



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VÝVOJ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ PLASTIFIKOVANÉ  
ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSKY V ČASE**

EVOLUTION OF RHEOLOGICAL PARAMETERS OF PLATICIZED ALKALI-ACTIVATED SLAG IN TIME

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Marie Krejčová**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**

**BRNO 2021**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1590/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Bc. Marie Krejčová**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Vývoj reologických vlastností plastifikované alkalicky aktivované strusky v čase

### Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše
2. Kontinuální i diskontinuální sledování vývoje reologických vlastností struskových past v čase
3. Sledování vývoje hydratace strusky vhodnými metodami
4. Diskuze získaných výsledků

### Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

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

-----  
Bc. Marie Krejčová  
student(ka)

-----  
Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.  
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2021

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

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá vývojem reologických vlastností plastifikované alkalicky aktivované strusky v čase a v závislosti na době přidavku plastifikátoru a aktivátoru. Tyto vlastnosti jsou velmi zásadní pro využití tohoto materiálu v praxi. Hlavní částí této práce byla oscilační měření. Byly prováděny dva typy měření – měření se zvětšující se amplitudou a časová měření. Cílem amplitudových měření bylo zjistit limitní vlastnosti vzorku související s destrukcí struktury, zatímco v časových testech šlo o kontinuální sledování vyvíjení této struktury. Dále bylo provedeno kalorimetrické měření a měření tuhnutí pomocí Vicatova přístroje. U jednotlivých směsí byl měněn křemičitý modul aktivátoru a způsob přidavku plastifikátoru na bázi lignosulfonátu. Bylo zjištěno, že při křemičitém modulu 0 (aktivace NaOH) funguje plastifikátor velmi dobře, nejlepších výsledků bylo dosaženo při přidání plastifikátoru na počátku míchání a aktivátoru až později. Se zvyšujícím se křemičitým modulem docházelo ke snižování významu přítomnosti plastifikátoru.

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with the development of the rheological properties of plasticized alkali-activated slag over time and depending on the timing of plasticizer and activator addition. These properties are very essential for the use of this material in practice. The main part of this work was oscillating measurements. Two types of measurements were performed – amplitude sweep and time sweep. The aim of the amplitude sweep was to determine the limit properties of the sample related to the destructive structure when the time sweep was continuous monitoring of the evolving structure. Furthermore, calorimetric measurements and solidification measurements were performed using a Vicat apparatus. The silica modulus activator and the method of adding the lignosulfonate-based plasticizer were changed for the individual mixtures. It was found that with the silica module 0 (activation with NaOH) the plasticizer works very well, better results were obtained with the addition of the plasticizer at the beginning of mixing and the activator only later. With increasing silica modulus, the importance of the presence of a plasticizer decreased.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Plastifikátor na bázi lignosulfonátu, oscilační měření, vývoj v čase

## **KEYWORDS**

Lignosulfonate-based plasticizer, oscillating measurements, development over time

KREJČOVÁ, Marie. *Vývoj reologických vlastností plastifikované alkalicky aktivované strusky v čase*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131485>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vlastimil Bílek.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

## Poděkování

*Ráda bych poděkovala vedoucímu práce Ing. Vlastimilu Bílkovi, Ph.D. za odborné vedení a pomoc při vypracování této diplomové práce. Dále děkuji Ing. Radoslavu Novotnému, Ph.D. za kalorimetrická měření.*

# Obsah

1	ÚVOD .....	5
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	6
2.1	Alkalicky aktivované materiály .....	6
2.1.1	Struska .....	6
2.1.2	Aktivátory .....	7
2.1.3	Hydratace AAS .....	9
2.2	Plastifikační přísady .....	11
2.2.1	Principy funkce .....	11
2.2.2	Typy plastifikátorů .....	12
2.2.3	Lignosulfonáty .....	12
2.2.4	Plastifikátory pro AAS .....	13
2.3	Reologie .....	14
2.3.1	Reologické chování alkalicky aktivovaných materiálů .....	17
2.3.2	Stručné shrnutí poznatků z literární rešerše .....	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	20
3.1	Použité suroviny .....	20
3.1.1	Vysokopeční granulovaná struska .....	20
3.1.2	Aktivátor .....	20
3.1.3	Plastifikátor .....	21
3.2	Příprava vzorků .....	21
3.2.1	Složení vzorků a míchání .....	21
3.3	Použité metody .....	22
3.3.1	Reologická měření .....	22
3.3.2	Izotermická kalorimetrie .....	22
3.3.3	Stanovení doby tuhnutí .....	22
3.3.4	Vyhodnocování měření se zvětšující se amplitudou .....	23
4	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	25
4.1	Izotermická kalorimetrie .....	25
4.1.1	Průběh tuhnutí .....	26
4.2	Oscilační měření .....	28
4.2.1	Křemičitý modul 0 .....	28

4.2.2	Křemičitý modul 0,1 .....	34
4.2.3	Křemičitý modul 0,25 .....	40
4.2.4	Křemičitý modul 0,5 .....	46
4.2.5	Srovnání výsledků amplitudových testů napříč různými křemičitými moduly .	50
4.3	Časová měření .....	51
4.3.1	Srovnání časového měření s kalorimetrickými křivkami.....	52
4.3.2	Srovnání amplitudových a časových měření.....	54
5	ZÁVĚR.....	57
6	POUŽITÉ ZDROJE .....	58
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	61

# 1 ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá vlivem plastifikátoru na bázi lignosulfonátu na vývoj reologických vlastností alkalicky aktivované strusky v čase. Úspěšná aplikace alkalicky aktivovaných materiálů v praxi je podmíněna porozumění reologickým vlastnostem tohoto materiálu. Díky tomu bude možné navrhovat směsi, které budou mít požadované vlastnosti. Snaha využívat alkalicky aktivované materiály je v dnešní době velmi aktuální, jelikož tyto materiály mají potenciál, alespoň v určitých aplikacích, nahrazovat portlandský cement. Výroba portlandského cementu je z ekologického hlediska velmi problematická, neboť se při ní spotřebovává velké množství energie a zároveň se uvolňuje velké množství oxidu uhličitého.

Plastifikátory se běžně využívají pro klasické cementy, u kterých dokážou velice ovlivnit vlastnosti. Použití plastifikátorů umožňuje celou řadu dalších aplikací cementů, které by bez nich nebyly možné. Problémem alkalicky aktivovaných materiálů je, že při použití plastifikátorů, které jsou běžně používány do cementů, nedochází ke stejnému účinku. Z tohoto důvodu je důležité se tématu plastifikátorů účinných v alkalicky aktivovaných materiálech věnovat. Plastifikátory na bázi lignosulfonátu v materiálech aktivovaných hydroxidem sodným fungují velice dobře, ovšem pro materiály aktivované vodním sklem nefungují. Proto se tato práce zabývá přechodovou oblastí mezi hydroxidem a vodním sklem.

V této práci je vliv lignosulfonátového plastifikátoru pozorován především pomocí měření na reometru. Byla využívána jak kontinuální, tak i diskontinuální měření. Byl sledován vývoj reologických vlastností v čase, a to především v závislosti na křemičitém modulu aktivátoru a na způsobu přidání plastifikátoru.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Alkalicky aktivované materiály

Alkalicky aktivované materiály jsou považovány za možnou alternativu portlandského cementu s nižším ekologickým dopadem. Jako alkalicky aktivované materiály se označují materiály, které vznikly reakcí pevného aluminosilikátu (prekurzoru) s alkalickým aktivátorem. Jako prekurzory jsou používány latentně hydraulické nebo pucolánově aktivní látky například strusky, popílky, metakaolíny, přírodní pucolány a další [1][2]. Vzhledem k tomu, že se tato práce zabývá alkalicky aktivovanou struskou, je právě struska v následující kapitole popsána blíže.

#### 2.1.1 Struska

Vysokopeční struska vzniká jako vedlejší produkt při výrobě železa ve vysoké peci. Vzhledem k tomu, že se v současnosti veškerá struska dále využívá, nejedná se již o typický odpad ale o cennou druhotnou surovinu [3].

Při výrobě 1 t surového železa vznikne 0,5–2,1 t vysokopeční strusky v závislosti na bohatosti použité rudy na Fe. Struska je tvořena oxidy, které se nezredukovaly na kov, a dalšími částmi vsázky. Složení strusky závisí na skladbě surovin vsázky. Typické složení strusky je uvedeno v Tab. 1 [4][5].

Tab. 1: Typické složení strusky [5]

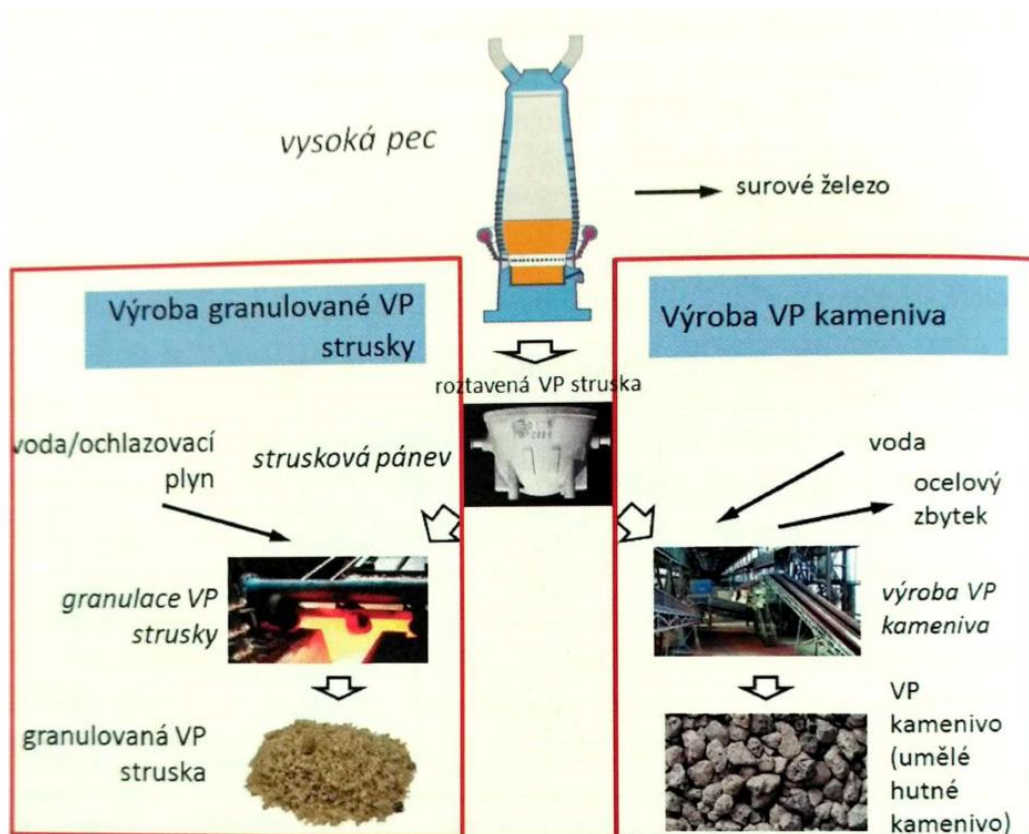
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
Obsah [%]	36–40	34–42	5–7	7–16	max. 0,3	max. 0,7

Pro využití strusky je důležité vhodné chemické složení, které může být vyjádřeno například pomocí modulu zásaditosti (rovnice 1).

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

Strusky s  $M_Z > 1$  se nazývají zásadité a pro použití jako pojivo jsou vhodnější [7].

Další důležitou vlastností pro využití strusky je její fázové složení. Fázové složení se liší v závislosti na chlazení. Pokud necháme strusku volně zchladnout, tvoří hlavní mineralogickou složku melilit, dále se může vyskytovat monticellit, merwinit, rankinit, dikalciumsilikát, pseudowollastonit, oldhamit a další. Tato volně chlazená struska je vhodná například pro výrobu umělého kameniva. Pro využití do cementu nebo alkalicky aktivovaných materiálů je vhodná rychle chlazená struska, která je označována jako granulovaná vysokopeční struska (Obr. 1). Díky rychlému chlazení obsahuje až 99 % amorfni fáze. Amorfni struska vykazuje latentně hydraulické vlastnosti [5].



Obr. 1: Schéma základních možností zpracování strusky [6]

### 2.1.2 Aktivátory

Pro přípravu alkalicky aktivovaných materiálů je potřeba použít alkalické aktivátory. Dle chemického složení lze aktivátory rozdělit do šesti hlavních skupin:

- hydroxidy alkalických kovů (MOH),
- křemičitany ( $M_2O \cdot nSiO_2$ ),
- soli slabých kyselin ( $M_2CO_3$ ,  $M_2SO_3$ ,  $M_3PO_4$ ),
- soli silných kyselin ( $M_2SO_4$ ),
- hlinitany ( $M_2O \cdot nAl_2O_3$ ),
- hlinitokřemičitany ( $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6) SiO_2$ ),

kde M reprezentuje nejčastěji Na, případně K, méně často pak Li, Cs, Rb [8].

Vzhledem k ceně a dostupnosti různých aktivátorů se nejčastěji používají  $Na_2O \cdot nSiO_2$ , NaOH,  $Na_2CO_3$  a  $Na_2SO_4$  nebo jejich směsi [8].

### ***Vodní sklo***

Vodní sklo je označení pro koloidní roztok alkalických křemičitanů. Vzniká rozpuštěním alkalickokřemičitého skla ve vodě, případně rozpuštěním křemičitého písku v hydroxidu. Složení vodního skla udává molární poměr oxidu křemičitého a sodného nazývaný křemičitý modul  $M_S$  (rovnice 2).

$$M_S = \frac{SiO_2}{Na_2O} \quad (2)$$

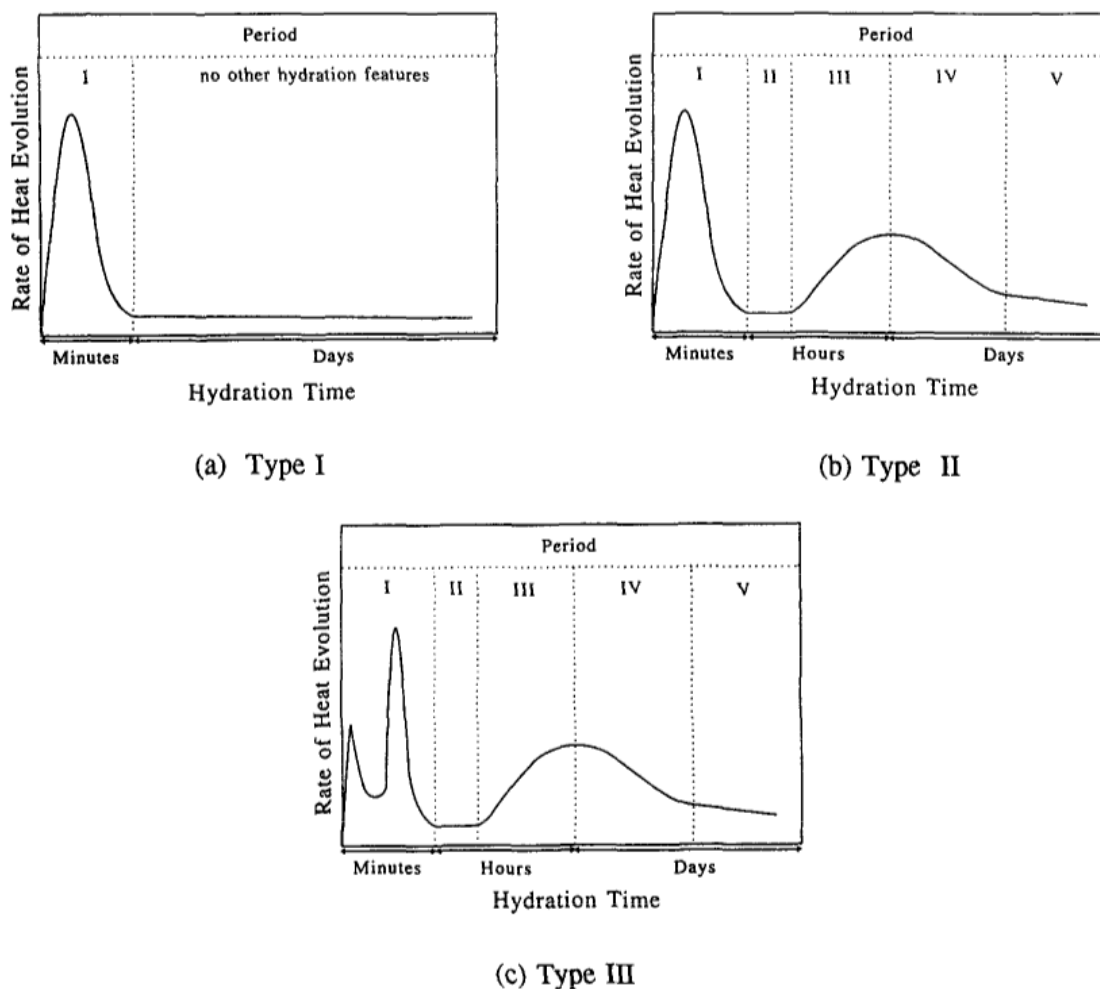
Křemičitý modul běžně vyráběných sodných vodních skel bývá 2,0–3,3 [9].

Vodní sklo se vyrábí tavením sklářského písku a sody v kontinuální vanové peci při teplotě 1 400 °C. Po ochlazení se toto sodnokřemičité sklo rozpouští ve vodě. Pro snadnější převedení do roztoku je vhodné sklo nejprve podrtit a rozpouštět ho za zvýšené teploty a tlaku v autoklávu.

Samotné vodní sklo tuhne a tvrdne v důsledku tvorby kontinuální sítě křemičitého hydrogelu. To je způsobeno snížením obsahu vody, čehož se využívá především při použití vodního skla jako lepidla. Druhý způsob tuhnutí a tvrdnutí je způsoben reakcí vodního skla s CO<sub>2</sub> [9].

### 2.1.3 Hydratace AAS

Mechanismus hydratace alkalicky aktivovaných materiálů není jednoduché popsat, jelikož existuje velké množství materiálů, které je možné aktivovat různými aktivátory. Různé kombinace mají odlišný průběh hydratace. Různé časové průběhy hydratace jsou znázorněny na Obr. 2 [10].



Obr. 2 Různé typy hydratačních křivek [10]

U typu I se vyskytuje pouze jeden pík v prvních minutách. Tento průběh je typický pro reakci strusky s vodou nebo s roztokem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . V tomto případě nedochází k tvrdnutí směsi.

U křivky typu II dochází k největšímu vývoji tepla v iniciační periodě, na rozdíl od typu I se objevuje druhý pík v urychlovací periodě, kdy dochází k hydrataci strusky. Tento průběh je typický pro strusku aktivovanou roztokem  $\text{NaOH}$  a také pro hydrataci portlandského cementu.

U křivky III jsou dva píky v indukční periodě a další se nachází v urychlovací periodě. Velikost jednotlivých píků závisí na konkrétním aktivátoru a teplotě při které dochází k hydrataci. Tento typ hydratační křivky se vyskytuje například při aktivaci strusky  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaF}$  nebo  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  při  $50\text{ }^\circ\text{C}$  [10].

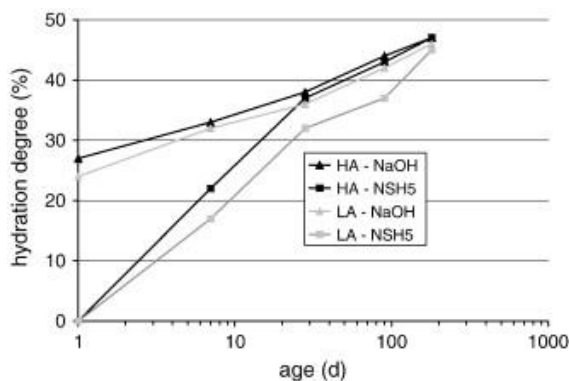
### ***Hydratace alkalicky aktivované strusky***

Vysokopeční struska vykazuje latentní hydraulicitu, což znamená, že za určitých aktivačních podmínek se může rozpouštět a mohou se vytvořit a růst podobné hydratační produkty jako při hydrataci portlandského cementu. Na rozdíl od portlandského cementu se vysokopeční struska ve vodě rozpouští velmi pomalu, proto hydratační kinetika je velmi pomalá, což znemožňuje využití takového systému. Pro urychlení rozpouštění se používají alkalické aktivátory (již zmiňované v kap 2.1.2), obvykle s pH vyšším než 12,5 [11].

Mezi nejčastější aktivátory patří sodné vodní sklo, jelikož při jeho použití je obvykle dosaženo nejlepších mechanických vlastností, ovšem jeho výroba má negativní dopad na životní prostředí, což snižuje ekologičnost takto připraveného alkalicky aktivovaného materiálu. Také může docházet k příliš rychlé ztrátě zpracovatelnosti a k vysokému smrštění spojeným se vznikem trhlin [11][12].

Hydrataci granulované vysokopeční strusky ovlivňuje mnoho faktorů. Důležitým faktorem je například použité množství aktivátoru. Při použití NaOH jako aktivátoru bylo zjištěno, že dávka 1,25 hm.% je nedostatečná pro úplnou hydrataci struskových zrn. Pokud byla koncentrace aktivátoru 10 %, docházelo k tvorbě portlanditu. Při dalším zvýšení obsahu aktivátoru na 15 % docházelo k začleňování přebytečných iontů Na do fáze C-N-A-S-H. Při aktivaci NaOH patří mezi hlavní reakční produkty C-S-H gel, C-A-S-H gel, C-A-H gel, při použití strusky s obsahem MgO vyšším než 5 % hydrotalcit [11].

Mezi různými aktivátory jsou rozdíly, například při použití NaOH je hydratační stupeň strusky v prvních dnech vyšší než při použití sodného vodního skla (Obr. 3). Postupem času se ale rozdíl zmenšuje a po 28 dnech už mezi aktivátory není zásadní rozdíl [13].



Obr. 3: Srovnání vývoje stupně hydratace v čase v závislosti na použitém aktivátoru (NSH5 – sodné vodní sklo, HA – struska s vysokým obsahem hliníku, LA – nízkým obsahem hliníku) [13]

## 2.2 Plastifikační přísady

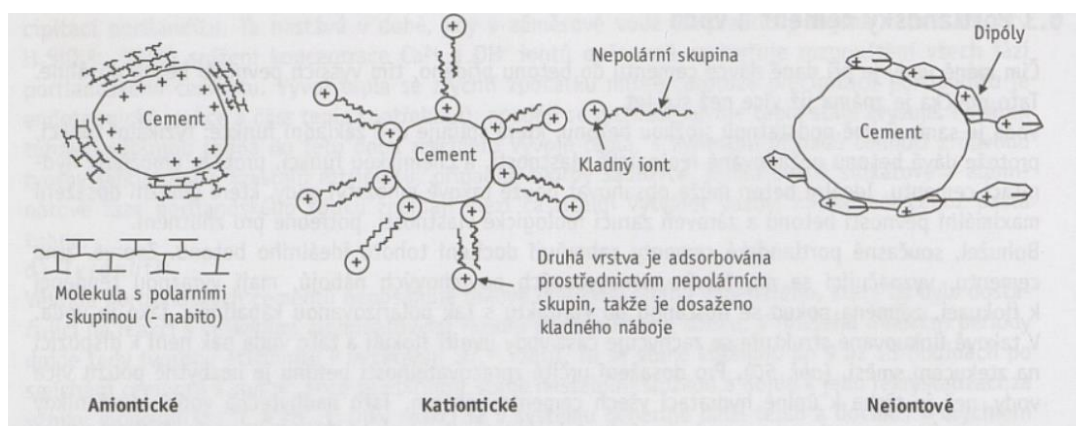
Plastifikátory jsou organické molekuly, které jsou hojně využívány při přípravě betonu z portlandského cementu. Pro portlandský cement existuje celá řada velmi účinných plastifikačních přísad. Pokud však tyto plastifikační přísady použijeme v alkalicky aktivovaných materiálech, obvykle nedochází k požadovanému účinku, jak bude podrobněji rozebráno v kapitole 2.2.4.

Plastifikační přísadu do betonu přidáváme pro dosažení lepších vlastností. Přídavek plastifikátoru do betonu zlepšuje zpracovatelnost čerstvého betonu, umožňuje zmenšit množství záměsové vody. Nižší množství vody vede k vyšším pevnostem, nižšímu smrštění a dotvarování [14].

Organické molekuly plastifikátoru mají disperzní účinky, čehož se využívá při neutralizaci povrchových nábojů cementových zrn. Tím je možné redukovat jejich sklon k flokulaci [15].

### 2.2.1 Principy funkce

Z hlediska chemismu mohou být plastifikátory aniontové, kationtové nebo neiontové povahy. Plastifikátory aniontového a kationtového typu jsou složeny z molekul, které mají na koncích řetězců výrazný náboj (Obr. 4). Tento náboj neutralizuje opačné elektrické náboje na povrchu částic cementu. U nepolárních plastifikátorů působí molekuly jako dipóly obklopující cementové zrno [15].



Obr. 4: Znárodnění působení jednotlivých typů plastifikátorů [15]

Plastifikátory mohou na částice působit elektrostaticky, kdy je odpuzování jednotlivých částic způsobováno pomocí náboje na molekule plastifikátoru. Druhým efektem je efekt sterický, kdy má molekula plastifikátoru boční řetězce různé délky, které od sebe částice fyzicky oddělují [16].

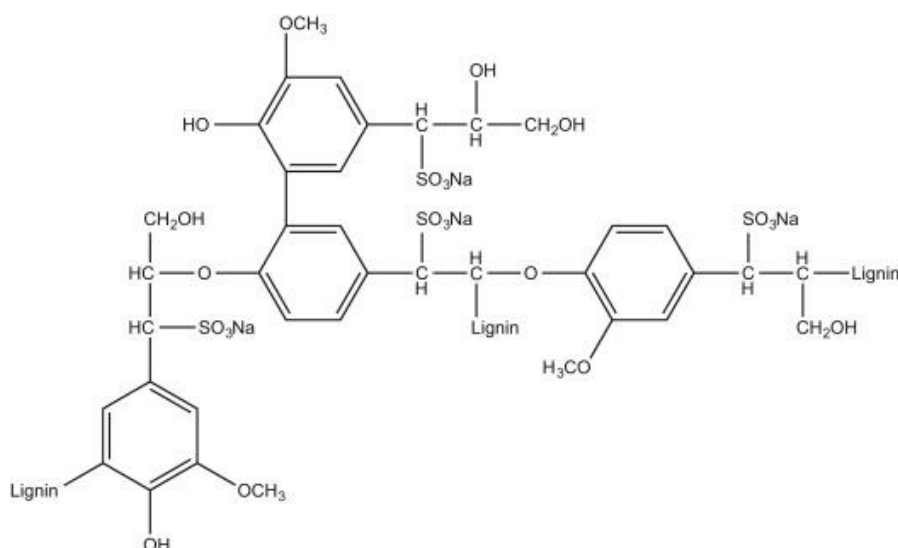
## 2.2.2 Typy plastifikátorů

Komerčně jsou dostupné různé druhy plastifikátorů a superplastifikátorů, které mají velice dobrou účinnost při použití s portlandským cementem. Tyto plastifikátory se dají rozdělit do čtyř základních skupin:

- Sulfonované soli polykondenzátů naftalenů a formaldehydů, obvykle označované jako sulfonáty polynaftalenů nebo naftalenové superplastifikátory.
- Sulfonované soli polykondenzátů melaminu a formaldehydu, obvykle označované jako sulfonáty polymelaminu nebo melaminové superplastifikátory.
- Lignosulfonáty s velmi nízkým obsahem sacharidů a povrchově aktivních činidel.
- Polyakryláty (polykarboxyláty) [15]

## 2.2.3 Lignosulfonáty

Lignosulfonáty, jejichž využitím se zabývá tato práce, patří mezi nejstarší používané plastifikátory, používají se již od 30. let 20. století. Lignosulfonát je získáván z papírenských odpadů a působí jako výborné disperzní činidlo. Lignin je přírodní biopolymer přítomný ve dřevě, obsah ligninu se liší v jednotlivých typech dřeva, měkké dřevo obsahuje 27–37 %, tvrdé pouze 16–29 %. K využití tohoto levného vedlejšího produktu v betonu postačí pouze jednoduché úpravy. Použitím lignosulfonátů je možné redukovat množství vody o 5–10 % bez toho, abychom se museli obávat vedlejších účinků, kterými by mohla být výrazná retardace způsobená sacharidy a zachycování velkých vzduchových bublin, což způsobují povrchově aktivní činidla přítomná ve dřevě. Pro zvýšení účinnosti je možné lignosulfonáty dále upravovat a odstranit z nich více sacharidů a povrchově aktivních činidel, což ovšem prodražuje finální produkt. Na Obr. 5 je uvedena molekula lignosulfonátu [15][17].



Obr. 5: Molekula lignosulfonátu [15]

#### 2.2.4 Plastifikátory pro AAS

Vzhledem k tomu, že alkalicky aktivované materiály vykazují horší reologické vlastnosti než portlandský cement, je snaha využít plastifikátory pro zlepšení vlastností. Plastifikátory používané pro portlandský cement jsou velmi rozšířené a mají dobrou účinnost. Pokud jsou stejné plastifikátory použity v alkalicky aktivovaných materiálech, jejich účinek se může velmi lišit. Vzhledem k tomu, že se jednotlivé alkalicky aktivované materiály od sebe liší, je i účinek plastifikátoru závislý na konkrétním materiálu a množství aktivátoru.

První plastifikátory, které byly použity v alkalicky aktivovaných materiálech, byly lignosulfonáty. Bylo ovšem zjištěno, že lignosulfonáty ani naftalenové plastifikátory nezlepšují zpracovatelnost při použití alkalicky aktivovaných materiálech složených z vysokopecní strusky aktivované vodním sklem [19].

Z jiné práce [20] ovšem vyplývá, že přísady na bázi lignosulfonátů zlepšily zpracovatelnost a pozdržely počátek tuhnutí a nárůst mechanických vlastností, dále bylo pozorováno mírné snížení smrštění. V tomto případě se jednalo o vysokopecní strusku aktivovanou vodním sklem nebo směsí NaOH a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Také byly zkoušeny naftalenové plastifikátory, u těch byla zpočátku pozorována lepší zpracovatelnost, ovšem po několika minutách došlo k rychlému zatvrdnutí. U tohoto typu plastifikátoru bylo také pozorováno zhoršení mechanických vlastností a zintenzivnění smrštění [20].

Plastifikátor na bázi lignosulfonátu se ukázal jako účinnější než polyakrylátové a polykarboxylátové plastifikátory při použití strusky aktivované pevným hydroxidem sodným. V tomto případě plastifikátor na bázi lignosulfonátu výrazně zlepšil zpracovatelnost a prodloužil dobu zpracovatelnosti [21].

Z další studie vyplývá, že přísady založené na vinylkopolymeru snižují mechanické vlastnosti výsledného materiálu, ale nemají vliv na tekutost ani na aktivační proces. Při použití polykarboxylátových plastifikátoru byla zlepšena tekutost směsi bez zhoršení výsledných mechanických vlastností [22].

Laboratorně byly připraveny plastifikátory na bázi polykarboxylátů, které byly schopny redukovat mez toku až o 40 % při aktivaci vodním sklem. V tomto případě se ovšem jednalo se o molekuly s přesně definovanou strukturou. Za ideální strukturu byly označeny řetězce s dlouhými postranními řetězci a nízkou molekulovou hmotností [23]. K odlišnému závěru došli ve studii [18], kde zjistili, že ke zlepšení tekutosti jsou lepší molekuly s vysokou molekulovou hmotností a krátkými postranními řetězci. V tomto případě byla struska aktivována hydroxidem sodným.

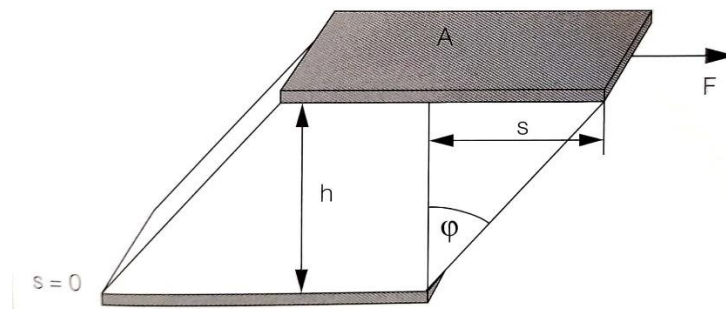
Efekt plastifikační přísady na reologické vlastnosti je přímo závislý na typu a dávce plastifikátoru. Také je závislý na hodnotě pH aktivačního roztoku. Například při aktivaci roztokem NaOH o pH 13,6 byl účinný pouze plastifikátor na bázi naftalenu. Plastifikátory na bázi melaminu a vinylového kopolymeru při tomto pH účinné nebyly. Rozdíl v chování plastifikátorů v alkalicky aktivovaných materiálech a v portlandském cementu může být vysvětlen chemickou stabilitou plastifikátorů ve vysoce alkalickém prostředí. Plastifikátor na

bázi naftalenu je i v tomto prostředí stabilní. U plastifikátorů na bázi vinylkopolymeru a polykarboxylu dochází při takto vysokých hodnotách pH k alkalické hydrolyze, což změní strukturu molekul, následkem čehož nedochází ke zlepšení zpracovatelnosti pasty. Adsorpce těchto plastifikátorů na alkalicky aktivovanou strusku je třikrát až desetkrát nižší než adsorpce na pastu u portlandského cementu, a to při jakémkoliv pH. Dalším důležitým faktorem je rozpustnost plastifikátoru v daném prostředí [24][25].

## 2.3 Reologie

Reologie se zabývá deformací a tokem hmoty. Svě jméno získala reologie v roce 1926, název má původ ve starořečtině a odkazuje na *panta rhei* – vše plyne. Reologie se zabývá časově závislou deformací pevných látek a viskózním tokem kapalin. Reologii lze považovat za odvětví fyziky, která je velmi blízká mechanice. Z reologického pohledu neexistuje přesná a pevně daná hranice mezi kapalinou a pevnou látkou [26][27].

Pro definování základních reologických parametrů se používá model dvou paralelních desek. Vzorek je podroben smykovému napětí, zatímco se nachází mezi dvěma deskami, horní deska se pohybuje, spodní je pevná (Obr. 6) [28].



Obr. 6: Model dvou paralelních desek, kde  $h$  [m] je vzdálenost mezi deskami,  $A$  [m<sup>2</sup>] je plocha,  $F$  [N] je působící síla,  $s$  [m] je dráha vychýlení a  $\varphi$  [rad] je úhel vychýlení [28]

Mezi nejdůležitější reologické parametry patří smykové napětí  $\tau$  [Pa], které je definováno jako podíl síly  $F$  a plochy  $A$ , na kterou tato síla působí (rovnice 3). Smyková deformace  $\gamma$  (rovnice 4) je definována jako podíl dráhy vychýlení  $s$  a vzdálenosti mezi deskami  $h$  (smyková deformace je bezrozměrná, ale obvykle se uvádí v %). Smykový modul pružnosti  $G$  [Pa] je definován jako podíl smykového napětí  $\tau$  a smykové deformace  $\gamma$  (rovnice 5) [28].

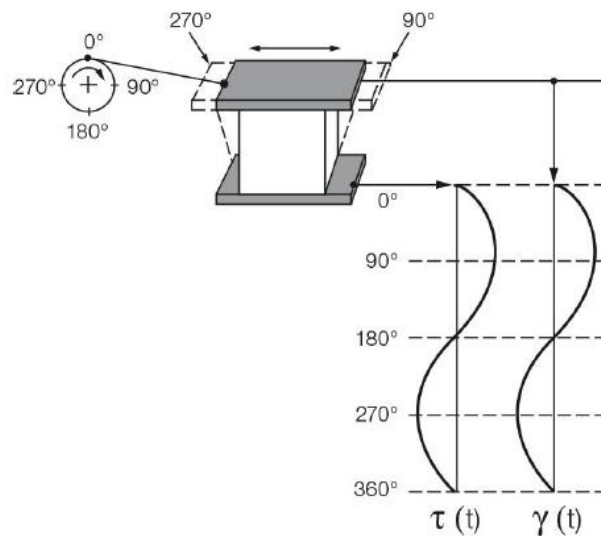
$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad (4)$$

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (5)$$

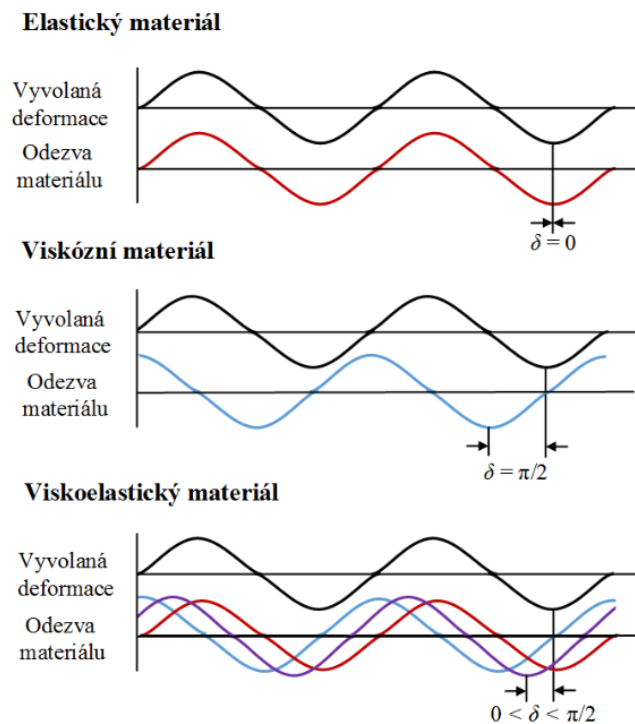
### Oscilační měření

Při oscilačních měřeních se vzorek namáhá cyklicky (sinusově) smykem (Obr. 7). Ze změřeného točivého momentu je následně určeno smykové napětí [28].



Obr. 7: Schématické zobrazení oscilačních měření [28]

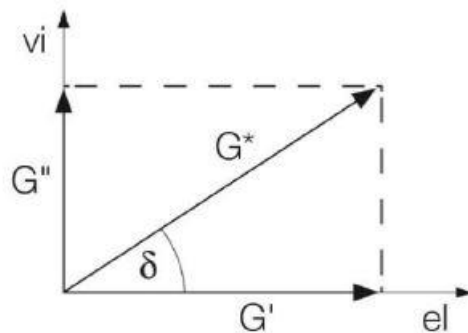
V případě ideálně elastického chování není žádný fázový posun mezi sinusovou křivkou vkládané smykové deformace a odpovědi vzorku ve formě smykového napětí. Ideálně viskózní materiály mají fázový posun  $90^\circ$ . Materiály, jejichž fázový posun se nachází mezi těmito ideálními možnostmi, se nazývají viskoelastické (Obr. 8) [28].



Obr. 8: Schématické zobrazení odezvy různých typů materiálů na vyvolanou deformaci [29]

Komplexní smykový modul  $G^*$  popisuje celkové viskoelastické chování materiálu. Komplexní modul se skládá ze dvou složek elastického modulu  $G'$  a ztrátového modulu  $G''$ . Elastický modul představuje schopnost materiálu uchovávat deformační energii. Ztrátový modul představuje ztrátu deformační energie, například pro překonání tření mezi složkami systému. Elastický modul reprezentuje elastické chování vzorku, což odpovídá chování pevných látek. Ztrátový modul popisuje viskózní chování vzorku, což lze chápat jako kapalné chování vzorku. Vztah mezi smykovým modulem komplexním, elastickým a ztrátovým modulem znázorňuje Obr. 9. Tento vztah bývá často vyjádřen pomocí ztrátového faktoru  $\tan\delta$  (rovnice 6) [28].

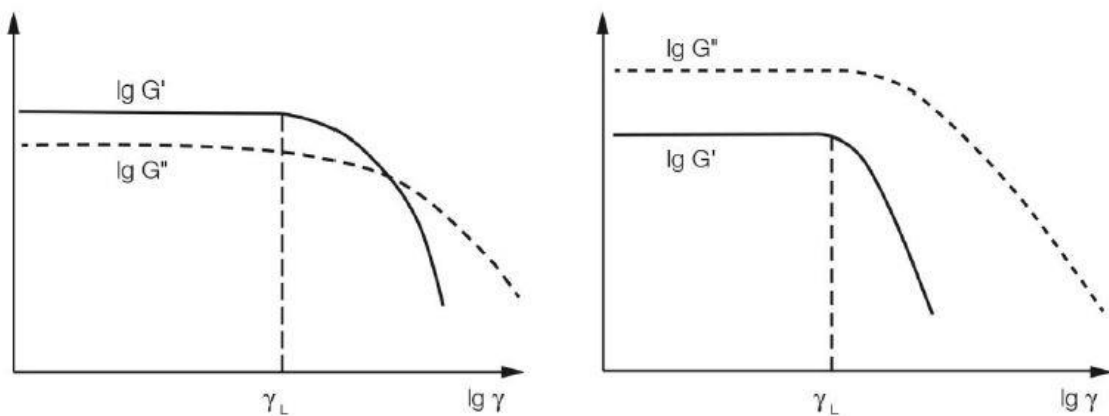
$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (6)$$



Obr. 9: Vztah mezi komplexním smykovým modulem  $G^*$ , elastickým  $G'$  a ztrátovým modulem  $G''$ ,  $\delta$  je fázový posun. Elastická část viskoelastického chování je uvedena na ose x, viskózní část chování je uvedena na ose y [28]

Materiál se chová jako viskoelastická pevná látka, pokud je  $G' > G''$  ( $\tan\delta$  je nižší než 1). Pokud je  $G' < G''$  ( $\tan\delta$  je vyšší než 1), převažuje chování viskoelastické kapaliny.

V oblasti lineární viskoelasticity (LVE) můžeme na vzorek aplikovat smykovou deformaci bez toho, aby došlo k porušení struktury vzorku. Pokud k deformaci použijeme větší smykovou deformaci, která již neleží v LVE, dochází k destruktivním změnám. Hranice LVE oblasti se určuje pomocí oscilačního měření, při kterém je postupně zvyšuje smyková deformace. Tento typ testu se označuje jako amplitudové měření (anglicky označován jako amplitude sweep). Na levém grafu (Obr. 10) je  $G' > G''$  převažuje tedy chování viskoelastické pevné látky. Vpravo je  $G'' > G'$ , což znamená, že chování vzorku odpovídá viskoelastické kapalině [28].



Obr. 10: Ukázka křivek z amplitudového měření a stanovení LVE oblasti [28]

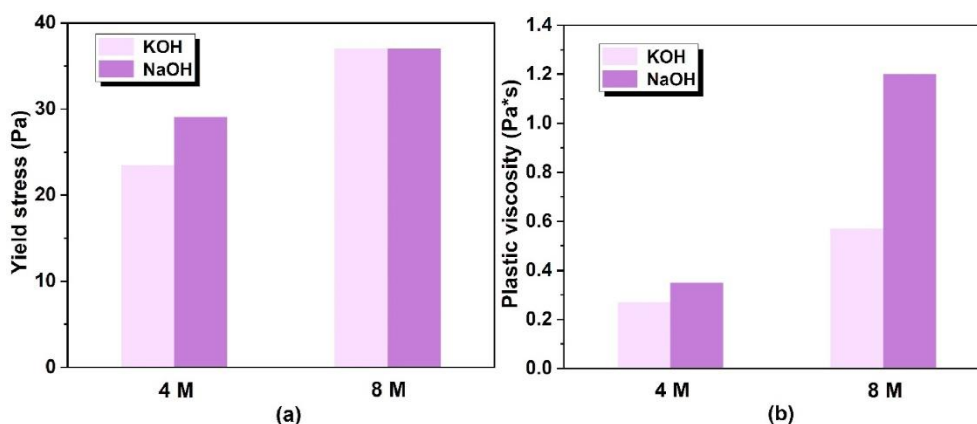
### 2.3.1 Reologické chování alkalicky aktivovaných materiálů

Na reologické chování alkalicky aktivovaných materiálů má vliv velké množství faktorů. Jednotlivé materiály se od sebe velice liší, a proto i jejich vlastnosti jsou různé. Mezi nejdůležitější faktory ovlivňující vlastnosti patří například použitý prekurzor, typ aktivátoru a jeho množství a případné přísady.

#### *Vliv aktivátoru na reologické vlastnosti*

Typ aktivátoru a použitá dávka mají významný vliv na probíhající reakce, mikrostrukturu a veškeré vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů. Velmi důležitý je vliv alkalického aktivátoru na reologické vlastnosti. Přehled aktivátorů používaných pro alkalickou aktivaci je uvedený v kapitole 2.1.2 [30].

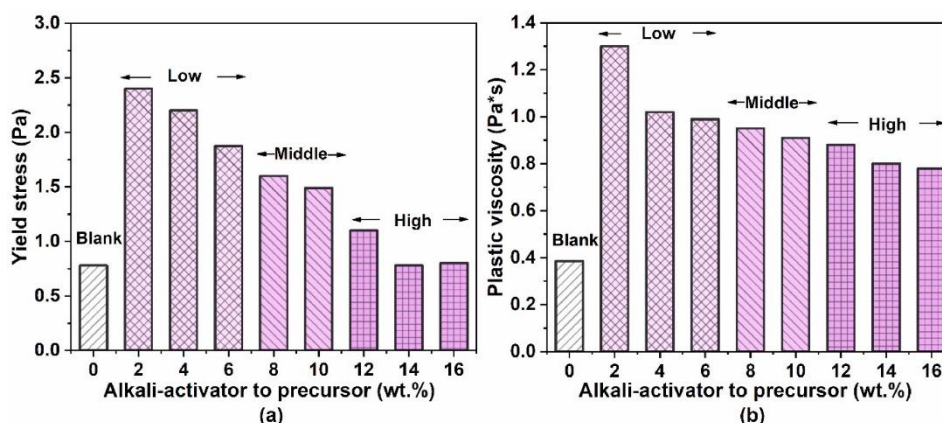
Při srovnání past, které byly aktivovány NaOH a KOH, vyplývá, že při použití NaOH byly naměřeny vyšší hodnoty meze toku a plastické viskozity při použití stejné koncentrace aktivátoru. Pouze při použití 8 M roztoků byla mez toku srovnatelná. Na Obr. 11 můžeme vidět srovnání meze toku a plastické viskozity u vzorků alkalicky aktivovaného popílků [30].



Obr. 11: Srovnání past aktivovaných NaOH a KOH [30]

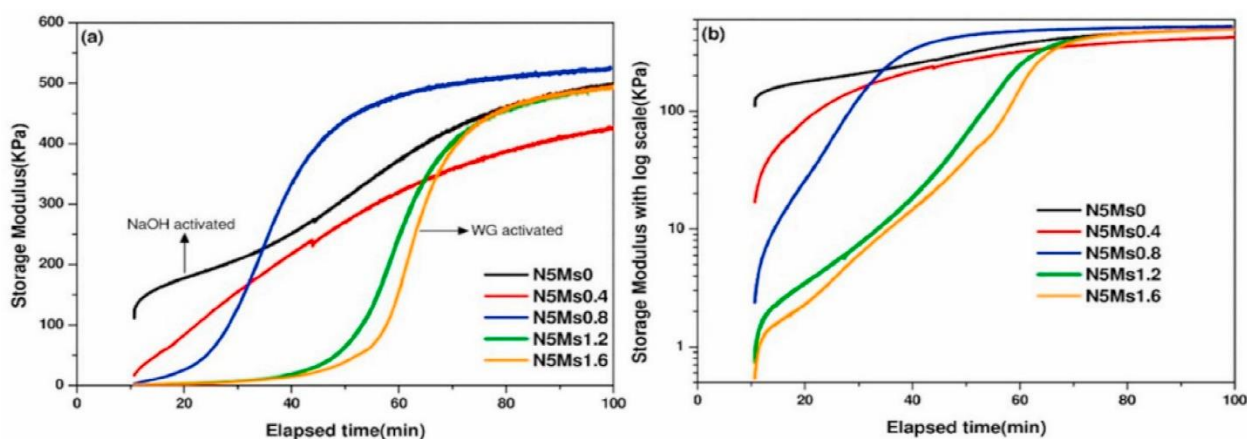
### Vliv koncentrace aktivátoru

Koncentrace má velmi významný vliv a reologii alkalicky aktivovaných materiálů (viz Obr. 12). Z obrázku je vidět, že se zvyšující se koncentrací aktivátoru klesá hodnota meze toku i hodnota plastické viskozity. Vliv koncentrace je závislý i na použitém prekurzoru.



Obr. 12: Vliv koncentrace na reologické vlastnosti při aktivaci směsi popílku a strusky pomocí NaOH [30]

Vliv na výsledné vlastnosti při použití vodního skla má také jeho křemičitý modul. Na Obr. 13 můžeme vidět rozdílný průběh zvyšování elastického modulu v závislosti na čase pro směsi aktivované sodným vodním sklem s různým křemičitým modulem. U směsi aktivované NaOH jsou počáteční hodnoty nejvyšší a další nárůst je pozvolný, se zvyšujícím se křemičitým modulem se nárůst hodnot  $G'$  posouvá k pozdějším časům a průběh je strmější.



Obr. 13: Vliv křemičitého modulu na vývoj elastického modulu v čase [31]

Přidání NaOH zvyšuje hodnotu pH a snižuje křemičitý modul roztoku aktivátoru křemičitanu sodného, což ovlivňuje distribuci různých iontů v roztoku a tím i reologické vlastnosti suspenzí alkalicky aktivovaných materiálů. To přímo souvisí s okamžitou viskozitou roztoku aktivátoru. Když je obsah alkálií (ve formě oxidů) konstantní, úprava modulu by měla více zohlednit účinky stupně polymerace silikátových oligomerů a jejich adsorpce na povrch částic na reologické vlastnosti [30].

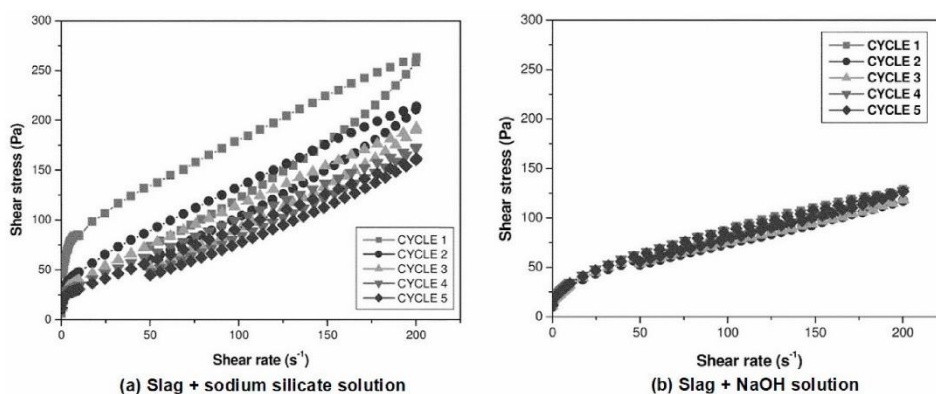
Různé křemičité moduly aktivátoru mají také vliv na dobu tuhnutí. V Tab. 2 jsou uvedeny časy počátku a konce tuhnutí pro směsi strusky (50 %) a popílku (50 %) aktivované NaOH a sodným vodním sklem s různými Ms. U těchto směsí se čas počátku tuhnutí u Ms 0,4 zvýšil více než na dvojnásobek oproti směsi aktivované hydroxidem. Při dalším zvyšování Ms se čas počátku tuhnutí opět snižuje. Stejný vývoj je vidět i u časů konce tuhnutí [31]

Tab. 2: Časy počátku a konce tuhnutí směsí strusky a popílku aktivované různými Ms [31]

Ms	0	0,4	0,8	1,2	1,6
<b>Počátek tuhnutí [min]</b>	132	330	86	68	56
<b>Konec tuhnutí [min]</b>	236	656	209	158	107

### *Tixotropie*

Alkalicky aktivované systémy vykazují tixotropní chování. Na Obr. 14 můžeme vidět, že u strusky aktivované vodním sklem je plocha hysterezní smyčky větší než u strusky aktivované hydroxidem. Smykové napětí je opět větší u strusky aktivované vodním sklem. Toto chování je připisováno rychlé počáteční tvorbě primárního C-A-S-H gelu, což generuje koloidní síly mezi částicemi. Na rozdíl od alkalicky aktivované strusky pasty připravené z popílku aktivované NaOH nebo vodním sklem tixotropní chování nevykazují [30].



Obr. 14: Tixotropní chování strusky aktivované vodním sklem a hydroxidem [30]

### 2.3.2 Stručné shrnutí poznatků z literární rešerše

Obecně lze velmi obtížně předvídat, jaké plastifikátory jsou vhodné pro konkrétní typ alkalicky aktivovaných materiálů. Jak bylo zmiňováno v předchozích kapitolách, výsledek je závislý na mnoha různých faktorech a řada článků si navzájem odporuje ve svých závěrech. Plastifikátory na bázi lignosulfonátu se zdají být účinné, především pokud je jako aktivátor použitý hydroxid sodný. Při použití vodního skla patrně tolik účinný není, ovšem většina článků popisuje chování při vysokých křemičitých modulech. Proto se tato práce bude zabývat pouze nízkými křemičitými modulech. Dalším zajímavým faktorem by mohl být čas přidavku plastifikátoru.

Většina článků zkoumá vlastnosti pasty pomocí rozlivů a tokových křivek. V této práci bude využíváno především oscilační měření, jelikož jeho pomocí by mělo jít dobře pozorovat vývoj jednotlivých parametrů v čase, ale i analyzovat širší škálu parametrů.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité suroviny

##### 3.1.1 Vysokopecní granulovaná struska

Pro přípravu vzorků byla použita vysokopecní granulovaná struska od společnosti Kotouč Štramberk s.r.o.. Oxidové složení strusky bylo určeno rentgenovou fluorescenční spektroskopií a je uvedeno v Tab. 3. Fázové složení určené rentgenovou krystalografií je uvedeno v Tab. 4. Medián velikosti částic byl 11,99  $\mu\text{m}$ .

Tab. 3: Oxidové složení použité strusky

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>BaO</b>
<b>w [% hm.]</b>	39,8	37,4	8,6	8,2	1,4	1,2	0,9	0,7	0,3	0,1

Tab. 4: Fázové složení použité strusky

	<b>Amorfní</b>	<b>Akermanit</b>	<b>Kalcit</b>	<b>Křemen</b>	<b>Merwinit</b>
<b>w [% hm.]</b>	70,5	19,8	6,7	2,7	0,4

##### 3.1.2 Aktivátor

K aktivaci strusky bylo použito sodné vodní sklo od společnosti Vodní sklo, a.s.. Křemičitý modul vodního skla byl 1,89, složení je uvedeno v Tab. 5. Pomocí hydroxidu sodného byl křemičitý modul vodního skla upraven na hodnoty 0; 0,1; 0,25 a 0,5. Byl použit hydroxid sodný od společnosti Carl Roth GmbH a jeho složení je uvedeno v Tab. 6.

Tab. 5: Složení sodného vodního skla

	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
<b>w [% hm.]</b>	16,94	30,98	52,08

Tab. 6: Složení hydroxidu sodného

	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
<b>w [% hm.]</b>	38,38	61,62

### 3.1.3 Plastifikátor

Do směsi byl přidáván kapalný plastifikátor CHRYSO®Plast 461 od společnosti CHRYSO Chemie s.r.o.. Tento plastifikátor na lignosulfonátové bázi se běžně používá v betonu připravovaném z portlandského cementu. Obsah sušiny v plastifikátoru byl 43,57 % hm., další vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 7 [32].

Tab. 7: Vlastnosti plastifikátoru [32]

Hustota při 20 °C [kg/dm <sup>3</sup> ]	Obsah chloridů [%]	pH	Obsah alkálií (ekv. Na <sub>2</sub> O) [%]
1,215 ± 0,01	≤ 0,1	> 9,5	≤ 5

## 3.2 Příprava vzorků

### 3.2.1 Složení vzorků a míchání

Všechny připravované směsi alkalicky aktivované strusky obsahovaly 4 % hm. Na<sub>2</sub>O (na hmotnost strusky). Vodní součinitel byl 0,40 a směsi obsahovaly 0 % nebo 1 % plastifikátoru vztaženo opět k hmotnosti strusky.

Použité aktivátory měly křemičitý modul 0; 0,1; 0,25 a 0,5. Aktivační roztoky byly připraveny v předstihu tak, aby při zmiňované dávce 4 % Na<sub>2</sub>O byl vodní součinitel 0,39 a to včetně vody použité ve výchozích aktivátorech. Zbytek vody byl přidán až před mícháním a jeho množství se lišilo dle toho, zda byl použit plastifikátor nebo ne, jelikož plastifikátor obsahoval 56,43 % hm. vody.

Pro měření se zvětšující se amplitudou byly připravovány 4 typy vzorků s následujícím značením:

- A – vzorek bez plastifikátoru
- B – vzorek s 1 % plastifikátoru, všechno se smíchá najednou na začátku míchání
- C – vzorek s 1 % plastifikátoru, plastifikátor byl přidán 90 s po začátku míchání
- D – vzorek s 1 % plastifikátoru, aktivátor byl přidán po 90 s po začátku míchání

Směsi byly míchány ručním šlehačem KitchenAid. Směs byla nejprve 60 s míchána nízkými otáčkami na stupeň 3, poté 30 s nejvyššími otáčkami na stupeň 9. Poté následovala 30 s pauza, kdy byl vzorek ručně promíchán, aby bylo dosaženo dokonalé homogenizace. V případě vzorků typu C byl v této pauze přidán plastifikátor a v případě vzorků typu D byl přidán aktivátor. Poté byl vzorek míchán dalších 60 s nejvyššími otáčkami, stupněm 9.

### 3.3 Použité metody

#### 3.3.1 Reologická měření

Oscilační měření byla prováděna na reometru DHR-2 od společnosti TA-Instrumens. Pro měření byla použita metoda soustředných válců, kde však byl pohyblivý válec nahrazen lopatkovou geometrií se šesti lištami. Průměr vnějšího válce je 30,4 mm, průměr lopatkového míchadla je 20,3 mm a jeho délka je 19,5 mm.

Po 3 minutách míchání byl vzorek přemístěn do měřicího válce reometru, míchadlo bylo umístěno do vzorku a vzorek byl opatřen krytkou, která zabraňuje rychlému vysychání vzorku, aby nedocházelo ke zkreslování výsledků. Měření bylo spuštěno vždy 5 minut od začátku míchání. Měření byla prováděna při teplotě 25 °C.

Byly prováděny 2 typy měření – měření se zvětšující se amplitudou (amplitude sweep) a časová měření (time sweep). Cílem amplitudových měření bylo zjistit limitní vlastnosti vzorku související s destrukcí struktury, zatímco v časových testech šlo o kontinuální sledování vyvíjení této struktury.

#### *Měření se zvětšující se amplitudou*

Pro tento typ měření byla použita následující procedura. Po spuštění měření byl vzorek nejprve rozmíchán smykovou rychlostí  $5 \text{ s}^{-1}$  po dobu 10 s. Poté následoval čas, kdy se vzorek ponechal v klidu před samotným měřením. Tento čas se lišil v závislosti na tom, které měření bylo prováděno. V případě, že se jednalo o měření v 5 minutách od namíchání, byl tento čas pouze 10 s. V případě měření po 10 min a 20 min byl tento čas prodloužen na 5 min nebo 15 min. Dalším krokem bylo samotné měření, kdy se aplikovaná smyková deformace vkládaná na vzorek zvyšovala z hodnoty  $5 \cdot 10^{-4} \%$  až na hodnotu 500 %. Úhlová frekvence byla zvolena 10 rad/s.

#### *Časová měření*

Při tomto typu měření byl vzorek opět rozmíchán smykovou rychlostí  $5 \text{ s}^{-1}$  po dobu 10 s. Poté byl vzorek měřen v čase, byla použita smyková deformace  $10^{-3} \%$  a úhlová frekvence 10 rad/s. Měření probíhalo do doby, kdy se hodnoty modulů začaly rozhazovat a křivky již nebyly hladké. Měření bylo nutné ukončit včas, jinak by mohlo dojít k zatumnutí vzorku ve válci a následně by bylo velmi komplikované vzorek z válce odstranit.

#### 3.3.2 Izotermická kalorimetrie

Pomocí kalorimetrie byly pozorovány tepelné změny v průběhu tuhnutí a tvrdnutí jednotlivých vzorků. Od každého křemičitého modulu byly připraveny dva vzorky, vždy vzorek s 0 % LS (A) a s 1 % LS (B). Vzorky byly nadávkovány do malých plastových nádobek a byly vloženy do kalorimetru. Tepelný tok byl měřen po dobu 169 hodin při teplotě 20 °C.

#### 3.3.3 Stanovení doby tuhnutí

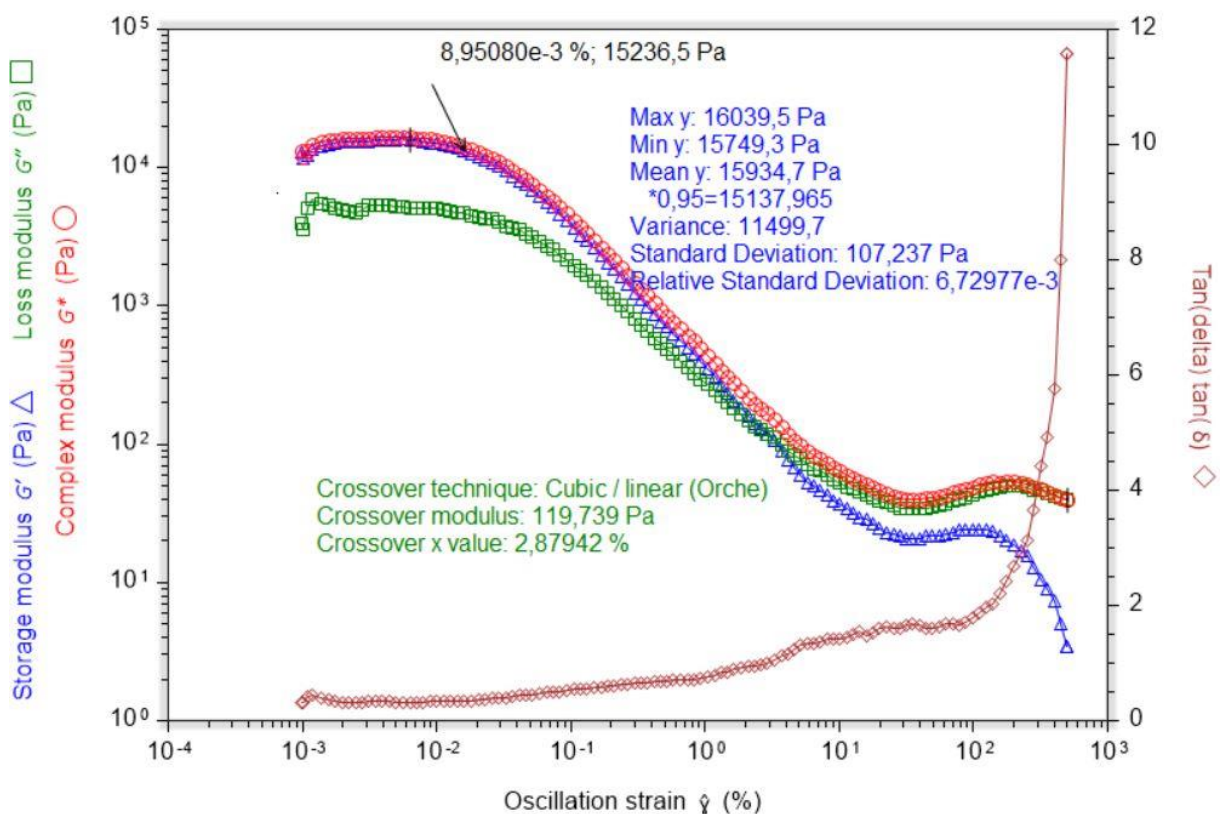
Pro stanovení doby tuhnutí byl použit Vicatův přístroj, který se dle normy ČSN EN 196-3 používá pro stanovení doby tuhnutí cementové pasty. Doba tuhnutí se určovala vždy pro dva vzorky od každého křemičitého modulu, vždy vzorek s 0 % LS (A) a s 1 % LS (B).

Připravená pasta byla dána do zkušebního prstence, který byl umístěn na skleněné podložce. Povrch pasty byl zakápnut olejem, aby se předešlo vysychání vzorku. U vzorků byl určen počátek tuhnutí, což je čas od namíchání vzorku do doby, kdy jehla pronikne do vzorku  $6 \pm 3$  mm ode dna. Poté byl určen konec tuhnutí, což je doba od namíchání do doby, kdy jehla pronikne pouze 0,5 mm hluboko do vzorku.

### 3.3.4 Vyhodnocování měření se zvětšující se amplitudou

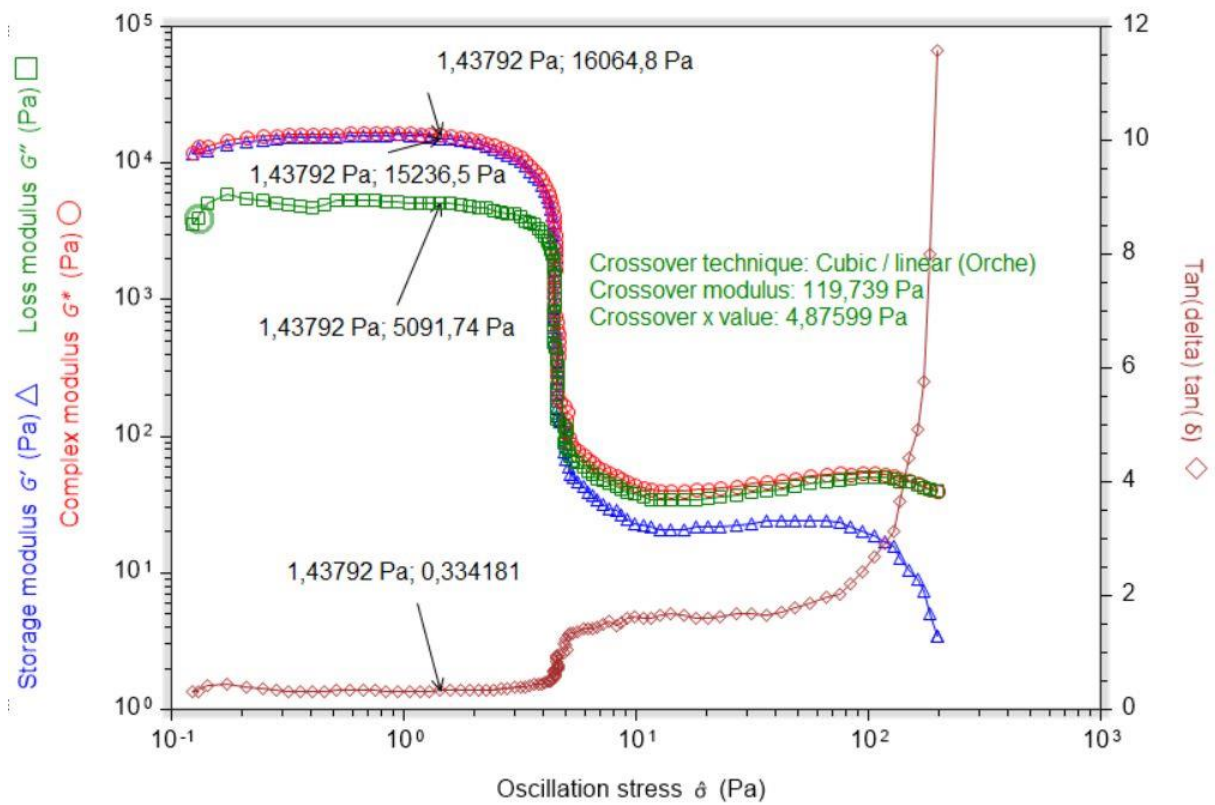
Pro každý vzorek byla provedena tři měření, která byla vyhodnocena a zprůměrována.

Nejprve bylo ze zobrazení závislostí na smykové deformaci určena hranice lineárně viskoelastické oblasti (LVE). Tento bod byl nalezen tak, že se pomocí programu TRIOS zjistila průměrná hodnota elastického modulu v LVE. Tato hodnota se vynásobila hodnotou 0,95. Jako hranice LVE byl označen bod, který jako poslední má hodnotu  $G'$  vyšší než takto vypočítané číslo (Obr. 15). Také byl programem vyhodnocen bod, ve kterém došlo k protnutí elastického a ztrátového modulu. Tento bod je v rámci této práce označován jako mez porušení (anglicky flow point).



Obr. 15: Vyhodnocení kritické deformace na hranici LVE oblasti a deformace potřebné k protnutí  $G'$  a  $G''$

Dále byla ze závislosti na smykovém napětí nalezena hodnota kritického napětí na hranici LVE, což je bod, kde je hodnota  $G'$  stejná jako byla určena při kritické deformaci na hranici LVE (Obr. 16). Byly zjištěny i další parametry, kterých bylo dosaženo v tomto bodě ( $G'$ ,  $G''$ ,  $G^*$  a  $\tan\delta$ ). Také zde byla programem vyhodnocena mez porušení.



Obr. 16: Vyhodnocení dalších parametrů odpovídající hranici LVE oblasti a meze porušení

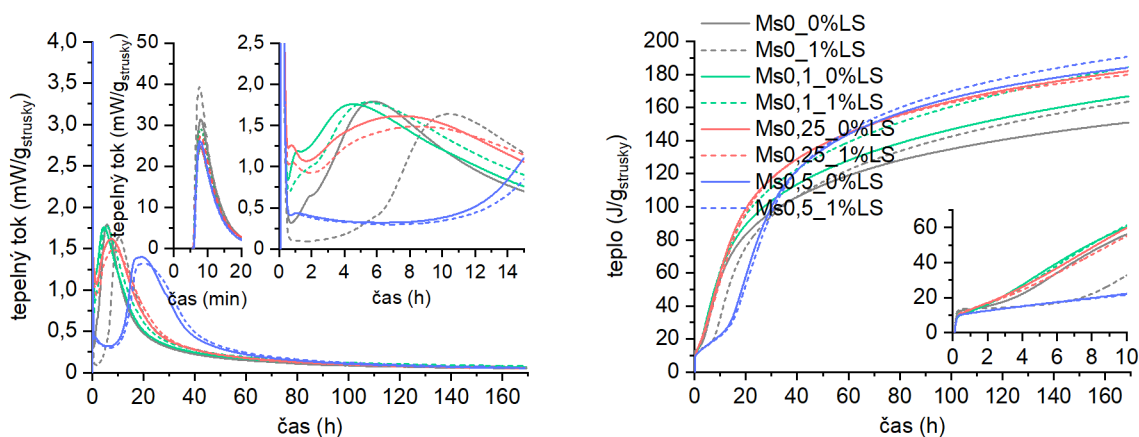
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V následujících kapitolách budou postupně uvedeny výsledky jednotlivých měření. První kapitola se věnuje tuhnutí jednotlivých směsí, které byly měřeny pomocí izotermické kalorimetrie a Vicatova přístroje. Tato měření byla provedena z důvodu důležitosti znalosti průběhu tuhnutí pro reologická měření, například aby při časovém měření nedošlo k zatuhnutí vzorku v reometru. V další části jsou rozebrány výsledky oscilačních měření se zvětšující se amplitudou pro všechny typy přísad. V poslední části jsou prezentovány výsledky časových měření. V práci je pro jednodušší orientaci používán barevný systém k odlišení jednotlivých modulů. Pro Ms 0 je používána šedá barva, pro Ms 0,1 zelená, pro Ms 0,25 červená a pro Ms 0,5 barva modrá.

### 4.1 Izotermická kalorimetrie

Pomocí izotermické kalorimetrie byly změřeny jednotlivé směsi a bylo zkoumáno, zda přídavek LS má vliv na vývoj tepla. Od každého křemičitého modulu byl změřen vzorek s 0 % LS a 1 % LS (vše smícháno na začátku míchání, postup B).

Na Obr. 17 můžeme vidět u všech směsí první hydratační pík v prvních minutách po namíchání. Tento první hydratační pík v indukční periodě je nejméně intenzivnější u Ms 0, konkrétně směs s 1 % LS. Tento pík se u všech křivek nachází ve stejném čase. Nejméně intenzivní je tento pík u Ms 0,5. Poté se na křivkách směsí aktivovaných vodním sklem objevuje gelační pík, který je nejméně intenzivnější u Ms 0,25. Tento pík se objevuje pro všechny vzorky v obdobném čase kolem jedné hodiny od namíchání. Dále na křivkách vidíme výrazný pík v urychlovací periodě. Tento pík se u různých směsí nachází v různých časech. Nejdříve tento pík nastává u směsi Ms 0,1 bez plastifikátoru. U všech směsí dochází s přidáním plastifikátoru k posunu k pozdějším časům. K nejvýraznějšímu posunu dochází u Ms 0, což odpovídá předpokladu z literatury. U směsí s vyšším křemičitým modulem je posun méně výrazný.



Obr. 17: Kalorimetrické křivky jednotlivých směsí

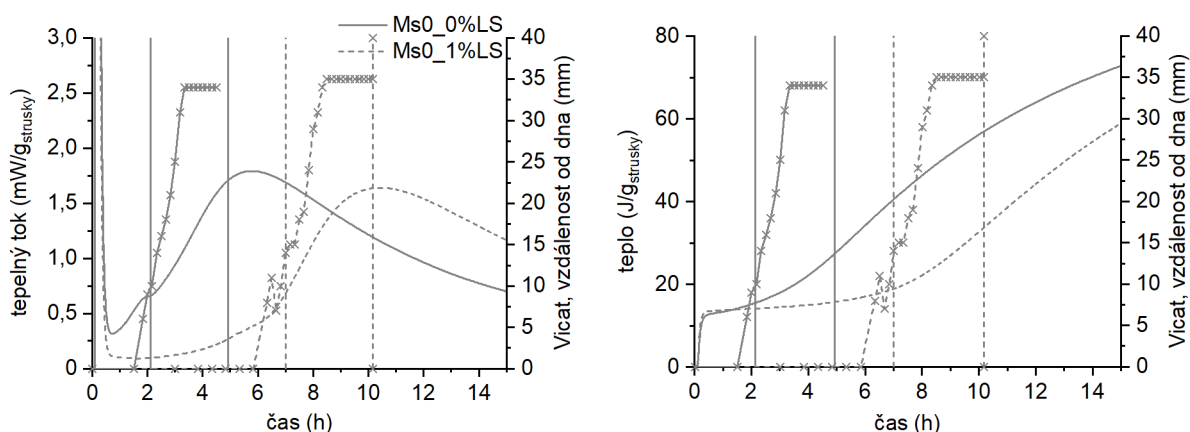
#### 4.1.1 Průběh tuhnutí

Na Obr. 18 jsou zobrazeny průběhy kalorimetrických křivek a zároveň průběh tuhnutí zjištěný pomocí Vicatova přístroje. Přídavek plastifikátoru posunul čas tuhnutí směsi o několik hodin, jak je patrné z výsledků obou metod. Posun počátku i konce tuhnutí pro Ms 0 byl přibližně 5 hodin.

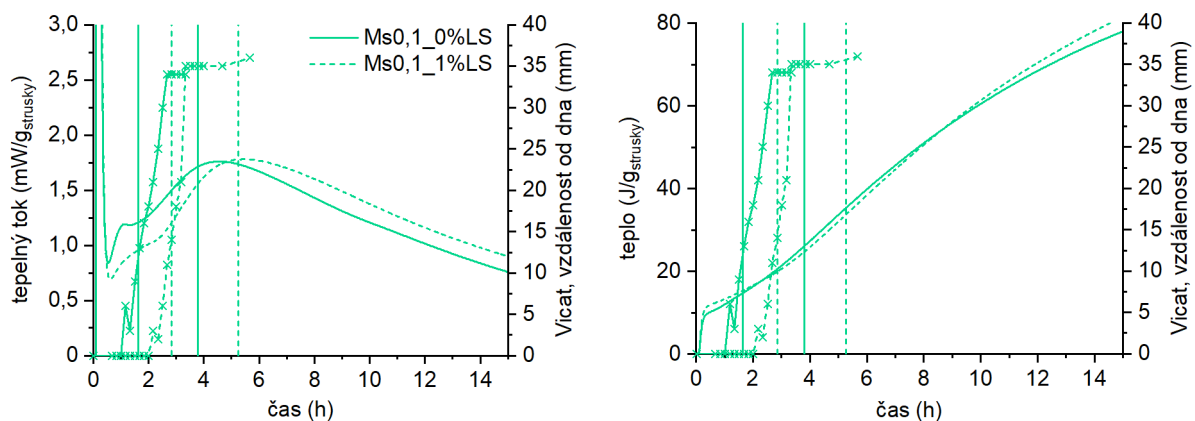
Vliv plastifikátoru u vzorku s Ms 0,1 je mnohem menší než u Ms 0, jak ukazuje Obr. 19. U směsi s plastifikátorem byl naměřen posun počátku tuhnutí o 72 min a posun konce o 90 min k pozdějšímu času. U směsi s LS není gelační pík tak výrazný. Z hlediska celkového uvolněného tepla není mezi směsí s plastifikátorem a bez něj výrazný rozdíl.

Obr. 20 zobrazuje průběh tuhnutí pro vzorky s Ms 0,25. Dle měření došlo u vzorku s 1 % LS k počátku tuhnutí o hodinu později než u vzorku bez LS. Podobně jako u Ms 0,1, také zde stojí za povšimnutí, že počátek tuhnutí byl u pasty bez plastifikátoru stanoven v čase odpovídajícímu pozici gelačního píku (jeho maxima), zatímco počátek tuhnutí plastifikované pasty nastává až za tímto píkem (přibližně v minimu před hlavním hydratačním píkem). Mohlo by se jednat o náhodu, avšak je také možné, že plastifikátor do určité míry gelaci omezuje, jak naznačují i nižší hodnoty tepelného toku v této oblasti.

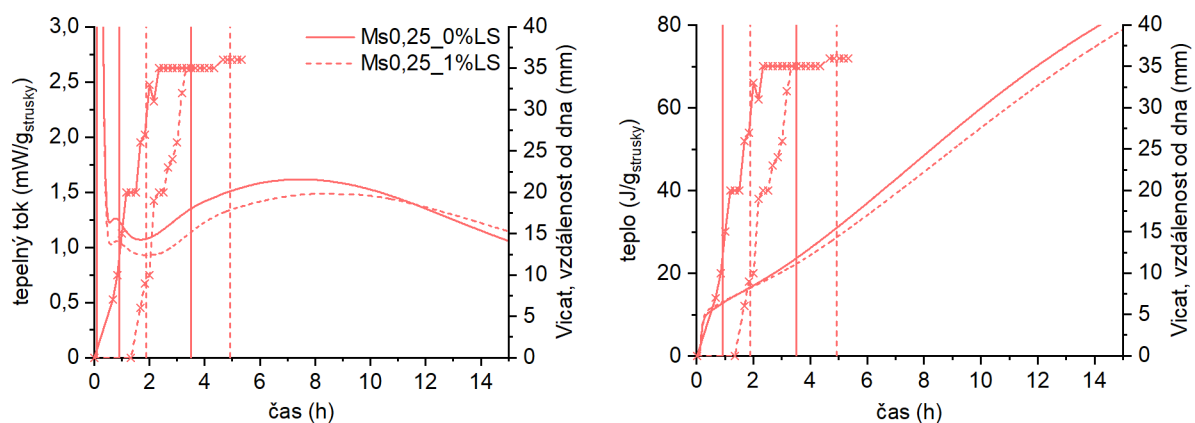
U Ms 0,5 došlo k nejmenšímu vlivu plastifikátoru na počátek tuhnutí (Obr. 21). Rozdíl mezi počátkem tuhnutí směsi s 1 % LS a bez něj je pouze 15 minut, rozdíl u konce tuhnutí je také nejmenší ze všech měřených modulů, pouze 45 minut. Také vývoj tepelného toku je u tohoto modulu velmi podobný, v prvních 10 hodinách jsou křivky takřka totožné.



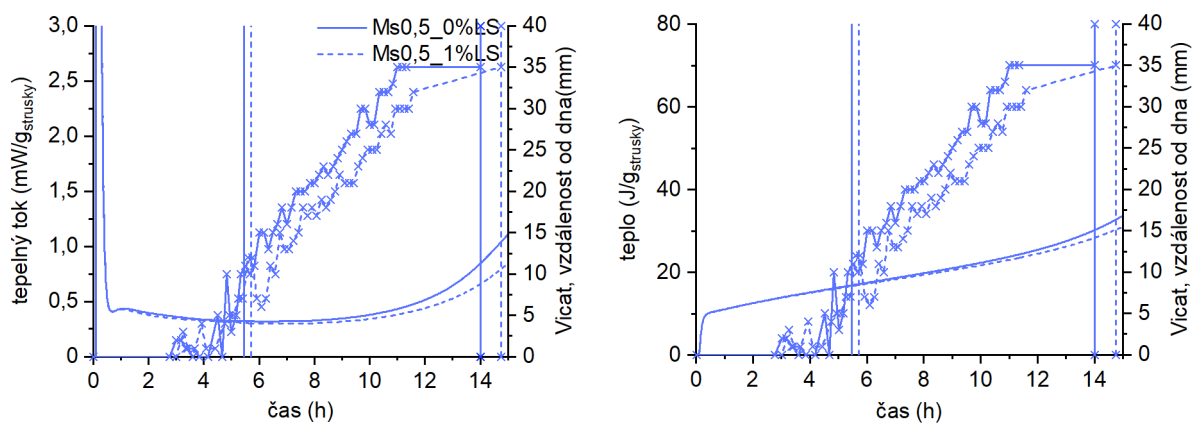
Obr. 18: Kalorimetrické křivky a průběh tuhnutí zjištěný pomocí Vicatova přístroje pro Ms 0, svislé čáry označují počátek a konec tuhnutí



Obr. 19: Kalorimetrické křivky a průběh tuhnutí zjištěný pomocí Vicatova přístroje pro Ms 0,1, svislé čáry označují počátek a konec tuhnutí



Obr. 20: Kalorimetrické křivky a průběh tuhnutí zjištěný pomocí Vicatova přístroje pro Ms 0,25, svislé čáry označují počátek a konec tuhnutí



Obr. 21: Kalorimetrické křivky a průběh tuhnutí zjištěný pomocí Vicatova přístroje pro Ms 0,5, svislé čáry označují počátek a konec tuhnutí

Celkově lze říct, že z hlediska kalorimetrie a průběhů tuhnutí měřených pomocí Vicatova přístroje má zásadní vliv plastifikátor pouze při použití NaOH jako aktivátoru. Se zvyšujícím se křemičitým modulem aktivátoru dochází ke snižování významu přídavku plastifikátoru.

V případě, že aktivátor má vyšší křemičitý modul, je důležitějším faktorem právě Ms. Při změně Ms z 0,25 na 0,5 je počátek tuhnutí posunut o 4 a půl hodiny později.

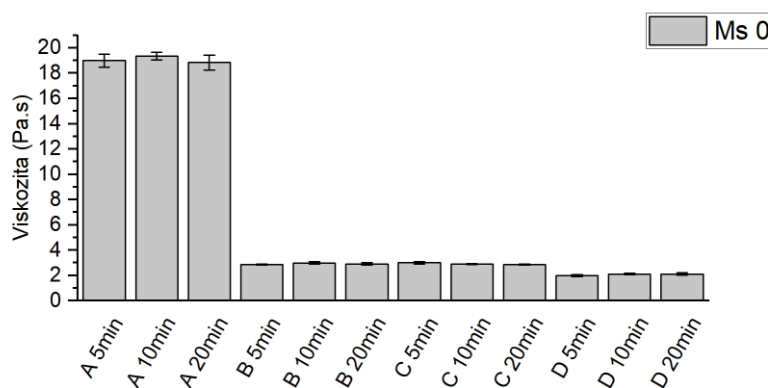
To, že zvýšení Ms z 0 na 0,5 vede k prodloužení doby tuhnutí, odpovídá poznatkům z literatury (viz Tab. 2) [31], kde byla aktivována směs strusky a popílku. Bohužel v tomto článku byly použity především vyšší křemičité moduly. Jediný modul, se kterým se lze srovnávat, je Ms 0,4.

## 4.2 Oscilační měření

V této kapitole budou prezentovány výsledky reologických měření. Jedná se o výsledky z testů se zvětšující se amplitudou. Z těchto testů byla vyhodnocena hranice LVE oblasti a mez porušení. Postup vyhodnocení je vysvětlen v kapitole 3.3.4. Pro přehlednost budou výsledky rozděleny podle jednotlivých křemičitých modulů.

### 4.2.1 Křemičitý modul 0

Prvním srovnávaným parametrem je viskozita měřená po počátečním rozmíchání vzorku v reometru, všechny směsi jsou tedy měřeny 5 minut po začátku míchání, vyšší časy na ose x tedy neznačí, kdy byl vzorek měřen, ale kdy bude provedeno následné amplitudové měření. Z Obr. 22 je patrné, že přidavek LS způsobil velmi zásadní pokles viskozity připravované pasty z 19 Pa·s na 3 Pa·s, respektive 2 Pa·s u vzorku D (aktivátor přidán po 90 s). Značné zvýšení tekutosti při použití plastifikátoru bylo pozorováno i makroskopicky při přípravě past.



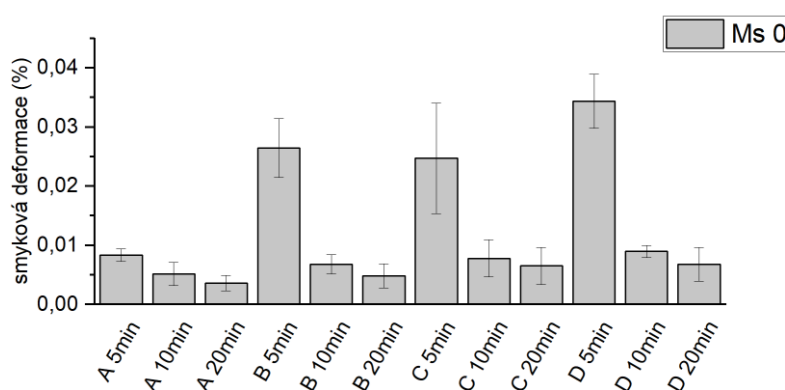
Obr. 22: Viskozita po počátečním rozmíchání pro Ms 0 (A: bez LS, B: 1 % LS smícháno všechno hned, C: 1 % LS přidáno po 90 s, D: aktivátor přidán po 90 s)

### *Hranice LVE oblasti*

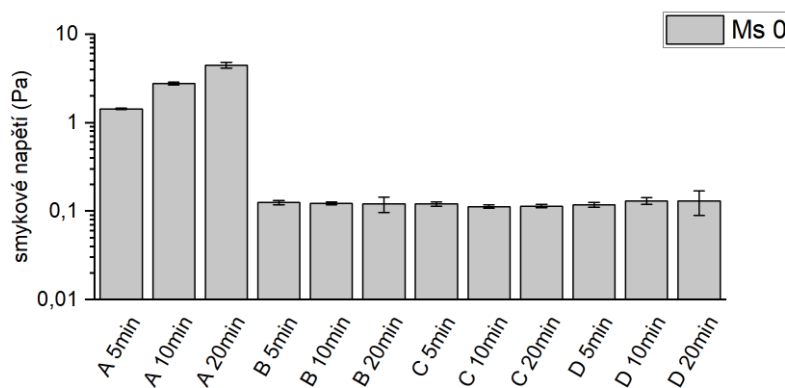
Pomocí programu TRIOS byla vyhodnocena hranice LVE. Z Obr. 23 je patrné, že čím později je vzorek měřen, tím více se zkracuje LVE oblast a vyhodnocená smyková deformace je nižší. Toto se projevilo u všech typů míchání vzorků. U vzorku D (aktivátor přidán po 90 s) měřeného po 5 minutách od namíchání je počáteční smyková deformace po 5 minutách nejvyšší, hodnota je 4krát vyšší než hodnota u vzorku bez plastifikátoru. U vzorků B a C došlo také k výraznému prodloužení LVE oblasti, smyková deformace nutná k porušení struktury vzorku se zvýšila přibližně 3krát. V pozdějších časech měření není efekt plastifikátoru tak výrazný, hodnota nedosahuje ani dvojnásobku hodnoty u vzorku A. Ve všech měřených časech bylo nejvyšších

hodnot smykové deformace na hranici LVE dosaženo u postupu míchání D, nicméně dosažené hodnoty jsou s ohledem na chybové úsečky prakticky totožné.

Na Obr. 24 je vidět, že smykové napětí na hranici LVE se pro jednotlivé typy míchání v čase zvyšuje. Přídavek plastifikátoru má na velikost smykového napětí na hranici LVE velmi zásadní vliv, hodnota smykového napětí pro vzorek v 5 minutách se snížila přidávkou 1 % LS z 1,43 Pa na 0,12 Pa. V pozdějších časech je rozdíl ještě razantnější, u vzorku A po 20 minutách je hodnota 4,44 Pa, pro vzorky s LS se hodnota pohybuje mezi 0,11 Pa (vzorek C) a 0,13 Pa (vzorek D). V prvních 20 minutách není u vzorků s plastifikátorem příliš velká změna v hodnotách smykového napětí na hranici LVE oblasti.



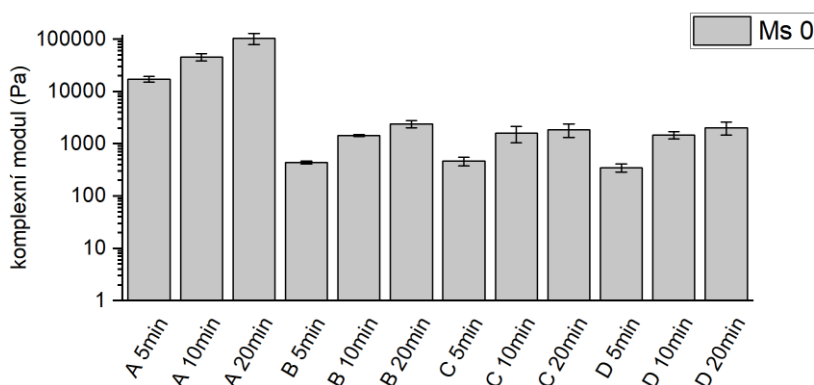
Obr. 23: Smyková deformace na hranici LVE oblasti pro Ms 0, (A: bez LS, B: 1 % LS smícháno všechno hned, C: 1 % LS přidáno po 90 s, D: aktivátor přidán po 90 s)



Obr. 24: Smykové napětí na hranici LVE oblasti pro Ms 0, (A: bez LS, B: 1 % LS smícháno všechno hned, C: 1 % LS přidáno po 90 s, D: aktivátor přidán po 90 s)

Jak je vidět z následujícího grafu (Obr. 25), hodnoty komplexního modulu v čase u všech typů směsí narůstají. Hodnoty komplexního modulu pro vzorky s plastifikátorem se ani po 20 minutách stále ještě neblíží hodnotám, které byly naměřeny pro vzorky bez plastifikátoru po 5 minutách. Vzhledem k trendům vývoje smykového napětí a deformace lze obdobné výsledky pozorovat i pro komplexní modul, neboť jsou spolu tyto veličiny v přímém vztahu (rovnice 5), kdy komplexní modul vyjadřuje právě vztah mezi napětím a deformací. Plastifikační účinek se

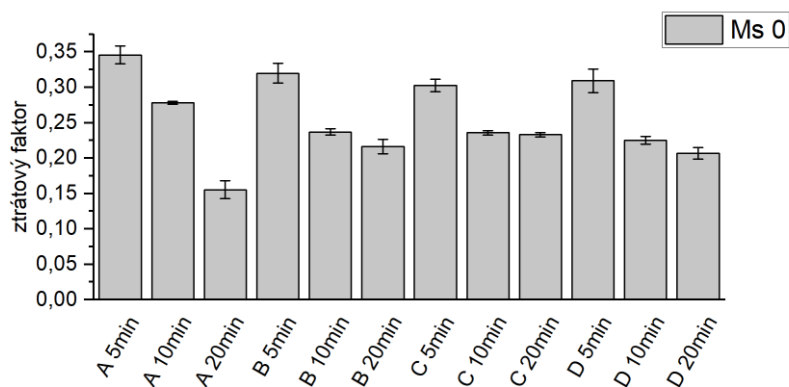
tedy již na hranici LVE oblasti projevuje tak, že k vyšší nebo obdobné deformaci (Obr. 23) je potřeba v přítomnosti plastifikátoru výrazně nižší napětí (Obr. 24), proto tedy plastifikátor snižuje komplexní modul, a to bez výraznějšího vlivu načasování jeho přidavku.



Obr. 25: Hodnoty komplexního modulu pro Ms 0, (A: bez LS, B: 1 % LS smícháno všechno hned, C: 1 % LS přidáno po 90 s, D: aktivátor přidán po 90 s)

Ztrátový faktor představuje poměr mezi ztrátovým a elastickým modulem. Jak již bylo zmiňováno v kapitole 2.3, v případě, že je ztrátový faktor vyšší než jedna, převažuje viskózní (kapalně) chování vzorku, zatímco když je ztrátový faktor nižší než jedna, vzorek se chová spíše jako viskoelastická pevná látka. Z Obr. 26 je zřejmé, že všechny vzorky se chovají spíše jako viskoelastická pevná látka, jejich ztrátový je výrazně nižší než jedna. To naznačuje, že jednotlivé složky pasty jsou vzájemně propojeny přitažlivými interakcemi, které řídí celkové reologické chování těchto past.

Hodnota ztrátového faktoru je nejvyšší pro vzorek A v 5 minutách, poté v čase jeho hodnota výrazně klesá (viz Obr. 26), z čehož je patrné stále větší převažování elastického modulu nad ztrátovým. Lze tedy předpokládat zesilování přitažlivých interakcí, postupem času i v důsledku vzniku prvních produktů. U vzorků s plastifikátorem je pokles ztrátového faktoru mnohem pozvolnější, což koreluje s kalorimetrickými křivkami i dobou tuhnutí (kap. 4.1.1), kde byl pro tento křemičitý modul pozorován výrazný retardační účinek plastifikátoru. Nejnižší pokles je u vzorků C, kde hodnota poklesla o 23 %, u vzorků A byl pokles o 55 %. Z výsledků po pěti a deseti minutách je zřejmé, že plastifikátor spíše ztrátový faktor snížil, nedošlo tedy k posunu reologického chování směrem ke kapalnějšímu, ale podstata jeho účinnosti zde tkví patrně v zeslabení nebo omezení množství přitažlivých interakcí mezi částicemi strusky.

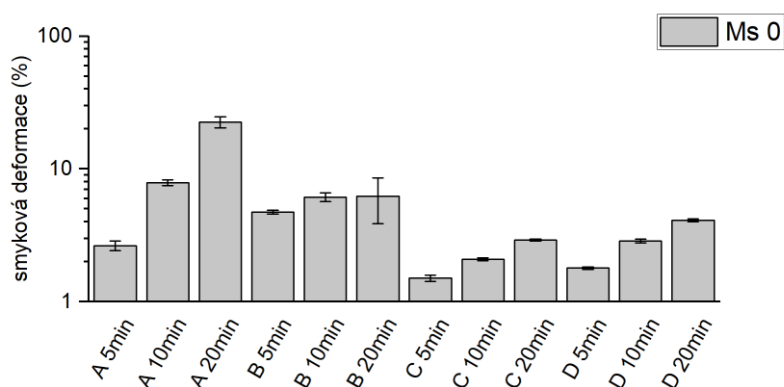


Obr. 26: Ztrátový faktor pro Ms 0, (A: bez LS, B: 1 % LS smícháno všechno hned, C: 1 % LS přidáno po 90 s, D: aktivátor přidán po 90 s)

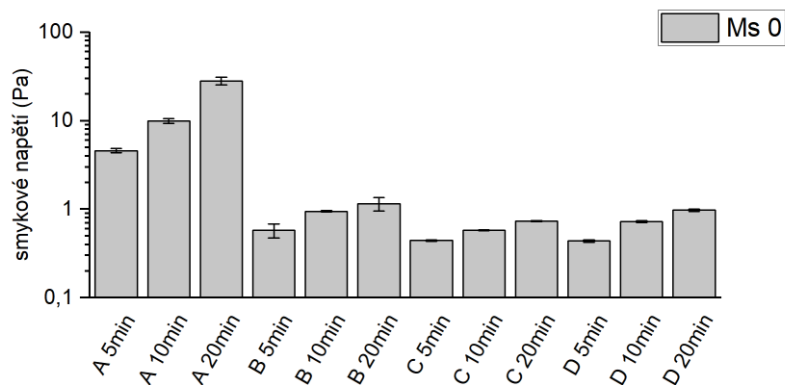
### Mez porušení

Dále byla z naměřených křivek vyhodnocena mez porušení, tento bod byl určen programem. Mez porušení byla určena jako bod, kde dochází k protnutí  $G'$  a  $G''$ , tedy v momentě, kdy začne vlivem rostoucí deformace převažovat ztrátový modul nad elastickým, takže lze říci, že vzorek začíná téct. Zejména v pozdních časech, když už vzorek tuhne, však může být takové tvrzení spekulativní. Důležité je, že přibližně v tomto období dochází k prudkému porušování dříve vyvinuté struktury vzorku, což je doprovázeno poklesem viskoelastických modulů až o několik řádů. Mez porušení byla vyhodnocena jak ze závislosti modulů na smykové deformaci, tak na smykovém napětí. Teoreticky by vyhodnocení nemělo hrát roli, avšak pokud je na osu x nastaveno smykové napětí, dochází k velké kumulaci naměřených bodů pro velmi podobné hodnoty smykového napětí a k problémům s vyhodnocením průsečíku obou modulů.

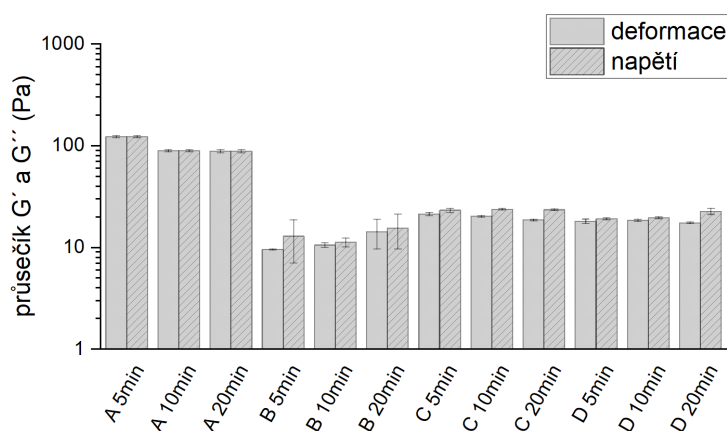
Také zde je patrný výrazný plastifikační účinek použitého plastifikátoru, který napětí ke ztekucení pasty snižuje přibližně desetkrát. Smyková deformace při dosažení meze porušení u všech směsí roste se zvyšujícím se časem (Obr. 27). Stejně tak roste i smykové napětí (Obr. 28). Pro způsob míchání C a D jsou v daném čase velmi podobné hodnoty smykové deformace, smykového napětí i hodnota modulu (Obr. 29).



Obr. 27: Smyková deformace při dosažení meze porušení pro Ms 0 (A: bez LS, B: 1 % LS smícháno všechno hned, C: 1 % LS přidáno po 90 s, D: aktivátor přidán po 90 s)



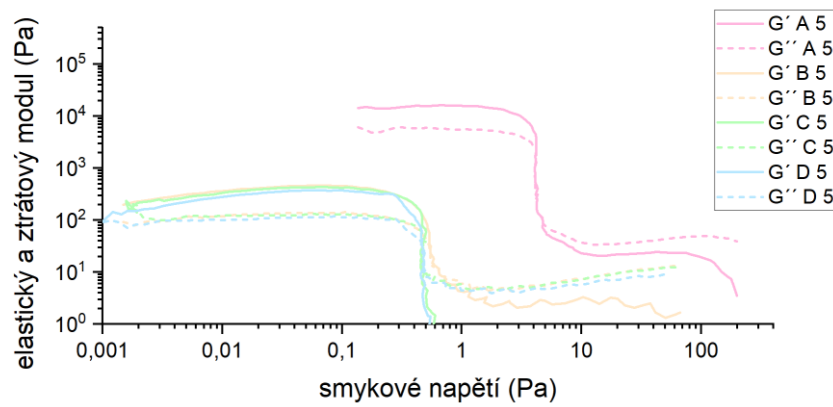
Obr. 28: Smykové napětí na mezi porušení pro Ms 0 (A: bez LS, B: 1 % LS smícháno všechno hned, C: 1 % LS přidáno po 90 s, D: aktivátor přidán po 90 s)



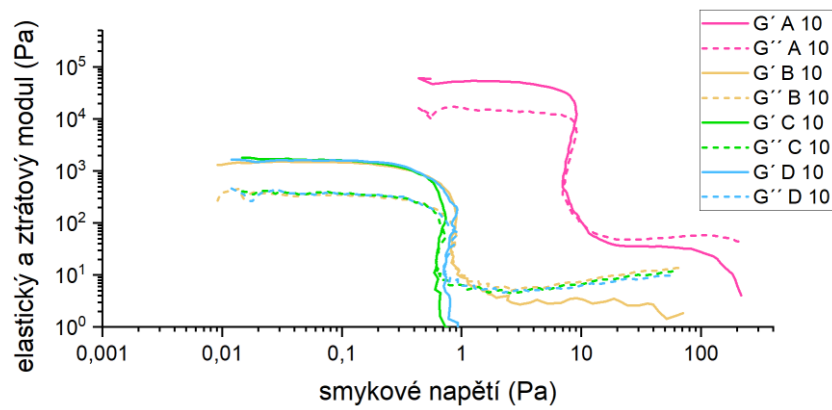
Obr. 29: Velikost modulů na mezi porušení pro Ms 0, vyhodnocené ze závislosti modulů na deformaci, resp. napětí (A: bez LS, B: 1 % LS smícháno všechno hned, C: 1 % LS přidáno po 90 s, D: aktivátor přidán po 90 s)

### ***Křivky elastického a ztrátového modulu***

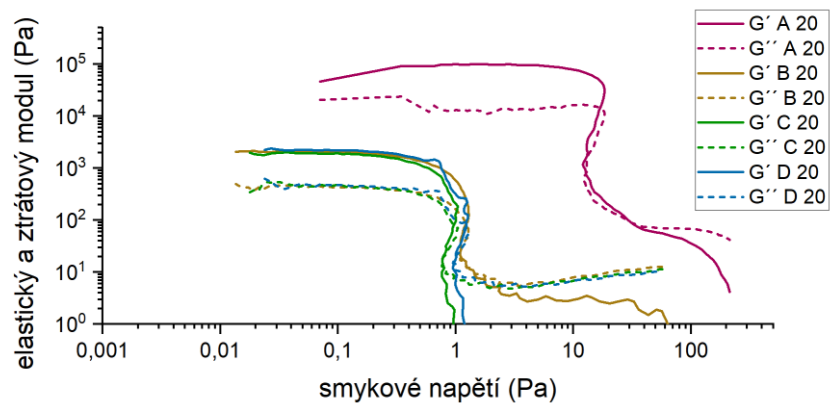
Na následujících grafech je vidět srovnání elastického a ztrátového modulu v závislosti na smykovém napětí (Obr. 30, Obr. 31, Obr. 32). Z jednotlivých grafů je vidět, že v případě přidání 1 % LS dochází ve všech časech k značnému poklesu hodnot modulů. Na způsobu přidavku nezáleží, křivky všech způsobů se překrývají. Tento trend je vidět i z jednotlivých parametrů, které byly prezentovány v předchozí části.



Obr. 30: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro Ms 0, měřeno 5 minut po namíchání



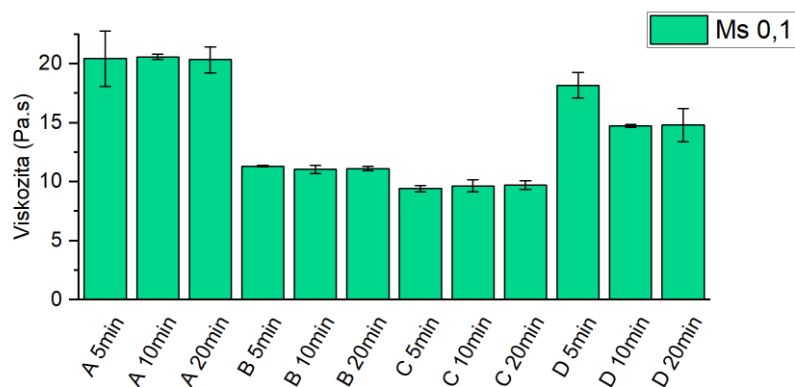
Obr. 31: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro Ms 0, měřeno 10 minut po namíchání



Obr. 32: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro Ms 0, měřeno 20 minut po namíchání

#### 4.2.2 Křemičitý modul 0,1

Z hlediska viskozity dochází u Ms 0,1 k poklesu u vzorků s 1 % LS (Obr. 33). Největší pokles byl zaznamenán u postupu míchání C, kde došlo k přidání plastifikátoru do směsi až po 90 s, ovšem rozdíl proti postupu míchání B je nepatrný. Nejnižší vliv plastifikátoru na počáteční viskozitu byl naměřen u postupu D.

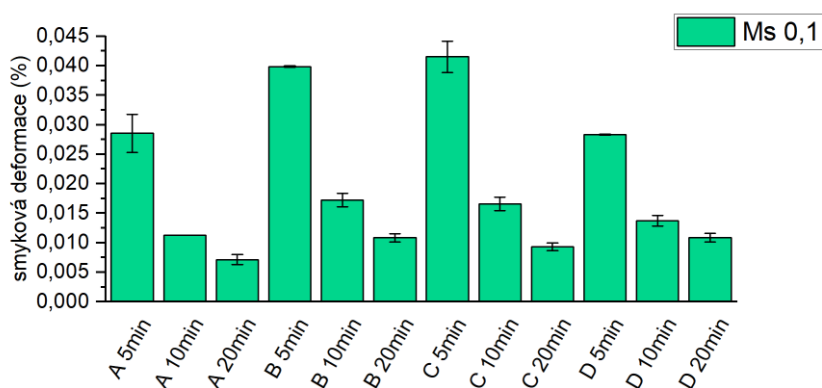


Obr. 33: Viskozita po počátečním rozmíchání pro Ms 0,1

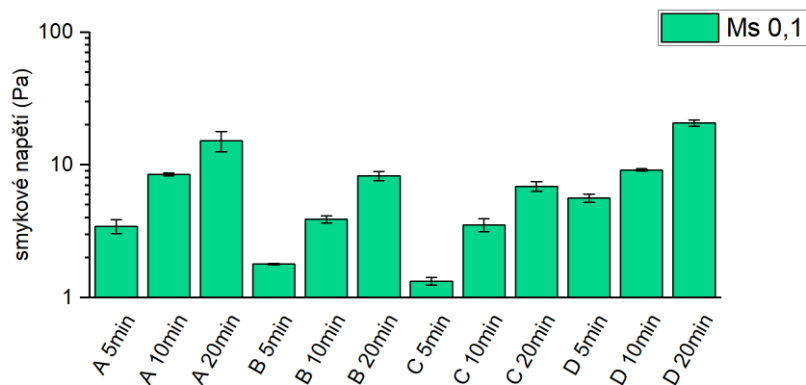
#### Hranice LVE oblasti

U Ms 0,1 došlo přidáním plastifikátoru k prodloužení LVE oblasti u variant B a C (Obr. 34). U směsi D po 5 min nedošlo z hlediska velikosti smykové deformace na hranici LVE k žádné významné změně proti vzorku bez plastifikátoru. Při měření po delších časových úsecích dochází i zde k prodloužení LVE oblasti (vzhledem k A), ale u postupu B a C je tato změna intenzivnější.

Smykové napětí na hranici LVE oblasti u směsí B a C kleslo, ovšem u vzorku D jsou naměřené hodnoty vyšší než hodnoty vzorků bez plastifikátoru v daném čase (Obr. 35). Z hlediska smykového napětí na hranici LVE oblasti jsou nejnižší hodnoty u postupu míchání C. Mezi výsledky směsí B a C ale nejsou zásadní rozdíly. V těchto případech tedy do určité míry plastifikátor účinný byl, avšak daleko méně než v případě aktivace samotným hydroxidem (Ms 0).

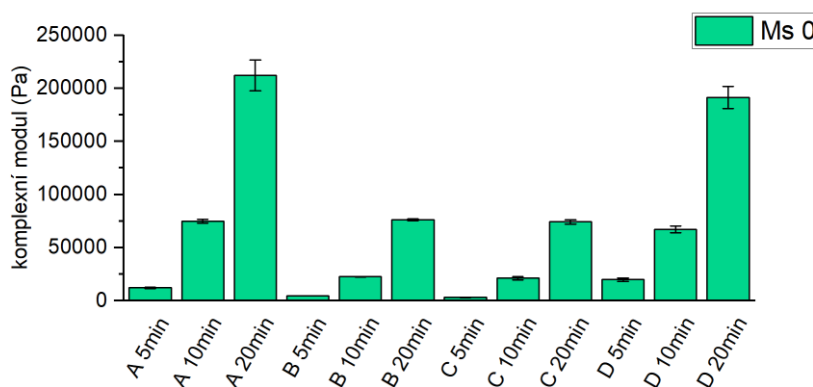


Obr. 34: Smyková deformace na hranici LVE oblasti pro Ms 0,1



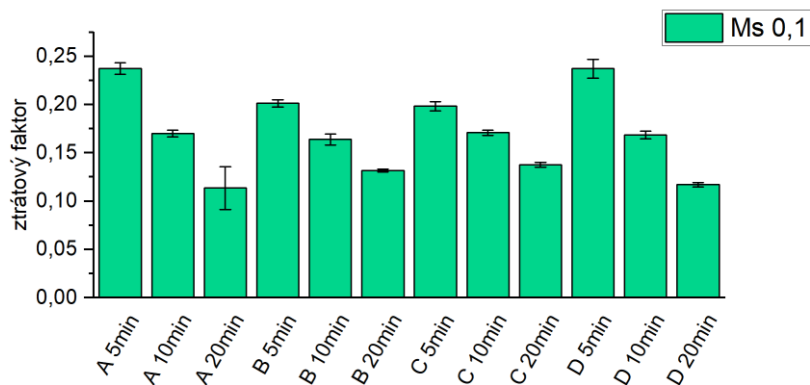
Obr. 35: Smykové napětí na hranici LVE oblasti pro Ms 0,1

Se zvyšujícím se časem dochází k nárůstu komplexního modulu u všech postupů míchání (Obr. 36). Vliv plastifikátoru je opět patrný u směsí míchaných postupy B a C, u kterých dochází ke snížení hodnot modulu. U postupu D byly hodnoty modulu po 5 minutách vyšší než u směsi bez plastifikátoru. Při měření po 10 a 20 minutách již naměřené hodnoty modulu byly nepatrně nižší než u vzorku bez plastifikátoru.



Obr. 36: Hodnoty komplexního modulu pro Ms 0,1

Obdobně jako u Ms 0, také zde u všech vzorků můžeme pozorovat pokles ztrátového faktoru v čase (Obr. 37). Hodnoty ztrátového faktoru u postupu míchání A a D v daném čase se liší jen minimálně. U postupu B a C dochází k mírnějšímu poklesu ztrátového faktoru, hodnota po 5 minutách je nižší než u vzorku bez plastifikátoru. Po 10 minutách je hodnota téměř totožná u všech postupů míchání, ale po 20 minutách je ztrátový faktor u vzorku B a C nejvyšší, byť také v tomto čase nejsou rozdíly velké. Důvodem by mohlo být mírné zpomalení hydratace v případě variant B a C, ke kterému pravděpodobně tolik nedochází u případu D, což může souviset s dávkováním aktivátoru. Ten je totiž nutné u varianty D přidat v koncentrované podobě, kdy těsně před mícháním je smíchán koncentrovaný roztok hydroxidu s koncentrovaným vodním sklem, který je následně v průběhu míchání (pauza po 90 s) dávkován do pasty. Na rozdíl od předem připravených aktivačních roztoků tedy nejsou v tomto případě rozpuštěné ionty v rovnovážném stavu s ohledem na modul a koncentraci aktivátoru, a navíc není takové složení aktivátoru dlouhodobě stabilní.



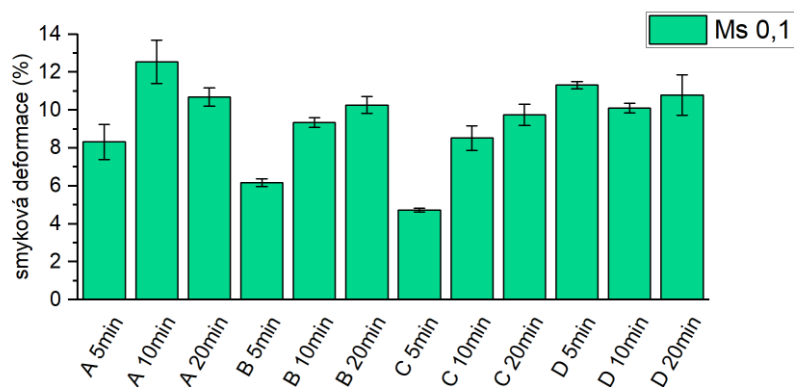
Obr. 37: Ztrátový faktor pro Ms 0,1

### ***Mez porušení***

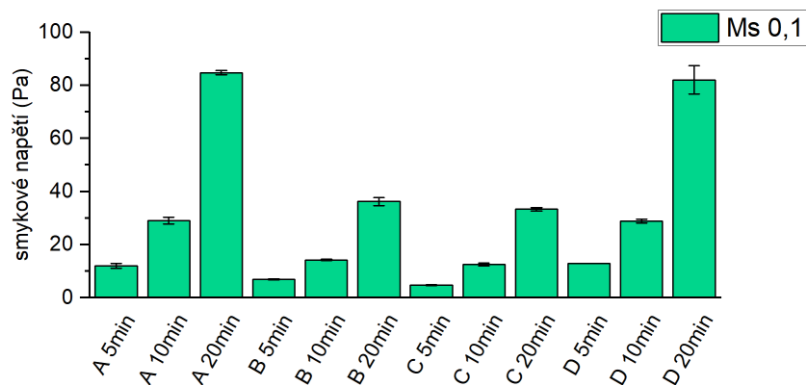
U postupu B a C dochází k nárůstu velikosti smykové deformace potřebné k dosažení meze porušení (Obr. 38). U postupů A a D není patrný žádný trend.

Hodnoty smykového napětí (Obr. 39) potřebné k dosažení meze porušení pro jednotlivé postupy míchání v čase rostou. Nejvýraznější nárůst můžeme pozorovat pro vzorek bez plastifikátoru a vzorek míchaný postupem D. U postupů B a C je nárůst pozvolnější, nejnižších hodnot bylo dosaženo u postupu C.

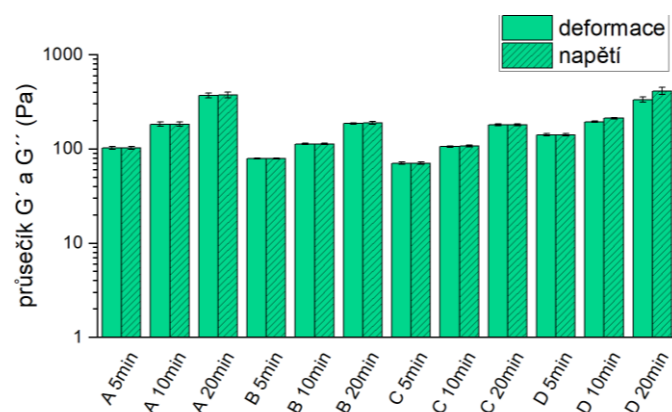
Hodnoty modulu při dosažení meze porušení ve všech případech v pozdějších časech rostou (Obr. 40). U postupů míchání B a C jsou nárůsty pozvolnější.



Obr. 38: Smyková deformace potřebná k dosažení meze porušení pro Ms 0,1



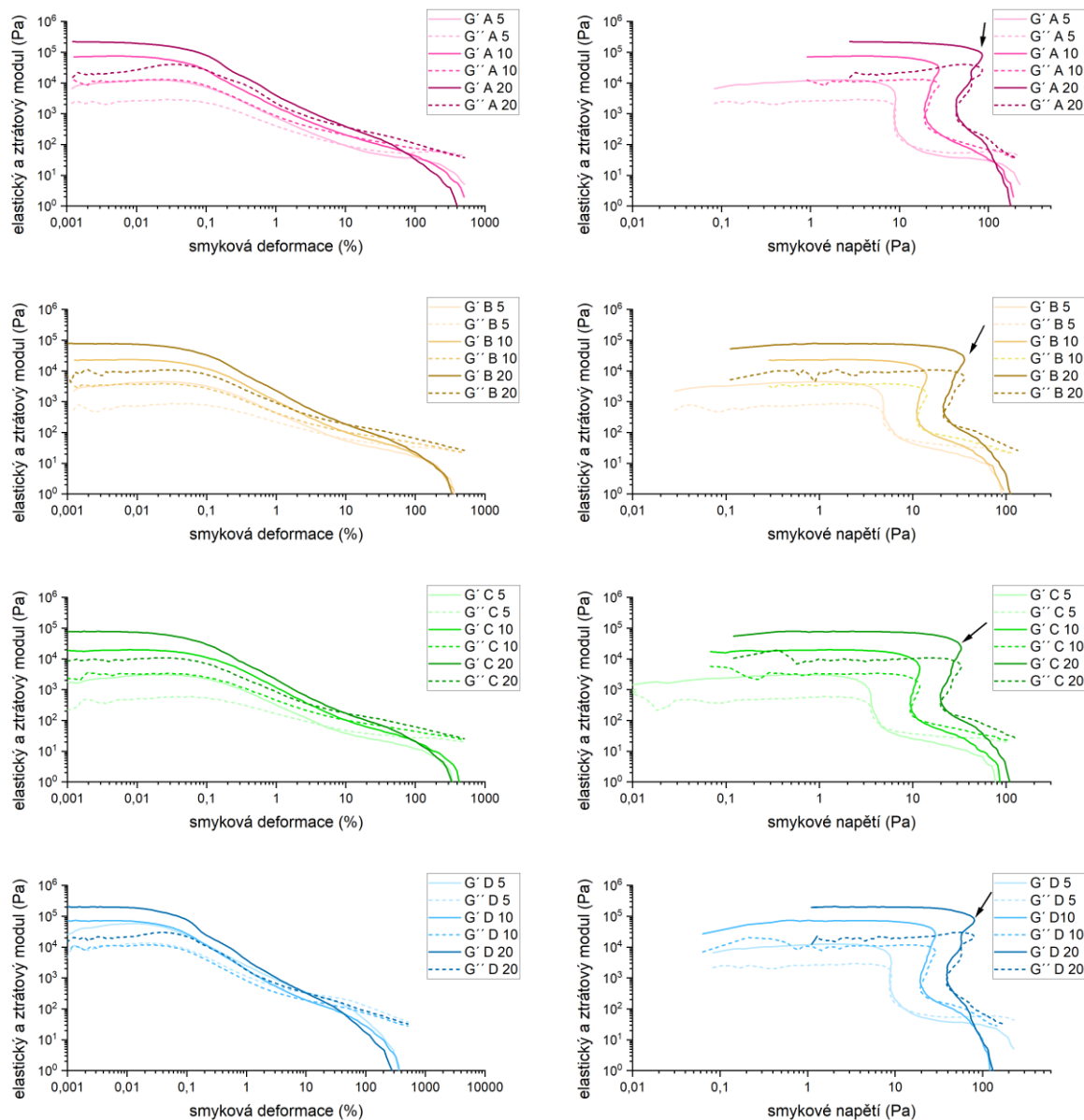
Obr. 39: Smykové napětí potřebné k dosažení meze porušení pro Ms 0,1



Obr. 40: Hodnota modulu při dosažení meze porušení pro Ms 0,1, (vyhodnocena ze závislosti modulů na deformaci, resp napětí)

### ***Křivky elastického a ztrátového modulu***

Jelikož jsou mezi jednotlivými postupy míchání u křemičitého modulu 0,1 největší rozdíly, byl tento modul vybrán a v této kapitole budou prezentovány grafy závislosti elastického a ztrátového modulu na smykové deformaci a smykovém napětí. Z následujících křivek (Obr. 41) je vidět, že v čase, pokud je vzorek v klidu, dochází k nárůstu hodnot obou modulů. Při vynesení závislosti na smykovém napětí je také dobře vidět posun křivek ve směru osy x k vyšším hodnotám smykového napětí. Také je vidět, že zejména po 20 minutách se křivky závislosti na smykovém napětí vlní a vracejí zpět, což působí problémy při vyhodnocení meze porušení (průsečík  $G'$  a  $G''$  vyhodnocený programem, jak již bylo zmiňováno dříve), jelikož některé křivky se protnuly několikrát. Z tohoto důvodu byla hodnota smykového napětí při dosažení meze porušení vyhodnocena ne jako průsečík elastického a ztrátového modulu, ale jako nejvyšší smykové napětí, než se křivka začala vracet k nižším napětím (Obr. 41 vpravo, šipka označuje bod vyhodnocený jako smykové napětí při dosažení meze pevnosti). K tomuto problému docházelo zejména u Ms 0,25, jak bude vidět v následující kapitole 4.2.3.

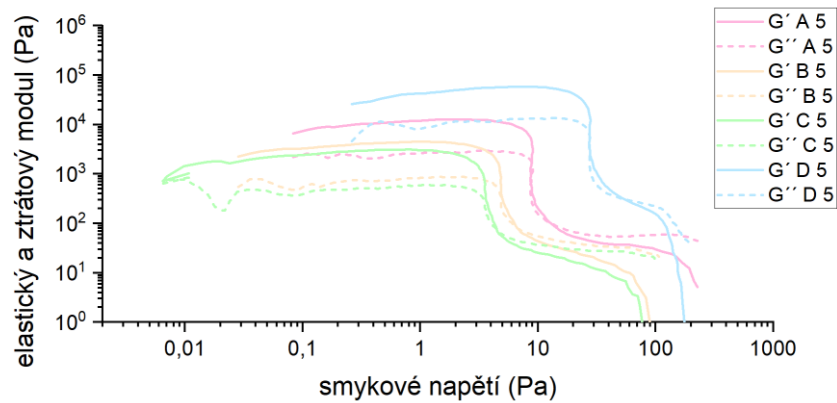


Obr. 41: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykové deformaci a smykovém napětí pro jednotlivé Ms a všechny postupy míchání ve všech časech (šipka označuje alternativní vyhodnocení meze porušení)

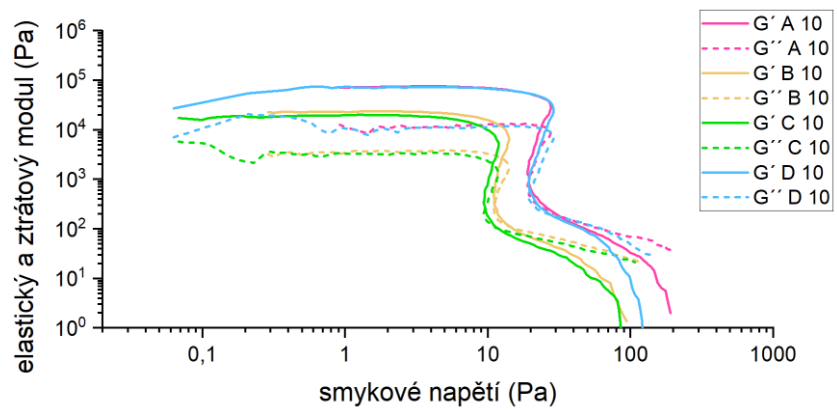
Na dalších třech grafech (Obr. 42, Obr. 43, Obr. 44) jsou vidět rozdíly mezi jednotlivými postupy míchání při stejném čase měření. Při měření po 5 minutách jsou nejvyšší hodnoty dosaženy u postupu D, naopak nejnižší hodnoty jsou pro postup C. Postup B má hodnoty blízké postupu C. Při měření po 10 minutách se křivky A a D překrývají. Mezi křivkami B a C je jen malý rozdíl. Po 20 minutách dochází k překryvu i u křivek B a C.

Za povšimnutí u 20minutových vzorků stojí to, že přibližně mezi hranicí LVE oblasti a meze porušení dochází k viditelnému nárůstu ztrátového modulu, tedy k disipaci energie. To pravděpodobně souvisí se vznikem a propagací trhlin nebo podobných defektů ve struktuře vzorku. To poukazuje na to, že mezi částicemi strusky již v těchto případech vzniklo podstatné množství produktů, i když počátku tuhnutí dle Vicatovy jehly v těchto časech ještě dosaženo nebylo. Současně to podporuje teorii, že plastifikátor v případě pozdního přidavku

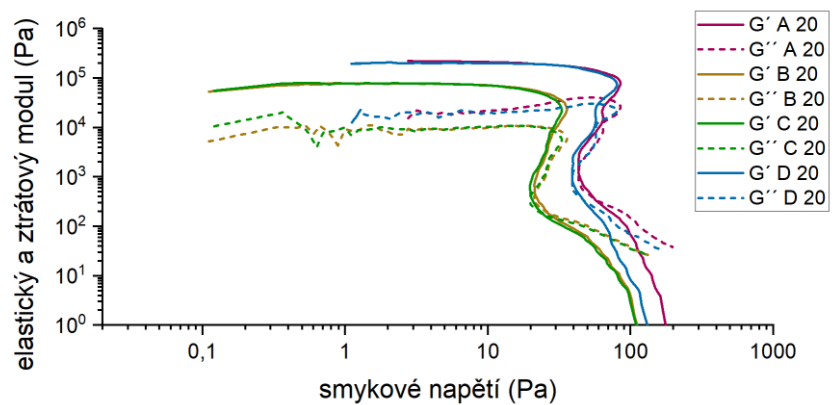
aktivátoru (D) nezpomalil hydratační proces tolik, jako když byl aktivátor přidán hned na začátku míchání (B a C).



Obr. 42: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro Ms 0,1, měřeno 5 minut po namíchání



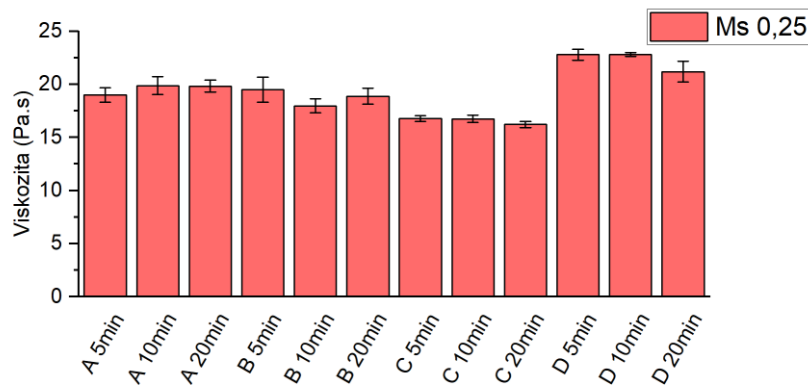
Obr. 43: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro Ms 0,1, měřeno 10 minut po namíchání



Obr. 44: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro Ms 0,1, měřeno 20 minut po namíchání

### 4.2.3 Křemičitý modul 0,25

Viskozita po počátečním rozmícháním je u vzorku A bez plastifikátoru a u vzorku B s 1 % LS je stejná (Obr. 45). U vzorků C dochází k mírnému poklesu viskozity. Ve srovnání se vzorkem bez plastifikátoru hodnota klesla asi o 15 %. Při postupu míchání D je viskozita nejvyšší.

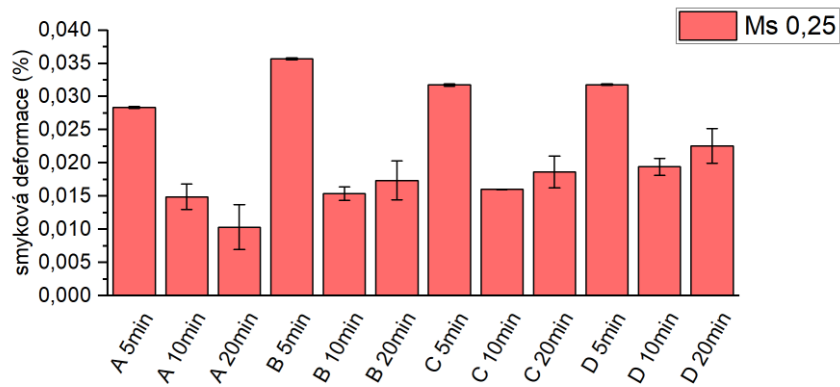


Obr. 45: Viskozita po počátečním rozmíchání pro Ms 0,25

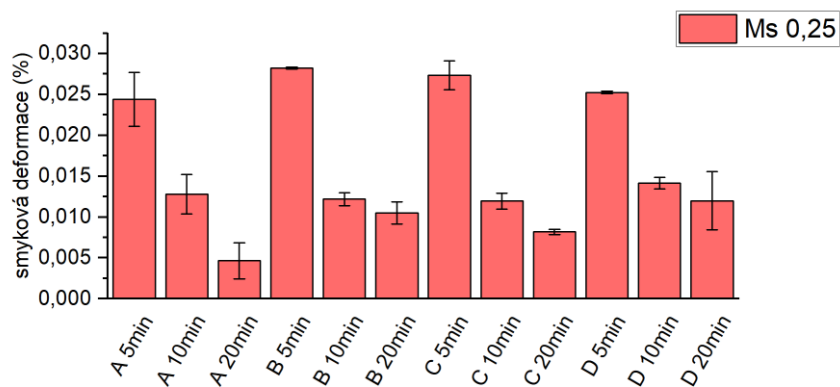
#### *Hranice LVE oblasti*

Smyková deformace na hranici LVE u vzorku bez plastifikátoru v čase klesá (Obr. 46). U ostatních vzorků docházelo k poklesu hodnoty po 10 minutách, po dvaceti minutách byl zaznamenán nárůst hodnoty smykové deformace. Takovýto vývoj se nezdál být příliš pravděpodobný, proto bylo zopakováno vyhodnocení naměřených dat, tentokrát se ovšem místo koeficientem 0,95 výsledek analýzy násobil hodnotou 0,98 (viz kap. 3.3.4). Při použití tohoto přísnějšího kritéria již byla hodnota po 20 minutách nižší než po 10 minutách (Obr. 47), ale problém nastal u smykového napětí, kde u postupu míchání A hodnota smykového napětí na hranici LVE oblasti klesla proti hodnotě po 10 minutách. Při podrobném vyhodnocení bylo zjištěno, že větší problém než použitý koeficient je to, že u vzorku už od počátku měření dochází k výraznému poklesu hodnot modulů a u počátečních bodů měření docházelo k značnému rozptylu hodnot (viz Obr. 48). Vzhledem k rychlému tuhnutí této směsi (viz kap. 0. a kap 4.3.2) je možné, že při měření po 20 minutách od namíchání se již od začátku měření nacházíme mimo LVE oblast, případně je LVE oblast velmi krátká a vzhledem k možnostem přístroje velmi obtížně změřitelná.

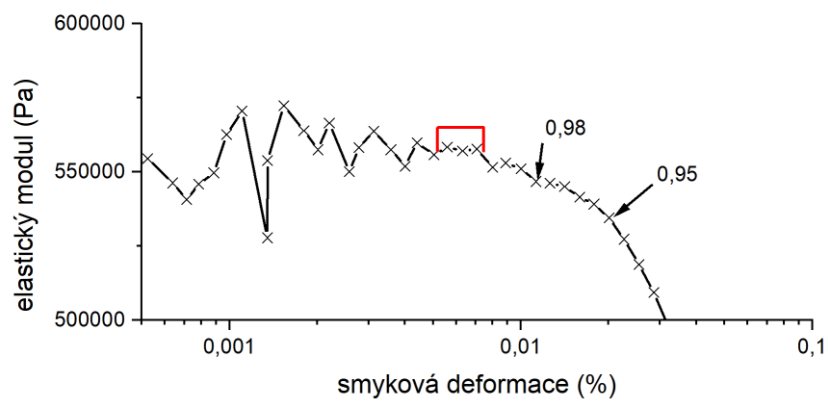
Smykové napětí na hranici LVE oblasti se v čase zvyšuje (Obr. 49). Mezi postupy B a C nejsou příliš zásadní rozdíly. Při měření po 5 minutách jsou velmi podobné hodnoty pro A, B i C. Nejprudší nárůst hodnot byl zaznamenán u vzorků D.



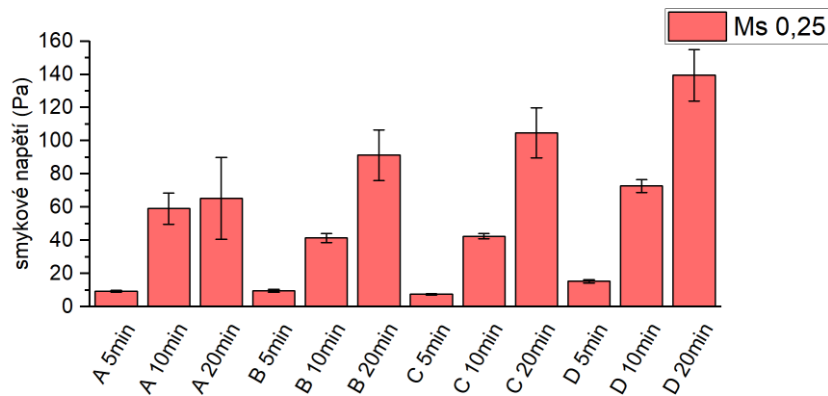
Obr. 46: Smyková deformace na hranici LVE oblasti pro Ms 0,1, vyhodnocení s koeficientem 0,95



Obr. 47: Smyková deformace na hranici LVE oblasti pro Ms 0,1, vyhodnocení s koeficientem 0,98

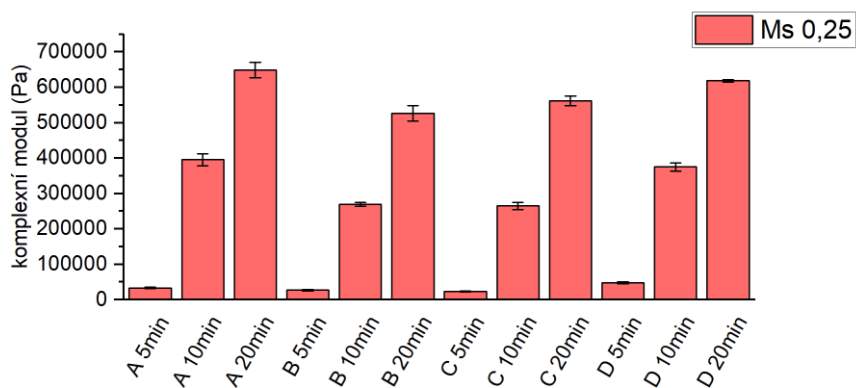


Obr. 48: Vyhodnocení hranice LVE oblasti pro vzorek B 20 min, červeně jsou označeny body použité pro vyhodnocení (výpočet průměru), koeficienty 0,98 a 0,95 označují hranici LVE při použití daného koeficientu



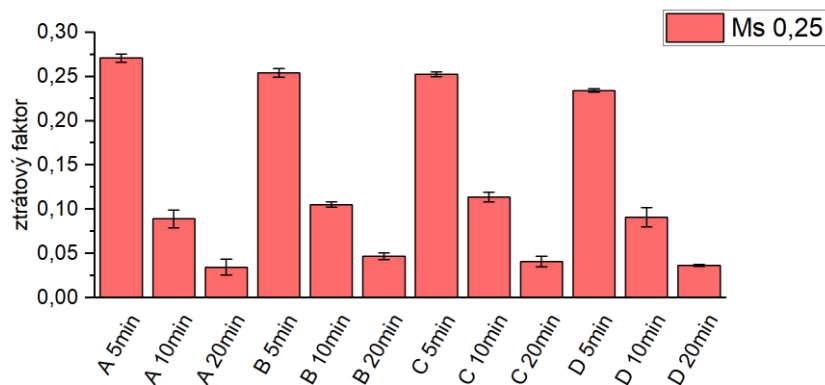
Obr. 49: Smykové napětí na hranici LVE oblasti pro Ms 0,1, vyhodnocení s koeficientem 0,95

Hodnoty komplexního modulu (Obr. 50) v čase velice prudce narůstají. V 5 minutách je hodnota 33 114 Pa, po 20 minutách je hodnota téměř dvacetkrát vyšší 649 183 Pa. Pro způsob B a C jsou hodnoty asi o 20 % nižší než pro A a D. Do značné míry se tak výsledky s ohledem na načasování přídatku plastifikátoru a aktivátoru podobají těm pro Ms 0,1, kdy také pasta D vykazovala ve srovnání s B a C vyšší hodnoty reologických parametrů. Také důvod pro toto chování bude patrně totožný.



Obr. 50: Hodnoty komplexního modulu pro Ms 0,25

Při měření v 5 minutách se hodnoty ztrátového faktoru (Obr. 51) příliš neliší, nejnižší hodnota je u vzorku D, která je o 10 % nižší než u vzorku A, který má hodnotu nejvyšší. I při měření v ostatních časech nejsou rozdíly mezi vzorkem bez plastifikátoru a s ním příliš velké. U všech vzorků dochází v čase k poklesu ztrátového faktoru.



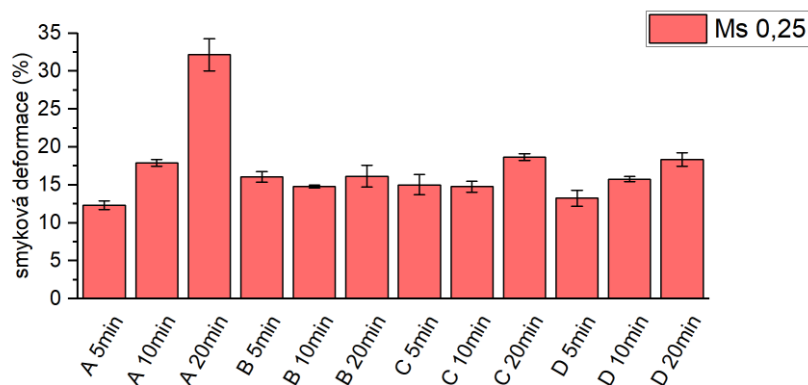
Obr. 51: Ztrátový faktor pro Ms 0,25

### ***Mez porušení***

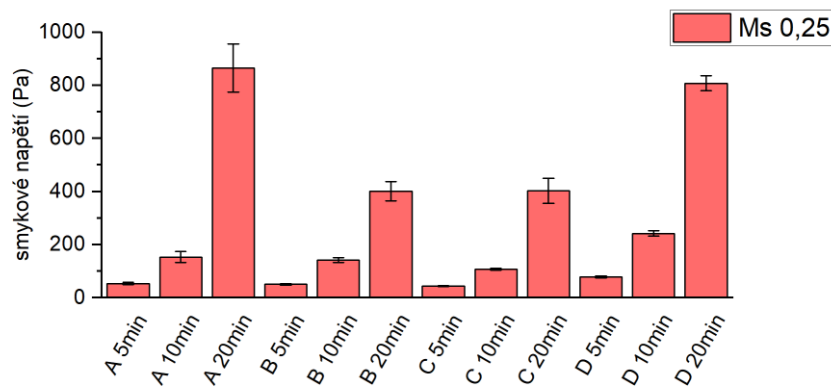
Smyková deformace při dosažení meze porušení (Obr. 52) se v případě postupu A a C zvětšovala s časem. U vzorku B byly změny velmi nepatrné a u vzorku C byly hodnoty prakticky stejné jako u vzorku B, pouze u měření po 20 minutách byla hodnota smykové deformace při dosažení meze porušení mírně vyšší.

Smykové napětí při dosažení meze porušení (Obr. 53) v čase pro jednotlivé skupiny narůstá. Nejnižších hodnot smykového napětí bylo dosaženo u vzorku B a C, které se od sebe opět téměř neliší. Vzhledem k tomu, že se křivky protínaly více než jednou a různě se vlnily, bylo smykové napětí při dosažení meze porušení vyhodnoceno jako poslední hodnota, než začaly hodnoty smykového napětí klesat.

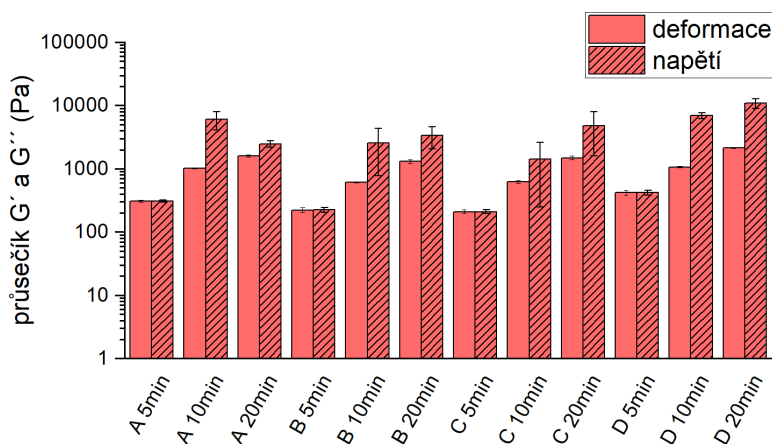
Hodnoty modulů při dosažení meze pevnosti v čase narůstají (Obr. 54). Hodnoty vyhodnocené ze závislosti na smykovém napětí jsou vyšší než hodnoty vyhodnocené ze závislosti na smykové deformaci.



Obr. 52: Smyková deformace při dosažení meze porušení pro Ms 0,25



Obr. 53: Smykové napětí při dosažení meze pevnosti pro Ms 0,25

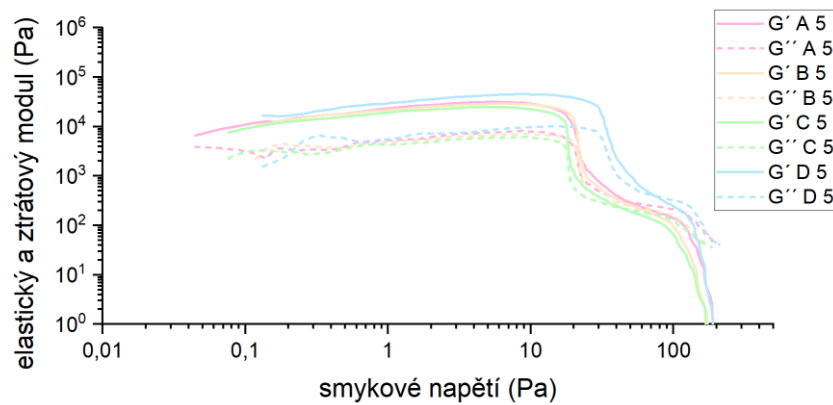


Obr. 54: Hodnota modulu při dosažení meze porušení pro Ms 0,25, (vyhodnocena ze závislosti modulů na deformaci, resp napětí)

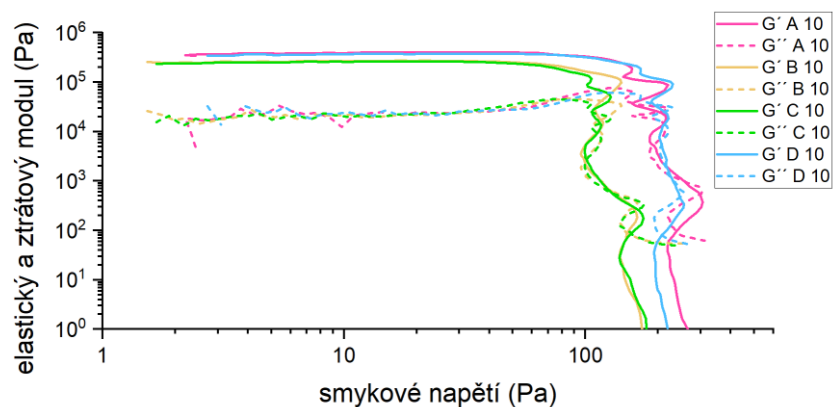
### ***Křivky elastického a ztrátového modulu***

Na dalších třech grafech (Obr. 55, Obr. 56, Obr. 57) jsou vidět rozdíly mezi jednotlivými postupy míchání při stejném čase měření. Při měření po 5 minutách jsou nejvyšší hodnoty dosaženy u postupu D, naopak nejnižší hodnoty jsou pro postup C. Postup A a B má hodnoty blízké postupu C. Vysoké hodnoty pro postup D, pravděpodobně opět souvisí s tím, že se aktivátor přidává v koncentrované podobě. Při měření po 10 a 20 minutách se křivky A a D překrývají, k překryvu dochází také u křivek B a C. Křivky se ovšem překrývají pouze do okamžiku prudkého poklesu hodnot modulů, poté dochází k různým vlnám.

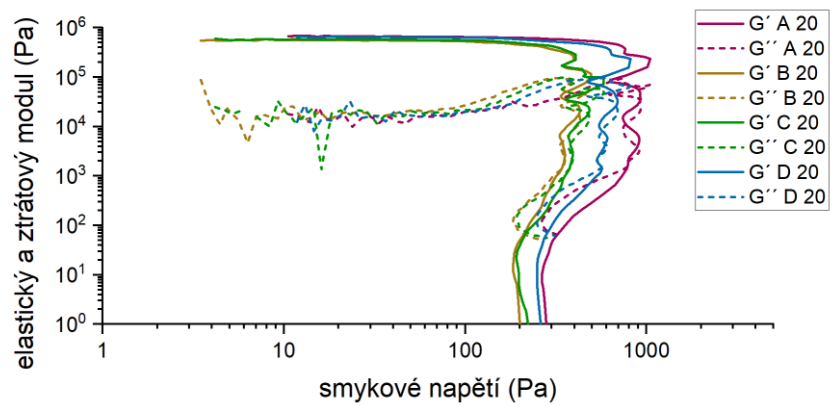
Stejně jako v případě Ms 0,1 dochází u vzorků měřených po 20 minutách k viditelnému nárůstu ztrátového modulu, k tomuto nárůstu dochází přibližně mezi hranicí LVE oblasti a meze porušení. V případě Ms 0,25 je však nárůst intenzivnější a dochází k němu i u měření po 10 minutách. Z toho vyplývá, že už po 10 minutách vzniká podstatné množství hydratačních produktů, ačkoliv počátek tuhnutí stanovený Vicatovým přístrojem byl až v pozdějším čase.



Obr. 55: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro  $M_s$  0,25, měřeno 5 minut po namíchání



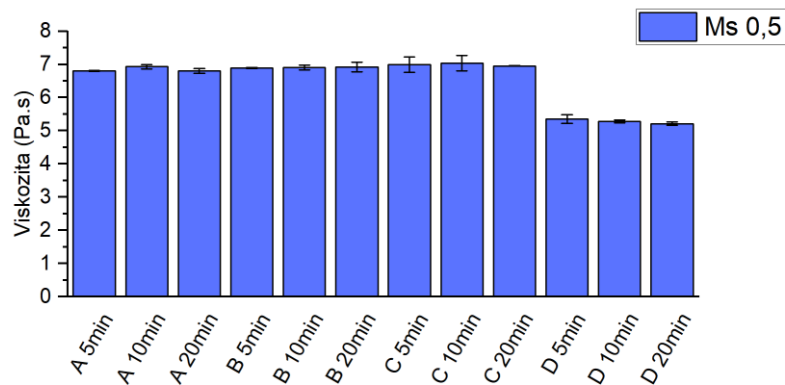
Obr. 56: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro  $M_s$  0,25, měřeno 10 minut po namíchání



Obr. 57: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro  $M_s$  0,25, měřeno 20 minut po namíchání

#### 4.2.4 Křemičitý modul 0,5

U tohoto modulu neměla přítomnost plastifikátoru žádný vliv na viskozitu po počátečním rozmíchání pro postup B a C (Obr. 58). Při postupu míchání D byla naměřená viskozita o 20 % nižší než u ostatních vzorků.

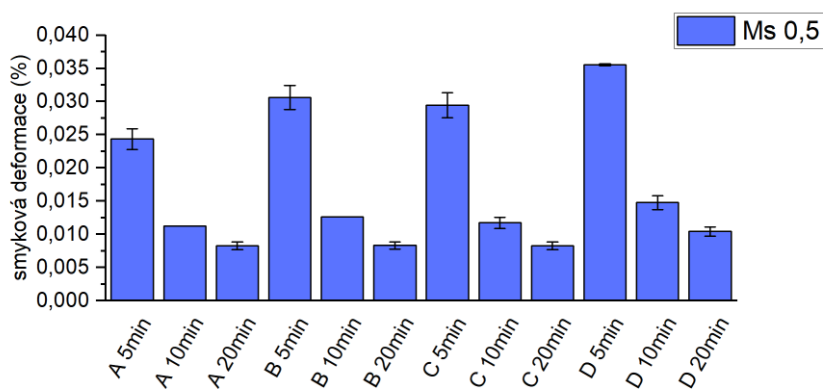


Obr. 58: Viskozita po počátečním rozmíchání pro Ms 0,5

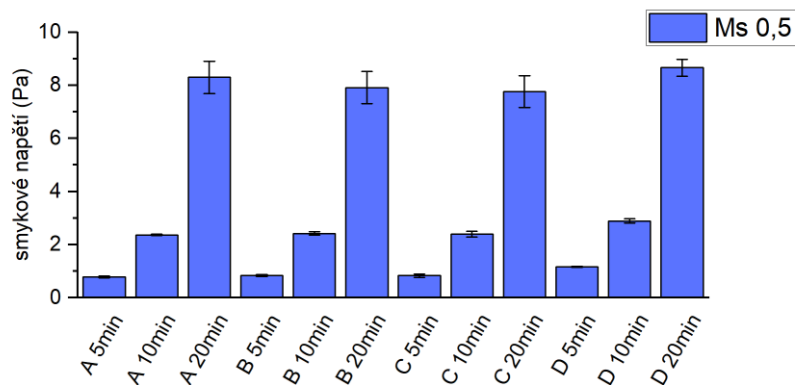
#### Hranice LVE oblasti

Při měření po 5 minutách je smyková deformace na hranici LVE oblasti nejvyšší pro vzorek D (Obr. 59), nejnižší hodnota je pro vzorek A, hodnoty pro C a D se téměř neliší. Vzorek D má hodnoty smykové deformace nejvyšší ve všech časech. V pozdějším čase už jsou mezi jednotlivými typy menší rozdíly. Po 20 minutách jsou hodnoty pro A, B a C stejné. V jednotlivých skupinách dochází v čase ke zkracování LVE oblasti.

U vzorků A, B a C se v jednotlivých časech hodnota smykového napětí na hranici LVE oblasti liší maximálně o 10 % (Obr. 60). Vzorky D mají ve všech časech nejvyšší hodnoty smykového napětí. V čase se však rozdíl snižuje, v 5 minutách je rozdíl 50 % proti vzorku A, po 20 minutách je rozdíl už pouze 4 %, tedy v rámci nejistoty stanovení.

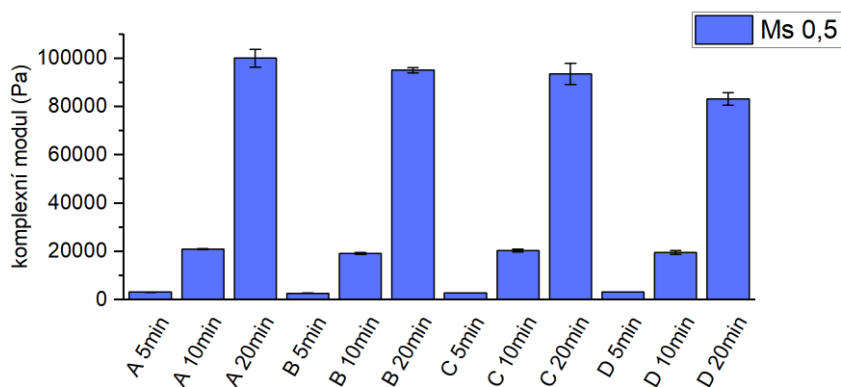


Obr. 59: Smyková deformace na hranici LVE oblasti pro Ms 0,5



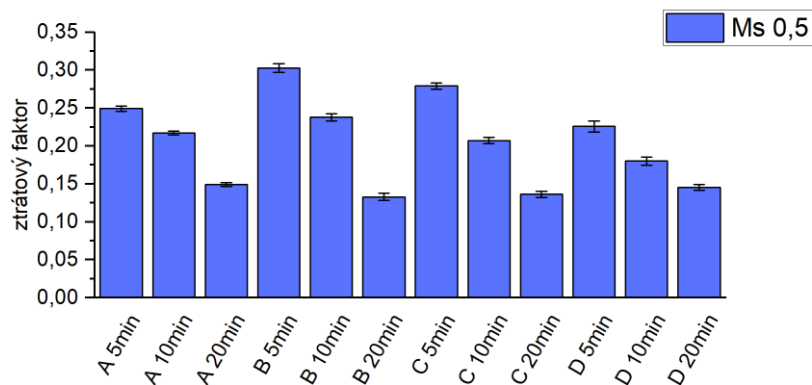
Obr. 60: Smykové napětí na hranici LVE oblasti pro Ms 0,5

Komplexní modul na hranici LVE oblasti se v každé skupině v čase zvyšuje (Obr. 61). Vzhledem k tomu, že mezi hodnotami smykové deformace a smykového napětí nejsou mezi jednotlivými typy žádné zásadní rozdíly, tak ani pro hodnoty komplexního modulu nejsou v daném čase velké rozdíly. Při měření po 5 minutách jsou hodnoty pro B a C o 15 % nižší než u A a po 20 minutách je hodnota D o 20 % nižší.



Obr. 61: Hodnoty komplexního modulu pro Ms 0,5

Ztrátový faktor v čase u jednotlivých skupin klesá (Obr. 62), nejstrmější pokles nastává u způsobu míchání B, kde je ztrátový faktor při měření po 5 minutách nejvyšší a naopak po 20 minutách nejnižší ze všech, ale nejedná se o zásadní rozdíl.



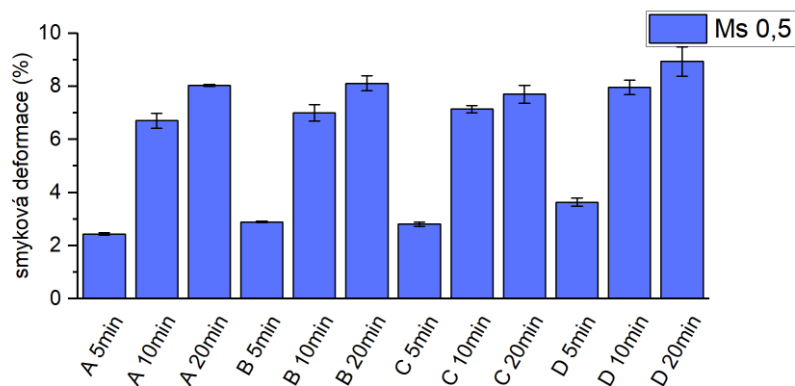
Obr. 62: Ztrátový faktor pro Ms 0,5

### ***Mez porušení***

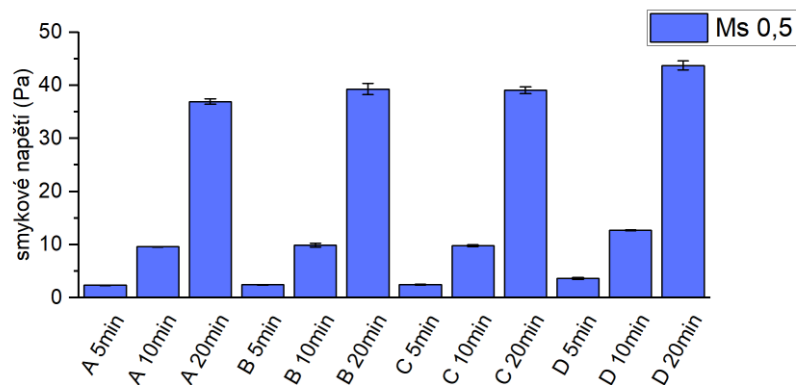
Smyková deformace při dosažení meze porušení se v čase zvyšuje (Obr. 63). Rozdíly mezi jednotlivými skupinami nejsou příliš zásadní, pouze skupina D má vyšší hodnoty.

Z hlediska smykového napětí (Obr. 64) jsou hodnoty také velmi podobné napříč skupinami, pouze skupina D má hodnoty opět větší.

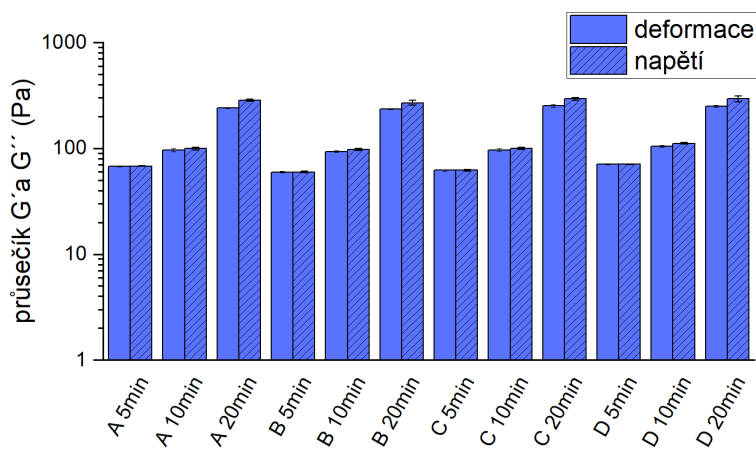
Hodnoty modulů při protnutí elastického a ztrátového modulu se v jednotlivých časech zvyšují (Obr. 65). Přítomnost plastifikátoru nemá na tyto hodnoty zásadní vliv, a to ani u skupiny D, kde jsou hodnoty u všech časů velmi podobné těm z ostatních postupů.



Obr. 63: Smyková deformace při dosažení meze pevnosti pro Ms 0,5



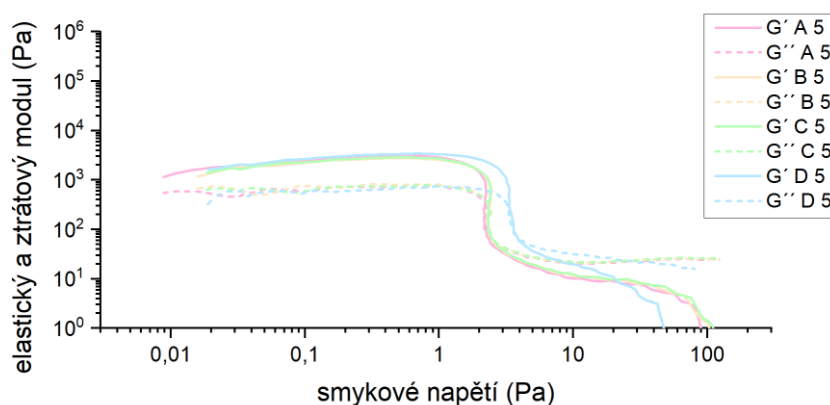
Obr. 64: Smykové napětí při dosažení meze pevnosti pro Ms 0,5



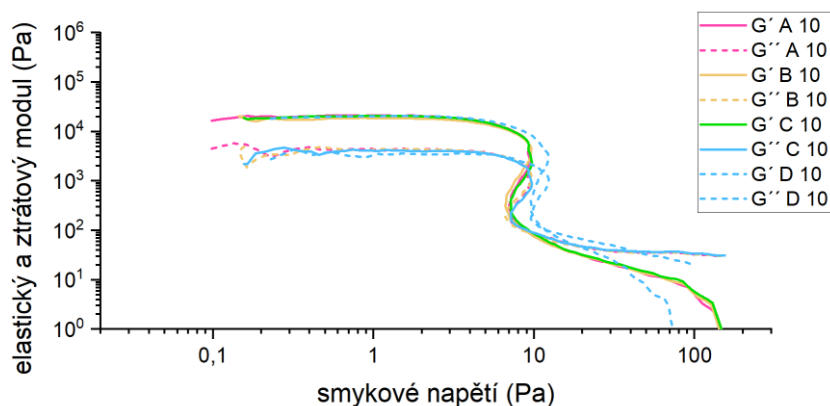
Obr. 651: Hodnota modulu při dosažení meze porušení pro Ms 0,25, (vyhodnocena ze závislosti modulů na deformaci, resp napětí)

### Křivky elastického a ztrátového modulu

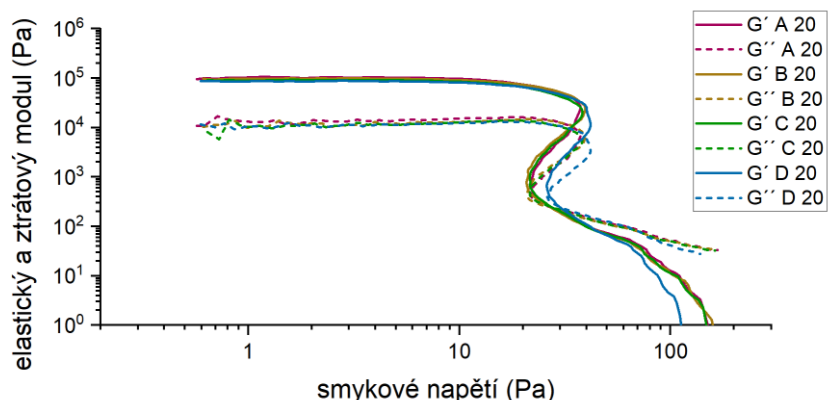
U Ms 0,5 může vidět, že plastifikátor již nemá vliv na velikost elastického a ztrátového modulu (Obr. 66, Obr. 67, Obr. 68). Ve všech měřených časech dochází k překryvu křivek A, B a C. Křivka pro vzorek D se od trochu liší, rozdíl bude pravděpodobně opět souviset s tím, že k aktivaci byly použity koncentrované roztoky, na rozdíl od ostatních postupů, u kterých byly používány předem připravené aktivační roztoky.



Obr. 66: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro Ms 0,5, měřeno 5 minut po namíchání



Obr. 67: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro Ms 0,5, měřeno 10 minut po namíchání



Obr. 68: Závislost  $G'$  a  $G''$  na smykovém napětí pro Ms 0,5, měřeno 20 minut po namíchání

#### 4.2.5 Srovnání výsledků amplitudových testů napříč různými křemičitými moduly

Z hlediska viskozity je účinek plastifikátoru nejvyšší u Ms 0. U tohoto modulu dochází k poklesu o 85 %, v případě postupu D dokonce o 90 %. Se zvyšujícím se modulem se vliv plastifikátoru na viskozitu postupně snižuje.

U vzorků bez plastifikátoru je nejvyšší viskozita u Ms 0,1, ale rozdíl proti Ms 0 je pouze 7 %. U vzorku Ms 0,25 je hodnota také vyšší než u Ms 0, rozdíl je však pouze 2 %. Při zvýšení Ms na 0,5 dojde u vzorku bez plastifikátoru k poklesu viskozity o 65 % při srovnání s Ms 0.

Ze všech vzorků s plastifikátorem má nejvyšší viskozitu vzorky Ms 0,25. Druhá nejvyšší viskozita je u vzorků Ms 0,1, pak následuje Ms 0,5. Nejnížší viskozitu mají vzorky Ms 0 s 1 % LS. Úplně nejnížší viskozita byla naměřena u vzorku Ms 0 při použití postupu míchání D.

#### *Hranice LVE oblasti*

Nejvyšší smykovou deformaci na hranici LVE oblasti v 5 minutách mají vzorky Ms 0,1 a to u vzorků A, B i C. Při měření v pozdějších časech ovšem dochází ke změně a nejvyšší hodnoty byly zaznamenány u vzorků Ms 0,25. Nejnížší hodnoty smykové deformace na hranici LVE oblasti jsou u vzorku Ms 0

Smykové napětí na hranici LVE oblasti je u vzorků s plastifikátorem nejmenší pro Ms 0, kde se hodnoty pochybují v řádu desetin Pa. Naopak nejvyšších hodnot bylo dosaženo pro modul

Ms 0,25 a to u všech měřených variant, po 20 minutách se hodnota dostává až na 140 Pa u vzorku D. Vzorky Ms 0,1 mají po 5 a 10 minutách vyšší smykovou deformaci na hranici LVE oblasti než Ms 0,5, ale v čase se jejich rozdíl zmenšuje.

Komplexní modul je ve všech měřených případech nejvyšší u Ms 0,25. U vzorků bez plastifikátoru nejnižších hodnot dosahuje Ms 0,1, při měření po 5 minutách je jeho hodnota (2 808 Pa) podobná jako u Ms 0,5 (3 217 Pa), nárůst hodnot u Ms 0,5 je však výraznější a po 20 minutách už je rozdíl větší 23 724 Pa pro Ms 0,1 a 100 101 Pa pro Ms 0,5. Pro vzorky s plastifikátorem platí, že nejnižší komplexní modul byl naměřen pro vzorky Ms 0 a druhá nejnižší hodnota byla naměřena pro Ms 0,1.

Nejvyšší hodnoty ztrátového faktoru po 5 minutách od namíchání byly naměřeny u všech variant u vzorků Ms 0. Při měření po 10 a 20 minutách byly u všech vzorků Ms 0,25 naměřeny nejnižší hodnoty ztrátového faktoru, pro tento Ms byl také nejstrmější pokles hodnot, což patrně úzce souvisí s rychlým tuhnutím těchto past. Nejméně strmý pokles byl zaznamenán u vzorků Ms 0 s plastifikátorem.

### ***Mez porušení***

Hodnoty smykové deformace při dosažení meze pevnosti jsou nejvyšší pro Ms 0,25. U vzorků bez plastifikátoru jsou nejnižší hodnoty pro Ms 0,5. U vzorků s plastifikátorem jsou nejnižší hodnoty opět pro Ms 0.

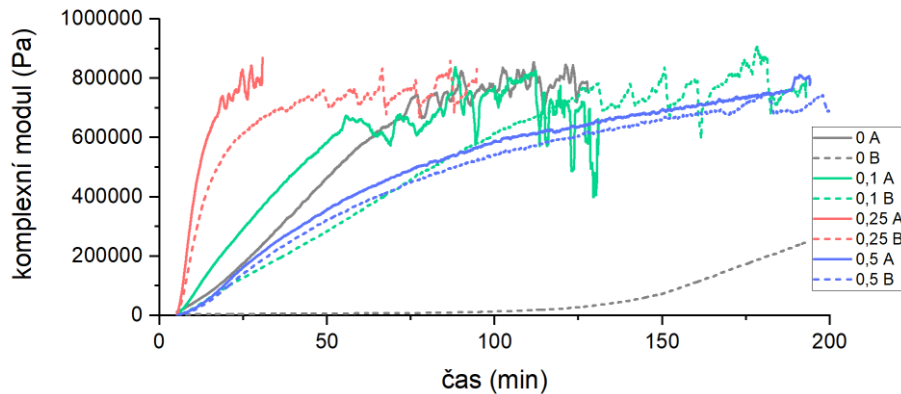
Hodnoty smykového napětí na hranici LVE jsou nejvyšší u Ms 0,25. Druhou nejvyšší hodnotu vykazuje Ms 0,1. Při měření po 10 a 20 minutách se rozdíl mezi Ms 0,1 a Ms 0,5 snižují, jelikož u Ms 0,5 dochází k výraznějšímu zvyšování hodnot v čase. U vzorků bez plastifikátoru jsou nejnižší hodnoty u Ms 0,5.

Velikosti modulů při protnutí  $G'$  a  $G''$  je opět nejvyšší u Ms 0,25 a to při vyhodnocení ze smykové deformace i smykového napětí. U vzorků s plastifikátorem jsou hodnoty modulu vzorků Ms 0 ve všech časech vždy nejnižší.

## **4.3 Časová měření**

Ze závislosti komplexního modulu na čase (Obr. 69) je vidět, že největší nárůst hodnot nastává u Ms 0,25 bez plastifikátoru. Přídavek plastifikátoru k Ms 0,25 sice snížil nárůst hodnot, ale i přesto jsou hodnoty mnohem vyšší než u vzorků s jiným Ms. Další je křivka Ms 0,1 bez plastifikátoru, jejíž průběh je stále strmější než u Ms 0 bez plastifikátoru. Přidání LS pro Ms 0,1 vedlo k výraznému snížení hodnot komplexního modulu, které se v první hodině od namíchání pohybují pod hodnotami pro Ms 0,5 a to s plastifikátorem i bez něj. Poté se ale situace změní, jelikož u Ms 0,5 je nárůst hodnot pozvolnější. Křivka pro modul Ms 0,5 se nachází pod křivkou pro Ms 0 bez LS. Přídavek plastifikátoru při Ms 0,5 má ze všech měřených křemičitých modulů nejmenší vliv. Naopak největší význam má přídavek 1 % LS u Ms 0, kde komplexní modul v prvních 100 minutách narůstá velmi pomalu a až poté začnou hodnoty narůstat rychleji. To, že plastifikátor funguje nejlépe u Ms 0, vyplývá i z amplitudových měření.

U všech měření, kde došlo k výraznějšímu nárůstu modulů, dochází po určité době ke znehodnocení dlouhodobějšího měření v podobě velkého rozptylu získaných hodnot. Důvodem patrně bude zkracující se LVE oblast, ale i tou dobou již velmi vysoká tuhost vzorku (komplexní modul vyšší než 600 kPa).

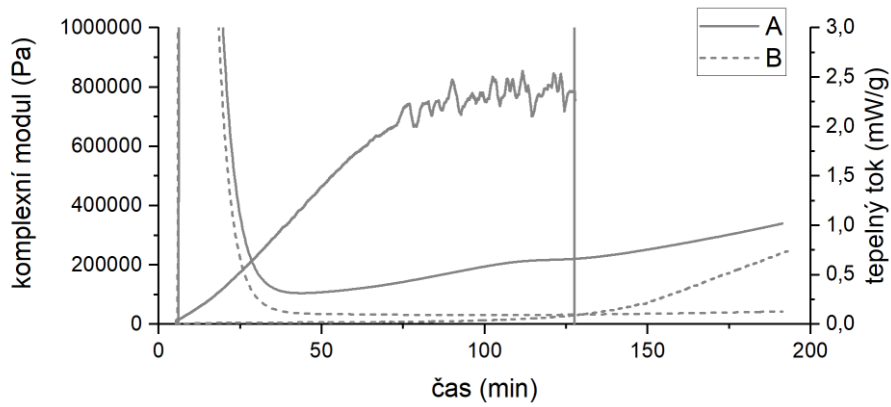


Obr. 69: Závislost komplexního modulu na čase pro všechny Ms

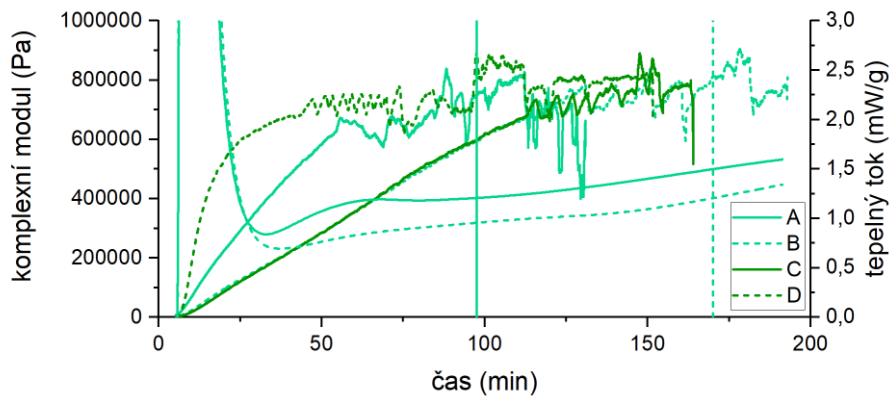
#### 4.3.1 Srovnání časového měření s kalorimetrickými křivkami

Z grafů závislosti komplexního modulu a tepelného toku na čase (Obr. 70, Obr. 71, Obr. 72, Obr. 73) je vidět, že komplexní modul v čase narůstá. Tepelný tok je na začátku velmi intenzivní, měřítko muselo být upraveno, protože když byl tento pík zobrazen celý, nebyly již patrné pozdější změny, které nejsou tak intenzivní. Z grafů pro Ms 0 a Ms 0,25 je patrné, že nejprve dochází k rozptylu na reometru měřených hodnot a až poté se objevuje výraznější změna tepelného toku a počátek tuhnutí vzorku stanovený Vicatovým přístrojem. Z toho lze vidět, že měření na reometru je citlivější a je možné díky němu pozorovat změny v dřívějších časech.

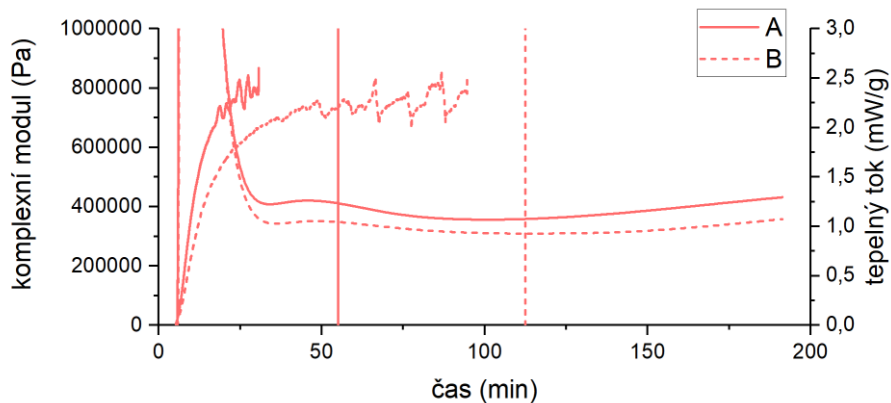
U Ms 0,1 bylo časové měření provedeno u všech postupů míchání. Z naměřených křivek je vidět, že mezi postupem B a C není rozdíl. Ovšem u postupu D dochází k prudšímu nárůstu hodnot než u postupu A bez plastifikátoru, což koreluje s výsledky pozorovanými v amplitudových testech (kapitola 4.2.2). Na kalorimetrických křivkách u Ms 0,5 není vidět žádná další zásadní změny po proběhnutí prvního píku, ale po 3 hodinách měření už i zde dochází k rozhozu hodnot.



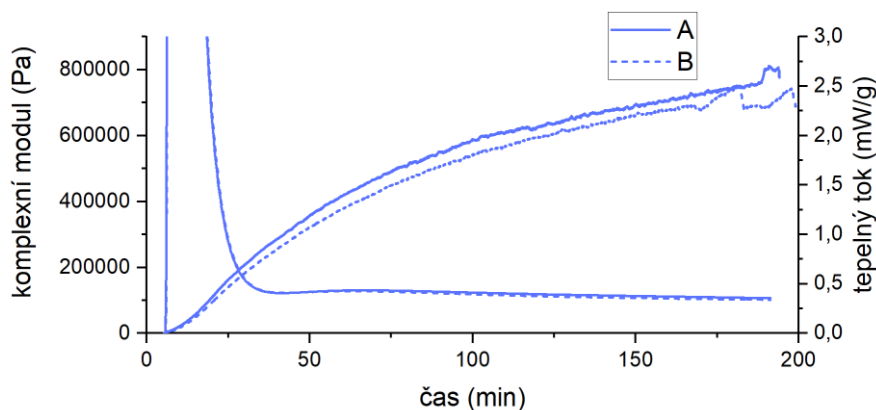
Obr. 70: Srovnání vývoje komplexního modulu a tepelného toku pro Ms 0, svíslé čáry – počátek tuhnutí stanovené Vicatovým přístrojem (počátek u B mimo časovou osu)



Obr. 71: Srovnání vývoje komplexního modulu a tepelného toku pro Ms 0,1, svíslé čáry – počátek tuhnutí stanovené Vicatovým přístrojem



Obr. 72: Srovnání vývoje komplexního modulu a tepelného toku pro Ms 0,25, svíslé čáry – počátek tuhnutí stanovené Vicatovým přístrojem

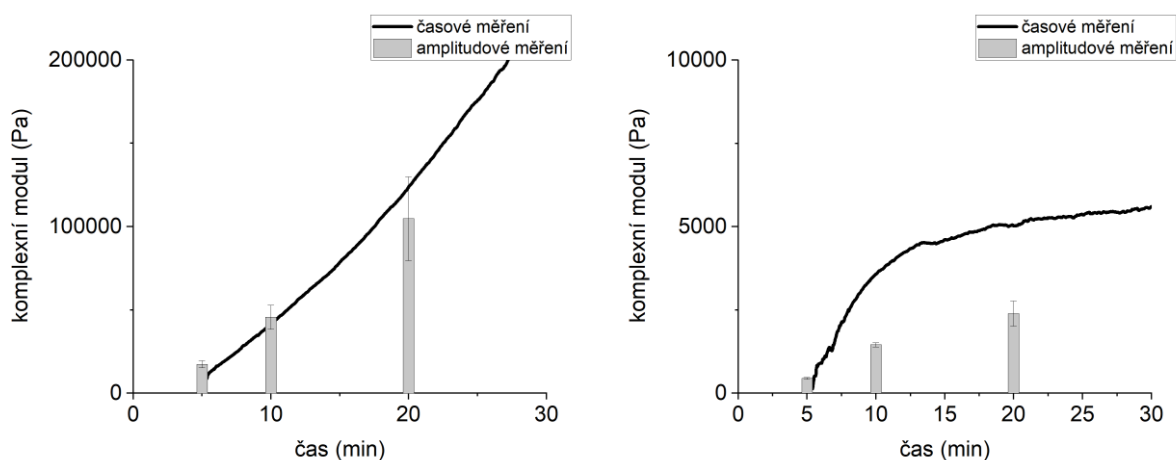


Obr. 73: Srovnání vývoje komplexního modulu a tepelného toku pro Ms 0,5 (počátky tuhnutí mimo časovou osu)

### 4.3.2 Srovnání amplitudových a časových měření

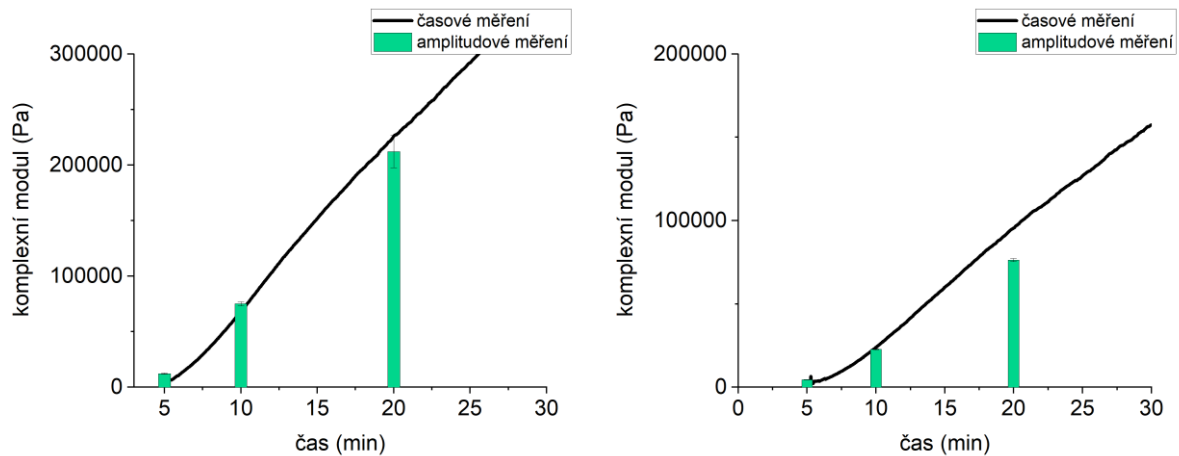
Na následujících grafech je vidět srovnání amplitudových a časových měření. Z amplitudových měření je do grafu vynesena komplexní modul, kterého bylo dosaženo na hranici LVE oblasti. Z grafů (Obr. 74) pro Ms 0 je vidět, že pro vzorek bez plastifikátoru nárůst komplexního modulu, který byl měřen v jednotlivých časech, docela odpovídá hodnotám naměřeným při kontinuálním časovém měření. Drobné odchylky mohou být způsobeny jednak náhodnou chybou (časově měření provedeno jen na jednom vzorku), případně také mírně nižším komplexním modulem na hranici LVE oblasti (násobení průměrných hodnot koeficientem 0,95).

V případě vzorku s 1 % LS (postup B) ale hodnoty příliš neodpovídají. Při časovém měření byl zaznamenán mnohem prudší nárůst hodnot. Po 20 minutách od namíchání vzorku je hodnota komplexního modulu zjištěná z amplitudových měření 2 389 Pa a z časového měření je hodnota více než dvojnásobná 5 180 Pa, avšak důvod pro to není jasný. Jediným rozdílem je, že vzorek je při dílčím amplitudovém měření od rozmíchání v pěti minutách zcela v klidu, zatímco při časovém testu neustále ve velmi malém pohybu. Obdobná situace nastala i pro vzorek D pro modul 0,1 (viz dále), jinak ve všech případech si hodnoty z obou testů přibližně odpovídají.

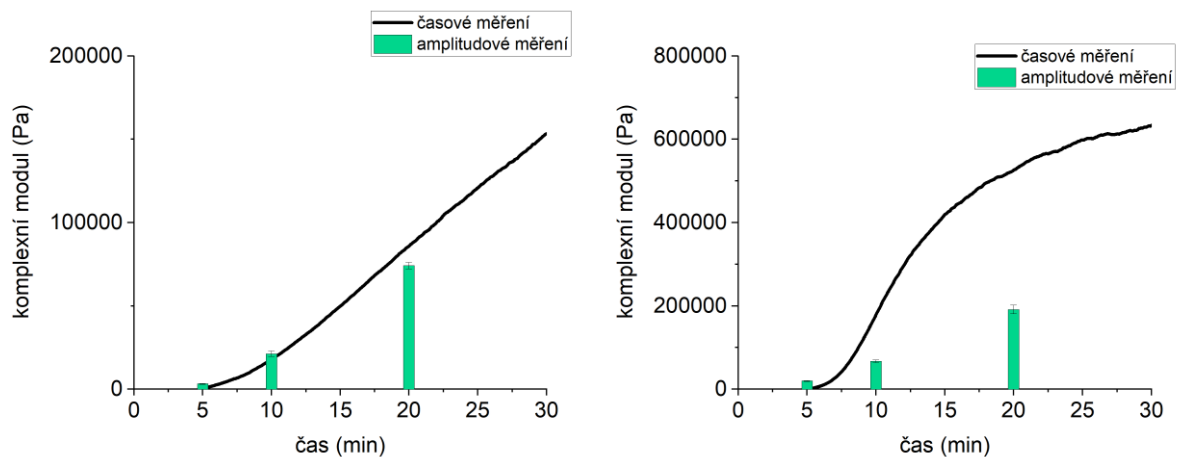


Obr. 74: Srovnání hodnot komplexního modulu z časového a amplitudového měření pro Ms 0 (vlevo postup A, vpravo B)

U Ms 0,1 (Obr. 75, Obr. 76) je vidět, že nejlepší shoda mezi výsledky amplitudového a časového měření je při způsobu míchání A a C. Podobné výsledky jsou vidět i při postupu B. U vzorku D jsou rozdíly velmi zásadní, hodnota komplexního modulu po 20 minutách je z amplitudového měření 191 286 Pa a z časového měření je vyšší než dvojnásobná 529 320 Pa.

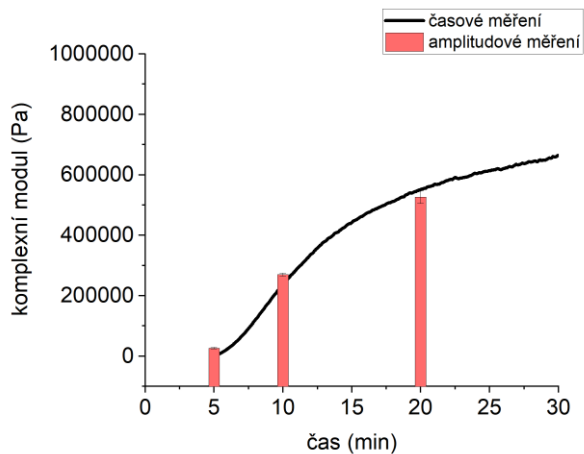
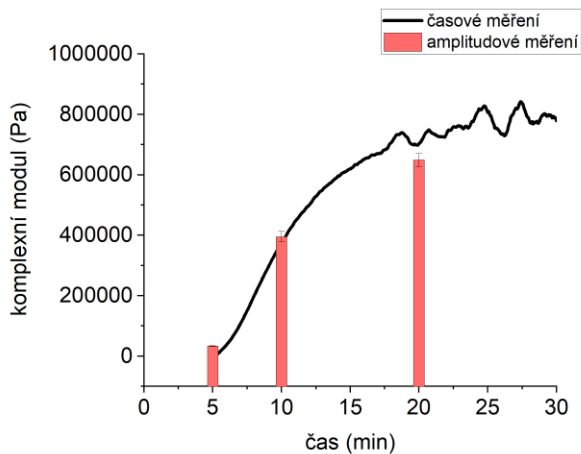


Obr. 75: Srovnání hodnot komplexního modulu z časového a amplitudového měření pro Ms 0,1 (vlevo postup A, vpravo B)

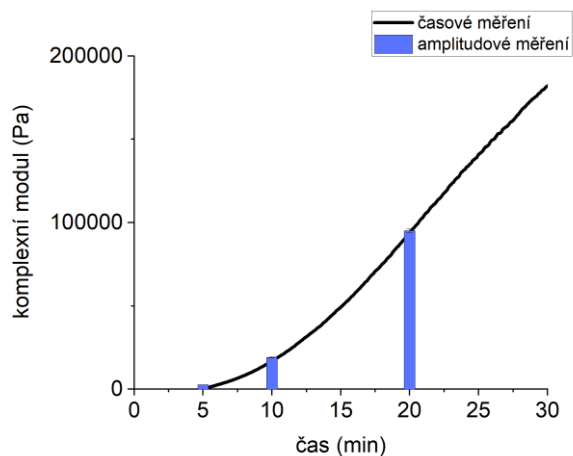
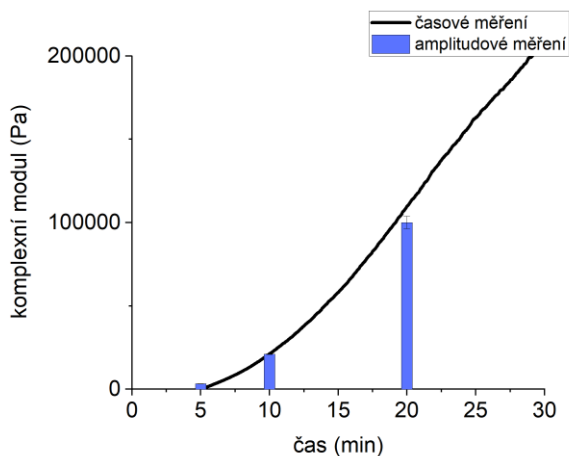


Obr. 76: Srovnání hodnot komplexního modulu z časového a amplitudového měření pro Ms 0,1 (vlevo postup C, vpravo D)

V modulu 0,25 (Obr. 77) je vidět, že hodnoty získané oběma postupy jsou velmi podobné. Problémem je, že po 20 minutách měření se už nacházíme v oblasti, kde se hodnoty komplexního modulu různě vlní. To je pravděpodobně způsobeno tím, že vzorek velmi rychle tuhne, jak je vidět například z průběhu tuhnutí (Obr. 20) měřeného pomocí Vicatova přístroje (počátek tuhnutí 40 minut po namíchání). Je pravděpodobné, že po 20 minutách se použitá smyková deformace dostala mimo LVE oblast, což způsobilo i problémy s vyhodnocením amplitudových měření a pravděpodobně podhodnocení reálných hodnot komplexního modulu (viz Obr. 46, Obr. 47). U Ms 0,5 si hodnoty získané z amplitudových i časových měření velmi dobře odpovídají (Obr. 78).



Obr. 77: Srovnání hodnot komplexního modulu z časového a amplitudového měření pro Ms 0,25 (vlevo postup A, vpravo B)



Obr. 78: Srovnání hodnot komplexního modulu z časového a amplitudového měření pro Ms 0,5 (vlevo postup A, vpravo B)

## 5 ZÁVĚR

V této práci byl sledován vliv přídavku plastifikátoru na bázi lignosulfonátu na vývoj reologických vlastností alkalicky aktivované strusky v čase. Také byl sledován vliv křemičitého modulu a způsobu přidání plastifikátoru. Dále byl sledován průběh tuhnutí pomocí Vicatova přístroje a izotermickým kalorimetrem byl měřen tepelný tok v průběhu hydratace.

Z hlediska průběhu hydratace se nejvýraznější vliv plastifikátoru projevil u aktivace pouze hydroxidem sodným (Ms 0). U vyšších křemičitých modulů vliv plastifikátoru klesá, u Ms 0,5 dochází pouze k minimální změně. Stejný výsledek vyplývá i z měření průběhu tuhnutí pomocí Vicatova přístroje. Opět byl pozorován zásadní vliv plastifikátoru na průběh tuhnutí u Ms 0, vliv se se zvyšujícím se křemičítým modulem snižoval. Při aktivaci vodním sklem měl křemičitý modul větší vliv na průběh tuhnutí i na tepelný tok než přítomnost plastifikátoru.

Hlavní částí této práce byla oscilační měření se zvyšující se amplitudou. Z těchto měření vyplývá, že nejzásadnější vliv na reologické vlastnosti měl plastifikátor u křemičitého modulu 0. Obdobně jako u průběhu hydratace, i v tomto případě vliv plastifikátoru se zvyšujícím se křemičítým modulem klesal. Z hlediska jednotlivých typů přídavků není jednoduché rozhodnout, který typ je nejlepší, jelikož ne vždy vychází jednoznačné výsledky. Pro Ms 0 se zdá být nejlepší přídavek D, tedy plastifikátor na počátku měření a aktivátor až později, nicméně rozdíly mezi tímto a ostatními možnostmi dávkování jsou minimální. Stejně je samotná přítomnost plastifikátoru, bez ohledu na načasování jeho přídavku. Pro Ms 0,1 vychází nejlépe postup C, tedy přidání plastifikátoru později. Pro Ms 0,25 jsou rozdíly mezi postupy minimální, ale nejlépe vychází postup B. U Ms 0,5 jsou rozdíly opět velmi malé a nelze jednoznačně říct, že je některý postup lepší.

Výsledky časových měření odpovídají trendu snižování vlivu plastifikátoru se zvyšujícím se křemičítým modulem. Ze srovnání časových a amplitudových měření vyplývá, že výsledky si ve většině případů velmi dobře odpovídají. Oba typy testů tedy lze použít pro sledování vývoje vlastností během hydratace, nicméně časové testy to umožňují provádět kontinuálně a s menšími nároky na materiál i obsluhu. Amplitudové testy naopak umožňují detekovat hranici LVE oblasti (dle možností reometru) a další mezní vlastnosti vzorku.

Pro detailní objasnění pozorovaných jevů by bylo vhodné hlouběji studovat hydratační procesy včetně kalorimetrických měření s variantami přídavků C a D, ale také povrchovou chemii jednotlivých past, adsorpci plastifikátoru na zrna strusky a podobně.

## 6 POUŽITÉ ZDROJE

- [1] PROVIS, John L. Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research* [online]. 2018, **114**, 40-48 [cit. 2021-04-07]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2017.02.009
- [2] BOHÁČOVÁ, Jana, Stanislav STANĚK a Martin VAVRO. Possible Applications of Alkali-Activated Systems in Construction Možnosti Aplikace Alkalicky Aktivovaných Systémů Ve Stavebnictví. *Transactions of the VŠB – Technical University of Ostrava, Civil Engineering Series* [online]. 2012, **12(2)**, 8-17 [cit. 2021-04-07]. ISSN 1804-4824. Dostupné z: doi:10.2478/v10160-012-0012-8
- [3] KRET, Ján. *Škodliviny při výrobě surového železa*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003. ISBN 80-248-0552-9.
- [4] BARTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961.
- [5] KRET, Ján a Jiří MOJŽIŠEK. *Mikrotextura hutních surovin*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003. ISBN 80-248-0531-6.
- [6] VLČEK, Jozef a Jiří FIEDOR. *Průmyslové odpady: strusky z výroby železa a oceli*. Ostrava: ECOFER, 2015. Tech-link. ISBN 978-80-260-7775-6.
- [7] ROVNANÍKOVÁ, Pavla a Pavel ROVNANÍK. *Stavební chemie*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2005. ISBN 80-720-4409-5.
- [8] SHI, Caijun, P. V. KRIVENKO a D. M. ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. New York, 2006. ISBN 978-041-5700-047.
- [9] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL, 1981.
- [10] SHI, Caijun a Robert L. DAY. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 1995, **25(6)**, 1333-1346 [cit. 2021-03-16]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(95)00126-W
- [11] DE FILIPPIS, Ugo, Elodie PRUD'HOMME a Sylvain MEILLE. Relation between activator ratio, hydration products and mechanical properties of alkali-activated slag. *Construction and Building Materials* [online]. 2021, **266** [cit. 2021-03-15]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120940
- [12] CHEAH, Chee Ban, Leng Ee TAN a Mahyuddin RAMLI. Recent advances in slag-based binder and chemical activators derived from industrial by-products – A review. *Construction and Building Materials* [online]. 2021, **272** [cit. 2021-7-20]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.121657

- [13] 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]. 2011, **41**(3), 301-310 [cit. 2021-03-16]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.016
- [14] HELA, Rudolf a Vlastimil ŠRŮMA. *Pohledový beton*. [Praha]: ČBS Servis, 2009. Technická pravidla ČBS. ISBN 978-80-87158-17-3.
- [15] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [16] SCHUTTER, Geert De, Peter J. M. BARTOS, Peter DOMONE a Rudolf HELA. *Samozhutnitelný beton*. Praha: ČBS, Česká betonářská společnost ČSSI :ČBS Servis, 2008.
- [17] GELARDI, G., S. MANTELLATO, D. MARCHON, M. PALACIOS, A.B. EBERHARDT a R.J. FLATT. Chemistry of chemical admixtures. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier, 2016, 2016, , 149-218. ISBN 9780081006931. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100693-1.00009-6
- [18] LEI, Lei a Hsien-Keng CHAN. Investigation into the molecular design and plasticizing effectiveness of HPEG-based polycarboxylate superplasticizers in alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research* [online]. 2020, **136** [cit. 2021-03-22]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2020.106150
- [19] DOUGLAS, E. a J. BRANDSTETR. A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag. *Cement and Concrete Research* [online]. 1990, **20**(5), 746-756 [cit. 2021-03-22]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(90)90008-L
- [20] BAKHAREV, T, J.G SANJAYAN a Y.-B CHENG. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research* [online]. 2000, **30**(9), 1367-1374 [cit. 2021-03-22]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(00)00349-5
- [21] LUUKKONEN, Tero, Zahra ABDOLLAHNEJAD, Katja OHENOJA, Paivo KINNUNEN a Mirja ILLIKAINEN. Suitability of commercial superplasticizers for one-part alkali-activated blast-furnace slag mortar. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* [online]. 2019, **8**(4), 244-257 [cit. 2021-7-22]. ISSN 2165-0373. Dostupné z: doi:10.1080/21650373.2019.1625827

- [22] PUERTAS, F., A. PALOMO, A. FERNANDEZ-JIMENEZ, J. D. IZQUIERDO a M. L. GRANIZO. Effect of superplasticisers on the behaviour and properties of alkaline cements. *Advances in Cement Research*. 2003, **15**(1), 23-28. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/adcr.15.1.23.36730
- [23] KASHANI, Alireza, John L. PROVIS, Jiangtao XU, Adam R. KILCULLEN, Greg G. QIAO a Jannie S. J. VAN DEVENTER. Effect of molecular architecture of polycarboxylate ethers on plasticizing performance in alkali-activated slag paste. *Journal of Materials Science* [online]. 2014, **49**(7), 2761-2772 [cit. 2021-03-25]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-013-7979-0
- [24] PALACIOS, M., Y.F. HOUST, P. BOWEN a F. PUERTAS. Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes. *Cement and Concrete Research* [online]. 2009, **39**(8), 670-677 [cit. 2021-03-25]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2009.05.005
- [25] PALACIOS, M. a F. PUERTAS. Stability of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures in high basic media. *Materiales de Construcción* [online]. 2004, **54**(276), 65-86 [cit. 2021-03-29]. ISSN 1988-3226. Dostupné z: doi:10.3989/mc.2004.v54.i276.256
- [26] WEIN, Ondřej. *Úvod do reologie*. Brno: Malé Centrum, 1996.
- [27] DE SCHUTTER, Geert. *Samozhutnitelný beton*. Praha: ČBS, Česká betonářská společnost ČSSI, 2008. ISBN 978-80-87158-12-8.
- [28] MEZGER, Thomas G. *Applied Rheology: With Joe Flow on Rheology Road*. Graz: Anton Paar, 2015. ISBN 978-3-9504016-0-8.
- [29] KADLEC, Martin. *Aplikace principu "time-temperature superposition" při studiu reologických vlastností polymerních materiálů*. Brno, 2018. Bakalářská práce. FCH VUT. Vedoucí práce Ing. Jiří Smilek, Ph.D.
- [30] LU, Cuifang, Zuhua ZHANG, Caijun SHI, Ning LI, Dengwu JIAO a Qiang YUAN. Rheology of alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2021 [cit. 2021-5-3]. ISSN 09589465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2021.104061
- [31] DAI, Xiaodi, Serdar AYDIN, Mert Yücel YARDIMCI, Karel LESAGE a Geert DE SCHUTTER. Effects of activator properties and GGBFS/FA ratio on the structural build-up and rheology of AAC. *Cement and Concrete Research* [online]. 2020, **138** [cit. 2021-5-22]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2020.106253
- [32] CHRYSO®Plast 461. *CHRYSO Chemie* [online]. 2021 [cit. 2021-7-14]. Dostupné z: <https://www.chryso.cz/p/7497/chryso-plast-461>

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$M_s$	křemičitý modul
$G'$	elastický modul
$G''$	ztrátový modul
$G^*$	komplexní modul
LS	plastifikátor na bázi lignosulfonátu
LVE	lineárně viskoelastická oblast