



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV TYPU AKTIVÁTORU NA REOLOGII ALKALICKY
AKTIVOVANÉ STRUSKY**

EFFECT OF ACTIVATOR TYPE ON RHEOLOGY OF ALKALI-ACTIVATED SLAG

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

David Markusík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1478/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **David Markusík**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Vliv typu aktivátoru na reologii alkalicky aktivované strusky

Zadání bakalářské práce:

- 1) Literární rešerše
- 2) Měření reologických parametrů aktivačních roztoků
- 3) Reologická měření na pastách aktivovaných různými aktivátory
- 4) Porovnání těchto výstupů z rotačního reometru s výsledky ze zkoušky rozlitím na střešacím stolku

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

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

David Markusík
student(ka)

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá reologií alkalicky aktivovaných struskových past (AAP) z důvodu důležitosti těchto vlastností u stavebních pojiv pro zpracování a aplikaci. Jsou zde zkoumány vlivy koncentrací aktivačních roztoků hydroxidu sodného a draselného na reologické vlastnosti připravovaných AAP. Po základní charakterizaci aktivačních roztoků byly provedeny rotační a oscilační reologická měření připravovaných past a pro porovnání i stanovení na střešacím stolku. Dále byly zkoumány závislosti doby tuhnutí na koncentraci aktivátoru a reologické a kalorimetrické sledování průběhu hydratace.

Zjištěné výsledky prokazují zásadní vliv koncentrace a typu aktivátoru na veškerá prováděná stanovení. U past aktivovaných hydroxidem draselným dochází s narůstající koncentrací ke snižování viskozity, což koreluje s nárůstem hodnot rozlití na střešacím stolku. V případě hydroxidu sodného dochází s nárůstem koncentrace ke ztekucování do 25 hm. %. Poté došlo k prudkému snížení tekutosti, což koreluje hodnotami na střešacím stolku i průběhy paměťového modulu z oscilačních měření. V prvních minutách po namíchání byl prokázán prudšího nárůstu meze toku pro pasty s vyšší koncentrací aktivátoru.

ABSTRACT

This work deals with rheology of alkali-activated slag pastes (AAP) because of importance of these properties in building connectors for processing and application. The effects of different concentrations of sodium and potassium hydroxides activation solutions on the rheological properties of prepared AAP are examined. For the basic characterization of activation solutions, rotational and rheological measurements of AAS were made, and were compared to measurements from the flow table. Dependences of setting time on the activator concentration and rheological and calorimetric monitoring of hydration progress were also investigated.

The findings prove a major influence of concentration and activator type on any determinations made. In pastes activated by potassium hydroxide, fluidity increases with increasing concentration, which correlates with increases in values on the shake table. In case of sodium hydroxide, with the increasing concentration, fluidity increases up to 25 wt. %. The following sharp reduction in fluidity correlates to the values on the flow table as well as with the storage modulus courses from oscillation measurements. In the first minutes after mixing, there was evidence of a sharper increase in yield point for pastes with higher activator concentrations.

KLÍČOVÁ SLOVA

Granulovaná vysokopecní struska, mechanismus hydratace, tokové křivky, paměťový modul, ztrátový modul, hranice linearity, tepelný tok

KEYWORDS

Granulated blast furnace slag, hydration mechanism, flow curves, storage modulus, loss modulus, yield point, heat flow

BIBLIOGRAFICÁ CITACE

MARKUSÍK, David. *Vliv typu aktivátoru na reologii alkalicky aktivované strusky*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/122335>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vlastimil Bílek.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

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

.....

Podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych velice poděkovat vedoucímu práce Ing. Vlastimilu Bílkovi, Ph.D., za trpělivost, vstřícnost, asistenci, poskytnutí materiálů a odborné konzultace při zpracování bakalářské práce. Dále také Ing. Radoslavu Novotnému, Ph.D., za pomoc s kalorimetrickými měřeními a Ing. Jiřímu Smilkovi, Ph.D., za pomoc s viskozimetrií.

OBSAH

ÚVOD	7
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	8
1.1 Alkalicky aktivované systémy.....	8
1.1.1 Historický vývoj alkalicky aktivovaných cementů	8
1.1.2 Vysokopeční struska	8
1.1.3 Látky pro aktivaci AAS.....	10
1.1.4 Hydratace alkalicky aktivovaných systémů	15
1.1.5 Teplotní průběh při hydrataci	17
1.2 Reologie.....	18
1.2.1 Newtonovské kapaliny	18
1.2.2 Nenewtonovské kapaliny	18
1.2.3 Reometry	18
1.2.4 Základní reologické veličiny rotačních zkoušek	20
1.2.5 Základní reologické veličiny oscilačních zkoušek	21
1.3 Další metody zkoumání vlastností vzorku v čerstvém stavu.....	22
1.3.1 Střásací stolek.....	22
1.3.2 Vicatův přístroj.....	23
1.4 Kalorimetrie.....	24
1.5 Dosavadní výzkum reologie AAS	24
2 PRAKTICKÁ ČÁST	27
2.1 Stanovené hustoty strusky	27
2.2 Aktivační roztoky	27
2.2.1 Konduktometrické upřesnění aktivačních roztoků.....	28
2.2.2 Ředění aktivačních roztoků	28
2.2.3 Ověření hustoty roztoků	28
2.2.4 Stanovení viskozity	29
2.3 Stanovení tuhnutí past	29
2.4 Stanovení rozlivů a roztřesů	31
2.5 Reologická stanovení strusky s vodou.....	31
2.6 Reologická stanovení alkalicky aktivovaných past (AAP)	31
2.6.1 Rotační měření AAP	32
2.6.2 Oscilační měření AAP.....	32
2.6.3 Reologické sledování tuhnutí AAP	32
2.7 Kalorimetrické sledování tuhnutí AAP	32

3	VÝSLEDKY A DISKUZE	33
3.1	Hustota strusky	33
3.2	Charakterizace aktivačních roztoků.....	33
3.1.1	Upřesnění aktivačních roztoků.....	33
3.1.2	Hustota aktivačních roztoků.....	34
3.1.3	Viskozita aktivačních roztoků.....	35
3.1.4	Shrnutí	36
3.3	Stanovení tuhnutí.....	37
3.2.1	Křivky průběhu tuhnutí	37
3.2.2	Počátek a konec tuhnutí.....	38
3.4	Stanovení reologických vlastností strusky s vodou.....	40
3.5	Porovnání reologických stanovení AAP s rozlivy a roztřesy	41
3.1	Kalorimetrie a reologické změny během hydratace AAP	44
4	ZÁVĚR.....	51
5	ZDROJE	52
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	56

ÚVOD

Vysoké emise CO₂, vysoké náklady a energetická náročnost, tyto aspekty nutí k hledání alternativních pojivových materiálů, který by nahradily běžný cement. Pozornost se proto mimo jiné obrací na alkalicky aktivované systémy, které slibují využití odpadních a vedlejších produktů a běžných chemických surovin k výrobě výkonných pojiv.

U stavebních pojiv je reologie zásadní vlastností pro jejich míchání, transport a aplikaci. V případě cementů není reologie takovým problémem, zejména kvůli požití obrovského množství přísad. U alkalicky aktivovaných materiálů konvenční přísady často nefungují, navíc jsou v nich kromě vody i aktivační roztoky, jejichž typ a koncentrace může zásadně měnit reologii, dobu tuhnutí i další vlastnosti výsledných past.

Tato práce se tedy zabývá charakterizací aktivátorů hydroxidu sodného a draselného, a jejich vlivem na reologické vlastnosti připravovaných alkalicky aktivovaných past. V první části se nachází teoretický úvod k dané problematice, jenž je ke konci doplněn o aktuální informace z výzkumů. Na výzkumy poté navazují zvolené experimenty, jejichž úkolem je rozšíření znalostí v oblasti alkalické aktivace. V první fázi byly charakterizovány aktivační roztoky, pomocí kterých byly následně připravovány alkalicky aktivované pasty a stanoveny jejich doby a průběhy tuhnutí. V druhé fázi je popisováno samotné stanovení reologických vlastností připravených past. Z počátku byly prováděny běžnější stanovení viskozit a mezí toku z tokových křivek, poté následovaly ve výzkumech těchto materiálů minimálně zmiňované oscilační měření, které hlouběji popisují viskoelastické vlastnosti připravených past. V závěru bylo prováděno reologické sledování hydratačních procesů alkalické aktivace, které umožňuje hlouběji pochopit mechanismy těchto reakcí a porovnání těchto dat s kalorimetrickými křivkami.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Alkalicky aktivované systémy

Obecně jsou tyto materiály alternativou ke klasickým pojivovým materiálům, principiálně jsou to anorganické polymerní systémy, připravené alkalickou aktivací aluminosilikátů s následnou polykondenzační reakcí. K aktivaci jsou používány různé druhy alkalických aktivátorů, za zmínku stojí zejména budoucí možnost použití odpadních produktů při výrobě vodního skla [1].

1.1.1 Historický vývoj alkalicky aktivovaných cementů

Poprvé byly alkálie jako komponenty pojivových materiálů použity roku 1930, kdy pan Kuhl zkoumal chování směsi práškové mleté strusky a uhličitanu draselného. Později Chassevent měřil reaktivitu strusek použitím téhož uhličitanu a roztoku uhličitanu sodného [2].

V roce 1981, Davidovits z Francie vyráběl pojiva pomocí mísení alkálií s vypálenou směsí kaolinu, vápence a dolomitů. Své pojivo nazval Geopolymer, protože mělo polymerní strukturu [2].

Krivenko následně v roce 1994 pozoroval, že alkálie a alkalické soli kovů, stejně jako křemičitany, hlinitany a hlinitokřemičitany, vykazují reakci v alkalickém vodném médiu, pokud je koncentrace alkálií dostatečná. Taková interakce probíhá jak s jílovými minerály, přírodními či umělými aluminosilikátovými skly ve kterých chybí vápník, tak s vápenatými pojivovými systémy. Takto se tvoří ztuhlé voděodolné hydroaluminosilikáty, které jsou analogické přírodním zeolitům a slídám [2].

1.1.2 Vysokopecní struska

Vysokopecní struska vznikala dříve pouze jako odpadní produkt při výrobě železa ve vysoké peci. Dnes je však tento materiál cenným vedlejším produktem. Do vysoké pece se kromě železné rudy dávkuje vápenec jako struskotvorná přísada. V žáru vysoké pece se vápenec spolu s železnou rudou roztaví a ze surového železa vyplaví většinu nečistot, jako jsou oxidy křemíku, hliníku, hořčíku a vápníku. Dále se také vyplaví ve strusce většina sloučenin síry a dalších nečistot. Struska má oproti surovému železu nižší hustotu, a tudíž na něm plave. Proto se ve vysoké peci odpichuje prostředním otvorem. Kromě pohlcení nečistot také brání zpětné oxidaci surového železa, jelikož horním otvorem se nad struskou přivádí předehřátý vzduch. Se vzrůstajícím poměrem CaO/SiO_2 ve strusce vzrůstají schopnosti snížení obsahu síry v surovém železe. Výhodné je, pokud k vlastnostem strusky patří nízká teplota tání a dobré reologické vlastnosti [3–5].

Odpíchnutá tavenina strusky obsahuje řadu rozpuštěných plynů. Podmínky, za jakých se struska chladí, mají velký vliv na mineralogické složení a také obsah a velikost bublin plynů, které se uvnitř strusky při tuhnutí zachytí. Podle druhu použité chladicí technologie rozeznáváme tři základní typy vysokopecní strusky [3].

1.1.2.1 Vzduchem chlazená vysokopecní struska

Tato struska může být chlazená za atmosférických podmínek buďto v jámě sousedící s pecí, nebo v jámě o kus dál, kam se přepravuje ve velkých pánvích. Po zatuhnutí lze chlazení urychlit vodními postřiky, díky kterým vznikají praskliny usnadňující kopání strusky [3].

Vzniklá struska má převážně krystalickou povahu a pórovitou strukturu vzniklou bublinkami plynů rozpuštěných v roztavené strusce. Struska se po vychladnutí vyhrabe, drtí do požadované velikosti a zbavuje kovového železa pomocí magnetů v drtiči a třídící továrně. Používá se na všechny typy stavebních aplikací [3].

1.1.2.2 Granulovaná vysokopecní struska

Vyrábí se rychlým zchlazením roztavené strusky na výrobu skelného, granulovaného produktu. Nejčastější procesem je rychlé uhašení vodou, ale lze použít i vzduch nebo kombinaci obojího. Díky velmi rychlému procesu chlazení dochází k velmi malé krystalizaci materiálu. Granulovaná struska se může v závislosti na chemickém složení, teplotě, hašení a rychlosti chlazení lišit od zrn struktury podobné popkornu až po malá zrna velikosti písku připomínající husté sklo. Granulovaná struska může být pro konkrétní aplikaci rozdrobena a roztržena [3].

1.1.2.3 Expandovaná vysokopecní struska

Expandovaná vysokopecní struska (také nazývaná pěnová struska) vzniká hašením kontrolovaným množstvím vody, což je méně než při strusce granulované. Bylo vytvořeno několik procesů, které kombinují roztavenou strusku s vodou, nebo kombinací vody se vzduchem, popřípadě vodní párou. Vzniklý produkt má mnohem pórovitější strukturu než vzduchem chlazená struska a má nižší hustotu [3].

1.1.2.4 Chemické a fázové složení vysokopecní strusky

Složení strusky závisí na nečistotách surovin výroby železa (ruda, koks a struskotvorné přísady). Po chemické stránce lze nalézt určitou analogii s prvkovým složením portlandského cementu, obsah těchto prvků a strukturní složení je však odlišné. Pro porovnání chemického složení strusky se v praxi používají často různé moduly, při nichž se chemické složení přepočítává na oxidy a poté se srovnávají jejich poměry. Jeden z nejběžněji používaných je nazývaný modulem zásaditosti. Modul vyjadřuje poměr součtu hmotnostního obsahu bazických oxidů CaO a MgO a součtu SiO_2 a Al_2O_3 . Pokud je poměr vyšší než jedna, označujeme strusku jako bazickou, struska s nižším poměrem je kyselá. Pro alkalickou aktivaci je vhodnější struska zásaditá [6,7].

Pokud jde o fázové složení, granulovaná vysokopecní struska sestává převážně z amorfni fáze, která má zásadní vliv na reaktivitu. Částečně se objevují i fáze krystalické. Vliv na obsah těchto krystalických fází mají jednak podmínky chlazení, ale také chemické složení původní taveniny vysokopecní strusky před chlazením. V případě kyselých strusek se nejčastěji vyskytuje minerál anortit a diopsid, u zásaditých jsou to pak minerály s vyšším obsahem CaO a MgO jako jsou akermanit $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, merwinit $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ a další. Jedinou samostatně hydratovatelnou fází ve struskách je $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Nejčastější výskyt síry je ve formě sulfidů, jako například minerál oldhamit $(\text{Ca,Mg})\text{S}$ [6,8].

1.1.2.5 Použití vysokopecní strusky

Používání strusky z výroby železa se datuje už století zpět v mnoha zemích. V USA se struska používala v silničním stavitelství již v roce 1830, jako podloží pro železnice v roce 1875, a jako součást cementu od roku 1880. Velký rozvoj začal v posledních desetiletích, kdy posledních 25 let se využívá v podstatě veškerá vyrobená struska. Důležité je zejména použití v cementářských směsích. Struska je v dnešní době nedílnou součástí těchto směsí a podle evropských norem na cement (např. EN 197-1) mohou cementy obsahovat 6 až 95 hm. % strusky. Použití strusky je oproti konkurenčním materiálům buď finančně obdobné, nebo cenově výhodnější [3,10]

1.1.3 Látky pro aktivaci AAS

Jako látky se pro alkalickou aktivaci strusky většinou používají soli alkalických kovů nebo alkalické hydroxidy. Volba aktivátoru má velký vliv na dobu tuhnutí i vlastnosti vzniklého materiálu. Pan Glukhovský rozdělil aktivátory do šesti skupin [2]:

- Hydroxidy alkalických kovů: MOH (M = alkalický kov)
- Nekřemičitanové soli silných kyselin: M_2SO_4
- Nekřemičitanové soli slabých kyselin: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF a další
- Křemičitany: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$
- Hlinitany: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$
- Hlinitokřemičitany: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$

Ze všech možných aktivátorů jsou nejvíce používány, dobře dostupné a ekonomicky výhodné NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ a Na_2SO_4 . V laboratorních studiích byly rovněž testovány sloučeniny draslíku. Reálná aplikace těchto sloučenin je však vzhledem k problematičtější dostupnosti a vyšším nákladům velmi omezená. Vlastnosti sodných a draselných sloučenin jsou však velmi podobné a vzhledem k nákladnosti draselných jsou proto sodné mnohem více využívány [2].

1.1.3.1 Hydroxid sodný

Hydroxid sodný je jedna ze tří základních pohonných jednotek chemického průmyslu sdílející svou pozici s uhličitánem sodným a kyselinou sírovou. Neexistuje téměř žádná chemická látka, která by pro svou výrobu nepotřebovala jednu nebo více z těchto tří základních chemických látek. Obchodně známý hydroxid sodný se vyrábí elektrolýzou solanky (roztoku NaCl). Kromě kapalných formy jsou komerčně dostupné čtyři základní druhy pevného NaOH : peckovitý, směsný a perličkový [2].

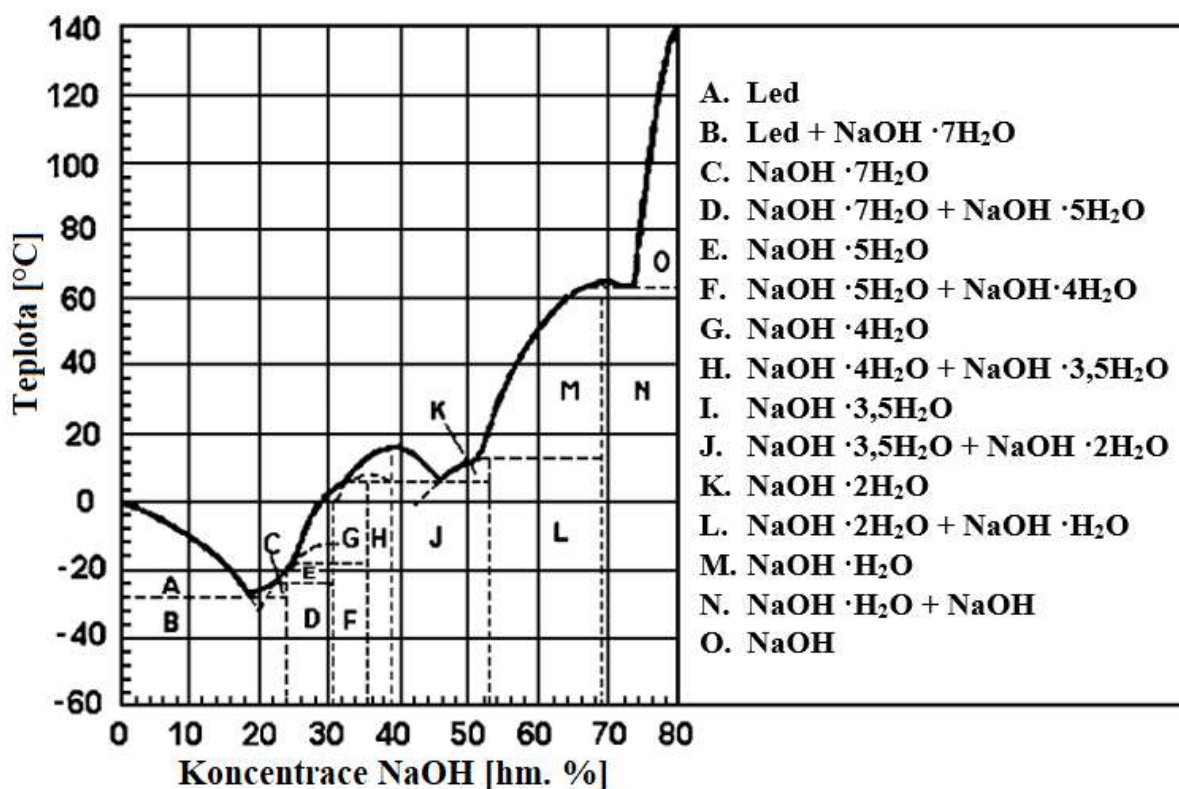
1.1.3.1.1 Výroba hydroxidu sodného

Pevný hydroxid se získává chlazením roztaveného hydroxidu sodného, ze kterého byla odpařena veškerá voda v kovových bubnech. Vločkový hydroxid sodný je vyráběn protlačováním roztaveného hydroxidu přes vločkovací válce za vzniku vloček jednotné

tloušťky. Vločky jsou obroušeny a přebírány na několik kontrolovaných velikostí. Výroba perličkového hydroxidu sodného zahrnuje plnění roztaveného hydroxidu sodného do perličkovací věže za předepsaných podmínek, čímž vzniká perlička přesné předepsané velikosti. Pevný, vločkový i perličkový hydroxid sodný má stejné chemické složení a liší se pouze velikostí a tvarem částic [2].

1.1.3.1.2 Vlastnosti

Bezvodý hydroxid sodný má hustotu $2,13 \text{ g/cm}^3$ při 20°C a bod tání 318°C . Existuje šest hydrátů: $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, které existují v přesyceném roztoku. Systém $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ je zobrazen níže (Obrázek 1) a je v něm viditelná přibližná rozpustnost NaOH ve vodě 53 % při 20°C [2]. Z důvodu tvorby hydrátů mohou nastat praktické potíže při skladování a aplikaci. Při nízkých teplotách může dojít k vylučování hydrátů, proto je možné koupit pouze roztoky hydroxidu o koncentraci do 50 hm. %, popřípadě hydroxid v pevné formě.



Obrázek 1: Fázový diagram $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ závislosti teploty na konc. vodného roztoku NaOH , převzato z [2] a dopraveno

Rozpouštění pevného NaOH má za následek uvolnění velkého množství tepla při nízkých koncentracích. Množství uvolněného tepla vrůstá do koncentrace 15 % a dále s koncentrací klesá. Viskozita roztoku NaOH s koncentrací značně narůstá a při maximálních dosažitelných koncentracích má viskozitu sirupu až řídkého medu [2].

Protože se při ředění NaOH uvolňuje velké množství tepla, je zapotřebí přijmout zvláštní opatření pro ředění těchto roztoků [9]:

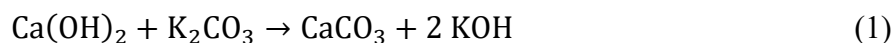
- 1) Roztok NaOH se ředí vždy tím způsobem, že se roztok lije do vody a za stálého míchání. Při nedostatečné míchání může dojít k nahromadění roztoku na jednom místě, následné rychlé zvýšení teploty při rozředění může způsobit var a případné nahromadění výparů může vést až k okamžité prudké erupci.
- 2) Voda by měla být vždy vlažná mezi 30 a 40 °C, nikdy ne horká ani studená.

1.1.3.2 Hydroxid draselný

Hydroxid draselný je známý jako louh draselný. Je to silně bazická látka podobná hydroxidu sodnému. Je to důležitá chemikálie chemického průmyslu a používá se například při výrobě čokolády, kaka, barvení textilu, nebo jako elektrolyt do baterií.

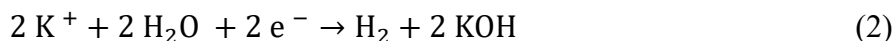
1.1.3.2.1 Výroba

Dříve byl vyráběn starou metodou vaření roztoku uhličitanu draselného s hydroxidem vápenatým (hašeným vápnem). Reakce probíhá podle následující rovnice:



Vysrážený uhličitan vápenatý byl odfiltrován a vzniklý hydroxid sodný byl v roztoku zkoncentrován. Tento způsob, využívající potaš vyextrahovaný z dřevného popele a hašené vápno, byl znám pravděpodobně již v antických dobách a byl velmi důležitou metodou výroby hydroxidu draselného až do konce 19. století [11].

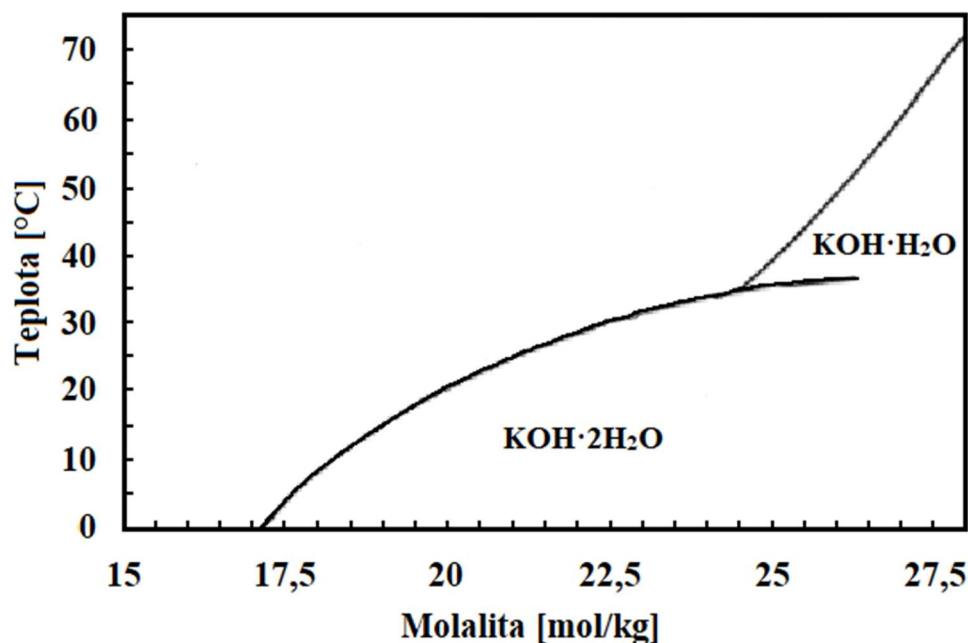
V dnešní době byla tato metoda výroby nahrazena modernější výrobou elektrolýzou roztoku chloridu draselného:



Současně probíhá i anodová oxidace chloridových iontů za vzniku chlóru jako vedlejšího produktu [11].

1.1.3.2.2 Vlastnosti

Hydroxid draselný je bílá krystalická látka, která má silné hygroskopické vlastnosti. Je velmi dobře rozpustný ve vodě, nižších alkoholech i v ostatních polárních rozpouštědlech. Stejně jako hydroxid sodný způsobuje rozpouštění ve vodě silnou exotermickou reakci a ředění roztoku také. Při rozpouštění je proto nutné dbát velké opatrnosti, může dojít dokonce k varu [12]. Hydroxid draselný tvoří tři hydráty: $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{KOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Tvorba monohydrátu a dihydrátu je popsána v diagramu $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ (Obrázek 2), tetrahydrát hydroxidu draselného je používán jako sušivo při chemických syntézách. Z důvodu tvorby hydrátů je hydroxid draselný nejčastěji prodáván ve formě pevných pecek.



Obrázek 2: Fázový diagram KOH-H₂O závislosti teploty na molalitě vodného roztoku KOH, převzato z [34] a upraveno

1.1.3.3 Uhličitan sodný

Uhličitan sodný je bezvodý prášek nebo granulovaný materiál s obchodním označením soda na praní (dále jen soda). Uznávaná obchodní norma pro sodu je vyjádřena ekvivalentním obsahem nad 99 hm. % Na₂CO₃. Podle fyzikálních vlastností lze sodu rozdělit na lehkou a těžkou. Lehká soda má hustotu 510–620 kg/m³ a vzniká kalcinací sraženiny Na₃H(CO₃)₂ rekuperací z karbonatačních věží nebo krystalizérů. Těžká soda má hustotu 960–1060 kg/m³ a vzniká hydratací lehké sody a následnou dehydratací pomocí kalcinace za vzniku hustších krystalů [2].

1.1.3.3.1 Zdroje a výroba

Uhličitan sodný je získatelný jednak z přírodních zdrojů, hlavně ale výrobou. Existují i přírodní sraženiny s obsahem Na₂CO₃, obvykle v kombinaci s různými chloridovými nebo síranovými solemi [2].

Tyto sraženiny se vyskytují na různých místech, například v roztocích solanky v mělkých jezerech nebo povrchových či podpovrchových krystalech. Výskyt je ve velkém množství minerálů [2].

Většina syntetické sody pochází ze Solvayova výrobního procesu, zbytek například z výroby chloridu amonného. Solvayův proces je cenově, technologicky a energeticky náročný, dochází také ke vzniku vedlejších produktů, jako je chlorid vápenatý a chlorid sodný, které jsou při vypouštění nežádoucí pro životní prostředí. Z tohoto důvodu je celková světová produkce Na₂CO₃ stále snižována [2].

1.1.3.3.2 Vlastnosti a použití

Soda se vyskytuje v modifikacích bezvodá, hemihydrát a dekahydrát s tím, že při rozpouštění ve vodě mají tyto látky různé rozpouštěcí teplo. Rozpustnost sody v čisté vodě stoupá až do teploty 35,4 °C, následně postupně klesá. Při teplotě 35,4 °C má nasycený roztok sody mezi 30 a 33 hmotnostními procenty Na_2CO_3 . Po nasycení roztoku se jakákoliv soda přeměňuje od -2 do 32 °C na dekahydrát, mezi 32 a 35,4 °C na heptahydrát a nad 35,4 °C na monohydrát [2].

Na_2CO_3 je používán jako chemické aditivum k portlandskému cementu. Při nízké dávce může být uhličitán použit jako urychlovač hydratace, při vysoké dávce ale naopak funguje jako zpomalovač [2].

1.1.3.4 Vodní skla

Vodní skla jsou nejpravděpodobnější perspektivou budoucí aplikace jako alkalických aktivátorů. Nejznámější jsou vodní skla sodná a draselná. Obecný vzorec vodních skel je $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, kdy Me rozumíme sodík, draslík, popřípadě existují i lithná vodní skla. Hodnota molárního poměru je v praxi označována jako křemičitý modul a je to základní charakteristika vodních skel. U prodáváných sodných skel se n (molární poměr Me_2O a SiO_2 nejběžněji pohybuje od 1,6 do 3,6, u draselných od 1,7 do 5 a u lithných od 3 do 35. Samozřejmě existují i vodní skla s jinými poměry, u těch jsou ale problémy se stabilitou. Poprvé bylo vodní sklo objeveno Van Helmontem v roce 1640, který zkombinoval oxid křemičitý s nadbytkem alkalických látek a na vlhkých místech získal tekutinu. Později byly prováděny podrobnější výzkumy vlastností a navrženy různé aplikace těchto látek jako lepidla, cementy, barvy, detergenty či právě alkalické aktivátory [2,15].

1.1.3.4.1. Výroba

Vodní skla se v současné době vyrábí nejběžněji dvěma procesy (viz Obrázek 3) [13]:

a) Výroba z pevného křemičitanu sodného nebo draselného

Sodné/draselné vodní sklo je vyráběno ze sklářského písku (70–75 hm. % oxid křemičitý) tavením ve sklářské vanové peci při teplotě 1400–1600 °C s pomocí sklářských tavidel (Na_2CO_3) která mají za úkol usnadnění tavení sklářského písku. Roztavená sklovina je prudce zchlazena za účelem rozpraskání na co nejmenší části (vzhledově podobné kouskům ledu) což následně usnadní rozpouštění. Vzniklý materiál je následně rozpouštěn za regulované teploty a tlaku v autoklávu ve vodě za pomoci příslušného hydroxidu za vzniku tekutého vodního skla (vhodné pro všechny druhy vodních skel).

b) Výroba hydrotermální reakcí

Křemičitý písek je v autoklávu přímo rozpouštěn za pomoci hydroxidu a vody při definované vodě a tlaku na sodné vodní sklo.



Obrázek 3: Schéma výroby vodního skla, převzato z [13] a částečně upraveno

1.1.3.4.2. Vlastnosti a aplikace

Vodní skla jsou většinou prodávána v kapalné formě a rozpouštění ve vodě je endotermní reakce. Kromě křemičitého modulu se u vodních skel často stanovuje hustota, pH a viskozita. S narůstající teplotou viskozita vodních skel klesá, ale může také klesat rozpustnost některých metakřemičitanů. Pro každý modul je dána prahová koncentrace, po jejímž překročení drasticky narůstá viskozita. Tato koncentrace závisí také na typu kationtu v roztoku [2].

Sodné vodní sklo bylo široce používáno jako urychlovač tuhnutí betonů. V současnosti je stále často využíváno jako urychlovač a je jedním z nejúčinnějších alkalických aktivátorů. Aplikace draselných skel je limitována zejména jejich vyšší cenou [2].

1.1.4 Hydratace alkalicky aktivovaných systémů

V běžné technologii cementů je za proces hydratace považována reakce mezi cementem a vodou. V případě alkalicky aktivovaných materiálů je hydratací proces chemické reakce mezi mletou vysokopepní struskou a vodou za přítomnosti alkalického aktivátoru. Aktivátor se nejčastěji přidává rozpuštěný v mísící vodě, nebo může být například smíchán s mletou struskou za sucha a následně teprve s vodou. Jemné částice strusky se následně ve vodě rozptýlí za vzniku pasty.

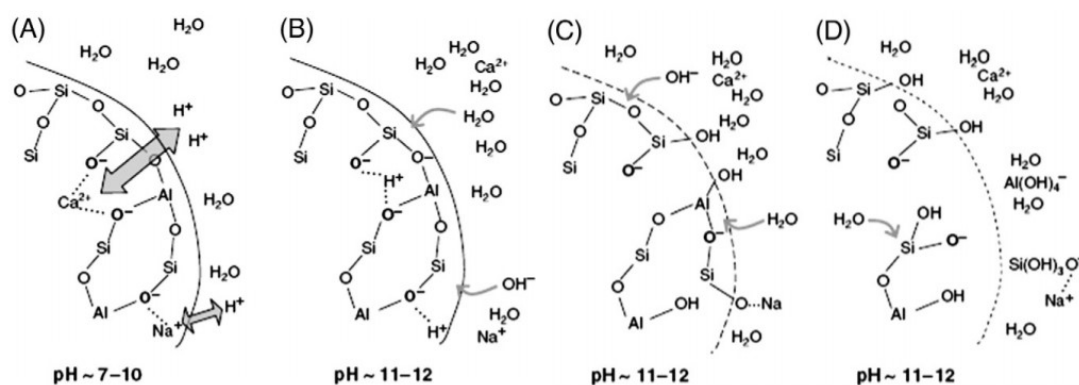
Ve srovnání s hydratací portlandských cementů je proces výrazně složitější, protože máme různé vlastnosti strusky podle zdrojů a na samotnou hydrataci má také zásadní vliv volba a dávkování aktivátoru.

1.1.4.1 Mechanismus hydratace

Alkalická aktivace vysokopecní strusky je složitý proces skládající se z několika kroků:

- 1) Rozpouštění skelné fáze
- 2) Proces nukleace s následným růstem pevných hydratačních produktů
- 3) Interakce a procesy na fázovém rozhraní
- 4) Pokračování těchto reakcí, jejichž hnacím prvkem je difuze reaktantů přes již vzniklou vrstvu produktů

Skelná fáze jemně mleté granulované strusky obsahuje velké množství vápníku a nízké množství hliníku. Na obrázku 3 je znázorněn mechanismus rozpouštění skelné fáze o obsahu Ca^{2+} a Na^+ . Právě vysoký obsah Ca^{2+} má za následek velmi dobrou rozpustnost strusky v alkalickém prostředí.



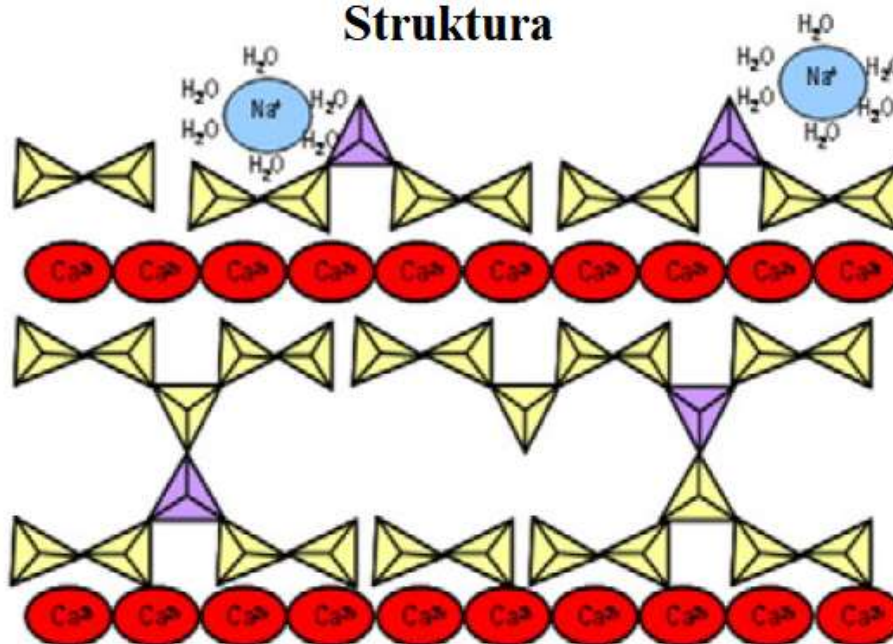
Obrázek 4: Schéma rozpouštění skelné fáze o obsahu Ca^{2+} a Na^+ [16]

Při rozpouštění skelné fáze (Obrázek 4) dochází nejprve k substituci H^+ iontu za ionty Ca^{2+} a Na^+ (A), následně dojde k hydrolýze Al-O-Si vazeb (B), rozpad depolymerizované skelné sítě (C) a uvolnění Si a Al (D). Rozpadají se Si-O-Si vazby, Al-O-Al, Al-O-Si. Po celém složitém procesu následuje vznik hydratačních produktů [16,17].

Vzniklé hydratační produkty jsou známy jako C-A-S-H gely. Tyto gely jsou často připodobňovány k C-S-H gelům, které vnikají při hydrataci portlandského cementu. C-A-S-H gely jsou ale tvořeny delšími řetězci a je zde výrazně nižší poměr Ca/Si. Struktura vzniklého gelu se liší zejména volbou aktivátoru. Při použití NaOH je struktura gelu mnohem uspořádanější s vyšším stupněm krystalinity, naopak při použití vodního skla je struktura méně uspořádaná a vzniklý gel má nižší poměr Ca/Si [6,17].

Celý proces tvorby gelu je pro znázornění složitý, proto byla do práce vložena až výsledná struktura (Obrázek 5), kde žlutě jsou zobrazeny křemičitanové tetraedry, fialově hlinitanové, modře sodné ionty solvatované molekulami vody a červené ionty vápníku [17].

2D C-A-S-H Struktura

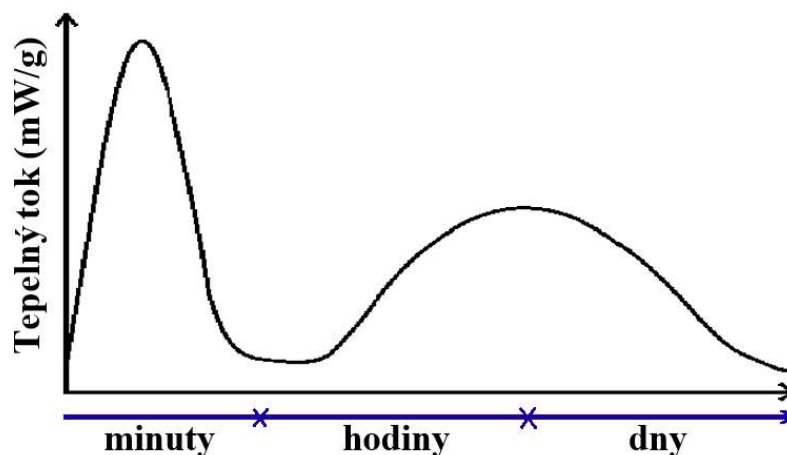


Obrázek 5: Schéma struktury C-A-S-H gelu [17]

Kromě tohoto CASH gelu vzniká mnoho dalších hydratačních produktů, jako je hydrotalcit ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), monosulfát ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) a další. Vznik těchto produktů závisí na používaném aktivátoru, složení použité strusky a také podmínkách zrání [8,18].

1.1.5 Teplotní průběh při hydrataci

Známe tři základní typy kalorimetrických křivek. Průběhy těchto křivek se liší použitím aktivátorů. Z důvodu následné práce pouze s aktivacími roztoky NaOH a KOH je zde uvedena v obrázku (Obrázek 6) pouze křivka aktivace roztokem NaOH při teplotě 25 °C i 50 °C. Objevují se zde dva píky: jeden před indukční periodou a druhý po indukční periodě [14,15].



Obrázek 6: Náčrt kalorimetrické křivky tuhnutí alkalicky aktivované strusky, inspirováno [15]

První pík odpovídá dorozpuštění strusky v roztoku alkalického aktivátoru a probíhá v období prvních minut po namíchání pasty, druhý pík je poté samotný proces hydratace a začíná až po hodinách od namíchání. Takto tvarované křivky připomínají křivky popisující hydratační teplo při hydrataci portlandského cementu [15]

1.2 Reologie

Jedná se o odvětví fyziky, ve kterém reologové popisují deformační a tokové chování jakéhokoliv druhu materiálu. Termín pochází z řeckého slova „rhei“, což znamená „tekoucí“. Pokud je na materiál působeno silou, dochází k jeho deformaci. Pokud dochází k zvětšování deformace s dobou působení síly, materiál teče. Vztah mezi působící silou (tečné napětí) a rychlostí změny deformace (smykovou rychlostí) udává viskozita materiálu [18].

1.2.1 Newtonovské kapaliny

Jsou to látky, které se řídí Newtonovým zákonem viskozity. Tento zákon stanovuje vztah mezi napětím a rychlostí deformace jako přímou úměru [18].

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad (3)$$

Kde τ je tečné napětí v tekutině, v je rychlost toku, x souřadnice ve směru kolmém na směr proudění a η je dynamická viskozita, která je pro danou látku konstantní při dané teplotě. Podíl dynamické viskozity a hustoty poté označujeme jako kinematická viskozita [18].

1.2.2 Nenewtonovské kapaliny

Jsou to látky, které se při laminárním toku neřídí Newtonovým zákonem viskozity. Poměr tečného napětí a rychlostního gradientu u nich není konstantní, závisí na hodnotě rychlostního gradientu. Podle průběhu závislosti tohoto gradientu na tečném napětí jsou rozlišovány různé druhy nenewtonovských kapalin [19]:

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

1.2.3 Reometry

Moderní reometry jsou zařízení, které mohou být použity pro smykové a torzní zkoušky. Tato zařízení pracují buďto se spojitou rotací, nebo torzními kmity (oscilacemi). Zásadní pro dané měření je volba vhodného měřicího programu [20].

Absolutní hodnoty, jako například viskozita, lze stanovit pouze absolutním měřicím systémem. Absolutní hodnoty nekorelují s velikostí měřicího systému, proto jsou pro měření předepsány specifické normy ISO 3219 a DIN 53019. Tyto normy popisují geometrie kužel/deska, soustředné válce a systém deska/deska [20].

1.2.3.1 Sestavení kužel/deska (cone/plate, CP)

Tento systém je vhodný pro všechny typy tekutin, použitelnost na disperze je omezena na určitou maximální velikost částic. Podle normy ISO se doporučuje použít kužel o $\alpha = 1^\circ$. Kužely s úhlem větším než 4° jsou považovány za nestabilní. Pro přesné měření se používají kužely se zkrácenou špičkou. Rozhodujícím parametrem je mezera nastavená ve středu kužele a . Pro maximální velikost částic d (kde d je maximální rozměr částice) pak platí pravidlo: $d < a/10$. Vždy dávkujeme o něco více vzorku než je potřeba, necháme sjet zařízení do polohy pro oříznutí (typicky $a + 10 \mu\text{m}$), odstraníme přebytečný vzorek kolem kužele a následně necháme sjet zařízení do měřicí polohy, díky čemuž vzniká na okraji malé vydutí [20].

- Výhody:

Potřeba pouze malého množství vzorku, snadné čištění, v celém systému jsou stejné podmínky stříhu.

- Nevýhody:

Díky malé mezeře a je systém vhodný jen do určité velikosti částic, na okraji kuželu může dojít k migraci vzorku, vytvoření mezery nebo vysychání. Z těchto důvodů se často používají zařízení jako lapače rozpouštědla, kdy je použita krytka a na rozhraní mezi krytkou a válcem je nakapán olej, díky čemuž je zabráněno úniku rozpouštědla ze zařízení [20].

1.2.3.2 Sestavení soustředné válce (concentric cylinders, CC)

Tato zařízení se používají pro kapaliny s nízkou viskozitou. Je zde poměrně úzká měřicí mezera, poměr průměru válce a nádoby nesmí přesahovat 1,0847. To znamená, že pro válec o průměru 17 mm nesmí vnitřní průměr měřicí nádoby přesahovat 18,44 mm, z čehož vyplývá šířka měřicí mezery pouze 0,72 mm kolem válce [20].

- Výhody:

snadné plnění měřicí nádoby, díky velkému vnějšímu povrchu nádoby je zde snadná temperace, snadno se eliminuje vysychání

- Nevýhody:

Vyžaduje relativně velké množství vzorku, náročnější na čištění

1.2.3.3 Sestavení deska/deska (plate/plate, PP)

Systémy doporučené pro testování past, gelů, měkkých látek nebo vysoce viskózních polymerních tavenin. Doporučené šířky měřicích mezer jsou od 0,5 do 1 mm. Obecně platí stejné plnění jako u CP systémů. [20]

- Výhody:

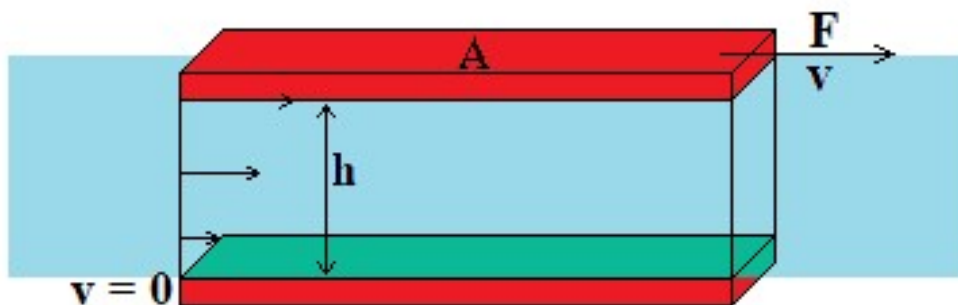
Opět relativně malé množství vzorku, variabilita nastavení měřicí mezery, možnost měření vysoce viskózních vzorků, disperzí s většími částicemi, gely s trojrozměrnou strukturou a měkké pevné látky (sýr a elastomery), další výhodou je velmi snadné čištění

- Nevýhody:

Nikde v mezeře nejsou konstantní smykové podmínky, protože smyková rychlost na okraji je vyšší než ve středu desky, na okrajích může opět docházet k migraci vzorku z mezery a k vysychání

1.2.4 Základní reologické veličiny rotačních zkoušek

Pro definici reologických parametrů používáme model dvou destiček potřebný pro popis chování toků (Obrázek 7). Stříh se aplikuje na vzorek vložený mezi tyto desky. Spodní deska je stacionární a namontovaná na velmi tuhé podpěře, horní deska se pohybuje rovnoběžně s deskou spodní [21].



Obrázek 7: Schéma modelu destiček popisující chování toků, inspirováno [20]

a) Smykové napětí (Shear stress)

$$\tau = \frac{F}{A} = \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \quad (4)$$

Smyková síla působící na smykovou oblast A, vypočítá se pomocí softwaru. Reometr zaznamenává smykovou sílu pomocí točivého momentu v každém měřicím bodě. Točivý moment je buďto nastavený, nebo je určen z předvolené hodnoty otáček a síly odporu vzorku na známé smykové ploše [20].

b) Smyková rychlost (Shear rate)

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} = \left[\frac{1}{\text{s}} \right] \quad (5)$$

Taktéž spočtena pomocí softwaru. Reometr zaznamenává rychlost otáčení při každém měření, rychlost otáčení často nastavena předem. Velikost smykové mezery (výška gapu) je taktéž známa a je přednastavena [20].

c) Mez toku (yield point, yield stress)

Nejzákladnější parametr u zkoumaných látek. Je to minimální síla, kterou je nutno na materiál působit, aby došlo k narušení soudržnosti materiálu a materiál začal téct. Tato hodnota v praxi znamená sílu, která je potřebná k narušení soudržných sil mezi částicemi vzorku, například k zahájení čerpání. Z reologického hlediska je mez toku

mezní smykové napětí, jehož jednotkou je Pa (pascal). Určení meze toku není absolutní materiálovou konstantou, protože hodnota závisí na úpravách vzorku, metodách měření a způsobu vyhodnocení [20].

V praxi jsou vždy nejdříve danou metodou naměřeny tokové křivky a na ty se poté pro vyhodnocení aplikují matematické modely, které sedí na naměřená data. Nejjednodušším je Binghamův model [20]:

$$\tau = \tau_B + \eta_B \cdot \dot{\gamma} \quad (6)$$

Kde τ_B je Binghamova mez toku, η_B Binghamova viskozita odvozená ze sklonu křivky a $\dot{\gamma}$ smyková rychlost. Podle tohoto modelu se po překonání meze toku vzorek chová jako newtonská kapalina, kdy plastická viskozita nezávisí na rychlosti smykové deformace. Toto však obvykle neplatí, a proto se využívá řada dalších modelů, např. model Herschel-Bulkley (rovnice 7):

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (7)$$

Kde τ je smykové napětí, τ_0 je mez toku, k je index konzistence, $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost a n je tokový index (pro $n < 1$ pseudoplastické chování, $n = 1$ Binghamské a $n > 1$ dilatantní). [20]

1.2.5 Základní reologické veličiny oscilačních zkoušek

Mimo základních veličin u rotačních zkoušek (smykové napětí...) zavádíme u oscilací další vztahy a veličiny charakterizující danou látku [20]:

- a) Smyková deformace (Shear deformation, shear strain)

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad (8)$$

Kde γ je smyková deformace, s je vychýlení horní vrstvy látky a h je smyková mezera (vrstva analyzovaného vzorku). Tato deformace je vypočtena softwarem a vzhledem k podílu obou veličin v metrech je to bezrozměrné číslo po vynásobení stem udávané v procentech. Při hodnotě $\gamma = 1$ je tedy hodnota deformace 100 %. V závislosti na typu materiálu a způsobu měření však často dosahuje až o několik řádů nižších hodnot. Jedním z klíčových parametrů pro oscilační měření je její amplituda, neboť ta určuje, zda se během měření porušuje struktura materiálu, nebo ne (lineárně viskoelastická oblast, LVO). Právě nalezení hranice LVO proto obvykle předchází jakémukoli jinému oscilačnímu měření [20].

- b) Komplexní smykový modul (Complex shear modulus)

$$G = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \quad (9)$$

Komplexní smykový modul je definicí zákona pružnosti pro oscilační smykové zkoušky. V tomto modulu je τ_A amplituda smykového napětí vyjádřená v Pa a γ_A je

amplituda deformace, která je bezrozměrná nebo vyjádřená v %. Modul popisuje celkové viskoelastické chování vzorku. Čím vyšší je hodnota tohoto modulu, tím tužší je materiál [20].

c) Paměťový a ztrátový modul (storage a loss modulus)

Moduly detailněji charakterizující danou látku, vypočteny pomocí softwaru ze komplexního smykového modulu. Paměťový (storage) modul popisuje z viskoelastického chování to elastické (chování vzorku v pevném stavu). Ztrátový (loss) modul naopak popisuje viskózní (kapalné chování vzorku). Z těchto modulů lze například vypožorovat, že pokud převládá paměťový modul, vzorek se chová spíše jako viskoelastická pevná látka. Pokud ovšem převládá modul ztrátový, vzorek se chová více jako viskoelastická viskózní kapalina [20].

d) Hranice linearity a hranice toku (yield point, flow point)

Hranice linearity (yield point) je značená τ_y . Jedná se o hodnotu smykového napětí, při které dochází k poklesu paměťového modulu z původně lineárního průběhu. Tento bod je popisován jako bod změkčení, například při stříhu. Někdy je také označován jako limit linearity.

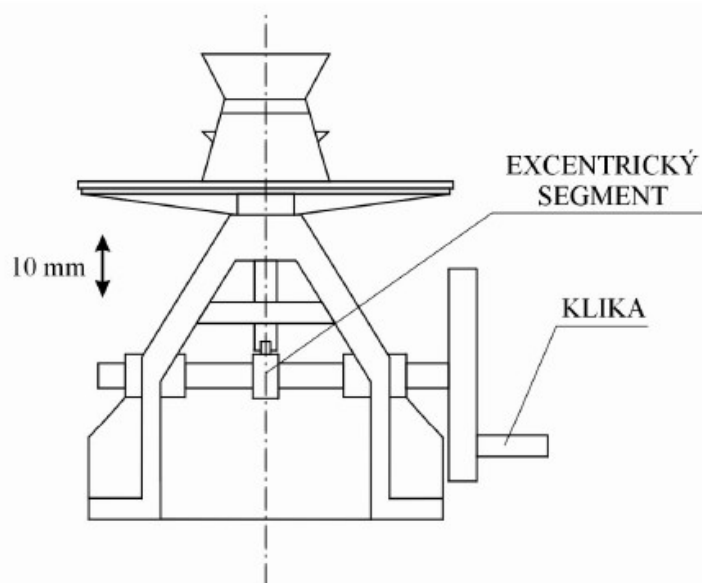
Při dalším zvyšování smykového napětí se dostáváme do momentu, kdy dojde k hranici toku (flow point). Tato hranice je značená τ_f a jedná se o hodnotu smykového napětí, při které dochází k průsečíku mezi paměťovým a ztrátovým modulem. Nad touto hodnotou smykového napětí u vzorku převládá viskozitní část a vzorek vykazuje více chování viskoelastické viskózní kapaliny.

1.3 Další metody zkoumání vlastností vzorku v čerstvém stavu

V práci byly použity i jiné metody výzkumu chování vzorku, které také určitým způsobem popisují i reologické vlastnosti. Tyto metody nejsou tolik přístrojově náročné a nemohou poskytnout tolik informací o vzorku, ale mají také vypovídající hodnotu o vlastnostech materiálu, a právě díky své jednoduchosti i velký praktický význam [21].

1.3.1 Střásací stolek

Metoda zkoumající rozlivové schopnosti vzorku. Dle normy ČSN EN 1015-3 máme střásací stolek (Obrázek 8) a kovový kužel o výšce $(60 \pm 0,5)$ mm, vnitřním průměru $(100 \pm 0,5)$ mm ve spodní části a $(70 \pm 0,5)$ mm v horní části. Pro jeho plnění lze využít násypku, jež je na obrázku také znázorněna. Kužel se naplní zkoumaným vzorkem a zarovná se až s horní hranou kužele, následně se kužel lehce zvedne kolmo vzhůru a je změřen průměr rozlitého koláče ve dvou na sebe kolmých směrech. Dále je provedeno 15 svislých pádů s konstantní frekvencí jeden pád za sekundu z předepsané výšky 10 mm a opět se měří průměr rozlitého vzorku [21].



Obrázek 8: Schéma střásacího stolku [21]

1.3.2 Vicatův přístroj

Ruční nebo automatický Vicatův přístroj (Obrázek 9) slouží ke stanovení doby tuhnutí cementových past dle ČSN EN 196-3, lze jej však použít pro širší spektrum anorganických pojiv včetně alkalicky aktivovaných past. Tuhnutí je zkoumáno prostřednictvím vnikáním jehly do připravené pasty. Jehla o průměru $(1,13 \pm 0,05)$ mm má účinnou délku minimálně 45 mm a celkovou hmotnost pohyblivé části (300 ± 1) g. Pro stanovení konce tuhnutí je pak jehla s nástavcem o průměru 5 mm, která umožňuje malé vpichy. Vicatův prstenec s pastou je z pryže, plastu nebo mosazi a má normovanou výšku $(40,0 \pm 0,2)$ mm a vnitřní průměr (75 ± 10) mm. Podle normy ČSN EN 196-3 je stanovení prováděno pod vodou, zejména kvůli zamezení vysychání [21].

1.3.2.1 Stanovení začátku tuhnutí

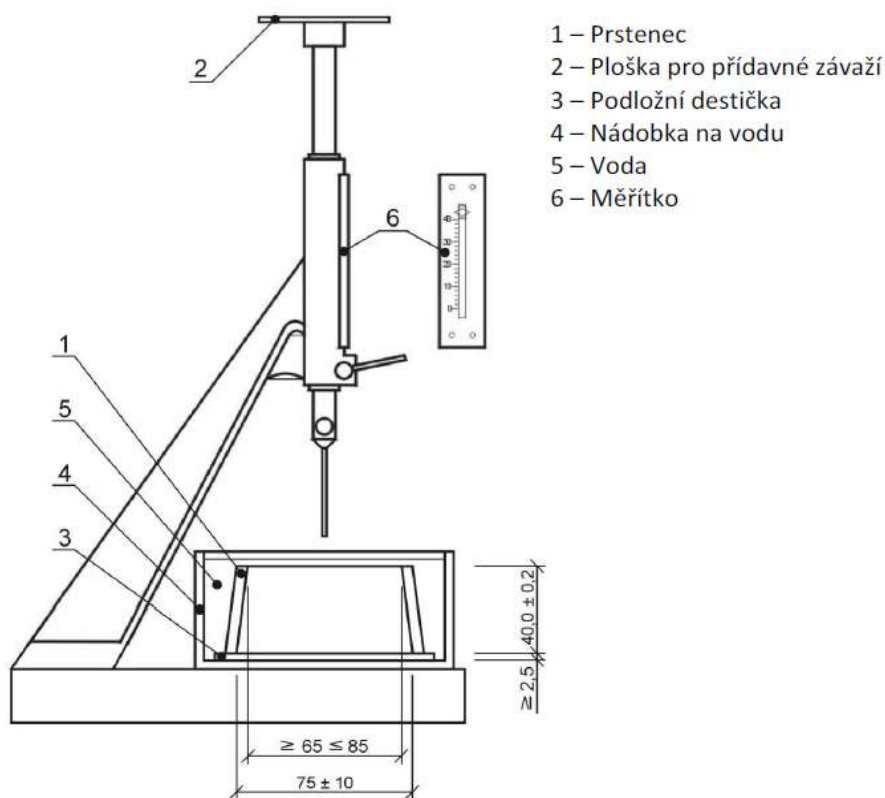
Jehla se spustí dolů tak, aby byla ve styku s povrchem analyzovaného vzorku ve Vicatově prstenci a v této pozici se nechá jednu až dvě sekundy. Poté se rychle uvolní pohyblivá část a dochází k vnikání jehly do středu namíchané směsi. Následně je na stupnici odečtena hloubka vniknutí jehly do směsi po ustálení polohy, nejpozději však po 30 sekundách. Po každé zkoušce je jehla ihned očištěna [21].

Vpichy jsou opakovány na stejném vzorku v různých místech, nejméně však 8 mm od okraje prstence, 10 mm od předchozího vpichu a 5 mm od ostatních vpichů ve vhodných časových intervalech. Počátek tuhnutí je stanoven jako doba od začátku míchání, kdy je poprvé vzdálenost mezi jehlou a podložní destičkou pod vzorkem větší nebo rovna 6 mm [21].

1.3.2.2 Stanovení konce tuhnutí

Ruční Vicatův přístroj je osazen jehlou s nástavcem umožňujícím pozorování malých vpichů. Vicatův prstenec se vzorkem se otočí hladkou stranou nahoru, jehla s nástavcem se opět spustí tak, aby byla v kontaktu se vzorkem, a v této poloze se nechá jednu až dvě sekundy. Poté se rychle uvolní pohyblivá část a jehla se nechá vnikat svisle do středu namíchané směsi.

Vpichy se opakují ve stejné vzdálenosti jako při stanovení začátku tuhnutí. Konec tuhnutí nastává v momentu, kdy kruhový nástavec jehly poprvé nezanechá kružnicový obrys na povrchu vzorku. Pro potvrzení konce tuhnutí musí být provedeny vpichy na dalších dvou místech [21].



Obrázek 9: Schéma Vicatova přístroje pro stanovení tuhnutí [21]

1.4 Kalorimetrie

Kalorimetrie může být obecně definována jako metoda pro měření tepelných pochodů při chemické reakci. Během reakce mezi alkalickým aktivátorem a struskou dochází k značným tepelným pochodům, které lze kalorimetricky zaznamenat. Jsou získána data tepelných toků v závislosti na čase, která usnadňují pochopení jednotlivých procesů hydratace alkalicky aktivované strusky [24].

Existuje několik typů kalorimetrů, které se liší způsoby měření. Při izotermické kalorimetrii je po dobu měření udržována konstantní nastavená teplota v reakční cele. Při celém procesu je měřeno teplo, které je potřeba dodat nebo odebrat při ohřívání/ochlazování cely pro udržení konstantní teploty. Tepelné průchody jsou měřeny Seebeckovým teplotním senzorem. [24].

1.5 Dosavadní výzkum reologie AAP

AAP jsou z reologického hlediska dle dostupných studií [25,26,31,35,36] nejčastěji popisovány jako pseudoplastické suspenze s mezí toku. Jejich reologické vlastnosti jsou nejčastěji charakterizovány pomocí modelu Herschel–Bulkley a tyto vlastnosti se v závislosti na čase mění.

Při reologických výzkumech [26] bylo zjištěno, že při narůstajícím objemu aktivačních roztoků dochází k poklesu meze toku, což má kladný efekt při snižování energie vynaložené k čerpání i zhutňování připravených směsí. S nárůstem objemu aktivačního roztoku např. při aktivaci popílku dochází k poklesu meze toku, podobné chování je očekáváno i v aktivaci vysokopecní strusky. Dále ve srovnání s cementovými pastami vykazuje alkalicky aktivovaný popílek obecně nižší meze toku [29]. Vyšší tekutost u alkalicky aktivovaných materiálů umožňuje snazší zatékání do pórovitých míst při aplikaci. Betony se často míchají určitou dobu před aplikací (zejména z důvodu přepravy na místo použití), proto je nutné se vyhnout nárůstu viskozity a tím snížení tekutosti v této době. U cementů tomuto jevu zamezují používané organické plastifikátory, ovšem při použití na AAS nedosahují stejného efektu [25–27].

Při reologických výzkumech past byla pozorována zejména časová změna meze toku v prvních minutách až desítkách minut měření v závislosti na použitém aktivátoru. Při porovnání hydroxidu sodného a draselného se sodným vodním sklem bylo zjištěno, že při použití hydroxidů dochází k velmi rychlému nárůstu meze toku již v řádech minut, oproti tomu pasty s vodním sklem v těchto intervalech vykazovaly minimální nárůst meze toku [25,26]

Při porovnání smykového napětí za konstantní smykové rychlosti v čase u past aktivovaných vodním sklem, hydroxidem sodným a směsí NaOH a Na₂CO₃ v rané fázi po namíchání bylo zjištěno, že u vodního skla dochází v určitém čase k maximu smykového napětí, to následně zase klesá a pak je jeho hodnota prakticky konstantní až do začátku tuhnutí. U aktivace hydroxidem sodný dochází v závislosti na čase k trvalému nárůstu smykového napětí, u směsi NaOH a Na₂CO₃ je nárůst smykového napětí pozvolnější [31].

Pánové Kashani a kolektiv měřili také vliv koncentrace aktivátoru na mez toku. Při použití hydroxidů při dávce $4,5 \cdot 10^{-4}$ molu hydroxidu na gram strusky je po 15 minutách pětinasobná mez toku, než pokud je použit roztok poloviční koncentrace. Z toho vyplývá zásadní vliv reologických vlastností na koncentraci aktivátoru. Dále bylo z tokových křivek pro vzrůstající a následně klesající smykovou rychlost zjištěno, že ve druhé fázi měření s klesající smykovou rychlostí dosahovala pro danou smykovou rychlost viskozita nižších hodnot. Z těchto informací vyplývá, že při měření první tokové křivky při růstu smykové rychlosti dochází k dorozmíchání vzorku, jehož vlastnosti se v čase mění, teprve křivka z měření při poklesu smykové rychlosti je objektivní [25].

Rozdílné chování past podle použití NaOH a KOH je způsobeno zejména solvatačními rozdíly sodných a draselných iontů (solvatace ve vodném prostředí = hydratace). Sodné ionty patří do skupiny kosmotropních iontů. Tyto ionty mají větší oblast primární hydratace (mají větší Stokesův poloměr, což je efektivní poloměr makroskopické sféry s hydrofilním povrchem). Naopak draselné ionty patří mezi ionty chaotropní. U těchto iontů převládá oblast sekundární hydratace (efektivní poloměr vnější elektronové slupky je u K⁺ větší díky dalšímu elektronovému orbitalu a tato větší vzdálenost od jádra zeslabuje elektrické pole a ovlivňuje vodíkové vazby v přímém okolí iontu). U primární solvatace jsou molekuly vody v okolí iontu silně orientované v elektrickém poli iontu (strukturovaná voda), což způsobuje omezení jejich pohybu. U sekundární hydratace je efekt mnohem slabší, molekuly vody nejsou zorientovány a dochází pouze k narušení běžné struktury vody [25,28].

Ve výzkumech struktury produktů alkalické aktivace pomocí spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR) bylo zjištěno, že u aktivace vodním sklem je lepší začlenění křemičitanových iontů ve výsledné struktuře C-A-S-H gelu, a tudíž že obsah křemičitanových iontů má pozitivní vliv na tvorbu výsledné struktury. Bylo také zjištěno, že při vyšší koncentraci vodního skla dochází k tvorbě kvalitnějších více rozvětvených struktur, a dále že vyšší obsah sodných iontů v aktivačních roztocích má katalytický vliv na rané fáze hydratačních reakcí [30], [32]. Katalytický efekt mají sodné ionty také na tuhnutí alkalicky aktivovaných struskových cementů [33]. Obě tyto informace o katalýze korelují s brzkým nárůstem viskozity po namíchání, zejména pokud je jako aktivátor použit koncentrovanější hydroxid sodný.

Obecně můžeme říct, že reologie AAS je dost neprozkoumaná oblast. Ze studií jasně vyplývá, že mimo strusky jako výchozí suroviny má hlavní vliv na reologii těchto materiálů právě aktivátor. Ve výzkumech jsou zatím pouze porovnání jednotlivých aktivátorů mezi sebou, popřípadě porovnání maximálně dvou koncentrací jednoho druhu aktivátoru [25,26]. Navíc dosud byly prakticky výlučně publikovány práce zabývající se tokovými křivkami a s tím související hodnoty meze toku a viskozity/indexu konzistence, zatímco oscilační měření jsou opomíjena. Tato bakalářská práce má tedy za cíl porovnat nejen pasty s různými aktivátory mezi sebou, ale také pasty s různou koncentrací jednoho konkrétního aktivátoru, a to pomocí rotačních i oscilačních testů.

2 PRAKTICKÁ ČÁST

Na začátku praktické části byla nejprve provedena příprava a charakterizace aktivačních roztoků. Charakterizaci obnášelo konduktometrické upřesnění roztoků, následné naředění na požadované koncentrace a stanovení jejich hustoty, viskozity a stanovení hustoty strusky.

Poté byly stanovovány struskové pasty s vodou o různém objemovém zlomku strusky pro výběr konzistence na další reologická měření. Následovala příprava alkalicky aktivovaných struskových past, stanovení jejich rozlivů, roztřesů, doby tuhnutí pomocí Vicatu a následná reologická měření. Ta obsahovala jednak měření viskozity vzniklých past, měření viskoelastických modulů a dlouhodobější měření těchto modulu v průběhu tuhnutí. Na závěr byly změřeny kalorimetrické křivky průběhu tuhnutí. Veškerá měření byla prováděna při teplotě 25 °C. Veškeré uváděné procentuální koncentrace u roztoků jsou hmotnostní.

2.1 Stanovené hustoty strusky

Hustota strusky byla stanovována pyknometrickou metodou pro stanovení objemové hmotnosti práškových materiálů podle normy ČSN EN ISO 18753.

Postup:

- 1) Byl zvážen čistý dokonale vysušený pyknometr. Následně byl zvážen pyknometr naplněný vodou, po vysušení také pyknometr s izopropanolem.
- 2) Do pyknometru byly naváženy na předvážkách 2 gramy strusky a poté byla struska převážena na analytických vahách a zapsána přesná hmotnost.
- 3) Pyknometr byl vložen do vakuovací nádoby napojené na membránovou vývěvu a vakuován jednu minutu.
- 4) Vývěva byla vypnuta a do pyknometru se struskou byl pomalu přikapáván isopropanol tak, aby nedošlo ke zviření.
- 5) Pyknometr se struskou a izopropanolem byl následně vakuován po dobu deseti minut, poté doplněn izopropanolem a znovu zvážen a z hmotností byla vypočtena hustota strusky podle rovnice 9. Měření bylo opakováno třikrát.

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

Kde hodnoty m jsou:

m_1 = hmotnost čistého suchého pyknometru

m_2 = hmotnost pyknometru s destilovanou vodou

m_3 = hmotnost pyknometru s izopropanolem

m_4 = hmotnost pyknometru se struskou a izopropanolem

2.2 Aktivační roztoky

Při praktické části bylo pracováno s alkalickými roztoky hydroxidu sodného a draselného. Roztok hydroxidu sodného byl k dispozici ve své 50 % formě (čistota p.a.), zatímco roztok hydroxidu draselného musel být nejprve připraven. Příprava roztoku spočívala v tom, že byly postupně rozpuštěny 4 kg pevného peckového hydroxidu draselného (čistota > 90 % KOH) za

stálého míchání a chlazení ve vodní lázni ve 4 kg destilované vody. Následně byly roztoky upřesněny a podle koncentrace rozředěny na vypočtené koncentrace pro další práci.

2.2.1 Konduktometrické upřesnění aktivačních roztoků

Roztoky byly upřesňovány konduktometrickou titrací odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové o známé koncentraci.

Postup:

Do 250 ml kádinky bylo naváženo na předvážkách 0,5 g upřesňovaného roztoku, následně byla zjištěna přesná hmotnost na analytických vahách. K roztoku bylo přidáno 100 ml destilované vody z a účelem lepší homogenizace při míchání. Kádinka s roztokem byla umístěna na magnetickou míchačku a po vložení magnetického míchadla byly nastaveny přiměřené otáčky pro dobrou homogenizaci. Následně byla do roztoku ponořena elektroda pro měření měrné elektrické vodivosti (konduktivity). Do roztoku byl přidáván odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové po 0,5 ml a vždy po ustálení konduktivity byla hodnota zapsána. Hodnota konduktivity postupně klesala k minimu, která odpovídala bodu ekvivalence, a následovalo ještě dalších sedm přidavků. Měření bylo opakováno třikrát.

2.2.2 Ředění aktivačních roztoků

Ze stanovených koncentrací roztoků bylo následně směšovacími rovnicemi vypočteno ředění pro sedm koncentrací od každého typu aktivačního roztoku (5; 10; 15; 20; 25; 30 a 40 %). Výpočty byly koncipovány tak, aby výsledné množství roztoku bylo 1000 ml, což bylo odhadnuto z tabulek podle předpokládaných hustot vzniklých roztoků (Tabulka 1).

Tabulka 1: Tabelované hustoty roztoku KOH o různé koncentraci při teplotě 25 °C [23]

Koncentrace KOH [%]	Hustota [g/cm ³]
5	1,045
10	1,092
15	1,140
20	1,188
25	1,239
30	1,291
40	1,399

2.2.3 Ověření hustoty roztoků

Po přípravě byly roztoky vytemperovány na teplotu 25 °C a následně byla stanovována jejich hustota. Stanovení probíhalo metodou vážení tak, že byla nejdříve zvážena čistá vysušená odměrná baňka o objemu 500 cm³. Tato baňka byla následně naplněna (bez bublinek) analyzovaným roztokem po rysku a znovu zvážena. Dále byl roztok navrácen zpět do skladovací nádoby, odměrná baňka byla vymyta nejprve destilovanou vodou, poté etanolem a dokonale vysušena. Toto stanovení bylo provedeno třikrát pro každý roztok.

2.2.4 Stanovení viskozity

Viskozita roztoků byla stanovena pomocí automatického kapilárního viskozimetru AMVn (Anton Paar). Jde o viskozimetr pracující na Höpplerově principu. Viskozimetr měří pomocí skleněné kapiláry o vnitřním průměru 1,6 mm, která je naplněná analyzovaným roztokem. Do kapiláry je vložena normovaná kulička o průměru 1,5 mm, která padá roztokem a je měřen čas padání kuličky roztokem mezi dvěma snímanými místy na kapiláře. Výstupem měření je poté dynamická viskozita.

Podmínky měření: počáteční dvouminutová temperace na 25 °C, nastavený měřicí úhel 70° a šest cyklů měření.

Postup:

- 1) Kapilára byla nejprve pomocí stříkačky a speciálního nástavce důkladně propláchnuta analyzovaným vzorkem.
- 2) Kapilára byla stříkačkou plně naplněna vzorkem a bylo zkontrolováno, že se v ní nenachází bublinky.
- 3) Do analyzovaného vzorku v kapiláře byla dávkovačem vložena ocelová kulička o průměru 1,5 mm a hustotě 7850 kg/m³ a kapilára byla z obou stran zazátkována.
- 4) Po zapnutí přístroje a volby vhodného programu byla kapilára vložena do temperační nádoby a postupně bylo provedeno proměření všech analyzovaných vzorků.
- 5) Viskozita 40% roztoku NaOH byla nad maximální mez měřitelnou viskozimetrem, proto byly při 25 °C na reometru změřeny tokové křivky tohoto roztoku při sestavení soustředné válce a smykové rychlosti 1–100 s⁻¹. Z tokových křivek byla následně vyhodnocena viskozita roztoku.

2.3 Stanovení tuhnutí past

Tuhnutí bylo stanovováno pomocí jak manuálního, tak automatického Vicatova přístroje (viz kapitola 1.3.2). Podle normy ČSN EN 196-3 je stanovení prováděno pod vodou, v našem případě byla ale metoda pro usnadnění práce modifikována. Prstenec byl po naplnění vzorkem seshora zakapán parafinovým olejem, který zamezoval vysychání, simuloval tuhnutí pod vodou a tím podobné podmínky jako při reologických a kalorimetrických měření. Výhodou automatického Vicatova přístroje (Obrázek 10) je kromě měření až osmi vzorků najednou rovněž možnost měření bez přítomnosti operátora.



Obrázek 10: Automatický Vicatův přístroj

Byla sledována tuhnutí past se všemi namíchanými aktivačními roztoky, a to ve dvou různých poměrech. První zpracovávané pasty měly objemový poměr 1:1,15 (struska ku aktivačnímu roztoku) a při jejich stanovení bylo postupováno následovně:

- 1) Byly napočítány navážky daného poměru pro přípravu 350 ml pasty.
- 2) Pasta byla míchána normovanou míchačkou na program pro malty (třicet sekund pomalého míchání, minuta rychlého míchání, následovalo ruční promíchání usazenin na dně nádoby a poté další minuta rychlého míchání).
- 3) Dále byly stanoveny rozlivy, roztřesy a následně byla pasta naplněna do Vicatova prstence a zakapána parafinovým olejem, který zamezoval vysychání.
- 4) Poté byla provedena jedna tuhnutí na automatickém i na manuálním Vicatu.
- 5) Stejná tuhnutí byla následně provedena na stejném objemu past s objemovým zlomkem strusky 0,425 pro porovnání.

2.4 Stanovení rozlivů a roztřesů

Rozlivy a roztřesy byly stanoveny pomocí střešovacího stolku (viz kapitola 1.3.1).

Postup:

- 1) Kovový kužel byl předem vymazán a vycentrován na střed střešovacího stolku.
- 2) Všechny namíchané pasty (podle poměru v kapitole 2.3) byly postupně naplněny do kužele až nad okraj a přebytečná pasta byla vždy odebrána špachtlí.
- 3) Po 15 sekundách byl kužel opatrně zvednut a došlo k rozlivu, který byl změřen. Měření probíhalo tak, že byla změřena výška i šířka vzniklého koláče a průměr koláče byl získán zprůměrováním těchto hodnot.
- 4) Bylo provedeno 15 roztřesů, vždy v intervalu jedné sekundy a následně byly změřeny stejným způsobem, jako rozlivy výše.
- 5) Měření bylo opakováno dvakrát pro všechny druhy připravovaných past.

2.5 Reologická stanovení strusky s vodou

Stanovení bylo prováděno z důvodu volby vhodné konzistence past pro reologická měření alkalicky aktivovaných past. Použité poměry při stanovení rozlivů past a tuhnutí byly nevyhovující pro zpracování na reometru, proto byly napočítány pasty o různých objemových zlomcích strusky ve vodě. Tyto pasty byly následně připraveny a proměřeny na reometru pomocí lopatkového soustředného válce o průměru 20 mm v sestavení CC. Reologická měření byla spuštěna vždy šest minut od začátku míchání.

Postup:

- 1) Byly napočítány pasty strusky s vodou o objemovém zlomku strusky 0,330; 0,357; 0,384; 0,411; 0,438 a 0,465. Poslední objemový zlomek odpovídal původně míchanému objemovému poměru 1:1,15 (struska ku aktivacímu roztoku), který byl používán u předchozích zkoušek. Poměry byly míchány na 100 g strusky
- 2) Pasty byly míchány ručním elektrickým metličkovým šlehačem v režimu 30 sekund pomalého míchání, poté minuta rychlého míchání, následně byla pasta během 30 sekund ručně promíchána pro zamezení usazenin na dně a poté další minuta rychlého míchání
- 3) Po namíchání byla pasta naplněna do měřicí nádoby, byla spuštěna geometrie a spuštěn program pro stanovení tokových křivek připravených past. Křivky byly měřeny rotacemi při smykové rychlosti od 0,5 do 50 s⁻¹, následně při smykové rychlosti od 50 do 0,5 s⁻¹ a toto vzestupné a sestupné měření bylo provedeno celkem třikrát.

2.6 Reologická stanovení alkalicky aktivovaných past (AAP)

Na základě předchozího měření byl zvolen objemový zlomek strusky v pastách o hodnotě 0,425. Nejdříve byly testovány procedury, které obsahy rotační i oscilační zkoušky, a to zejména za účelem seznámení se s chováním studovaných vzorků. Z důvodu degradace vzorků během měření byly nakonec procedury rozděleny na rotační zkoušky pro měření tokových křivek a oscilační zkoušky pro zkoumání viskoelastických vlastností vzorků. Protože byla pozorována výrazná změna reologických vlastností v čase, došlo také k časovému zkrácení procedur při měření. Dále bylo snahou dodržet stejnou historii namáhání vzorku před samotným

měřením, aby byly výsledky co nejporovnatelnější. Veškerá měření byla spuštěna shodně šest minut od začátku míchání.

2.6.1 Rotační měření AAP

Vzhledem k časovým změnám vlastností vzorků po namíchání byl stanoven jednotný čas začátku měření šest minut po zahájení míchání. Pro měření byl opět použit lopatkový soustředný válec o průměru 20 mm.

Postup:

- 1) Byly napočítány pasty s alkalickými aktivátory, které měly objemový zlomek strusky 0,425. Výpočty byly opět koncipovány na 100 g strusky.
- 2) Následoval totožný postup míchání, naplnění a měření past jako v kapitole 2.5 a byly opět získány tokové křivky pro další charakterizaci.

2.6.2 Oscilační měření AAP

Oscilační měření byla prováděna opět lopatkovým soustředným válcem o průměru 20 mm a opět zahájena šest minut od začátku míchání.

Postup:

- 1) Byly namíchány a naplněny pasty, totožným způsobem jako v kapitole 2.6.1).
- 2) Následně byla provedena oscilační měření s úhlovou frekvencí 10 rad/s a oscilačními kmity od $5 \cdot 10^{-4}$ do 50 %. Vzniklé závislosti byly dále vyhodnocovány.

2.6.3 Reologické sledování tuhnutí AAP

Při tomto experimentu byl sledován vývoj viskoelastických modulů během tuhnutí AAP. Měření bylo prováděno oscilacemi v sestavení PP s geometrií paralelní deska o průměru 20 mm. Oscilace byly prováděny při namáhání $5 \cdot 10^{-3}$ % (v lineárně viskoelastické oblasti) při úhlové frekvenci 1 rad/s.

2.7 Kalorimetrické sledování tuhnutí AAP

Byly naměřeny kalorimetrické křivky pomocí izotermního kalorimetru TAM Air (TA Instruments). Z těchto křivek byl zaznamenán tepelný průběh hydratace připravených AAP, který byl následně porovnáván s reologickým průběhem hydratace.

Měření bylo prováděno při teplotě 25 °C. Pasty byly opět připravovány s poměrem 0,425 objemového zlomku strusky, poměry byly opět napočítány na 100 g strusky a byl proveden stejný postup míchání (viz kapitola 2.5). Následně byly napočítány množství past odpovídající 4 g strusky, které byly naváženy a použity pro měření.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Ve výsledcích byly nejdříve vyhodnoceny charakterizace aktivačních roztoků a vlastnosti strusky, následně různé vlastnosti alkalicky aktivovaných past, které byly připraveny z těchto surovin. Veškeré uváděné procentuální koncentrace u roztoků jsou hmotnostní.

3.1 Hustota strusky

Z navážených dat byly vypočteny tři hustoty strusky, následně byl vypočten průměr a výběrová směrodatná odchylka a data byla zaznamenána pro další výpočty (Tabulka 2).

Tabulka 2: Stanovené hustoty strusky

Pořadí měření:	Hustota [g/cm ³]:	Průměr [g/cm ³]:	Smoch. [g/cm ³]:
1.	3,092	3,115	0,020
2.	3,127		
3.	3,126		

3.2 Charakterizace aktivačních roztoků

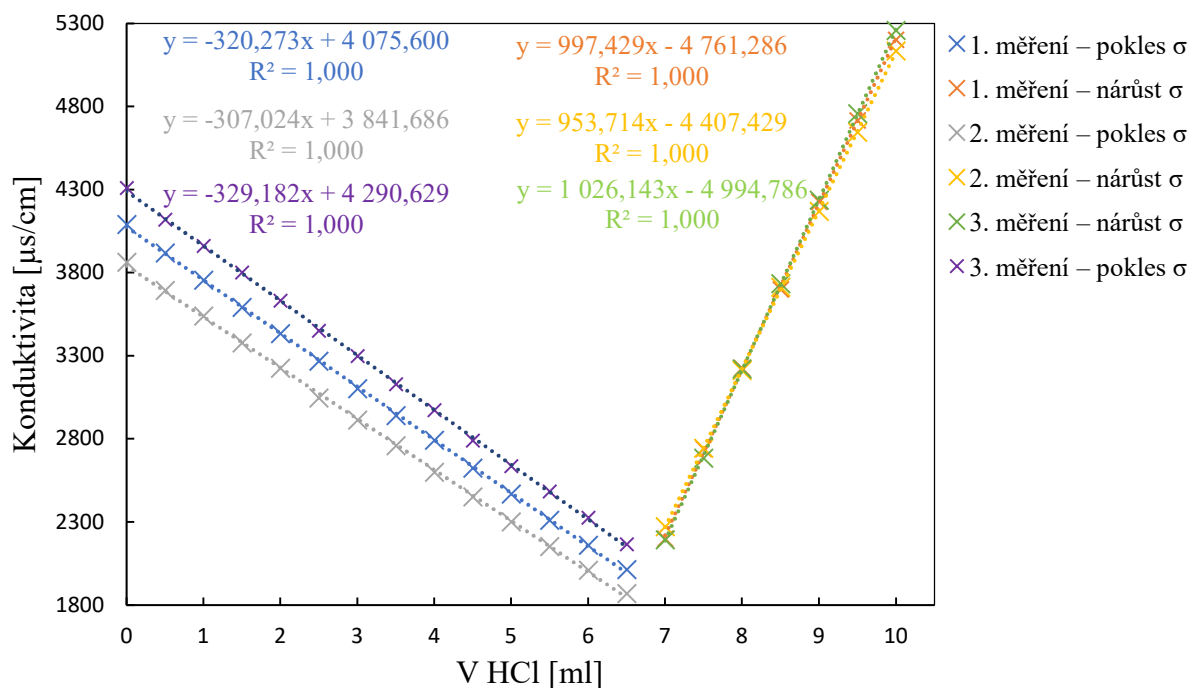
Pro další měření bylo potřeba charakterizovat aktivační roztoky, zejména pro další výpočty, porovnání s tabelovanými hodnotami a pochopení rozdílných vlastností aktivátorů a jejich vlivu na alkalickou aktivaci.

3.1.1 Upřesnění aktivačních roztoků

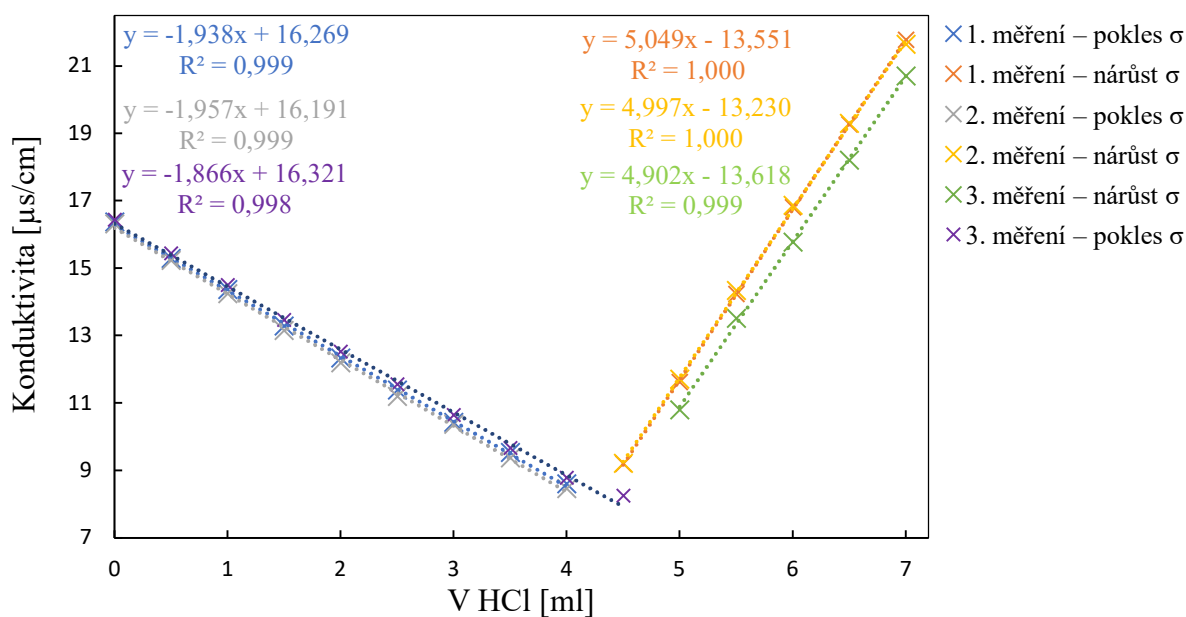
Z naměřených hodnot byly sestaveny lineární regrese pro klesající a vzrůstající hodnoty konduktivity (Obrázek 11) pro NaOH a (Obrázek 12) pro KOH a z těchto rovnic regresí byly vypočteny průsečíky, ve kterých se nacházely přesné body ekvivalence. Z bodů ekvivalence byly běžnými titračními rovnicemi vypočteny koncentrace upřeshňovaných roztoků. Tři koncentrace pro každý roztok byly následně zprůměrovány, byly vypočteny výběrové směrodatné odchylky a koncentrace byly použity pro další měření. Koncentrace roztoků byly stanoveny na:

$$C_{\text{NaOH}} = (49,35 \pm 0,41) \%$$

$$C_{\text{KOH}} = (43,34 \pm 0,27) \%$$



Obrázek 11: Závislost konduktivity na přidavku HCl při stanovení NaOH

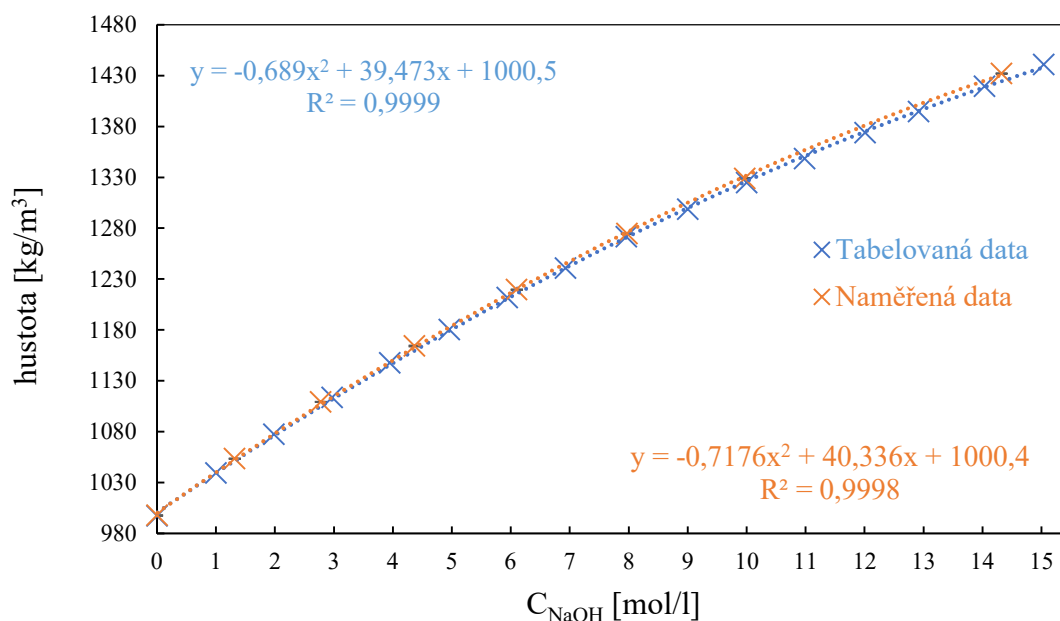


Obrázek 12: Závislost konduktivity na přidavku HCl při stanovení KOH

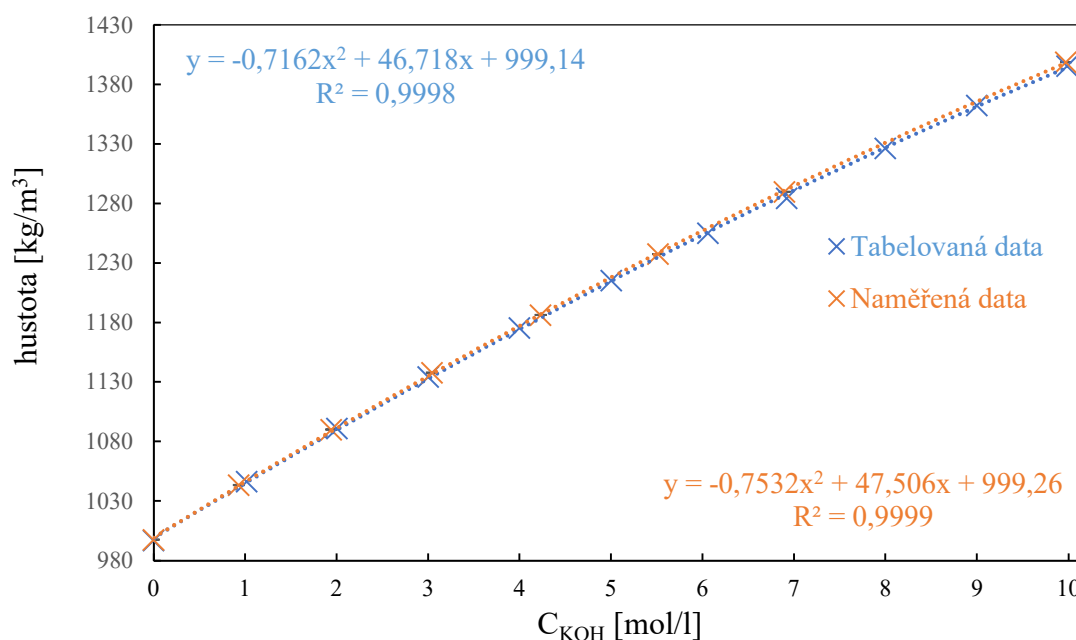
3.1.2 Hustota aktivačních roztoků

Při stanovení hustoty byla z navážených hmotností vypočtena hustota a její výběrová směrodatná odchylka pro každý roztok a destilovanou vodu. Následně byla vynesena závislost hustoty na koncentraci aktivačního roztoku, porovnána s tabelovanými hodnotami hustoty při teplotě stanovení a proložena spojnici trendu se stejným polynomem pro NaOH (Obrázek 13) a pro KOH (Obrázek 14). Ačkoli použitý polynom jistě nevystihuje reálnou podstatu

pozorovaných závislostí, může v daném rozsahu dobře posloužit pro zjištění hustoty roztoku o známé koncentraci a opačně.



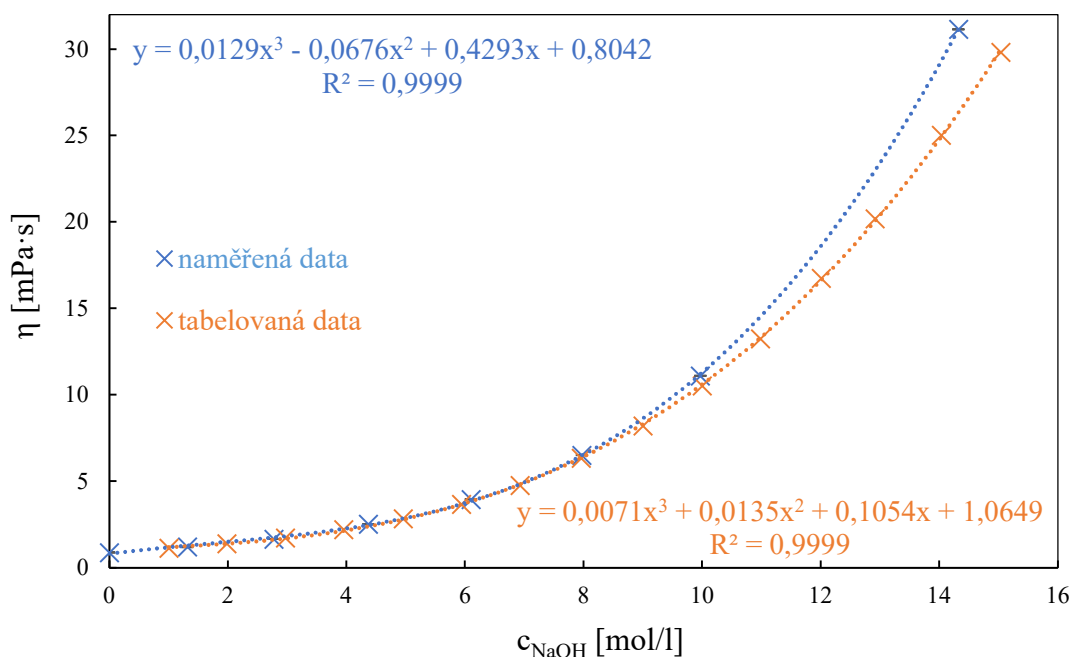
Obrázek 13: Závislost hustoty roztoku na koncentraci NaOH [22]



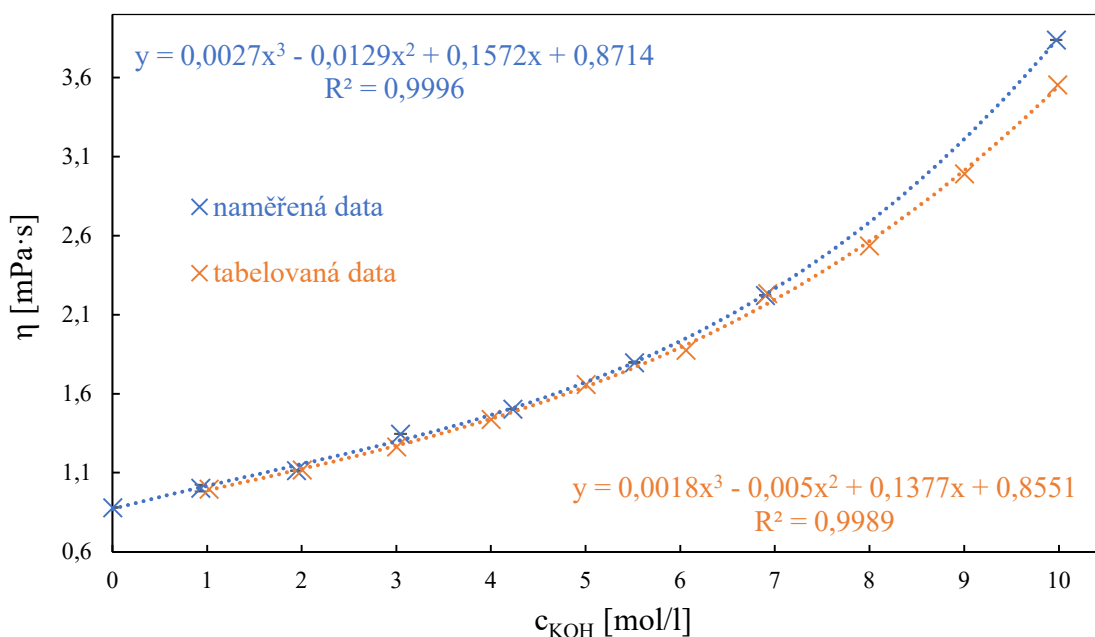
Obrázek 14: Závislost hustoty roztoku na koncentraci KOH [22]

3.1.3 Viskozita aktivačních roztoků

Z naměřených hodnot dynamické viskozity roztoků byla vynesena závislost dynamické viskozity na koncentraci aktivačního roztoku a porovnána s tabelovanými hodnotami dynamických viskozit při teplotě stanovení a proložena spojnicí trendu se stejným polynomem (Obrázek 15) pro NaOH a (Obrázek 16) pro KOH.



Obrázek 15: Závislost dynamické viskozity na koncentraci NaOH [22]



Obrázek 16: Závislost dynamické viskozity na koncentraci KOH [22]

3.1.4 Shrnutí

Při charakterizaci aktivačních roztoků byly nejprve stanoveny koncentrace základních roztoků před naředěním a následně stanoveny hustoty a viskozity aktivačních roztoků, které byly použity pro další stanovení. Z porovnání roztoků hydroxidu sodného a draselného můžeme dojít k závěru, že roztoky vykazují rozdílné vlastnosti při závislosti viskozity koncentraci. Tyto rozdíly mohou mít také vliv na reologické vlastnosti past, které byly z roztoků připravovány.

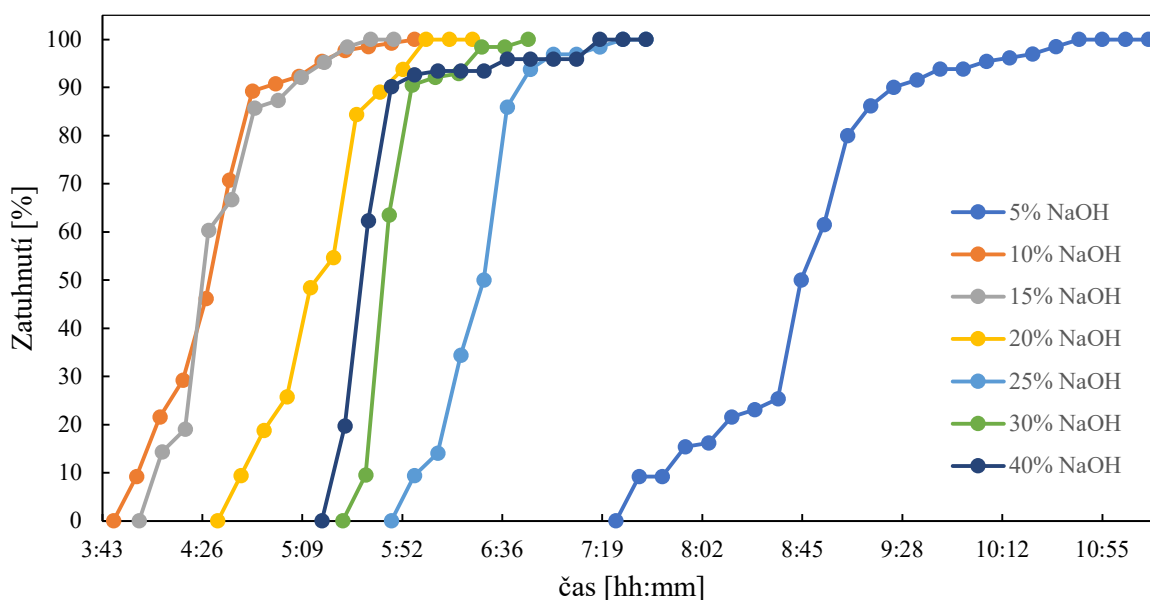
Vliv může mít zejména rapidní nárůst viskozity u vyšších koncentrací hydroxidu sodného. Z měření může být také konstatováno, že na viskozimetru je nám dostupná kombinace kapiláry a kuličky vhodná pro měření méně viskózních roztoků.

3.3 Stanovení tuhnutí

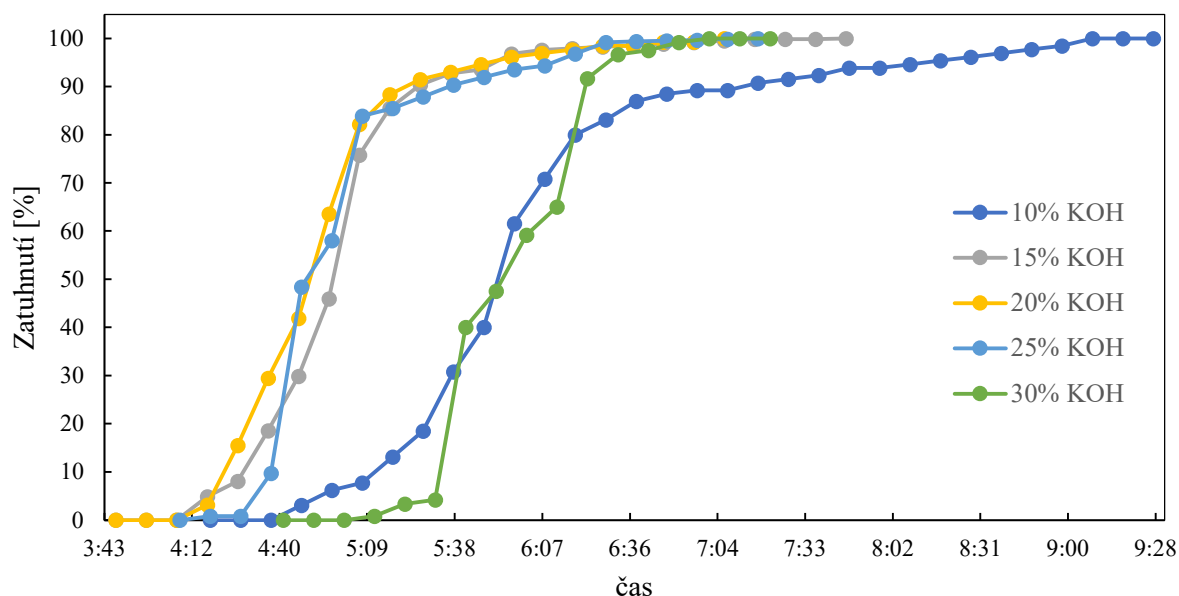
Tuhnutí byla prováděna na dvou typech Vicatova přístroje. Automatický vicatův přístroj má výhodu stanovení bez nutnosti přítomnosti operátora, u manuálního je výhodou jakákoliv volba periody provedení vpichu.

3.2.1 Křivky průběhu tuhnutí

Z automatického Vicatova přístroje byly vyhodnoceny křivky průběhu tuhnutí a tyto křivky byly následně spojeny do jednoho společného grafu pro NaOH (Obrázek 17) a pro KOH (Obrázek 18). Zatuhnutí [%] bylo definováno z průniku měřicí jehly vzorkem, kdy hodnota 0 % je definována jako úplný průnik jehly vzorkem až na dno a hodnota 100 % jako zcela zatuhlý vzorek, do kterého jehla nevniká.



Obrázek 17: Závislost zatuhnutí alkalických past s různou koncentrací NaOH na čase

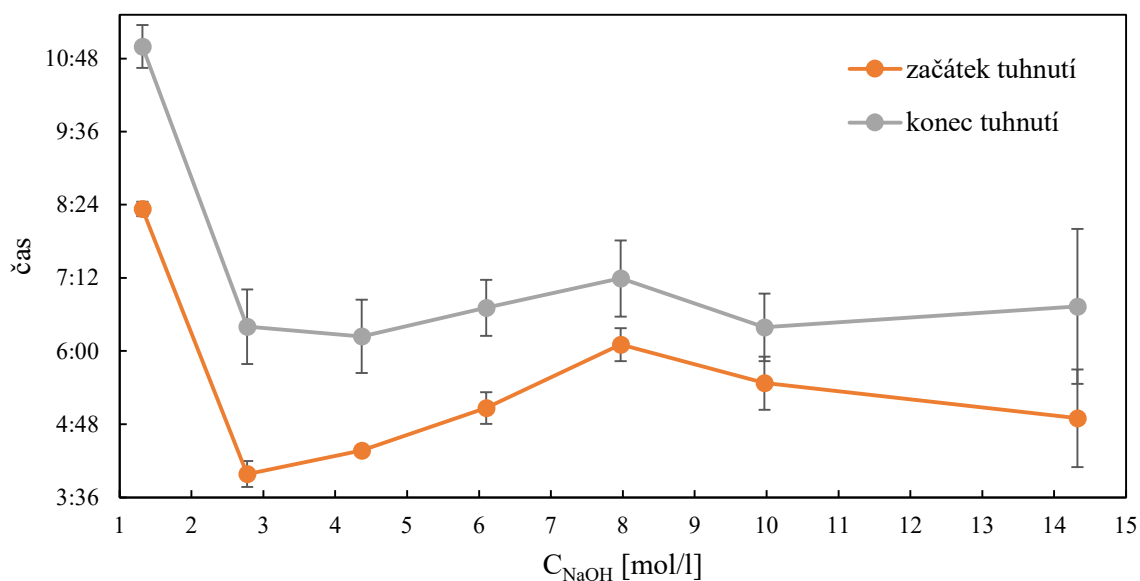


Obrázek 18: Závislost zatuhnutí alkalických past s různou koncentrací KOH na čase

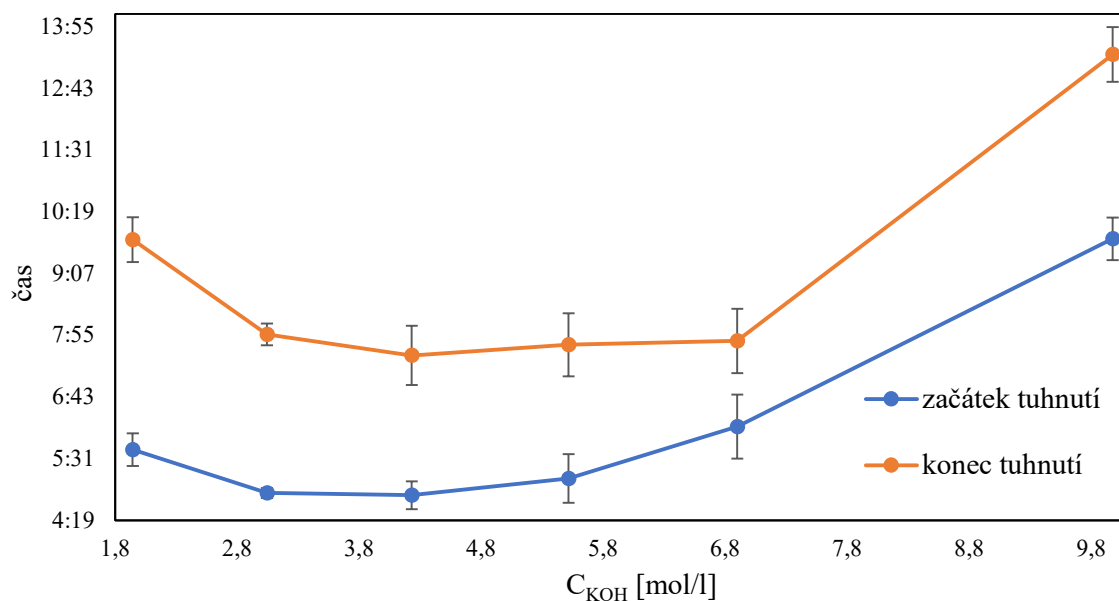
Z grafů křivek průběhu tuhnutí jsou jasné patrné rozdílné průběhy tuhnutí jednotlivých vzorků. U past s vysoce koncentrovanými aktivátory (zejména 30 a 40% NaOH) je viditelný nejrapidnější nárůst křivek po začátku tuhnutí, naopak u past s nejméně koncentrovanými aktivačními roztoky je viditelný pozvolný nárůst křivek, tudíž pozvolný průběh tuhnutí. U pasty s nejkonzentrovanejším a nejméně koncentrovaným roztokem KOH nedošlo na automatickém Vicatu v čase možném pro měření k zatuhnutí, proto nejsou zaznamenány tyto průběhy. Vzhledem k následné závadě na přístroji nebylo možné měření opakovat.

3.2.2 Počátek a konec tuhnutí

Počátek a konec tuhnutí byly stanovovány na obou typech Vicatova přístroje. Z dat byly vypočteny průměrné hodnoty časů tuhnutí a jejich směrodatné odchylky pro zjištění závislosti doby tuhnutí na koncentraci aktivačního roztoku NaOH (Obrázek 19) a KOH (Obrázek 20).



Obrázek 19: Závislost počátku a konce tuhnutí na koncentraci aktivačního roztoku NaOH

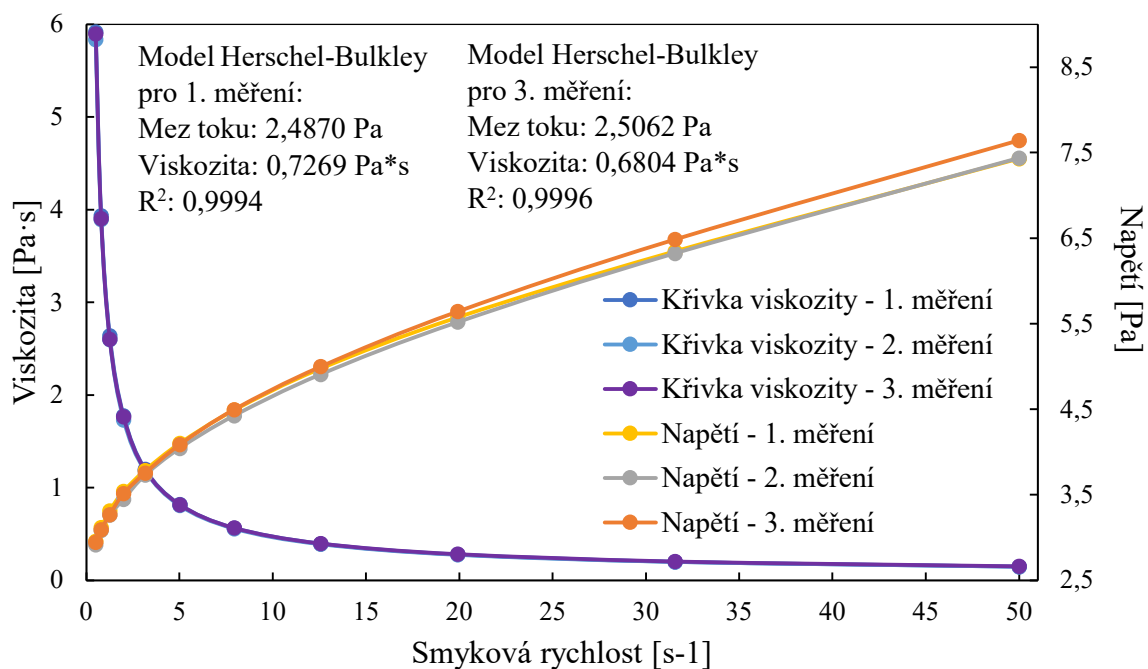


Obrázek 20: Závislosti počátku a konce tuhnutí na koncentraci aktivačního roztoku KOH

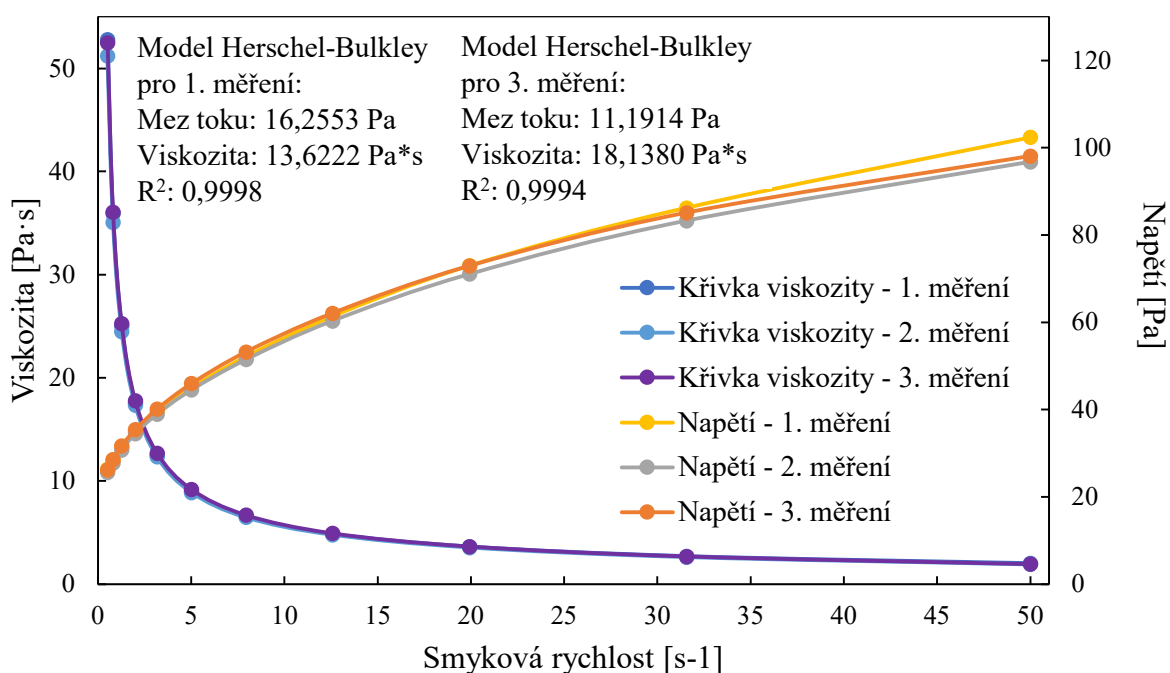
Ze závislostí doby tuhnutí na koncentraci aktivátorů je jasné patrné, že koncentrace aktivátoru má zásadní vliv na začátek i dobu tuhnutí. Z grafů můžeme také jasně vidět, že koncentrace hydroxidu sodného má ve srovnání s draselným rozdílný vliv na dobu tuhnutí. Pro další analýzu tuhnutí a případnou aplikaci by měla být u těchto materiálů doporučena koncentrace aktivačního roztoku hydroxidu draselného v rozmezí 10–30 %, zejména z důvodu dlouhých časů tuhnutí past mimo toto koncentrační rozmezí. U aktivace hydroxidem sodným by měla být koncentrace roztoku nad 10 % NaOH, ideální je použít koncentraci mezi 25 a 30 %, protože je zde pozdější začátek tuhnutí a zároveň poměrně krátká doba tuhnutí, což je vhodné při aplikaci materiálů v praxi.

3.4 Stanovení reologických vlastností strusky s vodou

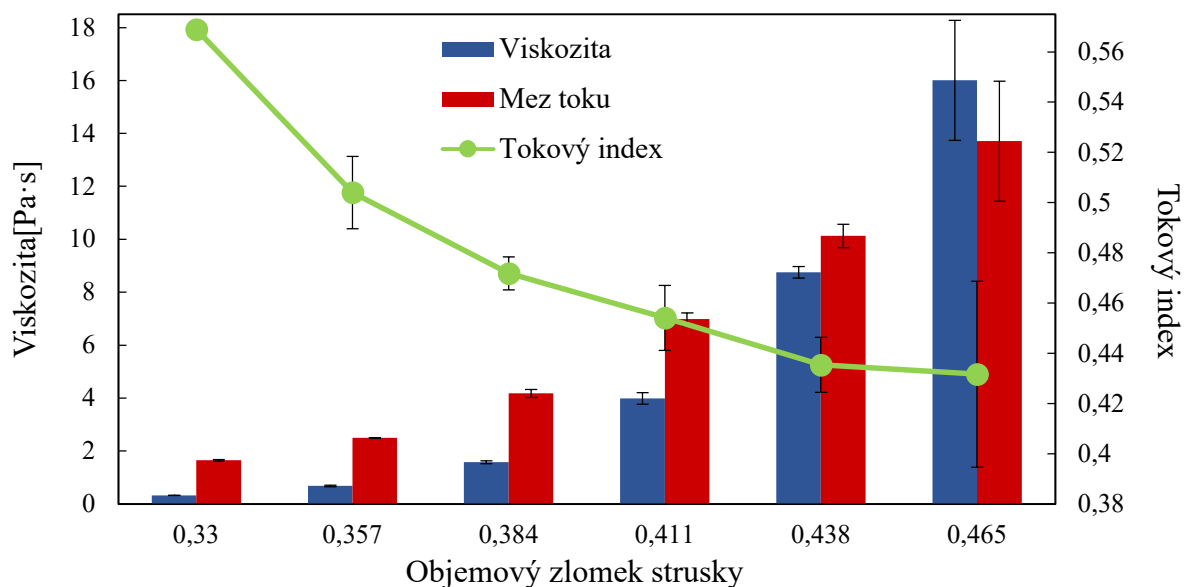
Toto stanovení bylo prováděno z důvodu volby vhodné konzistence past pro reologická měření. Byly proměřeny tokové křivky a pro příklad z důvodu názornosti změny viskozity při pořadí měření znázorněny křivky pro objemový zlomek strusky 0,357 a 0,456 (viz Obrázek 21, Obrázek 22) Následně vynesena závislost viskozity (přesněji řečeno indexu konzistence), meze toku a tokového indexu na objemovém zlomku strusky (Obrázek 23).



Obrázek 21: Tokové křivky pro pastu s objemovým zlomkem strusky 0,357



Obrázek 22: Tokové křivky pro pastu s objemovým zlomkem strusky 0,465

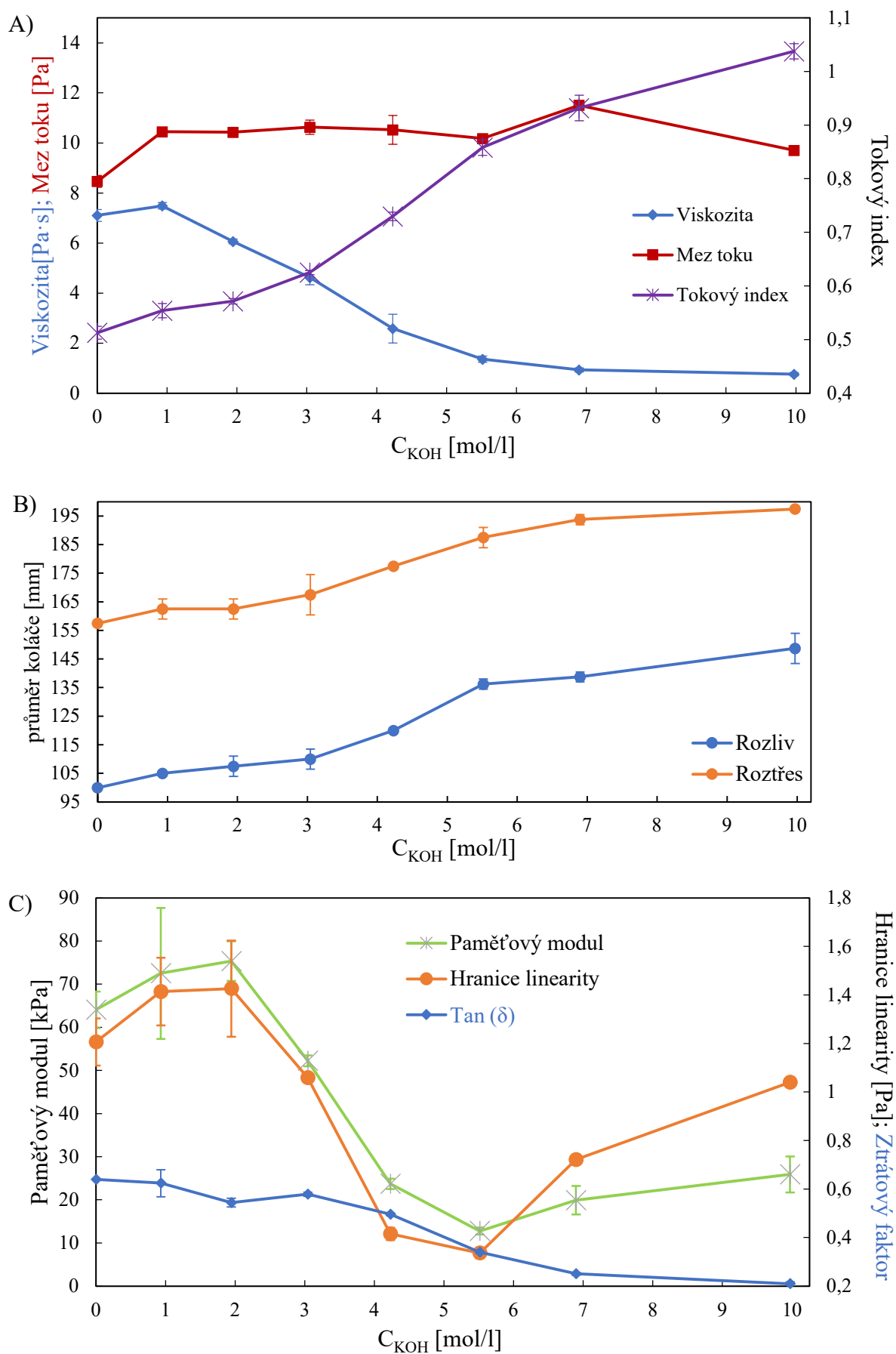


Obrázek 23: Závislost reologických parametrů na objemovém zlomku strusky

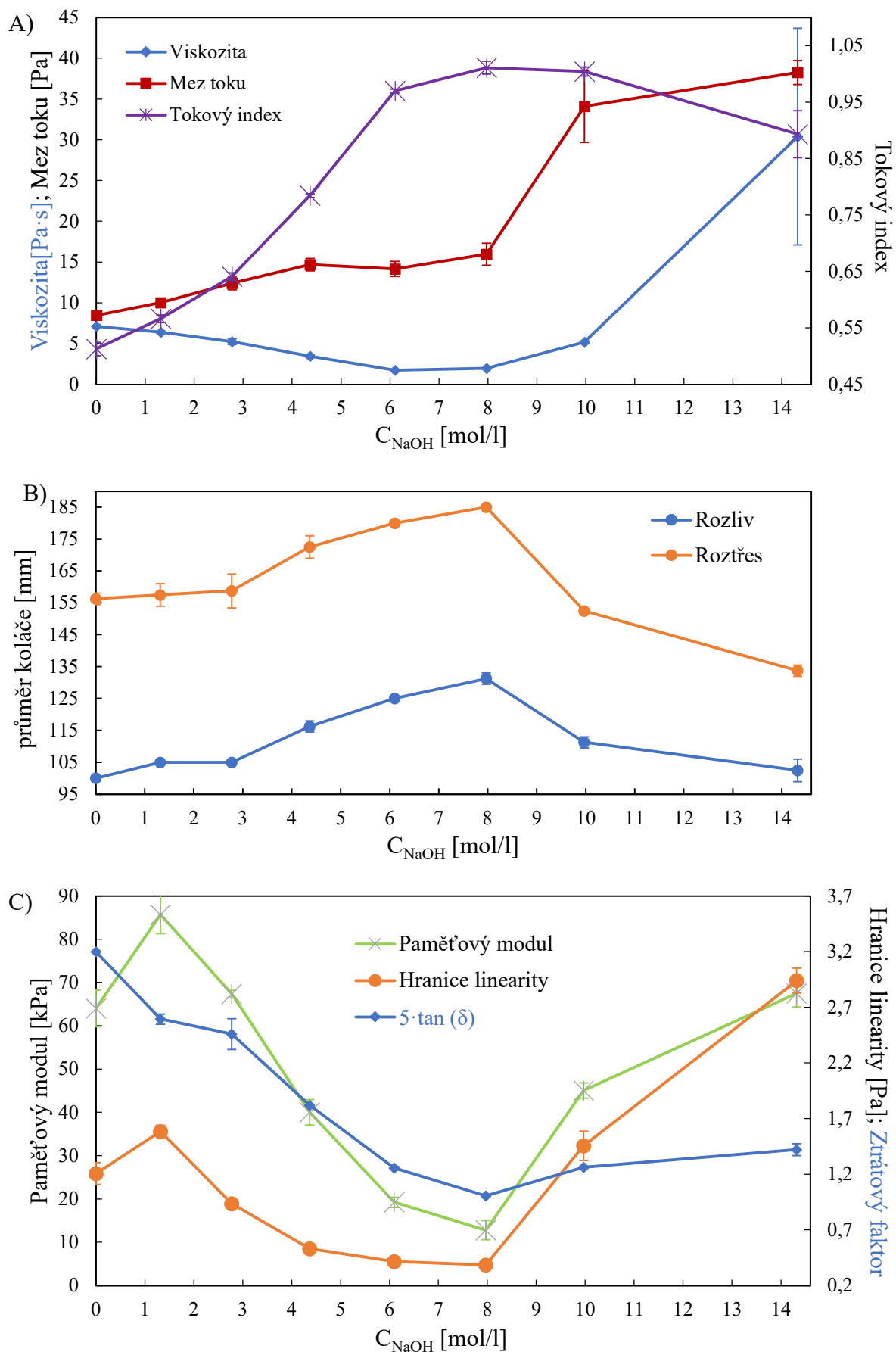
Z vynesných závislostí a hodnot směrodatných odchylek výběrových byl zvolen objemový zlomek strusky 0,425. Parametrem pro tuto volbu byla snaha přiblížit se co nejvíce hodnotě 0,465, která byla použita pro stanovení rozlivů a roztřesů, zároveň však přizpůsobit objemový zlomek možnostem reometru, a především měření samotnému. Zejména pro nejvyšší objemový zlomek totiž přestávalo být měření věrohodné i opakovatelné, jak je viditelné z vyhodnocení tokových křivek (Obrázek 22) pro pastu s objemovým zlomkem strusky 0,465. Zde je viditelný markantní rozdíl mezi prvním a třetím měřením, kdy pravděpodobně došlo k nevratné degradaci vzorku.

3.5 Porovnání reologických stanovení AAP s rozlivy a roztřesy

Nejprve byla prováděna rotační měření, ze kterých byly stanoveny tokové křivky. Z těchto křivek byly následně pomocí modelu Herschel-Bulkley získány viskozity, meze toku a tokové indexy analyzovaných past. Tyto hodnoty byly porovnávány s hodnotami rozlivů a roztřesů na střásacím stolku (roztřesem rozumíme 15 setřesů na tomto zařízení). Následně došlo i k porovnání s reologickými daty z oscilačních měření. Zde byly zaznamenány hranice linearity a jim odpovídající hodnoty paměťových modulů pro každou stanovovanou pastu. Následně byly veškeré tyto hodnoty porovnávány v závislosti na koncentraci použitého aktivačního roztoku (Obrázek 24) pro KOH a (Obrázek 25) pro NaOH.



Obrázek 24 A); B); C): Závislosti reologických parametrů na koncentraci hydroxidu draselného



Obrázek 25 A); B); C): Závislosti reologických parametrů na koncentraci hydroxidu sodného

Při vyhodnocení bylo pozorováno, že u hydroxidu draselného dochází při zvyšování koncentrace aktivátoru ke snižování viskozity připravených past, což koreluje s většími rozlivy a roztřesy při vyšších koncentracích. Tyto skutečnosti korelují s dosavadními výzkumy v kapitole 1.5. Naopak mez toku se rostoucí koncentrací prakticky nemění. Dále s rostoucí koncentrací vzrůstá tokový index směrem k jedné, což znamená, že se tyto suspenze přestávají chovat pseudoplasticky a blíží se chování binghamskému. Zvyšování smykové rychlosti tedy přestává vést k jejich ztekucování. Vývoj viskoelastických parametrů, zejména pak ztrátového faktoru, dobře koreluje s výsledky ze střásacího stolku do koncentrace KOH kolem 6 mol/l, při vyšších koncentracích však hodnoty paměťového modulu a hranice linearity začínají vzrůstat. To může být dáno rychlou změnou viskoelastických parametrů v čase, dokonce i během poměrně rychlého měření.

U hydroxidu sodného jsou závislosti odlišné. Do koncentrace 8 mol/l aktivačního roztoku dochází s nárůstem koncentrace opět k poklesu viskozity a vzrůstu tokového indexu, nad touto koncentrací ale dochází k rapidnímu nárůstu viskozity, meze toku a poklesu tokového indexu. Tato data opět korelují s křivkami rozlivů a roztřesů, zároveň korelují s průběhy paměťového modulu a hranice linearity při oscilačních měřeních.

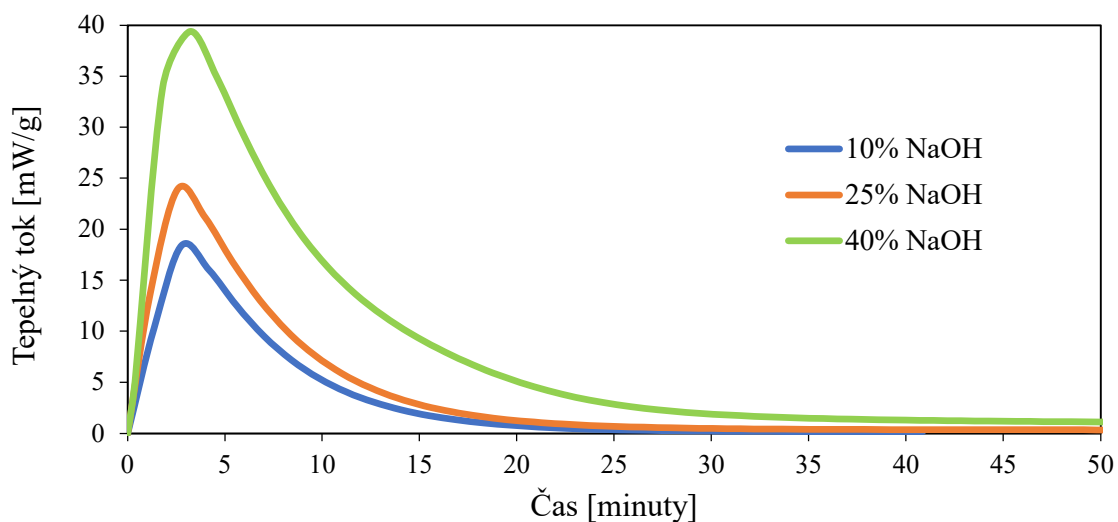
Porovnáme-li oba použité hydroxidy mezi sebou, je patrné, že trendy ve vývoji prakticky všech reologických parametrů včetně rozlivů a roztřesů na střásacím stolku i jejich absolutní hodnoty do hmotnostní koncentrace přibližně 25 % u obou hydroxidů velmi podobné. To odpovídá látkové koncentraci 5,5 mol/l u KOH a 8 mol/l u NaOH.

3.1 Kalorimetrie a reologické změny během hydratace AAP

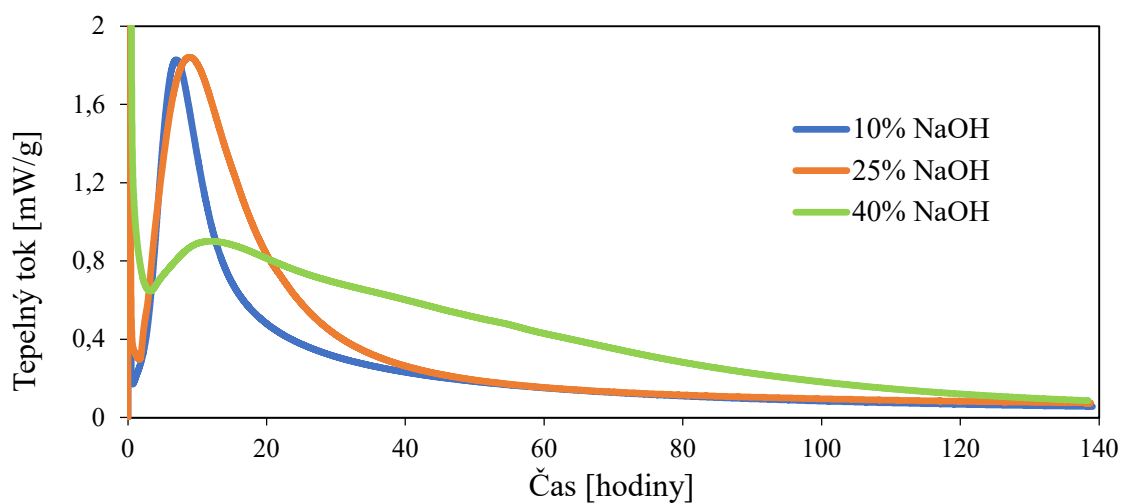
Pro tato měření byly vybrány aktivátory o koncentraci 10, 25 a 40% jako zástupci relativně málo, středně a velmi koncentrovaných roztoků, avšak pro následné porovnání s vývojem viskoelastických parametrů byly vybrány pouze křivky pro 10 a 40% roztoky. Nejprve jsou zde pro větší přehlednost uvedeny a popsány kalorimetrické křivky samotné. Z důvodu lepšího znázornění byly navíc závislosti tepelného toku na čase rozděleny do dvou grafů. Vývoj tepelného toku všech zkoumaných past je charakterizován stejným typem křivek o dvou pících. Reálný čas u všech křivek byl o šest minut později, vzhledem ke stejnému posunu na všech křivkách byl zanedbán.

U past s použitým aktivátorem hydroxidem sodným byly vyneseny první píky (Obrázek 26) odpovídající dorozpuštění strusky, ve kterých měla nejvyšší pík tepelného toku pasta aktivovaná 40% NaOH a druhé píky (Obrázek 27) odpovídající samotnému procesu hydratace (tvorby CASH gelu) s nejvyšším píkem u pasty aktivované 25% NaOH. Ze závislosti celkového tepla (Obrázek 28) je patrné, že největší tepelné zabarvení má hydratace 40% NaOH.

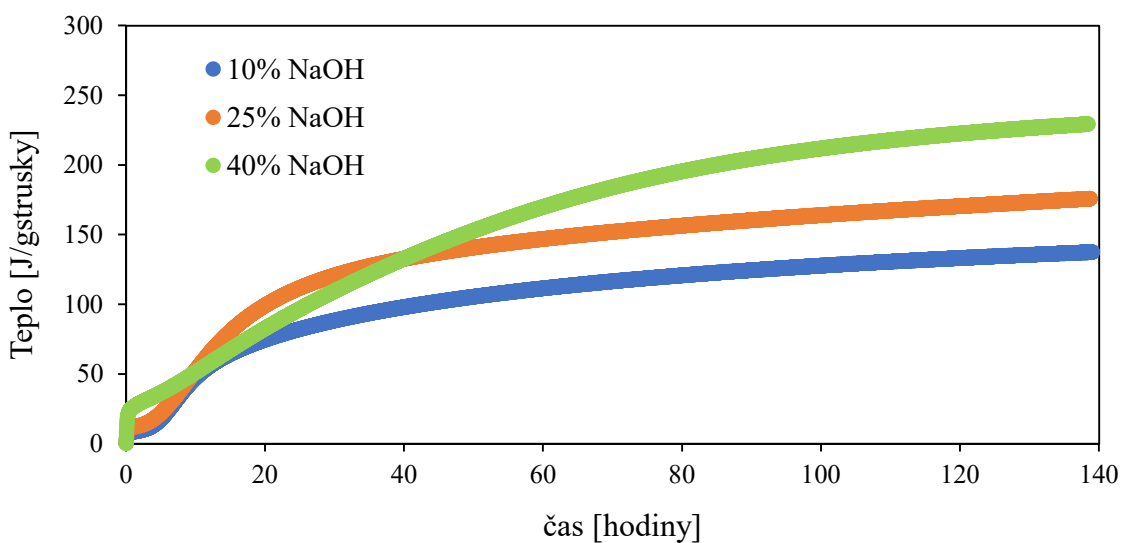
Obdobně byly u past aktivovaných hydroxidem sodným vyneseny první píky (Obrázek 29), ve kterých byl opět nejvyšší pík u pasty s nejkonzentrovanejším (40%) roztokem KOH a druhé píky (Obrázek 30), u kterých velikostí vévodil ten pro pastu s 25% KOH. V závislosti tepla na čase (Obrázek 31) měla u KOH nejvyšší hodnotu opět pasta s nejkonzentrovanejším 40% roztokem.



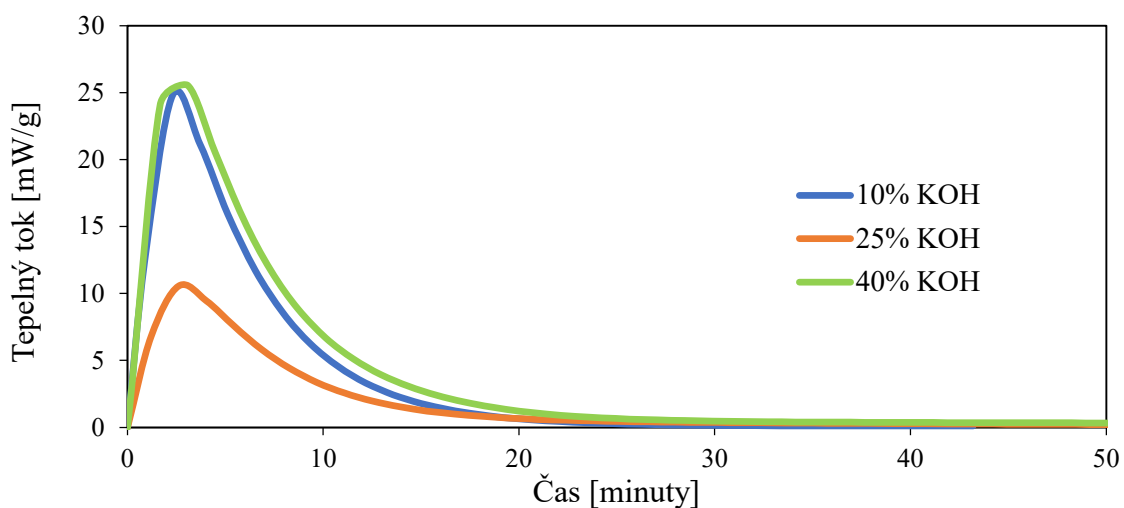
Obrázek 26: Závislost tepelného toku na čase v prehydratačním procesu aktivovaném NaOH



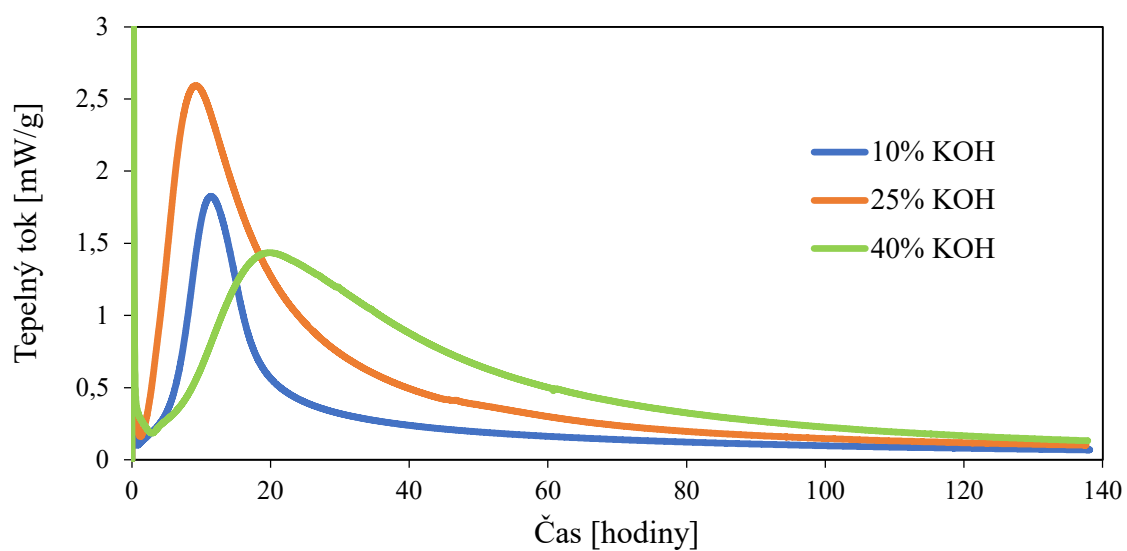
Obrázek 27: Závislost tepelného toku na čase v hydratačním procesu aktivovaném NaOH



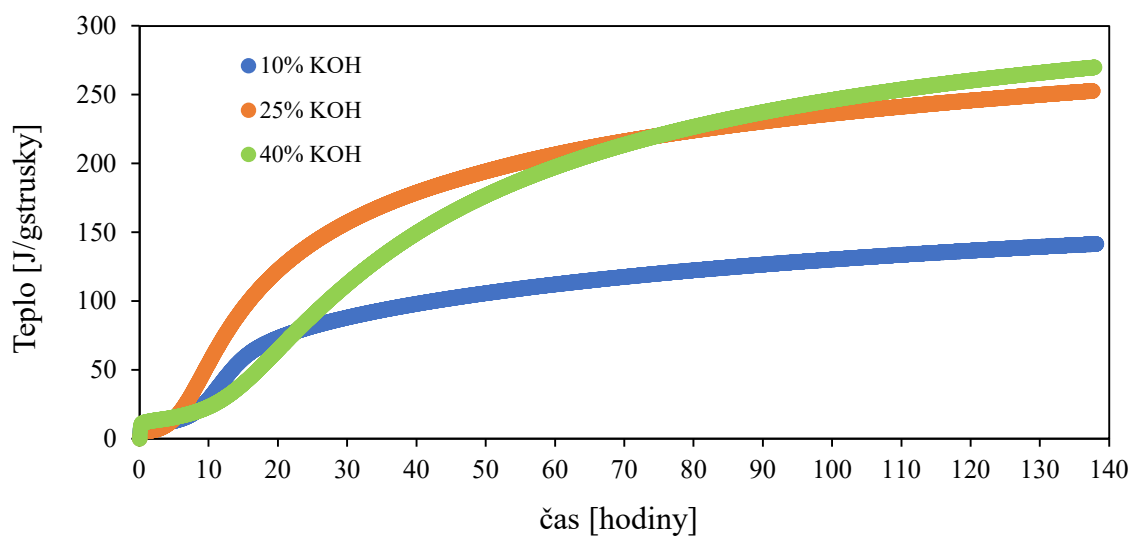
Obrázek 28: Závislost celkového tepla na čase při aktivaci roztokem NaOH



Obrázek 29: Závislost tepelného toku na čase v prehydratačním procesu aktivovaném KOH



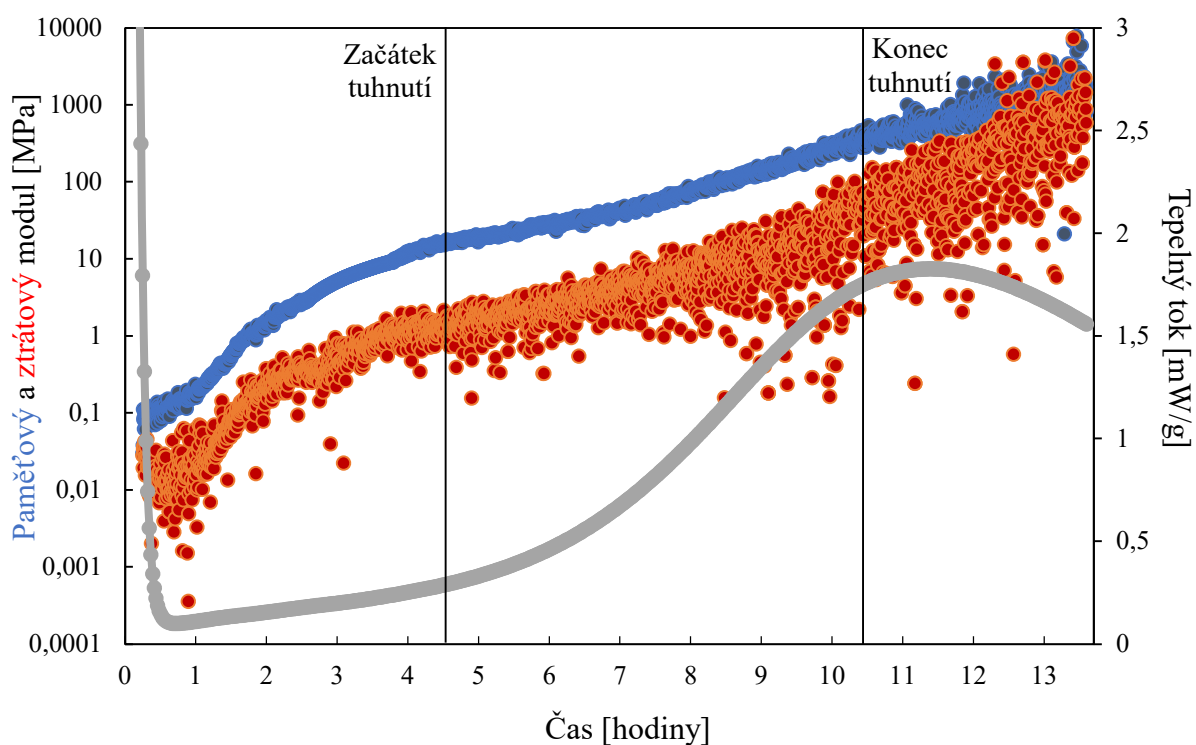
Obrázek 30: Závislost tepelného toku na čase v hydratačním procesu aktivovaném KOH



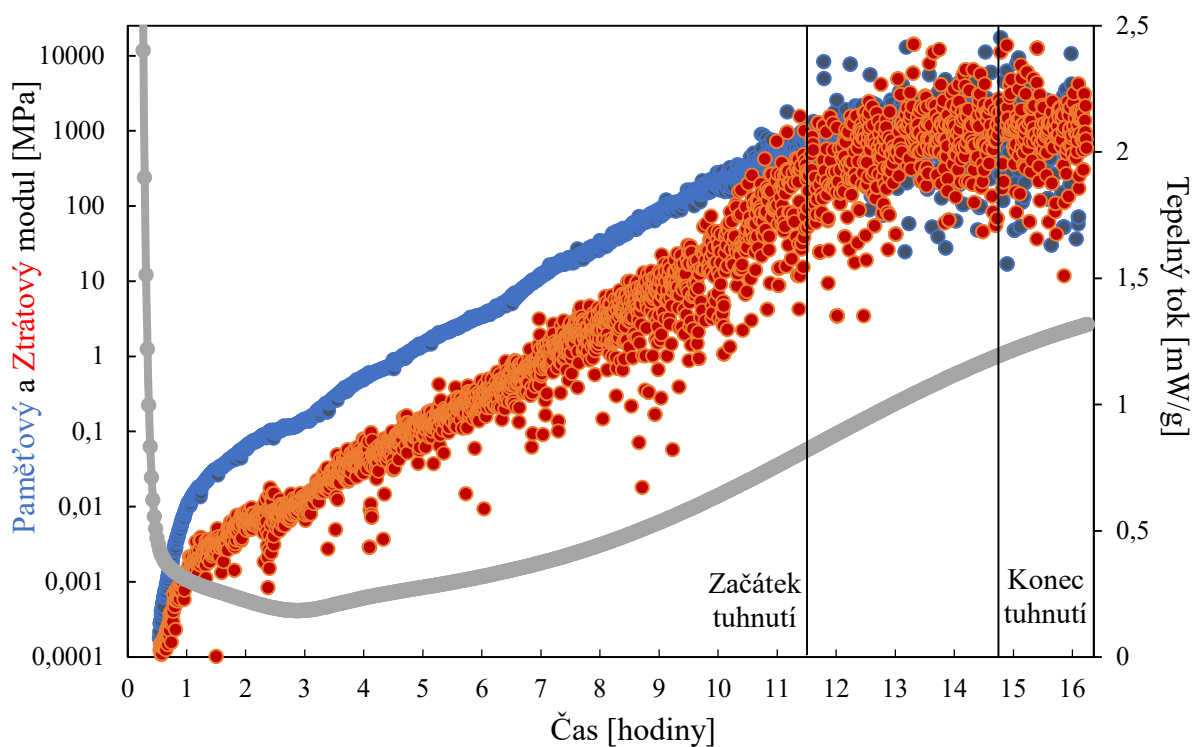
Obrázek 31: Závislost celkového tepla na čase při aktivaci roztokem KOH

Z dlouhodobějšího porovnání tepel past o různých aktivátorech vyplývá, že při navyšování koncentrace aktivátoru dochází k vyššímu tepelnému zabarvení reakcí a je zde potřeba odebrat více tepla pro udržení konstantních izotermických reakčních podmínek.

V průběhu ostatních prací bylo prováděno dlouhodobé sledování průběhu tuhnutí pomocí oscilačních měření. Tato měření jsou velmi náročná jak časově, tak ze strany podmínek. Vzhledem k velmi citlivému měření vznikaly při jakémkoliv otřesu v laboratoři chyby v naměřených reologických modulech, popřípadě k úplnému utrhnutí vzorku. Z tohoto důvodu byly použitelné k porovnání pouze dva průběhy viskoelastických modulů s kalorimetrickými tepelnými toky od každého vzorku, a to 10% (Obrázek 32) a 40% (Obrázek 33) aktivační roztok hydroxidu draselného a 10% (Obrázek 34) a 40% (Obrázek 35) aktivační roztok hydroxidu sodného. Do těchto porovnání byly také vyneseny přímky znázorňující počátek a konec tuhnutí pomocí Vicatova přístroje.

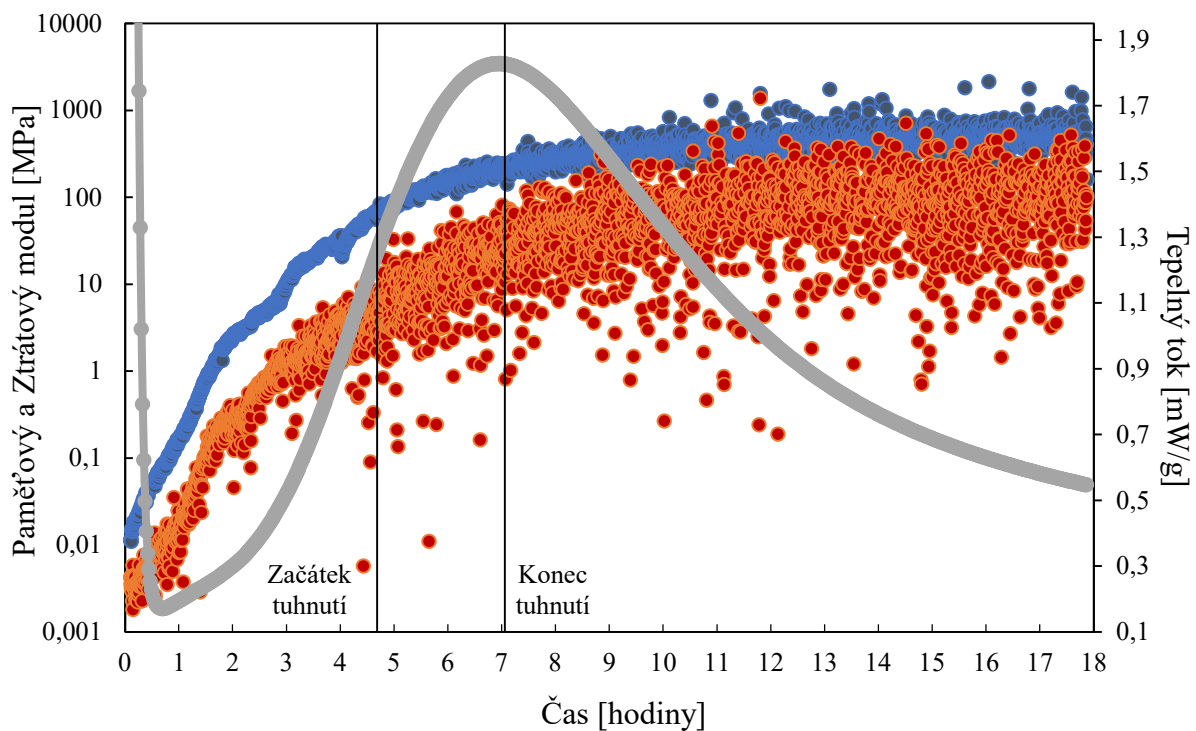


Obrázek 32: Závislost reologických modulů a kalorimetrického tepelného toku na čase při aktivaci 10% KOH

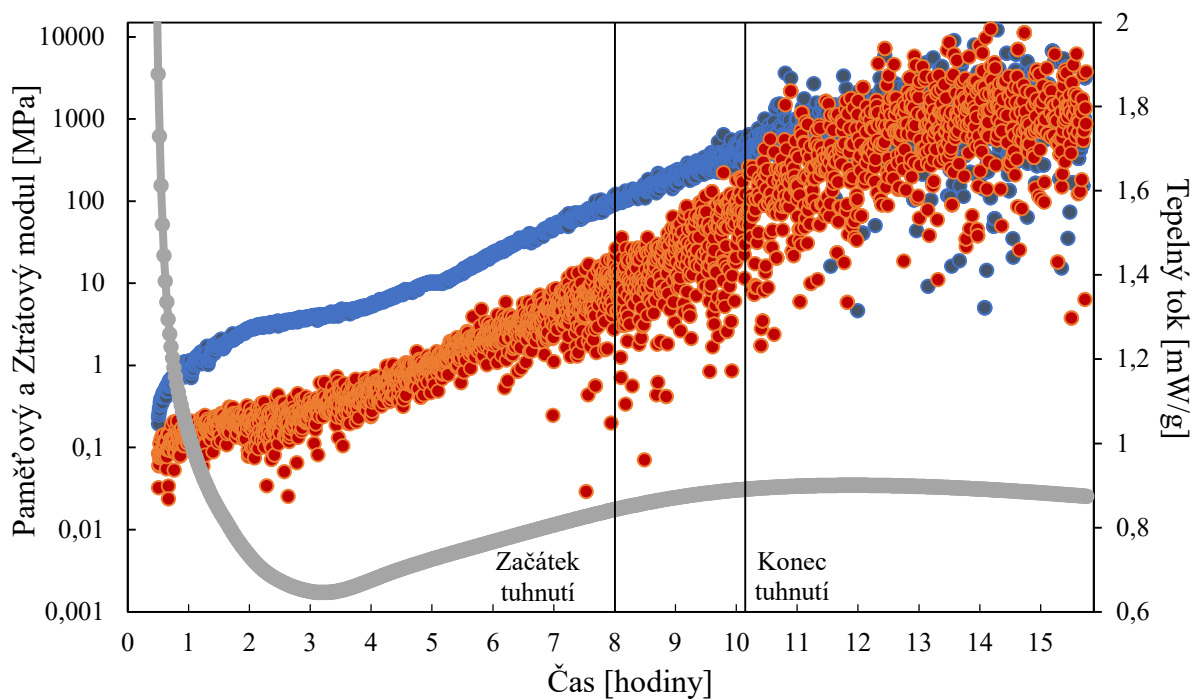


Obrázek 33: Závislost reologických modulů a kalorimetrického tepelného toku na čase při aktivaci 40% KOH

Byly sledovány dlouhodobé časové závislosti reologických modulů a porovnány s kalorimetrickými křivkami. Absolutní hodnoty paměťového modulu jsou již v rané fázi u pasty aktivované 10% KOH řádově vyšší než u pasty se 40% KOH, což koreluje s měřením tokových křivek i oscilačními měřeními, kdy pasty s 10% KOH měly vyšší viskozitu a paměťový modul již v raných fázích po namíchání. Naměřená data také koreluje s dosavadními výzkumy (kapitola 1.5), kdy při použití koncentrovanějšího aktivčního roztoku dochází k prudšímu nárůstu viskozity a meze toku a tím i k nárůstu námi sledovaných modulů.



Obrázek 34: Závislost reologických modulů a kalorimetrického tepelného toku na čase při aktivaci 10% NaOH



Obrázek 35: Závislost reologických modulů a kalorimetrického tepelného toku na čase při aktivaci 40% NaOH

U past aktivovaných NaOH jsou již v rané fázi hydratace řádově vyšší absolutní hodnoty paměťového modulu u pasty aktivované 40% NaOH než u pasty s 10%, což opět koreluje s měřením tokových křivek i oscilačními měřeními s měnící se amplitudou, kdy pasty s 40% NaOH měly vyšší viskozitu a paměťový modul již v raných fázích po namíchání.

Z rozptylů hodnot ve všech grafech reologického sledování hydratace je jasně pozorovatelný problém sledování reologických parametrů po začátku tuhnutí, protože dochází k silnému namáhání přístroje v kombinaci s extrémně malou deformací (0,005 %) nutnou k tomu, aby měření probíhalo alespoň během prvních hodin v LVO. U všech oscilačních měření je jasně viditelná převaha paměťového modulu, z čehož vyplývá převládající elastické chování vzorku (vzorek se více chová jako viskoelastická pevná látka).

4 ZÁVĚR

Práce se zabývala vlivem aktivátorů hydroxidu sodného a draselného na reologické vlastnosti připravovaných alkalicky aktivovaných struskových past během prvních minut a hodin jejich hydratace. Cílem bylo zejména prostudovat vliv různých koncentrací těchto aktivátorů na reologické vlastnosti a časové změny těchto vlastností, protože jsou klíčové pro zpracování a budoucí aplikaci těchto materiálů, ale i pro vývoj vhodných přísad. Dále bylo cílem porovnat, do jaké míry spolu jednotlivé veličiny získané různými metodami (střásací stolek, tokové i viskoelastické testy) koreluje.

Nejprve byly charakterizovány připravené aktivační roztoky (stanovení hustoty a viskozity) a poté následovala reologická i další měření pro stanovení vlastností past v čerstvém stavu. Byl zjištěn trend v nárůstu tekutosti připravovaných past při zvyšování koncentrace aktivačního roztoku hydroxidu draselného a korelace tohoto trendu s rozlivy, roztřesy a u většiny koncentrací i s reologickými parametry hranicí linearity a paměťovým modulem.

U hydroxidu sodného byla pozorována jednoznačná odlišnost analyzovaných vlastností. U nižších koncentrací byly trendy podobné těm u hydroxidu draselného, ovšem u dvou nejvyšších koncentrací došlo k rapidním poklesům tekutosti připravených past a korelací těchto hodnot se snížením rozlivových schopností a prudkému nárůstu paměťového modulu a hranice linearity. Tyto vlastnosti jsou zásadní pro volbu vhodných koncentrací aktivátorů pro aplikaci materiálů v praxi a byly odůvodněny rozdílnými solvatačními vlastnosti iontů obsažených v aktivačních roztocích.

Dále byla ze sledování doby tuhnutí vyhodnocena ideální koncentrace aktivačních roztoků při středních hodnotách (20–25 %), protože při použití velmi nízkých koncentrací u obou aktivátorů a při nejvyšší koncentraci hydroxidu draselného dochází k vysokým nárůstům doby tuhnutí, navíc použití vysokých koncentrací aktivátorů zvyšuje celkové náklady použití materiálů.

Reologické sledování průběhu hydratace aktivovaných past potvrdilo předchozí výzkumy, kdy při použití koncentrovanějšího aktivátoru dochází po krátkých časových intervalech (minuty) po namíchání k prudším snížením tekutosti. Toto snížení bylo vypořádáno z nárůstů paměťového modulu a potvrzuje volbu středních až nižších koncentrací aktivátorů pro aplikaci, odůvodněnou problematickým zpracováním past s vysoce koncentrovanými aktivátory.

Bakalářská práce také otvírá nová témata zkoumání aplikace další typů alkalických aktivátorů a také vlivu plastifikátorů na reologické vlastnosti alkalicky aktivovaných struskových past. Zároveň přinesla řadu zkušeností pro další optimalizaci reologických měření těchto materiálů.

5 ZDROJE

- [1] PROVIS, John. *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM* [online]. Deventer: Springer, 2013, 402 s. [cit. 2020-07-11]. DOI: 10.1007/978-94-007-7672-2. ISBN 978-94-007-7671-5. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/321606126_Alkali_Activated_Materials_State-of-the-Art_Report_RILEM_TC_224-AAM
- [2] SHI, Caijun, Pavel V. KRIVENKO a Della ROY. *Alkali-activated cements and concretes* [online]. 1. London: United Kingdom: Taylor & Francis, 2005 [cit. 2020-07-11]. ISBN 9780415700047. Dostupné z: <https://www.taylorfrancis.com/books/9780429180712>
- [3] LEWIS, D. W. PROPERTIES AND USES OF IRON AND STEEL SLAGS. *National Slag Asociation* [online]. Coatesville, Pensilvnie, 1992 [cit. 2020-07-11]. Dostupné z: http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa_182-6_properties_and_uses_slag.pdf
- [4] AITICIN, Pierre CLAUDE a Sidney MINDESS. *Sustainability of Concrete* [online]. Abingdon: Crcpress, 2011 [cit. 2020-07-11]. ISBN 9780415571968. Dostupné z: <http://web.a.ebscohost.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/ehost/detail/detail?vid=0&sid=57465ee4-7823-41b5-8627-1442af3d01d7%40sdc-v-sessmgr01&bdata=Jmxhbm9Y3Mmc2l0ZT1laG9zdC1saXZl#AN=358206&db=nlebk>
- [5] AITICIN, 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 80-86769-39-9.
- [6] BÍLEK, Vlastimil. *Možnosti využití odpadních písků z výroby vodního skla ve stavebnictví* [online]. Brno, 2013 [cit. 2020-07-11]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/handle/11012/21374> . Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Tomáš Opravil.
- [7] WANG, Shao-Dong, Karen L. SCRIVENER a P.L. PRATT. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research* [online]. 1994, 1994, **24**(6), 1033-1043 [cit. 2020-07-11]. DOI: 10.1016/0008-8846(94)90026-4. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/0008884694900264>
- [8] *Mindat.otg* [online]. Keswick, VA 22947-2749, USA: Hudsonův institut mineralogie [cit. 2020-07-11]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/>
- [9] *BEZPEČNOSTNÍ LIST - Hydroxid sodný* [online]. Medis-Alarm, 2014 [cit. 2020-07-11]. Dostupné z: http://uloziste.primalex.cz/gallery/hydroxid_sodny_tech.pdf
- [10] *Evropská asociace výrobců a zpracovatelů strusky EUROSLAG se zasazuje o běžné využívání strusky ve stavebnictví* [online]. Duisburg-Rheinhausen, Německo, 2007, , 4-5 [cit. 2020-07-11]. Dostupné z: <http://www.silmos.cz/file.php?id=1060> Manufacturing of potassium hydroxide. In: *World of chemicals* [online]. Hebbal Kempapura, Bengalúru, Karnátaka 560024, Indie [cit. 2020-07-11]. Dostupné z: <https://www.worldofchemicals.com/552/chemistry-articles/how-to-make-caustic-potash.html>

- [11] *BEZPEČNOSTNÍ LIST - Hydroxid draselný*. In: . Praha: SBLCore, 2. revize. Dostupné také z: https://www.pentachemicals.eu/soubory/bezpecnostni-listy/hydroxid_draselny_pecky.pdf
- [12] *BEZPEČNOSTNÍ LIST - Uhličitán sodný dekahydrát*. In: . Praha: Crepress, 2019, 1. verze. Dostupné také z: https://www.pentachemicals.eu/soubory/bezpecnostni-listy/uhlicitan_sodny_dekahydrat.pdf
- [13] *SCHÉMA VÝROBY VODNÍHO SKLA: Vodní sklo* [online]. COMERTO, S.R.O. Praha, 2014 [cit. 2020-07-11]. Dostupné z: <http://www.vodnisklo.cz/cz/clanky/schema-vyroby-vodniho-skla>
- [14] SHI, Caijun a Robert L. DAY. *A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements* [online]. USA: Elsevier, 1995, 1346 s. [cit. 2020-07-11]. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00126-W. ISBN 1873-3948. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/000888469500126W> . Angličtina.
- [15] SHI, Jin Song, Xiao Hui YUAN a Hui Guo CHEN. Study on the early Hydration of Alkali-Activated Slag Cementing Materials. *Applied Mechanics and Materials* [online]. Switzerland: Trans Tech Publications, 2014, s. 1465-1469 [cit. 2020-07-11]. ISBN 9783038351665. Dostupné z: https://search.proquest.com/docview/1542954442?rfr_id=info%3Axri%2Fsid%3Aprimo
- [16] LI, Chao, Henghu SUN a Longtu LI. The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. *Cement and Concrete Research* [online]. Elsevier, 2010, s. 1341-1349 [cit. 2020-07-11]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S000888461000089X>
- [17] GARCÍA-LODEIRO, I., A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a A. PALOMO. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends. *Cement and Concrete Research* [online]. 2013, **52**, 112-122 [cit. 2020-07-11]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.03.022. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884613001221>
- [18] STEJSKAL, Jan. *Proudění magnetické kapaliny s aplikací Binghamova modelu*. Brno, 2013. Dostupné také z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30308555.pdf> . Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [19] DERIÁNOVÁ, K., J. FIEDLER a J. KAUFMAN. *Nenewtonovské kapaliny* [online]. Praha, 2010 [cit. 2020-07-11]. Dostupné z: <http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2009-2010/Zima09/proc/nenewt.pdf> . Článek. České vysoké učení technické v Brně.
- [20] MEZGER, Thomas G. *Applied Rheology*. 1. Graz, Rakousko: Anton Paar, 2015. ISBN 978-3-9504016-0-8.
- [21] HEŘMÁNKOVÁ, Věra, Ondřej ANTON, Barbara KUCHARCZYKOVÁ, Tomáš VYMAZAL a Petr ŽÍTT. *Stavební látky - cvičebnice k předmětu AI01* [online]. Brno, 2011 [cit. 2020-07-12]. Dostupné z: <http://www.szk.fce.vutbr.cz/vyuka/AI001/AI001%20Cvicebnice%202011.pdf> . Učebnice. Vysoké učení technické v Brně.

- [22] SIPOS, Pal M., Glenn HEFTER a Peter M. MAY. Viscosities and Densities of Highly Concentrated Aqueous MOH Solutions ($M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$) at 25.0 °C. *Journal of Chemical and Engineering Data* [online]. 2000, **45**(4), 613-617 [cit. 2020-07-12]. DOI: 10.1021/je000019h. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je000019h>
- [23] VOHLÍDAL, Jiří, Karel ŠTUCHLÍK a Alois JULÁK. *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada, 1999. ISBN 978-80-7169-855-5.
- [24] HAINES, P. J. *Principles of thermal analysis and calorimetry*. 1. Anglie: Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002, 220 s. ISBN 0-85404-610-0.
- [25] KASHANI, Alireza, John L. PROVIS, Greg G. QIAO a Jannie S.J. VAN DEVENTER. The interrelationship between surface chemistry and rheology in alkali activated slag paste. *Construction and Building Materials* [online]. 2014, **65**, 583-591 [cit. 2020-07-20]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.127. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814004607>
- [26] PUERTAS, F., M.M: ALONSO, S. GISMERA, et al. Rheology of Cementitious Materials: Alkali-Activated Materials or Geopolymers. *MATEC Web of Conferences* [online]. 2018, **149** [cit. 2020-07-20]. DOI: 10.1051/mateconf/201714901002. ISSN 2261-236X. Dostupné z: <https://www.matec-conferences.org/10.1051/mateconf/201714901002>
- [27] HANEHARA, Shunsuke a Kazuo YAMADA. Rheology and early age properties of cement systems. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, **38**(2), 175-195 [cit. 2020-07-20]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.09.006. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607002189>
- [28] ŠPAČKOVÁ, N. *Struktura a vlastnosti vody, vodíková vazba* [online]. 1. Brno, 2016 [cit. 2020-07-11]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/jaro2016/F8510/um/F8510_prednaska3x.pdf . Studijní materiál.
- [29] KASHANI, Alireza, Rackel SAN NICOLAS, Greg G. QIAO, Jannie S.J. VAN DEVENTER a John L. PROVIS. Modelling the yield stress of ternary cement–slag–fly ash pastes based on particle size distribution. *Powder Technology* [online]. 2014, **266**, 203-209 [cit. 2020-07-22]. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.06.041. ISSN 00325910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591014005853>
- [30] LI, Ning, Caijun SHI a Zuhua ZHANG. Understanding the roles of activators towards setting and hardening control of alkali-activated slag cement. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2019, **171**, 34-45 [cit. 2020-07-22]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.04.024. ISSN 13598368. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836819303257>
- [31] PUERTAS, F., C. VARGA a M.M. ALONSO. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2014, **53**, 279-288 [cit. 2020-07-22]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.012. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946514001309>

- [32] BILIM, Cahit, Okan KARAHAN, Cengiz Duran ATIŞ a Serhan İLKENTAPAR. *Influence of admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars subjected to different curing conditions* [online]. 2013, **44**, 540-547 [cit. 2020-07-22]. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.08.049. ISSN 02613069. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306912005882>
- [33] CHI, Maochieh. Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete. *Construction and Building Materials* [online]. 2012, **35**, 240-245 [cit. 2020-07-22]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.005. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812002073>
- [34] CHRISTOV, Christomir a Nancy MOLLER. Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄²⁻-H₂O system to high concentration and temperature 1 Associate editor: D. J. Wesolowski. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2004, **68**(6), 1309-1331 [cit. 2020-07-24]. DOI: 10.1016/j.gca.2003.08.017. ISSN 00167037. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703703006380>
- [35] MIKHAILOVA, Olesia a Pavel ROVNANÍK. Influence of Polymer Admixtures on the Rheological Properties and Heat of Hydration of Alkali Activated Slag Pastes. *Solid State Phenomena* [online]. 2018, **276**, 217-222 [cit. 2020-07-25]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.276.217. ISSN 1662-9779. Dostupné z: <https://www.scientific.net/SSP.276.217>
- [36] TORRES-CARRASCO, Manuel, Carlos RODRÍGUEZ-PUERTAS, María del Mar ALONSO a Francisca PUERTAS. Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* [online]. 2015, **54**(2), 45-57 [cit. 2020-07-25]. DOI: 10.1016/j.bsecv.2015.03.004. ISSN 03663175. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0366317515000254>

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAS	Alkalicky aktivovaná struska
AAP	Alkalicky aktivované pasty
LVO	Lineárně viskoelastická oblast
NMR	Nukleární magnetická rezonance
CC	Concetric cylinders, soustředné válce
CP	Cone/plate, kužel/deska
PP	Plate/plate, Deska/deska
C-A-S-H	Calcium-Silicate Hydrates Containing Aluminium, Vápenato-křemičitanové hydráty obsahující hliník