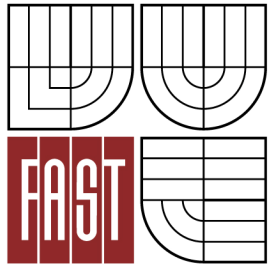




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF CHEMISTRY

VPLYV PODMIENOK OŠETROVANIA NA
VLASTNOSTI ALKALICKY AKTIVOVANEJ TROSKY
EFFECT OF CURING CONDITIONS ON PROPERTIES OF ALKALI ACTIVATED SLAG

DIPLOMOVÁ PRÁCA
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. PETER RYPÁK

VEDÚCI PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. PAVEL ROVNANÍK, Ph.D.

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav chemie

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Peter Rypák
Název	Vliv podmínek ošetřování na vlastnosti alkalicky aktivované strusky
Vedoucí diplomové práce	doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.
Datum zadání diplomové práce	31. 3. 2014
Datum odevzdání diplomové práce	16. 1. 2015
V Brně dne 31. 3. 2014	

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

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

Podklady a literatura

1. Collins F, Sanjayan JG. Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1401-1406
2. Palacios M, Puertas F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 691–702
3. Melo Neto AA, Cincotto MA, Repette W. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement. *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 565–574
4. Palacios M, Puertas F. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1358–1367
5. Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng Y-B. Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1619-1625
6. Chi M. Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete. *Construction and Building Materials* 35 (2012) 240-245

Zásady pro vypracování

Proveďte literární rešerši v oblasti vlivu způsobu ošetřování a použití protismřťovacích přísad na vlastnosti alkalicky aktivované strusky. Poznatky uveďte v teoretické části práce v rozsahu cca 20 stran.

V experimentální části připravte vzorky malt z alkalicky aktivované strusky a sledujte vliv doby vodního uložení (0, 3, 7, 28 dní) a následně suchého uložení (0, 1, 3, 7, 28 dní) na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu materiálu. U vzorků v suchém uložení sledujte úbytek volné vlhkosti vážením a vznik mikrotrhlin metodou akustické emise.

Poté připravte zkušební tělesa z malt z alkalicky aktivované strusky s přísadkou uhlíkových nanotrubiček, resp. hydroxypropylmethylcelulose. Na zkušebních tělesech zjistěte vliv přísad na mechanické vlastnosti ztvrdlého pojiva při jeho vysychání a vznik mikrotrhlin metodou akustické emise.

Výsledky zpracujte do přehledných tabulek a grafů a zhodnoťte v závěru.

Rozsah práce 60 až 70 stran.

Předepsané přílohy

Licenční smlouva o zveřejňování vysokoškolských kvalifikačních prací

.....
doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

Abstrakt

Kombináciou jemne mletej trosky a vhodného alkalického aktivátora vzniká alkalicky aktivovaná troska – materiál s pozoruhodnými vlastnosťami. Práca sa zaoberá zhrnutím základných informácií o alkalicky aktivovanej troske, jej vlastnostiach, výrobe a použití v priemysle. Taktiež sleduje výskumy venované vplyvu ošetrovania trosky a použitia protizmršťujúcich prísad na jej vlastnosti. Úlohou praktickej časti je sledovanie vplyvu doby ošetrovania alkalicky aktivovanej trosky na jej mechanické vlastnosti a mikroštruktúru. Tieto vlastnosti sa sledujú taktiež v alkalicky aktivovaných troskách spolu s prídavkom uhlíkových nanotrubičiek a hydroxypropylmetylcelulózy ako protizmršťujúcich prísad.

Kľúčové slová

Alkalicky aktivovaná troska, ošetrovanie, zmršťovanie, uhlíkové nanotrubičky, hydroxypropylmetylcelulóza

Abstract

Combination of fine ground granulated slag with proper alkaline activator gives alkali-activated slag – a material with remarkable properties. Theoretical part of the thesis deals with summarizing basic informations about alkali-activated slag, it's properties, production and utilization. It also follows research devoted to effects of curing of alkali activated slag and shrinkage-reducing admixtures on its properties. Objective of the experimental part is to determine the influence of curing conditions on the mechanical properties and microstructure of alkali-activated slag. These properties are also monitored in alkali-activated slag with carbon nanotubes and hydroxypropylmethylcellulose as an shrinkage-reducing admixtures.

Keywords

Alkali-activated slag, curing, shrinkage, carbon nanotubes, hydroxypropyl methylcellulose

Bibliografická citácia VŠKP:

RYPÁK, Peter. *Vplyv podmienok ošetrovania na vlastnosti alkalicky aktivovanej trosky*.
Brno, 2015. 77 s., Diplomová práca. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební,
Ústav chemie. Vedoucí práce doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.

Prehlásenie:

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne, a že som uviedol všetky použité informačné zdroje.

V Brne dňa 12. 1. 2015

.....
podpis autora

Pod'akovanie:

Rád by som pod'akoval doc. RNDr. Pavlovi Rovnaníkovi, Ph.D. za jeho cenné rady, poznatky a pripomienky, ktorými mi bol veľmi nápomocný pri tvorbe tejto práce. Mgr. Liborovi Topolářovi, Ph.D. a Ing. Kristýne Timčakovej za pomoc pri prevedení fyzikálnych analýz vzoriek. Taktiež chcem pod'akovať pani Naděžde Krmíčkovéj z Ústavu chemie za ochotu a pomoc pri spracovaní vzoriek, mojej priateľke Miriam Otrubovej za jazykovú korektúru a mojej rodine za materiálnu a morálnu podporu, počas celého štúdia školy.

Obsah

1. Úvod	9
2. Ciele práce	9
3. Alkalicky aktivovaná troska	10
3.1 História.....	10
3.2 Druhy trosky a výroba	12
3.2.1 Vysokopecná troska.....	12
3.2.2 Oceliarenská troska.....	14
3.3. Alkalické aktivátory	15
3.3.1. Hydroxid sodný (NaOH)	16
3.3.2 Uhličitan sodný(Na ₂ CO ₃)	16
3.3.3 Kremičitan sodný (Vodné sklo, xSiO ₂ ·yNa ₂ O)	17
3.4. Princíp alkalickéj aktivácie.....	18
4. Pretvárne chovanie alkalicky aktivovanej trosky	19
4.1. Zmrašťovanie	20
5. Možnosti redukcie zmrštenia.....	26
5.1. Vlákna	26
5.2. Ošetrovanie	28
5.3. Protizmrašťujúce prísady	33
5.4. Charakter aktivátoru	35
6. Experimentálna časť	37
6.1 Metodika práce	37
6.2 Suroviny a receptúry	38
6.3 Prevedené skúšky	40
6.4 Výsledky skúšok a diskusia - 1. Časť	43
6.5 Výsledky skúšok a diskusia - 2. časť	53
7. Záver	66
8. Zoznam použitej literatúry.....	69
9. Zoznam použitých symbolov a skratiek	77

1. Úvod

Obavy z ekologických dopadov výroby cementu na životné prostredie neustále vedú k zvyšovaniu pozornosti na vývoj nových materiálov a technológií, ktoré by aspoň čiastočne nahrádzali portlandský cement s ohľadom na trvalú udržateľnosť. Tepelná transformácia CaCO_3 , ako hlavnej suroviny pre výrobu portlandského slinku, spotrebuje obrovské množstvo energie a zároveň uvoľňuje do ovzdušia nezanedbateľné množstvo skleníkových plynov (prevažne CO_2). V literatúre sa uvádza [1; 2], že na 1 tonu vyprodukovaného portlandského slinku pripadá takmer 1 tona emisií CO_2 a 4 až 5 GJ energie. S ohľadom na fakt, že ročne sa vyprodukuje približne 3,3 miliónov ton portlandského cementu, je cementárska výroba radená ako tretí najväčší producent skleníkových plynov [3]. Napriek tomu budú spojivá na báze portlandského cementu a vápna ešte dlho hrať hlavnú úlohu v stavebníctve.

Za posledných niekoľko desiatok rokov sa pozoruhodne zvýšila pozornosť na výskum využitia druhotných surovín ako alternatív pre bežné stavebné materiály. Jednou z týchto alternatív je jemne mletá granulovaná vysokopecná troska. Keďže troska je druhotná surovina tvorená pri výrobe železa a ocele, sú energetické požiadavky na jej výrobu výrazne nižšie spolu s nižšími emisiami skleníkových plynov (Z výroby 1 tony surového železa vznikne cca 0,6 tony trosky a 0,19 tony CO_2 [4]). Napriek tomu, že troska je vo veľkých množstvách využívaná v rôznych odvetviach priemyslu, stále sú k dispozícii výrazné objemy pre použitie ako alternatívne spojivo [5]. Viaceré štúdie dokazujú [6; 7; 8], že betóny a malty so spojivom na báze alkalicky aktivovanej trosky majú svoje výhody aj nevýhody oproti bežnému portlandskému cementu. Z pozitív sú to hlavne výborná odolnosť proti chemickému agresívnemu prostrediu, zmrazovacím cyklom a tiež výrazná odolnosť proti vysokým teplotám [9]. Primárnou nevýhodou alkalicky aktivovanej trosky je jej náchylnosť na vznik trhlín, spôsobených autogénnym zmrštením a zmrštením vysúšaním [10]. Práve toto negatívum bráni širšiemu využitiu alkalicky aktivovanej trosky ako alternatívy portlandského cementu.

2. Ciele práce

Cieľom teoretickej časti tejto práce je vytvoriť literárnu rešerš o alkalicky aktivovanej troske, jej histórii, výrobe a vlastnostiach. Táto časť sa taktiež zaoberá

objemovými zmenami alkalicky aktivovanej trosky a možnostiach obmedzenia týchto zmien použitím protizmršťujúcich prísad.

Cieľom praktickej časti je experimentálne overiť vplyv doby ošetrovania na mechanické vlastnosti (pevnosť v ťahu ohybom, pevnosť v tlaku) a mikroštruktúru alkalicky aktivovanej trosky. Ďalšou úlohou je zhodnotiť vplyv prídavku uhlíkových nanotrubičiek a hydroxypropylmetylcelulózy, ktoré plnia funkciu protizmršťujúcich prísad, na mechanické vlastnosti a mikroštruktúru alkalicky aktivovanej trosky.

3. Alkalicky aktivovaná troska

3.1 História

Prvé použitia jemne mletej trosky ako spojivového materiálu sa datujú až do roku 1774, kedy vo Francúzsku Loiot vytvoril maltu s použitím mletej trosky a haseného vápna. V roku 1826 Emil Langen navrhol granulovaný proces pre uľahčenie spracovania a odstraňovania trosky z vysokej pece. Takto vzniknutá amorfná troska bola ďalej predmetom výskumu viacerých odborníkov na betón a cement, ako napríklad Michaelis, Prussing, Tetmayer, Prost, Feret, Green a Pasow. Ich poznatky zohrali veľkú úlohu v rozšírení vysokopecnej trosky ako latentne hydraulického spojiva [11]. Prvé komerčné použitie tzv. trosko-vápenného cementu bolo zaznamenané v Nemecku v roku 1865. V Paríži bol tento druh spojiva použitý po prvý raz v roku 1889 pri výstavbe podzemného metra [12]. Ďalším pokrokom bol výskum Kühla z roku 1930, ktorý vyšetroval tuhnutie zmesi mletej granulovanej trosky a roztoku síranu sodného a neskôr tiež uhličitanu draselného. Na jeho prácu nadviazal v roku 1940 Purdon, ktorý skúmal trosku aktivovanú hydroxidom sodným a sodnými soľami [13].

Veľkým prínosom k využitiu trosky bola práca Gluchovského, ktorému sa podarilo identifikovať hydratačné produkty alkalickej aktivácie trosky. Svojím výskumom rozšíril použité trosky v stavebnom priemysle v bývalom Sovietskom zväze už od roku 1964 [14]. Výskum alkalickej aktivácie jemne mletej granulovanej trosky však neprebíhal úplne samostatne. Gluchovsky tiež ako prvý popísal možnosť využitia spojív na báze aluminosilikátov s nízkym obsahom vápniku (ílov) aktivovaných alkalickým roztokom. Tieto spojivá pomenoval „gruntocementy“ [15].

Na jeho prácu nadviazal Davidovits, ktorého výskum bol zameraný na materiály pripravené alkalickou aktiváciou kalcinovaných ílových minerálov, prevažne metakaolínu, ktoré nazval „geopolyméry“ [16; 17].

Nástupcom Gluchovského vo výskumu alkalicky aktivovaných aluminosilikátových spojív na Ukrajine sa stal Krivenko. Ten preukázal, že pri dostatočnej koncentrácii alkálií je možné aktivovať ílové minerály a aluminosilikátové sklá s obsahom vápenatých iontov aj bez nich a vytvoriť tak hydratované aluminosilikátové spojivá, ktoré sú analogické k prírodným zeolitom [18; 19].



Obrázok 1: Prvý bytový dom postavený v roku 1989 v Lipetsku, z betónu z alkalicky aktivovanej trosky (bez portlandského cementu) [19; 20].

Od 50-tych rokov 20. storočia alkalická aktivácia latentne hydraulických spojív s obsahom vápnika (troska) a alkalická aktivácia pucolánov (popolček, metakaolín) priťahla mnoho pozornosti po celom svete, čo spôsobilo aj intenzívnejší výskum. Pomerne významným prínosom bola práca Maleka, ktorý identifikoval alkalicky aktivovaný cementový materiál ako matricu tvoriacu sa pri solidifikácii rádioaktívnych odpadov [21].

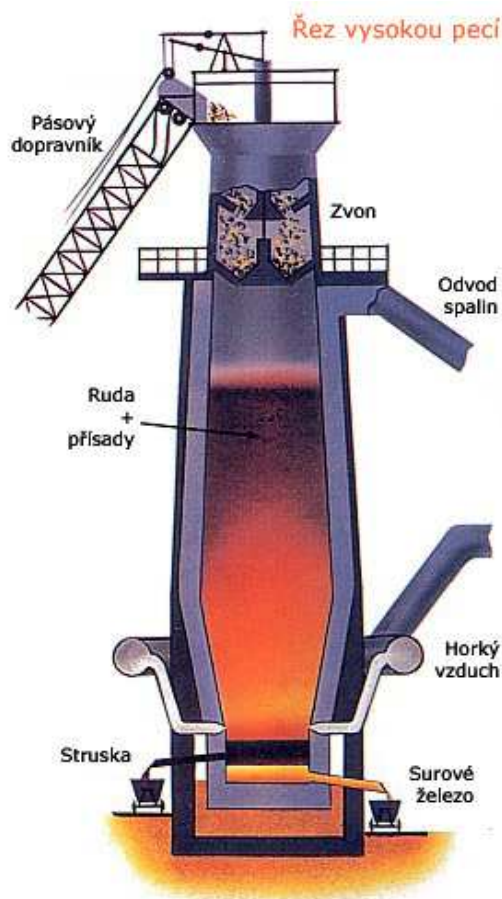
Od 60-tych rokov 20. storočia začali byť tieto materiály využívané pre výrobu konštrukčných betónov, hlavne v krajinách bývalého Sovietskeho zväzu a Číny [19]. Medzi najčastejšie používané konštrukčné prvky a produkty patrili napríklad konštrukčné betóny, prefabrikované panely, betónové vozovky, potrubné systémy, drenážne priekopy, pórobetóny, žiaruvzdorné betóny, tesniace cementy v ropných vrtoch a materiály pre stabilizáciu a solidifikáciu nebezpečných rádioaktívnych odpadov [22].

3.2 Druhy trosky a výroba

Troska je vedľajší produkt mnohých termických a spaľovacích procesov. Najznámejšie sú trosky metalurgické, vznikajúce pri výrobe a rafinácii kovov. Tieto trosky sú tvorené nekovovými zložkami vsádzky (nečistoty, korózne produkty a pod.), produktmi metalurgických reakcií v tavenine, nespáliteľnými časťami paliva a čiastočkami strhnutými z výmurovky pece. Tento materiál potom vytvára súvislú vrstvu na povrchu taveniny. Trosku môžeme roztriediť na železnú a neželeznú, kde neželezná je získavaná zo spracovania medi, niklu, fosforu a ďalších kovov, a železná troska je získavaná z výroby surového železa a ocele [23; 22]. Objem výroby neželezných trosiek je pomerne malý, a preto aj ich použitie je obmedzené [24]. V obmedzenej miere sa využíva fosforová troska, ktorá vzniká ako vedľajší produkt pri výrobe z apatitu [22]. Najčastejšie používaným typom je vysokopecná troska a oceliarská troska.

3.2.1 Vysokopecná troska

Vysokopecná troska je vedľajší produkt hutníckej výroby železa a je definovaná ako „nekovový produkt, skladajúci sa z kremičitanov a hlinitokremičitanov vápenatých a horečnatých, ktorý vzniká v tavenine súčasne so železom vo vysokej peci“ [25]. Veľmi dôležitou úpravou je chladenie tekutej trosky. Podľa potreby sa môže chladiť pomaly alebo rýchlo, pričom každá metóda vytvára produkt s inými vlastnosťami. Pomalé chladenie trosky vytvára stabilnú tuhú látku z kryštalických Ca-Al-Mg silikátov (melilit, γ - C_2S , merwinit ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$), pseudowollastonit (α - $CaSiO_3$), rankinit ($Ca_3Si_2O_7$)) [26]. Takáto troska nevykazuje hydraulické ani latentne-hydraulické schopnosti, ale používa sa ako kamenivo do betónu [37]. Pri rýchlom chladení vysokopecnej troskovej taveniny sa zabráni kryštalizácii jednotlivých zložiek a väčšina obsahu teda ostáva v sklenej fázi. Tá má pri vhodnom zložení trosky latentne-hydraulické vlastnosti, čo znamená, že nereaguje s vodou tak, ako portlandský cement, ale v prítomnosti alkálií dochádza k jej hydratácii za vzniku pevných produktov. Ako aktivátor je možno použiť aj $Ca(OH)_2$, ktorý vzniká pri hydratácii portlandského cementu a preto sa granulovaná troska používa ako prímes do cementu, za účelom zníženia ceny a emisií CO_2 . Okrem skelnej fáze obsahuje aj napríklad kryštalický belit alebo melilit, čo je tuhý roztok gehlenitu ($Ca_2Al_2SiO_7$) a akermanitu ($Ca_2MgSi_2O_7$) [27; 22].



Obrázok 2: Schéma vysokej pece [28].

Chladienie trosky prebieha zvyčajne ihneď po odpichu z vysokej pece (Obrázok 2). Tavenina je spolu s vodou o tlaku 2,0–3,5 bar hnaná cez trysku, čím dochádza k rýchlemu ochladeniu a tvorbe troskového piesku. Týmto spôsobom sa dosahuje obsah sklenej fázy až 95 % [29].

Amorfnú trosku je tiež možno vyrábať peletizáciou, čo je proces chladenia trosky vodou v rýchlo rotujúcom bubne. Výhodou takto vytvorenej trosky je ľahšia melivosť a nízky obsah vody (10%), čo znižuje energetické nároky na jej vysušenie [30].

Chemické zloženie (Tabuľka 1) trosky je veľmi premenné, a preto býva posudzovaná podľa viacerých kritérií. Najčastejšie sledované sú pomery zastúpenia jednotlivých oxidov (CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3), ktoré sú vyjadrené modulom zásaditosti (M_b) a modulom aktivity (M_a):

$$M_b = \frac{n(\text{CaO}) + n(\text{MgO})}{n(\text{SiO}_2) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

$$M_a = \frac{n(\text{SiO}_2)}{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

Podľa modulu zásaditosti delíme trosky na zásadité ($M_b > 1$) a kyslé ($M_b < 1$), pričom najlepšie hydraulické vlastnosti vykazujú zásadité trosky s čo najnižším modulom aktivity (1,8–1,9) [22].

Tabuľka 1: Chemické zloženie vysokopecnej trosky [22]

Zložka	Obsah [%]
CaO	30–50
SiO ₂	28–40
Al ₂ O ₃	8–24
MgO	1–18
FeO + Fe ₂ O ₃	0,2–3
S ²⁻	0,5–3
MnO	0,2–2

3.2.2 Oceliarská troska

Oceliarská troska vzniká ako vedľajší produkt pri výrobe oceli zo surového železa jeho oxidáciou a odstránením nežiaducich nečistôt. Tieto trosky je možno rozdeliť podľa spôsobu ich vzniku a chemického zloženia do dvoch skupín.

Prvou skupinou sú trosky, ktoré sa tvoria pri zušľachtovaní ocele v zásaditých kyslíkových konvertoch alebo v elektrických oblúkových peciach. V prípade kyslíkových konvertoch sa tavenina surového železa a železného šrotu prefukuje prúdom čistého kyslíku za vzniku oxidov (SiO₂, MnO, P₂O₅, FeO, Fe₂O₃). Časť z nich potom reaguje s troskotvornými prísadami (CaO, MgO, CaF₂) a zásaditou žiaruvzdornou vymúrovkou (MgO, Al₂O₃) za vzniku trosky. Pri výrobe ocele v elektrickej peci sa používa ako vsádzka prevažne železný šrot, ktorý sa taví účinkom tepla vzniknutého pri prechode elektrického prúdu surovým železom alebo nepriamo vznikom elektrického oblúka nad povrchom spracovávaného železa [31]. Charakteristickým rysom týchto trosiek je vysoký obsah oxidov železa a CaO [32].

Do druhej skupiny patria takzvané panvové trosky, ktoré vznikajú pri dodatočnej rafinácii ocele po odliatí z konvertorov, z dôvodu odstránenia dodatočných nečistôt. Tie sú tvorené prídavkom troskotvorných látok (CaO, Al₂O₃, MgO), zvyškami oceliarskej trosky, ktorá pretiekla pri odpichu z konvertoru a produkty vznikajúce na rozhraní žiaruvzdornej vymúrovky (MgO). Takto vzniknutá troska je charakteristická nízkym obsahom oxidov železa a vysokým obsahom CaO [32].

Tabuľka 2: Chemické zloženie oceliarskych trosiek [33]

Zložka	Konvertorová troska	Troska z elektrickej pece	Panvová troska
SiO ₂	8–20	24–32	2–35
Al ₂ O ₃	1–6	3–7,5	5–35
FeO	10–35	1–6	0,1–15
CaO	30–55	39–45	30–60
MgO	5–15	8–15	1–10
MnO	2–8	0,4–2	0–5
S	0,05–0,15	0,1–0,3	0,1–1
P	0,2–2	0,01–0,07	0,1–0,4

Oceliarskú trosku je možno využiť ako druhotnú surovinu pre výrobu spojív. Treba však brať ohľad na chemické zloženie (Tabuľka 3) a obsah amorfnej fázy, ktorý je daný rýchlosťou chladenia trosky. Z mineralogického hľadiska je oceliarska troska tvorená, okrem voľných oxidov (CaO, MgO, FeO,...), aj minerálmi, ako napríklad merwinit (C₃MS₂), dikalcium silikát (β-C₂S, γ-C₂S), trikalcium silikát (C₃S), rankinit (C₃S₂), wollastonit (CS), diopsid (CMS₂), monticellit (CMS), atď. Železo sa v týchto troskách objavuje tiež vo forme hematitu (Fe₂O₃) a magnetitu (Fe₃O₄) [33].

3.3. Alkalické aktivátory

Troska, ako latentne hydraulická látka, pri reakcii s vodou nie je schopná vytvárať pevné a nerozpustné produkty. Hydratačnú reakciu je nutné iniciovať vhodnými látkami zásaditého charakteru. Všeobecne sú tieto látky nazývané ako alkalické aktivátory, a podľa Gluchovského [19; 34] sú rozdelené podľa ich chemického zloženia do šiestich skupín:

1. Hydroxidy – MOH;
2. Soli slabých kyselín – M₂CO₃, M₂SO₃, M₃PO₄, MF, atď.;

3. Kremičitany – $M_2O \cdot nSiO_2$;
4. Hlinitany – $M_2O \cdot Al_2O_3$;
5. Hlinitokremičitany – $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$;
6. Soli silných kyselín – M_2SO_4 .

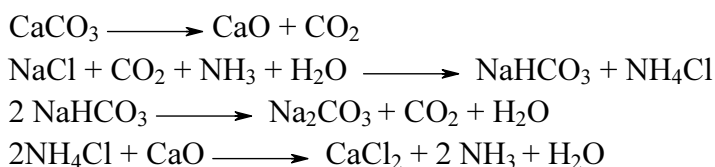
Medzi najpoužívanejšie alkalické aktivátory patria NaOH, Na_2CO_3 , $Na_2O \cdot SiO_2$ a Na_2SO_4 . Zloženie a koncentrácia alkalického aktivátoru má zásadný vplyv na priebeh hydratácie trosky a vlastnosti konečného produktu [22]. Príkladom môže byť práca Krivenka [18], ktorý pri aktivácii trosky použil kombináciu určitých alkalických aktivátorov a dosiahol tak vyššie mechanické vlastnosti ako pri troske aktivovanej jedným aktivátorom.

3.3.1. Hydroxid sodný (NaOH)

Hydroxid sodný je silne zásaditá anorganická zlúčenina. Je to hygroskopická, za normálnych podmienok biela pevná látka leptajúca pokožku. Pri styku so vzduchom pohlcuje oxid uhličitý (CO_2), čím vzniká uhličitan sodný (Na_2CO_3). Preto sa musí uchovávať v hermeticky uzavretých nádobách. Taktiež je extrémne hygroskopický. V súčasnosti sa väčšina hydroxidu sodného vyrába priemyslovo, elektrolytickým rozkladom roztoku chloridu sodného (Soľanky). Finálnym produktom je potom vodný roztok, obsahujúci 50 % NaOH. Malá časť z neho sa odvodňuje a spracúva sa do formy perličiek alebo granúl, ktoré sa ďalej využívajú v chemickom a farmaceutickom priemysle [22].

3.3.2 Uhličitan sodný (Na_2CO_3)

Uhličitan sodný, inak nazývaný ako sóda, je v bezvodom stave biela prášková látka, ktorá sa vyrába dvoma výrobnými procesmi. Najznámejší spôsob, ktorý sa používa prevažne v Európe je Solvayov spôsob. Princípom tejto metódy je zavádzanie amoniaku (NH_3), a potom oxidu uhličitého (CO_2) do roztoku chloridu sodného (NaCl). Vzniknutý hydrogénuhličitan sodný ($NaHCO_3$) sa odfiltruje a zahrievaním sa prevedie na uhličitan sodný (Na_2CO_3). Pri výrobe tiež vzniká chlorid amónny (NH_4Cl), ktorý sa podrobuje reakcii s hydroxidom vápenatým ($Ca(OH)_2$) za vzniku odpadného chloridu vápenatého ($CaCl_2$) a amoniaku, ktorý sa znovu využíva vo výrobe. Celkový priebeh je založený na nasledujúcich chemických reakciách [35]:

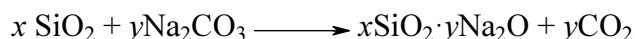


Druhým spôsobom výroby kalcinovanej sódy je spracovanie tróny. Tróna je biely až nažltlý minerál chemického zloženia $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sóda sa vyrába z tróny jej prečisťovaním, pričom sa používajú 3 metódy: karbonátová, bikarbonátová a seskvikarbonátová.

Komerčne najrozšírenejšia je bezvodá forma sódy (kalcinovaná sóda), ktorá je vyrábaná ako biely prášok, veľmi dobre rozpustný vo vode (rozpustnosť až 216 g/l pri 20 °C) [36].

3.3.3 Kremičitan sodný (Vodné sklo, $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Na}_2\text{O}$)

Vodné sklo je koloidný roztok alkalických kremičitanov, ktoré vznikajú rozpúšťaním sodnokremičitej frity vo vode. Táto frita (Obrázok 3), tiež nazývaná ako pevný kremičitan sodný (PKS), sa vyrába tavením sklárskeho piesku s uhličitanom sodným v kontinuálnej vaňovej peci pri teplote 1300–1400 °C. Pri tavení prebieha reakcia [37]:



Získaná tavenina sa chladí a vzniká sklovitá hmota, ktorá je za normálnych podmienok nerozpustná vo vode. Preto k rozpusteniu frity vo vode sa používa zvýšená teplota a tlak. Tieto podmienky sa v priemyselnej výrobe dosahujú v rotačných alebo stacionárnych autoklávoch, ktoré sú natlakované vodnou parou na tlak približne 0,6 MPa [38].



Obrázok 3: Frita vzniknutá ochladením roztaveného sklárskeho piesku s Na_2CO [39].

Alternatívnym technologickým postupom je hydrotermálna metóda, ktorá zahŕňa reakciu kremičitého piesku so silne alkalickým roztokom NaOH. Pre reakciu sa používajú miešané vertikálne autoklávy, vyrobené z ocele, odolné proti koncentrovaným roztokom alkálií, pričom sú taktiež natlakované vodnou parou o tlaku 1–2 MPa [38; 37].

Chemické zloženie vodného skla sa najčastejšie popisuje silikátovým modulom, ktorý je daný molárnym pomerom oxidu kremičitého a alkalického oxidu.

$$M_S = \frac{n(\text{SiO}_2)}{n(\text{Na}_2\text{O})}$$

Najčastejšie komerčne predávané frity sa triedia podľa silikátového modulu na alkalické, ktoré majú silikátový modul blízky hodnote 2,0 a neutrálne, ktoré majú M_S medzi 3,2–3,6. Tekuté vodné sklá o molárnom pomere medzi 2,0–3,4 sa pripravujú miešaním vodných skiel, vzniknutých rozpustením alkalickéj a neutrálnej frity vo vode. Vodné sklo so silikátovým modulom menším než 2,0 sa pripravuje úpravou vodného skla so silikátovým modulom rovným 2,0 za pomoci roztoku hydroxidu sodného [38; 37].

Krizan a Zivanovic vo svojom výskume analyzovali vývin tepla v alkalicky aktivovanej vysokopecnej troske a zistili, že hydratačný proces je ovplyvnený obsahom sodíka a silikátovým modulom (M_S). Čím vyšší bol obsah Na_2O a silikátový modul, tým vyšší bol stupeň hydratácie [40].

3.4. Princíp alkalickéj aktivácie

Troska patrí medzi latentne hydraulické látky, ktoré nie sú schopné pri styku s vodou hydratovať, a teda tuhnúť a tvrdnúť. Hydratačnú reakciu je však možné iniciovať vhodným aktivátorom. V zmesných cementoch obsahujúcich trosku slúži ako aktivátor hydratácie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, vznikajúci pri hydratácii slínku, alebo sádrovec. Výsledný materiál má však nižšiu počiatočnú pevnosť a dlhšiu dobu tuhnutia [41]. Vhodnejšími aktivátormi sú napríklad hydroxidy, kremičitany alebo uhličitan sodný alebo draselný.

Samotný proces hydratácie je možné ovplyvniť viacerými faktormi, ako napríklad výberom vhodného aktivátoru, jeho koncentrácie, jemnosťou mletia trosky či úpravou vonkajších podmienok (teplota, tlak, vlhkosť). Bolo zistené, že vplyv aktivátoru na mechanické vlastnosti alkalicky aktivovanej trosky sa môže u rôznych druhoch trosiek líšiť [42].

V prvej fáze hydratácie, pri styku zŕn trosky s vodou, sa z povrchu zŕn do vody uvoľňujú vápenaté ióny, čím vzniká zásaditý roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a zároveň sa na povrchu zŕn vytvára ochranný film s nízkym obsahom Ca^{2+} , ktorý zabraňuje ďalšej difúzii vody a výrazne spomaľuje hydratáciu [43; 44]. Pre iniciáciu ďalšej reakcie je nutné zvýšenie pH zámesového roztoku ($\text{pH} > 12$), ktoré môže byť dosiahnuté vznikom väčšieho množstva $\text{Ca}(\text{OH})_2$, v prípade hydratácie portlandského slínku v zmesnom cemente alebo prídavkom alkalického aktivátoru do zámesovej vody, v prípade alkalicky aktivovaných aluminosilikátov [22]. Takéto prostredie spôsobí rozpúšťanie amorfnej fáze trosky do roztoku. Následne dochádza ku kondenzácii CSH gélu, ktorého charakter je daný práve typom použitého aktivátoru, typom trosky a vonkajších podmienok [45]. V tejto CSH fáze sa pomer C/S pohybuje v rozmedzí od 0,6 do 1, čo je nižšie ako pri CSH fáze vytvorenej pri hydratácii portlandského slínku ($\text{C/S} = 1,5\text{--}2,0$) [46]. Pri aktivácii trosky roztokom vodného skla dochádza ku vzniku CSH fáze, ktorá má viac amorfný charakter v porovnaní so semikryštalickým charakterom CSH fázy vzniknutej použitím roztoku hydroxidu [47].

Hydroxidy Mg a Al ($\text{Mg/Al} = 2,25$) tvoria v štruktúre kryštalickú fázu odvodenú od prírodného minerálu hydrotalcitu [22; 48]. Okrem týchto hlavných produktov sa v alkalicky aktivovanej troske môže nachádzať aj C_4AH_{13} (M_4AH_{13} pri vyššom obsahu Mg), C_2ASH_8 a AFm fáza, ktorá sa tvorí pri aktivácii za pomoci NaOH [48]

4. Pretvárne správanie alkalicky aktivovanej trosky

Pretvorenie vo všeobecnosti môžeme rozdeľovať z niekoľkých hľadísk [49]:

Podľa odozvy:

- Okamžité
- Oneskorené

Podľa vzťahu k silovému pôsobeniu:

- Závislé
- Nezávislé

Z hľadiska deformácií:

- Vratné
- Nevratné

Pretvorenie alkalicky aktivovanej trosky môžeme posudzovať z rovnakého hľadiska ako betón. Jedná sa hlavne o sledovanie dotvarovania a zmraštenia (prípadne bobtnania). Zmraštenie a bobtnanie sú závislé len na vlhkostných zmenách v materiáli (nezavislé na silovom pôsobení) a dotvarovanie ovplyvňuje okrem vlhkosti aj charakter a veľkosť silového pôsobenia (závislé na silovom pôsobení). Zmraštenie aj dotvarovanie môžeme však zaradiť medzi procesy oneskorené [49].

Táto práca je zameraná na zmraštenie, resp. možnosti redukcie zmraštenia, alkalicky aktivovanej trosky použitím vhodnej prísady, prímеси alebo ošetrovaním vo vhodných podmienkach.

4.1. Zmrašťovanie

Ako jedna z hlavných nevýhod alkalicky aktivovanej trosky je práve jej zvýšená tendencia k zmrašťovaniu v porovnaní s portlandským cementom [42; 50]. Zmrašťovanie je ovplyvnené hlavne typom a množstvom použitého aktivátoru [51; 52; 45], jemnosťou mletia trosky [53] a podmienkach ošetrovania [54]. Iné zdroje uvádzajú, že kritický vplyv na zmraštenie má distribúcia veľkostí pórov a charakter CSH gelu [55].

Zmrašťovanie je pomerne komplexný dej, ktorý závisí od faktorov, ktoré sú uvedené vyššie a vo väčšine prípadov sa jedná o kombináciu základných foriem zmraštenia:

- Chemické zmraštenie
- Autogénne zmraštenie
- Plastické zmraštenie
- Zmraštenie vysúšaním

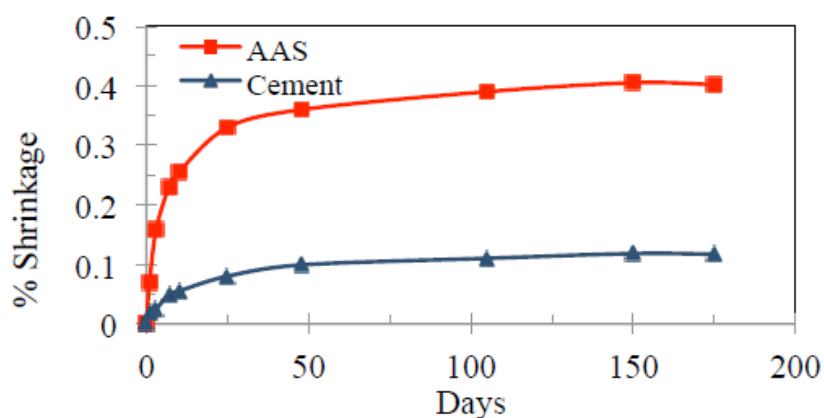
Chemické zmraštenie je spôsobené reakciou vody, spojiva a v prípade trosky aj aktivátoru, pričom objem výsledných hydratačných produktov je menší ako celkový objem vstupných surovín. Chemické zmraštenie je úzko prepojené s autogénnym zmraštením. Hydratáciou trosky vzniká v štruktúre troskovej pasty systém pórov. Ak sa teda vzorka neošetruje vodou, zámesová voda sa odvádza zo stále menších kapilár, a tak dochádza k samovysúšaniu. Voda celkom nezaplňuje malé kapiláry a vznikajú menisky. Sily, ktorými menisky vplývajú na steny kapilár, sú veľmi veľké a vyvolávajú v betóne rýchly nárast ťahových napätí, ktoré spôsobujú autogénne zmrašťovanie [56].

Ďalším typom je plastické zmraštenie, ktoré sa deje na povrchu ešte nezatuhnutej pasty vplyvom rýchleho odparovania vlhkosti. K odparovaniu vody dochádza, ak je povrch trosky vystavený prostrediu s relatívnou vlhkosťou vzduchu < 95 %, prípadne pôsobeniu

vetra alebo vysokej teploty. Stratou vlhkosti dochádza k zmenšeniu objemu hmoty a tvorbe napätia. Keďže sa materiál nachádza v plastickom stave, nemôže prenášať žiadne napätie a dochádza k tvorbe trhlín. Obvykle sa dá tomuto typu zmrašťovania predísť ošetrovaním v prostredí s relatívnou vlhkosťou vzduchu $> 95 \%$, vo vode alebo prikrytím parotesnou fóliou [57; 49].

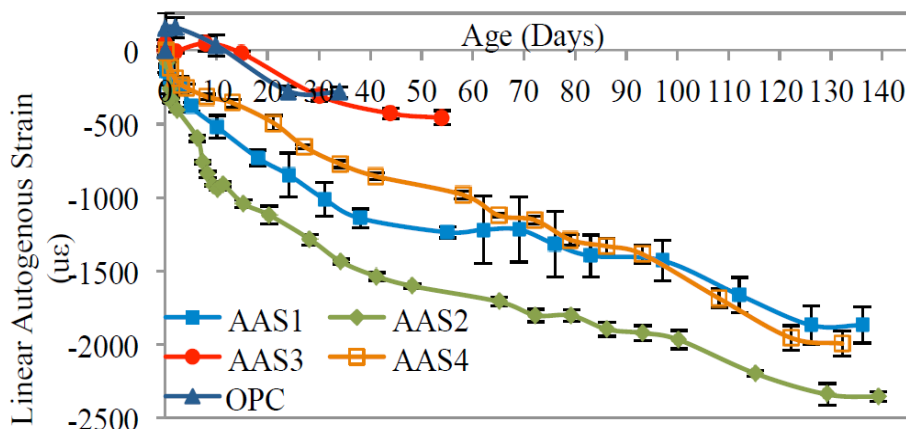
Zmraštenie sušením nastáva v prípade, keď sa už zatuhnutý materiál nachádza v suchšom prostredí, než je jeho pôvodná vlhkosť. Dochádza teda k transportu vody zo vzorky do prostredia. Avšak presné vedecké odôvodnenie vysokého zmraštenia sušením alkalicky aktivovanej trosky ešte nebolo úplne objasnené [58]. Niektorí autori predpokladajú, že vysušanie vedie k zvyšovaniu povrchového napätia v kapilárach, čo má za následok ich zúženie, a teda makroskopické zmenšenie objemu [59; 55]. Ak sa materiál nachádza v prostredí s vyššou vlhkosťou, dochádza k opačnému javu – bobtnaniu, ktoré býva pri betóne a alkalicky aktivovanej troske výrazne menšie ako zmraštenie a preto sa vo väčšine prípadov zanedbáva.

Príkladom náchylnosti trosky na zmraštenie môže byť výskum Kuttiho [60], ktorý meral zmraštenie sušením trosky aktivovanej NaOH spolu s Na_2CO_3 po dobu 12 mesiacov pri vystavení prostrediu s relatívnou vlhkosťou 59% . Aktivovaná troska mala v porovnaní s portlandským cementom 1,83 krát vyššie zmraštenie. Palacios a Puertas [61] merali zmraštenie sušením portlandského cementu a trosky aktivovanej roztokom vodného skla. Ako je možné vidieť na obrázku 4, zmraštenie trosky bolo takmer štvornásobné v porovnaní s portlandským cementom.



Obrázok 4: Porovnanie zmraštenia sušením alkalicky aktivovanej trosky a portlandského cementu [61].

To, že troska je silne náchylná ku zmrašteniu dokázal aj Bakharev, ktorý sledoval vplyv prísad na vlastnosti malty z alkalicky aktivovanej trosky. Pri použití superplastifikátoru na naftalénovej báze dosiahol autogénne pretvorenie až sedemkrát väčšie ako pri referenčnej vzorke z portlandského cementu (*Obrázok 5*) [62].



Obrázok 5: Zmraštenie malty z portlandského cementu (OPC) alkalicky aktivovanej trosky (AAS) s použitím prísad (AAS2 - alkalicky aktivovaná troska + superplastifikátor na báze naftalénu) [62].

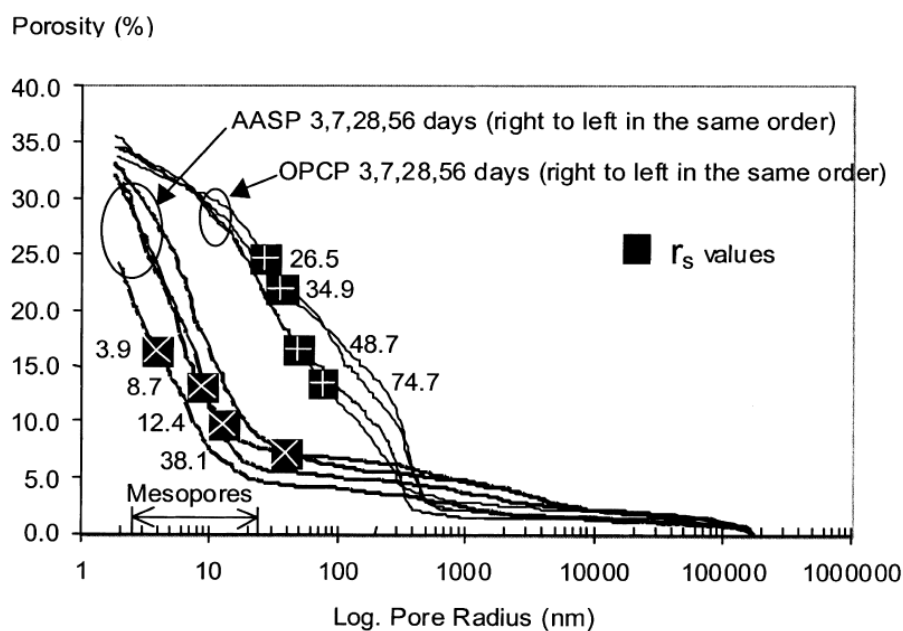
Zaujímavým zistením je, že napriek vyššiemu zmrašteniu alkalicky aktivovanej trosky, bol u nej zistený menší úbytok vlhkosti v porovnaní s portlandským cementom, čo odporuje obvykle akceptovanému vzťahu medzi zmraštením a stratou vlhkosti [55]. Tento jav bol argumentovaný vplyvom distribúcie veľkosti pórov a charakterom CSH gélov [63; 64].

Podľa Medzinárodnej únie čistej a aplikovanej chémie (IUPAC) je možné všeobecne rozdeliť póry do štyroch tried (*Tabuľka 3*) [65]. Mezopóry a makropóry tvoria priestor medzi pôvodnými zrnami trosky (cementu), ktorý je vyplnený vodou. Mikropóry, často nazývané aj gélové póry, tvoria priestor medzi časticami CSH gélu. Zmraštenie za vhodných podmienok závisí od straty vlhkosti z mezopórov, ale aj od veľkosti makropórov, ktoré určujú, ako ľahko sa môže vlhkosť dostať z mezopórov [64].

Tabuľka 3: Klasifikácia pórov podľa veľkosti (IUPAC) [65]

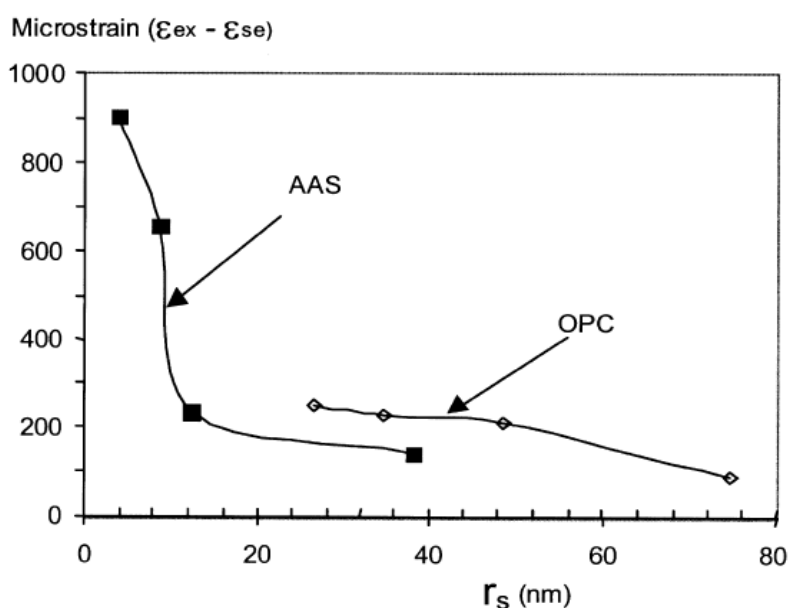
Popis pórov	Polomer [nm]
Mikropóry	< 1,25
Mezopóry	1,25–25
Makropóry	25–5000
Vzduchové dutiny, mikrotrhliny	5000–50000

Podľa niektorých výskumov sa zo zvyšujúcim obsahom trosky v zmesnom cemente zvyšuje obsah mezopórov a mikropórov [66; 67] a obdobný trend má aj čistá alkalicky aktivovaná troska v porovnaní s portlandským cementom (Obrázok 6) [68; 69; 70]. Analyzované vzorky trosky mali obsah mezopórov v rozsahu 74,0–82,0 % z celkového objemu pórov a portlandský cement len 24,7–36,4 %. Shimomura a Maekawa [71; 72] navrhli model, ktorý popisuje zmrštenie založené na rozdelení veľkosti pórov a termodynamickom správaní vody v póroch. Súčasťou tohto modelu je parameter r_s , ktorý je definovaný ako priemer pórov, v ktorom sa tvorí meniskus, tzn. že póry s menším priemerom než r_s majú predpoklad byť vyplnené vodou, a naopak póry väčšie než r_s sú vyplnené vzduchom. Počas sušenia sa parameter r_s znižuje a autori predpokladajú, že čím menší je r_s , tým väčšie sú kapilárne ťahové sily v prostredí medzi vodou a vzduchom, čo priamo zvyšuje zmrštenie [55].



Obrázok 6: Rozdelenie veľkosti zŕn (kumulatívne) alkalicky aktivovanej trosky (AASP) a portlandského cementu (OPCP) po 3, 7, 28, 56 dňoch spolu s parametrom r_s [55].

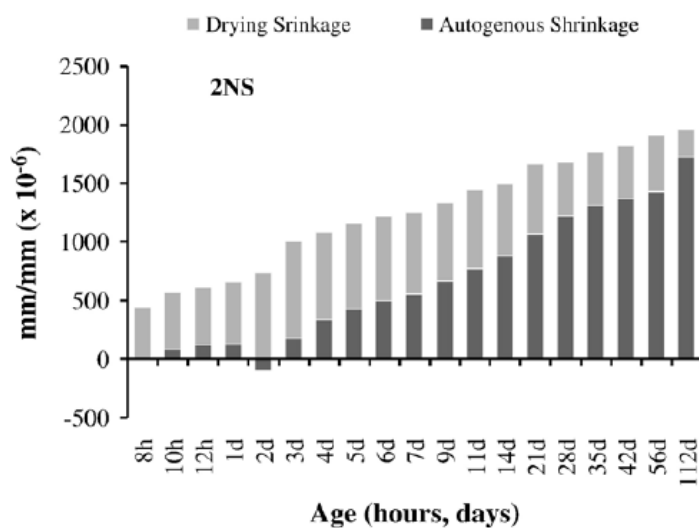
Pri výskume zistili, že parameter r_s pri paste z alkalicky aktivovanej trosky sa pohyboval v rozmedzí 3,9 až 38,1 nm a pri portlandskom cemente od 26,5 do 74,7 nm (väčšie ako hranica mezopórov). Alkalicky aktivovaná troska zároveň obsahovala výrazne menej makropórov, čím sa odparovanie vlhkosti v oblasti mezopórov deje skôr ako u portlandského cementu. To by mohlo vysvetľovať nepomer medzi množstvom odparenej vlhkosti a zmraštenia pri alkalicky aktivovanej troske [55]. Zároveň na obrázku 7 je možné vidieť, že pri dosiahnutí $r_s \approx 16$ nm sa rapídne zvyšuje zmraštenie, čo by vysvetľovalo výrazné rozdielne zmraštenie sušením trosky oproti portlandskému cementu.



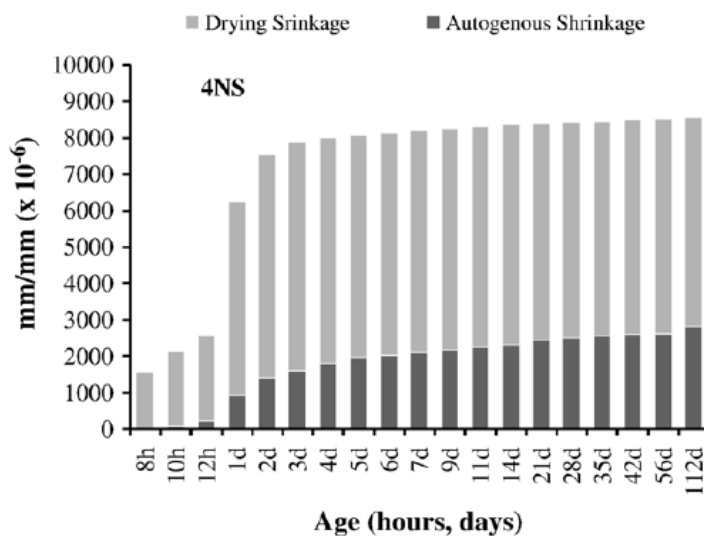
Obrázok 7: Porovnanie zmraštenia sušením alkalicky aktivovanej trosky (AAS) a portlandského cementu (OPC) v závislosti od parametra r_s [55].

Neto a spol. [5] skúmali vplyv množstva aktivátoru na zmraštenie sušením a autogénne zmraštenie. Ich výsledky dokazovali, že zvýšené množstvo aktivátoru urýchľuje hydratáciu a zvyšuje stupeň hydratácie, no zároveň zvyšuje oba typy zmraštenia (Obrázok 8, obrázok 9). Podľa Neta však nie je množstvo odparenej vody hlavnou príčinou vysokého zmraštenia trosky. Príkladom toho je vzorka trosky aktivovanej najväčším množstvom aktivátoru, ktorá vykazovala najväčšie zmraštenie, no zároveň najmenší úbytok hmotnosti. V jeho výskume sa teda preukázalo, že väčšie množstvo aktivátoru je zodpovedné za väčší stupeň hydratácie, resp. obsah CSH fázy a tým pádom menšiu pórovitosť (zmenšovanie veľkosti pórov v oblasti mezopórov). Práve mezopóry sú hlavnou

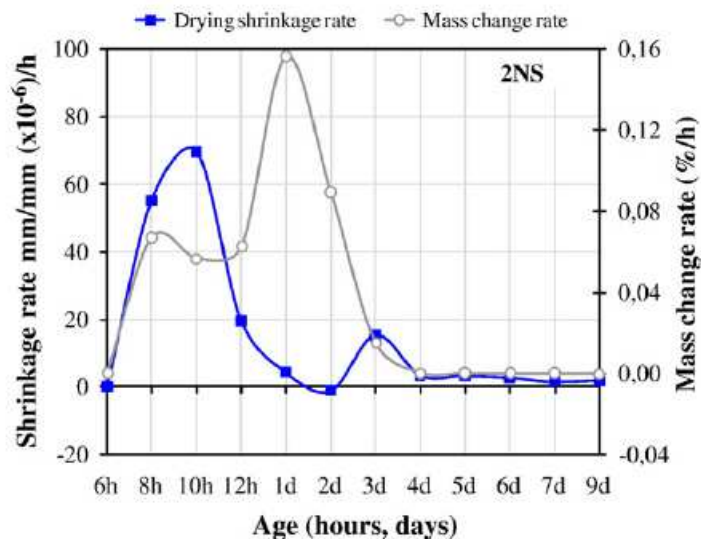
príčinou autogénneho zmrštenia, čím Neto vysvetľuje atypický nepomer medzi úbytkom hmotnosti a zmrštením alkalickej aktivovanej trosky (Obrázok 10).



Obrázok 8: Zmrštenie sušením a autogénne zmrštenie trosky aktivovanej Na_2SiO_3 (zloženie: 2,5 % Na_2O + 4,25 % SiO_2 z množstva trosky) [5].



Obrázok 9: Zmrštenie sušením a autogénne zmrštenie trosky aktivovanej Na_2SiO_3 (zloženie: 4,5 % Na_2O + 7,65 % SiO_2 z množstva trosky) [5].



Obrázok 10: Nepomer medzi zmraštením sušením (modrá čiara) a úbytkom hmotnosti (šedá čiara) vzorky alkalicky aktivovanej trosky [5].

5. Možnosti redukcie zmrštenia

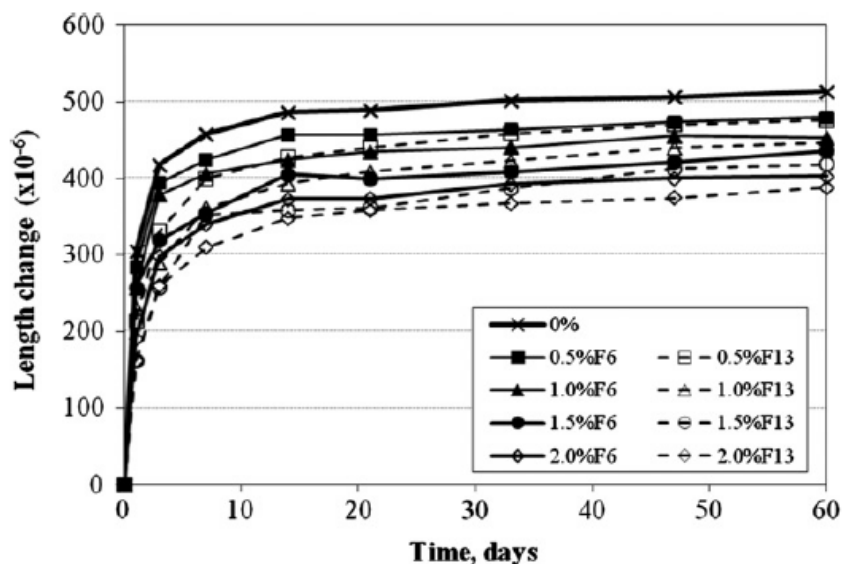
V súčasnosti je výskum možností redukcie zmrštenia alkalicky aktivovanej trosky pomerne intenzívny, avšak táto oblasť stále nie je dostatočne preskúmaná v porovnaní s výskumom redukcie zmrštenia materiálov na báze portlandského cementu. V teoretickej rovine by väčšina prísad a prímiesí, ktoré sa používajú na redukciiu zmrštenia cementového tmelu, mohla mať podobné účinky aj pri použití do alkalicky aktivovanej trosky, z dôvodu "podobného" charakteru hydratačných produktov. V tejto práci budú však uvedené len tie prísady alebo prímеси, ktoré boli skutočne overené na alkalicky aktivovanej troske.

5.2. Vlákna

Oblasť využitia vlákien v alkalicky aktivovanej troske je stále veľmi málo prebádaná. Ak si odmyslíme výskumy, pri ktorých nebolo zisťované zmrštenie, ostane ich len zopár na spomenutie. V stručnosti ide o vplyv prídavku oceľových, polypropylénových, karbónových a sklenených vlákien.

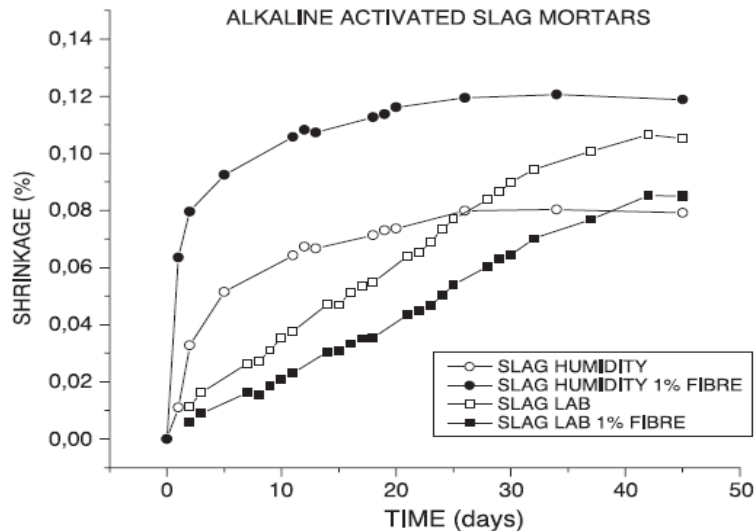
Aydin a Baradan [73] skúmali vplyv dĺžky oceľových vlákien na vybrané vlastnosti alkalicky aktivovanej trosky, medzi ktoré patrilo aj zmrštenie sušením. Do zámesi pridávali vlákna o dĺžke 6 a 13 mm v množstve 0,5; 1,0; 1,5 a 2,0 % z celkového objemu

a porovnávali ich s referenčnou vzorkou bez vlákien. Okrem zlepšenia mechanických vlastností preukázali aj zníženie zmrštenia sušením, pričom 13 mm vlákna zlepšili tieto vlastnosti viac ako 6 mm. Použitie vlákien však zhoršilo spracovateľnosť zmesi.



Obrázok 11: Porovnanie zmrštenia sušením alkalicky aktivovanej trosky s použitím oceľových vlákien dĺžky 6 (F6) a 13 (F13) mm v množstve 0,5; 1,0; 1,5 a 2,0 % [73].

Puertas [74] testovala vplyv polypropylénových vlákien na trosku aktivovanú vodným sklom, popolček aktivovaný roztokom NaOH, kombináciu trosky a popolčeka (50 % trosky a 50 % popolčeka) taktiež aktivovanú roztokom NaOH a bežný portlandský cement. Okrem referenčných vzoriek bez vlákien boli tieto matrice vystužené polypropylénovými vláknami v množstve 0,5 a 1,0 % z objemu spojiva. Pre meranie zmrštenia boli však použité iba zmesi s 1,0 % vlákien a referenčné, ktoré boli ošetrované v laboratórnych podmienkach (21 °C a relatívna vlhkosť vzduchu 50 %) alebo v komorách s relatívnou vlhkosťou > 95 %. Podľa výsledkov tejto práce mal prídavok 1,0 % vlákien dvojaký efekt na aktivovanú trosku. V prípade ošetrovania v laboratórnych podmienkach bol nárast zmrštenia postupný, ale v celkovom dôsledku väčší, ako v prípade ošetrovania pri 95 % relatívnej vlhkosti vzduchu. S prídavkom vlákien sa však úroveň zmrštenia zmenšila o približne 20 %. Pri ošetrovaní pri vysokej vlhkosti bol nárast zmrštenia výrazný v raných fázach, ale neskôr bol takmer konštantný, čo autorka vysvetľovala vhodnejšími podmienkami pre tvorbu hydratačných produktov, čo viedlo ku chemickému zmršteniu. V tomto prípade vlákna zvýšili zmrštenie vzoriek o cca 50 % (Obrázok 12).



Obrázok 12: Porovnanie zmrštenia alkalicky aktivovanej trosky bez a s 1,0 % prídavkom PP vlákien počas ošetrovania pri relatívnej vlhkosti vzduchu 50 % (lab) a 95 % (humidity) [74].

V ďalšom svojom výskume Puertas [75] zisťovala vplyv sklenených vlákien (odolným proti alkalickému prostrediu) na zmrštenie, pričom množstvo vlákien sa pohybovalo od 0 do 1,1 % z hmotnosti spojiva. Zaznamenaná bola redukcia zmrštenia s prídavkom 0,22 % vlákien o cca 20 % oproti referenčnej vzorke (bez vlákien), no pri množstve 1,1 % bolo zmrštenie takmer bez zmeny v porovnaní s referenčnou vzorkou.

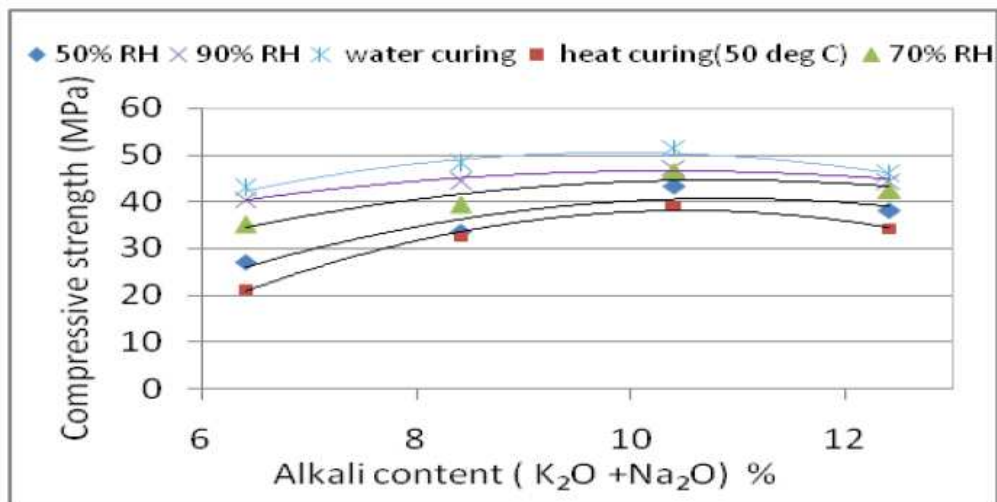
Alcaide s kolektívom [76] testovali prídavok karbónových vlákien (1 a 3 % z množstva trosky) dĺžky 3 mm na mechanické vlastnosti a zmrštenie trosky aktivovanej vodným sklom. Taktiež použili rozdielny pomer kvapalného a pevného podielu – 0,5 a 0,56. Vplyv karbónových vlákien sa líšil práve od tohto pomeru. V prípade 1/s (liquid/solid) = 0,5 sa zmrštenie podarilo vláknami zredukovať až o 50 % pri prídavku 3 % vlákien. V druhom prípade (1/s = 0,56) vlákna v obsahu 1 % nemali výraznejší vplyv, no 3 % vlákien zmrštenie takmer strojnásobili.

5.3. Ošetrovanie

Ošetrovanie čerstvého a mladého betónu patrí medzi základné opatrenia proti jeho objemovým zmenám spôsobených vysychaním cementového tmelu. Alkalicky aktivovaná troska má však v porovnaní s portlandským cementom výrazne vyššie zmrštenie, a o to viac by sa mal klásť dôraz na jej ošetrovanie.

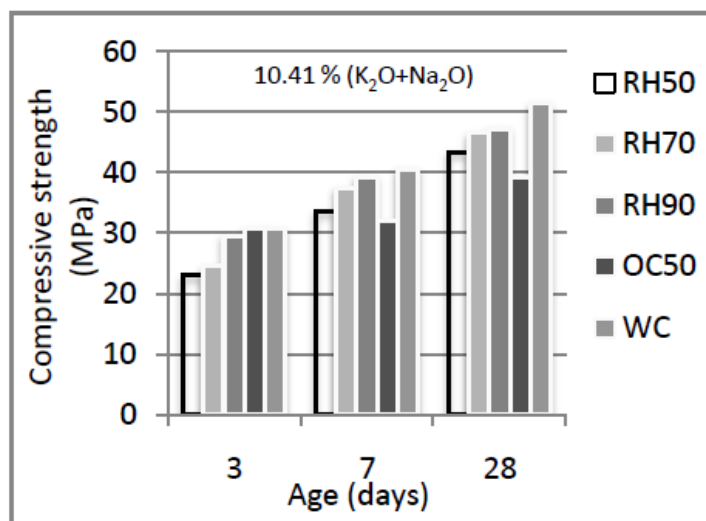
Bilim a kol. [77] sa vo svojej práci venovali vplyvu prísady spomalujúcej tuhnutie a protizmrašťujúcej prísady na vlastnosti alkalicky aktivovanej trosky. Použitá protizmrašťujúca prísada bola na báze polypropylenglykolu v množstve 1 % z hmotnosti spojiva. Trosku aktivovali vodným sklom so silikátovým modulom 0,75 a 1,00 a vzorky boli ošetrované v troch rôznych prostrediach: jedna skupina bola ošetrovaná pri teplote 23 ± 2 °C a rel. vlhkosti vzduchu 95 % (mokrú uloženie), druhá pri teplote 23 ± 2 °C a rel. vlhkosti vzduchu 50 % (suché uloženie) a posledná skupina bola najprv ošetrovaná vo vode s teplotou 65 °C po dobu 5 hodín a potom uložená do rovnakých podmienok ako druhá skupina. Pre porovnanie boli použité referenčné vzorky z portlandského cementu. Vzorky uložené v suchom uložení vykazovali najväčšie zmraštenie, a naopak vzorky ošetrované v horúcej vode najmenšie. V porovnaní so vzorkami z cementu to však stále bolo 3 až 5-krát viac (v závislosti od ošetrovania a silikátového modulu vodného skla). Čo sa týka protizmrašťujúcej prísady, tá mala vo všetkých troch prípadoch pozitívny vplyv, no najviac pri ošetrovaní v horúcej vode, kde zredukovala zmraštenie po 28 dňoch o 30–40 % (podľa silikátového modulu).

Prínosom znalostí v oblasti ošetrovania alkalicky aktivovanej trosky je práca Qureshiho a Ghosha [1]. Tí skúmali vplyv ošetrovania na mechanické vlastnosti a mikroštruktúru vzoriek aktivovaných kombináciou KOH a vodného skla ($M_s = 3,3$) s tým, že obsah alkálií ($K_2O + Na_2O$) bol 6,41; 8,41; 10,41 a 12,41 % z hmotnosti trosky. V tomto prípade nebolo priamo merané zmraštenie vzoriek, avšak väčšie zmraštenie vedie k tvorbe mikorthlín (*Obrázok 16*), čo sa priamo odrazí na mechanických vlastnostiach. Vzorky boli ošetrované v prostredí s relatívnou vlhkosťou vzduchu 50, 70 a 90 %, vo vodnom uložení a v suchom uložení pri 50 °C. Z pohľadu množstva alkálií mala najlepšie vlastnosti vzorka s 10,41 % ($K_2O + Na_2O$), čo znamená, že sa mechanické vlastnosti nezlepšujú s vyšším množstvom alkálií, ale je potreba nájsť optimálne množstvo (*Obrázok 13*).

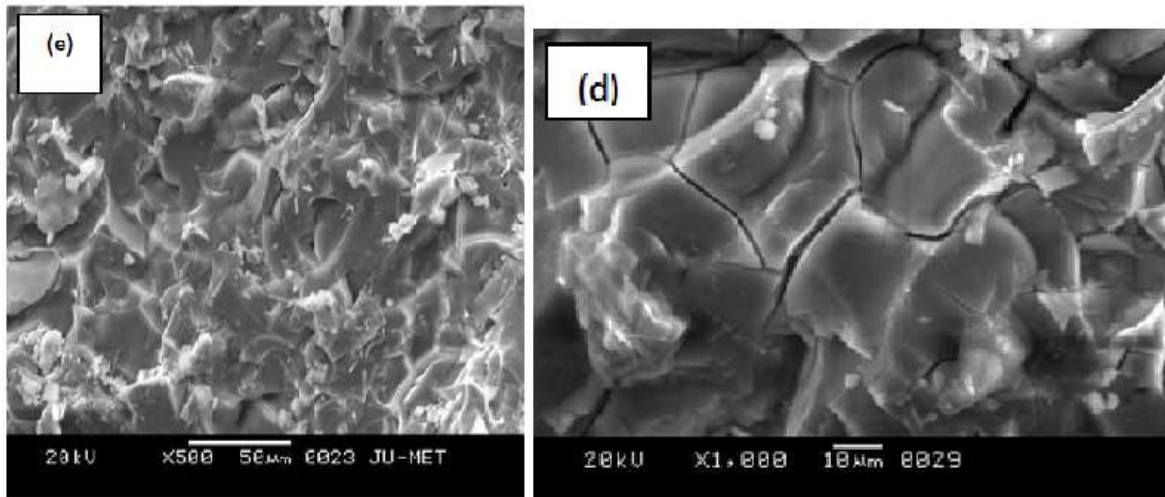


Obrázok 13: Vplyv obsahu alkálií v aktivátore na pevnosť v tlaku alkalicky aktivovanej trosky ošetrovanej v rôznych podmienkach [1].

Pri posúdení vplyvu ošetrovania na mechanické vlastnosti sa vodné uloženie ukázalo ako najvhodnejší spôsob, bez ohľadu na množstvo alkálií. Ako ďalšie v poradí boli vzorky ošetrované pri 90 % relatívnej vlhkosti vzduchu a s klesajúcou vlhkosťou sa pozitívny efekt znižoval. Ako najmenej vhodnou metódou bolo ošetrovanie pri 50 °C (Obrázok 15).

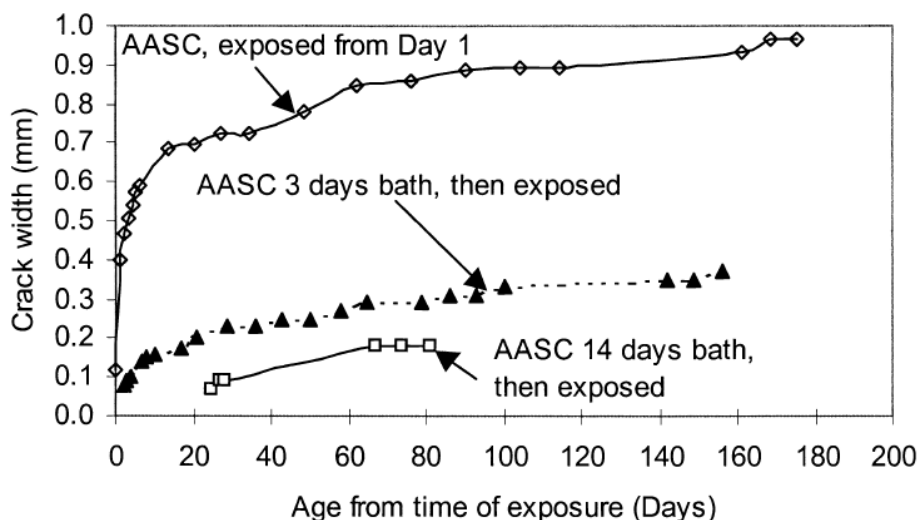


Obrázok 14: Porovnanie pevností v tlaku pri rôznych spôsoboch ošetrovania alkalicky aktivovanej trosky s obsahom alkálií 10,41 % (RH50,70, 90 – Relatívna vlhkosť vzduchu 50, 70, 90 %, OC50 – ošetrovanie pri 50 °C, WC – ošetrovanie vo vode) [1].



Obrázok 15: Porovnanie mikroštruktúry alkalicky aktivovanej trosky ošetrovanej 28 dní vo vode (vľavo) a v suchom prostredí pri 50 °C (vpravo) [1].

Collins a Sanjayan [78] sledovali náchylnosť betónu z alkalicky aktivovanej trosky a cementu k tvorbe trhlín. Do oboch typov spojiva pridali buď bežné čadičové kamenivo s pieskom, alebo vzduchom (pomaly) chladenú trosku. Do jednej zmesi s troskou a bežným kamenivom pridali komerčnú protizmrašťujúcu prísadu na báze polykarboxylátu v množstve 1,5 % z hmotnosti spojiva. Vzorky boli následne ošetrované po dobu 0, 3, 7 a 14 dní vo vode a potom vystavené prostrediu s teplotou 23 °C a 50 % relatívnej vlhkosti vzduchu. Z výsledkov zistili, že betón z alkalicky aktivovanej trosky s použitím troskového kameniva mal menšiu tendenciu k tvorbe trhlín ako cementový betón s bežným kamenivom, bez ohľadu na dobu ošetrovania vo vode. Ošetrovanie vzoriek malo veľmi pozitívny vplyv na tvorbu a šírku trhlín (Obrázok 13). Taktiež prišli k záveru, že použitie protizmrašťujúcej prísady má význam iba v prípade, keď vzorky nie sú ošetrované vo vode. Pri ošetrovaní vo vode už po dobu 3 dní mala totiž vzorka bez prísady rovnakú šírku trhlín ako vzorka s prísadou.



Obrázok 16: Porovnanie závislosti šírky trhlin s dĺžkou expozície pri 23°C a 50 % rel. vlhkosti vzduchu a s rôznou dĺžkou počiatočného ošetrovania vo vode [78].

Títo autori [79] tiež experimentovali s alternatívnym spôsobom ošetrovania, kedy sa nahrádza bežné kamenivo za pórovité, ktoré je nasiaknuté vodou. Tento spôsob sa nazýva vnútorné ošetrovanie (internal curing) a cieľom je postupné uvoľňovanie vody z kameniva do okolia. Bežné kamenivo v troskovom betóne nahradili nasiaknutým pórovým kamenivom z trosky. Ostatné zmesi obsahovali bežné čadičové kamenivo a ako spojivo buď portlandský cement, alebo alkalicky aktivovanú trosku. Pri porovnaní týchto troch zmesí, mali betóny z alkalicky aktivovanej trosky vyššie zmraštenie ako betón z portlandského cementu. Prídavok nasiaknutého pórovitého kameniva však výrazne ovplyvnil zmraštenie sušením hlavne v prípade, kedy vzorky neboli vopred ošetrované vo vode.

Z uvedených prác je možné usúdiť, že ošetrovanie alkalicky aktivovanej trosky vo vodnom uložení má výrazný pozitívny vplyv na jej zmraštenie. V tomto procese môže teplota vody zohrávať významnú úlohu [77]. K podobnému zisteniu prišiel aj Chi [80], ktorý ošetrovaním alkalicky aktivovanej trosky pri relatívnej vlhkosti vzduchu 80 % a teplote 60 °C získal zmraštenie menšie ako pri ošetrovaní vo vode. Podľa Bakhareva [81] je vhodnejšie, ak sú vzorky pred tepelným ošetrovaním (60 °C) najprv cca 2 hodiny ošetrované pri izbovej teplote, čím sa dosiahne výraznejšieho pozitívneho efektu.

Ak by však alkalicky aktivovaná troska mala byť použitá v praxi, ošetrovanie vodným kúpeľom by bolo možné realizovať len pri výrobe prefabrikovaných dielcov.

V tomto smere by bolo vhodné viac preskúmať použitie pórovitého kameniva nasiaknutého vodou, ktoré môže byť vhodnou alternatívou.

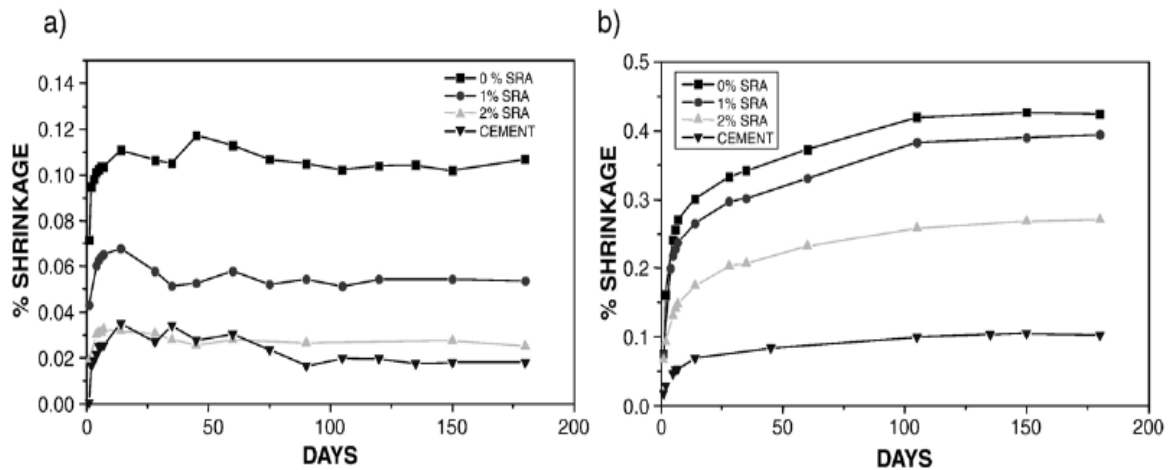
5.1. Protizmrašťujúce prísady

Okrem zmraštenia má alkalicky aktivovaná troska nevýhodu v pomerne rýchлом tuhnutí a zlej spracovateľnosti čerstvej zmesi. Pravdepodobne to je dôvodom, prečo je výskum prísad smerovaný skôr na vplyv superplastifikátorov a spomalovačov tuhnutia ako na protizmrašťujúce prísady [82]. Napriek tomu však existuje niekoľko prác, ktoré sa venujú tejto téme.

Vplyv rôznych prísad na vlastnosti alkalicky aktivovanej trosky skúmal Bakharev spolu so Sanjayanom a Chengom [62]. Okrem superplastifikátoru, spomalovaču tuhnutia, prevzdušňovacej prísady a prídavku modifikovaného sádrovca použil aj protizmrašťujúcu prísadu v množstve 6 ml/kg trosky. Podľa výsledkov protizmrašťujúca prísada výrazne znížila zmraštenie, ktoré sa takmer blížilo zmrašteniu portlandského cementu avšak podobný efekt mala aj prevzdušňujúca prísada a prídavok modifikovaného sádrovca (6% z množstva trosky). Prevzdušňujúca prísada taktiež výrazne zlepšila spracovateľnosť zámesi a preto ju autori uprednostňujú pred protizmrašťujúcou prísadou.

Taktiež už vo vyššie spomínanej práci Bilima a kolektívu [77] bol účinok protizmrašťujúcej prísady na báze polypropylénglykolu pozitívny. Najlepší efekt však mala kombinácia prísady s ošetrovaním vo vode o teplote 65 °C po dobu 5 hodín. Táto prísada tiež mierne zlepšila pevnosti v ťahu ohybom po 2 dňoch.

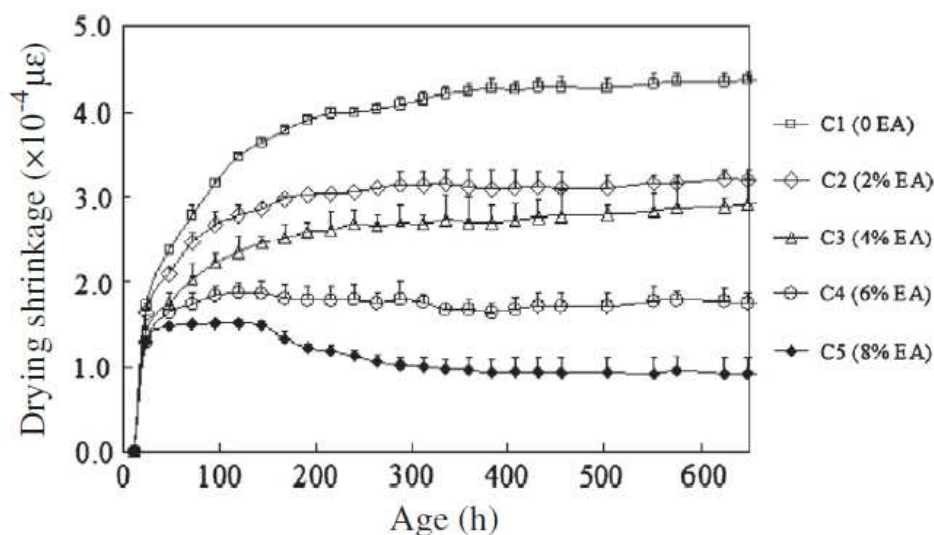
Palacios a Puertas [61] tiež dokázali že protizmrašťujúca prísada na báze polypropylglykolu znižuje zmraštenie alkalicky aktivovanej trosky. Vzorky zároveň ošetroval pri 99 % a 50 % relatívnej vlhkosti vzduchu. Ošetrovaním pri 99 % rel. vlhkosti vzduchu a s 2 % protizmrašťujúcej prísady získal zmraštenie takmer rovnaké ako pri vzorke s portlandským cementom bez prísady (*Obrázok 17*).



Obrázok 17: Zmraštenie alkalicky aktivovanej trosky s rôznym obsahom protizmrašťujúcej prísady (0 %, 1 %, 2 %) a portlandského cementu pri rôznych podmienkach ošetrovania: a) 99 % rel. vlhkosť vzduchu, b) 50 % rel. vlhkosť vzduchu [61].

Odlišný prístup mal Collins [78], ktorý tiež preukázal zníženie zmraštenia použitím portizmrašťovacej prísady, avšak podľa neho má význam používať tieto prísady iba v prípade, kedy trosku nie je možné ošetrovať vo vodnom uložení alebo vlhkom prostredí, pretože tento spôsob redukcie zmraštenia je efektívnejší ako použitie prísady.

Zníženie hodnoty zmraštenia sušením je možno dosiahnuť aj prídavkom expanzívnej prísady. Tá funguje na princípe vytvárania objemných hydratačných produktov, ktoré kompenzujú negatívnu zmenu objemu. Efekt tejto prísady na alkalicky aktivovanú trosku skúmal Yuan s kolektívom [83]. Tí pridávali do trosky prísadu na báze anhydritu a páleného vápna v množstve 0, 2, 4, 6 a 8 % z hmotnosti trosky. Ako autori uvádzajú, táto expanzívna prísada má veľmi pozitívny vplyv na zmraštenie sušením aktivovanej trosky, čo je spôsobené tvorbou sádrovca, portlanditu a kalcitu. Pri prídavku 8 % expanzívnej prísady bolo zmraštenie sušením takmer 1/5 v porovnaní so zámesou bez prísady, no naproti tomu sa značne zhoršila spracovateľnosť a urýchlilo sa tuhnutie trosky.

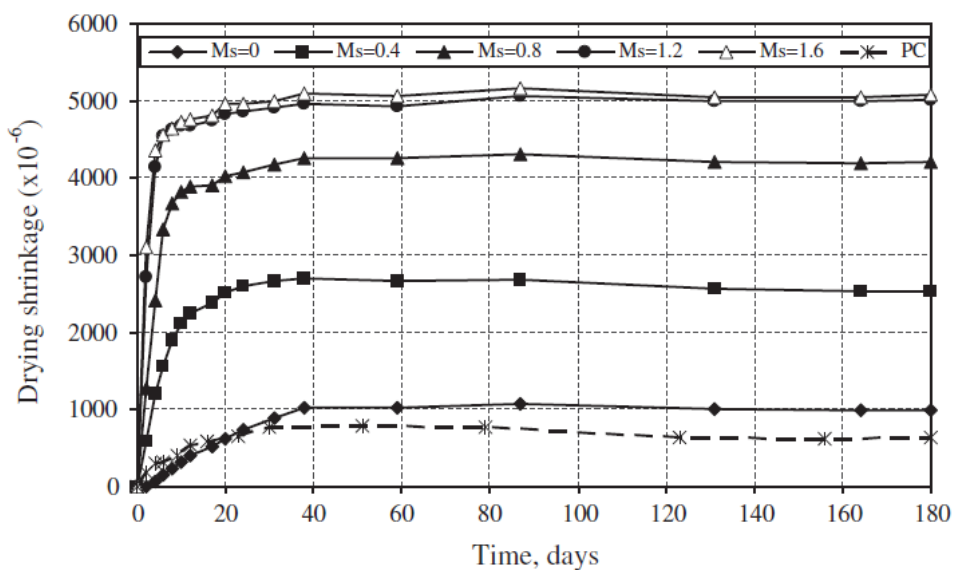


Obrázok 18: Zmraštenie sušením alkalicky aktivovanej trosky v čase s použitím expanzívnej prísady (0, 2, 4, 6 a 8 % z hmotnosti trosky) [83].

5.4. Charakter aktivátoru

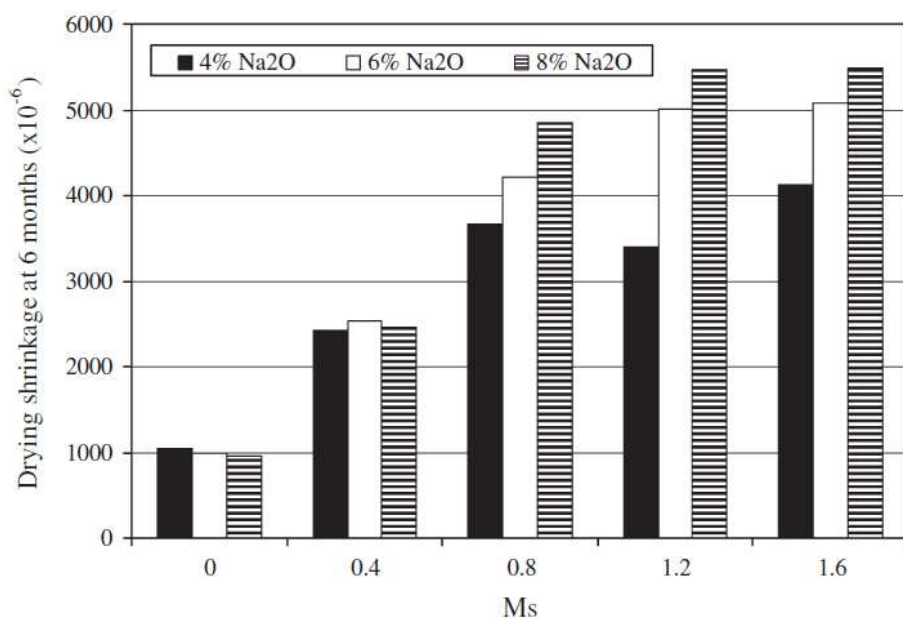
Typ aktivátoru, jeho množstvo, silikátový modul (M_S) a obsah alkálií ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) sú parametre, ktoré výrazne ovplyvňujú nielen priebeh hydratácie a charakter výsledných produktov, ale aj pórovú štruktúru. Ako už bolo v tejto práci spomenuté, obsah makropórov a mezopórov má priamy vplyv na zmraštenie sušením. To znamená, že zmenou vlastností alkalického aktivátoru získame trosku s rozdielnou náchylnosťou ku zmrašteniu počas sušenia.

Pomerne obsiahla a aktuálna práca Aydina a Baradana [84] sčasti objasňuje vplyv aktivátoru na zmraštenie a mechanické vlastnosti trosky. Pri experimente použili ako aktivátor kombináciu vodného skla a hydroxidu sodného v takých pomeroch, aby dosiahli silikátový modul 0 (čisté NaOH), 0,4; 0,8; 1,2 a 1,6 a pre každý M_S obsah alkálií (Na_2O) 4, 6 a 8 %. Pri vyhodnotení silikátového modulu bolo zistené, že vzorky s M_S 1,2 a 1,6 sa správali veľmi podobne, a aj keď vykazovali najväčšie pevnosti v tlaku, ich zmraštenie bolo najväčšie. So znižujúcim sa M_S klesalo aj zmraštenie vzoriek a v prípade $M_S = 0$ sa takmer rovnalo zmrašteniu vzorky z cementu (Obrázok 19). To sa však odrazilo na tlakových pevnostiach, ktoré boli takmer o 60 % menšie (~20 MPa).



Obrázok 19: Priebeh zmrštenia sušením alkalicky aktivovanej trosky v čase pri rôznych hodnotách silikátového modulu M_S [84].

Vyšší obsah alkálií tiež prispieval k väčšiemu zmršteniu vzoriek, no zároveň aj zlepšoval tlakové pevnosti. V prípade, kedy bol $M_S = 0$ nehral obsah alkálií takmer žiadnu rolu (Obrázok 20).



Obrázok 20: Závislosť zmrštenia sušením na silikátovom module M_S a obsahu alkálií (Na_2O) [84].

Rovnakej téme sa venoval aj Atis s kolektívom [85]. Tí experimentovali nielen s hodnotou silikátového modulu (od 0,75 do 1,5) a množstvom alkálií (4, 6, 8 %), ale aj s rôznymi typmi aktivátorov. Okrem tekutého kremičitanu sodného (vodné sklo) použili aj hydroxid sodný a uhličitan sodný. Avšak čo sa týka zmraštenia sušením, uviedol len niektoré hodnoty zámesí. Najmenšie zmraštenie bolo získané použitím uhličitanu sodného s 4 % Na₂O, ktoré bolo menšie než porovnávacía vzorka malty z portlandského cementu. Veľmi dobré výsledky vykazoval aj hydroxid sodný. Kompenzáciou za malé zmraštenie boli však nižšie pevnosti oproti troske aktivovanej vodným sklom, ktorá mala 4 až 6-krát väčšie zmraštenie v porovnaní s cementom.

Z uvedených prác môžeme usúdiť, že redukcia zmraštenia, použitím aktivátoru so špecifickými vlastnosťami, má svoje pozitíva aj negatíva. Pri výbere aktivátoru a jeho množstva si teda treba uvedomiť, že pri vyššom množstve aktivátoru (prípadne obsahu alkálií) síce dosiahneme lepšie fyzikálno-mechanické vlastnosti a vyšší stupeň hydratácie, ale taktiež môžeme očakávať vyššie zmraštenie vysúšaním. Ako najlepšou možnosťou minimalizácie zmraštenia sa javí kombinovanie uvedených metód.

6. Experimentálna časť

6.1 Metodika práce

Ako bolo už v teoretickej časti spomenuté, vlastnosti alkalicky aktivovanej trosky sú výrazne ovplyvnené spôsobom ošetrovania vzoriek. Vzhľadom k tomuto faktoru je experimentálna časť práce zameraná na sledovanie vlastností alkalicky aktivovanej trosky, ktorá je po rôznu dobu ošetrovaná vo vode a následne v laboratórnych podmienkach (teplota 20 ± 2 °C, relatívna vlhkosť vzduchu 45 ± 5 %). Cieľom práce je tiež zistiť vplyv prídavku uhlíkových nanotrubičiek a hydroxypropymethylcelulózy na vlastnosti alkalicky aktivovanej trosky.

Všetky skúšky boli prevedené na skúšobných telesách $40 \times 40 \times 160$ mm, ktoré po vyhotovení tuhli 1 deň v laboratórnych podmienkach. Doba ošetrovania sa teda počíta od doby odformovania vzorky.

Prvá časť experimentu sa venuje alkalicky aktivovanej troske bez prídavku prímiesí. Podľa zadanej receptúry boli vyrobené sady skúšobných telies, ktoré boli ošetrované vo vodnom kúpeli po dobu 0, 2, 6, 13 a 27 dní a následne ošetrované v laboratórnych podmienkach po dobu 0, 1, 3, 7 a 28 dní alebo vysušené pri 105 °C do ustálenej hmotnosti.

Na vzorkách boli prevedené nasledovné skúšky a merania:

- Pevnosť v tlaku
- Pevnosť v ťahu ohybom
- Objemová hmotnosť
- Ortuťová porozimetria
- Zisťovanie vúd a trhlín metódou impact-echo
- Zisťovanie vúd a trhlín ultrazvukovou prechodovou metódou
- Nepretržité meranie úbytku hmotnosti
- Meranie zmraštenia
- Snímky z elektrónového mikroskopu (SEM)

Získané výsledky boli porovnané medzi sebou, aby bol zistený vplyv dĺžky a spôsobu ošetrovania na alkalicky aktivovanú trosku.

Druhá časť experimentu je zameraná na použitie hydroxypropymethylcelulózy (HPMC) a uhlíkových nanotrubičiek (CNT) ako prímiesi do receptúry v množstve 1 % z hmotnosti trosky. Vzorky s HPMC alebo CNT boli ošetrované vo vodnom kúpeli po dobu 0 a 27 dní a následne 0, 1, 3, 7 a 28 dní v laboratórnych podmienkach alebo vysušené pri 105 °C. Na skúšobných vzorkách boli prevedené rovnaké skúšky ako na vzorkách bez prímiesi. Výsledky skúšok boli porovnané medzi sebou a s výsledkami alkalicky aktivovanej trosky bez prímiesi, aby bol zistený vplyv HPMC a CNT na jej vlastnosti.

6.2 Suroviny a receptúry

Použité suroviny:

- jemne mletá granulovaná troska SMŠ 380 (Kotouč Štramberk, s.r.o.)
- vodné sklo sodné, $M_S = 1,6$ (Vodní sklo, a.s.)
- kremenný piesok PG1, PG2, PG3 (Filtlační písky, s.r.o.)
- 1 % disperzia uhlíkových nanotrubičiek MWCNT CW 2-45 s obsahom 55 % karboxymethylcelulózy (Akerma)
- hydroxypropymethylcelulóza Mecellose FMC 21515 (Samsung Fine Chemicals Co., Ltd.)
- voda

Tabuľka 4: Receptúra alkalicky aktivovanej trosky bez prímеси

		Alkalicky aktivovaná troska (AAS)
Troska SMŠ 380 [g]		450
Vodné sklo $M_S = 1,6$ [g]		180
Piesok [g]	PG1	450
	PG2	450
	PG3	450
Voda [g]		95

Tabuľka 5: Receptúra alkalicky aktivovanej trosky s uhlíkovými nanotrubičkami v množstve 1 % z hmotnosti trosky

		Alkalicky aktivovaná troska s uhlíkovými nanotrubičkami(AAS + CNT)
Troska SMŠ 380 [g]		450
Vodné sklo $M_S = 1,6$ [g]		180
Piesok [g]	PG1	450
	PG2	450
	PG3	450
Voda [g]		50
1% disperzia uhlíkových nanotrubičiek [g]		45

Tabuľka 6: Receptúra alkalicky aktivovanej trosky s hydroxypropymethylcelulózou v množstve 1 % z hmotnosti trosky

		Alkalicky aktivovaná troska s hydroxypropymethylcelulózou (AAS + HPMC)
Troska SMŠ 380 [g]		450
Vodné sklo $M_S = 1,6$ [g]		180
Piesok [g]	PG1	450
	PG2	450
	PG3	450
Voda [g]		95
Hydroxypropymethylcelulóza [g]		0,45

Pri výrobe zámesi sa do trosky pridala najprv voda s vodným sklom a vzniknutá zmes sa miešala cca 1 minútu v miešačke. Zvyšky zachytené na okrajoch nádoby sa zotrelí stierkou a celá zmes sa miešala ešte 30 sekúnd. Následne sa k troske počas miešania prisypávali jednotlivé frakcie piesku a hotová zámes sa potom miešala ešte ďalšiu 1 minútu.

6.3 Prevedené skúšky

Objemová hmotnosť

Objemová hmotnosť skúšobných telies bola stanovená tesne pred skúškou pevnosti v ťahu ohybom. Každá vzorka zo sady bola zmeraná s presnosťou na 0,05 mm a následne zvážená s presnosťou na 0,01 g. Objemová hmotnosť vzorky sa vypočítala z nasledujúceho vzťahu:

$$D = \frac{m}{V} = \frac{m}{b \cdot h \cdot l} \left[\frac{kg}{m^3} \right], \text{ kde:}$$

D ...objemová hmotnosť trosky $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$

m ...hmotnosť vzorky [kg]

V ...objem vzorky [m³]

b, h, l ...rozmery vzorky [m]

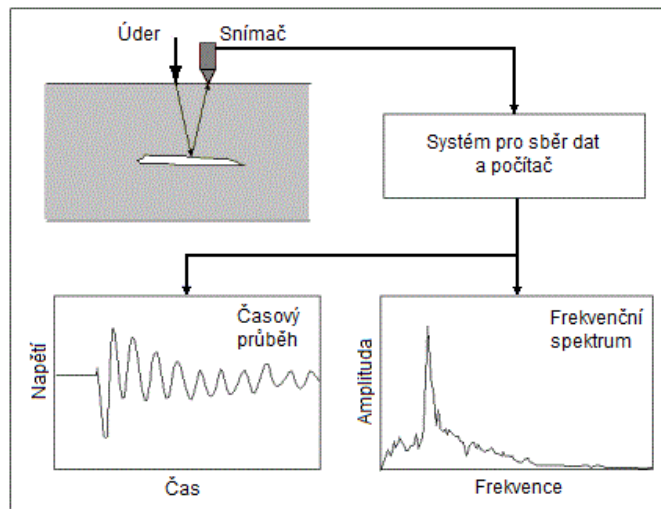
Hodnota objemovej hmotnosti sa zaokrúhlila na 10 kg/m³ a výsledná hodnota sa získala vypočítaním aritmetického priemeru objemových hmotností jednotlivých vzoriek.

Pevnosť v ťahu ohybom, pevnosť v tlaku

Pevnosť v ťahu ohybom a pevnosť v tlaku boli stanovené podľa ČSN EN 196-1 (722100): Metody zkoušení cementu. Část 1: Stanovení pevnosti.

Zisťovanie vád a trhlín metódou impact-echo

Akustická metóda impact-echo slúži k určeniu štrukturálnej integrity materiálu, resp. k zisteniu defektov a trhlín v jeho štruktúre. Táto metóda je založená na využití mechanických vln šíriacich sa testovaným materiálom. Budiaci impulz, ktorý môže byť vytvorený, napríklad mechanickým úderom po povrchu vzorky, vybudí harmonické vlnenie. Vlnenie sa šíri štruktúrou vzorky a odráža sa od trhlín, dutín alebo povrchu, pričom odozva je snímaná na povrchu vzorky vhodným snímačom, ktorý prenesie signál do PC, kde je analyzovaný. Ak je skúšobná vzorka poškodená, dochádza k mnohonásobnému odrazu pozdĺžnej vlny, čo vedie k prechodnej rezonancii v štruktúre. Pri meraní sa sledujú hlavne dominantné frekvencie, ktoré vypovedajú o stave materiálu [86]. V experimente bol použitý MIDI piezoelektrický snímač pre zachytenie signálu vyvolaného kovovým kladivkom, ktorý ďalej putoval do osciloskopu TiePie engineering Handyscope HS3 s rozlíšením 16 bitov.



Obrázok 21: Zjednodušené schéma metódy impact-echo [86].

Zisťovanie vád a trhlín ultrazvukom (Priechodová metóda)

Ultrazvuk je akustické vlnenie, ktorého frekvencia leží nad hranicou počuteľnosti ľudského ucha (> 20 kHz). Pri skúškach stavebných materiálov sa najčastejšie používajú vlny o frekvencii 1 až 10 MHz. Zdrojom ultrazvukových vln sú najčastejšie doštičky z piezoelektrických kryštálov (napr. z kremeňa). Pri zapojení striedavého elektrického napätia na tieto doštičky sa rozkmitajú jeho kmitočtom a od nich sa šíria pozdĺžne vlny do vzorky. Ak dopadne zväzok pozdĺžnych ultrazvukových vln na rozhranie dvoch prostredí, nastáva odraz, poprípade lom týchto vln. [87].

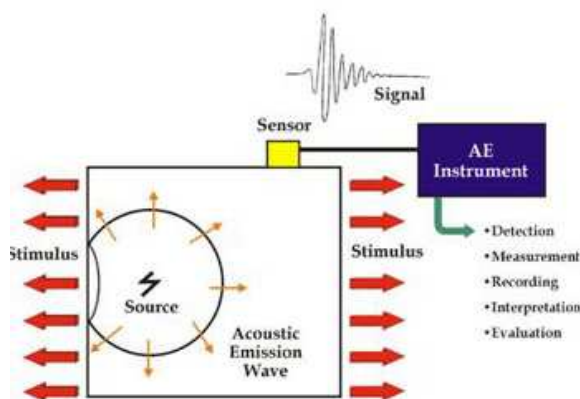
Pri priechodovej metóde sa používajú dve UZ sondy (vysielač a prijímač), umiestnené na protiľahlých stenách vzorky a zisťuje sa čas priechodu UZ vlny. Ak vzorka obsahuje vady, trhliny alebo kaverny musí UZ vlna prejsť väčšiu dráhu, čo sa odrazí v dlhšom čase jej priechodu od vysielača k snímaču [87]. V experimente bolo použité zariadenie PUNDIT Plus (Portable Ultrasonic Nondestructive Digital Indicating Tester).

Analýza tvorby trhlín metódou akustickej emisie

Metóda akustickej emisie je založená na rovnako pomenovanom jave, kedy sa v materiáli dôsledkom vonkajších alebo vnútorných síl uvoľňuje akumulovaná energia.

Táto uvoľnená energia sa premieňa na napät'ový impulz, ktorý sa po dosiahnutí povrchu materiálu šíri vo forme nízkonapät'ových elastický vln, ktoré môžu byť detekované snímačmi akustickej emisie [88]. V experimente bolo na snímanie akustickej emisie použité meracie zariadenie DAKEL XEDO. Výstup merania bol spracovaný dvojakým spôsobom:

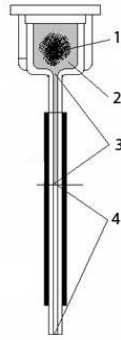
1. ako percentuálny počet prekmitov nad definovanou prahovou úrovňou v danom časovom intervale.
2. ako kumulatívny počet prekmitov nad prahovou úrovňou v čase.



Obrázok 22: Schéma princípu metódy akustickej emisie [89].

Ortuťová porozimetria

Metóda ortuťovej porozimetrie je založená na vtláčovaní ortuti ako nezmáčavej kvapaliny do pórov analyzovanej vzorky za rovnomerne zvyšujúceho tlaku. Vzorka sa nachádza v meracej banke (dilatometri), v ktorom je vytvorené vákuum. To má odstrániť vzduch z pórov, ktorý by mohol skresľovať výsledky. Dilatometer je potom zaplnený ortuťou do definovanej výšky. Pôsobením rovnomerne zvyšujúceho sa tlaku sa postupne zaplňajú póry od najväčších po najmenšie. Sledovaním úbytku ortuti a rozdielu tlaku vyvodzovaného na hladinu ortuti je možné určiť objem pórov jednotlivých veľkostí. Ortuťová porozimetria teda môže zistiť iba obsah otvorených pórov, do ktorých sa môže ortuť dostať. Najmenšia veľkosť pórov, ktoré je možno určiť touto metódou, je uvádzaná 2 nm [90]. Pre určenie pórovej štruktúry bolo v tomto experimente použité zariadenie Micromeritics pore sizer 9310 s maximálnym pracovným tlakom 207 MPa.



Obrázok 23: Schéma zariadenia pre ortuťovú porozimetriu: 1. analyzovaná vzorka, 2. vákuová nádoba (dilatoemeter), 3. časť vyplnená ortuťou, 4. časť vyplnená vzduchom (olejom), pomocou ktorého sa prenáša tlak na ortuť [91].

Úbytok hmotnosti a zmraštenie

Úbytok hmotnosti vzorky v laboratórnych podmienkach bol sledovaný zariadením QuantumX spolu so silomerom Z6 HBM do hmotnosti 50 kg. Hmotnosť bola sledovaná približne každú hodinu a vyjadrená v percentách pôvodnej hmotnosti vzorky.

Zmraštenie vzoriek bolo sledované rovnakým zariadením, kde namiesto silomeru bol použitý digitálny úchylkomer.

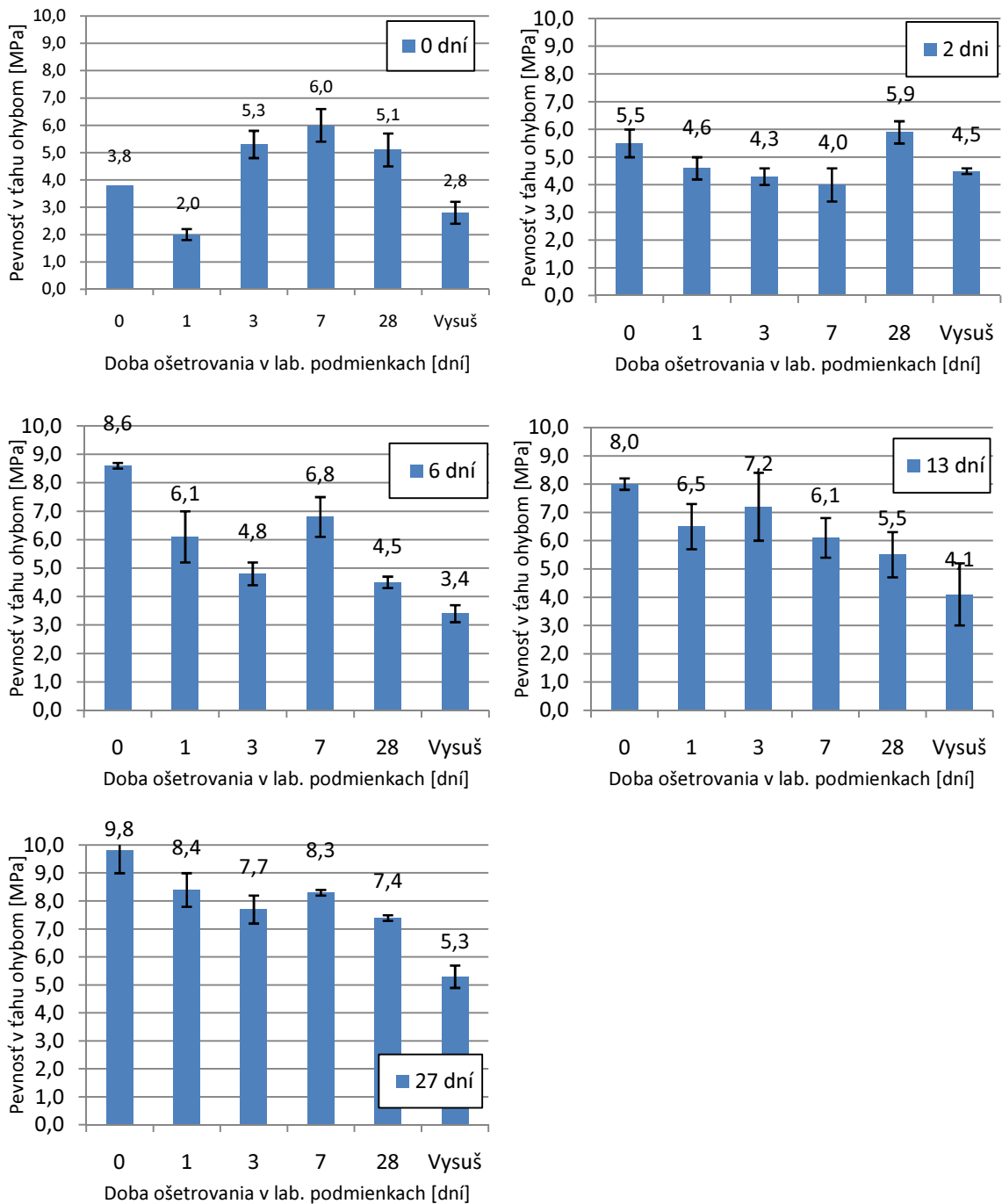
Snímky SEM (Scanning electron microscopy)

Snímky boli poriadene elektrónovým mikroskopom MIRA3 LMU v SE módu (secondary electrons) od spoločnosti TESCAN. Pre urýchlenie primárneho zväzku elektrónov bolo použité napätie 20 kV. Pre zabránenie nabíjania povrchu boli vzorky pouhlikované.

6.4 Výsledky skúšok a diskusia - 1. Časť

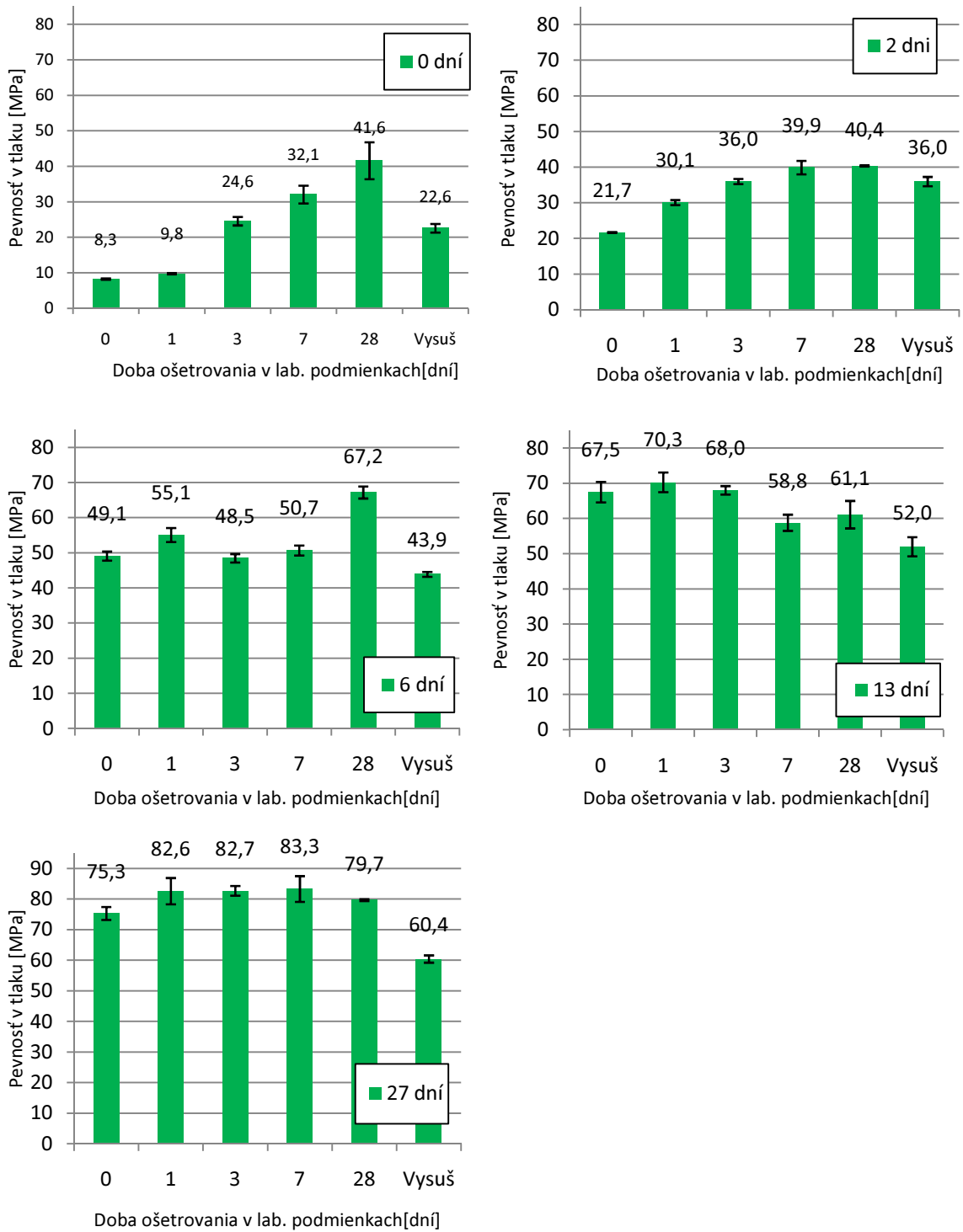
Prvá časť výsledkov sa týka vzoriek alkalicky aktivovanej trosky a cieľom je zistiť vplyv ošetrovania vzoriek na jej vlastnosti. V grafoch sú rozlíšené rady podľa doby ošetrovania vo vodnom kúpeli (0 dní, 2 dni, 6 dní, 13 dní a 27 dní).

Pevnosť v ťahu ohybom



Obrázok 24: Grafy pevností v ťahu ohybom v závislosti od rôznej doby ošetrovania.

Pevnosť v tlaku



Obrázok 25: Grafy pevností v tlaku v závislosti od rôznej doby ošetrovania.

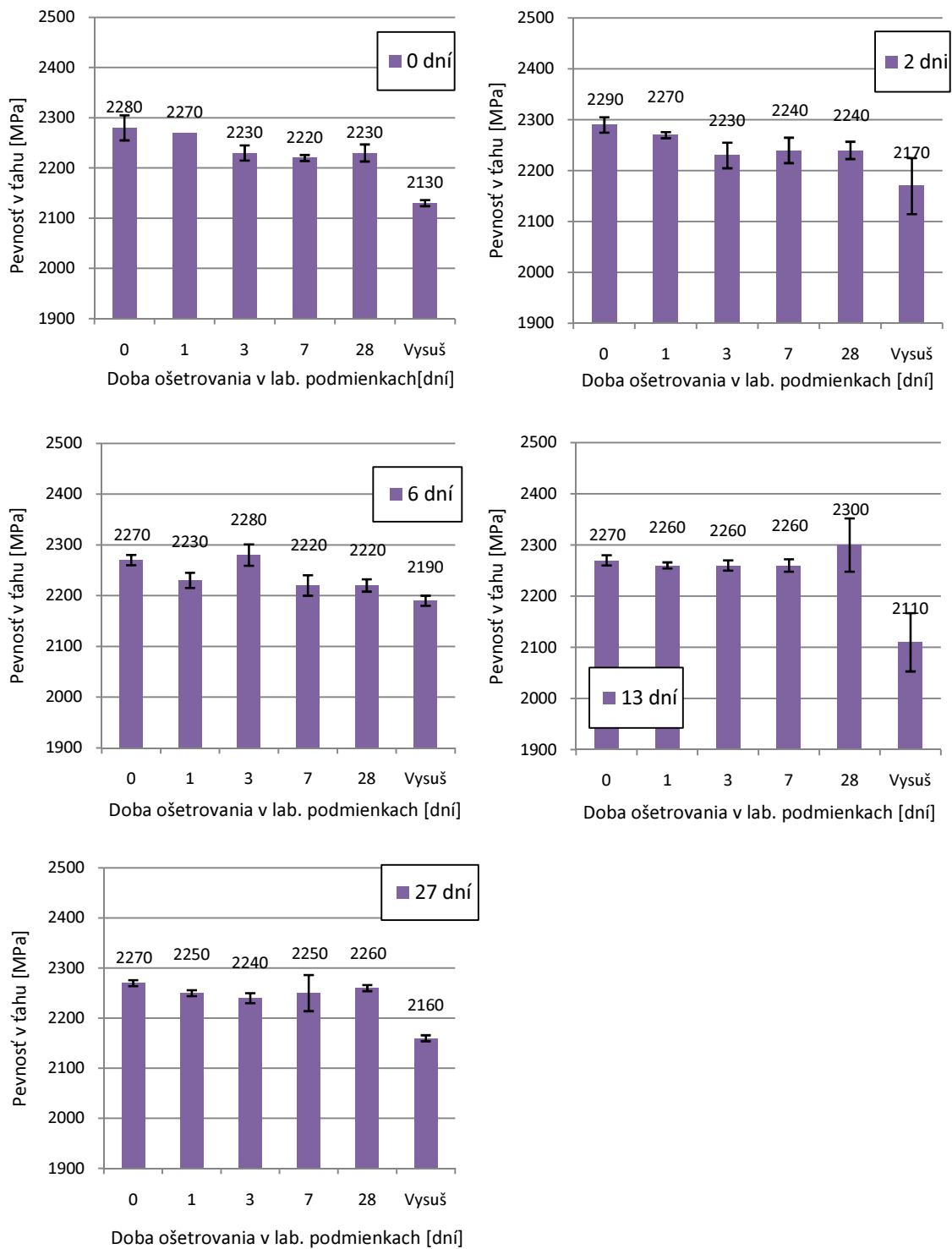
Pri porovnaní výsledkov pevnosti v ťahu ohybom (*Obrázok 24*) z pohľadu doby ošetrovania vo vode je možné sledovať mierny nárast pevností so zvyšujúcou sa dobou vzoriek vo vode. V celom experimente však ani jedna vzorka nepresiahla hodnotu 10 MPa. V prípade posúdenia vplyvu doby ošetrovania v laboratórnych podmienkach, sú výsledky pevnosti v ťahu ohybom diskutabilné, vzhľadom k výrazným smerodajným odchýlkam niektorých vzoriek. Z grafov sa dá však usúdiť, že čím dlhšie boli vzorky uložené vo vodnom prostredí, tým menší vplyv malo ich následné uloženie v laboratórnych podmienkach.

V prípade vzoriek, ktoré neboli ošetrované vo vode, malo dlhšie uloženie v laboratórnom prostredí pozitívny efekt. Tento nárast pevnosti bol však skôr spôsobený dlhšou dobou formácie hydratačných produktov ako samotnými podmienkami ošetrovania, keďže nie je možné, aby bola alkalicky aktivovaná troska úplne zhydratovaná po 24 hodinách od zamiešania a uloženia do formy.

Pri dlhšej dobe ošetrovania vzoriek vo vode malo ich následné uloženie v lab. podmienkach skôr negatívny vplyv na pevnosť v ťahu ohybom, hlavne v prípade 6 a 13 dní vo vode. To mohlo byť spôsobené stratou vlhkosti a tvorbou mikrothlín, na ktoré je táto vlastnosť náchylná. Z toho istého dôvodu mali vzorky vysušené pri 105 °C vo väčšine prípadoch najnižšie pevnosti, keďže sa z nich odstránila takmer všetka voľne (fyzikálne) viazaná voda.

Hodnoty pevnosti v tlaku (*Obrázok 25*) sa, podobne ako pevnosti v ťahu, ohybom silne odvíjali od doby ošetrovania vo vode, pričom najnižšia dosiahnutá pevnosť (8,3 MPa) bola získaná práve 24 hodín po uložení do formy. Najvyššie dosiahnuté pevnosti v tlaku boli pri vzorkách ošetrovaných 27 dní vo vode (75,3 až 83,3 MPa). Uloženie vzoriek v laboratórnych podmienkach malo znovu najväčší vplyv v prípade sady neošetrovanej vo vode, kedy pevnosť v tlaku narástla z 8,3 až na 41,6 MPa po 28 dňoch. Obdobný trend je možné sledovať aj pri vzorkách ošetrovaných 2 dni vo vode. S narastajúcou dobou vodného uloženia malo už nasledujúce ošetrovanie v lab. podmienkach čoraz menší vplyv. Z výsledkov mechanických pevností môžeme usúdiť, že vodné uloženie je veľmi vhodným spôsobom ošetrovania alkalicky aktivovanej trosky.

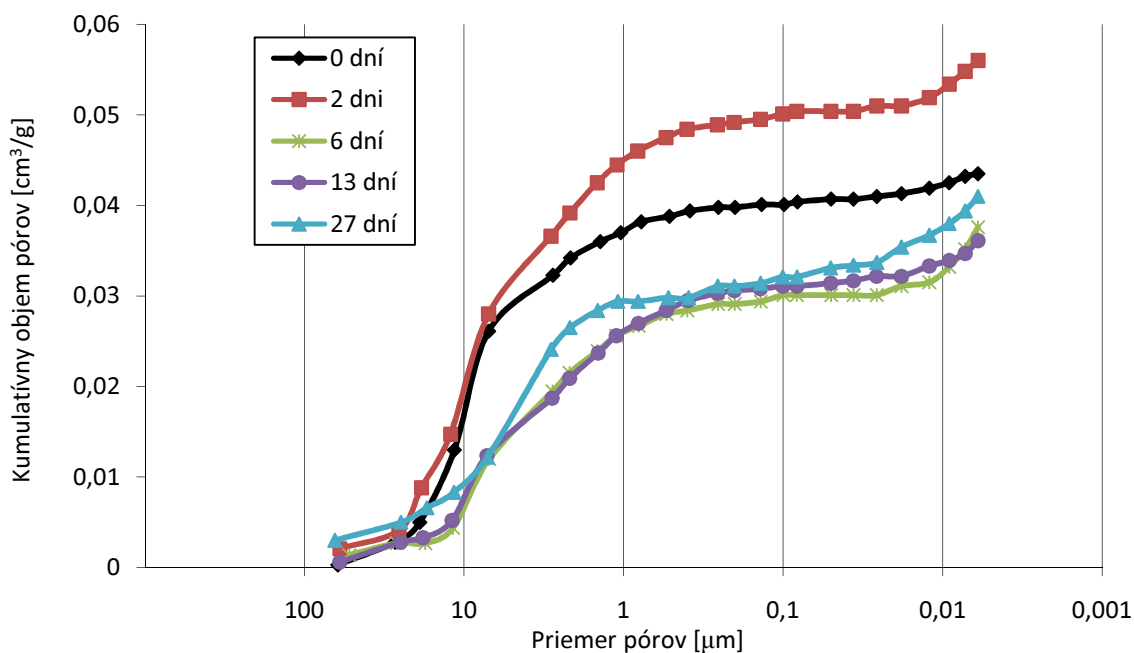
Objemová hmotnosť



Obrázok 26: Grafy objemovej hmotnosti v závislosti od rôznej doby ošetrovania.

Objemová hmotnosť sa počas experimentu výrazne nemenila (Obrázok 26), vo väčšine prípadov sa pohybovala medzi 2200 a 2300 kg/m³. Výnimku tvorili vzorky vysušené do ustálenej hmotnosti, ktorých objemová hmotnosť sa pohybovala v intervale 2100 až 2200 kg/m³, čo je spôsobené stratou voľne viazanej vody.

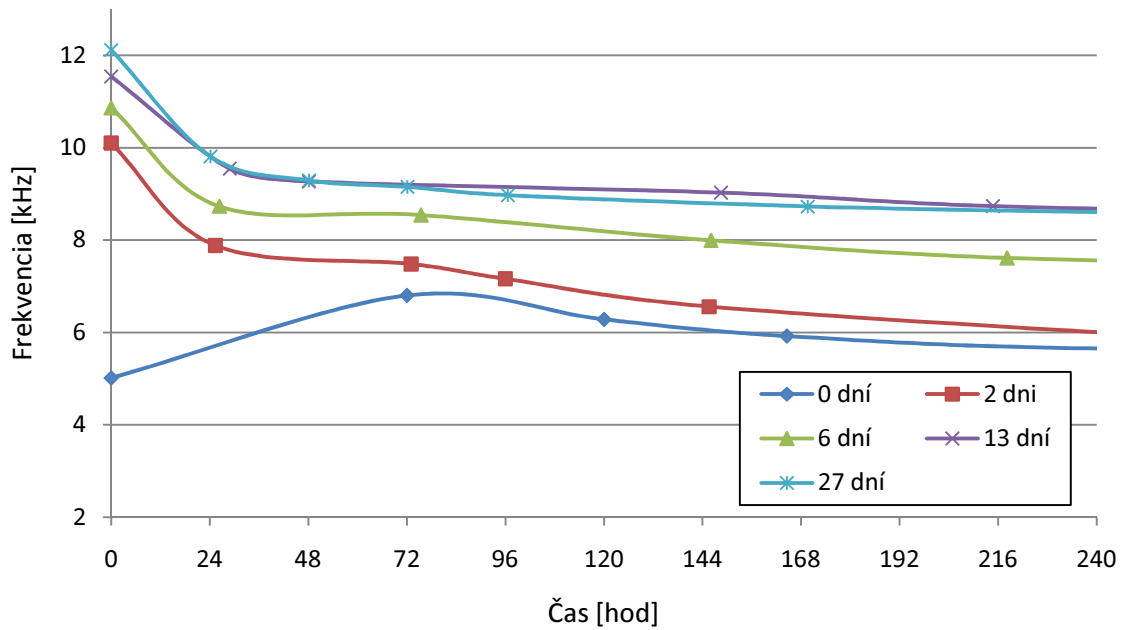
Ortuťová porozimetria



Obrázok 27: Kumulatívna krivka objemu pórov v závislosti od doby ošetrovania.

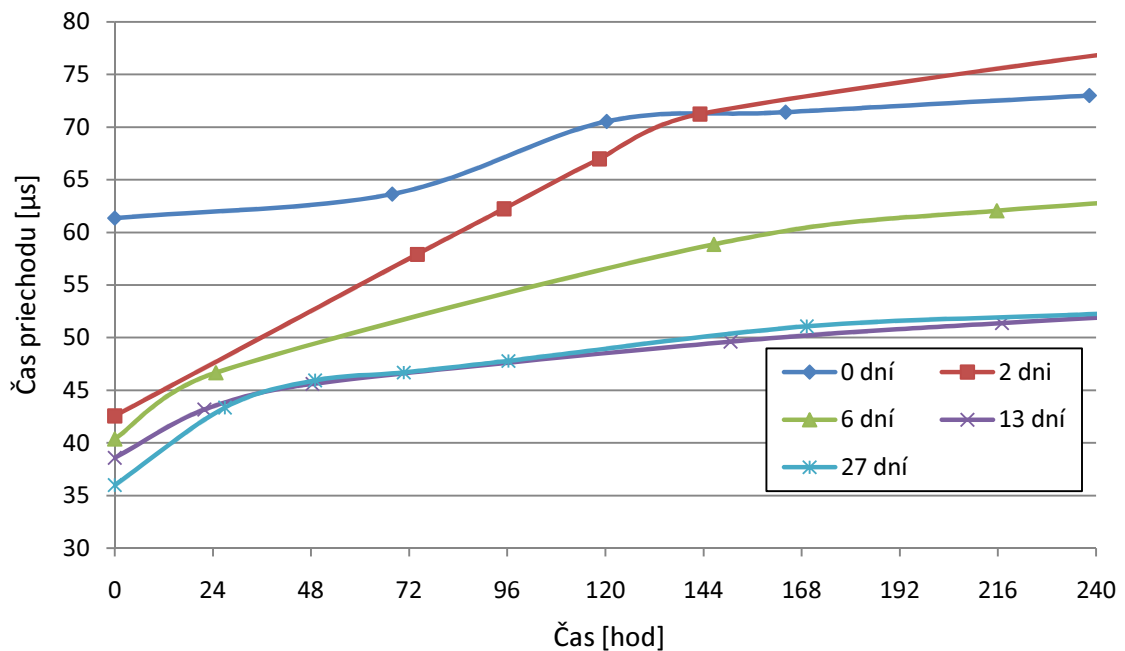
Podľa výsledkov ortuťovej porozimetrie (Obrázok 27) mali všetky vzorky najväčší obsah pórov v rozmedzí 1 až 15 μm, čo spadá do oblasti makropórov. Najväčší objem pórov vykazovala vzorka ošetrovaná 2 dni vo vode a po nej vzorka bez ošetrovania vo vode. Zaujímavé je, že pórovitosť do 2 dní vzrástla a pri ďalšom ošetrovaní klesla. V tomto prípade je možné, že vzorka mohla byť poškodená. Viac očakávaný by bol postupný pokles pórovitosti. Ostatné vzorky mali objem pórov veľmi podobný, celkovo však menší ako vzorka bez ošetrovania.

Metóda Impact-echo



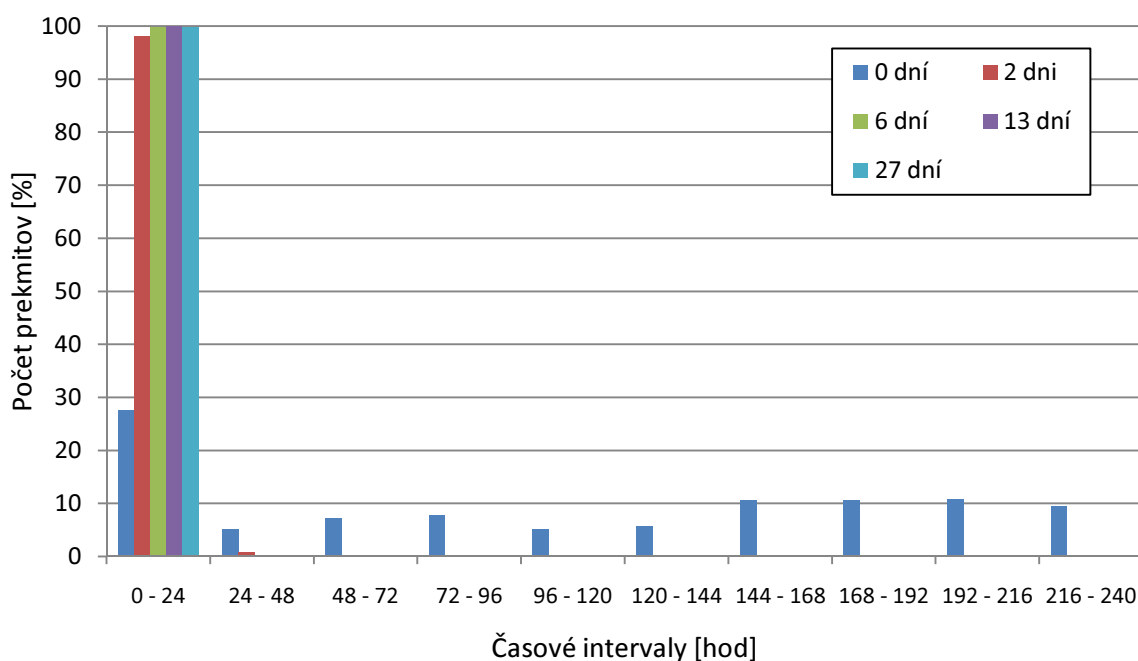
Obrázok 28: Graf zmeny dominantných frekvencií v čase s ohľadom na dobu ošetrovania.

Ultrazvuková priechodová metóda

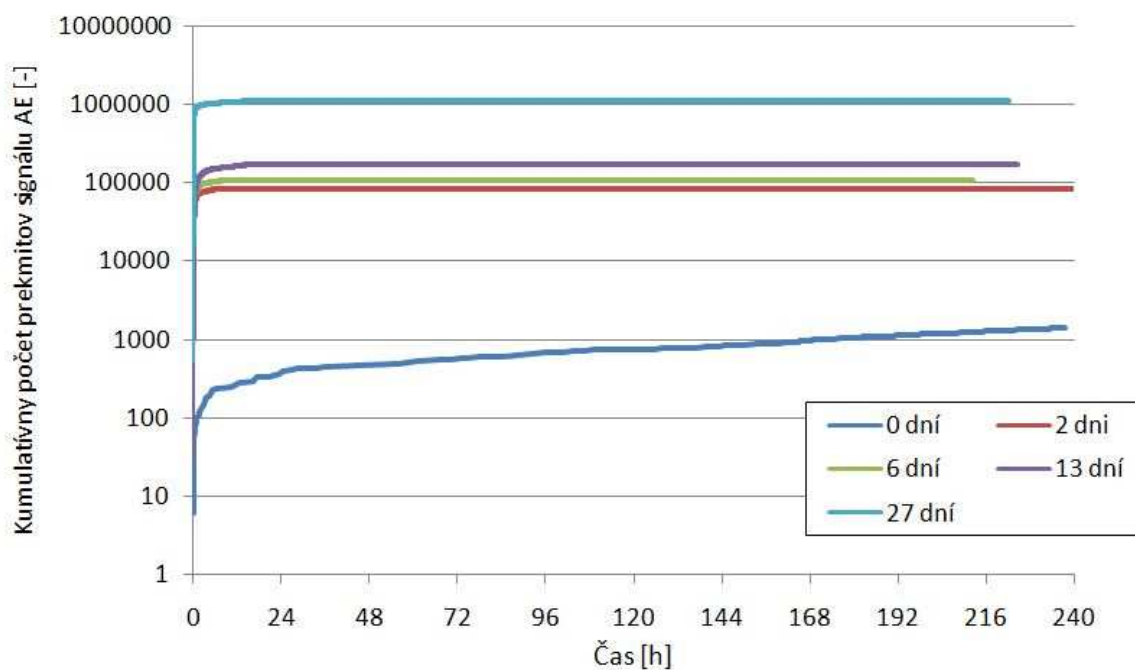


Obrázok 29: Graf závislosti rýchlosti priechodu ultrazvukovej vlny na dobu ošetrovania

Akustická emisia

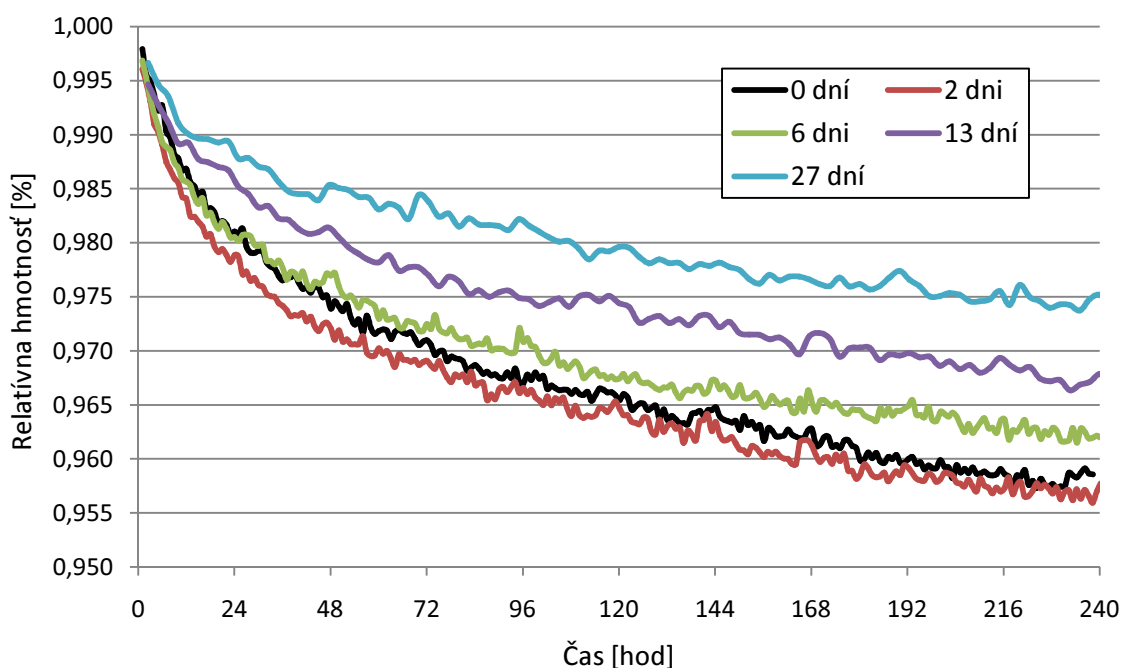


Obrázok 30: Percentuálny počet prekmitov akustického signálu nad stanovenú prahovú úroveň v rôznych časových intervaloch a pri rôznej dobe ošetrovania vo vode.



Obrázok 31: Kumulatívny počet prekmitov signálu AE v čase pri rôznej dobe ošetrovania vo vode.

Meranie úbytku hmotnosti



Obrázok 32: Graf úbytku hmotnosti v čase pri rôznej dobe ošetrovania vo vode.

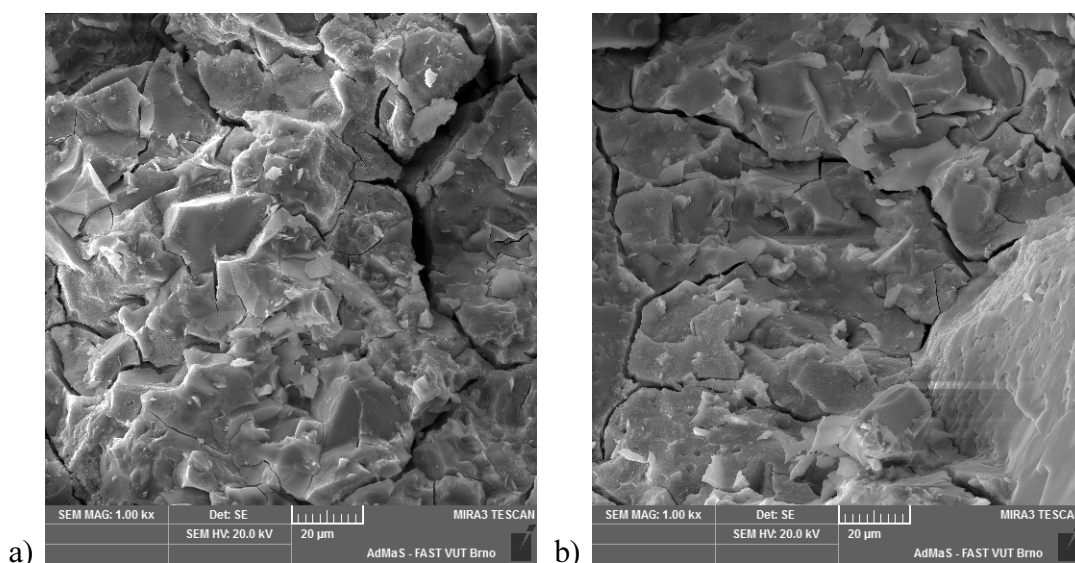
Pri vyšetrovaní homogenity a hustoty materiálu akustickými metódami impact-echo a ultrazvukom môžeme uvažovať, že homogénnejší materiál bez defektov a trhlin bude vykazovať vyššie dominantné frekvencie pri skúške impact-echo a kratšiu dobu priechodu UZ vlny. Z výsledkov je evidentné (Obrázok 28, Obrázok 29), že dlhšie ošetrovanie vo vodnom prostredí napomohlo k vytvoreniu hutnejšej štruktúry bez mikrotrhlin, ktorá nie je toľko náchylná k porušeniu spôsobenému postupnou stratou vlhkosti odparovaním, ako vzorky bez vodného kúpeľa alebo len s krátkou dobou ošetrovania. Práve táto strata vlhkosti sa prejavila v postupnom poklese dominantných frekvencií a náraste času priechodu UZ vlny napríklad pri 27-dennej vzorke z frekvencie 12,12 kHz na 8,60 kHz resp. z 35,98 μs na 52,27 μs po cca 240 hodinách. Vzorke neošetrovaná vo vode vykazovala v mierne zlepšenie dominantnej frekvencie z 5,01 kHz na 5,65 kHz v čase cca 72 hodín ale doba priechodu UZ vlny sa zhoršila zo 61,33 μs na 72,98 μs po cca 240 hodinách. Počiatočný nárast hodnoty dominantnej frekvencie je pravdepodobne spôsobený tvorbou hutnej a pevnej štruktúry. Preto pri vzorkách, ktoré boli ošetrované aspoň 2 dni vo vode, nie je možné tento trend sledovať. V celkovom dôsledku boli však hodnoty vzoriek bez ošetrovania výrazne horšie ako hodnoty vzoriek ošetrovaných vo vode. V prípade 13-denných a 27-denných vzoriek je vidieť podobnosť týchto kriviek, čo znamená, že ďalšie

ošetrovanie vo vode by už pravdepodobne nemalo výrazný vplyv na tieto hodnoty, resp. homogenitu štruktúry.

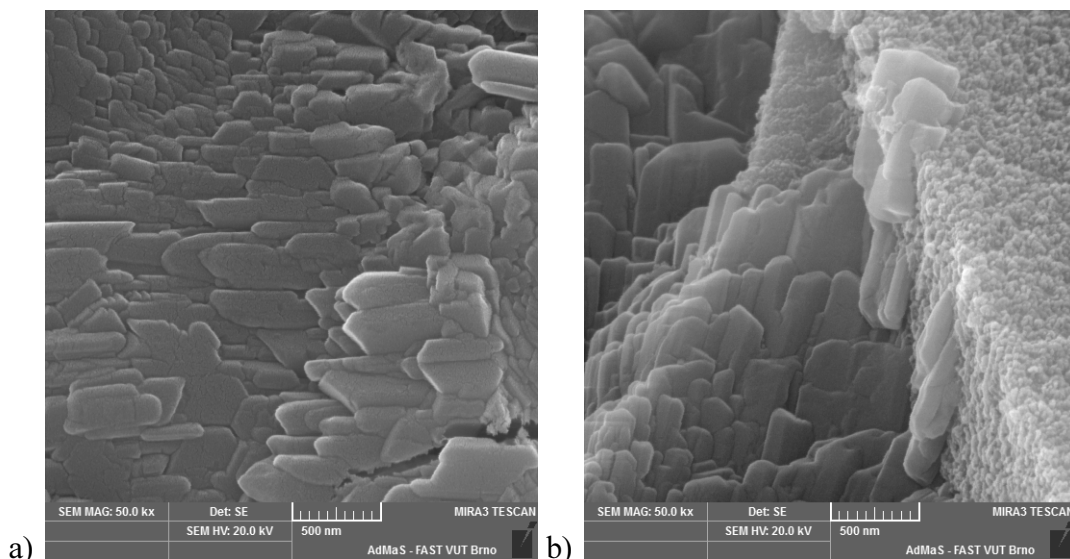
Výsledky akustickej emisie (*Obrázok 30, Obrázok 31*) pomerne jasne ukazujú, že vo fáze merania od počiatku do 24 hodín, bol počet signálov akustickej emisie veľmi výrazný. Tento intenzívny počet signálov na začiatku merania je pravdepodobne spôsobený odparovaním vody zo vzorky, ktoré je tiež zachytávané snímačmi. Čím dlhšie boli vzorky ošetrované v vode, tým väčší celkový počet signálov bol zaznamenaný, pretože obsahovali väčšie množstvo vlhkosti.

Úbytok hmotnosti vzoriek v čase (*Obrázok 32*) taktiež poukazuje na výhodu ošetrovania vo vode. Napríklad 27-denná vzorka stratila po 240 hodinách približne 2,5 % svojej hmotnosti a 0-denná cca 4,2 %. Odlišne od tohto trendu sa správala 2-denná vzorka, ktorá mala stratu po 240 hodinách 4,3 %.

Snímky SEM



Obrázok 33: Snímky zo SEM mikroskopu vzorky alkalicky aktivovanej trosky a) alkalicky neošetrovanej vo vode (0 dní), b) ošetrovanej vo vode 27 dní. Zväčšené 1000×.



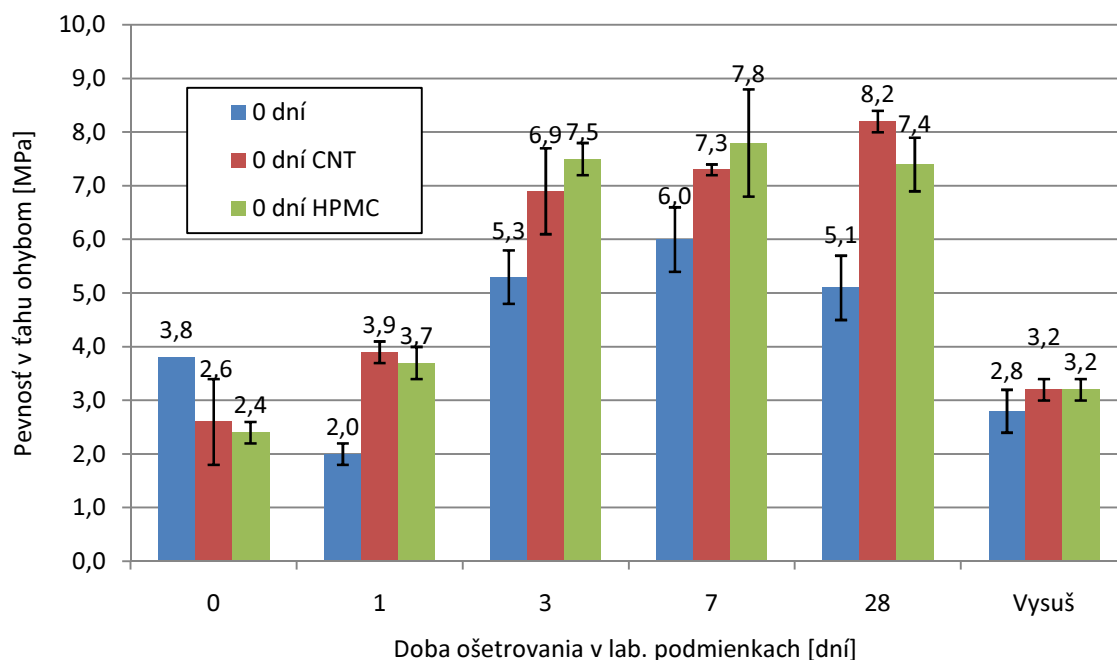
Obrázok 34: Snímky zo SEM mikroskopu vzorky alkalicky aktivovanej trosky a) neošetrovanej vo vode (0 dní), b) ošetrovanej vo vode 27 dní. Zväčšené 50000×.

Zo SEM snímok je vidieť (Obrázok 33, Obrázok 34), že štruktúra oboch vzoriek je veľmi podobná a obe obsahujú mikrotrhliny napriek faktu, že jedna z nich bola ošetrovaná 27 dní vo vode (Obrázok 33 b)). Bez výraznej zmeny je aj štruktúra CSH gélu (Obrázok 34), čo naznačuje, že ošetrovanie vo vodnom prostredí nemá na túto vlastnosť výrazný vplyv. Dôvodom podobnosti štruktúr týchto dvoch vzoriek môže byť aj ich príprava na snímkovanie, ktorá zahŕňa ich vysušenie do ustálenej hmotnosti.

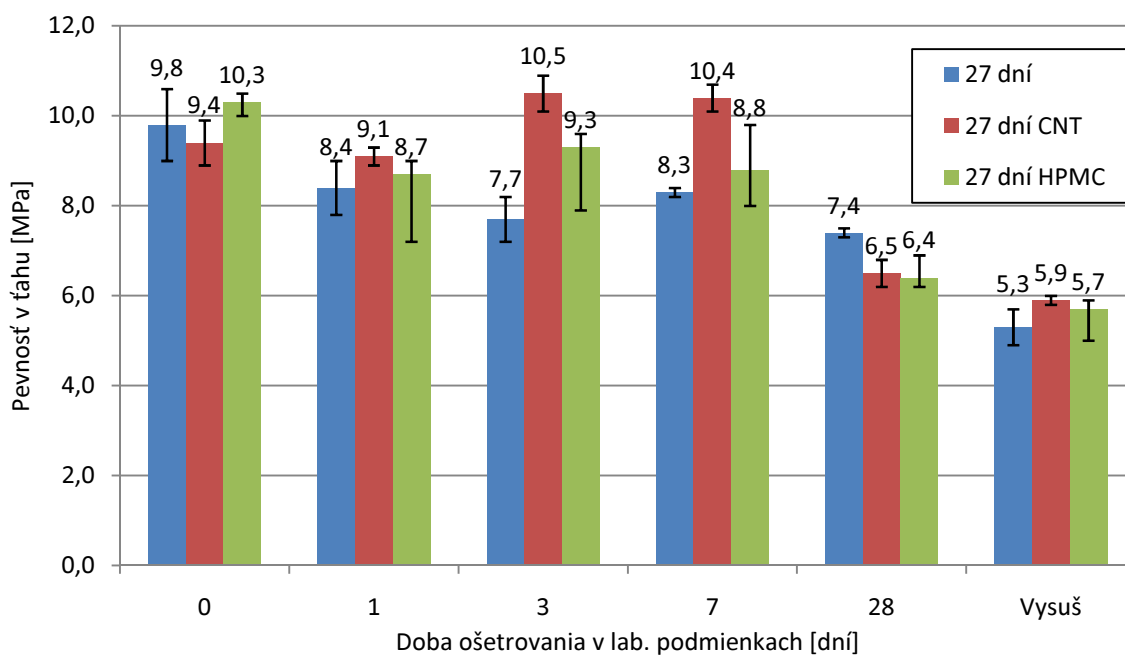
6.5 Výsledky skúšok a diskusia - 2. časť

Ďalšia časť výsledkov sa týka porovnania vlastností alkalicky aktivovanej trosky bez prímеси a s prídavkom uhlíkových nanotrubičiek (CNT) a hydroxypropymethylcelulózy (HPMC). V tomto prípade boli vyrobené vzorky, ktoré boli bez ošetrovania vo vode (0 dní) a vzorky, ktoré boli 27 dní vo vode. Výsledky boli porovnané s hodnotami referenčnej vzorky z predošlej časti experimentu.

Pevnosť v ťahu ohybom

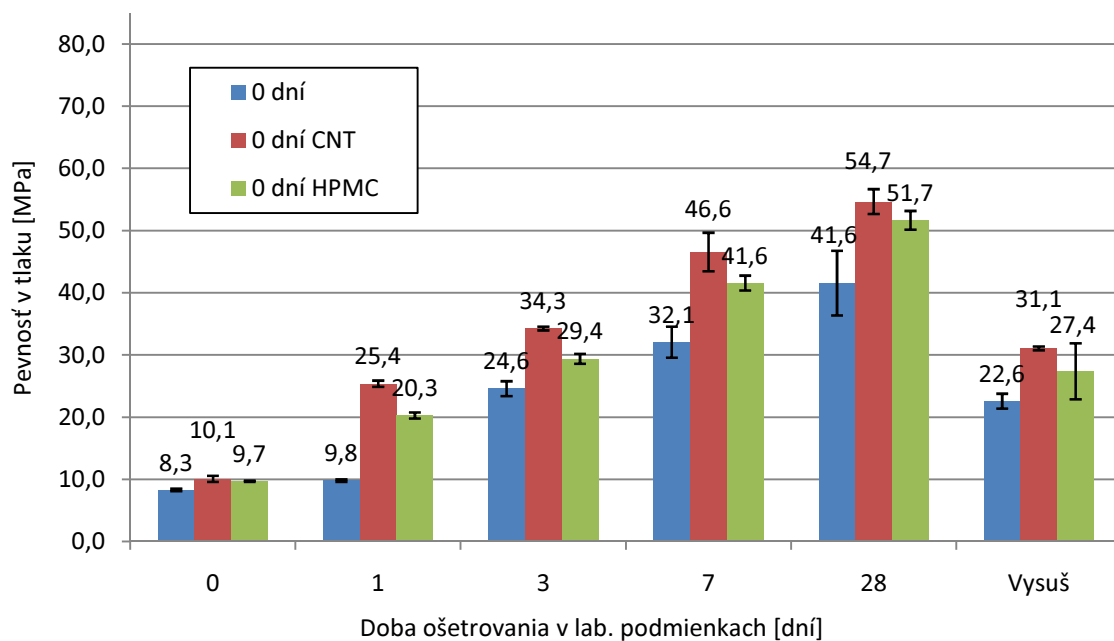


Obrázok 35: Graf pevností v ťahu ohybom vzoriek alkalicky aktivovanej trosky bez prímiesi, s CNT a s HPMC, ktoré neboli ošetrované vo vode.

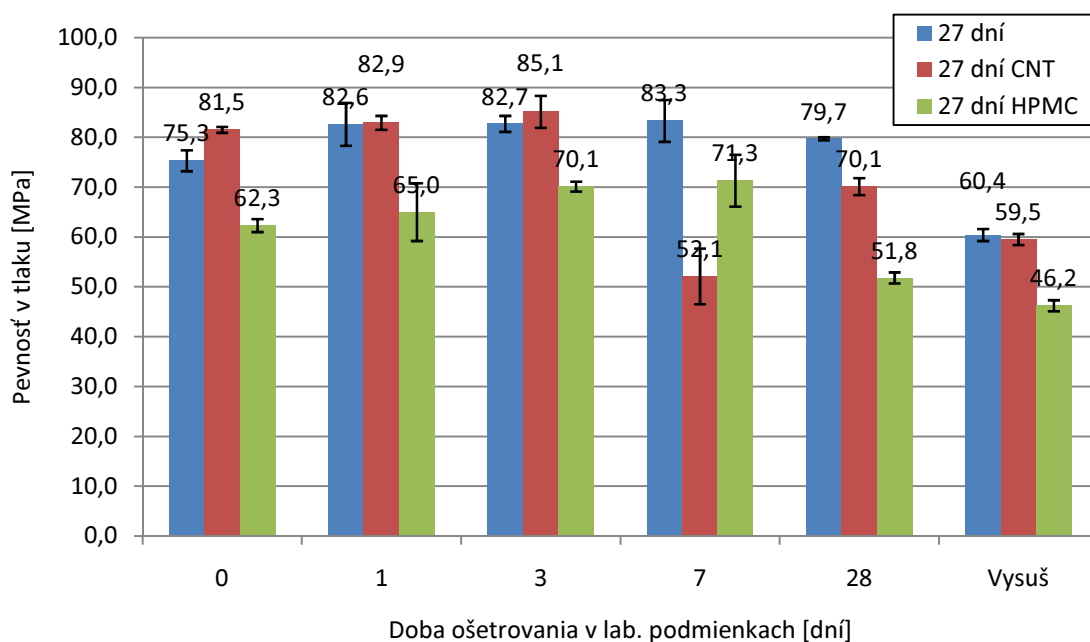


Obrázok 36: Graf pevností v ťahu ohybom vzoriek alkalicky aktivovanej trosky bez prímiesi, s CNT a s HPMC, ktoré boli ošetrované 27 dní vo vode.

Pevnosť v tlaku



Obrázok 37: Graf pevností v tlaku vzoriek alkalicky aktivovanej trosky bez prímiesi, s CNT a s HPMC, ktoré neboli ošetrované vo vode.



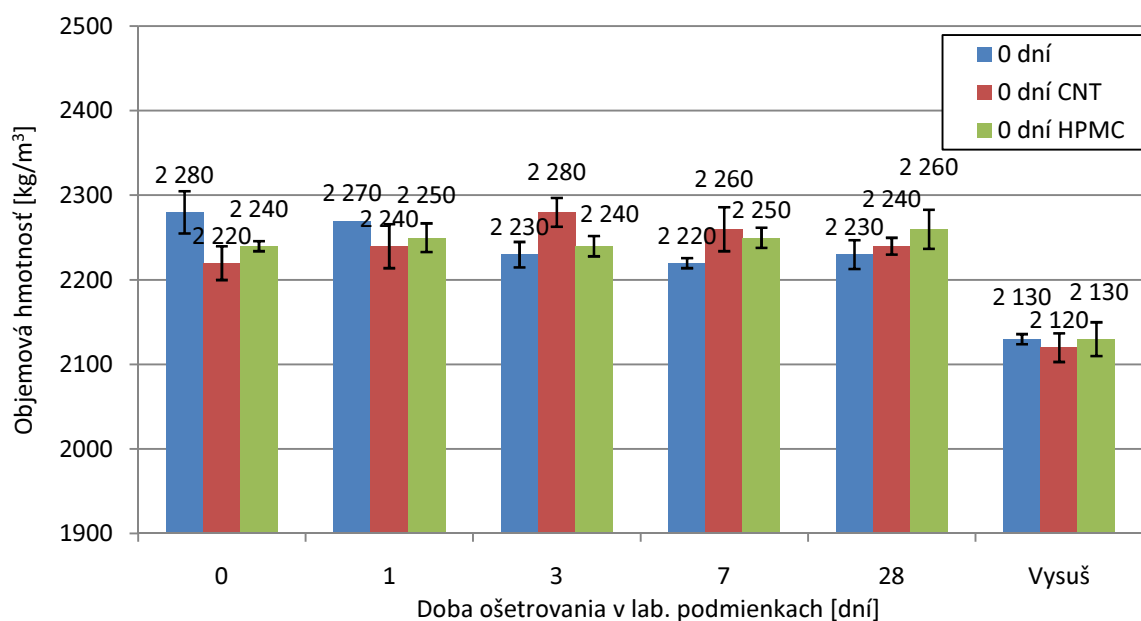
Obrázok 38: Graf pevností v tlaku vzoriek alkalicky aktivovanej trosky bez prímiesi, s CNT a s HPMC, ktoré boli ošetrované 27 dní vo vode.

Prímesi v alkalicky aktivovanej troske mali na mechanické vlastnosti dvojaký vplyv v závislosti od doby ošetrovania vo vode:

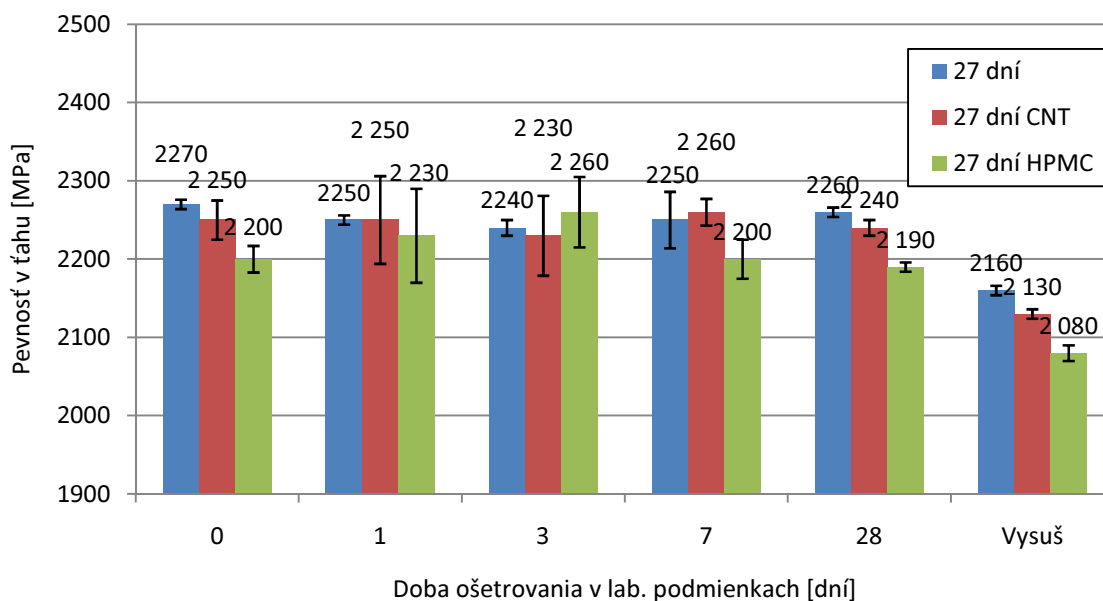
V prípade vzoriek neošetrovaných vo vode (*Obrázok 35, Obrázok 37*), prímes CNT a HPMC mierne zvýšila pevnosť v tlaku a pevnosť v ťahu ohybom, okrem sád, ktoré boli skúšané ihneď po odformovaní. Tie mali pevnosť v ťahu ohybom o cca 1 MPa nižšiu ako referenčná sada bez prímesi, no tlakové pevnosti boli v tomto prípade zrovnateľné (8,3 MPa bez prímesi, 10,1 MPa s CNT a 9,7 MPa s HPMC). Po 28 dňoch uloženia v laboratórnych podmienkach bola pevnosť v tlaku (ťahu ohybom) sady bez prímesi 41,6 MPa (5,1 MPa), s prídavkom CNT 54,7 MPa (8,2 MPa) a s obsahom HPMC 51,7 MPa (7,4 MPa). Vzorky, ktoré boli vysušené pri 105 °C dosiahli takmer o 50 % nižšie pevnosti ako tie, ktoré boli 28 dní v laboratórnych podmienkach. Celkovo mali vzorky s prímiesami lepšie mechanické vlastnosti, a to v poradí Ref<HPMC<CNT.

Výsledky pevností vzoriek po 27-dennom ošetrovaní vo vode (*Obrázok 36, Obrázok 38*) neposkytli jednoznačný záver ohľadom vplyvu prímesi. Napríklad pevnosť v ťahu ohybom referenčnej vzorky je v prípade 28-denného ošetrovania v lab. podmienkach mierne vyššia ako vzoriek s prímiesami (7,4 MPa oproti 6,5 a 6,4 MPa). V ostatných prípadoch sú pevnosti v ťahu ohybom vzoriek s prímiesami len mierne vyššie alebo zrovnateľné ako bez prímesi. Výnimku tvorí sada s CNT vystavená 3 a 7 dní lab. podmienkam, kedy bola pevnosť v ťahu ohybom vyššia (10,5 MPa a 10,4 MPa) ako pevnosť vzorky bez prímesi (7,7 a 8,3 MPa) alebo s HPMC (9,9 a 8,8 MPa). Tlakové pevnosti taktiež nemali jednotný trend. V tomto prípade však vzorky s prídavkom HPMC mali pevnosti v tlaku o cca 15–20 MPa nižšie oproti ostatným receptúram. Vzorka s prídavkom CNT, vystavená 7 dní lab. podmienkam mala nezvyčajne nízku hodnotu pevnosti v tlaku (52,1 MPa) oproti ostatným vzorkám s CNT (81,5; 82,9; 85,1 MPa atď.), čo mohlo byť spôsobené chybou merania, alebo poškodením vzorky. Okrem tejto výnimky mali vzorky s CNT podobné hodnoty pevnosti v tlaku v porovnaní so vzorkami bez prímesi. Môžeme teda uvažovať, že po 28-dennom ošetrovaní vo vode nemá prímes CNT výrazný efekt na pevnosti a prídavok HPMC môže znížiť pevnosti v tlaku.

Objemová hmotnosť



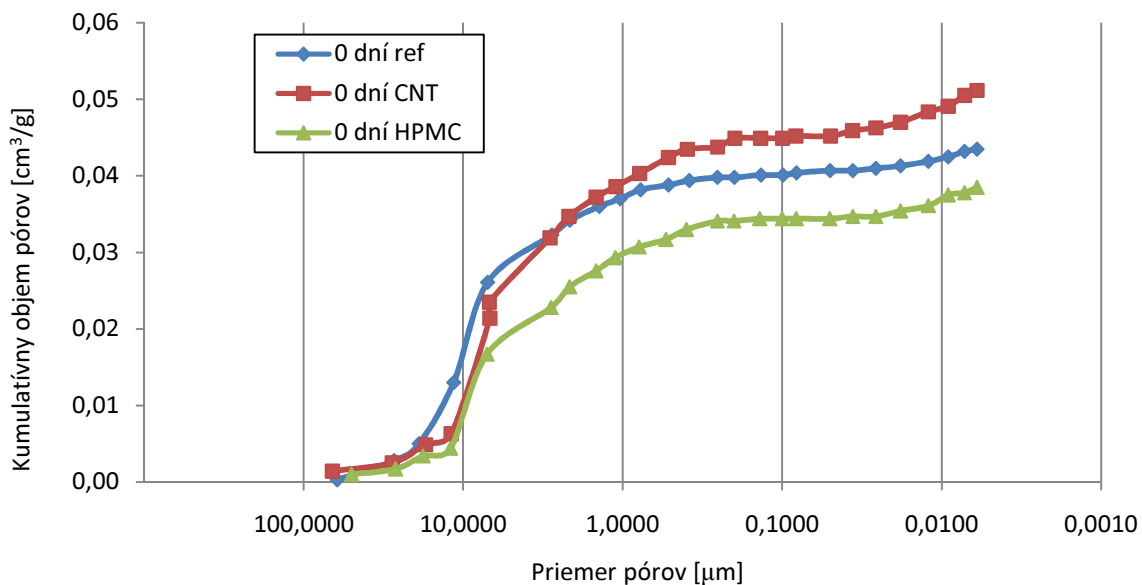
Obrázok 39: Graf objemovej hmotnosti vzoriek AAS bez prímеси, s CNT a s HPMC, ktoré neboli ošetrované vo vode.



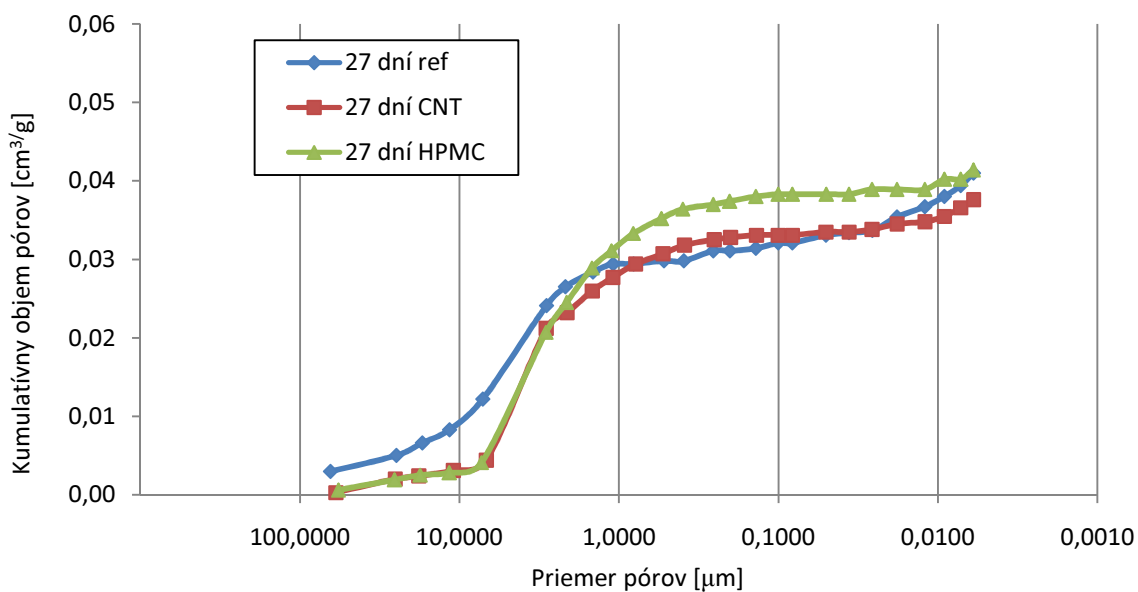
Obrázok 40: Graf zmeny objemovej hmotnosti vzoriek AAS bez prímеси, s CNT a s HPMC, ktoré boli ošetrované 27 dní vo vode.

Objemová hmotnosť sa, podobne ako v prvej časti experimentu, pohybovala v rozmedzí 2200–2300 kg/m³, bez náznaku akéhokoľvek trendu. V prípade vzoriek vysušených pri 105 °C sa objemová hmotnosť pohybovala okolo 2100 kg/m³.

Ortuťová porozimetria



Obrázok 41: Kumulatívna krivka objemu pórov AAS bez prímiesi, s CNT a HPMC. Vzorky neboli ošetrované vo vode.

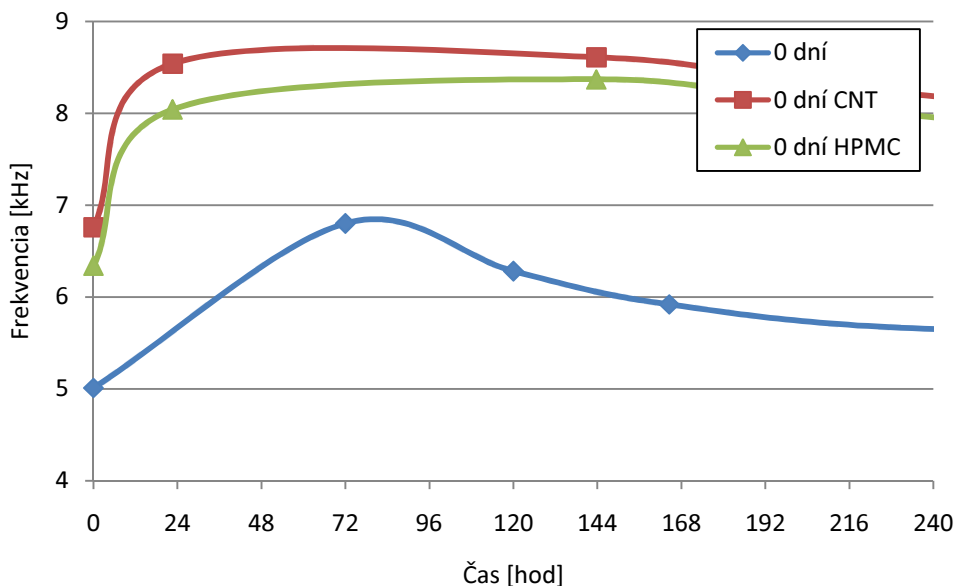


Obrázok 42: Kumulatívna krivka objemu pórov AAS bez prímiesi, s CNT a s HPMC. Vzorky boli ošetrované 27 dní vo vode.

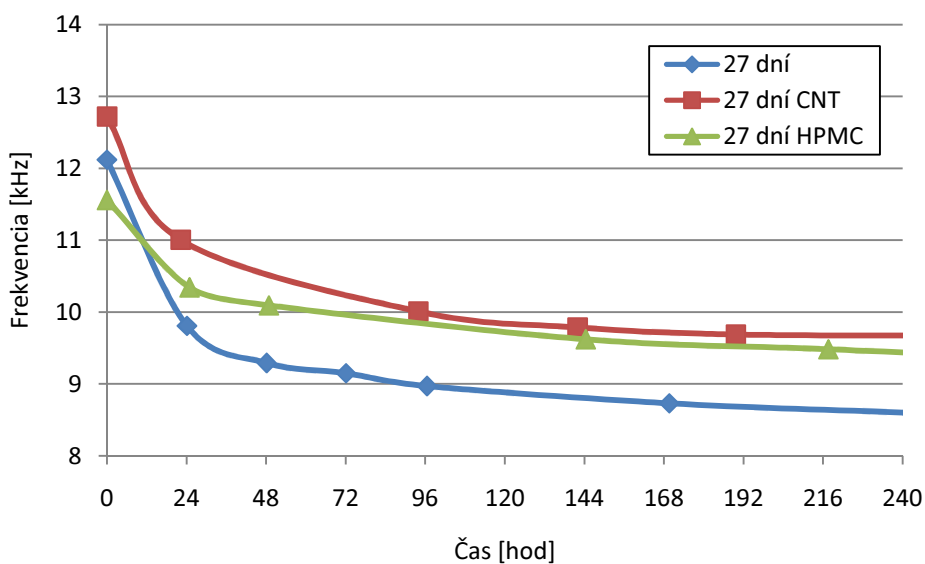
Výstupy z ortuťovej porozimetrie (Obrázok 41, Obrázok 42) dokazujú, že prímies CNT alebo HPMC nemala zásadný vplyv na objem pórov v AAS hlavne vzoriek ošetrovaných 27 dní vo vode. Pri vzorkách bez ošetrovania je možné vidieť mierny rozdiel

v objeme pórov v intervale 2–12 μm , kde vzorka s HPMC mala najmenší objem pórov a vzorka s CNT najväčší.

Impact-echo

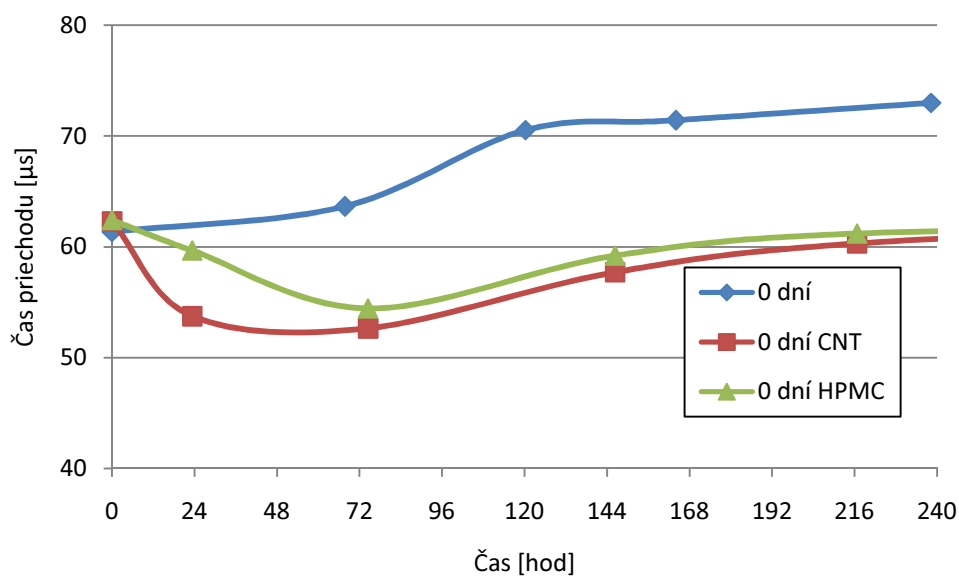


Obrázok 43: Graf zmeny dominantných frekvencií v čase alkalicky aktivovanej trosky bez prímеси a s prímесou (CNT, HPMC). Vzorky neboli ošetrované vo vode.

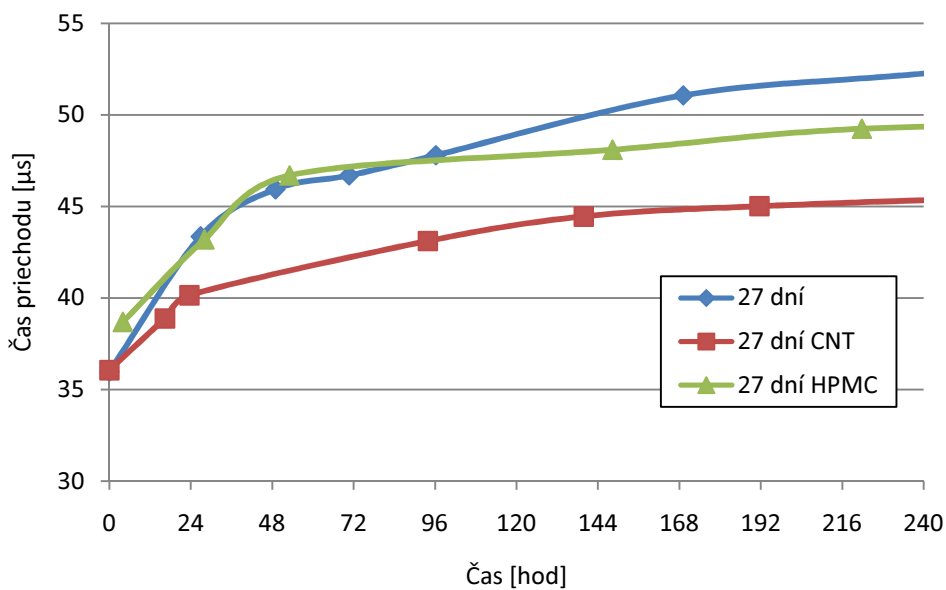


Obrázok 44: Graf zmeny dominantných frekvencií v čase alkalicky aktivovanej trosky bez prímеси a s prímесou (CNT, HPMC). Vzorky boli ošetrované 27 dní vo vode.

Ultrazvuková priechodová metóda

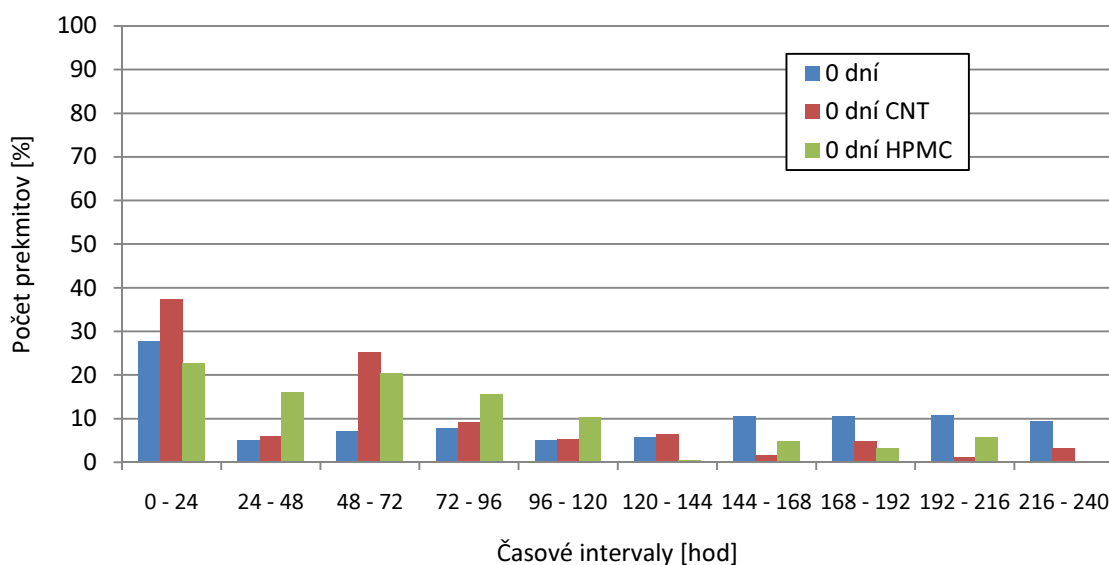


Obrázok 45: Graf zmeny rýchlosti priechodu ultrazvukovej vlny v čase vzorkou alkalicky aktivovanej trosky bez prímеси a s prímесou (CNT, HPMC). Vzory neboli ošetrované vo vode.

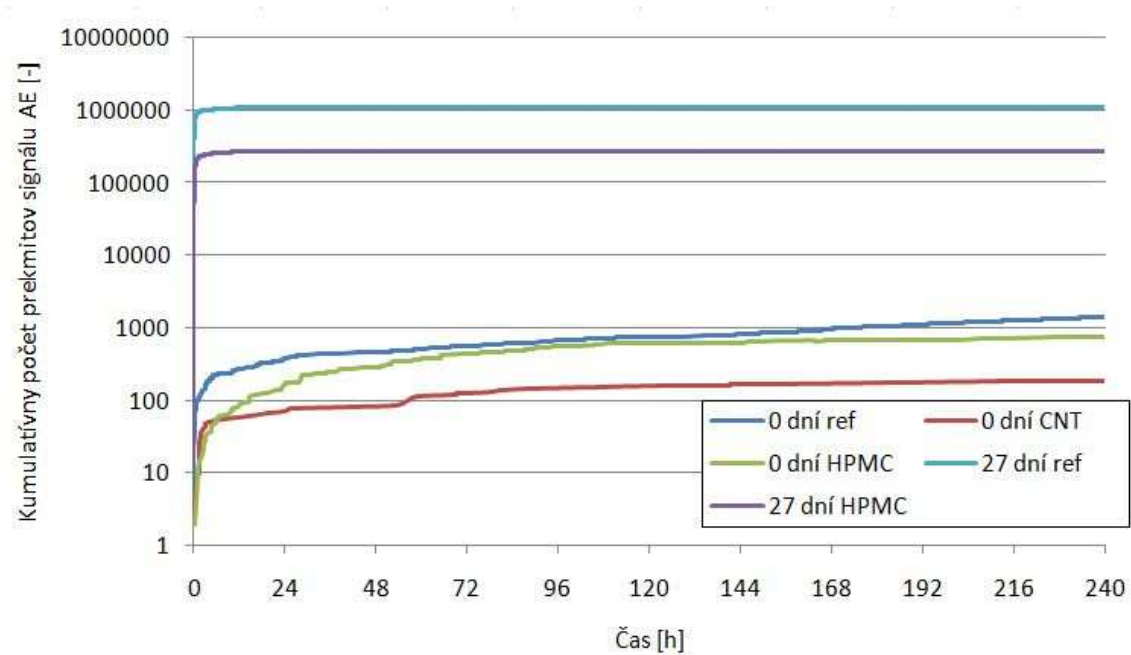


Obrázok 46: Graf zmeny rýchlosti priechodu ultrazvukovej vlny v čase vzorkou alkalicky aktivovanej trosky bez prímеси a s prímесou (CNT, HPMC). Vzorky boli ošetrované 27 dní vo vode.

Akustická emisia



Obrázok 47: Percentuálny počet prekmitov akustického signálu nad stanovenú prahovú úroveň v rôznych časových intervaloch. Vzorky neboli ošetrované vo vode.



Obrázok 48: Kumulatívny počet prekmitov signálu AE v čase u vzoriek AAS bez prímеси, s CNT a s HPMC.

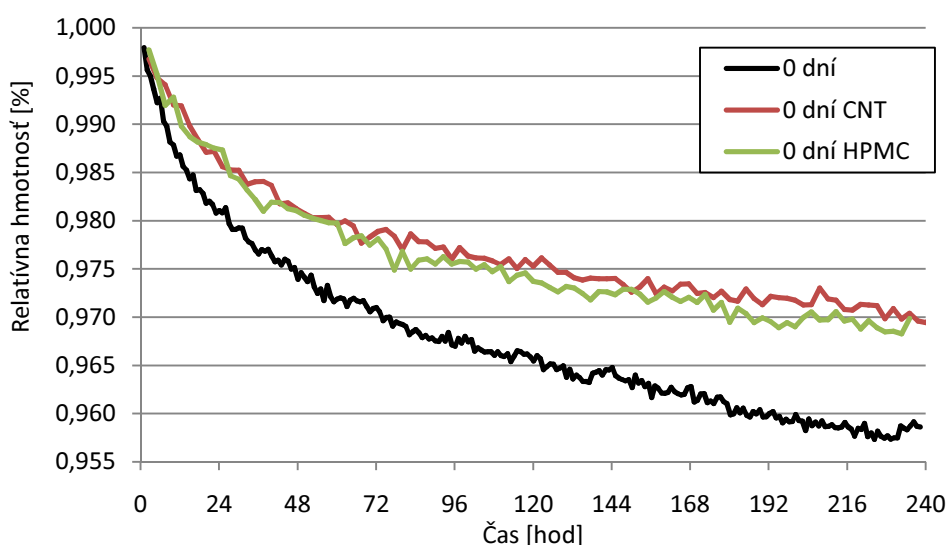
Výsledky nedeštruktívnych akustických metód ukazujú, že prídavok CNT a HPMC dokáže napomôcť proti tvorbe defektov v štruktúre alkalicky aktivovanej trosky. Obe vzorky s prímiesami mali vyššie položenú krivku dominantných frekvencií (*Obrázok 43*, *Obrázok 44*) a zároveň aj menšiu dobu priechodu ultrazvukovej vlny (*Obrázok 45*, *Obrázok 46*), a to bez ohľadu na dobu ošetrovania vo vode. Referenčná vzorka bez ošetrovania vo vode spočiatku vykazovala nárast dominantnej frekvencie, do doby 72 hodín po odformovaní z 5,01 kHz na 6,80 kHz a neskôr klesala do ustálenej hodnoty približne 5,63 kHz. Pri vzorkách s prímiesami CNT (HPMC) tieto frekvencie výrazne stúpili v prvých 24 hodinách z 6,76 kHz (6,34 kHz) na 8,54 kHz (8,04 kHz) a postupne klesli na ustálenú hodnotu cca 8,10 kHz (8,00 kHz). Počiatočný nárast dominantných frekvencií je pravdepodobne spôsobený tuhnutím a tvorbou pevnej a hutnej štruktúry. Neskorší pokles týchto frekvencií je pravdepodobne spojený s vysúšaním, ktoré je ďalej zodpovedné za zmraštenie alkalicky aktivovanej trosky a s tým súvisiacu tvorbu mikrotrhlín.

V prípade vzoriek, ktoré boli ošetrované 27 dní vo vode, (*Obrázok 44*) je z výsledkov impact-echo vidieť v prvých 24 hodinách intenzívny pokles dominantných frekvencií u všetkých vzoriek o cca 2 kHz a nasledovný postupný pokles do ustálených hodnôt (8,70 kHz pre ref., 9,40 kHz pre HPMC a 9,80 kHz pre CNT). Výsledky ultrazvuku boli v súlade s hodnotami impact-echo a v čase sa doba priechodu UZ vlny postupne zvyšovala pri všetkých vzorkách z cca 36,1 μ s na 45 μ s pri referenčnej vzorke, 49 μ s pri vzorke s HPMC a 52 μ s pri vzorke s CNT. Príčinou tohto zhoršenia je taktiež strata vlhkosti ako v prípade vzoriek bez ošetrovania vo vode, no v tomto prípade chýba začiatkové zlepšenie, pretože v týchto vzorkách už bola väčšia časť hydratácie dokončená ešte pred začiatkom merania. Pri porovnaní oboch prímies mal mierne lepší účinok prídavok CNT.

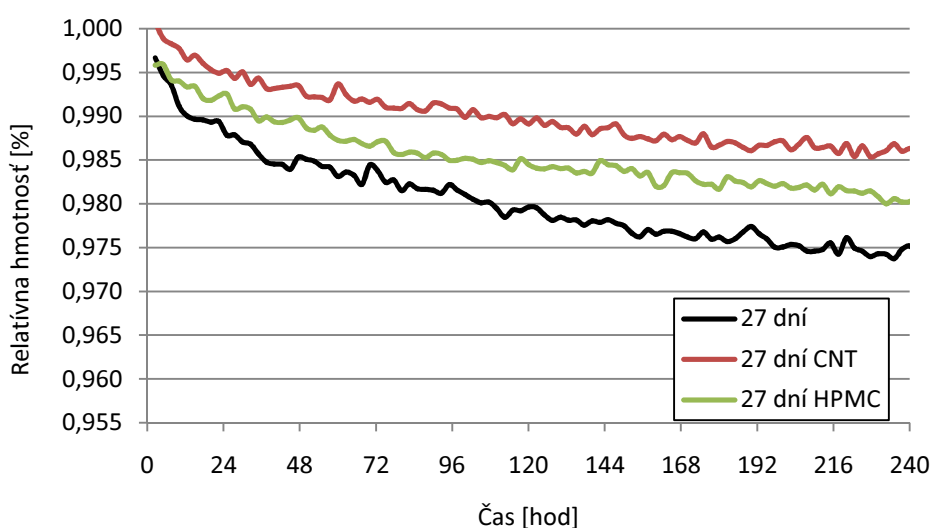
Výsledky akustickej emisie (*Obrázok 47*, *Obrázok 48*) ukazujú, že prídavok CNT alebo HPMC výrazne nezmenil počet signálov, ktoré sú pravdepodobne spočiatku spôsobené stratou vlhkosti a neskôr vznikom mikrotrhlín. Najväčší počet signálov bol dosiahnutý v dobe do 72 hodín od počiatku merania. Pri porovnaní kriviek 0-denných a 27-denných vzoriek na obrázku 48 je vidieť, že omnoho výraznejší vplyv malo samotné ošetrovanie vo vodnom prostredí. Vo vzorkách bez ošetrovania bolo značné množstvo signálov zachytené aj v neskoršej dobe, čo môžeme priradiť k spomínanej tvorbe mikrotrhlín. Pri vzorke, ktorá bola 27 dní vo vode, bola väčšina signálov (99,9 %) zachytená do 24 hodín, čo by vyhovovalo teórii, že sa jedná o stratu vlhkosti, pretože táto vzorka jej obsahovala podstatne viac ako tá bez ošetrovania vo vode. Z tohto dôvodu nie je

uvedený graf percentuálneho počtu prekmitov signálu AE. Neskorší, takmer konštantný priebeh krivky, by vysvetľoval lepšiu odolnosť ošetrovanej vzorky proti tvorbe mikrotrhlín. Vplyv prídavku CNT alebo HPMC môžeme vidieť len v prípade vzoriek bez vodného ošetrovania, kedy vzorka s CNT mala najmenší počet signálov akustickej emisie v čase. O niečo horšie na tom bola vzorka s HPMC. V obrázku 45 chýbajú údaje merania vzorky s CNT z dôvodu vyradenia týchto údajov kvôli chybe vzniknutej pri meraní.

Meranie úbytku hmotnosti



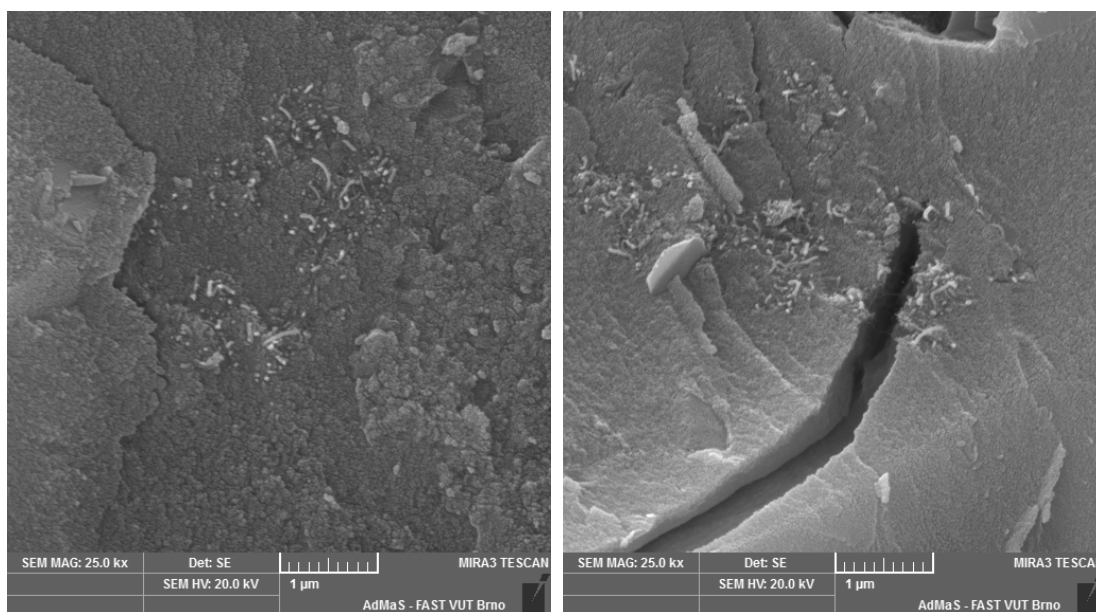
Obrázok 49: Graf úbytku hmotnosti v čase alkalicky aktivovanej trosky bez prímеси a s prímесou (CNT, HPMC). Vzorky neboli ošetrované vo vode.



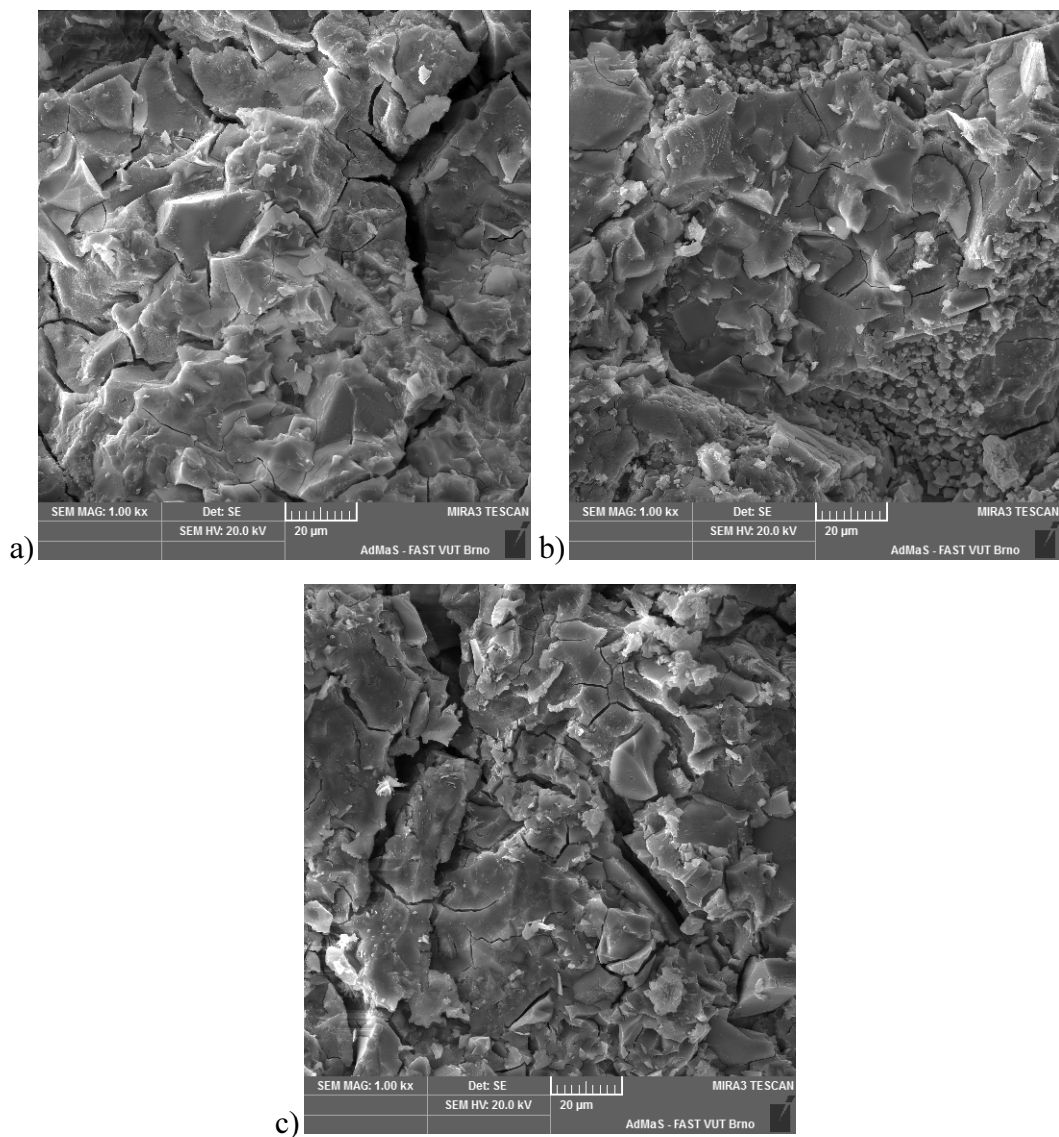
Obrázok 50: Graf úbytku hmotnosti v čase alkalicky aktivovanej trosky bez prímеси a s prímесou (CNT, HPMC). Vzorky boli ošetrované 27 dní vo vode.

Prídavok CNT a HPMC do alkalicky aktivovanej trosky taktiež čiastočne zabránil úbytku hmotnosti zapríčineným stratou vlhkosti (*Obrázok 49, Obrázok 50*). Podobne ako pri akustických metódach, aj pri porovnaní kriviek úbytku hmotnosti je vidieť, že prímеси mali väčší vplyv v prípade vzoriek neošetrovaných vo vode. Strata hmotnosti týchto vzoriek sa s prídavkom CNT alebo HPMC znížila zo 4,1 % na 3,0 % po 240 hodinách. 27-denné vzorky tiež zaznamenali pozitívny vplyv prímеси. Oproti referenčnej vzorke, ktorá stratila po 240 hodinách 2,6 % svojej hmotnosti, s HPMC bola strata približne 2,0 % a s CNT len 1,4 %. Takáto zmena by sa dala vysvetliť tým, že vo vzorkách s prímесami sa nachádzajú deriváty celulózy, či už samotné (HPMC) alebo ako súčasť vodnej disperzie CNT. Tieto deriváty majú schopnosť zadržovať vodu, čo by dokazovalo menšie straty vlhkosti v prípade vzoriek s prímесami.

Snímky SEM



Obrázok 51: SEM snímky vzorky AAS s CNT ošetrované 27 dní vo vode.



Obrázok 52: SEM snímky vzoriek AAS a) bez prímiesi, b) s HPMC, c) s CNT, ktoré neboli ošetrované vo vode.

SEM snímky vzoriek s prímiesami nevykazovali zásadnú zmenu v štruktúre AAS v prípade vzorky s HPMC ani s CNT, čo je možné vidieť na obrázku 53. Na snímkoch vzorky s HPMC nebolo možné vidieť častice prímiesi, pretože veľkosť vlákien sa pohybuje v zlomkoch nm. Na obrázku 52 sú vidieť nedokonale rozptýlené malé zhluky CNT.

7. Záver

Cieľom teoretickej časti tejto práce bolo okrem priblíženia základných poznatkov o troske, ako latentne hydraulickom materiáli (vlastnosti, výroba, princíp alkalickej aktivácie), predovšetkým objasniť problematiku zmrašťovania alkalicky aktivovanej trosky, ako jednu z jej hlavných nevýhod, spolu s možnosťami, ako toto zmraštenie minimalizovať. Ako hlavné spôsoby redukcie zmraštenia boli uvedené:

- Prídavok vlákien - táto oblasť nie je veľmi preskúmaná a podľa uvedených prác sa ich vplyv na zmraštenie líši od materiálu vlákien, ich dĺžky, spôsobu ošetrovania vzoriek, množstva aktivátoru v receptúre a podobne. V určitých prípadoch bolo dosiahnuté čiastočné zníženie zmraštenia, v iných zase zvýšenie. Treba však brať do úvahy, že tak, ako v betóne, aj v alkalicky aktivovanej troske dokáže obsah vlákien zhoršiť spracovateľnosť čerstvej zmesi, pričom práve táto vlastnosť je jednou z hlavných nevýhod tohto materiálu.
- Charakter alkalického aktivátoru - prevažne obsah alkálií, silikátový modul a typ aktivátoru dokážu ovplyvniť zmraštenie trosky. Znižovanie zmraštenia týmto spôsobom má svoje výhody aj nevýhody. S nižším silikátovým modulom a obsahom alkálií je síce možné dosiahnuť nižšie zmraštenie, avšak je to na úkor pevností, ktoré potom klesajú. S pomedzi aktivátorov vykazoval najmenšie zmraštenie NaOH, ale tiež dosiahol najnižšie pevnosti v tlaku oproti ostatným aktivátorom.
- Prídavok protizmrašťujúcich prísad - podľa výskumov majú tieto prísady pozitívny vplyv na zmraštenie alkalicky aktivovanej trosky, avšak veľmi podobné výsledky boli získané použitím prevzdušňujúcej prísady, ktorá tiež zlepšila spracovateľnosť čerstvej zmesi. Tak isto pozitívne pôsobil prídavok modifikovaného sadrovca alebo expanzná prísada.
- Spôsob ošetrovania - je osvedčený spôsob, ako výrazne znížiť zmraštenie alkalicky aktivovanej trosky a tiež zlepšiť jej mechanické vlastnosti. Ako najvhodnejší spôsob je ošetrovanie s vysokou relatívnou vlhkosťou vzduchu (> 80 %) v kombinácii so zvýšenou teplotou (cca 60 °C). Veľmi dobré výsledky boli tiež získané pri ošetrovaní vo vodnom kúpeli.

Prvá polovica praktickej časti bola zameraná na zisťovanie vplyvu doby ošetrovania vo vodnom prostredí a v laboratórnych podmienkach na vlastnosti alkalicky

aktivovanej trosky a jej mikroštruktúru. Druhá polovica sa zameriavala na sledovanie vplyvu prídavku uhlíkových nanotrubičiek alebo hydroxypropymethylcelulózy (0,1 % z hmotnosti trosky) na vlastnosti alkalicky aktivovanej trosky a jej mikroštruktúru. Výsledky experimentu sa dajú zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- Ošetrovanie vzoriek vo vodnom prostredí dokáže veľmi pozitívne ovplyvniť úroveň zmraštenia, mechanické pevnosti aj homogenitu štruktúry, čo je v súlade so zisteniami uvedenými v teoretickej časti. Čím dlhšie boli takto vzorky ošetrované, tým lepšie vlastnosti vykazovali. Maximálne boli vzorky ošetrované vo vode 28 dní. Dlhšie ošetrovanie by už však pravdepodobne strácalo na efektívite.
- Uloženie vzoriek v laboratórnych podmienkach malo skôr negatívny efekt na alkalicky aktivovanú trosku. V prípade, kedy boli vzorky po odformovaní ponechané v takýchto podmienkach, mechanické vlastnosti postupne narastali. Bolo to však spôsobené tým, že troska nebola úplne zhydratovaná a dlhšia doba na vzduchu poskytla príležitosť vytvárať ďalšie hydratačné produkty, ktoré sú zodpovedné za mechanické vlastnosti. Ak však boli vzorky ošetrované najprv vo vodnom prostredí, ukázal sa negatívny účinok uloženia v laboratórnych podmienkach, ktorý bol pravdepodobne spôsobený stratou vlhkosti a následným zmraštením. S dlhšou dobou ošetrovania vzoriek vo vode malo ich následné uloženie "na vzduch" menší efekt.
- Pri sušení vzoriek pri 105 °C do ustálenej hmotnosti bol zaznamenaný pokles ich pevností bez ohľadu na dobu predošlého ošetrovania.
- Prídavok uhlíkových nanotrubičiek dokázal zlepšiť mechanické vlastnosti a homogenitu štruktúry hlavne v prípade, kedy vzorky neboli ošetrované vo vode. Vplyv na vzorky, ktoré boli 28 dní vo vodnom kúpeli, už nebol taký výrazný. Pevnosti v ťahu ohybom boli mierne vyššie, tlakové pevnosti však boli zrovnateľné so vzorkami bez prímiesi. Pri sledovaní mikroštruktúry však bol vidieť pozitívny vplyv uhlíkových nanotrubičiek.
- Prídavok hydroxypropymethylcelulózy spôsobil podobné zmeny ako uhlíkové nanotrubičky, avšak s menšou mierou. Jediným rozdielom boli tlakové pevnosti vzoriek ošetrovaných 28 dní vo vode, ktoré boli nižšie ako u referenčných vzoriek bez prímiesi.
- Pozitívny vplyv prímiesi je možné priradiť derivátom celulózy. či už vo forme HPMC alebo ako súčasť vodnej disperzie CNT, ktoré sú schopné zadržovať vodu a

tým brániť k rýchlemu vysúšaniu a následnej tvorbe mikrotrhlín spôsobenej zmražením vysúšaním.

- Vzhľadom k pomeru množstva použitých prímiesí a ich vplyvu na vlastnosti a mikroštruktúru by bolo vhodné vyšetriť ich vplyv pri väčšom množstve.

8. Zoznam použitej literatúry

1. QURESHI, M. N., GHOSH, S. Effect of curing conditions on the compressive strength and microstructure of alkali-activated GGBS paste. *International Journal of Engineering Science Invention*. 2013, vol. 2, s. 23–31.
2. ROY, D.M. Alkali-activated cements: opportunities and challenges. *Cement Concrete Research*. 1999, vol. 2, s. 249–254.
3. HENDRIKS, CA., WORRELL, E., JAGER, Dd., BLOK, K., RIEMER, P. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. Vancouver, Canada, 2004.
4. DAVIDOVITS, J. Global warming impact on cement and aggregates industries. *World Resource Review*. 1994, vol. 2, s. 263–268.
5. MELO NETO, A.A., CINCOTTO, M. A., WELLINGTON, R. Drying and autogenous pastes and mortars with activated slag cement. *Cement and Concrete Research*. 2008, vol. 38, s. 565–574.
6. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PUERTAS, F., PALOMO, J.G. Alkali-activated slag mortars: mechanical strength behaviour. *Cement Concrete Research*. 1999, vol. 29, s. 593–604.
7. PUERTAS, F., DE GUTIERREZ, R., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., DELVASTO, S., MALDONADO, J. Alkaline cement mortars. Chemical resistance to sulfate and seawater attack. *Materiales de Construcción*. 2002, vol. 52, s. 55–71.
8. BAKHAREV, T., SANJAYAN, J.G., CHENG, Y.-B. Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cement Concrete Research*, vol. 33, 2003, s. 1607–1611.
9. ROVNANÍK, P., BAYER, P., ROVNANÍKOVÁ, P. Characterization of alkali activated slag paste after exposure to high temperatures. *Construction and Building materials*. 2013, vol. 47, s. 479-1487.
10. PALACIOS, M., PUERTAS, F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cement Concrete Research*. 2007, vol. 37, s. 691–702.

11. VIRGALITTE, S.J., LUTHER, M.D., ROSE, J.H., MATHER, B. Ground granulated blast furnace slag as a cementitious constituent in concrete. ACI report 233R-95, *American Concrete Institute*, USA, 1995.
12. THOMAS, W. , ANWAR, M. Metallurgical and Slag Cements, the Indispensable energy savers. General Practices, *IEEE Cement industry 21 Technical Conference*, 1979, s. 108.
13. PURDON, A.O. The action of alkalis on blast furnace slag. *Journal of the Chemical Society*. vol. 59, 1940, s. 191–202.
14. GLUCHOVSKY, V.D., PACHOMOV, V.A. *Šlakočoločnyje cementy i betony*, Budivel'nik, Kijev, 1978.
15. GLUCHOVSKY, V.D. *Gruntosilikaty*. ISBN-10: 5517608582, Kiev, Strojizadt, 1959.
16. DAVIDOVITS, J. *Geopolymer chemistry & applications 2nd edition*. ISBN: 9782951482050, Institut Géopolmére, Saint-Quentin, France, 2008.
17. DAVIDOVITS, J. Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites. *SPE PATEC 79 Society of Plastic Engineers*, Brookfield Center, 1979, s. p. 151–154.
18. KRIVENKO, P.V. Alkaline cements. *1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev, Ukraine, 1994, s. 11–130.
19. SHI, C., KRIVENKO, P.V., ROY, D. *Alkali-activated cements and concretes*. ISBN-10: 0415700043, Taylor & Francis, New York, USA, 2006.
20. PROVIS, J., VAN DEVENTER, J.S. *Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications*. ISBN 978-1-84569-449-4, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, United Kingdom, 2009.
21. MALEK, R.I.A., ROY, M.D. et. al. Slag cement-low level radioactive waste forms at Savannah river plant. *Ceramic Bulletin*. vol. 65, 1986, s. 1578–1583.
22. ROVNANÍK, P. *Vliv působení vysokých teplot na stavební materiály na bázi alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv*. ISBN: 8021445122, Fakulta stavební, VUT v Brně. 2012.

23. HAMMERLING, D.M. *Calcium Sulfide in Blast Furnace Slag Used as Concrete Aggregate*. M.S. Thesis, Michigan Technological University, Houghton, MI, 1999.
24. SMITH, K.D., MORIAN, D.A., VAN DAM, T.J. *Use of Air-Cooled Blast Furnace Slag as Coarse Aggregate in Concrete Pavements— A Guide to Best Practice*. FWA-HIFF-009, Federal Highway Administration, 2012, s. 1–36.
25. KONDO, R., YOUSHIDA, K. Miscibility of special elements in tricalcium silicate and alite and the hydration properties of C3S solid solutions. *5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, 1968.
26. SNELLING, R., MERTENS, G., ELSSEN, J. Supplementary Cementitious Materials. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 74, 2012, s. 11–278.
27. TALLING, B., KRIVENKO, P.V. Blast Furnace Slag – The Ultimate Binder. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1997, s. 235–289.
28. BRANECKÁ, J. *Výroba železa*. Učebnice chemie pro 8. ročník ZŠ [online], dostupné z: <http://www.zschemie.euweb.cz/zelezo/zelezo3.html>
29. LANG, E. Blast furnace cements. *Structure and Performance of Cements*, Oxon, Taylor Francis, 2002, s. 310–325.
30. R.D.MARGESSON, W.G.ENLANG. *Processes for pelletization of metallurgical slag*. US patent no. 3,594,142; 1971.
31. GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A. *Chemie prvků II*. Praha: Informatorium, 1993, s. 1325.
32. ADOLF, Z., BAŽAN, J. Utilization of metallurgical slags as raw material basis for preparation of alkali activated materials. *Proceedings of 2007-Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization, 3rd Conference*, Agentura Action, Praha, 2007, s. 11–19.
33. SHI, C. Steel slag - its production, processing, characteristics and cementitious properties. *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 16, 2004, s. 220–236.

34. GLUCHOVSKY, V.D. *Slag-alkali concretes produced from fine-grained aggregate*. Vischa Shkolay: Kyjev, 1981.
35. REMY, H. *Anorganická chemie I*. SNTL, Praha, 1961.
36. General Chemical Industrial Products. *Soda ash. Technical and handling guide*. [Online] Dostupné z: <http://www.genchem.com/pdf/SodaAshTech.pdf>.
37. ANTOŠ, P., BURIAN, A. *Vodní sklo - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Silchem, Ústí nad Labem, 2002.
38. ANTOŠ, P., KOUTNÍK, P. *Alkalické aktivátory metakaolinu*. Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2008.
39. Glazura s.r.o. *Frity*. [Online], dostupné z: <http://www.glazura.cz/pics/frity/frity-01-small.jpg>.
40. KRIZAN, D., ZIVANOVIC, B. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2002, s. 1181–1188.
41. BRANDŠTETR, J., KRIVENKO, P. Alkalické cementy a betony. *SILIKA 2000*, vol. 10, 2000, s. 26–28.
42. MALOLEPSZY, J. Activation of synthetic melilite slags by alkalis. *Proceedings of 8th International Congress on Chemistry of Cements*, Brazil, 1986, s. p. 104–107.
43. FRÝBORTOVÁ, I. Effect of composition and dosage of potassium activator on the mechanical properties of alkali-activated slag. *JUNIORSTAV 2008, 10. Odborná konference doktorského studia*, Brno, 2008, s. 323.
44. RAJESH, D.V.S.P., NARRENDER REDDY, A., VENKATA TILAK, U., RAGHAVENDRA, M. Performance of alkali activated slag with various alkali activators. *International Journal of Innovative Research in Science*, vol. 2, 2013, s. 378–386.
45. SHI, C, DAY RL. Selectivity of alkaline activators for the activation of slags. *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 18, 1996, s. 8–14.
46. GILIAM T.M., WILES C.C. Stabilisation and solidification of hazardous, radioactive and mixed waste. ASTM, 1996. s. 730.

47. WANG, S.-D., SCRIVENER, K. L. ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*. vol. 33, 2003, s. 769–774.
48. WANG S.- D., SCRIVENER K.- L. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cemen and Concrete Research*. vol. 25, 1995, s. 561–571.
49. JIRÁSEK, M., ZEMAN, J. *Přetváření a porušování materiálů*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2006, s. 177.
50. DOUGLAS, E., BILODEAU, A., MALHOTRA, V.M. Properties and durability of alkali-activated slag concrete. *ACI Materials Journal*, vol. 89. 1992, s. 509–516.
51. SHI, C. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars. *Cement Concrete Research*. vol. 26, 1996, s. 1789–1799.
52. SHI. C., DAY, R. L. Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements. *Cement Concrete Research*, vol. 26, 1996, s. 439–447.
53. ANDERSSON, R., GRAM, H. E. Properties of alkali-activated slag, Alkali Activated Slag (Part I). *Swedish Cement and Concrete Research Institute*. Stockholm, Sweden, 1988, s. 9–63.
54. YONGDE, L., YAO, S. Preliminary study on combined-alkali-slag paste materials. *Cement Concrete Research*, vol. 30, 2000, s. 963–966.
55. COLLINS, F., SANJAYAN, J. Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete. *Cement Concrete Research*, vol. 30, 2000, s. 1401–1406.
56. ŠAHINAGIĆ-ISOVIĆ, M., MARKOVSKI, G., ČEČEZ, M. Shrinkage strain of concrete - causes and types. *Građevinar.*, vol. 64, 2012, s. 727–734.
57. COLLEPARDI, M. *Moderní beton 1. vyd.* Informační centrum ČKAIT, Praha, 2009, ISBN 978-80-87093-75-7, s. 342.
58. YE, H., CARTWRIGHT, C., RAJABIPOUR, F., RADLIŇSKA, A. Effect of Drying Rate on Shrinkage of Alkali-Activated Slag Cements. *4th International Conference on the Durability of Concrete Structures*, West Lafayette, USA, 2014.

59. NETO, A. A. M., CINCOTTO, M. A., REPETTE, W. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cements. *Cement Concrete Research*, vol. 38, 2008, s. 565–574.
60. KUTTI, T., BERNTSSON, L., CHANDRA, S. *Shrinkage of cements with high content of blast-furnace slag*. American Concrete Institute, Proceedings of 4th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, Turkey, 1992, s. 615–625.
61. PALACIOS, M., PUERTAS, F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cement Concrete Research*, vol. 38, 2007, s. 691–702.
62. BAKHAREV, T., SANJAYAN, J. G., CHENG, Y.-B. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement Concrete Research*, vol. 30, 2000, s. 1367–1374.
63. WITTMANN, F.H., BAZANT, Z.P. *Creep and Shrinkage in Concrete Structures*, Wiley Interscience Publication, Chichester, 1982, s. 129–161.
64. YOUNG, J.F., BAZANT, J.F. *Mathematical Modelling of Creep and Shrinkage of Concrete*, Wiley Interscience Publication, Chichester, 1988, s. 63–98.
65. IUPAC. Manual of Symbols and Terminology, appendix 2, part 1, Colloid and Surface Chemistry. *Journal of Pure and Applied Chemistry*, vol. 31m, 1972, s. 578.
66. GJORV, O.E., VENNESLAND, O. Diffusion of chloride ions from seawater into concrete. *Cement Concrete Research*, vol. 9, 1979, s. 229–238.
67. MEHTA, P.K. *Pozzolanic and cementitious by-products as mineral admixtures for concrete – a critical review*. American Concrete Institute, Proceedings of the 1st International Conference on the Use of Fly Ash, Slag and Silica Fume in Concrete, Montebello, Canada, 1983, s. 1–46.
68. GLUKHOVSKY, V., ZAITSEV, Y., PAKHOMOV, V. Slag – alkaline cements and concretes – structure, properties, technological and economical aspects of the use. *Silic Ind.*, vol. 10, 1983, s. 197–200.

69. SHI, C., DAY, R.L., WU, X. TANG., M. Comparison of the microstructure and performance of alkali-slag and Portland cement pastes. *Proc. 9th International Congress on the Chemistry of Cement*. 1992, s. 298–304.
70. HAKKINEN, T. THE influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete: Part 2. Technical properties and theoretical examinations. *Cement Concrete Research*, vol. 23, 1993, s. 518–530.
71. SHIMOMURA, T. Modelling of initial defect of concrete due to drying shrinkage. *Proc. CONSEC '98 Concrete Under Severe Conditions*, vol. 3, 1998, s. 2071–2083.
72. SHIMOMURA, T., MAKEAWA, K. Analysis of the drying shrinkage behaviour of concrete based on the micropore structure of concrete using a micromechanical model. *Mag Concr Res.*, vol. 49, 1997, s. 303–322.
73. AYDIN, S., BARADAN, B. The effect of fiber properties on high performance alkali-activated slag/silica fume mortars. *Composites: Part B*, vol. 45, 2013, s. 63–69.
74. PUERTAS, F., AMAT, T., FERNÁNDEZ-JIMENÉZ, A., VÁZQUEZ, T. Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibers. *Cement Concrete Research*, vol. 33, 2003, s. 2031–2036.
75. PUERTAS, F., GIL-MAROTO, A., PALACIOS, M., AMAT, T. Alkali-activated slag mortars reinforced with ar glassfibre. *Materiales de Construcción*, vol. 56, 2006, s. 79–90.
76. ALCAIDE, J.S., ALCOCEL, E.G., PUERTAS, F., LAPUENTE, R., GARCÉS, P. Carbon fibre-reinforced, alkali-activated slag mortars. *Materiales de Construcción*, vol. 57, 2007, s. 33–48.
77. BILIM, C., KARAHAN, O., DURAN ATIS, C., ILKENTAPAR, S. Influence of admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars subjected to different curing conditions. *Materials and Design*, vol. 44, 2013, s. 540–547.
78. COLLINS, F., SANJAYAN, J.G. Cracking tendency of alkali-activated slag concrete subjected to restrained shrinkage. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, s. 791–798.

79. COLLINS, F., SANJAYAN, J.G. Strength and shrinkage properties of alkali-activated slag concrete containing porous coarse aggregate. *Cement Concrete Research*, vol. 29, 1999, s. 607–610.
80. CHI, M. Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete. *Construction and Building Materials*, vol. 35, 2012, s. 240–245.
81. BAKHAREV, T., SANJAYAN, J.G., CHENG, Y.-B. Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, s. 1619–1625.
82. RASHAD, A.M. A comprehensive overview about the influence of different additives on the properties of alkali-activated slag – A guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials*, vol. 47, 2013, s. 29–55.
83. YUAN, X.-H., CHEN, W., LU, Z.-A., CHEN, H. Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis. *Construction and Building Materials*, vol. 66, 2014, s. 422–428.
84. AYDIN, S., BARADAN, B. Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. *Composites: Part B*, vol. 57, 2014, s. 166–172.
85. ATIS, C.-D., BILIM, C., CELIK, O., KARAHAN, O. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Construction and Building materials*, vol. 23, 2009, s. 548–555.
86. SANSALONE, M.-J., STREETT, W. B. The impact-echo method. *Journal of non-destructive testing and ultrasonics*, vol. 3, 1998.
87. TEDIKO s.r.o. - Technická diagnostika komponent. [Online], [Dátum: 17. 12 2014.], dostupné z: <http://www.tediko.cz/index.php?sub=02cz&lang=cz&p=0202cz>.
88. PREDITEST. *Prediction Diagnostic Testing*. [Online], [Dátum: 17. 12 2014.], dostupné z: http://www.preditest.cz/epe/download.php?m=content&i=354&f=akusticka_emise_podrobnost.pdf.

89. TLAKINFO.CZ. *Oborový portál pro vyhrazená tlaková zařízení, kotle, tlakové nádoby, potrubí a nízkotlaké kotelny*. [Online] [Dátum: 17. 12 2014.], dostupné z: <http://www.tlakinfo.cz/docu/clanky/0018/001821o3.jpg>.
90. ŠAŠEK, L. a kol. *Laboratorní metody v oboru silikátů*. SNTL Praha, 1981, ISBN 80-7252-057-11.
91. PHARMAINFO.NET. *Pharmaceutical Information, Articles and Blogs*. [Online], [Dátum: 17. 12 2014.], dostupné z: http://www.pharmainfo.net/files/images/stories/article_images/Cross_section_penetrometer.jpg.
92. MALOLEPSZY, J., DEJA, J. The influence of curing conditions on mechanical properties of alkali activated slag binders. *Silic Ind.*, vol. 12, 1988, s. 179–186.
93. ŠKVÁRA, F. et al. Aluminosilicate polymers - influence of elevated temperatures. *Ceramics – Silikáty*, vol. 54, 2009, s. 276–282.

9. Zoznam použitých symbolov a skratiek

AAS	alkalicky aktivovaná troska (alkali-activated slag)
CNT	uhlíkové nanotrubičky (carbon nanotubes)
CSH gel	calcium hydrosilikátový gel (calcium silicate hydrate gel)
HPMC	hydroxypropymethylcelulóza
M_s	silikátový modul (molárny pomer $\text{SiO}_2:(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$)
SEM	skenovacia elektrónová mikroskopia (scanning electron microscopy)
UZ vlny	ultrazvukové vlny