



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OVĚŘENÍ INOVATIVNÍHO PŘÍSTUPU K NÁVRHU ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ

VALIDATION OF AN INNOVATIVE APPROACH TO THE DESIGN OF ALKALI-ACTIVATED MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marek Kejík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1810/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Marek Kejík**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Ověření inovativního přístupu k návrhu alkalicky aktivovaných materiálů

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše ohledně vlivu složení na vlastnosti alkalicky aktivované strusky
2. Návrh složení a příprava malt na bázi alkalicky aktivované strusky
3. Sledování fyzikálně–mechanických vlastností připravených vzorků v čase
4. Studium mikrostruktury na vybraných vzorcích
5. Vyhodnocení a diskuze získaných výsledků

Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

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

Bc. Marek Kejík
student

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce představuje přístup k vyjádření složení alkalicky aktivovaných materiálů na základě tří hlavních charakteristik. Jedná se o typ aktivátoru, molaritu aktivátoru a objemový zlomek prekursoru, potažmo kameniva. Cílem práce je praktické ověření tohoto přístupu, a to zejména s ohledem na množství prekursoru, kameniva i aktivátoru při konstantní molaritě základních tří typů aktivátorů (Na_2CO_3 , NaOH , sodné vodní sklo). U připravených vzorků past i malt na bázi alkalicky aktivované strusky byly studovány vlivy těchto faktorů na jejich základní vlastnosti, konkrétně na zpracovatelnost, smrštění a mechanické vlastnosti. Výsledky byly dále podpořeny rtuťovou intruzní porozimetrií a elektronovou mikroskopií. Získané výsledky potvrdily předpokládaný klíčový vliv objemového zastoupení prekursoru, kameniva a aktivátoru na absolutní hodnoty studovaných vlastností i na jejich relativní změny. Ty byly pro různé aktivátory velmi rozdílné, což je dáno zejména různou schopností vznikajících hydratačních produktů vyplňovat prostor mezi zrny strusky a kameniva. Výsledkem této práce je souhrn poznatků o vlastnostech alkalicky aktivovaných materiálů v daném rozpětí složení zaštitěný univerzálním přístupem pro návrh složení těchto materiálů, který může být využit v dalším výzkumu v této oblasti.

ABSTRACT

This thesis presents an approach to express the composition of alkali-activated materials based on three main characteristics. These are the type of activator, the molarity of the activator, and the volume fraction of the precursor or aggregate. The aim of this work is to provide a practical verification of this approach, in particular with respect to the amount of precursor, aggregates, and activator at a constant molarity of the three basic activator types (Na_2CO_3 , NaOH , sodium water glass). The effects of these factors on their basic properties, namely workability, shrinkage, and mechanical properties, were studied for the prepared samples of pastes and mortars based on alkali-activated slag. These results were further supported by mercury intrusion porosimetry and electron microscopy. The results obtained confirmed the assumed key influence of the volumetric representation of the precursor, aggregates, and activator on the absolute values of the studied properties as well as on their relative changes. These were very different for the different activators, which is mainly due to the different abilities of the hydration products formed to fill the space between the slag and aggregate grains. The result of this work is a summary of the knowledge about the properties of alkali-activated materials over a given range of compositions, anchored by a universal approach for the design of the composition of these materials, which can be used in further research in this field.

KLÍČOVÁ SLOVA

Alkalicky aktivované materiály, vysokopecní struska, mechanické vlastnosti, smrštění, zpracovatelnost, návrh receptur

KEYWORDS

Alkali-activated materials, blast furnace slag, mechanical properties, shrinkage, workability, mixture proportioning

KEJÍK, Marek. *Ověření inovativního přístupu k návrhu alkalicky aktivovaných materiálů*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/148028>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vlastimil Bílek.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto děkuji vedoucímu této práce Ing. Vlastimilu Bílkovi, Ph.D., za čas obětovaný opětovnému revidování a za četné konzultace. Velké poděkování patří panu konzultantovi Ing. Janu Hajzlerovi za veškerou práci spojenou s přípravou a měřením vzorků, za konzultace a za provázení celým mým studiem. Dále také děkuji Ing. Janu Koplíkovi, Ph.D., za poskytnuté výsledky z elektronové mikroskopie.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Alkalická aktivace	8
2.1.1 Vysokopeční struska	8
2.1.2 Aktivátory alkalické aktivace.....	10
2.1.2.1 Hydroxid sodný	10
2.1.2.2 Uhličitan sodný	11
2.1.2.3 Vodní sklo	11
2.1.3 Průběh alkalické aktivace strusky	12
2.1.4 Hydratační produkty.....	13
2.1.5 Mikrostruktura.....	13
2.1.6 Kalorimetrie	14
2.2 Smrštění alkalicky aktivovaných systémů	16
2.2.1 Autogenní smrštění	16
2.2.2 Smrštění vysycháním	17
2.2.3 Plastické smrštění.....	17
2.2.4 Princip povrchové energie.....	18
2.2.5 Princip rozpojovacího tlaku	18
2.2.6 Princip kapilárního tlaku	19
2.3 Faktory ovlivňující chování AAS	19
2.3.1 Vodní součinitel	19
2.3.2 Dávka aktivátoru	20
2.3.3 Kamenivo	21
2.3.4 Typ ošetřování.....	23
2.4 Shrnutí teoretické části	25
3 CÍLE PRÁCE	26
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
4.1 Použité suroviny.....	27
4.1.1 Granulovaná vysokopeční struska.....	27
4.1.2 Alkalické aktivátory	27
4.1.3 Kamenivo	27
4.2 Příprava vzorků	28
4.3 Stanovení zpracovatelnosti.....	32
4.4 Stanovení mechanických vlastností	32

4.5 Stanovení smrštění	32
4.6 Rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie	33
4.7 Rtuťová intruzní porozimetrie.....	33
5 VÝSLEDKY A DISKUSE.....	34
5.1 Vliv přídavku kameniva a typu aktivátoru na zpracovatelnost vzorků bloku A.....	34
5.4 Vliv přídavku kameniva a typu aktivátoru na objemovou hmotnost vzorků bloku A ...	36
5.2 Vliv přídavku kameniva a typu aktivátoru na mechanické vlastnosti vzorků bloku A..	38
5.3 Vliv přídavku kameniva a typu aktivátoru na smrštění vzorků bloku A	40
5.3.1 Autogenní uložení	40
5.3.2 Vlhké uložení	42
5.3.3 Vlhké uložení se změnou prostředí	44
5.4 Rtuťová intruzní porozimetrie vzorků bloku A.....	46
5.6 Vliv úpravy zpracovatelnosti a objemového zlomku kameniva na mechanické vlastnosti vzorků bloku B	48
5.7 Rtuťová intruzní porozimetrie vzorků bloku B.....	50
5.8 Mikrostruktura vzorků bloku B.....	52
6 ZÁVĚR.....	59
7 POUŽITÉ ZDROJE	61
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	67

1 ÚVOD

Alkalicky aktivované materiály jsou atraktivní pro vědeckou komunitu pro své užité vlastnosti v porovnání s běžnými pojivy na bázi portlandského cementu. Současný tlak na vývoj materiálů, které by mohly ať už částečně či úplně nahradit portlandský cement, jehož výroba je spojena se značnou produkcí emisí CO₂, dále podporuje výzkum v této oblasti. V tomto ohledu se alkalicky aktivované materiály jeví jako jedna z možných alternativ. Jejich uvedení do praktického využití je ovšem stále zpochybňováno z několika důvodů. Jedním z nich je ekologická otázka výroby alkalických aktivátorů, další je dostupnost prekurzorů, která je zejména v poslední době nejistá s ohledem na přechod k ekologičtějším postupům výroby materiálů, ze kterých tyto prekurzory pocházejí. Dále je také problémem neexistence norem, které by zaštitovaly testování a použití těchto materiálů v praxi.

Na poli výzkumu a zároveň s obrovským přesahem do praxe ovšem vyvstává další problém, a sice nejednotnost ve vyjadřování složení těchto materiálů, jež komplikuje porovnání výsledků napříč studii. Častým způsobem vyjadřování složení je obsah Na₂O vztažený na hmotnost prekurzoru. Tento přístup je ovšem problematický z hlediska porovnání jednotlivých aktivátorů. Používané alkalické aktivátory mají různé hustoty a jsou tvořeny různými kationty a aniontovými skupinami. Výsledkem jsou tedy odlišné objemové poměry aktivačního roztoku ku prekurzoru, což je ale klíčový parametr pro reologické a také mechanické vlastnosti.

Z toho důvodu byl v této práci představen způsob, kterým je možné vyjádřit složení na základě typu aktivátoru, molarity aktivátoru, objemového zlomku prekurzoru v pastě a objemového zlomku pasty v maltě. Tímto způsobem je možné vyjádřit složení tak, aby pokrylo celou škálu možných složení alkalicky aktivované strusky a bylo možné porovnat výsledky pro různé aktivátory mezi sebou. Molarita aktivátoru (vyjádřena jako molární koncentrace kationtu aktivátoru) zohledňuje rozdílné molární hmotnosti aktivátorů a zahrnuje také použité množství vody. Změnou poměru prekurzoru v pastě a pasty v maltě (v případě použití kameniva) je možné řídit výsledné reologické vlastnosti.

Již zmíněný inovativní přístup v návrhu složení alkalicky aktivovaných materiálů bude v této práci diskutován a podpořen výsledky měření zpracovatelnosti, mechanických vlastností a smrštění. Zároveň bude diskutován vliv objemového zlomku kameniva na tyto vlastnosti, a to včetně přechodu od pasty k maltám a vlivu úpravy zpracovatelnosti na mechanické vlastnosti. Dílčí výsledky budou podpořeny pozorováním mikrostruktury.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Úkolem teoretické části je představit problematiku alkalické aktivace vysokopecní strusky a shrnout dosavadní poznatky v rámci výzkumu charakteristik, kterými se tato práce dále zabývá. Dále budou představeny materiály a faktory, se kterými se v oblasti alkalicky aktivované strusky (AAS) pracuje a jejichž optimalizace je pro další využití v praxi naprosto zásadní. Na závěr bude shrnuta teoretická část a literární rešerše v jednotný celek důležitých poznatků.

2.1 Alkalická aktivace

Úvod teoretické části bude věnován představení problematiky alkalické aktivace a materiálů, které se pro AAS nejčastěji používají. Důležitou oblastí bude také pojednání o mikrostruktuře, hydrataci AAS včetně hydratačních produktů a přiblížení chemických dějů, které se dějí při alkalické aktivaci vysokopecní strusky.

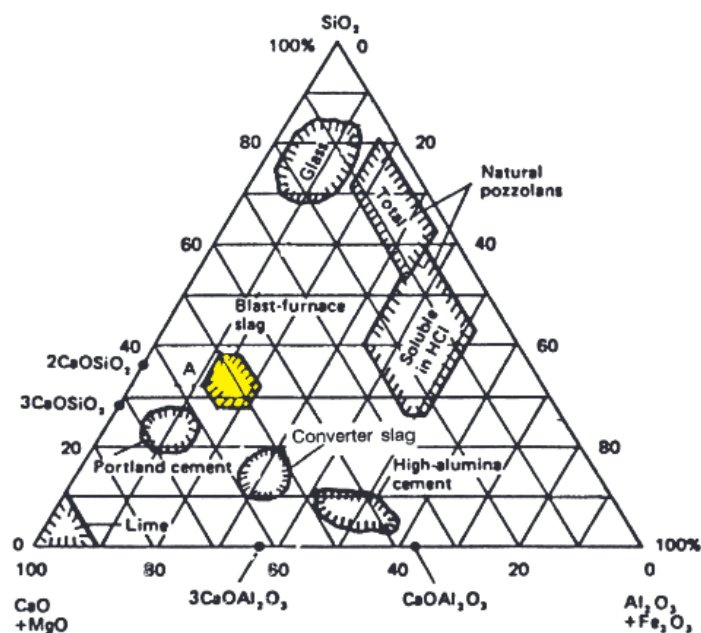
2.1.1 Vysokopecní struska

Za strusku lze obecně označit materiál vznikající jako vedlejší produkt při termických procesech zejména v průmyslu výroby stavebních a konstrukčních materiálů. Svým složením jsou strusky velmi různorodé, v závislosti na konkrétním výrobním procesu, ze kterého pocházejí. V cementářských technologiích nachází využití především vysokopecní struska získaná jako vedlejší produkt při výrobě železa ve vysokých pecích. Její funkcí je především odstranění oxidů a nečistot z taveniny železa [1].

Dále je složení vysokopecní strusky závislé na vstupních surovinách. Strusky obecně sestávají zejména z oxidů, a to z CaO, SiO₂, Al₂O₃ a MgO [1]. Poměry zastoupení těchto oxidů se však různí. Je možné dělit strusky na kyselé a zásadité pomocí modulu zásaditosti M_z , který sestává z poměru zásaditých oxidů ku kyselým dle rovnice (1), tedy:

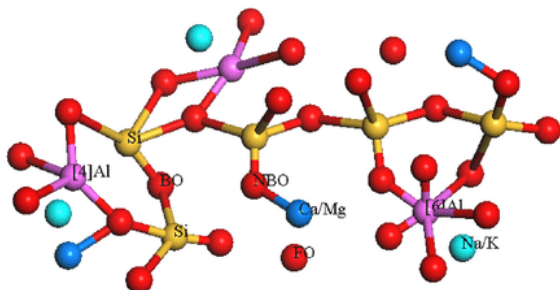
$$M_z = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (1)$$

Kyselé strusky, jež mají modul M_z nižší než 1 jsou vhodné například jako kamenivo, strusky zásadité ($M_z > 1$) se uplatňují v cementářském průmyslu jako příměs do cementů [2]. Má-li struska amorfní charakter, vyznačuje se svými latentně hydraulickými vlastnostmi. V praxi se amorfní struktury strusky dosahuje rychlým chlazením hned po odpichu [1, 3].



Obrázek 1: Ternární diagram soustavy SiO₂, CaO, Al₂O₃ s vyznačenou oblastí vysokopecní strusky [4]

Na obrázku 1 je vidět existence oblasti vysokopecní strusky v ternárním fázovém diagramu soustavy hlavních cementářských oxidů, CaO, SiO₂ a Al₂O₃, přičemž se uvažuje minimální přítomnost MgO (většinou pod 10 hm. %, v praxi však mohou mít strusky obsah MgO vyšší) a oxidů železa. Pro srovnání je v diagramu také vyznačena oblast existence portlandského a hlinitanového cementu. Dále se ve strusce mohou vyskytovat další oxidy v minoritním podílu (desetiny až jednotky hm. %), například K₂O, Na₂O nebo Mn₂O₃. Struktura vysokopecní strusky je schematicky znázorněna na obrázku 2. Částice strusky mohou být na molekulární úrovni uspořádány do sítě, ve které jsou vzájemně propojeny tetraedry SiO₄ kyslíkovými můstky. Do toho vstupují hlinitanové tetraedry, ovšem pro zachování elektroneutality jsou zde přítomny kladně nabití ionty, nejčastěji Na⁺ či K⁺. Kromě těchto jednomocných kationtů je spojitá skelná síť narušována také dvojmocnými (Ca²⁺, Mg²⁺), což je pro reaktivitu strusky velmi důležité [1, 5].



Obrázek 2: Schematické znázornění struktury vysokopecní strusky, žluté jsou Si⁴⁺, červeně O²⁻, fialově Al³⁺, tmavě modře Ca²⁺/Mg²⁺ a tyrkysově Na⁺/K⁺ [5]

2.1.2 Aktivátory alkalické aktivace

Pro alkalickou aktivaci nacházejí uplatnění především hydroxidy, uhličitany a soli alkalických kovů. Aktivátory lze rozdělit do šesti skupin dle Glukhovského [6] na:

- Alkalické hydroxidy MOH
- Soli slabých kyselin M_2CO_3 , M_2SO_3 apod.
- Soli silných kyselin M_2SO_4
- Křemičitany $M_2O_nSiO_2$
- Hlinitany $M_2O_nAl_2O_3$
- Hlinitokřemičitany $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot n(2-6)SiO_2$

Ze solí alkalických kovů jsou nejčastěji využívány sodné a draselné soli, které se svými vlivy na alkalickou aktivaci příliš neliší. Co se dostupnosti týče, zde převládají sodné soli, jejichž cena je nižší oproti draselným. Aktivátory pro alkalickou aktivaci je nutné aplikovat ve vodou zředěném stavu. Vhodným smísením obou komponent vzniká celkový aktivační roztok. Následující kapitoly se dále zabývají pouze sodnými alkalickými aktivátory, tedy hydroxidem sodným, uhličitánem sodným a sodným vodním sklem [6]. Tyto aktivátory byly použity i v rámci této práce.

2.1.2.1 Hydroxid sodný

Hydroxid sodný se vyrábí elektrolytickým rozkladem solanky za současného vývinu plynného chloru, má rozpustnost při 20 °C přibližně 53 g/100 g vody. Při míšení dochází k vývinu značného směšovacího tepla. Vývin tepla při laboratorní teplotě je výrazný při nízkých koncentracích a stoupá do koncentrace 15 % hm., při vyšších koncentracích již klesá. Jelikož jsou hydratační reakce při alkalické aktivaci závislé na teplotě, je vhodné aktivátor připravovat pomalu a aplikovat až po ustálení teploty na teplotu laboratorní [6].

Na koncentraci aktivačního roztoku je dále závislá viskozita, jež výrazně stoupá se zvyšující se koncentrací aktivátoru. Pro 20% (hm.) roztok je viskozita 4,5krát vyšší než viskozita vody. Tento faktor je potřeba zohlednit v rámci reologie, potažmo zpracovatelnosti čerstvé malty. Častým prakticky využívaným roztokem je roztok o koncentraci 50 % hm. Struska reaguje s roztokem hydroxidu sodného velmi rychle, ovšem nárůst pevností v období 7-14 dní a dále je jen velmi pozvolný [6].

2.1.2.2 Uhličitan sodný

Dalším významným aktivátorem je uhličitan sodný. Vyrábí se Solvayovým způsobem přeměnou chloridu sodného na uhličitan sodný za použití amoniaku. Existují tři formy hydratovaného Na_2CO_3 , jejichž výskyt závisí na koncentraci aktivátoru a teplotě, jsou to: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Rozpustnost Na_2CO_3 je při 20 °C 21,8 g/100 g vody, přičemž rozpustnost roste s rostoucí teplotou pouze do teploty 35,4 °C, poté klesá. S rostoucí teplotou nasyceného roztoku také přechází přítomný dekahydrát na heptahydrát a dále na monohydrát, přičemž tyto přeměny jsou spjaty s vývinem tepla, který dále ovlivňuje rozpustnost Na_2CO_3 [7].

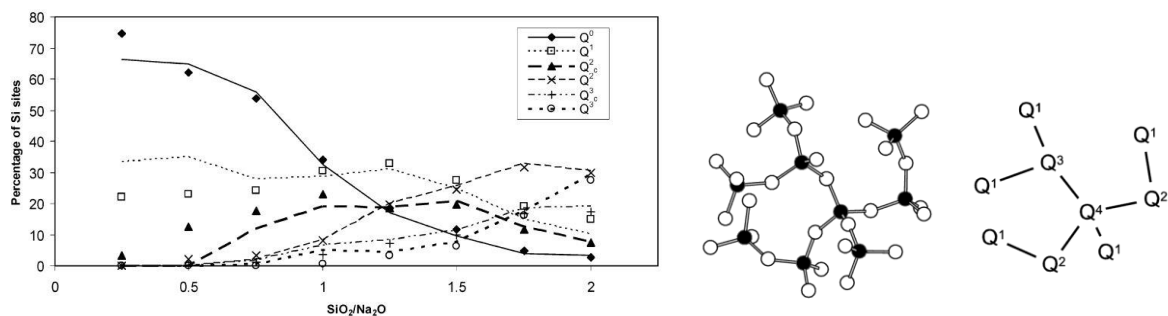
Vývoj rozpouštěcího tepla je zde jako v případě NaOH závislý na koncentraci aktivátoru. Se zvyšující se koncentrací také roste teplota roztoku. Tento údaj se týká bezvodého Na_2CO_3 rozpuštěného při teplotě 25 °C. Pokud tedy budeme ředit koncentrovaný roztok vodou téže teploty, celková teplota systému bude klesat. Dále také čím více je v uhličitanu sodném vázáno krystalové vody, tím nižší bude vývoj rozpouštěcího tepla. Toho lze využít pro přípravu aktivačního roztoku [6].

2.1.2.3 Vodní sklo

Pod pojmem vodní sklo chápeme roztoky až koloidní systémy vznikající rozpouštěním sodnokřemičitého skla ve vodě. Sodnokřemičitá skla je možné označit obecným vzorcem $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, přičemž n může nabývat teoreticky jakýchkoli hodnot, avšak komerční sodná vodní skla mají tento poměr v rozpětí 1,6 až 3,3. Poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ se nazývá křemičitý modul [8].

Rozpouštění sodnokřemičitého skla ve vodě je endotermní proces. Na rozpouštění má vliv několik faktorů. Se zvyšujícím se křemičitým modulem se snižuje rozpustnost i rychlost rozpouštění. Rozpouštění alkalických sodnokřemičitých skel s modulem vyšším než 2 je velmi komplikovaný proces ovlivněný teplotou, velikostí a tvarem částic, pH a nečistotami (příměsemi).

Z hlediska struktury se sodnokřemičité vodní sklo skládá zejména z křemičitanových tetraedrů, které jsou spojeny kyslíkovými můstky, a sodných iontů. V závislosti na křemičitém module jsou segmenty tetraedrů buď více provázané, nebo naopak disociované. Čím více alkálií bude v systému přítomno (tedy čím nižší bude křemičitý modul), tím více budou segmenty disociovány. Tuto závislost sleduje studie [9]. Uvedená závislost s grafickým vyjádřením struktury je vidět na obrázku 3. V této práci je použito vodní sklo o křemičitém module 1,5. Můžeme tedy usuzovat, že zde budou přítomny jak monomerní, dimerní, tak zacyklené tetraedry a jiné uskupení.

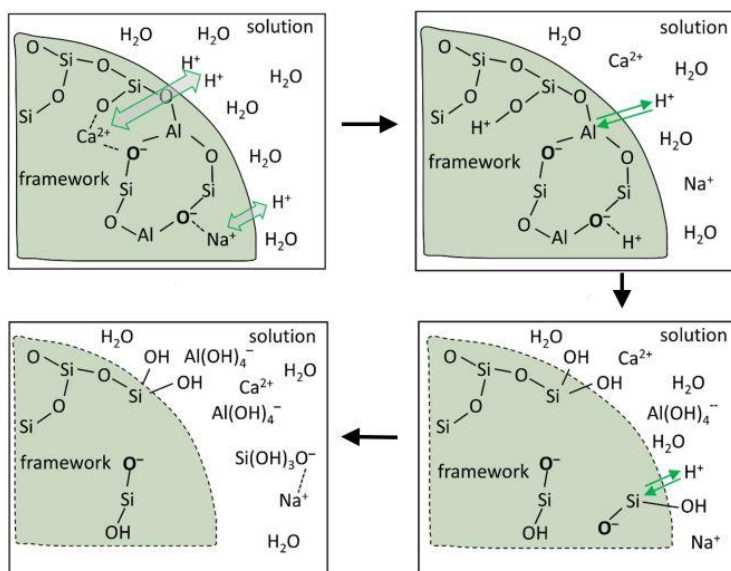


Obrázek 3: vlevo – závislost procentuálního zastoupení strukturálních jednotek na křemičitém modulu, kde Q jsou strukturální jednotky s příslušným indexem, který značí počet sousedních navázaných tetraedrů. index c značí zacyklené tetraedry, vpravo – schematické znázornění struktury sodnokřemičitého vodního skla [9, 10]

Výroba sodného vodního skla sestává z tavení písku a sody ve vanové peci. Dále dochází ke granulaci zaváděním kapek taveniny do vody a drcení. Nakonec je takto vzniklý prášek rozpouštěn ve vodě v autoklávu [6, 8]. Druhým způsobem výroby sodného vodního skla je rozpouštění písku v roztoku hydroxidu sodného za zvýšené teploty a tlaku [11].

2.1.3 Průběh alkalické aktivace strusky

K alkalické aktivaci vysokopecní strusky dochází jejím smísením s roztokem aktivátoru, jehož pH je dostatečně vysoké ($>11,5$) pro rozpouštění prekursoru. Amorfni síť křemičitanových a hlinitanových tetraedrů, z nichž se struska skládá, je postupně štěpena na menší celky, přičemž nejnáze jsou disociovány vazby Ca–O a Mg–O. Ionty Ca^+ a Mg^+ jsou tedy uvolňovány do roztoku, jak je vidět na obrázku 4 [12].

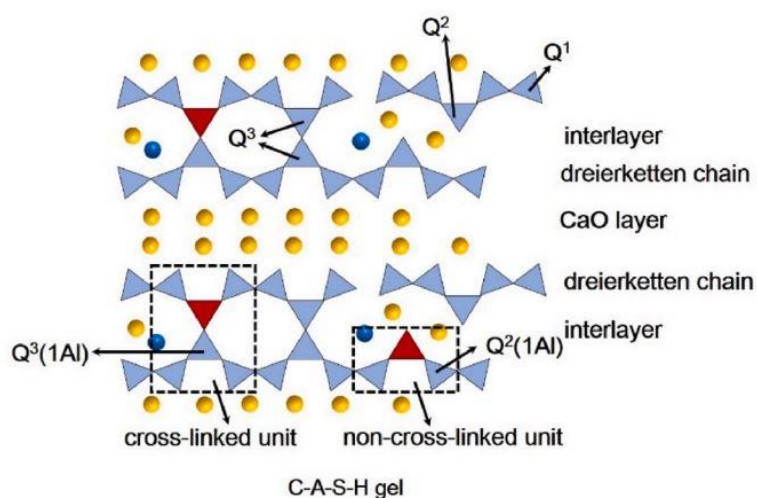


Obrázek 4: Schéma rozpouštění vysokopecní strusky v roztoku alkalického aktivátoru, převzato z [12]

Dále dochází k disociaci vazeb Al–O a nakonec Si–O, přičemž mohou vznikat ionty $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ a $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$. Elektroneutralitu zajišťují ionty Ca^{2+} , Mg^{2+} a Na^+ přítomné v roztoku. Srážením nově vzniklých iontů dochází v dalším kroku k tvorbě CASH gelu.

2.1.4 Hydratační produkty

Nezávisle na použitém aktivátoru, hlavním hydratačním produktem v alkalicky aktivovaných (AA) maltách a pastách je obdoba CSH amorfního gelu, který se tvoří při hydrataci cementu. Zde častěji mluvíme o CASH gelu, jehož poměr Ca/Si je velmi nízký. Při použití aktivátoru NaOH může vznikat jisté množství semikrystalického gelu [13]. CASH gel je strukturně podobný 11Å tobermoritu, sestává z křemičitanových tetraedrů propojených svými vrcholy do lineárních řetězců omezené délky. Některé křemičitanové tetraedry jsou substituovány hlinitanovými, které je částečně síťují dohromady. Mezi řetězci se nachází mezivrstva bohatá na CaO. Dále se ve struktuře vyskytují solvatované sodné ionty. Schematicky tuto strukturu znázorňuje obrázek 5.



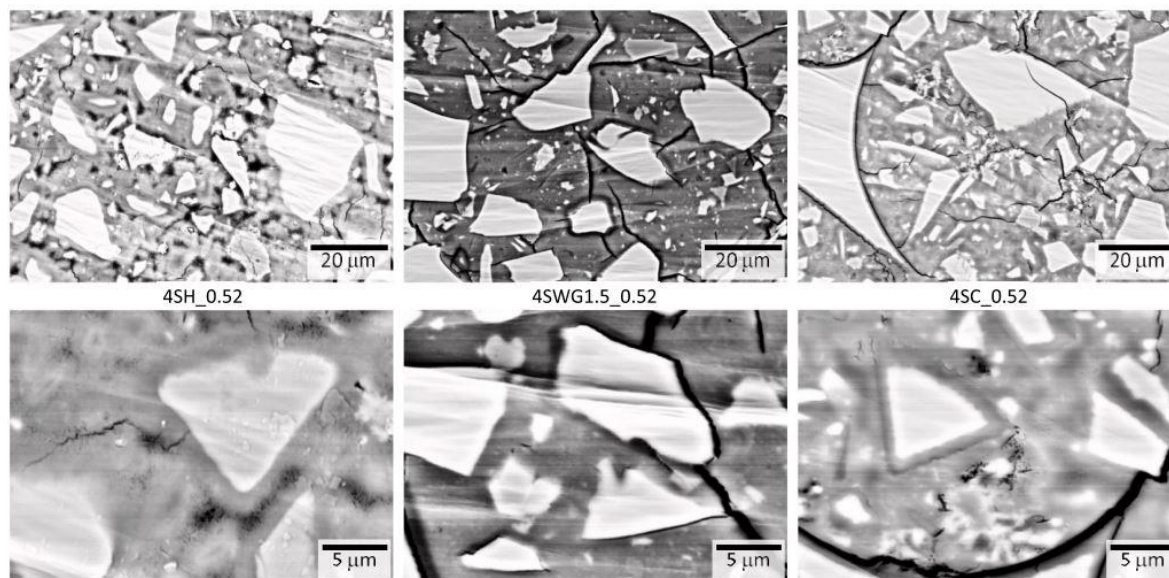
Obrázek 5: Schéma struktury CASH gelu, světle modře jsou křemičitanové tetraedry, červeně hlinitanové tetraedry, žlutě CaO, modře Na⁺, převzato z [14]

Na to, jaké hydratační produkty budou v AAS vznikat, má vliv už samotné složení strusky, neboť to bývá často proměnné a odvíjí se od použité rudy při výrobě železa a od druhu vyráběného železa. Pokud uvažujeme obsah MgO ve strusce nízký (<10 hm. %), můžeme použít zjednodušený fázový systém CaO–SiO₂–Al₂O₃. Z fázového diagramu těchto složek společně s vodou vychází, že mezi možné hydratační produkty AAS budou patřit CSH gel, Ca(OH)₂, C₄AH₁₃, strätlingit C₂ASH₈ a CS₂H [6]. Mezi další hydratační produkty, které se mohou v AAS vyskytovat, patří například analcimit [NaAlSi₂O₆·H₂O], natrolit [Na₂Al₂Si₃O₁₀·2H₂O] a hydrotalcit [Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4H₂O]. V případě dostatečného množství síranů může také vznikat ettringit [13].

2.1.5 Mikrostruktura

Jak již bylo řečeno v předešlých kapitolách, hlavním hydratačním produktem, a tedy stěžejním z mikrostrukturních prvků bude CASH gel, který je tvořen na hranicích struskových zrn a také v prostoru mezi zrny. To, jak bude probíhat tvorba CASH gelu a jeho lokalizaci ovlivňuje především typ použitého aktivátoru. Zde je tedy vidět zásadní rozdíl mezi jednotlivými aktivátory, neboť schopnost, s jakou hydratační produkty vyplňují prostor mezi zrny prekurzoru souvisí s kvalitou konečného materiálu [15].

Srovnání efektu aktivátorů na výslednou mikrostrukturu je uvedeno na obrázku 6. Je patrné, že při použití NaOH dochází k lokalizaci CASH výhradně na povrchu zrn strusky. Na počátku je reakce strusky a aktivátoru rychlejší oproti aktivaci vodním sklem či Na_2CO_3 . Dochází k rychlému vysrážení relativně hustých produktů na hranicích zrn strusky. Další hydratační produkty ovšem vznikají převážně v místech původních částic strusky, tudíž zůstává prostor mezi zrny nezaplněn a výsledná pórovitost a nehomogenita má za následek zhoršení vlastností v dlouhodobém horizontu [15, 16].



Obrázek 6: Srovnání vlivu typu aktivátoru na schopnost vyplnit prostor hydratačními produkty v AA pastě, aktivátory: NaOH (SH), vodní sklo (SWG) a Na_2CO_3 (SC), převzato z [15]

Naproti tomu, při aktivaci strusky vodním sklem, dochází k pomalejším reakcím prekurzoru s aktivátorem než v případě použití NaOH, ovšem tvorba hydratačních produktů není omezena pouze na hranice zrn, ale postupně vyplňuje také volný prostor. Celá mikrostruktura je tedy dlouhodobě více homogenní a méně porézní, díky čemuž jsou také mechanické vlastnosti z dlouhodobého hlediska výrazně lepší. Na obrázku je také možné vidět značný výskyt trhlin u vodního skla, který souvisí s výrazným autogenním smrštěním a také s namáháním vzorku během jeho odběru i samotného měření [15, 16].

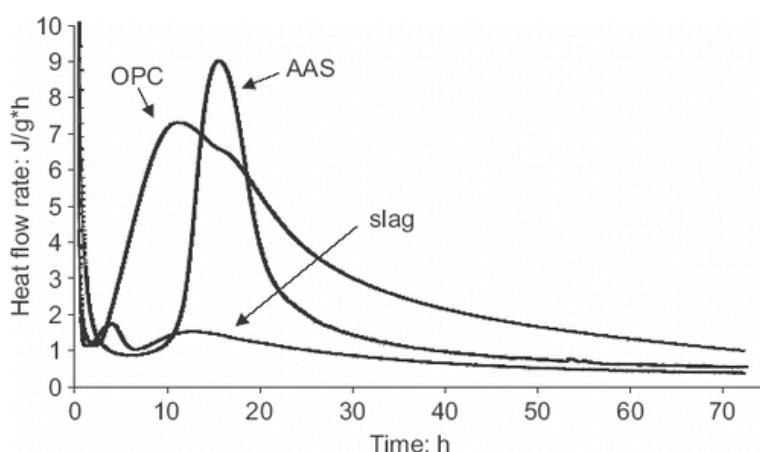
V případě použití aktivátoru Na_2CO_3 jsou vlastnosti někde na pomezí dvou výše zmíněných aktivátorů. Hydratační produkty jsou lokalizovány jak na hranicích zrn strusky, tak ve volném prostoru, ovšem nevyplňují jej s takovou efektivitou, jako vzorky s vodním sklem [15].

2.1.6 Kalorimetrie

Smísením strusky s roztokem alkalického aktivátoru dochází k řadě hydratačních procesů, které zatím nejsou plně popsány a objasněny. Měření průběhu hydratace instrumentálními metodami nám však poskytuje vysvětlení a náhled do probíhajících dějů. V tomto ohledu je velmi důležitou technikou je kalorimetrie. V kalorimetrických záznamech silikátových pojiv rozlišujeme několik stadií (period) [6, 16].

- První perioda se označuje jako předindukční a nalezneme v ní výrazný exotermní pík související se smáčením zrn pojiva. V případě použití aktivátorů Na_2CO_3 a vodního skla se zde objevuje ještě druhý pík. Tato perioda obvykle probíhá v prvních minutách až několika hodinách od zamíchání.
- Druhá perioda se nazývá indukční a jedná se o interval mezi prvním a druhým (druhým a třetím v případě výskytu dodatečného píku v předindukční periodě) exotermním píkem. Trvá řádově minuty až hodiny.
- Třetí perioda se nazývá akcelerační nebo také poindukční, zde dochází ke zrychlujícímu se vývinu hydratačního tepla.
- Čtvrtou periodou je pozvolné snižování vývinu hydratačního tepla. Tyto dvě periody trvají z praktického hlediska řádově několik dní až týdnů, ale hydratace ve vhodných podmínkách samozřejmě probíhá i roky.

Vývin tepla při hydrataci alkalicky aktivované strusky typově připomíná hydrataci běžného portlandského cementu (OPC). Ve výstupu měření se objevuje první výrazný pík v předindukční periodě následovaný pozvolnějším píkem v oblasti akcelerační periody. Vývin tepla se postupně snižuje v čase v decelerační periodě. Srovnání vývinu tepla pro hydrataci strusky bez aktivátoru, s aktivátorem a hydrataci portlandského cementu popisuje obrázek 7 [6].



Obrázek 7: Srovnání kalorimetrických křivek pro AAS aktivovanou vodním sklem, OPC a strusku smísenou s vodou [17]

Je ovšem mírně zavádějící srovnávat křivky mezi sebou, obzvláště absolutní hodnoty tepelného toku, neboť v těchto případech vznikají odlišné produkty s různými reakčními entalpiemi [17]. Zavádějící může být i normalizace kalorimetrických veličin, obzvláště vzhledem k přítomnosti alkalického aktivátoru v AAS. Relativní pozice píků je však možné porovnat. Je vidět, že AA systém je charakteristický pro svou dlouhou indukční periodu následovanou ostrým exotermním píkem, přičemž u hydratace OPC je tento nárůst vývinu tepla více pozvolný, tudíž i předpokládané pevnosti v akcelerační periodě budou u OPC nižší než u AAS systému.

Kalorimetrická křivka AA systému však může nabývat ještě odlišného tvaru, kdy se v předindukční periodě objevuje další pík. Ten je dán reakcemi Ca^{2+} iontů s anionty přítomnými v aktivátoru. Tato situace nastává například při aktivaci strusky vodním sklem nebo Na_2CO_3 [6, 16].

Je nutné podotknout, že na vývin hydratačního tepla má výrazný vliv několik faktorů. Zejména jde o složení prekurzoru a alkalického aktivátoru, ale také teplota na počátku a v průběhu hydratace nebo pH [6].

2.2 Smrštění alkalicky aktivovaných systémů

Smrštění materiálu je snížení jeho objemu při konstantní teplotě bez účinku vnějších sil. Obecně smrštění probíhá u všech betonových směsí, je však možné jej kompenzovat či potlačit. Smrštění je možné rozdělit dle předpokládaných mechanismů na autogenní a chemické, smrštění vysycháním, plastické a karbonatační smrštění. V závislosti na okolních podmínkách se mohou mechanismy uplatňovat samostatně nebo souběžně [3, 6].

Poznatky o mechanismech smrštění jsou lépe popsány pro cementové systémy. Pro popis smrštění AA systémů se předpokládá jistá analogie. V každém případě vede smrštění materiálu ke zhoršení mechanických vlastností. Zejména na povrchu materiálu vznikají trhliny, kvůli nimž materiál ztrácí časem své užité vlastnosti. Alkalicky aktivované materiály obecně vykazují výrazně vyšší smrštění oproti běžným cementovým směsím, což znehodnocuje jejich případnou aplikaci. Z toho důvodu je v této oblasti snaha smrštění co nejvíce omezit. Protože je smrštění postupný a dlouhodobý proces, je také do určité míry ovlivněno dotvarováním, které má tendenci smrštění zvyšovat [18].

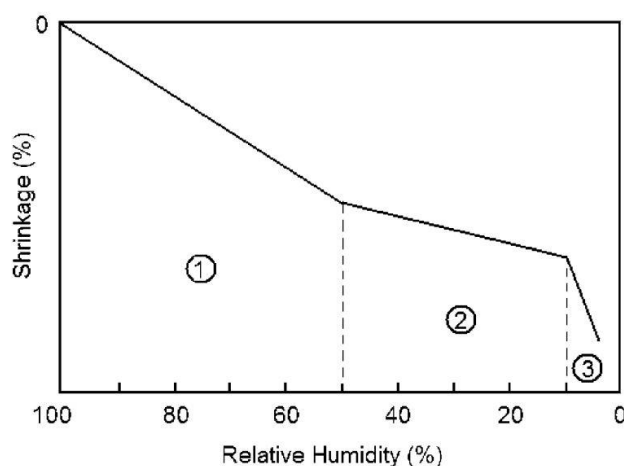
2.2.1 Autogenní smrštění

Autogenní podmínky hydratace a zrání betonu jsou definovány tak, že nedochází u systému k výměně vlhkosti či jiných látek s okolím. Systém je tedy v ideálním případě izolovaný a jeho hmotnost by se v čase neměla měnit. V tomto případě dochází ke smrštění materiálu vlivem hydratačních reakcí, kdy hydratační produkty zaujmají menší objem než výchozí látky. Jde tedy o smrštění chemickou reakcí. Dalším uplatňujícím se mechanismem je samovysychání materiálu. Vlivem chemického smrštění dochází k tvorbě pórů. Voda v těchto pórech je však spotřebována pro následné reakce a dochází tedy k jejich vysychání. Důsledkem je tedy dodatečné smrštění systému [6].

Celkové smrštění se bude lišit v závislosti na použitém aktivátoru. Například sodnokřemičité vodní sklo vykazuje značně vysoké smrštění v porovnání s hydroxidem sodným. Příčinou je přítomnost většího množství mezopórů v materiálu s vodním sklem. Tyto póry umožňují vznik kapilárních sil ve vrstvách CASH gelu, které podněcují smrštění. Efekt zde má i dávka aktivátoru a poměr vody k pojivu. Vyšší dávky či vyšší molární koncentrace aktivátoru způsobuje vyšší smrštění. U záměsové vody je tomu naopak, při nižších vodních součinitelích (0,2) je smrštění výraznější [19].

2.2.2 Smrštění vysycháním

Tento typ smrštění je z praktického hlediska důležitý, neboť materiál je ve většině případů neizolovaný a se svým okolím interaguje. K tomuto smrštění tedy dochází zejména odpařováním vody do okolního prostředí. Je tedy zřejmé, že na vliv smrštění bude mít zásadní vliv relativní vlhkost prostředí. Čím nižší vlhkost bude, tím snáze se bude voda odpařovat a smrštění bude vyšší. Tento jev popisuje obrázek 8. Shi a kol. [6] uvádí, že závislost smrštění na relativní vlhkosti dělí na tři fáze. První souvisí se ztrátou kapilární vody, druhá s adsorpcí vody na povrchu CSH fáze a třetí se ztrátou strukturní vody CSH fáze.



Obrázek 8: Průběh smrštění při změně relativní vlhkosti [6]

Ye a kol. [19] dále rozvádí tuto problematiku o poznatek, že je třeba nahlížet na CASH jako na granulární materiál s mikrodefekty. V takovém případě dochází ke smrštění vlivem reorganizace nanočástic CASH. Při vysychání je na vznikající póry vyvíjen kapilární tlak, který způsobí zmenšení či zánik pórů. Proto je také smrštění z podstatné části ireverzibilní proces a při následném vystavení vodě materiál příliš neexpanduje. Reorganizace struktury nanočástic je permanentní a nevratná [20].

Kromě relativní vlhkosti mají na smrštění vysycháním vliv také příměsi. Zejména kamenivo potlačuje smrštění tím, že vystupuje jako překážka pro hydratující zrna strusky/cementu. Ačkoli se v takovém případě smrštění materiálu jako celku sníží, na kamenivu se v důsledku smršťující se matrice koncentruje napětí a dochází ke vzniku trhlin. Dále mohou pro redukci smrštění být použity organické látky, například glykoly. Vliv na smrštění má také pH pórového roztoku či modul pružnosti materiálu [21].

2.2.3 Plastické smrštění

Tento typ smrštění lze považovat za specifický typ smrštění vysycháním, neboť k němu dochází také vlivem odpařování vody do okolí. K plastickému smrštění však dochází v době, kdy je malta stále tvárná, tedy neztuhlá. Například při ukládání betonu do suchého podkladu, při vysoké povětrnosti, vyšších teplotách či nízkých relativních vlhkostech vzduchu. Z těchto aspektů se jeví jako nejzásadnější právě povětrnostní podmínky [22].

Plastické smrštění se zvětšuje, čím větší je zastoupení pojiva v systému a snižuje, čím vyšší je zastoupení kameniva. Mechanismus plastického smrštění je vysvětlován vznikem tahového napětí v horních vrstvách betonu vzniklého kontrakcí, přičemž vnitřek betonu zůstává nesmrštěn. Tímto způsobem může již v raných fázích hydratace docházet ke vzniku trhlin na povrchu [22].

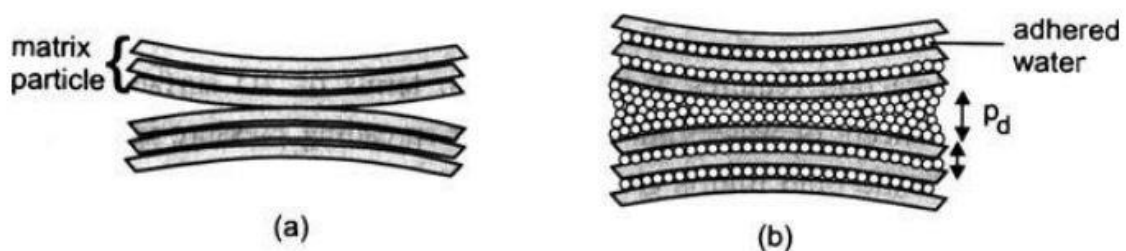
2.2.4 Princip povrchové energie

Jedním z přístupů k mechanismům smrštění je princip povrchové energie, který předpokládá, že je smršťování i rozpínání materiálu výsledkem změny povrchové energie částic gelu. Když se adsorbuje voda, dochází ke snížení povrchové energie a částice se rozpíná. Odstranění vody naopak způsobuje smrštění. Dle [23] existuje lineární vztah mezi adsorbovanou vodou a změnou povrchové energie definovaný konstanto úměrnosti. Tato konstanta je závislá jak na vnitřní povrchu materiálu, tak na hustotě a modulu pružnosti.

Smrštění způsobené tímto mechanismem se ovšem uplatňuje pouze v malé míře, neboť změny povrchové energie materiálu jsou relevantní pouze pro první tři adsorbované vrstvy vody. Všechny další vrstvy mají již zanedbatelný vliv na povrchovou energii, protože jsou vázány slabými interakcemi. Tento mechanismus se tedy spíše uplatňuje v případech, kdy je vlhkost velmi nízká [23].

2.2.5 Princip rozpojovacího tlaku

Tento mechanismus se uvažuje pro systémy s omezenou adsorpcí vody. Přesně je takový systém definován tak, že jsou vzdálenosti mezi částicemi pevné látky menší, než je dvojnásobek tloušťky vrstvy volné vody. Rozpojovací tlak vzniká v důsledku působení van der Waalových sil, odpuzování dvojvrstev a strukturních sil. Tento tlak se mění se změnou relativní vlhkosti a koncentrací Ca^{2+} v pórovém roztoku. Když se sníží vlhkost, sníží se i rozpojovací tlak a dojde ke smrštění [23].



Obrázek 9: Efekt adsorbované vody na rozpojení částic [24]

Jak je možné vidět na obrázku 9, voda vniká mezi vrstvy matrice a adhezí a rozpojovacím tlakem je od sebe odděluje. Ve vodném prostředí dojde ke snížení kohezních sil, které jinak přitahují povrchy k sobě. Při odpařování vody ze systému dochází ke snížení rozpojovacího tlaku, a tedy k opětovnému přiblížení povrchů a tedy smrštění. Pro tento mechanismus se předpokládá jeho platnost pro celý rozsah relativních vlhkostí [24].

2.2.6 Princip kapilárního tlaku

Neadsorbovaná voda v pórech tuhajícího betonu zaujímá tvar menisku, její povrch je tedy zakřivený. Toto zakřivení souvisí s kapilárním tlakem, který se v pórech a mezi vrstvami CSH může vytvářet. Kapilární tlak je rozdíl mezi tlakem kapaliny a páry nad kapalinou. Když bude materiál dobře smáčet kapalinu, dojde k tvorbě menisku a tlak páry bude vyšší než tlak kapaliny. Takto snížený tlak působí na okolní pevnou částici a způsobuje smrštění. Kapilární tlak se uplatňuje zejména pro mikropóry (<2 nm) a mezopóry (2–50 nm) [24].

Kapilární tlak závisí na poloměru zakřivení menisku. Smrštění v tomto případě také závisí na distribuci pórů v materiálu, což je mimo jiné závislé na poměru vody k pojivu. Tato distribuce se ovšem mění v čase. Při zrání betonu jsou některé póry, v závislosti na své velikosti, vysušeny a postupně se zmenšují. Někteří autoři [23, 24] se shodují, že je tento mechanismus významný při relativní vlhkosti 40–100 %.

2.3 Faktory ovlivňující chování AAS

Na chování, vlastnosti a použití AAS má vliv celá řada faktorů. Pro praktické využití je nutné vliv těchto faktorů znát, aby bylo možné materiál používat. Z toho důvodu se bude tato kapitola zabývat některými faktory, jakou jsou vodní součinitel, dávka aktivátoru, vliv kameniva a změna teploty. Rozebírá se vliv na zpracovatelnost malty, mechanické vlastnosti (tlaková a ohybová pevnost) či smrštění, neboť právě tyto základní vlastnosti jsou předmětem výzkumu v rámci této diplomové práce.

Na úvod je také potřeba předeslat, že vyjádření charakteristik AAS zdaleka není jednotné napříč studii. Existuje řada možností, jak vyjádřit množství vody, pojiva či aktivátoru v systému. Pro vodní součinitel je potřeba brát v potaz jak záměsovou vodu, tak vodu přítomnou v aktivačním roztoku. Zároveň je otázkou, zda jako pojivo brát jen prekurzor, nebo i sušinu aktivátoru. Také vyjádření dávky aktivátoru může být pojato více způsoby. Běžně bývá vyjádřena jako hmotnostní procenta Na_2O , právě v kombinaci s vodním součinitelem [25, 26, 27, 28]. Nezřídka se používá i molární koncentrace aktivátoru a hmotnostní poměr aktivačního roztoku a prekurzoru. Další možností je také objemový zlomek, který lépe vystihuje výraznou odlišnost hustoty aktivátorů. Zejména mezi vodním sklem a ostatními aktivátory je tento rozdíl značný. Tato rozdílnost ve vyjadřování jednotlivých charakteristik vede k omezené porovnatelnosti výsledků mezi studii.

2.3.1 Vodní součinitel

V oblasti materiálů na bázi běžného cementu je vodní součinitel naprosto zásadním parametrem popisujícím složení. Jedná se o hmotnostní poměr vody a cementu, popř. pojiva. V rámci alkalicky aktivovaných systémů ovšem definice vodního součinitele není tak jednoznačná, neboť jako kapalná složka záměsi zde nefiguruje pouze voda, ale také v ní rozpuštěný aktivátor. Ten navíc sám zpravidla obsahuje určité množství vody, ale také sušiny, takže vyvstává otázka, co vše do výpočtu vodního součinitele zahrnout. Navíc hustota aktivátorů je vždy vyšší než hustota vody a v závislosti na koncentraci aktivátoru může být velmi různorodá. To platí i pro viskozitu. Obzvláště v případě použití vodního skla je možné pozorovat značně viskózní aktivační roztok. Nejčastěji je tedy vodní součinitel u alkalicky aktivovaných materiálů uváděn jako hmotnostní poměr veškeré vody v systému ku hmotnosti prekurzoru, nebo prekurzoru a sušiny v aktivátoru. Poměrně často je v tomto vztahu místo vody do čitatele dosazována hmotnost aktivačního roztoku, pak tedy jde o poměr kapalných a pevných složek [15].

Vliv vodního součinitele na mechanické vlastnosti a zpracovatelnost řeší studie [29], kde jsou studovány směsi strusky aktivované vodním sklem s poměry aktivační roztok/pojivo (liquid/binder l/b) 0,55; 0,60; 0,65; 0,70; 0,75 a 0,80. Při zvyšujícím se poměru se nijak výrazně nemění ohybová pevnost, ovšem zpracovatelnost je mnohem lepší než při použití nízkých poměrů l/b. Co se tlakových pevností týče, v tomto případě dochází k mírnému nárůstu pevností (1,7 a 28denních) až do l/b 0,65. Tato závislost byla stanovována při konstantním množství pojiva. Při vyšších l/b již pevnost mírně klesá [29]. Vliv poměru l/b na tlakové pevnosti může mít i opačný trend, jako to pozorují studie [30, 31]. Zde se pevnost, podobně jako u portlandského cementu, snižuje se zvyšujícím se poměrem vody ku pojivu (water/binder w/b). Aktivátory jsou zde vodní sklo [29] a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [30]. V případě studie [31] jsou sledovány poměry w/b 0,30; 0,35 a 0,40. Je zde ovšem použit jiný aktivátor, a sice K_2CO_3 . Tato změna v závislosti pevností na l/b či w/b může naznačovat vliv typu aktivátoru.

Dále také vodní součinitel ovlivňuje vývin počáteční tuhosti materiálu. Čím nižší je vodní součinitel, tím rychlejší je nárůst počáteční tuhosti, což může být považováno za výhodu v praktickém použití, kdy je potřeba, aby beton po několika hodinách udržel jistou zátěž. Další studie [32] zabývající se vlivem l/b poměru na zpracovatelnost a vlastnosti AAS popisuje, že se zpracovatelnost (rozliv) lineárně snižuje v čase, nezávisle na vodním součiniteli. Dále se snižujícím se vodním součinitelem se mírně zvyšuje modul pružnosti materiálu [32].

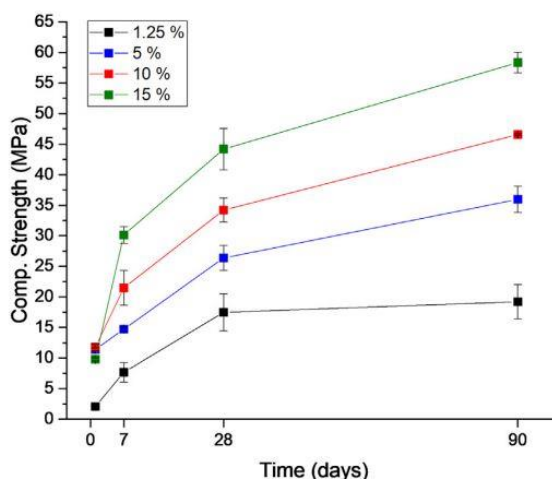
Vodní součinitel má také vliv na smrštění a porozitu materiálu. Tuto závislost sledují studie [31, 33]. V obou případech se při zvýšení vodního součinitele zvýší celková porozita a také smrštění vysycháním. Aktivátory byly použity K_2CO_3 v případě [31] a NaOH či vodní sklo v případě studie [33]. Rozsah l/b byl poměrně úzký, konkrétně 0,30/0,35–0,40. I v tomto rozmezí byl ovšem rozdíl ve smrštění značný. Smrštění vzorků s poměrem l/b 0,4 bylo 1,6krát vyšší než u vzorků s l/b 0,35. Ačkoliv je tedy s vyšším l/b zpracovatelnost materiálu lepší, dopad na smrštění je negativní. Studie [33] nabízí vysvětlení tohoto inverzního vztahu l/b ku zpracovatelnosti a smrštění. Přítomnost většího množství vody způsobí, že je aktivátor více naředěný, což vede k nižší účinnosti rozpouštění prekurzoru, a tedy k částečnému zabránění dalších reakcí. Vzhledem k tématu této diplomové práce zde ale nelze nepoznamenat, že lze očekávat velmi důležitou roli objemového zlomku pevných složek.

2.3.2 Dávka aktivátoru

Jedna ze základních charakteristik při přípravě AA past a malt je dávka/koncentrace aktivátoru. Jak již bylo nastíněno výše, častým vyjádřením koncentrace aktivátoru jsou hm. % Na_2O vztažená na hmotnost prekurzoru [26, 28]. Další možností je molární koncentrace v roztoku aktivátoru [27].

Vlivem koncentrace aktivátoru na mechanické vlastnosti AAS se zabývají studie [26, 27, 28, 34]. De Filippis a kol. [34] ve své práci zohledňují vliv poměru Na_2O /struska při konstantním voda/struska = 0,40 (což odpovídá koncentraci NaOH 1–12M) na mechanické vlastnosti aktivované strusky. Vyšší dávka Na_2O umožňuje udržovat vysoké pH v průběhu hydratace pasty, což napomáhá dobré rozpustnosti strusky a vzniku hydratačních produktů.

Pevnost materiálu v tlaku se tedy vždy zvyšuje se zvyšující se koncentrací aktivátoru, jak to popisuje obrázek 10. S touto závislostí korelují také výsledky prací [26, 27, 28], kdy se při zvýšení koncentrace aktivátoru zvýší také tlakové pevnosti. Platí to ovšem pouze do jisté koncentrace, nad kterou (>10 % Na₂O [26], >2 M [27]) dochází k poklesu jak krátkodobých, tak dlouhodobých pevností oproti mírně nižší koncentraci. Jako aktivátory zde byly použity vodní sklo [26], NaOH/vodní sklo [27] a Na₂SO₄ [28].



Obrázek 10: Vývoj pevnosti v tlaku při různých dávkách aktivátoru NaOH (procentuální vyjádření v legendě grafu odpovídá množství Na₂O na strusku), převzato z [34]

Co se zpracovatelnosti týče, se zvyšující se dávkou aktivátoru se zpracovatelnost rapidně snižuje. Reologie celého systému se rychle mění a čas tuhnutí se zkracuje, tím tedy i doba, po kterou je možné s maltou pracovat, jak to dokládají studie [28, 35, 36]. Jako aktivátory jsou zde použity jak vodní sklo, tak NaOH, v rozmezí hm. koncentrací 4–8 % [28, 37] a 6–10 % [35].

Vliv koncentrace aktivátoru na autogenní smrštění a smrštění vysycháním není tak jednoznačný, jako v případě tlakových pevností a zpracovatelnosti. Touto problematikou se zabývají studie [26, 38]. V některých případech [38] zvýšení dávky aktivátoru (NaOH/vodní sklo) podněcuje vyšší autogenní smrštění. Toto ovšem neplatí vždy, a u vodního skla je toto smrštění také závislé na křemičitém modulu [38]. Například pro křemičitý modul 2 je tato závislost spíše opačná, smrštění se tedy snižuje s koncentrací aktivátoru. Studie [26] sleduje závislost smrštění vysycháním v rozmezí koncentrací Na₂O 4–12 hm. %. Nejvyšší smrštění zde dosahují vzorky s 6 % Na₂O, přičemž zvýšení dávky aktivátoru na 12 hm. % sníží smrštění vysycháním až o 40 %.

2.3.3 Kamenivo

Kamenivo je anorganická zrnitá látka jak přírodního, tak umělého původu, která se využívá v technologii betonu pro snížení smrštění, snížení ceny a zlepšení vlastností materiálu. Typ a množství kameniva má vliv na pevnosti, reologii, zpracovatelnost, smrštění a další vlastnosti malty či betonu. Mezi základní kameniva zejména ve výzkumné sféře řadíme křemičitý písek, který se standardně rozděluje do tří kategorií zrnitosti na hrubý, střední a jemný písek. Pro dobré vyplnění prostoru a tedy posílení “vyztužujícího“ efektu kameniva je vhodné použít poměr těchto frakcí 1 : 1 : 1 [3].

Jak již bylo popsáno, kamenivo snižuje smrštění betonu, neboť funguje jako rigidní překážka pro rozměrové změny matrice. Jeho přídavek a optimalizace je tedy pro AAS zcela zásadní. Přídavek kameniva také zlepšuje objemovou stálost a odolnost materiálu. Co se mechanických vlastností týče, přídavkem kameniva se obecně snižují pevnosti v tlaku. Ovšem při určitých poměrech kameniva ku pojivu je možné také celkovou pevnost materiálu zvýšit. Dále přídavek kameniva snižuje množství záměsové vody, což je důležité například pro vysokohodnotné betony, ve kterých se vodní součinitel udržuje na minimu [3, 25].

Ačkoliv přechod od past k maltám (tedy přídavek kameniva) v AA materiálech vede ke snížení tlakové pevnosti, v rámci míry přídavku kameniva není tento trend jednoznačný. Vlivem přídavku kameniva k AAS se zabývají práce [25, 39, 40], studie [41] zohledňuje také přechod od past k maltám. V případě výsledků studií [25, 39, 40] dochází ke snížení pevností v tlaku, v případě práce [40] se jedná zejména o dlouhodobé pevnosti, přičemž ve výsledcích studie [25] se naopak rozdíl v pevnostech smazává a je v rámci chyby měření. Je nutné podotknout, že v prvním případě [40] se jedná o vysoké poměry kameniva vůči pojivu (8 : 1, 10 : 1), přičemž v druhém případě [39] jde o poměr 1,3–2,3.

Efekt přídavku kameniva na ohybové pevnosti je ovšem ve většině případů opačný. Kamenivo vystupuje jako překážka pro šířící se trhlinu a pevnost v ohybu se celkově zvyšuje. Pro tento vyztužující efekt je ovšem nutné, aby došlo k pevnému spojení matrice a kameniva a aby matrice vyplnila co nejvíce prostor materiálu. Jak již bylo řečeno, tuto schopnost z velké části postrádá AAS aktivovaná NaOH. Z toho důvodu pro tento aktivátor nastává propad v ohybových pevnostech s přibývajícím zastoupením kameniva [41].

Co se týče smrštění, přídavek kameniva snižuje jak smrštění vysycháním [25], tak autogenní smrštění [41]. Smrštění je možné redukovat s přídavkem kameniva do míry, dokud je malta stále zpracovatelná. Nejvyšší rozdíl mezi smrštěním pasty a malty vykazují vzorky aktivované NaOH, přičemž autogenní smrštění po 90 až 180 dnech může být redukováno až o 90 % [41] při použití 65 % hm. kameniva. Pro ostatní aktivátory je stejným přídavkem dosaženo asi 65% redukce smrštění. Podobně kamenivo redukuje smrštění vysycháním, zejména v dlouhodobém horizontu je rozdíl značný. Při poměrech kameniva ku pojivu 2,3 [25] a 2 [42] dochází k redukci smrštění vysycháním až o 85 %, resp. 65 %, v případě studie [42] je jako aktivátor použita směs NaOH/vodní sklo s křemičitým modulem 1,01.

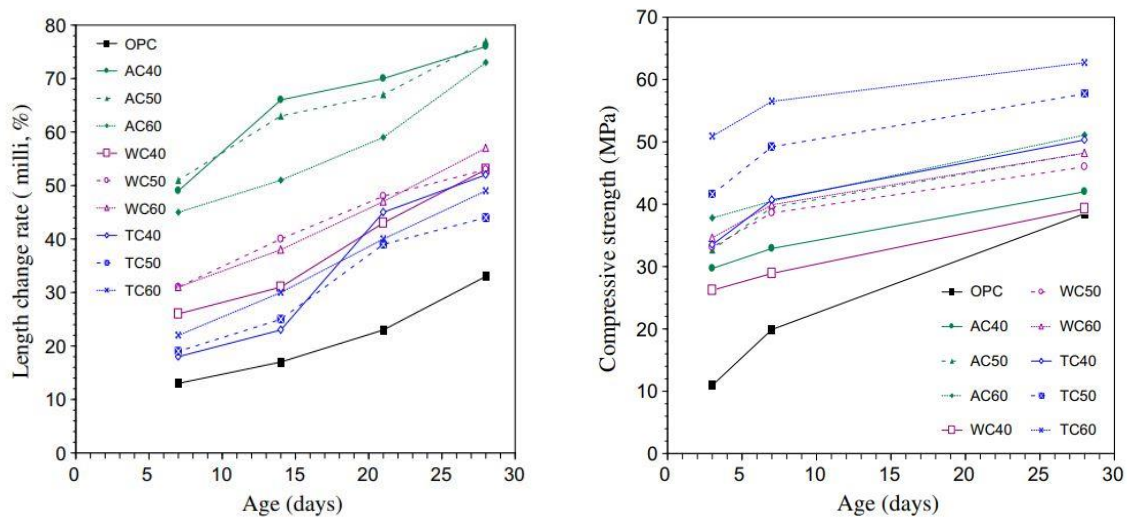
S přídavkem kameniva do AAS se také pojí problematika interfaciální tranzitní zóny (ITZ), která se vytváří na hranici mezi zrnem kameniva a matricí tvořenou hydratačními produkty. Kvalita ITZ se v rámci betonových systémů považuje za jednu z nejdůležitějších charakteristik ovlivňujících výsledné vlastnosti materiálu. V betonech na bázi běžného portlandského cementu se ITZ považuje za “slabé místo“ [43]. Na hranici zrna kameniva je lokálně vyšší vodní součinitel, čímž se mění chemické a fyzikální vlastnosti v přechodu od ITZ do matrice. Oproti tomu je vývoj ITZ v AA maltě odlišný. Matrice v okolí hranice zrna je více homogenní a porozita je nižší oproti OPC. Díky tomu je také ITZ místem s lokálně vyšší mikrotvrdotí oproti matrici v případě pasty [44]. Míra homogenity a dobrého vyplnění prostoru v okolí zrn kameniva je ovšem závislá na typu použitého aktivátoru, jak již bylo řečeno v kapitole 2.1.5.

2.3.4 Typ ošetřování

Posledním diskutovaným faktorem, který výrazně ovlivňuje jak mechanické vlastnosti, tak smrštění, je typ ošetřování tuhnoucího a tvrdnoucího betonu. Ošetřovat je možné několika způsoby, mezi něž patří vodní uložení, volné uložení na vzduchu či ve vlhkém vzduchu za laboratorní nebo zvýšené teploty, a také autogenní podmínky, při nichž je vzorek obalen a ošetřen tak, aby s okolím nevyměňoval látky a aby byl hydratován pouze vlastní záměsovou vodou.

Na míru smrštění má vliv relativní vlhkost okolního vzduchu. Vlivem tohoto faktoru na smrštění se zabývají studie [20, 45]. Ačkoliv se jako nejméně vhodné jeví volné uložení na vzduchu s nízkou relativní vlhkostí, kdy dochází k intenzivnímu vysychání povrchu pórů, a tedy podpoření smrštění [45], nemusí tomu tak vždy být.

Míru smrštění při vodním uložení (WC), uložení na vzduchu (AC) a za zvýšené teploty na 60 °C při vlhkosti 80 % (TC) srovnává studie [45]. Aktivátory jsou zde směs NaOH a vodní sklo v dávkách 4,5 a 6 hm. % Na₂O s křemičitým modulem 0,8.



Obrázek 11: Vlevo: vliv ošetření AAS na smrštění v čase s porovnáním s portlandským cementem (OPC), vpravo: vliv ošetření AAS na pevnosti v tlaku v čase s porovnáním s OPC, převzato z [45]

Na obrázku 11 vlevo můžeme vidět, jak se v čase mění smrštění AAS v různých podmínkách prostředí. Nejvyšší smrštění je pozorováno při uložení na vzduchu při dávce Na₂O 4 % hm. (AC40). Naopak nejnižší najdeme při hydrotermálních podmínkách. Vodní uložení vykazuje smrštění někde uprostřed těchto hodnot smrštění [45]. Vliv různých vlhkostí vzduchu na smrštění sleduje studie [20], kde je jako aktivátor použit 4 M NaOH a rozmezí relativních vlhkostí vzduchu 11–70 %. Zde je ovšem vidět, že se snižující se vlhkostí vzduchu se nutně nezvyšuje smrštění, zejména v dlouhodobém horizontu. Například pasty uložené při 11% vlhkosti vzduchu vykazovaly po 70 dnech až o 50 % nižší smrštění v porovnání s pastami uloženými při vlhkosti vzduchu 50 %. Ačkoliv je tedy smrštění v prvních dnech vyšší pro nízké relativní vlhkosti vzduchu z důvodu rychlého vysychání, dále se již stabilizuje a je dlouhodobě nižší v porovnání s vyššími vlhkostmi, u kterých se smrštění dále zvyšuje i po 70 dnech [20].

Na vývoj smrštění má také vliv doba a podmínky, ve kterých jsou vzorky ošetřovány předtím, než započne vysychání materiálu. Touto problematikou se zabývají práce [46, 47], kde je srovnán vliv krátké doby ošetřování (72 h vlhké uložení a 48 h uložení ve vápenné vodě) a dlouhé doby ošetřování (72 h vlhké uložení a 90 d uložení ve vápenné vodě) v případě studie [46]. Výsledkem bylo 3–5násobné snížení smrštění při vysychání materiálu vzorků s delší dobou ošetřování. Důvodem je celkové snížení porozity a vývoj kvalitnější mikrostruktury. Oproti tomu ve studii [47] dochází sice ke snížení autogenního smrštění vzorků uložených v autogenních podmínkách po dobu 30 dní oproti vzorkům vysychajícím po 2 dnech v autogenním uložení, a to až k 3násobnému snížení, ovšem jakmile jsou vzorky po 30 dnech vystaveny laboratorním podmínkám, smrštění se začíná vyvíjet intenzivně a v dlouhodobém horizontu (120 dní) je už rozdíl ve smrštění obou typů ošetřování jen asi 10 % [47].

Dále jsou v práci [45] srovnávány tlakové pevnosti AA vzorků v těchto podmínkách. Nejvyšší pevnosti jsou naměřeny pro hydrotermální podmínky. V oblasti krátkodobých i dlouhodobých pevností vykazují mírně vyšší pevnosti vzorky uložené na vzduchu oproti vodnímu uložení. V oblasti dlouhodobějších (90denních) pevností byly v práci [48] ovšem naměřeny vyšší pevnosti pro vzorky ve vodním uložení oproti uložení na vzduchu. Pro srovnání jsou ve studii [45] uvedeny i pevnosti a smrštění běžného portlandského cementu. Smrštění je vždy vyšší pro vzorky AAS oproti OPC. Tlakové pevnosti jsou v případě této studie vždy vyšší pro AAS oproti OPC.

2.4 Shrnutí teoretické části

Cílem teoretické části bylo popsat problematiku a dosavadní poznatky ohledně alkalicky aktivovaných systémů na bázi vysokopecní strusky. V úvodní části byly popsány vlastnosti nejčastěji používaných materiálů, tedy strusky jako prekurzoru a alkalických aktivátorů.

Další ucelenou částí bylo pojednání o smrštění AAS, jež je od počátku vývoje AAS velmi problematické, protože vede ke znehodnocení materiálu, zejména při uložení betonu na vzduchu, kdy dochází snadno k smrštění vysycháním. Smrštění v autogenních podmínkách a ve vlhku je sice podstatně nižší než smrštění vysycháním, nicméně pořád nezanedbatelné, zejména při použití vodního skla jakožto aktivátoru. Problém smrštění je stále adresován vědeckou komunitou a bude dále probírán v rámci této práce jako jedna ze základních charakteristik AAS.

Další částí byl rozbor jednotlivých faktorů, konkrétně vodního součinitele, dávky aktivátoru, přídatku kameniva a typu ošetřování na hlavní vlastnosti, které jsou v této práci dále studovány. Kromě smrštění jde o zpracovatelnost, objemovou hmotnost a pevnosti v tlaku a v ohybu. Pro dobrou zpracovatelnost čerstvé malty/pasty je vhodné užívat vyšších vodních součinitelů [29, 32] a spíše nižších dávek (molárních koncentrací) aktivátoru [35, 36, 37]. Pro vysoké tlakové pevnosti je vhodné použít nižší množství aktivačního roztoku (l/b), popř. nižší vodní součinitel (w/b) [29, 30, 31]. Dále vyšší dávky aktivátoru (vyjádřené např. jako hm. % Na₂O) vykazují obecně vyšší tlakové pevnosti [35, 26, 27, 28]. Příkladkem kameniva mírně snižuje tlakové pevnosti, proto se pro nejvyšší pevnosti spíše hodí pasty [40, 41]. Dále je možné pro dosažení vysokých pevností korigovat uložení a ošetření materiálu. Nejvyšších pevností dosahuje AAS uložená v hydrotermálních podmínkách, dále ve vodním uložení, a nejnižších volně na vzduchu [45, 48].

Na změnu pevnosti v tahu za ohybu nemá příliš vliv vodní součinitel [29], ovšem při vyšších dávkách aktivátoru dojde ke zvýšení těchto pevností [26, 28]. Příkladkem kameniva také podpoří pevnost v tahu za ohybu, částice kameniva zde figurují jako překážky pro šířící se trhlinu, výjimkou se v tomto ohledu jeví aktivátor NaOH, při jehož použití se naopak ohybové pevnosti snižují vlivem značně porézní a heterogenní struktury [41].

Na smrštění vysycháním má negativní vliv zvyšující se vodní součinitel, dochází v tomto případě také k tvorbě více pórů v mikrostruktuře [31, 33]. Dávka aktivátoru nemá jednoznačný vliv na průběh autogenního smrštění a smrštění vysycháním AAS, jde tedy spíše o záležitost optimalizace dávky [26, 38]. Zejména pro vodní sklo je tato závislost ještě ovlivněna křemičitým modulem [38]. Příkladkem kameniva dochází k výraznému snížení jak autogenního smrštění, tak smrštění vysycháním [39, 41, 42]. Nejvíce je tento rozdíl ve smrštění znatelný pro NaOH [41]. Z hlediska typu ošetřování je pro redukci smrštění vhodné volit podmínky tak, aby relativní vlhkost materiálu příliš neklesala a nedocházelo tedy k přílišnému vysychání [45]. Nižšího smrštění je tedy dosaženo vlivem autogenních, hydrotermálních a vlhkých podmínek prostředí. Dále je vhodné volit delší doby ošetřování před vysycháním materiálu pro redukci smrštění vysycháním [46, 47].

3 CÍLE PRÁCE

Tato práce přímo navazuje na studii [15], jejíž inovativní přístup k návrhu alkalicky aktivovaných materiálů ověřuje a rozšiřuje na malty, které jsou bližší praktickému uplatnění, ovšem přináší s sebou nutnost pevného zabudování kameniva do matrice. Hlavním cílem práce je tedy porovnat vliv přídatku kameniva na vlastnosti AAS, včetně přechodu od past k maltám, a to pro tři základní aktivátory (uhličitan sodný, hydroxid sodný a sodné vodní sklo) o stejné látkové koncentraci sodných iontů (4 mol/dm^3). Studována je také lokalizace hydratačních produktů, neboť ta úzce souvisí právě s kvalitou výsledných vlastností.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této kapitole budou představeny materiály, které byly použité pro přípravu všech testovacích vzorků. V další části bude pojednáno o postupech stanovení jednotlivých vlastností vzorků. Závěrem budou představeny instrumentální techniky, které byly použity pro dodatečné analýzy vzorků.

4.1 Použité suroviny

Pro každou použitou surovinu byly určeny důležité charakteristiky, jako například fázové složení pro pojivovou složku nebo chemické složení a obsah Na_2O pro aktivátory. Charakterizace vstupních surovin nebyla součástí této práce, nýbrž byly použity údaje zjištěné v rámci předcházejícího výzkumu na FCH VUT.

4.1.1 Granulovaná vysokopecní struska

Jako pojivo byla použita granulovaná vysokopecní struska od společnosti LB Cemix, s.r.o. s objemovou hmotností $2,88 \text{ g/cm}^3$ a specifickým povrchem stanoveným metodou BET $1,85 \text{ m}^2/\text{g}$. Struska je přibližně ze 70 % amorfni, 20 % tvoří akermanit a v menší míře jsou přítomny kalcit, křemen a merwininit. Chemické složení, které bylo stanoveno metodou rentgenové fluorescence, je vypsáno v tabulce 1.

Tabulka 1: Chemické složení vysokopecní strusky, údaje v hm. %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	Mn_2O_3	SrO
39,4	8,08	0,73	37,0	8,56	1,36	1,18	0,40	0,30	0,88	0,06

4.1.2 Alkalické aktivátory

Jako alkalické aktivátory byly používány sodné vodní sklo, NaOH a Na_2CO_3 . Vodní sklo bylo poskytnuto společností Vodní sklo, a.s. Silikátový modul (molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) je v tomto případě 1,89. Dále byl roztok vodního skla upraven destilovanou vodou a přídatkem NaOH na křemičitý modul 1,5. Aktivátor NaOH ve formě 50% roztoku byl použit od společnosti Carl Roth GmbH + Co. KG. Aktivátor Na_2CO_3 ve formě práškového produktu byl použit od společnosti Lach-Ner, s.r.o. Všechny roztoky aktivátorů dosahovaly molární koncentraci $4 \text{ M Na}^+/\text{dm}^3$.

Výsledné aktivační roztoky použité pro přípravu past a malt byly připraveny příslušným naředěním aktivátoru destilovanou vodou pro dosažení koncentrace 4 M Na^+ . Pro Na_2CO_3 bylo nejprve potřeba vysušit pevnou látku po dobu 24 h při $110 \text{ }^\circ\text{C}$ a teprve poté rozpustit ve vodě.

4.1.3 Kamenivo

Pro přípravu vzorků byl jako kamenivo použit písek od společnosti Filtrační písky, s.r.o. Jde o normový písek standardizovaný ČSN EN 196-1. Písek je rozdělen na tři frakce zrnitosti, jemný (PG I), střední (PG II) a hrubý normový písek (PG III).

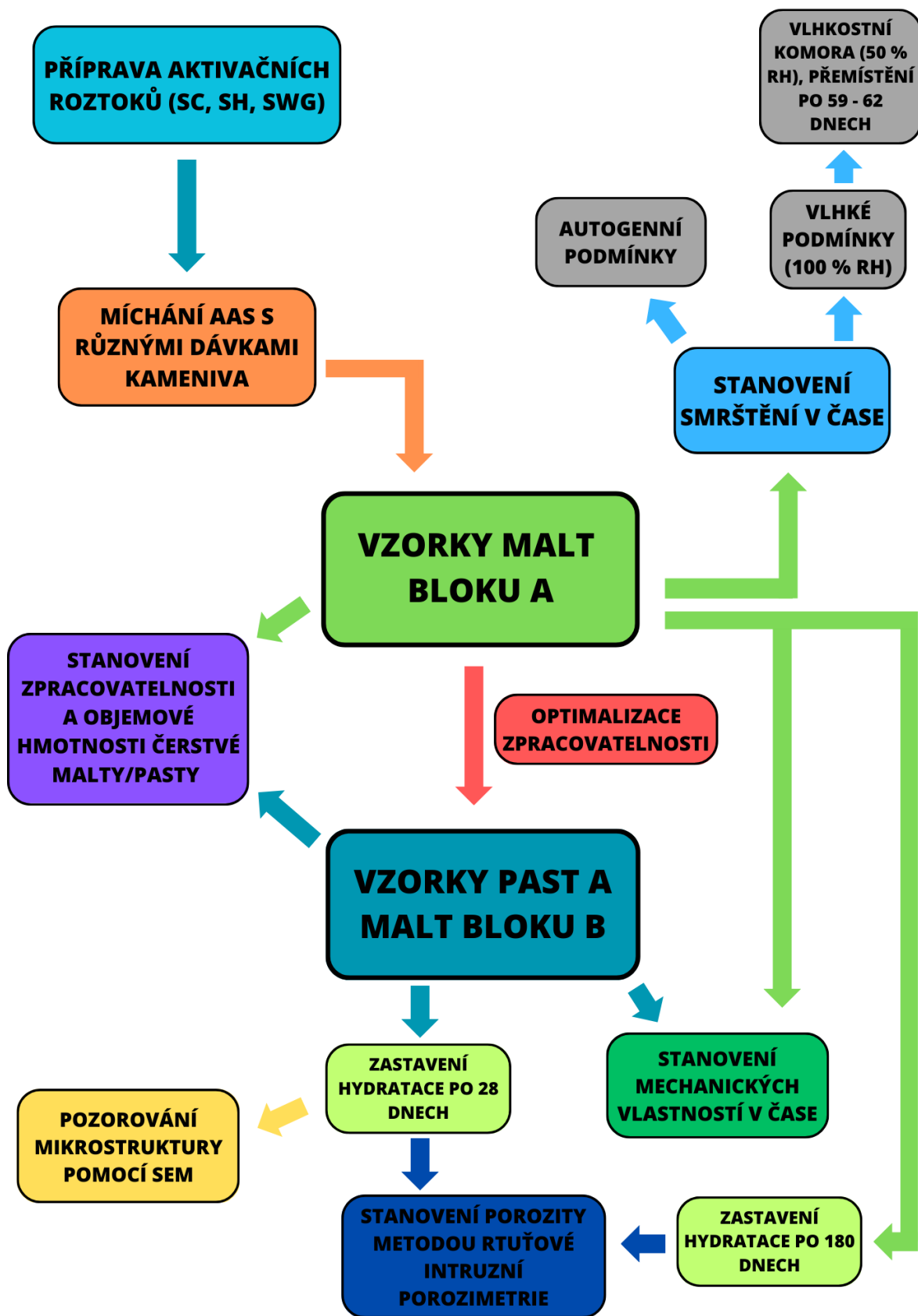
4.2 Příprava vzorků

Příprava veškerých vzorků a posloupnost měření je schematicky uvedena na obrázku 12. Nejprve byly připraveny aktivační roztoky. Následovalo míchání vzorků malt bloku A s různými přísadkami kameniva, přičemž množství strusky a aktivačního roztoku se neměnilo.

Pro blok B byla na základě již získaných poznatků z bloku A upravena zpracovatelnost tak, aby byla pro všechny směsi 135 ± 5 mm po 15 rázech střešacího stolku (uhlíčitan sodný, hydroxid sodný), resp. 150 ± 5 mm (vodní sklo). Tyto hodnoty přibližně odpovídají výsledkům zpracovatelnosti pro poměr p/m 0,40. Proto byl právě tento poměr p/m vybrán jako výchozí. Cílem bylo srovnání vlivu poměru kameniva a strusky na vlastnosti vzhledem k obdobné zpracovatelnosti, která není příliš nízká (kdy dochází k nedostatečnému zhutnění a výskytu vzduchových bublin), ani příliš vysoká (kdy může docházet k sedimentaci a oddělení kapaliny či tvorbě výkvětů). Byly připraveny vzorky past a malt bloku B. Dále již byly vzorky uloženy v různých podmínkách a podrobeny jednotlivým zkouškám, jak je podrobněji popsáno dále.

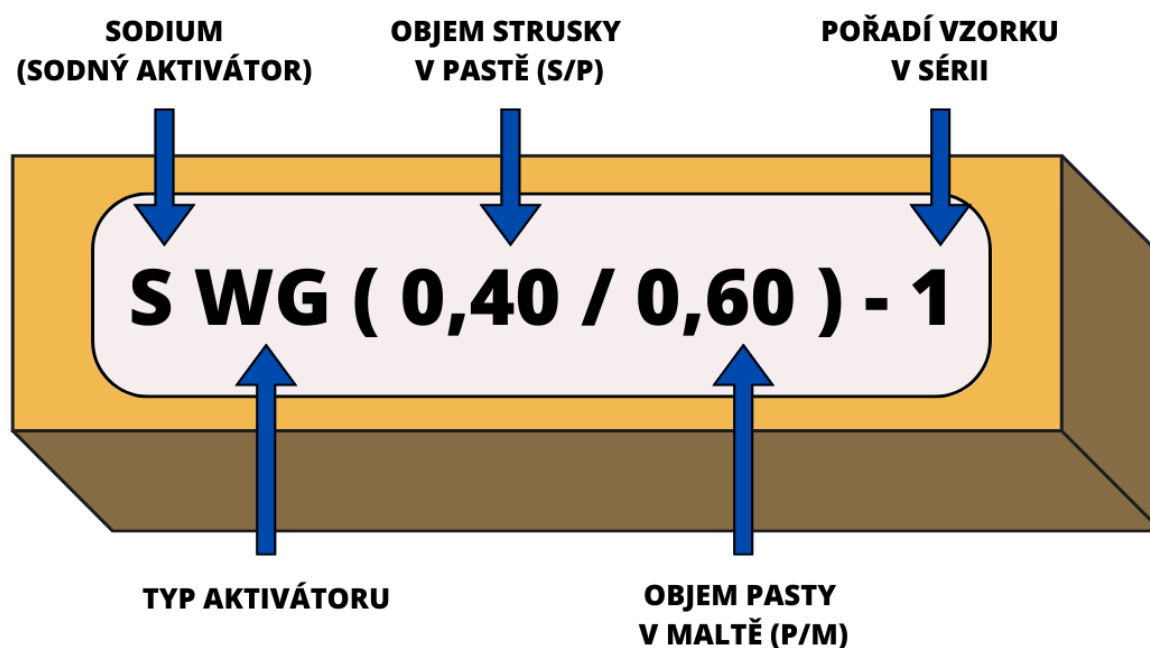
Vzorky past a malt byly připraveny v souladu s normou ČSN EN 196-1. Pro přípravu trámců k následnému testování byla použita standardní míchačka BS MI-CM5AX (Beton System, s.r.o.). Jeden cyklus míchání byl rozdělen do několika fází, celkově trval 4 minuty. Nejprve bylo smícháno pojivo s aktivačním roztokem a bylo zahájeno míchání při nízkých otáčkách (140/min kolem osy metly). Dále, v případě malt, bylo přisypáno kamenivo. Po minutě byly otáčky zvýšeny na přibližně dvojnásobek (285/min kolem osy metly) na dobu 30 s. Následovala pauza v míchání, při které došlo k seškrábnutí materiálu ze stěn nádoby. Nakonec bylo po dobu další minuty mícháno opět při vyšších otáčkách.

Takto připravené pasty a malty podléhaly ihned stanovení zpracovatelnosti. Poté byl materiál přemístěn do připravených ocelových forem pro standardní rozměr trámce $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$. Na vibračním stole byl materiál zhutněn ve formě. Takto připravená forma byla zvážena pro zaznamenání hmotnosti materiálu. Pro vzorky určené na stanovení smrštění byly do čelních stěn formy umístěny ocelové měřicí kontakty. Nakonec byla forma přikryta PE folií pro zabránění vysychání. Vzorky byly odformovány po 72 hodinách v případě uhlíčitanu, po 8 hodinách v případě hydroxidu sodného a po 6 hodinách v případě vodního skla. Po odformování byly vzorky ihned baleny do PE folie zajištěné lepicí páskou. Tímto způsobem byly zajištěny autogenní podmínky. Některé vzorky byly určeny pro testování za podmínek působení vlhkého vzduchu, nebyly tedy baleny do folie, nýbrž přemístěny do nádoby s relativní vlhkostí vzduchu (RH) větší než 95 %.



Obrázek 12: Schematické znázornění postupu práce

Všechny vzorky byly označeny následujícím způsobem. Nejprve byl poznamenán druh aktivátoru zkratkou: uhličitan sodný (SC), hydroxid sodný (SH) a vodní sklo (SWG). Následovala dvě čísla oddělená lomítkem pro zaznačení objemového zlomku strusky v pastě (s/p) a pasty v maltě (p/m), přičemž za pastu byl považován součet objemů strusky a aktivčního roztoku. Poměry s/p a p/m nám tedy vyjadřují, jak je pasta (pro kterou je obsah strusky vždy 0,40) “naředěná“ kamenivem. Snižující se poměr p/m nám tedy vyjadřuje stále stejnou pastu se zvyšujícím se objemovým zlomkem kameniva. Poslední číslo udává pořadí vzorku ve formách, aby nedošlo k záměně. Pro názornost bude uveden příklad označení vzorku na obrázku 13.



Obrázek 13: Příklad značení vzorku: Struska aktivovaná sodným vodním sklem s poměrem s/p 0,40 a p/m 0,60; pořadí vzorku v sérii je 1

Pro všechny vzorky byla jako pojivo použita vysokopecní granulovaná struska. Pro každý ze tří aktivátorů bylo celkem připraveno 50 forem po třech trámcích (10 pro každý poměr p/m, tyto poměry byly: 0,35; 0,40; 0,45; 0,50 a 0,60). Každá série 10 forem obsahovala 3 formy se vzorky pro stanovení smrštění a 7 forem pro stanovení mechanických vlastností v čase. Tyto vzorky jsou dále označeny jako vzorky bloku A, kde bylo celkem připraveno 450 trámců. Dále bylo připraveno po 10 formách pro každý aktivátor v rámci stanovení mechanických vlastností vzorků se srovnatelnou zpracovatelností. Tyto vzorky vycházely z výsledků z bloku A, konkrétně z bloku z poměrů p/m přibližně: 0,35; 0,40; 0,50; 0,60 a 1 (tedy pasta), ovšem tím, že si sjednocení jejich zpracovatelnosti vyžádalo úpravu množství aktivátoru, nejsou již zcela přesné. Tyto vzorky jsou dále označeny jako vzorky bloku B. V tomto bloku bylo celkem připraveno dalších 90 trámců.



Obrázek 14: Připravené vzorky malt v autogenních podmínkách

Pro přehlednost jsou v tabulce 2 uvedeny přesné poměry k/s (kamenivo/struska), s/p a p/m. Hodnoty s/p a p/m se v bloku B liší od původních (blok A), jelikož při optimalizaci zpracovatelnosti bylo nutné upravit přidavek aktivačního roztoku pro dosažení požadované zpracovatelnosti. Dále jsou tedy v diskusi výsledků uvedeny tyto poměry jako (s/p)' a (p/m)', aby je bylo možné porovnat s výsledky pro vzorky bloku A. Je ovšem nutné brát zřetel na odchylky od původních poměrů. Poměr p/m 0,45 nebyl v tomto bloku použit a byly navíc přidány pasty.

Tabulka 2: Složení vzorků bloku A a B

k/s	Blok A		Blok B					
	s/p	p/m	(SC) (s/p)'	(SC) (p/m)'	(SH) (s/p)'	(SH) (p/m)'	(SWG) (s/p)'	(SWG) (p/m)'
4,64	0,40	0,35	0,354	0,378	0,355	0,376	0,346	0,384
3,75	0,40	0,40	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400
3,06	0,40	0,45	–	–	–	–	–	–
2,50	0,40	0,50	0,475	0,457	0,467	0,461	0,481	0,454
1,67	0,4	0,6	0,509	0,541	0,501	0,545	0,513	0,539
0	0,52	1	0,546	1	0,537	1	0,556	1

4.3 Stanovení zpracovatelnosti

Jednou z možností, jak zpracovatelnost kvantifikovat, je využít metodu rozliti na střešacím stolku. Čerstvá malta/pasta je ihned po namíchání převedena do dutého komolého kužele. Jakmile je prostor kužele vyplněn, je kužel odstraněn a je změřen rozliv ve dvou na sebe kolmých směrech. Po uplynutí 30 vteřin od zvednutí kužele je aplikováno 15 setřesů, mezi nimiž je vteřinová pauza a následně opět změřen průměr vzorku.

4.4 Stanovení mechanických vlastností

Všechny připravené směsi byly podrobeny zkouškám pevnosti v tlaku a třibodém ohybu na zkušebním zařízení DESTEST 4310 Compact A (Beton System, s.r.o.). Zkoušeny byly trávce z forem o rozměrech 40 mm × 40 mm × 160 mm, ovšem přesné rozměry byly zaznamenány a bylo s nimi počítáno při měření. V první části experimentu byly vzorky do 24 h odformovány a byly měřeny jednodenní pevnosti. Dále byly pevnosti měřeny v časových odstupech 7, 14, 28, 90 a 180 dní. Toto platí pro série vzorků s poměrem p/m 0,35; 0,40; 0,45; 0,50 a 0,60; tedy blok A.

Po celou dobu zrání byly vzorky v autogenních podmínkách. Při měření jednoho typu směsi byly vždy vybrány tři trávce této záměsi tak (celkový počet trávců pro jeden typ směsi byl vždy 30), aby byl eliminován případný vliv chyby v rámci jedné formy. Z každého trávce byla získána jedna hodnota pevnosti v tahu za ohybu a dvě hodnoty tlakové pevnosti.

V navazující části experimentu (blok B) byly měřeny vzorky se srovnatelnými hodnotami zpracovatelnosti. Směsi byly navrženy tak, aby výsledný setřes byl vždy 135 ± 5 mm pro aktivátory SC a SH a setřes 150 ± 5 mm pro aktivátor SWG. Mechanické vlastnosti byly v tomto případě měřeny pouze po 28 dnech.

4.5 Stanovení smrštění

Smrštění, jako změna délky trávce v čase bylo měřeno na dilatometru, který splňuje podmínky pro ASTM C490. Trávce byly opatřeny ocelovými kontakty již ve formě, měření probíhalo intenzivněji v raných fázích zrání (u nových vzorků denně, v prvních dnech i vícekrát denně). Později, protože se smrštění v čase ustaluje a není tak markantní, jako v prvních dnech, bylo měřeno s odstupy několika dní, v konečném stadiu experimentu bylo měřeno po týdnu či 14 dnech. Vzorky určené pro měření smrštění byly rozděleny do tří typů uložení: autogenní (laboratorní teplota 20–25 °C, vlhké (při >95% relativní vlhkosti a teplotě 20–25 °C) a vlhkostní komora (50% relativní vlhkost a konstantní teplota 25 °C). Měření smrštění probíhalo pro každý aktivátor a uložení individuálně. Protože bylo snahou zachytit smrštění co nejdříve, a tím minimalizovat případné zkreslení jeho celkových hodnot, byly vzorky pro tyto účely odformovány po 8 hodinách pro NaOH, 6 hodinách pro vodní sklo a 72 hodinách pro Na₂CO₃. Současně s měřením smrštění byly trávce vždy podrobeny také měření hmotnostních změn.

Zařízení pro měření smrštění sestává z dvou proti sobě ležících kónů, mezi nimiž je měřena vzdálenost v mm s přesností na tři desetinná místa. Jako reference je použit ocelový etalon, s jehož délkou se při každém měření počítá. Výsledek dilatace/kontrakce je určen rovnicí (2):

$$L = \frac{(L_t - L_{et}) - (L_0 - L_{et})}{G} \cdot 100 (\%), \quad (2)$$

Kde L_t je délka trámce v měřeném čase, L_{et} je délka etalonu, L_0 je délka trámce na začátku experimentu a G je vzdálenost kontaktů.

4.6 Rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie

Pro porovnání mikrostruktury mezi jednotlivými aktivátory, schopnosti vyplňovat prostor hydratačními produkty a vývoje interfaciální tranzitní zóny (ITZ) byla použita skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Vzorky byly po dobu 28 dní uloženy v autogenních podmínkách. Poté byly z vnitřní části vzorků odebrány řezáním úhlovou bruskou s diamantovým kotoučem úlomky, které byly umístěny nejprve do destilované vody po dobu jedné hodiny pro vyluhování zbytku aktivátoru. Destilovaná voda byla v průběhu hodiny vyměněna.

Dále byly úlomky ponořeny do acetonu po dobu 3 hodin pro zastavení hydratace. Aceton byl v průběhu této doby vyměněn. Následovalo sušení vzorků v sušárně po dobu 24 h za konstantní teploty 40 °C. Dále byly vzorky zality epoxidovou pryskyřicí a po vytvrzení obroušeny a vyleštěny pomocí mineralogické brusky. Pozorování probíhalo na elektronovém mikroskopu Carl Zeiss EVO LS10 v módu zpětně odražených elektronů. Urychlovací napětí bylo voleno na 15 kV.

4.7 Rtuťová intruzní porozimetrie

Ke stanovení distribuce velikosti pórů byla použita metoda rtuťové porozimetrie. Pro tuto metodu byly vzorky ošetřeny stejným způsobem, jako pro SEM analýzu. Rozdíl byl však jen ve velikosti vzorku, kdy maximální rozměry vzorku byly 6 x 6 x 20 mm z důvodu velikosti měřících cell do porozimetru. Rtuťová intruzní porozimetrie je metoda destruktivní, neboť po měření zůstává rtuť v pórech vzorku a při měření může také docházet k poškození struktury vlivem vysokého tlaku.

Měření může probíhat ve dvou režimech (nizkotlaké měření a vysokotlaké měření) nebo pouze vysokotlaké měření. Pro prezentaci a diskusi výsledků byly vybrány výsledky vysokotlakého měření. Po vyvakuování měřící cely se vzorkem se prostor zaplní rtuťí a dochází k nárůstu tlaku až na hodnotu maximálního tlaku přístroje, tedy 227,5 MPa. Rtuťová intruzní porozimetrie je metoda destruktivní, neboť po měření zůstává rtuť v pórech vzorku a při měření může také docházet k poškození struktury vlivem vysokého tlaku. K měření byl použit přístroj Poremaster 33 (Quantachrome Instrument), který, za předpokladu uvažovaného kontaktního úhlu rtuťi 140° měří svým rozsahem tlaků póry o velikosti 6,4 nm – 1,1 mm.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

Tato kapitola bude rozdělena do dvou celků. V první části budou diskutovány výsledky vlivu přídavku kameniva na vlastnosti vzorků bloku A, dále bude pojednáno o výsledcích distribuce velikosti pórů těchto vzorků. V druhé části budou diskutovány výsledky vlivu přídavku kameniva na mechanické vlastnosti vzorků bloku B, u nichž bylo optimalizováno složení tak, aby měly směsi obdobnou zpracovatelnost. Dále budou pro tyto vzorky diskutovány výsledky měření ze rtuťové porozimetrie a pozorování metodou SEM.

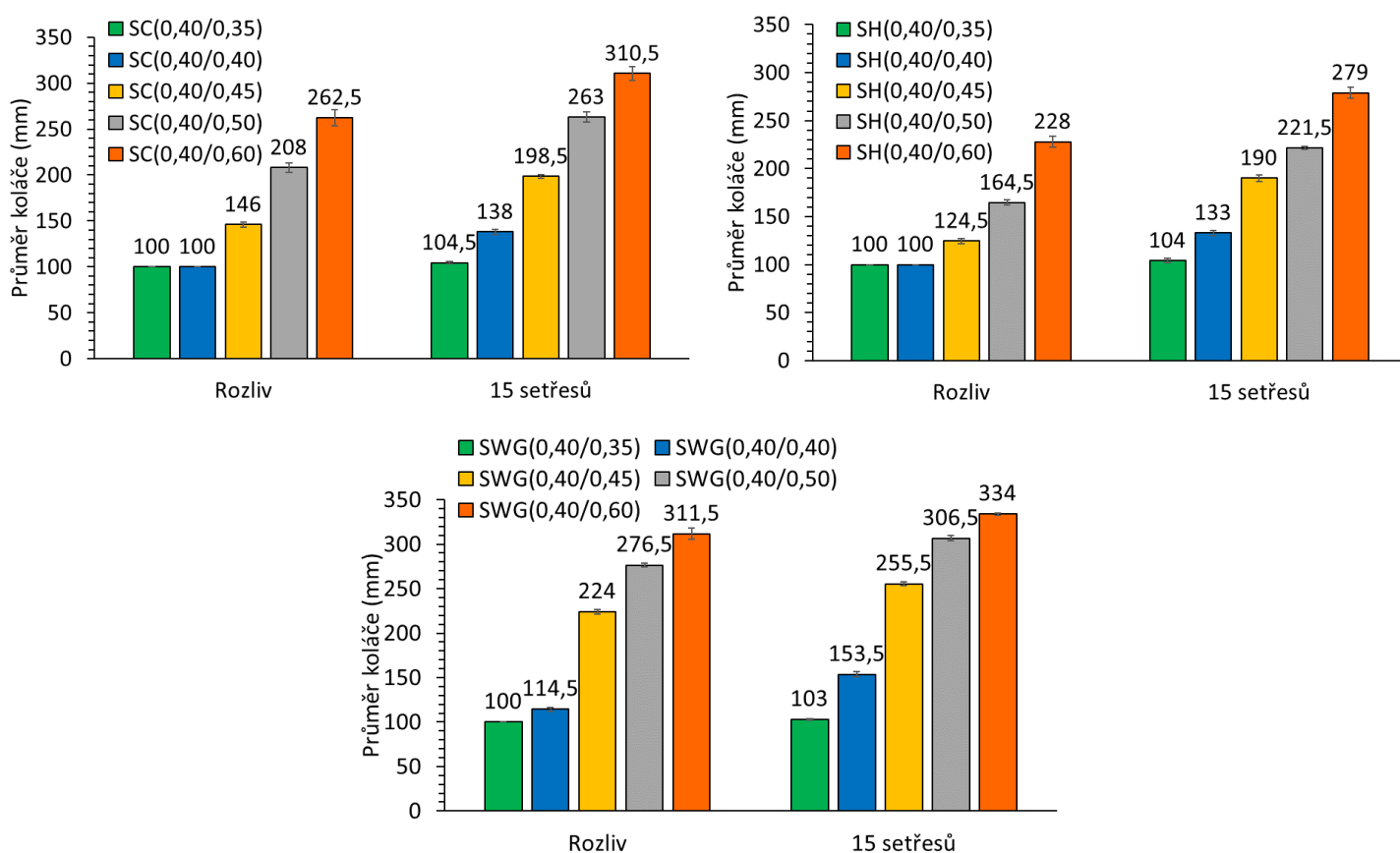
5.1 Vliv přídavku kameniva a typu aktivátoru na zpracovatelnost vzorků bloku A

Na obrázku 15 je srovnání naměřených zpracovatelností v závislosti na objemovém zlomku kameniva pro všechny vzorky bloku A. Protože byl použit kónus o průměru základny 100 mm, je tato hodnota zpracovatelnosti zároveň nejnižší měřitelná. Na první pohled je možné ihned posoudit trend změny zpracovatelnosti v závislosti na použitém objemovém zlomku kameniva pro jednotlivé aktivátory. Zpracovatelnost se dle očekávání zvyšuje se snižujícím se objemovým zlomkem kameniva. S přibývajícím množstvím kameniva je tedy potřeba vyšší množství kapaliny pro dosažení stejné konzistence. Zároveň je patrné, proč byly v tomto bloku při konstantním poměru strusky v pastě 0,40 použity poměry pasty v maltě od 0,35 do 0,60. Při vyšším obsahu kameniva by totiž směsi již nebyly zpracovatelné, zatímco při vysokém obsahu již byly hodnoty rozlivů extrémně vysoké. S tím bylo spojeno vyšší riziko sedimentace kameniva i částic strusky.

Vzorky SC(0,40/0,35) a SH(0,40/0,35) vykazují nejnižší možnou zpracovatelnost. Tyto směsi tedy byly velmi suché a obtížně zhutnitelné. Ovšem při přechodu z malt o p/m 0,35 na 0,40 dochází v případě všech tří aktivátorů k první výrazné změně v setřesu. Zde již považujeme zpracovatelnost po 15 setřesech za optimální pro zhutnění a stálost objemové hmotnosti. Vzorky s nižšími objemovými zlomky kameniva již vykazují poměrně vysoké hodnoty zpracovatelnosti, v případě SC(0,40/0,60) a SWG(0,40/0,50 a 0,60) dokonce přesahují průměr střešovacího stolku 300 mm, což si vyžádalo použití širší podložky.

Největší nárůst ve zpracovatelnosti v rámci zkoumaných objemových zlomků kameniva byl naměřen pro vodní sklo, přičemž rozdíl mezi rozlivy pro p/m 0,35 a 0,60 byl 211,5 mm. Obdobně tomu bylo v případě setřesu. Tyto výsledky korespondují s výsledky studie [49], kde je v rámci porovnání aktivátorů naměřena nejvyšší zpracovatelnost právě pro SWG. Tento efekt je přisuzován plastifikačnímu chování silikátů přítomných v SWG, které snižují mez toku [41]. Naopak nejnižší zpracovatelnost obecně vykazuje hydroxid, toto může být způsobeno rychlou počáteční reakcí strusky s roztokem hydroxidu, kdy může docházet k tvorbě prvotních hydratačních produktů. Dále zde také hraje roli vysoká mez toku past na bázi SH. Aktivátor SH způsobuje spíše aglomeraci částic strusky, kdežto SWG naopak působí jako plastifikátor díky vytváření záporného náboje na povrchu částic strusky [50, 51]. Zpracovatelnost uhličitanu vždy leží někde mezi zbylými dvěma aktivátory.

Rozdíly mezi rozlivy a setřesy jsou více patrné pro SC a SH, kdy se v případě vzorků SC(0,40/0,45–0,60) a SH(0,40/0,45–0,60) liší setřes od rozlivu průměrně o 50–60 mm, kdežto pro SWG jsou tyto rozdíly v intervalu 20–30 mm. Zde hraje opět roli mez toku. Pasty na bázi SWG mají relativně nízkou mez toku v porovnání s SH a SC. Tento faktor přímo ovlivňuje míru počátečního rozlivu, čím nižší je mez toku, tím vyšší je rozliv [50, 51]. Čím vyšší je ovšem rozliv, tím menší poté působí síla při aplikovaných 15 setřesech na vzniklý koláč a výsledný rozdíl je tedy pro vysoké hodnoty rozlivu spíše nižší. Ovšem porovnáme-li rozlivy vzorků SC(0,40/0,50), SH(0,40/0,60) a SWG(0,40/0,45), jejichž rozlivy jsou obdobné, můžeme vidět, že pro SC a SH je výsledný setřes značně vyšší, než je tomu v případě SWG. Zde hraje roli vysoká viskozita aktivačního roztoku SWG a překonávání meze toku u ostatních dvou aktivátorů strásáním.



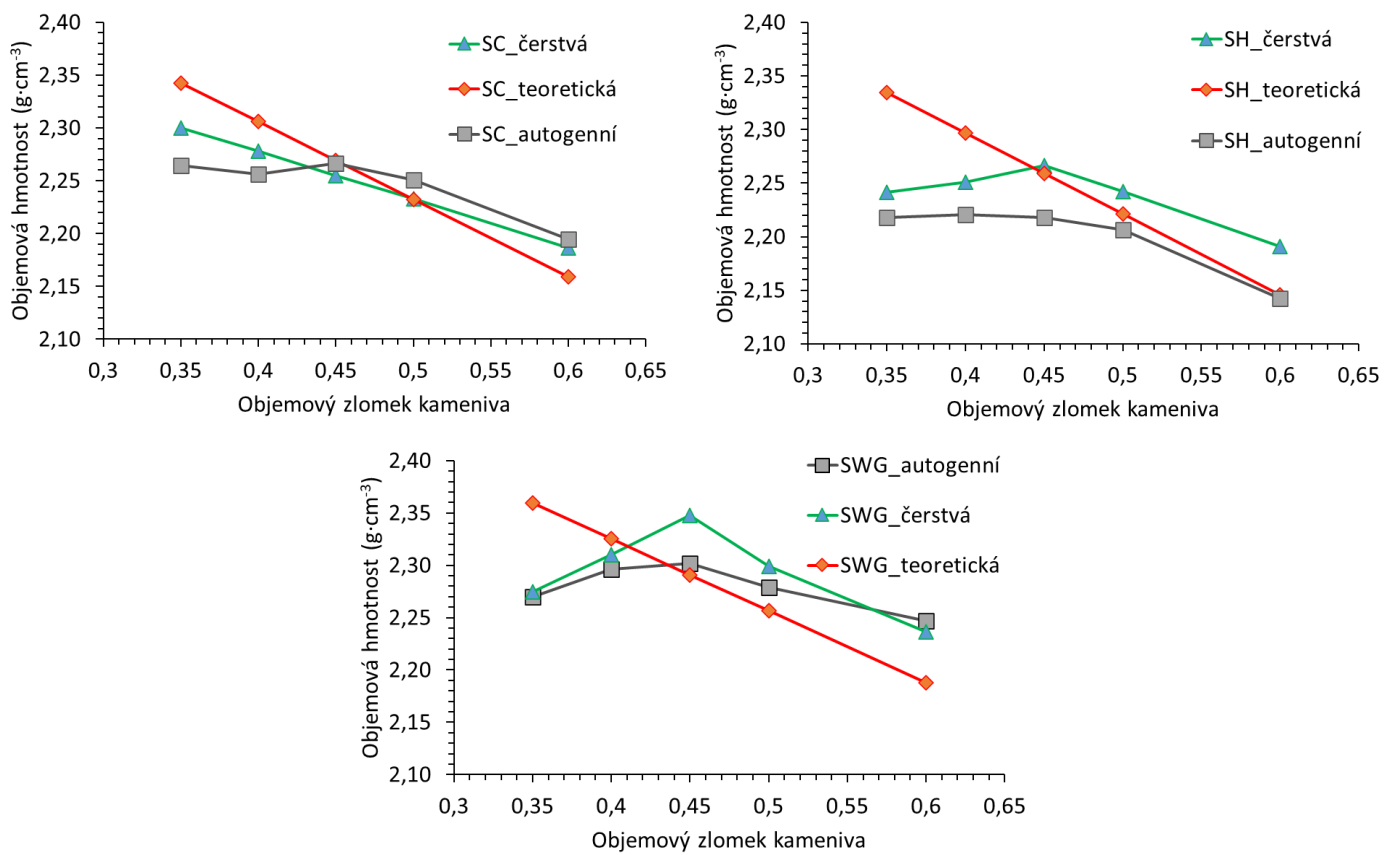
Obrázek 15: Naměřené hodnoty zpracovatelnosti pro vzorky bloku A, vlevo nahoře: Uhličitan sodný, vpravo nahoře: Hydroxid sodný, dole: Vodní sklo

5.4 Vliv přídavku kameniva a typu aktivátoru na objemovou hmotnost vzorků bloku A

Srovnání objemových hmotností malt bloku A teoretických, čerstvých a vzorků uložených v autogenních podmínkách v závislosti na objemovém zlomku kameniva popisuje obrázek 16. Teoretické objemové hmotnosti jsou spočteny z údajů pro jednotlivé složky směsi. Objemové hmotnosti čerstvých malt byly stanoveny ihned po namíchání ze známého objemu formy a hmotnosti malty. Objemové hmotnosti vzorků v autogenním uložení byly stanovovány v období 1–180 dní současně se stanovením mechanických vlastností, a to posuvným měřidlem. Výsledky jsou tedy průměrem objemových hmotností vzorků v čase.

S přibývajícím objemovým zlomkem kameniva teoreticky přibývá objemová hmotnost lineárně. V praxi ovšem není tento trend zachován. Obecně jsou objemové hmotnosti pro poměry p/m 0,35 a 0,40 nižší než teoretické. Tento fakt dokládá špatnou zhutnitelnost zejména malt o p/m 0,35; kdy se navzdory zhutňování nepodařilo vypudit vzduchové bubliny ze vzorku ven. Naopak malty o poměru p/m 0,60 mají vždy vyšší čerstvou objemovou hmotnost v porovnání s teoretickou. Toto je způsobeno jednak částečnou sorpcí aktivačního roztoku na povrch či do pórů částic kameniva, jednak také ne vždy přesným ořezáváním vzorků ve formách, kde navíc byly rozměry každého z trámců uvažovány jako přesně 40 mm × 40 mm × 160 mm.

Objemové hmotnosti malt v autogenních podmínkách vykazují obdobný trend jako čerstvé malty, kdy pro p/m 0,35 jsou objemové hmotnosti vždy nižší než teoretické. Dále jsou v případě SC a SWG vzorky o p/m 0,50 a 0,60 opět nad přímkou teoretických hodnot ze stejných důvodů jako v předchozím případě. Zde jsou ovšem objemové hmotnosti měřeny v průběhu 180 dní, projevuje se zde tedy i smrštění, které je zejména pro nízké přídavky kameniva vysoké a přispívá tedy k vyšší objemové hmotnosti. Pro aktivátor SH jsou objemové hmotnosti autogenních vzorků nižší oproti teoretickým s výjimkou SH(0,40/0,60), kde jsou hodnoty srovnatelné. Tyto výsledky korelují s dále diskutovaným nízkým smrštěním malt na bázi SH.



Obrázek 16: Vliv objemového zlomku kameniva na objemovou hmotnost malt bloku A (odchylky se pohybují v rozmezí 0,01–0,03 g·cm⁻³, z důvodu překrytí zde nejsou zobrazeny)

5.2 Vliv přídavku kameniva a typu aktivátoru na mechanické vlastnosti vzorků bloku A

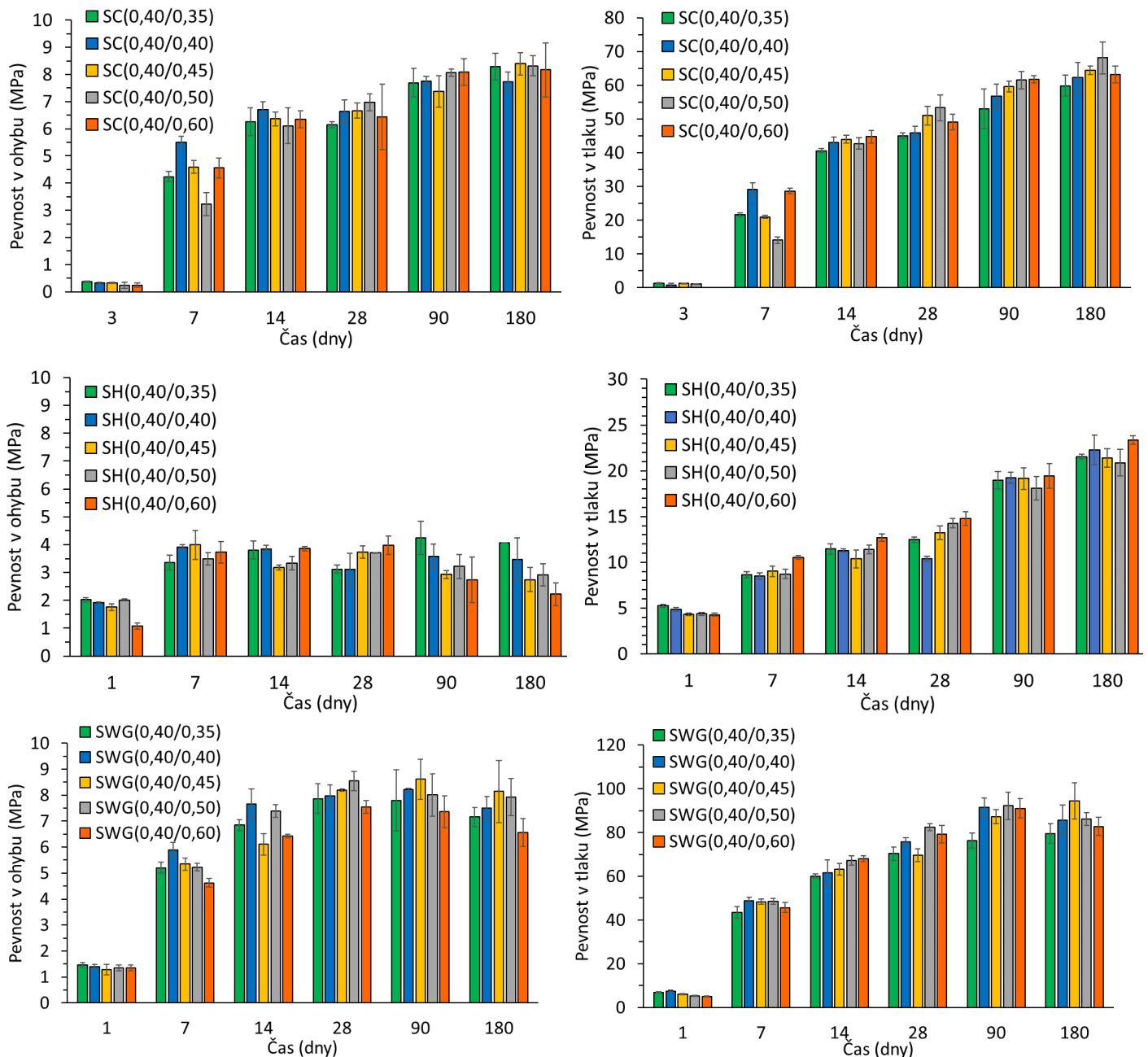
Tlakové a ohybové pevnosti vzorků bloku A v závislosti na objemovém zlomku kameniva jsou uvedeny na obrázku 17. Obecně je pozorován trend ve snižujících se tlakových pevnostech při zvyšujícím se přídavku kameniva v maltě. Série s nejvyšším přídavkem kameniva (p/m 0,35) jsou, jak bylo pojednáno v předchozích kapitolách, obtížně zhutnitelné a mají relativně nízkou objemovou hmotnost. Přítomné póry a nehomogenita poté způsobují mírný pokles v tlakových pevnostech.

Malta na bázi SC je v prvních dnech hydratace velmi náchylná k poškození i při běžné manipulaci. Hlavní hydratační pík je v případě SC oproti zbylým dvěma aktivátorům posunutý až do oblasti 70–120 hodin od začátku hydratace [52]. Z toho důvodu byly počáteční pevnosti měřeny až po 3 dnech, kdežto u SH a SWG byly měřeny již po jednom dni. Počáteční tlakové pevnosti pro SC jsou velmi nízké, až na úrovni limitu detekce přístroje. V dalších časových úsecích již naměřené pevnosti poměrně dobře korelují s předpokládaným trendem, a sice že se tlakové pevnosti snižují se zvyšujícím se objemovým zlomkem kameniva. Rozdíly mezi naměřenými pevnostmi v rámci zkoumaných objemových zlomků jsou spíše marginální, často také v rámci odchylky měření. Zajímavý je také fakt, že tlakové pevnosti pro SC rostou neustále až do 180 dní. Výkyvy tlakových i ohybových pevností v 7 dnech hydratace jsou způsobeny rozdílnými teplotami laboratoře v dobách přípravy vzorků i jejich zkoušení. Co se 28denních tlakových pevností týče (neboť ty jsou často důležité pro běžné aplikace), lze použití 4 M Na⁺ Na₂CO₃ jakožto aktivátoru s objemovými zlomky s/p 0,40 a p/m 0,35–0,60 považovat za dostatečné (ve srovnání s běžně dostupnými maltami na bázi OPC, jejichž pevnosti musí být minimálně 32,5; 42,5 a 52,5 MPa po 28 dnech v závislosti na třídě, ke které patří dle ČSN EN 197-1). Zde se tlakové pevnosti pohybují v rozmezí od 45–53 MPa. Nevýhodou tohoto aktivátoru jsou ovšem již zmíněné nízké až neměřitelné pevnosti v prvních třech dnech hydratace. Ohybové pevnosti vykazují podobný trend jako tlakové. Opět jsou zde rozdíly v pevnostech v rámci odchylky měření. Tlakové i ohybové pevnosti pro SC leží svými hodnotami mezi ostatními aktivátory.

Tlakové pevnosti pro SH jsou obecně nejnižší v porovnání s ostatními aktivátory, což bylo očekáváno. Toto je způsobeno zejména lokalizací hydratačních produktů výhradně na povrchu zrn strusky, přičemž nedochází k výraznému snižování porozity. Krátkodobé tlakové i ohybové pevnosti jsou ovšem poměrně vysoké, což souvisí s rychlou reakční kinetikou při aktivaci strusky tímto aktivátorem. Hlavní hydratační pík se zde nachází přibližně od 1–100 hodin od počátku hydratace [52]. V dalších časových úsecích již pevnosti rostou pozvolna a i po 180 dnech dosahují průměrně pouze 22 MPa. Rozdíly v tlakových pevnostech mezi sériemi jsou ve všech obdobích v rámci chyby měření. Oproti tomu ohybové pevnosti již po 7 dnech dále nerostou a v dlouhodobém horizontu mohou i začít klesat. Toto je pravděpodobně způsobeno vznikem mikrotrhlin v pozdních fázích hydratace.

Celkově nejvyšší (jak krátkodobé, tak dlouhodobé) tlakové pevnosti dosáhly vzorky s aktivátorem SWG. Toto bylo očekáváno, neboť malty na bázi SWG vykazují jemnou mikrostrukturu s nízkou porozitou zajišťující dobrou adhezi ke kamenivu, a tedy kvalitní ITZ. Obecně dochází v čase ke zvyšování tlakových i ohybových pevností, přičemž rozdíly mezi sériemi jsou opět na úrovni odchylky měření. Tlakové pevnosti jsou zde již po 7 dnech pozoruhodně vysoké, dosahují pro všechny série alespoň 50 % svých maximálních pevností v 90 či 180 dnech. Tyto výsledky opět korespondují s kalorimetrickými měřeními, kdy se

hlavní hydratační pík pro SWG vyskytuje v rozmezí přibližně 10–100 hodin [52]. Ohybové pevnosti aktivátoru SWG vykazují podobný trend, jako tlakové. Relativně vysoké ohybové pevnosti malt na bázi SWG a SC jsou výsledkem jemné a homogenní mikrostruktury, přičemž autogenní smrštění, které by mělo negativní vliv na vývoj pevností, je efektivně potlačeno přítomností kameniva. Tyto výsledky jsou v souladu s výsledky studií [16], kde jsou srovnávány tlakové pevnosti past SWG a SH, a dále s pracemi [53, 54], kde jsou srovnávány malty na bázi SC, SH a SWG.



Obrázek 17: Vliv objemového zlomku kameniva na tlakové a ohybové pevnosti v čase pro všechny aktivátory

5.3 Vliv přídavku kameniva a typu aktivátoru na smrštění vzorků bloku A

V následujících kapitolách bude diskutován vliv přídavku kameniva na autogenní smrštění a smrštění ve vlhkých prostředích (50 a >95 % relativní vlhkost vzduchu) vzhledem k typu aktivátoru.

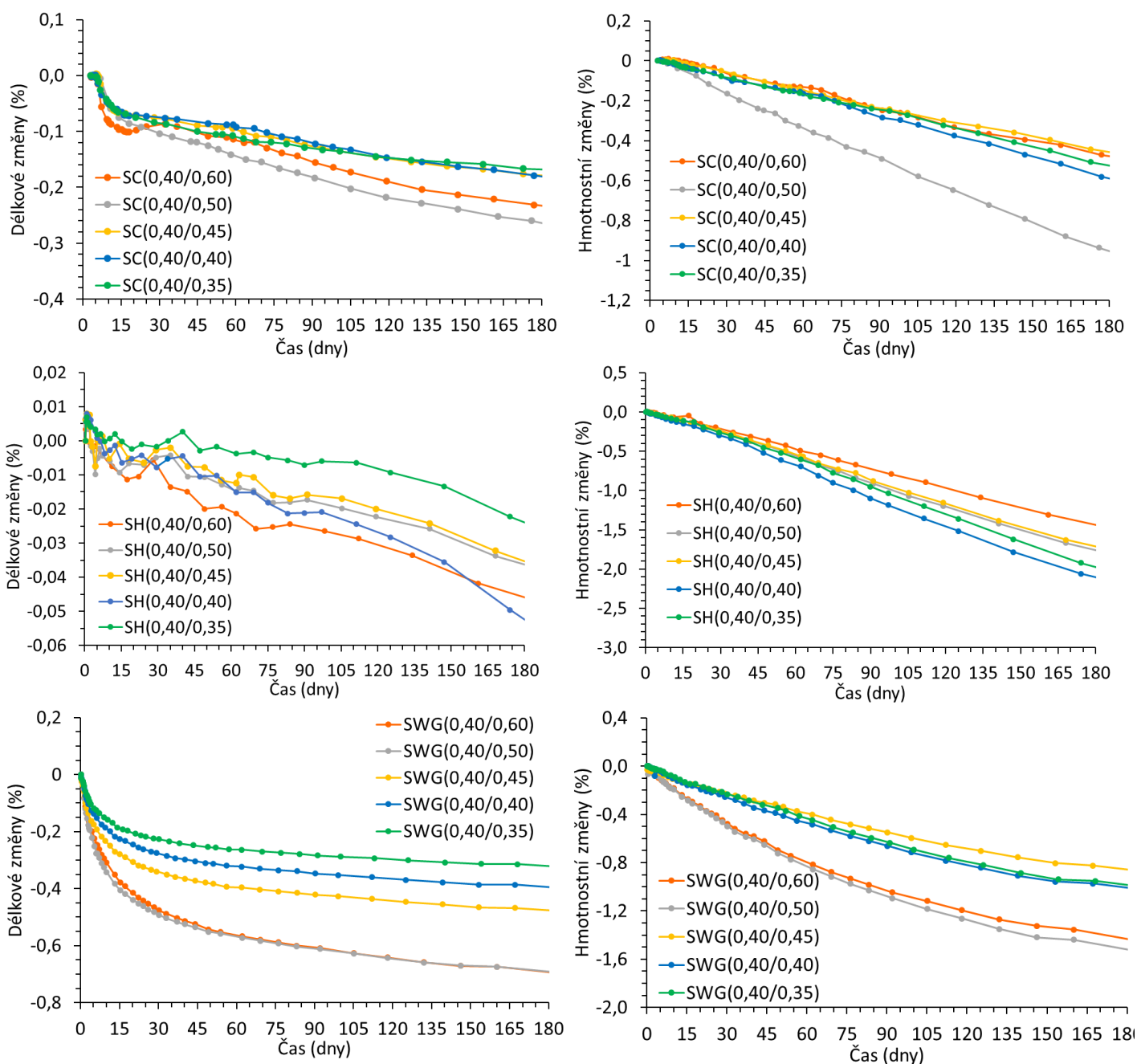
5.3.1 Autogenní uložení

Délkové a hmotnostní změny všech vzorků bloku A uložených v autogenních podmínkách popisuje obrázek 18. Napříč aktivátory je možné pozorovat pozitivní vliv přídavku kameniva na redukci autogenního smrštění. Podobně je tomu také v případě hmotnostních úbytků.

Se zvyšujícím se objemovým zlomkem kameniva se z dlouhodobého hlediska pro malty na bázi SC smrštění spíše snižuje, rozdíly mezi vzorky ovšem nejsou velké. Tyto rozdíly mohou být způsobeny náhodnými chybami. Zejména to platí pro vzorek SC(0,40/0,60), u kterého je vidět počáteční smrštění a mírná expanze a SC(0,40/0,50), pro který byl zaznamenán značný úbytek hmotnosti, kvůli kterému mohly být výsledky smrštění zkresleny. Toto může být způsobeno nedostatečným zabalením vzorku do PE folie. Hmotnostní úbytky jsou však, až na tuto výjimku, velmi podobné pro všechny směsi. Úplného zamezení vysychání bohužel nelze pouhým zabalením vzorků do fólie dosáhnout.

Malty na bázi SH podléhají autogennímu smrštění nejméně ze všech tří aktivátorů. Toto je způsobeno menším zastoupením jemných pórů, které zodpovídají za smrštění, oproti SC a SWG (viz kapitola 5.4). V případě malt s nejvyšším zastoupením kameniva je zde autogenní smrštění po 180 dnech 8×, resp. 15× nižší oproti SC, resp. SWG maltám. I zde je možné pozorovat vliv přídavku kameniva na redukci smrštění. Nejnižší autogenní smrštění vykazují malty SH(0,40/0,35). S úbytkem kameniva se smrštění dále zvyšuje, s výjimkou SH(0,40/0,40), kde se po 180 dnech objevuje největší naměřené smrštění v této sérii. Je ovšem nutné podotknout, že se pohybujeme v oblasti setin procent, tudíž jsou všechny popsání změny velmi malé. Úbytek hmotnosti je ovšem pro SH naopak nejvyšší ze všech aktivátorů. Toto může být způsobeno větší pórovitostí a obecně většími póry v porovnání s ostatními aktivátory. Tyto póry vysychají rychleji v porovnání s menšími póry například u SWG (viz kapitola 5.4).

Vzorky SWG vykazují nejvyšší autogenní smrštění v celém rozsahu objemových zlomků kameniva. Tato skutečnost je v souladu s literaturou [53, 55]. Na výrazné smršťování má vliv vývoj jemné mikrostruktury a stále zjemňující se póry. Větší počet mezo a mikropórů podporuje další smrštění. Rozdíly ve smrštění mezi objemovými zlomky jsou v počáteční fázi mírné. Po přibližně 15 dnech se ovšem jednotlivé vzorky začínají značně lišit ve smrštění a tento trend dále pokračuje. S přírůstkem objemového podílu kameniva klesá smršťování a po 180 dnech dosahuje SWG(0,40/0,35) nejnižšího smrštění 0,33 % oproti SWG(0,40/0,50 a 0,60), u kterých je to 0,7 %. Úbytek hmotnosti je u SWG mezi hodnotami pro SC a SH po 180 dnech. Je zde vidět rozdíl pro úbytek hmotnosti mezi vyššími objemovými zlomky kameniva SWG(0,40/0,50 a 0,60), kde je úbytek přibližně 1,5 % oproti SWG(0,40/0,35–0,45), kde je úbytek těsně pod 1 %.



Obrázek 18: Délkové a hmotnostní změny v čase pro vzorky bloku A uložené v autogenních podmínkách

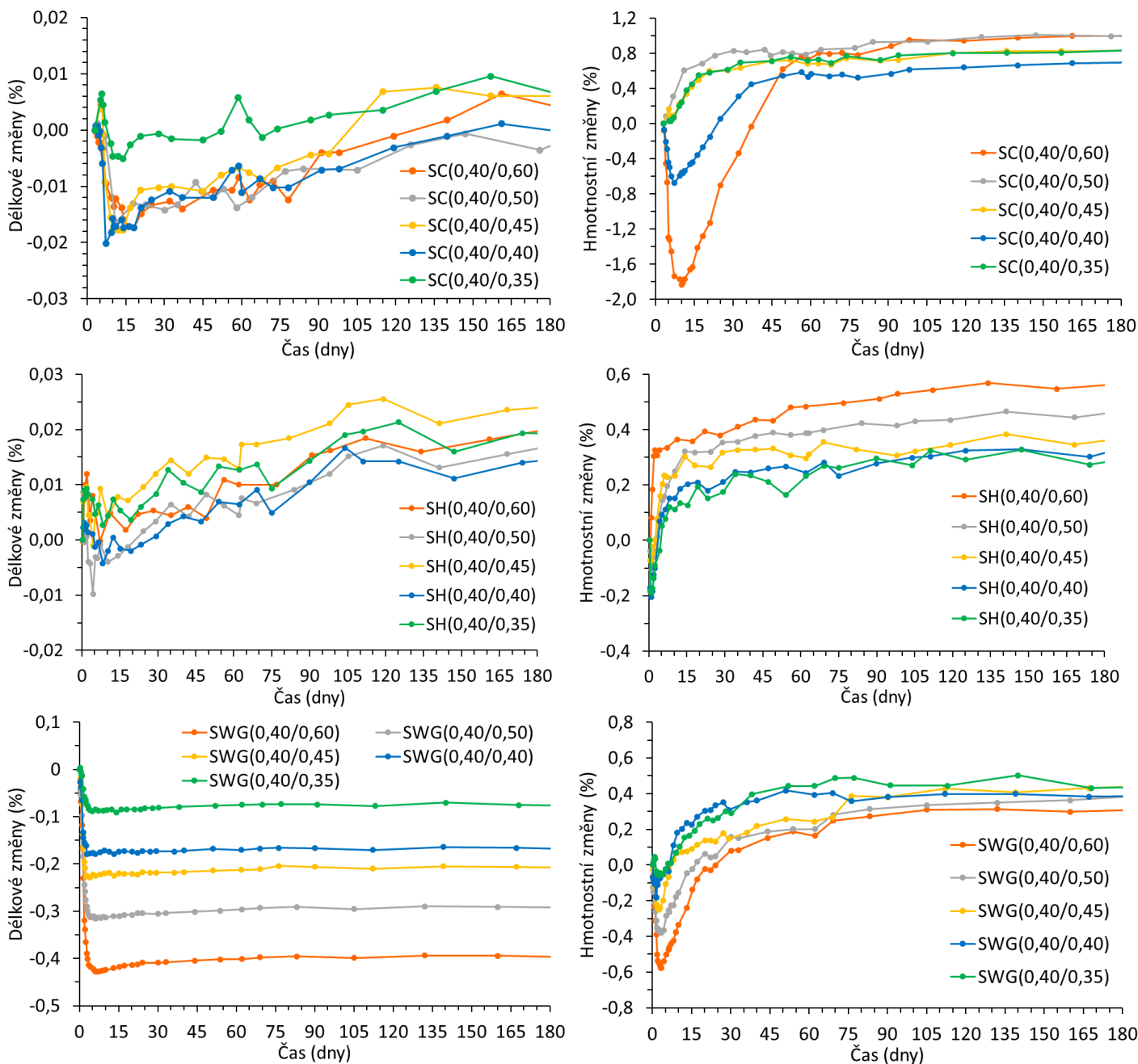
5.3.2 Vlhké uložení

Smrštění vzorků malt bloku A uložených v nádobě o vysoké relativní vlhkosti (>95 % RH) v čase je znázorněno na obrázku 19. Na první pohled je možné vidět, že je v případě SC a SH potlačeno smrštění téměř úplně, v některých případech dochází naopak k expanzi. Vlivem vysoké relativní vlhkosti je efektivně zabráněno vysychání malty a s tím spojenému smrštění. Pro vzorky malt SC se smrštění či expanze všech směsí pohybuje v rozmezí 0,01–0,02 %, lze tedy tyto změny považovat za zanedbatelné a vzorky za délkově stálé v čase.

Pro všechny aktivátory dochází z dlouhodobého hlediska k nárůstu hmotnosti. V prvních dnech ovšem u některých vzorků dochází k výraznému propadu, tedy snížení hmotnosti. Toto je způsobeno počátečním ošetřováním daných sérií vzorků, kdy docházelo k nežádoucímu vysychání, dokud nebyla vlhkostní nádoba patřičně upravena. Roli zde hrálo také časté měření vzorků v raných stádiích a s tím spojenému častému otvírání vlhkostní nádoby a vystavování vzorků relativně suchému laboratornímu klimatu. Dále se však v čase hmotnostní změny ustalují a v rámci jednotlivých sérií jsou velmi blízko. Stabilní nárůst hmotnosti je nejnižší pro SWG (přibližně 0,3 %), mírně vyšší pro SH (0,4 %) a nejvyšší pro SC (0,8 %).

Pro vzorky SH jsou výsledky smrštění a hmotnostní změny obdobné, jako v případě SC. Již velmi nízké autogenní smrštění popsáno v předchozí kapitole je zde vlivem vysoké relativní vlhkosti dále sníženo, a naopak přechází v expanzi pro všechny objemové zlomky kameniva. Po 180 dnech se opět expanze pohybuje od 0,01–0,02 %.

Smrštění je pro vzorky SWG redukováno vlivem vlhkých podmínek méně, než je tomu v případě SC a SH. V úvodních 6 dnech hydratace dochází k nárůstu smrštění, kde je možné pozorovat, že s přidavkem kameniva dochází ke snížení smrštění, přičemž s každým přidavkem je snížení smrštění přibližně 20%. Po 6 dnech již dochází k stabilizaci délkových změn pro všechny směsi a i po 180 dnech jsou rozdíly ve smrštění přibližně stejné. Tyto výsledky korelují s výsledky práce [56], kde jsou jako aktivátory použity SH a směs SWG/SH.



Obrázek 19: Délkové a hmotnostní změny v čase pro vzorky bloku A uložené ve vlhkých podmínkách (>95 % RH)

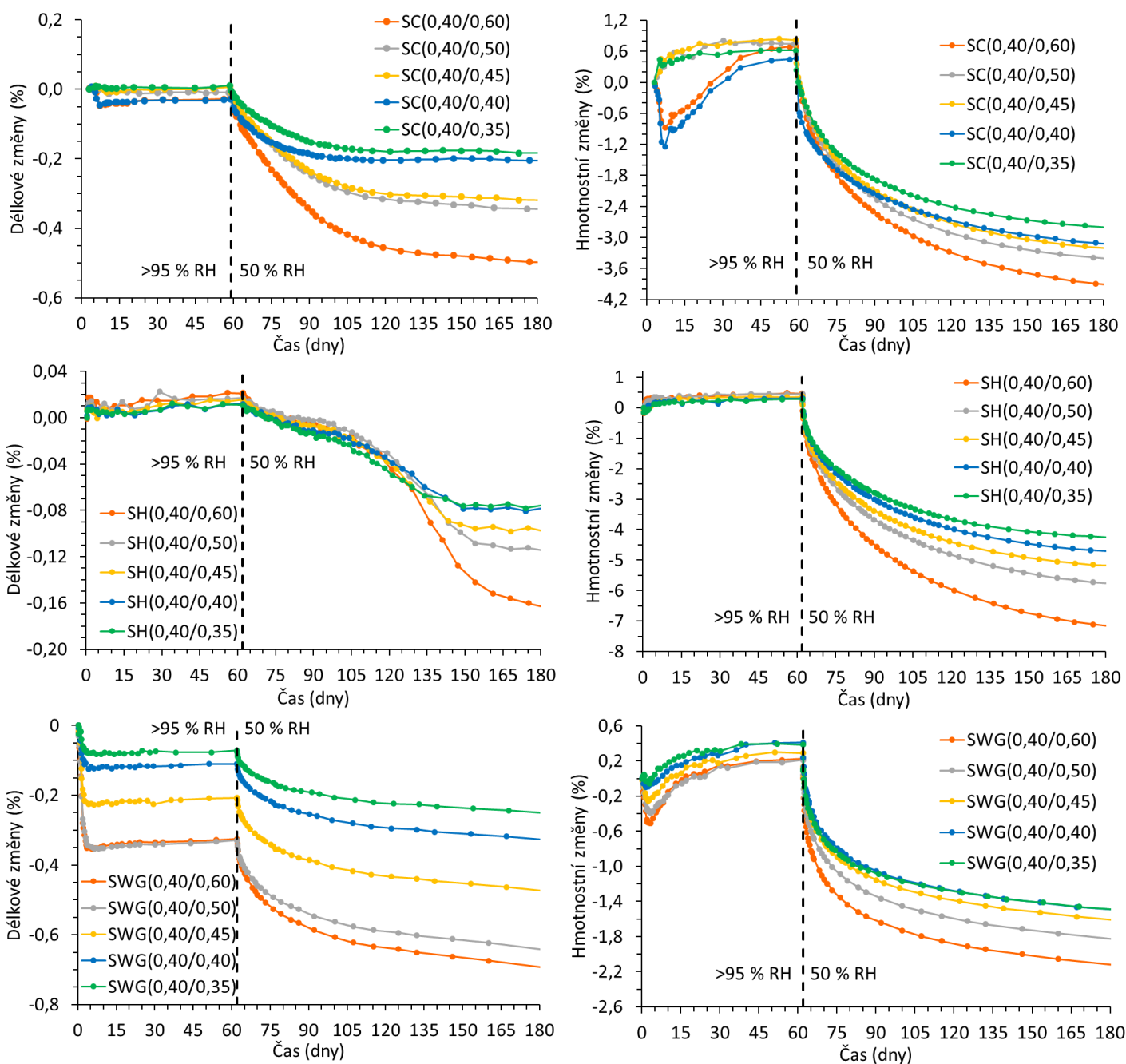
5.3.3 Vlhké uložení se změnou prostředí

V této kapitole bude diskutován vliv změny prostředí ($z > 95$ % RH na 50 %) na smrštění a hmotnostní změny v čase s ohledem na typ aktivátoru. Tuto závislost popisuje obrázek 20. Vzorky byly uloženy stejným způsobem, jak bylo popsáno v předchozí kapitole. Po uplynutí 59 (SC) nebo 62 (SH, SWG) dní byly přemístěny do vlhkostní komory, ve které byla udržována konstantní relativní vlhkost vzduchu 50 % a teplota 25 °C.

Na první pohled je vidět, že snížení vlhkosti prostředí znamená nárůst smrštění. Vlivem nižší vlhkosti dochází k vysychání malty, a tedy intenzivnějšímu smršťování [57]. Malty na bázi SC, které ve vlhkém prostředí nevykazovaly téměř žádné smrštění, se po změně prostředí značně smršťují zejména v období 40 dnů po změně. Dále již dochází k ustálení a je vidět trend, kdy je s rostoucím objemovým zlomek kameniva smrštění vysycháním nižší. Po 180 dnech se smrštění pohybuje v závislosti na objemovém zlomku mezi 0,2–0,5 %. Obdobně je tomu z hlediska trendu v případě hmotnostních ztrát, kde se rozmezí hmotnostních ztrát pohybuje od 2,8–3,9 %. Pro SH a SWG je trend stejný, ovšem SH dosahuje, stejně jako v předchozí kapitole, nejvyšších hmotnostních ztrát.

V případě SH nedochází po změně prostředí ihned k znatelným rozdílům mezi sériemi. Smrštění nabývá podobných hodnot pro všechny objemové zlomky až do uplynutí přibližně 70 dní po změně prostředí. Od této chvíle se začínají objevovat rozdíly ve smrštění a trend je opět stejný, jako v případě SC. Po uplynutí 180 dní dosahuje smrštění přibližně 0,1 %.

Nejvyššího smrštění, jako tomu bylo v předchozích kapitolách, dosahuje SWG. Zde je vidět okamžitý vliv přídavku kameniva na redukci smrštění. Rozdíly mezi jednotlivými vzorky je možné pozorovat již v prvních dnech změny prostředí, neboť byly tyto rozdíly patrné již před změnou prostředí. Smrštění pomalu narůstá v čase a po 180 dnech se pohybuje v rozmezí 0,25–0,7 %. Tyto výsledky jsou v souladu se studií [57], kde je jako aktivátor použito právě vodní sklo.



Obrázek 20: Délkové a hmotnostní změny v čase pro vzorky bloku A uložené ve vlhkých podmínkách (>95 % RH) přesunutě do vlhkostní komory po 59 (SC) a 62 (SH, SWG) dnech (50 % RH)

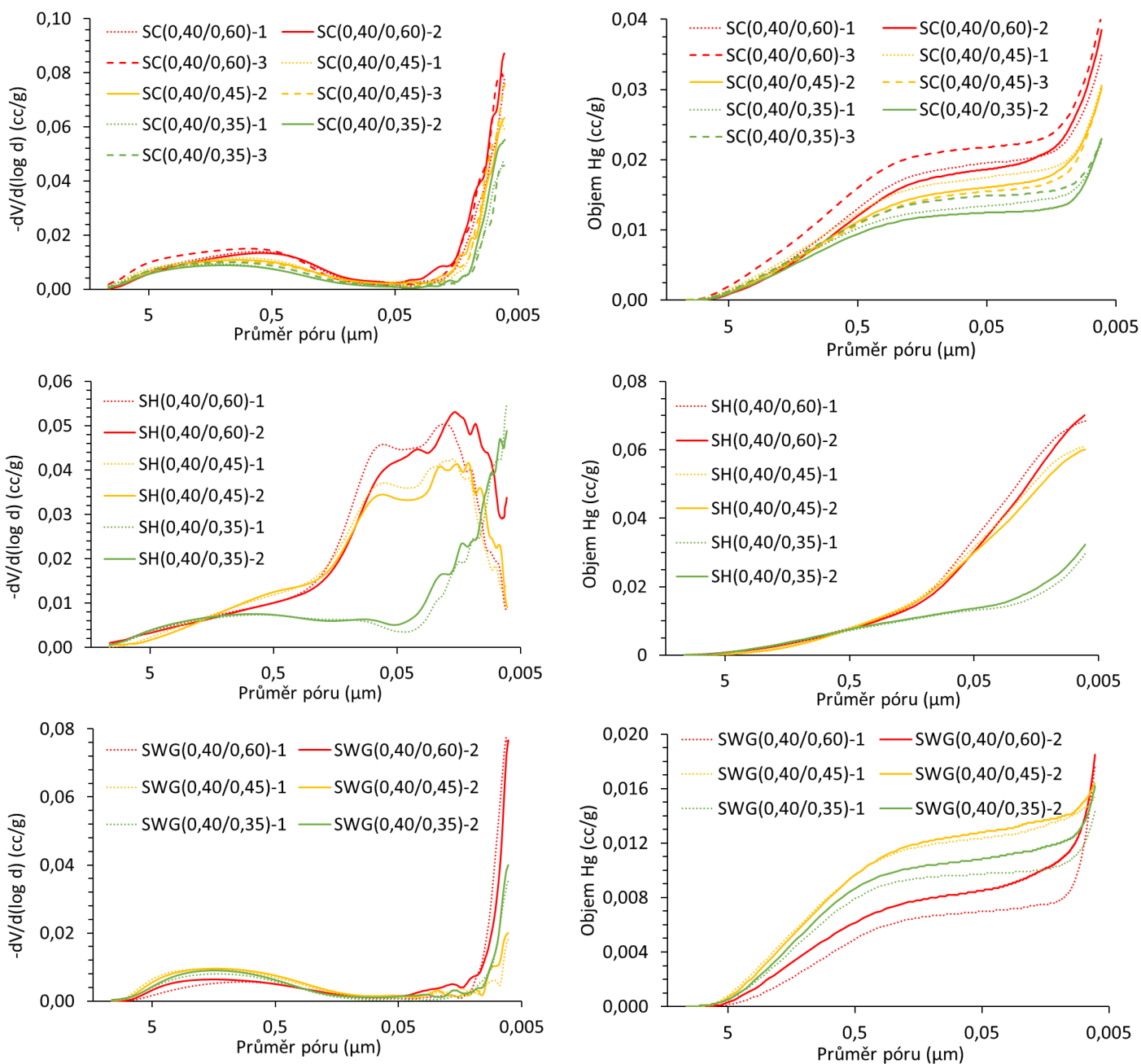
5.4 Rtuťová intruzní porozimetrie vzorků bloku A

Distribuční a kumulativní křivky velikostí pórů vzorků malt bloku A jsou uvedeny na obrázku 21. Zde je třeba podotknout, že tato metoda neumožňuje stanovení reálné distribuce velikosti pórů, nicméně i tak přináší zajímavý vhled do mikrostruktury vzorků. Z obou typů grafů je pro všechny aktivátory vidět tendence ke snižování celkového zastoupení pórů s přibývajícím objemovým zlomkem kameniva, zejména v oblasti mezopórů (2–50 nm), což koresponduje s výsledky studie [58]. Tyto výsledky podporují již diskutovaný vliv přídavku kameniva na redukci autogenního smrštění, neboť právě vysychání mezopórů způsobuje výrazné smrštění AAS [59].

Z grafů také vidíme, že celkově nejvíce porézní jsou vzorky malt na bázi SH, což bylo očekáváno vzhledem k lokalizaci hydratačních produktů výhradně na hranicích zrn strusky. Naopak nejnižší porozitu vykazují SWG malty, což opět souvisí s faktem, že hydratační produkty při použití tohoto aktivátoru prorůstají do celého objemu vzorku. Porozita SC malt, podobně jako v případě jiných vlastností, leží mezi SH a SWG.

Distribuční křivky jsou pro SC a SWG tvarově podobné. První nárůst porozity (ve vysokotlakém měření) je v oblasti 0,05–5 μm a křivky pro jednotlivé vzorky jsou zde velmi blízko. Tento první pík souvisí s přítomností kameniva. Kolem horní hranice mezopórů (0,05 μm) se nevyskytují téměř žádné póry a následně pozorujeme výrazný nárůst porozity v oblasti blížící se hodnotě průměru 0,005 μm . Tento druhý pík je přisuzován porozitě pasty. Tento nárůst je nejvýraznější pro SWG(0,40/0,60) (na kumulativní křivce vidíme největší směrnici v této oblasti), což souvisí s výrazným smrštěním těchto vzorků. Mírně odlišné jsou distribuční křivky pro vzorky SH, kde byla naměřena porozita v celém rozsahu průměrů (0,0064–10,6 μm).

Přídavek kameniva způsobuje snížení celkové porozity zejména pro vzorky SH. Vzhledem k lokalizaci hydratačních produktů zde větší přídavek kameniva pomáhá lépe zaplnit prostor a tedy snížit porozitu. V případě SC jsou rozdíly mezi vzorky menší a v případě SWG je naopak zastoupení makropórů mírně vyšší pro SWG(0,40/0,35) oproti SWG(0,40/0,60).



Obrázek 21: Distribuční a kumulativní křivky velikostí pórů vzorků malt bloku A uložených po 180 dní v autogenních podmínkách

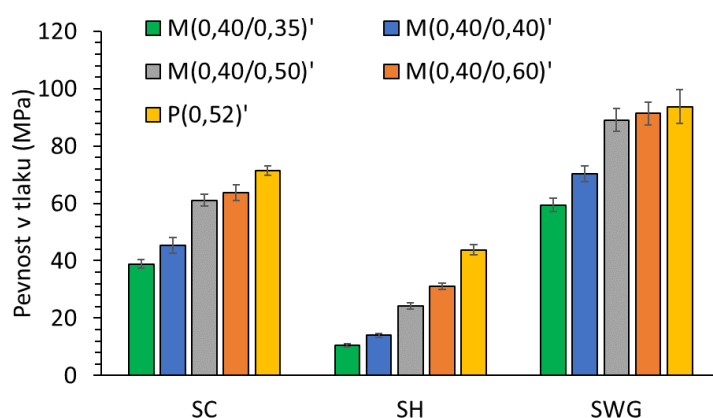
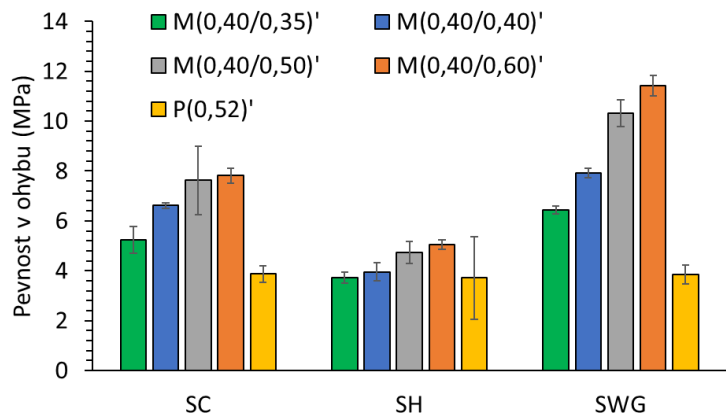
5.6 Vliv úpravy zpracovatelnosti a objemového zlomku kameniva na mechanické vlastnosti vzorků bloku B

V této kapitole bude diskutován vliv úpravy zpracovatelnosti na výsledné mechanické vlastnosti AA malt. Tato úprava byla provedena za účelem srovnání jednotlivých směsí na úrovni podobné zpracovatelnosti (vzorky bloku A byly z hlediska zpracovatelnosti velmi různorodé). Jako referenční byla vybrána série vzorků malt z bloku A o p/m 0,40. Tyto malty byly dobře zhutnitelné a zároveň zde bylo nízké riziko sedimentace. Je nutné podotknout, že úprava zpracovatelnosti byla prováděna změnou objemu aktivačního roztoku, dokud nebylo dosaženo požadované konzistence. Proto nejsou výsledné poměry s/p a p/m totožné s těmi, které jsou uvedeny v bloku A. Přesné hodnoty těchto poměrů jsou uvedeny v tabulce 2 (kapitola 4.2). Tlakové a ohybové pevnosti vzorků past a malt bloku B jsou uvedeny na obrázku 22. Srovnání absolutních a procentuálních rozdílů tlakových pevností vždy mezi dvěma analogickými vzorky z bloku B a A je uvedeno na obrázku 23.

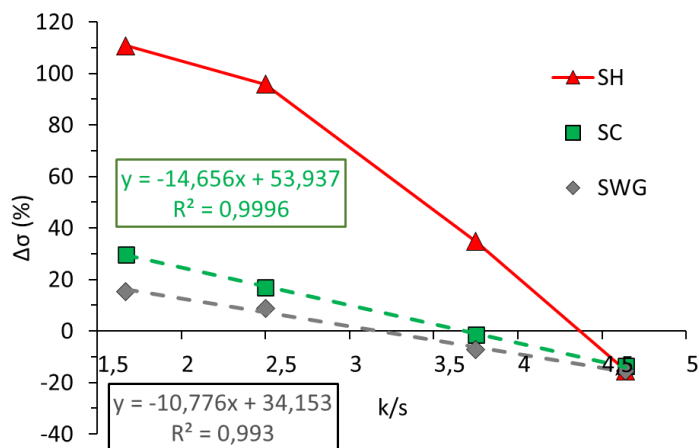
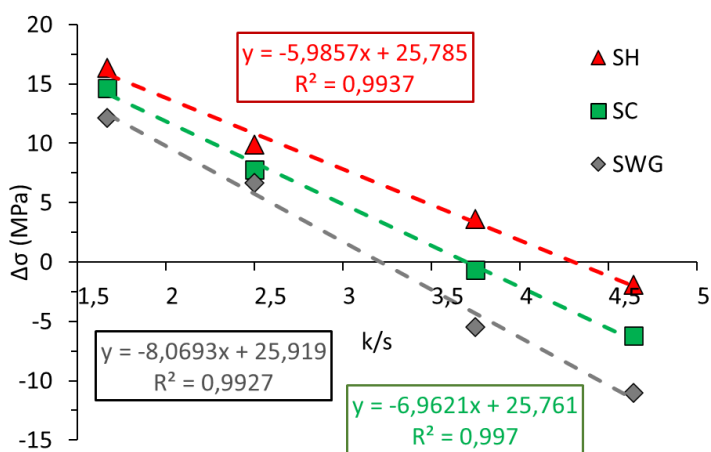
Trendy vlivu přídavku kameniva na mechanické vlastnosti přibližně odpovídají již diskutovaným trendům v kapitole 5.2. Tato měření byla obohacena o vzorky past, u kterých byl objemový zlomek strusky v pastě 0,53 až 0,55 v závislosti na použitém aktivátoru (viz tabulka 2). Tyto objemové zlomky byly voleny z důvodu dosažení požadované zpracovatelnosti. Přídavek kameniva při přechodu od pasty k maltě znamená vždy zvýšení ohybových pevností a snížení tlakových pevností. V případě pasty s SH je odchylka poměrně velká, tudíž to u této série nemůžeme s jistotou tvrdit.

Úpravou zpracovatelnosti bylo dosaženo změn v tlakových pevnostech. Obecně dochází ke zvýšení tlakových pevností pro vzorky o poměrech p/m (0,6)' a (0,5)'. U těchto vzorků byla v bloku A zpracovatelnost vysoká a mohlo tedy docházet k sedimentaci a oddělení kapaliny ve formě. Zároveň zde vlivem relativně velkého množství aktivačního roztoku dochází k rozptýlení zrn kameniva a strusky. Naopak pro vzorky o p/m (0,35)' dochází vždy ke snížení tlakových pevností. Zde byla posunuta zpracovatelnost z původně obtížně zhutnitelné a sypké na relativně dobře zhutnitelnou. Touto úpravou zpracovatelnosti dochází k mírnému zvýšení objemu aktivačního roztoku, jež má za následek rozptýlení částic strusky i kameniva, a tedy snížení tlakových pevností oproti vzorkům bloku A. Zdá se tedy, že má tento přídavek aktivačního roztoku větší vliv na tlakové pevnosti než zvýšení zpracovatelnosti.

Pozoruhodný je příbytek tlakových pevností pro SH po úpravě zpracovatelnosti vzorků SH(0,40/0,50) a SH(0,40/0,60). V absolutních hodnotách jsou příbytky srovnatelné s ostatními aktivátory. Procentuálně je ovšem nárůst značně vyšší, konkrétně 96 % pro SH(0,40/0,50) a 111 % pro SH(0,40/0,60). Toto může být zdůvodněno právě přiblížením zrn kameniva a strusky při použití menšího množství aktivačního roztoku. Vzhledem k tomu, že se u SH tvoří hydratační produkty výhradně na hranici zrn strusky, bude zde tento fakt hrát důležitější roli než v případě SC a SWG. Velmi zajímavý je také takřka lineární trend jak pro absolutní, tak pro procentuální rozdíly v tlakových pevnostech. Výjimkou jsou procentuální rozdíly SH.



Obrázek 22: Ohybové a tlakové pevnosti po 28 dnech pro vzorky past a malt bloku B uložené v autogenních podmínkách



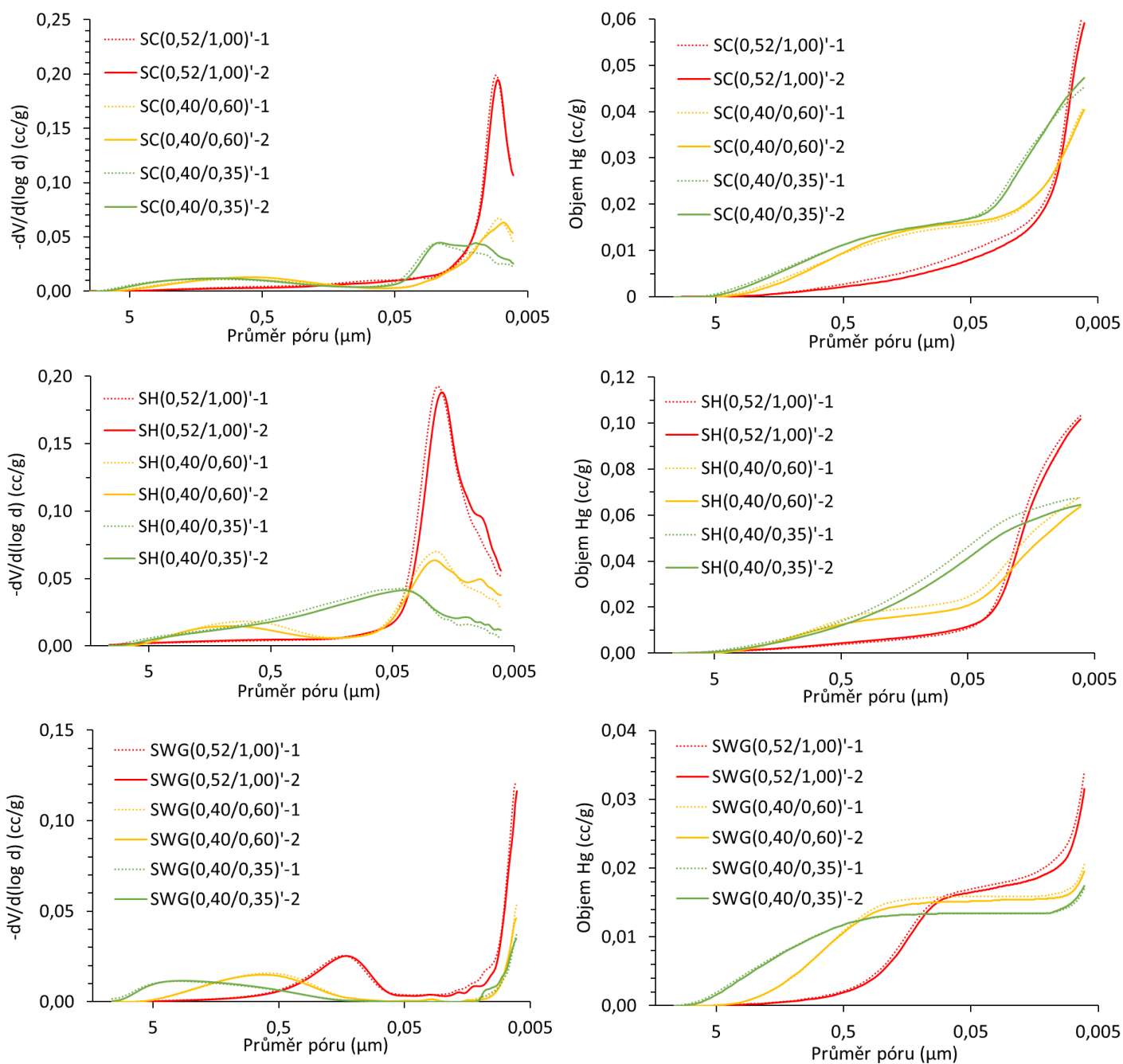
Obrázek 23: Rozdíly v tlakových pevnostech mezi vzorky bloku B a A (viz tabulka 2), vlevo: absolutní hodnoty, vpravo: procentuální hodnoty

5.7 Rtuťová intruzní porozimetrie vzorků bloku B

Distribuční a kumulativní křivky velikostí pórů vzorků past a malt bloku B jsou uvedeny na obrázku 24. Je zde vidět tendence ke snižování množství mezopórů a zvyšování množství makropórů při přechodu z past na malty. Stejně jako tomu bylo u vzorků malt bloku A, jsou i zde nejvíce porézní vzorky na bázi SH, nejméně naopak SWG. Pasty dosahují nejvyššího množství jemných pórů v oblasti mezopórů blížící se oblasti mikropórů. Tyto výsledky korespondují s poznatky z předchozí kapitoly, kde mají pasty vyšší tlakové pevnosti. Příčinou je nižší množství makropórů v porovnání s maltami, neboť tyto póry mají vliv na tlakové pevnosti [60]. Dále také korespondují s celkově vyšším smrštěním past v porovnání s maltami z důvodu vysokého množství mezopórů [55, 58].

Výsledkem přidavku kameniva u vzorků o p/m (0,60)' a (0,35)' je spíše vyšší obsah větších pórů (křivka distribuce pórů má tendenci se spíše posouvat na ose x doleva). Tyto výsledky korelují s naměřenými hodnotami autogenního smrštění a tlakových pevností, kdy je smrštění přidavkem kameniva spíše potlačeno na úkor relativně nižších tlakových pevností. Důvodem je opět obsah mezo a makropórů.

Co se týče rozsahu velikostí pórů, jde zde vidět jasný rozdíl mezi pastami a maltami. V případě vzorků past je nárůst porozity až v oblasti mezopórů, přičemž póry o větších průměrech prakticky nejsou přítomny, resp. nejsou pro rtuť dostupné při tlacích, kdy by se měly zaplňovat. Výjimkou je křivka pro pasty SWG, u kterých se vyskytuje první nárůst porozity v oblasti 0,05–0,5 μm . Vzorky malt ale obsahují póry i v oblasti $>0,05 \mu\text{m}$, což souvisí s již zmiňovanými tlakovými pevnostmi, které jsou v případě malt nižší pro všechny aktivátory.



Obrázek 24: Distribuční a kumulativní křivky velikostí pórů vzorků past a malt bloku B uložených po 28 dní v autogenních podmínkách

5.8 Mikrostruktura vzorků bloku B

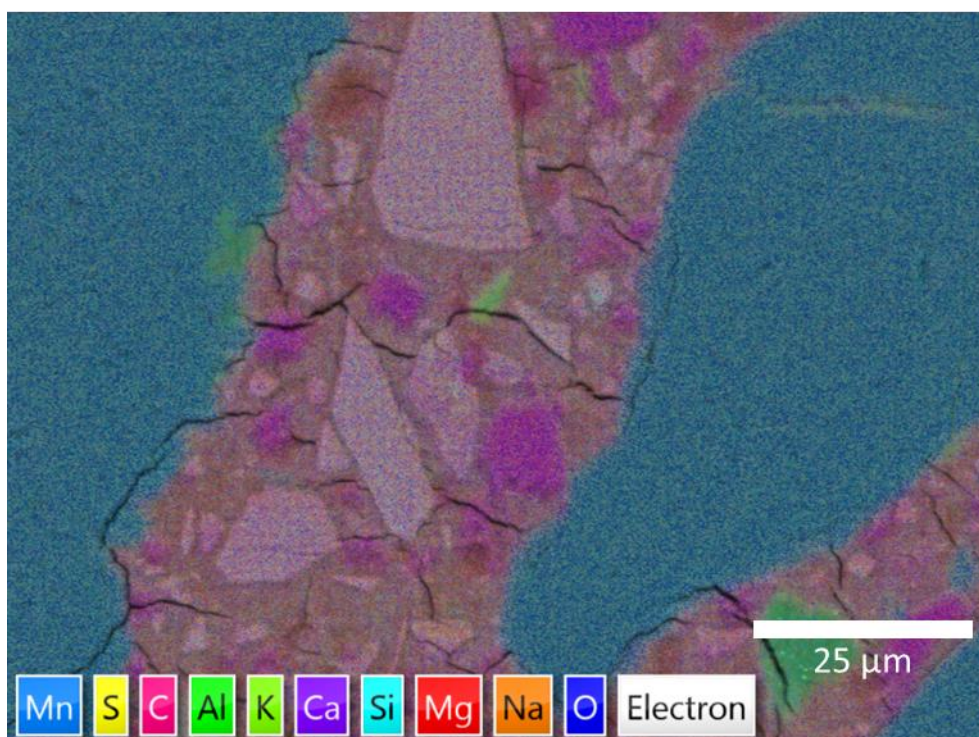
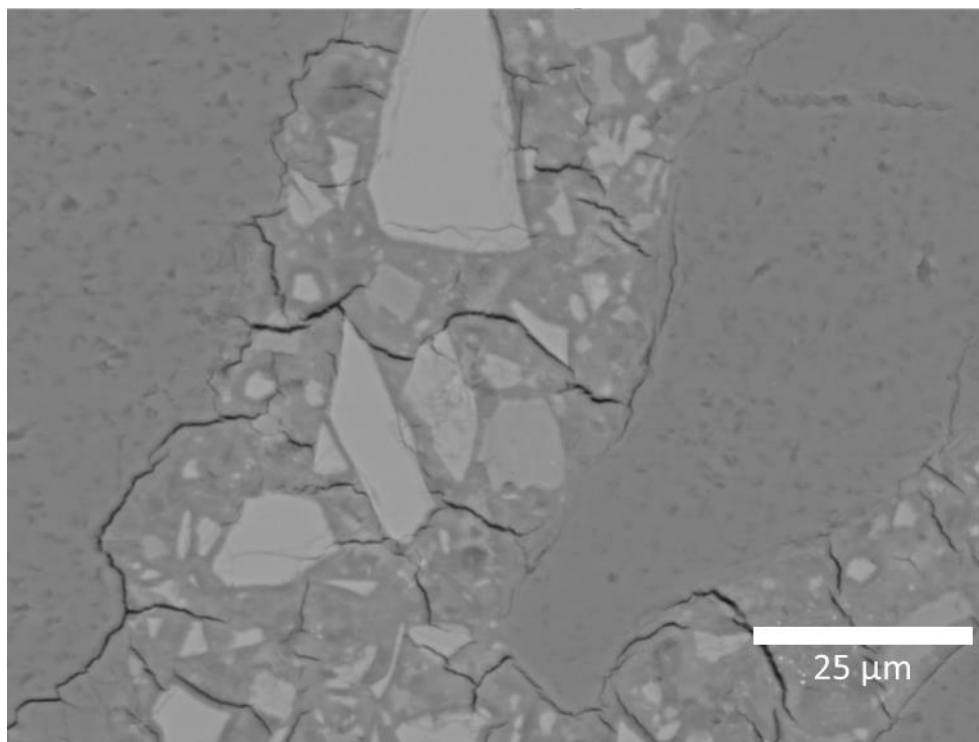
Snímky mikrostruktury získané metodou SEM v módu BSE (backscattered electron) a prvkové mapy pro vzorky malt o poměru p/m 0,60 jsou uvedeny na obrázcích 25–30. Právě tyto vzorky byly vybrány pro názorné srovnání mikrostruktury pro jednotlivé aktivátory.

Na BSE snímcích je vidět již diskutovaná lokalizace a schopnost hydratačních produktů prorůst do objemu vzorku. U vzorku SH pozorujeme vrstvu hydratačních produktů na povrchu zrn strusky a celkově vyšší porozitu v porovnání s ostatními aktivátory. U vzorku SWG se naopak hydratační produkty nacházejí v celém volném objemu vzorku. Porozita je zde nízká. Vzorek SC se svou schopností vyplňovat prostor hydratačními produkty spíše blíží SWG. Tyto výsledky jsou v souladu s výsledky měření porozimetrie (kapitola 5.7) a studie [15].

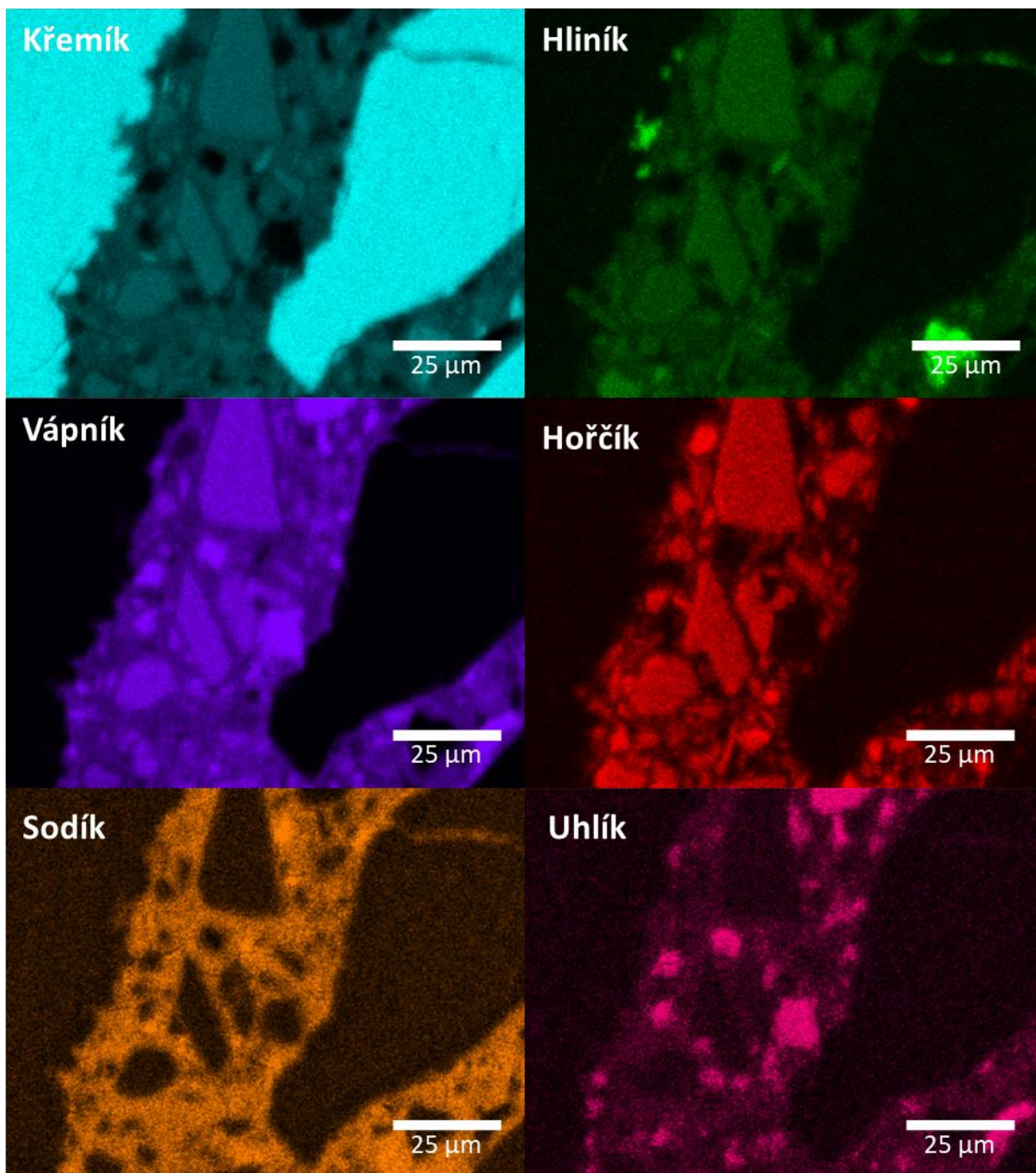
Ačkoliv je porozita u SWG nejnižší, přítomnost trhlin je zde značná. Tyto trhliny jsou výsledkem velkého autogenního smrštění SWG a také namáháním vzorku při přípravě na měření a při samotném měření (působení elektronového svazku může v čase vytvářet trhliny na povrchu vzorku). U vzorků SC a SH se trhliny v intersticiálním prostoru vyskytují také, ovšem v menší míře.

Pro jednotlivé aktivátory byla také pozorována přilnavost matrice ku kamenivu. Na snímku pro vzorek SWG vidíme trhliny po obvodu zrna kameniva, které svým tvarem kopírují povrch kameniva. Toto indikuje dobrou přilnavost matrice ku kamenivu před vznikem trhlin. Podobně je tomu v případě SC, kde jsou trhliny méně časté. U vzorku SH ale matrice nedoléhá k zrnu kameniva. Ze snímku prvkové mapy pro uhlík vidíme, že je prostor mezi maticí a kamenivem vyplněn pryskyřicí, která se do tohoto místa dostala při přípravě vzorku na měření. Z prvkových map pro SC a SWG není jednoznačně pozorovatelná charakteristická ITZ. V okolí zrn kameniva se prvkově složení nijak zvlášť nemění, což indikuje, že je povaha hydratačních produktů jak v objemu mezi částicemi kameniva, tak v těchto místech totožná. Na rozdíl od SH není v těchto případech na prvkových mapách pozorována zvýšená koncentrace uhlíku, což naznačuje, že tyto trhliny vznikly při přípravě vzorků až po zalití do pryskyřice.

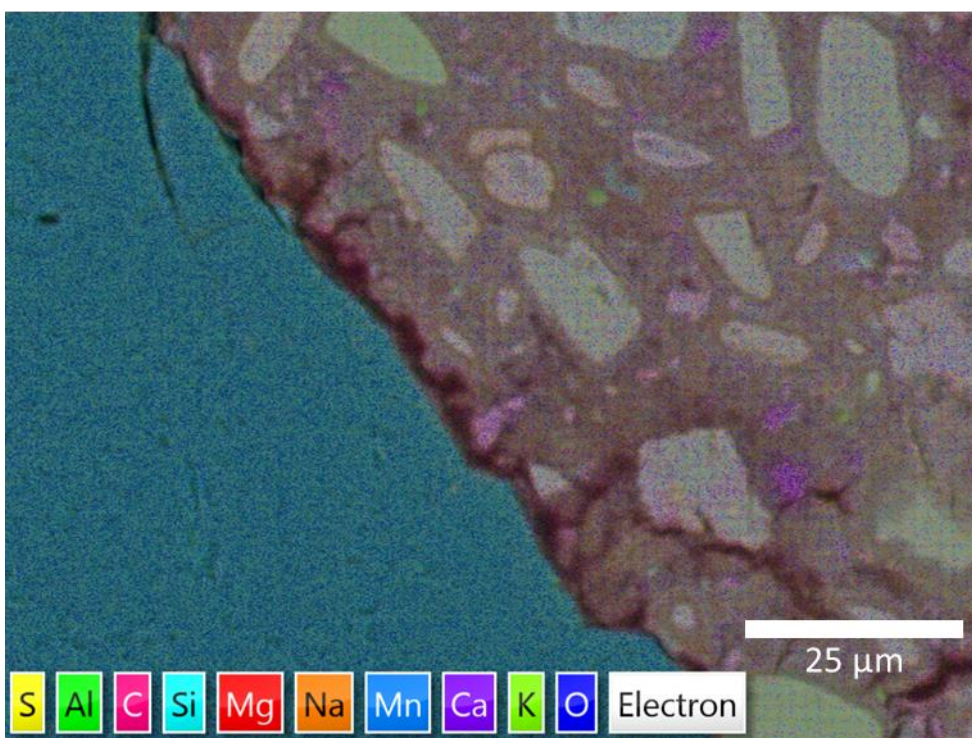
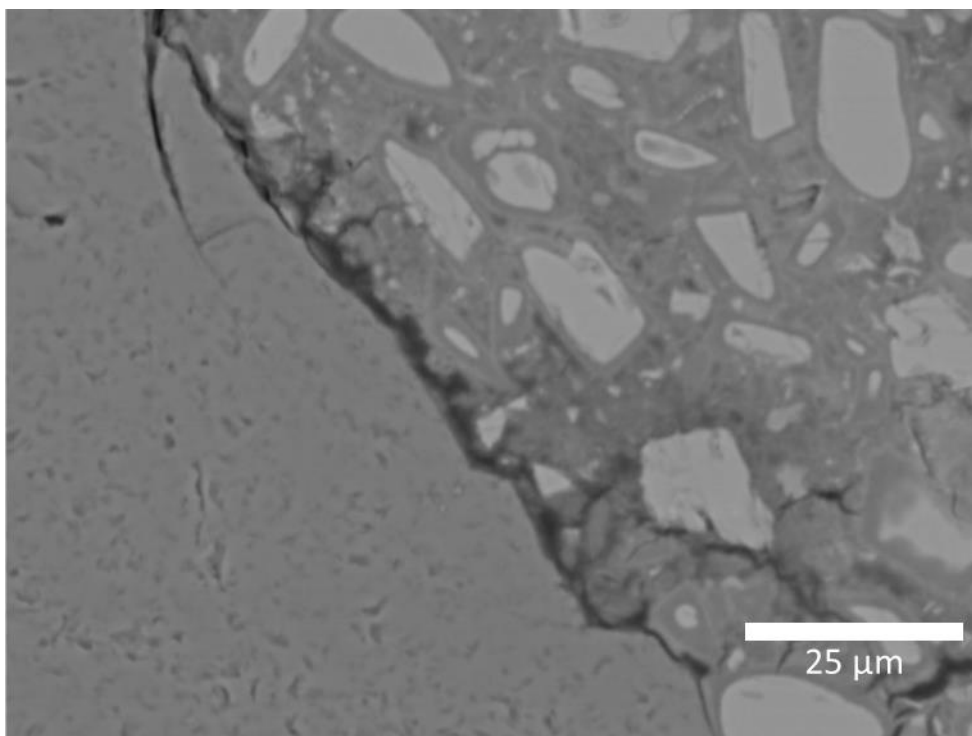
Pro porovnání prvkových map byly vybrány prvky Si, Al, Ca, Mg, Na a C. Důvodem bylo rozlišení zrn kameniva od okolí (křemík), výskyt CASH gelu v intersticiálním prostoru (křemík, vápník a hliník), přítomnost iontů z aktivačních roztoků (sodík) a z prekurzoru (křemík, vápník, hliník a hořčík) a přítomné uhličitany v případě SC a možná přítomnost použité pryskyřice (uhlík). Vápník, křemík a hliník se vyskytují v celém objemu jak v původních zrnech strusky, tak ve formě CASH gelu a jiných hydratačních produktů, jak bylo předpokládáno. Zajímavý je výskyt uhlíku zejména pro vzorek SC, kde nejsvětlejší místa na prvkové mapě indikují přítomnost CaCO_3 . Ten byl do určité míry přítomen již jako příměs v použité strusce (kapitola 4.1.1), ale vznikl i reakcí uhličitánových iontů v aktivačním roztoku s vápenatými ionty rozpuštěnými ze strusky.



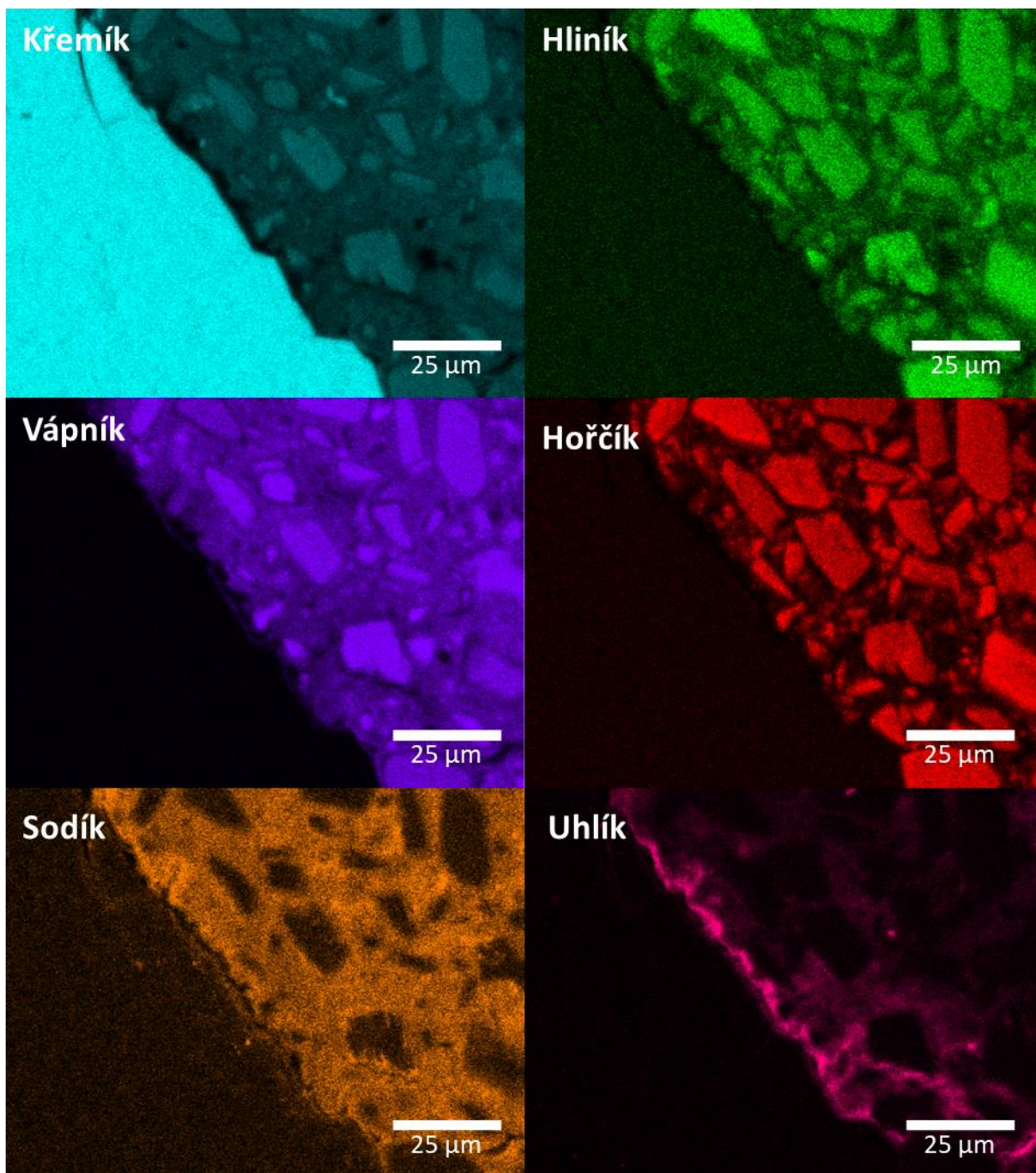
Obrázek 25: Snímky mikrostruktury vzorku malty SC(0,40/0,60) uložené po 28 dní v autogenních podmínkách, nahoře: BSE mód, dole: prvková mapa



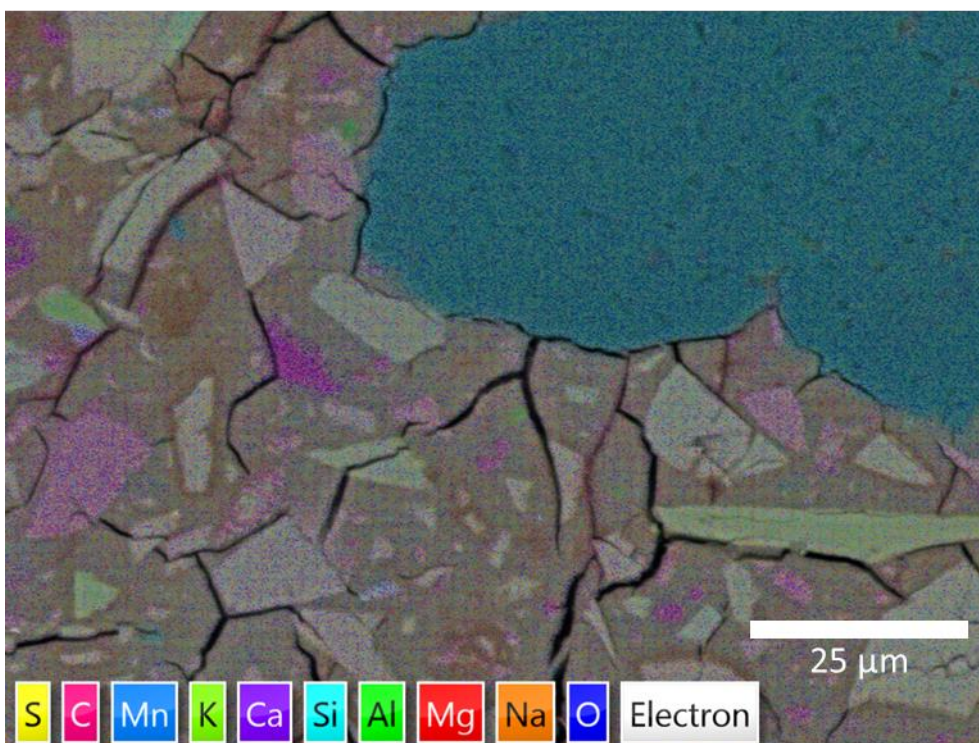
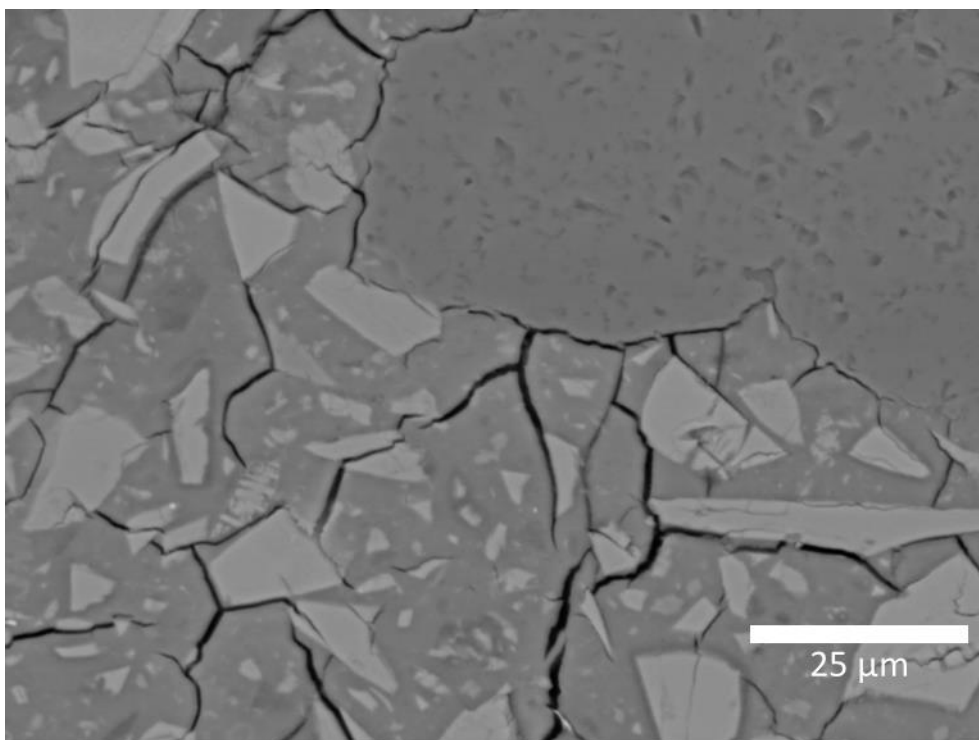
Obrázek 26: Snímky prvkových map pro vybrané prvky pro vzorek malty SC(0,40/0,60)



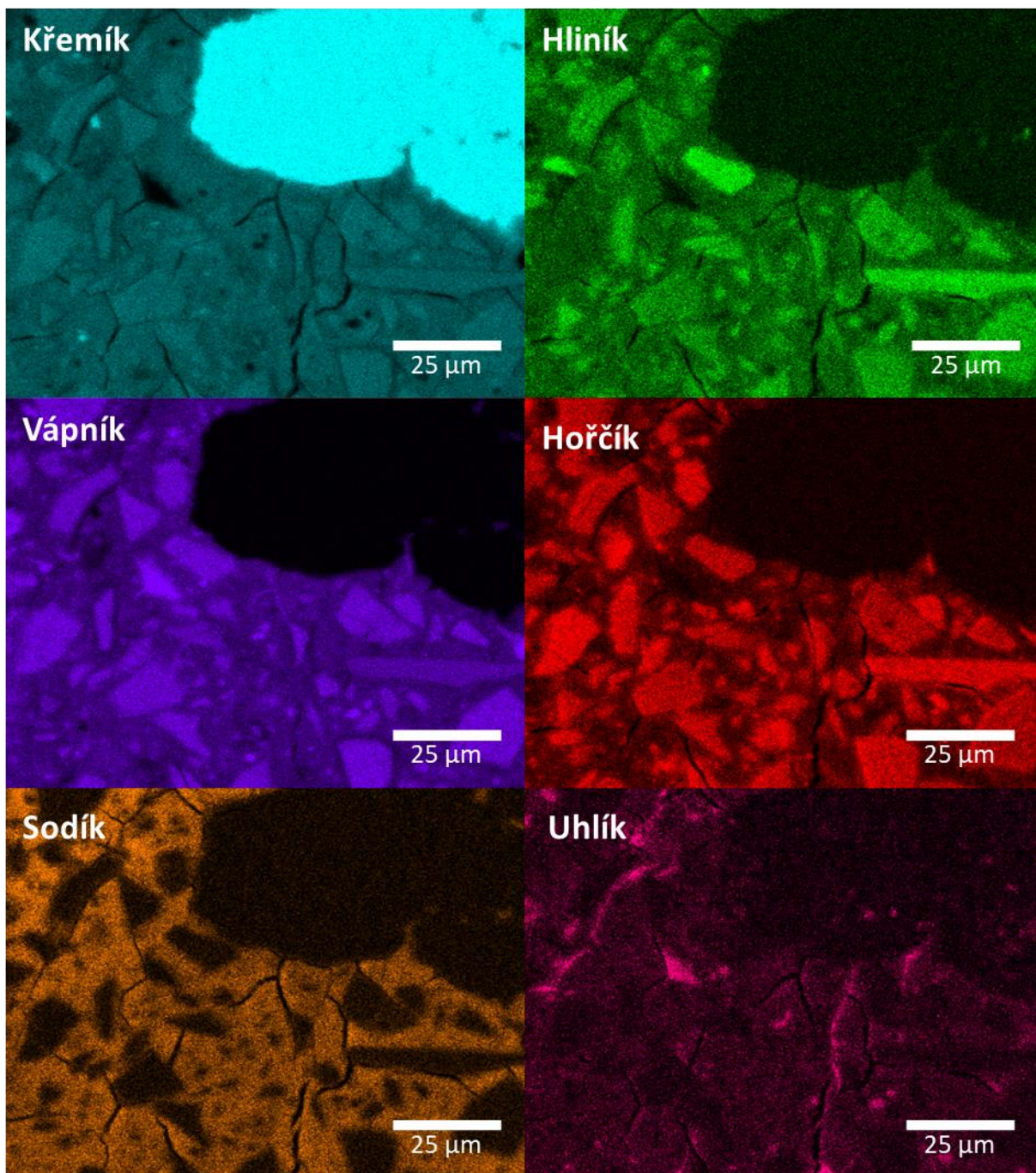
Obrázek 27: Snímky mikrostruktury vzorku malty SH(0,40/0,60) uložené po 28 dní v autogenních podmínkách, nahoře: BSE mód, dole: prvková mapa



Obrázek 28: Snímky prvkových map pro vybrané prvky pro vzorek malty SH(0,40/0,60)



Obrázek 29: Snímky mikrostruktury vzorku malty SWG(0,40/0,60) uložené po 28 dní v autogenních podmínkách, nahoře: BSE mód, dole: prvková mapa



Obrázek 30: Snímky prvkových map pro vybrané prvky pro vzorek malty SWG(0,40/0,60)

6 ZÁVĚR

Tato práce se zabývala inovativním přístupem k návrhu AA směsí, jež zohledňuje vliv molarity aktivátoru, typu aktivátoru a objemového podílu prekurzoru či kameniva na výsledné vlastnosti. Bylo potvrzeno, že je tento přístup kompatibilní s návrhem maltových směsí a že je možné pomocí těchto tří základních charakteristik popsat celou škálu AA past [15] a malt. Důležitým aspektem bylo porovnat vliv objemového podílu kameniva na zpracovatelnost, smrštění a mechanické vlastnosti připravených malt v závislosti na použitém aktivátoru. Dále byl zkoumán vliv úpravy zpracovatelnosti na mechanické vlastnosti vycházející z již získaných prvotních výsledků. Nakonec byl diskutován vývoj mikrostruktury pro tyto vzorky s ohledem na typ aktivátoru a objemový podíl kameniva.

Lze říci, že práce sestávala ze dvou bloků (blok A, blok B). V případě bloku A byl vždy konstantní objemový poměr strusky v pastě ($s/p = 0,40$), přičemž tato pasta obsahovala různé množství kameniva. To odpovídalo objemovým zlomkům pasty v maltě (p/m) 0,35 až 0,60. Na základě výsledků z tohoto bloku bylo pro blok B složení malt upraveno množstvím aktivátoru tak, aby bylo dosaženo stejné zpracovatelnosti. To umožnilo rozšíření tohoto bloku také o pasty bez přítomnosti kameniva.

U bloku A byl při měření zpracovatelnosti potvrzen předpokládaný trend, kdy se při zvyšujícím objemovém podílu kameniva snižuje zpracovatelnost. Pro malty o p/m 0,35 byly hodnoty zpracovatelnosti nízké, což se projevilo horším zhutněním a nízkou objemovou hmotností. Naopak zpracovatelnost pro malty o p/m 0,5 a 0,6 byla již příliš vysoká a mohlo zde docházet k sedimentaci. Pro další blok této práce byly vybrány jako referenční malty o p/m 0,4; jejichž zpracovatelnost byla pro potřeby této práce uznána za optimální.

Bylo zjištěno, že v bloku A v daném rozsahu objemových zlomků kameniva nemá přídavek kameniva výrazný vliv na tlakové a ohybové pevnosti. Často byly rozdíly mezi vzorky v rámci odchylky měření. Obecně ale byla pozorována tendence spíše ke snižování tlakových pevností se zvyšujícím se objemovým zlomkem kameniva pro všechny aktivátory. Z hlediska porovnání jednotlivých aktivátorů byly nejvyšší tlakové pevnosti naměřeny pro SWG, dále SC a nejnižší pro SH.

Byl také potvrzen pozitivní vliv přídavku kameniva na redukci jak autogenního smrštění, tak smrštění vysycháním. Z hlediska typu uložení bylo smrštění nejnižší při vlhkém uložení (>95 % RH), v některých případech docházelo i k mírné expanzi. Změna prostředí na relativní vlhkost 50 % vyústila v rychlý nárůst smrštění, které po 180 dnech mírně přesáhlo smrštění vzorků v autogenním uložení. Nejvyšší smrštění pro všechna uložení bylo pozorováno pro SWG, dále SC a nejnižší pro SH.

S ohledem zejména na vývoj zpracovatelnosti a mechanických vlastností v bloku A byly dále v rámci bloku B připraveny vzorky malt i past se stejnou zpracovatelností. Při přechodu z pasty na maltu s nejnižším obsahem kameniva (objemový poměr kameniva a strusky roven 1,67) docházelo k prudkému zvýšení ohybových pevností, a to zejména pro SC a SWG. Při dalším zvyšování obsahu kameniva vůči strusce ohybové pevnosti pro všechny použité aktivátory klesaly. Na rozdíl od ohybových pevností docházelo u těch tlakových při prvním přídavku a s každým dalším přídavkem kameniva ke snížení těchto pevností.

Pevnosti v tlaku vzorků bloku B byly následně porovnány s tlakovými pevnostmi bloku A dosaženými na analogických vzorcích pro každý z aktivátorů ve stejném čase (28 dní). To umožnilo názorně porovnat vliv množství aktivátoru potřebného k dosažení stejné zpracovatelnosti při stejném objemovém poměru kameniva a strusky. Snižování množství aktivačního roztoku (snižování zpracovatelnosti na kýženou hodnotu) vedlo vždy k nárůstu tlakových pevností, zatímco zvyšování objemu aktivačního roztoku u původně špatně zpracovatelných vzorků vedlo ke snížení tlakových pevností. Za povšimnutí zde stojí zejména to, že změny v absolutních hodnotách byly obdobné pro všechny aktivátory, zatímco z hlediska relativních hodnot docházelo ke zdaleka nejvyššímu nárůstu pevností při použití SH.

Získané výsledky byly na mikrostrukturní úrovni podloženy rtuťovou intruzní porozimetrií a skenovací elektronovou mikroskopií. Pomocí těchto metod byla v souvislosti s mechanickými vlastnostmi potvrzena důležitost lokalizace hydratačních produktů, které se v případě aktivace hydroxidem sodným tvoří zejména na povrchu strusky, zatímco u aktivace uhličitanem sodným a sodným vodním sklem v celém objemu mezi částicemi. V důsledku toho lze říci, že objemový zlomek strusky v pastě a pasty v maltě, resp. objemový poměr kameniva a prekurzoru patří ke klíčovým vstupním parametrům při návrhu a optimalizaci složení alkalicky aktivovaných materiálů.

Získané výsledky budou uplatněny při dalším výzkumu a vývoji nejen alkalicky aktivované strusky, ale alkalicky aktivovaných materiálů obecně. V rámci navazujícího výzkumu by pravděpodobně bylo zajímavé také porovnání s materiály na bázi portlandského cementu.

7 POUŽITÉ ZDROJE

- [1] BOHÁČ, M. Vývoj cementových směsí pro sklovláknový kompozit [online]. Brno, 2011 [cit. 2012-03-17]. 111 s. Disertační práce. Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká. Vedoucí práce doc. RNDr. Miroslava Gregerová, CSc. Dostupné z: <http://is.muni.cz>
- [2] DROCHYTKA, R., MATULOVÁ, P. Lehké stavební látky. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006, 206 s.
- [3] AÏTCIN, Pierre-Claude. *High-performance concrete*. London: E & FN Spon, 1998, 591 s. : il. ISBN 0-419-19270-0.
- [4] A. Monshi, M.K. Asgarani, Producing Portland cement from iron and steel slag and limestone, *Cement and Concrete Research* 29, 1373-1377 (1999).
- [5] SAJID, Muhammad, Chenguang BAI, Muhammad AAMIR, Zhixiong YOU, Zhiming YAN a Xueming LV. Understanding the Structure and Structural Effects on the Properties of Blast Furnace Slag (BFS). *ISIJ international* [online]. The Iron and Steel Institute of Japan, 2019, 59(7), 1153-1166 [cit. 2023-03-16]. ISSN 0915-1559. Dostupné z: doi:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-453
- [6] SHI, Caijun, P. V KRIVENKO a D. M ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. London: Taylor & Francis, 2006, ix, 376 s. : il. ISBN 0-415-70004-3.
- [7] Manufacturing of sodium carbonate by solvay process. *World Of Chemicals* [online]. [cit. 2023-03-16]. Dostupné z: <https://www.worldofchemicals.com/440/chemistry-articles/manufacturing-of-sodium-carbonate-by-solvay-process.html>
- [8] PTÁČEK, P. Chemie a technologie silikátů II., Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2022. Dostupné z: <http://vutbr.cz>
- [9] PROVIS, John L, Peter DUXSON, Grant C LUKEY, Frances SEPAROVIC, Waltraud M KRIVEN a Jannie S. J VAN DEVENTER. Modeling Speciation in Highly Concentrated Alkaline Silicate Solutions. *Industrial & engineering chemistry research* [online]. Washington, DC: American Chemical Society, 2005, 44(23), 8899-8908 [cit. 2023-03-20]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie050700i
- [10] MACHÁČEK, Jan, O GEDEON a Marek LIŠKA. MOLECULAR DYNAMICS OF SILICATE GLASS STRUCTURE. *ResearchGate*. 2015, 6.
- [11] Vodní sklo, a.s. [online]. Brno [cit. 2023-03-20]. Dostupné z: <http://vodnisklo.cz/product/tonasil-na/>
- [12] ZUO, Y a G YE. Preliminary interpretation of the induction period in hydration of sodium hydroxide/silicate activated slag. *Materials* [online]. Basel: MDPI, 2020, 13(21), 4796 [cit. 2023-03-20]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13214796
- [13] WANG, Shao-dong a Karen L. SCRIVENER. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and concrete research* [online]. New York, NY: Elsevier, 1995, 25(3), 561-571 [cit. 2023-02-27]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(95)00045-E

- [14] LU, Cuifang, Zuhua ZHANG, Jie HU, Qijun YU a Caijun SHI. Relationship between rheological property and early age-microstructure building up of alkali-activated slag. *Composites. Part B, Engineering* [online]. Elsevier, 2022, 247, 110271 [cit. 2023-02-27]. ISSN 1359-8368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2022.110271
- [15] Vlastimil Bílek, Radoslav Novotný, Jan Koplík, Martin Kadlec, Lukáš Kalina, Philosophy of rational mixture proportioning of alkali-activated materials validated by the hydration kinetics of alkali-activated slag and its microstructure, *Cement and Concrete Research*, Volume 168, 2023, 107139, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107139>.
- [16] BEN HAHA, M., G. LE SAOUT, F. WINNEFELD a B. LOTHENBACH. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and concrete research* [online]. Kidlington: Elsevier, 2011, 41(3), 301-310 [cit. 2023-03-22]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.016
- [17] GRUSKOVNJAK, A, B LOTHENBACH, L HOLZER, R FIGI a F WINNEFELD. Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement. *Advances in cement research* [online]. London: Telford, 2006, 18(3), 119-128 [cit. 2023-02-10]. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/adcr.2006.18.3.119
- [18] RÜSCH, Hubert, Dieter JUNGWIRTH a Hubert K. HILSDORF. *Creep and Shrinkage: Their Effect on the Behavior of Concrete Structures*. Softcover reprint of the original 1st ed. 1983. Springer, 2011. ISBN 978-1-4612-5426-3.
- [19] SALIBA, J., E. ROZIÈRE, F. GRONDIN a A. LOUKILI. Influence of shrinkage-reducing admixtures on plastic and long-term shrinkage. *Cement & concrete composites* [online]. Elsevier, 2011, 33(2), 209-217 [cit. 2023-02-12]. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.10.006
- [20] YE, Hailong a Aleksandra RADLIŃSKA. Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag. *Cement and concrete research* [online]. Elsevier, 2016, 88, 126-135 [cit. 2023-02-12]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2016.07.001
- [21] LEEMANN, Andreas, Pietro LURA a Roman LOSER. Shrinkage and creep of SCC – The influence of paste volume and binder composition. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2011, 25(5), 2283-2289 [cit. 2023-02-12]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.11.019
- [22] BROOKS, Jeffrey. *Concrete and masonry movements*. Elsevier. Amsterdam, 2015. ISBN 978-0128015254.
- [23] LURA, Pietro, Ole Mejlhede JENSEN a Klaas VAN BREUGEL. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. *Cement and concrete research* [online]. New York, NY: Elsevier, 2003, 33(2), 223-232 [cit. 2023-02-13]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(02)00890-6
- [24] KOVLER, Konstantin a Semion ZHUTOVSKY. Overview and Future Trends of Shrinkage Research. *Materials and structures* [online]. Dordrecht: Springer, 2006, 39(9), 827-847 [cit. 2023-02-13]. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-006-9114-z

- [25] Stefanidou, M., & Koltsoy, P. (2022). The Role of Sand in Mortar's Properties. Sand in Construction. doi: 10.5772/intechopen.102489
- [26] BÍLEK JR, Vlastimil, Lukáš KALINA a Ondřej FOJTÍK. Shrinkage-Reducing Admixture Efficiency in Alkali-Activated Slag across the Different Doses of Activator. *Key engineering materials* [online]. Zurich: Trans Tech Publications, 2018, 761, 19-22 [cit. 2023-03-26]. ISSN 1013-9826. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.761.19
- [27] SINGH, Ashita, Sudhir Singh BHADAURIA, Manish MUDGAL a Suresh Singh KUSHWAH. Effect of alkali activator dosage on compressive and tensile strength of ground granulated blast furnace slag based geopolymer concrete. *Canadian journal of civil engineering* [online]. 1840 Woodward Drive, Suite 1, Ottawa, ON K2C 0P7: NRC Research Press, 2022, 49(1), 73-82 [cit. 2023-03-26]. ISSN 0315-1468. Dostupné z: doi:10.1139/cjce-2020-0558
- [28] YANG, Guojun, Tong WU, Chuanqing FU a Hailong YE. Effects of activator dosage and silica fume on the properties of Na₂SO₄-activated high-volume fly ash. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2021, 278, 122346 [cit. 2023-03-26]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.122346
- [29] GUGULOTHU, Vikas a T. D. GUNNESWARA RAO. Effect of Binder Content and Solution/Binder Ratio on Alkali-Activated Slag Concrete Activated with Neutral Grade Water Glass. *Arabian journal for science and engineering (2011)* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020, 45(10), 8187-8197 [cit. 2023-02-21]. ISSN 2193-567X. Dostupné z: doi:10.1007/s13369-020-04666-5
- [30] YANG, Keun-hyeok, Ah-ram CHO a Jin-kyu SONG. Effect of water–binder ratio on the mechanical properties of calcium hydroxide-based alkali-activated slag concrete. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2012, 29(1), 504-511 [cit. 2023-02-21]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.10.062
- [31] YUSSLEE, Eddy a S. BESKHYROUN. The effect of water-to-binder ratio (W/B) on pore structure of one-part alkali activated mortar. *Heliyon* [online]. England: Elsevier, 2023, 9(1), e12983-e12983 [cit. 2023-03-25]. ISSN 2405-8440. Dostupné z: doi:10.1016/j.heliyon.2023.e12983
- [32] YANG, Keun-hyeok, Hey-zoo HWANG a Seol LEE. Effects of Water-Binder Ratio and Fine Aggregate–Total Aggregate Ratio on the Properties of Hwangtoh-Based Alkali-Activated Concrete. *Journal of materials in civil engineering* [online]. Reston, VA: American Society of Civil Engineers, 2010, 22(9), 887-896 [cit. 2023-02-22]. ISSN 0899-1561. Dostupné z: doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000091
- [33] JIAO, Zhenzhen, Ying WANG, Wenzhong ZHENG, Wenxuan HUANG a Xianyu ZHOU. Use of Industrial Waste Slag in Alkali-Activated Slag Ceramsite Concrete Hollow Blocks. *Applied sciences* [online]. Basel: MDPI, 2018, 8(12), 2358 [cit. 2023-03-25]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app8122358

- [34] DE FILIPPIS, Ugo, Elodie PRUD'HOMME a Sylvain MEILLE. Relation between activator ratio, hydration products and mechanical properties of alkali-activated slag. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2021, 266, 120940 [cit. 2023-02-22]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120940
- [35] JIAO, Zhenzhen, Ying WANG, Wenzhong ZHENG a Wenxuan HUANG. Effect of Dosage of Alkaline Activator on the Properties of Alkali-Activated Slag Pastes. *Advances in materials science and engineering* [online]. New York: Hindawi, 2018, 2018, 1-12 [cit. 2023-03-26]. ISSN 1687-8434. Dostupné z: doi:10.1155/2018/8407380
- [36] WANG, Wei-chien, Her-yung WANG a Hsin-chieh TSAI. Study on engineering properties of alkali-activated ladle furnace slag geopolymer. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2016, 123, 800-805 [cit. 2023-03-26]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.07.068
- [37] CHOI, Sung a Kwang-myong LEE. Influence of Na₂O Content and Ms (SiO₂/Na₂O) of Alkaline Activator on Workability and Setting of Alkali-Activated Slag Paste. *Materials* [online]. Basel: MDPI, 2019, 12(13), 2072 [cit. 2023-02-28]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12132072
- [38] CHEN, Weiwei, Bo LI, Juan WANG a Nicholas THOM. Effects of alkali dosage and silicate modulus on autogenous shrinkage of alkali-activated slag cement paste. *Cement and concrete research* [online]. Elmsford: Elsevier, 2021, 141, 106322 [cit. 2023-03-26]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2020.106322
- [39] ADESANYA, Elijah, Katja OHENOJA, Paivo KINNUNEN a Mirja ILLIKAINEN. Properties and durability of alkali-activated ladle slag. *Materials and structures* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2017, 50(6), 1-10 [cit. 2023-03-26]. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-017-1125-4
- [40] BURCIAGA-DÍAZ, O., M.R. DÍAZ-GUILLÉN, A.F. FUENTES a J.I. ESCALANTE-GARCIA. Mortars of alkali-activated blast furnace slag with high aggregate: binder ratios. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2013, 44, 607-614 [cit. 2023-03-26]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.03.057
- [41] HAJZLER, J, M KEJÍK, V BÍLEK a B KUCHARCZYKOVÁ. *Effect of siliceous sand volume fraction on the properties of alkali-activated slag mortars*. (přijato k vydání v roce 2023), 7.
- [42] CHI, Mao-chieh, Jiang-jhy CHANG a Ran HUANG. Strength and Drying Shrinkage of Alkali-Activated Slag Paste and Mortar. *Advances in civil engineering* [online]. New York: Hindawi Publishing Corporation, 2012, 2012, 1-7 [cit. 2023-03-27]. ISSN 1687-8086. Dostupné z: doi:10.1155/2012/579732
- [43] FANG, Guohao a Mingzhong ZHANG. The evolution of interfacial transition zone in alkali-activated fly ash-slag concrete. *Cement and concrete research* [online]. Elmsford: Elsevier, 2020, 129, 105963 [cit. 2023-04-12]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2019.105963

- [44] JI, Tao, Qiaoling GAO, Wenyuan ZHENG, Xujian LIN a Hwai-chung WU. Interfacial Transition Zone of Alkali-Activated Slag Concrete. *ACI materials journal* [online]. Farmington Hills: American Concrete Institute, 2017, 114(3), 347 [cit. 2023-04-12]. ISSN 0889-325X. Dostupné z: doi:10.14359/51689473
- [45] CHI, Maochieh. Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2012, 35, 240-245 [cit. 2023-02-28]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.005
- [46] THOMAS, R.J., Diego LEZAMA a Sulapha PEETHAMPARAN. On drying shrinkage in alkali-activated concrete: Improving dimensional stability by aging or heat-curing. *Cement and concrete research* [online]. Elmsford: Elsevier, 2017, 91, 13-23 [cit. 2023-03-28]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2016.10.003
- [47] HUMAD, Abeer M., John L. PROVIS a Andrzej CWIRZEN. Effects of Curing Conditions on Shrinkage of Alkali-Activated High-MgO Swedish Slag Concrete. *Frontiers in materials* [online]. Frontiers Research Foundation, 2019, 6 [cit. 2023-03-28]. ISSN 2296-8016. Dostupné z: doi:10.3389/fmats.2019.00287
- [48] NIŞ, Anıl a İlhan ALTINDAL. Compressive Strength Performance of Alkali Activated Concretes under Different Curing Conditions. *Periodica polytechnica. Civil engineering. Bauingenieurwesen* [online]. Budapest: Periodica Polytechnica, Budapest University of Technology and Economics, 2021, 65(2), 556 [cit. 2023-02-28]. ISSN 0553-6626. Dostupné z: doi:10.3311/PPci.17016
- [49] OUYANG, Xiaowei, Yuwei MA, Ziyang LIU, Jianjun LIANG a G YE. Effect of the sodium silicate modulus and slag content on fresh and hardened properties of alkali-activated fly ash/slag. *Minerals (Basel)* [online]. Basel: MDPI, 2020, 10(1), 15 [cit. 2023-04-26]. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min10010015
- [50] PUERTAS, F., C. VARGA a M.M. ALONSO. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. *Cement & concrete composites* [online]. Elsevier, 2014, 53, 279-288 [cit. 2023-04-26]. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.07.012
- [51] KASHANI, Alireza, John L. PROVIS, Greg G. QIAO a Jannie S.J. VAN DEVENTER. The interrelationship between surface chemistry and rheology in alkali activated slag paste. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2014, 65, 583-591 [cit. 2023-04-26]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.127
- [52] BÍLEK, Jr, Petr HRUBÝ, Valeriia ILIUSHCHENKO, Jan KOPLÍK, Jakub KŘÍKALA, Michal MARKO, Jan HAJZLER a Lukáš KALINA. Experimental Study of Slag Changes during the Very Early Stages of Its Alkaline Activation. *Materials* [online]. Switzerland: MDPI, 2021, 15(1), 231 [cit. 2023-04-26]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15010231
- [53] DURAN ATIŞ, Cengiz, Cahit BILIM, Özlem ÇELİK a Okan KARAHAN. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2009, 23(1), 548-555 [cit. 2023-04-26]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.10.011

- [54] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., J.G. PALOMO a F. PUERTAS. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. *Cement and concrete research* [online]. New York, NY: Elsevier, 1999, 29(8), 1313-1321 [cit. 2023-04-26]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(99)00154-4
- [55] HAJZLER, J, V Bilek JR, J KOTRLA a B KUCHARCZYKOVA. Influence of activator type and slag volume fraction on properties of alkali-activated slag pastes. *Journal of physics. Conference series* [online]. Bristol: IOP Publishing, 2022, 2341(1), 12013 [cit. 2023-04-26]. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/2341/1/012013
- [56] YE, Hailong, Christopher CARTWRIGHT, Farshad RAJABIPOUR a Aleksandra RADLIŃSKA. Understanding the drying shrinkage performance of alkali-activated slag mortars. *Cement & concrete composites* [online]. Elsevier, 2017, 76, 13-24 [cit. 2023-04-26]. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2016.11.010
- [57] BILIM, Cahit, Okan KARAHAN, Cengiz Duran ATIŞ a Serhan İLKENTAPAR. Effects of chemical admixtures and curing conditions on some properties of alkali-activated cementless slag mixtures. *KSCE journal of civil engineering* [online]. Heidelberg: Korean Society of Civil Engineers, 2015, 19(3), 733-741 [cit. 2023-04-26]. ISSN 1226-7988. Dostupné z: doi:10.1007/s12205-015-0629-0
- [58] OMUR, Tarik, Nihat KABAY, Nausad MIYAN, Hakan ÖZKAN a Çiğdem ÖZKAN. The effect of alkaline activators and sand ratio on the physico-mechanical properties of blast furnace slag based mortars. *Journal of Building Engineering* [online]. Elsevier, 2022, 58, 104998 [cit. 2023-05-06]. ISSN 2352-7102. Dostupné z: doi:10.1016/j.jobe.2022.104998
- [59] KALINA, Lukáš, Vlastimil BÍLEK, Eva BARTONÍČKOVÁ, Michal KALINA, Jan HAJZLER a Radoslav NOVOTNÝ. Doubts over capillary pressure theory in context with drying and autogenous shrinkage of alkali-activated materials. *Construction & building materials* [online]. Elsevier, 2020, 248, 118620 [cit. 2023-04-28]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118620
- [60] FENG, Bai, Meng GUOLIN, Yuan YUAN, Liu CHANGSHEN, Wang ZHEN a Liu JIAN. Role of macropore size in the mechanical properties and in vitro degradation of porous calcium phosphate cements. *Materials letters* [online]. Elsevier B.V, 2010, 64(18), 2028-2031 [cit. 2023-05-06]. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2010.06.008

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AA	Alkalicky aktivované
AAS	Alkalicky aktivovaná struska
M_z	Modul zásaditosti
CSH	Kalcium-silikát-hydrát
CASH	Kalcium-aluminát-silikát-hydrát
ITZ	Intersticiální tranzitní zóna
WC	Vodní uložení
AC	Volné uložení na vzduchu
TC	Uložení za zvýšené teploty
OPC	Běžný portlandský cement
SC	Uhličitan sodný
SH	Hydroxid sodný
SWG	Sodné vodní sklo
RH	Relativní vlhkost
s/p	Struska/pasta
p/m	Pasta/malta
k/s	Kamenivo/struska
SEM	Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
BSE	Backscattered electron