510 cm^{-1} jsou potvrzením přítomnosti valenční vibrace C=C vazeb v aromatickém jádře. Dále zde můžeme vidět pás v oblasti 1453 cm^{-1} , který odpovídá deformačním vibracím C–H vazeb v $-\text{CH}_3$ nebo $-\text{O}-\text{CH}_3$. Pás v oblasti vlnočtu 1418 cm^{-1} potvrzuje přítomnost deformačních vibrací O–H skupiny navázané na aromatické jádro. Odezva v oblasti 1180 cm^{-1} přísluší C–O–C vazbám. Pás s vlnočtem 1036 cm^{-1} odpovídá S=O vibracím v SO_3 skupině, ale také Si–O vibracím. Proto tento pás ve spektru plastifikátoru v prostředí vodního skla je širší, než byl původní pás z toho důvodu, že je zde příspěvek právě Si–O vibrace, které je přítomna ve vodním skle.

Plastifikátor na bázi lignosulfonanu v přítomnosti NaOH neprodělává žádné změny ve své struktuře, tudíž neztrácí své plastifikační vlastnosti v tomto prostředí a může být použit ke zlepšení zpracovatelnosti vysokopecní strusky aktivované NaOH. Nicméně odlišná situace byla u stejné přísady v přítomnosti vodního skla, kde vykazovala v infračerveném

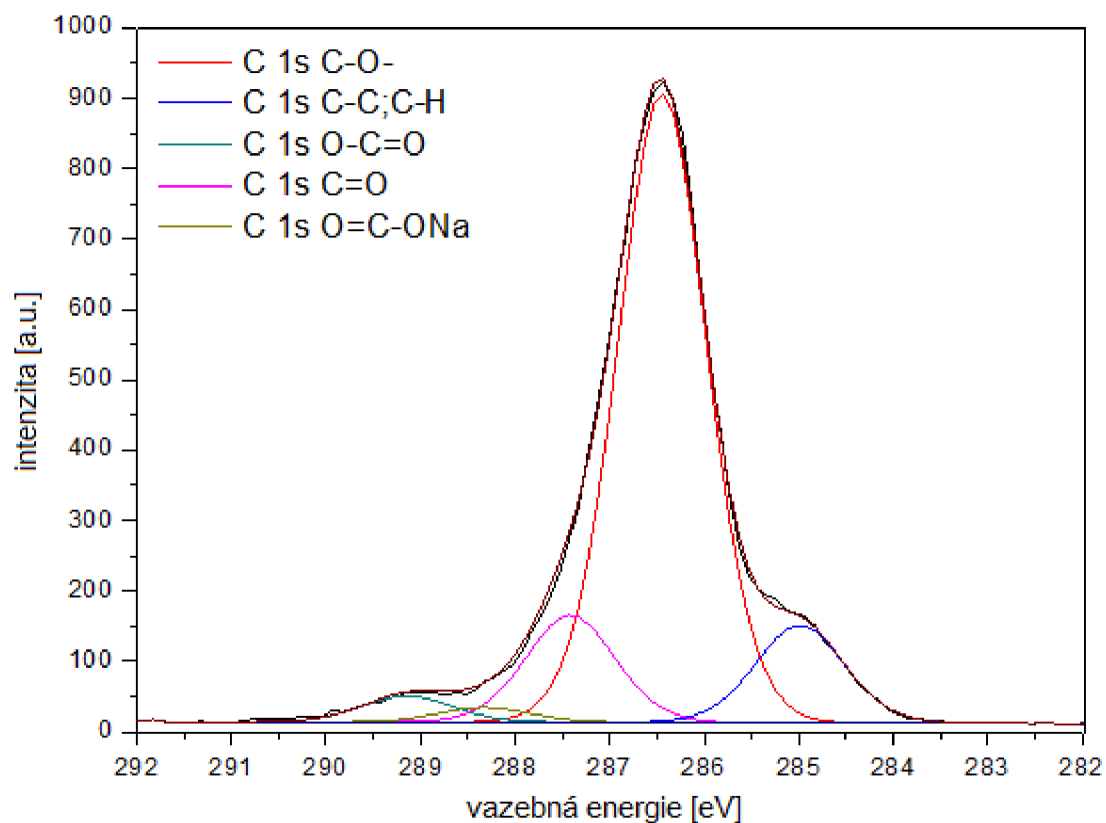
spektru změnu v oblasti vlnočtu 1180 cm^{-1} , kde došlo k mírnému posunu od původní hodnoty na oblast vlnočtu 1175 cm^{-1} . Tato změna souvisí s C–O–C vazbou, která bude dále diskutována v XPS analýze.

4.6 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

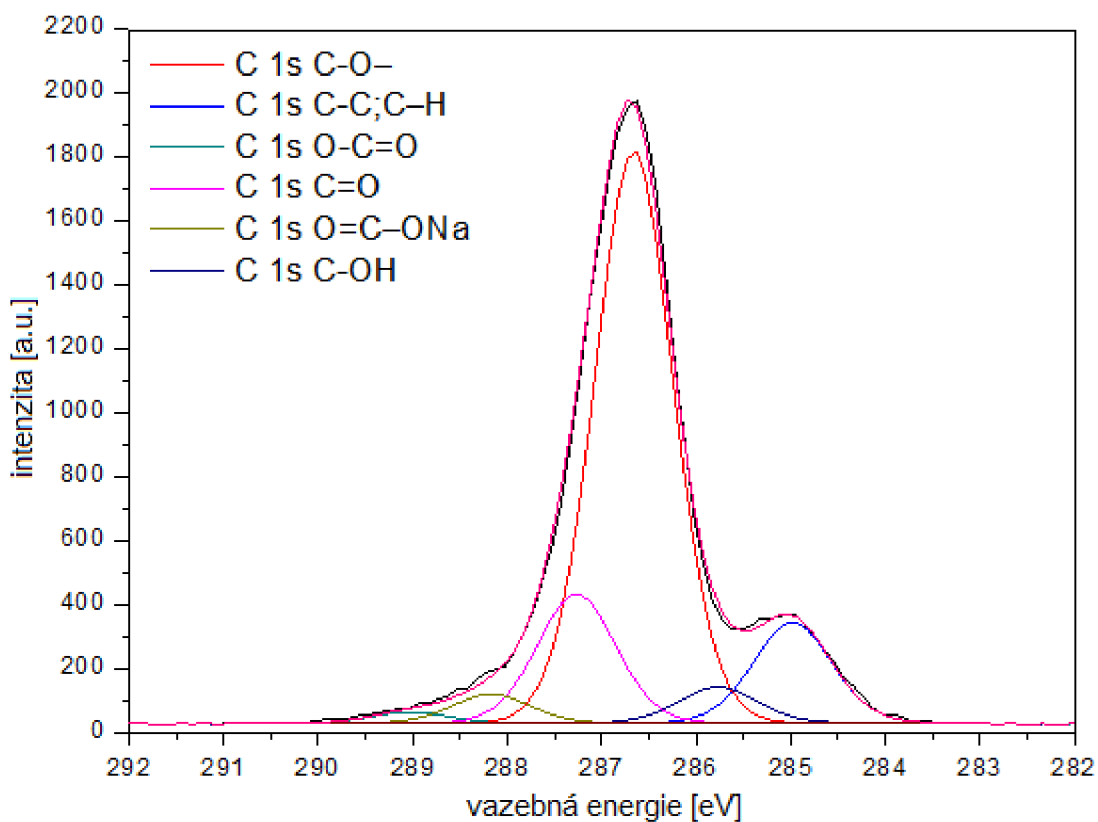
Následující podkapitola je zaměřena na studium změn ve struktuře plastifikačních přísad, ke kterým dochází po jejich adsorpci na vysokopecní strusku aktivovanou vodním sklem. Je zde posouzeno, zda plastifikační přísady si zachovávají svoji chemickou strukturu po jejich adsorpci na vysokopecní strusku a zachovávají si tím své plastifikační vlastnosti, čímž by docházelo ke zlepšení zpracovatelnosti alkalicky aktivované vysokopecní strusky. Nebo naopak dochází k jejich strukturním změnám, což by mohlo mít negativní dopad na zpracovatelnost alkalicky aktivované vysokopecní strusky. V tabulce č. 6 jsou zobrazeny naměřené hodnoty pomocí XPS analýzy superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu. Na obr. 34 je znázorněna XPS analýza čistého superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu a na obr. 35 stejného superplastifikátoru po jeho adsorpci na vysokopecní strusku aktivovanou vodním sklem.

Tabulka č. 6: Naměřené hodnoty pomocí XPS analýzy superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu

		čistý polykarboxylát		adsorbovaný polykarboxylát	
prvek	vazba	vazebná energie [eV]	[%]	vazebná energie [eV]	[%]
C 1s	C–O–	286,5	72,0	286,6	65,1
	C–C;C–H	285,0	11,1	285,0	11,4
	O–C=O	289,1	3,0	289,0	1,3
	C=O	287,4	12,2	287,3	14,8
	O=C–ONa	288,3	1,7	288,2	3,3
	C–OH	–	–	285,8	4,1



Obr. 34: XPS C 1s spektrum čistého polykarboxylátového superplastifikátoru



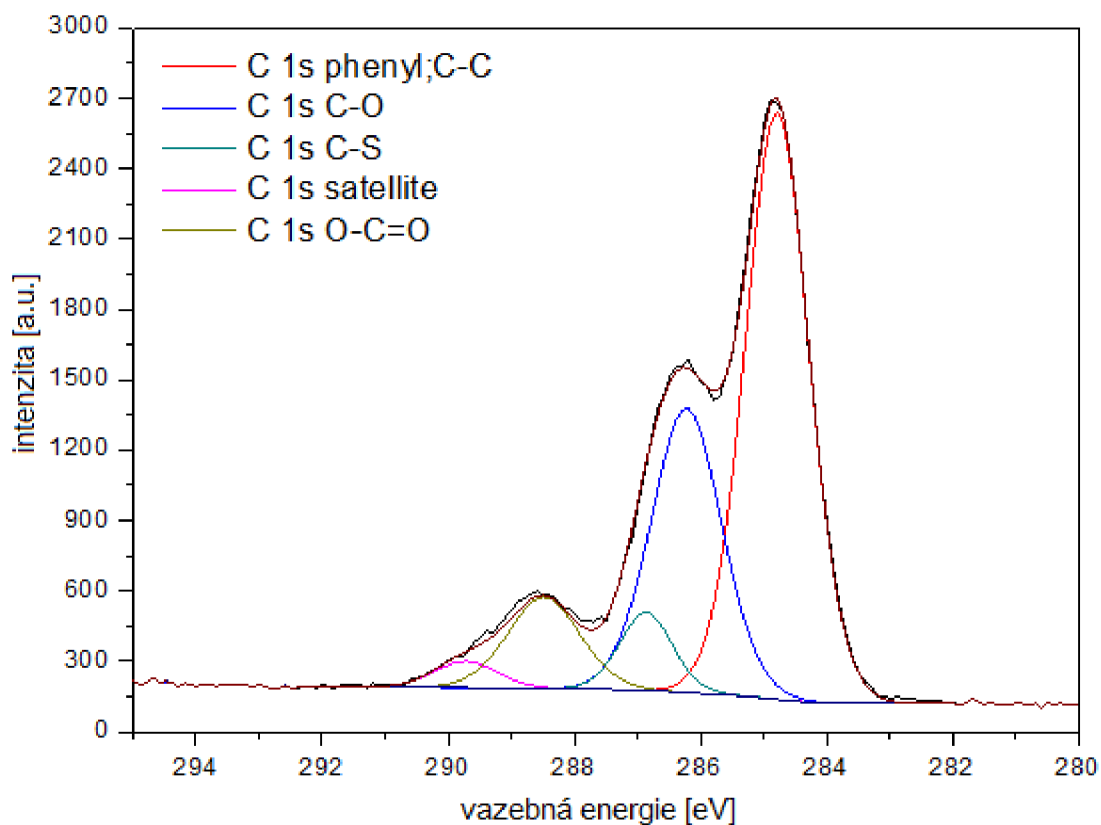
Obr. 35: XPS C 1s spektrum polykarboxylátového superplastifikátoru po adsorpci na vysokopecní strusku aktivovanou vodním sklem

V obou spektrech se vyskytuje pík o vazebné energii 286,5 eV, který má nejvyšší intenzitu a přísluší C–O– vazbě. Tato vazba se vyskytuje v postraních řetězcích superplastifikátoru, které mají funkci sterického efektu. Nejvyšší intenzitu má proto, že postraní řetězce, které obsahují C–O– vazby, jsou mnohonásobně delší, než hlavní řetěze, na kterém jsou naroubovány. Dále se zde vyskytuje pík s vazebnou energií 285,0 eV odpovídající C–C a C–H vazbám. Pík o vazebné energii 289,1 eV odpovídá O–C=O skupině. Její množství po adsorpci superplastifikátoru na vysokopecní strusku pokleslo o 1,7 %. Zatímco pík o vazebné energii 288,3 eV, odpovídající O=C–O⁻Na⁺ skupině, po adsorpci plastifikační přísady se naopak navýšil o 1,6 %. Ve spektru superplastifikátoru adsorbovaného na vysokopecní strusku se navíc objevuje pík o vazebné energii 285,8 eV, který je potvrzením přítomnosti C–OH vazby, která vzniká po odtržení postraních řetězců od hlavního řetězce. Tento efekt je důkazem, že dochází k alkalické hydrolyze superplastifikátoru v prostředí vodního skla, jak bylo potvrzeno pomocí infračervené spektrometrie. I když dochází k alkalické hydrolyze superplastifikátoru, což způsobuje odtržení postraních řetězců, které mají funkci sterického efektu, pořád dochází ke zlepšení zpracovatelnosti vysokopecní strusky (obr. 18). Je to způsobené tím, že hlavní řetězec bez postraních řetězců se adsorbuje na zrna vysokopecní strusky a díky jeho zápornému náboji, dochází k elektrostatickému odpuzování zrn vysokopecní strusky. Mechanismus působení superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu se změnil ze sterického efektu na mechanismus elektrostatického odpuzování, čímž může docházet ke zlepšení zpracovatelnosti vysokopecní strusky, ale ne v takové míře jako se superplastifikátorem s původní strukturou.

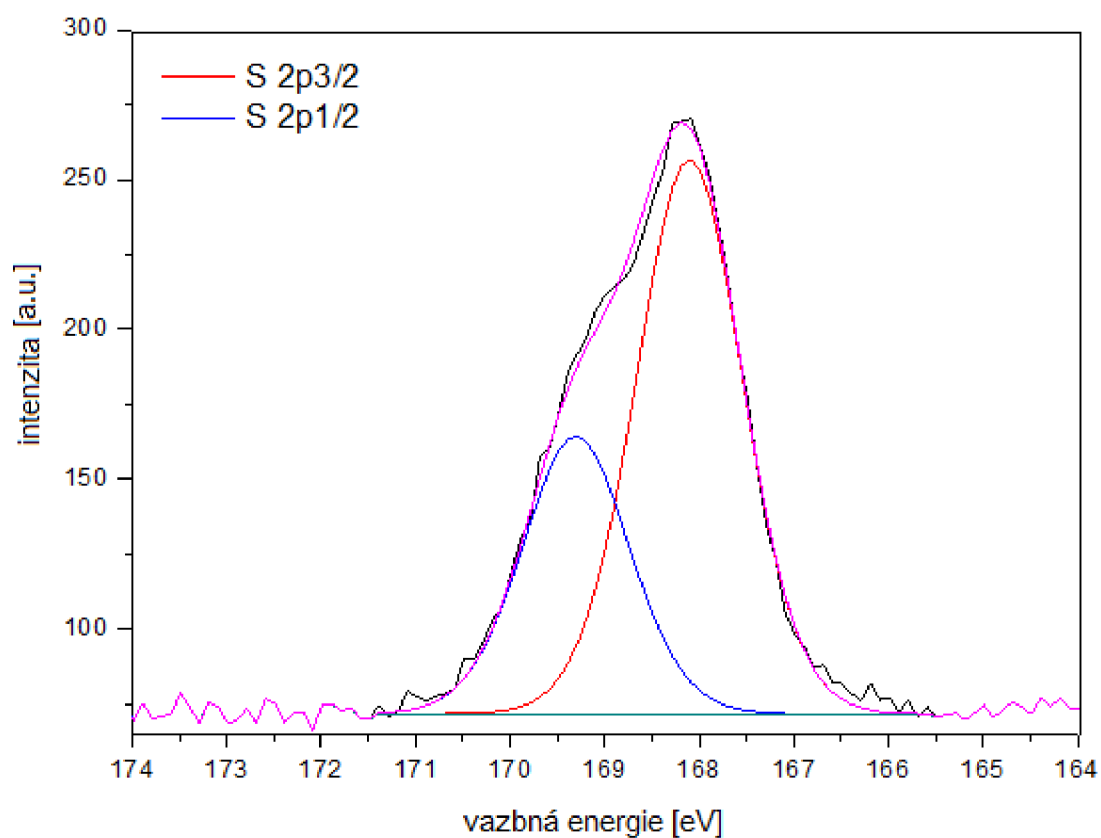
V tabulce č. 7 jsou zobrazeny naměřené hodnoty pomocí XPS analýzy plastifikátoru na bázi lignosulfonanu. Na obr. 36 a 37 jsou znázorněna spektra XPS analýzy čistého plastifikátoru. XPS spektra stejného plastifikátoru po jeho adsorpci na vysokopecní strusku aktivovanou vodním sklem jsou zobrazena na obr. 38 a 39.

Tabulka č. 7: Naměřené hodnoty pomocí XPS analýzy plastifikátoru na bázi lignosulfonanu

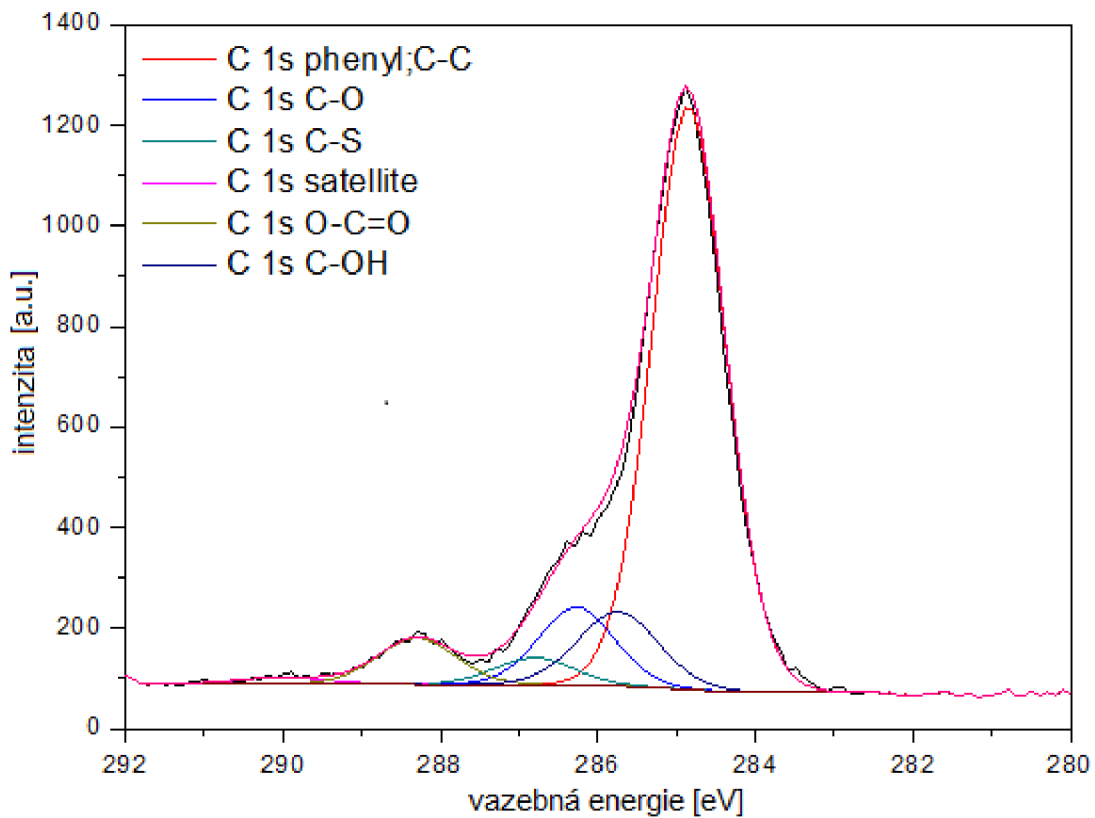
		čistý lignosulfonan		adsorbovaný lignosulfonan	
prvek	vazba	vazebná energie [eV]	[%]	vazebná energie [eV]	[%]
C 1s	fenyl; C–C	284,8	53,6	284,9	69,9
	C–O	286,2	28,7	286,3	9,7
	C–S	286,9	5,9	286,8	3,6
	satellite ($\pi-\pi^*$)	289,9	2,4	290,0	1,0
	O–C=O	288,5	9,5	288,3	5,9
	C–OH	–	–	285,8	9,8
S 2p _{3/2}	C–SO ₃ ⁻	168,1	100,0	168,0	100,0



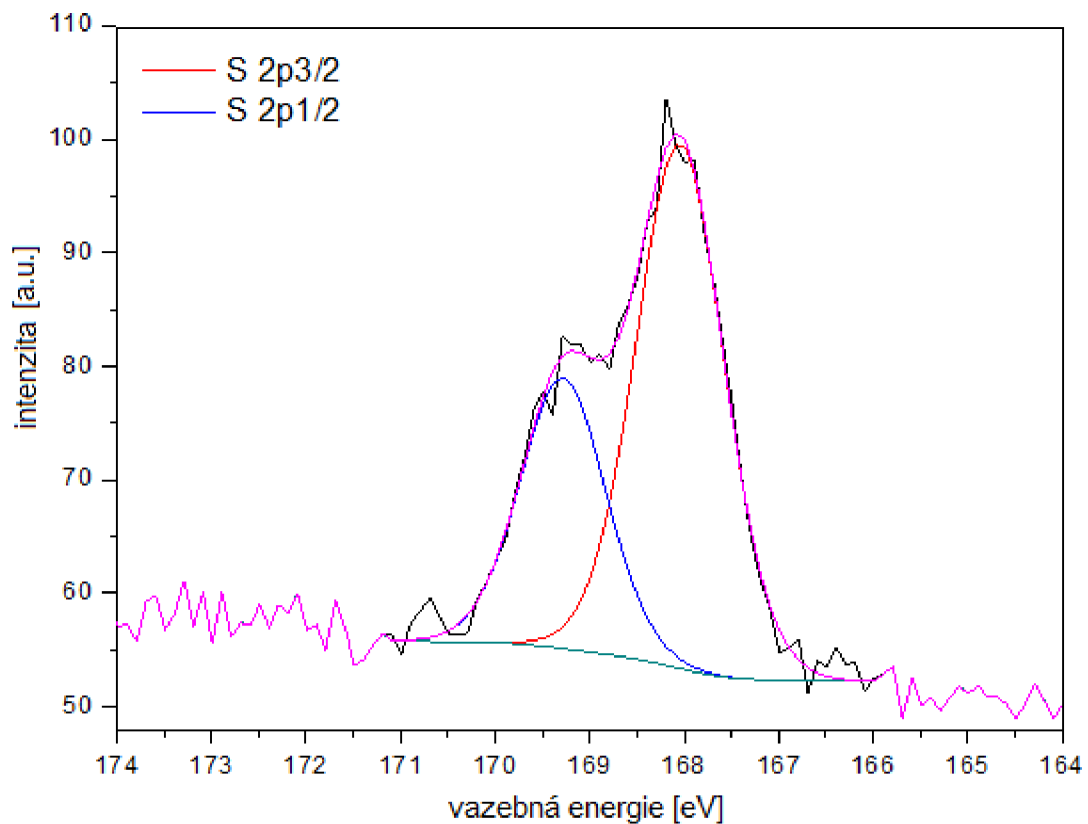
Obr. 36: XPS C 1s analýza čistého plastifikátoru na bázi lignosulfonanu



Obr. 37: XPS S 2p analýza čistého plastifikátoru na bázi lignosulfonanu



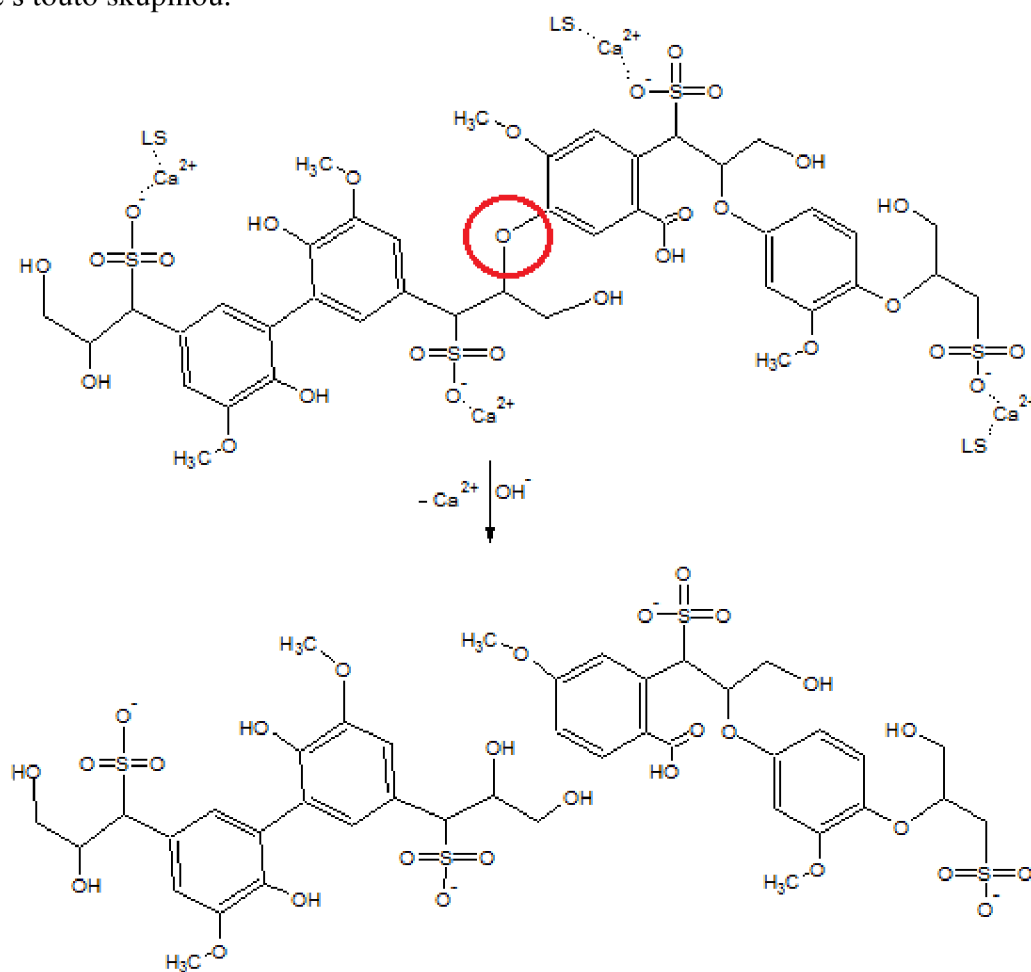
Obr. 38: XPS C 1s analýza plastifikátoru na bázi lignosulfonátu po adsorpci na vysokopecní strusku aktivovanou vodním sklem



Obr. 39: XPS S 2p analýza plastifikátoru na bázi lignosulfonátu po adsorpci na vysokopecní strusku aktivovanou vodním sklem

V obou spektrech C 1s se vyskytuje pík o vazbné energii 284,8 eV, který potvrzuje přítomnost C–C vazeb přítomných v aromatickém jádře a uhlovodíkovém řetězci. Dále se zde vyskytuje pík s vazbnou energií 286,2 eV, odpovídající C–O vazbě, která propojuje jednotlivá aromatická jádra. Dále se v obou spektrech vyskytuje pík v oblasti vazbné energie 286,9 eV, která přísluší C–S vazbě a pík v oblasti 288,5 eV odpovídající karboxylové skupině. Pík s vazbnou energií 290,0 eV, potvrzuje přítomnost výskytu delokalizovaného π -elektronu v aromatickém jádře (vazba π - π^*). Ve spektru plastifikátoru adsorbovaného na vysokopecní strusku se množství C–O vazeb snížilo o 19 % a navíc se zde objevuje pík o vazbné energii 285,8 eV odpovídající C–OH vazbě, což je důsledek degradace plastifikátoru v prostředí vodního skla. Tato změna ve struktuře plastifikátoru je zobrazena na obr. 40, kde je vyznačena vazba která zaniká. Plastifikátor na bázi lignosulfonanu sice snižuje svoji molekulovou hmotnost v prostředí vodního skla, ale protože si sulfonová skupina zachovává svůj záporný náboj, může docházet k elektrostatickému odpuzování, čímž si plastifikátor zachovává své plastifikační vlastnosti.

V XPS spektru S 2p se vyskytuje pouze jeden chemický stav síry, který odpovídá sulfonové skupině. V procesu alkalické aktivace tak nedochází k žádné změně související právě s touto skupinou.



Obr. 40: Alkalická hydrolýza plastifikátoru na bázi lignosulfonanu

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala studiem účinnosti dvou odlišných plastifikačních přísad na chování a vlastnosti alkalicky aktivované vysokopecní strusky. Cílem práce bylo tedy vyhodnotit použitelnost plastifikátoru na bázi lignosulfonanu a superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu v alkalicky aktivovaných materiálech.

Studiem některých vlastností alkalicky aktivované vysokopecní strusky s použitím plastifikačních přísad byla posouzena použitelnost těchto přísad v daném materiálu. Proto v experimentální části byl brán zřetel na zpracovatelnost, mechanické vlastnosti, kinetiku a dobu tuhnutí těchto pojiv vlivem přítomnosti plastifikátoru na bázi lignosulfonanu a v dnešní době hojně používaného polykarboxylátového superplastifikátoru. Dále byla posouzena stabilita plastifikačních přísad v silně alkalickém prostředí, které byly použity jako aktivátory, jednalo se zejména o vodní sklo a hydroxid sodný.

Obecně se zpracovatelnost vysokopecní strusky liší s rozdílným druhem aktivátoru. V případě použití NaOH byla doba zpracovatelnosti téměř o hodinu delší než s použitím vodního skla. Je to způsobené tím, že vodní sklo obsahuje křemičité tetraedry, které se zapojují do struktury CSH gelu tzn. dochází k její dřívější tvorbě. V případě NaOH se křemičité tetraedry získávají pouze z rozpouštění vysokopecní strusky, čímž se celý proces tvorby výsledné struktury prodlužuje.

Následně bylo studováno, zda za použití plastifikačních přísad se dá dále zlepšit zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou jak vodním sklem, tak NaOH. Plastifikátor na bázi lignosulfonanu měl velice pozitivní vliv na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou NaOH. S rostoucím přídatkem se zpracovatelnost zlepšovala a došlo tak k prodloužení doby zpracovatelnosti až na 7 hodin od namíchání směsi, což představovalo zlepšení zpracovatelnosti o 440 %. Tento efekt však u vysokopecní strusky aktivované vodním sklem pozorován nebyl. Zde došlo ke zlepšení zpracovatelnosti s nízkými přídatky plastifikátoru, ale s rostoucím přídatkem docházelo k jejímu snížení. Doba zpracovatelnosti se s přídatkem této přísady prodloužila o pouhých 5 min oproti referenčnímu vzorku. Tento rozdílný efekt byl objasněn pomocí infračervené spektrometrie a rentgenové fotoelektronové spektroskopie tak, že v prostředí vodního skla dochází ke snižování molekulové hmotnosti plastifikátoru. I když dochází k degradaci plastifikátoru v prostředí vodního skla, sulfonová skupina nese stále záporný náboj, čímž plastifikátor neztrácí své plastifikační vlastnosti a může docházet k elektrostatickému odpuzování zrn vysokopecní strusky, ne však v takové míře jako plastifikátor s původní strukturou. Naopak plastifikátor v prostředí NaOH žádné změny ve své struktuře neprodělává, tudíž může docházet k adsorpci plastifikátoru na částice vysokopecní strusky a k její deflokulaci.

S použitím polykarboxylátového superplastifikátoru se počáteční zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivované NaOH zhoršila, ale její doba se prodloužila o 20 min oproti referenčnímu vzorku. Při aktivaci vodním sklem s použitím stejné přísady se počáteční zpracovatelnost lehce zlepšila a doba zpracovatelnosti se prodloužila pouze o 10 min oproti referenčnímu vzorku. Polykarboxylátový superplastifikátor není tedy vhodný pro zlepšení zpracovatelnosti alkalicky aktivovaných materiálech, protože v silně alkalickém prostředí prodělává ve své struktuře změny. V silně alkalickém prostředí dochází k alkalické

hydrolyze esterových skupin, která vede ke vzniku karboxylových skupin a příslušných glykolů. V důsledku toho se postraní řetězce odtrhnou od hlavního řetězce a nemůže tak docházet ke sterickému efektu. Pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie bylo prokázáno, že sice dochází k alkalické hydrolyze daného superplastifikátoru, ale po jeho rozpadu se hlavní řetězec, který je záporně nabitý, naadsorbuje na částice vysokopecní strusky a dochází k jejich elektrostatickému odpuzování. Superplastifikátor na bázi polykarboxylátu v prostředí vodního skla mění tedy svůj mechanismus působení ze sterického efektu na elektrostatické odpuzování. Díky tomu může docházet ke zlepšení zpracovatelnosti alkalicky aktivované vysokopecní strusky, ale ne v takové míře jak se superplastifikátorem s původní strukturou.

Na výsledné mechanické vlastnosti měl opět výrazný vliv použitý aktivátor, zároveň bylo testováno, zda má vliv i přídavek plastifikačních přísad na vývoj mechanických pevností. S aktivátorem NaOH byla dosažena pevnost v tlaku přibližně 22 MPa po 28 dnech tvrdnutí. S aktivátorem vodního skla byla dosažena téměř 4krát vyšší pevnost v tlaku oproti NaOH. Na 1 denní pevnost vysokopecní strusky aktivované NaOH měl vliv plastifikátor na bázi lignosulfonanu tak, že se zvyšujícím množstvím přísady docházelo ke snížení 1 denních pevností, protože došlo ke zpomalení hydratace. Ale po 7 a 28 dnech tuhnutí neměl vliv na mechanické vlastnosti alkalicky aktivované vysokopecní strusky. Superplastifikátor na bázi polykarboxylátu nevykazoval téměř žádný vliv na vývoj pevností alkalicky aktivované vysokopecní strusky.

Počátek tuhnutí byl téměř stejný u vysokopecní strusky aktivované jak vodním sklem, tak NaOH, ale konec tuhnutí se u aktivátoru NaOH oddálil o 2 hodiny oproti aktivace vodním sklem. Což je způsobené přítomností křemičitých tetraedrů ve vodním skle. Obě použité přísady neměly žádný vliv na dobu tuhnutí vysokopecní strusky aktivovanou vodním sklem a doba mezi počátkem a koncem tuhnutí byla velmi krátká. Jiný efekt měly však na vysokopecní strusku aktivovanou NaOH. V přítomnosti superplastifikátoru na bázi polykarboxylátového superplastifikátoru se obě doby tuhnutí lehce prodloužily oproti referenčnímu vzorku. Zatímco s použitím lino-sulfonanového plastifikátoru došlo k výraznému oddálení dob tuhnutí, které rostlo se zvyšujícím přídavkem přísady. Doba mezi počátkem a koncem tuhnutí byla až přes 6 hodin.

Výsledky kalorimetrických závislostí prokázaly, že na průběh tuhnutí a tvrdnutí má vliv samotný aktivátor. Přídavek polykarboxylátového superplastifikátoru do vysokopecní strusky aktivované NaOH neměl vůbec žádný vliv na průběh tuhnutí. Přídavek stejné přísady do vysokopecní strusky aktivované vodním sklem měl opět stejný průběh tuhnutí jako referenční vzorek, pouze došlo k malému posunu sekundární tvorby CSH gelu k dřívějším časům. Přídavek lignosulfonanového plastifikátoru do vysokopecní strusky aktivované NaOH zapříčinil prodloužení tzv. indukční periody a snížení vývinu hydratačního tepla při tvorbě hydratačních produktů. Přídavek stejné přísady do vysokopecní strusky aktivované vodním sklem způsobil pouze oddálení sekundární tvorbu CSH gelu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Stavební obzor. Praha: Fakulta stavební ČVUT, 2006, roč. 15, č. 5. ISSN 1210-4027. Dostupné z: www.profesis.cz/files//dokumpdf/sobzor/so052006.pdf.
- [2] KOPLÍK, J. Inhibice nebezpečných látek v alumináto-silikátových systémech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 98 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [3] WINNEFELD, Frank, Stefan BECKER, Joachim PAKUSCH a Thomas GÖTZ. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2007, vol. 29, issue 4, s. 251-262 [cit. 2017-01-12]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2006.12.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946507000054>
- [4] BOHÁČOVÁ, J., S. STANĚK a M. VAVRO. Possible Applications of Alkali-Activated Systems in Construction Možnosti Aplikace Alkalicky Aktivovaných Systémů Ve Stavebnictví. druhé vydání. Ostrava: Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské, 2012. ročník, XII. ISBN 10.2478/v10160-012-0012-8.
- [5] ŠOUKAL, František. *Speciální technologie maltovin*. Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2016.
- [6] ŠKVÁRA, František. Alkali activated materials or geopolymers?. 2007. Dostupné z: http://www.ceramics-silikaty.cz/2007/pdf/2007_03_173.pdf
- [7] KALINA, L. Syntéza aluminosilikátových systémů na bázi geopolymerů orientovaná na využívání sekundárních surovin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 106 s. Školitel prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [8] PACHECO-TORGAL, Fernando, João CASTRO-GOMES a Said JALALI. Alkali-activated binders: A review. *Construction and Building Materials* [online]. 2008, vol. 22, issue 7, s. 1305-1314 [cit. 2017-01-13]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061807002462>
- [9] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. REVUELTA, D.: Alkali activation of industrial by-products to develop new earth-friendly cements. In Proceeding of the 11th International Conference on Non-Conventional Materials And Technologies (NOMAT 2009), Bath, UK, 6-9 September, 2009. pp. 1-15.
- [10] AÏTCIN, Pierre-Claude. Vysokohodnotný beton. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [11] PALOMO, A a P KRIVENKO. *A review on alkaline activation: new analytical perspectives* [online]. 2014 [cit. 2017-05-02]. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.00314>.
- [12] FRÝBORTOVÁ, I.; Možnosti alkalické aktivace ocelářské strusky. Brno, 2010. 51s. Bakalářská práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie materiálů. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [13] PHAIR, J.W., VAN DEVENTER, J.S.J.: Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering*, Vol. 14, No. 3, 2001, pp. 289-304.

- [14] XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J.: The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* 59 (2000), 2000. pp. 247-266.
- [15] LI, Chao, Henghu SUN a Longtu LI. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si Ca) and metakaolin (Si Al) cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 2010, vol. 40, issue 9, s. 1341-1349 [cit. 2017-02-26]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461000089X>
- [16] BÍLEK, V. Možnosti využití odpadních písků z výroby vodního skla ve stavebnictví. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 92 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [17] Plastifikátory betonu. *Moderní bydlení* [online]. 2013 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: <http://www.emefej.cz/plastifikatory-betonu/>
- [18] Plastifikátory a superplastifikátory. KLEČKA, Tomáš. *Příručka technologa BETON - suroviny, výroba, vlastnosti* [online]. Aktualizace 1.vydání. 2013, s. 89-90 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: <http://www.transportbeton.cz/stahnout-soubor?id=3203>
- [19] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009, 342 s. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [20] JEDLA, Pavel. *Přísady a příměsi pro výrobu vysokohodnotných betonů*. Zlín, 2010. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Dagmar Měřínská Ph.D.
- [21] ŠILER, P. Studium vlivu chemických modifikujících přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 130 s. Školitel doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [22] HANUŠ, Vít, Lukáš VRBA, Petr ŠTEMBERK a Ondřej ŠEVČÍK. *Vliv současných chemických příměsí a přísad na výsledné vlastnosti betonu* [online]. 2012 [cit. 2017-02-27].
- [23] SKŘIVÁNEK, M. Vývoj samozhutnitelných betonů s rychlými náběhy pevností a modulů pružnosti. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2015. 107 s. Vedoucí práce prof. Ing. Rudolf Hela, CSc
- [24] Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM. Editor John L Provis, Jannie S van Deventer. Dordrecht: Springer, c2014, xiv, 388 s. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [25] KOVTUN, Maxim, Julia SHEKHOVTSOVA a Elsabe P. KEARSLEY. *Dry powder alkali-activated slag cements* [online]. , 10 [cit. 2017-03-06]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.929.8642&rep=rep1&type=pdf>
- [26] BAKHAREV, T, J.G SANJAYAN a Y.-B CHENG. *Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete* [online]. [cit. 2017-03-06]. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00349-5. ISBN 10.1016/S0008-8846(00)00349-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884600003495>
- [27] KASHANI, Alireza, John L. PROVIS, Jiangtao XU, Adam R. KILCULLEN, Greg G. QIAO a Jannie S. J. VAN DEVENTER. Effect of molecular architecture of

polycarboxylate ethers on plasticizing performance in alkali-activated slag paste. *Journal of Materials Science*. 2014, 49(7), 2761-2772. DOI: 10.1007/s10853-013-7979-0. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-013-7979-0>

- [28] KLOUDA, P., *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [29] Analýza a mapování povrchů metodou XPS. *CHEMPOINT* [online]. 2011 [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/analyza-a-mapovani-povrchu-metodou-xps>

7 ZKRATKY A SYMBOLY

C-A-S-H	kalcium-aluminát-silikát-hydrát
C-A-H	kalcium-aluminát-hydrát
C-S-H	kalcium-silikát-hydrát
DP	stupeň polymerace
LS	lignosulfonanový plastifikátor
M	křemičitý modul
MAS NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
M _Z	modul zásaditosti
NaOH	hydroxid sodný
NMR	nukleární magnetická resonance
OPC	portlandský cement
PC 3	polykarboxylátový superplastifikátor
PCE	polykarboxylát-ether
PEG	polyethylenglykol
PEO	polyethylenoxid
R	referenční vzorek (bez přísad)
VS	vodní sklo
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-Ray photoelectron spectroscopy)
Z	atomové číslo