



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŮSOBENÍ ORGANICKÝCH PŘÍRAD V RŮZNÝCH
ALKALICKY AKTIVOVANÝCH POJIVECH**

ACTION OF ORGANIC ADDITIVES IN VARIOUS ALKALI-ACTIVATED BINDERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. David Markusík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1753/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. David Markusík**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Působení organických přísad v různých alkalicky aktivovaných pojivech

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše
2. Návrh a příprava zkoušených směsí
3. Sledování vlivu vybraných organických přísad na reologické vlastnosti různých alkalicky aktivovaných pojiv
4. Provedení dalších podpůrných zkoušek a diskuze výsledků

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

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

Bc. David Markusík
student

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá vlivem organických přísad (lignosulfonátový plastifikátor, hexylenglykol) na reologické vlastnosti AAM. V práci jsou po charakterizaci prekurzorů nejprve zkoumány reologické vlastnosti neaditivovaných AAM v závislosti na volbě aktivátoru a následně vliv zmíněných přísad. Tato měření jsou následně doplněna o stanovení naadsorbovaného množství LS přísady na zvolené prekurzory v prostředí NaOH, NaVS a Na₂CO₃ a stanovením zeta potenciálů vybraných plastifikovaných AAP. S měřením AAM bylo paralelně prováděno i měření aditivovaných cementových past pro porovnání.

Dosažené výsledky ukazují funkčnost plastifikátoru na zlepšení zpracovatelnosti AAM na bázi strusky a popílku při aktivaci NaOH. V případě past na bázi MK nebyla nalezena schopnost plastifikace v žádných studovaných prostředích. Výstup reologických měření koreloval s většinou měřených adsorpcí i stanovením zeta potenciálů. V případě aditivace hexylenglykolu byla zjištěno, že reologie měřených past je primárně ovlivněna kombinací prekurzor aditivum a jako jediný nepoužitelný aktivátor je zde NaVS, protože dochází k interakcím mezi křemičitany a hexylenglykolem a tím k zhoršení reologických vlastností aditivovaných AAP.

ABSTRACT

This thesis explores the influence of admixtures (lignosulfonate plasticizer, hexylene glycol) on the rheology of AAM. With the characterized precursors, the rheology of AAM without admixtures is examined based on the chosen activator. Then the influence of the additives was measured. Rheological measurements were complemented by the determination of LS admixture adsorption on chosen precursors in solutions of NaOH, NaVS, and Na₂CO₃, and the determination of zeta potential of chosen plastified AAP. For comparison, measurements of cement pastes with the same admixtures were made in parallel to the AAM.

the ability of plasticizer to improve the workability of slag and fly ash-based AAM when activated by NaOH was observed. No plastifying effect was found in MK-based pastes in none of the studied environments. The rheological measurements are in accord with most of the measured adsorptions and determined zeta potentials. In the case of hexylene glycol, the rheology of pastes is primarily influenced by the combination of precursors and admixtures. With hexylene glycol admixture the NaVS activator is inapplicable because silicates and hexylene glycol interact and worsen the rheological properties of the AAP.

KLÍČOVÁ SLOVA

Granulovaná vysokopecní struska, úletový popílek, oscilační měření, tokové křivky, plastifikační přísada

KEYWORDS

Granulated blast furnace slag, fly ash, oscillating measurements, flow curves, plasticizer

BIBLIOGRAFICÁ CITACE

MARKUSÍK, David. *Působení organických přísad v různých alkalicky aktivovaných pojivech*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138906>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vlastimil Bílek.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

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

.....

Podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych velice poděkovat mému vedoucímu práce Ing. Vlastimilu Bílkovi, Ph.D., za neskonalou trpělivost, pomoc, ochotu, tvorbu výborných grafických výstupů, a hlavně možnost neomezené odborné konzultace při zpracování Diplomové práce. Dále Ing. Michalu Kalinovi za pomoc se stanovením zeta potenciálů, Bc. Michalu Šimonkovi, Bc. Martinu Doležalovi a Ing. Martinu Kadlecovi za rozsáhlou pomoc při stanovení adsorpce a zeta potenciálů. Mé další díky patří výbornému kolektivu odborníků z Ústavu chemie materiálů za pomoc s charakterizací prekurzorů. Na závěr bych chtěl poděkovat své rodině a přítelkyni za pomoc a velkou podporu při tvorbě této práce i v průběhu studia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Alkalicky aktivované pojivové materiály	8
2.2	Prekurzory	8
2.2.1	Vysokopeční struska	9
2.2.2	Metakaolin	11
2.2.3	Elektrárenský popílek	12
2.3	Aktivátory	14
2.3.1	Hydroxid sodný	14
2.3.2	Sodné vodní sklo	15
2.3.3	Uhlíčitan sodný	15
2.4	Organické plastifikační přísady	15
2.4.1.	Funkce	16
2.4.2.	Rozdělení	16
2.4.3.	Lignosulfonáty	17
2.5	Organické přísady redukující smrštění	17
2.6	Hydratace při alkalické aktivaci	18
2.6.1	Mechanismus hydratace	18
2.6.2	Hydratační produkty	20
2.6.3	Tepelný průběh hydratace	20
2.7	Reologie	21
2.7.1	Reometry, geometrie a režimy měření	21
2.8	Další použité výzkumné metody	25
2.8.1	Stanovení měrného povrchu BET	25
2.8.2	Analýza distribuce a velikosti částic pomocí zařízení HELOS	26
2.8.3	Skenovací elektronová mikroskopie	27
2.8.4	Stanovení adsorpce LS na povrch prekurzorů UV-VIS spektrofotometrií	27
2.8.5	Stanovení zeta potenciálu	28
2.9	Aktuální výzkum v oblasti AAM	29
2.9.1	Vliv alkalických aktivátorů na reologii	30
2.9.2	Reologie cementových suspenzí	32
2.9.3	Vliv prekurzorů na reologii AAM	34
2.9.4	Přísady redukující množství potřebné záměsové vody	35

3	Praktická část.....	39
3.1	Seznam materiálu, chemikálií a použitých přístrojů	41
3.2	Specifikace prekurzorů	41
3.3	Stanovení hustoty prekurzorů.....	43
3.4	Stanovení měrného povrchu adsorpcí N ₂	44
3.5	Stanovené distribuce velikosti částic prekurzorů	44
3.6	Skenovací elektronová mikroskopie.....	45
3.7	Hmotnostní ztráta žíháním popílku	47
3.8	Reologická měření organických přísad s aktivátory.....	48
3.9	Reologická měření prekurzorů s destilovanou vodou	48
3.10	Reologická měření prekurzorů s alkalickými aktivátory	49
3.11	Příprava AAP a reologická měření	49
3.12	Izolace pórového roztoku.....	50
3.13	Stanovení naadsorbovaného množství LS metodou UV-VIS spektroskopie	51
3.14	Stanovení zeta potenciálu	51
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	53
4.1	Reologie vodných prekurzorových suspenzí	53
4.2	Reologie prekurzorů s alkalickými aktivátory.....	57
4.3	Vliv organických přísad na reologii AAM.....	59
4.3.1	Rotační a oscilační měření AAP s lignosufonátem	59
4.3.2	Rotační a oscilační měření AAM s hexylenglykolem.....	66
4.4	Stanovení adsorpce LS na prekurzory v alkalických prostředích.....	72
4.5	Stanovení zeta potenciálu vybraných suspenzí	73
5	Závěr.....	74
6	Zdroje	76
7	Seznam použitých zkratk.....	86

1 ÚVOD

V posledních letech dochází k narůstání tlaku na vývoj alternativních pojivových materiálů zejména se snahou snižování emisní a energetické náročnosti velkoobjemových výrob portlandských cementů, ačkoliv jsou tato pojiva dobře optimalizována a upravitelná pro téměř všestrannou aplikaci. U výrob portlandských cementů sice za poslední roky dochází k vývoji a maximální snaze o snížení energetické náročnosti a emisního dopadu, ovšem tato snaha nevykoupí neustálou potřebu růstu světové produkce, kdy v roce 2010 byla světová produkce portlandského cementu na 3,5 Gt a v roce 2020 tato hodnota vrostla již na 4,3 Gt. Tyto skutečnosti upírají pohledy např. na alkalicky aktivované materiály, kde je snaha použití sekundárních produktů termických výrob jako prekurzorů a vysoce alkalických odpadních roztoků z chemických výrob jako alkalického aktivátoru [3].

Problémem těchto materiálů je obtížná zpracovatelnost a velké smrštění z důvodu omezené funkčnosti komerčních organických přísad, zejména z důvodu neznalosti interakce mezi přísadami a prekurzory a vlastností přísad v alkalickém prostředí. Z tohoto důvodu je aktuálně prováděn masivní výzkum se snahou pochopit chování těchto přísad v alkalicky aktivovaných materiálech pro vhodnou optimalizaci a možné komerční použití.

Hlavním cílem této práce je sledování reologie alkalicky aktivovaných materiálů s různými prekurzory a aktivátory a vlivem organických přísad lignosulfonátu a hexylenglykolu na sledované reologické vlastnosti. Sekundárním cílem je pak stanovení interakce mezi prekurzorem a organickou přísadou pomocí měřených adsorpcí a zeta potenciálů.

První část práce obsahuje teoretický úvod k používaným surovinám a problematice alkalické aktivace, na který navazují aktuální informace z výzkumu těchto materiálů.

V druhé části následuje charakterizace samotných prekurzorů popílku, strusky, metakaolinu a cementu, určení vlivu organických přísad na viskozitu samotných aktivačních roztoků a stanovení volby vhodných objemových zlomků prekurzorů ve vodě pro následné použití při alkalické aktivaci.

Třetí stěžejní část obsahuje reologická měření alkalicky aktivovaných prekurzorových past s alkalickými aktivátory a vliv organických přísad na sledované reologické parametry. Reologická měření jsou následně doplněna o stanovení naadsorbovaných množství lignosulfonátové přísady na používané prekurzory v různých alkalických prostředích a o stanovení zeta potenciálu. Pro porovnání jsou měření prováděna i pro běžné cementové pasty s destilovanou vodou.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Alkalicky aktivované pojivové materiály

Alkalicky aktivované materiály v posledních desetiletích přitahují velkou pozornost jak v komerčních, tak zejména v akademických kruzích. Tímto pojmem jsou označována pojiva na bázi aluminosilikátů (prekurzory), která jsou aktivována různými vodnými roztoky alkalických aktivátorů [1].

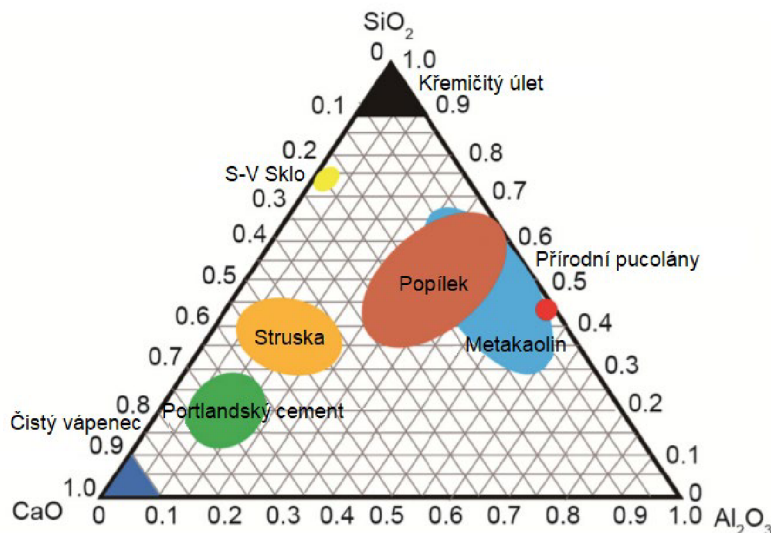
Vlastnosti zkoumaných materiálů jsou závislé zejména na volbě prekurzoru a aktivátoru. Při volbě vhodné kombinace je ve srovnání s portlandským cementem možné dosáhnout lepších vlastností pro aplikaci jako vyšší teplotní i chemické odolnosti a vyšších pevností. Dalším benefitem je např. nižší vývoj tepla v průběhu hydratace [2]. Tyto materiály mají samozřejmě také svá negativa jako je poměrně vysoké smrštění při vysychání a tvorba „výkvětů“, kdy dochází k migraci nezreagovaných alkalických podílů na povrch připravovaného prvku. Zde pak dochází vlivem reakce se vzdušným CO₂ ke vzniku uhličitánů, růstu jejich krystalů a tím vzniku pnutí. Tomuto jevu se dá zamezit volbou vhodného aktivátoru a jeho koncentrace, primárně je však pouze estetickou vadou [4,5]. Dalším problémem je málo funkční a neprobádané použití různých plastifikačních a organických přísad vzhledem k odlišným vlastnostem prekurzorů, proto bude snahou této práce osvětlit interakce těchto látek s různými prekurzory a aktivátory a efekt těchto interakcí na reologické vlastnosti připravovaných past.

2.2 Prekurzory

Jako prekurzory jsou pro přípravu těchto pojivových materiálů použitelné obecně hliníkokřemičitany přírodního i syntetického původu, a to latentně hydraulické látky nebo pucolány. Mezi aktuálně nejpoužívanější patří granulovaná vysokopecní struska, popílek a metakaolin, mezi další pak např. skleněný odpad nebo struska z metalurgických procesů [1,6].

Výbornou vlastností je možná kombinace těchto prekurzorů pro dosažení požadovaných materiálových parametrů. Mezi výhody dále patří možnost použití přírodních surovin, sekundárních průmyslových produktů i recyklovaných materiálů jako surovinového zdroje, což zajišťuje vždy volitelnou surovinu na základě regionální dostupnosti a umožňuje případné navázání na zavedené průmyslové výroby. Uvedené vlastnosti odůvodňují velký progres ve výzkumu těchto materiálů, protože se může jednat o ekonomicky výhodný a environmentálně udržitelnější materiál ve srovnání s běžnými aktuálně používanými pojivy na bázi PC [6].

Kritická pro tyto materiály je volba vhodné kombinace prekurzor-aktivátor, aby mohl materiál vyhovovat požadované aplikaci. Typické složení prekurzorů je zobrazeno na obr. 1.



Obr. 1: Terneární diagram ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) složení nejběžněji používaných prekurzorů, čistého vápence a portlandského cementu pro srovnání. Převzato z [8] a upraveno

Na základě složení i vlastností lze AAM rozdělit na tři základní skupiny:

- Systémy s nízkým obsahem vápníku (metakaolin, popílek...)
- Systémy s vysokým obsahem vápníku (např. vysokopecní struska)
- Hybridní systémy (směsné systémy např. strusky s popílkem, případně i s PC)

Podle volby systému (prekurzor, aktivátor) je očekáván různý průběh hydratace, jeho rychlost i reologické chování. Toto chování je pak ovlivňováno přidávkou organických přísad, které mají vliv na hydrataci i reologii. Proto budou jednotlivé aktivátory, prekurzory i organické přísady včetně interakcí rozebrány dále.

2.2.1 Vysokopecní struska

Tato surovina s vysokým obsahem vápníku je sekundárním produktem průmyslové výroby surového železa ve vysoké peci. Dříve se jednalo převážně o odpadní produkt, v dnešní době je ovšem i díky emisním restrikcím ceněnou surovinou pro pojivové materiály. Snaha omezit produkci čistého PC (CEM I dle normy ČSN EN 197-1) vede k nutnosti masového přidávání strusky, popílků a dalších příměsí do cementářských produktů. Na vzestupu jsou zejména portlandské směsné, vysokopecní a směsné cementy a tato skutečnost zvyšuje ceny těchto surovin na úroveň PC. Struska cementům dodává chemickou odolnost, snižuje porozitu a prodlužuje proces hydratace, což je výhodné např. pro masivní konstrukce, kde by při použití čistého PC mohlo docházet k hromadění vnikajícího hydratačního tepla a tím tvorbě možných trhlin a dalších vad [10,12].

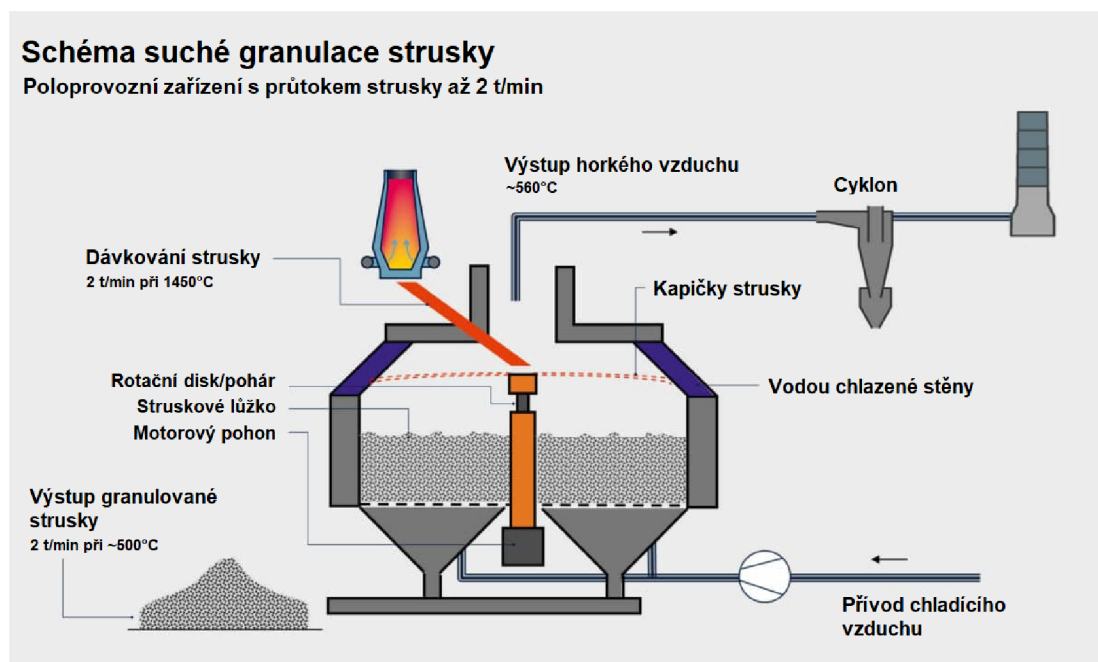
2.2.1.1 Výroba

Již z názvu vyplývá, že struska je sekundárním produktem výroby surového železa ve vysoké peci. Pec je tvořena ocelovým pláštěm s vnitřní žárovzdornou vyzdívkou, je vysoká 25–40 m a nahoře je opatřena dávkovacím zařízením. Do vysoké pece se kromě železné rudy, koksu a případného železného šrotu dávkuje vápenec jako struskotvorná přísada. V žáru vysoké pece dochází k roztavení vápence a železné rudy za vzniku surového železa a strusky, která

obsahuje většinu nečistot z železné rudy, jako jsou oxidy křemíku, hliníku, hořčíku, vápníku, většinu sloučenin síry atd. [11].

Struska díky její nižší hustotě plave na povrchu surového železa a brání jeho zpětné oxidaci. Ve spodní části pece se následně prorazí odpichový otvor, kde nejprve vytéká surové železo a poté struska, která je následně chlazená a podle typů chlazení zpracována na tři základní druhy vysokopecní strusky, a to vzduchem chlazenou, expandovanou a granulovanou.

Pro naši aplikaci je vhodná pouze granulovaná, která je vyráběna rychlým zchlazením roztavené strusky pod teplotu 800 °C za vzniku skelného materiálu, který se odlišuje tvarem na základě použitého procesu, složení a teploty. Zastaralým procesem je rozprašování vody pomocí vysokotlakých trysek hned po výstupu z vysoké pece, modernější a ekonomičtější je například suchá granulace strusky zobrazené v obr. 2 [14].



Obr. 2: Schéma nejnovější metody výroby granulované strusky suchou metodou, převzato z [9] a upraveno

Obecně je cílem získat částic s maximálním podílem skelné fáze, běžně se těmito procesy dosahuje až 99 % jejího obsahu. Granulovaná struska se následně dle procesu suší a poté mele na velikost částic od 0,5 μm do 100 μm. Finálním produktem je mletá granulovaná vysokopecní struska (v práci dále označována pouze pojmem struska), která může být použita jako složka cementů, nebo jako prekurzor pro AAM [6].

2.2.1.2 Vlastnosti strusky

Struska je bílo-šedý práškový materiál s latentně hydraulickými vlastnostmi. Tuhnout a tvrdnout je z praktického pohledu schopná až po přidání alkalického aktivátoru, případně po jejím přidání do cementové směsi, která při procesu hydratace obsahuje alkalický $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tato schopnost tuhnutí je mimo vylepšení vlastností cementů hlavním důvodem jejího masového přidávání do cementářských směsí, kdy cementářský průmysl je aktuálně největším odběratelem tohoto materiálu. Reaktivnost je dána jemností mletí, kdy je při jemném mletí získán větší povrch, který je schopný rychleji hydratovat a následný materiál dosahuje lepších pevností.

Mineralogicky struska obsahuje mnoho minerálů, jako např. gehlenit ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), akermanit ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) nebo merwinit ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), ovšem vzhledem k minimálnímu podílu krystalické fáze je obsah těchto minerálů zanedbatelný [6,15].

Chemické složení je závislé na složení použité železné rudy, taviva a koksu. Složení strusky se liší na různých místech z důvodu použití lokálně dostupné železné rudy, jejíž složení se může měnit. Typické chemické složení je zobrazeno v tab. 1.

Tab. 1: Chemické složení (hm %) strusky [6]

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	S ²⁻	Cr ₂ O ₃	(Na/K) ₂ O	MnO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂
27–40	30–50	5–33	1–2,1	< 1	< 3	< 0,01	1–3	< 2	< 0,1	< 3

Struska je složena ze čtyř hlavních oxidů: vápenatý, křemičitý, hlinitý a hořečnatý, kdy tři nejvíce zastoupené jsou po hydrataci hlavní součástí struktury hydratačních produktů. Klíčové je, jak už bylo výše zmíněno, co nejvyšší zastoupení skelné fáze (>90 %), aby byla struska vhodná pro alkalickou aktivaci [6].

Vzhledem k zásadnímu vlivu složení strusky na hydraulické vlastnosti jsou zaváděny moduly porovnávající poměry obsahů nejzastoupenějších oxidů. Nejběžnější je modul zásaditosti uvedený v rovnici 1.

$$M_z = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (1)$$

Obecně jsou strusky s $M_z \leq 1$ brány jako kyselé a strusky s $M_z \geq 1$ brány jako zásadité. Pro alkalickou aktivaci je vhodná struska o $M_z > 1,7$ [7],[10].

Jak už bylo výše zmíněno, kritickým parametrem je jemnost mletí. Výhodou jemnějšího mletí je výše zmíněná rychlejší hydratace, vyšší dosažitelné pevnosti, ovšem na úkor kratší doby zpracovatelnosti a vyššího smrštění. Jemnější mletí je také ekonomicky náročnější [6,15].

Z výzkumu [16] také vyplývá, že při hydrataci jsou zásadní částice o velikosti <5 μm, které zcela reagují do 24 hodin. Větší částice o rozměrech nad 20 μm naopak vykazují velmi dlouhé reakční časy, proto je podíl částic pod 20 μm rozhodující pro dobu hydratace [16].

2.2.2 Metakaolin

Metakaolin náleží do skupiny pucolánů, což jsou materiály schopné tuhnout a tvrdnout reakcí s hydroxidem vápenatým. U alkalicky aktivovaných materiálů se těchto podmínek dá docílit aktivací správně zvoleným aktivátorem, například sodným nebo draselným vodním sklem.

Jedná se o hlinitokřemičitý práškový materiál vyráběný výpalem kaolínů a kaolinitických jíílů při teplotách 600–900 °C. Základní složkou kaolinu je minerál kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), který vzniká zvětráváním žilců. Mimo aplikace v AAM se dá využít jako příměs do betonů pro zlepšení fyzikálních a mechanických vlastností. Obdobně jako u strusky je zde pro aplikaci zapotřebí amorfni fáze [17–19].

2.2.2.1 Výroba

Metakaolin je vyráběn kalcinací plavených kaolínů, jíílů a sekundárních surovin, jejichž hlavní složkou je kaolinit. Kalcinace probíhá při teplotách 600–900 °C, kdy dochází k degradaci struktury za současného uvolňování vody. Nejprve je při 100 °C uvolňována adsorbovaná

voda a následně nad 400 °C probíhá dehydroxylace. Při zvyšování teploty nad 900 °C probíhají reakce za tvorby oxidu křemičitého a mullitu, takže reaktivita vzniklého produktu rychle klesá. Kaolíny mohou po kalcinaci obsahovat mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), cristobalit (SiO_2), křemen a další amorfni podíly. Obsah těchto podílů je závislý na složení výchozí suroviny a kalcinačních podmínkách [17,19].

Výroba se provádí ve válcových rotačních pecích nebo kalcinací ve fluidním loži. Další možností je výpal v šachtové, tunelové nebo komorové peci. Zvolený typ výroby má své dané požadavky na vlastnosti suroviny. Důležitým parametrem výroby je pálicí křivka. Krátká kalcinační doba způsobuje zvýšenou ztrátu žíháním a obsah nezreagovaného kaolinitu, což způsobuje nižší reaktivitu. Značný vliv na výslednou kvalitu má kromě teploty výpalu složení suroviny a tvar částic suroviny, které mohou být práškové, granulované, nebo např. ve formě drti. Dalším kritickým parametrem pro výsledné vlastnosti je drcení, mletí a třídění připraveného metakaolinu [18,19].

Hlavními producenty metakaolinu jsou v České republice společnosti Sedlecký kaolin a.s., České lupkové závody a.s. a Keramost a.s. [18].

2.2.2.2 Vlastnosti

Jedná se o amorfni vysoce reaktivní pucolán s velikostí částic asi $10\times$ menší než částice cementu (kolem $2\ \mu\text{m}$). Vyznačuje se vysokým specifickým měrným povrchem nad $12000\ \text{m}^2/\text{kg}$, díky čemuž může být použit například i jako náhrada křemičitého úletu jako aktivního mikroplniva. Nejjemnější české metakaoliny dosahují zrnitosti pod $7\ \mu\text{m}$, hrubší kolem 40 až $60\ \mu\text{m}$ a nejhrubší až hodnoty $150\ \mu\text{m}$ [19]. Vysoká reaktivita je způsobena vysokou čistotou suroviny (kaolinu), vysokým obsahem jemných částic a jejich vysokým měrným povrchem.

Chemicky je metakaolin složen z až 55 % SiO_2 a až 44 % Al_2O_3 , zbylé oxidy jsou Fe_2O_3 (~1,5 %), CaO (~0,5 %) a TiO_2 a MgO (~0,5 %) [17].

2.2.3 Elektrárenský popílek

Popílek vzniká jako sekundární produkt spalování hnědého uhlí, černého uhlí nebo antracitu v tepelných elektrárnách a v dnešní době je poměrně hodnotnou druhotnou surovinou. Během procesu spalování je zachycován v mechanických nebo elektrostatických odlučovačích z topenišť v podobě jemně zrnitého prášku, jehož složení může být značně rozmanité na základě použitého paliva [13,20,21].

Elektrárenský popílek je obdobně jako vysokopecní struska cennou surovinou jako aditivum do cementů ve stavebnictví a zejména v posledních letech je velká snaha zvyšovat použití této druhotné suroviny. Mimo běžné cementy je prováděn také velký výzkum ve snaze aplikovat tento materiál v AAM [22].

2.2.3.1 Původ a vlastnosti

Popílký jsou produkty spalování v různých spalovacích režimech, které jsou zvoleny na základě vlastností vstupní uhelné suroviny. Jednotlivé spalovací procesy se kromě vstupní suroviny odlišují teplotou spalování a potřebnou zrnitostí používaného uhlí.

Morfologie je nehomogenní a je závislá především na technologii spalování. Většina fyzikálních a chemických vlastností je závislá na zrnitosti popílků. Velikost zrn je 1 – $100\ \mu\text{m}$ a až 68 % částic je menších než $63\ \mu\text{m}$ [25].

Existují dva základní typy ohnišť, a to vysokoteplotní spalování a spalování na fluidním loži. V našem případě je detailněji rozebrán pouze popílek vysokoteplotní, protože popílek z fluidního spalování je svými vlastnostmi nepoužitelný pro AAM.

2.2.3.2 Výroba a vlastnosti vysokoteplotního popílku

Běžný způsob spalování při teplotách 1200–1700 °C, kde jsou ~80 % úletové popílky, na zbytek připadá kotelní struska z podílu pevných produktů a energosádrovec z odsíření spalin.

Popílky vzniklé tímto procesem obsahují z krystalických fází především β -křemen a mullit. Látky na bázi mullitu tvoří také amorfní fázi, které je obvykle 80–95 % a je důležitá pro hydrataci u AAM. Vysokoteplotní popílky mají díky vysokému obsahu SiO_2 (40–65 %) kyselý charakter a liší se především množstvím CaO , který narůstá především při spalování méně kvalitního hnědého uhlí. Obsah tohoto tzv. mrtvě páleného vápna je nežádoucí pro aplikaci ve stavebnictví z důvodu pozdní hydratace [21,23].

Strukturně jsou, vzhledem k vysoké teplotě, vzniklé částice zaoblené a tvoří mikrosféry (duté cenosféry a vyplněné plerosféry), které mají oválný tvar a na jejich povrchu se často nacházejí povlaky mikročástic. Tyto mikročástice jsou většinou krystalické sloučeniny, které mají velikost 0,1–0,5 μm a mívají zvýšený obsah škodlivých a toxických prvků (As, Se, Ge, Cd, Be, B) [23].

2.2.3.3 Chemické složení

Chemické složení popílků je z velké části ovlivněno složením spálené suroviny a jejím zpracováním a skladováním. Popílky bývají někdy klasifikovány na základě druhu uhlí, ze kterého byly vyrobeny. Jedno z nejběžnějších dělení popílků je podle normy ASTM C618 na třídu F (kyselý) a C (alkalický). Třída F vzniká spálením antracitu nebo černého uhlí a obecně mají takové popílky nižší obsah CaO a pouze pucolánové vlastnosti. Skupina C vzniká spálením lignitu nebo hnědého uhlí, obsahuje 15–30 % CaO a tyto popílky mají pucolánové i pojivové vlastnosti. Podrobnější chemické složení zobrazuje tab. 2.

Tab. 2: Příklad složení popílků třídy F a C [26]

Obsah [% hm.]	Třída F	Třída C
SiO_2	59,4	36,2
Al_2O_3	22,4	17,4
Fe_2O_3	8,9	6,4
CaO	2,6	26,5
MgO	1,3	6,6
Na_2O ekvivalent	2,2	2,2
SO_3	2,4	2,8
Ztráta žiháním	2,0	0,6
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	90,7	60,0

Vysokoteplotní popílek obsahuje krystalické fáze β -křemene a mullitu a víc než 80 % amorfní fáze (mullit, amorfní SiO_2 , aluminosilikáty, nízký obsah mrtvě páleného vápna, a další).

Důležité je zmínit, že v dnešní době je prakticky veškerý popílek aplikovaný ve stavebnictví získáván ze skladovacích hald u tepelných elektráren, kde se nashromáždil za desítky let spalování. Aktuálně vyprodukovaný popílek obsahuje, z důvodu aditivace sloučenin dusíku

ve formě N^{3-} během procesu spalování pro snižování emisí, amonné podíly, které popílek znehodnocují a prakticky zabraňují jakékoliv jeho následné aplikaci [24].

2.3 Aktivátory

Již název AAM vypovídá o tom, že jsou tyto materiály aktivovány alkáliemi, a to alkalickými hydroxidy, nebo solemi alkalických kovů. Již v prvních fázích výzkumů byly alkalické aktivátory rozděleny do šesti skupin viz. tab. 3.

Tab. 3 Dělení alkalických aktivátorů, kde Me jsou alkalické kovy [27]

Skupina	Chemické složení
Hydroxidy	MeOH
Soli silných kyselin	Me ₂ SO ₄
Soli slabých kyselin	Me ₂ CO ₃ , Me ₂ SO ₃ , Me ₃ PO ₄ , MeF
Křemičitany	Me ₂ O·nSiO ₂
Hlinitany	Me ₂ O·nAl ₂ O ₃
Hlinitokřemičitany	Me ₂ O·Al ₂ O ₃ ·mSiO ₂

Nejvyužívanějšími aktivátory jsou sodné sloučeniny, zejména hydroxid sodný, uhličitan sodný a sodné vodní sklo. Tato skutečnost je způsobena zejména snadnou komerční dostupností, kdy při použití draselných sloučenin dochází k značnému navýšení ceny. Obecně se tyto materiály aktuálně ve stavu výzkumu jeví jako ekonomicky nevýhodné, tuto skutečnost ale může při masové produkci změnit využití odpadních alkálií a alkalických produktů z chemického průmyslu, např. odpadních produktů z výroby vodního skla [15,27].

Volba aktivátorů a jeho dávka je klíčová pro zvolený prekurzor, má vliv na průběh hydratace i výsledné vlastnosti hydratačních produktů. Mimo hydratace je kombinace aktivátoru a prekurzoru klíčová pro reologické vlastnosti připravovaných past a reologické vlastnosti i průběh hydratace jsou ještě dále upravovány použitím organických přísad, např. plastifikátorů [28].

2.3.1 Hydroxid sodný

Hydroxid sodný je základní chemikálií chemického průmyslu a je komerčně vyráběn elektrolýzou solanky. Komerčně je dostupný jako tuhý ve formě vloček, peciček, perliček nebo směsný, v kapalně formě je pak dostupný jako koncentrovaný 50% roztok. Nevýhodou tohoto roztoku je hraniční rozpustnost ~53 % při 20 °C, z čehož vyplývá problematické dlouhodobé skladování tohoto roztoku, protože při pokojové nebo zejména lehce nižší teplotě může docházet k přesycení roztoku a tvorbě krystalických hydrátů, které pak snižují koncentraci roztoku a je nutné jej upřesnit [27].

Důležitou a neopomenutelnou vlastností je vysoké rozpouštěcí teplo hydroxidu sodného, ze kterého vyplývá nutnost přípravy konkrétních (pro výzkumné účely používaných) koncentrací roztoku dopředu a jejich teploty na pokojovou teplotu. Při přípravách je nutné brát zvýšené opatrnosti a lít vždy hydroxid do vody, a to za stálého míchání, aby nemohlo dojít k nahromadění roztoku na jednom místě a tím případnému varu. Při varu může dojít k nahromadění výparů a případné prudké erupci [29].

2.3.2 Sodné vodní sklo

Pro alkalickou aktivaci je zejména díky dostupnosti používáno sodné vodní sklo, což je viskózní vysoce alkalický vodný roztok křemičitanu sodného se širokým spektrem aplikací. Díky schopnosti tuhnutí a tvrdnutí na vzduchu reakcí se vzdušným CO_2 je využíváno v řadě lepidel a k lepení vyzdívek žárovzdorných zařízení jako jsou např. slévárenské pece. Použití dále nachází např. v papírenském průmyslu, výrobě pojiv a nátěrových hmot [27,30]. Vodní sklo je vyráběno následujícími postupy [30]:

a) Z pevného křemičitanu sodného nebo draselného

Tento způsob výroby probíhá tavením sklářského písku ve sklářské vanové peci při teplotě 1400–1600 °C za pomoci sklářských tavidel (Na_2CO_3), které snižují teplotu tavení sklářského písku. Roztavená sklovina je následně prudce zchlazena, rozpraská na malé části a ty jsou rozpouštěny za regulované teploty a tlaku v autoklávu ve vodě za pomoci příslušného hydroxidu (NaOH/KOH) za vzniku tekutého vodního skla. Tato výroba je vhodná pro všechny druhy vodních skel.

b) Hydrotermální reakcí

Tato výroba spočívá v rozpouštění křemičitého písku v autoklávu za pomoci hydroxidu sodného při definované teplotě a tlaku za vzniku sodného vodního skla. Tato výroba je vhodná pro specifické druhy sodného vodního skla.

Sodné vodní sklo je koloidní roztok sodných křemičitanů, jehož složení je nejčastěji definováno pomocí křemičitého modulu (rovnice 2), což je molární poměr oxidu křemičitého a sodného [42].

$$M_s = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} \quad (2)$$

Kde hodnota křemičitého modulu u běžných komerčních vodních skel nabývá hodnot 1,6–3,6. Skla mimo tyto hodnoty mají obvykle omezenou stabilitu. Důležitým parametrem u vodního skla je viskozita, která vrůstá s koncentrací a křemičítým modulem, ale klesá s teplotou. Tato vlastnost má do jisté míry vliv i na reologické vlastnosti připravovaných AAP, ovšem důležitějším parametrem vodního skla je schopnost rozpouštění zvoleného prekurzoru [7,28,30].

2.3.3 Uhličitan sodný

Uhličitan sodný je bezvodý prášek nebo granulát, který je obchodně označován jako soda na praní (dále jen soda). Uznávaná obchodní norma pro sodu je vyjádřena ekvivalentním obsahem nad 99 % hm. Na_2CO_3 . Získává se hlavně průmyslově pomocí Solvayova procesu, ale existují i přírodní zdroje. Z důvodu vysokého dopadu výroby na životní prostředí je produkce sody dlouhodobě snižována [27].

Soda se vyskytuje jako bezvodá, hemihydrát nebo dekahydrát a tyto modifikace mají různá rozpouštěcí tepla. Použití nalézá jako regulátor hydratace portlandského cementu [27].

2.4 Organické plastifikační přísady

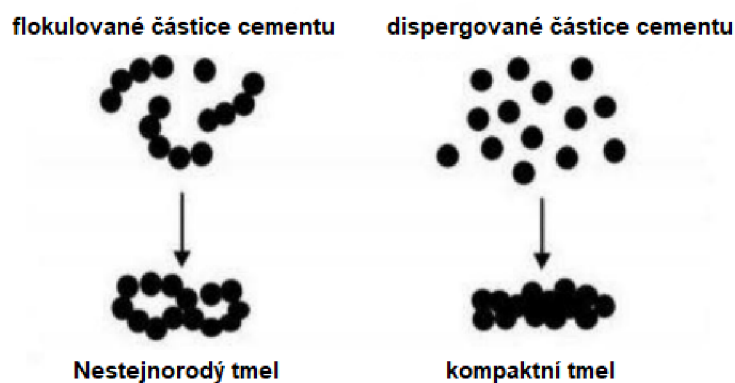
Plastifikační přísady jsou látky, které jsou přidávány do pojivových materiálů pro zlepšení jejich zpracovatelnosti a výsledných vlastností. Jejich aplikace je detailně zmapovaná pro běžná pojiva na bázi PC, při výzkumu alternativních materiálů je ovšem vzhledem k odlišným

chemickým a fyzikálním vlastnostem prekurzorů a odlišnému průběhu hydratace jejich funkce odlišná a limitující [26].

Tyto látky se v pojivové pastě naadsorbují na jednotlivá zrna a zabraňují jejich shlukování do aglomerátů, což zlepšuje reologické vlastnosti a snižuje potřebné množství záměsové vody. Výhodou použití plastifikátoru je poté snížení smrštění, dosažení vyšších pevností, nebo např. zlepšení adheze ke kamenivu nebo výztuži [26,31].

2.4.1. Funkce

Efektem přidavku plastifikačních přísad je dispergace částic prekurzoru, což je zobrazeno v obr. 3. Dispergace je způsobena narušením náboje na povrchu částic prekurzoru, který vniká po smíchání prekurzoru s aktivátorem, případně PC s vodou. Bez použití plastifikátoru pak dochází vlivem přitažlivých sil k aglomeraci, která zhoršuje reologické vlastnosti při zpracování i výsledné vlastnosti [32].



Obr. 3: Porovnání částicové dispergace plastifikované a neplastifikované směsi [34]

Chemicky můžeme plastifikátory rozdělit na aniontové, kationtové a neiontové. Aniontové a kationtové mají na koncích řetězců výrazný náboj, který neutralizuje opačné náboje na povrchu zrn prekurzoru. V případě nepolárních plastifikátorů je nepolární molekula dipólem a tento dipól obklopuje zrno prekurzoru [26].

Plastifikace samotná pak může být způsobena elektrostatickým odpuzováním pomocí náboje na molekule plastifikátoru i sterickým bráněním, kdy molekula plastifikátoru obsahuje různě dlouhé boční řetězce, které přímo fyzicky zabraňují přiblížení zrn prekurzoru. Tyto látky způsobující sterické bránění jsou nazývány superplastifikátory [33,34].

2.4.2. Rozdělení

Pro běžná pojiva na bázi PC existuje celá řada dobře fungujících plastifikačních a superplastifikačních přísad různého složení, které se dělí do následujících skupin [26]:

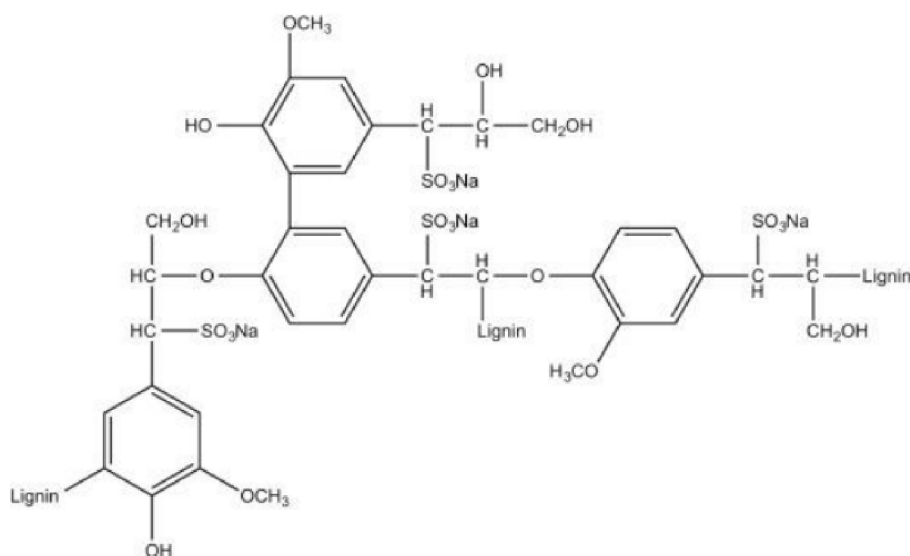
1. Lignosulfonátové – obsahují malé množství sacharidů a povrchově aktivní činidla
2. Polyakrylátové – jsou na bázi polykarboxylátů
3. Naftalenové – sulfonované soli polykondenzátů naftalenu a formaldehydu
4. Maleinové – sulfonované soli polykondenzátů melaminu a formaldehydu

Funkčnost těchto látek je ovšem v AAM dosti omezená, prozatím jsou nejlepší výsledky dosahovány s lignosulfonáty, látkami na bázi naftalenu a polykarboxyláty. Obecně je tato oblast poměrně neprobádána a efekty těchto látek byly primárně zkoumány na AAM na bázi

alkalicky aktivované strusky (rozebráno v kapitole 2.9.4), proto se tato práce zaměřuje na efekt a dávku organických přísad na reologii AAM na bázi dalších prekurzorů (popílku a metakaolinu).

2.4.3. Lignosulfonáty

Lignosulfonáty (LS) jsou organické látky vznikající jako vedlejší produkt při sulfitovém procesu rozkladu dřeva na buničinu. Při tomto procesu dochází k narušení strukturní sítě a převedení ligninu do sulfonované, ve vodě rozpustné oddělitelné formy. Díky zachování původní struktury ligninu získává sulfonát amfifilní vlastnosti, které umožňují aplikaci lignosulfonátu (struktura v obr. 4) jako plastifikátoru [26].



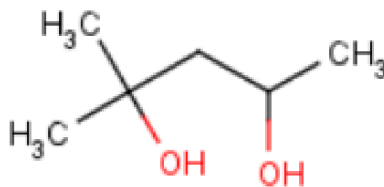
Obr. 4: Strukturální vzorec molekuly lignosulfonátu [26]

Pro aplikaci jsou LS obvykle zneutralizovány za vzniku polyelektrolytových solí kyseliny lignosulfonové, kde aniontové (sulfonátové a karboxylové) skupiny umožňují naadsorbování na povrchy prekurzorů a protiionty (sodné, vápenaté, amonné nebo hořečnaté) napomáhají disociaci ve vodném roztoku. Důležitým ukazatelem možné účinnosti LS je i molekulová hmotnost, kdy při vysoké molekulové hmotnosti může docházet ke sterickeému stínění funkčních skupin, které pak snižuje adsorpci nebo schopnost disociace. Účinnost těchto látek je u běžných PC vysoká již při malých dávkách (snížení záměsové vody až o 10 %) a vysoké dávky jsou nežádoucí zejména z důvodu problematické čistoty, kdy vysoký obsah povrchově aktivních činidel způsobuje provzdušnění betonu a zpomalení hydratace. Řešením může být separace těchto složek LS, to ovšem cenově dostupný aktivátor značně zdražuje [35,36].

Účinnost LS je u AAM ovlivňována volbou prekurzorů i aktivátorů, proto je zapotřebí detailněji prozkoumat efekt těchto látek na reologické vlastnosti AAM připravených z různých kombinací prekurzorů a aktivátorů, což je součástí této práce. Současné výsledky v této oblasti jsou detailněji rozebrány v 2.9.4.

2.5 Organické přísady redukující smrštění

Mezi aktuálně testované přísady redukující smrštění připravovaných pojiv patří hexylenglykol, což je organická povrchově aktivní přísada (obr. 5).



Obr. 5: Strukturní vzorec molekuly hexylenglykolu (2-methylpentan-2,4-diolu)

Součástí této práce je zjistit efekt této látky na reologické chování alkalicky aktivovaných past, které jsou připraveny za použití různých aktivátorů a prekurzorů. Vzhledem k odlišnosti vlastností i chemického složení prekurzorů i aktivátorů je očekáván rozdílný efekt dle použité kombinace aktivátor-prekurzor.

2.6 Hydratace při alkalické aktivaci

V oblasti pojivových materiálů na bázi PC je za proces hydratace brána reakce cementu s vodou. V případě námi zkoumaných AAM je hydratací nazývána reakce mezi aluminosilikátovým prekurzorem a alkalickým aktivátorem, který je nejčastěji ve formě vodného roztoku. Další možností jsou jednosložkové systémy, kdy je prekurzor smíchán a zhomogenizován za sucha a k této směsi se následně přidá pouze voda. V obou případech dochází k rozptýlení zrn prekurzoru a vzniku AAP.

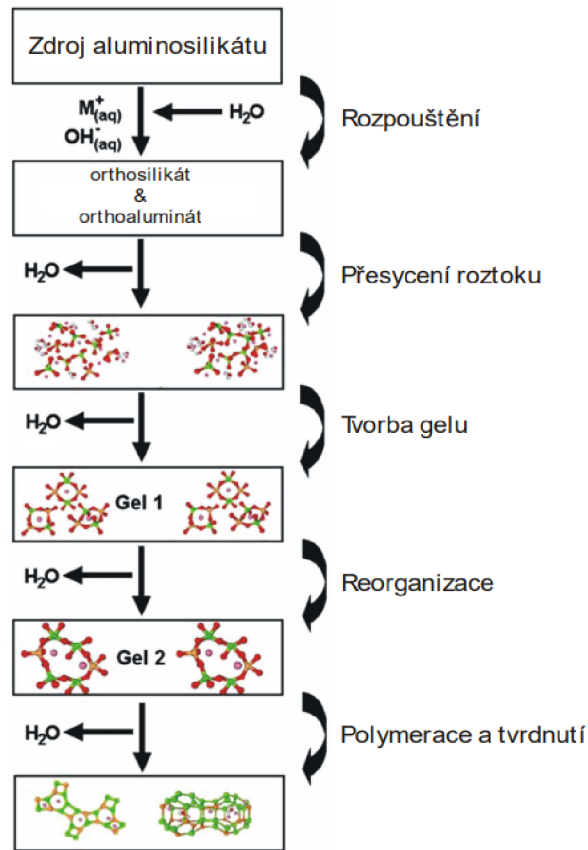
Proces hydratace AAM, a to zejména z důvodu rozdílného složení používaných prekurzorů a rozdílným hydratačním procesům dle volby aktivačního roztoku, stále obsahuje mnoho neznámých.

Rozdílné vlastnosti jsou způsobeny zejména rozdílným obsahem CaO a skelné fáze. U vysokoteplotního popílku a strusky dochází díky vysokým teplotám ke vzniku kapalné fáze (taveniny), která prudkým ochlazením zůstává ve formě skelné fáze, která je brána jako vhodná aktivní složka. Při výrobě metakaolinu naopak nedochází k dosažení dostatečných teplot pro vznik kapalné a následně skelné fáze, proto je zde jako vhodná brána složka amorfni. Díky vysokému obsahu CaO je brána struska jako (Si+Ca) systém, zatímco metakaolin jako (Al+Si) systém. Do stejné kategorie jako metakaolin se vzhledem k nízkému obsahu CaO obvykle řadí i vysokoteplotní popílek [37].

2.6.1 Mechanismus hydratace

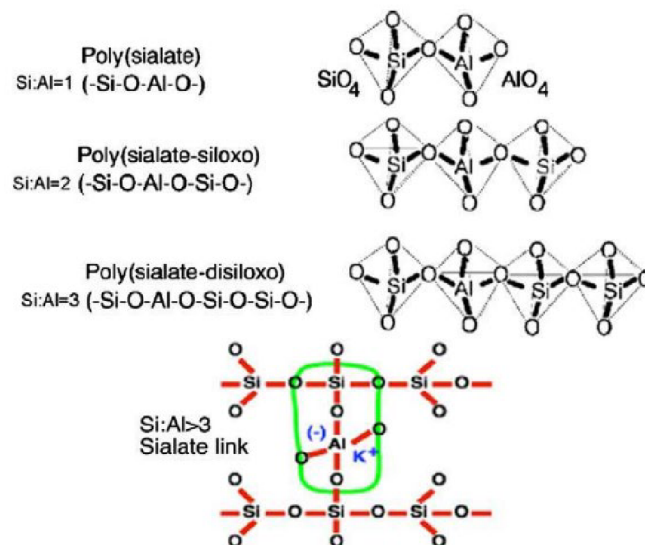
Mechanismus hydratace ještě stále není zcela známý, existuje však zaběhlá teorie o tom, jak tento proces funguje. Vzhledem k tomu, že v případě alkalické aktivace různých prekurzorů vznikají různé hlavní hydratační produkty (C-A-S-H vs. N-A-S-H), je také mechanismus jejich vzniku rozdílný. V obou případech je prvním krokem rozpouštění použitého prekurzoru v zásaditém prostředí, při němž se do roztoku uvolňují křemičitanové a hlinitanové anionty a zejména v případě strusky také vápenaté a hořečnaté kationty [15].

Na obr. 6 je viditelný zjednodušený mechanismus hydratace MK, kdy nejprve dojde k rozpouštění a uvolnění hlinitanů a křemičitanů do roztoku, přičemž rychleji dochází k uvolňování hlinitanů. Tyto hlinitany jsou pak schopny (v případě aktivace vodním sklem) rychle reagovat s křemičitany z aktivačního roztoku za tvorby oligomerů a tato polykondenzační reakce vede ke vzniku N-A S-H gelu [38].



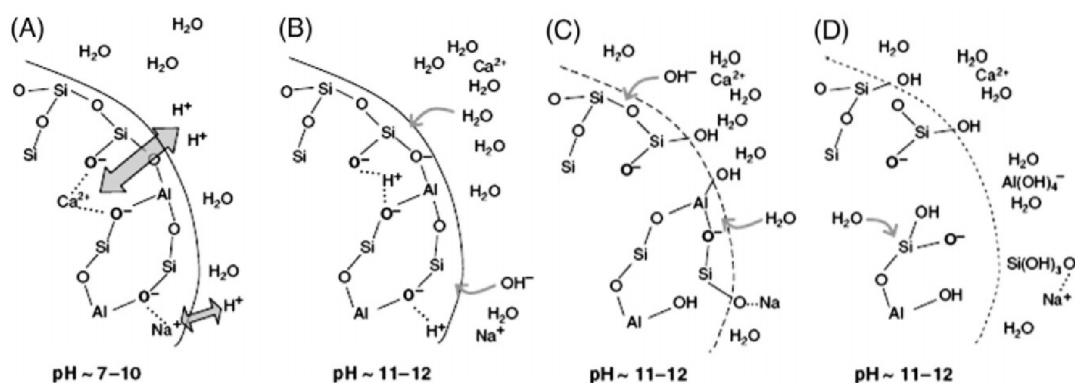
Obr. 6: Zjednodušený mechanismus hydratace MK [39]

Při alkalické aktivaci MK tedy dochází ke tvorbě a růstu N-A-S-H gelu, který může následně krystalizovat i za vzniku zeolitů často vznikajících jako vedlejší produkty [39]. Dle Davidovitse [38] dochází v závislosti na stupni polymerizace ke vzniku různých typů poly(sialátů), jejichž struktura je viditelná v obr. 7:



Obr. 7: Schéma struktury polysialátu dle Davidovitse [38]

Proces alkalické aktivace strusky je díky vyššímu obsahu vápníku odlišný a není tak dobře popsán. Nejvýznamnějším rozdílem je rozpuštění skelné fáze (Obr. 8), kdy nejprve dochází k substituci H^+ iontů za ionty sodné a vápenaté, následně poté k hydrolyze Al-O-Si vazeb a depolymerizaci skelné sítě [37].



Obr. 8: Schéma rozpouštění skelné fáze MGVS [37]

Následuje uvolnění křemičitanů a hlinitanů a tvorba C-A-S-H gelu.

Tato práce se zabývá zkoumáním materiálů v raných stádiích po namíchání, proto je zde mechanismus pouze zjednodušen a není zapotřebí jeho hlubšího rozboru hydratace ani popisování hydratačních produktů.

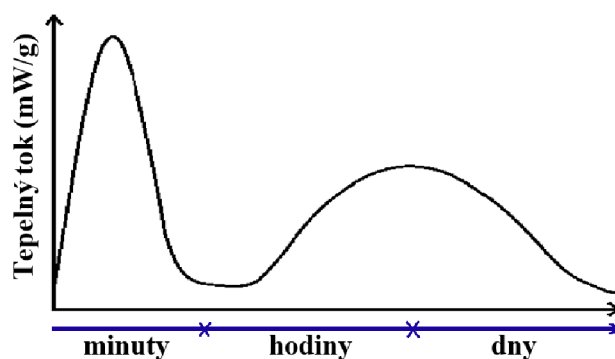
2.6.2 Hydratační produkty

Vzhledem k odlišnosti prekurzorů a aktivátorů dochází k vzniku rozdílných hydratačních produktů. Nezávisle na volbě aktivátoru je hlavním hydratačním produktem alkalicky aktivované strusky C-A-S-H gel, jehož struktura se liší zvoleným aktivátorem [40].

V případě alkalické aktivace MK byly výzkumy prováděny zejména s aktivací NaOH a NaVS za vzniku hlavního hydratačního produktu N-A-S-H gelu, který měl dobré mechanické vlastnosti. N-A-S-H gel má podobné chemické složení jako zeolity, jeho struktura je ovšem odlišná [41]. Důležité je zde ale zmínit, že struktura vzniklého N-A-S-H gelu se při použití různých aktivátorů mění [41]. Jako vedlejší produkty pak mohou vznikat např. již zmíněné zeolity. U strusky pak kromě C-A-S-H gelu může vznikat např. hydrotalcit a stratlingit, při aktivaci uhličitanem v raných stádiích hydratace také gaylussit [38,40].

2.6.3 Tepelný průběh hydratace

V naší práci se zabýváme alkalickou aktivací pomocí roztoků NaOH, Na_2CO_3 a sodného vodního skla. V případě použití NaOH je schéma kalorimetrické křivky hydratace k vidění na obr. 9.



Obr. 9: Náčrt kalorimetrické křivky hydratace AAM pomocí NaOH, inspirováno [43]

První pík vždy odpovídá smáčení a rozpouštění prekurzoru a tvorbě primárních produktů, hlavním hydratačním píkem je pak druhý pík, který odpovídá tuhnutí a tvrdnutí a s ním spojenému vzniku C-A-S-H/N-A-S-H gelu. V případě použití vodního skla/uhličitanu může dojít k rozdělení prvního píku na dva, kdy první odpovídá rozpouštění prekurzoru a druhý tvorbě prvotních produktů pocházejících zejména z reakcí rozpuštěných kationtů (Ca^{2+}) s anionty aktivačního roztoku.

2.7 Reologie

Jedná se o vědeckou oblast fyziky popisující deformační a tokové vlastnosti všech materiálů. Termín pochází z řeckého slova „rhei“, jehož význam je „tekoucí“. Při působení síly na materiál dochází k jeho deformaci a jev zvětšování deformace s dobou působení síly nazýváme „tečení“ [44].

Jsou rozeznávány dokonale pevné látky vykazující elastické chování (kámen, beton, porcelán) a dokonale kapalně látky vykazující viskózní charakter (voda, ethanol, olej). Reálně se ale většina materiálů nachází na rozhraní těchto dvou chování a nazýváme je viskoelastické, což je případ i námi zkoumaných AAP. Tyto materiály se neřídí Newtonovým zákonem, a patří tedy mezi neneutonské.

Poměr tečného napětí a rychlostního gradientu u nich není konstantní, závisí na hodnotě rychlostního gradientu. Podle průběhu závislosti tohoto gradientu na tečném napětí jsou rozlišovány různé druhy neneutonských kapalin:

- a) Plastické – vykazují mez toku, tedy tečou až od určitého napětí (roztoky tavenin nebo polymerů, minerální suspenze)
- b) Pseudoplastické – s rostoucím gradientem klesá jejich viskozita
- c) Dilatantní – s rychlostním gradientem stoupá i jejich viskozita (koncentrované částicové suspenze)

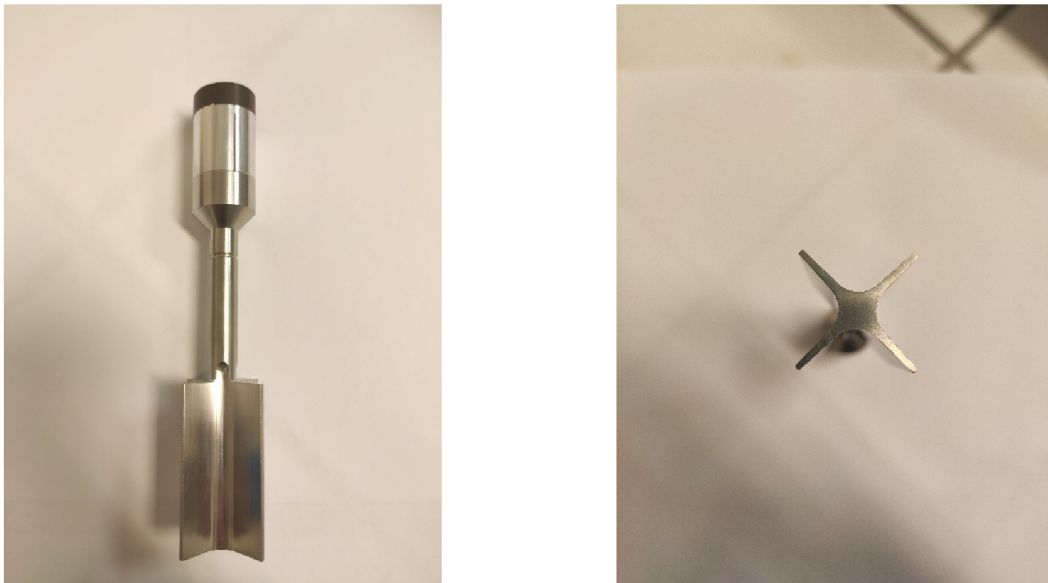
Zařízení pro zkoumání reologického chování se nazývají reometry a existuje celá řada těchto přístrojů s různými úpravami dle konkrétní aplikace.

2.7.1 Reometry, geometrie a režimy měření

Moderní reometry jsou zařízení pro testování materiálů při rotačních (spojitá rotace) nebo oscilačních zkouškách [44].

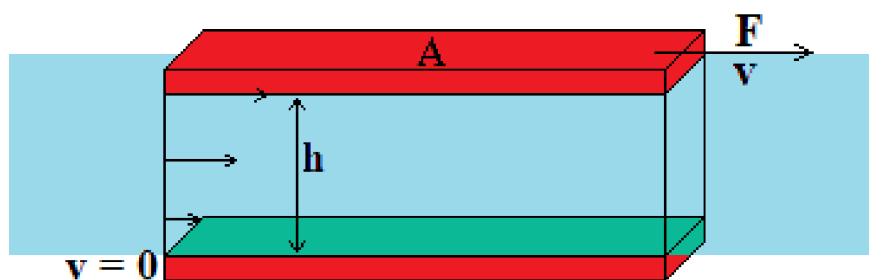
Pro získání absolutních hodnot (např. viskozita) musí být měření prováděno se specifickými podmínkami a rozměry geometrií, které jsou popsány normami ISO 3219 a DIN 53019 [44].

V případě našich měření se setkáváme s geometrií soustředných válců a také její alternativou, kdy ovšem místo vnitřního válce používáme tzv. „Vane“ (obr. 10). Ten částečně splňuje normované podmínky pro úzkou měřicí mezeru, ale především umožňuje získání lepší odezvy chování materiálů při jednotlivých zkouškách, a to zejména tím, že zabraňuje prokluzu materiálu u stěn (tzv. wall-slip), ale zvyšuje riziko turbulentního proudění a obecně nehomogenního tokového pole.



Obr. 10: Fotografie geometrie „Vane“

Jak už bylo výše zmíněno, existují dva základní režimy měření. Pro pochopení a definici reologických parametrů používáme model dvou desek (obr. 11), který je ideální pro znázornění deformačního chování materiálu [44].



Obr. 11: Schéma modelu dvou desek, kde h je mezeru mezi deskami [m], A plocha smykové oblasti [m²] a F působící síla [N]

2.7.2 Rotačních měření

Základními rotačními reologickými parametry je pak smykové napětí τ , které je definováno jako podíl působící síly na smykovou oblast (rov. 3) a smykové rychlosti (rov. 4), která je

definována podílem rychlostí otáčení při měření a velikostí nastavené smykové mezery (výška „gapu“) [44].

$$\tau = \frac{F}{A} = \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \quad (3)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} = \left[\frac{1}{\text{s}} \right] \quad (4)$$

Základním získaným parametrem u rotačních zkoušek je mez toku, což je minimální působící síla, která je potřeba k narušení soudržnosti materiálu a zahájení toku. V praxi je tato hodnota síly důležitá pro případné zahájení čerpání zkoumaných AAP. Mez toku není absolutní materiálová konstanta z důvodu závislosti na úpravě vzorku, metodách měření a jejich vyhodnocení, může ale napovědět mnohé o vlastnostech materiálu a z praktického hlediska patří k vůbec nejdůležitějším veličinám [44].

Výstupy z rotačních měření (tokové křivky) jsou po naměření vyhodnocovány pomocí matematických modelů, které jsou voleny na základě naměřených vlastností materiálů.

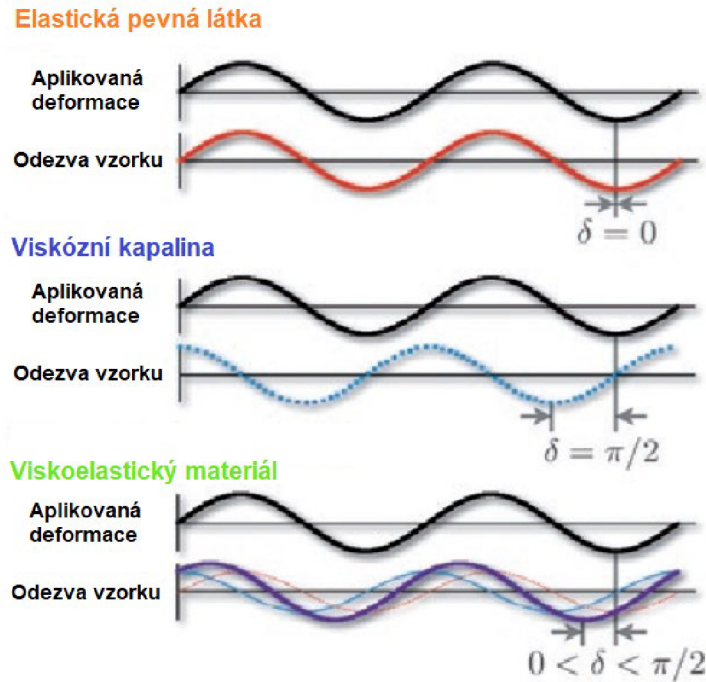
Pro námi analyzované materiály se nejčastěji používá model Herschel-Bulkley (rov. 5):

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (5)$$

Kde τ je smykové napětí, τ_0 je mez toku, k je index konzistence, $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost a n je tokový index. Hodnota tohoto indexu menší než jedna znamená pseudoplastické chování, pro binghamské chování je rovna jedné a pro dilatantní nabývá hodnoty větší než 1 [44].

2.7.3 Oscilační měření

Tento typ měření je ideální pro námi zkoumané viskoelastické AAP. V průběhu měření je materiál cyklicky (sinusově) deformován smykem a je měřena jeho odezva v podobě smykového napětí, které je zaznamenáno pomocí točivého momentu. Tento moment je následně přepočten právě na stanovované smykové napětí. Výsledná sinusová závislost má rozdílný fázový posun dle zvoleného materiálu (obr. 12) [45].



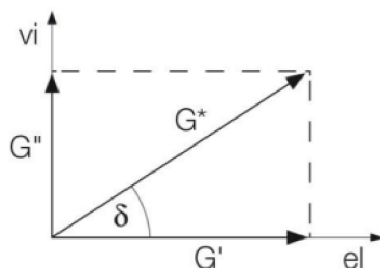
Obr. 12: Znárodnění fázových posunů sinusových křivek pro jednotlivé druhy materiálů, převzato z [45] a upraveno

Fázový posun (δ) je způsoben prodlevou mezi aplikovanou smykovou deformací a odezvou vzorku (smykovým napětím). Hodnota posunu je u ideálně elastických materiálů nulová, u ideálně viskózních 90° a pro viskoelastické materiály leží mezi těmito hodnotami [45].

Základním sledovaným parametrem oscilačních měření je komplexní smykový modul G^* (rov. 6), který je výslednicí elastického (storage) modulu G' a ztrátového (loss) modulu G'' . G^* popisuje celkové chování viskózní i elastické složky viskoelastického chování vzorku a je získán podílem smykového napětí (τ_A) a amplitudy smykové deformace (γ_A) získaných z naměřených sinusových křivek [44,49].

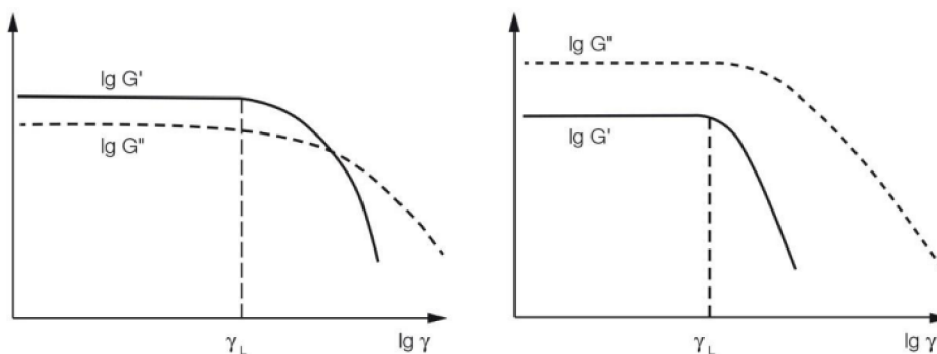
$$G^* = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \quad (6)$$

Paměťový (elastický) modul reprezentuje elastickou složku vzorku a je to schopnost materiálu uchovávat deformační energii pro návrat do původního stavu. Pokud je tato složka vyšší než viskózní, chová se materiál více jako elastická pevná látka. Ztrátový modul reprezentuje viskózní složku vzorku a je měřítkem disipace energie způsobené vnitřním třením během toku na teplo. Pokud je tento modul vyšší než elastický, sledujeme materiálové chování bližší viskoelastické kapalině. Vztah mezi jednotlivými viskoelastickými moduly je pak vektorově zobrazen na obr. 13 [44].



Obr. 13: Vektorové vyjádření modulového složení komplexního smykového modulu [44]

Pro námi připravované AAP je klíčová hodnota hranice lineární viskoelastické oblasti (HLVO), což je hraniční hodnota smykového namáhání, než dojde k porušení materiálu. Tato hodnota bývá také nazývána mez kluzu (yield point) a po jejím dosažení dochází k destruktivním změnám ve vzorku. Hodnota HLVO je získána při oscilačních měřeních s konstantní oscilační frekvencí a teplotou při narůstající deformaci (nazýváno také amplitudové měření) a je definována svojí hodnotou modulů a deformace. Na grafech v obr. 14 můžeme vidět vyhodnocení HLVO (γ_L) obou typů viskoelastických materiálů.



Obr. 14: Grafické znázornění stanovení HLVE z křivek oscilačního měření pro viskoelastické materiály [44]

Z obr. 14 je jasně patrné, že u materiálu s převládající elastickou složkou (vlevo) i u materiálu s převládající viskózní složkou (vpravo) stanovujeme hodnotu HLVO stejně, a to před prvním bodem poklesu elastického modulu při použití logaritmického měřítka [44].

2.8 Další použité výzkumné metody

Primární výzkumnou metodou byla reologická měření, ovšem pro pochopení interakce organických přísad s prekurzory bylo zapotřebí zvolit další metody pro zkoumání povrchu prekurzorů a velikosti částic. Dále byla zvolena a optimalizována metoda pro stanovení množství naadsorbovaného lignosulfonátu na povrch prekurzorů pomocí metody UV-VIS a pro doplnění stanovení zeta potenciálu ředěných AAP.

2.8.1 Stanovení měrného povrchu BET

Základem této metody analýzy materiálů je samotná zkratka BET, která je zkratkou autorů Brunauer-Emmett-Teller. Tito autoři jsou původci teorie vícevrstvé adsorpce plynu na povrch zkoumaného materiálu. Pomocí adsorpce tohoto plynu (nejčastěji dusíku, ale dá se použít i např. hélium) je výpočtem určen měrný povrch vzorku. Před měřením dochází k odplynění vzorku nejčastěji za zvýšené teploty. V praxi je často snaha tuto teplotu co nejvíce snižovat,

aby ohřev vzorku nezpůsobil změnu vzorku (např. dehydrataci) a tím změnu jeho měrného povrchu [80,81].

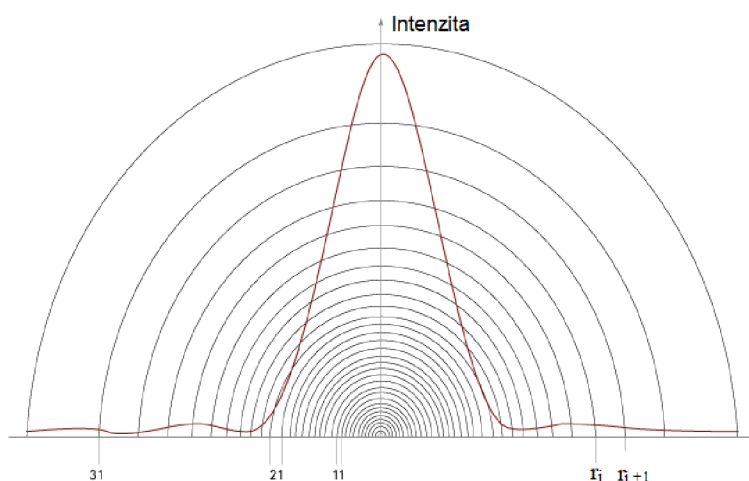
Pro stanovení je využívána tzv. BET rovnice [81]:

$$\frac{1}{W((P_0/P))} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (7)$$

Kde W je hmotnost adsorbovaného plynu při relativním tlaku (P/P_0) a W_m hmotnost adsorbátu. C je BET konstanta, která souvisí s energií adsorpce v první adsorbované vrstvě a její hodnota je ukazatelem velikosti interakcí mezi adsorbentem a adsorbátem.

2.8.2 Analýza distribuce a velikosti částic pomocí zařízení HELOS

Analýza probíhá pomocí metody laserové difrakce, kdy jsou částice měřeny hromadně a je generován výsledek pro celý vzorek. Principem je kontinuální průtok částic měřící celou za současné difrakce laserového svazku. Před měřením je klíčová znalost měřené látky pro vhodnou volbu metody měření [53]. Menší částice mají velké difrakční úhly, naopak větší částice mají difrakční úhly nižší. Rozsah měřitelné velikosti částic je od 0,1 μm do 8750 μm v závislosti na použitém detektoru [52]. Rozložení intenzity ohýbaného světla je prováděno pomocí víceprvkového fotodetektoru, jak je znázorněno na obr. 15 [54].



Obr. 15: Intenzita difrakce větší částice detekovaná polokruhovým 31 kanálovým detektorem [54]

Výsledkem je získaný difrakční obraz, který je pomocí Fourierovy transformace převeden na distribuční křivku. Hlavní výhodou je rychlost metody a reprodukovatelnost [53].

Proces měření má tři základní kroky:

- Interakce částic s laserovým paprskem a zisk difrakčního obrazce
- Převod difrakčního obrazce do digitálního formátu
- Převod digitálního formátu na distribuční a kumulativní křivku

Metoda laserové difrakce poskytuje pouze difrakční obraz částic a nedokáže získat přímý obraz částice, proto je vhodné tuto metodu doplnit o snímky z např. elektronové mikroskopie (viz 3.6) [53].

2.8.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací (lépe řečeno rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM) je analytická metoda, která pomocí svazku urychlených elektronů rastruje povrch vzorku a vytváří obraz mikroskopické struktury povrchu vzorku. Díky vysokému rozlišení a vysoké hloubce ostrosti je získán trojrozměrný obraz povrchu vzorku [50,51].

Základní složení elektronového mikroskopu:

- Vakuový systém
- Elektronové dělo – zdrojem elektronů je katoda a proud vzniklých elektronů je regulován Wehneltovým válcem
- Elektronová optika – součástí elektronové optiky jsou elektromagnetické čočky, clony a vychylovací cívk
- Komora pro vzorky – obsahuje motorizovaný držák vzorků a otvory pro detektory
- Detektory

Reakcí urychlených elektronů s hmotou vzorku dochází k elastickým a neelastickým srážkám a produkci fotonů a elektronů. Elastickými srážkami vznikají zpětně odražené (BSE) a prošlé (TE) elektrony, při neelastických srážkách sekundární (SE) elektrony, Augerovy elektrony a několik druhů záření [50].

V případě našeho měření je klíčový vznik SE, ke kterému dochází při interakci elektronového svazku s elektrony v el. obalech atomů. U elektronů ze svazku dochází ke ztrátě energie a tyto elektrony jsou primárním signálem k dosažení topografického kontrastu. Detekcí těchto elektronů dochází následně k tvorbě snímků povrchové struktury vzorku, což je cílem našeho měření. Pro měření na skenovacím elektronovém mikroskopu je klíčové nanesení vodivé vrstvy na vzorek, kdy pro prvkovou analýzu je nanášena vrstva uhlíku a pro snímkování povrchů např. zlato nebo iridium [50,51].

2.8.4 Stanovení adsorpce LS na povrch prekurzorů UV-VIS spektrofotometrií

UV-VIS spektroskopie je jedna z nejstarších a nejvyužívanějších fyzikálně-chemických metod z důvodu vysoké přesnosti, rychlosti, ceny, citlivosti a snadné opakovatelnosti. Pracovní oblastí této metody je rozmezí vlnových délek 200–800 nm [55].

Principem metody je měření a interpretace elektronových spekter molekul látek, které absorbují energii (elektromagnetické záření), kdy při absorpci záření molekulou dochází k elektronovým přechodům. UV-VIS spektrofotometrie je obor spektroskopie, který se zabývá měřením propuštěného, odraženého nebo pohlceného světla látkou v závislosti na vlnové délce. Výsledkem měření jsou absorpční spektra, která jsou grafickým znázorněním závislosti absorpce na vlnové délce [55].

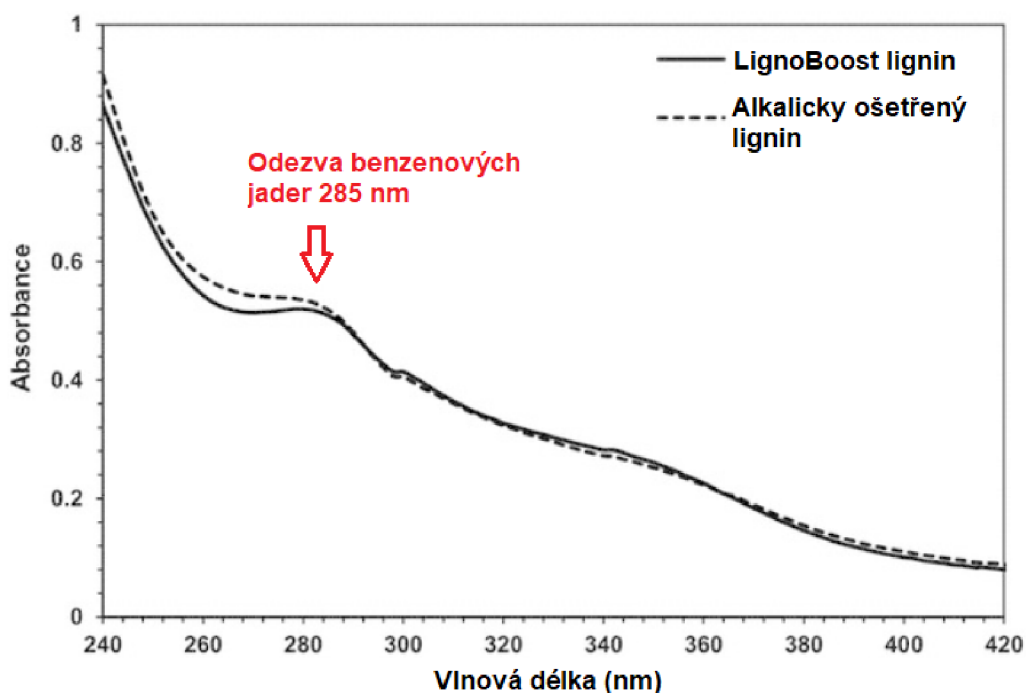
Závislost absorpce na koncentraci a tloušťce kyvety je definována matematicko-fyzikální rovnicí (8) odvozenou z Lambert-Beerova zákona [55].

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (8)$$

Kde A je absorpce, ε je molární absorpční koeficient, c je látková koncentrace a d je délka optické dráhy v kyvetě.

V praxi je často nejprve proměřena závislost absorpce na vlnové délce a následně je zvolena vlnová délka, při které stanovovaná látka nejlépe absorbuje, popř. vlnová délka, při které absorbuje pouze stanovovaná látka a ostatní složky neruší stanovení. K této volbě dochází v případě obsahu více látek schopných absorbovat, kdy se část intervalů vlnových délek (při kterých jsou látky schopné absorbovat) překrývá.

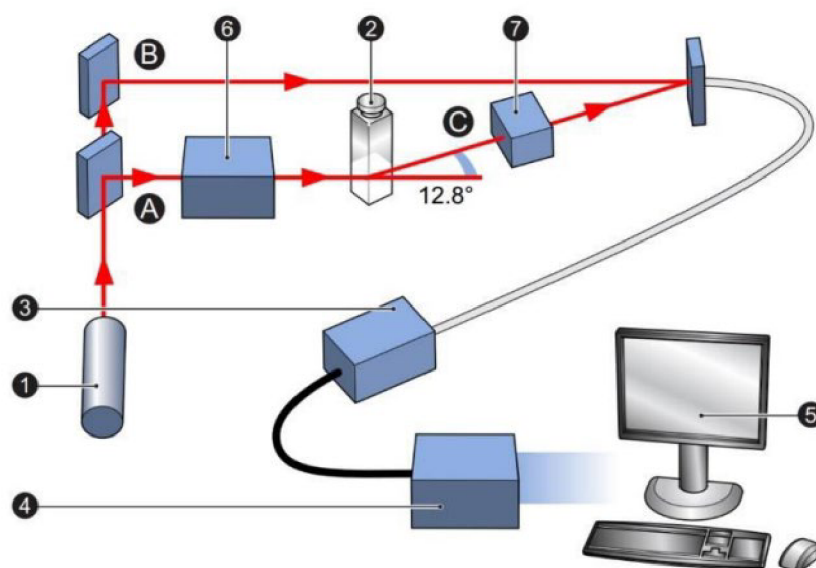
V našem případě byla zvolena vlnová délka 285 nm, která v UV-VIS spektru lignosulfonátu odpovídá absorbování benzenovými jádry (viz. obr. 16).



Obr. 16: UV-VIS spektrum surového vyextrahovaného LignoBoost ligninu a jeho alkalicky zneutralizované formy s vyznačenou vlnovou délkou absorpce benzenovými jádry, převzato z [46] a upraveno

2.8.5 Stanovení zeta potenciálu

Zetasizer Nano ZS obdobně jako systémy dynamického rozptylu světla obsahuje pro měření zeta potenciálu sedm hlavních částí (viz obr. 17). Zdrojem světla je zde laserový paprsek, který je během měření zeta potenciálu rozdělen kompenzační optikou na dva paprsky, které následně putují odlišnými směry. První paprsek dopadá na kyvetu se vzorkem a druhý slouží jako referenční. Při průchodu paprsku středem vzorku dochází k jeho rozptýlení, které je následně pod úhlem $12,8^\circ$ detekováno. Před detektorem je umístěn zeslabovač pro snížení intenzity laserového paprsku a intenzity rozptýleného světla, aby nedocházelo k přetížení detektoru [47].



Obr. 17: Schéma základních komponent přístroje ZetasizerNano ZS při měření zeta potenciálu, kde jednotlivé komponenty jsou: laser (1), měřicí cela (2), detektor (3), digitální procesor signálu (4), počítač (5), zeslabovač (6), kompenzační optika (7) a paprsek dopadající (A), referenční (B) a rozptýlený (C) [47,48]

Pokud na celu se vzorkem působí elektrické pole, dochází k pohybu částic a způsobení fluktuace intenzity detekovaného světla. Frekvence fluktuace by měla být úměrná rychlosti pohybu částí ve vzorku. Referenční a rozptýlený laserový paprsek prochází optickou soustavou (složena z několika čoček), kde je sloučen a dopraven na detektor. Z detektoru jsou následně informace přes digitální procesor signálu předány do počítače softwaru Zetasizer. Program z dat vytvoří frekvenční spektrum, ze kterého je vypočtena elektroforetická mobilita částic a tím určen zeta potenciál pomocí Henryovy rovnice (9) [47].

$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta f(ka)}{3\eta} \quad (9)$$

Kde ζ je zeta potenciál, U_E je elektroforetická pohyblivost částic, ε je dielektrická konstanta a η je viskozita prostředí. $f(ka)$ je Henryova funkce a její hodnota závisí na dané aproximaci. Dle Smoluchowskiho aproximace pro částice větší než $0,2 \mu\text{m}$ dispergované v elektrolytu více než 10^{-3} molu soli je funkce rovna 1,5 a pro malé částice s nízkou dielektrickou konstantou je dle Hückelovy aproximace rovna jedné [47,48].

2.9 Aktuální výzkum v oblasti AAM

V současné době probíhá masivní výzkum v oblasti alternativních pojivových materiálů a AAM nejsou výjimkou. Aplikace těchto materiálů se však stále potýká se spoustou technických problémů, jako je velké smrštění, proměnlivé složení a vlastnosti použitých surovin a selhávající aditivace [57]. Většina technických aditiv do běžných pojiv na bázi PC není pro AAM kompatibilní [56,58]. Pro další vývoj je nutné pochopit vliv složení AAM na reologické vlastnosti, aby bylo možné regulovat vlastnosti těchto materiálů pro jejich aplikaci [59].

2.9.1 Vliv alkalických aktivátorů na reologii

Hydratační proces, mikrostruktura a vlastnosti AAM jsou výrazně ovlivněny alkalitou a dávkováním používaných aktivátorů. Jak je zmíněno výše v kapitole 2.3, mezi nejpoužívanější aktivátory patří roztoky NaOH, sodného vodního skla, Na₂CO₃, případně KOH a Na₂SO₄, zde už ovšem dochází k značnému nárůstu ceny.

2.9.1.1 Iontová povaha při použití Na/KOH

Hydroxid sodný a draselný jsou nejpoužívanějšími aktivátory pro alkalickou aktivaci, a to zejména z důvodu jejich snadné dostupnosti.

Pasty připravené s NaOH většinou vykazují při stejné molární dávce vyšší plastickou viskozitu a mez toku než pasty připravené s KOH. Tento jev byl ve vědeckých člancích pozorován jak u AAM na bázi vysokopecní strusky [60], tak u AAM na bázi popílku [61].

Tento jev může být způsoben pravděpodobně nižší hustotou náboje u K⁺ iontů, což způsobuje nižší ion-dipólové síly a nižší viskozitu připravovaných past [59]. V článku [62] bylo zjištěno, že zeta potenciál AAM na bázi strusky nebo popílku aktivovaných KOH je obecně vyšší než u strusky aktivované NaOH, protože Na⁺ ionty mají horší schopnost naadsorbování na povrch záporně nabitých částic, což souvisí s jejich větším solvatačním obalem. Dále bylo zjištěno, že větší množství naadsorbovaných K⁺ iontů může snižovat Van-der-Waalsovy síly a tím zvýšit odpuzivé síly dvojvrstev mezi nabitými částicemi a snižovat tak mez kluzu [59].

2.9.1.2 Efekt koncentrace při použití Na/KOH

Jak bylo již v kapitole 2.3 zmíněno, dávka a koncentrace hydroxidu má velký vliv na reologii AAM.

Ve výzkumu [63] došlo při zvýšení konc. NaOH z 2 na 7 mol/dm³ u past na bázi popílku k nárůstu meze toku, ovšem vědecký tým Zhanga ve výzkumu [64] popsal a v pozdějším výzkumu [65] ověřil snižování plastické viskozity a meze toku se zvyšováním koncentrace NaOH u past na bázi struska-popílek.

Výsledky výzkumů jsou nejednoznačné a překvapivé. Všeobecně je uznáváno, že struska se vzhledem k její vyšší reaktivitě rozpouští rychleji než popílek. Modifikační kationty Ca²⁺ se v rané fázi z rozpuštěného hlinitokřemičitanu snadněji uvolňují a dochází ke snížení negativy zeta potenciálu díky re-adsorpci Ca²⁺ [66]. Ca²⁺ ionty z hlinitanů a křemičitanů mohou být ovšem částečně nahrazeny kationty s nízkým nábojem, které jsou součástí aktivačního roztoku. Výsledný zeta potenciál je tedy řízen vzájemnou kompenzací výše zmíněných dějů, které jsou ovlivněny ředěním a reakční dobou. Směsné systémy (např. struska-popílek) mají také nižší schopnost vázat vodu než systém čistě struskový, směsný systém tedy obsahuje více volné vody [65]. Tento efekt však může být nižší než elektrostatické odpuzování a rozdílné efekty koncentrace NaOH ve výzkumech [63,65] mohou být způsobeny vlastnostmi prekurzorů a objemovými zlomky (poměr aktivátoru a prekurzoru).

Důležitým parametrem se ukazuje hodnota kritické koncentrace NaOH. Hydroxidové anionty stimulují rozpouštění pevných aluminosilikátů a sodné kationty jsou nepostradatelné pro vyplnění pórů v tetraedrální koordinační struktuře a kompenzaci záporného náboje hlinitanových míst. Koncentrace těchto iontů má tedy vliv na ovlivnění rovnováhy mezi kinetikou rozpouštění a kinetikou polykondenzace, což ovlivňuje reologické vlastnosti [63,67,68].

Ve výzkumu [63] při alkalické aktivaci popílku byla určena jako kritická koncentrace NaOH 7 mol/dm³, kdy do této hodnoty docházelo k nárůstu meze toku z rotačních i paměťového modulu u oscilačních měření a nad touto koncentrací už hodnoty zkoumaných reologických parametrů pouze klesaly. Tento jev může být vysvětlen tím, že nízká koncentrace podporuje rozpouštění a zpětnou re-adsorpci Ca²⁺ i nahrazování těchto kationtů kationty z aktivačního roztoku. Vysoká koncentrace naopak podporuje primárně rozpouštění a je zde vysoká míra odpuzování mezi částicemi díky velkému množství negativně nabitých monomerů. Z jiného výzkumu [67] pro systém struska-popílek byla ovšem stanovena hodnota kritické koncentrace na 4,17 mol/dm³, to může být zdůvodněno rychlejším rozpouštěním díky obsahu strusky a tím celkově vyšší reakční rychlosti.

Obecně se dá říci, že neexistuje ideální koncentrace aktivátoru, ale je nutné ji vždy přizpůsobit konkrétnímu druhu a složení prekurzoru.

2.9.1.3 Iontová povaha při použití sodného/draselného vodního skla

Pro aplikaci v AAM se ukazuje jako použitelnější NaVS, se kterým mají tyto materiály nižší mez toku než AAM aktivované NaOH i pojiva na bázi PC. Tento jev je způsoben změkčujícím účinkem sodného vodního skla. [60,69].

Kashami [60] ve svém výzkumu zjistil, že při aktivaci strusky hydroxidem i vodním sklem je po namíchání zeta potenciál negativní v důsledku deprotonace silanolových skupin na povrchu zrn strusky. Při zvyšování koncentrace hydroxidu se však mění zeta potenciál z negativního na pozitivní, což způsobuje snižování a následné opětovné zvyšování odpudivých sil. K tomuto jevu však u sodných vodních skel nedochází a zeta potenciál dále pouze klesá. Toto chování je pravděpodobně způsobeno adsorpcí silikátových oligomerů na povrch částic strusky, což způsobuje výrazné zpomalení rozpouštění Ca²⁺ do roztoku a větší odpudivé síly dvojvrstvy. Stejný efekt byl pozorován i u alkalické aktivace popílku [61].

Při porovnání alkalické aktivace metakaolinu sodným a draselným vodním sklem bylo zjištěno, že i při vyšší bazicitě draselného vodního skla sodné vodní sklo, díky vyšší hustotě náboje a menší velikosti Na⁺ iontů, lépe rozpouští MK a připravené pasty rychleji tuhnou. Volba vodního skla ve studii ovšem neovlivňovala reologické vlastnosti, pouze délku tuhnutí. [70,71]

2.9.1.4 Efekt křemičitého modulu (nSiO₂/nNa₂O) na reologii AAM

Přidání NaOH může zvýšit pH a snížit modul (molární poměr SiO₂/Na₂O) aktivačního roztoku NaVS, což může ovlivnit distribuci iontů v roztoku a tím i reologii AAM [59].

V některých studiích [72] bylo zjištěno, že zvýšení modulu může snižovat mez toku a plastickou viskozitu u AAM na bázi strusky, ovšem u AAM na bázi popílku je efekt opačný a se zvyšujícím se modulem dochází ke zvyšování zdánlivé viskozity a meze toku [61].

Dai a kolektiv [73] při práci se směsnými AAM na bázi popílku a strusky zjistili, že při zvýšení modulu z 0,4 na 1,6 se snížila mez kluzu a velikost tixotropní oblasti o 76 až 83 %. Dalším efektem zvýšení modulu bylo výrazné zkrácení doby tuhnutí připravovaných past.

Dai také ve svém výzkumu zjistil, že s rostoucím modulem dochází k zvýšení rychlosti tvorby struktury (prudšímu nárůstu paměťového modulu), ačkoliv byly počáteční hodnoty paměťového modulu u směsi s nižším modulem vyšší. Tento efekt byl zdůvodněn tím, že nízkomodulový aktivátor vykazoval vyšší zásaditost a rychlejší tvorbu primárních reakčních

produktů, což způsobilo vyšší počáteční paměťový modul. Gely vysrážené na povrchu částic poté mohou bránit dalším reakcím a způsobovat pomalý nárůst struktury (pozorováno pozvolným nárůstem paměťového modulu) [73].

Zvyšující křemičitý modul zvyšuje viskozitu aktivačního roztoku, což se projevuje zejména u směsných AAM na bázi strusky a MK, kde zvyšující modul způsobuje růst meze toku a plastické viskozity. Tento vliv je pozorován hlavně u past s vysokým obsahem MK, které mají obecně vyšší viskozitu [74].

Obecně se dá říci, že zvýšení modulu většinou způsobuje snížení meze toku AAM díky plastifikačnímu efektu do hodnoty 1,2, poté už k plastifikačnímu efektu nedochází [59,61,72,73,74].

2.9.1.5 Efekt koncentrace při použití NaVS

Vyšvařil se svým týmem zkoumal vliv koncentrace sodného vodního skla na reologické vlastnosti past na bázi cihlových prachů se zjištěním, že vyšší koncentrace může zvýšit tekutost past, ovšem na úkor snížení dlouhodobé pevnosti [75].

Dále bylo ve výzkumu [60] zjištěno, že vyšší koncentrace NaVS indukuje zápornější zeta potenciál, což ovšem neznamená vždy nižší mez toku. Ideální dávka NaVS byla stanovena na $2,2$ až $4,4 \cdot 10^{-4}$ mol/g strusky a nižší (nulová) a vyšší dávka způsobila vyšší hodnotu meze toku. Při vyšších koncentracích byl tento efekt odůvodněn nárůstem přitažlivých sil a s tím související aglomerací.

U směsných AAM na bázi strusky a popílku bylo zjištěno, že se zvyšující se dávkou NaVS (3 až 6 % Na_2O , modul 1,6) klesala rychlost tvorby struktury s jejím následným prudkým nárůstem (prudký nárůst paměťového modulu) a pasty s koncentrovanějším aktivátorem měly nižší mez kluzu a menší tixotropní oblast. [73]

2.9.1.6 Ostatní aktivátory

V poslední době bylo publikováno několik studií na AAS aktivované různými aktivátory. Torres-Carrasco se svým týmem [76] zkoumal alkalickou aktivaci kombinací NaOH , Na_2CO_3 a odpadního vodního skla a zjistil, že vzniklé pasty vykazují podobné chování, jako při aktivaci samotným NaVS. U obou systémů ovšem docházelo k falešnému tuhnutí, což bylo odůvodněno rychlým srážením primárního C-A-S-H gelu.

Dále bylo u aktivace strusky Na_2CO_3 zjištěno, že navýšení koncentrace aktivátoru z 6 na 10 % nemá významný vliv na mez toku ani plastickou viskozitu, což bylo odůvodněno dlouhými časy tuhnutí. Dlouhé tuhnutí může být zkráceno přidáním Ca(OH)_2 konzumujícím volné uhličitanové ionty, ovšem lepší je nahradit uhličitan hydroxidem sodným, což způsobí jen minimální zhoršení tekutosti [77].

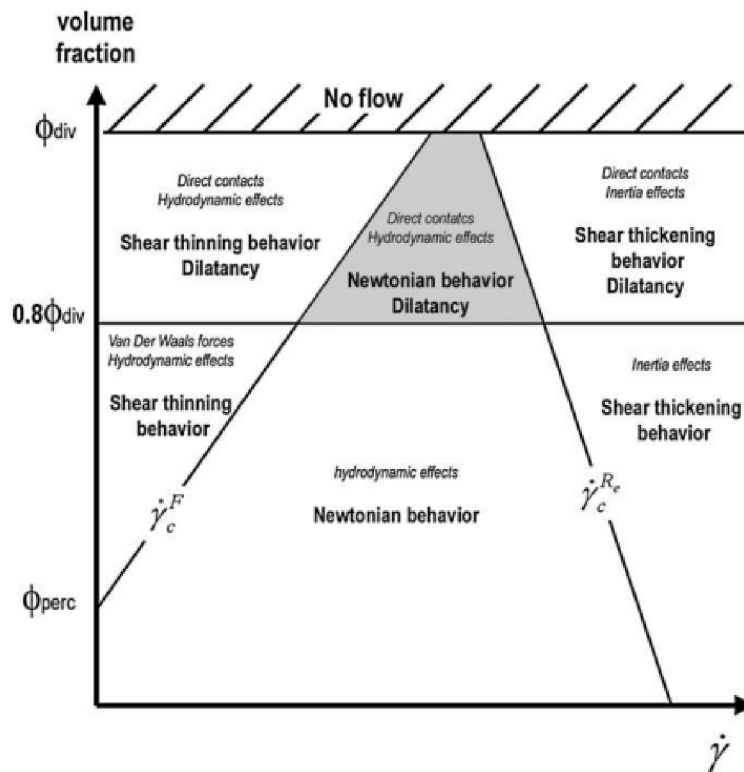
2.9.2 Reologie cementových suspenzí

Tato kapitola byla zmíněna z důvodu lepšího porozumění chování AA suspenzí, u kterých by mohla být prokázána existence stejných oblastí, jako je popsáno níže u cementových suspenzí. Samozřejmě jsou zde očekávány jiné hodnoty kritických objemových zlomků částic a smykových rychlostí, ovšem u připravovaných AAP se dají očekávat podobné trendy jako u cementových.

Pro porovnání s AAM je pro tuto práci užitečný výzkum [95], kde analyzovali reologické chování cementových past a přišli k následujícím závěrům:

- Brownův pohyb neovlivňuje reologické chování, protože to je primárně ovlivněno Van der Waalsovými silami, a proto Brownův pohyb nemůže být původcem dilatantního chování.
- Existuje kritický objemový zlomek částic ϕ_{perc} , pod kterým nedochází k žádným interakcím mezi částicemi na dálku, nad touto hodnotou suspenze vykazuje mez toku.
- Existuje kritický objemový zlomek částic ϕ_{div} , nad kterým mez toku a viskozita vzrůstá k nekonečnu. Tento objemový zlomek je závislý na stupni/síle flokulace.
- Existuje přechodový objemový zlomek $0,85\phi_{div}$, který odděluje suspenze, v nichž je mez toku převážně ovlivněna Van der Waalsovými silami a suspenze, kde je mez toku ovlivněna přímými kontakty částic.
- Van der Waalsovy síly dominují hydrodynamickým silám v režimu pomalého namáhání a způsobují makroskopické pseudoplastické chování.
- Při středním rychlosti namáhání dominují hydrodynamické síly.
- Při vysoké rychlosti namáhání dominuje setrvačnost částic a může způsobovat dilatantní chování.
- Přejechy mezi těmito zónami se řídí kritickými rychlostmi namáhání (strain), které závisí na průměrné velikosti částic, viskozitě kapaliny, hustotě PC a intenzitě Van der walsových sil.

Všechny tyto informace mohou být shromážděny v obr. 18, kde jsou jedinými proměnnými smyková rychlost a objemový zlomek cementu.



Obr. 18: Reofyzikální klasifikace cementových suspenzí, všechny vlastnosti jsou pevné s výjimkou smykové rychlosti a objemového zlomku PC. Dominující fyzikální jevy jsou označeny kurzívou nad jejich makroskopickými důsledky na reologické chování (tučně) [95]

Hranice mezi jednotlivými zónami na obr. 18 jsou pro zjednodušení zobrazeny přímkami, důležité je zmínit, že existence šedé oblasti na obr. 18 může být diskutabilní. Při vysokých objemových zlomcích jsou zde velké vlivy setrvačnosti a přímého kontaktu mezi částicemi a přechod mezi pseudoplastickým a dilatantním chováním by mohl být přímý bez přechodné newtonské oblasti, její existence byla ovšem potvrzena při testování polystyrenových perliček v newtonském oleji [96].

2.9.3 Vliv prekurzorů na reologii AAM

Rozdíl mezi prekurzory závisí zejména na fyzikálních a chemických vlastnostech počátečních aluminosilikátů. Bylo provedeno několik studií, který byly zaměřeny na pochopení reakce alkalické aktivace pro různé prekurzory za různých podmínek.

Jak byly již v kapitole 2.2 rozděleny prekurzory, obdobně lze podle obsahu vápníku rozdělit AAM do kategorií na nízkovápenaté systémy, ve kterých dominují vysoce provázané, trojrozměrné hlinitokřemičitanové polymerní gely (N-A-S-H), vysoce vápenaté systémy, ve kterých dominuje C-A-S-H a směsné systémy s kombinací obou hydratačních produktů.

2.9.3.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Prekurzory s vysokým obsahem vápníku (struska, struska z výroby fosforu a popílek třídy C) se díky jejich vysoké reaktivitě používají obvykle samostatně.

Gonzales se svým týmem [78] studoval reologii modifikované strusky se zabudovanými 13 % hm. Al_2O_3 (obsah reaktivní amorfní fáze 55,5 % hm.) a zjistil, že plastická viskozita pasty byla asi dvakrát vyšší než u pasty ze strusky se zabudovanými 11 % hm. Al_2O_3 a 5 % hm. SiO_2 (obsah reaktivní amorfní fáze 65,5 % hm.). Z výzkumu vyhodnotili, že absolutní obsah reaktivní složky nemůže popsat reaktivitu a důležitější je chemismus a jednotlivé reaktivní komponenty.

Při výzkumu popílku třídy C smíchaného s cihelným práškem o vysokém obsahu vápníku aktivovaným NaVS bylo zjištěno, že navyšování obsahu cihelného prachu s vyšším obsahem vápníku způsobuje zvyšování meze toku, koeficient konzistence i sledované parametry oscilačních měření [75]. Tento jev byl odůvodněn vysokým obsahem dvojmocných vápenatých iontů, které vedou k tvorbě většího množství primárního gelu. Reologické parametry může také zvyšovat špatná dispergace cihlového prášku.

Při alkalické aktivaci strusky z výroby fosforu NaVS bylo zjištěno, že testování reologických parametrů po namíchání bylo prakticky nezávislé na modulu aktivátoru, ale spíše na změnách strusky během aktivačního procesu [79].

Obecně se dá tedy říci, že reologické vlastnosti a reaktivita AAM jsou silně ovlivněny volbou, vlastnostmi a zejména složením používaného prekurzoru a složení aktivátoru má až sekundární efekt. Efekt aktivátoru se ještě snižuje při použití směsných systémů, kde má hlavní vliv na reologii zvolený poměr jednotlivých prekurzorů.

Tvrzení v předchozím odstavci ovšem neplatí pro AAM na bázi metakaolinu, kde jsou reologické vlastnosti primárně ovlivněny aktivačním roztokem a jeho volbou. Ve studii [94] zkoumali reologii MK aktivovaného sodným vodním sklem a chování porovnávali s klasickými pastami na bázi PC.

Připravené AAM zde byly vyhodnoceny jako polozředěné suspenze nebrownových nekolidních nedeformovatelných částic ve vysoce viskózním newtonském prostředí (NaVS).

U MK past nedochází téměř k žádným koloidním interakcím mezi zrny a reologie je tedy primárně ovlivněna volbou aktivátoru, jak bylo ověřeno i v měřené MK past s různými aktivačními roztoky [94].

2.9.4 Přísady redukující množství potřebné záměšové vody

Přísady snižující množství potřebné záměšové vody jsou široce používány pro zlepšení reologických vlastností a použitelnosti běžných pojiv na bázi portlandských cementů. Tyto přísady jsou rozděleny v kapitole 2.4.2.

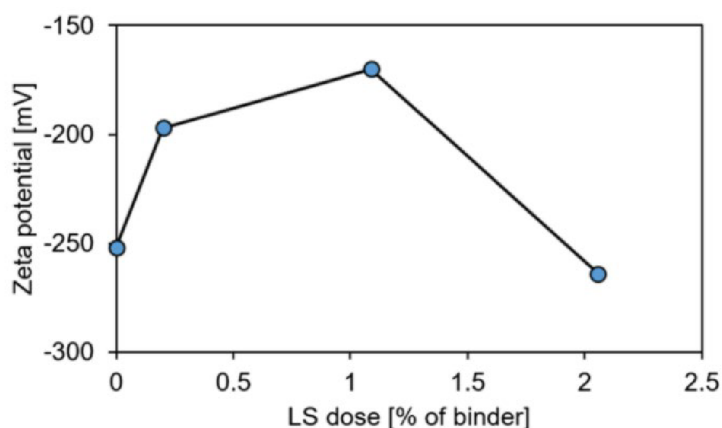
2.9.4.1 Použití v AAM

Vliv plastifikačních přísad na reologické vlastnosti AAM byl zkoumán velkým množstvím výzkumných pracovníků. V AAM na bázi strusky aktivované hydroxidem sodným správné dávkování plastifikátorů mělo plastifikační účinek, později se však projevila špatná stabilita připravených past z důvodu pravděpodobného rozkladu přísad při vysokém pH [59].

Palacios se svým týmem [56] zkoumala vliv čtyř různých přísad redukujících vodu na reologii strusky aktivované hydroxidem sodným a sodným vodním sklem. Z přísad na bázi derivátu polykarboxylátu, melamin formaldehydu, naftalen-formaldehydu a vinyl kopolymeru byla jako jediná použitelná přísada zjištěn derivát naftalen-formaldehydu. Jako jediné aditivum tato látka snižovala mez toku, a to z důvodu její stability v alkalickém prostředí. Její efekt byl nejvýraznější u aktivace NaOH, u aktivace vodním sklem byla schopnost plastifikace zanedbatelná. Zajímavé a neobjasněné bylo také zjištění, že přidání plastifikátoru na bázi derivátu melamin-formaldehydu mělo u strusky aktivované NaOH za následek výrazné zvýšení meze toku [83].

I když Palacios [56] se svým týmem objasnila nepoužitelnost superplastifikátorů třetí generace na reologii strusky aktivované sodným vodním sklem, Luukkonen se svým týmem [84] objevil použitelnost superplastifikátorů předchozích generací, zejména superplastifikátorů na bázi LS.

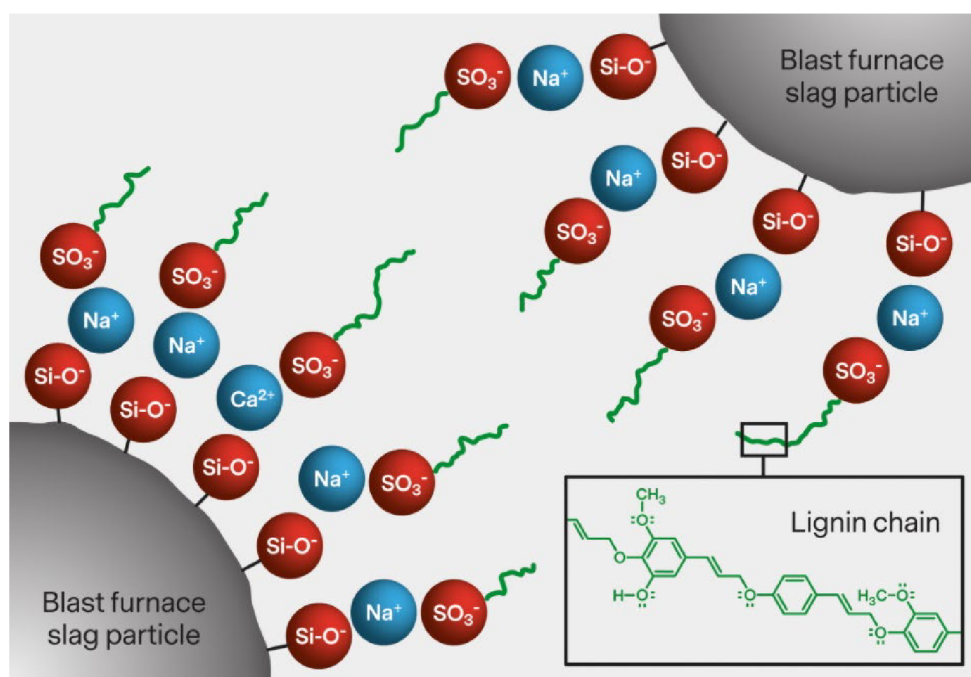
V jeho práci [84] bylo při dávce 0,5 % hm. LS u AAS (u „one part“ systémů) dosaženo snížení meze toku a viskozity na 56 % původní hodnoty a na 60 % původní hodnoty po 40 minutách. Mimo reologie také testoval vliv dávky LS na zeta potenciál připravených AAP viditelný v obr. 19 [84].



Obr. 19: Vliv dávky LS na zeta potenciál připravovaných alkalicky aktivovaných struskových past [84]

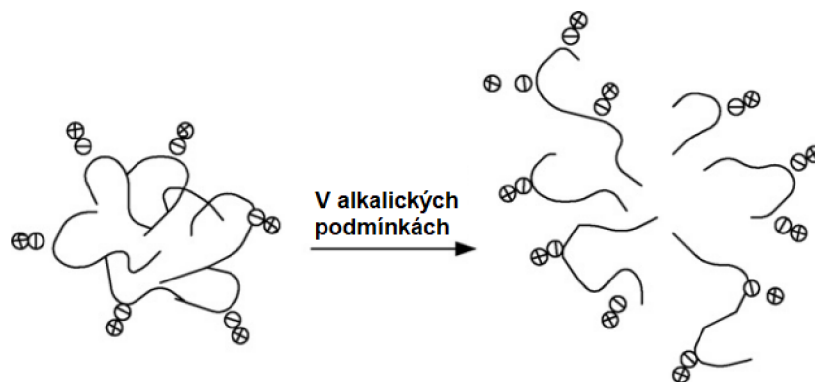
Dále se jeho tým zabýval popisem mechanismu plastifikace. Povrchový náboj strusky je díky silanolovým skupinám (-Si-OH) negativní a při vysokém pH mohou skupiny plně deprotonovat, což způsobuje silný záporný náboj bez přídavku plastifikátoru [85]. Tento záporný náboj je kompenzován kationty (Na^+ a Ca^{2+}) a na povrchu strusky je tvořena elektrická dvojitá vrstva schopná interakce se sulfonovými skupinami ($-\text{SO}_3^-$) LS. Při přidání LS do systému dochází k nárůstu zeta potenciálu až na dávku přibližně 1 % pojiva a poté opět klesne. Zajímavé je, že toto chování odporuje s optimálním rozsahem dávkování LS plastifikátoru, které má být do 1 %. Dávkování je ovšem doporučeno pro běžná pojiva na bázi PC.

Vhledem k nižším absolutním hodnotám zeta potenciálu (tedy nižšímu elektrostatickému odpuzování) je plastifikační efekt založen na sterickém odpuzování, jak je viditelné na obr. 20.



Obr. 20: Schématické zobrazení pravděpodobné adsorpce lignosulfonátu: Negativně nabitě silanolové skupiny (-Si-O-) přitahují vrstvu kationtů (Na^+ a K^+) na které sorbuje LS, který způsobuje sterické odpuzování mezi částicemi [84]

Zajímavý je také poznatek z výzkumu Panga a jeho týmu [86], že rozměr molekuly LS (ve studii konkrétně vápenatého LS) je ovlivněn pH, ve kterém se nachází. V alkalickém prostředí (viz obr. 21) má molekula tendenci se narovnávat, což může mít pozitivní vliv na požadované sterické bránění při plastifikaci AAM.



Obr. 21: Schéma protahování molekul vápenatého lignosulfonátu v alkalických podmínkách [86]

V případě alkalické aktivace strusky se zatím jako použitelné přísady ukázaly látky na bázi naftalenu, některých polykarboxylátů a LS, ostatní neměly buď žádný efekt, nebo naopak reologické vlastnosti ještě zhoršovaly [56,83,84,91,92,93].

Kashami se svým týmem [91] zkoumali vliv různých syntetizovaných plastifikátorů na bázi polykarboxylátů na reologii strusky aktivované NaVS a zjistili, že různé délky polymerních řetězců plastifikátorů mají zásadní vliv na plastifikační efekt a při volbě vhodného polykarboxylátu může být dosaženo snížení meze toku až o 40 %, naopak některé syntetizované polykarboxyláty mez toku zvyšovaly. Ještě funkčnější se polykarboxyláty ukázaly ve výzkumu Lei [92] při aktivaci strusky NaOH, kde dokázaly více než zdvojnásobit rozlivy připravených AAP. Ve výzkumu bylo také změřeno množství naadsorbovaného množství polykarboxylátů na strusku, které bylo u nejfunkčnějšího polykarboxylátu 0,62 mg/g strusky. Ve výzkumu [93] zkoumali funkčnost polykarboxylátů (různé typy a různá délka bočních řetězců) na strusce aktivované NaOH a Na₂CO₃ na rozlivy. Byl zjištěn zásadní vliv volby polykarboxylátu na rozlivy AAP, kdy u neúčinnějšího byl rozliv u aktivace NaOH zdvojnásoben a u Na₂CO₃ zvýšen o 15 %.

U látek na bázi naftalenu a LS je problémem použitelnost pouze při aktivaci NaOH a s NaVS svou funkčnost neprokázaly [56], což jejich aplikaci limituje. Proto by bylo vhodné prozkoumat funkčnost těchto přísad s jinými aktivátory a rozšířit výzkum o vlivy různého dávkování těchto látek. V případě LS navíc může docházet k problému s rozkladem a tvorbou sraženin, zejména pokud se jedná o systém aktivovaný NaOH, jak bylo zjištěno ve výzkumu [87]. V tomto výzkumu byl ovšem rozklad LS pomocí NaOH prováděn za extrémních podmínek (250 bar a 230–300 °C), proto výstup nemusí být směrodatný.

V případě alkalické aktivace popílku měl LS ve výzkumu [88] spíše tendenci se separovat a měl minimální vliv na reologické vlastnosti. Jako použitelnější se v tomto výzkumu ukázal polykarboxylátový superplastifikátor, jeho efekt byl ovšem také poměrně zanedbatelný. Problémem plastifikace popílku (hlavně třídy F) je malý obsah vápníku. Většina komerčních plastifikačních přísad včetně třetí generace superplastifikátorů je navržena na tvorbu komplexů s rozpuštěným Ca²⁺ v rané fázi hydratace PC [89]. V systémech s popílkem třídy F se téměř žádný vápník nerozpouští, a proto nemůže dojít k plastifikačnímu efektu. U popílků třídy C aktivovaného NaVS prokázaly karboxyláty určitou schopnost plastifikovat, což bylo odůvodněno zejména vyšším obsahem vápníku u třídy C [90].

Výstupy jednotlivých výzkumů u plastifikace alkalicky aktivovaného popílku se značně liší a pro pochopení vlastností popílku a jeho interakce s přísadami redukujícími vodu je zapotřebí mnoho dalších studií [59].

V případě alkalické aktivace MK [94] vodním sklem bylo vyhodnoceno, že plastifikace MK past pomocí polymerů mohou reologii zhoršit vznikem „překlenovacích“ (bridging) sil, které jsou silami přitažlivými a zvyšují reologické parametry. Polymery, které nejsou naadsorbované sice mohou způsobovat určitý mazací efekt, ale vzhledem k nízkému objemovému zlomku MK past jsou přímé kontakty mezi částicemi dost omezené.

Obecně se dá tedy říci, že vzhledem k minimálnímu obsahu vápníku v MK nelze očekávat funkčnost běžně používaných plastifikačních přísad, protože ve srovnání s popílkem a struskou u MK nejsou prakticky žádné koloidní interakce [94].

3 PRAKTICKÁ ČÁST

Schéma návaznosti jednotlivých měření je k vidění v obr. 23.

Na začátku praktické části byla nejprve provedena charakterizace používaných prekurzorů, jejíž základem bylo stanovení hustoty prekurzorů, nezbytné pro následný návrh složení zkoušených past. Poté následovalo stanovení specifického měrného povrchu adsorpcí N_2 , stanovení distribuce velikosti částic částicovým analyzátozem a provedena SEM analýza pro pochopení povrchové struktury prekurzorů.

Po charakterizaci prekurzorů byla provedena reologická měření suspenzí jednotlivých prekurzorů ve vodě o různých objemových zlomcích prekurzorů pro stanovení vhodné konzistence na další reologická měření. Zjištěné objemové zlomky pro jednotlivé prekurzory byly následně použity pro míchání alkalicky aktivovaných past se všemi používanými prekurzory a dále alkalicky aktivované pasty s různými dávkami organických přísad. Tyto pasty byly nejprve použity pro reologická měření, která obsahovala stanovení tokových křivek připravených past a proměření viskoelastických modulů. Součástí reologických měření bylo i stanovení tokových křivek organických přísad se všemi použitými aktivátory.

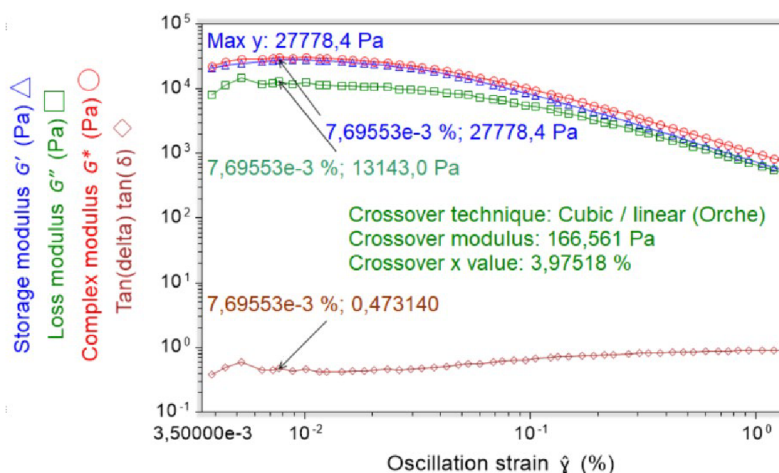
Na reologická měření navázalo stanovení naadsorbovaného množství lignosulfonátové přísady na používané prekurzory pomocí metody UV-VIS, kde byly nejprve proměřeny pasty používané na předchozí reologická měření a následně, z důvodu nesrovnalosti některých výsledků, i pasty obsahující přežíhaný dříve používaný popílek.

Na závěr bylo, pro doplnění a upřesnění některých vlivů organických přísad, provedeno měření zeta potenciálu používaných past při jejich stonásobném zředění vodou.

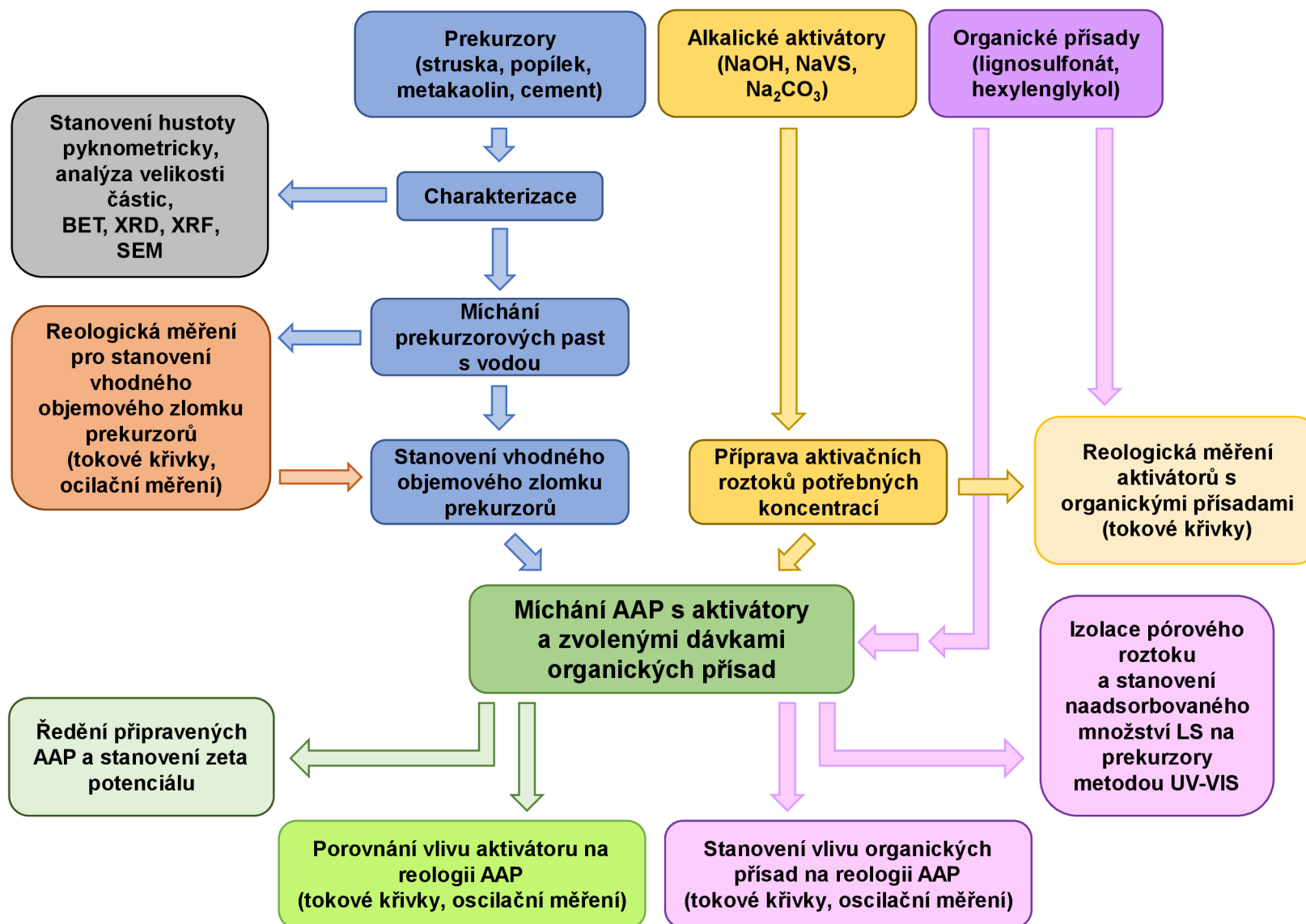
Veškerá měření byla prováděna při teplotě 25 °C.

Metody vyhodnocení reologie:

Veškerá rotační měření byla vyhodnocena modelem Herschel-Bulkley (rovnice 5), detaily vyhodnocení oscilačních měření jsou zobrazeny obr. 22. Hodnoty sledovaných reologických parametrů v HLVO byly vyhodnoceny pro hodnotu oscilačního namáhání v maximální hodnotě paměťového modulu. Hodnota crossoveru byla vyhodnocena programem (není na obrázku).



Obr. 22: Výřez z programu Trios pro prezentaci vyhodnocování HLVO a odpovídajících veličin oscilačních měření (u NaOH aktivovaného MK plastifikovaného 1 % LS)



Obr. 23: Schéma návaznosti provedených měření

3.1 Seznam materiálu, chemikálií a použitých přístrojů

Materiály a chemikálie:

- Portlandský cement CEM I 42,5 R od firmy Českomoravský cement, a.s. Mokrá
- Vysokoteplotní úletový popílek Elektrárna Počerady
- Granulovaná vysokopecní struska mletá ve společnosti Kotouč Štramberk spol. s.r.o.
- Metakaolin N META 4
- Hydroxid sodný 50% roztok (Carl Roth GmbH + Co. KG)
- Sodné vodní sklo s původním křemičitým modulem 1,89 a sušinou 47,9 % (Vodní sklo, a.s.)
- Bezvodý uhličitan sodný p.a. (Lach-Ner, s.r.o.)
- Lignosulfonátový plastifikátor Chryso[®]Plast461 (CHRYSO Chemie, s.r.o.)
- Hexylenglykol p.a. (Sigma Aldrich)

Přístroje:

- Analyzátor specifického měrného povrchu NOVA 2200e BET od společnosti Quantachrome Instrument
- Analyzátor velikosti částic HELOS/KR Multirange od společnosti Sympatec GmbH.
- Elektronový mikroskop ZEISS EVO LS 10
- Reometr DHR-2 od společnosti TA-Instruments
- Centrifuga EBA 21 od společnosti Hettich
- UV-VIS spektrofotometr Cary 60 od společnosti Agilent Technologies
- Muflová pec
- Zetasizer Nano ZS od společnost Malvern Panalytical

3.2 Specifikace prekurzorů

a) Cement

Specifikace Cementu CEM I 42,5 R byly získány ze statistického hodnocení kvality dle EN 197-1 ze dne 23. 8. 2021 ve společnosti Českomoravský cement, a.s. Mokrá. Vyrobený cement měl měrný povrch $417 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ a ztrátu žiháním 3,25 %. Detailní chemické složení je uvedeno v tab. 4.

Tab. 4: Chemické složení cementu (hm. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Sírany (ve formě SO ₃)	Cl	C ₃ A ve slínku
19,66	4,77	3,24	62,61	1,39	0,76	0,22	2,96	0,056	7,29

b) Popílek

Naměřené chemické složení vysokoteplotního úletového popílku z elektrárny Počerady je uvedeno v tab. 5 a fázové složení v tab. 6. Následně bylo analýzou zjištěno fázové složení přežíhaného popílku (tab. 7).

Tab. 5: Majoritní složky chemického složení popílku (hm. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SO ₃	Ztráta žiháním (C)	Nedetekováno
53,58	27,12	6,67	2,27	1,67	0,0053	1,16	6,63

Tab. 6: Fázové složení popílku (hm. %)

Křemen	Magnetit	Mullit	Hematit	Amorfní fáze
9,1	0,5	38,3	0,4	51,8

Tab. 7: Fázové složení přežihaného popílku (hm. %)

Křemen	Magnetit	Mullit	Hematit	Anatas, Rutil	Amorfní fáze
10,3	0,5	42,7	0,5	0,5	45,5

c) Struska

Mletá granulovaná vysokopecní struska od společnosti LB Cemix, s.r.o., Štramberk měla jemnost dle metody Blaine 400 m²·kg⁻¹ a její chemické složení dle metody X-ray fluorescence je uvedeno v tab. 8 a fázové složení v tab. 9.

Tab. 8: Chemické složení strusky

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	SrO	Nedet.
39,4	8,08	0,73	37,0	8,56	1,18	0,40	1,36	0,30	0,88	0,06	2,0

Tab. 9: Fázové složení Strusky

Akermanit	Kalcit	Křemen	Merwinit	Amorfní fáze
18,7	7,5	1,9	0,8	71,1

d) Metakaolin

Stanovené fázové složení metakaolinu N META 4 je uvedeno v tab. 10.

Tab. 10: Fázové složení Metakaolinu (hm. %)

Mullit	Cristobalit	Křemen	Amorfní fáze
28,7	4,4	3,9	63,0

3.3 Stanovení hustoty prekurzorů

Hustota prekurzorů byla stanovena pyknometrickou metodou, která je definována normou ČSN EN ISO 18753 pro stanovení objemové hmotnosti práškových materiálů.

Postup:

- 1) Byl zvážen čistý dokonale vysušený pyknometr, následně byl zvážen pyknometr naplněný vodou a po vysušení také pyknometr naplněný izopropanolem.
- 2) Do pyknometru byly na předvážkách naváženo 1 až 1,5 g prekurzoru, který byl následně převáženo na analytických vahách a byla zaznamenána jeho přesná hmotnost.
- 3) Pyknometr s prekurzorem byl vložen do vakuovací nádoby napojené na membránovou vývěvu a vakuován jednu minutu.
- 4) Vývěva byla vypnuta a do pyknometru s prekurzorem byl pomalu přikapáván isopropanol tak, aby nedošlo ke zviření částic prekurzoru.
- 5) Pyknometr s prekurzorem a izopropanolem byl následně vakuován po dobu deseti minut, poté doplněn izopropanolem, zvážen a ze získaných hmotností byla vypočtena hustota jednotlivých prekurzorů podle rovnice 10. Měření bylo opakováno třikrát.

$$\rho = \frac{m_{\text{prekurzoru}}}{m_{\text{prekurzoru}} - (m_4 - m_3)} \cdot \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (10)$$

Kde hodnoty m jsou:

m_1 = hmotnost čistého suchého pyknometru

m_2 = hmotnost pyknometru s destilovanou vodou

m_3 = hmotnost pyknometru s izopropanolem

m_4 = hmotnost pyknometru s prekurzorem a izopropanolem

Z navážených hodnot byly vypočteny tři hustoty pro každý používaný prekurzor a z těchto hodnot byla následně vypočtena průměrná hustota prekurzorů, výběrová směrodatná odchylka a data byla zaznamenána do tab. 11.

Tab. 11: Stanovené hustoty prekurzorů s výběrovými směrodatnými odchylkami

Prekurzor	Průměr [g/cm ³]	Odchylka [g/cm ³]
Struska	3,1000	0,0138
Metakaolin	2,9987	0,0195
Popílek	2,3063	0,0198
Cement	3,1167	0,0187

3.4 Stanovení měrného povrchu adsorpcí N₂

Měrný povrch byl stanoven analyzátozem Quantachrome Instrument NOVA 2200e. Před měřením byly vzorky odplyněny při 40 °C po dobu 20 hodin, tento postup byl inspirován doporučeným postupem Mantellato a kolektivu [80] pro vzorky bezvodého cementu.

Měrný povrch byl stanovován metodou BET pro všechny používané prekurzory, ze kterých byly následně míchány AAP nebo prováděna další měření. Hodnota měrného povrchu pro každý prekurzor je zobrazena v tab. 12.

Tab. 12: Měrný povrch používaných prekurzorů z BET

Prekurzor:	Měrný povrch [m ² /g]
Struska	2,105
Metakaolin	8,675
Popílek	8,071
Popílek vyžíhaný	2,334
Cement	1,935

Výsledky ze stanovení měrného povrchu dle očekávání ukázaly nejnižší hodnoty u cementu a strusky, protože se jedná o materiály, které byly vypáleny nad mez slinutí a prudce zchlazeny. Výpal nad mez slinutí způsobil zánik původní struktury surovin a prudké zchlazení nedovolilo tvorbu vyššího nového specifického povrchu, ten byl navýšen pouze mletím.

Metakaolin je jako jediný prekurzor vypalován pod mez slinutí a v ideálním případě podléhá pouze dehydrataci a dehydroxylaci, díky čemuž nedochází ke ztrátě specifického povrchu jako u ostatních prekurzorů. Také má asi 10× menší částice než cement, což má na navýšení specifického povrchu velký vliv.

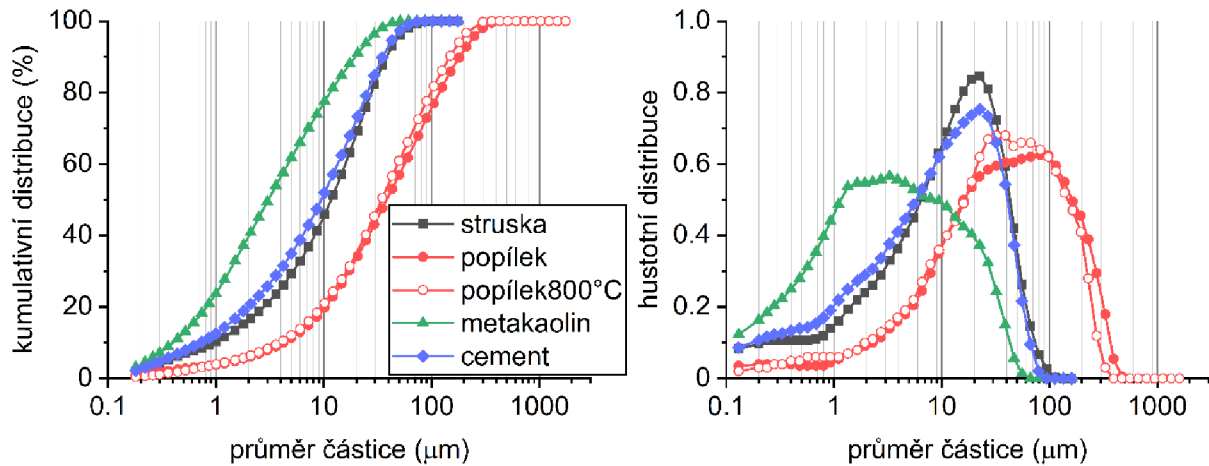
Používaný úletový popílek vzniká obdobně jako struska a cement prudkým zchlazením taveniny, proto je u něj očekáván nižší specifický povrch. Jak je z měření jasně patrné, u nevyžíhaného popílku tento povrch o více než 300 % navyšuje zbytkový obsah nedopáleného uhlíku, což je vzhledem k jeho poměrně nízkému obsahu 1,16 % (3.7) zajímavým zjištěním. Tento „zbytkový“ uhlík nám v následujících měřeních (UV-VIS) pomohl vysvětlit neočekávané sorbování LS na popílek, které však mělo minimální vliv na reologická měření v kapitole 4.3.1.

3.5 Stanovené distribuce velikosti částic prekurzorů

Analýza byla provedena analyzátozem velikosti částic Sympatec Helos KR. Měření bylo prováděno suchou cestou při použitém tlaku 2 bary a vzhledem k široké distribuci velikosti částic byly pro stanovení použity dva různé objektivy (R₁, R₃) a pro vysokoteplotní popílek byl přidán i objektiv R₆.

Měření bylo pro každý objektiv opakováno třikrát a výsledky byly následně vyhodnoceny přístrojovým softwarem. Vzhledem k určitým výpočtovým nesrovnalostem v součtech distribucí z jednotlivých objektivů nebylo počítáno s absolutními hodnotami, ale výstup sloužil pouze k orientačnímu porovnání distribucí jednotlivých prekurzorů mezi sebou.

Výstup v podobě kumulativní a hustotní distribuce v obr. 24 je pro každý prekurzor vždy sumární z obou objektivů $R_1 + R_3$, u popílků $R_1 + R_3 + R_6$. Dále byla do tab. 13 vyhodnocena objemově nejzastoupenější velikost částic (modus).



Obr. 24: Kumulativní a hustotní distribuce pro všechny používané prekurzory

Tab. 13: Modus pro jednotlivé prekurzory

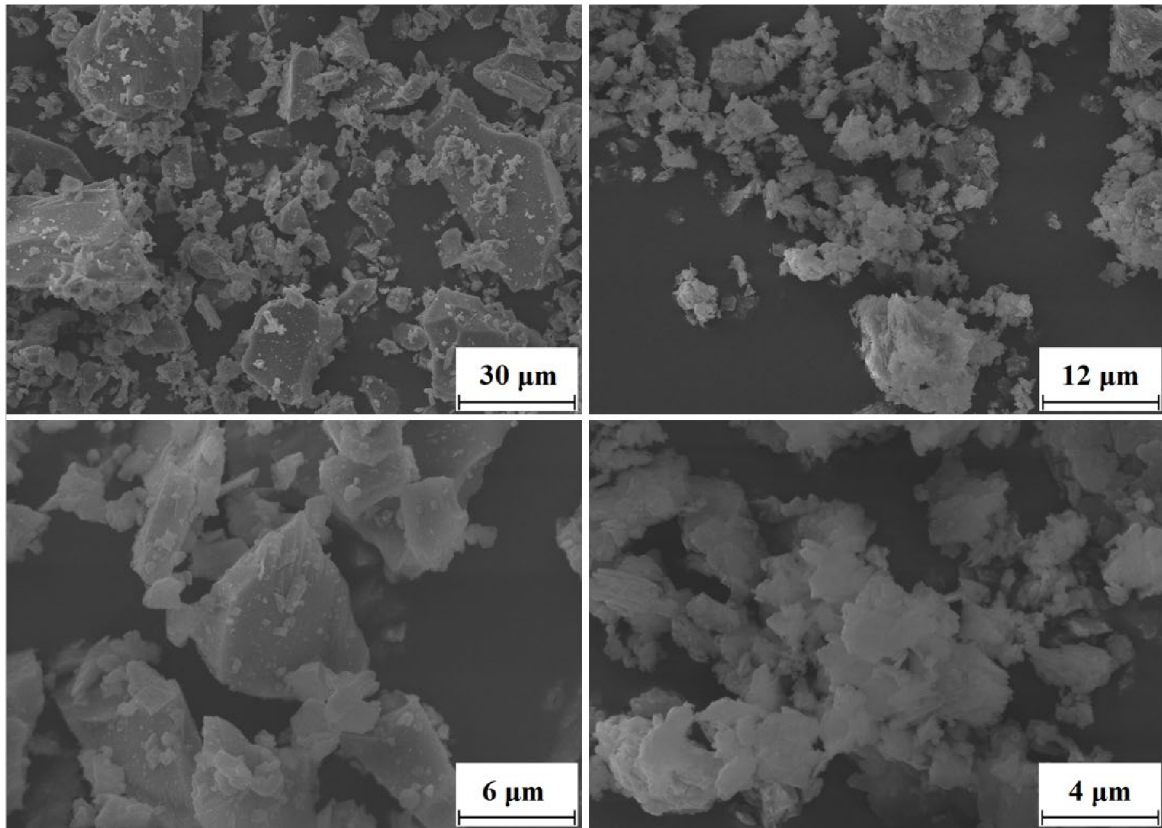
Prekurzor	Modus [μm]
Struska	22,51
Metakaolin	3,29
Popílek	89,69
Popílek 800 °C	32,08
Cement	22,51

Stanovené velikosti částic používaných prekurzorů vyšly dle očekávání a měření byla provedena primárně pro ověření. Posun distribuce velikosti částic u popílku po vyžhání byl pravděpodobně způsoben změnou velikosti některých částic, na kterých byl naadsorbován nedopálený uhlík a také vyhořením volných uhlíkových částic.

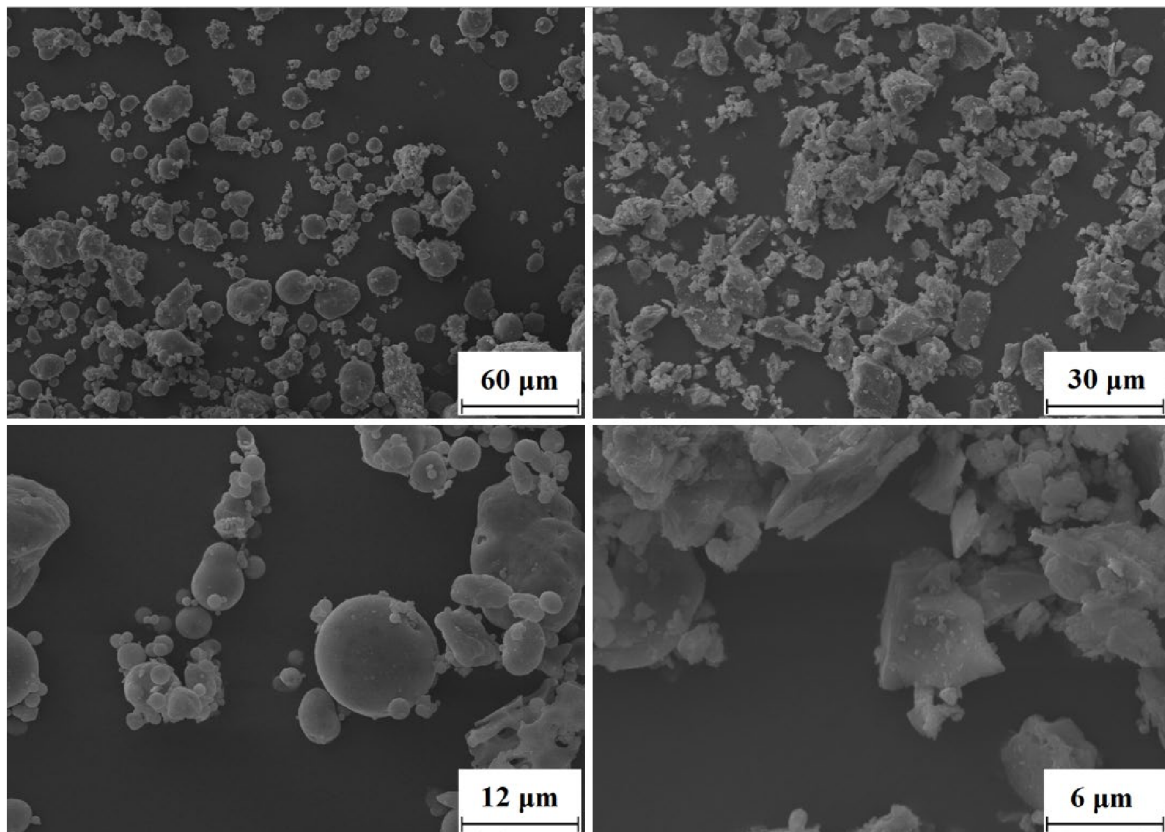
3.6 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací (rastrovací) elektronovou mikroskopií byly proměřeny prekurzory používané pro pozdější alkalickou aktivaci. Měření bylo provedeno na elektronovém mikroskopu ZEISS EVO LS 10 v módu sekundárních elektronů a bylo zvoleno z důvodu zjištění morfologie částic prekurzorů pro lepší pochopení možné adsorpce organických přísad na tyto částice. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 15 kV a proud na 100 pA. Byly získány snímky se zvětšením $200\times$ až $30000\times$. Prekurzory byly před samotným měřením zvodivěny pozlacením zařízením od firmy Polaron.

Snímky struktury jednotlivých prekurzorů jsou přílohy v obr. 25 pro strusku a metakaolin a v obr. 26 pro popílek a cement.

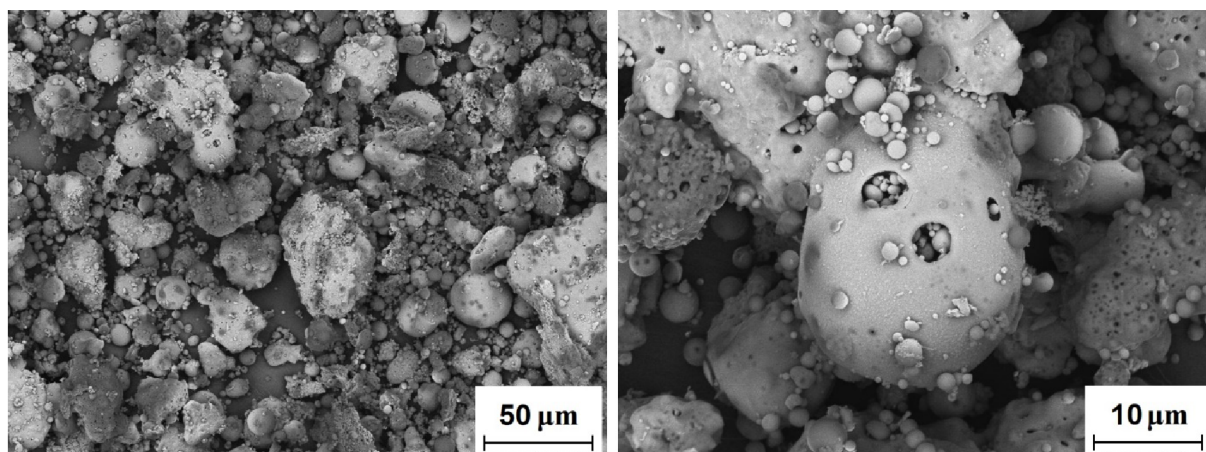


Obr. 25: Snímky ze SEM detekované v módu SE pro strusku (vlevo, zvětšení 2000× a 10000×) a metakaolin (vpravo, zvětšení 5000× a 15000×)



Obr. 26: Snímky ze SEM detekované v módu SE pro popílek (vlevo, zvětšení 1000× a 5000×) a cement (vpravo, zvětšení 2000× a 10000×)

Později byly pořízeny SEM snímky žíhaného popílku (žihání odůvodněno v kapitole 3.7) metodou zpětně odražených elektronů (obr. 27).



Obr. 27: Snímky ze SEM detekované v módu BSE pro žíhaný popílek (vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×)

Získané SEM snímky byly provedeny pouze pro ověření morfologie částic a vyšly dle očekávání. U žíhaného popílku na obr. 27 je oproti popílku před žiháním obr. 26 viditelný zvýšený obsah sférických částic, které jsou typické pro popílek. U nepřezíhaného popílku byl na některých sférických částicích pravděpodobně naadsorbován nedopálený uhlík, což koreluje s výstupem z částicového analyzátoru v kapitole 3.5, kde byla u přezíhaného popílku posunuta distribuce zmenšením velikosti některých popílkových částic výpalem naadsorbovaného uhlíku a vyhořením volných uhlíkových částic. Tyto částice byly viditelné v průběhu měření zeta potenciálu, kde plavaly na hladině zředěných AAP.

3.7 Hmotnostní ztráta žiháním popílku

Vhledem k nekorelaci minimálního efektu přidávání LS přísady na reologické vlastnosti AAP na bázi popílku s některými aktivátory v kapitole 4.3.1, ale poměrně vysokého naadsorbovaného množství LS při použití všech aktivátorů při měření v kapitole 4.4, bylo provedeno přezíhání popílku. Tato metoda byla zvolena z důvodu odstranění zbytkového nevyhořelého uhlíku v popílku, který může i při poměrně nízkém obsahu na svůj povrch sorbovat velké množství LS a zkreslovat tak některá měření.

Popílek byl přezíhán v muflové peci při rampě 5 °C za minutu na 800 °C, výdrž 90 minut při této teplotě a následnému volnému chlazení na vzduchu.

Do pece bylo naváženo 5 × 200 g popílku a po vyžihání bylo provedeno znovu vážení. Jednotlivé ztráty žiháním a průměrná ztráta žiháním se směrodatnou odchylkou jsou zobrazeny v tab. 14.

Tab. 14: Ztráty žiháním popílku a průměrné vypočtené ztráty v g a v %

Ztráta žih. [g]	Průměr [g]	Smodch. [g]	Ztráta žih. [%]
2,6	2,32	0,19	1,16
2,3			
2,1			
2,2			
2,4			

Procesem žihání byl stanoven obsah nedopáleného uhlíku v množství 1,16 %. Zajímavé je však toto zjištění v kombinaci s metodou BET (3.4), kdy tak nízký podíl nespáleného uhlíku dokáže zvýšit měrný povrch o 345 %.

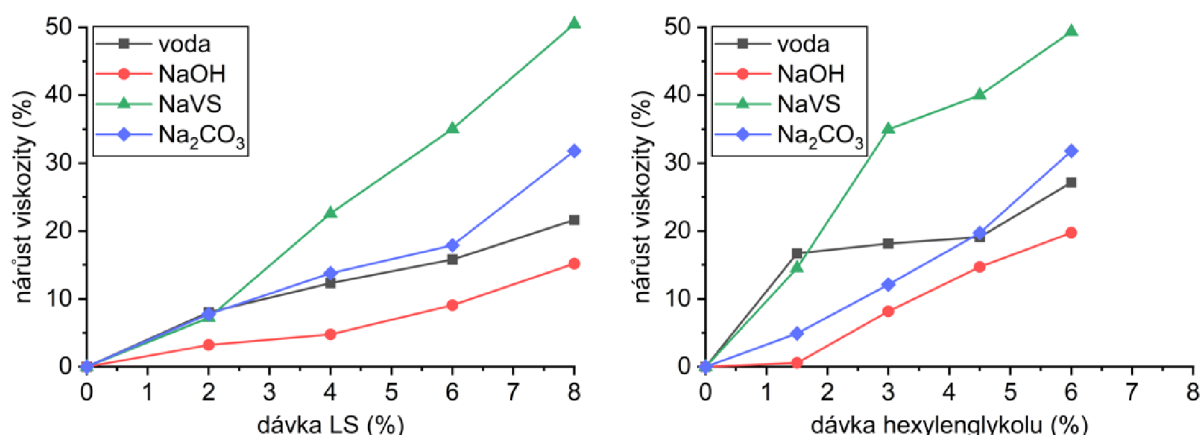
3.8 Reologická měření organických přísad s aktivátory

Při těchto měřeních byl zkoumán vliv dávky organických přísad na reologii čistých 4M aktivačních roztoků (koncentrace vztahována na Na^+). Dávka organické přísady byla počítána z celkového objemu (50 ml) měřeného kapalného vzorku. Dávky byly zvoleny 0; 2; 4; 6 a 8 % u LS a 0; 1,5; 3; 4,5 a 6 % u hexylenglykolu. Při 2% dávce bylo tedy množství LS 1 ml a navážka 1,215 g. Princip navažování byl totožný jako v kapitole 3.11, výsledná koncentrace v celém objemu byla tedy vždy 4 mol/dm^3 .

Připravené kapalně vzorky byly promíchány protřepáním $10\times$ a s odstupem minimálně 24 hodin proměřeny na reometru geometrií válec/válec následujícím programem:

- 1) Temperace a homogenizace při smykové rychlosti 100 s^{-1} po dobu jedné minuty
- 2) Rotační měření při smykové rychlosti od 100 do 1 s^{-1} s krokem pro získání 21 bodů s délkou měření 105 sekund.

Výstupem měření byly tokové křivky pro referenci a jednotlivé dávky organických přísad pro každý aktivátor. Z těchto křivek byl následně vypočten procentuální nárůst viskozity aktivačních roztoků pro jednotlivé dávky používaných organických přísad (obr. 28).



Obr. 28: Vliv organických přísad na nárůst viskozity používaných aktivačních roztoků

Zvýšený nárůst viskozity při měření s vodním sklem může být u LS způsoben viditelnou tvorbou sraženin při přidávku plastifikátoru.

3.9 Reologická měření prekurzorů s destilovanou vodou

Stanovení bylo provedeno z důvodu volby vhodné konzistence prekurzorových past pro následná měření. Jednotlivé prekurzory mají po smíchání s vodou rozdílné chování a z důvodu zpracovatelnosti je zapotřebí pro každý zvolit individuální objemový zlomek.

Na základě prvního míchání prekurzorů s destilovanou vodou s objemovým zlomkem 0,50 (50 ml prekurzoru na 100 ml pasty) byly zvoleny a vypočteny následující pasty s objemovými zlomky pro jednotlivé prekurzory:

- Struska – 0,40; 0,42; 0,44; 0,46; 0,48; 0,50
- Popílek – 0,46; 0,48; 0,50; 0,52; 0,54; 0,56
- Metakaolin – 0,35; 0,36; 0,38; 0,39; 0,40; 0,41
- Cement – 0,40; 0,42; 0,44; 0,46; 0,48

Vypočtené pasty byly namíchány a proměřeny na reometru DHR-2 dle následujícího postupu:

- 1) Do vypočteného naváženého množství destilované vody v kádince bylo přesypáno vypočtené množství prekurzoru
- 2) Přípravované pasty byly míchány elektrickým metličkovým šlehačem v režimu 30 s na stupeň 3 (pomalé míchání), poté minutu na maximální rychlost, následně byla pasta během 30 s ručně promíchána pro zamezení usazenin na dně a poté opět minutu míchána na maximální rychlost
- 3) Po namíchání byla naplněna do měřicí nádoby, byla spuštěna geometrie „VANE“ a spuštěn komplexní program obsahující rotační i oscilační měření.

Program reologických měření:

- 1) Temperace a homogenizace při smykové rychlosti 100 s^{-1} po dobu jedné minuty.
- 2) Oscilační měření při úhlové frekvenci 10 rad/s s amplitudou deformace od $5 \cdot 10^{-3}$ do 500 %.
- 3) Temperace a homogenizace při smykové rychlosti 100 s^{-1} po dobu 30 sekund.
- 4) Rotační měření při smykové rychlosti od 100 do 1 s^{-1} s krokem pro získání 21 bodů s délkou měření 105 sekund.
- 5) Rotační měření při smykové rychlosti od 1 do 100 s^{-1} s krokem pro získání 21 bodů s délkou měření 105 sekund.

3.10 Reologická měření prekurzorů s alkalickými aktivátory

Po stanovení vhodných objemových zlomků byly stejným měřicím programem z kapitoly 3.9 proměřeny prekurzory pro alkalickou aktivaci (struska, popílek a metakaolin) se 4M roztoky NaOH, NaVS a Na_2CO_3 . Výstupem bylo porovnání reologických parametrů AAP na druhu aktivačního roztoku.

3.11 Příprava AAP a reologická měření

Z měření prekurzorů s vodou (kapitola 4.1) byly pro následně připravované AAP pro dobrou zpracovatelnost určeny objemové zlomky prekurzorů:

- Pro struskové pasty 0,44
- Pro popílkové pasty 0,50
- Pro metakaolinové pasty 0,35
- Pro cementové pasty 0,48

Celkový objem připravovaných past byl vždy 100 ml a z důvodu zachování stejné koncentrace aktivačních roztoků pro všechny pasty i se zvyšováním dávky organických přísad byly připraveny všechny aktivační roztoky o koncentraci $4,2965 \text{ M Na}^+$.

Výpočty byly tedy koncipovány tak, že objem aktivačního roztoku byl pro zvolený prekurzor vždy stejný a množství přidané vody bylo dopočteno dle objemu přidané plastifikační přísady. To vše z důvodu, aby výsledná koncentrace alkalického aktivátoru (jako Na^+) v celkovém objemu roztoku byla vždy 4 mol/dm^3 . Pro lepší pochopení je v tab. 15 přiložen příklad vypočtených objemů a z nich navážek jednotlivých složek pro AAP na bázi strusky aktivované hydroxidem sodným s dvěma rozdílnými dávkami organické přísady LS.

Tab. 15: Příklad vypočtených hodnot navážek AAP na bázi strusky aktivované hydroxidem sodným s přidavkem LS

Vzorek:	1	2
Objem strusky [ml]:	44	44
Celkový objem roztoku [ml]:	56	56
Objem hydroxidu sodného [ml]:	52,14	52,14
Navážka hydroxidu sodného [g]:	60,50	60,50
Navážka strusky [g]:	136,4	136,4
Dávka LS [%]:	0,1	0,5
Množství sušiny LS [g]:	0,1364	0,6820
Objem LS [ml]:	0,2577	1,2883
Navážka LS [g]:	0,3131	1,5653
Objem voda [ml]:	3,61	2,58
Navážka voda [g]:	3,60	2,57

Jak je z tabulky jasně patrné, dávka organické přísady byla vždy počítána z navážky prekurzoru a v případě LS byla dávka brána jako sušina a tato sušina byla následně přes obsah sušiny v LS 43,57 % přepočtena na navážku celého LS. Objem byl následně vypočten přes hustotu LS $1,215 \text{ g/cm}^3$ udávanou výrobcem. V případě aditivace past hexylenglykolem byla jako navážka brán přímo hexylenglykol a tato navážka byla přes hustotu $0,925 \text{ g/cm}^3$ přepočtena na objem.

Při navažování byl nejprve navážen aktivační roztok, následně byla kádinka s roztokem vytárována, poté do ní byla navážena destilovaná voda a po opětovném vytárování byla navážena organická přísada. Do takto připravené kapalné složky AAP byl přisypán prekurzor a následně bylo postupováno stejně jako s pastami s vodou v kapitole 3.9 a byl zvolen stejný program reologických měření.

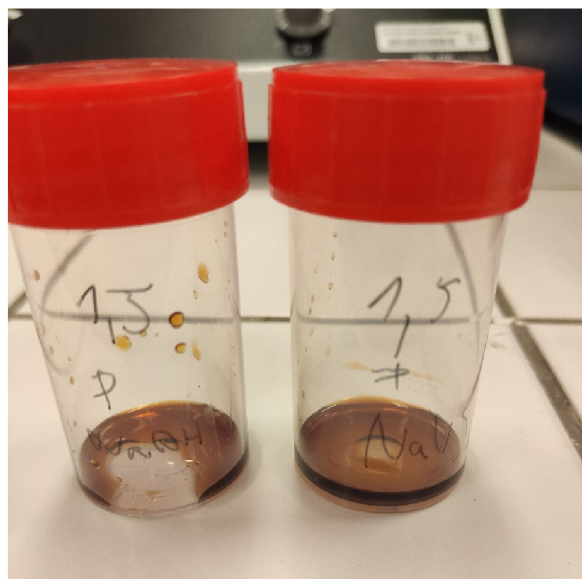
Zvolené dávky organických přísad byly 0,5 %; 1 %; 1,5 % a 0 % jako reference.

Pro následné stanovení naadsorbovaného množství LS pomocí metody UV-VIS byly připraveny vzorky o polovičním množství (50 ml) s dávkami LS: 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1; 1,25 a 1,5 %. V případě očekávání nulové nebo minimální adsorpce LS na povrch prekurzoru bylo množství vzorků sníženo a byly vybrány jen některé z nich, které ovšem pokryly celé spektrum dávek od nulové po 1,5 %.

3.12 Izolace pórového roztoku

Pro izolaci pórových roztoků byly připraveny totožné pasty jako v kapitole 3.11, pouze v množství 50 ml. Do centrifugační nádoby bylo naváženo vždy 80 g z připravené pasty a pasta byla odstředována při 3600 otáčkách za minutu po dobu pěti minut.

Z odstředěného vzorku byl kapalný roztok odebrán pomocí kapátka do stříkačky s nasazeným filtrem a zfiltrován do připravené čisté suché vialky viz obr. 29.



Obr. 29: Vialky s přefiltrovanými pórovými roztoky AAP na bázi popílku s hydroxidem sodným (vlevo) a sodným vodním sklem (vpravo) s maximální dávkou lignosulfonátu (1,5 %)

Ze zásobního přefiltrovaného pórového roztoku bylo následně odebráno do nové čisté suché vialky vždy 200 μ l a tento objem byl doplněn pomocí automatické pipety destilovanou vodou na výsledných 20 ml (ředění 100 \times). Pro každý vzorek byly vždy připraveny dvě vialky takto naředěných roztoků.

3.13 Stanovení naadsorbovaného množství LS metodou UV-VIS spektroskopie

Pro stanovení naadsorbovaného množství LS na prekurzory byla nejprve vždy proměřena kalibrační přímka závislosti absorbance na koncentraci pro zředěné kalibrační roztoky. Kalibrační roztoky byly získány navážením stejných množství kapalných složek (aktivační roztok + destilovaná voda a přesná navážka LS na analytických vahách) jako pro AAP, pouze k těmto složkám nebyl přidán prekurzor.

Následně byly připravené roztoky naředěny stejně jako pórové roztoky v kapitole 3.12 a pomocí UV-VIS spektrofotometru Cary 60 byla změřena jejich absorbance při vlnové délce 285 nm. Pro kalibraci byly připraveny vždy dvě vialky ředěného kalibračního roztoku pro každou kalibrační dávku LS a každý roztok byl vždy změřen dvakrát. Výstupem těchto měření byly kalibrační přímky všech používaných aktivátorů s LS pro další stanovení.

U naředěných pórových roztoků z kapitoly 3.12 byla změřena stejným způsobem absorbance při vlnové délce 285 nm, a to vždy dvakrát pro každou vialku.

Cílem těchto měření bylo zjištění rozdílu mezi absorbancí kalibračního roztoku a pórového roztoku, z čehož bylo následně vypočteno množství naadsorbovaného LS na prekurzor.

3.14 Stanovení zeta potenciálu

Pasty pro stanovení zeta potenciálu byly připraveny obdobným způsobem jako v kapitole 3.11, ovšem v objemu pouhých 10 ml míchaného ručně špachtlí. Po pěti minutách od začátku míchání byly kvantitativně převedeny do plastové lahve, kde byly 100 \times zředěny destilovanou vodou. Toto ředění bylo vzhledem k limitům přístroje bohužel nezbytné.

Naředěné vzorky byly nadávkovány do průtokové kyvety a následně byly ve stejný čas od počátku míchání vloženy do koloidního analyzátoru. Měření zeta potenciálu bylo provedeno

pro vybrané vzorky AAP při 25 °C. U všech kombinací aktivátorů a prekurzorů byly změřeny vzorky bez plastifikátoru a s jeho maximálně používaným obsahem (1,5 %) a v závislosti na získaných výsledcích byly doměřeny další hodnoty dávek (0,25; 0,5 a 1) tam, kde došlo k výrazným změnám vlivem přítomnosti plastifikátoru a kde pro nás byly výsledky nejdůležitější.

Hodnota zeta potenciálu udává stabilitu suspenzí a čím je jeho hodnota vzdálenější od nuly, tím je suspenze stabilnější a přitažlivé síly mezi částicemi jsou snižovány elektrickou dvojrstvou na jejich povrchu.

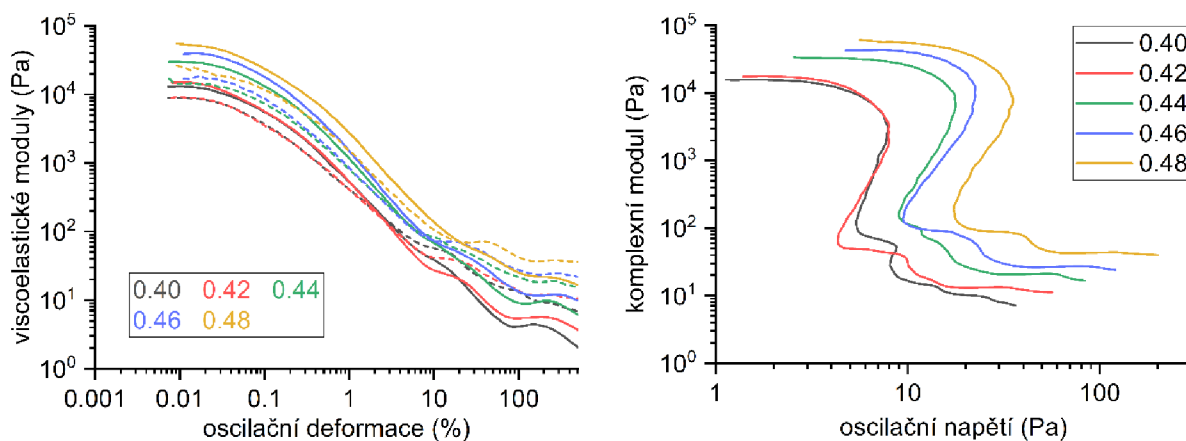
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky stanovených vlastností samotných prekurzorů a vlivy organických přísad na reologii aktivačních roztoků jsou uvedeny v již v praktické části. Klíčovými výsledky jsou reologická měření prekurzorů s vodou, s alkalickými aktivátory, vliv organických přísad na reologii AAP a stanovení naadsorbovaného množství LS na prekurzory v různých alkalických prostředích. Tato měření jsou doplněna stanovením zeta potenciálu zředěných AAP z předchozích reologických měření.

4.1 Reologie vodných prekurzorových suspenzí

Toto měření bylo provedeno za účelem nalezení vhodných objemových zlomků pro jednotlivé prekurzory a tyto objemové zlomky (vypsány v kapitole 3.11) byly následně použity pro přípravu AAP. Druhým důvodem bylo prvotní porovnání reologického chování prekurzorů mezi sebou a sledování rozdílů mezi suspenzemi s vodou a AAP.

Výstup oscilačních měření ve formě závislosti viskoelastických modulů na oscilační deformaci a závislosti komplexního modulu na oscilačním napětí je pro cementové pasty na obr. 30 a pro struskové, metakaolinové a popílkové suspenze s různými objemovými zlomky zobrazeny na obr. 32.



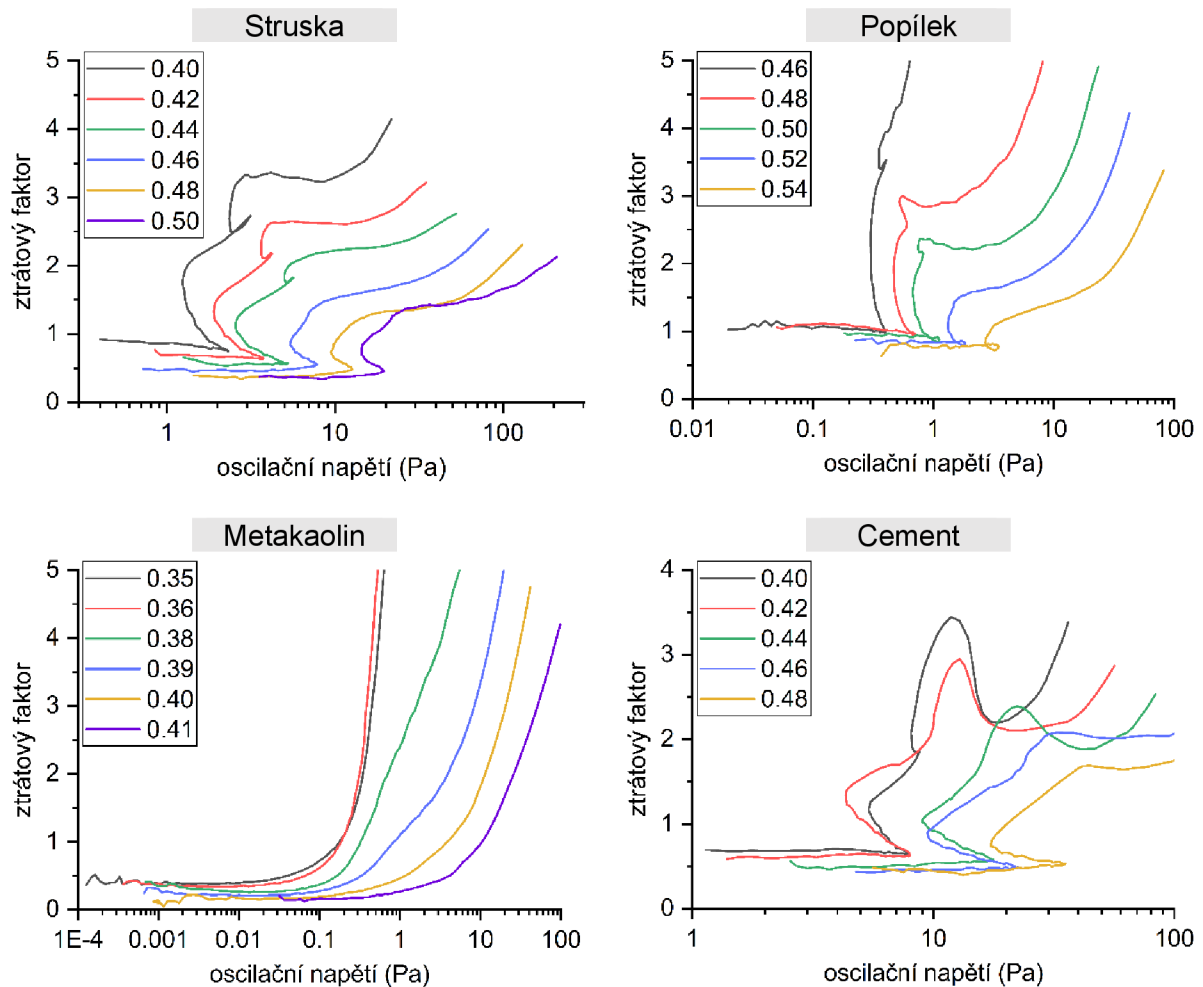
Obr. 30: Závislost paměťového (plná čára) a ztrátového (přerušovaná čára) modulu na oscilační deformaci (vlevo) a komplexního modulu na oscilačním napětí (vpravo) pro cementové suspenze ve vodě

U většiny oscilačních měření při nízkých hodnotách deformace převládá paměťový modul nad ztrátovým, což udává, že připravené prekurzorové pasty se v klidovém stavu chovají více jako viskoelastická pevná látka než jako viskoelastická kapalina. To znamená, že v nich převládají přitažlivé interakce, zejména v podobě van der Waalsových sil. Ve všech grafech s viskoelastickými moduly je viditelná poměrně krátká LVO, což udává nízkou odolnost past vůči oscilačnímu namáhání (deformaci) a poměrně snadné dosažení meze kluzu (HLVO) i meze toku. U past na bázi cementu (obr. 30) a strusky (obr. 32) je v závislostech komplexního modulu na oscilačním napětí po dosažení meze kluzu viditelné přiblížení hodnot komplexních modulů zpět k ose y (k nižším hodnotám napětí), což může indikovat náhlé (křehké) narušení určitého strukturního uspořádání částic v pastách mezi mezi kluzu a toku.

U popílkových past je toto zakřivení minimální, a proto se dá u těchto past očekávat více postupné porušování relativně malého množství interakcí mezi částicemi. Tento jev může také vysvětlit nízký rozdíl mezi paměťovým a ztrátovým modulem (obr. 32), který je

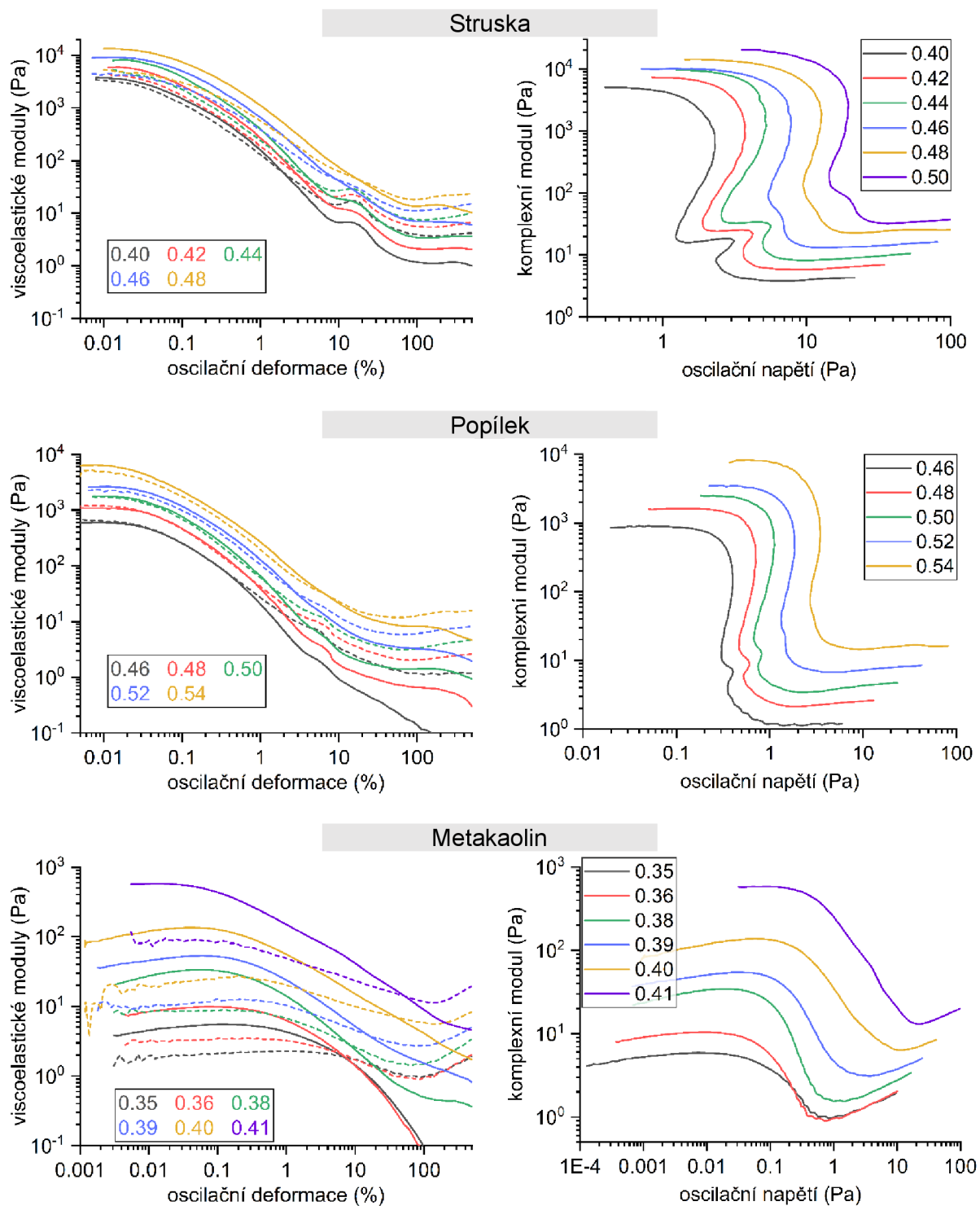
u popílkových past s nízkým objemovým zlomkem prakticky nulový (ztrátový faktor blízký jedné, viz obr. 31).

U metakaolinových past (obr. 32) je viditelný největší efekt zvyšování objemového zlomku na nárůst reologických modulů, což je viditelné v obr. 32. Po dosažení meze kluzu dochází k pozvolnějšímu poklesu reologických modulů, což naznačuje pozvolné porušování mezičásticových interakcí. Při vysokých deformacích (100–200 %) dochází po dosažení minima viskoelastických modulů k jejich nárůstu, což by mohlo poukazovat na dilatantní chování, způsobené patrně zejména setrvačností částic. Dilatantnost se zvyšuje s rostoucím objemovým zlomkem metakaolinu v připravených pastách.



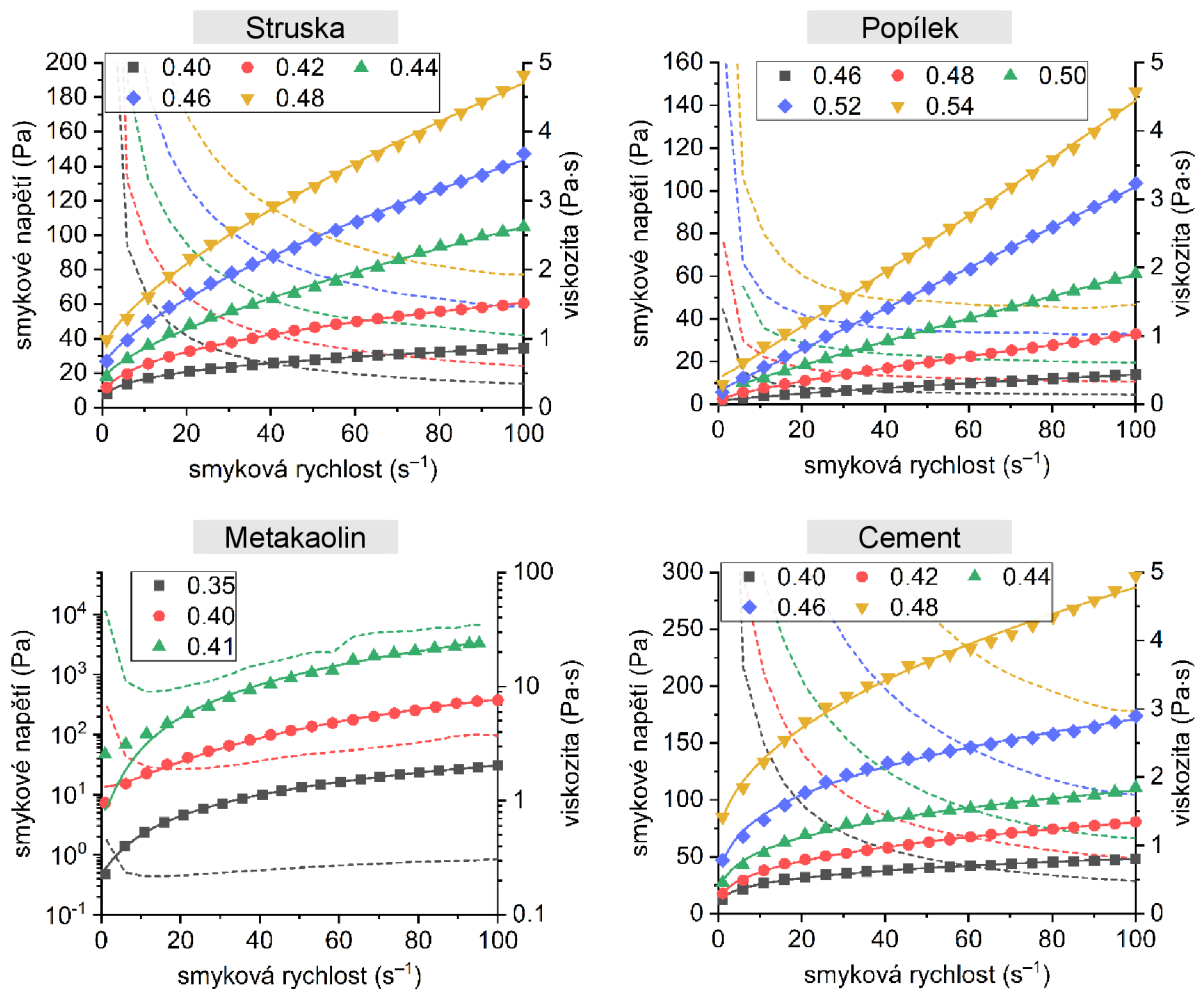
Obr. 31: Závislost ztrátového faktoru na oscilačním napětí pro struskové, popílkové, metakaolinové a cementové suspenze

Z tokových křivek uvedených v obr. 33 a z nich získaných parametrů (proložení modelem Herschel-Bulkley) na obr. 34 je u MK dilatantní chování potvrzeno nárůstem zdánlivé viskozity s rostoucí smykovou rychlostí, resp. hodnotami tokového indexu vyššími než jedna. Naopak struskové a cementové pasty vykazují chování pseudoplastické a zejména u vyšších objemových zlomků i mez toku. V případě past na bázi popílku je u nejnižších objemových zlomků pozorováno prakticky newtonské chování, s rostoucím objemovým zlomkem se pak objevuje i mez toku. Dle trendu tokového indexu by se při ještě vyšších objemových zlomcích začalo výrazněji projevovat chování dilatantní, což souvisí právě s vysokými objemovými zlomky popílku v suspenzi.



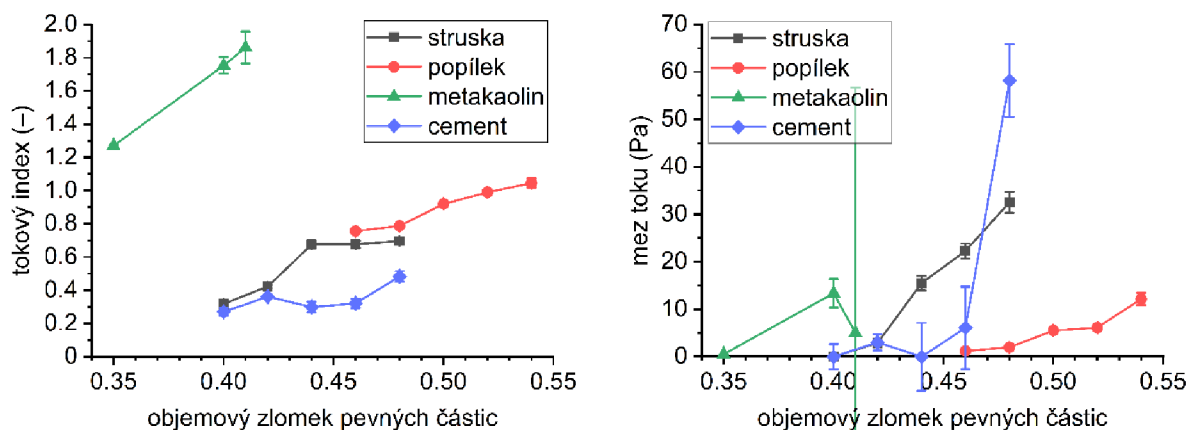
Obr. 32: Závislost pamětového (plná čára) a ztrátového (přerušovaná čára) modulu na oscilační deformaci (vpravo) a komplexního modulu na oscilačním napětí (vpravo) pro struskové, popílkové a metakaolinové suspenze ve vodě

Měření prekurzorů s vodou byla prováděna z důvodu pochopení chování prekurzorů v suspenzích a volby vhodného objemového zlomku pro další práci. V případě MK byl objemový zlomek ještě upravován po prvních měření s alkalickými aktivátory, protože ve srovnání s ostatními prekurzory vykazuje naprosto odlišné chování.



Obr. 33: Závislost smykového napětí a viskozity na smykové rychlosti pro struskové, popílkové, metakaolinové a cementové suspenze

Reologie připravovaných suspenzí je v případě strusky, popíku a cementu ovlivněna primárně samotnými prekuzory, tedy van der Waalsovými silami a dalšími interakcemi mezi částicemi [95].



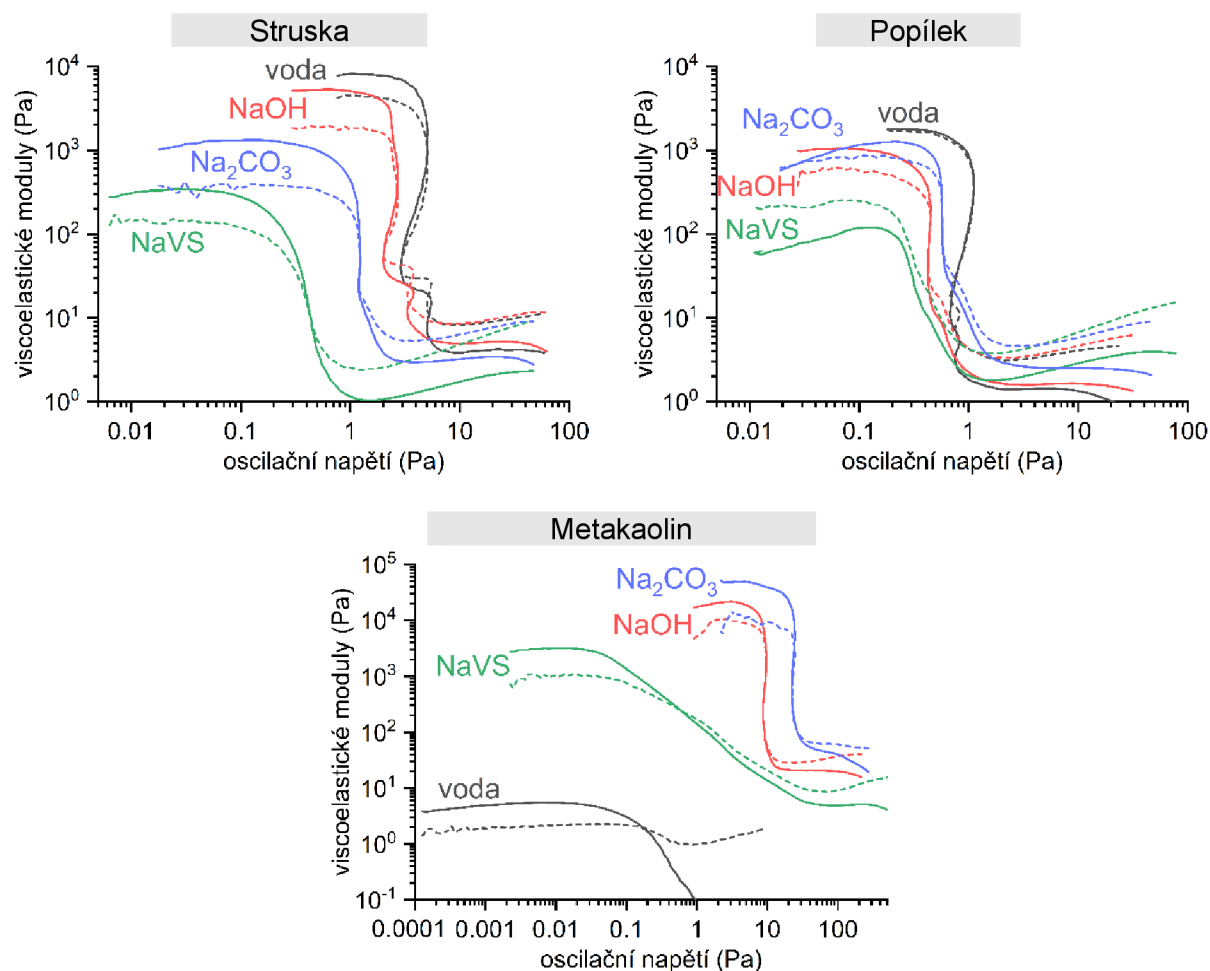
Obr. 34: Porovnání závislosti tokového indexu (vlevo) a meze toku (vpravo) na objemového zlomku prekuzorů z rotačních měření

V případě MK existují naprosto minimální interakce mezi částicemi a reologie připravovaných suspenzí je primárně ovlivněna viskozitou disperzního prostředí [94] a samozřejmě jejich objemovým zlomkem. Použitelné objemové zlomky jsou zde z důvodu

velmi jemných částic s poměrně úzkou distribucí velikosti částic a vysokým měrným povrchem ve srovnání s ostatními prekurzory relativně nízké.

4.2 Reologie prekurzorů s alkalickými aktivátory

Tato kapitola je zde uvedena z důvodu porovnání rozdílných vlivů alkalických aktivátorů a vody na reologii AAP v závislosti na volbě prekurzoru. Nejzajímavějším výstupem je, že v případě alkalické aktivace strusky a popílku dochází v přítomnosti použitých alkalických aktivátorů k značnému zlepšení reologie vlivem změny mezičásticových interakcí. V případě alkalické aktivace MK ovšem ve srovnání s vodou dochází k výraznému zhoršení reologie, protože mezi částicemi MK neexistují téměř žádné mezičásticové interakce a reologie je primárně ovlivněna viskozitou disperzního prostředí [94].



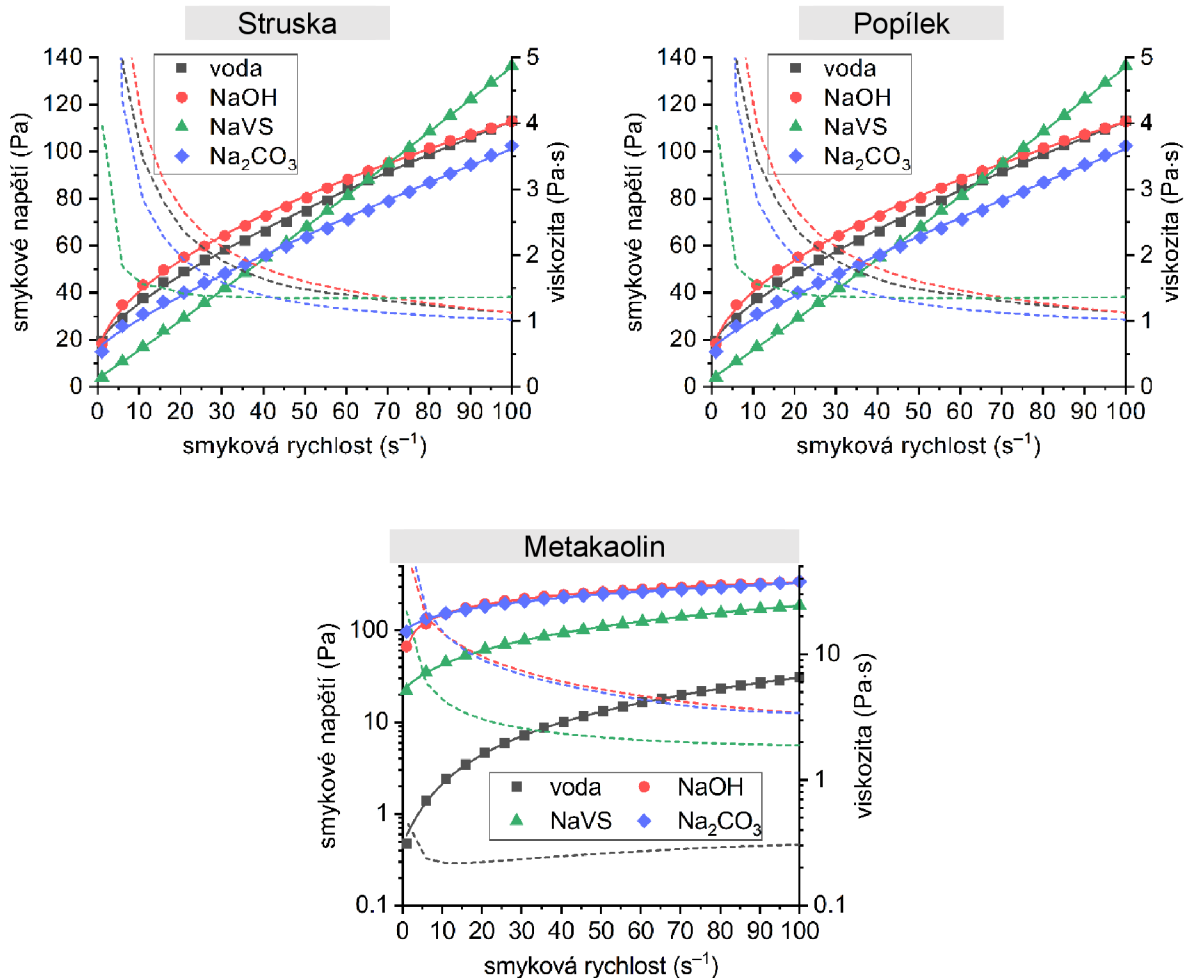
Obr. 35: Závislost paměťového (plná čára) a ztrátového (přerušovaná čára) modulu na smykovém napětí pro připravované struskové, popílkové a metakaolinové pasty ve vodném prostředí a v různých alkalických aktivátorech

Alkalicky aktivovaná struska i popílek při srovnání alkalických aktivátorů (obr. 35; 36) vykazovaly nejvyšší reologické parametry s NaOH a nejnižší s NaVS. Tento jev koreluje s měřením zeta potenciálů (kapitola 4.5), kdy pasty s NaOH měly nejméně záporné hodnoty zeta potenciálů a pasty s NaVS vykazovaly nejzápornější zeta potenciál. Tento výsledek koreluje se studii [60,69] a byl odůvodněn změnou zeta potenciálu zvyšováním koncentrace NaOH z negativního na pozitivní, zatímco při zvyšování koncentrace NaVS zeta potenciál dál pouze klesá. Tento jev je pravděpodobně způsoben adsorpcí křemičitanových

iontů na povrch částic prekursoru, což u strusky způsobuje větší odpudivé síly dvojvrstvy, a byl pozorován i u alkalické aktivace popílku [61].

Horší reologie u popílku s Na_2CO_3 ve srovnání s NaOH je patrně způsobena rychlejším vývojem vnitřní struktury v pastě, jak je patrné z obr. 35 (vpravo), a také mírně vyšší viskozitou roztoku Na_2CO_3 ve srovnání s roztokem NaOH při stejné koncentraci sodných iontů.

Při porovnání alkalických aktivátorů mohou být nejlepší reologické vlastnosti MK s NaVS (i přes vysokou viskozitu NaVS) odůvodněny výše zmíněným plastifikačním efektem.



Obr. 36: Závislosti smykových napětí a viskozit na smykové rychlosti pro připravované struskové, popílkové a metakaolinové pasty ve vodném a ve zvolených alkalických prostředích

4.3 Vliv organických přísad na reologii AAM

Po zmapování reologických vlastností AAP s různými alkalickými aktivátory následovalo sledování vlivu organických přísad (LS plastifikátoru a hexylenglykolu) s těmito aktivátory, a to opět oscilačními i rotačními testy. Při stanovování vlivu organických přísad na reologické vlastnosti byly výsledky rotačních i oscilačních měření pro připravené AAP s lignosulfonátem vyhodnoceny v kapitole 4.3.1 a pro AAP s hexylenglykolem v kapitole 4.3.2. V jednotlivých závislostech jsou pro vodu a každý aktivátor popořadě sloupce pro nulovou (referenční); 0,5%; 1% a 1,5% dávku přísady. V případě pouze dvou sloupců ve všech následujících měřeních včetně vlivu zeta potenciálu se jedná o nulovou a maximální 1,5% dávku organické přísady.

Výstupem rotačních měření je závislost reologických parametrů modelu Herschel-Bulkley (mez toku, index konzistence a tokový index, viz rovnice 5) na výše zmiňovaných dávkách organických přísad pro připravované prekurzorové pasty s vodou, AAP a cementové pasty pro porovnání.

Výstupem oscilačních měření je vliv výše zmíněných dávek organické přísady na hodnoty reologických modulů, kritické deformace, oscilačního napětí a ztrátového faktoru z HLVO a dále na hodnoty deformace, oscilačního napětí a komplexního modulu z meze toku pro jednotlivé prekurzory s vodou, zvolenými aktivátory a pro cementové pasty s vodou z důvodu porovnání.

4.3.1 Rotační a oscilační měření AAP s lignosulfonátem

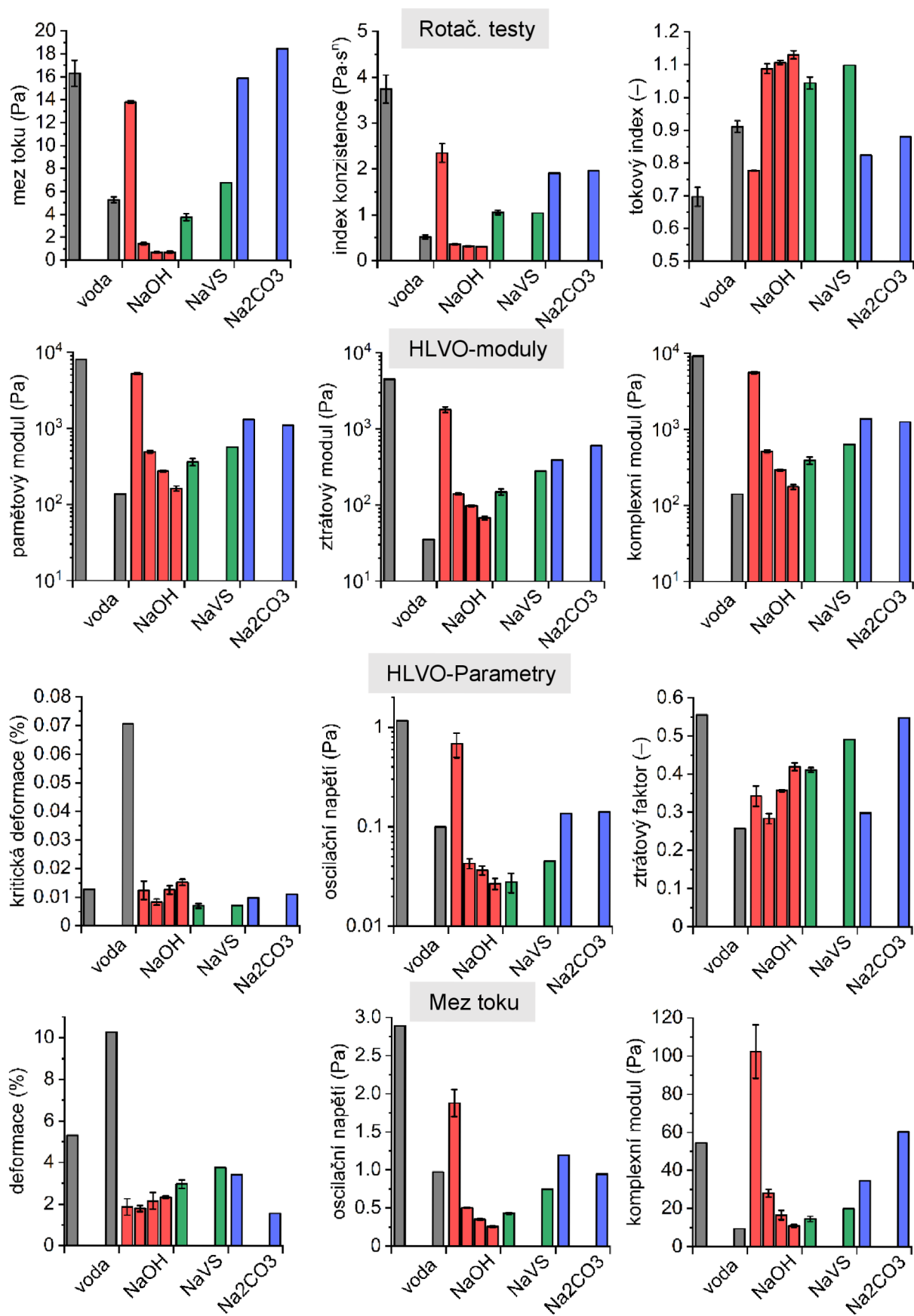
Měření byla prováděna z důvodu zjištění schopnosti LS přísady plastifikovat připravované AAM a cementové pasty z důvodu porovnání.

Získané závislosti rotačních reologických parametrů na dávkách (0; 0,5; 1 a 1,5%) LS jsou prezentovány pro struskové pasty v obr. 37, pro popílkové v obr. 38 a pro metakaolinové v obr. 39. V případě cementu jsou prezentovány výsledky měření vlivů obou organických přísad na reologii připravovaných past v obr. 40.

a) Struska

Jediným funkčním alkalickým prostředím pro plastifikaci struskových past se dle rotačních i oscilačních měření (obr. 37) ukázal NaOH. Zvyšující se dávka LS zde prokazatelně snižovala všechny důležité sledované reologické parametry, což udává lepší zpracovatelnost a možnost snížení potřebného množství záměsové vody.

Největšího dílčího efektu bylo dosaženo u 0,5% dávky LS, kde bylo u rotačních měření dosaženo snížení meze toku o 90 % a indexu konzistence o 80 % ve srovnání s referenční pastou bez plastifikátoru. Dále u oscilačních měření snížila tato dávka v meze kluzu hodnoty viskoelastických modulů a napětí o 90 %. V případě meze toku z oscilačních měření došlo ke snížení komplexního modulu a oscilačního napětí o 70 %. Při dalším zvyšování dávek došlo ke snížení sledovaných reologických parametrů o maximálně dalších 5–7 %, což je vzhledem k efektu 0,5% dávky jen velmi nízké zlepšení. Získané výsledky korelují se stanovením adsorpcí v kapitole 4.4, kde při zvyšování dávky LS nad 0,5 % docházelo k minimálnímu nárůstu naadsorbovaného množství LS na strusku a také s výsledky měření zeta potenciálu (obr. 45), kde při 0,5% dávce došlo k víc než trojnásobnému poklesu zeta potenciálu měřených suspenzí a při dalším zvyšování dávky LS byl pokles už pouze v jednotkách procent.



Obr. 37: Závislost reolog. parametrů z rotačních a oscilačních měření na dávce (0; 0,5; 1; 1,5%) LS přísady ve sledovaných alkalických prostředích pro struskové pasty, v případě dvou sloupců se jedná o referenci a 1,5% dávku LS

Výsledky měření s ostatními alkalickými aktivátory ukazují nepoužitelnost LS přísady na plastifikaci připravených struskových past, protože zde měla aditivace nulový, v některých případech dokonce zhoršující efekt na sledované reologické parametry. Tento výstup koreluje s minimálním efektem aditivace LS na snížení zeta potenciálu v kapitole 4.5 i nulovému naadsorbovanému množství LS v prostředí NaVS. Výsledky také korelují s výzkumy [56,84,85], kde prokázali funkčnost LS na snižování reologických parametrů struskových AAP aktivovaných NaOH. V případě použití NaVS pravděpodobně dochází k adsorpci křemičitanových oligomerů na povrch strusky, čímž je zamezeno vázání molekul LS na vápenaté ionty v elektrické dvojrůstvě na povrchu strusky, jak bylo prokázáno v práci [97].

b) Popílek

U popílku (obdobně jako u strusky) se jediným funkčním alkalickým prostředím pro plastifikaci dle rotačních i oscilačních měření (obr. 38) ukázal být NaOH. Zvyšující se dávka LS zde prokazatelně snižovala všechny důležité sledované reologické parametry, což udává lepší zpracovatelnost a možnost snížení potřebného množství záměsové vody.

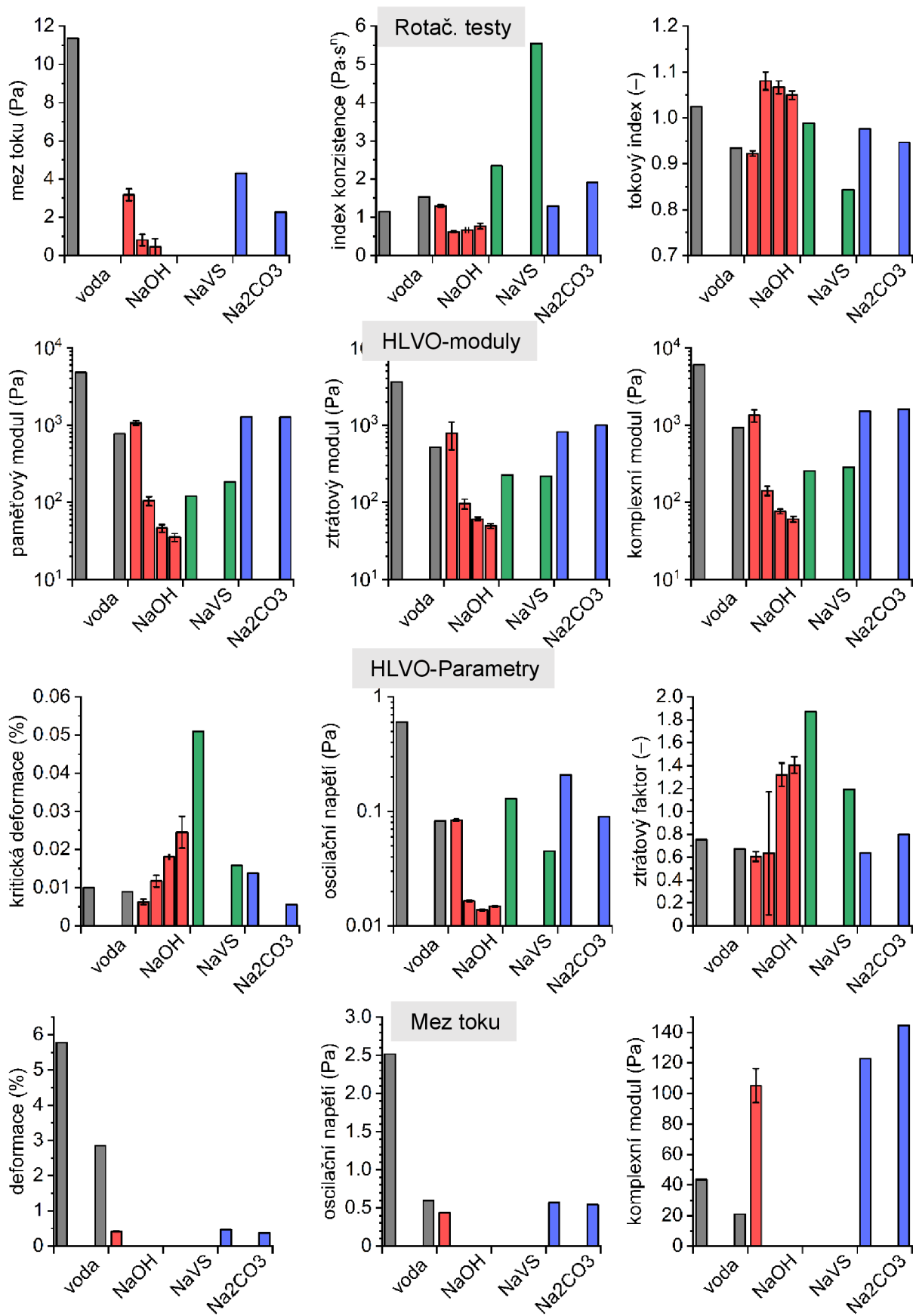
Nejlepšího efektu zde bylo také dosaženo u 0,5% dávky LS, kde bylo u rotačních měření dosaženo snížení meze toku o víc než 70 % a indexu konzistence o 50 %. U oscilačních měření snížila tato dávka u meze kluzu hodnoty viskoelastických modulů o 90 % a napětí v mezi kluzu o 80 %. Na rozdíl od strusky při aditivaci LS došlo u popílku ke změně celkových vlastností vzorků a převládal u nich ztrátový modul, pasty se tedy při oscilačních měřeních chovaly jako viskoelastická viskózní kapalina bez meze toku. To se potvrdilo také u tokových křivek, kde s 1,5 % LS nebyla pozorována mez toku.

Vzhledem k naprosté odlišnosti těchto výsledků s výzkumem [88], kde nebyl prokázán žádný vliv LS na reologii past s vysokoteplotním úletovým popílkem a absence obsahu vápníku, na který by se vázal LS bylo provedeno přežihání popílku (kapitola 3.7). Byl zjištěn 1,16% obsah nedopáleného uhlíku, na který se adsorboval přidávaný LS.

Velká část obsaženého jemného nedopáleného uhlíku byla pravděpodobně naadsorbována na částicích popílku a fungovala jako prostředník pro navázání LS na částice popílku. Tato hypotéza byla následně potvrzena při adsorpčních měřeních (kapitola 4.5), kde bylo viditelné poměrně vysoké množství naadsorbovaného LS na surový popílek ve všech alkalických prostředích, ale nulové množství naadsorbovaného LS na popílek vyžiháný.

Výsledky reologických měření u nevyžiháného popílku korelují také se stanovením zeta potenciálu (obr. 45), kde pouze u hydroxidu došlo s aditivací LS k výraznějšímu poklesu zeta potenciálu (což ukazuje vyšší stabilitu suspenze). U uhličitanu neměla aditivace LS na zeta potenciál ředěných suspenzí výraznější vliv a u NaVS dokonce zeta potenciál zvyšovala, což ukazuje na snížení stability ředěných suspenzí.

Vzhledem k funkčnosti plastifikace popílku pravděpodobně pouze přes prostředníka ve formě nedopáleného uhlíku (jehož množství je proměnné) a pouze v prostředí NaOH, nejsou efekty LS na alkalicky aktivovaný popílek jasné ani prokazatelné. Pro hlubší porozumění by bylo zapotřebí proměřit kompletní sadu vzorků pro žiháný popílek, ovšem funkčnost LS vzhledem k předchozímu výzkumu [88] z důvodu absence potřebného vápníku (na který by se vázal LS) v popítku není pravděpodobná.



Obr. 38: Závislost reolog. parametrů z rotačních a oscilačních měření na dávce (0; 0,5; 1; 1,5%) LS přísady ve sledovaných alkalických prostředích pro popilkové pasty, v případě dvou sloupců se jedná o referenci a 1,5% dávku LS

c) Metakaolin

V případě plastifikace MK byl z důvodu absence vápníku očekáván minimální efekt LS na reologii AAP. Ve srovnání s ostatními prekurzory jsou také mezi částicemi metakaolinu minimální mezičásticové interakce, které by se daly narušit [94].

Ve výstupu z tokových křivek obr. 39 je u aktivace NaOH viditelný pokles indexu konzistence (s maximální dávkou až o 80 %), který má ovšem opačný trend s mezí toku a nepoukazuje na lepší zpracovatelnost MK past, což je viditelné z výstupu oscilačních měření pro mez kluzu i mez toku (obr. 39), kde je při aktivaci NaOH viditelné pouze minimální kolísání sledovaných reologických parametrů bez viditelného trendu. Tento výstup koreluje s nulovou adsorpcí LS přísady na metakaolin v prostředí NaOH (obr. 44) a minimálním poklesem zeta potenciálu (obr. 45).

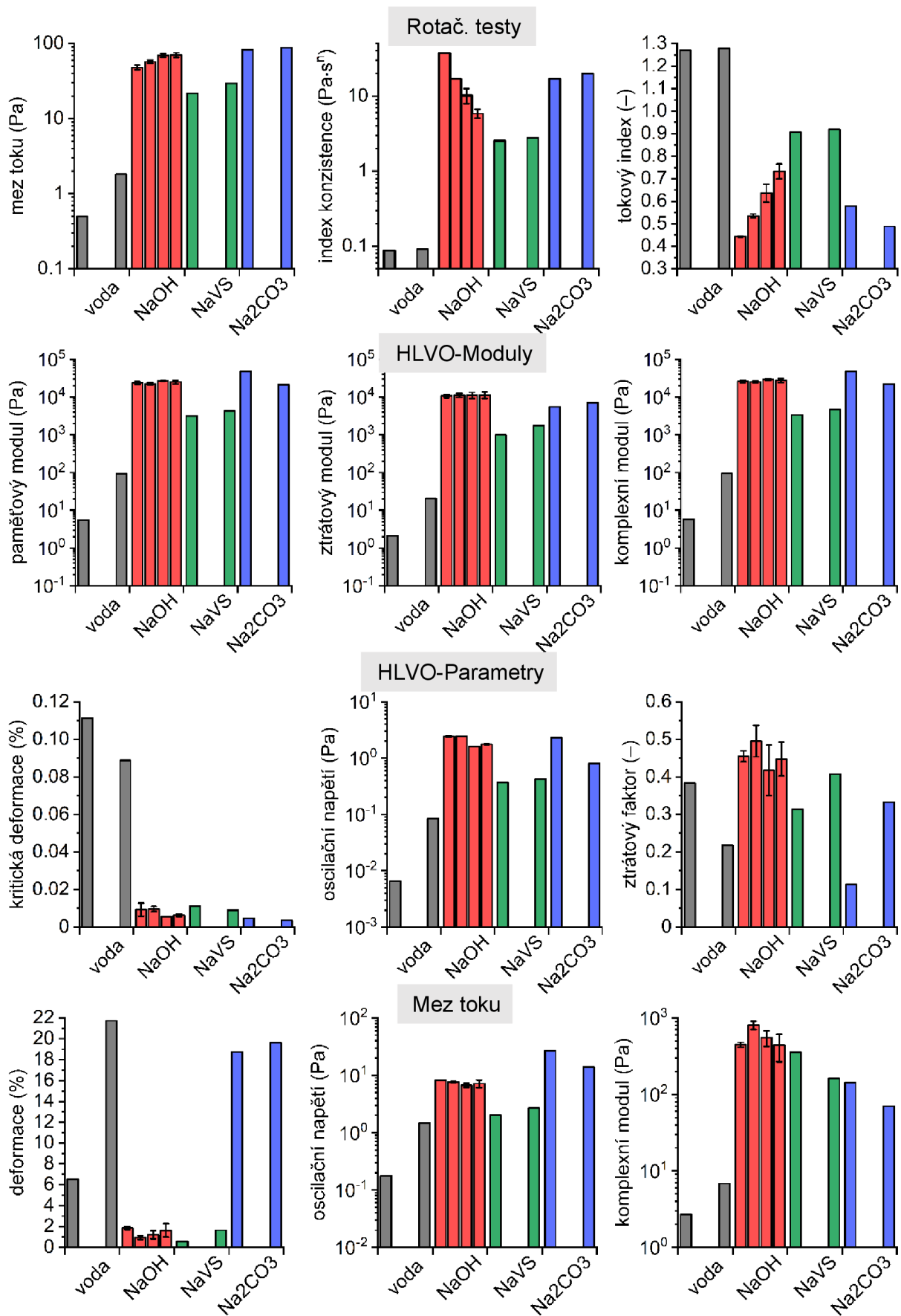
Při aktivaci NaVS dochází s přidavkem LS u MK k nepatrnému zvýšení, případně kolísání sledovaných reologických parametrů bez viditelného trendu (obr. 39), což opět koreluje s nulovou adsorpcí LS přísady na MK v prostředí NaVS (obr. 44) a mírným přiblížením zeta potenciálu k nule při přidavku plastifikační přísady (obr. 45).

V případě aktivace Na_2CO_3 dochází u MK s přidavkem LS ke snížení hodnot elastické složky (obr. 39) připravovaných past a tím i komplexního modulu o 56 % při oscilačních měřeních. LS také snižuje hodnoty oscilačního napětí u meze kluzu (o 70 %) i meze toku (o 50 %). Ačkoliv tento výstup koreluje s určitou schopností LS se sorbovat na povrch MK částic v prostředí NaVS (obr. 44) a mírně vyšší stabilitou suspenze při měření zeta potenciálu (obr. 45), výsledky rotačních měření ukazují minimální změnu napětí a zvýšení indexu konzistence při přidavku LS.

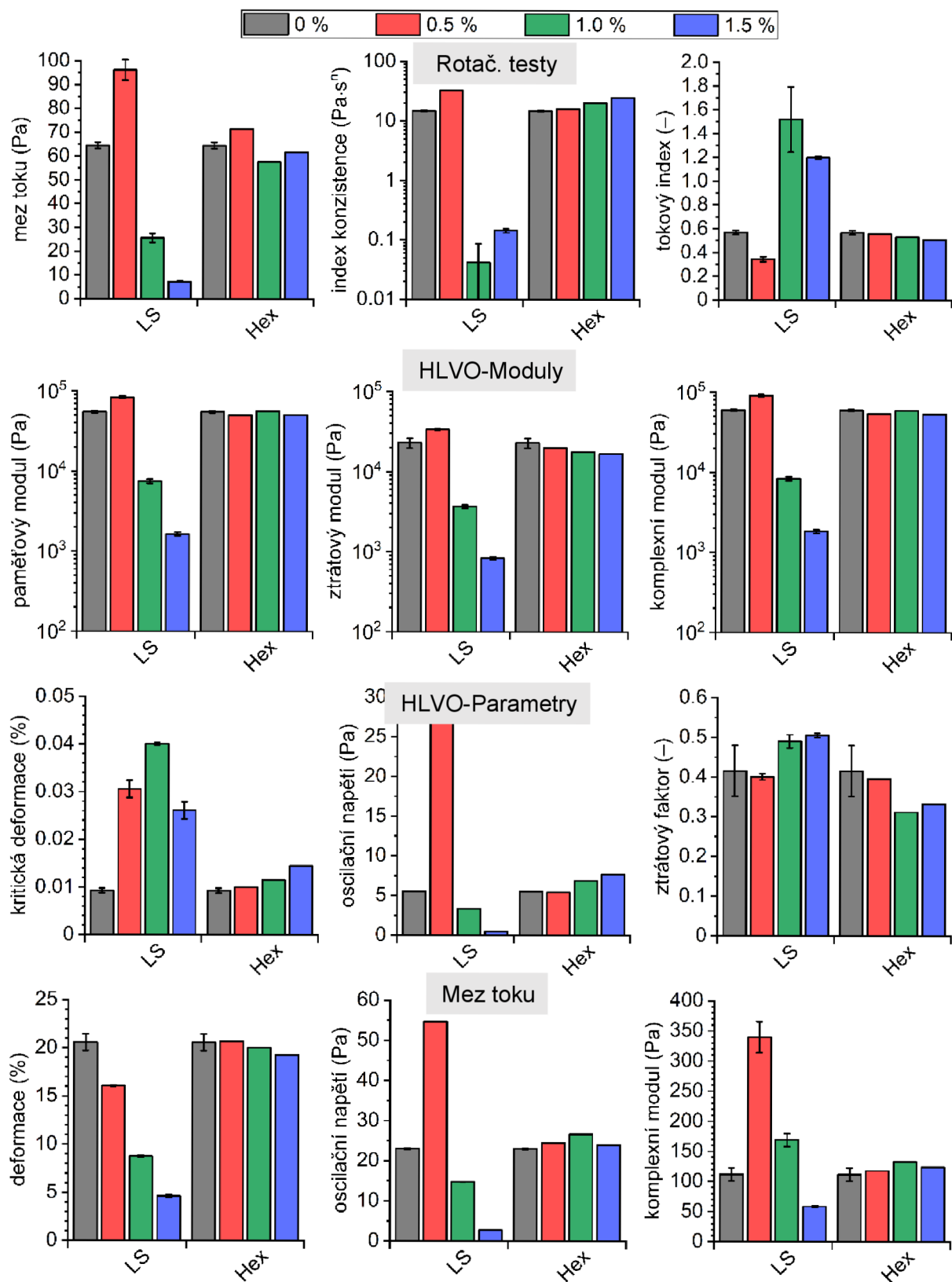
Nejednoznačnost vlivu aditivace LS při aktivaci NaVS na reologické parametry při rotačních a oscilačních měřeních je pravděpodobně způsobena dilatantními vlastnostmi MK past, kdy jsou sledované reologické parametry značně ovlivněny historií namáhání vzorku. Dilatantnost a vliv historie namáhání také znepřesňuje výstupy reologických měření, zejména u tokových křivek obr. 39.

d) Cement

V případě cementových suspenzí přidavek lignosulfonátu výrazně ovlivňuje reologické vlastnosti a dochází k jeho vysoké adsorpci na částice cementu (obr. 44). Přidavkem této látky dochází k snižování zeta potenciálu cementových suspenzí, jak je viditelné v obr. 45. Vzhledem k počáteční kladné hodnotě suspenze sice 0,5% dávka LS sniží hodnotu zeta potenciálu z kladné na zápornou, ovšem záporná hodnota zde negarantuje lepší stabilitu suspenze, spíše naopak. Tato destabilizace koreluje se všemi výsledky reologických měření (obr. 40), kde u rotačních měření dochází ke zvýšení meze toku o 50 % a indexu konzistence o víc než 100 % a u oscilačních měření ke zvýšení hodnot z HLVO u reologických modulů o 50 % a hodnotu kritického napětí na pětinasobek. V případě meze toku dochází k ztrojnásobení hodnot komplexního modulu a víc než zdvojnásobení napětí



Obr. 39: Závislost reolog. parametrů z rotačních a oscilačních měření na dávce (0; 0,5; 1; 1,5%) LS přísady ve sledovaných alkalických prostředích pro metakaolinové pasty, v případě dvou sloupců se jedná o referenci a 1,5% dávku LS



Obr. 40: Závislost reolog. parametrů z rotačních a oscilačních měření na dávce (0; 0,5; 1; 1,5%) LS/hexylenglykolu v cementových pastách s vodou, v případě dvou sloupců se jedná o referenci a 1,5% dávku LS

První pozitivní efekt LS se projeví až u 1% dávky, kde oproti 0% referenci došlo ke snížení meze toku o 60 % a indexu konzistence o více než dva řády při rotačních měření (obr. 40). U oscilačních měření 1% dávka LS snižuje hodnoty z HLVO u reologických modulů o 85 % a hodnotu kritického napětí o 40 %. V mezi toku ovšem dochází ke zvýšení komplexního modulu o 50 % i přes snížení hodnoty napětí o 35 % (obr. 40).

Nejlepšího efektu bylo dosaženo o 1,5% dávky LS, kde ve srovnání s 0% dávkou došlo k poklesu meze toku o 89 % i přes nepatrný nárůst indexu konzistence vůči přechozí 1% dávce. U oscilačních měření 1,5% dávka LS snižuje hodnoty z HLVO u reologických modulů až o 97 % a hodnotu kritického napětí o víc než 90 %. V mezi toku jsou hodnoty komplexního modulu vůči referenci sníženy o 49 % a hodnoty napětí o 88 %.

U cementu se tedy ukázala jako nejúčinnější 1,5% dávka LS, která výrazně snížila veškeré reologické parametry, a naopak jako nevhodná 0,5% dávka, která výrazně zhoršuje zpracovatelnost připravených past. Vysoký vliv LS na reologii cementových past a jeho vysoká adsorpce na cementové částice (obr. 47) je způsobena vysokým obsahem vápníku v cementu a také vody jako disperzního prostředí, protože většina alkalických aktivátorů pravděpodobně limituje možné naadsorbovatelné množství LS na prekurzory. Téměř všechny výsledky měření (s výjimkou 0,5% dávky LS) korelují se stanovením zeta potenciálu (obr. 45), kde zvyšování dávky LS způsobovalo snižování hodnoty zeta potenciálu, což od 1% dávky zvyšovalo stabilitu suspenze. Nesoulad mezi reologickými výsledky a zeta potenciálem u 0,5% dávky LS může být způsoben vysokým ředěním suspenzí před měřením zeta potenciálu, které mohlo způsobit posun jeho hodnoty dál od nuly, případně ovlivněním raných hydratačních reakcí plastifikátorem.

Funkčnost LS přísady je viditelná i v případě plastifikace prekurzorů strusky a popílku s vodou, kde dochází ke zlepšení zpracovatelnosti připravených vodných plastifikovaných past. Tato práce může mít proto přesah i do problematiky běžných pojiv na bázi PC z důvodu velkého podílu prekurzorů pro AAM jako přísad do těchto pojiv.

4.3.2 Rotační a oscilační měření AAM s hexylenglykolem

Jako hlavní aditivum pro sledování změn AAM byl zvolen LS, reologická měření s hexylenglykolem tedy nemají tak vysokou relevantnost z důvodu nemožnosti porovnání s dalšími výzkumnými metodami. Problémem je zde také minimální možnost porovnání s literaturou z důvodu neprozkoumanosti aditivace této látky do AAM. Zároveň je třeba zmínit, že primárním účelem přidávání hexylenglykolu není změna reologických vlastností, ale jde o přísadu redukující smrštění. V této práci byl použit zejména v kontextu aktivace strusky vodním sklem, kde byl již v dřívějších výzkumem pozorován jeho výrazný vliv na reologii AAM [98].

Při stanovování vlivu hexylenglykolu na reologické vlastnosti jsou výsledky rotačních i oscilačních měření pro připravené struskové pasty vyhodnoceny v obr. 41, pro popílkové v obr. 42 a pro metakaolinové v obr. 43. Vliv hexylenglykolu na reologii cementových past je k vidění již v souhrnném obrázku pro obě organické přísady (obr. 40), ale z důvodu celistvosti kapitol jsou výsledky diskutovány níže. Způsob prezentace dat je stejný jako u vlivu LS a je detailně popsán v kapitole 4.3.

a) Struska

V případě aditivace hexylenglykolu do struskových past aktivovaných NaOH došlo s nejnižší 0,5% dávkou hexylenglykolu poklesu indexu konzistence o 20 % a zvýšení meze toku o 24 % (obr. 41). V případě reologických parametrů z HLVO došlo k mírným poklesům reologických modulů v řádech procent a snížení oscilačního napětí o 40 % (obr. 41). V mezi toku z oscilací došlo k mírnému zvýšení napětí o několik procent a komplexní modul zůstal neměnný. Při dalších dávkách již docházelo při rotačních měřeních k pozvolnějšimu růstu meze toku a index konzistence a s 1% dávkou hexylenglykolu klesl o dalších 10 % a pak se již prakticky neměnil. Při oscilačních měřeních docházelo ke kolísání až mírnému poklesu reologických parametrů bez viditelného trendu a k mírnému růstu oscilačního napětí v mezi toku (obr. 41).

V případě aktivace NaVS způsobovala zvyšující dávka hexylenglykolu u 0,5% nárůst meze toku o 70 % u 1% dávky o 135 % a u 1,5 % dávky o 200 % vůči referenční nulové dávce při rotačních měření (obr. 41). V případě reologických modulů (obr. 41) došlo s 0,5% dávkou v HLVO k nárůstu reologických modulů o 200 % a s dalšími dávkami už jejich hodnoty kolísaly. Podobný trend měly u oscilací i hodnoty napětí v mezi kluzu i mezi toku, kdy u 0,5% dávky vzrostlo napětí v mezi kluzu o 185 % a o v mezi toku o 85 % a s dalšími dávkami docházelo opět ke kolísání hodnot pod hodnotami pro tuto dávku.

U aktivace uhličitanem došlo s maximální 1,5% dávkou při rotačních měřeních k zvýšení indexu konzistence o 50 % a meze toku o 22 % (obr. 41). U oscilačních měření způsobila maximální dávka hexylenglykolu nárůst reologických modulů v HLVO o 100 % s mírným poklesem oscilačního napětí, v mezi toku zvýšení komplexního modulu (o víc než 100 %) a mírný nárůst oscilačního napětí a snížení deformace na polovinu (obr. 41).

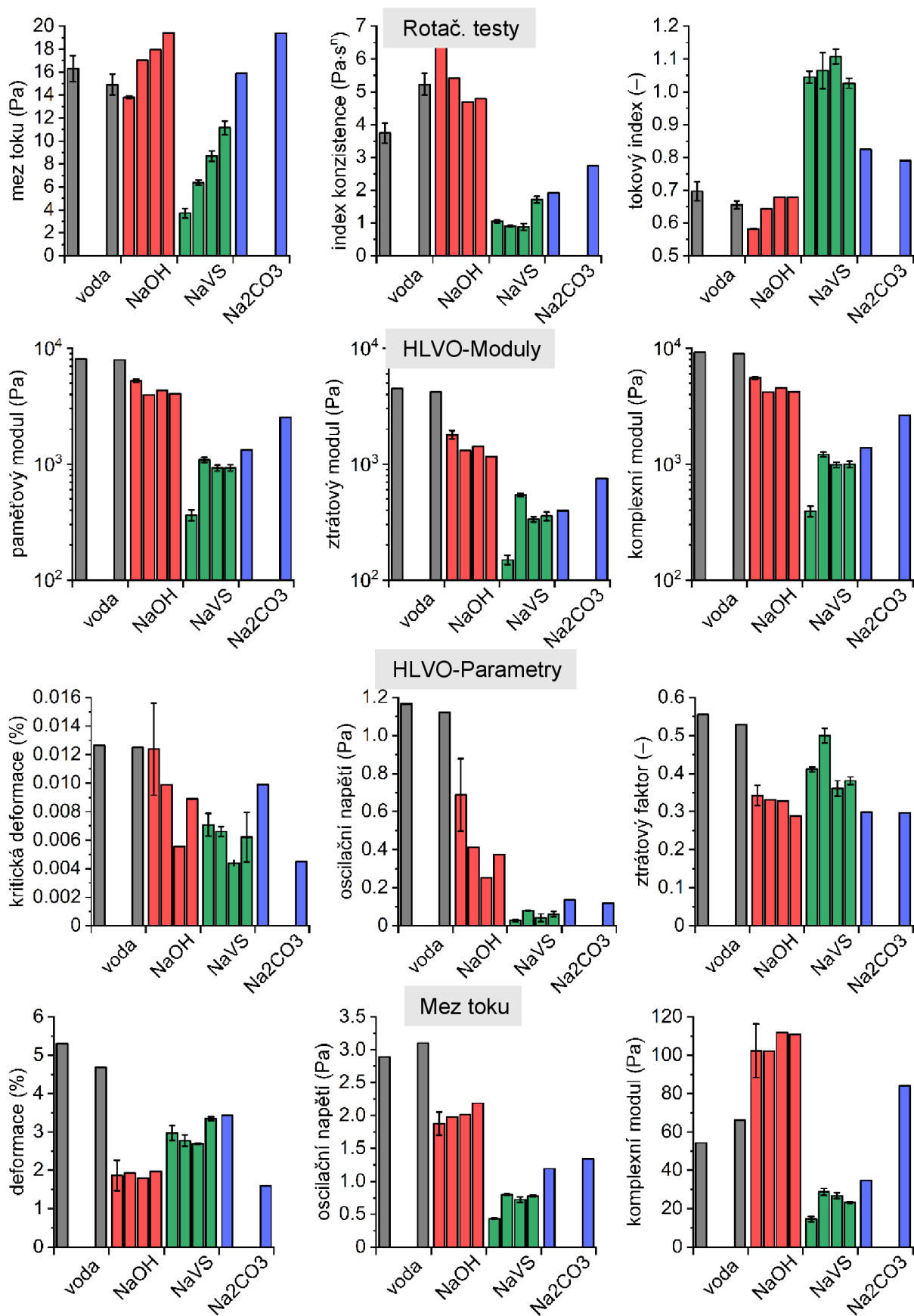
Jako nejpoužitelnější aktivátor v případě potřeby aditivace hexylenglykolu do připravovaných past se ukázal NaOH, protože u ostatních aktivátorů s přidavkem látky redukující smršťení docházelo k významnému zhoršení reologických vlastností a tím i zpracovatelnosti testovaných AAP. Dle výsledků u vodního skla je pravděpodobné, že hexylenglykol ovlivňuje vlastnosti křemičitanů v pórovém roztoku a tím patrně jejich interakce s jinými ionty, zejména Ca^{2+} u strusky.

b) Popílek

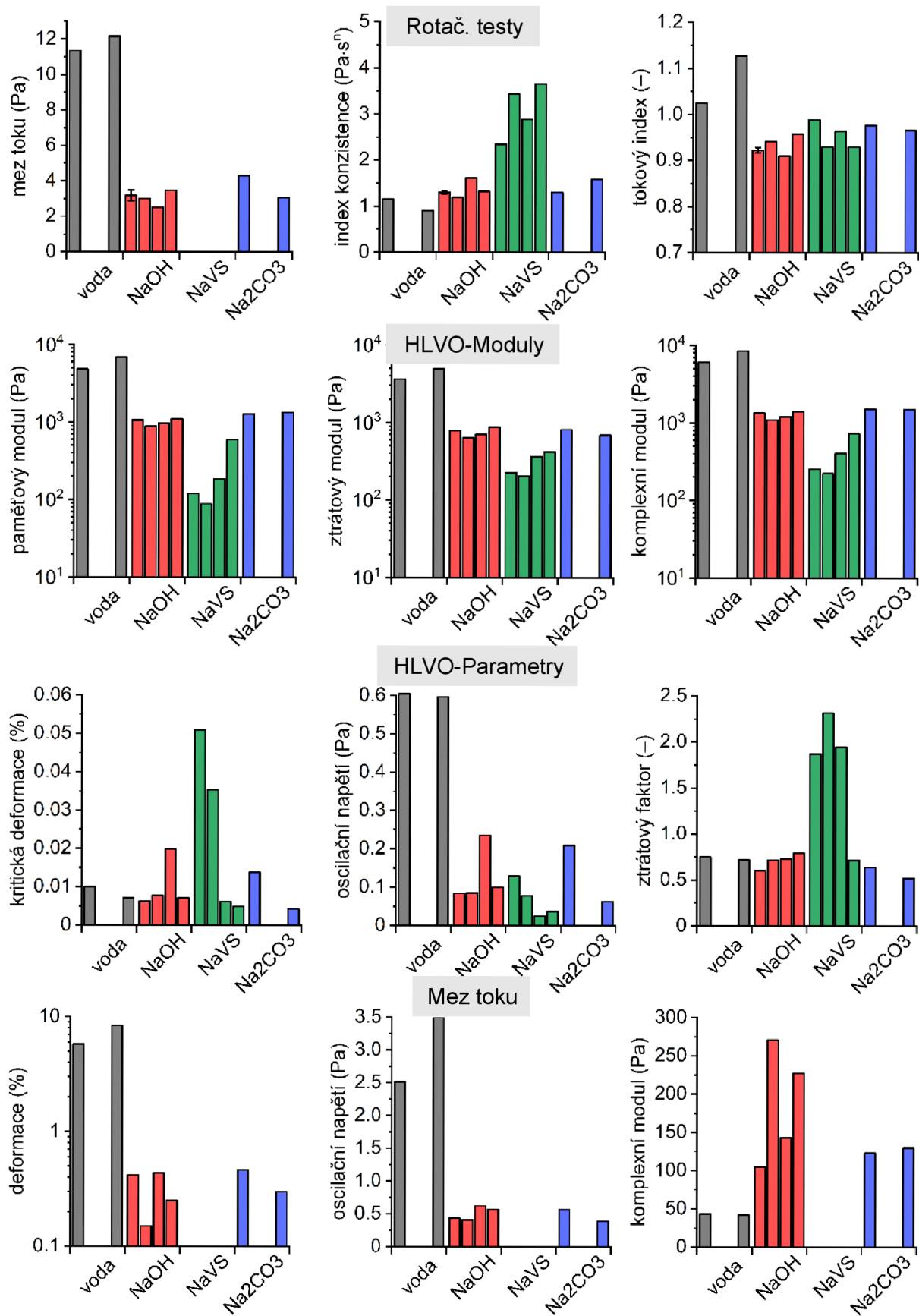
V případě aditivace hexylenglykolu do past na bázi NaOH a Na_2CO_3 u většiny sledovaných reologických parametrů nedocházelo k žádným významným změnám, hodnoty pouze mírně kolísaly. Za zmínku zde stojí pouze snížení kritické deformace a oscilačního napětí v HLVO (obr. 42) u maximální 1,5% dávky hexylenglykolu o 70 % a snížení deformace a oscilačního napětí u těžké dávky v mezi toku.

Pasty popílku s vodním sklem vykazovaly oproti ostatním pastám chování viskoelastické viskózní kapaliny a převládá u nich ztrátový modul (obr. 42). Z tohoto důvodu u těchto past chybí hodnoty meze toku z rotačních měření a hodnoty pro crossover (mez toku z oscilací).

I přes absenci hodnot z meze toku je u popílkových past s NaVS vidět významný vliv přidávání hexylenglykolu na reologické vlastnosti.



Obr. 41: Závislost reolog. parametrů z rotačních a oscilačních měření na dávce (0; 0,5; 1; 1,5%) hexylenglykolu ve sledovaných alkalických prostředích pro struskové pasty, v případě dvou sloupců se jedná o referenci a 1,5% dávku hexylenglykolu



Obr. 42: Závislost reolog. parametrů z rotačních a oscilačních měření na dávce (0; 0,5; 1; 1,5%) hexylenglykolu ve sledovaných alkalických prostředích pro popilkové pasty, v případě dvou sloupců se jedná o referenci a 1,5% dávku hexylenglykolu

U připravených popílkových past nad 0,5% dávkou přísady redukující smrštění docházelo ke zvýšení viskozity z rotačních měření (obr. 42) a reologických modulů z oscilací, zejména paměťového (obr. 42). Hodnota tohoto modulu se s maximální dávkou až zpětinásobila vůči referenci. Hodnota kritické deformace v HLVO (obr. 42) z oscilačních měření snižovala a již při 1% dávce hexylenglykolu byla na 15 % původní hodnoty. Podobný snižující trend měla i hodnota kritického napětí v HLVO, která byla při 1% dávce snížena o 80 %.

Souhrnně se dá tedy říci, že v případě aditivace hexylenglykolu do popílkových past nedochází k zhoršení reologických vlastností při použití NaOH a Na₂CO₃, naopak u NaVS může dojít k zhoršení zpracovatelnosti vlivem nárůstu indexu konzistence a reologických modulů.

c) Metakaolin

Aditivace hexylenglykolu do MK past s NaOH neměla téměř žádný výrazný vliv na reologické vlastnosti, místy došlo pouze k jejich minimálním zhoršením. Podobně tomu bylo i při použití Na₂CO₃, zde ovšem přídavek hexylenglykolu mírně snižoval reologické parametry a tím mírně zlepšoval zpracovatelnost MK past (obr. 43). Při použití sodného vodního skla již docházelo při 1,5% dávce hexylenglykolu k zřetelným zvýšením hodnot reologických parametrů, např. zvýšení indexu konzistence z rotačních měření o 70 % a meze toku o 45 % (obr. 43). Dále byly zvýšeny hodnoty reologických modulů z HLVO, v případě komplexního o 200 % a hodnota oscilačního napětí zde vzrostla o 110 %. V mezi kluzu se hodnota tohoto modulu zdvojnásobila a oscilační napětí vzrostlo o 110 % (obr. 43).

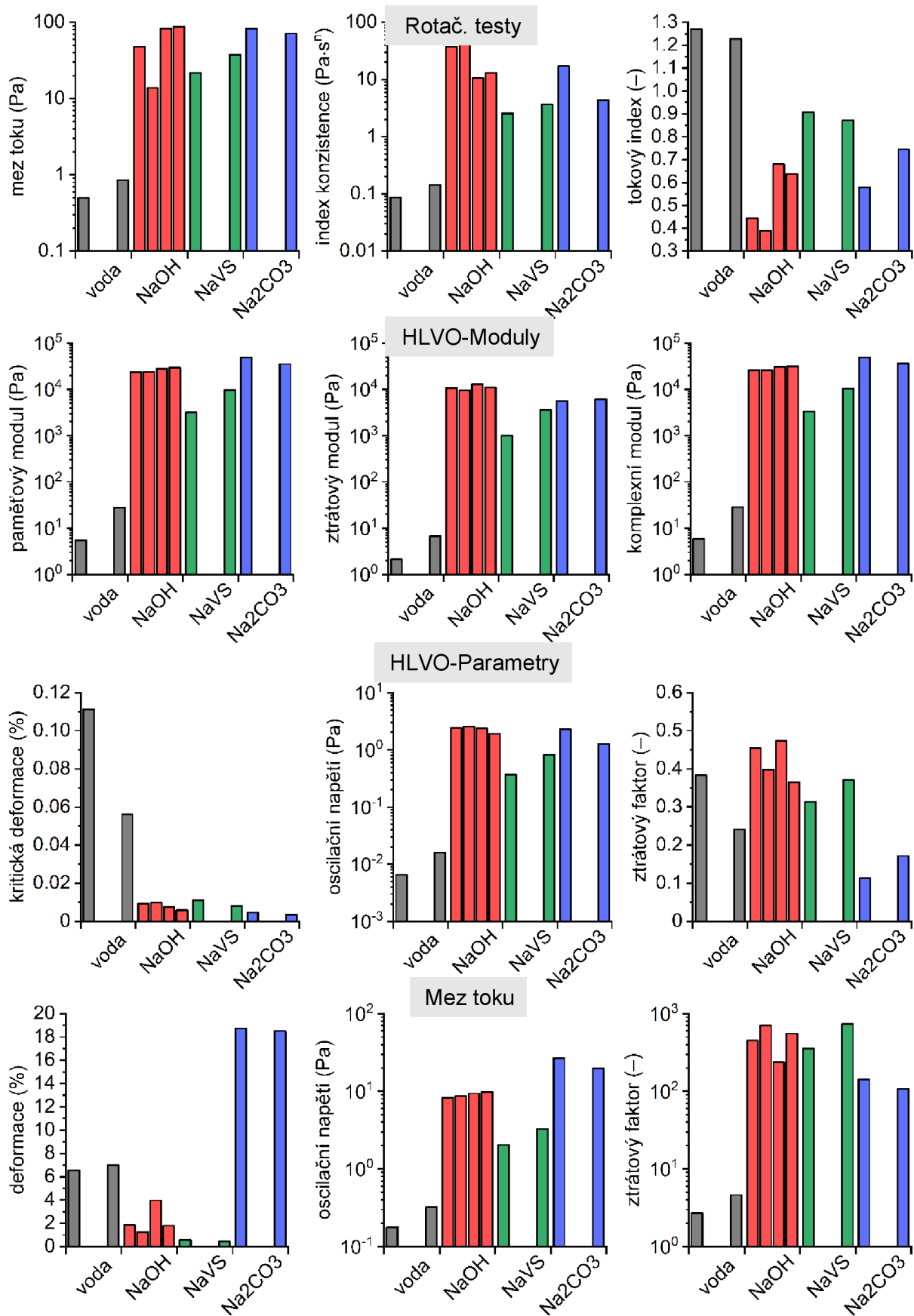
Pro aditivaci hexylenglykolu do metakaolinových past se jako nejvhodnější aktivátor ukázal Na₂CO₃, kde přídavek této látky mírně zlepšoval zpracovatelnost připravovaných past. Naopak nejhorší aktivátor v MK pastách pro přidávání hexylenglykolu je NaVS, který zpracovatelnost připravených past zřetelně zhoršuje, což může souviset s nejvyšším nárůstem viskozity u tohoto aktivačního roztoku s rostoucím obsahem hexylenglykolu (obr. 28), protože reologie MK past je primárně ovlivněna viskozitou disperzního prostředí [94].

d) Cement

Při aditivaci hexylenglykolu do cementových past docházelo při rotačních měřeních k nárůstu viskozity o 10, 38 a 67 % s jednotlivými dávkami vůči referenci a kolísání hodnot meze toku (obr. 38).

U oscilací docházelo v HLVO (obr. 40) ke kolísání hodnot modulů a zvýšení oscilačního napětí v mezi kluzu pro 1% a 1,5% dávku hexylenglykolu o 24 a 38 %. V mezi toku z oscilací nedocházelo k žádným výrazným změnám hodnot u sledovaných reologických parametrů (obr. 42).

V případě aditivace hexylenglykolu do cementových past může být tedy očekáváno mírné zhoršení zpracovatelnosti.



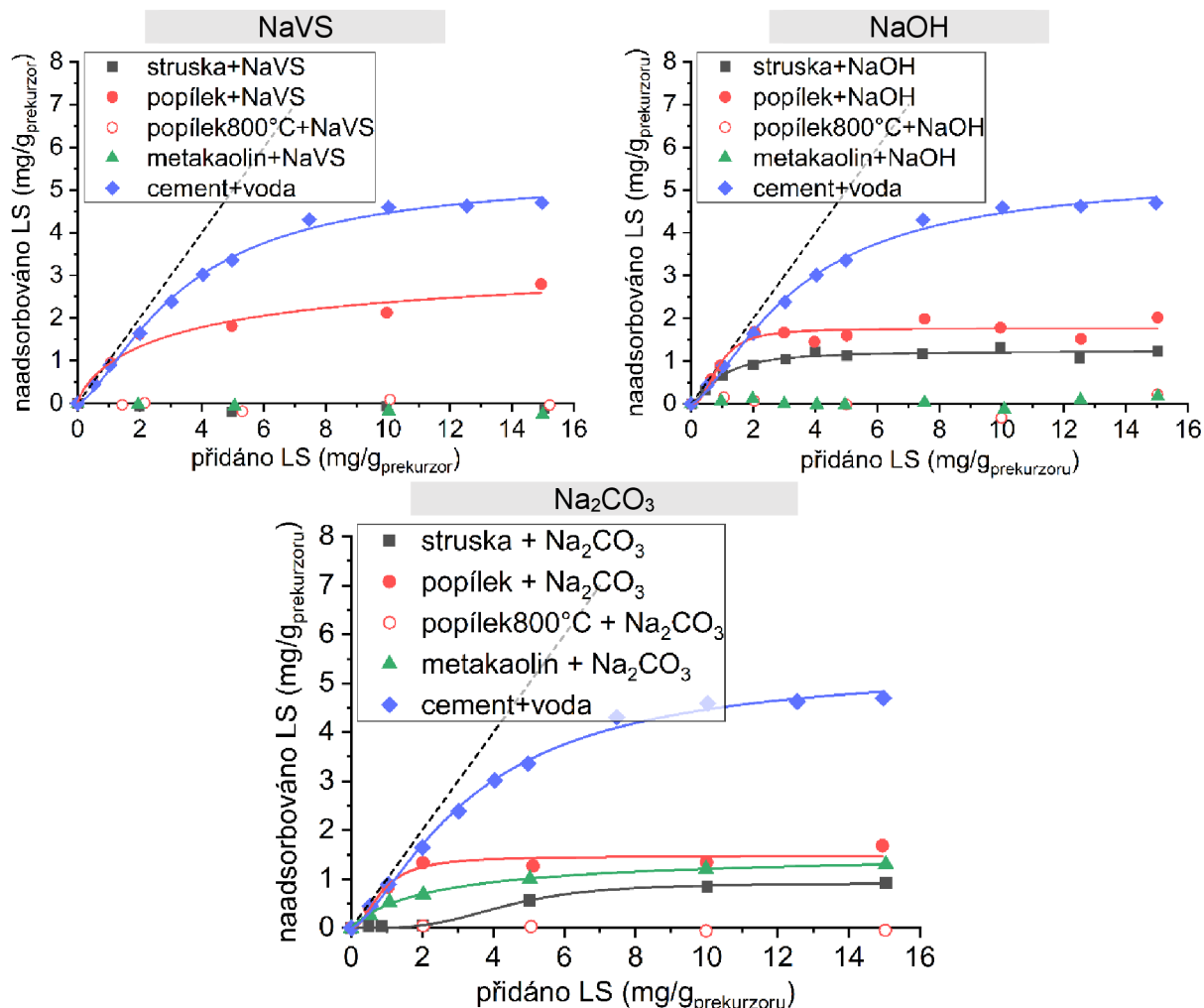
Obr. 43: Závislost reolog. parametrů z rotačních a oscilačních měření na dávce (0; 0,5; 1; 1,5%) hexylenglykolu ve sledovaných alkalických prostředích pro metakaolinové pasty, v případě dvou sloupců se jedná o referenci a 1,5% dávku hexylenglykolu

4.4 Stanovení adsorpce LS na prekurzory v alkalických prostředích

Stanovení bylo provedeno z důvodu vysvětlení a hlubšího pochopení vlivu přídavku LS na reologii připravených AAP.

Stanovená množství naadsorbované LS přísady na jednotlivé prekurzory byla vynesena do grafů, proložena Langmuir-Freundlichovou adsorpční izotermou (obr. 44), která byla pro obdobný účel již použita a dobře popisuje závislost naadsorbovaného množství LS na jeho použité dávce ve výzkumu [97]. Pomocí těchto izoterm bylo vypočteno maximální naadsorbovatelné množství LS na jednotlivé prekurzory Q_{sat} a vyneseno do tab. 16 pro možnost snadného porovnání výsledků mezi sebou.

Naadsorbované množství a vůbec schopnost LS se sorbovat na daný prekurzor závisí na složení prekurzoru a zvoleném alkalické prostředí. Jak už bylo v předchozích kapitolách řečeno, základní podmínkou pro adsorpci popílku je obsah vápenatých iontů v prekurzoru, protože na tyto ionty v elektrické dvojvrstvě se molekula LS sorbuje. Jako nepoužitelné prostředí aplikace je NaVS, kde pravděpodobně dochází k adsorpci křemičitanových oligomerů na povrch prekurzoru. Adsorpci křemičitanů je zamezeno vázání molekul LS na vápenaté ionty v elektrické dvojvrstvě na povrchu prekurzoru.



Obr. 44: Adsorpční izotermy LS na používané prekurzory v různých alkalických prostředích a na cement s vodou pro porovnání

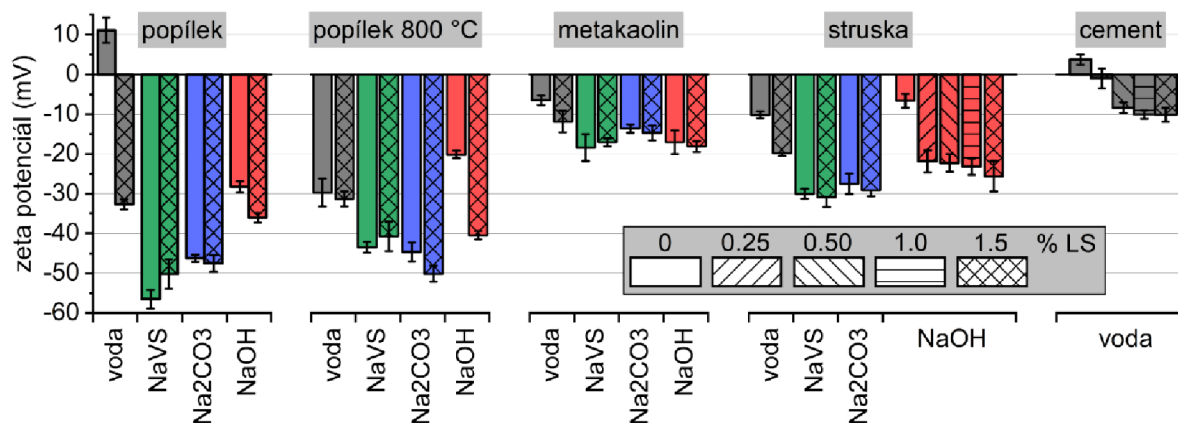
Tab. 16: Maximální naadsorbovatelná množství LS na prekurzory v používaných alkalických prostředích dle Langmiur-Freundlichovy adsorpční izotermy

Aktivátor	Voda	NaOH	NaVS	Na ₂ CO ₃
Prekurzor	Q _{sat.} [mg/gprekurzoru]			
Struska	–	1,237 ± 0,055	Neadsorbuje	0,916 ± 0,022
Popílek	–	1,764 ± 0,091	3,499 ± 1,699	1,470 ± 0,104
Popílek-žih.	–	Neadsorbuje	Neadsorbuje	Neadsorbuje
Metakaolin	–	Neadsorbuje	Neadsorbuje	1,552 ± 0,110
Cement	5,376 ± 0,214	–	–	–

4.5 Stanovení zeta potenciálu vybraných suspenzí

Stanovení zeta potenciálu bylo provedeno z důvodu doplnění a dovysvětlení reologie AAP a vlivu LS na změnu reologických vlastností. Hodnoty zeta potenciálů ředěných past (100×) byly vyneseny do obr. 45.

Z obr. 45 je patrný největší efekt LS na stabilizaci alkalické suspenze v prostředí NaOH, kde došlo u většiny prekurzorů k výraznému snížení zeta potenciálu. V případě MK byl efekt nízký z důvodu absence vápníku, na který by se MK sorboval a obecně nízkých mezičásticových interakcí [94]. Z obrázku je také patrná viditelná nefunkčnost LS přísady v prostředí NaVS, protože došlo k posunu zeta potenciálů blíž k nule a tím k destabilizaci suspenzí. Tohoto efektu sice nebylo dosaženo u strusky v NaVS, změna zeta potenciálu je zde ovšem zanedbatelná. Vzhledem k chybovým úsečkám jsou však některé výsledky diskutabilní. V případě aditivace 1,5% dávky hexylenglykolu do struskové pasty aktivované NaVS došlo k přiblížení zeta potenciálu k nule (o cca 2,7 mV), což indikuje zhoršení stability suspenze a může vysvětlovat zhoršení zpracovatelnosti AAP aktivovaných NaVS při aditivaci hexylenglykolu.



Obr. 45: stanovené hodnoty zeta potenciálů pro ředěné pasty s referenční 0% a zvolenými dávkami LS přísady

5 ZÁVĚR

Práce se zabývala vlivem přísady redukující smrštění (hexylenglykolu) a plastifikační přísady (lignosulfonátu) na reologické vlastnosti připravovaných alkalicky aktivovaných a cementových past. Cílem bylo prostudovat a porovnat vliv těchto přísad na reologické vlastnosti AAP z různých prekurzorů při použití různých aktivačních roztoků (NaOH, NaVS, Na₂CO₃). Dále bylo cílem porovnání výstupu reologických měření se stanovením naadsorbovaného množství lignosulfonátové přísady na jednotlivé prekurzory v různých alkalických prostředích a se stanovením zeta potenciálů připravených past.

Nejprve byla provedena charakterizace zvolených prekurzorů strusky, popíku, metakaolinu a cementu (stanovení hustoty, měrného povrchu, distribuce velikosti částic a pozorování jejich morfologie).

Následně byla provedena reologická měření prekurzorů s vodou a výstupem bylo zjištění pseudoplastického chování u prekurzorových past se struskou, popílkem a cementem, pouze pasty na bázi metakaolinu vykazovaly dilatantní chování. Zejména u struskových a cementových past byla při vyšších objemových zlomcích výrazná mez toku (jednotky až desítky Pa).

Z následných stěžejních měření vlivu lignosulfonátu na reologii připravovaných past s alkalickými aktivátory a vodných cementových past byla zjištěna schopnost této přísady plastifikovat pasty z prekurzorů strusky a popílkem aktivovaných hydroxidem sodným nebo jen s vodou a vodné cementové pasty. To korelovalo se schopností adsorpce plastifikační přísady na tyto prekurzory ve zmíněných disperzních prostředích a schopnost její zvyšující dávky stabilizovat připravené suspenze, což bylo ověřeno měřením zeta potenciálů.

V případě ostatních aktivátorů se struskou nebo popílkem ani všech metakaolinových past nebyla prokázána žádná plastifikační schopnost lignosulfonátu, v případě aktivace sodným vodním sklem docházelo u většiny aditivovaných past dokonce k destabilizaci (ověřeno měřeními zeta potenciálů) a zhoršení reologických vlastností.

Velmi zajímavé je zjištění neočekávané adsorpce lignosulfonátu na částice popílkem ve všech sledovaných alkalických prostředích, což bylo vysvětleno obsahem nedopáleného uhlíku, na který se plastifikační přísada sorbovala. Současně však docházelo k prokazatelnému zvýšení absolutní hodnoty zeta potenciálu pouze u aktivace hydroxidem sodným, což vysvětluje, proč u ostatních dvou aktivátorů tento plastifikátor příliš nefungoval.

U sledování vlivu přidávání hexylenglykolu jako látky redukující smrštění se u všech testovaných AAP ukázalo jako jediný nepoužitelný aktivátor sodné vodní sklo, kde u všech typů prekurzorových past docházelo ke zhoršení reologických vlastností.

Ve srovnání s vlivy lignosulfonátu, který svoji funkčnost u alkalicky aktivovaných materiálů jasně ukázal pouze tam, kde se adsorbuje na povrch částic prekurzoru a kde je prostředí NaOH, jsou výsledky pro aditivaci hexylenglykolu mnohem rozmanitější. V případě dobré funkčnosti této látky jako redukovačla smrštění otevírá tato práce nové výzkumné otázky v oblasti interakcí mezi prekurzorem a aditivem, protože vliv této přísady na reologické

vlastnosti je bez přítomnosti křemičitanů z NaVS primárně ovlivněn volbou samotného prekurzoru a zvolené alkalické prostředí pravděpodobně nemá na reologii velký vliv.

Zásadním přínosem této práce je však hlubší porozumění funkce plastifikačních přísad v různých alkalicky aktivovaných systémech a do jisté míry i možnost předvídat jejich použitelnost pro libovolnou kombinaci prekurzoru a aktivátoru. Velmi cenné je také zmapování reologie AAM s kombinacemi různých aktivátorů a prekurzorů, a to včetně oscilačních testů, které začínají být v dnešní době hojně používány z důvodu cenných výstupů pro popis reologických vlastností AAP.

6 ZDROJE

- [1] PROVIS, John L. Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research* [online]. 2018, **114**, 40-48 [cit. 2022-01-26]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2017.02.
- [2] LUUKKONEN, Tero, Zahra ABDOLLAHNEJAD, Juho YLINIEMI, Paivo KINNUNEN a Mirja ILLIKAINEN. *One-part alkali-activated materials: A review* [online]. **2018**(103), 21-34 [cit. 2022-01-30]. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2017.10.001
- [3] IMBABI, Mohammed S., Collette CARRIGAN a Sean MCKENNA. Trends and developments in green cement and concrete technology. *International Journal of Sustainable Built Environment* [online]. **1**(2), 194-216 [cit. 2022-01-30]. ISSN 22126090. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijsbe.2013.05.001
- [4] ADEYEMI, Adesina. *ALKALI ACTIVATED MATERIALS: REVIEW OF CURRENT PROBLEMS AND POSSIBLE SOLUTIONS*. Funchal, Madeira, Portugalsko. Dostupné také z: <https://spectrum.library.concordia.ca/id/eprint/984667/1/Main%20file%20-%20ALKALI%20ACTIVATED%20MATERIALS%20REVIEW%20OF%20CURRENT%20PROBLEMS%20AND%20POSSIBLE%20SOLUTIONS.pdf>
- [5] MAGHSOODLOORAD, Hojjatollah a Ali ALLAHVERDI. Efflorescence Formation and Control in Alkali-Activated Phosphorus Slag Cement. *International Journal of Civil Engineering* [online]. 2016, **14**(6), 425-438 [cit. 2022-01-30]. ISSN 1735-0522. Dostupné z: doi:10.1007/s40999-016-0027-0
- [6] *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*. Amsterdam: Elsevier, 2015. Woodhead publishing series in civil and structural engineering. ISBN 978-1-78242-276-1.
- [7] PROVIS, John L. a Jannie S. J. VAN DEVENTER. *Alkali activated materials : state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. Nizozemsko: Springer, 2014. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [8] WANG, Aiguo, Yi ZHENG, Zuhua ZHANG, Kaiwei LIU, Yan LI, Liang SHI a Daosheng SUN. The Durability of Alkali-Activated Materials in Comparison with Ordinary Portland Cements and Concretes: A Review. *Engineering* [online]. 2020, **6**(6), 695-706 [cit. 2022-02-02]. ISSN 20958099. Dostupné z: doi:10.1016/j.eng.2019.08.019
- [9] FLEISCHANDERL, Alexander, Robert NEUHOLD a Thomas FENZL. TAPPING HOT SLAG FOR ENERGY: HOT BLAST FURNACE SLAG IS A SOURCE OF ENERGY THAT HAS GONE LARGELY UNTAPPED. DRY SLAG GRANULATION IS ABOUT TO CHANGE THIS. *METALS MAGAZINE* [online]. Rakousko: Primetals technologies Austria, 2018 [cit. 2022-02-03]. Dostupné z: <https://magazine.primetals.com/2018/10/01/tapping-hot-slag-for-energy/>
- [10] KNĚZEK, Josef. *Ekologické a ekonomické zpracování průmyslových odpadních materiálů. 4. díl, Stavební kompozity s aplikací jemnozrnných průmyslových odpadních materiálů*. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, 2012. ISBN 978-80-87397-05-3.
- [11] LEWIS, D. W. PROPERTIES AND USES OF IRON AND STEEL SLAGS. *National Slag Association* [online]. Coatesville, Pensilvánie, 1992 [cit. 2022-02-03]. Dostupné z:

http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa_182-6_properties_and_uses_slag.pdf

- [12] YUKSEL, Isa. Blast-furnace slag. *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete* [online]. Elsevier, 2018, 2018, (1.), 361-415 [cit. 2022-02-03]. ISBN 9780081021569. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102156-9.00012-2
- [13] BLACK, L. Low clinker cement as a sustainable construction material. *Sustainability of Construction Materials* [online]. Elsevier, 2016, 2016, 415-457 [cit. 2022-02-03]. ISBN 9780081009956. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100370-1.00017-2
- [14] SCRIVENER, Karen L., Vanderley M. JOHN a Ellis M. GARTNER. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research* [online]. 2018, **114**, 2-26 [cit. 2022-02-03]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2018.03.015
- [15] BÍLEK, Vlastimil. *Alkalicky aktivované systémy* [online]. Brno, 2017 [cit. 2022-02-04]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/67539>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Ptáček.
- [16] WANG, P. Z., R. TRETTIN a V. RUDERT. Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems. *Advances in Cement Research* [online]. 2005, **17**(4), 161-167 [cit. 2022-02-04]. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/adcr.2005.17.4.161
- [17] PTICEN, F. a M. RAUS. *Suroviny a jejich úprava pro výrobu metakaolinu: odborný seminář : sborník příspěvků*. 2019. V Brně: Vysoké učení technické, 2009. ISBN 978-80-214-3339-7.
- [18] TVRDÍK, Lukáš. *Aplikace metakaolinu v žáruvzdorných materiálech*. Brno, 2015. Doktorská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Karel Lang CSc.
- [19] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. *Jilové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [20] ROUBÍČEK, V. a J. BUCHTELE. *Uhlí: zdroje, procesy, užití*. Ostrava: MONTANEX, 2002. ISBN 80-7225-063-9.
- [21] KEJÍK, Pavel. *Rozpusťnost elektrárenských popílků ve vysoce alkalickém prostředí*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. František Šoukal Ph.D.
- [22] CRIADO, M., A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a A. PALOMO. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2007, **106**(1-3), 180-191 [cit. 2022-02-08]. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.055
- [23] FEČKO, Peter, M. KUŠNIEROVÁ, B. LYČKOVÁ, V. ČABLÍK a A. FARKAŠOVÁ. *Popílků*. Ostrava: Vysoká škola Báňská – Technická univerzita, 2003. ISBN 80-248-0327-5.

- [24] MICHALIK, Agnieszka, Joanna BABIŃSKA, Filip CHYLIŃSKI a Artur PIEKARCZUK. Ammonia in fly ashes from flue gas denitrification process and its impact on the properties of cement composites. *Buildings (Basel)* [online]. BASEL: MDPI, 2019, 9(11), 225 [cit. 2022-04-12]. ISSN 2075-5309. Dostupné z: doi:10.3390/buildings9110225
- [25] RŮŽIČKOVÁ, Zdenka, Jaroslav SRB a Jiří VIDLÁŘ. *Druhotné suroviny – nové zdroje průmyslu*. Praha: SNTL, 1989. Knižnice technických aktualit. ISBN 80-030-0020-3.
- [26] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [27] SHI, Caijun, Pavel V. KRIVENKO a Della ROY. *Alkali-activated cements and concretes* [online]. 1. London: United Kingdom: Taylor & Francis, 2005 [cit. 2022-02-10]. ISBN 9780415700047. Dostupné z: <https://www.taylorfrancis.com/books/9780429180712>
- [28] PACHECO-TORGAL, F., J.A. LIBRINCHA, C. LEONELLI, A. PALOMO a P. CHUNDAPRASIRT. *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*. Amsterdam: Elsevier, 2015. ISBN 978-1-78242-276-1.
- [29] *BEZPEČNOSTNÍ LIST – Hydroxid sodný* [online]. Medis-Alarm, 2014 [cit. 2022-02-11]. Dostupné z: http://uloziste.primalex.cz/gallery/hydroxid_sodny_tech.pdf
- [30] Základní informace o vodním skle. In: *Vodní sklo* [online]. Praha: Vodní sklo, 2014 [cit. 2022-02-11]. Dostupné z: <http://www.vodnisklo.cz/cz/clanky/zakladni-informace-ovodnim-skle>
- [31] HELA, Rudolf a Vlastimil ŠRŮMA. *Pohledový beton*. Praha: ČBS Servis, 2009. Technická pravidla ČBS. ISBN 978-80-87158-17-3.
- [32] PROKOPEC, Zdeněk. *Mechanické aktivace příměsí do betonů a ověření dopadů na fyzikálně-mechanické vlastnosti čerstvých a zatvrdlých betonů*. Brno, 2012. Diplomová práce. VUT v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Rudolf HELA.
- [33] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [34] KJELDSEN, A. M. *Consolidation behaviour of cement-based systems.: Influence of inter-particle forces*. Dánsko: Technical University of Denmark, 2007. ISBN 97-8877-8772-077.
- [35] RUWOLDT, Jost. A Critical Review of the Physicochemical Properties of Lignosulfonates: Chemical Structure and Behavior in Aqueous Solution, at Surfaces and Interfaces. *Surfaces* [online]. 2020, 3(4), 622-648 [cit. 2022-02-15]. ISSN 2571-9637. Dostupné z: doi:10.3390/surfaces3040042
- [36] GELARDI, G., S. MANTELLATO, D. MARCHON, M. PALACIOS, A.B. EBERHARDT a R.J. FLATT. Chemistry of chemical admixtures. *Science and Technology of Concrete Admixtures* [online]. Elsevier, 2016, 2016, 149-218 [cit. 2022-02-16]. ISBN 9780081006931. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100693-1.00009-6

- [37] LI, Chao, Henghu SUN a Longtu LI. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si Ca) and metakaolin (Si Al) cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 2010, **40**(9), 1341-1349 [cit. 2022-03-04]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2010.03.020
- [38] Davidovits, J. Geopolymer chemistry and sustainable development, the poly (sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, *Proceedings of 2005 Geopolymere Conference*, 1, 2005, pp. 9–15 [cit. 2022-04-07]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/284514069_Geopolymer_chemistry_and_sustainable_development
- [39] DUXSON, P, A FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, J L PROVIS, G C LUKEY, A PALOMO a J S. J VAN DEVENTER. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science* [online]. New York: Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 2007, **42**(9), 2917-2933 [cit. 2022-04-07]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-006-0637-z
- [40] PUERTAS, F., M. PALACIOS, H. MANZANO, J. S. DOLADO, A. RICO a J. RODRIGUEZ. C-A-S-H gels formed in alkali-activated slag cement pastes. Structure and effect on cement properties and durability. *MATEC Web of Conferences* [online]. EDP Sciences, 2014, **11**, 1002 [cit. 2022-04-07]. ISSN 2261-236X. Dostupné z: doi:10.1051/mateconf/20141101002
- [41] LECOMTE, I., M. LIÉGEOIS, A. RULMONT, R. CLOOTS a F. MASERI. Synthesis and characterization of new inorganic polymeric composites based on kaolin or white clay and on ground-granulated blast furnace slag. *Journal of materials research* [online]. New York, USA: Cambridge University Press, 2003, **18**(11), 2571-2579 [cit. 2022-04-07]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.2003.0360
- [42] DUXSON, P., S. W. MALLICOAT, G. C. LUKEY, W. M. KRIVEN a J. S. J. VAN DEVENTER. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2007, **292**(1), 8-20 [cit. 2022-04-07]. ISSN 0927-7757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2006.05.044
- [43] SHI, Caijun a Robert L. DAY. *A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements* [online]. USA: Elsevier, 1995, 1346 s. [cit. 2022-04-07]. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00126-W. ISBN 1873-3948. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/000888469500126W>
- [44] MEZGER, Thomas. *Applied rheology: with Joe Flow on rheology road*. 5th edition. Graz: Anton Paar, 2015. ISBN 978-3-9504016-0-8.
- [45] WEITZ, D., H. WYSS a R. LARSEN. Oscillatory Rheology: Measuring the Viscoelastic Behaviour of Soft Materials. *G.I.T Laboratory Journal* [online]. 2007, **3**(4), 68-70 [cit. 2022-02-18]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/Oscillatory-Rheology-Measuring-the-Viscoelastic-of-Weitz-Wyss/b0e44c88a9c0bd691eea6f3fb87393c975403d5f>
- [46] CHEN, Kai, Mengdie CAO, Cong DING a Xinsheng ZHENG. A green approach for the synthesis of novel Ag₃PO₄/SnO₂/porcine bone and its exploitation as a catalyst in the

- photodegradation of lignosulfonate into alkyl acids. *RSC advances* [online]. CAMBRIDGE: ROYAL SOC CHEMISTRY, 2018, **8**(47), 26782-26792 [cit. 2022-04-18]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/c8ra04962a
- [47] *Zetasizer Nano Příručka pro uživatele*. 1.1 vydání. Malvern instruments Ltd., Spojené království, 2013, 250 s.
- [48] Zetasizer Nano ZS. In: *Malvern Pananalytical* [online]. Spojené království: Malvern Panalytical [cit. 2022-04-15]. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs>
- [49] Centre for Industrial Rheology: Viscosity & Rheology Glossary [online]. Warnford: The Centre for Industrial Rheology & The Rheology School, 2013 [cit. 2022-02-18]. Dostupné z: <http://www.rheologyschool.com/advice/rheology-glossary>
- [50] Scanning Electron Microscopy. *Materials Characterization* [online]. Weinheim, Germany, 2013, 2013-08-02, 127-161 [cit. 2022-03-14]. ISBN 9783527670772. Dostupné z: doi:10.1002/9783527670772.ch4
- [51] JÄGER, A. a V. GÄRTNEROVÁ. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. *Fyzikální ústav AV ČR* [online]. Praha: Fyzikální ústav AV ČR, 2017, 8. 9. 2017 [cit. 2022-03-14]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/aktuality/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura?fbclid=IwAR1yTVfSRb1mvlJ6Amp6nC166AEJatQUeInmNq2uEoD7HQTGHRHabCysTHU>
- [52] Helos: Particle size and particle size distribution with laser diffraction for lab applications ranging from below 0.1 μm to 8,750 μm . *Sympatec GmbH* [online]. Clausthal-Zellerfeld, Německo: Sympatec [cit. 2022-03-14]. Dostupné z: <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/laser-diffraction/helos/>
- [53] ŠIMEK, M., V. GRÜNVALDOVÁ a B. KRATOCHVÍL. Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení. *Chemické listy* [online]. Ústav chemie pevných látek, Fakulta chemické technologie: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014, **108**(1), 50–55 [cit. 2022-03-14]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_50-55.pdf
- [54] Laser diffraction. *Sympatec GmbH* [online]. Clausthal-Zellerfeld, Německo: Sympatec [cit. 2022-03-14]. Dostupné z: <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/glossary/laser-diffraction/>
- [55] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [56] PALACIOS, Marta, Phillip F. G BANFILL a Francisca PUERTAS. Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: Effect of organic admixture. *ACI materials journal* [online]. Farmington Hills: American Concrete Institute, 2008, **105**(2), 140-148 [cit. 2022-03-16]. ISSN 0889-325X. Dostupné z: doi:10.14359/19754

- [57] PROVIS, John L, Angel PALOMO a Caijun SHI. Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and concrete research* [online]. Elsevier, 2015, **78**, 110-125 [cit. 2022-03-16]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2015.04.013
- [58] PUERTAS, F., B. GONZÁLEZ-FONTEBOA, I. GONZÁLEZ-TABOADA, M.M ALONSO, M. TORRES-CARRASCO, G. ROJO a F. MARTÍNEZ-ABELLA. Alkali-activated slag concrete: Fresh and hardened behaviour. *Cement & concrete composites* [online]. OXFORD: Elsevier, 2018, **85**, 22-31 [cit. 2022-03-16]. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.10.003
- [59] LU, Cuifang, Zuhua ZHANG, Caijun SHI, Ning LI, Dengwu JIAO a Qiang YUAN. Rheology of alkali-activated materials: A review. *Cement & concrete composites* [online]. Elsevier, 2021, **121**, 104061 [cit. 2022-03-16]. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2021.104061
- [60] KASHANI, Alireza, John L. PROVIS, Greg G. QIAO a Jannie S.J. VAN DEVENTER. The interrelationship between surface chemistry and rheology in alkali activated slag paste. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier, 2014, **65**, 583-591 [cit. 2022-03-16]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.127
- [61] VANCE, Kirk, Akash DAKHANE, Gaurav SANT a Narayanan NEITHALATH. Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration. *Rheologica acta* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, **53**(10-11), 843-855 [cit. 2022-03-16]. ISSN 0035-4511. Dostupné z: doi:10.1007/s00397-014-0793-z
- [62] NÄGELE, E a U SCHNEIDER. The zeta-potential of blast furnace slag and fly ash. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier, 1989, **19**(5), 811-820 [cit. 2022-03-16]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(89)90052-5
- [63] RIFAAI, Yasser, Ammar YAHIA, Ahmed MOSTAFA, Salima AGGOUN a El-hadj KADRI. Rheology of fly ash-based geopolymer: Effect of NaOH concentration. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier, 2019, **223**, 583-594 [cit. 2022-03-17]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.07.028
- [64] ZHANG, Da-wang, Dong-min WANG, Ze LIU a Fu-zhu XIE. Rheology, agglomerate structure, and particle shape of fresh geopolymer pastes with different NaOH activators content. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier, 2018, **187**, 674-680 [cit. 2022-03-17]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.07.205
- [65] ZHANG, Da-wang, Ke-fei ZHAO, Fu-zhu XIE, Hui LI a Dong-min WANG. Effect of water-binding ability of amorphous gel on the rheology of geopolymer fresh pastes with the different NaOH content at the early age. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2020, **261**, 120529 [cit. 2022-03-17]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120529
- [66] NEWLANDS, Katrina C., Morten FOSS, Thomas MATCHEI, Jørgen SKIBSTED a Donald E. MACPHEE. Early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses with blast furnace slag- and fly-ash-like compositions. *Journal of the American Ceramic*

- Society* [online]. HOBOKEN: WILEY, 2017, **100**(5), 1941-1955 [cit. 2022-03-17]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.14716
- [67] ZHANG, Da-wang, Dong-min WANG a Fu-zhu XIE. Microrheology of fresh geopolymer pastes with different NaOH amounts at room temperature. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier, 2019, **207**, 284-290 [cit. 2022-03-17]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.02.149
- [68] XIE, Fuzhu, Ze LIU, Dawang ZHANG, Jixiang WANG a Dongmin WANG. Understanding the acting mechanism of NaOH adjusting the transformation of viscoelastic properties of alkali activated phosphorus slag. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2020, **257**, 119488 [cit. 2022-03-17]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119488
- [69] PALACIOS, M., M.M. ALONSO, C. VARGA a F. PUERTAS. Influence of the alkaline solution and temperature on the rheology and reactivity of alkali-activated fly ash pastes. *Cement & concrete composites* [online]. OXFORD: Elsevier, 2019, **95**, 277-284 [cit. 2022-03-17]. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2018.08.010
- [70] POULESQUEN, A., F. FRIZON a D. LAMBERTIN. Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization. *Journal of non-crystalline solids* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2011, **357**(21), 3565-3571 [cit. 2022-03-17]. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.07.013
- [71] STEINS, Prune, Arnaud POULESQUEN, Olivier DIAT a Fabien FRIZON. Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material. *Langmuir* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2012, **28**(22), 8502-8510 [cit. 2022-03-17]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la300868v
- [72] ZHANG, Da-wang, Dong-min WANG, Xi-qiang LIN a Tao ZHANG. The study of the structure rebuilding and yield stress of 3D printing geopolymer pastes. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier, 2018, **184**, 575-580 [cit. 2022-03-17]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.06.233
- [73] DAI, Xiaodi, Serdar AYDIN, Mert Yücel YARDIMCI, Karel LESAGE a Geert DE SCHUTTER. Effects of activator properties and GGBFS/FA ratio on the structural build-up and rheology of AAC. *Cement and concrete research* [online]. Elmsford: Elsevier, 2020, **138**, 1 [cit. 2022-03-17]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2020.106253
- [74] HASNAOUI, Abdelaziz, Elhem GHORBEL a George WARDEH. Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier, 2019, **198**, 10-26 [cit. 2022-03-18]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.11.251
- [75] VYŠVAŘIL, M., E. VEJMEJKOVÁ a P. ROVNANÍKOVÁ. Rheological and mechanical properties of alkali-activated brick powder based pastes: effect of amount of alkali activator. In: *IOP conference series. Materials Science and Engineering* [online].

- Bristol: IOP Publishing, 2018, s. 12011 [cit. 2022-03-18]. ISSN 1757-8981. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/379/1/012011
- [76] TORRES-CARRASCO, Manuel, Carlos RODRÍGUEZ-PUERTAS, María del Mar ALONSO a Francisca PUERTAS. Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (1983)* [online]. AMSTERDAM: Elsevier España, S.L.U, 2015, **54**(2), 45-57 [cit. 2022-03-18]. ISSN 0366-3175. Dostupné z: doi:10.1016/j.bsecv.2015.03.004
- [77] AKTURK, Busra, Ahmet B. KIZILKANAT a Nihat KABAY. Effect of calcium hydroxide on fresh state behavior of sodium carbonate activated blast furnace slag pastes. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier, 2019, **212**, 388-399 [cit. 2022-03-18]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.03.328
- [78] GONZALEZ, Lopez, Pavel LEONARDO, Rui M. NOVAIS, Joao A. LABRINCHA, Bart BLANPAIN a Yiannis PONTIKES. Modifications of basic-oxygen-furnace slag microstructure and their effect on the rheology and the strength of alkali-activated binders. *Cement & concrete composites* [online]. OXFORD: Elsevier, 2019, **97**, 143-153 [cit. 2022-03-18]. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2018.12.013
- [79] MEHDIZADEH, Hamideh a Ebrahim NAJAFI KANI. Rheology and apparent activation energy of alkali activated phosphorous slag. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier, 2018, **171**, 197-204 [cit. 2022-03-19]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.130
- [80] MANTELLATO, Sara, Marta PALACIOS a Robert J. FLATT. Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier, 2015, **67**, 286-291 [cit. 2022-04-12]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2014.10.009
- [81] How to Appropriately Characterize the BET Area of a Microporous Material. In: *AZO NANO* [online]. United Kingdom: AZO NANO, 2019 [cit. 2022-04-13]. Dostupné z: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5261>
- [82] ALONSO, M. M., M. PALADOS, F. PUERTAS, A. G. DE LA TORRE a M. A. G. ARANDA. Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology. *Materiales de construcción (Madrid)* [online]. MADRID: CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS-CSIC, 2007, **57**(286), 65-81 [cit. 2022-04-17]. ISSN 0465-2746. Dostupné z: doi:10.3989/mc.2007.v57.i286.48
- [83] PALACIOS, M., Y.F. HOUST, P. BOWEN a F. PUERTAS. Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier, 2009, **39**(8), 670-677 [cit. 2022-04-17]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2009.05.005
- [84] LUUKKONEN, Tero, Zahra ABDOLLAHNEJAD, Katja OHENOJA, Paivo KINNUNEN a Mirja ILLIKAINEN. Suitability of commercial superplasticizers for one-part alkali-activated blast-furnace slag mortar. *Journal of Sustainable*

- Cement-Based Materials* [online]. Taylor & Francis, 2019, **8**(4.), 244-257 [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: doi:doi: 10.1080/21650373.2019.1625827
- [85] HABBABA, Ahmad a Johann PLANK. Surface Chemistry of Ground Granulated Blast Furnace Slag in Cement Pore Solution and Its Impact on the Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. MALDEN: Blackwell Publishing, 2012, **95**(2), 768-775 [cit. 2022-04-17]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04968.x
- [86] PANG, Yu-xia, Xue-qing QIU, Dong-jie YANG a Hong-ming LOU. Influence of oxidation, hydroxymethylation and sulfomethylation on the physicochemical properties of calcium lignosulfonate. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2008, **312**(2), 154-159 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0927-7757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2007.06.044
- [87] ROBERTS, Virginia. M., Valentin STEIN, Thomas REINER, Angeliki LEMONIDOU , Xuebing LI a Johannes A LERCHER. Towards Quantitative Catalytic Lignin Depolymerization. *Chemistry: a European journal* [online]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2011, **17**(21), 5939-5948 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0947-6539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201002438
- [88] CRIADO, M., A. PALOMO, A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a P. F. G. BANFILL. Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology. *Rheologica acta* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, **48**(4), 447-455 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0035-4511. Dostupné z: doi:10.1007/s00397-008-0345-5
- [89] UCHIKAWA, Hiroshi, Daisuke SAWAKI a Shunsuke HANEHARA. Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier, 1995, **25**(2), 353-364 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(95)00021-6
- [90] XIE, Jiting a Obada KAYALI. Effect of superplasticiser on workability enhancement of Class F and Class C fly ash-based geopolymers. *Construction & building materials* [online]. OXFORD: Elsevier, 2016, **122**, 36-42 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.06.067
- [91] KASHANI, Alireza, John L. PROVIS, Jiangtao XU, Adam R. KILCULLEN, Greg G. QIAO a Jannie S. J VAN DEVENTER. Effect of molecular architecture of polycarboxylate ethers on plasticizing performance in alkali-activated slag paste. *Journal of materials science* [online]. Boston: Springer US, 2014, **49**(7), 2761-2772 [cit. 2022-04-27]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-013-7979-0
- [92] LEI, Lei a Hsien-keng CHAN. Investigation into the molecular design and plasticizing effectiveness of HPEG-based polycarboxylate superplasticizers in alkali-activated slag. *Cement and concrete research* [online]. Elmsford: Elsevier, 2020, **136**, 106150 [cit. 2022-04-27]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2020.106150
- [93] CONTE, T. a J. PLANK. Impact of molecular structure and composition of polycarboxylate comb polymers on the flow properties of alkali-activated slag. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier, 2019, **116**, 95-101 [cit. 2022-04-27]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2018.11.014

- [94] FAVIER, Aurélie, Julie HOT, Guillaume HABERT, Nicolas ROUSSEL a Jean-baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE. Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes. *Soft matter* [online]. CAMBRIDGE: ROYAL SOC CHEMISTRY, 2014, **1**(8), 1134-1141 [cit. 2022-04-30]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/c3sm51889b
- [95] ROUSSEL, Nicolas, Anael LEMAÎTRE, Robert J. FLATT a Philippe COUSSOT. Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier, 2010, **40**(1), 77-84 [cit. 2022-05-01]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.026
- [96] OVARLEZ, Guillaume, François BERTRAND a Stéphane RODTS. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging. *Journal of Rheology* [online]. 2006, **50**(3), 259-292 [cit. 2022-05-01]. ISSN 0148-6055. Dostupné z: doi:10.1122/1.2188528
- [97] KALINA, Lukáš, Vlastimil BÍLEK JR., Petr HRUBÝ, Valeriia ILIUSHCHENKO, Michal KALINA a Jiří SMILEK. On the action mechanism of lignosulfonate plasticizer in alkali-activated slag-based system. *Cement and Concrete Research* [online]. Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Materials Research Centre, 2022, **157** [cit. 2022-05-02]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106822>.
- [98] BÍLEK JR., Vlastimil, Lukáš KALINA, Jan KOPLÍK, Radoslav NOVOTNÝ, Miroslava HAJDÚCHOVÁ a Tomáš OPRAVIL. Influence of Chemical Admixtures on Properties of Alkali-Activated Slag-Based Mortars. *Advanced Materials Research* [online]. Zurich: Trans Tech Publications, 2015, **1124**, 37-42 [cit. 2022-05-05]. ISBN 9783038355878. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1124.37

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAM	Alkalicky aktivované materiály
AAP	Alkalicky aktivované pasty
AA	Alkalická aktivace
PC	Portlandský cement
LS	Lignosulfonát
HLVO	Hranice lineární viskoelastické oblasti
MK	Metakaolin
NaVS	Sodné vodní sklo
LVO	Lineárně viskoelastická oblast
N-A-S-H	Natrium-aluminate-silicate-hydrate (hydratované hlinitokřemičitany sodné)
C-A-S-H	Calcium-aluminate-silicate-hydrate (hydratované hlinitokřemičitany vápenaté)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie