

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2020

Bc. Lada Bradová



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**STUDIUM ALKALICKO KŘEMIČITÉ REAKCE V  
HYBRIDNÍCH SYSTÉMECH**

STUDY OF ALKALI-SILICA REACTION IN HYBRID SYSTEMS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Lada Bradová**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.**

**BRNO 2020**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1492/2019 Akademický rok: 2019/20  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Bc. Lada Bradová**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Studium alkalicko křemičité reakce v hybridních systémech

### Zadání diplomové práce:

vypracování literární rešerše  
příprava a testování zhotovených vzorků  
studium ASR vybranými analytickými metodami

### Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2020:

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

-----  
Bc. Lada Bradová  
student(ka)

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

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

V Brně dne 31.1.2020

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

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá otázkou alkalicko-křemičité reakce (ASR) v hybridním systému, který byl v bakalářské práci navržen tak, aby splňoval požadavky dané ČSN EN 197-1 a byl klasifikován do skupiny vysokopecní cement s označením CEM III/C. Velkou neznámou tohoto systému je jeho trvanlivost, z tohoto důvodu byly použity stejné metody (ASTM C1260, ASTM C289 a ASTM C856) k určení ASR, jako u běžných betonů založených na portlandském cementu. Mezi doplňkové metody byly zařazeny stanovení pevnosti v tlaku dle ČSN EN 196-2 a sledování mikrostruktury pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Výsledky hybridního systému byly srovnávány s dalšími dvěma typy cementů - CEM I a CEM III/B. Z výsledků stanovení pro ověření ASR bylo zjištěno, že na rozdíl od vzorků s CEM I, hybridní systém (CEM III/C-HB) a CEM III/B vykazovaly nejmenší sklony k ASR. Výsledky doplňkových metod poukázaly na zvýšení pevnosti vzorku CEM III/C-HB, který již po 14 dnech v roztoku 1 M NaOH vykazoval o 43 % větší pevnost, než po 28 dnech ve vodním uložení. Na základě zjištěných poznatků je jisté, že vzorky s CEM III/C-HB prokazují malou náchylnost k ASR.

## **ABSTRACT**

This study evaluates question of alkali-silica reaction (ASR) in hybrid system, which was designed in the bachelor's thesis, to meet the requirements of EN 197-1 and classified to the Blastfurnace CEM III/C cements. The durability of this system is a great unknown. For this reason, the same methods (ASTM C1260, ASTM C289 and ASTM C856) were used to observe the ASR effects as the ones used to observe the Portland cement based concrete. Supplementary methods include determination of compressive strengths according to EN 196-2 and scanning electron microscopy to observe the microstructure. Hybrid system results were compared to two different types of cements, CEM I and CEM III/B. From the results of the ASR evaluation assays, it was found that the hybrid system (CEM III/C-HB) and CEM III/B showed the lowest tendency to ASR. The results of the supplementary methods showed that CEM III/C-HB compressive strength increases after 14 days within NaOH by 43 % in comparison to 28 days strength. Based on those results, it is sure that the CEM III/C-HB shows little susceptibility to ASR.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Alkalicko-křemičítá reakce, vysokopecní struska, portlandský cement, odpadní produkty z výroby vodního skla, alkalický aktivované materiály

## **KEYWORDS**

alkali-silica reaction, blast furnace slag, Portland cement, waterglass waste, alkali-activated materials

BRADOVÁ, Lada. *Studium alkalicko křemičité reakce v hybridních systémech*. Brno, 2020, 61 s.  
Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.  
Vedoucí práce: Ing. Lukáš Kalina, Ph. D.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
podpis autora(-ky)

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce panu Ing. Lukáši Kalinovi, Ph. D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci. Dále bych pak poděkovala celé své rodině, která mne po celou dobu studia podporovala a dodávala energii.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b>	<b>8</b>
2.1	Cement	8
2.2	Suroviny pro výrobu portlandského slínku	8
2.3	Výroba portlandského cementu	9
2.4	Hydratační reakce cementu	10
2.5	Hydratační reakce s pucolánem	13
2.6	Alkalická aktivace	14
2.7	Alkalické aktivátory	15
2.7.1	Vodní sklo	16
2.7.1.1	Složení	16
2.8	Vysokopecní struska	17
2.8.1	Druhy strusky	18
2.8.2	Chemické složení strusky	18
2.8.2.1	Struktura skelné fáze	19
2.8.3	Alkalická aktivace vysokopecní strusky	20
2.9	Hybridní cementy	21
2.10	Alkalicko-křemičitá reakce	22
2.10.1	Historie	23
2.10.2	Vznik ASR	23
2.10.3	Mechanismus alkalického rozpínání betonu	24
2.10.4	Vliv kameniva na alkalicko-křemičitou reakci	27
2.10.5	Vliv alkálií	29
2.10.6	Metody zmírnění ASR	29
<b>3</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>30</b>
3.1	Přehled použitých surovin	30
3.1.1	Hybridní cement	30
3.1.2	Srovnávací cementy	31
3.1.3	Kamenivo	31
3.1.3.1	Úprava kameniva	31
3.2	Použité experimentální metody	31
3.2.1	Stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi	31
3.2.2	Urychlená dilatometrická zkouška rozpínání malty na trámečcích	33
3.2.3	Uranylacetátová metoda	34
3.2.4	Stanovení pevnosti v tlaku	34
3.2.4.1	Příprava zkušebních těles	35
3.2.5	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	35

<b>4</b>	<b>Diskuze výsledků</b>	<b>36</b>
4.1	Stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi . . . . .	36
4.2	Urychlená dilatometrická zkouška rozpínání malty na trámečcích . . . . .	37
4.3	Uranylacetátová metoda . . . . .	41
4.4	Stanovení pevnosti v tlaku . . . . .	46
4.5	Pozorování mikrostruktury . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>53</b>
	<b>Literatura</b>	<b>55</b>
	<b>Seznam zkratk a symbolů</b>	<b>61</b>

# 1 ÚVOD

Mezi důležité faktory, které ovlivňují životnost betonových konstrukcí, patří mechanické vlastnosti a trvanlivost. Pro betonové konstrukce je jednou z největších hrozeb reakce potenciálně reaktivního kameniva s alkáliemi. Ty zahrnují několik druhů a typů reakcí, avšak nejdůležitější a nejnebezpečnější je tzv. alkalicko-křemičitá reakce (ASR).

S ASR se lze setkat tehdy, když je použito kamenivo s vysokým obsahem amorfního  $\text{SiO}_2$ , který ochotně reaguje s alkáliemi obsaženými v Portlandském cementu za vzniku alkalicko-křemičitého gelu. Ten díky své hydrofilní povaze v přítomnosti vody (vlhkosti) bobtná a způsobuje tak vnitřnímu pnutí, které vede až k destrukci betonových konstrukcí. Nicméně ASR lze předcházet několika způsoby. Prvním možným způsobem je použití kameniva s nízkým obsahem amorfního  $\text{SiO}_2$  nebo použitím směsných cementů, které obsahují alespoň 30 % hlinitokřemičité látky s nižším obsahem  $\text{CaO}$  [1][2].

V dnešní době se také klade důraz na snížení ekologických dopadů spojených s výrobou portlandského cementu. Z tohoto důvodu se jako další možný způsob předcházení ASR nabízí použití tzv. alkalicky-aktivovaných materiálů (AAM). Tyto materiály mohou být tvořeny výhradně z druhotných hlinitokřemičitanových surovin (granulovaná vysokopecní struska, popílek či metakaolín), které jsou pro nastartování hydratačních reakcí aktivovány alkalickým aktivátorem [2]. U těchto materiálů, ale vyvstává problém s větším obsahem alkálií, které by mohly případně zvyšovat riziko tvorby ASR. Tato skutečnost není příliš prostudována v alternativě AAM a portlandského cementu, v tzv. hybridních systémech. Ty se skládají s minoritní částí z portlandského cementu a majoritní částí z latentně hydraulické látky, která je následně aktivována alkalickým aktivátorem. Tento nový typ cementu skýtá značná pozitiva, jako jsou vysoké počáteční pevnosti či chemická odolnost, avšak jeho trvanlivost patří mezi velkou neznámou.

Z tohoto důvodu byla tato závěrečná práce zaměřena na posouzení ASR v hybridním systému, jenž byl v bakalářské práci navržen tak, aby splňoval požadavky dané ČSN EN 197-1 a byl klasifikován do skupiny vysokopecní cement s označením CEM III/C.

Cílem práce bylo tedy popsat chování hybridního systému v přítomnosti dvou potenciálně reaktivních kameniv a srovnat jej s chováním dvou komerčních cementů - CEM I a CEM III/B.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Cement

Historie cementu sahá až do starověkého Říma, kdy jej využívali na stavby svých domů a chrámů. V té době byl znám pod latinským slovem "caementa", jenž vyjadřovalo zdivo vytvořené z lomového kamene a pojiva sestávajícího z páleného vápna a zeminy. Název, který již v drobné modifikaci používáme dodnes, vychází z francouzského překladu "ciment", jenž vznikl na počátku 18. století [3].

V současné době je cement charakterizován normou ČSN EN 197-1 část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití, jako práškové anorganické pojivo, které patří do skupiny hydraulických pojiv. Toto pojivo obsahuje sloučeniny jako je CaO s  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ty při styku s vodou reagují za vzniku hydratačních produktů, které tuhnou a tvrdnou a zachovávají si pevnost a objemovou stálost i ve vodě [4].

Za posledních desítek let se stal nejvyužívanějším a nejvyráběnějším cementem tzv. portlandský cement. Ten svůj název získal v roce 1824 od anglického zedníka J. Aspdina, který vyrobil beton připomínající stavební kámen těžící se v Portlandu v Anglii [3].

### 2.2 Suroviny pro výrobu portlandského slínku

Portlandský slínek je komplexní produkt vyráběný z jednoduchých surovin, kterými jsou vápence a jíly (hlíny). Vhodný obsah kalcitu ( $\text{CaCO}_3$ ) ve vstupních vápencích by měl být okolo 76–78 % a také by měl obsahovat hydraulické oxidy ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Mimo jiné se ve vápencích nalézají další složky, zejména křemen, opál, fosforečnany, dolomit, periklas, sádrovec, magnezit, kazivec a organické látky. Podle obsahu některých z uvedených složek (např. kalcitu, dolomitu) lze těžené vápence rozdělit do několika skupin, jenž jsou uvedeny v Tab. 2.1 [5] [6].

Tab. 2.1: Rozdělení vápencových hornin [5].

Název horniny	Obsah kalcitu ( $\text{CaCO}_3$ ) (hm. %)	Obsah dolomitu ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) (hm. %)
Vápenec	>90	<5
Hořečnatý vápenec	90 - 95	5 - 10
Dolomitický vápenec	50 - 90	10 - 50
Vápenatý dolomit	10 - 50	50 - 90
Dolomit	<10	>90

Jestliže se použije hořečnatý vápenec s vyšším obsahem MgO (nežli je 6 hm. %), hrozí popraskání výsledného betonového výrobku v důsledku vzniku objemné sloučeniny  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Další důležitou surovinou při výrobě portlandského slínku je jílová složka. Do ní patří slíny, jíly, břidlice a další suroviny rozdílného mineralogického a chemického složení. Tyto suroviny dodávají do cementové směsi jílové minerály, které obsahují oxidy potřebné k vytvoření slínkových minerálů. Těmi to oxidy jsou oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ), hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Mezi hlavní a důležité skupiny jílových minerálů patří kaolinity ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), montmorillonity a illity.

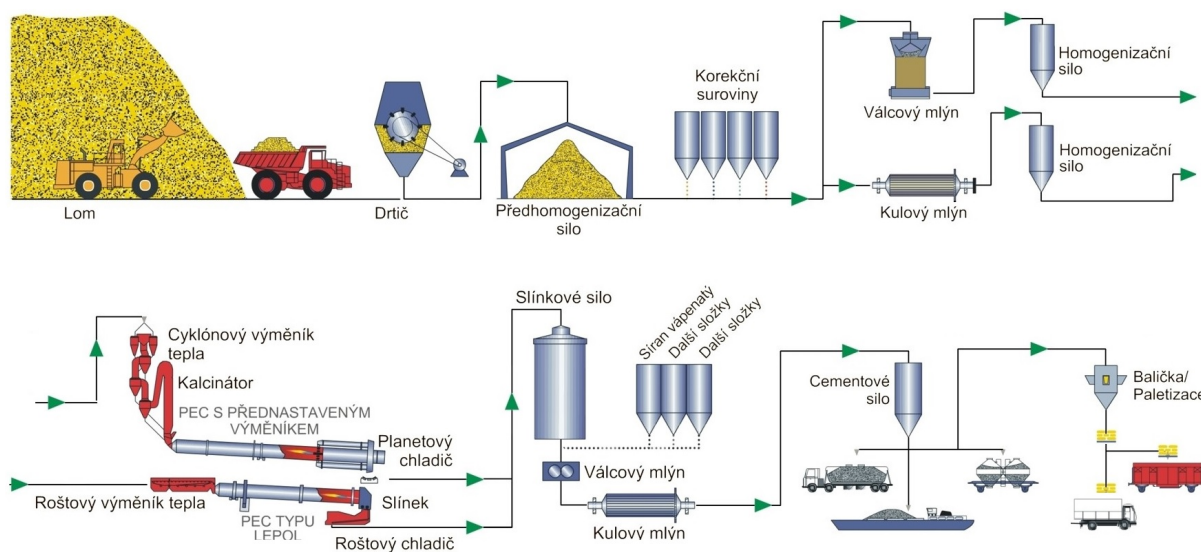
Pro docílení výsledného chemického složení a charakteristických vlastností slínku se přidávají odpovídající doplňující složky. V případě nedostatku  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se přidávají kyzové výpražky, siderit, ocelový prach a jiné látky s vyšším obsahem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Výsledná cementová vsázka by měla dohromady obsahovat 78 %  $\text{CaCO}_3$  [5].

## 2.3 Výroba portlandského cementu

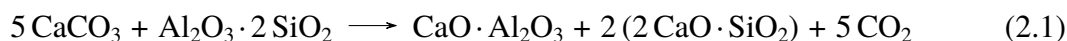
Již několik let je nejvíce využívána tzv. suchá metoda, která je oproti mokrému způsobu energeticky méně náročná. Při této metodě dochází ke smísení všech surovin v kulových mlýnech, ve kterých se upravuje velikost částic na velikost blízko cementu a mimo jiné nastává i před-sušení směsi. Pro docílení správného promísení se pomletá směs (surovinová moučka) vede do homogenizačních věží, kde je pneumaticky promíchávána. Následně se vede do přehřívavače složeného ze čtyř nebo pěti cyklónů, kde se dosahuje teploty 700-800 °C. Tato teplota není dostatečně vysoká, aby přeměnila veškerý vápenec na volné vápno, takže je nutné zahřát surovinovou moučku v přehřívací jednotce zvané kalcinátor.

Po úplné kalcinaci vápence v kalcinátoru vstupuje moučka do rotační cementářské pece, která se otáčí konstantní rychlostí. Nejčastěji se jako palivo pro pec používá koks v kombinaci s alternativními palivy. Teplota se postupně zvyšuje až do teploty slinování - 1450 °C [6].



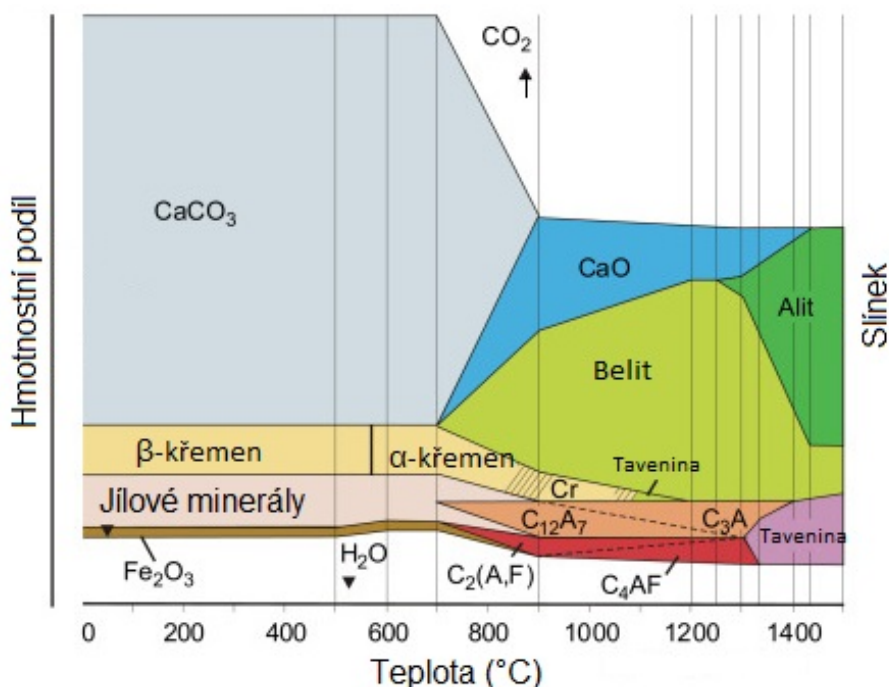
Obr. 2.1: Zjednodušené technologické schéma výroby portlandského cementu [7].

Celý proces výroby lze popsat teplotními zónami, ve kterých se odehrávají rozdílné chemické procesy, za vzniku různých slínkových minerálů. První teplotní zóna je při teplotě 550-700 °C, při níž dochází ke ztrátě chemicky vázané vody v kaolinitu a také začínají probíhat reakce v pevném stavu za vzniku  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (CA) a  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$  - belit) dle rovnice [5]:



Druhá zóna začíná při 700-750 °C, kdy vzniká celit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) a větší množství belitu ( $\text{C}_2\text{S}$ ). V poslední třetí zóně dochází při teplotách 1300-1450 °C ke slinování za vzniku alitu ( $\text{C}_3\text{S}$ ), dle

rovnice [5]:



Obr. 2.2: Chemické přeměny během výpalu cementové moučky na slínek [6].

Takto vzniklý slínek vychází z pece v podobě šedých kuliček na vzduchem chlazené roštové chladiče.

Kvalita výsledného slínku je výrazně ovlivněna i procesem chlazení. Velmi kvalitních slínek lze dosáhnout pomalým chlazením do teploty 1255 °C s následným rychlým ochlazením. Prvotní pomalé chlazení slouží k úplnému dokrystalizování všech slínkových minerálů (především C<sub>3</sub>S) a následné rychlé ochlazením zase k zamezení rozkladu C<sub>3</sub>S zpět na C<sub>2</sub>S a volné vápno (CaO). Rychlým chlazením se zamezí přeměně β-C<sub>2</sub>S na γ-C<sub>2</sub>S, který postrádá hydraulické vlastnosti.

Rychlé ochlazení má také zásadní vliv na vlastnosti MgO, jenž je zodpovědný za objemovou nestabilitu betonových konstrukcí. Po jeho hydrataci totiž dochází ke vzniku objemného brucitu (Mg(OH)<sub>2</sub>). Pokud je ale chlazení slínku rychlé, dochází k tvorbě drobných krystalků MgO, které nejsou takovým rizikem jako velké krystaly vzniklé pomalým chlazením [5].

Pro vytvoření portlandské cementu (PC) je potřeba ochlazený slínek promílit spolu s určitým množstvím síranu vápenatého (CaSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), který slouží jako regulátor tuhnutí. Nejčastěji se přidává tzv. energosádrovec, který vzniká jako odpadní produkt při odsiřování ve spalovacích elektrárnách [8].

## 2.4 Hydratační reakce cementu

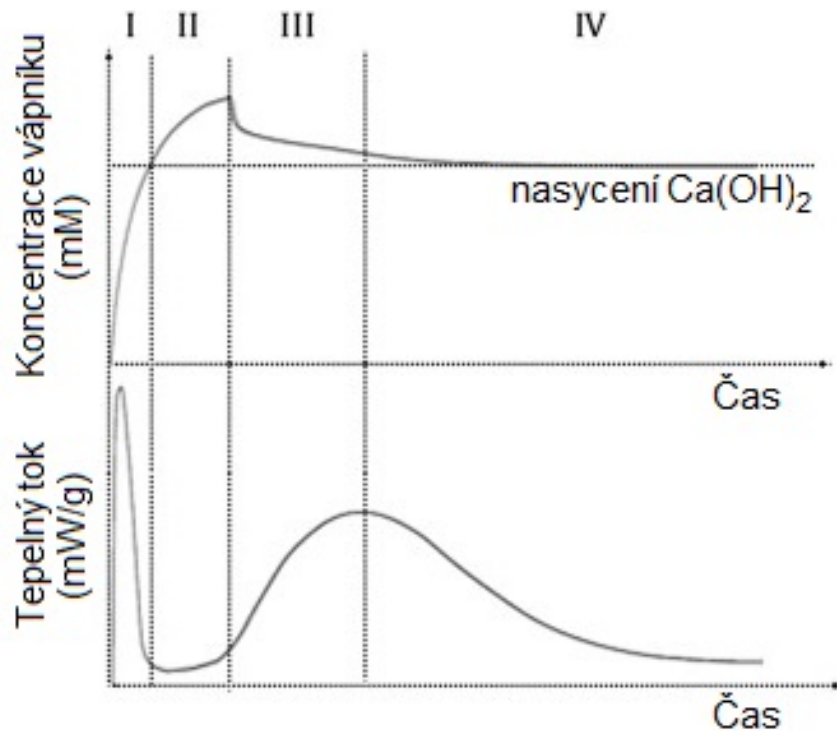
Chemické složení surovinové moučky je upraveno tak, aby se při tepelném zpracování vytvořily čtyři minerály, které vykazují hydraulické vlastnosti. Těmito minerály jsou alit (C<sub>3</sub>S), belit (C<sub>2</sub>S), celit - brownmillerit (C<sub>4</sub>AF) a trikalciumaluminát - amorfni fáze (C<sub>3</sub>A). Chemické složení je uvedeno v Tab. 2.2 [5].

Tab. 2.2: Chemické složení slínekových minerálů [5].

Název	Označení	Chemický vzorec	Vzorec	Obsah (%)
Trikalciumsilikát	alit	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	35-75
Dikaliumsilikát	belit	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	5-40
Tetrakalciumaluminoforit	celit - brownmillerit	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	9-14
Trikalciumaluminát	amorfní fáze	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	3-15

Při hydrataci PC dochází k reakcím těchto čtyř slínekových minerálů se síranem vápenatým a vodou na portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , CH) a CSH gel. V závislosti na přítomnosti nebo nepřítomnosti nečistot ve struktuře, mohou některé z minerálů krystalizovat v různých krystalografických formách. Například čistý  $\text{C}_3\text{S}$  krystalizuje do kubické soustavy, ve které je velmi reaktivní. Dalším značně reaktivním minerálem je  $\text{C}_3\text{A}$  [6].

Dlouhá léta je model hydratace PC popisován na typické kalorimetrické křivce (Obr. 2.3), která je rozdělena do 4 časových období - period.



Obr. 2.3: Kalorimetrický model hydratace PC [9].

Z křivky (Obr. 2.3 - I) je patrné, že v prvních minutách po smísení PC s vodou vzniká velmi intenzivní exotermní pík, který vystihuje počáteční smáčení cementových zrn a rychlé rozpouštění  $\text{C}_3\text{A}$ . Tato první perioda je označována jako předindukční a trvá přibližně 10-15 min. [5].

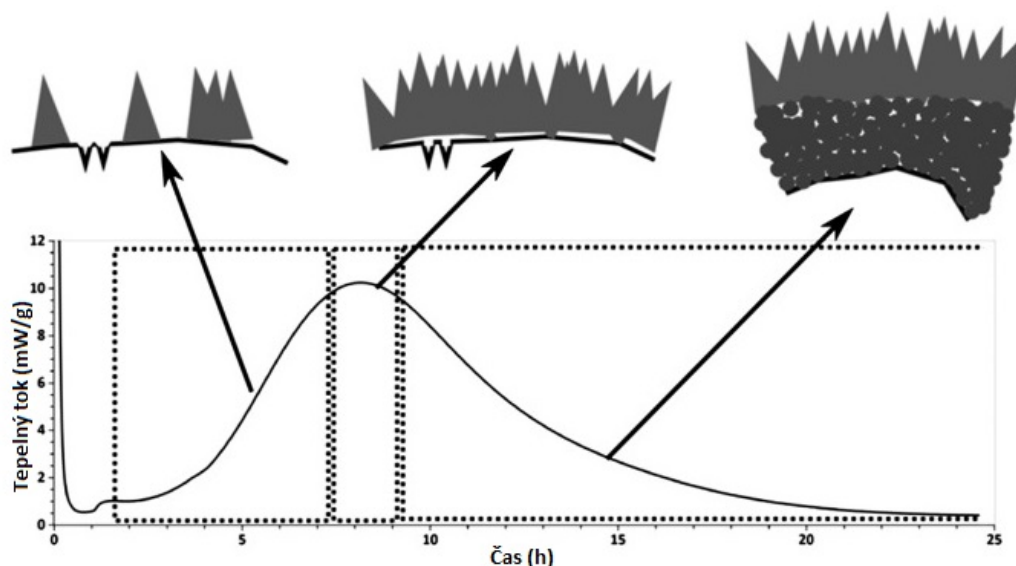
Po této době nastává (Obr. 2.3 - II), tzv. indukční perioda, trvající 1-2 hodiny. Během této doby dochází k poklesu rychlosti reakce, které se projeví snížením vývoje hydratačního

tepla. Tento děj byl dříve přisuzován rychlému vysrážení hydratačních produktů na povrchu zrn slínku, které inhibovaly další hydrataci. Nicméně s vývojem přesnějších analytických metod bylo zjištěno [10], že k poklesu hydratačního tepla nedochází na základě tohoto děje, ale díky tzv. geochemické reakci.

Reakce popisuje rozpouštění zrn  $C_3S$ , při kterém se do pórového roztoku uvolňují  $Ca^{2+}$  a  $OH^-$  ionty. Rychlost rozpouštění závisí na koncentraci těchto iontů v pórovém roztoku. Pokud je tedy roztok nenasycený, dochází k rychlému rozpouštění  $C_3S$ .

Spolu s geochemickou reakcí byly přijaty i další mechanismy, které jsou patrně zodpovědné za počáteční zpomalení rychlosti reakce. Do těchto mechanismů patří hydratace povrchu zrn  $C_3S$ , která nastává v důsledku vzdušné vlhkosti ještě před přidáním záměsové vody. Při této hydrataci vzniká hydratovaná vrstva lišící se od CSH gelu svou krystalickou strukturou, která je patrně modifikací bezvodého materiálu. Tloušťka vrstvy dosahuje 10-100 nm a její množství závisí na velikosti povrchu zrn  $C_3S$ . Dalším přijatým mechanismem je vznik malého množství CSH gelu. Jakmile totiž dojde ke srážení CSH gelu, koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů v pórovém roztoku se zvýší. Současně dochází k poklesu koncentrace křemičitanů a nastává přesycení roztoku  $Ca(OH)_2$ , který zpomaluje rychlost rozpouštění zrn alitu.

Na konci indukční periody dochází k rychlému vysrážení CSH gelu a CH, což opět vyvolá prudký nárůst hydratačního tepla (Obr. 2.3 - III). Bohužel do teď není příliš jasné, co tento nárůst způsobuje. Jako možný spouštěč se uvádí srážení CH, jelikož se během indukční periody nesráží. Avšak ve studii [11] došli k závěru, že ke vzniku CSH gelu dochází i v nepřítomnosti CH a jeho tvorba je spjata s určitým množstvím gelu vytvořeného v indukční periodě. Podle Bazzoniho [12], je nárůst rychlosti řízen růstem jehlicovitého CSH gelu (Obr. 2.4), který vzniká na povrchu zrn alitu, kdy po pokrytí celého povrchu zrna jehlicemi gelu vzniká hustý vnitřní CSH gel. Ale i tento mechanismus má ještě dost nezodpovězených otázek, např. parametry omezující růst jehel nebo způsob růstu gelu.



Obr. 2.4: Vznik a růst jehlicovitého CSH gelu během hlavního hydratačního píku, podle Bazzoniho [12].

V posledním období hydratace PC (Obr. 2.3 - IV) nastává hydratace  $C_2S$  a vzniká stabilní

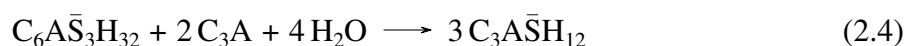
struktura. Dříve se domnívalo, že v tomto období dochází k dějům, které jsou řízeny difuzí. Nicméně bylo zjištěno [13], že rychlost dlouhodobé hydratace se liší od rychlosti, která by byla způsobena řízenou difuzí. Patrně se zahušťuje CSH gel a zaplňují se zbylé póry CSH gelem.

Taktéž se mělo za to, že přítomné hlinitanové ionty reagují se síranovými ionty (uvolněných ze sádrovce) na ettringit ( $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$  - AFt), který vytváří na povrchu  $C_3A$  zrn nepropustnou vrstvu a inhibuje jejich hydrataci. Tato reakce byla popisována rovnicí [5]:



Nyní se ale předpokládá, že za potlačení rychlé reakce  $C_3A$  nemůže vrstva ettringitu, ale absorpce síranových iontů na povrchu zrn  $C_3A$ , které blokují jeho další rozpouštění [14].

Na konci předindukční periody nastává pozastavení rozpouštění zrn  $C_3A$ . K jejich opětovnému rozpouštění dochází až po 15 hodinách, kdy se v kapalně fázi snižuje koncentrace síranových iontů a vznikají větší tzv. sekundární ettringitové krystalky. Tato reakce je na kalorimetrické křivce znázorněna odskočením klesající hrany na druhém exotermním píku, a často ji nelze rozeznat od hlavního píku. V tomto období se postupně tvoří i vnitřní CSH gel. Jak množství vnitřního CSH gelu stoupá, snižuje se dostupnost síranů, a nastává konverze trisulfátu (AFt) na výhodnější monosulfát ( $C_3\bar{A}\bar{S}H_{12}$  - AFm).



Konverzi AFt na AFm nebo reakci mezi  $C_3A$  a AFt na AFm lze někdy pozorovat na kalorimetrické křivce mezi 1. a 3. dnem, kdy vzniká nízký a široký exotermní pík.

Množství ettringitu se po celou dobu hydratace zvětšuje. To i v době, kdy se v roztoku nenachází žádné síranové ionty. Toto chování lze vysvětlit vysokou počáteční koncentrací síranových iontů. Ty se naabsorbují na rostoucí CSH gel, ze kterého se po poklesu síranových iontů v roztoku opět uvolní a vytvoří další ettringit [14].

Pokud by nebyly přítomny síranové ionty, docházelo by k rychlým reakcím  $C_4AF$  a  $C_3A$  za vzniku CAH gelů, které by způsobovaly předčasné tuhnutí směsi [5].

## 2.5 Hydratační reakce s pucolánem

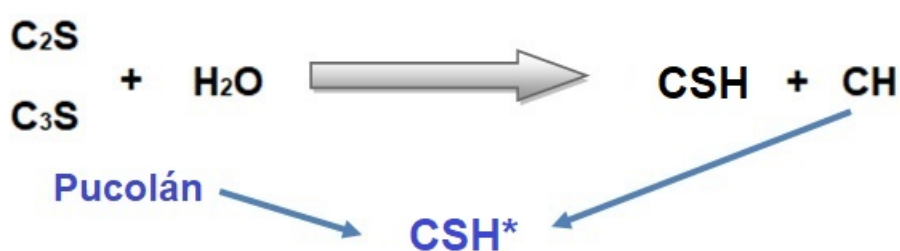
S termínem pucolán se můžeme setkat ve dvou případech. V prvním případě se jedná o pyroklastické horniny, které jsou sklovité a vyskytují se kolem italského města Pozzuoli. V druhém případě zahrnuje všechny anorganické materiály, které po smísení s hydroxidem vápenatým ( $Ca(OH)_2$ ) nebo s materiály, jež ho uvolňují (např. PC), zatuhnou a zatvrdnou i pod vodou [2]. V této kapitole bude rozveden druhý případ. Ten popisuje materiály, které jsou v posledních několika desetiletích značně využívány jako náhrada PC, což vede ke snížení ekologických dopadů spojených s jeho výrobou.

Pucolány jsou anorganické látky, které obsahují oxid křemičitý ( $SiO_2$ ) v amorfnní formě či  $Al_2O_3$  a samy o sobě nemají cementové vlastnosti, ty nabývají až po přidavku  $Ca(OH)_2$  a vody. Tato schopnost reakce se nazývá pucolánová aktivita. Pucolány dělíme podle původu na přírodní nebo umělé. Přírodní pucolány jsou látky vulkanického původu tzv. pyroklastické horniny. Ty vykazují sklovitou mikroporézní strukturu a vznikají explozivními vulkanickými erupcemi, při kterých jsou do atmosféry uvolňovány drobné částice roztaveného magmatu. Mezi umělé pucolány patří například metakaolín, popílek či mikrosilika [2].

Jak již bylo výše zmíněno, pucolány se v dnešní době hojně využívají jako náhrada části PC. Pokud se zaměříme na hydrataci systému PC - pucolán (Obr. 2.5), zjistíme, že probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku dochází k reakci vody se slínekovými minerály obsaženými v PC, za vzniku primárního CSH gelu. V druhém, pomalejším kroku, dochází k reakci pucolánového materiálu s CH, jenž vzniká spolu s primárním CSH gelem. Touto reakcí vzniká sekundární CSH gel.

Obdobnou reakci lze pozorovat i v systémech PC - vysokopecní struska. Ta ale nepatří do pucolánů, ale do tzv. latentně hydraulických látek (budou popsány v následující kapitole).

Pro průběh reakce je také důležitá jemnost pucolánové složky. Pokud by byl pucolán hrubý, nedocházelo by při hydrataci k reakci amorfního fáze s CH na CSH gel. Pomletím se také urychlí rychlost hydratace a dojde i k navýšení pevnosti, která je mnohdy větší, než u malt obsahující pouze PC [15].



Obr. 2.5: Schéma hydratační reakce systému PC - pucolán [15].

Doby tuhnutí a tvrdnutí jsou u těchto malt různé. Záleží především na poměru pucolánu k PC, obecně ale platí, že se zvyšujícím obsahem pucolánu dochází k oddálení doby tuhnutí [16][17].

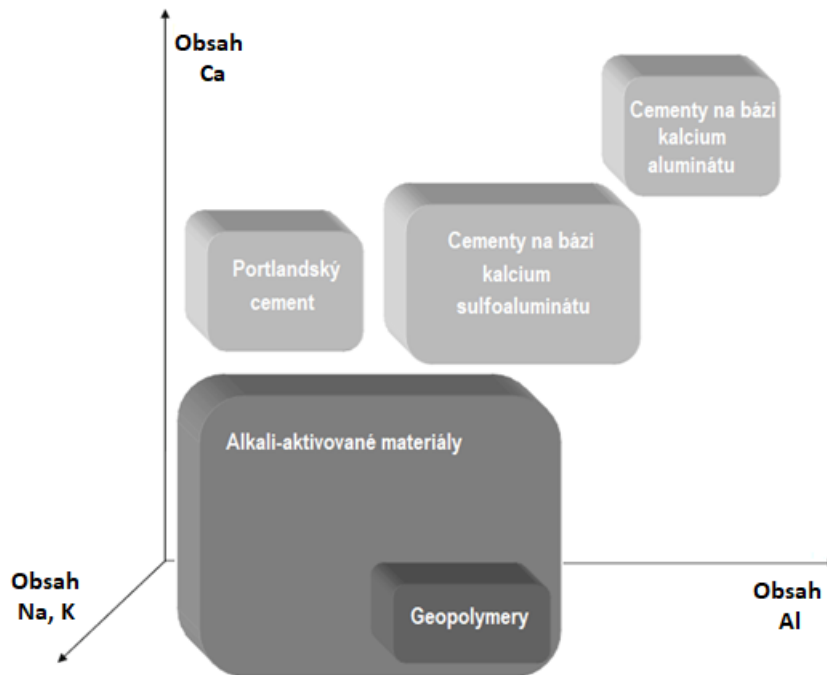
U některých přírodních pucolánů zlepšuje jejich aktivitu kalcinace v rozmezí 550-1100 °C v závislosti na materiálu. Také některé pucolány způsobují problémy kvůli svým fyzikálním vlastnostem. Například křemelina díky své porézní formě vyžaduje velký obsah záměsové vody [18].

## 2.6 Alkalická aktivace

Výrobou tradičních pojiv, jako je cement či vápno, vzniká značné množství emisí skleníkových plynů ( $\text{CO}_x, \text{NO}_x$ ). Udává se, že za účelem výroby každé tuny cementu se do atmosféry uvolní jedna tona  $\text{CO}_2$ , což se odhaduje na 8-10 % celosvětových emisí  $\text{CO}_2$ . V roce 2016 bylo výrobou PC vyprodukováno do atmosféry 1,45 Gt  $\text{CO}_2$  [12]. Z toho to důvodu se klade důraz na vývoj nových pojiv, jejichž vlastnosti jsou srovnatelné s běžnými PC. Takováto pojiva jsou převážně tvořena látkou, která sama s vodou netuhne ani netvrdne, ale po přidavku alkalické látky vykazuje s vodou hydraulické vlastnosti. Tato schopnost je pojmenovaná jako latentní hydraulická a látky, které takto vznikají, jako alkalicky-aktivované materiály (AAM) [18].

První alkalická aktivace se datuje do roku 1908, kdy H. Kuhl smísel strusku s hydroxidem draselným a pozoroval jejich vzájemné chování. V roce 1937 zase Chassevent zkoumal reaktivitu strusek s použitím potaše a hydroxidu sodného. Až v roce 1940 A. O. Purdon provedl studii cementů bez slínku sestávajících ze strusky a hydroxidu sodného. V pozdějších letech (1957) G. V. Glukhovskij objevil možnost výroby hlinitokřemičitanových pojiv s nízkým nebo

s žádným obsahem vápníku. Tyto pojiva pojmenoval „soil cement“. V závislosti na složení výchozích materiálů lze tyto pojiva popsat vzorcem  $Me_2O \cdot Me_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ . V roce 1982 J. Davidovits připravil anorganické pojivo, smícháním metakaolinu s alkalickým roztokem, ve kterém pozoroval strukturu připomínající polymer a nazval jej geopolymery [2]. Začlenění AAM v závislosti na obsahu vápníku, hliníku a alkalického kovu v porovnání s jinými pojivy je uvedeno na Obr. 2.6.



Obr. 2.6: Členění AAM v porovnání s PC, kalcium sulfoaluminátu a kalcium aluminátu, kdy tmavší barva znázorňuje vyšší obsah sodíku nebo draslíku, převzato z [18].

Lze říci, že AAM je jakýkoliv pojivový systém vytvořený reakcí alkalického aktivátoru (alkalické látky) se silikátovým materiálem. Jako aktivátor lze použít kteroukoliv rozpustnou látku, která může systému poskytnout kationty alkalických kovů, zvýšit pH reakční směsi a urychlit rozpuštění pevného prekursoru. Patří zde např. alkalické hydroxidy, uhličitany, sírany, hlinitany nebo oxidy. Silikátovým materiálem se rozumí materiál bohatý na hlinitokřemičitanové skupiny, jako je přírodní pucolán, popílek nebo vysokopecní struska [18].

## 2.7 Alkalické aktivátory

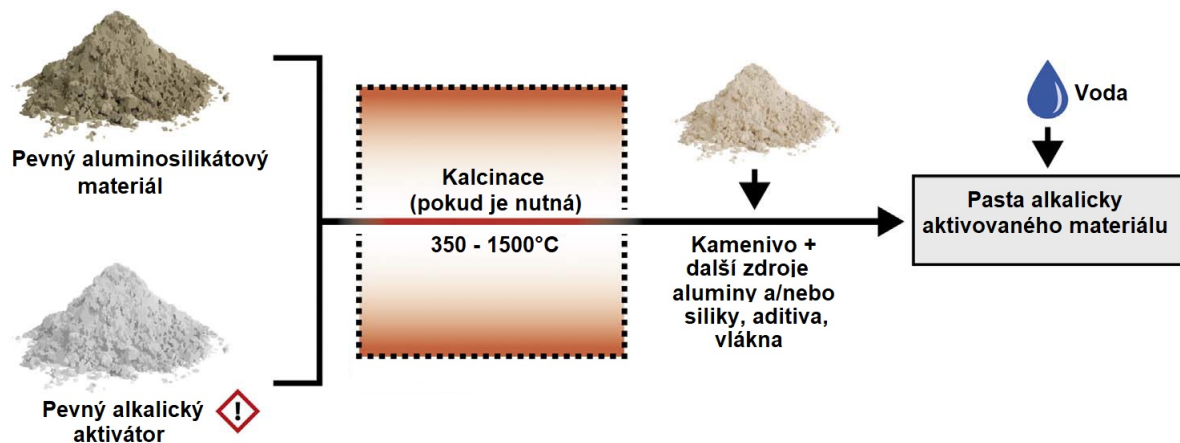
Aby vznikl AAM z latentně hydraulického materiálu, je třeba ho nejprve aktivovat. K aktivaci se využívá tzv. alkalický aktivátor, což je látka založená na alkalickém kovu nebo kovu alkalických zemin, která výrazně zvyšuje pH směsi a tím zahajuje rozpouštění hlinitokřemičitanových materiálů, a urychluje hydratační reakce [19].

Mezi hojně využívané aktivátory patří hydroxid sodný či draselný, uhličitan sodný a tzv. vodní sklo (vodný roztok křemičitanu sodného). Tyto aktivátory spolu s hlinitokřemičitanovým materiálem lze zařadit do skupiny tzv. dvousložkových směsí, což znamená, že k přípravě AAM



jsou potřeba tyto dvě složky a voda. Tento postup ovšem v praxi naskýtá značná negativa související s manipulací velkého množství viskózního žíravého roztoku. Proto se v posledních letech klade důraz na vyvíjení tzv. jednosložkových směsí, které by mohly být používány obdobně jako PC - k nastartování hydratačního procesu by stačil přídavek vody. V jednosložkových směsích je tedy pouze suchá směs, která se připraví smícháním pevného alkalického aktivátoru s hliníkotřemičitanovým prekurzorem. Pokud je třeba, provede se kalcinace směsi (Obr. 2.7) [20].

Jako vhodný aktivátor pro jednosložkovou směs lze uvažovat odpadní produkty z výroby vodního skla, které by podle typu výroby buď obsahovaly nezreagovaný křemičitý písek a trochu křemičitanu sodného nebo uhličitan sodný a trochu křemičitanu sodného [21].



Obr. 2.7: Obecný postup přípravy AAM z jednosložkové směsi, převzato z [20].

Bylo také prokázáno [22], že svou roli na alkalické aktivaci má i typ aktivátoru. Při použití hydroxidu draselného bylo oproti hydroxidu sodného dosaženo vyšších pevností v tlaku a lepších reakčních produktů. Tento výsledek je způsoben rozdílnou iontovou velikostí, kdy větší draselný iont podporuje tvorbu velkých silikátových oligomerů a tvorbu většího množství CSH gelu. Dále bylo zjištěno [18], že nadměrná koncentrace  $\text{OH}^-$  skupin v systému může vést ke snížení pevnosti výsledné malty.

## 2.7.1 Vodní sklo

Jedná se o koloidní roztok alkalického křemičitanu (nejčastěji sodného a draselného), který ve styku s vodou uvolňuje alkalické ionty z důvodu rozrušení iontových vazeb mezi alkalickými a kyslíkovými atomy. Lze ho popsat těmito oxidy:  $\text{Me}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$ , kde  $\text{Me}^+$  je kationt alkalického kovu a  $n$  může být libovolné číslo [23].

Díky nízkému povrchovému napětí, které zapříčiňuje skvělou smáčivost povrchů, se s vodním sklem můžeme setkat například ve stavebnictví jako lepidlo či urychlovače tuhnutí cementových směsí, nebo jako ochrana proti požáru dřevěných konstrukcí. Řadí se mezi nejúčinnější aktivátory AAM [2].

### 2.7.1.1 Složení

Složení vodního skla udává tzv. křemičitý modul, což je molární poměr  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ . Hodnota křemičitého modulu u sodných křemičitých skel, které se nejčastěji vyrábějí, se pohybuje okolo

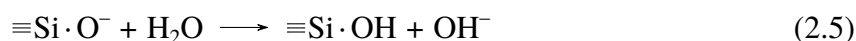
3,2 - 3,5. Pokud je křemičitý modul vodního skla blízký těmto hodnotám, označujeme ho za sklo neutrální. Ty vykazují malý sklon ke krystalizaci, protože leží v blízkosti eutektika a jsou tím pádem nejstabilnější. Také vykazují lepší lepivost, která se snižuje s množstvím alkálií.

Pokud je hodnota křemičitého modulu 2, mluvíme o alkalickém sklu. Alkalická skla podléhají snáze rekrystalizaci (odskelnění), zejména jsou-li očkovaná vhodnými krystaly.

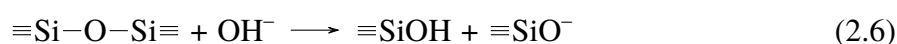
S rostoucím obsahem Na<sub>2</sub>O ve skle, dochází ke zmenšení prostorového zesíťování, a struktura se stává řetězová. To má za následek snížení hustoty a měrného odporu [23].

Vedle křemičitého modulu se k vyjádření složení využívá také hustota, pH a viskozita. Viskozita vodního skla se mění v závislosti na obsahu SiO<sub>2</sub>, čím větší je jeho obsah, tím větší je viskozita. Draselné křemičitany se srovnatelným složením vykazují oproti sodným křemičitanům nižší viskozitu a lepivost. Nicméně v praxi se díky nižší ceně využívají především sodné křemičitany [18].

Roztoky sodnokřemičitanů obsahují okolo 30-60 % tuhého skla. Hydrolýzou takového roztoku přecházejí hydroxidové ionty do roztoku a vzniká hydroxid sodný a kyselina křemičitá. Ta následně polykondenzuje na větší molekuly, jejichž spojováním dochází ke vzniku gelové struktury. Hydrolýzu můžeme popsat následující rovnicí [2]:



Proces hydrolýzy vede ke zvýšení pH roztoku, které způsobuje rozrušování vazeb gelové struktury na menší části, dle rovnice:



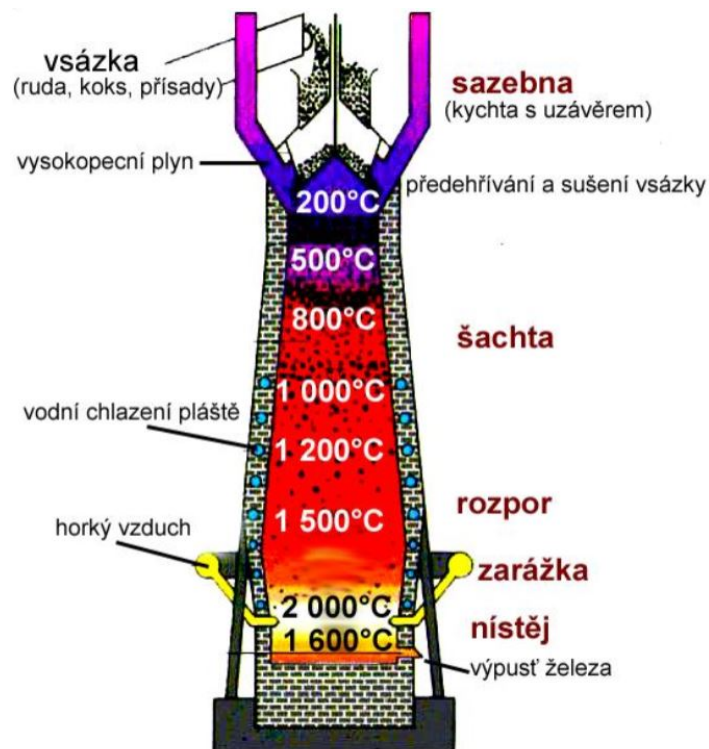
V alkalicky aktivovaných systémech lze využít jak sodný, tak draselný křemičitan. Tato skutečnost je dána jejich umístěním v oblasti eutektika s nejnižší teplotou tání.

## 2.8 Vysokopecní struska

Snaha o snížení ekologických dopadů na životní prostředí způsobených výrobou PC vedla k tomu, že se hledala vhodná náhrada k portlandskému slínku. Touto náhradou se rychle stala vysokopecní struska (blast furnace slag - BFS), a to díky její latentní hydraulitě. Již v 19. století byla BFS používána jako složka doplňující PC a od té doby její využití strmě stoupalo. Nyní lze říci, že je nenahraditelnou součástí cementářského průmyslu [24][25].

Vysokopecní struska je druhotný produkt při výrobě železa ve vysoké peci. Vzniká pohlcováním nečistot (S, Mn) obsažených v hlavních surovinách, jimiž jsou železná ruda a palivový koks. Dále se tam přidávají struskotvorné přísady, které slouží pro snadnější zachycování nečistot. Mezi struskotvorné přísady patří vápenec (CaCO<sub>3</sub>) nebo dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Hlavní suroviny spolu se struskotvornými přísadami jsou nepřetržitě přiváděny do horní části vysoké pece. S postupným poklesem surovin v peci dochází k navyšování teploty. Dochází k rozkladu vápence na CaO a CO<sub>2</sub>. Ze vzniklého CaO vzniká posléze struska, která na sebe váže nečistoty v podobě síry, oxidu křemičitého a oxidu hlinitého. Chemické složení strusky lze popsat následujícími oxidy: SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2][18].

Struska je od roztaveného surového železa oddělena na základě rozdílné hodnoty hustoty (struska - 2800 kg/m<sup>3</sup>, surové železo - 7000 kg/m<sup>3</sup>). Celosvětová produkce strusky z vysoké pece je asi 140-330 milionů tun [8].



Obr. 2.8: Schéma výroby železa ve vysoké peci [26].

### 2.8.1 Druhy strusky

Struska se po oddělení od surového železa vede na chlazení, které je zásadní pro její budoucí reaktivnost. V závislosti na použité metodě chlazení vznikají různé formy struskových produktů s rozdílnou chemickou strukturou. Mezi tyto produkty patří např. vzduchem chlazená vysokopecní struska, granulovaná vysokopecní struska nebo peletizovaná.

Vzduchem chlazená struska obsahuje převážně krystalickou strukturu tvořenou melilitem a od granulované strusky má mnohem tmavší barvu. Již zmíněná granulovaná vysokopecní struska (BFS) je naopak tvořena pouze skelnou fází, která lze připravit dvěma způsoby. První způsob je rychlé ochlazení ve vodním bazénu, při kterém vznikají částice, vzhledem připomínající hrubý písek. Druhý způsob spočívá v působení vysokotlaké vody (asi 0,6 MPa) na roztavenou strusku, která vtéká do metalurgické stoky. Z ní se vede na vysušení a rozemletí na požadovanou velikost. Výsledná granulovaná struska obsahuje asi 30 % vody.

Dalším druhem strusky je tzn. peletizovaná struska, která se nejčastěji využívá jako lehké kamenivo do betonových konstrukcí a vzniká vyhozením roztavené strusky kotoučem do proudu vzduchu a vody [27][8].

### 2.8.2 Chemické složení strusky

Chemické složení BFS ovlivňuje hned několik faktorů. Prvním faktorem je určitě způsob výroby surového železa a použitá ruda. Druhým faktorem je způsob ochlazení BFS, které je spjato s vnitřní orientací struktury. V obou případech lze chemické složení znázornit čtyřmi hlavními oxidy: vápenatého, křemičitého, hlinitého a hořečnatého ( $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ). Průměrné chemické složení BFS je uvedeno v Tab. 2.3 [28][29].

Tab. 2.3: Průměrné chemické složení BFS [28].

Složka	Značení	Zastoupení (%)
CaO	C	32 - 45
SiO <sub>2</sub>	S	32 - 42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	7 - 16
MgO	M	5 - 45
S	S	1 - 2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	0,1 - 1,5
MnO	Mn	0,2 - 1

Významnou roli na složení BFS hraje i geografické lokace výroby, která souvisí s její bazicitou. Bazicita se stanovuje pomocí modulu zásaditosti ( $M_z$ ). Ten je popsán podílem součtu obsažených CaO a MgO a součtu SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2]:

$$M_z = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (2.7)$$

Pokud je  $M_z > 1$ , jedná se o zásaditou strusku, v opačném případě se jedná o strusku kyselou. V kyselých struskách se můžeme setkat s minerálem anortitem (CAS<sub>2</sub>) a diopsidem (CMS<sub>2</sub>). Naopak v zásaditých struskách se setkáváme s gehlenitem (C<sub>2</sub>AS), akermanitem (C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>), merwinitem (C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>), belitem ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S), wollastonitem ( $\beta$ -CS) a tuhým roztokem tvořeným gehlenitem a akermanitem - melilitem [8].

Jak již bylo výše zmíněno, složení BFS ovlivňuje i metoda chlazení roztavené strusky. Pokud dochází k pomalému chlazení (jak je tomu u vzduchem chlazená strusky) vznikají krystalické křemičitany Ca-Al-Mg. Jejich podíl závisí na celkovém podílu hlavních oxidů obsažených ve strusce. Při tomto způsobu nejčastěji vznikají minerály melilit a belit ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S), což je také jediný minerál, který vykazuje hydraulické vlastnosti. Z tohoto důvodu se tato struska uplatňuje především jako plnivo do betonových konstrukcí či asfaltu [2].

Při rychlém chlazení BFS dochází ke vzniku sklovité struktury, která je nositelem latentně hydraulických vlastností. Takto připravená BFS obsahuje stejné oxidy jako PC jen s rozdílným podílem [18].

### 2.8.2.1 Struktura skelné fáze

Struktura sklovité fáze zodpovídá za výslednou reaktivitu BFS. V roce 1932 popsal Zachari-  
 asenem [2] ve své teorii sklovitou fázi jako systém obsahující tři prvky: síťotvorné, síťové modifikátory a intermediáty. Síťotvorné prvky se vyznačují malými iontovými poloměry s nejvyšším valenčním číslem, které jsou obklopeny čtyřmi atomy kyslíku. Vzniká takto neuspořádaná trojrozměrná síť tetraedrů. Typickými zástupci této skupiny jsou křemík a fosfor a čím vyšší je obsah těchto prvků ve struktuře, tím vyšší je obsah skelné fáze.

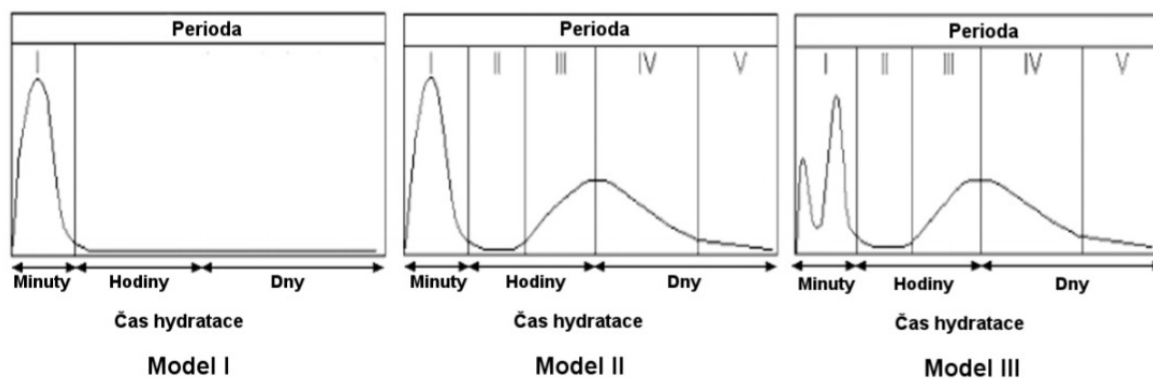
Síťové modifikátory jsou prvky s koordinačním číslem 6 nebo 8 a s větším iontovým poloměrem. Jejich vazebná energie mezi atomy kyslíku je nižší než mezi síťotvornými prvky a způsobují depolymerizaci sítě. Do této skupiny patří sodík, draslík a vápník. Pokud se ve skelné struktuře nachází vyšší obsah těchto prvků, dochází k navýšení hydraulických vlastností.

Jako poslední jsou intermediáty, které mohou působit jak síťotvorné prvky, tak i jako síťové modifikátory v závislosti na jejich koordinačním čísle. Pokud mají koordinační číslo 4, působí jako síťotvorné prvky, pokud 6, tak jako síťové modifikátory. V BFS jsou těmito intermediáty hořčík a hliník, který přispívá ke zvýšení hydraulických vlastností tím, že je jeho vazba s kyslíkem slabší než mezi křemíkem a kyslíkem.

### 2.8.3 Alkalická aktivace vysokopecní strusky

Alkalická aktivace BFS patří mezi složité procesy, při kterých hraje významnou roli povaha a množství alkalického aktivátoru na vývoj hydratačního tepla. Vývoj hydratačního tepla patří mezi hlavní ukazatele hydraulických vlastností BFS. Nejčastěji se k aktivaci používá NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nebo vodní sklo (koloidní roztok Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) [18].

Alkalickou aktivaci popsali Shi a Day [2] třemi modely kalorimetrických křivek v závislosti na typu použitého aktivátoru (Obr. 2.9). Model I znázorňuje hydrataci BFS vodou, při které pík v tzv. předindukční periodě odpovídá narušení Ca–O, Si–O a Al–O vazeb na povrchu zrn v důsledku polarizačního působení OH<sup>-</sup> iontů. Jelikož je vazba Ca–O mnohem slabší než vazba Si–O a Al–O, nachází se v roztoku vyšší koncentrace Ca<sup>2+</sup> iontů než iontů (H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, (H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> a (H<sub>4</sub>AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>. Následně se na povrchu zrn BFS vytváří vrstva bohatá na Si–Al. Tato vrstva adsorbuje H<sup>+</sup> ionty, a zvyšuje pH roztoku. Nicméně pH roztoku nevzroste natolik, aby se porušilo dostatečné množství vazeb Si–O a Al–O pro vytvoření většího podílu hydratačních produktů.



Obr. 2.9: Znárodnění alkalické aktivace BFS pomocí kalorimetrických křivek [2].

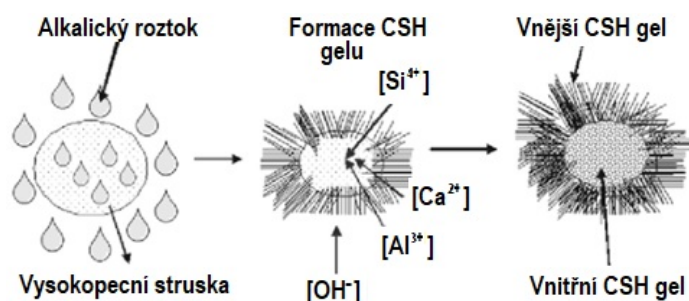
Model II představuje kalorimetrickou křivku vzniklou působením hydroxidu sodného na BFS. Z Obr. 2.9 je patrný vznik dvou píků. Tytéž píky lze pozorovat i u hydratace PC a charakterizují rozpouštění zrn, která následně hydratují za vzniku hydratačních produktů. První pík v předindukční periodě vystihuje rozpouštění zrn, a díky vyššímu pH, i porušování Si–O a Al–O vazeb. Následuje druhý pík, který vzniká po skončení indukční periody a souvisí s precipitací prvních hydratačních produktů v podobě CSH, CAH a CASH s nízkým Ca/Si poměrem. Na rozdíl od hydratace PC nedochází k precipitaci portlanditu, jelikož má vyšší rozpustnost než zmíněné hydratační produkty.

Model III znázorňuje alkalickou aktivaci Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> či vodním sklem. U obou typů aktivátorů lze pozorovat dva píky v předindukční periodě, které ale pro každý aktivátor znamenají odlišné

procesy. Při použití  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  odpovídá první pík rozpouštění zrn BFS. Druhý pík popisuje vznik gaylussitu ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), který vzniká reakcí  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  s  $\text{Ca}^{2+}$  ionty uvolněnými při rozpouštění BFS. Následná indukční perioda je oproti BFS aktivovaných vodním sklem delší [30].

Pokud je použito vodní sklo, pH roztoku je vysoké, ale méně než při použití NaOH. Dochází opět k napadání vazeb Ca–O, Si–O a Al–O  $\text{OH}^-$  ionty. V roztoku se nachází i vysoká koncentrace  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , které mohou polymerizovat. Z tohoto důvodu může nastávat rozdělení druhého předindukčního píku, které ale nemusí být vždy patrné. Toto rozdělení tedy charakterizuje polymeraci  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  a vznik primárního CSH gelu. Třetí pík u obou aktivátorů představuje vznik hydratačních produktů [31].

Na Obr. 2.10 je ilustrována alkalická aktivace zrna BFS, jenž reaguje s alkalickým aktivátorem za vzniku vnějšího a vnitřního CSH gelu. Jejichž uspořádání je obdobné gelům vzniklých při hydrataci PC [32].



Obr. 2.10: Alkalická aktivace probíhající na zrně BFS [32].

Vliv na alkalickou aktivaci BFS má i velikost částic. Částice o velikosti větší než  $20 \mu\text{m}$  reagují pomalu, zatímco částice menší než  $2 \mu\text{m}$  reagují úplně v průběhu přibližně 24 hodin.

Nevýhoda, která je spojená s aktivací BFS je její objemová nestálost, při které dochází k velkému smrštění během vysychání [33].

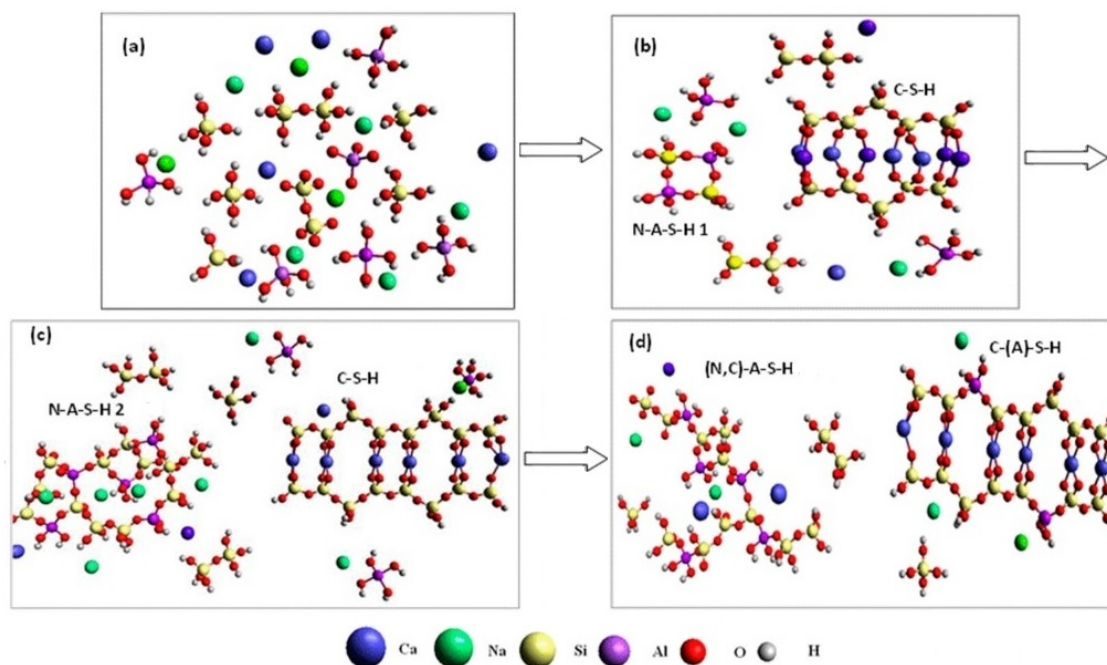
## 2.9 Hybridní cementy

Obliba PC jako konstrukčního materiálu je způsobena především jeho výbornými mechanickými vlastnostmi. Nicméně v posledních letech je výroba PC hojně diskutována ohledně environmentálních problémů, které jsou spojeny s nadměrnou produkcí  $\text{CO}_x$  a  $\text{NO}_x$ . Kromě tohoto vznikají i problémy s trvanlivostí portlandských betonů, jejichž životnost je v určitých případech snížena alkalicko-křemičitou reakcí kameniva nebo korozí výztuže způsobenou chloridovými ionty.

Jedna z možností zmírnění těchto negativ, je redukce obsahu slínku a nahrazení jeho části jinou látkou (často jsou to vedlejší průmyslové produkty) s hydraulickými vlastnostmi (BFS, metakaolín, popílek). Tyto cementy se označují jako hybridní, a jsou tvořeny z majoritní části z materiálu s hydraulickým či latentně hydraulickým charakterem, který je alkalicky aktivován. Minoritní část poté tvoří PC. Byla také u nich prokázána [34] vysoká odolnost vůči síranovým vodám a lze tedy říci, že kombinují tradiční vlastnosti materiálů tvořených z PC a materiálů vzniklých alkalickou aktivací [35] [36].

Hybridní cementy lze rozdělit na dva typy. V prvním typu se kombinuje vysoký podíl hliníto-křemičitanu (více než 70 %) s PC, a v druhém se míchá hliníto-křemičitan se zdrojem vápníku, jako je například BFS. Z těchto důvodů se ve struktuře nacházejí jak hydratační gely vzniklé při hydrataci PC (CSH gel), tak i hydratační produkty vzniklé alkalickou aktivací ((N,C)ASH gel). Pokud k aktivaci těchto cementů použijeme silné alkalické roztoky (NaOH), převažuje tvorba NASH gelu. Bylo také dokázáno [36], že přítomnost hliníku a sodíku přispívá ke konverzi CSH gelu na gel typu CASH. Naopak přítomnost vápníku, modifikuje strukturu NASH gelu na strukturu (N,C)ASH. Struktura těchto gelů je znázorněna na Obr. 2.11.

U cementů aktivovaných středně silnými alkalickými látkami (alkalické sulfáty, vodní sklo, uhličitan nebo fosforečnan) se pozorují v raném stádiu tuhnutí oba gely NASH a CSH, jelikož rychlá počáteční hydratace křemičitanu vápenatého přítomného ve slínku vytváří dostatečné množství vápníku a pH pro přeměnu části rozpustných alkalických solí na NaOH, který pak dále aktivuje sklovité fáze [36] [37].



Obr. 2.11: Mechanismus tvorbu gelů v hybridních cementech: a) rozpouštění hliníto-křemičitanů; b) vysrážení NASH a CSH gelů s vysokým obsahem Al; c) absorpce SiO<sub>2</sub> oběma gely s nárůstem délky řetězce gelu CSH a vytvořením gelů typu NASH s vysokým obsahem SiO<sub>2</sub>; d) difúze Al a Ca z matrice a jejich vychytávání v gelu CSH a NASH za vzniku gelů (N,C)ASH [36].

V této skupině se nachází i zde studovaný cement (81 hm. % vysokopeční strusky, 13,3 hm. % odpadní produkty z výroby vodního skla a 5 hm. % portlandského slínku), jehož základní mechanické a fyzikální vlastnosti byly studovány v bakalářské práci [38].

## 2.10 Alkalicko-křemičitá reakce

Za destrukci betonových konstrukcí mohou být zodpovědné mechanické či chemické vlivy nebo jejich kombinace. Následující kapitoly budou zaměřeny na vliv chemický, který je i hlavním

náplní této závěrečné práce - alkalicko-křemičitá reakce. Tato reakce patří do skupiny reakcí alkalického kameniva (AAR), při kterých dochází k expanzi v důsledku reakce mezi alkáliemi v pórovém roztoku a minerály kameniva. Tyto reakce lze podle typu mechanismu rozdělit na alkalicko-karbonátové reakce (ACR), které se vyskytují v dolomitových vápencích s příměsí jílu a alkalických roztoků. A dále pak na alkalicko-křemičité reakce (ASR), při kterých dochází k reakci alkálií s kamenivem obsahujícím různé reaktivní formy oxidu křemičitého za vzniku alkalicko-křemičitého gelu [18].

### 2.10.1 Historie

Již v devatenáctém století bylo zjištěno, že běžně velmi odolný beton se může poškodit silným mrazem či mořskou vodou. Případy porušení betonu, které nemohly být připisovány žádné z těchto příčin, byly ponechány bez vysvětlení. Vysvětleny byly až roku 1940 Stantonem [39], který vysvětlil vznik trhlin na nově vystavěných kalofirnských betonových vozovkách. Za zdroj trhlin označil rozpínání způsobené reakcemi opálového kameniva s cementem s vysokým obsahem alkalických látek. V roce 1941 Meissner [40] a Blank [41] popsali mimořádný výskyt trhlin na přehradě Parker Dam, a doplnili tak Stantonovy poznatky. Během následujících desetiletí se výzkum AAR z USA rozšířil i do Evropy, Kanady a dalších koutů světa. Díky studii společnosti Rescarch byla rozvinuta identifikace minerálních složek v kamenivu, které se podílejí na reakci, ale také mechanismy reakcí, diagnostiku, testování a hodnocení reakčních účinků [42].

### 2.10.2 Vznik ASR

Alkálie ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), které se v cementu nacházejí rozptýlené v bezvodých fázích, a které se během hydratace rozpouštějí v pórovém roztoku, reagují s reaktivními křemičitanovými složkami kameniva za vzniku hydrofilního alkalicko-křemičitého gelu [43]. Díky hydrofilnímu charakteru absorbuje vlhkost, a tím zvyšuje svůj objem, čímž vytváří dostatečné tlaky k narušení struktury betonu. Tento gel nemá jednotné složení, liší se v závislosti na složení pórového roztoku a na povaze konkrétní formy reaktivního oxidu křemičitého, teploty reakce a koncentrace reaktantů. Obvykle je transparentní, s viskozitou mezi hustým motorovým olejem a pryskyřicí.

Přítomnost alkálií, vlhkosti a reaktivního  $\text{SiO}_2$  jsou tedy tři základní faktory zodpovědné za vznik ASR. Existuje mnoho druhů reaktivního kameniva, např. v podobě zeolitů, rohovcové břidlice a vápence, pazourků, cristobalitu, tridymitu ale především opálu, který patří mezi nejobávanější minerály z hlediska ASR.

Dalším velmi důležitým faktorem je koncentrace hydroxylových ( $\text{OH}^-$ ) skupin, které vznikají během hydratace PC v pórovém roztoku a slouží k vyrovnání alkalických kationtů. Čím vyšší je jejich obsah, tím větší je pH a vyšší riziko ASR [44].

Důležitý je i podíl množství reaktivní a inertní složky kameniva, při kterém dochází k maximální expanzi. Tento podíl je označován jako pesimum a závisí na rychlosti reakce kameniva s alkáliemi. Pokud reakce probíhá rychle, dochází při velkém obsahu reaktivního  $\text{SiO}_2$  ke spotřebování většího množství alkálií a pesimum se posunuje tak k nižším hodnotám.

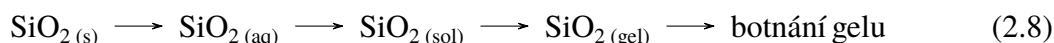
U běžných betonů je nebezpečí poškození ASR obvykle minimalizováno omezením obsahu alkálie. Obsah alkálií závisí mimo jiné i na použité technologii výroby. Běžně by obsah alkálií v PC neměl překročit 0,6 hm. %  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Pokud ale používáme alkalicky aktivované materiály (AAM), obsah alkálií je mnohonásobně vyšší. Kromě toho se mohou alkálie do betonu dostávat



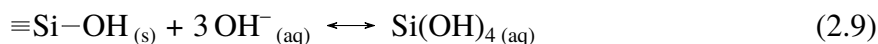
také z vnějšího prostředí, například při chemickém ošetřování (solení) vozovek, nebo při kontaktu betonu s mořskou vodou [42].

### 2.10.3 Mechanismus alkalického rozpínání betonu

Poškození ASR je výsledkem řady reakcí. Tyto reakce zahrnují rozpouštění amorfního oxidu křemičitého, tvorbu nanokoloidního solu oxidu křemičitého, gelace solu a bobtnání gelu [45]:

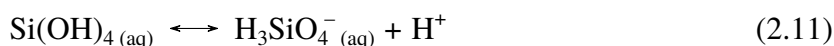
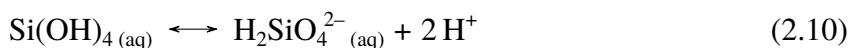


Jak již bylo výše zmíněno, alkalicko-křemičitá reakce začíná rozpouštěním amorfního  $\text{SiO}_2$ . Při tomto ději dochází k napadání vazby  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  hydroxylovými anionty ( $\text{OH}^-$ ), které se nachází v pórovém roztoku v betonu. Pokud se v cementové matrici vyskytují  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$  ionty ve vyšší koncentraci, způsobuje to i vyšší koncentraci  $\text{OH}^-$  iontů. Tato skutečnost má za následek rozpuštění křemičité vazby a vzniku alkalicko-křemičitého gelu. Díky vysoké energii vazby  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  (452 kJ/mol [11]) se tento děj řadí do dějů nejpomalejších, a stává se tak řídicím dějem pro vyjádření rychlosti ASR. Popsaný děj je zapsán v následující rovnici:

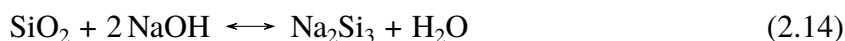
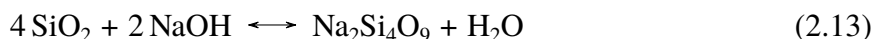
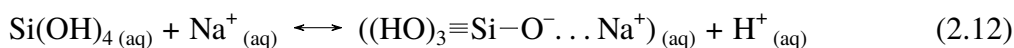


Kromě vzniklé kyseliny křemičité  $\text{Si}(\text{OH})_4$  mohou vznikat oligomery ve formě  $\text{Si}_n\text{O}(\text{OH})_b$ , kde  $2a + b = 4n$ .

Významnou roli hraje i hodnota pH roztoku a schopnost různých modifikací křemene se rozpustit. V případě uvedené kyseliny křemičité  $\text{Si}(\text{OH})_4$  platí, že s nízkou hodnotou pH je její rozpustnost také nízká. Pokud ale zvýšíme pH, dochází k její ionizaci, která vede ke vzniku vysoce rozpustných iontů:

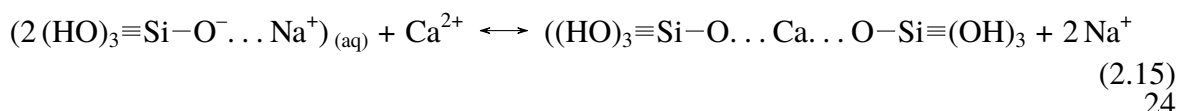


Jak si lze z rovnice (2.10) všimnout, vznikají křemičitany ve formě  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ , ale mohou se také vyskytovat v podobě  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . Kromě těchto iontů, které dominují, vznikají i jiné polymerní křemičité ionty, ale již v nižších koncentracích. Důležitý aspekt tohoto mechanismu je snaha systému snížit vysoké pH iontovýměnnými reakcemi, při kterých dochází k reakci  $\text{Si}(\text{OH})_4$  s  $\text{Na}^+$  podle následujících rovnic:



Během těchto reakcí klesá pH a vzniká sodno-křemičitan (alkalický křemičitan), který je prekurzorem pro vznik gelu.

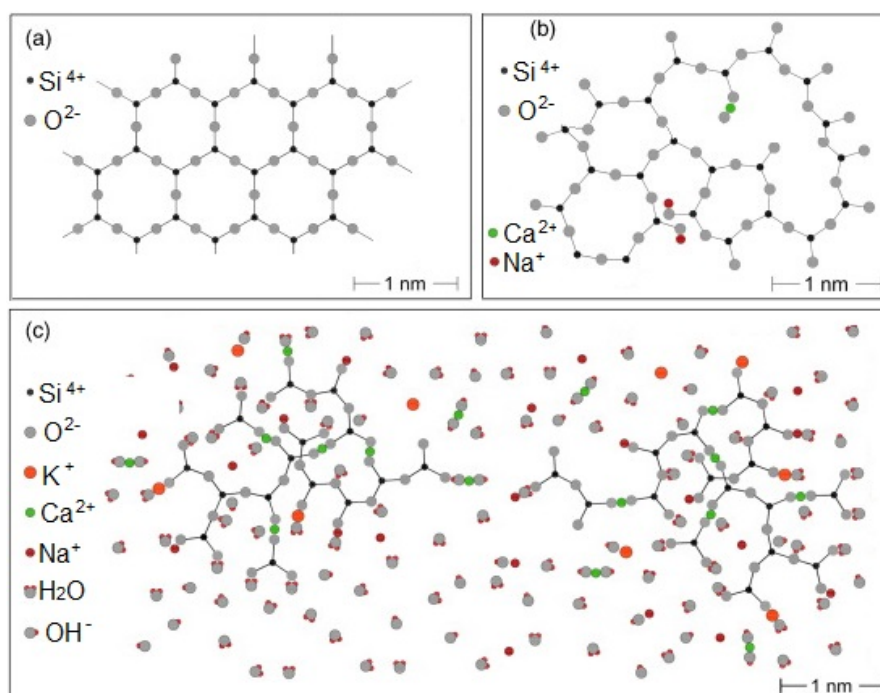
Jelikož se v systému nacházejí i vápenaté ionty (portlandit), může docházet k výměnám  $\text{Na}^+$  iontů za  $\text{Ca}^{2+}$  ionty (2.15). Tyto iontovýměnné reakce vedou k vyšší koncentraci  $\text{OH}^-$  iontů v pórovém roztoku, která zapříčiňuje opětovné navýšení pH roztoku.





Jak již bylo výše uvedeno, při vysokém pH dochází k ionizaci kyseliny křemičité za vzniku aniontu. Výsledný záporný náboj způsobuje elektrostatické odpuzování, které zabraňuje gelaci. V takovém případě se rozpouštění kameniva zpomalí a nakonec zastaví. Tento děj se ale v PC téměř nevyskytuje, jelikož PC obsahuje  $\text{Ca}^{2+}$  ionty (v případě i hlinité), které reagují s křemičitanovými anionty na hydrosilikáty.

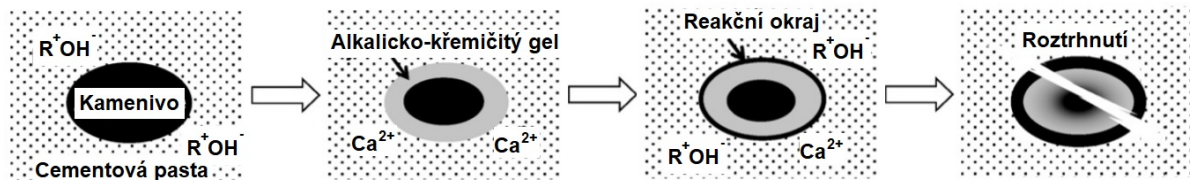
Velikost vzniklého alkalického křemičitanu roste díky další kondenzaci na nano-koloidní sol. Dochází ke spojování koloidních částic a vytváří se větší struktury, které tvoří alkalicko-křemičitý gel. Na Obr. 2.12 je schematicky znázorněna struktura ASR gelu, který je složen ze shluklých částic koloidního alkalického křemičitanu, obklopeného pórovým roztokem. Ve skutečnosti mají koloidní částice velikost 10 až 30 nm a vzdálenost mezi částicemi je závislá na obsahu vody v gelu [45]. Nedávné práce zabývající se reologií alkalicko-křemičitých gelů [46] naznačují, že se chovají jako viskózní tekutiny s vysokou mezí kluzu až 85 kPa. To poukazuje na to, že částice musí být velmi blízko u sebe a možná i slabě propojeny.



Obr. 2.12: Předpokládaný model alkalicko-křemičitého gelu; (a) krystalická forma  $\text{SiO}_2$ ; (b) amorfnní  $\text{SiO}_2$ ; (c) alkalicko-křemičitý gel složený ze shluklých částic koloidního oxidu křemičitého, jenž je obklopen roztokem obsaženým v pórech gelu [45].

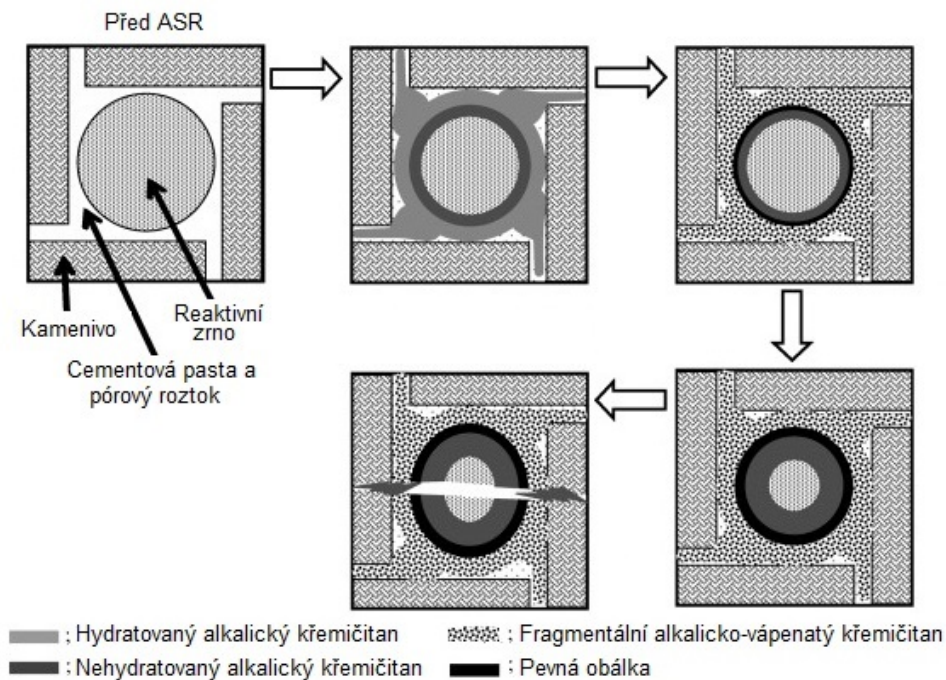
Následné bobtnání alkalicko-křemičitého gelu se přisuzuje řadě dějů. Prvním dějem je adsorpce vody na alkalický křemičitan, jenž obsahuje mnoho hydrofilních skupin (např.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O} \dots \text{Na}$ , a  $-\text{O}^-$ ) a také velký specifický povrch. Jako další děj se nabízí Gibbs-Donnanový efekt, kde vzniklý gel působí jako polopropustná membrána, která umožňuje difúzi malých alkalických a  $\text{OH}^-$  iontů dovnitř gelu, zatímco větším iontům  $\text{SiO}_2$  (např.  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  a  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ) je přístup znemožněn. To vše vede k vyššímu osmotickému tlaku a možnosti roztrhnutí zrna kameniva, nebo i cementové matrice [45].

Poněkud odlišný pohled na bobtnání gelu měli Ichikawa a Miura [47]. Ti se domnívali, že přítomné  $\text{Ca}^{2+}$  ionty v pórovém roztoku vytváří tvrdou slupku okolo reaktivního zrna kameniva. Tato slupka se následně chová jako polopropustná membrána, která propouští  $\text{OH}^-$  a  $\text{Na}^+$  ionty a nepropouští alkalicko-křemičitý gel ven. Opět to má za následek zvýšení osmotického tlaku, který vede k roztrhnutí zrna kameniva (Obr. 2.13).



Obr. 2.13: Předpokládaný model tvorby alkalicko-křemičitého gelu a jeho následné rozpínání, podle Ichikawa a Miura [47].

Ve své novější studii Ichikawa [48] model bobtnání rozšířil o roli hydratovaného a nehydratovaného alkalického křemičitanu. Pro zjednodušení předpokládal, že centrální částice kameniva je složena z homogenního reaktivního  $\text{SiO}_2$  (Obr. 2.14).



Obr. 2.14: Novější model tvorby alkalicko-křemičitého gelu a jeho následné rozpínání, podle Ichikawy [48].

V důsledku reakce, koncentrace alkalických iontů klesá směrem ke středu reaktivní částice. Okolo jejího povrchu se vytváří hydratovaný alkalický křemičitan, jehož část se vytlačuje a rozpouští v pórovém roztoku. Nehydratovaný pevný alkalický křemičitan zůstává pod hydratovaným alkalickým křemičitanem.

Hydratovaný alkalický křemičitan, který je na povrchu a v pórovém roztoku může snadno reagovat s  $\text{Ca}^{2+}$  za vzniku fragmentovaného alkalicko-vápenatého křemičitanu. Tato reakce je doprovázena významnou objemovou změnou. Nehydratovaný alkalický křemičitan pod povrchem pomalu reaguje s ionty  $\text{Ca}^{2+}$  za vzniku tvrdé obálky složené z alkalicko-vápenatého křemičitanu. Obálka se zvětšuje, až zaplní částici reaktivního kameniva. Tvrdá obálka umožňuje proniknout jen alkalickému roztoku, ale už nikoliv viskóznímu hydratovanému alkalickému křemičitanu z částice. Alkalický křemičitan se proto uvnitř zrna hromadí, až se nakonec uvolní prasknutím obálky. Oproti předešlému modelu se Ichikawa domnívá, že k prasknutí obálky nedochází díky osmotickému tlaku, nýbrž tlaku způsobený vznikem alkalického křemičitanu.

Jak již bylo v předešlé kapitole uvedeno, přidáním pucolánů či latentně hydraulických látek do cementových směsí snižuje riziko vzniku ASR. Touto skutečností se taktéž zabýval Ichikawa [48] ve své studii.

Uvedl, že pucolánové přísady s nízkým obsahem CaO inhibují ASR na základě svého velkého specifického povrchu, díky kterému reagují přednostně s alkalickými hydroxidy na alkalický křemičitan. Následnou pucolánovou reakcí absorbují i  $\text{Ca}^{2+}$  ionty, což zabraňuje tvorbě pevné obálky kolem reaktivních zrn a také dochází k celkovému snížení obsahu alkálií, které by potenciálně mohly způsobovat ASR.

Co se týče rychlosti degradace, ta je především ovlivněna kvalitou kameniva, ale také cementu. V případě hornin obsahujících reaktivní křemen se ASR vyvíjí 2–5 let, zatímco u pomaleji reagujících hornin, jako je pískovec a vápenec, může reakce trvat 10–20 let. U směsných cementů, např. s BFS je ASR méně běžná [49].

## 2.10.4 Vliv kameniva na alkalicko-křemičitou reakci

Pochopení chování reaktivního kameniva je podstatné i pro celkové pochopení ASR a způsobu, jak lze ASR zmírnit. V současné době se při klasifikaci kameniva spoléhá na standardizované testy, jako je zrychlený test - ASTM C1260 nebo ASTM C1293 pro určení míry reaktivnosti. Míry reaktivnosti jsou rozděleny na nereaktivní, středně reaktivní, vysoce reaktivní nebo velmi vysoce reaktivní. Podle tohoto rozdělení se rozhoduje, zda-li je potřeba přidat korigující přísady (BFS) a nebo chemických příměsí. Bohužel tento přístup příliš nezachycuje vliv velikosti a rychlosti ASR na kamenivo.

Stále není zcela objasněno, proč stejné kamenivo může vykazovat velmi odlišné chování v závislosti na velikosti částic (větší částice mohou vykazovat větší ASR expanzi) nebo proč některé reagují na povrchu, zatímco jiné reagují pouze v rámci vnitřních mikrotrhlin a defektů. Toto chování je přisuzováno dostupností alkalického roztoku pórů k reaktivnímu  $\text{SiO}_2$ .

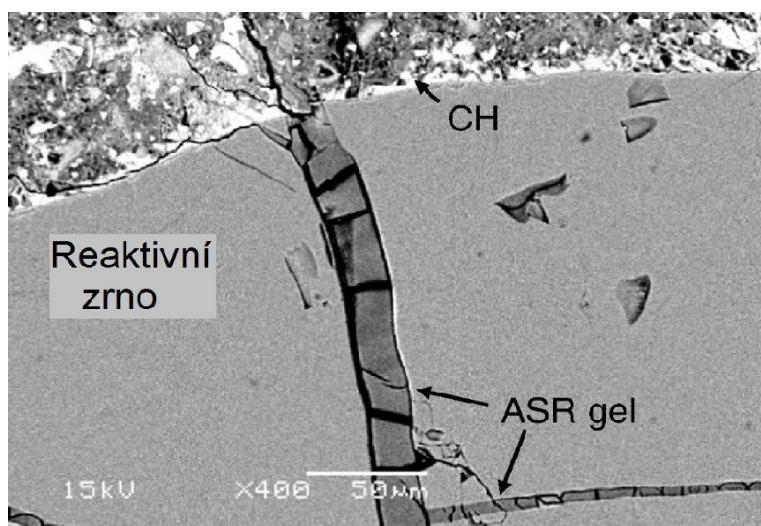
Pokud je částice kameniva tvořena výhradně z reaktivního  $\text{SiO}_2$ , jak je tomu u mnoha vulkanických a syntetických skel, jeho povrch rychle reaguje za vzniku gelu na jeho povrchu (Obr. 2.15).



Obr. 2.15: Obklopené zrno alkalicko-křemičitým gelem [45].

Jestliže je reaktivní  $\text{SiO}_2$  rozptýlen v jemných částicích v nereaktivní matici kameniva (křemičité vápence) a na povrchu částic chybí, trvá poněkud déle, než se alkalický roztok pórů dostane do kontaktu s reaktivním  $\text{SiO}_2$ . Z toho to důvodu reakce probíhá pomaleji a vznikající alkalicko-křemičitý gel se tvoří uvnitř kameniva.

Dle Rajabipoura [34], hraje významnou roli i přítomnost mikrotrhlin uvnitř kameniva. Při použití sodno-vápenatého skla, jako kamenivo s PC pozoroval, že vznikající portlandit reaguje přednostně na CSH gel, který vytváří fyzickou bariéru proti dalšímu rozpuštění reaktivního  $\text{SiO}_2$ . Nicméně uvnitř kameniva se portlandit nenachází, tedy nemůže se tvořit CSH gel, a alkalicko-křemičitý gel se může tvořit jen v mikrotrhlinách (Obr. 2.16), což vede k dalšímu praskání a poškození zrna kameniva.



Obr. 2.16: Řez zrnem s prorůstajícím alkalicko-křemičitým gelem [45]

Obecně se ale předpokládá, že ze zmenšující se velikostí částic dochází k větší tvorbě alkalicko-křemičitého gelu. Avšak experimentálně byly zjištěny i případy, kdy se expanze projevila i u agregátů se střední velikostí [45].

### 2.10.5 Vliv alkálií

Již řadu let je známo, že pórový roztok cementové pasty má vysoké pH, které je dáno rozpuštěnými alkalickými hydroxidy ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Nicméně koncentrace roztoku nemusí být vždy v celém objemu konstantní a v různých částech struktury se mohou vyvíjet koncentrační gradienty. Ty mohou vznikat i z jiných zdrojů, než z původního cementu (např. z příměsí (BFS), kameniva či vnějších zdrojů). Pro vznik ASR, která bude reagovat dostatečnou rychlostí, je důležité mít koncentraci pórového roztoku okolo 0,2 až 0,25 M [50].

Alkálie lze nalézt v nereaktivním či reaktivním kamenivu. Pokud jsou přítomny v reaktivní struktuře, mohou se postupně po rozpuštění  $\text{SiO}_2$  uvolňovat do roztoku pórů. Shafaatian [51] ve své práci uvedl, že když se v betonu použije jako kamenivo sodno-vápenaté sklo nebo prášek sodno-vápenatého skla s BFS, tak dochází v důsledku rozpouštění skla k uvolňování  $\text{Na}^+$  iontů do roztoku pórů. To má za následek po dlouhou dobu vysoké pH roztoku.

I některá nereaktivní kameniva přispívají ke zvýšení alkality pórového roztoku. Přesný mechanismus tohoto uvolňování není zcela pochopen, ale domnívá se, že je to způsobeno iontovými reakcemi (2.15). Mezi minerály, o nichž je známo, že uvolňují alkálie, patří alkalické živce, slídy, zeolity a jílové minerály.

Alkalický příspěvek vykazují i doplňujících cementové materiály, jako je BFS nebo popílky se střední až vysokou koncentrací  $\text{Ca}^{2+}$  iontů. U BFS je tento příspěvek natolik nízký, že nedochází ke vzniku ASR. Na rozdíl od popílku s vysokým obsahem  $\text{Ca}^{2+}$  iontů, které výrazně zvyšují koncentraci pórového roztoku a tedy možnost vzniku ASR [45].

### 2.10.6 Metody zmírnění ASR

Z výše uvedených kapitol tedy vyplývá, že pro vznik ASR jsou důležité čtyři hlavní předpoklady: a) reaktivní  $\text{SiO}_2$ ; b)  $\text{OH}^-$  ionty pro rozpuštění  $\text{SiO}_2$ ; c) zdroj rozpustného  $\text{Ca}^{2+}$  (např. portlandit), který reaguje s rozpuštěným  $\text{SiO}_2$  za vzniku gelu a d) vlhkost, která umožňuje expanzi gelu. Proto se pro zmírnění ASR odstraňuje jeden či více bodů z těchto předpokladů.

Jako první metodu lze uvést použití nereaktivního kameniva, což je kamenivo, které vykazuje dle ASTM C1260 expanzi menší než 0,1 %. Tato metoda je však často neuskutečnitelná kvůli omezené dostupnosti takového to kameniva.

Mezi další používanou metodu patří snížení obsahu alkálií ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ekv.}} = 1,8 \text{ kg/m}^3$  betonu), použitím nízko alkalického cementu. Nevýhodou této metody je, že bere v úvahu pouze alkalický přínos PC a nezohledňuje alkálie v kamenivech, přísadách (BFS, popílek) či v dalších příměsích. Jak je uvedeno v 2.10.5, i tento způsob zvýšení alkálií v roztoku hraje roli při tvorbě ASR. Proto u struktur s vysokým rizikem ASR (využívající středně až vysoce reaktivní kamenivo) by se měla tato metoda kombinovat i s jinými metodami.

Mezi nejpoužívanější metodu zmírnění ASR patří přidavek dostatečného množství doplňkových cementových materiálů. Ty díky pucolánové reakci (spotřeba  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  k alkalické aktivaci materiálu) primárně snižují pH roztoku pórů a snižují propustnost a transport iontů. Jako nejúčinnější se ukázaly materiály s nízkým obsahem  $\text{CaO}$  a nízkým obsahem alkálií.

Jako poslední, ale nejméně používanou metodou z důvodu vysoké ceny, je použití příměsí lithia (např.  $\text{LiNO}_3$ ), u kterého není mechanismus inhibice zcela objasněn [45].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato diplomová práce se zabývala studiem alkalicko-křemičité reakce v hybridním cementu, jehož složení bylo sestaveno v rámci bakalářské práce [38] tak, aby mohl nést označení CEM III/C dle ČSN EN 197-1. Skládal se tedy z PC, BFS a odpadních produktů (alkalický aktivátor) z výroby vodního skla, jejichž optimální množství se v rámci bakalářské práce stanovovalo na základě provedených testů pro mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti odpovídajících zmíněnému označení CEM III/C.

#### 3.1 Přehled použitých surovin

Pro studium a popis ASR u výše zmíněného hybridního cementu byly použity dva vzorky kameniva. První kamenivo byl Luleč 4/8, který byl ve stavebním průmyslu považováno za potenciálně nebezpečné. Jako druhé kamenivo byl zvolen normový písek, jenž sloužil jako kamenivo srovnávací.

Získané výsledky byly porovnány se dvěma typy komerčních cementů ze závodu Cemmac - Horné Srnie. Těmito cementy byly CEM III/B a CEM I 42,5 R, které se podrobovaly stejným testům s kamenivem jako hybridní cement.

##### 3.1.1 Hybridní cement

Z poznatků zjištěných v bakalářské práci bylo nezbytné směs mírně upravit. Úprava se týkala nahrazením PC za portlandský slínek (S) opět ze závodu Cemmac - Horné Srnie a dále pak společným pomletím všech surovin, tedy BFS, odpadních produktů (OP) a slínku na měrný povrch 550 m<sup>2</sup>/kg. OP se dávkovaly v podobě suchého podílu, bylo tedy nutné je nejprve při 105 °C vysušit a pomlít. V bakalářské práci se také ze zjištěných výsledků zkoušek pro mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti stanovil optimální poměr Na<sub>2</sub>O/BFS. Hodnota tohoto poměru, který je důležitý pro aktivaci celého hybridního systému, byla stanovena na 1,2. Tento poměr byl použit i v této práci pro zde zkoumaný hybridní systém, jehož složení je uvedeno v Tab. 3.1.

Tab. 3.1: Procentuální zastoupení složek v hybridním systému.

Složka	Obsah ve směsi (hm. %)	Závod
<b>BFS</b>	81	Kotouč Štramberk, spol. s.r.o
<b>S</b>	5	Cemmac, Horné Srnie
<b>OP</b>	14	Vodní sklo, a.s.

Složení hybridního cementu je uvedeno v Tab. 3.2.

Tab. 3.2: Složení hybridního cementu (HB) v hm. %, stanoveno pomocí XRF.

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
<b>HB</b>	36,4	42,0	7,6	1,4	0,7	8,6	1,1	0,4	0,8	0,5

V závislosti na složení hybridního cementu byly vzorky označovány jako CEM III/C-HB.

### 3.1.2 Srovnávací cementy

Jak již bylo výše uvedeno, k porovnání výsledků byly zvoleny dva druhy komerčních cementů ze závodu Cemmac - Horné Srnie. Těmito cementy byly CEM III/B - Finecem 32,5 N-SR s měrným povrchem 455 m<sup>2</sup>/kg a CEM I 42,5 R s měrným povrchem 419 m<sup>2</sup>/kg. Jejichž složení je uvedeno v Tab. 3.3.

Tab. 3.3: Složení srovnávacích cementů v hm. %, stanoveno pomocí XRF.

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
CEM III/B	45,6	31,6	7,39	0,3	0,8	5,8	3,3	1,4	0,4	0,6
CEM I	62,9	20,0	4,5	0,1	1,3	1,4	3,4	3,2	0,3	0,3

### 3.1.3 Kamenivo

#### Luleč

Jednalo se o přírodní kamenivo z kamenolomu Luleč (Českomoravský štěrk a.s.), jehož frakci tvořilo kamenivo o velikosti 4-8 mm. Podle petrografického názvu se řadil do tzv. drob [52].

#### Křemičitý písek

Byl použit zkušební (normový) křemičitý písek ve třech různých frakcích (PG I, PG II a PG III). Ty byly mletím ve vibračním mlýně upraveny na velikost požadovanou pro daná stanovení.

#### 3.1.3.1 Úprava kameniva

Z kameniva bylo nezbytné odstranit prachový podíl. To se provádělo pod tekoucí vodou přes síto o velikosti 0.5 μm. Kamenivo bylo vysušeno při 105 °C a upraveno pomletím na frakce dané stanovením, dle normy [53] a [54]. Na mletí byl použit laboratorní vibrační mlýn. Pomleté kamenivo bylo pomocí síťovacího stroje značky Unimed rozděleno na požadované frakce a uskladněno v uzavíratelných nádobách.

## 3.2 Použité experimentální metody

Pro popis ASR u AAM, kam spadá i zde testovaný hybridní cement, neexistují žádné metody. Proto tedy byly využity metody používané pro popis ASR u betonů založených na PC. Těmito metodami byly např. urychlená dilatometrická zkouška na trámečcích (popisující ASTM C1260 [53]), stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi (ASTM C289 [54]) a uranylacetátová metoda (ASTM C856 [55]). Právě tyto zkoušky budou v této kapitole uvedeny a popsány.

### 3.2.1 Stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi

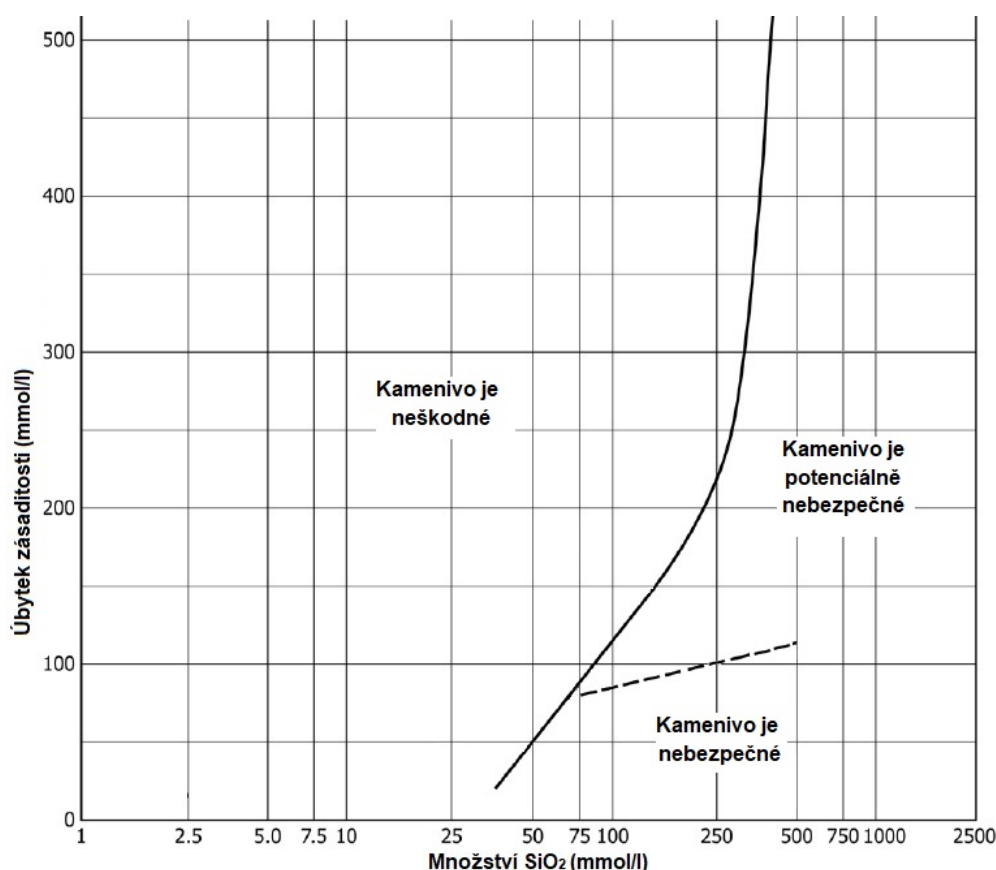
Znalost míry reaktivity daného kameniva patří mezi hlavní předpoklady pro jeho využití ve stavebnictví a to především v kombinaci s PC. Pro toto vědomí se používá tzv. rychlá testovací metoda stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi, která je popsána v ASTM C289.



Stanovení spočívalo v rozemletí a prosetí kameniva přes síta o velikosti 0,300 a 0,150  $\mu\text{m}$ . Ze získané frakce kameniva o velikost 0,300 - 0,150  $\mu\text{m}$  se odebraly tři vzorky po 25 g. K těmto vzorkům se přidalo 25 ml 1 M roztoku NaOH, který se po dobu 24 h udržoval při 80 °C. Po 24 hodinách se vzorky přefiltrovaly a následně se vážkově stanovilo množství rozpuštěného oxidu křemičitého, ze vzniklého filtrátu byl stanoven úbytek zásaditosti roztoku.

Reaktivnost se stanovuje na základě vynesení získaných dat do grafu poskytnuté normou (Obr. 3.1). Ten byl sestaven na základě korelací dat získaných touto metodou s daty z jiných metod stanovující ASR [54].

Tvoří jej pevná křivka, která rozděluje reaktivnost kameniva do tří kategorií: neškodné, nebezpečné nebo potenciálně nebezpečné. Pokud získaná data leží nalevo od křivky, lze kamenivo prohlásit za neškodné. Jestliže data leží pod přerušovanou čarou v pravé části křivky, kamenivo je nebezpečné. Oblast nad přerušovanou čarou charakterizuje kamenivo, které je potenciálně nebezpečné. Toto kamenivo vykazuje extrémní reaktivnost s alkáliemi ale již relativně nízké rozpínání na trámečcích nebo v betonu [54].



Obr. 3.1: Ilustrativní dělení reaktivnosti kameniva dle ASTM C289, převzato z [54].

Tato metoda stanovení spolehlivě identifikuje vysoce reaktivní kamenivo, nicméně nedokáže identifikovat kamenivo, které reaguje pomalu (např. mikrogranulovaný křemen, siltový kámen či droba). Také není vhodná pro kamenivo, které obsahuje uhličitany. Metoda tedy ne vždy podává spolehlivé výsledky, ale svou rychlostí stanovení poskytuje prvotní informace o náchylnosti kameniva k ASR. Z tohoto důvodu je pro správné určení reaktivnosti kameniva nezbytné výsledky získané touto metodou kombinovat s výsledky získanými jinými metodami.

### 3.2.2 Urychlená dilatometrická zkouška rozpínání malty na trámečkách

Pro stanovení rizika ASR v kamenivu byla po celém světě vyvinuta řada metod. Tyto metody jsou především zaměřeny na měření rozpínavosti malt a betonů, připravených z daného kameniva. Pokud rozpínavost nepřekročí určitou hodnotu, je kamenivo považováno za bezpečné a naopak. Mezi nejrozšířenější a nejpoužívanější metodou v dnešní době patří urychlená zkouška popsána v normě ASTM C1260, která slouží k detekci ASR kameniva na maltových trámečkách do šestnácti dnů. Zkouška vychází z přípravy zkušebních těles o velikosti 25 mm × 25 mm × 250 mm obsahujících 440 g cementu a 990 g zkoumaného kameniva, jehož hmotnost tvoří různé hmotnostní procenta frakcí o různé velikosti. Velikosti těchto frakcí jsou popsány v Tab. 3.4. Množství přidávané vody odpovídá  $w/c = 0,47$  [53].

Tab. 3.4: Požadavky na velikost kameniva pro stanovení dle ASTM C1260 [53].

Frakce (mm)		Hmotnost (%)
Od	Do	
4,75	2,36	10
2,36	1,18	25
1,18	0,6	25
0,6	0,3	25
0,3	0,15	15

Takto připravené zkušební tělesa byly po odformování vloženy na 24 h do vody o teplotě 80 °C. Po 24 h byly vyndány, osušeny a změřeny dilatometrem. Následně byly vloženy do 1M roztoku NaOH, jehož teplota byla po dobu čtrnácti dnů udržována taktéž při 80 °C. Vzorky byly po tuto dobu průběžně měřena.

Výsledkem měření byla procentuální expanze trámečků ( $L$ ), jenž byla získána z následujícího vztahu:

$$L = \frac{(L_t - L_{et}) - (L_0 - L_{et})}{G} \cdot 100, \quad (3.1)$$

kde  $L_t$  je délka trámečků během průběžného měření,  $L_{et}$  délka ethanolu a  $L_0$  je délka trámečku na počátku měření.

Pokud je hodnota  $L$  menší než 0,1 %, jedná se o neškodné kamenivo, které lze bez omezení používat na konstrukční účely. Pokud je ale hodnota vyšší než 0,2 %, kamenivo je potenciálně nebezpečné a nelze jej použít pro konstrukční účely. V případě, kdy je hodnota  $L$  v rozmezí 0,1 až 0,2 % se o nebezpečnosti kameniva nelze rozhodnout a je nezbytné ho podrobit i jiným testům.

Tab. 3.5: Kritéria pro vyhodnocení dilatometrické zkoušky.

<i>L</i> (%)	Následky
> 0,1	neškodné
0,1 - 0,2	nelze rozhodnout
< 0,2	potenciálně nebezpečné

Nicméně i tato metoda poskytuje v některých případech přísnější hodnocení kameniva, než je tomu ve skutečnosti. Což může vést k vyloučení jinak bezpečného kameniva pro použití v betonových konstrukcích. Toto chybné určení reaktivnosti je zapříčiněno nutností upravit velikost kameniva na požadované frakce dané normou, které ale při využití ve stavebnictví nemusí být nikterak upraveno.

V tomto případě tato metoda nesloužila ke stanovení reaktivnosti kameniva, ale nýbrž k popisu chování hybridního cementu v přítomnosti potenciálně reaktivního kameniva.

### 3.2.3 Uranylacetátová metoda

V předešlých kapitolách byly představeny metody, které stanovují potenciální reaktivnost kameniva na základě obsahu  $\text{SiO}_2$  či rozpínavosti v maltách po urychlení roztokem NaOH. Ze zkušeností lze ale vyvodit, že výsledky těchto metod ne vždy přesně indikují schopnost kameniva v určitých aplikacích. Z tohoto důvodu byly sestaveny metody, které identifikují ASR v již konkrétních aplikacích a jsou tedy konečnou kontrolou reaktivity kameniva. Mezi takové metody patří uranylacetátová metoda, která vychází z ASTM C856 a spočívá v působení 2,5% roztokem uranylacetátu ( $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ ) v kyselině octové na povrch zkoumaného betonu.

Roztok uranylacetátu se nanáší na povrch betonu, přičemž nastává sorpce  $(\text{UO}_2)^{2+}$  na negativně nabitým povrchu alkalicko-křemičitého gelu. Po jisté době se roztok uranylacetátu smyje vodou a přítomnost gelu se identifikuje ozářením ošetřeného povrchu betonu ultrafialovým (UV) světlem o vlnové délce 254 nm, kdy dochází k žlutozelené fluorescenci. Pokud se v materiálu alkalicko-křemičitý gel nevyskytuje, nedochází k fluorescenci [55].

Ovšem tato metoda přináší hned několik potenciálních problémů, především práci s mírně radioaktivním izotopem uranu a vznikem kontaminovaného pevného odpadu.

### 3.2.4 Stanovení pevnosti v tlaku

Toto stanovení patří mezi základní mechanické zkoušky k posouzení vlastností cementových pojiv. Zkouška se řídila normou ČSN EN 196-1, kdy se na zkušební tělesa ve tvaru trámečků ( $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ ) působilo tlakem pomocí pohyblivého pístu [56]. Byla měřena tlaková síla potřebná pro porušení struktury materiálu a výsledná pevnost v tlaku byla poté vypočítána ze vztahu:

$$\sigma_T = \frac{F_{max}}{S}, \quad (3.2)$$

kde  $\sigma_T$  odpovídá pevnosti v tlaku,  $F_{max}$  maximální působící síle při porušení materiálu a  $S$  ploše, na kterou se působí.

Zkušební tělesa byla testována po 2, 7, 28 a 42 dnech na zařízení Beton System pod označením Desttest 3310. Testování po 42 dnech se provádělo na trámečcích, které se po 28 dnech vyjmuly z vodního uložení a vložily se na čtrnáct dnů do 1M roztoku NaOH, temperovaného na 80°C.

### 3.2.4.1 Příprava zkušebních těles

Pro stanovení pevnosti v tlaku byla připravována tělíska, která obsahovala 450 g cementu a 1350 g písku o velikosti frakce 4,75 - 2,36 mm a 225 g vody, což odpovídalo  $w/c = 0,5$ . Do míchací nádoby byla nejprve vnesena voda a poté byl k ní opatrně přidán cement. Na nízkou rychlost se zahájilo míchání. Po 30 sekundách byl přisypán písečný podíl a po 90 sekundách bylo přerušeno míchání na dobu 30 sekund, během kterých se stěrkou odstraňovala ulpělá malta ze stěn míchací nádoby. Poté následovalo 90 sekund míchání při vyšších otáčkách. Připravená směs byla ze dvou třetin převedena do lehce naolejované formy o rozměrech 40 mm × 40 mm × 160 mm. Forma byla zhutněna po dobu 30 sekund na vibračním stole, doplněna zbylou částí malty a opět zhutněna. Z povrchu formy byla odstraněna přebytečná směs, po zavadnutí byly po dobu 24 hodin uloženy do vlhkého prostředí. Po 24 hodinách byly odformovány a uloženy do vody o teplotě 20 °C [56].

### 3.2.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM) slouží k zobrazování povrchů s vysokým rozlišením. K zobrazení využívá svazek elektronů, které jsou nejčastěji produkovány tepelným zdrojem (např. vyhřívaným wolframovým vláknem). Elektrony jsou zaostřovány do malého svazku řadou elektromagnetických čoček a jejich dopadající energie se pohybuje v rozmezí 100 eV až 30 keV.

Pro vytvoření obrazu se elektronový svazek pohybuje po povrchu vzorku bod po bodu, řádek po řádku. Svazek proniká do malé hloubky pod povrch vzorku a po jeho dopadu dochází k interakci, při které se primární elektrony zpomalí a vytvoří se sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony, Augerovy elektrony nebo charakteristické rentgenové záření. Vyzařované elektrony jsou pro každou pozici detekovány a převáděny na viditelný obraz.

SEM se velmi často kombinuje s energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií (EDS), která napomáhá k zjištění kvalitativních a kvantitativních informací o chemickém složení. EDS detekuje charakteristické rentgenové záření, které vzniká během bombardování vzorku elektronovým svazkem. Rentgenové záření je charakteristické pro každý prvek, proto vzniká spektrum udávající píky, odpovídající jednotlivým prvkům [57].

Pomocí této metody byla prozkoumána lomová plocha vzorků, jenž byly po 28 dnech zrání vyjmuty z vodního uložení a vloženy po dobu čtrnácti dnů do 1 M roztoku NaOH při 80 °C. Připravené lomové plochy byly pokoveny vrstvičkou zlata a pozorování bylo provedeno v režimu zpětného rozptylu na elektronovém mikroskopu Zeiss EVO LS-10. Pracovní vzdálenost měření byla nastavena na 12 mm a urychlovací napětí na 15 kV. Při EDS analýze byl použit detektor 80 mm<sup>2</sup> a výsledky byly získány pomocí softwaru Oxford Aztec System (Oxford Instruments, Plc., UK).

## 4 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Cílem praktické části bylo otestovat hybridní systém CEM III/C-HB na náchylnost k alkalicko-křemičitému rozpínání, za pomoci využití reaktivnějšího kameniva a porovnat ho s dalšími dvěma druhy komerčních cementů. Tato kapitola popisuje dosažené výsledky ze stanovení reaktivnosti kameniva, urychlené dilatometrické zkoušky, uranylacetátové metody, stanovení pevnosti v tlaku a mikrostrukturní analýzy.

### 4.1 Stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi

Výsledky této tzv. rychlé metody stanovení reaktivnosti kameniva jsou uvedeny v Tab. 4.1. Je patrné, že normový písek vykazoval oproti kamenivu Luleč dvojnásobné množství  $\text{SiO}_2$ , a to 58,3 mmol/l. Naopak při stanovení úbytku zásaditosti normový písek vykazoval o téměř polovinu nižší hodnotu než Luleč.

Tyto hodnoty pro normový písek patrně souvisely s jeho vysokým obsahem  $\text{SiO}_2$  (95-99,8 %) [58], který i přes převážnou krystalickou formu reagoval s roztokem NaOH. To poukazuje na agresivnost samotného testování. Vzorek, který je poměrně dobře stálý, je v tomto případě náchylný k rozpouštění a uvolňování do roztoku. To je zřejmě způsobeno provedením zkoušky, kdy se kamenivo musí upravit na jemnou frakci, na kterou je poté působeno horkým roztokem NaOH.

Stanovení úbytku zásaditosti bylo prováděno pro určení poklesu alkality roztoku NaOH v důsledku ASR. Výsledky pro normový písek, jehož úbytek byl 32,9 mmol/l, hovoří o tom, že u něj příliš nedocházelo k reakcím spjatých s ASR.

Zaměříme-li se na vzorek Luleč. Toto kamenivo patří do kategorie droba, která obsahuje nejméně 15-20 % jílovito-siltové základní hmoty, jistý podíl nestabilních minerálů (živce, křemeny, slídy) a hornin [59] [52]. Z tohoto složení lze usuzovat nižší obsah  $\text{SiO}_2$ . Tuto myšlenku potvrzuje stanovená hodnota rozpuštěného  $\text{SiO}_2$ , která byla 27,6 mmol/l. V tomto případě lze tento výsledek přisuzovat amorfnímu  $\text{SiO}_2$ , jelikož byla stanovena vyšší hodnota úbytku zásaditosti (61 mmol/l).

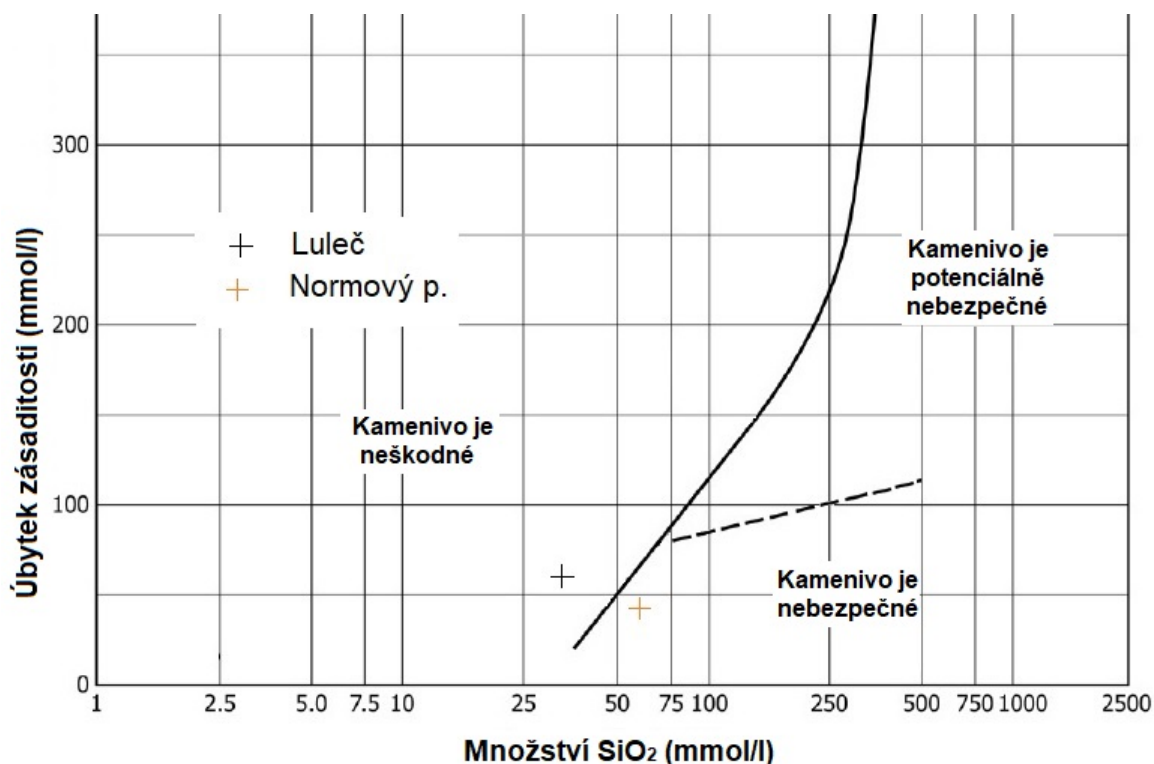
Tab. 4.1: Výsledné hodnoty stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi.

Vzorek písku	Množství $\text{SiO}_2$ (mmol/l)	Úbytek zásaditosti (mmol/l)
Luleč	27,6	61,0
Normový	58,3	32,9

Pokud výsledné hodnoty zakreslíme do normou předepsaného diagramu (Obr. 4.1), hodnoty normového písku leží za hranicí křivky. Tato křivka odděluje nereaktivní část od části reaktivní, v tomto případě lze normový písek klasifikovat za kamenivo potenciálně nebezpečné. To ovšem neplatí pro Luleč, která se nachází v části, kde je kamenivo považováno za neškodné.

Ačkoliv by normový písek neměl být reaktivní, podle výsledků tohoto testu vyšel nadměrně reaktivní. Jak bylo popsáno v kapitole 3.2.1, tento výsledek nemusí být brán za konečné

kritérium pro nepřijetí kameniva pro využití v betonových konstrukcích. Naopak pomalu reaktivní kamenivo nemusí být touto metodou detekováno a je tedy nutné tuto zkoušku brát orientačně a kombinovat ji s jinými.



Obr. 4.1: Zakreslené hodnoty získané při stanovení reaktivnosti kameniva, dle ASTM C289 [47].

## 4.2 Urychlená dilatometrická zkouška rozpínání malty na trámečcích

K posouzení chování cementu CEM III/C-HB v přítomnosti potenciálně reaktivního kameniva byly použity další 2 typy cementů - CEM III/B a CEM I. Od každého typu byly podle předpisu (Kap. 3.2.2) vyrobeny 3 trámečky, které se po čtrnáct dnů podrobovaly měření.

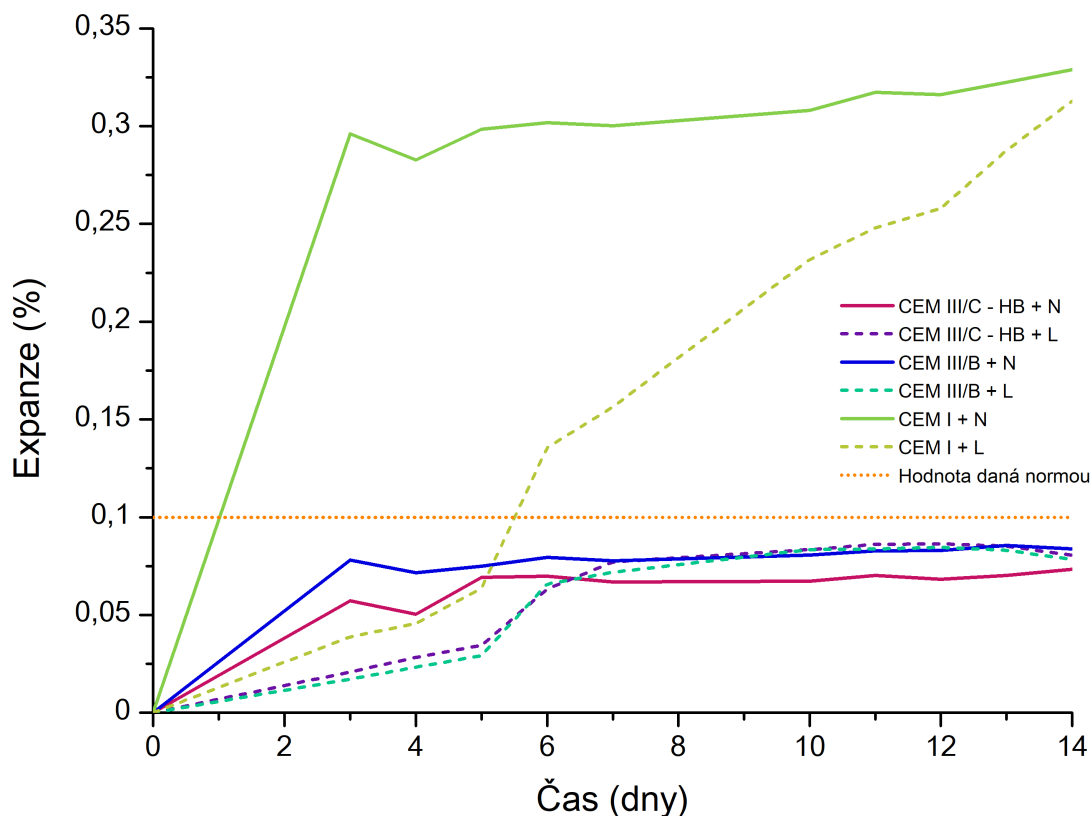
Ze získaných dat byl sestaven graf (Obr. 4.2), který představuje potenciální reaktivitu tří cementů: CEM III/C-HB, CEM III/B a CEM I se dvěma druhy kameniva. Z něj je patrné, že v obou případech vykazoval nejvyšších hodnot CEM I. Těch dosahoval především v kombinaci s normovým pískem (vzorek CEM I +N), kdy měl během prvních tří dnů prudký expanzní nárůst až na hodnotu 0,3 %. Od toho dne byla jeho expanze téměř lineární. Maximální hodnota expanze byla 0,33 %.

Pokud se podíváme na hodnoty s kamenivem Luleč (CEM I + L), zde byl patrný mírnější expanzní nárůst oproti vzorku CEM I + N. Do pátého dne měření se tento vzorek choval obdobně jako vzorky s CEM III/C-HB a CEM III/B. Zlom v chování nastal v šestém dnu měření, kdy překročil hraniční hodnotu dané normou (0,1 %) o 0,04 %. Od té chvíle jeho expanze rostla až do maximální hodnoty 0,31 %. V obou případech vzorky, které obsahovaly CEM I vykazovaly maximální hodnoty ve čtrnáctém dnu měření.

Z trendu křivek vyplývá, že při delší době měření by vzorek CEM I + L zřejmě dosáhl větší expanze. Toto chování vypovídalo o tom, že trvalo poněkud delší dobu, než se alkálie z NaOH

dostaly do kontaktu s amorfním  $\text{SiO}_2$ , který byl rozptýlen v nereaktivní části kameniva.

Dále pak z výsledků uranylacetátové metody (4.1) je patrné, že za vysoké expanzní hodnoty u vzorku CEM I + N a CEM I + L opravdu mohly produkty ASR - alkalicko-křemičitý gel. Prudký nárůst u CEM I + N mohl být způsoben vyšším obsahem drobnějších frakcí, které urychlily tvorbu alkalicko-křemičitého gelu.

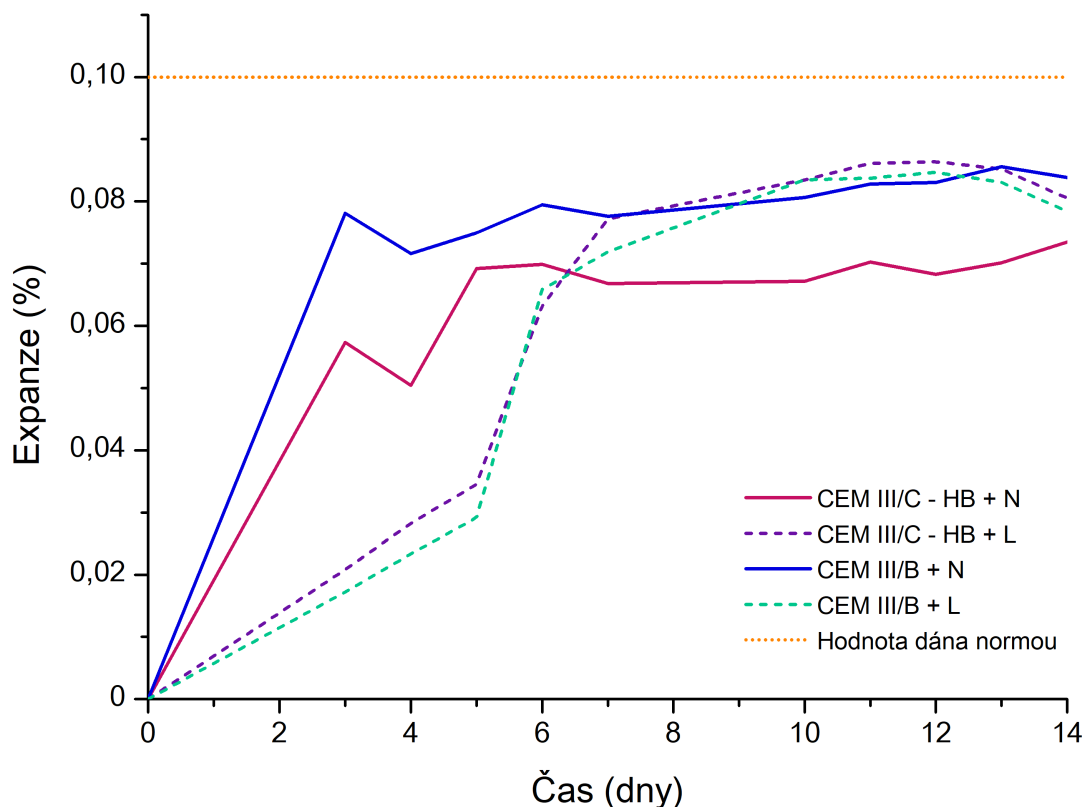


Obr. 4.2: Graf závislosti expanze na stáří.

Naopak chování vzorku CEM I + L lze interpretovat jako pomalou reakci rozptýleného reaktivního  $\text{SiO}_2$  v nereaktivní matici kameniva. Při této reakci trvalo poněkud déle, než se alkalický roztok pórů dostal do kontaktu s reaktivním  $\text{SiO}_2$ . Z toho to důvodu byla do pátého dne expanze téměř totožná se vzorky CEM III/C-HB a CEM III/B.

Protože hodnoty vzorků CEM I + L a CEM I + N překračují hranici 0,2 %, lze tyto systémy označit za potenciálně nebezpečné.

Pro detailnější popis chování vzorků obsahující CEM III/C-HB a CEM III/B byl zvolen samostatný graf (Obr. 4.3).



Obr. 4.3: Graf závislosti expanze na stáří.

Z grafu (Obr. 4.3) je patrné obdobné chování vzorků obsahující stejné kamenivo. Vzorky s označením CEM III/C-HB + N a CEM III/B + N vykazovaly v prvních dnech téměř analogický průběh, nicméně vzorek CEM III/C-HB + N dosahoval celkově nižších hodnot. Chování vzorků CEM III/C-HB + L a CEM III/B + L bylo po celou dobu měření téměř identické.

Opět je možno pozorovat podobnost s křivkami CEM I, kdy vzorky obsahující normový písek měly během tří dnů prudký expanzní nárůst, který se další dny téměř neměnil. Ovšem v případě těchto vzorků nedošlo expanzním růstem k překročení hodnoty 0,1 %. Vzorek CEM III/C-HB + N dosáhl po čtrnácti dnech maximální hodnoty expanze 0,073%, zatímco CEM III/B + N měl maximální expanzi třináctý den, a to 0,083 %.

Analogie křivek s CEM I platí i pro vzorky obsahující Luleč, kdy opět byla v raných dnech pozorována znatelně pomalejší expanze. Oproti vzorkům CEM III/C-HB + N a CEM III/B + N vykazovaly vzorky CEM III/C-HB + L a CEM III/B + L vyšších maximálních expanzí, a to 0,086 % a 0,085 %. Maxima dosáhly v obou případech dvanáctý den.

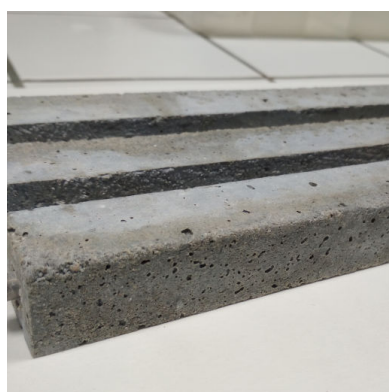
Chování, které bylo u těchto vzorků pozorováno, koresponduje se studii zabývajícími se ASR u systémů složených z většího obsahu strusky. Uvádí se [60], že nahrazení pouhých 30 % cementu za BFS přispívá k účinnému zmírnění expanze dané ASR. Což dokazuje studie [20], která zkoumala ASR podobného systému, jaký je zde testovaný CEM III/B, tedy který měl nahrazeno 65 % cementu za BFS. Tento systém dosahoval výrazně nižších expanzí, než-li vzorek vyrobený ze 100% PC. Ke stejným výsledkům došli i ve studii [61], kde byl srovnáván hybridní systém složený z 20 % PC a 80 % BFS aktivovaný vodním sklem se systémem ze 100 % PC.



V téže studii bylo toto chování přiřčeno vznikajícím hydratačním gelům CASH a (N,C)ASH, které vznikají působením alkalického aktivátoru na zrna strusky. Nicméně tyto gely mají oproti CSH gelu nižší poměr Ca/Si, který má za následek spotřebování veškerých alkálií do hydratačních produktů. Tyto alkálie by jinak potenciálně reagovaly s kamenivem na alkalicko-křemičitý gel. K podobnému závěru došli i v jiné práci [62], kdy měřili alkalitu pórového roztoku AAM na bázi BFS, aktivovaného vodním sklem. Zjistili, že po vystavení 1 M roztokem NaOH vykazoval vzorek nižší alkalitu pórů, nežli vzorek s PC. Tyto poznatky poukazují na to, že AAM jsou díky probíhajícím reakcím odolnější vůči ASR.

Pokud shrneme výsledky získané tímto stanovením, zjistíme, že kamenivo, které bylo v předešlém stanovení klasifikováno za neškodné, v této zkoušce naopak vykazovalo opačné chování. Jedná se o kamenivo Luleč, které s CEM I dosahovalo expanze 0,31 % a tedy podle hodnocení ASTM C1260 patří mezi potenciálně nebezpečné. Stejnou klasifikaci by pro CEM I dostal i normový písek. Naopak při použití ve stavebnictví s kombinací s CEM III/C-HB nebo CEM III/B by rizikovost těchto kameniv zmizela.

Na Obr. 4.4 jsou vyfocena zkušební tělesa, která byla vyjmuta po čtrnácti dnech z 1 M roztoku NaOH. Na žádném z těles nebyly pozorovány praskliny, gelové nebo mokré skvrny. Toto platí i pro vzorky s CEM I (Obr. 4.4 - c, d), které vykazovaly trojnásobné překročení hodnoty pro neškodnost kameniva.



(a) CEM III/C-HB + L



(b) CEM III/C-HB + N



(c) CEM I + L



(d) CEM I + N

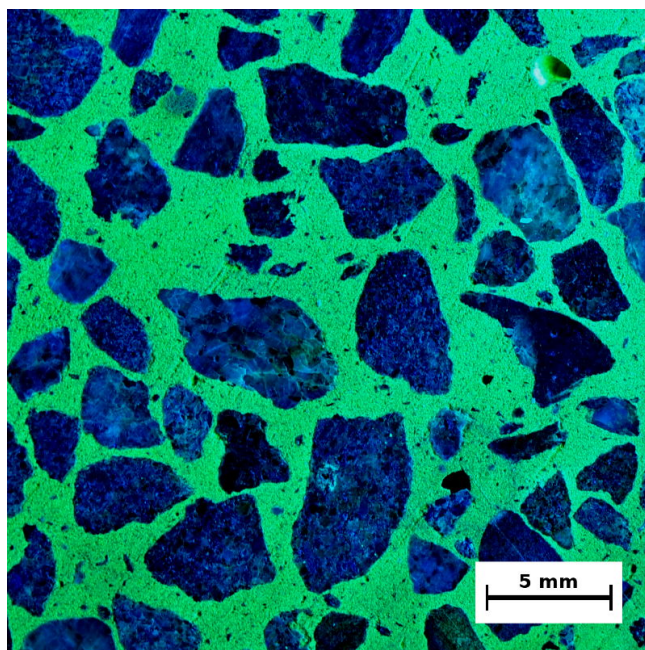
Obr. 4.4: Zkušební tělesa po 14 dnech v 1 M NaOH.

### 4.3 Uranylacetátová metoda

Jako další zkouška pro posouzení ASR v cementových systémech byla provedena uranylacetátová metoda. Ta byla provedena na trámečcích o rozměrech  $40 \times 40 \times 160$  mm. Postup jejich zhotovení byl totožný s postupem pro zkoušku pevnosti tlakem, tedy podle ČSN EN 196-1.

Po zhotovení byla zkušební tělesa po dobu 28 dní uložena ve vodě a následně vložena pro urychlení ASR na čtrnáct dnů do 1M roztoku NaOH. Po této době byl proveden řez, který se vedl napříč středem tělesa.

Následně byly pořízeny fotografie vzorků CEM III/C-HB (Obr. 4.5), CEM III/B (Obr. 4.6) a CEM I (Obr. 4.7 a Obr. 4.8) s kamenivem Luleč. Z Obr. 4.5, jenž patřil vzorku CEM III/C-HB+L, je na první pohled zřejmá výrazná fluorescence malty, která nejevila žádné prasklinky.



Obr. 4.5: Řez vzorkem CEM III/C-HB + L po působení UAc.

Výraznou fluorescenci si můžeme vysvětlit dvěma způsoby. První způsob zahrnuje typ vzniklých hydratačních produktů a druhý zohledňuje chování BFS v přítomnosti alkalického aktivátoru.

Jak již bylo v teoretické části uvedeno (2.9), hybridní systémy vytvářejí odlišné hydratační produkty, nežli tomu je u PC. Při hydrataci běžných systému založených na PC vzniká CSH gel, ale u hybridních systémů vznikají gely se strukturou CASH a (N,C)ASH. U těchto gelů se vytváří záporný náboj, který je způsoben nahrazením křemičitých tetraedrů v můstkových pozicích tetraedrem hlinitým (získává koordinační číslo 4). Aby se zachovala nábojová rovnováha, dochází k substituci alkalických iontů z alkalického aktivátoru [63].

To, jaký gel vznikne závisí především na množství a typu alkalického aktivátoru, ale také na poměru Ca/Si. Pokud se teď zaměříme na typ aktivátoru, bylo zjištěno [36], že při použití slabších alkalických aktivátorů (uhličitanů, fosforečnanů) dochází ke vzniku CASH, s minoritní přítomností gelů (N,C)ASH. Pokud se ale použijí silné alkalické roztoky (NaOH, vodní sklo), které způsobují vysokou alkalitu prostředí, dochází primárně ke vzniku NASH a (N,C)ASH

gelů. Ve studii [64], která se zabývala mechanismem vyrovnání nábojů v takovýchto gelech, hovořili o tom, že při nahrazení mezivrstevových  $\text{Ca}^{2+}$  iontů za alkalické atomy ( $\text{Na}^+$ ) z alkalického aktivátoru dochází k narušení nábojové neutrality a gel získává záporný náboj.

Taktéž u BFS lze elektrostatické chování vysvětlit na základě typu použitého alkalického aktivátoru. Pokud se BFS rozpouští ve vodě, vytváří se přibližně pH 11,7. Při tomto pH nastává na povrchu částic BFS deprotonace silanolových skupin, které následně indukují záporný náboj. Na ty se navážou rozpuštěné kationty ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) a poskytnou tak na některých místech kladný náboj. Při použití NaOH se dosahuje vyššího pH. To způsobuje vyšší obsah deprotonovaných silanolových skupin, nicméně vysoké pH také vyvolává rychlejší rozpouštění zrn BFS a vzniku většího obsahu  $\text{Ca}^{2+}$  iontů. Z tohoto důvodu povrchy takto aktivovaných BFS vykazují kladný náboj. Poněkud jiné chování vykazuje přidavek křemičitanu sodného. Opět jeho rozpuštěním vzniká vyšší pH, tedy vznik většího množství deprotonovaných silanolových skupin, ale také vznikají negativně nabitě křemičitany, které mohou reagovat s rozpuštěnými kationty, nebo se vysrážet na povrchu zrn BFS. Proto povrchy takto aktivovaných BFS vykazují záporný náboj [65].

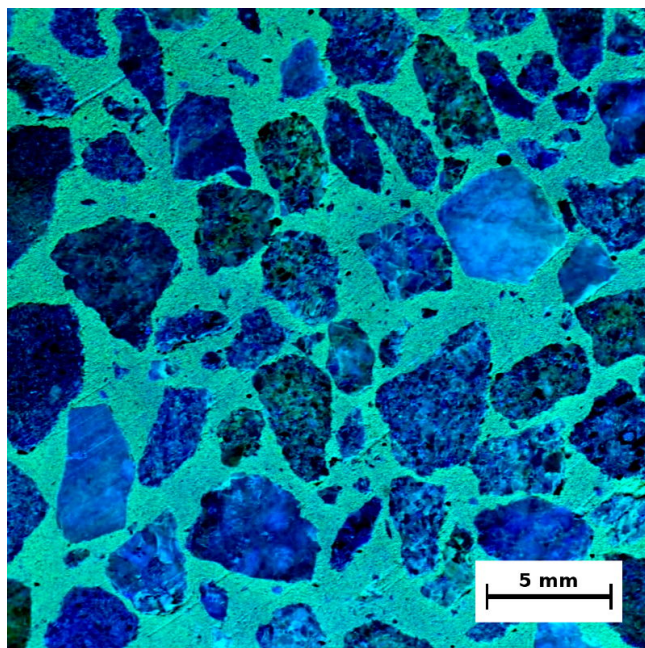
V případě zde testovaného hybridního systému, sloužily k aktivaci odpadní produkty z výroby vodního skla, které lze považovat za silný aktivátor. Z těchto skutečností vyplývá, že se tvořil větší obsah záporných nábojů, na které se mohly navázat kladné ionty ( $\text{UO}_2$ )<sup>2+</sup> a způsobit tak výraznou fluorescenci malty.

Z obrázku je rovněž zřejmé, že u žádného zrna nebyly patrné známky porušení, které by způsobily produkty ASR. Toto počínání souhlasí s výsledky stanovenými v dilatometrickém stanovení, kdy po dobu čtrnácti dnů nebyla překročena hodnota určující potenciálně nebezpečné kamenivo. Můžeme taktéž potvrdit skutečnost, že opravdu přítomnost vyššího obsahu BFS zmírňuje následky ASR. Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.10.3, následky jsou zmírněny spotřebou  $\text{Ca}^{2+}$  iontů na aktivaci strusky, které by jinak mohly způsobit pevnou obálku okolo reaktivního zrna.

Na Obr. 4.6 můžeme pozorovat slabší fluorescenci malty vzorku CEM III/B + L. To pouze potvrzuje skutečnost o elektrostatickém chování povrchu BFS v různých alkalických roztocích.

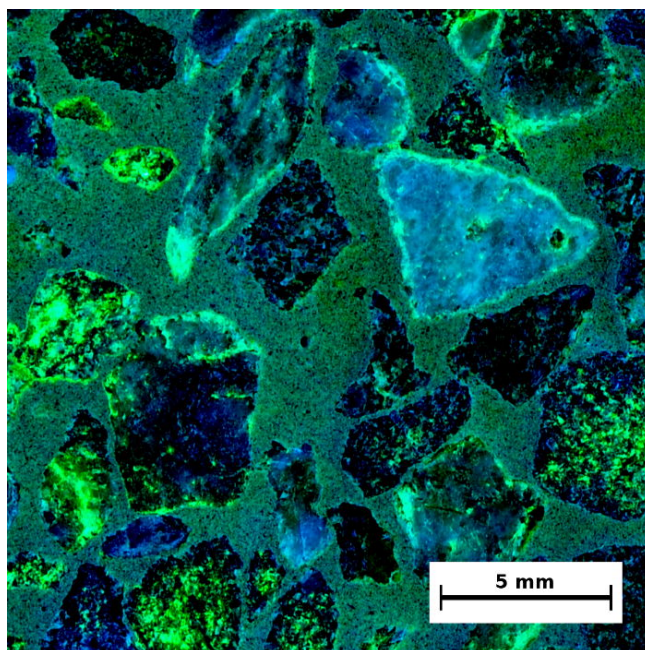
I když tento vzorek nebyl záměrně alkalicky aktivován, vznikající CH z hydratačního procesu PC patrně navýšil pH roztoku natolik, aby vzniklo určité množství deprotonovaných silanolových skupin, na které se mohly navázat kationty ( $\text{UO}_2$ )<sup>2+</sup>.

Opět bylo možné pozorovat dobrý stav malty i zrn kameniva, na kterých nebyly spatřeny produkty ASR, čímž se také ověřilo vynikající chování během dilatometrické zkoušky.

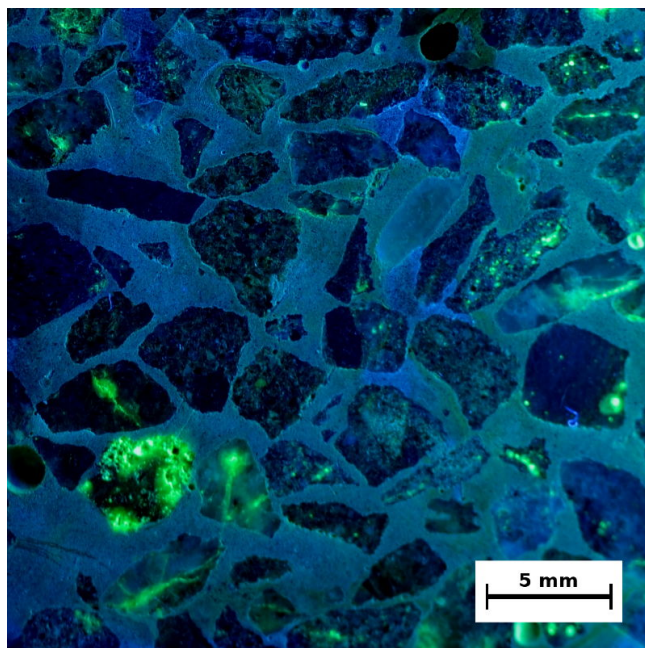


Obr. 4.6: Řez vzorkem CEM III/B + L po působení UAc.

Produkty vytvořené ASR, které způsobovaly fluorescenci okolo zrn kameniva, byly patrné až u vzorku CEM I + L (Obr. 4.7). U některých zrn byla patrná fluorescence, která je napříč protínala nebo se vyskytovala uvnitř zrna. Obr. 4.8 dokazuje, že i když je malý poměr reaktivního kameniva vůči nereaktivnímu, způsobuje to velké expanzní dopady (viz dilatometrické stanovení).

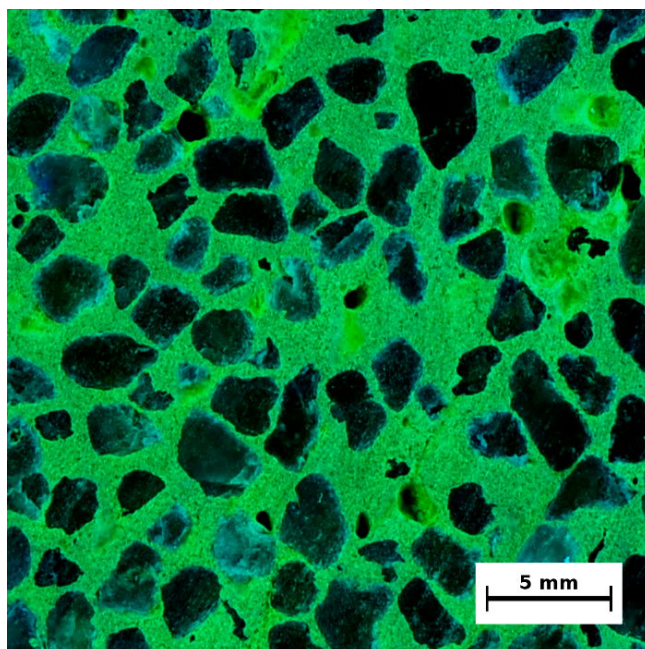


Obr. 4.7: Řez vzorkem CEM I + L po působení UAc.

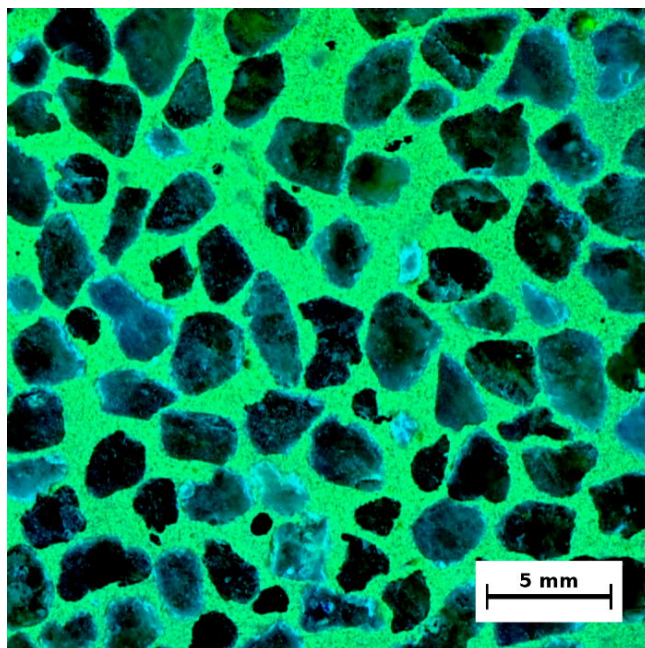


Obr. 4.8: Řez vzorkem CEM I + L po působení UAc.

Vzorky CEM III/C-HB + N (Obr. 4.9) a CEM III/B + N (Obr. 4.10) opět vykazovaly fluorescenci malty, ale u vzorku CEM III/B + N si můžeme povšimnout zrněk kameniva, které světélkovaly celé. Jestliže se ale podíváme na okolí těchto světélkujících zrn, tak nejsou patrné žádné praskliny.

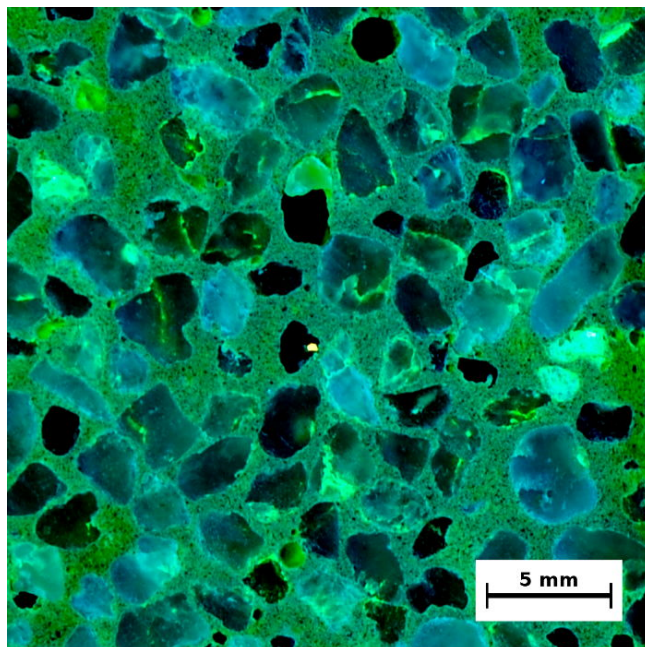


Obr. 4.9: Řez vzorkem CEM III/C-HB + N po působení UAc.



Obr. 4.10: Řez vzorkem CEM III/B + N po působení UAc.

U vzorku s CEM I + N (Obr. 4.11) byly tyto zcela světélkující zrníčka pozorována také, což poukazuje na to, že normový písek obsahuje malý obsah velmi reaktivního  $\text{SiO}_2$ . Výskyt fluorescence okolo zrn byl u tohoto vzorku nižší, ale bylo zde více zrn, které byly protnuty celé.



Obr. 4.11: Řez vzorkem CEM I + N po působení UAc.

#### 4.4 Stanovení pevnosti v tlaku

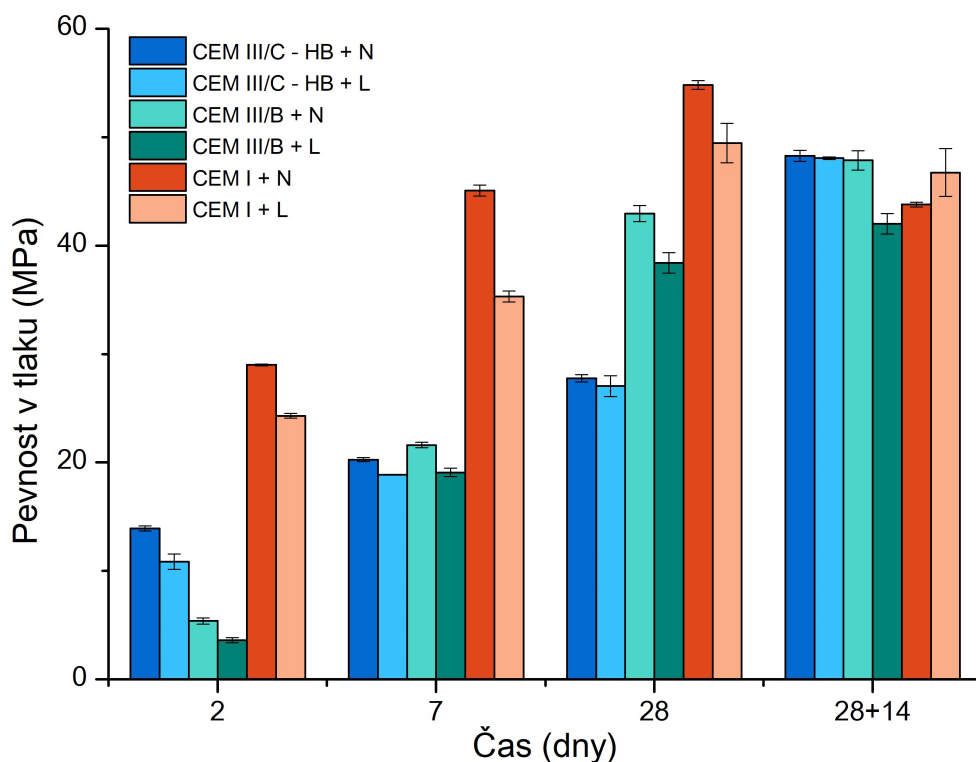
Pro ucelenější pochopení ASR byla použita stejná testovací tělesa jako při uranylacetátové metodě. Vývoj pevnosti v tlaku v závislosti na stáří testovaných vzorků cementových systémů je uveden v Tab. 4.2 a na Obr. 4.12. Obecně lze u všech testovaných vzorků pozorovat postupný nárůst pevností v závislosti na stáří. Nicméně vzorky CEM III/C-HB a CEM III/B pokaždé dosáhly nižších hodnot, nežli vzorky s CEM I.

Tab. 4.2: Výsledné hodnoty stanovení pevnosti v tlaku.

Vzorek	Pevnost v tlaku (MPa)			
	2 dny	7 dní	28 dní	28 + 14 dní
CEM III/C-HB + N	13,9 ± 0,2	20,3 ± 0,2	27,8 ± 0,3	48,3 ± 0,5
CEM III/C-HB + L	10,9 ± 0,7	18,9 ± 0,0	27,0 ± 0,9	48,1 ± 0,1
CEM III/B + N	5,4 ± 0,3	21,6 ± 0,2	43,0 ± 0,7	47,9 ± 0,9
CEM III/B + L	3,6 ± 0,2	19,1 ± 0,4	38,4 ± 0,9	42,0 ± 0,9
CEM I + N	29,0 ± 0,1	45,1 ± 0,5	54,8 ± 0,4	43,8 ± 0,2
CEM I + L	24,5 ± 0,2	35,3 ± 0,5	49,5 ± 1,8	46,7 ± 2,2

Pokud se zaměříme na použité kamenivo, lepších výsledků vždy dosahovaly vzorky, které obsahovaly normový písek. Nejvyšších hodnot sním dosáhl vzorek CEM I + N, jenž po 28 dnech měl pevnost  $54,8 \pm 0,4$  MPa. Naopak nejnižší hodnoty dosáhl po dvou dnech vzorek CEM III/B + N.

Co se týká vzorků obsahující hybridní systém, ty opět potvrdily své vysoké počáteční pevnosti. Pevnost vzorku CEM III/C-HB + N byla po dvou dnech  $13,9 \pm 0,2$  MPa, což je 2,5 násobek hodnoty vzorku CEM III/B + N, přesto ho tento vzorek po sedmi dnech předstihl s hodnotou  $21,6 \pm 0,2$  MPa. Při stáří 28 dnů dosáhl dokonce o třetinu vyšší pevnosti než CEM III/C-HB + N.



Obr. 4.12: Graf závislosti pevnosti v tlaku na stáří vzorků.

Při použití kameniva Luleč dosahovaly pevnosti všech vzorků nižších hodnot. Nicméně tento pokles nebyl nějak významný. Vzorek CEM III/B + L dosáhl při stáří 2 dnů pouhých  $3,6 \pm 0,2$  MPa.

Při stáří 28 dnů však byla pevnost v tlaku ve srovnání se vzorky CEM III/B a CEM I u všech vzorků s CEM III/C-HB nižší, a to  $27,8 \pm 0,6$  MPa pro normový písek a  $27 \pm 0,9$  MPa pro Luleč.

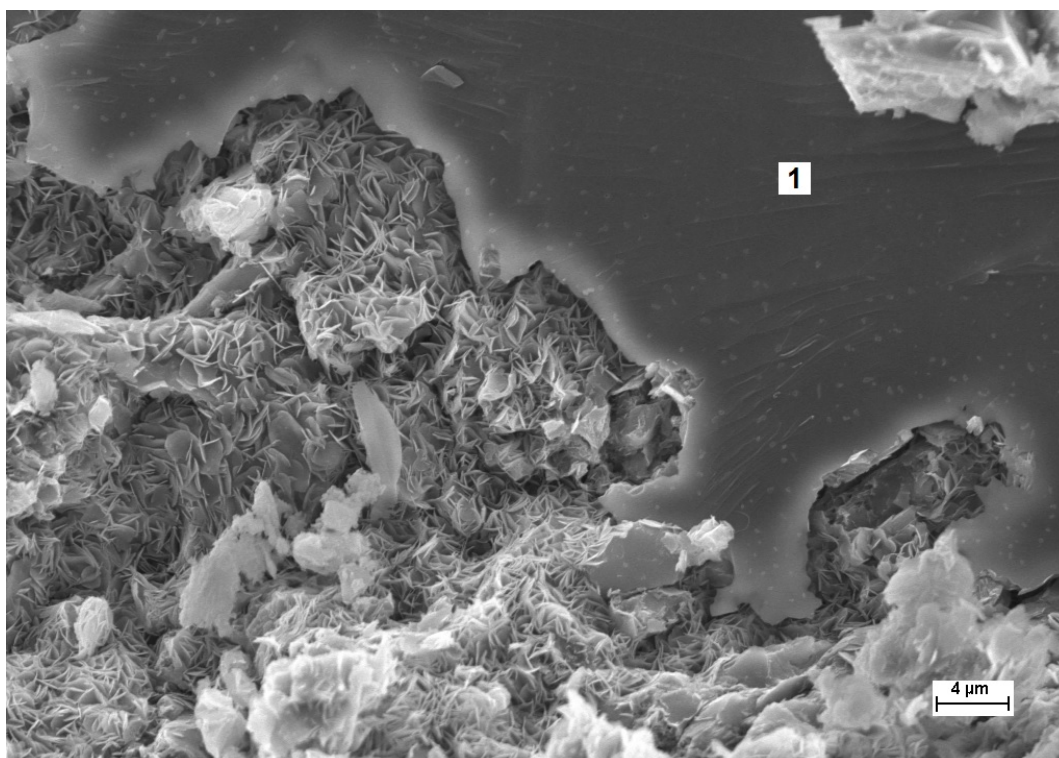
Jestliže se nyní zaměříme na dosažené hodnoty po čtrnácti denním působení 1 M roztoku NaOH při  $80^\circ\text{C}$ , je patrné snížení pevností pro vzorky obsahující CEM I. Především vzorek CEM I + N měl nejmarkantnější pokles z hodnoty  $54,8 \pm 0,4$  MPa dosažené při 28 dnech na  $43,8 \pm 0,2$  MPa. U vzorku CEM III/C-HB + N byl nárůst pevnosti oproti 28 denním pevnostech na  $48,3 \pm 0,5$  MPa, což odpovídalo nárůstu o 43 %. Obdobný nárůst měl i vzorek CEM III/C-HB + L. Tyto hodnoty vypovídají o typické reakci AAM - dodatečné hydrataci způsobené zvýšenou teplotou [2]. Mírné navýšení bylo patrné i u vzorků CEM III/B + L a CEM III/B + N, což opět mohlo být způsobeno zvýšenou teplotou. U vzorků CEM I + L a CEM I + N můžeme ze znalosti výsledků z předešlých stanovení tvrdit, že za snížení pevnosti mohly produkty ASR.

#### 4.5 Pozorování mikrostruktury

Pro popis reakčních produktů na rozhraní kamenivo - pasta byly vybrány dva systémy - CEM III/C-HB a CEM I. Tyto systémy byly zvoleny na základě dosažených výsledků z předešlých stanovení, kdy vzorky s CEM III/C-HB vykazovaly největší odolnost vůči ASR, zatímco vzorky s CEM I vykazovaly tu nejmenší.



Obr. 4.13 a Obr. 4.14 ukazují mikrostrukturu vzorku CEM I + L při zvětšení 5 000× a 10 000×.

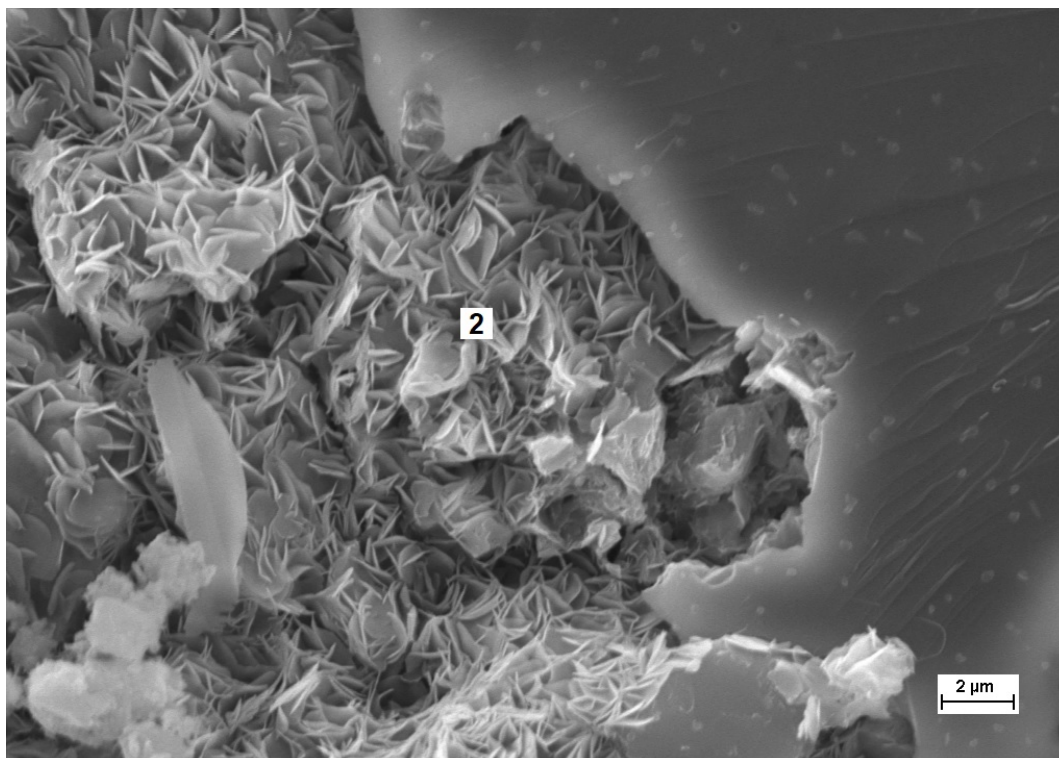


Obr. 4.13: Mikrostruktura CEM I + L při zvětšení 5 000×, číslice 1 popisuje oblast, ve které byla provedena EDS analýza.

Na cementové pastě jsou patrné vyrůstající struktury typu rozet. Tyto struktury odpovídají vzhledu alkalicko-křemičitého gelu, které uvádějí studie [61][66]. Ve studii [66] přisuzovali výslednou morfologii stáří produktů, kdy rané ASR gely vykazovaly hladkou texturu, zatímco starší gely krystalizovaly v podobě rozet.

Poněkud odlišný pohled na morfologii vzniklých produktů měli Shi a Lotenbachová [67]. Ve své práci zkoumali úlohu vápníku při tvorbě ASR na základě různého poměru Ca/Si, K/Si a Na/Si. Z jejich výsledků vyplývá, že množství vápníku hraje významnou roli pro výslednou strukturu alkalicko-křemičitého gelu. Při nižším poměru Ca/Si (např. okolo a vně kameniva) pozorovaly vznik krystalického gelu v podobě rozet, zatímco u vyššího poměru Ca/Si než je 0,5 (např. v cementové pastě) zase destabilizaci krystalického gelu na hladký amorfní gel. Ten svým složením připomínal CSH gel. Taktéž sledovali chování alkálií (K, Na) v závislosti s rostoucím poměrem Ca/Si. Zde došli k závěru, že s rostoucím poměrem Ca/Si klesá poměr alkálie/Si.

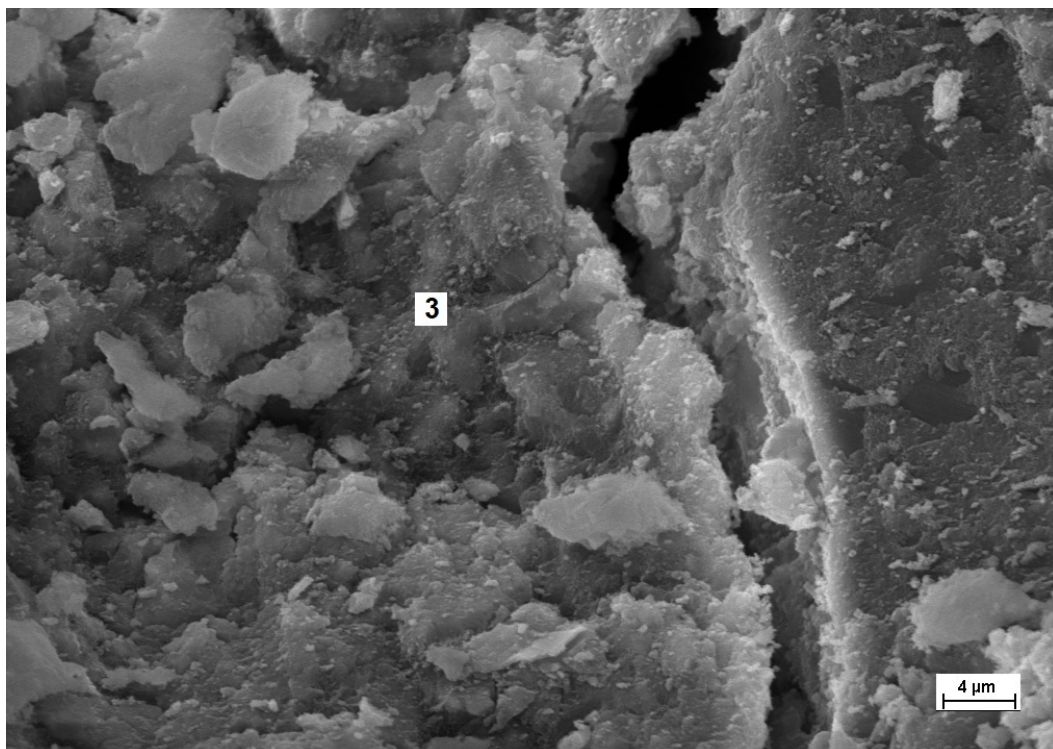
Pro potvrzení těchto závěrů a také pro ověření, zda vzniklé rozety byly alkalicko-křemičitý gel, byla provedena EDS analýza v místě, jenž je na Obr. 4.14 označena číslicí 2. Analýzou, jejíž výsledky jsou uvedeny v Tab. 4.3, byla zjištěna přítomnost křemíku, kyslíku, vápníku, hliníku, sodíku a draslíku, což odpovídá prvkovému složení ASR gelu. Díky EDS analýze bylo také možné stanovit poměr Ca/Si v oblasti, kde se rozety tvořily. Jeho hodnoty se pohybovaly okolo 0,45. Tato skutečnost koresponduje z výše uvedenými závěry Shi a Lotenbachové.



Obr. 4.14: Mikrostruktura CEM I + L při zvětšení 10 000×, číslice 2 popisuje oblast, ve které byla provedena EDS analýza..

Analýzou byl také zjištěn vysoký obsah hliníku. Původní výsledky poukazyvaly na to, že kvůli vysokému urychlovacímu napětí (15 kV), došlo k detekci většího interakčního objemu. Nicméně hliník byl detekován i po snížení urychlovacího napětí na 5 kV. Z těchto výsledků tedy vyplývá, že v alkalicko-křemičitém gelu dochází patrně k nahrazování křemičitanového tetraedru tetraedrem hliníovým. Tyto výsledky ale nelze s určitostí potvrdit, proto by bylo zapotřebí dalšího zkoumání.

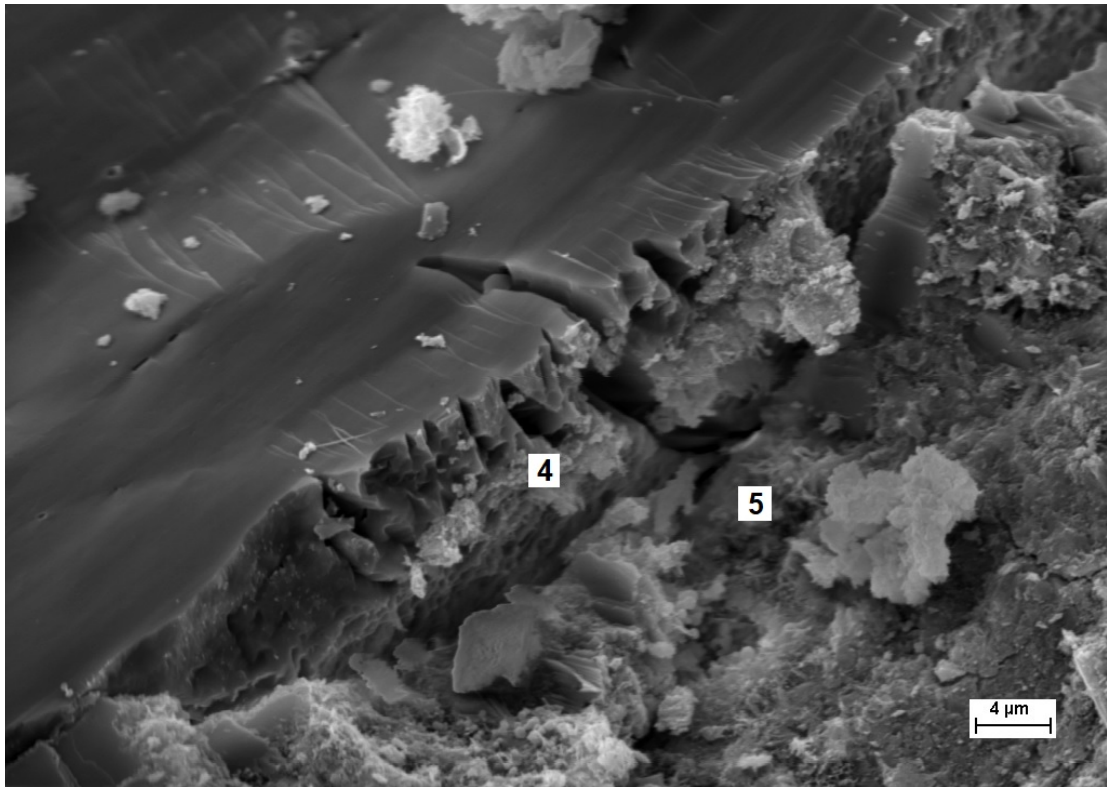
U vzorku CEM III/C-HB + L bylo patrné výrazné rozhraní pasta - kamenivo (Obr. 4.15), na kterém nebyly pozorovány žádné struktury typu rozeta. Pozorování souhlasí s již zmíněnými skutečnostmi, že se veškeré vápenaté ionty spotřebují na alkalickou aktivaci BFS. EDS analýza cementové pasty v oblasti označené číslicí 3 odhalila vyšší obsah hliníku, který lze přisuzovat vzniklému CASH gelu.



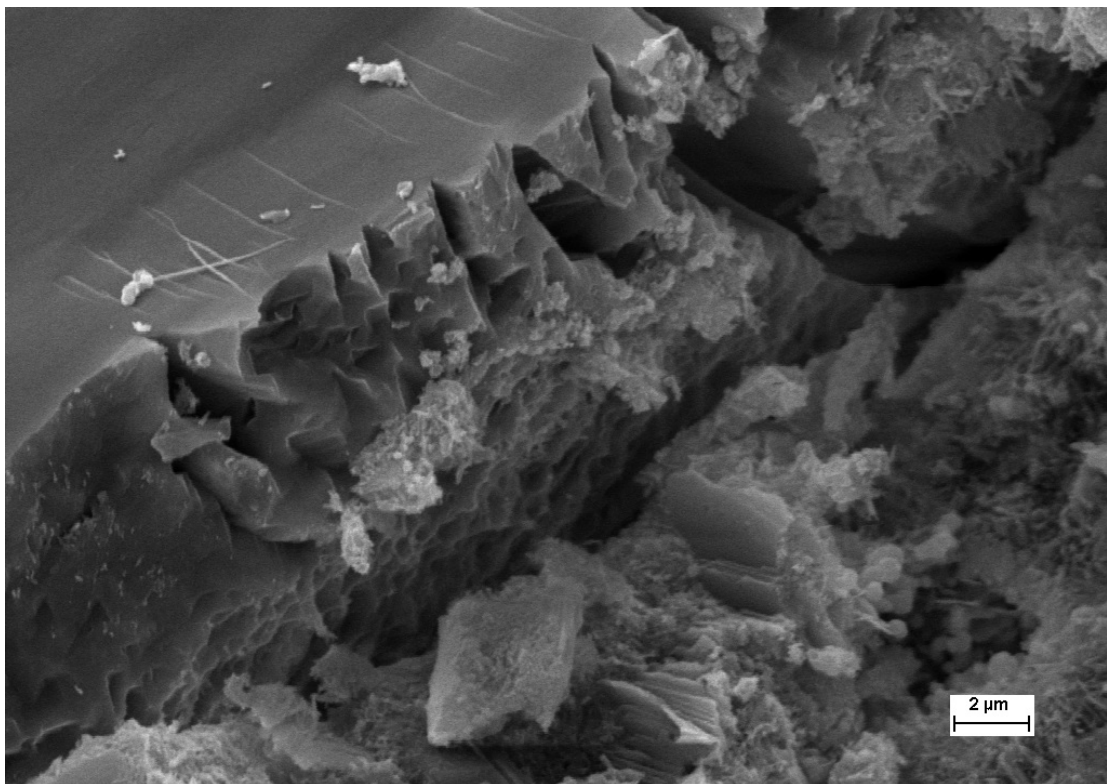
Obr. 4.15: Mikrostruktura CEM III/C-HB + L při zvětšení 5 000 $\times$ , číslice **3** popisuje oblast, ve které byla provedena EDS analýza.

Na Obr. 4.16 a Obr. 4.17 jsou zachyceny mikrostruktury vzorku CEM I + N. Na zrně kameniva jsou výrazné rýhy, které například vzorek CEM III/C-HB (Obr. 4.18) neobsahoval. Rýhy poukazují na rozpouštění reaktivního zrna kameniva, ale z jejich velikosti a rozsahu se lze domnívat, že zrně reagovala pomaleji. V blízkosti těchto rýh se nacházely struktury, které byly drobnější a neměly podobu rozet. Po podrobení těchto struktur EDS analýze (Tab. 4.3) bylo zjištěno, že byly tvořeny prvky odpovídající alkalicko-křemičitému gelu. Toto pozorování poněkud nesouhlasí s výše zmíněnou teorií, že za vzniklou morfologii gelů může jejich stáří, jelikož všechny vzorky byly stejně staré. Dále pak i výsledky dilatometrické zkoušky vypovídají o tom, že kamenivo velmi rychle reagovalo s alkalickým roztokem. Pokud by měla platit teorie se stářím, u vzorků CEM I + L a CEM I + N by byly viděny opačné výsledky. Lze se tedy domnívat, že za vzniklou morfologií může především poměr Ca/Si.

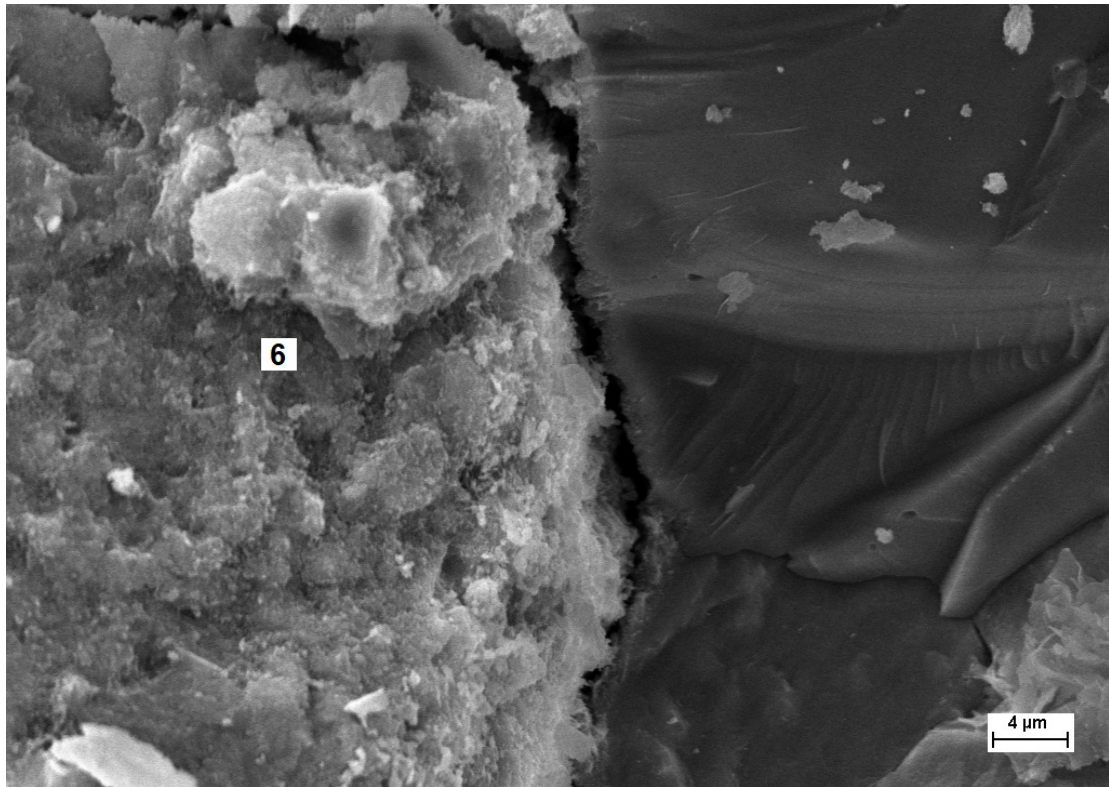
U vzorku CEM III/C-HB + N (Obr. 4.18) nebyly patrné žádné struktury odpovídající alkalicko-křemičitému gelu, ani známky po rozpouštění zrn kameniva. EDS analýza cementové pasty v místě označené číslicí 6 neodhalila žádné odlišnosti oproti vzorku CEM III/C-HB + L.



Obr. 4.16: Mikrostruktura CEM I + N při zvětšení 5 000×, číslice 4 a 5 popisuje oblasti, ve kterých byla provedena EDS analýza.



Obr. 4.17: Mikrostruktura CEM I + N při zvětšení 10 000×.



Obr. 4.18: Mikrostruktura CEM III/C + N při zvětšení 5 000×, číslice **6** popisuje oblast, ve které byla provedena EDS analýza.

Tab. 4.3: Prvkové zastoupení pomocí EDS analýzy při použitím urychlovacím napětí 15 kV.

Vzorek	Oblast měření	Atomové složení (%)							Ca/Si
		Ca	Si	Al	Mg	Na	O	Fe	
CEM I + L	<b>1</b>	-	30,54	-	-	0,21	69,26	-	-
	<b>2<sup>1</sup></b>	9,15	20,48	1,86	0,87	3,92	62,27	1,43	0,45
CEM III/C-HB + L	<b>3</b>	12,22	9,07	1,67	1,99	1,47	73,08	0,11	1,26
CEM I + N	<b>4</b>	10,35	35,63	0,47	0,19	0,58	52,39	0,39	0,29
	<b>5</b>	25,68	10,64	0,92	0,30	1,26	59,89	0,90	2,41
CEM III/C-HB + N	<b>6</b>	15,01	11,23	1,89	2,12	2,59	52,27	0,21	1,34

<sup>1</sup>Při měření této oblasti bylo sníženo urychlovací napětí na 5 kV.

## 5 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo zhodnotit rizikovost tvorby ASR v hybridním systému, který byl v bakalářské práci sestaven tak, aby splňoval požadavky dané ČSN EN 197-1 a byl klasifikován do skupiny vysokopecní cement s označením CEM III/C.

Pro posouzení rizikovosti byly použity klasické metody pro stanovení ASR u běžných betonů založených na PC. Těmito metodami byly stanovení reaktivnosti kameniva, urychlená dilatometrická zkouška a uranylacetátová metoda. K pochopení hlubších souvislostí byly dále provedeny zkoušky pevnosti v tlaku po působení 1 M roztoku NaOH a studium mikrostruktury pomocí SEM-EDS.

Získané výsledky pro hybridní systém (CEM III/C-HB) byly porovnávány s dalšími dvěma druhy komerčních cementů - CEM I a CEM III/B. Aby bylo vůbec možné pozorovat a studovat ASR v těchto systémech, bylo nezbytné použít reaktivnější kamenivo. Pro tento účel bylo vybráno kamenivo Luleč, které bylo ve stavebním průmyslu považováno za nebezpečné. Jako srovnávací kamenivo byl vybrán normový písek. K posouzení jejich chování v alkalickém prostředí byly podrobeny stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi. Z výsledků vyplývá, že předpokládané nebezpečné chování Luleče se v tomto testu nepotvrdilo, naopak normový písek vykazoval oproti předpokladům nebezpečné chování. Tyto výsledky mohly být zapříčiněny agresivitou samotného stanovení, případně pomalu reagujícím kamenivem. Proto je nutné, aby hodnoty získané touto metodou byly vždy podloženy výsledky i z jiných metod.

Výsledky urychlené dilatometrické zkoušky odhalily poměrně vysoké expanzivní hodnoty u vzorku CEM I + L a CEM I + N. Tyto vzorky překročily hodnotu dané normou (0,1 %) o více jak 0,2 %. Výraznější expanze dosahoval vzorek CEM I + N, který překročil předepsanou hodnotu hned po třetím dnu měření. Vzorek CEM I + L překročil tuto hodnotu až šestý den. Protože hodnoty vzorků CEM I + L a CEM I + N překročily hranici 0,2 %, byly klasifikovány za potenciálně nebezpečné.

Vzorky s CEM III/C-HB a CEM III/B po celou dobu měření nepřekročily předepsanou hodnotu. Bylo zde pozorováno podobné chování pro stejné kamenivo s rozdílnými cementovými systémy. U vzorků CEM III/C-HB + N a CEM III/B + N byl taktéž patrný prudší nárůst expanze v raných dobách, stejně jako u vzorku CEM I + N, zatímco vzorky CEM III/C-HB + L a CEM III/B + L měly první dny měření mírnější nástup. Tímto výsledkem bylo potvrzeno, že při použití většího množství strusky se sníží expanzivní následky dané ASR.

Výsledky stanovení také poukazovaly na to, že kamenivo, které bylo při stanovení reaktivnosti klasifikováno za neškodné, vykazovalo v této zkoušce opačné chování. Jedná se o kamenivo Luleč, které s CEM I dosahovalo expanze 0,31 %. Na rozdíl od normového písku, který na základě výsledků ze stanovení reaktivnosti s CEM I vykazoval odpovídajících hodnot. Naopak kombinací s CEM III/C-HB nebo CEM III/B by se rizikovost těchto kameniv eliminovala.

Provedená uranylacetátová zkouška potvrdila výsledky urychlené dilatometrické zkoušky. U vzorků CEM I + L a CEM I + N byly patrné fluoreskující oblasti okolo a v ně zrna kameniva. Především u vzorku CEM I + L bylo patrné větší množství vytvořeného alkalicko-křemičitého gelu okolo zrn kameniva. Vzorek CEM I + N vykazoval více zrn, které byly protnuty celé. Vzorky obsahující CEM III/C-HB nevykazovaly žádné oblasti, které by naznačovaly přítomnost alkalicko-křemičitého gelu. Totéž lze tvrdit i u vzorků s CEM III/B. Nicméně u těchto vzorků byla pozorována fluoreskující cementová pasta, která byla způsobena charakterem pojivové fáze

a chováním zrn BFS v alkalickém roztoku.

Výsledky pevností v tlaku odpovídaly hodnotám daných cementových systémů. Nejvyšších hodnot dosahovaly vzorky s CEM I, vzorek CEM I + N dosáhl po 28 dnech  $54,8 \pm 0,4$  MPa. Tento systém následovaly vzorky obsahující CEM III/B, nejnižších hodnot vykazovaly vzorky s CEM III/C-HB. Nicméně opět potvrdily svou velkou přednost, a to vysoké počáteční pevnosti. Po dvou dnech dosahovaly hodnoty vzorku CEM III/C-HB + N  $13,9 \pm 0,2$  MPa, což je oproti pevnosti vzorku CEM III/B + N o 8,5 MPa více. Obrat v pevnostech nastal po čtrnáctidenním působení 1 M NaOH, kdy u vzorků s CEM I byl patrný pokles. Výrazný pokles byl u CEM I + N, jehož pevnost oproti 28 dnům klesla o 11 MPa. Naopak u vzorků s CEM III/B byl nepatrný nárůst. U vzorků s CEM III/C-HB byl nárůst pevností nejmarkantnější, a to o 43 % oproti pevnosti získané po 28 dnech. Tento nárůst byl způsoben dodatečnou hydratací vyvolanou zvýšenou teplotou.

Na základě výše uvedených poznatků byl pro pozorování mikrostruktury vybrán systém CEM III/C-HB a CEM I. Získané mikrostruktury pouze potvrzovaly výše uvedené výsledky. U vzorku CEM I + L byly pozorovány vyrůstající struktury typu rozet, které byly pomocí EDS analýzy identifikovány jako alkalicko-křemičitý gel. CEM I + N taktéž obsahoval na méně rozpuštěném zrně kameniva struktury odpovídající alkalicko-křemičitému gelu, avšak jejich vzhled byl drobnější a hladší. Toto pozorování poněkud nesouhlasí s teorií, že za vzniklou morfologií gelů může jejich stáří, jelikož byly všechny vzorky stejně staré. Z tohoto poznatku, a ze znalosti výsledků dilatometrické zkoušky vyplývá, že za výslednou morfologií alkalicko-křemičitého gelu může především jeho poměr Ca/Si. U vzorků s CEM III/C-HB nebyla patrná přítomnost alkalicko-křemičitého gelu.

Závěrem lze říci, že hybridní systém CEM III/C-HB ve srovnání s dalšími dvěma typy cementů vykazoval největší odolnost vůči tvorbě ASR.

## LITERATURA

- [1] Ian Sims and Alan B. Poole. *Alkali-Aggregate Reaction in Concrete: A World Review*. 1st ed. London: CRC Press, 2017. ISBN: 9781315708959.
- [2] Caijun. Shi, P. V. Krivenko, and D. M. Roy. *Alkali-activated cements and concretes*. 1st edition. New York: Taylor & Francis, 2006. ISBN: 04-157-0004-3.
- [3] Mary S. J. Gani. *Cement and concrete*. 1st ed. London: Chapman and Hall, 1997. ISBN: 04-127-9050-5.
- [4] *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Oxford: Elsevier, 2004. ISBN: 07-506-6256-5.
- [5] Zdeněk Šauman. *Maltoviny I*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1993. ISBN: 80-214-0509-0.
- [6] P.-C. Aïtcin. "Portland cement". In: *Science and Technology of Concrete Admixtures* -- (2016), pp. 27–51. DOI: 10.1016/B978-0-08-100693-1.00003-5. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081006931000035>.
- [7] J. Jirásek and M. Vavro. *Nerostné suroviny a jejich využití*. 1st ed. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN: 978-80-248-1378-3.
- [8] Pierre-Claude Aïtcin. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. ISBN: 80-867-6939-9.
- [9] Patrick Juilland et al. "Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration". In: *Cement and Concrete Research* 40.6 (2010), pp. 831–844. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.01.012. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461000027X>.
- [10] Karen L. Scrivener, Patrick Juilland, and Paulo J.M. Monteiro. "Advances in understanding hydration of Portland cement". In: *Cement and Concrete Research* 78.1 (2015), pp. 38–56. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.025. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884615001623>.
- [11] Sandrine Garrault and André Nonat. "Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces. Experimental Study and Numerical Simulations". In: *Langmuir* 17.26 (2001), pp. 8131–8138. ISSN: 0743-7463. DOI: 10.1021/la011201z. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la011201z>.
- [12] "The Effect of Magnesium and Zinc Ions on the Hydration Kinetics of C3S". In: *Journal Of The American Ceramic Society* 97.11 (2014), pp. 3684–3693. DOI: [doi.org/10.1111/jace.13156](https://doi.org/10.1111/jace.13156).
- [13] Arnaud C. A. Muller et al. "Densification of C–S–H Measured by <sup>1</sup>H NMR Relaxometry". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.1 (2012), pp. 403–412. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp3102964. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp3102964>.



- [14] Hélène Minard et al. “Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum”. In: *Cement and Concrete Research* 37.10 (2007), pp. 1418–1426. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.06.001. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607001287>.
- [15] Mario Collepardi. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009. ISBN: 978-80-87093-75-7.
- [16] Kemal Celik et al. “Effect of volcanic ash pozzolan or limestone replacement on hydration of Portland cement”. In: *Construction and Building Materials* 197 (2019), pp. 803–812. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.193. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061818328861>.
- [17] Adnan Çolak. “Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan”. In: *Cement and Concrete Research* 33.4 (2003), pp. 585–593. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)01027-X. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460201027X>.
- [18] John Provis. *Alkali activated materials. state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. 1st ed. New York: Springer, 2013. ISBN: 978-94-007-7671-5.
- [19] Nuno Cristelo et al. “Sustainable alkaline activation of fly ash, aluminium anodising sludge and glass powder blends with a recycled alkaline cleaning solution”. In: *Construction and Building Materials* 204.- (2019), pp. 609–620. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.226.
- [20] Tero Luukkonen et al. “One-part alkali-activated materials. A review”. In: *Cement and Concrete Research* 103.- (2018), pp. 21–34. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.10.001. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884617306877>.
- [21] *Schéma výroby vodního skla*. ČR, 2014. URL: <http://www.vodnisklo.cz/cz/clanky/schema-vyroby-vodniho-skla>.
- [22] Dali Bondar et al. “Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans”. In: *Cement and Concrete Composites* 33.2 (2011), pp. 251–260. ISSN: 09589465. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.10.021. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946510001885>.
- [23] Miloš Bohuslav Volf. *Technická skla a jejich vlastnosti*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.
- [24] E. Lang. “Blastfurnace cements”. In: *Structure and performance of cements*. 2nd ed. London and New York: Taylor and Francis, 2002, pp. 310–326. ISBN: 0-419-23330-X.
- [25] Donald W. Lewls. *History of slag cements*. United States, 1981. URL: [http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa\\_181-6\\_history\\_of\\_slag\\_cements.pdf](http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa_181-6_history_of_slag_cements.pdf).
- [26] *Vysoká pec*. San Francisco (CA), 2001. URL: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Vysok%C3%A1\\_pec](https://cs.wikipedia.org/wiki/Vysok%C3%A1_pec).

- [27] *User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction*. United States, 2016. URL: <https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/structures/97148/bfs1.cfm>.
- [28] A.L. Bush. “Construction Materials. Lightweight Aggregates”. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* 1.2 (2001), pp. 1550–1558. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/00277-1. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0080431526002771>.
- [29] Dr.S.N. Ghosh. *Cement and Concrete Science and Technology*. 1st ed. 1: ABI Books Pvt. Ltd, 1991. ISBN: 81-85522-00-6.
- [30] Susan A. Bernal et al. “Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders”. In: *Materials and Structures* 48.3 (2015), pp. 517–529. ISSN: 1359-5997. DOI: 10.1617/s11527-014-0412-6. URL: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-014-0412-6>.
- [31] Caijun Shi and Robert L. Day. “A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements”. In: *Cement and Concrete Research* 25.6 (1995), pp. 1333–1346. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00126-W. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000888469500126W>.
- [32] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez. “An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders”. In: *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes* (2015), pp. 19–47. DOI: 10.1533/9781782422884.1.19. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782422761500022>.
- [33] Chao Li, Henghu Sun, and Longtu Li. “A review. The comparison between alkali-activated slag (Si Ca) and metakaolin (Si Al) cements”. In: *Cement and Concrete Research* 40.9 (2010), pp. 1341–1349. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461000089X>.
- [34] Ivan Janotka et al. “Fundamental Properties of Industrial Hybrid Cement Important for Application in Concrete”. In: *Compressive Strength of Concrete --* (2019). DOI: 10.5772/intechopen.88060. URL: <https://www.intechopen.com/online-first/fundamental-properties-of-industrial-hybrid-cement-important-for-application-in-concrete>.
- [35] Hamdy El-Diadamony et al. “Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes”. In: *HBRC Journal* 14.2 (2019), pp. 150–158. ISSN: 1687-4048. DOI: 10.1016/j.hbrcj.2015.05.005. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1016/j.hbrcj.2015.05.005>.
- [36] Inés Garcia-Lodeiro et al. “Hydration of Hybrid Alkaline Cement Containing a Very Large Proportion of Fly Ash. A Descriptive Model”. In: *Materials* 9.7 (2016). ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma9070605. URL: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/7/605>.
- [37] Hailong Ye and Aleksandra Radlińska. “Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag”. In: *Cement and Concrete Research* 88.1 (2016), pp. 126–135. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.07.001. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884616300928>.

- [38] Lada Bradová. *Hybridní systémy na bázi alkalicky aktivovaných materiálů a portlandského cementu*. Bakalářská práce. Brno, 2018.
- [39] Thomas E. Stanton. *Expansion of Concrete through Reaction between Cement and Aggregate*. 1st ed. Farmington Hills: American Concrete Institute (ACI), 1940. ISBN: 9780870312694.
- [40] H. S. Meissner. “Cracking in Concrete Due to Expansive Reaction Between Aggregate and High-Alkali Cement as Evidenced in Parker Dam”. In: *American Concrete Institute* 37.- (1941), pp. 549–568.
- [41] R.F. Blanks. “Concrete Deterioration at Parker Dam”. In: *Engineering News-Record* 126.- (1941), pp. 462–465.
- [42] R. N. Swamy. *The Alkali-silica reaction in concrete*. 1st ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. ISBN: 04-423-0299-1.
- [43] Zdeněk P Bažant and Alexander Steffens. “Mathematical model for kinetics of alkali–silica reaction in concrete”. In: *Cement and Concrete Research* 30.3 (2000), pp. 419–428. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00270-7. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699002707>.
- [44] *Structure and performance of cements. Alkali-silica reaction in concrete*. 2nd ed. London: Spon Press, 2002. ISBN: 0-203-47778-2.
- [45] Farshad Rajabipour et al. “Alkali–silica reaction. Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps”. In: *Cement and Concrete Research* 76.1 (2015), pp. 130–146. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.024. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884615001611>.
- [46] Asghar Gholizadeh Vayghan, Farshad Rajabipour, and James L. Rosenberger. “Composition–rheology relationships in alkali–silica reaction gels and the impact on the gel’s deleterious behavior”. In: *Cement and Concrete Research* 83 (2016), pp. 45–56. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.01.011. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884616300813>.
- [47] Tsuneki Ichikawa and Masazumi Miura. “Modified model of alkali-silica reaction”. In: *Cement and Concrete Research* 37.9 (2007), pp. 1291–1297. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.06.008. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607001329>.
- [48] Tsuneki Ichikawa. “Alkali–silica reaction, pessimum effects and pozzolanic effect”. In: *Cement and Concrete Research* 39.8 (2009), pp. 716–726. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.06.004. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884609001331>.
- [49] Jukka Lahdensivu, Arto Köliö, and David Husaini. “Alkali-silica reaction in Southern-Finland’s bridges”. In: *Case Studies in Construction Materials* 8.1 (2018), pp. 469–475. ISSN: 22145095. DOI: 10.1016/j.cscm.2018.03.006. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214509518300263>.

- [50] Kiyoshi Okada, Shinzō Nishibayashi, and Mitsunori Kawamura. *Alkali-aggregate reaction. 8th international conference.* -. New York, NY, USA: Sole distributor in the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co., 1989. ISBN: 18-516-6417-3.
- [51] Seyed-Mohammad-Hadi Shafaatian. *INNOVATIVE METHODS TO MITIGATE ALKALI-SILICA REACTION IN CONCRETE MATERIALS CONTAINING RECYCLED GLASS AGGREGATES.* Dizertační práce. Pennsylvania State University, 2012.
- [52] *Prohlášení o vlastnostech č.: Lu4/18.* Mokrá, 2018. URL: [https://www.heidelbergcement.cz/cs/tisk-a-media/dokumenty-ke-stazeni?asset\\_field\\_asset\\_language\\_value=cs%5C&asset\\_field\\_reference\\_location=1410%5C&search\\_api\\_combined\\_1=64%5C&asset\\_field\\_asset\\_document\\_type=All%5C&asset\\_field\\_asset\\_topic=All](https://www.heidelbergcement.cz/cs/tisk-a-media/dokumenty-ke-stazeni?asset_field_asset_language_value=cs%5C&asset_field_reference_location=1410%5C&search_api_combined_1=64%5C&asset_field_asset_document_type=All%5C&asset_field_asset_topic=All).
- [53] *ASTM C1260-01. Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method).* -. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2001.
- [54] *ASTM C289-07. Standard Test Method for Potential Alkali-Silica Reactivity of Aggregates.* 2007th ed. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2007.
- [55] *ASTM C856-20. Standard Practice for Petrographic Examination of Hardened Concrete.* -. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2020.
- [56] *ČSN EN 196-1 (722100). Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti.* 2nd ed. ČR: Český normalizační institut, 2005.
- [57] *Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura.* Česko. URL: <https://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>.
- [58] *Křemičitý písek 0,1-0,5mm 25kg.* Česko, 2015. URL: [https://cdn.epicentrumhome.cz/data/user-content/technicke\\_listy/Sand\\_system/TL-Prirodni\\_kremicite\\_pisky.pdf](https://cdn.epicentrumhome.cz/data/user-content/technicke_listy/Sand_system/TL-Prirodni_kremicite_pisky.pdf).
- [59] *Droba.* Česko, 2007. URL: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?droba>.
- [60] Young-jin Kwon. “A study on the alkali-aggregate reaction in high-strength concrete with particular respect to the ground granulated blast-furnace slag effect”. In: *Cement and Concrete Research* 35.7 (2005), pp. 1305–1313. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.09.021. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604004296>.
- [61] Daniela Eugenia Angulo-Ramírez, Ruby Mejía de Gutiérrez, and Marcelo Medeiros. “Alkali-activated Portland blast furnace slag cement mortars. Performance to alkali-aggregate reaction”. In: *Construction and Building Materials* 179.1 (2018), pp. 49–56. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.183. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061818312674>.
- [62] Zhenguó Shi et al. “Comparison of alkali-silica reactions in alkali-activated slag and Portland cement mortars”. In: *Materials and Structures* 48.3 (2015), pp. 743–751. ISSN: 1359-5997. DOI: 10.1617/s11527-015-0535-4. URL: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-015-0535-4>.

- [63] F. Puertas et al. “A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements”. In: *Journal of the European Ceramic Society* 31.12 (2011), pp. 2043–2056. ISSN: 09552219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221911002159>.
- [64] V. Ongun Ozçelik and Claire E. White. “Nanoscale Charge-Balancing Mechanism in Alkali-Substituted Calcium–Silicate–Hydrate Gels”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7.24 (2016), pp. 5266–5272. ISSN: 1948-7185. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b02233. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.6b02233>.
- [65] Alireza Kashani et al. “The interrelationship between surface chemistry and rheology in alkali activated slag paste”. In: *Construction and Building Materials* 65.1 (2014), pp. 583–591. ISSN: 09500618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.127. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814004607>.
- [66] M. Cyr and R. Pouhet. “Resistance to alkali-aggregate reaction (AAR) of alkali-activated cement-based binders”. In: *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes* -.1 (2015), pp. 397–422. DOI: 10.1533/9781782422884.3.397. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782422761500150>.
- [67] Zhenguang Shi and Barbara Lothenbach. “The role of calcium on the formation of alkali-silica reaction products”. In: *Cement and Concrete Research* 126.1 (2019), pp. 1–12. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105898. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884619308476>.

## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAM	alkalicky-aktivovaný materiál
AAR	reakce alkalického kameniva
ACR	alkalicko-karbonátové reakce
ASR	alkalicko-křemičitá reakce
BFS	blast furnace slag, vysokopecní struska
CA	kalciumaluminát
C <sub>3</sub> S	trikalciumsilikát, alit
C <sub>2</sub> S	dikalciumsilikát, belit
C <sub>4</sub> AF	tetrakalciumaluminoferit, celit
C <sub>3</sub> A	trikalciumaluminát
CH	hydroxid vápenatý, portlandit
CŠH <sub>2</sub>	sádrovec
CSH	kalcium silikátový hydrát
CAH	kalcium aluminátový hydrát
CASH	kalcium aluminosilikátový hydrát
NASH	sodium aluminosilikátový hydrát
(N,C)ASH	sodium,kalcium aluminosilikátový hydrát
C <sub>6</sub> AŠ <sub>3</sub> H <sub>32</sub> , AFt	ettringit, trisulfát
C <sub>3</sub> AŠH <sub>12</sub> , AFm	ettringit, monosulfoaluminát
M <sub>z</sub>	modul zásaditosti
CAS <sub>2</sub>	anorit
CMS <sub>2</sub>	diopsid
C <sub>2</sub> AS	gehlenit
C <sub>2</sub> MS <sub>2</sub>	akermanit
C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	merwinit
CS	wollastonit
M <sub>e</sub>	alkalický kov
w/c	vodní součinitel
UV	ultrafialové
HB	hybridní cement
S	slínek
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
EDS	energeticky disperzní rentgenová spektroskopie
PC	portlandský cement
OP	odpadní produkty
XRF	fluorescenční prvková analýza
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
CEM I	portlandský cement
CEM III	vysokopecní cement
tzv.	takzvaný
např.	například