

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2018

Lada Bradová



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

HYBRIDNÍ SYSTÉMY NA BÁZI ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ A PORTLADSKÉHO CEMENTU

HYBRID SYSTEMS BASED ON ALKALI ACTIVATED MATERIALS AND PORTLAND CEMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lada Bradová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1234/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Lada Bradová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Hybridní systémy na bázi alkalicky aktivovaných materiálů a portlandského cementu

Zadání bakalářské práce:

vypracování literární rešerše
optimalizace dávkování portlandského cementu do alkalicky aktivovaného systému
testování mechanických vlastností
studium mikrostruktury a hydratačního procesu

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

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

Lada Bradová
student(ka)

Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Nejnadějnější cestou pro zlepšení udržitelnosti cementu je výroba směsných portlandských cementů obsahující materiál s latentně hydraulickými vlastnostmi. Vysokopecní struska je jedním z nejvýznamnějších celosvětových zdrojů těchto latentně hydraulických vlastností, hojně využívaná ve směsných cementech, která přispívá ke snížování dopadu cementářského průmyslu na životní prostředí. Nahrazením portlandského slínku za tento materiál je spojeno s nežádoucími účinky - snížení počátečních pevností. Za účelem překonat tyto nevýhody se práce zabývá vývojem hybridního cementu, který vzniká z alkalické aktivace vysokopecní strusky odpadními produkty z výroby vodního skla. Takto aktivovaný nový typ směsného cementu byl navržen tak, aby splňoval mechanické, fyzikální a chemické požadavky dané ČSN EN 197-1 a byl klasifikován do skupiny vysokopecní cement s označením CEM III/C. Účinek alkalické aktivace způsobil nárůst především počátečních pevností (2 dny) oproti referenčnímu vzorku. Z hlediska výroby betonu bylo zajímavé dvojnásobné oddálení doby tuhnutí vůči referenci. Navíc je tento netradiční hybridní cement ekologický a ekonomický.

ABSTRACT

The most promising route to improve the sustainability of cement is to produce the blended Portland cements with supplementary cementitious materials. Blast furnace slag (BFS) is one of the significant pozzolan source used worldwide in blended cements contributing to lowering of the environmental impact of cement industry. On the other hand, the replacement of the Portland clinker is connected with the undesirable effects such as reduction of early strength development. In order to overcome this disadvantage, the study deals with the development of hybrid cements in which the utilization of solid waste alkaline activator quickly awakens the pozzolanic properties of BFS. The new types of blended alkali activated cements were designed to meet the European standard EN 197 1 and classified to the Blastfurnace CEM III/C cements in accordance with the mechanical, physical, chemical and durability requirements. The effect of alkali activation caused an increase in early (2 days) compressive strength development in comparison with reference sample. The setting time was delayed two times which is also interesting from the point of view of concrete production. Moreover, this non traditional hybrid alkali activated Portland cement provides considerable ecologically and economically potential.

KLÍČOVÁ SLOVA

vysokopecní struska, portlandský cement, odpadní produkty z výroby vodního skla, alkalický aktivované materiály

KEYWORDS

blast furnace slag, Portland cement, waterglass waste, alkaline activated materials

BRADOVÁ, Lada. *Hybridní systémy na bázi alkalicky aktivovaných materiálů a portlandského cementu*. Brno, 2018, 40 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce: Ing. Lukáš Kalina, Ph. D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis autora(-ky)

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Lukáši Kalinovi, Ph. D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci.

.....
podpis autora(-ky)

OBSAH

1 Úvod	8
2 Teoretická část	9
2.1 Cement	9
2.2 Suroviny k výrobě portlandského slínku	9
2.3 Výroba portlandského cementu	9
2.4 Hydratační reakce cementu	11
2.5 Hydratační reakce s pucolánem	12
2.6 Alkalická aktivace	12
2.7 Alkalické aktivátory	14
2.7.1 Vodní sklo	14
2.7.2 Složení	14
2.8 Vysokopecní struska	15
2.8.1 Druhy strusky	16
2.8.2 Chemické složení strusky	16
2.8.3 Struktura skelné fáze ve vysokopecní strusce	18
2.8.4 Alkalická aktivace vysokopecní strusky	18
2.9 Hybridní cementy	19
3 Experimentální část	21
3.1 Přehled použitých surovin	21
3.1.1 Vysokopecní struska	21
3.1.2 Cement	21
3.1.3 Kamenivo	21
3.1.4 Odpadní produkty z výroby vodního skla	21
3.1.4.1 Stanovení složení odpadních písků	21
3.2 Příprava cementových směsí	23
3.2.1 Příprava cementových past a malt	23
3.2.1.1 Příprava cementové pasty	23
3.2.1.2 Příprava malty	23
3.3 Použité experimentální metody	24
3.3.1 Stanovení pevnosti v tlaku	24
3.3.2 Stanovení dob tuhnutí	24
3.3.3 Stanovení objemové stálosti	25
3.3.4 Stanovení měrné hmotnosti a měrného povrchu	25
3.3.5 Stanovení sypané hmotnosti	26
3.3.6 Ztráta žíhání	26
3.3.7 Nerozpustný zbytek	26
3.3.8 Kalorimetrie	26
3.3.9 Stanovení síranů jako SO ₃	26
3.3.10 Stanovení chloridů	26
3.3.11 Rentgenová difrakční analýza (XRD)	27

4	Diskuze výsledků	28
4.1	Stanovení mechanických a fyzikálních vlastností	28
4.2	Kalorimetrie	31
4.3	Stanovení chemických vlastností.	33
4.4	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	33
5	Závěr	36
	Seznam použité literatury	37
	Seznam zkratk a symbolů	40

1 ÚVOD

Celosvětová poptávka po betonových výrobcích rok od roku roste. Roste tedy i množství vyrobeného portlandského cementu, jehož výroba je energeticky náročná a je zdrojem značného množství emisí CO_2 , který je spolu s dalšími plyny považován za tvůrce skleníkového efektu. V současné době je cementářský průmysl zodpovědný za 5 až 7 % veškerých celosvětových emisí CO_2 . [1]

Při samotné produkci portlandského cementu, který dominuje světovému trhu, dochází ke vzniku 74 až 81 % emisí CO_2 z celkové produkce betonu. Proto je kladen důraz na snížení dopadu výroby cementu na životní prostředí tím, že se nahradí slínek nebo jen jeho část v betonové směsi podobným cementovým materiálem, jako je například vysokopecní struska, popílek či metakaolín. Další výhodou je, že většina těchto uvedených surovin jsou sekundární produkty z průmyslových výrob. Jedinou překážkou těchto směsných cementů v širším využití je nízká počáteční pevnost. [2] Alternativou těchto směsných cementů mohou být tzv. hybridní alkalické cementy, které obsahují malé procento slínku a kombinují pozitivní charakteristiky materiálu z portlandského cementu a materiálu vzniklých alkalickou aktivací. [3]

Tato práce se bude zabývat přípravou vysokopecního cementu s označením CEM III/C podle normy ČSN 197-1. Hlavní složku tvoří granulovaná vysokopecní struska, jejíž obsah ve směsi tvoří 81 až 95 hm. %, dále pak slínek s minimálním obsahem 5 hm. %.

Cílem práce bude zjistit optimální množství přísad přidaných do směsi, aby odpovídalo označení CEM III/C a tomu odpovídajících mechanických vlastností. Cementová směs bude tvořena vysokopecní struskou aktivovanou odpadními produkty z výroby vodního skla a minimálním množstvím portlandského cementu přípustným normou. Na každé sérii vzorků se budou testovat mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti odpovídající označení CEM III/C popsané v ČSN EN 197-1.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Cement

Cement podle normy ČSN EN 197-1 část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití, je práškové anorganické pojivo, patřící do skupiny hydraulických pojiv. Jehož účinnými sloučeninami jsou CaO s SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , které při styku s vodou reagují za vzniku hydratačních produktů. Tyto hydratační produkty způsobí zatuhnutí, při němž i ve vodě je zachována pevnost a objemová stálost. [4] Nejčastěji vyráběným cementem je portlandský. Název dostal v roce 1824 od anglického zedníka J. Aspdina, jemuž se z něj vyrobený beton připomínal stavební kámen těžící v Portlandu v Anglii. [5]

2.2 Suroviny k výrobě portlandského slínku

Mezi základní suroviny patří vápenec, jíly nebo hlíny a doplňující či korigující složky. Vstupní vápence by měly obsahovat alespoň 76 - 78 % CaCO_3 a hydraulické oxidy (SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3). Vápence také obsahuje i další složky v podobě jílových minerálů, fosforečnanů, alkálií. Pokud se používají hořečnaté vápence, musí být hlídán obsah MgO , který nesmí překročit více jak 6 % hm., jinak by docházelo k předčasnému tuhnutí betonových směsí, a tím i ke snížení jejich pevností. Jílové složky jsou v podobě slíny, jílu, břidlice a dalších surovin rozdílného mineralogického a chemického složení. Tyto suroviny obsahují oxid křemičitý, hlinitý a železitý a lze je zapsat ve tvaru $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Hlavní skupinu jílových minerálů tvoří kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), montmorillonit a illit. Jako poslední se přidávají doplňující složky, tak, aby výsledný slínek vykazoval požadované chemické složení a vlastnosti. Cementová vsázka by měla dohromady obsahovat 78 % CaCO_3 . [6]

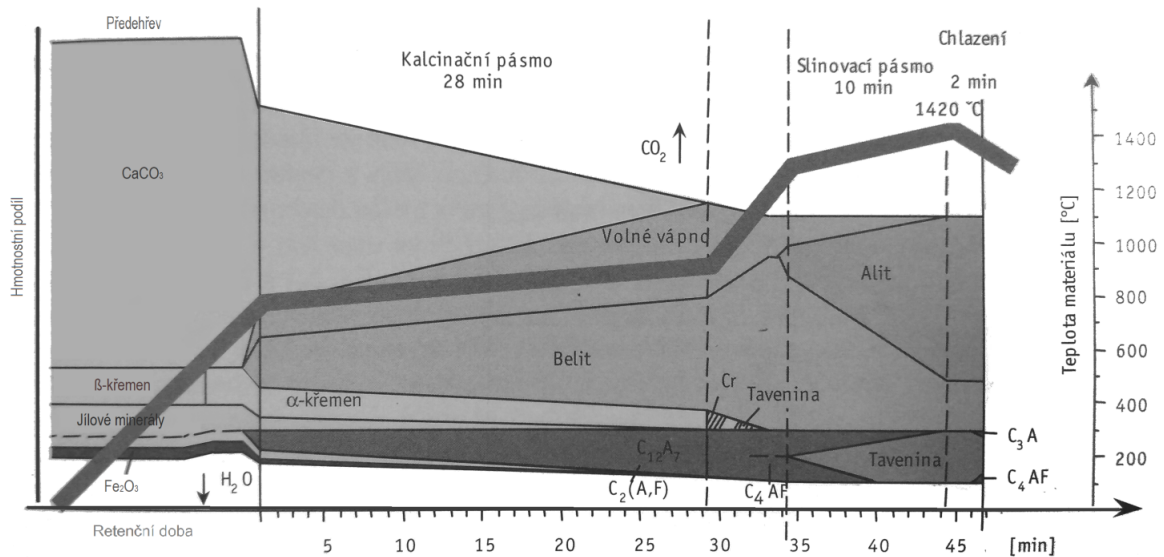
2.3 Výroba portlandského cementu

V dnešní době se využívá především suchá metoda výroby, kdy se všechny suroviny smísí, pomelou na přesně definovanou velikost v kulových mlýnech a zhomogenizují v homogenizačních věžích. Takto připravené směsi se říká cementářská moučka. Ta se přivádí do rotační cementářské pece, která je mírně zkosena a vytápěna koksem či jinými alternativními palivy. Pec lze rozdělit do tří teplotních zón, kdy v každé zóně vznikají odlišné druhy slínkových minerálů. V první tepelné zóně při teplotě 550°C - 700°C dochází ke ztrátě chemicky vázané vody v kaolinitu a začínají také probíhat reakce v pevném stavu za vzniku $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) a $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S - belit) dle rovnice:



Během druhé fáze při 700°C - 750°C vzniká celit (C_4AF) a větší množství belitu (C_2S). V poslední třetí fázi dochází při teplotách 1300°C - 1400°C ke slinování za vzniku alitu (C_3S) dle rovnice:

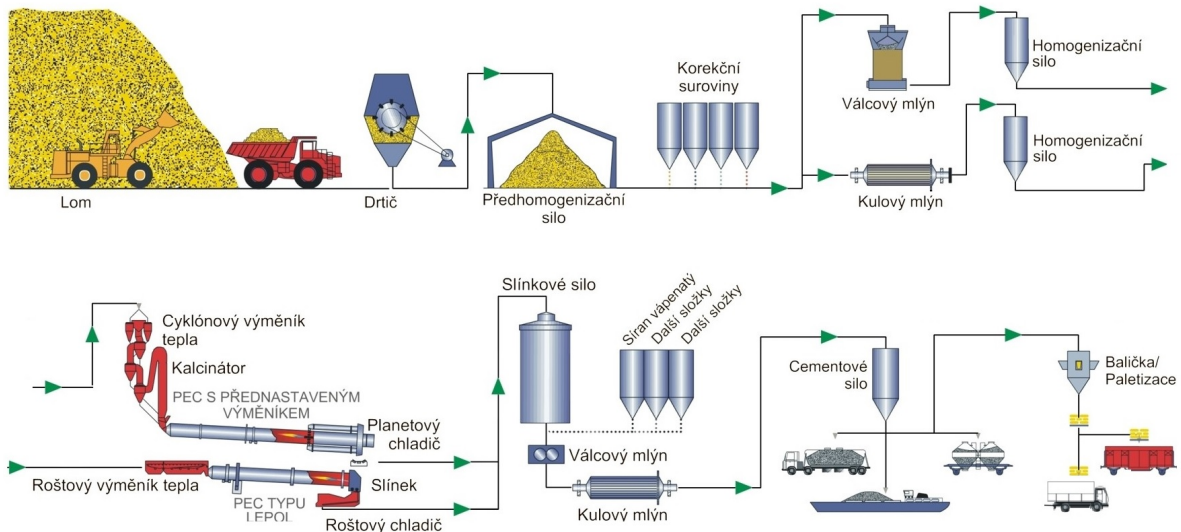




Obr. 2.1: Reakce během výpalu cementové moučky na slínek. [7]

Vzniklý slínek v podobě šedých kuliček se musí rychle ochladit, jinak by docházelo k rozkladu C_3S zpět na C_2S a CaO . [6] Chlazení se provádí pomocí vzduchem chlazených roštů nacházejících se na výstupu z pece. Ochlazený slínek se poté vede na pomletí, během kterého se k němu přidává energosádrovec ($CaSO_4 \cdot 2 H_2O$). Ten vzniká jako odpadní produkt při odsířování ve spalovacích elektrárnách a ve slínku slouží jako regulátor tuhnutí. [8] [7]

Pomletý, nyní už cement, se vede do slínkovny, kde se nechává 3 týdny uležet, poté se balí a expeduje. [9]



Obr. 2.2: Schéma výroby portlandského cementu. [10]

2.4 Hydratační reakce cementu

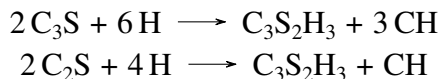
Hydratace portlandského cementu představuje složitý mechanismus reakcí mezi slínkovými minerály, síranem vápenatým a vodou.

Mezi základní slínkové minerály, které tvoří z 90 % portlandský cement patří alit (C_3S), belit (C_2S), celit - brownmillerit (C_4AF) a trikalciualuminát (C_3A). Jejich jednotlivé procentuální zastoupení v portlandském cementu je uvedeno v Tab.2.1

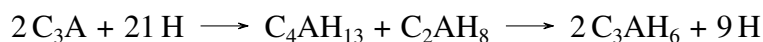
Název	Slovní označení	Chemický vzorec	Vzorec	Obsah
Trikalciumsilikát	alit	$3 CaO \cdot SiO_2$	C_3S	35% - 75%
Dikalciiumsilikát	belit	$2 CaO \cdot SiO_2$	C_2S	5% - 40%
Tetrakalciumaluminoforit	celit - brownmillerit	$4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	9% - 14%
Trikalciumaluminát	amorfní fáze	$3 CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	3% - 15%

Tab. 2.1: Chemické složení portlandského cementu. [9]

Tyto sloučeniny udávají základní hydraulické vlastnosti cementu. Reagují s vodou za vzniku hydrokřemičitanů a hydroaluminátů vápenatých, přičemž nejdůležitějším hydratačním produktem je především gel křemičitanu vápenatého (C-S-H) a portlandit ($Ca(OH)_2$), značený jako CH. Jednotlivé minerály reagují podle rovnice: [11]



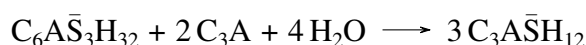
S vodou velmi rychle reagují C_4AF a C_3A za vzniku C-A-H gelů. Tyto gely ovšem nepřispívají k zlepšení hydraulických vlastností, jako je například pevnost, ale způsobují naopak předčasné tuhnutí směsi. Tuto reakci lze popsat rovnicí:



Těmto nežádoucím reakcím lze zabránit přidávkem regulátoru tuhnutí. Jako regulátor se využívá již zmíněný sádrovec ($C\bar{S}H$), který reaguje s C_3A za vzniku ettringitu ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$). Ten vytvoří stabilní ochrannou vrstvu na povrchu hydratujících zrn, která zabrání rychlé hydrataci.



Při pokračující hydrataci dochází k vyčerpání síranových iontů a ettringit se rekrystalizuje na monosulfoaluminát. [9]



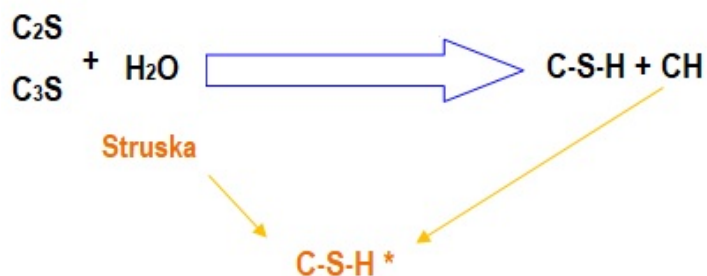
Jelikož se chemické složení portlandského cementu příliš nemění, je obecně uznáváno, že je plně hydratovaný. Sestávající ze 70 % z hydrátu křemičitanu vápenatého (C-S-H), 20 % hydroxidu vápenatého, 7 % hydrátů sulfoaluminátu vápenatého a 3 % bezvodých cementových částic. [7]

2.5 Hydratační reakce s pucolánem

Smyslem směsných cementů je především snížení ekologických dopadů na životní prostředí související s výrobou cementu tak, že se část cementu nahradí vhodným materiálem s podobnými vlastnostmi. Takovýmto materiálem je například pucolán, jehož podstatou je amorfni křemičitan či hlinitokřemičitan. Zjednodušeně lze říci, že pucolány jsou anorganické látky, které za přítomnosti vody a látky poskytující hydroxid vápenatý, tuhnou, tvrdnou a jsou stálé na vzduchu i ve vodě. [12]

Pucolány se dělí na přírodní a umělé. Mezi přírodní pucolány patří materiály zejména sopečného původu, které se vyznačují vysokým obsahem amorfniho křemičitanu a také charakteristickými cementovými reakcemi probíhající pouze za přítomnosti vápna. Tato schopnost reakce se nazývá latentní hydraulita. Tuto schopnost mají i umělé pucolány, mezi které patří například metakaolín, popílek či granulovaná vysokopecní struska. Avšak popílek s vysokým obsahem vápníku nebo vodou chlazená struska reaguje s vodou i v nepřítomnosti vápna na C-S-H gel. Pokud tato reakce není urychlená alkalickými či síranovými roztoky, je natolik pomalá, že nemá příliš mnoho využití. [13]

Reakce, které probíhají při hydrataci portlandského cementu s pucolánem, lze rozdělit do dvou kroků. V prvním rychlejším kroku dochází k reakci slínekových minerálů obsažených v portlandském cementu s vodou, za vzniku C-S-H gelu. Takto vzniklý gel se označuje za primární. Takzvaný sekundární C-S-H gel vzniká pomalejší reakcí materiálu s latentně hydraulickými vlastnostmi a s portlanditem, který vzniká spolu s primárním C-S-H gelem. [14]



Obr. 2.3: Schéma hydratační reakce s pucolánem. [14].

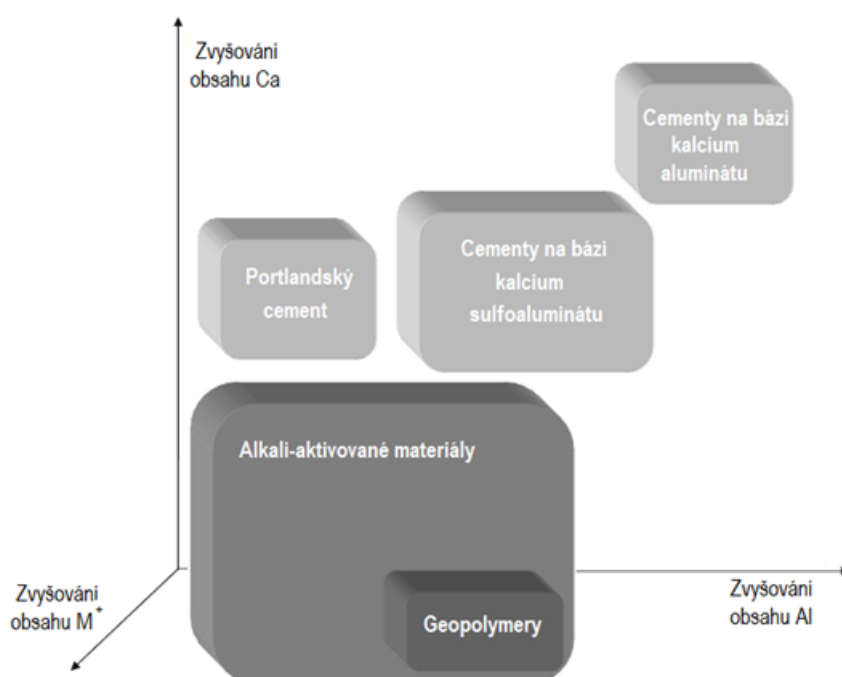
Doby tuhnutí a tvrdnutí v portlandsko-pucolánových maltách jsou variabilní. Počáteční fáze tuhnutí začíná mezi 1 a 3 hodinami a konečná fáze tuhnutí nastává 10 až 12 hodin po namíchání. Díky pomalejší hydrataci pucolánu dosahují malty velmi malých počátečních pevností. Pomletí pucolánů na jemnější částice lze rychlost hydratace urychlit a dosáhnout vyšší konečné pevnosti, která je mnohdy větší, než u malt obsahující pouze portlandským cement. [13]

2.6 Alkalická aktivace

Jak již bylo v minulé podkapitole uvedeno, popularizace směsných cementů stále roste díky možnému snížení ekologických dopadů spojených s výrobou cementu, kdy je část cementu nahrazena materiálem s pucolánovým charakterem. Jelikož vysokopecní struska má pouze

latentně hydraulický charakter, je ji třeba aktivovat vhodnou látkou. Celý tento proces se nazývá alkalické aktivace.

První zmínky o materiálech aktivovaných alkáliemi se datují do roku 1930, kdy H. Kuhl poprvé smíchal strusku s hydroxidem draselným. Na jeho dílo navázal roku 1940 A. O. Purdon, který poprvé provedl rozsáhlou studii o cementu bez slínku, kdy místo něj přidal vysokopecní strusku, na kterou působil hydroxidem sodným. Další rozvoj v této oblasti nastal v roce 1957, kdy G. V. Glukhovskij objevil možnost výroby aluminosilikátových pojiv s nízkým, nebo s žádným obsahem vápničku. [15] Tyto pojiva nazval "soil cement" a popsal je vzorcem $Me_2O \cdot Me_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. V roce 1982 se objevil nový pojem a to geopolymery, kdy jej popsal francouzský vědec J. Davidovits. Ten připravil anorganické pojivo, smícháním metakaolinu s alkalickým roztokem, ve kterém pozoroval strukturu připomínající polymer. [16]



Obr. 2.4: Klasifikace alkali-aktivovaných materiálů v porovnání s portlandským cementem, kalcium sulfoaluminátem a kalcium aluminátem, kdy tmavší barva čtverečků znázorňuje vyšší obsah sodíku nebo draslíku, převzato z [16].

Alkalický aktivovaný materiál je v podstatě jakýkoliv pojivový systém odvozený reakcí alkalické látky (alkalického aktivátoru) se silikátovým materiálem. Mezi aktivátory patří alkalické hydroxidy, silikáty, uhličitany, sírany, hlinitany nebo oxidy - v podstatě libovolná rozpustná látka, která může dodat kationty alkalických kovů, zvyšuje pH reakční směsi a urychlí rozpuštění pevného prekursoru. Silikátovým materiálem se myslí materiál bohatý na aluminosilikátové skupiny, jako je vysokopecní struska, přírodní puzolán nebo popílek. [17] Při alkalické aktivaci dochází ke vzniku hydrátu C-A-S-H. [18]

2.7 Alkalické aktivátory

Alkalickým aktivátorem se rozumí látka, která vytváří vysoké pH prostředí, při kterém se rozpustí aluminosilikátové materiály. Nejčastěji používán je hydroxid sodný či draselný, vodní sklo (jedná se o vodný roztok křemičitanu sodného), uhličitan sodný. Při použití hydroxidu draselného se dosahuje vyšších pevností v tlaku ve srovnání s aktivací hydroxidem sodným. Podle Deventera [19], důsledek jejich odlišných účinků je rozdílná iontová velikost. Menší sodný iont podporuje reakci s menšími silikátovými oligomery, na rozdíl od draselného iontu, který způsobuje tvorbu velkých silikátových oligomerů, což zvyšuje kondenzaci výsledného C-S-H gelu. Jelikož cena draselných hydroxidů je zpravidla vyšší, využívají se především hydroxidy sodné. V současné době se uvažuje o aktivátorech z odpadních produktů, jsou to například odpadní produkty - písky z výroby vodního skla, které budou popsány níže.

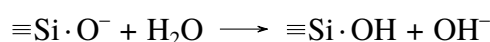
2.7.1 Vodní sklo

Pod pojmem vodní sklo se ukrývá vodní koloidní roztok alkalického křemičitanu s obecným vzorcem $M_2O \cdot n SiO_2$, kdy M je alkalický kov. Nejčastěji se jedná o sodné a draselné křemičitany. Poměr oxidu v tzv. vodním skle je 1:3, při kterém se dosahuje nejvhodnějších vlastností. Vyrábí se od roku 1818, kdy J. N. Fuchs v Německu zavedl první průmyslovou výrobu. [20] Bylo také zjištěno, že tyto alkalické křemičitany jsou nejúčinnějšími aktivátory pro většinu alkalicky aktivovaných materiálů. [15]

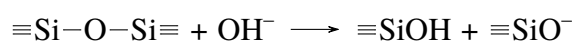
2.7.2 Složení

Vhodnost využití sodného či draselného křemičitanu v alkalicky aktivovaných systémech spočívá v tom, že oba leží v oblasti eutektika s nejnižší teplotou tání. Výrobně převažuje sodný křemičitan nad draselným, jelikož se posuzuje ke standardnímu sklu se složením 75 % SiO_2 a 25 % Na_2O , tedy poměru 3:1. Pokud je vodní sklo blízké tomuto složení - poměru, označujeme ho za sklo neutrální. Při poměru 2:1 už mluvíme o alkalickém sklu. Neutrální skla mají výhodu, že mají malý sklon ke krystalizaci, protože leží v blízkosti eutektika a jsou tím pádem nejstabilnější. Také vykazují lepší lepivost, která se snižuje s množstvím alkálií. Alkalická skla podléhají snáze rekrystalizaci (odskelnění), zejména jsou-li očkovaná vhodnými krystaly. S rostoucím obsahem Na_2O ve skle, dochází ke zmenšení prostorového zesíťování. Pokud už je poměr Na_2O větší než SiO_2 , struktura se stává řetězovou. To má za následek snížení hustoty a měrného odporu. Z tohoto důvodu mají technická vodní skla větší obsah SiO_2 . [20]

Roztoky sodno křemičitanů obsahují přibližně 30 - 60 % tuhého skla a hydrolyzou dochází ke vzniku NaOH, KOH a kyseliny křemičité. Hydrolyzu silikátové sítě můžeme popsat následující rovnicí:



Proces hydrolyzy vede k tvorbě hydridových iontů a zvýšení pH roztoku, toto zvýšení napadá síťové modifikátory (více popsány v 2.8.3) dle rovnice:



Složení vodního skla bývá nejčastěji udáváno křemičitým modulem. Jedná se o molární poměr SiO_2/Me_2O , kde Me^+ je kationt alkalických kovů. Podle Danilova a Korneeva [21], křemičité skla s vyšším poměrem SiO_2 , nemůžou být ve vodě při pokojové teplotě zcela rozpustné. Když částice křemičitanu jsou v kontaktu s vodou, iontové vazby mezi alkalickými a kyslíkovými atomy lze snadno rozrušit a alkalické ionty se rozpustí. Díky nízkému povrchovému napětí vodní sklo skvěle smáčí povrchy.

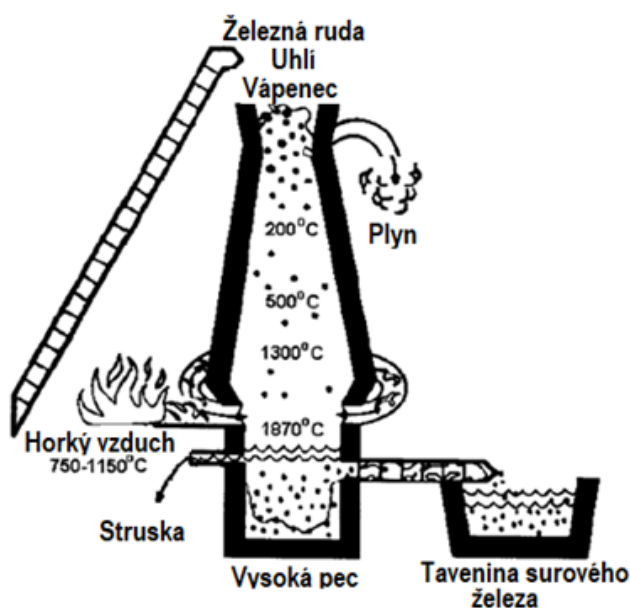
2.8 Vysokopecní struska

V posledních letech se setkáváme se stále větším využitím vysokopecní strusky ve stavebnictví. Tento trend je způsoben objevením její latentně hydraulických vlastností, který z ní vytváří vhodnou alternativu, jak ekonomickou, tak i ekologickou k výrobě portlandského slínku.

Vysokopecní struska vzniká jako vedlejší produkt při výrobě železa ve vysoké peci. Hlavními surovinami je železná ruda, palivový koks a struskotvorné přísady. Struskotvorné přísady slouží k pohlcení obsažených nečistot nacházejících se v železné rudě a v koksu. Patří zde například vápenec ($CaCO_3$) nebo dolomit ($CaMg(CO_3)_2$). [15]

Železná ruda, koks a struskotvorné přísady jsou nepřetržitě dávkovány do horní části vysoké pece. Během poklesu surovin do nižší částí pece se zvyšuje teplota. V nížeji, kde dochází k tavení rudy a vzniku taveniny surového železa, jsou teploty přibližně $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Struska vzniká rozkladem vápence na oxid vápenatý a oxid uhličitý, kdy oxid vápenatý na sebe naváže nečistoty v podobě síry, oxidu křemičitého a oxidu hlinitého. Chemické složení nečistot lze definovat těmito oxidy: $SiO_2-CaO-Al_2O_3$. [15] [22]

Jelikož roztavená struska má nižší specifickou hmotnost, pohybující se kolem 2800 kg/m^3 , plave na povrchu roztaveného surového železa, které má přibližně 7000 kg/m^3 . Teplota odcházející strusky se pohybuje okolo $1500\text{ }^\circ\text{C}$. [7]



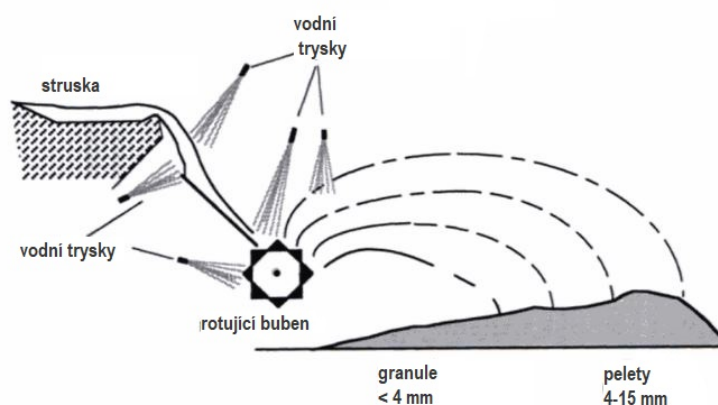
Obr. 2.5: Schéma výroby železa ve vysoké peci. [15].

2.8.1 Druhy strusky

Chemická struktura strusky se liší podle druhu použitého chlazení. Pokud strusku chladíme atmosférickým vzduchem, případně po prvotním zatuhnutí i vodním sprejem, získáme takzvanou “vzduchem chlazenou strusku”. Takto ochlazená struska má převážně krystalickou strukturu a například od granulované strusky má mnohem tmavší barvu. [23]

Granulovanou strusku lze připravit dvěma způsoby. Prvním způsobem je rychlé ochlazení roztavené strusky vypuštěním do vodního bazénu, kde vznikají drobné částice vzhledem připomínající hrubý písek. Při druhém způsobu je působeno tekoucí vodou na vytékající roztavenou strusku, která vtéká do metalurgické stoky. Po ochlazení musí být struska vysušena a rozemleta na požadovanou velikost. Dobře ochlazená struska má světle žlutou, béžovou nebo šedou barvu. Prudké ochlazení slouží k eliminaci vzniku krystalického podílu. Naopak slouží ke vzniku sklovité fáze, která je hlavní prekurzor pro vytvoření hydraulických produktů podobného chemického složení jako má slínek. [23] [7]

Dalším druhem strusky je takzvaná peletizovaná struska, která vzniká vymrštěním roztavené strusky kotoučem do proudu vzduchu a vody. Při tomto postupu vznikají sférické sbalky (pelety). Tyto sbalky bývají využity jako lehké kamenivo do betonových tvárnic. [7]



Obr. 2.6: Schéma výroby granulované a peletizované strusky. [13]

2.8.2 Chemické složení strusky

Aby vyrobené železo mělo stále stejnou strukturu a složení, je třeba dbát na kvalitu vstupních surovin. Díky tomuto dostáváme také stále stejné chemické složení strusky, a můžeme tedy říci, že 95 % vysokopeční strusky je složeno ze čtyř hlavních oxidů: vápenatého, křemičitého, hlinitého a hořečnatého $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. Výsledné složení strusky se však může lišit nejen od vstupní suroviny, ale také od geografické lokace výroby. Lokace může ovlivnit například zásaditost, která se stanovuje modulem zásaditosti M_z . Modul je dán podílem součtu obsažených CaO a MgO a součtu SiO_2 a Al_2O_3 : [15]

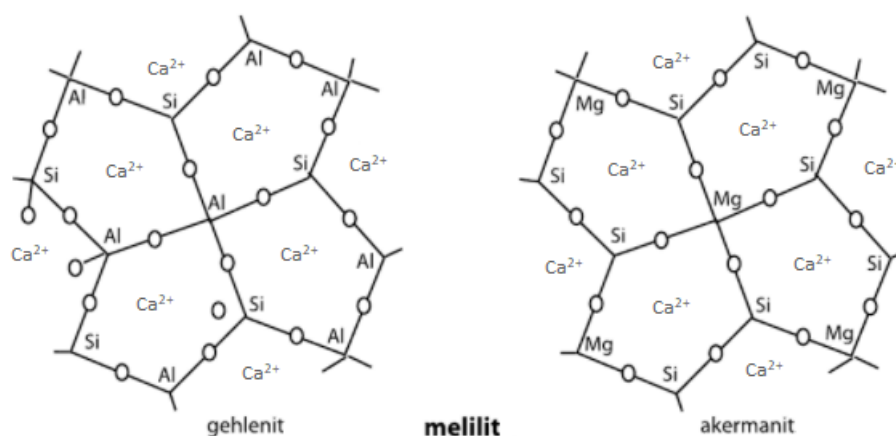
$$M_z = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (2.1)$$

Pokud je hodnota $M_z > 1$, mluvíme o zásadité strusce, v opačném případě se jedná o strusku kyselou. V kyselých struskách se vyskytují především minerály jako jsou anortit ($CaSi_2$) a diopsid ($CaMgSi_2$). V zásaditých struskách se pak můžeme setkat s gehlenitem (C_2AS), akermanitem (C_2MS_2), merwinitem (C_3MS_2), belitem ($\beta-C_2S$), wollastonitem ($\beta-CS$) a dále tuhým roztokem tvořeným gehlenitem a akermanitem, nazývaným melilit. Všechny tyto minerály tvoří kostru strusky. [7] Obsah oxidů ve strusce v roztaveném stavu je přibližně 30 % SiO_2 a 40 % CaO . Další obsažené složky jsou uvedeny v Tab. 2.2. [24] [22]

Složka	Procentní zastoupení
CaO	32 % - 45 %
MgO	5 % - 45 %
SiO_2	32 % - 42 %
Al_2O_3	7 % - 16 %
S	1 % - 2 %
Fe_2O_3	0,1 % - 1,5 %
MnO	0,2 % - 1 %

Tab. 2.2: Průměrné chemické složení vysokopecní strusky. [24]

Chemické složení ovlivňují i metody chlazení roztavené strusky. [25] Rozlišujeme dva druhy: pomalé a rychlé. Při pomalém ochlazení dochází ke vzniku krystalů, obsahující krystalické křemičitany $Ca-Al-Mg$, jejichž podíl závisí na celkovém podílu hlavních oxidů obsažených ve strusce. Nejčastěji vzniká minerál melilit viz. Obr.: 2.7. Dalším vznikajícím minerálem je belit $\beta-C_2S$, což je jediný minerál, který v takto ochlazené strusce vykazuje hydraulické vlastnosti. Vlivem nízkého obsahu minerálů s hydraulickými vlastnostmi se tato struska uplatňuje především jako plnivo do betonu či asfaltu. [7] [15]



Obr. 2.7: Chemická struktura melilitu. [26]

Naopak při rychlém ochlazení dochází ke vzniku sklovité, nekystalické struktury. Tento stav je nositelem latentně hydraulických vlastností, což znamená, že po přidavku vody nereagují, ale až

po přidavku vhodných aktivátorů reagují v podobě tuhnutí nebo tvrdnutí. Obsahuje také stejné oxidy jako portlandský cement jen s rozdílným podílem. [23]

2.8.3 Struktura skelné fáze ve vysokopecní strusce

Nejdůležitějším faktorem, který ovlivňuje chemické složení a také latentní hydraulické vlastnosti vysokopecní strusky, je výše zmíněná skelná fáze. Podle Zachariaovi teorie [15], se ve skelném systému nacházejí tři prvky: síťotvorné, síťové modifikátory a intermediáty. Síťotvorné prvky lze popsat jako malé ionty s co největší valenčním číslem, obklopeny čtyřmi atomy kyslíku, tvořící neuspořádanou trojrozměrnou síť tetraedrů. Těmi to prvky jsou například křemík a fosfor.

Síťové modifikátory jsou atomy s koordinačním číslem 6 nebo 8 a s větším iontovým poloměrem a nižší vazebnou energií s kyslíkem než síťotvorné prvky. Jejich přítomnost způsobuje depolymerizaci sítě a vytvoření vyšší neuspořádanosti. Do této skupiny patří sodík, draslík a vápník. Intermediáty mohou působit jak síťotvorné prvky, tak i síťové modifikátory. Ve vysokopecní strusce jsou těmito intermediáty hliník a hořčík.

Z experimentů vyplývá [15], že čím větší obsah prvků tvořících síťotvorné modifikátory má ve skelné struktuře struska, tím vyšší jsou její hydraulické vlastnosti. K větším hydraulickým vlastnostem přispívá i obsah hliníku, jelikož jeho vazba s kyslíkem je slabší než mezi křemíkem a kyslíkem.

2.8.4 Alkalická aktivace vysokopecní strusky

Alkalické aktivace vysokopecní strusky odpovídá složitému procesu, jenž se provádí nejčastěji pomocí NaOH, Na₂CO₃ nebo vodním sklem (Na₂SiO₃). Aktivace se skládá ze dvou kroků: rozpouštění sklovité fáze a precipitaci reakčních produktů.

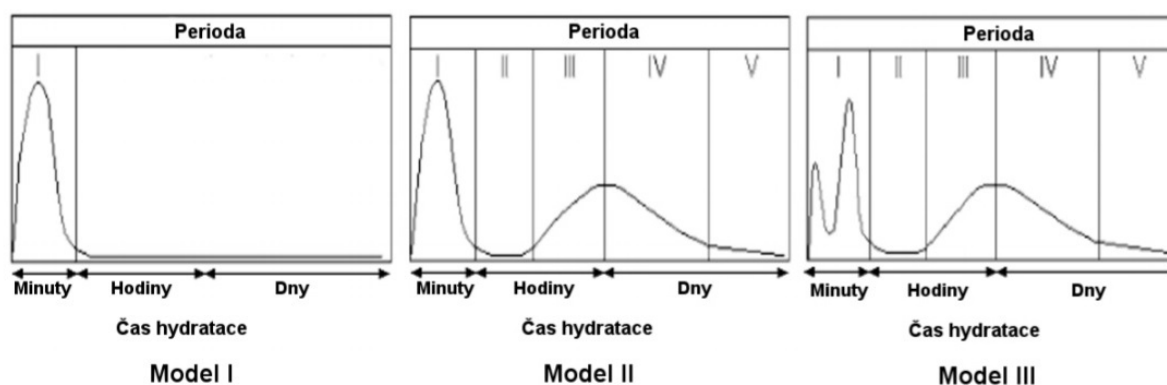
Podle Shi [15], lze popsat alkalickou aktivaci vysokopecní strusky třemi modely, které popisuje Obr. 2.8. Každý z modelů představuje kalorimetrickou křivku, která se mění v závislosti na typu aktivátoru. První model představuje smísení vysokopecní strusky s vodou, při kterém vzniklý pík v tzv. předindukční periodě odpovídá narušení vazeb Ca-O, Si-O a Al-O na povrchu zrn v důsledku polarizačního působení OH⁻ iontů. Vazba Ca-O je mnohem slabší než vazby Si-O a Al-O, a proto se bude v roztoku nacházet vyšší koncentrace Ca²⁺ iontů než iontů (H₂SiO₄)²⁻, (H₃SiO₄)⁻ a (H₄AlO₄)⁻. Dále se bude na povrchu zrn vytvářet vrstva bohatá na Si-Al. Tato vrstva může adsorbovat H⁺ ionty, a tím zvyšovat pH roztoku. Nicméně pH nestoupne natolik, aby se porušilo dostatečné množství vazeb Si-O a Al-O pro vytvoření významného podílu hydratačních produktů.

Model II charakterizuje působení hydroxidu sodného na vysokopecní strusku, při kterém dochází ke vzniku dvou píků. Totožné píky vznikají i u hydratace portlandského cementu a charakterizují rozpouštění zrn a následnou hydrataci za vzniku hydratačních produktů. První pík opět v předindukční periodě charakterizuje rozpouštění zrn, ale také z důvodu vyššího pH i porušování Si-O a Al-O vazeb. Po skončení indukční periody dochází ke vzniku druhého píku, který souvisí s precipitací prvních hydratačních produktů v podobě C-S-H, C-A-H a C-A-S-H s nízkým Ca/Si poměrem. Na rozdíl od hydratace portlandského cementu nedochází k precipitaci Ca(OH)₂, jelikož má vyšší rozpustnost než zmíněné hydratační produkty.

Model III představuje alkalickou aktivaci výše uvedeným vodním sklem či Na₂CO₃. U toho modelu se vyskytují píky tři. První pík v předindukční periodě opět charakterizuje rozpouštění

zrn strusky, avšak druhý pík, taktéž v předindukční periodě představuje reakci Ca^{2+} iontů v roztoku s anionty aktivátoru. Třetí pík opět charakterizuje vznik hydratačních produktů. V závislosti na typu aktivátoru, jeho koncentraci a teplotě mohou být počáteční dva píky v předindukční periodě různě vysoké, vzdálené od sebe, nebo se mohou i překrývat. [15]

Vliv na alkalickou aktivaci strusky má i velikost jejich částic. Částice o velikosti větší než 20 μm reagují velmi pomalu, zatímco částice menší než 2 μm reagují zcela v průběhu přibližně 24 hodin. [27] Nevýhodou takto aktivované strusky je její objemová nestálost, kdy dochází především k velkému smrštění během schnutí. Tento neduh je způsoben strukturním zabudováním alkalických kationtů v C-A-S-H gelu, které snižují množství jeho vrstev a usnadňují redistribuci C-A-S-H gelu po vysušení. [28]



Obr. 2.8: Kalorimetrické modely alkalické aktivace vysokopecní strusky. [15]

2.9 Hybridní cementy

Již několik let je hledán nejvhodnější způsob, jak zužitkovat průmyslové odpady zatěžující životní prostředí, a jak zároveň ulevit nadměrné výrobě slínku, která má negativní dopad na emisní produkci CO_2 . Jedním z řešení této problematiky by mohly být například tzv. hybridní cementy. Tyto cementy jsou tvořeny z majoritní části z materiálu s hydraulickým či latentně hydraulickým charakterem (vysokopecní struska, popílek či přírodní pucolán), který je alkalicky aktivován, a z minoritní části tvořeny portlandským cementem. Dalším jejich cílem je kombinace tradičních vlastností materiálů sestávajících z portlandského cementu a materiálů vzniklých alkalickou aktivací. [29]

Rozlišují se dva typy hybridních cementů. První typ zahrnuje kombinaci vysokého podílu hlinitokřemičitanu (více než 70 %) a portlandského cementu. Druhý typ zahrnuje míchání hlinitokřemičitanu se zdrojem vápníku, jako je například vysokopecní struska.

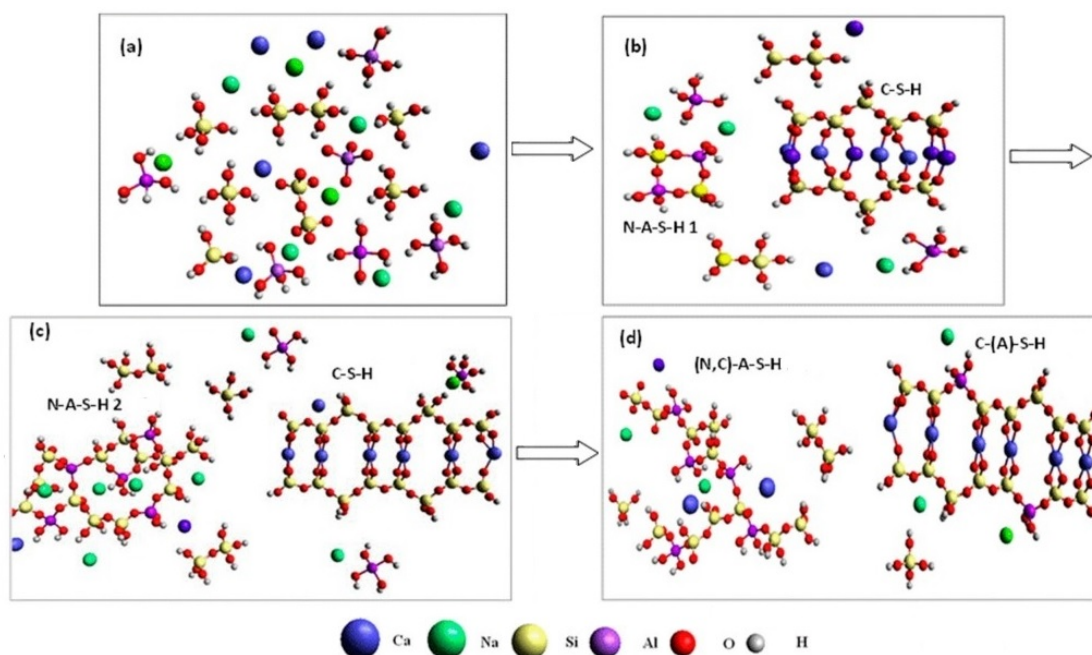
Ve struktuře těchto hybridních cementů se společně s hydratačními gely vzniklými při hydrataci portlandského cementu (C-S-H gel) nachází i hydratační produkty vzniklé alkalickou aktivací (N-A-S-H gel). [30]

Pokud jsou tyto cementy aktivovány silnými alkalickými roztoky, například hydroxidem sodným, převažuje tvorba N-A-S-H gelu. Také bylo prokázáno, že přítomnost hliníku a sodíku prospívá ke konverzi C-S-H gelu na gel typu C-A-S-H. Naopak přítomnost vápníku, připadající na

hydrataci slínku, modifikuje strukturu N-A-S-H gelu vzniklého během hydratace na strukturu (N,C)-A-S-H.

U směsí aktivovaných středně silnými alkalickými sloučeninami (jako jsou alkalické sulfáty, uhličitany nebo fosforečnany) se pozorují v raném věku tuhnutí oba gely N-A-S-H a C-S-H. Počáteční rychlá hydratace křemičitanu vápenatého přítomného ve slínku vytváří dostatečné množství vápníku a zásaditost pro přeměnu části rozpustných alkalických solí na hydroxid sodný, který pak aktivuje sklovité fáze. [31]

Do této skupiny lze zařadit cement s označením CEM III/C, který je předmětem této závěrečné práce, jeho složení se skládá z 95 hm. % vysokopeční strusky a 5 hm. % portlandského slínku. Část vysokopeční strusky je zde nahrazena odpadními produkty z výroby vodního skla, které slouží jako aktivující složka pro alkalickou aktivaci.



Obr. 2.9: Strukturní mechanismus pro tvorbu gelů v hybridních alkalických aktivovaných cementech: a) rozpouštění hlinitokřemičitanů; b) vysrážení N-A-S-H a C-S-H gelů s vysokým obsahem hliníku; c) absorpce oxidu křemičitého oběma gely s nárůstem délky řetězce gelu C-S-H a vytvořením gelů typu N-A-S-H s vysokým obsahem oxidu křemičitého; d) difúze hliníku a vápníku z matrice a jejich vychytávání v gelu C-S-H a N-A-S-H za vzniku gelů (N,C)-A-S-H. [31]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato kapitola se bude zabývat použitými surovinami a zkouškami, které byly provedeny dle normy ČSN EN 197-1 pro vysokopecní cement s označením CEM III/C.

3.1 Přehled použitých surovin

Jak již označení CEM III/C vypovídá, mezi hlavní složky tohoto cementu patří vysokopecní struska (VS). Tato práce se zabývá zjištěním optimálního množství přísad přidaných do cementové směsi, proto tedy nesmí chybět ani chemická charakterizace přísady, kterou tvoří odpadní produkty - písky z výroby vodního skla, jenž jsou více specifikovány v 3.1.4. Přísada splňuje požadavky popsané v ČSN EN 934 - 1.

3.1.1 Vysokopecní struska

Jako hlavní složka pojiva byla využita velmi jemně mletá struska s označením SMŠ 400 od společnosti Kotouč Štramberk, spol. s r. o, s měrným povrchem $400 \text{ m}^2/\text{kg}$, jejíž bližší chemické složení je uvedeno v Tab. 3.1.

3.1.2 Cement

Portlandský cement (PC) s označením CEM I 42,5 R z výrobního závodu Cemmac - Horné Srnie. Chemické složení PC je taktéž uvedeno v Tab. 3.1.

Tab. 3.1: Chemické složení použitých surovin v hm. %, stanoveno pomocí XRF.

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
PC	64,9	20,7	5,4	0,3	0,6	1,3	3,0	3,3	0,3	0,2
VS	41,1	34,7	9,1	0,4	0,9	10,5	1,4	0,3	1,0	0,6
OP	0,1	84,2	0,4	14,2	0,2	-	-	0,6	0,3	-

3.1.3 Kamenivo

Dle ČSN EN 196-1 byla použita směs křemičitých písků ve třech různých velikostech frakce. Frakce s označením PG I byl normový písek jemný, PG II střední a PG III hrubý.

3.1.4 Odpadní produkty z výroby vodního skla

Odpadní produkty (OP), byly z výroby vodního skla ze společnosti Vodní sklo, a.s.

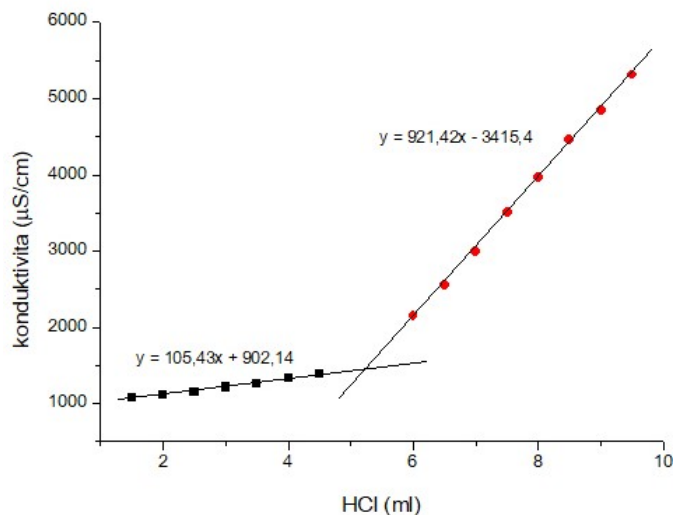
3.1.4.1 Stanovení složení odpadních písků

Surové OP z výroby vodního skla, v sobě ukrývají jak nezreagované vstupní suroviny, tak i vodní sklo. Lze je tedy stanovit stejným způsobem, jak lze stanovit obsah Na₂O a SiO₂ u vodního skla, a to konduktometrickou titrací 1 M roztokem HCl, kdy konduktometrická titrace využívá elektrickou vodivost roztoku ke zjištění koncentrace stanovované látky.

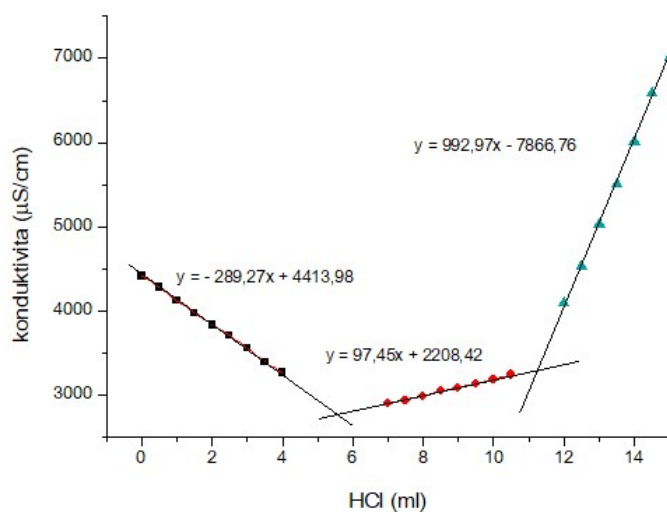
Při titraci vodního skla probíhají následující rovnice:



Lze tedy usoudit, že reakce budou stejně probíhat i u titrace písků. Samotná titrace lze rozdělit do dvou kroků. Při prvním kroku se stanoví obsah Na_2O dle rovnice 3.2, kdy se na vzniklé konduktometrické křivce objeví pouze jeden zlom odpovídající celkovému obsahu Na_2O (V_{HCl}). Druhý krok je stanovení obsahu SiO_2 , kde je nutné zvýšit poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ tak, aby roztok obsahoval vedle křemičitanu rovněž volný hydroxid. Zvýšení poměru se docílí přidáním roztoku NaOH do roztoku stanovovaných písků. Opět vznikne titrační křivka, která ovšem má zlomy dva. První zlom odpovídá vytitrovanému OH^- a SiO_3^{2-} ($V_{1,\text{HCl}}$), zatímco druhý zlom odpovídá vytitrovaným iontům HSiO_3^- ($V_{2,\text{HCl}}$). Samotný obsah SiO_2 se získá z rozdílu obou spotřeb roztoku HCl získaných z titračních křivek. [32]



Obr. 3.1: Příklad naměřené konduktometrické křivky pro stanovení Na_2O .



Obr. 3.2: Příklad naměřené konduktometrické křivky pro stanovení SiO_2 .

Pro výpočet obsahu SiO_2 a Na_2O byly použity následující vzorce:

$$m_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{1000} \cdot M_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot \frac{100}{m_{\text{vz}}} [\%] \quad (3.3)$$

$$m_{\text{SiO}_2} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot (V_{2,\text{HCl}} - V_{1,\text{HCl}})}{1000} \cdot M_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{100}{m_{\text{vz}}} [\%] \quad (3.4)$$

Výsledný obsah Na_2O a SiO_2 v OP byl stanoven výše uvedenou metodou na **7,89 hm. % Na_2O** a **16,03 hm. % SiO_2** .

3.2 Příprava cementových směsí

V experimentální části byla připravována a testována pětice vzorků. Jejich složení bylo sestaveno tak, aby odpovídalo CEM III/C popsané v ČSN EN 197-1, tedy 5 hm. % slínku přepočítaného na hm. % přidávaného PC a 95 hm. % VS. Množství OP z výroby vodního skla byl zvolen ze znalosti jejich obsahu Na_2O , který byl vztažen na hmotnost VS. Volené hmotnostní poměry $\text{Na}_2\text{O}/\text{VS}$ jsou uvedeny v Tab. 3.2.

Tab. 3.2: Složení cementových směsí.

Označení vzorků	Poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{VS}$	Množství surovin (hm. %)		
		VS	CEM I 42,5 R	OP
Ref.	0	94,34	5,66	0
V-0,3	0,3	89,92	5,66	4,42
V-0,6	0,6	86,74	5,66	7,60
V-0,9	0,9	83,78	5,66	10,56
V-1,2	1,2	81,02	5,66	13,32

3.2.1 Příprava cementových past a malt

3.2.1.1 Příprava cementové pasty

Při přípravě pasty byl použit vodní součinitel $w/c = 0,35$, jehož hodnota se získala z kaše normální konzistence. Dále bylo odváženo 500 g cementové směsi, podle procent uvedených v Tab 3.2. Odvážené množství vody bylo vneseno do míchací nádoby normové míchačky s předdefinovanými cykly, a poté k ní byla přisypána cementová směs. Po prvních 90 sekundách míchání na nízké otáčky, bylo míchání na 30 sekund pozastaveno a pomocí stěrky byla ulpělá pasta odstraněna ze stěn nádoby. Poté pokračoval proces míchání dalších 90 sekund na nízkou rychlost.

3.2.1.2 Příprava malty

Pro přípravu malty bylo odváženo 450 g cementové směsi a 450 g písku z každé frakce uvedené v Tab. 3.1.3 a 225 g vody, což odpovídalo $w/c = 0,5$. Voda byla vnesena do míchací nádoby, kde k ní byla opatrně přidána cementová směs a bylo započato míchání nízkou rychlostí.

Po 30 sekundách byla přisypána písečná frakce. Míchání malty bylo po 90 sekundách přerušeno na dobu 30 sekund, při kterých se stěrkou odstraňovala ulpělá malta ze stěn míchací nádoby. Poté následovalo posledních 90 sekund míchání při vyšších otáčkách. Dvě třetiny připravené maltové směsi byly převedeny do lehce naolejované formy o rozměrech 40 mm × 40 mm × 160 mm. Takto částečně naplněná forma byla zhutněna po dobu 30 sekund na vibračním stole a doplněna zbylou částí malty. Došlo k dalšímu zhutnění a odstranění přebytečné malty z povrchu formy. Takto připravená zkušební tělesa byla na 24 hodin uložena do vlhkého prostředí, poté došlo k odformování a uložení těles do vody.

3.3 Použité experimentální metody

Kapitola pojednává o mechanických, fyzikálních a chemických experimentálních metodách popsaných v ČSN EN 197-1 pro vysokopeční cement s označením CEM III/C.

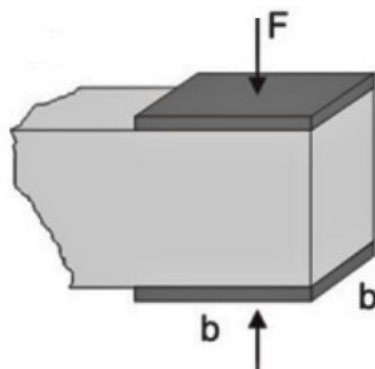
3.3.1 Stanovení pevnosti v tlaku

Stanoví pevnosti v tlaku se řadí do základních mechanických zkoušek k posouzení vlastností cementových pojiv. Zkouška byla prováděna na základě normy ČSN EN 196-1 na zkušebních tělesech tvaru trámečků o rozměrech 40 mm × 40 mm × 160 mm. Na trámečky byla provedena zkouška tlakem pomocí pohyblivého pístu, kdy se měřila tlaková síla potřebná pro porušení struktury materiálu. Pevnost v tlaku se poté vypočítala ze vztahu:

$$\sigma_T = \frac{F_{max}}{S}, \quad (3.5)$$

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

Testování na zkušebních tělesech probíhalo po 2, 7 a 28 dnech na zařízení Beton System pod označením Desttest 3310.



Obr. 3.3: Schéma testování pevnosti v tlaku. [33]

3.3.2 Stanovení dob tuhnutí

Znalost dob tuhnutí malt je nezbytná v případě jejich transportu či umístění. Obecně lze označit počátek tuhnutí za dobu, kdy se směs tvořená z vody a cementu přestává chovat jako plastická hmota. Zkouška, která byla provedena na základě ČSN EN 196-3 pomocí ručního Vicatova

přístroje, spočívá v pozorování vnikající jehly do cementové kaše až do doby, než je dosaženo předepsané hodnoty.

Při stanovení počátku tuhnutí se do Vicatova přístroje vložila jehla pro stanovení počátku tuhnutí a do Vicatova prstence cementová kaše připravená způsobem popsaným v 3.2.1.1. Do prstence s kaší byla ve stejných časových intervalech pouštěna jehla tak dlouho, až byla hodnota na stupnici 6 ± 3 mm. Tato vzdálenost určovala počátek tuhnutí.

Stanovení konce tuhnutí se provádělo na připravených kaších použitých pro stanovení počátku tuhnutí, kdy se naplněný Vicatův prstenc otáčel dnem nahoru a byla vyměněna jehla za jehlu s nástavcem pro konec tuhnutí. Vpichy jehly se prováděly po vhodných časových intervalech do doby, kdy se vpich do cementové kaše rovnal 0,5 mm, tedy konec tuhnutí nastal tehdy, kdy nástavec pro konec tuhnutí již nezanechal obrys na cementové kaši.

3.3.3 Stanovení objemové stálosti

Objemová stálost v průběhu tuhnutí a tvrdnutí cementových malt je jednou ze základních podmínek k dosažení jejich optimálních technických parametrů. Na průběh objemových změn malty působí jak vlivy vnější (teplota, vlhkost), tak vlivy vnitřní, dané především volbou surovin a vlastním složením cementové malty. Zkouška v tomto případě probíhala na základě normy ČSN EN 196-3 pomocí Le Chatelierových objímek, které byly zhotoveny z pružného kovu, které se naplnily cementovou pastou připravenou podle 3.2.1.1. Po zatvrdnutí, které trvalo 24 hodin byla změřena vzdálenost mezi hroty. Objímky se poté 3 hodiny vařily ve vodě. Po uplynulém čase došlo k vyjmutí objímek z vařící vody a opět byla změřena vzdálenost mezi hroty. Objemově stálé cementové malty mají mít rozdíl mezi změřenými vzdálenostmi menší než 10 mm.



Obr. 3.4: Le Chatelierova objímka. [34]

3.3.4 Stanovení měrné hmotnosti a měrného povrchu

Jemnost mletí cementu se vyjadřuje jako měrný povrch, který lze vypočítat z časů potřebných pro průtok určitého množství vzduchu zhutněným cementovým lůžkem o dané velikosti a porozity. Stanovení měrné hmotnosti bylo prováděno na základě ČSN EN 196-6, kdy byla nejprve pyknometrickou metodou zjištěna měrná hmotnost daných cementových směsí. Poté bylo vytvořeno zhutněné lůžko, které bylo vloženo do přístroje pro stanovení permeability a měřen čas průchodu vzduchu přes zhutněné lůžko. Měrný povrch se vypočítal z času, který odpovídal určitému množství prošlého vzduchu cementovým lůžkem a známých hodnot referenčního materiálu.

3.3.5 Stanovení sypné hmotnosti

V praxi s měrnou hmotností, tedy s jemností mletí materiálu, úzce souvisí i hmotnost sypná. Tu lze dále dělit na hmotnost volně sypanou a hmotnost setřesenou. Tyto hmotnosti poskytují informace vztahující k požadované velikosti obalů, skladovacích hal, skladů a pod. Tato zkouška byla provedena na základě ČSN EN 1097-3, kdy se určité množství cementových směsí nasypalo do definované nádoby, která se poté zvažila.

3.3.6 Ztráta žíhání

Zkouška byla provedena dle ČSN EN 196-2 v oxidační atmosféře vzduchu za vypuzení oxidu uhličitého a vody při 950 °C. Při těchto podmínkách se dále oxidují všechny oxidovatelné prvky, které se vyskytují v cementové směsi (Mn, Fe).

3.3.7 Nerozpustný zbytek

Byla použita metoda stanovení nerozpustného zbytku cementu v kyselině chlorovodíkové a uhličitanu sodném, kdy se postupovalo dle ČSN EN 196-2. Jedná se o metodu vážkovou, kdy se nejprve na vzorek působilo zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za účelem co nejmenšího vysrážení rozpustného oxidu křemičitého. Poté došlo k působení vařícího roztoku uhličitanu sodného pro případné rozpuštění vysráženého oxidu křemičitého.

3.3.8 Kalorimetrie

Charakteristickým rysem každého pojiva je jeho reakce s vodou, během které dochází k exotermické reakci. Exotermičnost reakce je způsobena uvolňováním tepla z probíhajících reakcí uvnitř pojiva, mezi nich patří smáčecí a rozpouštěcí teplo. Tato tepla vznikají z rozpouštění jednotlivých složek, dále vzniká teplo z hydratace iontů, krystalizace a z reakcí nových hydrátů vzniklých ve směsi. Údaje z kalorimetrie jsou nezbytné pro charakterizaci chemického chování pojiv zejména ve směsích s různými složkami. [35]

Pro zjištění vývinu hydratačního tepla byla použita izotermální kalorimetrie na přístroji TAM Air isothermal microcalorimeter. Pomocí kalorimetrie lze odhadnout počátky tuhnutí či tvrdnutí a také porovnat vliv přísad na vývoj hydratačního tepla.

3.3.9 Stanovení síranů jako SO₃

Síranové ionty nepříznivě ovlivňují strukturu betonových konstrukcí, jelikož reagují se solemi a vodou za vzniku entringitu, což vede ke zvětšení objemu. Tento nárůst objemu je spojen krystalizačními tlaky, které narušují strukturu cementového tmele. Proto byla provedena analýza na přístroji G4 ICARUS HF. Podstatou měření bylo spalování pevného vzorku ve vysokofrekvenční peci natlakované čistým kyslíkem, kdy se výsledné reakční plyny (CO₂, SO₂) měřily pomocí infračervených detektorů.

3.3.10 Stanovení chloridů

Přítomnost velkého obsahu chloridů v cementové směsi může způsobit případnou korozi ocelové vyztuže, a tím oslabit celkovou pevnost betonových konstrukcí. Z toho důvodu se stanovuje obsah

chloridů. V tomto případě byla provedeno stanovení dle Mohra, jehož podstatou je srážení chloridových iontů odměrným roztokem dusičnanu stříbrného na indikátor chroman draselný. Nejprve se srážejí stříbrné kationty s chloridovými anionty za vzniku bílé sraženiny, dle rovnice:



Po vysrážení všech chloridových iontů se začnou s první přebytečnou kapkou srážet stříbrné kationty s anionty indikátoru za vzniku červenohnědé sraženiny, která indikuje bod ekvivalence. Reakci popisuje rovnice:



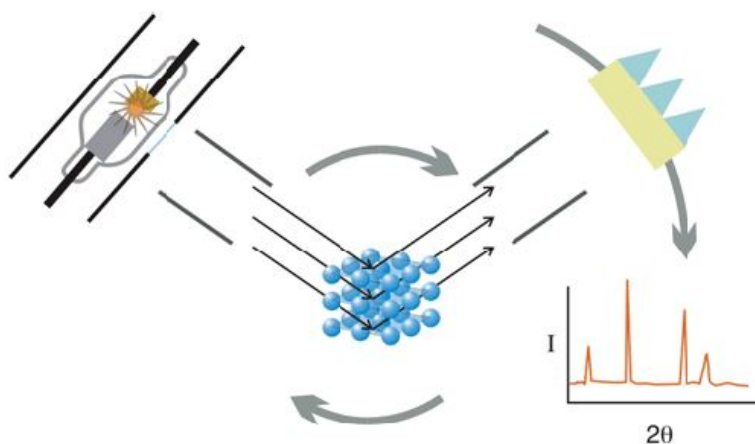
3.3.11 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Jedná se o metodu využívanou pro strukturní analýzu pevných krystalických látek, při které se uplatňuje interakce rentgenového záření s částicemi mřížkových rovin krystalických látek. Krystalické látky jsou definovány jako pravidelně se opakující roviny atomů, které tvoří krystalovou mřížku. Pokud dopadne rentgenový paprsek na tuto mřížku, dojde v malé míře k jeho částečnému pohlcení, odrazu a rozptýlení. Při charakteristickém dopadovém úhlu rentgenového záření dochází k interferenci rozptýleného záření a vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar nám popisuje, o jaký druh a uspořádání atomů se jedná. [35]

Podmínka pro vznik difrakčních maxim je dána Braggovou rovnicí:

$$2 d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (3.8)$$

kde n je řád reflexe, λ je vlnová délka rentgenového záření, d a vzdálenost mřížkových rovin, θ Braggův úhel. Z Braggovy rovnice a ze znalosti dopadového úhlu, lze vypočítat vzdálenost mřížkových rovin a i hodnoty mřížkových parametrů, charakterizující krystalové soustavy. [35] V tomto případě bylo zjišťování fázového složení vzorků prováděno na cementových pastách, které byly proměřovány na přístroji Empyrean od firmy PANalytical pomocí měděné katody v různých časových intervalech odpovídajících jednotlivým fázím hydratace cementových past.



Obr. 3.5: Schématický princip rentgenové difrakce, převzato z [35].

4 DISKUZE VÝSLEDKŮ

V této kapitole jsou popsány výsledné hodnoty zkoušek, které byly popsány v dřívější kapitole.

4.1 Stanovení mechanických a fyzikálních vlastností

Vývoj pevnosti v tlaku v závislosti přídatku OP je uveden v Tab. 4.1. Je zde patrné, že vzorky aktivované OP dosahovaly při dvoudenním stáří vyšších hodnot, než vzorek referenční. Při tomto stáří došlo u vzorku V-1,2 k navýšení pevnosti v tlaku odpovídající šestinásobku hodnoty reference. Tento počáteční nárůst pevnosti pro vzorky s přídatkem OP koresponduje s výsledky kalorimetrického stanovení, kdy došlo po smíchání směsi s větším obsahem OP k navýšení pH roztoku a tedy docílení rychlejšího rozpouštění zrn strusky, které vedlo ke vzniku většího množství hydratačních produktů. Více je tento proces popsán v kapitole 4.2.

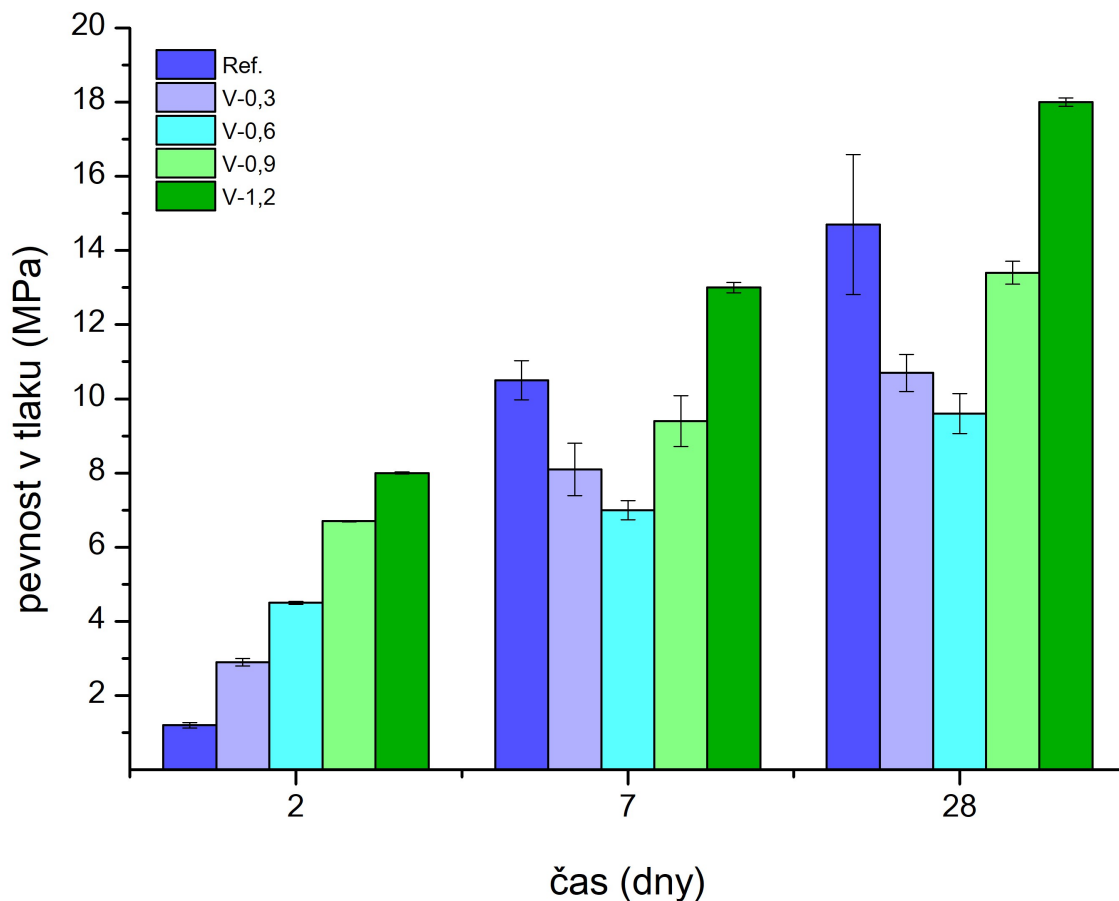
Tab. 4.1: Mechanické a fyzikální vlastnosti referenčního vzorku a hybridních cementů¹.

Vzorek	Pevnost v tlaku (MPa)			Počátek tuhnutí (min) (≤ 75)	Konec tuhnutí (min)	Objemová stálost (min) (≤ 10)
	2 dny (-)	7 dní (≥ 16)	28 dní ($\geq 32,5$)			
Ref.	1,2	10,5	14,7	162	262	0,9
V-0,3	2,9	8,1	10,7	158	217	0,4
V-0,6	4,5	7,0	9,6	142	194	0,3
V-0,9	6,7	9,4	13,4	187	237	0,1
V-1,2	8,0	13,0	18,0	324	417	2,2

Při stáří 7 dní došlo k navýšení pevnosti v tlaku u referenčního vzorku o přibližně osminásobek oproti 2 dennímu stáří. Ze vzorků aktivovaných OP dosahoval nejvyšších hodnot vzorek V-1,2, a to 13 MPa. Tedy oproti 2 denním pevnostem vykázal nárůst o 63 %. Co se týče dlouhodobější pevnosti, tam jsou již hodnoty většiny vzorků s přídatkem OP nižší než hodnoty referenčního vzorku.

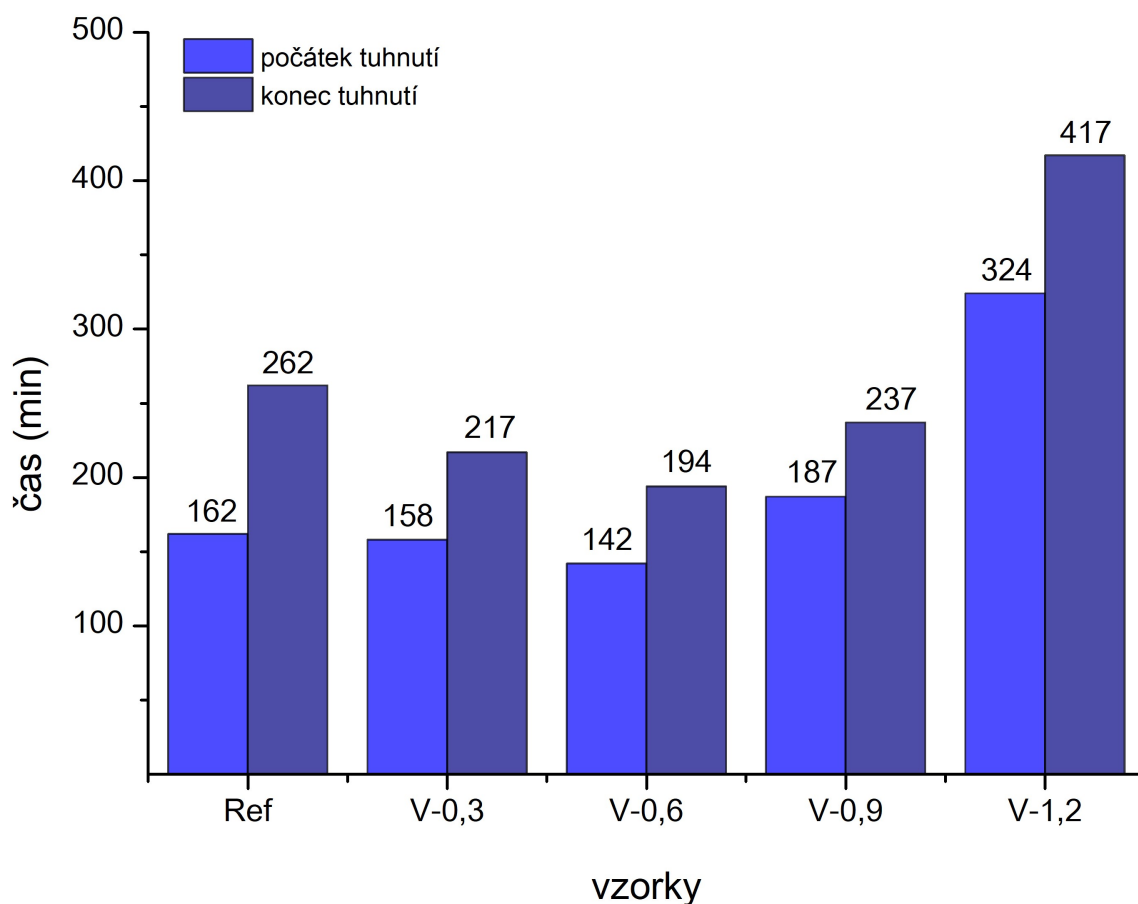
Po 28 dnech opět došlo k nárůstu pevností všech vzorků oproti 7 dnům přibližně o 28 %. Referenční vzorek a především V-1,2 stále převyšovaly pevnosti ostatních vzorků. Z Obr. 4.1 je patrný rovnoměrný nárůst pevností všech vzorků v závislosti na stáří. U vzorků V-0,3, V-0,6 a V-0,9 je nárůst pevností pozvolnější. Tyto pozvolné nárůsty korespondují s vývojem hydratačního tepla z kalorimetrického stanovení znázorněného na Obr. 4.4, kdy u vzorků s přídatkem OP došlo časem k ustálení uvolněného tepla, avšak u referenčního vzorku je trend s časem rostoucí. Je třeba upozornit, že žádný ze vzorků nedosáhl předepsané hodnoty dle ČSN EN 197-1. To je patrně způsobeno nízkým obsahem alkalického aktivátoru či přidávaného PC, jehož hodnota je na nejnižší možné hranici a to 5 hm %.

¹Požadované hodnoty pro CEM III/C dle normy ČSN EN 197-1 jsou v tabulce uvedeny kurzívou.



Obr. 4.1: Graf závislosti pevnosti v tlaku na stáří vzorků.

Trendy vývoje počátků a konců tuhnutí byly pro přehlednost vloženy do grafu (Obr. 4.2). Z něj je patrné, že se zvyšujícím se OP do hodnoty odpovídající vzorku V-0,6 dochází k urychlení počátku i konce tuhnutí oproti referenčnímu vzorku. Naopak u vzorků V-0,9 a V-1,2 se tento trend mění a dochází k oddálení počátku i konce tuhnutí. U vzorku V-1,2 je dokonce počátek oddálen o dvojnásobek od referenčního vzorku. Což může být způsobeno rychlou tvorbou primárního C-S-H gelu okolo zrn VS, který zamezil jejímu dalšímu rozpouštění. Toto tvrzení potvrzuje i kalorimetrické stanovení (Obr. 4.3), ze kterého lze díky postavení píků určit počátek i konec tuhnutí. V tomto případě byl u vzorku V-1,2 pozorován znatelný posun píku, odpovídajícího vzniku hydratačních produktů, který určoval počátek tuhnutí. Pokud se vrátíme zpět ke grafu počátku tuhnutí a zaměříme se na časové rozdíly mezi počátkem a koncem tuhnutí u jednotlivých vzorků, tak u vzorku V-0,3 a V-0,9 byly patrné poměrně malé rozdíly. Nejmenší rozdíl měl vzorek V-0,9, jehož hodnota byla 50 minut, což je oproti referenčnímu vzorku či V-1,2 téměř o dvojnásobek méně.



Obr. 4.2: Graf závislosti počátku a konce tuhnutí vzorků.

Jednou z hlavních překážek širšího využití alkalicky aktivovaných materiálů je jejich nízká objemová stálost. Tomuto jevu se nevyhnuly ani zde testované vzorky. Z hodnot objemových stálostí uvedených taktéž v Tab. 4.1 je patrné smrštění u vzorků V-0,3 až V-0,9. Vzorek V-0,9 vykazoval smrštění o 0,8 mm oproti referenčnímu vzorku. Naopak u vzorku V-1,2 došlo k rozpínání. Nicméně hodnoty všech vzorků jsou stále v požadovaném rozmezí.

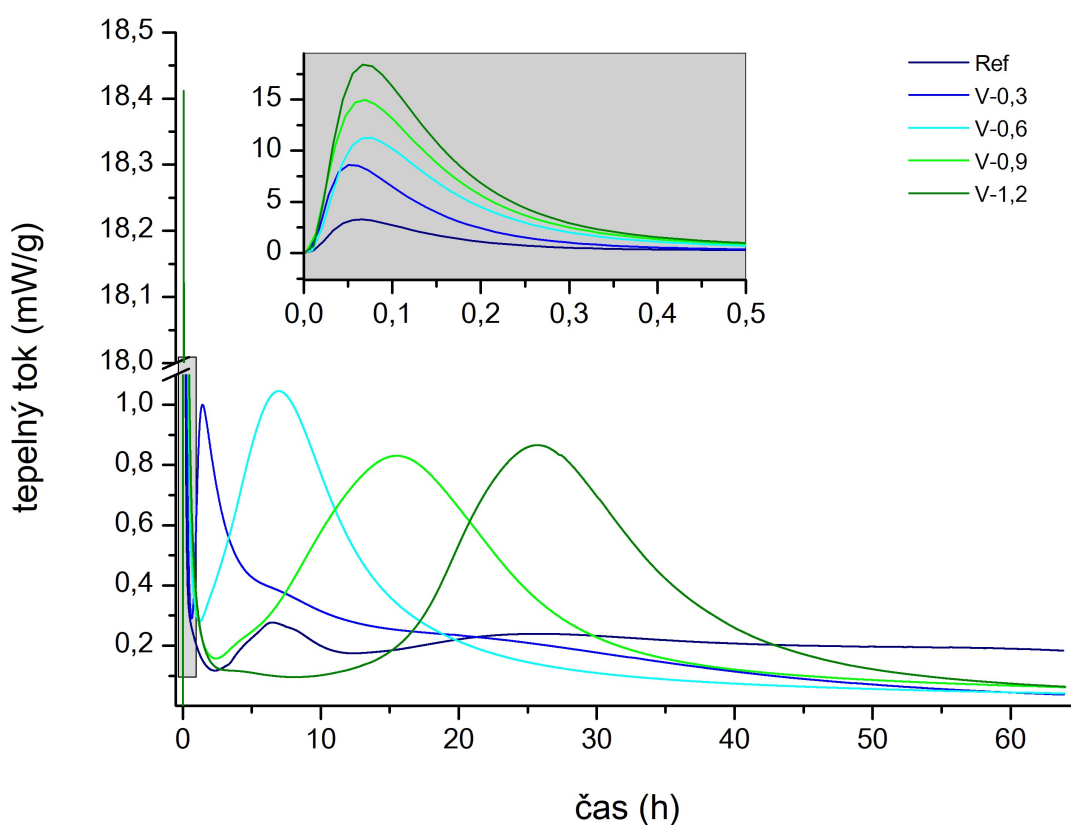
Dále byly provedeny stanovení měrné hmotnosti, měrného povrchu a sypané hmotnosti, jejichž výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 4.2. Jak je patrné, hodnoty měrné hmotnosti poměrně kolísají a žádný ze vzorků nesplnil doporučenou hodnotu. Nejblíže doporučené hodnotě byl vzorek V-1,2 s hodnotou 2932 kg/m³ a dále pak vzorek V-0,6 s 2926 kg/m³. Naopak hodnoty vzorků pro měrný povrch jsou již v doporučeném rozmezí, jejichž hodnota se pohybuje okolo 370 m²/kg. Je zde i patrná klesající tendence směrem ke vzorku V-1,2, která je dána náhradou obsahu jemné VS za hrubší OP. Jako poslední fyzikální charakteristika daných vzorků byla stanovena sypaná hmotnost, jejíž hodnota byla u všech vzorků v předepsaném rozmezí. Pokud zanedbáme hodnotu vzorku V-0,6, je zde patrná zvyšující se tendence sypané hmotnosti s přidáváním OP. Důvodem tohoto zvyšování je rozdílná distribuce částic VS a OP.

Tab. 4.2: Fyzikální vlastnosti referenčního vzorku a hybridních cementů ².

Vzorek	Měrná hmotnost (kg/m ³) (2950)	Měrný povrch (m ² /kg) (300 - 450)	Sypná hmotnost (kg/m ³) (900 - 1300)
Ref.	2990	380	1051
V-0,3	2865	374	1057
V-0,6	2926	375	1041
V-0,9	2812	371	1080
V-1,2	2932	360	1086

4.2 Kalorimetrie

V této kapitole jsou popsány vlivy přidavku OP na teplotní změny při probíhajících fyzikálních a především chemických dějích ve vzorcích v závislosti na čase.



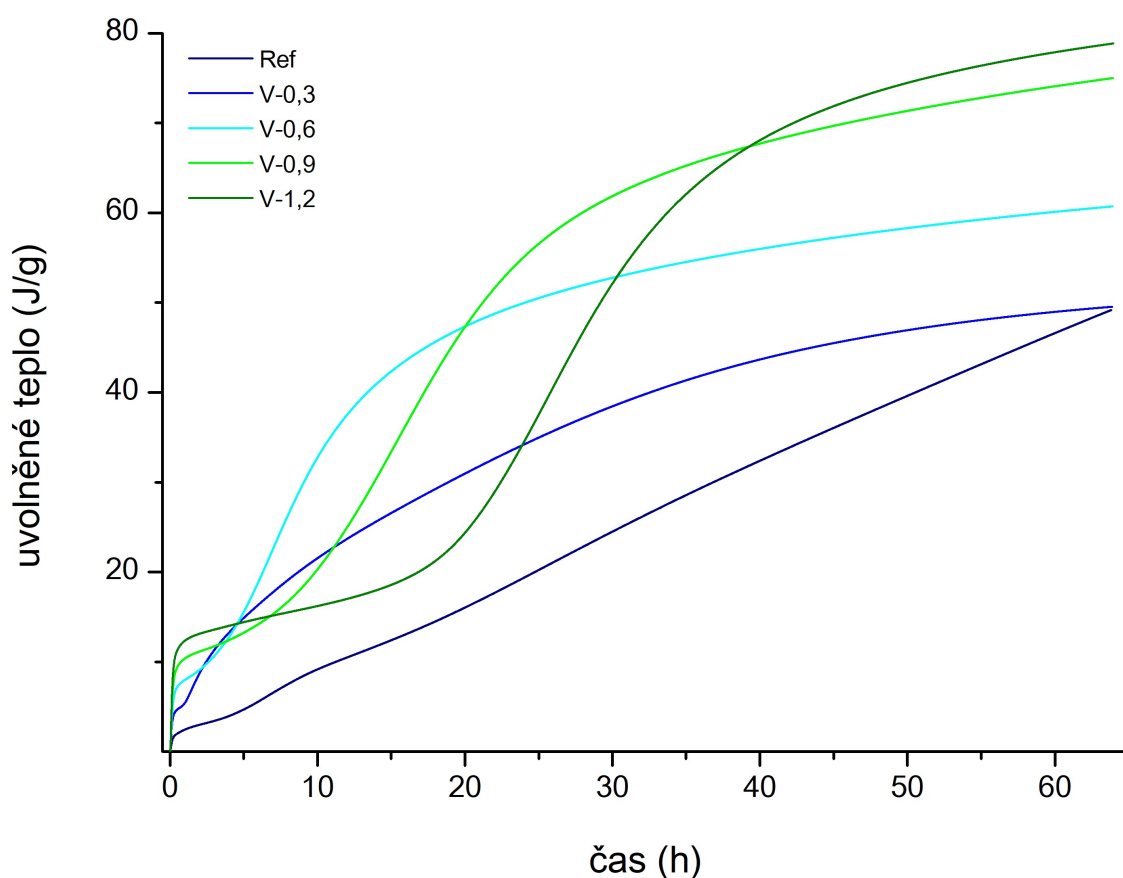
Obr. 4.3: Kalorimetrické stanovení

Z naměřených závislostí uvedených na Obr. 4.3, především ze zvětšené oblasti je zřejmé, že v prvních minutách od smíchání surovin docházelo k rozpouštění zrn VS, které následně vedlo ke vzniku primárního C-S-H gelu. Rozpuštění VS závisí na pH roztoku. V tomto případě s

²Doporučené hodnoty pro CEM III/C dle Příručky technologa jsou v tabulce uvedeny kurzívou.

rostoucím přídatkem OP došlo k navýšení pH roztoku. To způsobilo narušení vazeb Ca-O, Si-O a Al-O, které se projevilo navýšením tepelného toku. Do zmíněného navýšení tepelného toku se patrně zapojila i tvorba primárního C-S-H gelu. Nejvyšší hodnotu měl vzorek V-1,2 a to přibližně 17,5 mW/g, což je oproti referenčnímu vzorku, který měl hodnotu 2,5 mW/g přibližně o sedminásobek více.

Po přibližně 2,5 hodinách od namíchání došlo u vzorku V-0,3 ke vzniku píku odpovídajícího majoritní precipitaci pojivové fáze. Nejpozdější vývoj tohoto píku byl pozorován u vzorku V-1,2, u kterého nastal až po přibližně 26 hodinách. Jak již bylo zmíněno u dob tuhnutí, tento pomalý nástup vzniku sekundárního C-S-H gelu mohl být způsoben rychlou tvorbou primárního C-S-H gelu okolo zrn strusky v počátečních fázích alkalické aktivace, což zpomalilo rozpouštění zrn VS a uvolňování Ca^{2+} iontů do roztoku.



Obr. 4.4: Celkové uvolněné teplo.

Obr. 4.4 udává závislost hydratačního tepla na čase. Toto teplo udává vznik hydratačních produktů jako je C-S-H, C-A-S-H nebo v případě hybridních cementů (N,C)-A-S-H. Ze závislosti je patrné, že se s přídatkem OP docílilo vyšší hodnoty hydratačního tepla, ale za delší časový úsek. Dále bylo u vzorků v pozdějších fázích hydratace patrné ustálení vývinu tepla. To ovšem neplatilo pro referenční vzorek. Ten již od začátku vykazoval pozvolně rostoucí lineární charakter, který ze znalosti výsledků pevnosti v tlaku po 28 dnech překonal vzorky V-0,3 až V-0,9, nicméně na hodnoty vzorku V-1,2 nedosáhl.

4.3 Stanovení chemických vlastností.

Z výsledků uvedených v Tab. 4.3 pro stanovení ztráty žíhání, které určuje obsah krystalické vody či uhličitánů je patrné, že nejmenší obsah těchto látek měl referenční vzorek, naopak u vzorku V-0,9 a V-1,2 byl nárůst o 0,8 % hm. Tyto vzorky dále vykazovaly nadlimitní množství nerozpustného zbytku, což je způsobeno přidáním OP, které obsahují nerozpustný SiO_2 v podobě křemičitého písku. Tento problém by mohl být vyřešen přidáním křemičitanu sodného v pevné formě, což by přispělo k nižšímu podílu OP s nerozpustným křemičitým pískem.

Dalšími uvedenými výsledky v Tab. 4.3 jsou obsahy chloridů a síry v různých sloučeninách. Tyto složky se vyskytují především ve vstupních surovinách a jejich pozdější účinky na betonovou konstrukci jsou zřídka kdy prokázány. Přestože chloridy nejsou výrazně škodlivé pro samotný beton, mohou způsobit korozi vložené ocelové výztuže. Tato koroze vede k vážnému poškození betonové konstrukce. [4] V tomto případě byl obsah chloridů ve vzorcích v setinách procent. Můžeme opět pozorovat jejich klesající obsah s přidáním OP. U vzorku V-1,2 byl zaznamenán pokles obsahu chloridů o 2 setiny oproti referenčnímu vzorku. V případě vysokého obsahu síry v různých sloučeninách, by mohlo docházet ke vzniku dodatečného ettringitu a sádrovce, které by způsobovaly vznik trhlinek či praskání betonu. Ve vzorcích použitých v této práci je celkový obsah síry v různých sloučeninách opět velmi nízký, jelikož bylo použito malé množství cementu, který je hlavním zdrojem síranových iontů ve směsi. Samotná VS je taktéž zdrojem síry, což je patrné z Tab. 3.1, kde je opět patrná klesající tendence u vzorků s přidáním OP.

Tab. 4.3: Chemické vlastnosti referenčního vzorku a hybridních cementů ³.

Vzorek	Ztráta žíháním ($\leq 5\%$)	Nerozpustný zbytek ($\leq 5\%$)	Obsah SO_3 ($\leq 4\%$)	Obsah chloridů ($\leq 0,1\%$)
Ref.	0,9	0	0,61	0,03
V-0,3	1,3	2,3	0,58	0,03
V-0,6	1,6	4,7	0,56	0,02
V-0,9	1,7	7,3	0,55	0,02
V-1,2	1,7	8,9	0,53	0,01

4.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Analýza byla provedena u referenčního vzorku a vzorku V-1,2 v době konce jejich indukční periody. Ta byla zjištěna z kalorimetrického stanovení ze znalosti kalorimetrických křivek podle Obr. 4.3. Vzorek V-1,2 byl vybrán z důvodu vykazování nejlepších mechanických, fyzikálních a chemických vlastností, a také proto, aby se porovnaly případné odlišnosti vzniklých fází způsobených rozdílným principem aktivace.

³Požadované hodnoty pro CEM III/C dle normy ČSN EN 197-1 jsou v tabulce uvedeny kurzívou.

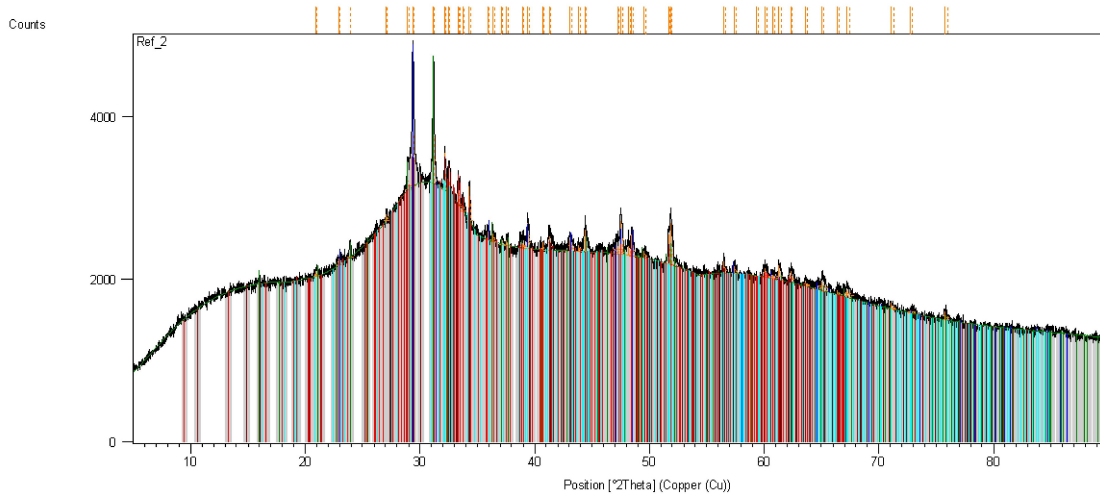
Pro přibližné hodnocení zastoupených fází byla v Tab. 4.4 použita následující stupnice:

- (++++) - fáze tvoří majoritní složku
- (+++) - fáze přítomna ve značném množství
- (++) - fáze přítomna ve středně velkém množství
- (+) - fáze přítomna v malém množství
- (-) - fáze není přítomna

Tab. 4.4: Přibližné krystalické fázové složení referenčního vzorku a vzorku V-1,2.

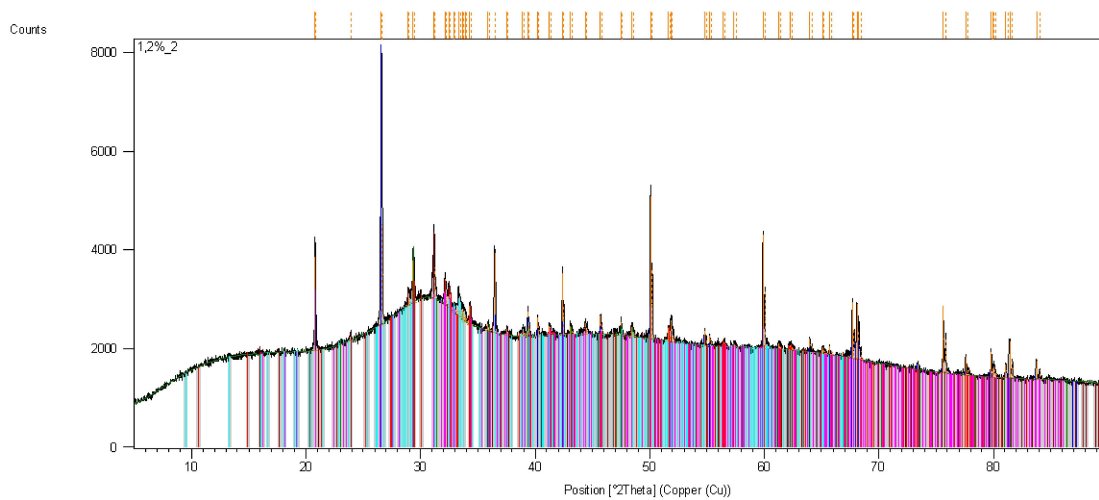
	Vzorec	Ref.	V-1,2
Kalcit	CaCO ₃	+++	+
Hatrurit	Ca ₃ SiO ₅	++	++
Křemen	SiO ₂	-	++++
Akermanit	Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	+++	++
Merwinit	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	++	+
Larnit	Ca ₂ (SiO ₄)	+	+

Z rengenogramů Obr. 4.5 a Obr. 4.6 je patrné, že byly v obou vzorcích detekovány krystalické fáze odpovídající VS, a to akremanit a merwinit. U vzorku V-1,2 byla přítomnost těchto fází detekována v menší míře, jelikož se tyto fáze z části rozpustily. Přídavek OP způsobil u vzorku V-1,2 výrazné navýšení obsahu křemene, jehož píky dominovaly rengenogramu na Obr. 4.6. Dále byl v obou vzorcích přítomen kalcit. V referenčním vzorku se nacházel ve velkém množství, což bylo patrně způsobeno reakcí vápenatých iontů se vzdušným CO₂. Na rozdíl od referenčního vzorku se ve vzorku V-1,2 nacházelo velmi malé množství kalcitu, což mohlo být zapříčeno zabudováním vápenatých iontů hydratačními produkty. Dále byly detekovány v menší míře minerály odpovídající PC, těmito minerály byly larnit a hatrurit. Portlandit s ettringitem, patří do skupiny minerálů vyskytujících se při hydrataci PC, nebyly v testovacích vzorcích detekovány. Portlandit se mohl vlivem vzdušného CO₂ zreagovat na kalcit. Ettringit se patrně vytvářel, ale z důvodu velmi nízkého obsahu přidávaného PC, který obsahuje pouhých 5 % sádrovce a vysokého podílu amorfnní fáze, nebyl detekován.



Phase	Chemical Formula	Phase Name	Space Group	Weight %	Crystal System	Space Group Symbol
Ca (C O3)	Calcium Carbonate	Calcite, syn.	R-3c	25 [%]	Rhombohedral	R-3c
Ca2 Mg (Si O7)	Calcium Magnesium Silicate	Akermanite, syn.	P-421m	29 [%]	Tetragonal	P-421m
Ca3 Mg (Si O4)2	Calcium Magnesium Silicate	Merwinite, syn.	P21/c	19 [%]	Monoclinic	P21/c
Ca3 Si O5	Calcium Silicon Oxide	Hatrunite, syn.	Cm	20 [%]	Monoclinic	Cm
Ca2 (Si O4)	Calcium Silicate	Larnite, syn.	P21/m	7 [%]	Monoclinic	P21/m

Obr. 4.5: Rentgenogram pro referenční vzorek.



Phase	Chemical Formula	Phase Name	Space Group	Weight %	Crystal System	Space Group Symbol
Si O2	Silicon Oxide	Quartz	P3121	46 [%]	Hexagonal	P3121
Ca (C O3)	Calcium Carbonate	Calcite, syn.	R-3c	9 [%]	Rhombohedral	R-3c
Ca3 Si O5	Calcium Silicon Oxide	Hatrunite, syn.	Cm	13 [%]	Monoclinic	Cm
Ca2 Mg (Si O7)	Calcium Magnesium Silicate	Akermanite, syn.	P-421m	13 [%]	Tetragonal	P-421m
Ca3 Mg (Si O4)2	Calcium Magnesium Silicate	Merwinite, syn.	P21/c	11 [%]	Monoclinic	P21/c
Ca2 Si O4	Calcium Silicate	Larnite, syn.	P21/m	8 [%]	Monoclinic	P21/m

Obr. 4.6: Rentgenogram pro vzorek 1,2.

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo vypracování studie o hybridních cementech, které se v dnešní době ukazují jako vhodná alternativa portlandských cementů a to především díky snížení obsahu portlandského cementu a jeho nahrazení jinou latentně hydraulickou látkou aktivovanou například odpadními produkty z výroby vodního skla. Tento nový typ pojiva přispívá nejen ke snížení ekonomických, ale také ekologických dopadů spojených s výrobou slínku. Dalším cílem práce bylo porovnání jejich mechanických, fyzikálních a chemických vlastností s běžnými vysokopecními cementy, nesoucí označení CEM III/C.

Z výsledků pevností v tlaku vyplývá, že hybridní cementy aktivované odpadními písky vykazovaly lepší počáteční pevnosti než referenční vzorek. Nicméně s pozdějším časem docházelo k převýšení pevností vzorků V-0,3, V-0,6 a V-0,9 referencí. Vzorek V-1,2 dosahoval pokaždé nejvyšších pevností. U výsledků počátků a konců tuhnutí byl opět pozorovatelný podobný trend jako u pevností. Vzorky V-0,3 a V-0,6 dosahovaly nejmenších časů oproti referenci a opět všem vzorkům dominoval vzorek V-1,2. Jeho počátek tuhnutí byl oddálen o dvojnásobek času reference. Výsledky počátků tuhnutí korespondovaly s výsledky získanými kalorimetrickým stanovením, u kterých bylo patrné pro vzorek V-1,2 posunutí píku odpovídajícího majoritní precipitaci pojivové fáze. Kalorimetrické stanovení dále také ukázalo vývoj hydratačního tepla, které mělo opět nejvyšší vzorek V-1,2.

Výsledky chemických vlastností potvrzují přednosti hybridních cementů, jelikož bylo docíleno snížení obávaných chloridů a síranů u všech vzorků s přidavkem odpadních písků. I zde byla patrná klesající tendence ke vzorku V-1,2. To však neplatilo pro výsledky ztráty žíháním a nerozpuštěného zbytku. Hodnoty nerozpuštěného zbytku pro vzorky V-0,9 a V-1,2 dokonce přesáhly předepsanou hodnotu ČSN EN 197-1 o 2,3 až 3,9 hm. %. Jak již bylo zmíněno při diskuzi výsledků, tento problém by mohl být vyřešen přidáním pevného křemičitanu sodného, který by eliminoval nerozpuštěný písečný podíl nacházející se v odpadních píscích.

Rentgenová difrakční analýza poukázala na poměrně velké snížení obsahu kalcitu u vzorku V-1,2 oproti referenčnímu vzorku, což bylo patrně způsobeno zabudováním vápenatých iontů do hydratačních produktů. U obou zkoumaných vzorků nebyly detekovány minerály vyskytující se v portlandském cementu při jeho hydrataci.

I přesto že nesplnil požadovanou hodnotu dle ČSN EN 197-1 pro pevnost v tlaku, kterou nesplnil ani referenční vzorek, lze celkově považovat za nejlepší vzorek V-1,2, tedy vzorek s poměrem $\text{Na}_2\text{O}/\text{VS} = 1,2$. Ten vykazoval ze všech vzorků ve všech provedených zkouškách nejlepší mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti. Pro zlepšení mechanických vlastností, tedy pevnosti v tlaku, se nabízí řešení v pomletí hlavních komponent (VS), což by vedlo ke zvětšení měrného povrchu a tedy ke zlepšení alkalické aktivace.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Hodnocení životního cyklu betonových konstrukcí*. 2015. URL: <http://www.betontks.cz/sites/default/files/2015-5-03.pdf>.
- [2] Alexis Sagastume Gutiérrez et al. “Improved selection of the functional unit in environmental impact assessment of cement”. In: *Journal of Cleaner Production* vol. 168./ (2017), pp. 463–473. ISSN: 09596526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.007. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617319947>.
- [3] J.F. Rivera et al. *Hybrid cement based on the alkali activation of by-products of coal*. ., 2014.
- [4] *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Oxford: Elsevier, 2004. ISBN: 07-506-6256-5.
- [5] Jakub Jirásek and Martin Vavro. *Nerostné suroviny a jejich využití*. 2008th ed. Ostrava: VŠB, 2008. ISBN: 978-802-4813-783.
- [6] Jan Hlaváč. *Základy technologie silikátů. celostátní vysokoškolská příručka pro studenty oboru 27-06-8 Technologie silikátů*. 2. upr. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988.
- [7] 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.
- [8] Luboš Svoboda. *Stavební hmoty*. 1. české vyd. Bratislava: Jaga, 2004. ISBN: 80-807-6007-1.
- [9] Zdeněk Šauman. *Maltoviny I*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1993. ISBN: 80-214-0509-0.
- [10] *Anorganická pojiva*. Hornicko-geologická fakulta, 2007. URL: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html.
- [11] Zainab Hashim Abbas and Hassen Shaker Majdi. “Study of heat of hydration of Portland cement used in Iraq”. In: *Case Studies in Construction Materials* vol. 7 (2017), pp. 154–162. ISSN: 22145095. DOI: 10.1016/j.cscm.2017.07.003. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214509517300608>.
- [12] A.M. Neville. *Properties of concrete*. 3rd ed. Harlow: Longman Scientific and Technical, 1986. ISBN: 05-824-0626-9.
- [13] M.S.J. Gani. *Cement and concrete*. 1st ed. London, 1997. ISBN: 04-127-9050-5.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] John L. Provis and Jan Stephanus Jakob Van Deventer. *Geopolymers. structure, processing, properties and industrial applications. /*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009. ISBN: 978-1-84569-449-4.

- [17] edited by John L. Provis and Jannie S. J. van Deventer. *Alkali Activated Materials State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*. Aufl. 2014. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. ISBN: 978-940-0776-722.
- [18] *Why Alkali-Activated Materials are NOT Geopolymers ?* Web, 2015. URL: <https://www.geopolymer.org/faq/alkali-activated-materials-geopolymers/>.
- [19] Dali Bondar et al. “Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans”. In: *Cement and Concrete Composites* vol. 33.issue 2 (2011), pp. 251–260. ISSN: 09589465. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.10.021. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946510001885>.
- [20] Miloš Bohuslav Volf. *Technická skla a jejich vlastnosti*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987. ISBN: 04-808-87.
- [21] *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes. 1*. Waltham, MA: Woodhead Pub., 2014. ISBN: 978-1-78242-276-1.
- [22] Dr.S.N. Ghosh. *Cement and Concrete Science and Technology*. 1st ed. 1: ABI Books Pvt. Ltd, 1991. ISBN: 81-85522-00-6.
- [23] “Properties and Uses of Iron and Steel Slag”. In: (), pp. 1–10.
- [24] Ivanka N. Grubeša et al. *Characteristics and uses of steel slag in building construction*. 1st edition. Waltham, MA: Elsevier, 2016. ISBN: 978-0-08-100976-5.
- [25] Sara Yasipourtehrani et al. “Investigation of thermal properties of blast furnace slag to improve process energy efficiency”. In: *Journal of Cleaner Production* vol. 149.1 (2017), pp. 137–145. ISSN: 09596526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.02.052. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617302664>.
- [26] Joseph Davidovits. *Geopolymer chemistry and applications*. 3rd ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2011. ISBN: 978-2-9514820-5-0.
- [27] 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* vol. 40.issue 9 (2010), pp. 1341–1349. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461000089X>.
- [28] Hailong Ye and Aleksandra Radlińska. “Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag”. In: *Cement and Concrete Research* vol. 88./ (2016), pp. 126–135. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.07.001. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884616300928>.
- [29] Hamdy El-Diadamony et al. “Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes”. In: *HBRC Journal* ./ (2016), pp. -. ISSN: 16874048. DOI: 10.1016/j.hbrcj.2015.05.005. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1687404815000486>.
- [30] Johanna M. Mejía et al. “Preparation and characterization of a hybrid alkaline binder based on a fly ash with no commercial value”. In: *Journal of Cleaner Production* ./104 (2015), pp. 346–352. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.05.044. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652615005910>.

- [31] Inés Garcia-Lodeiro et al. “Hydration of Hybrid Alkaline Cement Containing a Very Large Proportion of Fly Ash. A Descriptive Model”. In: *Materials* 9.8 (2016), pp. 605–. ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma9070605. URL: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/7/605>.
- [32] “Konduktometrické stanovení složení vodního skla”. In: *Chemické listy* 102.6 (2008), pp. 444–446.
- [33] *Cementy - základní vlastnosti. I*, 2010. URL: http://home1.vsb.cz/~khe0007/opory/opory.php?stranka=malty_cement_zk.
- [34] *SOUNDNESS OF CEMENT BY LE-CHATELIERS METHOD (IS:4031-PART 3-1988). I*, 2013. URL: <http://civilblog.org/2013/05/04/soundness-of-cement-by-le-chateliers-method-is4031-part-3-1988/>.
- [35] *Instrumentation In Materials Engineering*. Skripta. Brno University Of Technology, 2015.

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

CA	kalciumaluminát
C ₃ S	trikalciumsilikát, alit
C ₂ S	dikalciumsilikát, belit
C ₄ AF	tetrakalciumaluminoforit, celit
C ₃ A	trikalciumaluminát
CH	hydroxid vápenatý, portlandit
(CŠH)	sádrovec
C-S-H	kalcium silikátový hydrát
C-A-H	kalcium aluminátový hydrát
C-A-S-H	kalcium aluminosilikátový hydrát
N-A-S-H	sodium aluminosilikátový hydrát
(N,C)-A-S-H	sodium, kalcium aluminosilikátový hydrát
C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	ettringit
C ₃ A \bar{S} H ₁₂	monosulfoaluminát
<i>M_z</i>	modul zásaditosti
CAS ₂	anorit
CMS ₂	diopsid
C ₂ AS	gehlenit
C ₂ MS ₂	akermanit
C ₃ MS ₂	merwinit
CS	wollastonit
w/c	vodní součinitel
VS	vysokopecní struska
PC	portlandský cement
OP	odpadní produkty
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	fluorescenční prvková analýza
CEM III	vysokopecní cement
tzv.	takzvaný