VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF CHEMISTRY

REHYDRATACE ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSKY PO VYSOKOTEPLOTNÍM NAMÁHÁNÍ

REHYDRATION OF ALKALI-ACTIVATED SLAG AFTER HIGH TEMPERATURE LOADING

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE — BC. BARBORA FIALOVÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — doc. RNDr. PAVEL ROVNANÍK, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2016

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav chemie

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Diplomant	Bc. Barbora Fialová
Název	Rehydratace alkalicky aktivované strusky po vysokoteplotním namáhání
Vedoucí diplomové práce	doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.
Datum zadání diplomové práce	31. 3. 2015
Datum odevzdání diplomové práce	15. 1. 2016

V Brně dne 31. 3. 2015

....
doc. Ing. Jitka Malá, Ph.D.
Vedoucí ústavu

....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

CHROMÁ, M., ROVNANÍK, P., VOŘECHOVSKÁ, D., BAYER, P., ROVNANÍKOVÁ, P. Concrete rehydration after heating to temperatures of up to 1200 °C. In XII DBMC – 12th International Conference on Durability of Building Materials and Components, Volume III, Porto: FEUP, Porto, 2011, p. 1633-1639.

VYŠVAŘIL, M.,BAYER, P., CHROMÁ, M., ROVNANÍKOVÁ, P. Physico-mechanical and microstructural properties of rehydrated blended cement pastes. Construction and Building Materials 2014, vol. 54, 413-420.

ROVNANÍK, P., BAYER, P., ROVNANÍKOVÁ, P. Characterization of alkali activated slag paste after exposure to high temperatures. Construction and Building Materials 2013, vol. 47, 1479-1487.

LI, Z. et al. Effects of mineral admixtures and lime on disintegration of alkali-activated slag exposed to 50°C. Construction and Building Materials 2014, vol. 70, 254-261.

ALONSO, C., FERNANDEZ, L. Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. Journal of Materials Science 2004, 3015-3024.

Zásady pro vypracování

Proveďte literární rešerši v oblasti vysokoteplotního chování silikátových materiálů s důrazem na alkalicky aktivované aluminosilikáty. Zaměřte se především na možnosti rehydratace tepelně degradovaných pojiv. Poznatky uveďte v teoretické části práce v rozsahu cca 20 stran.

V experimentální části připravte vzorky malt z alkalicky aktivované strusky s přídavkem vápencové moučky a vzorky vystavte tepelnému zatížení při teplotách 200-1200 °C. Poté vzorky ošetřujte po dobu 60 dní ve třech různých prostředích (vzduch, vodní uložení, klima komora). U takto ošetřovaných vzorků zjistěte mechanické vlastnosti a mikrostrukturní změny a výsledky vzájemně srovnejte a zhodnoťte.

Rozsah práce 60 až 70 stran.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

....

doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Granulovaná vysokopecní struska je vedlejším produktem hutnického průmyslu. Často je součástí směsných cementů. Při vystavení betonu vysokým teplotám dochází k fyzikálním a chemickým změnám, které vedou ke ztrátě mechanických vlastností. Tato studie si klade za cíl zkoumat vliv vysokých teplot a rehydratace na mechanické vlastnosti, mikrostrukturu a fázové složení alkalicky aktivované strusky. Výsledky studie mohou významně přispět k obnově konstrukcí zasažených požárem.

KLÍČOVÁ SLOVA

Alkalická aktivace, struska, metakaolin, popílek, geopolymer, cement, beton, vysoké teploty, rehydratace

ABSTRACT

Ground granulated blast furnace slag is a by-product of the steel industry and is often used in combination with ordinary Portland cement as a binder in concrete. When concrete is exposed to high temperatures, physical and chemical transformations lead to significant loss of mechanical properties. This study aims to investigate the effect of high temperatures and rehydration on the mechanical properties, microstructure and phase composition of alkali activated slag.

The results of the research could make an important contribution to decisions made concerning the reconstruction of structures affected by fire. In suitable cases it would be possible to regenerate parts of a structure instead of totally rebuilding it.

KEY WORDS

Alkali activation, slag, metakaolin, fly ash, geopolymer, cement, concrete, high temperatures, rehydration

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Barbora Fialová *Rehydratace alkalicky aktivované strusky po vysokoteplotním namáhání.* Brno, 2016. 63 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 3. 1. 2016

………………………………………………………

podpis autora

Bc. Barbora Fialová

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané diplomové práce je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 3. 1. 2016

……………………………………………………………

podpis autora

Bc. Barbora Fialová

PODĚKOVÁNÍ

Úvodem této diplomové práce bych především ráda poděkovala svému vedoucímu RNDr. Pavlu Rovnaníkovi, Ph.D. za jeho nekonečnou trpělivost, pozitivní naladění, cenné rady, vtipné konzultace, připomínky a náměty, bez kterých by tato práce nevznikla. Dále bych chtěla poděkovat svým rodičům za duševní i materiální podporu a harmonické rodinné zázemí po celou dobu mého nekonečného studia na této škole. Také musím poděkovat svému příteli, Davidu Lebedovi, který po dobu psaní diplomové práce snášel moje hysterické a panické stavy. V neposlední řadě patří samozřejmě dík Adéle Kramné za všechny její obědové pauzy, nadhled a podporu.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAS	alkalicky aktivovaná struska
AAP	alkalicky aktivovaný popílek
OPC	portlandský cement
XRD	rentgenová difrakční analýza
SCC	samozhutnitelný beton
MIP	vysokotlaká rtuťová porozimetrie
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
EDXA	energiově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie

OBSAH

A ÚVOD ... 12

B TEORETICKÁ ČÁST ... 133

1 ALKALICKY AKTIVOVANÉ ALUMINOSILIKÁTY ... 13

1. 1 STRUSKA ... 14

1. 1. 1 VÝROBA ... 14

1. 1. 2 VYUŽITÍ VE STAVEBNICTVÍ ... 14

1. 1. 3 CHEMICKÉ A MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ ... 15

1. 1. 4 ALKALICKÁ AKTIVACE STRUSKY ... 16

1. 1. 5 VLIV VYSOKÝCH TEPLOT ... 16

1. 1. 5. 1 PEVNOST V TAHU ZA OHYBU, PEVNOST V TLAKU ... 17

1. 1. 5. 2 SMRŠTĚNÍ, OBJEMOVÁ HMOTNOST ... 18

1. 1. 5. 3 MIKROSTRUKTURA ... 18

1. 2 ALKALICKY AKTIVOVANÝ GEOPOLYMER NA BÁZI METAKAOLINU ... 21

1. 2. 1 VLIV VYSOKÝCH TEPLOT ... 21

1. 2. 1. 1 PEVNOST V TAHU ZA OHYBU, PEVNOST V TLAKU ... 21

1. 2. 1. 2 SMRŠTĚNÍ, OBJEMOVÁ HMOTNOST ... 21

1. 2. 1. 3 MIKROSTRUKTURA ... 22

1. 3 ALKALICKY AKTIVOVANÝ POPÍLEK ... 24

1. 3. 1 VLIV VYSOKÝCH TEPLOT ... 24

1. 3. 1. 1 PEVNOST V TAHU ZA OHYBU, PEVNOST V TLAKU ... 24

1. 3. 1. 2 SMRŠTĚNÍ, OBJEMOVÁ HMOTNOST ... 24

2. 3. 1. 3 MIKROSTRUKTURA ... 25

2 PORTLANDSKÝ CEMENT, BETON ... 27

2. 1 VYSOKOTEPLOTNÍ CHOVÁNÍ CEMENTU, BETONU ... 28

3 REHYDRATACE TEPELNĚ DEGRADOVANÝCH POJIV ... 30

3. 1 REHYDRATACE ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ ... 30

3.2 REHYDRATACE PORTLANDSKÉHO CEMENTU ... 31

3. 3 REHYDRATACE SMĚSNÝCH CEMENTŮ ... 32

3. 4 REHYDRATACE BETONU ... 33

C PRAKTICKÁ ČÁST ... 36

4 SUROVINY 36
4. 1 STRUSKA 36
4. 2 VODNÍ SKLO 36
4. 3 VÁPENEC 37
4. 4 PLNIVO 37
5 PŘÍPRAVA VZORKU A TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ 38
6 ZKUŠEBNÍ POSTUPY A METODIKA ZKOUŠENÍ 40
6. 1 STANOVENÍ PEVNOSTI 40
6. 2 VYSOKOTLAKÁ RTUŤOVÁ POROZIMETRIE (MIP) 40
6. 3 RASTROVACÍ ELEKTONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM), ENERGETICKÁ DISPERZNÍ RENTGENOVÁ ANALÝZA (EDXA) 40
6. 4 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD) 41
6. 5 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC) 41
7 VÝSLEDKY A DISKUZE 41
7.1 VIZUÁLNÍ POSOUZENÍ 41
7.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI 43
7.2.1 OBJEMOVÁ HMOTNOST 44
7. 2. 2 PEVNOST V TAHU ZA OHYBU 44
7. 2. 3 PEVNOST V TLAKU 45
7. 3 MIKROSTRUKTURA 47
7. 3. 1 VYSOKOTLAKÁ RTUŤOVÁ POROZIMETRIE 47
7. 3. 2 RASTROVACÍ ELEKTONOVÁ MIKROSKOPIE, ENERGIOVÁ DISPERZNÍ RENTGENOVÁ ANALÝZA 50
7. 3. 3 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA 53
7. 3. 4 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE 54
D ZÁVĚR 55
E LITERATURA 57
F SEZNAM OBRÁZKŮ 62
G SEZNAM TABULEK 64

A ÚVOD

Stavebnictví je průmyslovým odvětvím, které spotřebovává velké množství nerostných surovin. Nadměrná těžba může vést k nevratnému vyčerpání přírodních zásob. Z toho vyplývají i rostoucí nároky na stavební výrobu, kdy je nutné hledat rovnováhu mezi materiálními a ekologickými potřebami společnosti. Se zřetelem na tyto trendy je přirozené, že se začínají hledat možnosti využití alternativních materiálů ve stavebnictví. Využití druhotných a odpadních surovin, ve stavebních materiálech, se jistě neděje pouze pro snížení ekologické zátěže, ale hlavně pro ekonomickou výhodnost a také pro nové vlastnosti, jež příznivě ovlivňují některé výsledné parametry vzniklých materiálů.

Příkladem těchto materiálů jsou kompozity na bázi alkalicky aktivovaných hlinitokřemičitanů, které nabízejí velký potenciál pro využití ve stavební praxi a jejichž výzkumu bylo v posledních letech celosvětově věnováno velké úsilí. Základním zdrojem aluminosilikátů jsou především druhotné suroviny jako vysokopecní struska a popílek, ale mohou to být i produkty primární výroby, například metakaolin. Jako aktivátory jsou používány nejčastěji křemičitany, hydroxidy a uhličitany sodné nebo draselné [1].

Důležitým parametrem, pro posouzení použitelnosti materiálu, je také jeho odolnost vůči působení vysokých teplot a požáru. S rychlým růstem městských populací, rozvojem metropolitních oblastí a zvyšující se hustotou obyvatelstva roste i riziko vzniku požáru. Hlavní současnou myšlenkou je ochrana budov před požárem a vývoj ohnivzdorných konstrukcí, které mají snížit škody, především zvýšit bezpečnost osob a napomoct možnosti znovuvyužití budov. Anorganická pojiva jsou sice zcela nehořlavé materiály, ale jsou-li vystaveny velmi vysokým teplotám, podléhají degradačním procesům, které mají za následek zhoršení jejich užitných vlastností [1]. Vysoké teploty, vznikající při požárech, mohou poškodit v různé míře nosné konstrukční prvky v železobetonových konstrukcích. Dochází ke zhroucení vážně poškozených konstrukcí, zatímco mírně zasažené konstrukční prvky je možné, po vhodné rekonstrukci, opětovně použít [1–3].

B TEORETICKÁ ČÁST

Hlavním cílem, teoretické části diplomové práce, bylo přispět k poznání vysokoteplotního chování a následné rehydratace silikátových materiálů s důrazem na alkalicky aktivované aluminosilikáty.

1 ALKALICKY AKTIVOVANÉ ALUMINOSILIKÁTY

Alkalicky aktivované aluminosilikáty jsou všechny pevné látky, které hydratují za přítomnosti alkálií. Alkalická aktivace je proces, který zahrnuje chemickou reakci mezi oxidy křemíku, hliníku a alkalickým aktivátorem vedoucí k vytvoření nového materiálu s amorfní, nebo částečně amorfní strukturou.

Nejvhodnějšími výchozími látkami pro daný proces jsou struska, popílek a metakaolin. Jejich chemické složení spolu s alkalickým aktivátorem umožňuje vytvoření matrice, která je extrémně odolná vnějším vlivům i chemicky agresivnímu prostředí a dosahuje vysoké pevnosti při relativně malém smrštění [4].

Aktivátory lze rozdělit na zásadité, nebo síranové. K síranovému buzení hydraulických vlastností vysokopecních strusek se používá sádrovec, nebo anhydrit. Zpravidla se přidává ještě portlandský cement nebo vápno, aby současně docházelo i k zásaditému buzení. Mezi běžně používané aktivátory patří NaOH, Na_2CO_3, $Na_2O \cdot nSiO_2$ a Na_2SO_4. Při laboratorních studiích jsou využívány i draselné analogy těchto aktivátorů, především KOH a draselné vodní sklo, nicméně komerční využití je značně limitováno jejich vysokou cenou [1, 5, 6].

Alkalicky aktivované aluminosilikáty nacházejí postupně uplatnění v praxi a je jim věnována velká pozornost. Je tedy důležité se zabývat otázkou stability těchto pojiv vystavených působení vysokých teplot, např. vlivem požáru [1]. Zvlášť vysoké teploty a oheň představují riziko destrukce pro většinu stavebních materiálů. Na rozdíl od kompozitních materiálů na bázi portlandského cementu, je odolnost alkalicky aktivovaných aluminosilikátových materiálů po expozici vysokým teplotám, dokonce i při 1000 °C, mnohem vyšší [7, 8]. Je to způsobeno [9] přítomností vody uvnitř struktury geopolymeru. Voda, naakumulovaná uvnitř struktury, je postupně uvolňována během zahřívání, snižuje vnitřní teplotu a navíc dochází k dodatečné tvorbě pórové struktury. Vznikají nespojité nano póry v základní hmotě, čímž dochází ke zvyšování pevnosti do 400 °C. V teplotním rozmezí 600–800 °C dosahují alkalicky aktivované aluminosilikáty tzv. kritického bodu [10]. V daném intervalu je ovlivněna rozměrová stabilita, která má podstatný vliv na pevnost. Při

vyšších teplotách nastává opačný jev a dochází ke zvyšování pevnosti, daná změna je zřejmě způsobena vznikem silné keramické vazby. Keramická vazba vzniká mezi materiály, které jsou vystaveny teplotě blížící se jejich teplotě tavení, jedná se o výsledek termochemické reakce. Skelný charakter taveniny, která vzniká slinováním při vysokých teplotách, umožňuje propojení zrn. Vytvoření kompaktní struktury je předpoklad pro růst pevnosti [11].

1. 1 STRUSKA

1. 1. 1 VÝROBA

V současnosti je stále větším trendem nahrazení přírodních zdrojů surovin, pro výrobu stavebních hmot, recyklovanými materiály, nebo průmyslovými odpadními surovinami, mezi které lze také zařadit strusku. Struska vzniká jako vedlejší produkt při výrobě surového železa (vysokopecní struska) a při výrobě oceli (ocelárenská struska) [6, 12]. Výroba surového železa probíhá ve vysokých pecích, kdy vsázkové suroviny klesají zvolna pecí a zahřívají se proudem horkých plynů. Při teplotách kolem 1400 °C na sebe začnou působit hlušiny rud, struskotvorné přísady (CaO) a vytváří se tzv. prvotní struska. Ta v nístěji reaguje s popelem koksu a hlinitokřemičitých zbytků po redukci železné rudy za vzniku konečné strusky. Při výrobě 1 tuny železa vzniká 0,6 tun strusky [5, 9, 15]. Světová produkce strusky z hutního průmyslu je téměř 50 milionů tun za rok, z čehož průměrně 12 milionů tun vzniká v Evropě [13].

1. 1. 2 VYUŽITÍ VE STAVEBNICTVÍ

Strusky jsou pevné nekovové odpady hutní výroby. Ve stavebnictví se využívají jako pojiva i plniva. *Zpěněná struska* se používá při výrobě lehkých betonů. *Granulovaná vysokopecní struska* je světle šedá látka vznikající rychlým ochlazováním vhodně složené tekoucí taveniny zásadité strusky. Je-li tavenina strusky rychle zchlazena vodou, zabrání se její krystalizaci, takže se stabilizuje její sklovitý amorfní charakter. Rychlé ochlazení má udržet strusku ve skelném stavu, neboť taková má při vhodném složení latentně hydraulické vlastnosti. Strusky používané pro výrobu pojiv obsahují asi 10 % krystalické fáze. Krystalická fáze ve strusce nemá žádné hydraulické vlastnosti, připomíná vyvřelé horniny. Strusky s vysokým obsahem krystalické fáze jsou proto vhodné jako *kamenivo do betonu*. *Alkalicky aktivovaná struska* (AAS) je bezeslínkové pojivo vyrobené z jemně mleté strusky a vhodného alkalického aktivátoru [5, 14, 15]. Jelikož se jedná o surovinu, která již prošla výpalem, není třeba další tepelné zpracování [15].

Alkalicky aktivované strusky mají mnoho význačných vlastností, včetně vysoké pevnosti v tlaku, chemické odolnosti, ohnivzdornosti, také schopnost solidifikovat toxické těžké kovy. Výsledky poukazují, že výzkum alkalicky aktivované strusky může významně přispět k úspoře energie a snížení emisí [3].

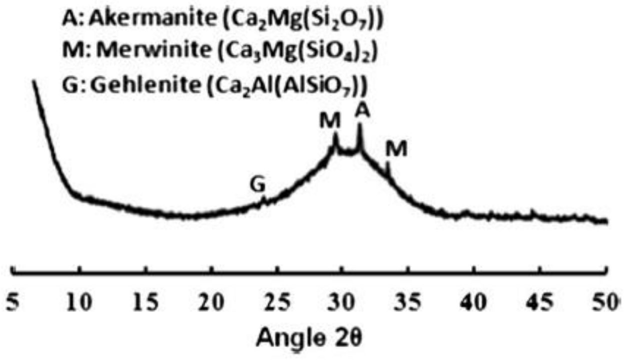
1. 1. 3 CHEMICKÉ A MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ

Vhodnost strusek je dána fyzikálním stavem (amorfní stav), chemickým a mineralogickým složením [15]. Chemické složení vysokopecních strusek, stejně jako u většiny druhotných surovin, je dosti proměnné [12, 16].

Tab. 1 Obecné chemické složení strusky [15, 16]

Složka	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	SO_3	MnO
Obsah [%]	30–50	30–43	5–18	1–15	0,2–3	0,5–3	0,2–2

Hlavní minerály, přítomné ve strusce, jsou zejména: gehlenit $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ (C_2AS), akermanit $2CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ (C_2MS_2), merwinit $3CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ (C_3MS_2), belit β–$2CaO{\cdot}SiO_2$ (β-C_2S), wollastonite β-$CaO{\cdot}SiO2$ (β-CS) a melilit – pevný roztok gehlenitu a akermanitu.



Obr. 1 Rentgenogram vysokopecní strusky [13]

1. 1. 4 ALKALICKÁ AKTIVACE STRUSKY

Struska je svými vlastnostmi členěna mezi tzv. látky latentně hydraulické, tedy mezi látky, které nejsou samy o sobě schopny hydraulického tuhnutí a tvrdnutí, ale při jejich reakci s vhodným aktivátorem (budičem) dochází k hydrataci a vzniká pevná hmota s výraznými pojivými vlastnostmi [1, 16].

Struska je schopna v alkalickém prostředí reagovat na hydráty podobným způsobem jako portlandský slínek. Po přidání vody ke strusce dojde nejprve k hydrolýze povrchu částic strusky a uvolnění vápenatých iontů z povrchu strusky do roztoku. Vzniká tak roztok hydroxidu vápenatého. Koncentrace OH^- iontů v roztoku, a tím i hodnota pH, jsou však příliš nízké pro umožnění hydrolýzy a přerušení kyslíkových můstků mezi tetraedry TO_4 (T = Si, Al) ve struktuře melilitu. Pro nastartování další reakce je potřeba zvýšit pH záměsového roztoku, které může nastat vznikem většího množství $Ca(OH)_2$ v případě směsných cementů, nebo přídavkem alkalického aktivátoru do záměsové vody v případě alkalicky aktivovaných aluminosilikátů [1, 12, 16]. Směs NaOH a $Na_2O{\cdot}nSiO_2$ byla označena jako nejefektivnější aktivátor [5]. Jiná studie [6] uvádí pouze křemičitan sodný. Aktivátory se do směsi přidávají ve formě roztoku, ale mohou být také v práškové formě nejprve smíchány se struskou [15]. Lze využít různé druhy strusek, kromě vysokopecních i ocelářské, slévárenské, strusky z výroby neželezných kovů. Podmínkou pro alkalickou aktivaci je vysoký obsah amorfní fáze [15].

Při hydrataci vznikají vápenaté hydrosilikáty a hydroaluumináty vápenaté a hořečnaté, které jsou pojivé a vykazují určitou pevnost. Produktem hydratace alkalicky aktivované strusky je C-S-H gel. V závislosti na typu alkalického aktivátoru a složení strusky vzniká také C-(A)-S-H gel, při vysokém obsahu alkálií pak rovněž Me-C-S-H (Me = Na, K) [10, 17]. Kromě těchto silikátových fází vzniká také hydrotalcit, C_4AH_{13}, C_2ASH_8 a AFm fáze, jejíž přítomnost je spojena s potřebou vázat síru uvolněnou ze strusky. Zásadním rozdílem oproti hydrataci portlandského cementu je, že nedochází k tvorbě portlanditu.

1. 1. 5 VLIV VYSOKÝCH TEPLOT

Molekulární struktura struskových pojiv je poněkud odlišná od té, jež je charakteristická pro hydratovaný portlandský cement a proto lze předpokládat odlišné chování při zahřívání. Srovnáme-li vliv teplot v rozmezí 200–1200 ºC na mikrostrukturu a vazebné změny AAS materiálu a cementové pasty, můžeme nalézt částečné podobné

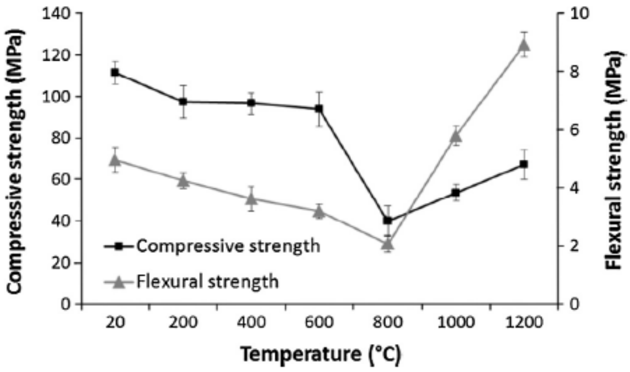
chování, ale v některých ohledech jsou zde značné rozdíly. Změny ve struktuře během zahřívání se samozřejmě odrážejí na mechanických vlastnostech materiálu [1].

1. 1. 5. 1 PEVNOST V TAHU ZA OHYBU, PEVNOST V TLAKU

Pevnost v tahu strusky klesá v důsledku rozevírání trhlin do 800 °C, při této teplotě dosahuje minima, 42–66 % původní pevnosti [4, 7, 8, 18]. Trhliny se zvětšují přímou měrou s teplotou, proto nastává pokles pevnosti. Při 1000 °C dochází k nárůstu pevnosti o 17 %, oproti referenční hodnotě, při 1200 °C dokonce o 80 %. Nárůst je zřejmě způsoben spékáním částic a vzniku keramických vazeb [4, 7, 10].

Pevnost v tlaku má obdobný průběh jako pevnost v tahu ohybem. Alkalicky aktivovaná strusková pasta, vypálená na jednotlivé vypalovací teploty, průměrně dosahovala 80 MPa pevnosti v tlaku. Daná hodnota je několikanásobně vyšší, než pevnost u běžných past z portlandského cementu se stejným vodním součinitelem [4, 7]. Při vypařování volné vody z hydratovaných past dochází k přibližování částic pojiva. Migrací vody dochází k dalšímu hydratačnímu procesu iniciovaným teplem, to vede k další hydrataci nezhydratovaných zrn a nárůstu pevnosti. Daný jev je často označován jako vnitřní autoklávování pasty [13].

Při teplotě 400 °C [13] byla pevnost alkalicky aktivované strusky 42 MPa. Do teploty 600 °C dochází k nárůstu pevnosti, po výpalu na vyšší teploty je pevnost snížena cca o 15 % [7]. Se zvýšením teploty na 800 °C nastává rapidní pokles pevnosti, 35–90 % z referenční hodnoty. Struskové pasty dosahují minima [7, 13]. Důvodem, proč nastává pokles pevnosti mezi 600 a 800 °C je rozklad struktury C-S-H gelů, který začíná při 550 °C [18, 19]. Po výpalu na 1000 a 1200 °C nebyl pozorován další pokles pevnosti. Na rozdíl od očekávání vzrostly pevnosti v tlaku o 30–60 % oproti referenční hodnotě [4, 18]. Při teplotě 1000 °C byla zaznamenána pevnost 51 MPa [17].

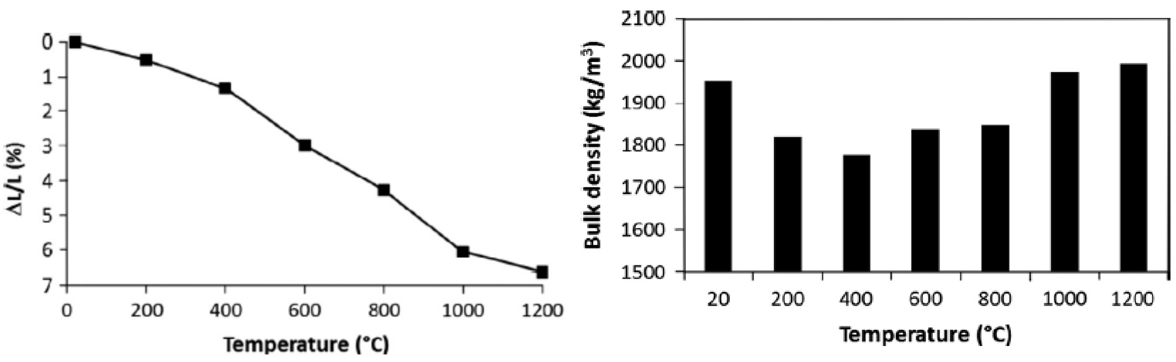


Obr. 2 Pevnost v tahu ohybem (Flexural strength) a v tlaku (Compressive strength) alkalicky aktivované struskové pasty po vystavení vysokým teplotám [7]

1. 1. 5. 2 SMRŠTĚNÍ, OBJEMOVÁ HMOTNOST

Při vystavení stavebních materiálů vysokým teplotám se projeví objemové změny jejich smrštěním. Smršťování AAS je téměř lineární s maximální hodnotou -6,6 % při 1200 °C. Nad 600 °C se objevuje částečné slinování, které je doprovázeno objemovým smrštěním vzorků v důsledku zhroucení mezičásticového prostoru [17]. Tyto hodnoty jsou srovnatelné se smrštěním portlandského cementu.

Délkové změny smrštěním se také projevují na objemové hmotnosti. Do 400 °C se objemová hmotnost snižuje v důsledku ztráty hmoty. Při vyšších teplotách, 1000–1200 °C, převládá smrštění nad hmotnostní ztrátou s následným zvyšováním objemové hmotnosti, až do překročení referenční hodnoty [1, 7, 13, 20].



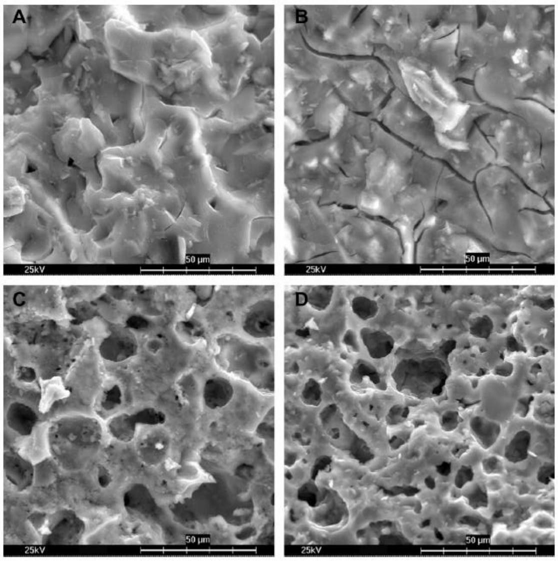
Obr. 3 Vliv vysokých teplot na délkové smrštění a objemovou hmotnost alkalicky aktivované struskové pasty [7]

1. 1. 5. 3 MIKROSTRUKTURA

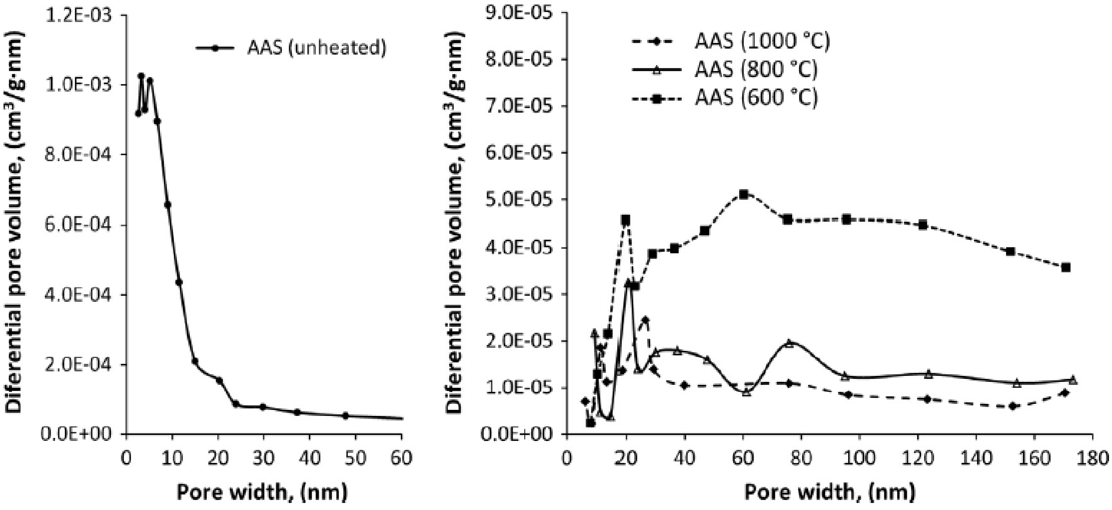
Snímky (Obr. 4) zobrazují hlavní strukturní změny při 600, 800 a 1200 °C. Tyto teploty jsou nejdůležitější z hlediska změn v morfologii alkalicky aktivované struskové pasty. Amorfní hmota alkalicky aktivované strusky obsahuje velké množství mikrotrhlin, které vznikají v důsledku smrštění. Tyto trhliny jsou výraznější po výpalu nad 600 °C. Morfologie alkalicky aktivovaných struskových past je výrazně změněna po výpalu na 800 °C. Vlivem rozkladu a smrštění pojiva narůstá celková pórovitost, což nepochybně souvisí se snížením pevnosti v tlaku. S nárůstem teploty na 1200 °C nejsou pozorovány další strukturní změny [4, 7, 13].

Strukturní změny v alkalicky aktivované struskové pastě souvisí i s rozložením pórů, které lze pozorovat pomocí vysokotlaké rtuťové porozimetrie. Referenční vzorky obsahují dva typy pórů: gelové póry menší než 10 nm a kapilární o velikosti 0,2–3 μm

(Obr. 5). Náhlá změna v distribuci pórů nastává mezi teplotami 600 a 800 °C. Po zahřátí je kumulativní objem pórů, ve srovnání s referenčním vzorkem, výrazně redukován. Smrštění gelu vede k redukci malých pórů, zatímco počet velkých kapilárních pórů (1–10 μm) se zvýšil. Vývoj kapilárních pórů, během zahřívání, je pravděpodobně způsoben zvětšením malých pórů během odpařování vody. Při dalším zahřívání dominují ve struktuře kapilární póry a malé téměř mizí. Při zvýšení teploty na 1000 ºC byl pozorován systém pórů o velikosti 11,5–26,6 nm. Se snížením objemu pórů korespondují rostoucí pevnosti [4, 7, 17]. Při teplotě 1200 ºC dochází ke zhutnění alkalicky aktivované struskové matrice, tzn. převládají velké póry, které svou velikostí zasahují i mimo měřitelnou oblast a pórová struktura je za těchto podmínek nejvíce závislá na druhu použitého kameniva [1].



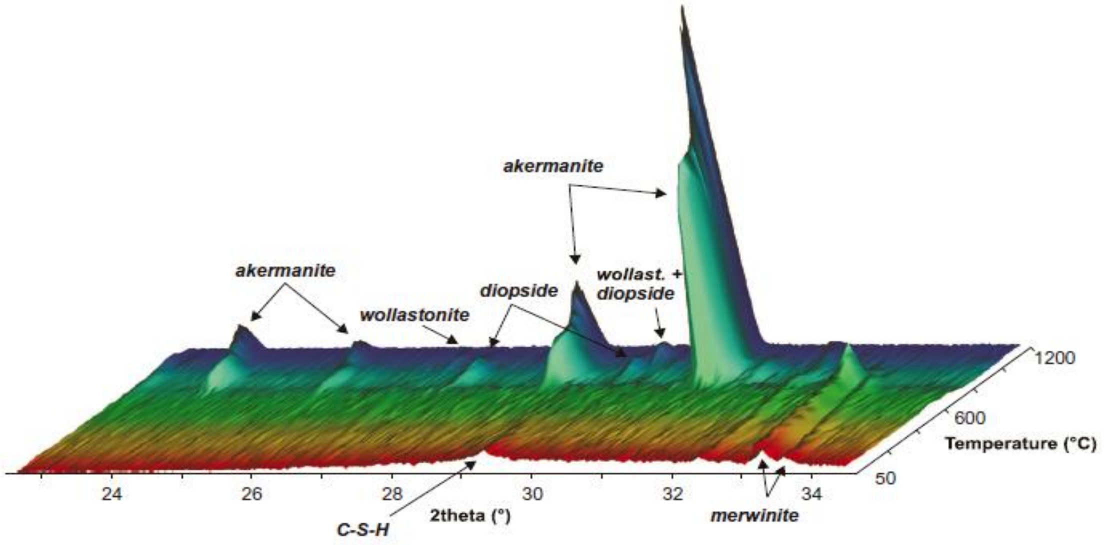
Obr. 4 Mikrostruktura AAS pasty (A – referenční, B – 600 °C, C – 800 °C, D – 1200 °C) [7]



Obr. 5 Distribuce velikosti pórů alkalicky aktivované struskové pasty před a po výpalu [17]

Alkalicky aktivované struskové pojivo se především skládá z amorfních fází, které jsou částečně znázorněny a soustředěny na 29º (2θ). Při zahřívání, 400–600 ºC, nastává nejprve dehydratace hlavní pojivové fáze C-A-S-H gelu a následná krystalizace akermanitu [1, 7, 13, 14, 17]. Amorfní C-A-S-H fáze se zcela vytratí při 575 ºC. Amorfní fáze je i nadále, ve struktuře pojiva, majoritní. Akermanit začíná krystalovat při 710 ºC, zatímco merwinit se pravděpodobně transformuje na diopsid. Ten se v materiálu objevuje v rozmezí teplot 710–1100 ºC. Nad touto teplotou dochází k jeho přeměně na wollastonit a akermanit [1, 7, 13]. Další krystalické fáze zjištěny nebyly, zbylý křemík a veškerý hliník se zřejmě nacházejí v amorfní hmotě. Z toho vyplývá, že převážná část původního C-A-S-H gelu se při teplotách 750–800 ºC transformuje na krystalický akermanit [13]. Tato krystalizace je doprovázena exotermickým jevem.

Při zahřátí na 800 ºC dochází k úplnému odpaření jak volné, tak i konstitučně vázané vody. Navíc se zvyšuje uspořádanost struktury, která je spojena s krystalizací akermanitu a dalších fází, jako je merwinit a gehlenit [1, 13]. Strukturní změny při vyšších teplotách souvisí s fázovými přeměnami, nastává změna z primárně amorfních fází na krystalické. Snížení intenzity píků akermanitu může být důvodem, proč dochází ke snížení pevnosti [13]. Nad teplotou 800 ºC dochází ke zvyšování pevností, což může být tvorbou a růstem nových krystalických fází, především akermanitu [18]. Nad 900 ºC se ztrácí merwinit [7].



Obr. 6 XRD alkalicky aktivované struskové pasty v teplotním rozmezí 50–1200 ºC [7]

1. 2 ALKALICKY AKTIVOVANÝ GEOPOLYMER NA BÁZI METAKAOLINU

Geopolymer na bázi metakaolinu je tepelně aktivovaný hlinitokřemičitan s vysokou pucolánovou aktivitou. Pomocí alkalické aktivace lze vytvořit matrici s velmi významnou mechanickou odolností i s odolností vůči působení vysokých teplot. Jejich komerční využití je v současnosti omezeno především na speciální aplikace např. restaurování památek [1, 4, 21].

1. 2. 1 VLIV VYSOKÝCH TEPLOT

1. 2. 1. 1 PEVNOST V TAHU ZA OHYBU, PEVNOST V TLAKU

Reziduální pevnost geopolymeru na bázi metakaolinu je ovlivněna poměrem Si/Al [8]. Významnost daného faktoru byla potvrzena při vystavení geopolymeru vysokým teplotám [10, 21, 22]. Nejvyšší reziduální pevnosti bylo dosaženo použitím směsi s poměrem Si/Al 1,5–1,7. Při působení vysokých teplot, na geopolymer na bázi metakaolinu, podněcuje nižší poměr Si/Al tvorbu enormního množství zeolitů (>10 %). Dochází k nárůstu vnitřního napětí v materiálu vlivem intenzivní rekrystalizace. Vyšší poměr brání tvorbě termostabilních zeolitů a při vysokých teplotách způsobuje spékání geopolymeru.

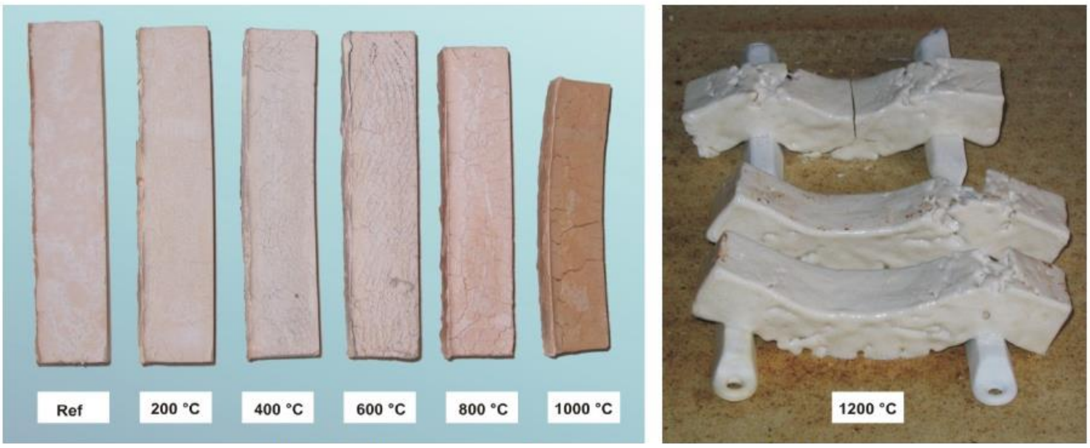
Pevnost v tahu ohybem se zvyšující se teplotou klesá. Referenční pevnost byla 13 MPa, po výpalu na 400 °C rapidně poklesla na 5 MPa a při 1200 °C dosáhla nejnižší hodnoty 3,5 MPa [4].

Při porovnání pevností v tlaku, jednotlivých alkalicky aktivovaných aluminosilikátů, matrice s metakaolinem nedosahuje tak vysokých pevností. Pouze při 200 °C vykazuje vyšší pevnosti v tlaku, což je pravděpodobně způsobeno hydrotermální reakcí. Při zvýšení teploty pevnost stagnuje přibližně na úrovni referenční hodnoty. Při 1000 °C teprve dochází k poklesu na 57 % původní pevnosti [4]. Geopolymerní pojiva na bázi metakaolinu aktivovaná draselnými aktivátory vykazovaly, po teplotním zatížení, lepší výsledky než pojiva s aktivátory na bázi sodíku.

1. 2. 1. 2 SMRŠTĚNÍ, OBJEMOVÁ HMOTNOST

V důsledku uvolnění fyzikálně vázané vody od 100 do 200 °C dochází k mírnému smrštění geopolymeru na bázi metakaolinu [10]. Patrná je rovněž tvorba velkého množství trhlin, které se začínají objevovat už po výpalu na teplotu 200 °C. Zárodky těchto trhlin vznikají již v průběhu tvrdnutí geopolymerní směsi a při zahřívání dochází pouze k jejich

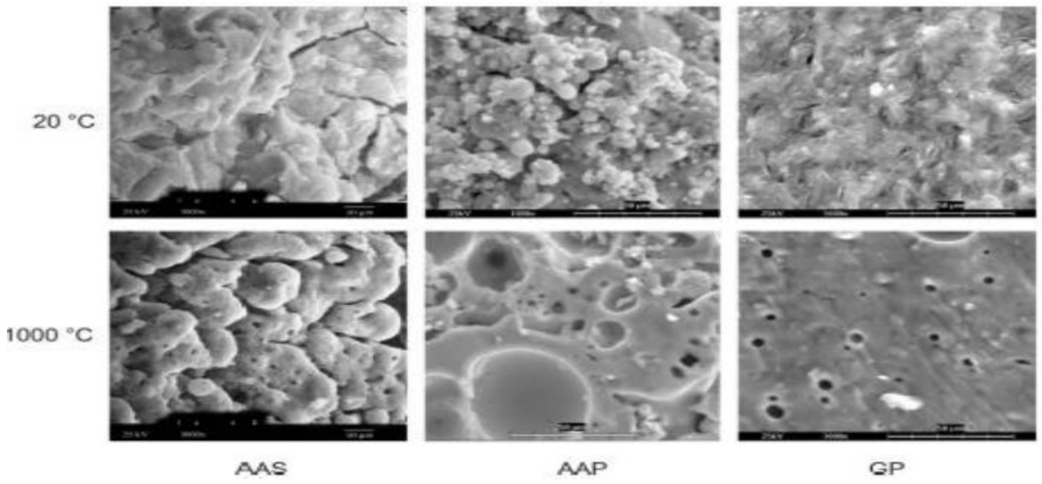
rozevírání [1]. Při výpalu na 250–800 °C jsou vzorky geopolymeru tvarově stabilní [10]. Nad 800 °C nastává jejich smrštění, s tím souvisí zvyšující se hustota, nebo objemové změny vyvolané krystalizací nových fází. Po výpalu na 1000 °C dosáhlo délkové smrštění nejvyšší hodnoty. Do teploty 3000 °C nastává tavení a borcení zkušebních těles, tudíž často není možné stanovit jejich mechanické parametry [1, 10]. Tento jev je pravděpodobně spojen se vznikem plagioklasů, zejména albitu, jehož teplota tání se pohybuje v rozmezí 1100–1120 °C. Tyto minerály vznikají reakcí mullitu s alkáliemi [1, 4].



Obr. 7 Vizuální změny geopolymerní pasty na bázi metakaolinu po výpalu [1]

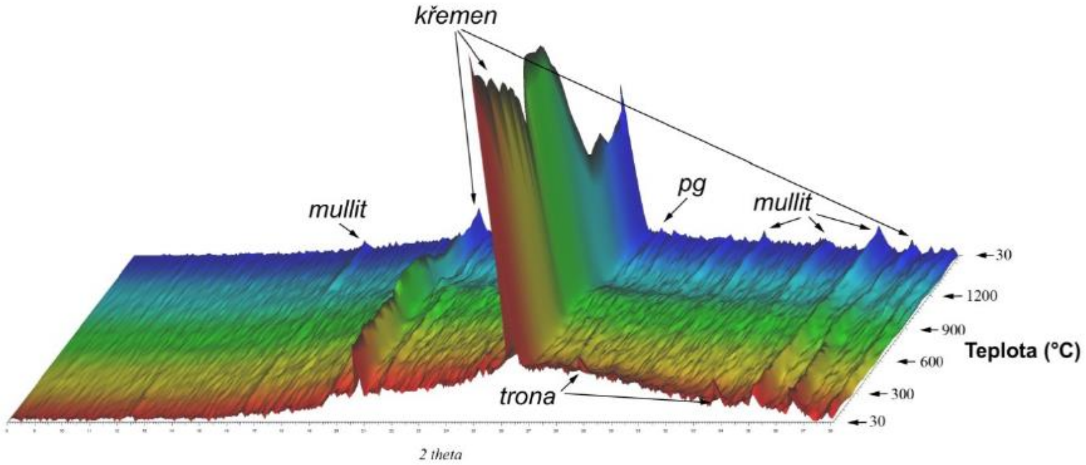
1. 2. 1. 3 MIKROSTRUKTURA

Vlivem zahřívání dochází ke vzniku pórovitosti odchodem fyzikálně, při vyšší teplotě i chemicky vázané vody. U geopolymeru na bázi metakaolinu se pórovitost zvyšuje do 600 °C, kdy dosáhne nejvyšších hodnot. Po zatížení teplotou 800 a 1000 °C dochází ke snížení kumulativního objemu pórů, ale distribuce se příliš nemění. Změny v samotné geopolymerní pastě se začínají projevovat až při teplotě 1000 °C, kdy se ve vzorku objevují jak krystalické, tak i amorfní fáze. Nad touto teplotou se matrice jeví jako skelná s velkým množstvím trhlin, což je příčinou poklesu pevností [4].



Obr. 8 Morfologie struktury alkalicky aktivované strusky, popílku a geopolymeru na bázi metakaolinu před a po výpalu na 1000 ºC [4]

XRD strukturní analýza, tepelně namáhané geopolymerní pasty, prokázala přítomnost značného množství křemene, který se vyskytuje jako nečistota v metakaolinu. Kromě toho byly zaznamenány také další krystalické fáze jako je mullit a trona, která vzniká karbonatací přebytečných alkálií vlivem vzdušného CO_2. Rovněž lze zaznamenat difúzní pík amorfní fáze geopolymerního pojiva. Při zahřívání pak lze pozorovat krystalizaci plagioklasů, především albitu. Ten je převážně součástí amorfní skelné fáze, která vzniká tavením matrice [1, 4].



Obr. 9 Vysokoteplotní XRD záznam geopolymerního pojiva na bázi metakaolinu [1]

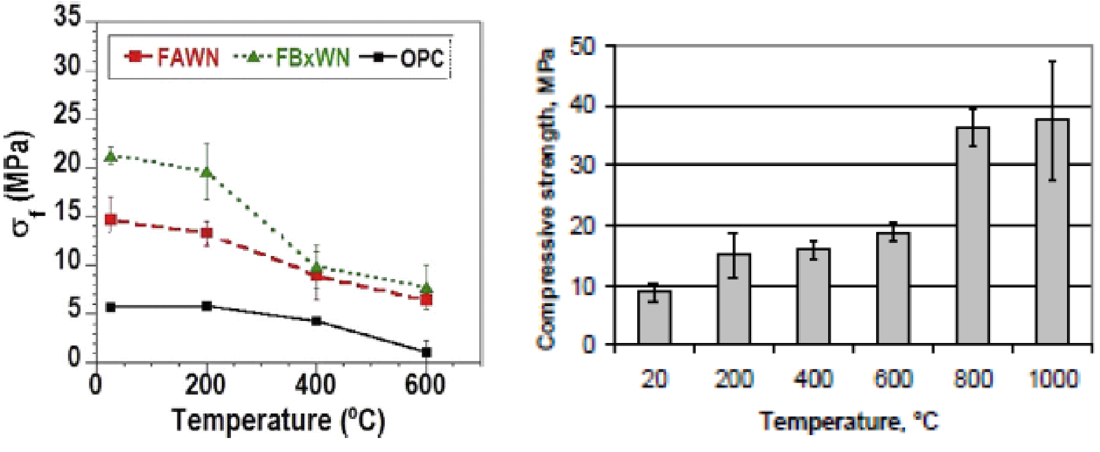
1. 3 ALKALICKY AKTIVOVANÝ POPÍLEK

Alkalicky aktivovaný popílek (AAP) je směs popílku z vysokoteplotního či fluidního spalování a alkalického aktivátoru. Pro alkalickou aktivaci jsou nejvhodnější popílky typu F, tedy s vysokým obsahem reaktivních oxidů SiO_2, Al_2O_3 a Fe_2O_3 [4, 22, 23].

1. 3. 1 VLIV VYSOKÝCH TEPLOT

1. 3. 1. 1 PEVNOST V TAHU ZA OHYBU, PEVNOST V TLAKU

Nad 400 °C alkalicky aktivované popílky dosahují pevnosti v tahu za ohybu kolem 10 MPa, při 600 °C nastává nepatrné snížení pevnosti 7–8 MPa [4, 10]. Se zvyšováním teploty lze pozorovat postupný nárůst pevnosti v tlaku, při 600 °C dosahuje pevnost necelých 20 MPa. S dalším zvýšením teploty na 800 a 1000 °C nastává výrazný skok, při kterém pevnosti dosahují až 36 MPa [4, 10]. Nárůst pevnosti je pravděpodobně způsoben dodatečnými reakcemi nezreagovaných zrn popílku, s tím souvisí vznik dalších N-A-S-H gelů, vytvoření kompaktnější struktury a snížení pórovitosti. V jiné studii byl naopak zaznamenán výrazný pokles při 800 °C, ztráta pevnosti je zde spojována s rozkladem aluminosilikátového gelu [10]. Tyto výsledky se neshodují s tvrzením ve studii [4]. Nejvyšší dosažená pevnost v tlaku, popílkového geopolymeru, byla 48 MPa při 200 °C a poté nastává klesání pevnosti až do 1000 °C. S teplotou 1200 °C dochází k totální destrukci alkalicky aktivovaného popílkového pojiva [1].



Obr. 10 Pevnost v tahu za ohybu [10] pevnost v tlaku alkalicky aktivovaného popílku [4]

1. 3. 1. 2 SMRŠTĚNÍ, OBJEMOVÁ HMOTNOST

Alkalicky aktivovaný popílek podléhá vizuálním změnám, během výpalu na vysoké teploty, podobně jako ostatní aluminosilikátová pojiva. První změny v charakteru a barvě

materiálu lze pozorovat u těles vypálených na 800 °C, kdy se materiál stává zvonivější na poklep a začíná se měnit zbarvení. Změny se poté nejvíce projeví po výpalu na 1000 °C, kdy materiál svým charakterem připomíná pálenou keramiku. Během zahřívání na vyšší teploty se projevuje vliv velkého obsahu alkálií, které snižují teplotu tání některých složek popílku. To má za následek úplné roztavení testovaných těles [1, 10].

Obr. 11 Vizuální změny alkalicky aktivovaného popílku během výpalu [10] a jeho roztavení při teplotě 1200 °C [1]

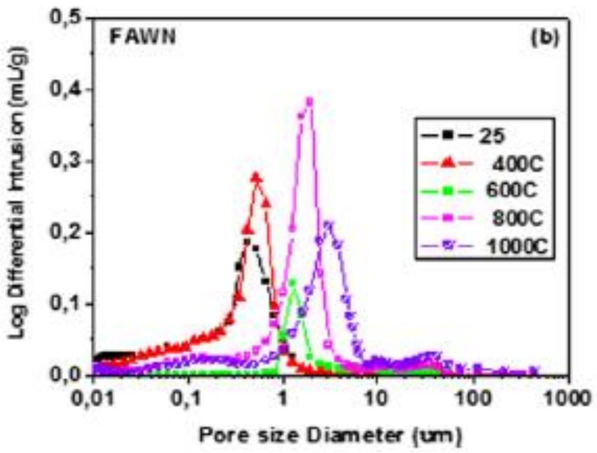
Vystavení alkalicky aktivovaného popílkového pojiva zvýšené teplotě vede nejprve k dehydrataci. Při teplotě 400 °C nastává rozklad uhličitanu, při 800 °C je již zcela rozložen. Při zahřívání je pozorováno téměř lineární smrštění popílkového geopolymeru. V první fázi do 400 °C se jedná o dehydrataci a dehydroxylaci, bez vizuálních změn. Mírné rozšíření vzorku bylo zaznamenáno při 600 °C. Značné smrštění nastává při 800 a 1000 °C, což koreluje s vyšší objemovou hmotností [4, 10].

2. 3. 1. 3 MIKROSTRUKTURA

Mezi 25 a 600 °C nedochází k výrazným strukturálním změnám, ani k vytváření trhlin. Je to způsobeno spékáním a dodatečnou geopolymerizací popílku [9]. Při vyšších teplotách je možné pozorovat postupnou přeměnu nezreagovaných částic na amorfní aluminosilikátový gel (N-A-S-H gel), který je produktem alkalické aktivace popílku. Zmenšuje se množství nezreagovaných částic, vzniká kompaktnější matrice a snižuje se celková pórovitost. Při teplotě 1000 °C vypadá vzorek téměř jako sklo a některé křemičité

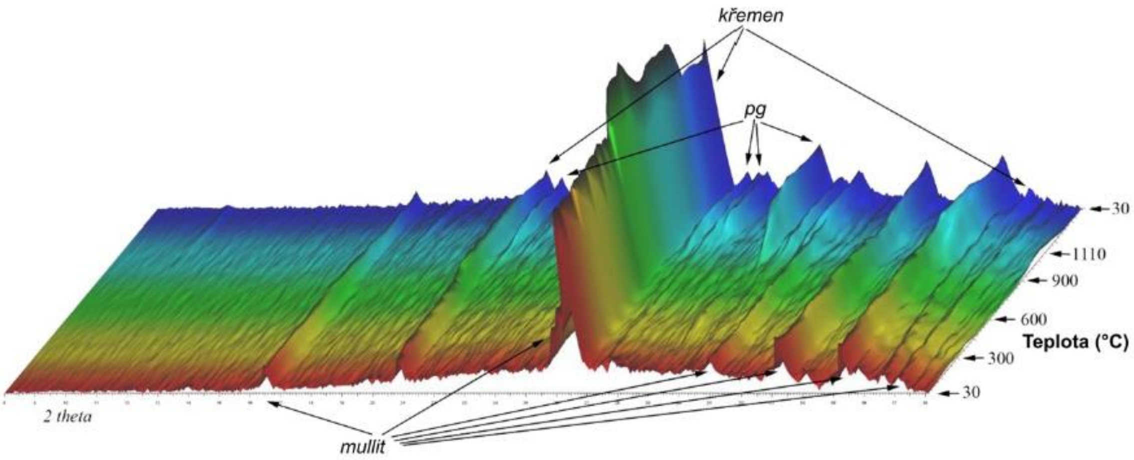
fáze jsou naprosto slinuty. Strukturní změny v geopolymerní matrici se odrážejí i v rozložení pórů [4].

K celkové pórovitosti popílkového geopolymeru přispívají nejvíce póry o průměru 1–0,01 µm. Do 600 °C je pozorován postupný úbytek množství pórů vlivem dodatečných přeměn nezreagovaných částic [4, 10]. Opačný efekt je pozorován ve studii [10]. Porozita narůstá velmi nepatrně mezi počáteční teplotou a 600 °C, poté dochází k jejímu snížení do teploty 1000 °C. Daný jev je vysvětlen přeměnou kapalné vody, přítomné v materiálu, na vodní páru. Ta má tendenci unikat, což vyvozuje tlak na stěny pórů, tím dochází k jejich zvětšení na úkor menších pórů. S rozložením struktury pórů je materiál schopen absorbovat napětí, bez vyvolání explozivního odprýskání, běžně pozorované v OPC za podobných podmínek [10]. Zvýšením teploty na 1200 °C vznikají v popílkovém geopolymeru póry o průměru 5–9 µm [11].



Obr. 12 Kumulativní rozdělení pórů AAP při teplotách 25–1000 °C [10]

Vysokoteplotní XRD difrakce provedená v rozmezí teplot 30–1110 °C prokázala změny v obsahu krystalických látek během výpalu. Na začátku byly hlavními krystalickými fázemi křemen a mullit, které byly přítomny až do 800 °C [1, 10]. Při 573 °C byly pozorovány fázové přeměny křemene. Od teploty 900 °C začínají vznikat Na-plagioklasy, které zřejmě mají za následek smrštění a změnu charakteru materiálu. Při pořízení difraktogramu hmoty roztavené během výpalu na 1200 °C bylo zjištěno, že kromě křemene zde převládají především Na-plagioklasy a není již pozorován mullit. To potvrzuje fakt, že jemně rozptýlený mullit reaguje s alkáliemi za vzniku plagioklasů, které dosahují nižší teploty tání a při teplotách kolem 1200 °C způsobují roztavení alkalicky aktivovaného popílkového aluminosilikátu.



Obr. 13Vysokoteplotní XRD difrakce alkalicky aktivovaného popílku [1]

2 PORTLANDSKÝ CEMENT, BETON

Cement je považován za jeden z nejdůležitějších a nejčastěji vyráběných stavebních materiálů na světě, jeho majoritním uplatněním je výroba betonu. Vzhledem k významu cementu, jako konstrukčního materiálu a geografické četnosti hlavních výrobních surovin, se cement vyrábí téměř ve všech zemích. Výroba cementu je vysoce energeticky náročný proces. Odhlédneme-li od dominantního použití fosilních paliv, proces tvorby slínku navíc emituje CO_2 v důsledku kalcinačních procesů a konverze surovin. Zefektivněním spalovacího procesu lze toto množství snížit pouze částečně, jelikož polovina objemu CO_2 vzniká při tvorbě slínku kalcinací vápence. Při výrobě cementu dochází k uvolnění 0,9 t CO_2 na tunu portlandského cementu. Odhadované množství emisí oxidu uhličitého z produkce cementu je více než 3,2 bilionů tun CO_2 za rok, navíc dochází k uvolnění SO_2 a NO_x, což výrazně přispívá ke skleníkovému efektu a kyselým dešťům [5, 13, 15, 24].

$$\mathrm{CaCO_3} \rightarrow \mathrm{CaO} + \mathrm{CO_2}$$

Globální produkce cementu vzrostla z 594 mil tun v roce 1970 na 2 biliony tun v roce 2011, nejvyššího nárůstu dosáhla Čína [5, 24, 25]. Spotřeba energie při produkci jedné tuny strusky je o 90 % nižší, ve srovnání s výrobou portlandského cementu [13].

Výroba cementu nepředstavuje zátěž pouze pro životní prostředí, ale navíc dochází ke spotřebě velkého množství přírodních zdrojů. Pro výrobu 1 t portlandského cementu je potřeba zhruba 1,5 tuny suroviny. Projevuje se tedy zcela přirozená tendence vyrábět materiály, které splňují přísné požadavky na co nejhospodárnější produkci. [5, 9, 13, 15].

2. 1 VYSOKOTEPLOTNÍ CHOVÁNÍ CEMENTU, BETONU

Rozsáhlé použití betonu, jako konstrukčního materiálu, vedlo k potřebě plně pochopit účinky požáru na betonové konstrukce. Chování betonu, vystaveného vysokým teplotám, je výsledkem mnoha faktorů, zejména dosaženou teplotou, dobou a rychlostí expozice a následným chlazením. Požární odolnost betonu je ovlivněna nejen cementem, ale navíc i ostatními složkami betonu, které mohou mít odlišný součinitel tepelné roztažnosti, obsah vlhkosti a pórovitost [10, 11, 13, 26–29]

Ačkoli je beton označován jako vysoce tepelně odolný a nehořlavý materiál, jsou potvrzeny dramatické změny chemických a fyzikálních vlastností při zvýšených teplotách, zvláště v případech požáru. Dochází k výraznému porušení pojivé struktury vlivem rozkladu C-S-H gelů, snížení odolnosti, úbytku hmotnosti, snížení pevnosti a modulu pružnosti, narůstá tendence ke smrštění, k tvorbě trhlin a rozšíření pórů [2, 10, 11, 26, 29].

Během požáru je významným faktorem intenzivní nárůst teploty během prvních několika minut, což může být velmi nebezpečné z hlediska explozivního odprýskání krycí vrstvy betonu. Největší nebezpečí vzniku explozivního odprýskání je v tunelech, kde k samotnému hoření přispívá také komínový efekt, což vede k rychlému dosažení vysokých teplot [1, 9]. Během vystavení OPC betonu vysokým teplotám nastává do 100 °C odpařování volné a adsorbované vody. Probíhá rozklad ettringitu a teoretický minimální rozklad C-S-H gelu, který přispívá k nárůstu koncentrace kalcitu a larnitu [2, 27–30]. Vlivem působení tepla se OPC rozpíná při 93–95 °C, poté se neustále smršťuje až do 491 °C [10, 20].

V teplotním intervalu 100–300 °C (400 °C) je i nadále odpařována volná a vázaná voda z C-S-H gelů, dochází k nárůstu vnitřního tlaku v betonu [2, 11, 27, 29, 30]. Ztráta vody působí na mikrostrukturu cementové pasty. Vlivem tlaku odchozí páry vzrůstá kapilární a celková pórovitost [2, 30]. V důsledku snížení obsahu vody, následné rehydrataci pasty vlivem migrace vody v pórech a zvětšením Van der Wallsových sil mezi gelovými částicemi dochází k nárůstu pevnosti v tlaku [29]. Pohyb vody způsobí hydrataci dosud nezhydratovaných složek, což se projeví zvýšeným obsahem C-S-H gelu a portlanditu [11].

Nad teplotou 300 °C dochází ke snížení pevnosti o 15–40 %. Portlandit je rozkládán náhle okolo 450 až 510 °C a je zaznamenána progresivní tvorba volného vápna [1, 2, 10, 11, 15, 20, 27].

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$$

Při teplotě 400 °C dochází ke snížení pevnosti až o 70 % [9, 20]. Při vyšších teplotách slábnou vazby mezi kamenivem a cementovou pastou, protože u kameniva dochází

k expanzi, oproti tomu se cementová pasta smršťuje. Při expanzi a následném smršťování OPC vlivem transformace $Ca(OH)_2$, bylo pozorováno praskání a měknutí povrchu betonu [20, 28]. Současně, při 573 °C, dochází náhle k lineární expanzi kameniva téměř o 4 %, při fázové přeměně z β-křemene na α-křemen, což způsobuje zvýšení porozity a zhoršení mechanických vlastností [26, 29]. Změny vyvolané působením vysokých teplot jsou více patrné při překonání teploty 500 °C. V daném teplotním rozsahu je většina změn v betonu považována za nevratné [2, 15, 29].

C-S-H gel, nositel pevnosti cementové pasty, je rozkládán při teplotách nad 600–800 °C. Dochází také k rozkladu $CaCO_3$, pokud je přítomný jako filer nebo produkt karbonatační reakce, na CaO a plynný CO_2 uvolňující se z matrice [2, 10].

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Při 800 °C jsou již patrné morfologické změny. Postupně dochází ke změně charakteru mikrostruktury, jedná se především o smršťování pojiva spojené s tvorbou nových krystalických fází, což ve svém důsledku vede ke zvýšení porozity a zhoršení mechanických vlastností [1, 20]. Při teplotách nad 800 °C není již přítomný portlandit. Zvýšení celkové pórovitosti koresponduje s tvorbou vzduchových dutin, rozšiřováním mikrotrhlin a rozkladem hydrátů. Tento jev vede k otevřenému pórovému systému [27].

Tab. 2 Fázové složení cementových past po výpalu na vysoké teploty [1]

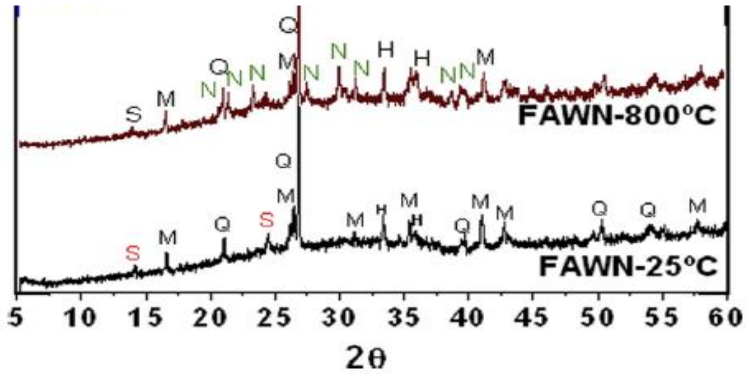
fáze/ vzorek	ettringit	monosulfát	sádrovec	anhydrit II	silicocarnotit	yeelimit	portlandit	kalcit	vaterit	volné vápno	C_3S	C_2S - larnit	C_3A	mayenit	C_4AF
Ref	+	+	+	–	–	–	+++	++	–	–	+	+	?	–	+
200 °C	–	–	–	–	–	–	+++	++	+	–	+	+	?	–	+
400 °C	–	–	–	–	–	–	+++	++	++	–	+	+	?	–	+
600 °C	–	–	–	+	–	–	++	+++	–	–	+	+	?	–	+
800 °C	–	–	–	++	–	–	+	+	–	?	+	+	?	–	+
1000 °C	–	–	–	–	++	–	–	–	–	+	+	++	?	++	++
1200 °C	–	–	–	–	+	+	–	–	–	+	+	+++	?	+	+++

Legenda: +++, ++, +… relativní obsah fáze (ve srovnání s ostatními vzorky)
–… fáze ve vzorku není přítomna
?... přítomnost fáze ve vzorku nelze vyloučit

3 REHYDRATACE TEPELNĚ DEGRADOVANÝCH POJIV

3. 1 REHYDRATACE ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ

Stavební materiály vystavené vysokým teplotám a následně rychlému, nebo pomalému chlazení vykazují změny v jejich vlastnostech. Mezi nejčastější patří fázová přeměna (viz. Obr. 14) a ztráta hmotnosti, které přímo ovlivňují další charakteristiky jako chemickou odolnost a mechanické vlastnosti [13].



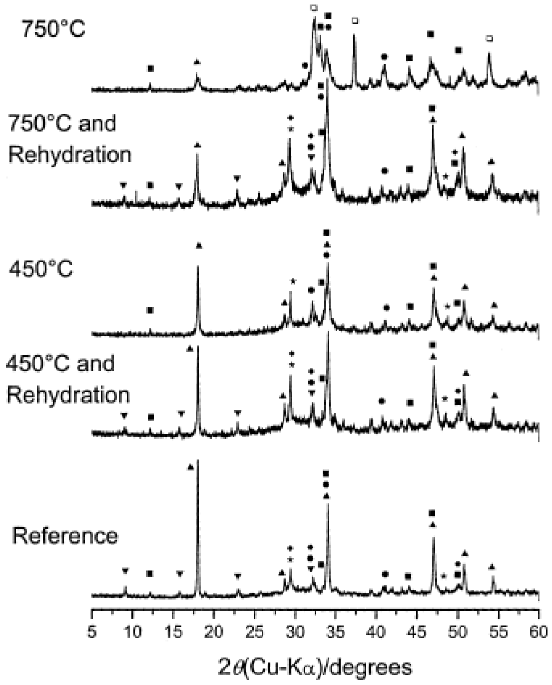
Obr. 14 XRD alkalicky aktivovaného popílku po výpalu na 800 ºC a následné rehydrataci, Q – křemen, M – mulit, S – sodalit, N – nefelín, H – hematit (haematit) [10]

Možnost získat zpět původní pevnost, po vystavení tepelnému namáhání, poprvé zmínil Crook a Murray v roce 1970 [19]. Možnost rehydratace cementu a betonu je předmětem mnoha výzkumů, to bohužel neplatí pro alkalicky aktivované aluminosilikáty. Ve většině studií se jedná o kombinaci portlandského cementu s aluminosilikátem.

Značná část experimentů také není přímo zaměřena na rehydrataci teplotně exponovaných materiálů, ale na jejich zchlazení, kdy současně nastává rehydratace. Pevnost stavebních materiálů, po vystavení ohni, je výrazně ovlivněna metodou chlazení. Pro samotné zhotovení, alkalickou aktivaci, uložení, výpal a následnou rehydrataci je užíváno mnoho různých metod. Mezi nejčastěji testované možnosti patří rehydratace vodou, vodní párou v klimatizační komoře, nebo ponecháním vzorků v laboratorním prostředí (22 ºC, 55 ± 5 %), [9, 26, 32, 33]. Často dochází ke kombinaci metod, kdy jsou vzorky uloženy v laboratorních podmínkách a zároveň periodicky ponořovány do vody [33], nebo jsou uloženy ve vodě o teplotě 20 ºC a navíc uzavřeny do vakuové komory [30]. Neliší se pouze metodika rehydratace, ale také časové rozpětí, které se pohybuje v rozmezí několika dnů až měsíců [27, 33].

3.2 REHYDRATACE PORTLANDSKÉHO CEMENTU

Portlandit je během zahřívání rozkládán a poskytuje reaktivní volné vápno [1, 11, 27]. Oheň je obvykle hašen vodou, proto je rychlost absorpce vody jedním z rozhodujících faktorů. Rehydratací CaO na $Ca(OH)_2$ dochází ke zvětšení objemu až o 44 %, což je provázeno vznikem trhlin a současně i ztrátou pevnosti. Rehydratační proces cementové pasty vede k redukci pevnosti o 15–40 % [11]. V extrémních případech může dojít k totálnímu rozpadu, proto je rehydratace často označována za Achillovu patu betonu [2, 20, 27, 28]. Určitý stupeň reversibility past z portlandského cementu potvrzuje i Farage [30], kdy může být umožněna rehydratace rozloženého C-S-H nebo hydratace již zpočátku nezhydratovaných zrn cementu.



Obr. 15 XRD analýza vypálených a rehydratovaných vzorků cementové pasty, (●) C2S, (▲) Portlandit, (*) Kalcit, (■) Brownmillerit, (▼) Ettringit, (◊) Ca1,5SiO3,5·xH2O, (□) CaO [27]

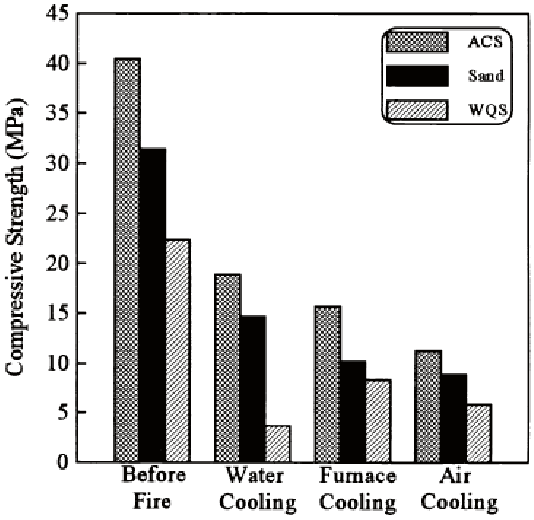
Mineralogické složení, charakteristické pro portlandský cement, je zobrazeno na Obr. 15. Cementové pasty byly po 70 dnech vypáleny až na teplotu 750 °C [27]. Po dosažení cílové teploty byly OPC pasty ponechány v peci k vychladnutí a následně uloženy na 3,5 měsíce v klimatizační komoře při pokojové teplotě a vlhkosti 100 %. Rehydratované cementové pasty vypálené na 450 a 750 °C vykazují přítomnost larnitu, portlanditu, brownmilleritu, kalcitu a ettringitu, podobně jako referenční vzorek. Během rehydratace, na

které se podílí volné CaO, dochází k obnovení C-S-H, portlanditu a ettringitu. Larnit a brownmillerit zůstává beze změn [27]. V další studii [30] byly OPC pasty rehydratovány ponořením do vody o teplotě 20 ºC v uzavřené komoře, ze které byl následně odsát vzduch. Cementová pasta vypálená až na 300 ºC získává, po rehydrataci, původní pórovitost [26, 30].

Nejnižší pevnost v tlaku byla pozorována u past, které byly ponechány v laboratorních podmínkách [12]. Pasty z portlandského cementu, které byly ponořeny ve vodě, dosáhly vyšší pevnosti, než pasty uložené v klimatizační komoře s vlhkostí 100 %. Pevnost byla v průměru vyšší o 15–20 %. Je zřejmé, že pro efektivnější rehydrataci cementových past je potřebná konstantní vlhkost [28].

3. 3 REHYDRATACE SMĚSNÝCH CEMENTŮ

Při rehydrataci směsných cementů se navíc projevuje vliv a množství příměsi [11, 20]. Portlandský cement je nejčastěji nahrazován struskou, popílkem, křemičitými úlety, metakaolinem, nebo vápencem množství 5–85 % z hmotnosti cementu [11, 13, 26, 32]. Shoaib [26] používá tři odlišné metody ošetřování směsných cementů po výpalu. Vodou, vzduchem a ponecháním vzorků v peci, dokud nenastane jejich pozvolné ochlazení na pokojovou teplotu. Potvrdil, že pevnost malt v tlaku, vystavené vysokým teplotám, jsou výrazně ovlivněny metodou ošetřování. Nejnižší pevnost v tlaku byla pozorována u past, které byly chlazeny vzduchem.



Obr. 16 Závislost pevnosti malt směsných cementů s obsahem strusky (ACS, WQS) a malty z portlandského cementu na způsobu rehydratace [26]

Náhrada OPC struskou v množství 35–65 % z hmotnosti cementu vede při rehydrataci k reakci strusky v pojivu. Dochází ke tvorbě křemičitanu vápenatého a snížení koncentrace $Ca(OH)_2$, to potvrzuje i významné zlepšení mechanických vlastností [20, 28]. Při vyšším obsahu strusky (80 %) je ztráta pevnosti v tlaku po ošetřování vodou 23 % a 28 % po ošetřování na vzduchu. Pokles pevnosti zkušebních těles bez strusky byl až 70 % [13].

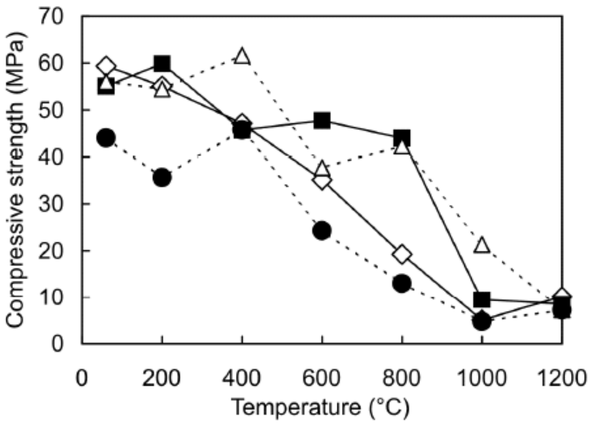
Zcela opačný efekt byl pozorován ve studii [11]. Existuje zde přímá úměra mezi pevností rehydratovaného směsného cementu a obsahem brownmileritu (C_4AF). Dominantní přítomnost C_2S bez C_4AF vede ke snížení pevnosti. Přídavek popílku a strusky snižuje obsah C_4AF v cementu, a proto při vysokých teplotách dochází k poklesu pevnosti. Vápenec danou redukci nezpůsobuje.

Obr. 17 Vizuální posouzení rehydratovaných cementových past s různým obsahem strusky po 24 a 48 hodinách [20, 28]

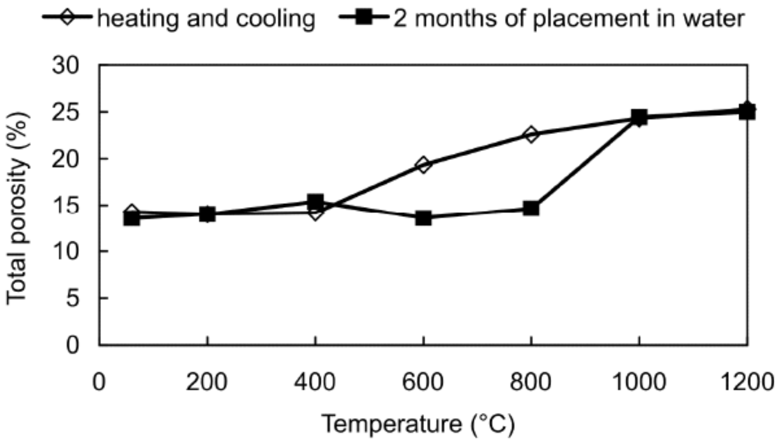
3. 4 REHYDRATACE BETONU

Byl zaznamenán rozdíl mezi rehydratací OPC past a OPC betonů. Rehydratace OPC past vodou vede nejčastěji k rozpadu [10, 11, 20, 28]. Jak již bylo zmíněno, rychlost absorpce vody má zásadní vliv. Pasty z portlandského cementu, při výpalu na 800 °C, absorbují vodu rychleji než OPC beton. Rychlost absorpce vody má vliv na rychlost růstu a typ krystalů $Ca(OH)_2$. Při rychlejší absorpci vody, v případě cementových past, dochází k odlišné tvorbě krystalů $Ca(OH)_2$. Různá krystalická forma způsobuje odlišné stupně rozkladu, které nemusí vždy vést k rozpadu materiálu, jako je tomu u betonu.

Při rehydrataci betonu po dobu 2 měsíců pomocí různých metod je vodní uložení a periodické ponořování do vody nejvíce efektivní z hlediska pevnosti v tlaku (Obr. 18). Distribuce pórů v matrici betonu koresponduje s pevností. Po rehydrataci betonu ve vodním uložení není zaznamenán, do 400 °C, významný pokles objemu pórů. Do 800 °C nastává snížení pórovitosti v důsledku tvorby nových rehydratačních produktů. Při vystavení betonu vyšším teplotám není pozorován vliv rehydratace [33].



Obr. 18 Vliv metody rehydratace na pevnost betonu v tlaku. (◊) samovolné zchlazení, (■) periodické ponořování do vody, (Δ) vodní uložení, (●) uložení při laboratorních podmínkách (22 ºC, 55 ± 5 %) [33]

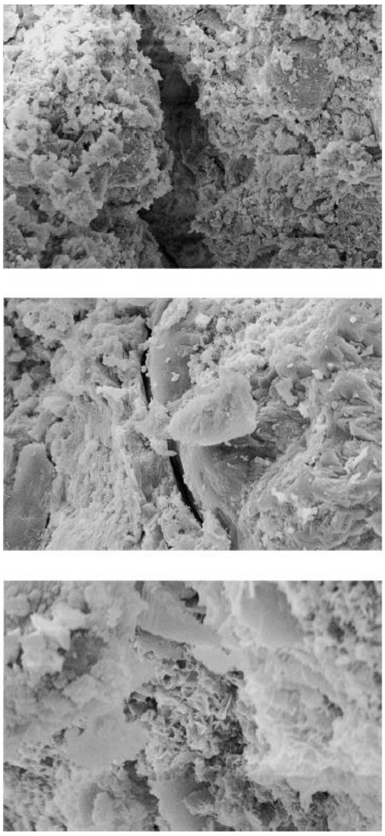


Obr. 19 Rozdíl celkové pórovitosti betonu před a po rehydrataci vodou [33]

Beton ze směsného cementu a směsný vysokopevnostní beton (HSC) byl zahříván až do teploty 800 °C. Jako příměs byl použit popílek, křemičité úlety, struska a metakaolin v množství 5–40 % z hmotnosti OPC. Po samovolném ochlazení byly vzorky ponořeny do vody o teplotě 20 °C a uloženy do klimatizační komory (20 °C, ± 75 %). Před uložením do klimatizační komory byly ponořeny ve vodě po dobu 2 hodin. Počáteční ponoření má dodat potřebnou vlhkost i pro vnitřní vrstvy betonu a urychlit průběh rehydratace. Beton byl rehydratován po dobu 7, 28 a 56 dní.

Rehydratace vede k jemnější pórové struktuře, která je zodpovědná za znovuzískání pevnosti a odolnosti materiálu. Rehydratací navíc dochází ke snížení množství povrchových trhlin, nejvíce patrné u betonů ze směsných cementů s příměsí popílku. Vzorky betonu vypálené na 600 ºC a následně rehydratované 56 dní ve vodě zaznamenaly průměrně nárůst

pórovitosti na 84 % z původní hodnoty. To koresponduje i s nejvyšší dosaženou pevností, která byla zaznamenána pro HSC beton s přídavkem 5 % metakaolinu, 98 MPa. Betony ze směsných cementů, které byly rehydratovány ponořením do vody dosahovaly vyšší pevnosti v průměru o 15–20 %, než vzorky vystavené vlhkosti. Ze zjištěných poznatků plyne, že pro efektivnější rehydrataci betonu ze směsných cementů je potřebná konstantní vlhkost, které je dosaženo uložením tepelně namáhaných vzorků ve vodě [19].



Obr. 20 Morfologie betonu ze směsného cementu po výpalu na 800 ºC a následné rehydrataci
A – 800 ºC, B – rehydratace po dobu 7 dnů, C – rehydratace po dobu 28 dnů [19]

C PRAKTICKÁ ČÁST

Experimentální část diplomové práce je zaměřena na chování a zhodnocení vlastností alkalicky aktivované vysokopecní strusky s přídavkem vápencové moučky, která byla vystavena tepelnému zatížení v rozmezí teplot 200–1200 °C. Termickým rozkladem vápence je poskytováno reaktivní CaO, které hydratací dává $Ca(OH)_2$. Ten pak může sloužit jako aktivátor reaktivních složek tepelně degradované AAS matrice. Cílem této práce je experimentální ověření možností částečné rehydratace AAS pojiva s přídavkem 15 % jemně mletého vápence.

4 SUROVINY

4. 1 STRUSKA

Struskové pojivo bylo zvoleno z důvodu značné podobnosti chemické podstaty se zatvrdlým cementovým tmelem a také kvůli většímu potenciálu pro využití ve stavební praxi, kdy můžeme mluvit o trvale udržitelném pojivu pro stavební účely. Ve srovnání studovaných pojiv vychází alkalicky aktivovaná struska jako materiál nejvíce odolný vůči tepelnému namáhání do teploty 1200 °C. Je to především způsobeno tím, že u alkalicky aktivované strusky nedochází k tavení samotného struskového pojiva a navíc oproti materiálům na bázi cementu nenastává explozivní odprýskání [1].

V práci byla použita jemně mletá granulovaná vysokopecní struska SMŠ 380, výrobce KOTOUČ ŠTRAMBERK, spol. s r.o. (ČR). Měrný povrch strusky byl 384 $m^2 \cdot kg^{-1}$ (Blaine), se střední velikostí částic d_{50} = 12,8 μm. Struska byla neutrální s koeficientem zásaditosti $M_b = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3) = 1{,}08$.

Tab. 3 Chemické složení strusky SMŠ 380

Složka	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MnO	Na_2O	K_2O
Obsah [%]	39,66	40,12	9,50	6,45	0,47	0,72	0,65	0,33	0,55

4. 2 VODNÍ SKLO

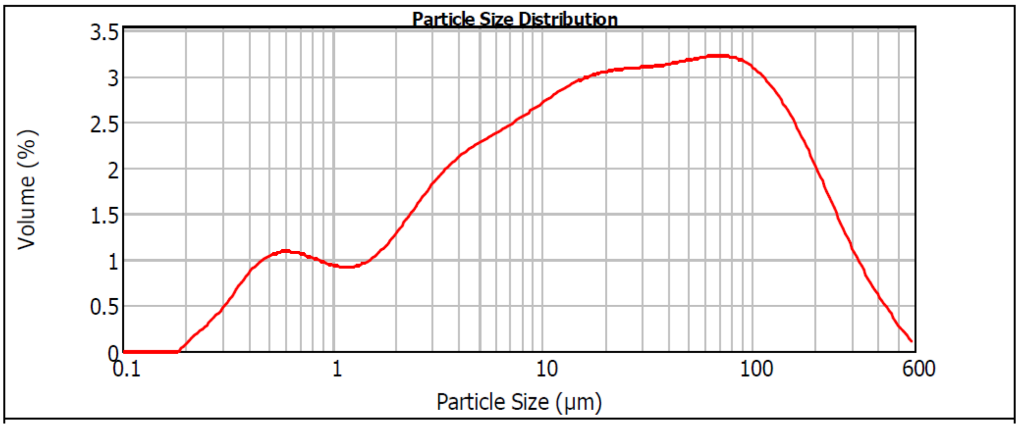
Vodní sklo sodné je čirá nebo slabě zakalená viskózní kapalina našedlé nebo narůžovělé barvy, neomezeně mísitelná s vodou. Sušené pevné vodní sklo, SUSIL MP 2,0 s poměrem SiO_2 / Na_2O = 2, o hustotě 1490–1540 $kg \cdot m^{-3}$ s molárním poměrem 1,9–2,1 a obsahem sušiny (% Na_2O + % SiO_2) 39,7–45,5, bylo použito jako alkalický aktivátor [34].

Dávkování vodního skla do betonu je uváděno kolem 5 %, u alkalicky aktivovaných strusek 10–71 % z jejich hmotnosti, u ostatních alkalicky aktivovaných materiálů 23 % z celkové sypké směsi [3, 6, 14, 25, 35, 36]. Na základě předchozích studií bylo zvoleno do experimentální směsi 20 % aktivátoru z hmotnosti strusky (hmotnostní poměr 5:1).

4. 3 VÁPENEC

Vápenec ($CaCO_3$) je zpevněná sedimentární hornina, jejíž hlavní složkou je uhličitan vápenatý, tj. klencový kalcit a jeho kosočtverečná modifikace aragonit [37, 38].

U OPC malt a betonů se množství přidaného vápence pohybuje v rozmezí 5–50 % (horní hranice pro SCC) z množství pojiva [23, 39–41]. Struska je také často nahrazována jinými druhotnými materiály. Mezi nejběžnější patří popílek a křemičité úlety v množství 5–15 % [4, 5]. Na základě výsledků předchozích studií byla zvolena náhrada 15 % z hmotnosti strusky mikromletým vápencem s velikostí částic v rozmezí 0,187–590 µm.

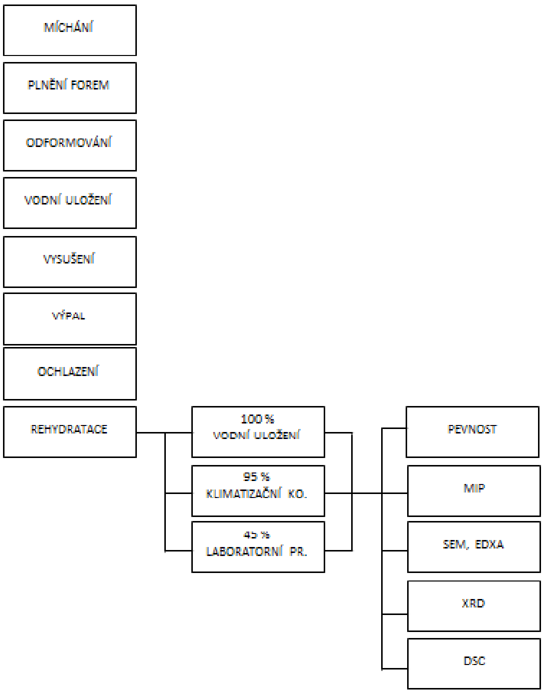


Obr. 21 Distribuce velikosti částic vápence

4. 4 PLNIVO

Směs přírodního křemenného kameniva byla použita jako kamenivo do struskových malt, dle požadavků normy [42]. Byly použity tři frakce s velikostí zrn 0–1 mm, 0,125–2 mm, 1–3 mm v poměru 1:1:1.

5 PŘÍPRAVA VZORKU A TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ



Obr. 22 Schéma postupu a metodika zkoušení

V prvním kroku bylo rozpuštěno pevné vodní sklo ve vodě a následně přimíchány všechny sypké pojivové složky. Během dávkování kameniva byla směs míchána v planetovém mixéru po dobu asi 8 minut do přípravy homogenní suspenze. Poměr množství vody k pojivu byl 0,37. Daný poměr byl zvolen k získání vhodné konzistence struskové malty. Směs byla dávkována do hranolových forem velikosti 40 × 40 × 160 mm a zvibrována na vibrační desce pro odstranění přebytečného vzduchu. Pro jednotlivé zkušební teploty byly vyrobeny tři sady vzorků, které byly přikryty fólií pro zabránění úniku vody z povrchu. Hydratace alkalicky aktivované strusky probíhá poměrně rychle. K tuhnutí alkalicky aktivované směsi docházelo již v míchačce. Do 24 hodin dochází k zatvrdnutí, proto byly vzorky již druhý den odformovány.

Tab. 4 Složení surovinové směsi

	HMOTNOST [g]
STRUSKA SMŠ 380	400
SUSIL SUŠENÉ VODNÍ SKLO MP 2,0	80
PÍSEK PG1-3	1200
VÁPENCOVÁ MOUČKA	60
VODA	170

Obr. 23 Příprava a uložení po odformování AAS malt s vápencem

Na rozdíl od Mendes [28], která ukládala vzorky po 2 dnech do vápenné vody o teplotě 23 °C, byly AAS malty ponořeny do vodní lázně o teplotě 20 °C na dalších 27 dnů. Po uplynutí této doby byla zkušební tělesa vyjmuta, uložena 2 dny v laboratorním prostředí a následně vysušena při 105 °C. Po vysušení byly vzorky zváženy, změřeny a vystaveny vysokoteplotnímu namáhání v peci na teploty 200, 400, 600, 800, 1000 a 1200 °C při konstantní rychlosti ohřevu 5 $°C \cdot min^{-1}$ s teplotní výdrží po dobu 1 hodiny. Alkalicky aktivované struskové malty byly ponechány k pozvolnému zchlazení v peci na teplotu místnosti a následně uloženy na 60 dnů do třech prostředí o různé vlhkosti 100 % (vodní uložení), 95 % (klimatizační komora) a 45 ± 5 % (běžné laboratorní prostředí). Vzorky ošetřené při pokojové teplotě byly označeny jako "referenční".

Obr. 24 Alkalicky aktivované struskové malty umístěné v peci a jejich následná rehydratace v klimatizační komoře

6 ZKUŠEBNÍ POSTUPY A METODIKA ZKOUŠENÍ

Rehydratované alkalicky aktivované struskové malty byly testovány na jejich mechanické vlastnosti, jež byly porovnány s výsledky získanými pro pouze vysušené AAS malty po 28 dnech, které byly označeny za referenční.

6. 1 STANOVENÍ PEVNOSTI

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena pomocí standardního tříbodového ohybu. Pevnost v tlaku byla měřena na vzdálenějším okraji každého z obou zbytkových kusů získaných z testu ohybu dle normy [43].

6. 2 VYSOKOTLAKÁ RTUŤOVÁ POROZIMETRIE (MIP)

Rtuťová porozimetrie je jednou z nejpoužívanějších metod studia pórové struktury. Tato metoda je přímá a umožňuje zjistit celou řadu parametrů, jako jsou celková porozita, teoretický průměr pórů, střední velikost pórů a distribuce pórů. Vysokotlaká rtuťová porozimetrie (Mercury Intrusion Porosimetry – MIP) byla provedena na zbytcích rehydratované AAS malty za použití porozimetru Micromeritics Poresizer 9310, který může vyvinout maximální tlak 207 MPa. Rozsah velikostí pórů, které lze obsáhnout při měření je 0,006–60 μm. Před samotným měřením musí být vzorek vysušen, neboť adsorbovaná kapalina může zúžit efektivní průměr menších pórů nebo je může zcela ucpat. Zkouška MIP je prováděna ve dvou krocích. V prvním jsou za nízkého tlaku (7–179 kPa) odváděny plyny, vzorky jsou zaplaveny rtutí a probíhá měření. Měření ve druhém stádiu probíhá za vysokého tlaku mezi 414 kPa a 207 MPa, kdy je předpokládaný smáčení úhel a povrchové napětí pro všechny zkoušky 130° a 485 $mN{\cdot}m^{-1}$.

6. 3 RASTROVACÍ ELEKTONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM), ENERGIOVÁ DISPERZNÍ RENTGENOVÁ ANALÝZA (EDXA)

Samotná mikrostruktura byla pozorována na zlomcích rehydratovaných alkalicky aktivovaných struskových past. Snímky byly pořízeny, rastrovacím elektronovým mikroskopem Tescan MIRA3 XMU při urychlovacím napětí 15 kV. Spojení elektronového mikroskopu s rentgenovým fluorescenčním analyzátorem (Energy Dispersive X-ray Analysis – EDXA) umožňuje kromě studia morfologie také zjištění prvkového složení pozorovaných struktur v povrchové vrstvě [24].

6. 4 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD)

Pro rentgenovou difrakční analýzu byla připravena alkalicky aktivovaná strusková pasta, abychom eliminovali výrazné signály křemenného kameniva. Difraktometer Panalytical Empyrean společně s ovládacím softwarem Data Collector je multifunkční zařízení pro analýzy s využitím X-ray difrakce. Přístroj je v základní konfiguraci vybaven goniometrem s rentgenovou katodou $Cu_{K\alpha}$ a detektorem PIXcel 3D. Program obsahuje obsáhlou databázi minerálů a sloučenin pro snadnější analýzu naměřených dat.

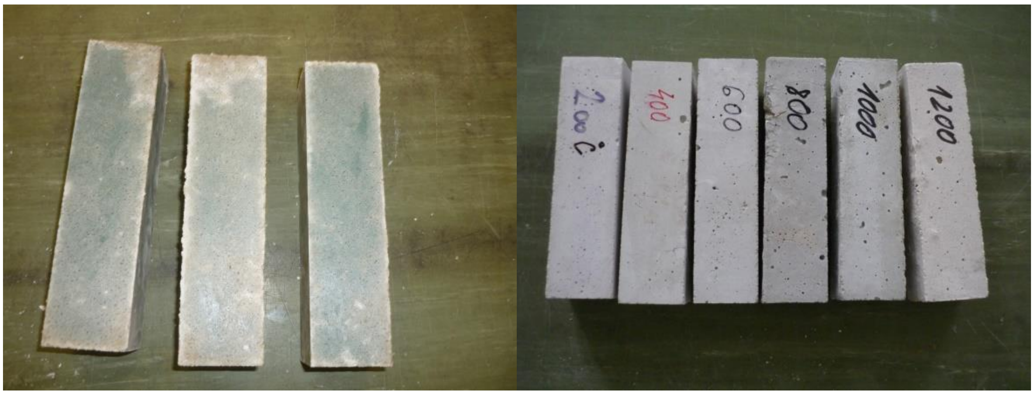
6. 5 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)

Diferenční skenovací kalorimetrie je experimentální metoda, pomocí které lze studovat tepelné změny probíhajících v materiálu. Měření spočívá v postupném zaznamenávání teploty uvnitř zkušebního a referenčního vzorku. Rozdíl současně odečtených hodnot se považuje za vzestup či pokles teploty vzorku. Stanovení proběhlo na přístroji Mettler Toledo TGA/DSC 1, který umožňuje analyzovat chování vzorků až při teplotě 1600°C. Přístroj je vybaven zařízením umožňujícím provádět měření ve zvolené atmosféře (oxidační, redukční, příp. inertní). Rychlost byla nastavena na 20 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 VIZUÁLNÍ POSOUZENÍ

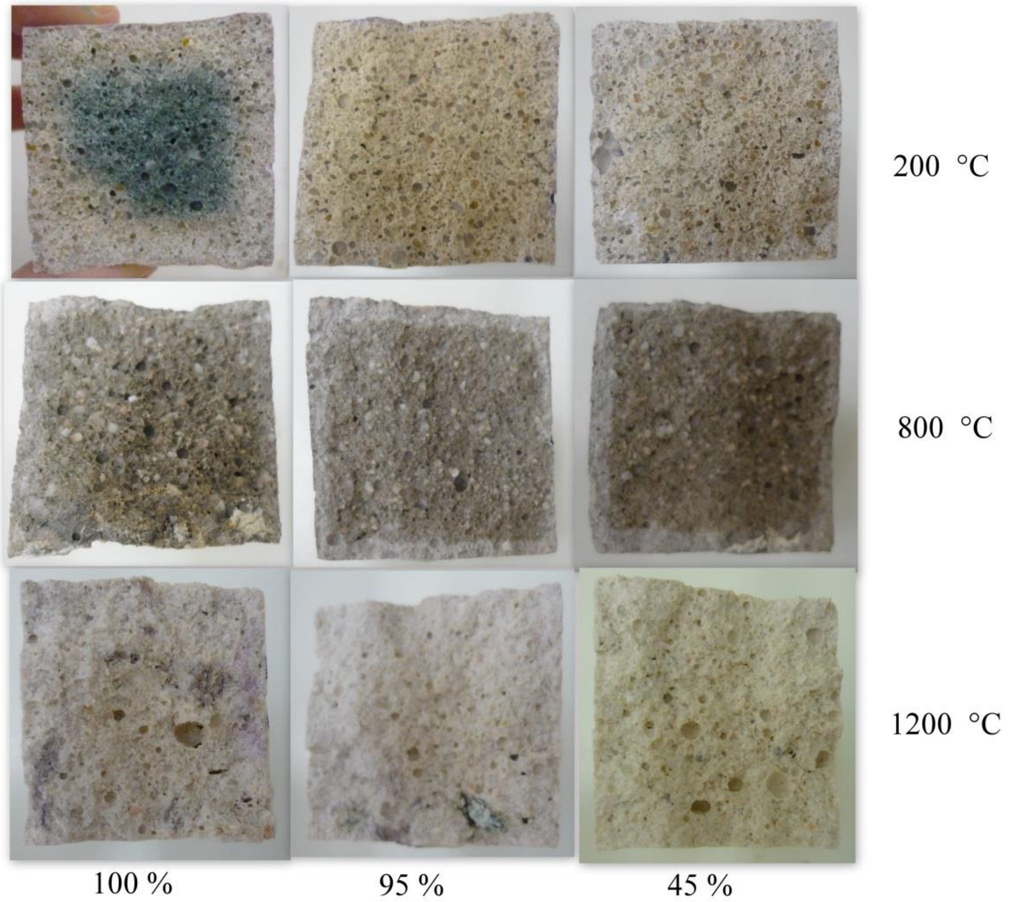
U hlinitokřemičitanových pojiv dochází, při výpalu na vysoké teploty, k vizuální změně [1, 21], u alkalicky aktivovaných struskových malt byla daná vlastnost také pozorována. AAS malty vykazovaly po odformování charakteristické modrošedé zabarvení, které bylo identické i po 27 dnech zrání ve vodě.



Obr. 25 Alkalicky aktivované struskové malty po odformování a po výpalu na různé teploty

První změny v charakteru a barvě materiálu je možné pozorovat u těles vypálených nad 600 °C, kdy se materiál stává křehčím a nastává barevná změna na světle růžovou. Při teplotě výpalu 800 °C je možné pozorovat barevný přechod z růžové zpět na šedou barvu s porušením povrchové struktury prasklinami. Se zvýšením teploty dochází opět k barevnému přechodu na světle šedo růžovou. Daná změna se nejvíce projeví po výpalu na 1200 °C, kdy materiál svým charakterem připomíná pálenou keramiku.

Uložení vzorků, na 60 dnů do prostředí o různých vlhkostech, bylo bez významného vlivu na povrchové změny. Vizuální změny jsou nejvíce patrné na lomu zkušebních těles, kdy je zřejmá kompaktní struktura bez viditelných trhlin, či většího poškození vlivem vysoké teploty. Modré jádro bylo pozorováno pouze u AAS malt rehydratovaných ve vodě a vypálených na teplotu 200 a 400 ºC. Při vysušení AAS malt modré jádro mizí, daný jev zřejmě souvisí se sulfidy, ale dosud nebyl podrobně vysvětlen [44].



Obr. 26 Vizuální porovnání vzorků po výpalu na 200, 800 a 1200 °C a následné uložení při daných vlhkostech

7.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Tab. 5 Mechanické vlastnosti AAS malt po výpalu a uložení ve vodě (vlhkost 100 %)

VLHKOST 100 %			
TEPLOTA [°C]	OBJEMOVÁ HMOTNOST [$kg \cdot m^{-3}$]	PEVNOST V TAHU ZA OHYBU [MPa]	PEVNOST V TLAKU [MPa]
REF	2070	3,7	43,9
200	2220	5,9	67,3
400	2200	6,3	76,0
600	2150	5,7	53,9
800	1960	1,8	6,7
1000	1930	2,4	10,4
1200	1900	3,3	16,7

Tab. 6 Mechanické vlastnosti AAS malt po výpalu a uložení v klimatizační komoře (vlhkost 95 %)

VLHKOST 95 %			
TEPLOTA [°C]	OBJEMOVÁ HMOTNOST [$kg \cdot m^{-3}$]	PEVNOST V TAHU ZA OHYBU [MPa]	PEVNOST V TLAKU [MPa]
REF	2070	3,7	43,9
200	2200	4,3	53,1
400	2180	3,5	46,6
600	2120	2,5	32,0
800	1910	1,6	7,9
1000	1950	2,3	14,0
1200	1940	3,5	22,7

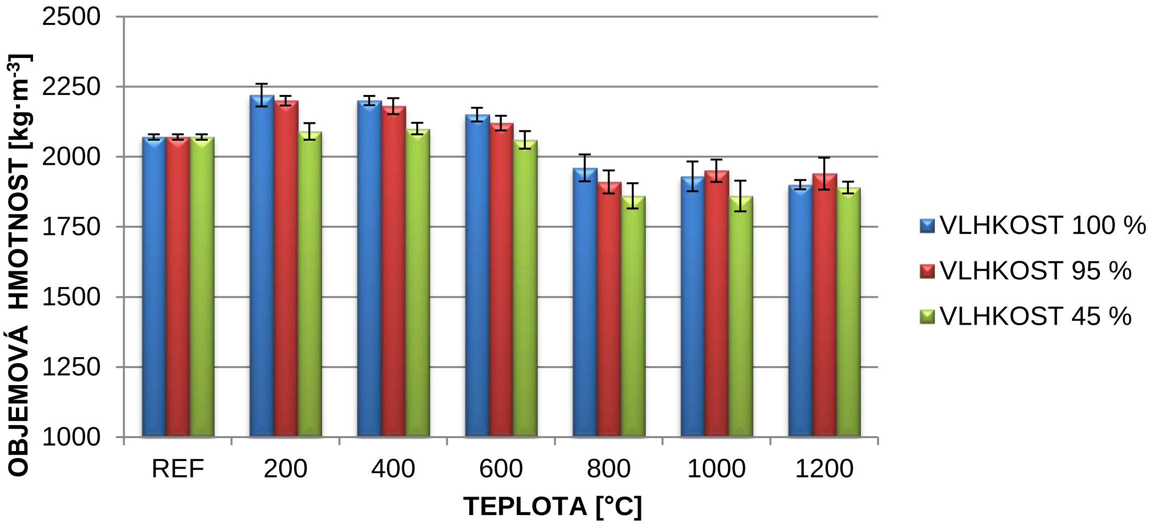
Tab. 7 Mechanické vlastnosti AAS malt po výpalu a uložení v laboratorním prostředí (vlhkost 45 %)

VLHKOST 45 %			
TEPLOTA [°C]	OBJEMOVÁ HMOTNOST [$kg \cdot m^{-3}$]	PEVNOST V TAHU ZA OHYBU [MPa]	PEVNOST V TLAKU [MPa]
REF	2070	3,7	43,9
200	2090	4,4	52,6
400	2100	3,4	48,4
600	2060	2,5	34,0
800	1860	1,6	6,5
1000	1860	1,8	9,7
1200	1890	3,6	24,2

Výsledné mechanické vlastnosti vzorků alkalicky aktivovaných struskových malt s přídavkem vápence, které byly vystaveny teplotám 200–1200 °C a následně rehydratovány v různých vlhkostních prostředí (45–100 %) jsou zobrazeny na Obr. 27 až 29.

7.2.1 OBJEMOVÁ HMOTNOST

Referenční objemová hmotnost alkalicky aktivovaných struskových malt byla 2070 kg·m^{-3}. Do teploty 600 °C dochází k nepatrnému nárůstu objemové hmotnosti zhruba o 8 %. S teplotou 800 °C nastává pokles objemové hmotnosti až pod referenční hodnotu, což koresponduje i se ztrátou pevností. Se zvýšením teploty na 1000–1200 °C nenastává výrazná změna objemové hmotnosti alkalicky aktivovaných struskových past. V porovnání s referenčním vzorkem je objemová hmotnost snížena o 7 %, jedná se o zanedbatelný rozdíl. Objemová hmotnost alkalicky aktivované struskové malty, rehydratované při 45% vlhkosti, byla v porovnání s ostatními nepatrně nižší.

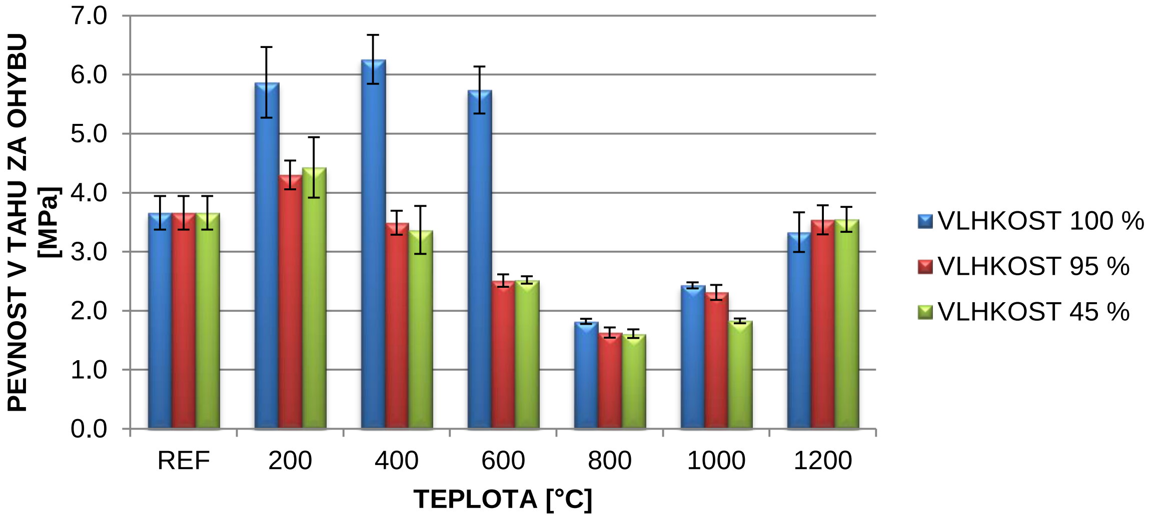


Obr. 27 Závislost objemové hmotnosti na vypalovací teplotě a způsobu uložení

7. 2. 2 PEVNOST V TAHU ZA OHYBU

Výrazný vliv způsobu rehydratace nebyl zaznamenán u pevností v tahu za ohybu AAS kompozitů. Referenční vzorky vykázaly hodnotu do 4 MPa. S rostoucí teplotou 200–400 °C nastává nárůst pevnosti v tahu za ohybu struskových malt ve vodě, nad 6 MPa. U ostatních rehydratovaných AAS malt je pozorován jiný trend. Prvně dochází k nepatrnému nárůstu pevnosti o 8 % při 200 °C, nad danou teplotou poté k poklesu až pod referenční

hodnotu. Se zvýšením teploty na 800 °C nastává u všech vzorků bez ohledu na způsob uložení rapidní pokles pevnosti téměř o 50 %, je dosaženo minima pevnosti v tahu. S rostoucí teplotou dochází k opačnému trendu a pevnost v tahu narůstá zhruba na referenční hodnoty při teplotě 1200 °C. Nejvyšší pevnost v tahu za ohybu (6,3 MPa) byla změřena u AAS malt vypálených na 400 °C a uložených do vody (vlhkost 100 %). Větší směrodatné odchylky u některých hodnot mohou být způsobeny nehomogenitami a přítomností mikrotrhlin v matrici, které působí jako koncentrátory napětí. Tyto odchylky by bylo možné do jisté míry eliminovat větším počtem opakování jednotlivých měření.



Obr. 28 Závislost pevnosti v tahu za ohybu na vypalovací teplotě a způsobu uložení

7. 2. 3 PEVNOST V TLAKU

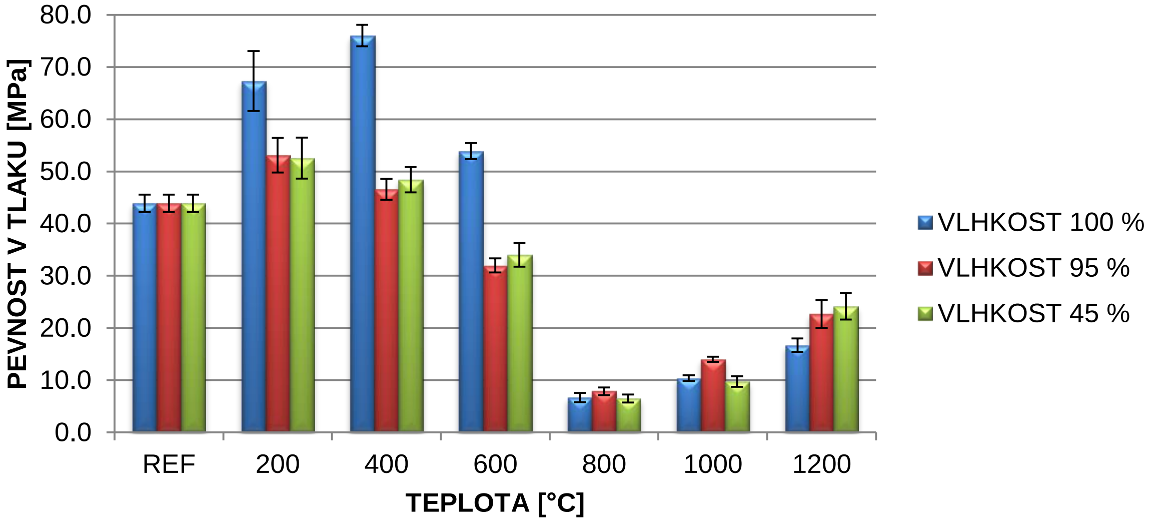
U pevnosti v tlaku rehydratovaných alkalicky aktivovaných struskových malt je zaznamenán podobný trend. Nejvyšší pevnosti v tlaku bylo dosaženo u zkušebních vzorků vystavených 400 °C, které byly uloženy ve vodě (76 MPa). Daná hodnota je téměř o 42 % vyšší, než referenční pevnost tepelně neošetřených vzorků. S výsledky pevnostních zkoušek samozřejmě koresponduje i objemová hmotnost zkušebních těles.

AAS malty uložené ve vodě opět vykázaly nejvyšší pevnosti až do teploty 600 °C. Při dané teplotě se poprvé začíná projevovat vliv počátku rozkladu C-S-H gelů a křemenného písku na AAS kompozity. Lze pozorovat pokles pevnosti, který je také způsoben objemovými změnami během fázové přeměny křemene při 573 °C [1].

Se zvýšením teploty na 800 °C nastává, stejně jako u pevnosti v tahu, extrémní pokles pevnosti pod 10 MPa, kdy se rozkládá vápenec přítomný v maltě. S dalším tepelným přídavkem je možné si povšimnout rostoucího trendu pevností, který při maximální teplotě 1200 °C dosahuje zhruba polovičních hodnot referenční pevnosti. Nárůst je zřejmě způsoben vznikem keramických vazeb a spékáním částic malty.

Pro srovnání materiál na bázi portlandského cementu dosáhne minima svých mechanických vlastností při teplotě 1000 °C a v průběhu dalšího zvyšování teploty již pevnosti narostou jen nepatrně, bez ohledu na druh použitého kameniva [1].

Z dosavadních zjištěných výsledků lze usoudit, že rehydratace alkalicky aktivované struskové malty s přídavkem vápence ve své podstatě nenastává, neboť při vyšších teplotách výpalu nemá způsob ošetřování prakticky žádný vliv na mechanické vlastnosti. Nárůst pevností při nižších teplotách výpalu pak lze přisoudit jinému jevu. Při odchodu volné vody z rehydratovaných alkalicky aktivovaných struskových malt dochází ke smrštění pojiva. Voda se tak ve formě vodní páry dostává i do jinak nepřístupných části struskové matrice. To podporuje další hydrataci nezhydratovaných zrn strusky a dochází k nárůstu pevnosti. Daný jev může být označen jako vnitřní autoklávování AAS.



Obr. 29 Závislost pevnosti v tlaku na vypalovací teplotě a způsobu uložení

7. 3 MIKROSTRUKTURA

K nejvýznamnějším metodám pro zkoumání mikrostruktury jednoznačně patří rtuťová porozimetrie a elektronová mikroskopie s využitím prvkové mikroanalýzy. Spojením těchto dvou metod je možné získat velice dobrou představu o morfologii zkoumaného materiálu a na jejím základě vysvětlit celou řadu vlastností.

7. 3. 1 VYSOKOTLAKÁ RTUŤOVÁ POROZIMETRIE

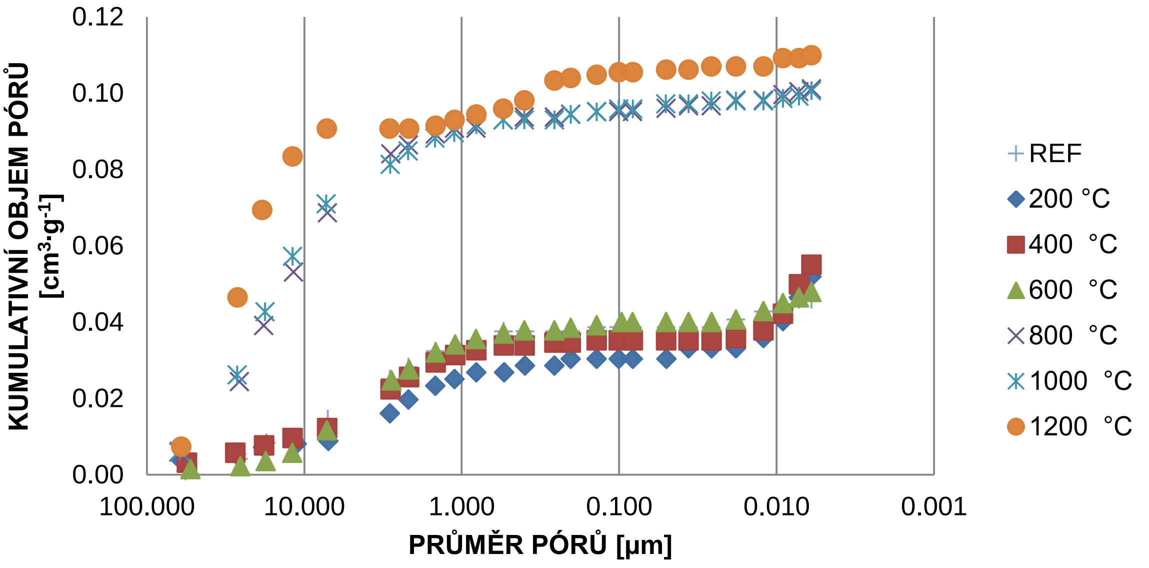
Měření porozity poskytuje velmi dobrou představu o struktuře materiálu, jeho termické stabilitě a případné korozní odolnosti, která je spojena s difúzí agresivních látek z prostředí. Kromě toho lze na základě měření pórové struktury vysvětlit změny mechanických vlastností, které jsou často jejím makroskopickým odrazem [1].

Nejčastějším způsobem je prezentace kumulativního objemu pórů, který kromě distribuce zobrazuje celkovou porozitu materiálu. Pro ověření možnosti rehydratace alkalicky aktivované struskové malty s obsahem vápence byly srovnány porozimetrické křivky po uložení v laboratorních podmínkách a ve vodě. V alkalicky aktivované struskové matrici se nalézají, po výpalu a ošetření, především malé póry o velikostech do 20 nm a dále póry >1 µm. Kumulativní objem pórů se pohybuje v rozmezí hodnot 0,03–0,11 $cm^3 \cdot g^{-1}$ v závislosti na vypalovací teplotě.

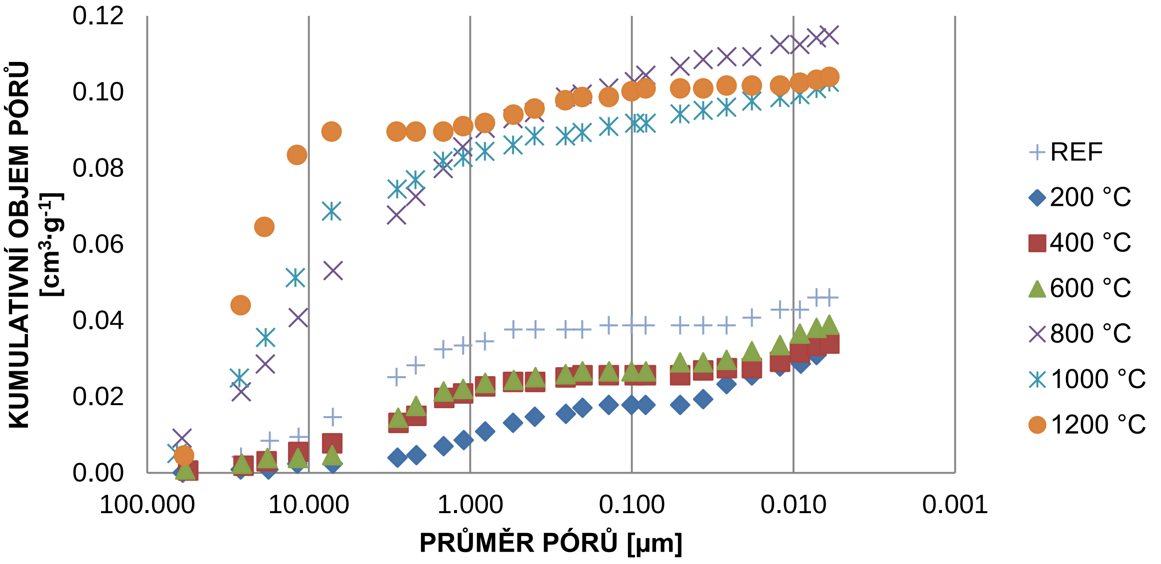
Porozimetrické křivky jednoznačně ukazují, že rozložení pórů malt, vypálených do 600 °C uložených v laboratorním prostředí, je téměř identické s referenčním vzorkem. Se zvyšováním teploty přímo úměrně narůstá velikost i objem pórů. Dochází k postupnému rozkladu matrice v důsledku dehydratace, což je spojeno se smršťováním pojiva, a tedy nárůstem porozity. Dalším faktorem, který ovlivňuje změny v pórovém systému, je fázový přechod mezi α- a β-modifikací křemene, která je spojena s nárůstem objemu o 4 %. Ochlazení a opětovné smrštění kameniva se tak projeví nárůstem porozity v oblasti velkých kapilárních pórů mezi 1–10 µm [1, 45]. Při uložení malt ve vodě je patrné zmenšení celkové pórovitosti, která je dokonce menší než u referenčního vzorku [26]. Vzniká hutnější struktura v důsledku doreagování nezhydratovaných zrn strusky a zaplnění pórů dalšími hydratačními produkty. Daný jev koresponduje i s nárůstem pevností.

Změna rozložení pórů nastává u struskových malt vypálených na 800 °C a vystavených vodnímu uložení. Dochází k nárůstu objemu pórů o průměru 1–100 µm a poklesu v oblasti malých gelových pórů. Při teplotě 1000 °C nebyl patrný výrazný rozdíl mezi způsobem ošetření. U vzorků vystavených 1200 °C a uložených ve vodě bylo

zaznamenáno mírné snížení kumulativního objemu pórů. Daná zjištění jsou rovněž v souladu s pozorovaným nárůstem či poklesem pevností.

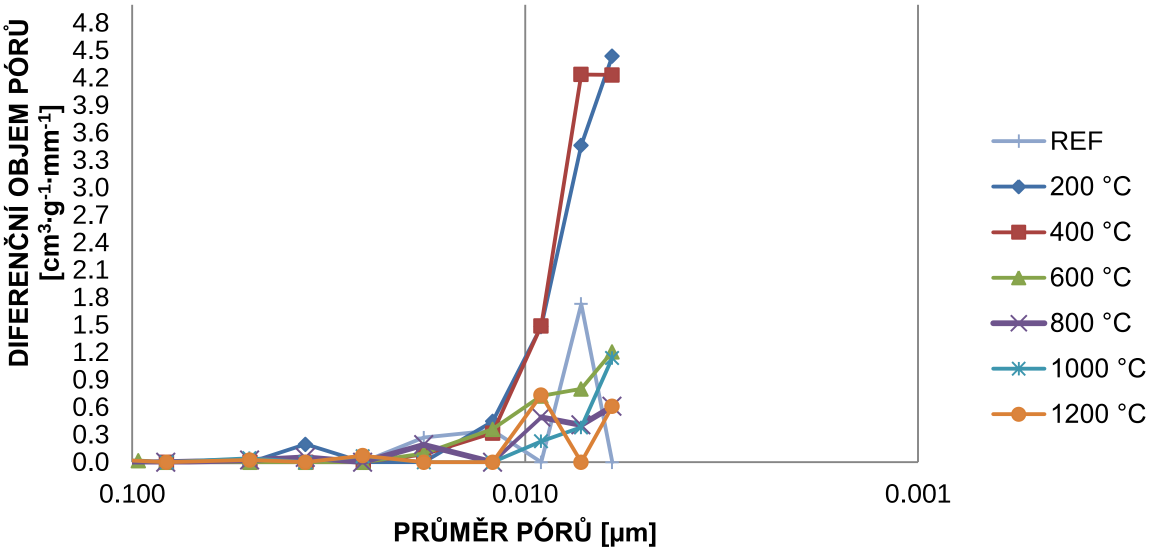


Obr. 30 Kumulativní objem pórů při uložení AAS malt v laboratorním prostředí (20 °C, 45 ± 5 %)



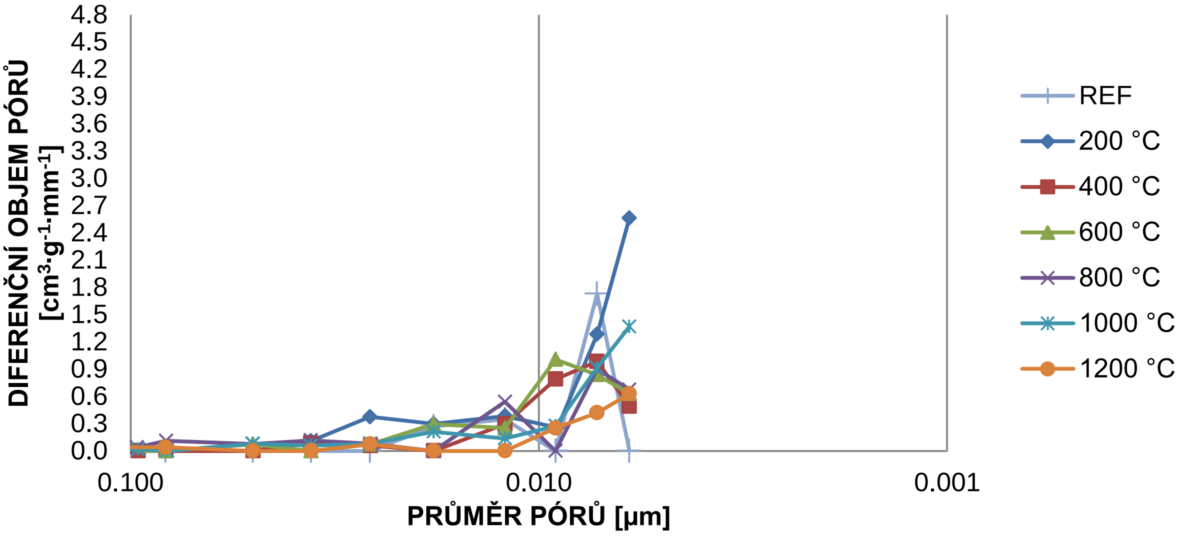
Obr. 31 Kumulativní objem pórů AAS malt ve vodním uložení

Diferenční objem pórů udává množství pórů dané velikosti [44]. Po ošetření AAS malt je nejčetnější výskyt gelových pórů v oblasti 0,010 µm. Je patrný rozdíl ve způsobu uložení tepelně exponovaných alkalicky aktivovaných struskových malt. Diferenční objem pórů dosáhl maximální hodnoty při uložení v laboratorním prostředí, a to 4,5 $cm^3 \cdot g^{-1} \cdot \mu m^{-1}$, hodnoty pro vodní uložení jsou poloviční (Obr. 32, 33). Daný jev koresponduje s pevnostními charakteristikami, kdy při uložení AAS malty ve vodě nastává její doreagování. Vzniká hutnější struktura a nastává zvýšení pevností.



Obr. 32 Diferenční objem pórů AAS malt při uložení v laboratorním prostředí

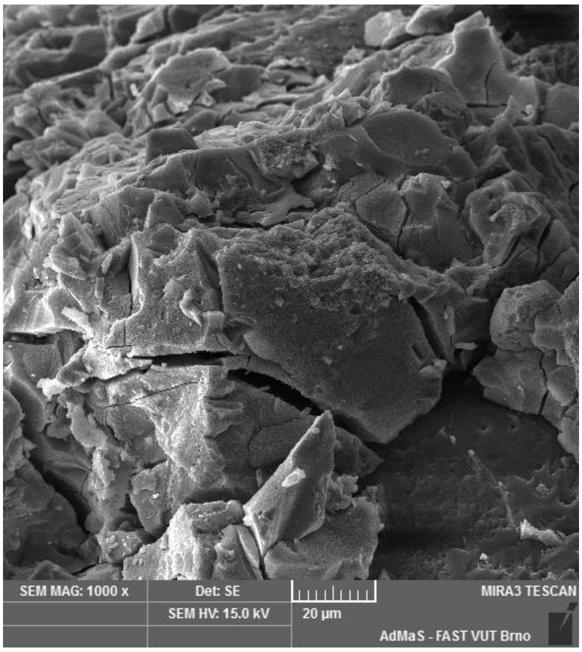
(20 °C, 45 ± 5 %)



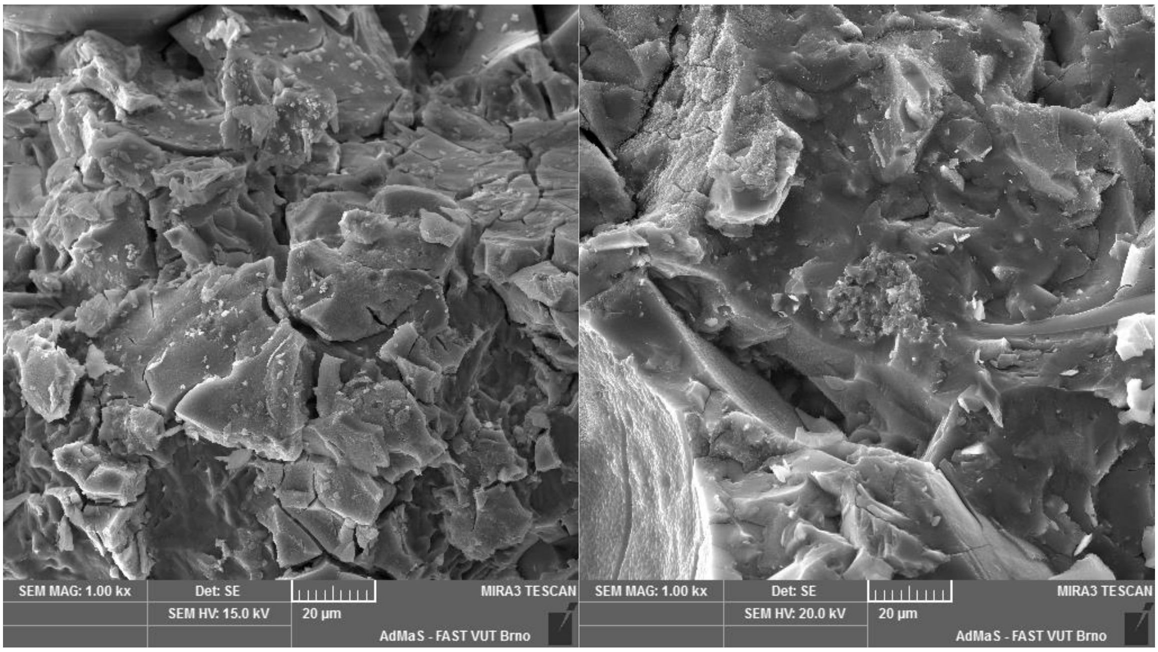
Obr. 33 Diferenční objem pórů AAS malt ve vodním uložení

7. 3. 2 RASTROVACÍ ELEKTONOVÁ MIKROSKOPIE, ENERGIOVÁ DISPERZNÍ RENTGENOVÁ ANALÝZA

Mikrostrukturní změny způsobené vlivem tepla a způsobem ošetření byly zkoumány pomocí SEM analýzy. Amorfní hmota alkalicky aktivované strusky obsahuje velké množství mikrotrhlin, které vznikají v důsledku smrštění.



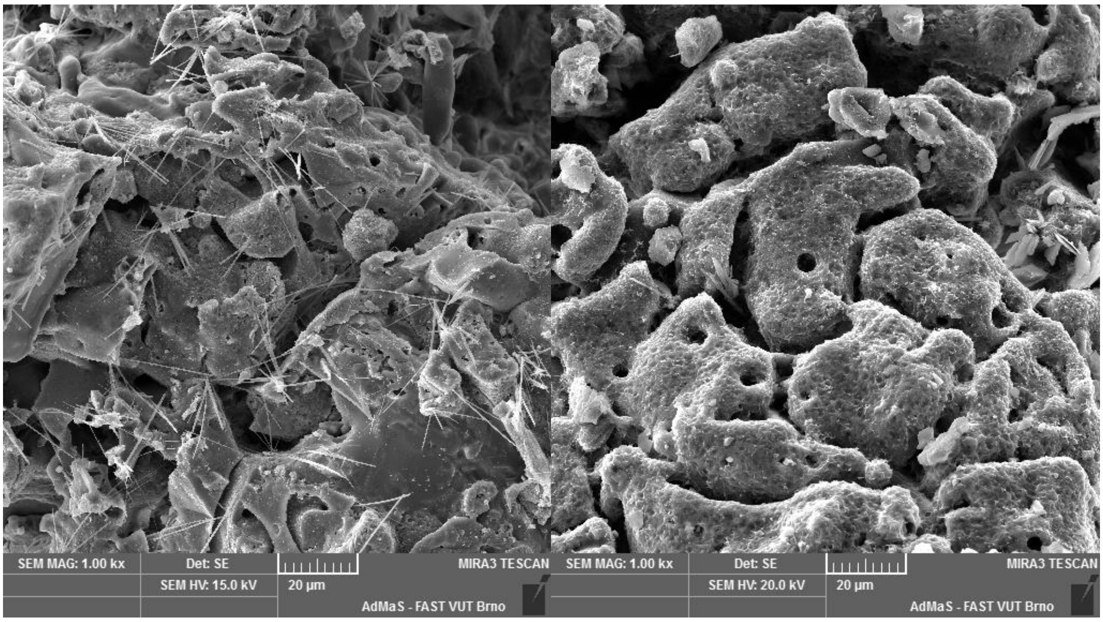
Obr. 34 Mikrostruktura alkalicky aktivované struskové malty s přídavkem vápence



Obr. 35 Alkalicky aktivovaná strusková malta po výpalu na 200 °C

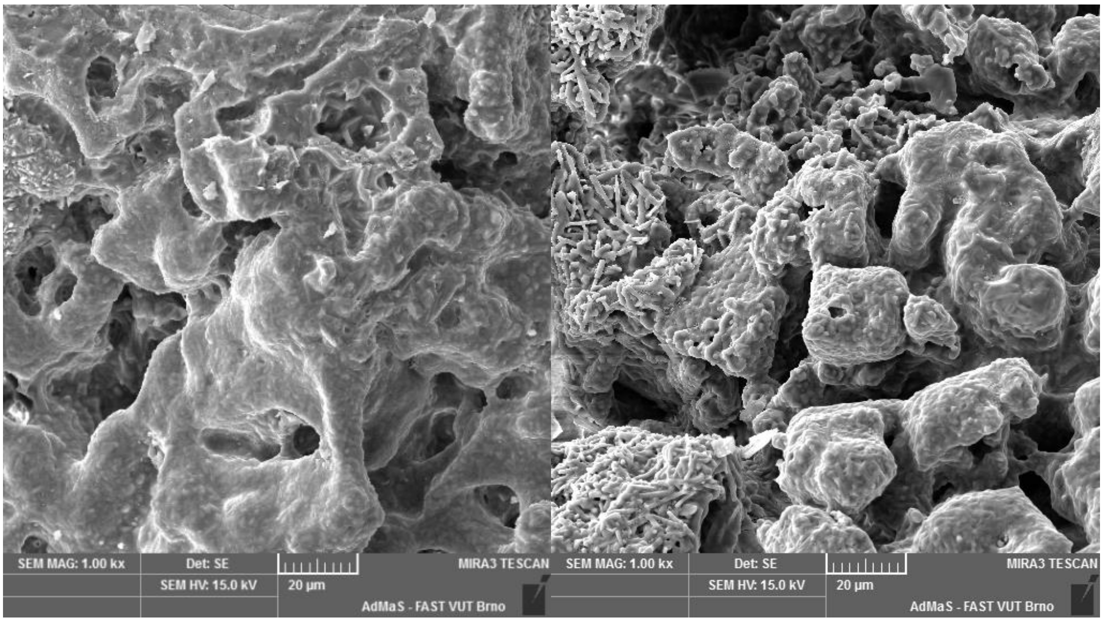
(A) laboratorní prostředí (B) vodní uložení

Při výpalu AAS malt na 200 ºC není patrné zmenšení trhlin po ošetření v laboratorním prostředí. Snímky AAS pro danou teplotu a způsob uložení jsou téměř identické se snímky referenčních struskových malt. Ve vodním uložení vykazují kompozity hutnější strukturu s relativně nižším počtem mikrotrhlin. Snímky jsou ve shodě s mechanickými vlastnostmi a porozimetrií struskové malty.



Obr. 36 Alkalicky aktivovaná strusková malta po výpalu na 800 °C
(A) laboratorní prostředí (B) vodní uložení

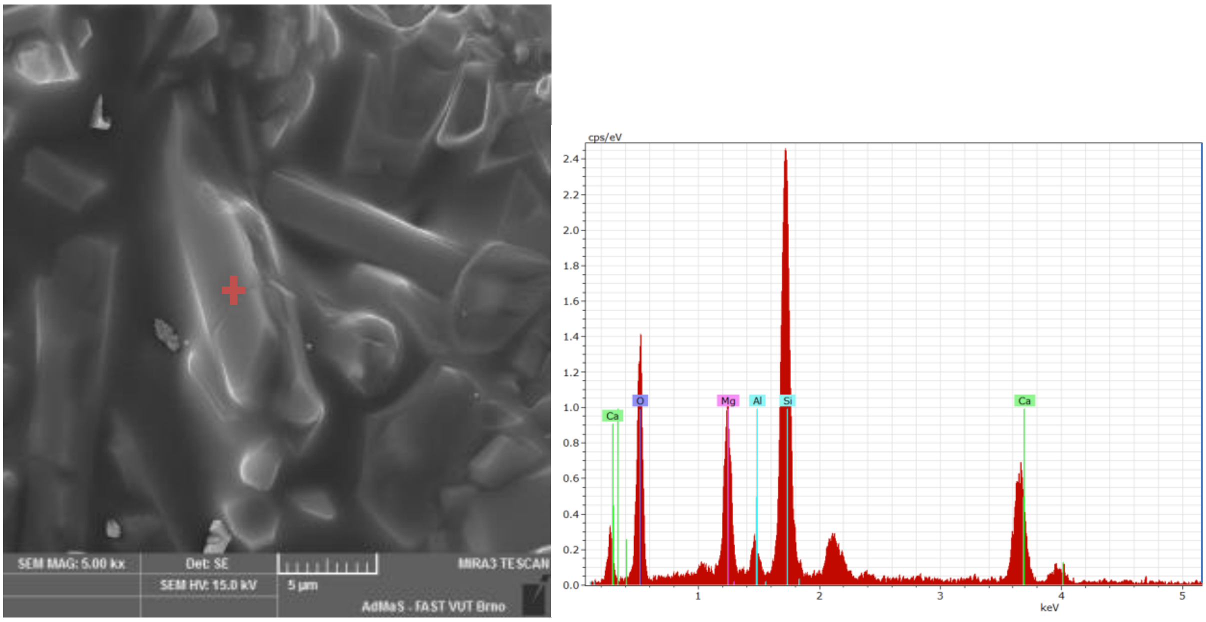
Morfologie alkalicky aktivovaných struskových past je výrazně změněna po výpalu na 800 °C. Při dané teplotě dochází k úplnému odpaření jak volné, tak i konstitučně vázané vody. Vlivem rozkladu a smrštění pojiva narůstá celková pórovitost, což nepochybně souvisí se snížením pevnosti v tlaku. Navíc se zvyšuje uspořádanost struktury, která je spojena s krystalizací akermanitu a dalších fází, jako je merwinit, diopsid a gehlenit [1, 13]. Ze snímků je patrné, že rehydratace nemá zásadní vliv na AAS malty, což potvrzuje již zmíněné doreagování strusky za zvýšených teplot. Na lomu alkalicky aktivovaných struskových malt rehydratovaných v laboratorním prostředí došlo k vykrystalizování útvarů až po vyjmutí těles z daného prostředí.



Obr. 37 Alkalicky aktivovaná strusková malta po výpalu na 1200 °C

(A) laboratorní prostředí (B) vodní uložení

Při výpalu, alkalicky aktivované struskové malty, na 1200 ºC je již patrná přítomnost taveniny a nastává konsolidace struktury s minimální přítomností pórů. Dále je možné pozorovat vykrystalizování částic akermanitu ($Ca_2MgSi_2O_7$), který se vyskytuje v podobě krátce sloupcovitých krystalů.

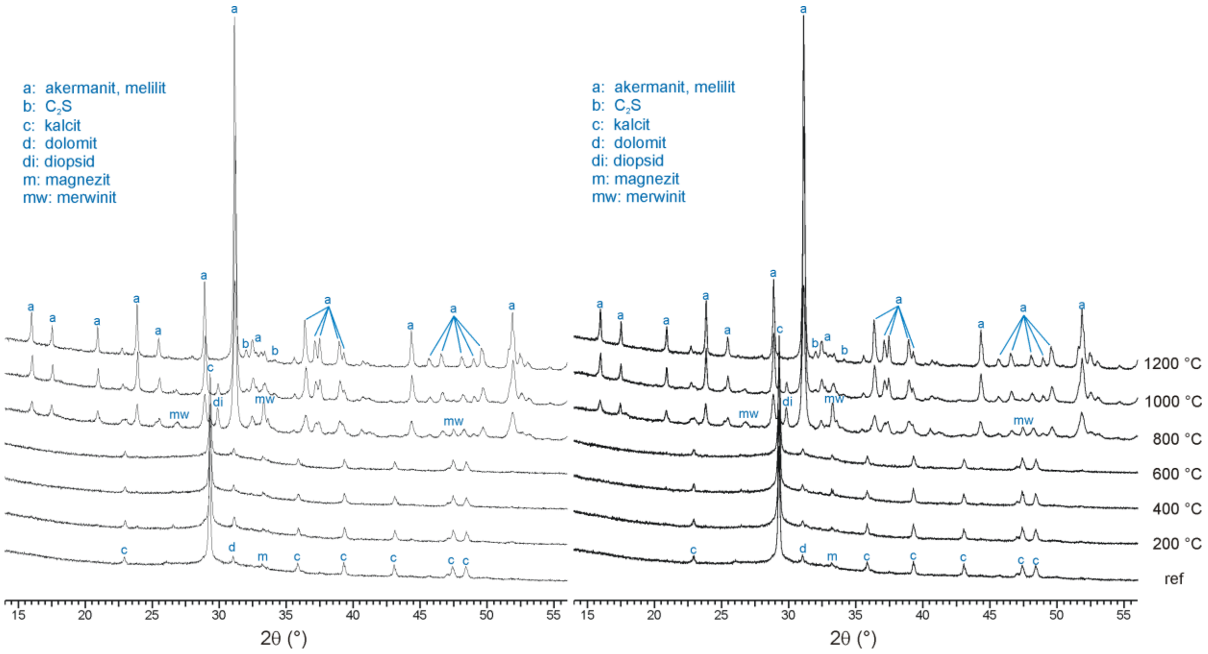


Obr. 38 Prvková analýza alkalicky aktivované struskové malty po výpalu na 1200 °C

7. 3. 3 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA

Na snímcích XRD je patrné, že referenční alkalicky aktivované pasty vykazují přítomnost vápence, jehož součástí je především kalcit s minimálním množstvím dolomitu a magnezitu. Ztvrdlé alkalicky aktivované strukové pasty obsahují především agregované jemné částice C-S-H a C-N-A-S-H gelu. Ten se skládá z amorfních fází, které jsou znázorněny jako difúzní pík soustředěný na 28–29° (2θ).

Při výpalu na 200–600 °C a následném uložení je postupně snižována intenzita píků kalcitu. Při teplotě 800 °C jsou nejvýrazněji pozorovány mineralogické změny, dochází ke krystalizaci nových fází, a to především akermanitu, který je dominantní složkou. Při dané teplotě je stále pozorována nepatrná přítomnost kalcitu a zcela chybí portlandit. Diopsid a merwinit se v materiálu objevují v rozmezí teplot 800–1000 °C.



Obr. 39 Rentgenogram alkalicky aktivované strusky po výpalu na dané teploty (A) v laboratorním prostředí (B) ve vodním uložení

Nad teplotou 1000 °C je pozorován rostoucí trend pevností, což může být spojeno s výměnou vápníku a transformací merwinitu a diopsidu na další akermanit.

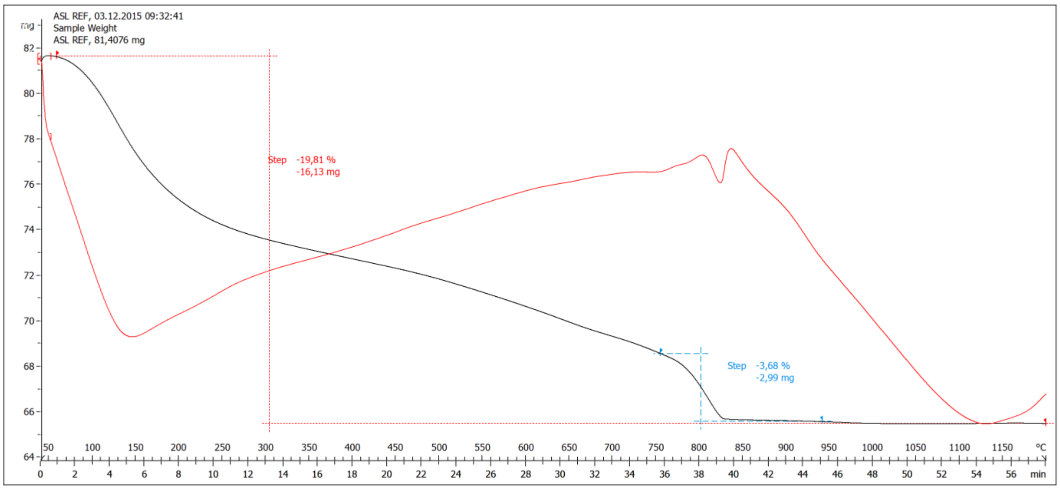
$$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2\ (C_3MS_2) + CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2\ (CMS_2) \rightarrow 2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2\ (C_2MS_2)$$

Se zvýšením teploty výpalu na 1200 ºC je pozorována také přítomnost belitu. V důsledku pomalého chlazení vzniká γ-C_2S, který je velmi málo reaktivní a nepodílí se na rehydrataci, ani na vývoji pevností. Další krystalické fáze zjištěny nebyly, zbylý křemík, hliník a alkálie se zřejmě nacházejí v amorfní hmotě. Z toho vyplývá, že převážná část původního C-S-H, C-N-A-S-H gelu se transformuje na krystalický akermanit. Akermanit je majoritně zastoupeným minerálem po výpalu AAS a následném uložení v prostředí.

Způsob rehydratace nemá vliv na vznik krystalických struktur v kompozitu. V obou posuzovaných vzorcích jsou minerály téměř identické, proto lze usoudit, že skutečně nedochází k rehydrataci. Není zaznamenána přítomnost volného vápna, které by mělo sloužit jako aktivátor pro akermanit a gehlenit ze strusky před jejich vykrystalizováním. Volné CaO zřejmě reaguje s amorfní fází za současné krystalizace merwinitu.

7. 3. 4 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

Diferenční skenovací kalorimetrie potvrzuje již zmíněné hypotézy ohledně možnosti rehydratace AAS malty. Endotermická reakce na počátku zahřívání alkalicky aktivované strusky je typická pro odchod fyzikálně vázané vody do 150 ºC. Do teploty 750 ºC nastává pozvolný rozklad C-S-H gelů, který je doprovázený uvolněním konstituční vody. Během 750–850 ºC přechází C-S-H gely na akermanit, což je doprovázeno exotermickým jevem. Ten bohužel není v křivce patrný, protože současně nastává rozklad vápence a pokles píku kalorimetrické křivky. Nad touto teplotou není zaznamenán další hmotnostní pokles. Endotermický jev s minimem kolem 1120 ºC souvisí pouze s fázovými změnami.



Obr. 40 Chování alkalicky aktivované strusky s přídavkem vápence během zahřívání

D ZÁVĚR

Hlavním cílem diplomové práce bylo studium mechanických vlastností a strukturních změn alkalicky aktivované strusky s přídavkem mikromletého vápence vystavené teplotám v rozmezí 200–1200 °C po rehydrataci v různých prostředích.

V teoretické části diplomové práce je shrnuto vysokoteplotní chování a vlastnosti portlandského cementu, betonu z portlandského cementu a alkalicky aktivovaných aluminosilikátů se zaměřením na strusku, metakaolin a vysokoteplotní popílek. Téměř všechny výsledky studií potvrzují, že při vysoké teplotě dochází k rozkladu a strukturním změnám pojiva, které jsou spojeny s poklesem pevností v tahu za ohybu a v tlaku, jejichž minimum je dosaženo nejčastěji při teplotě 800–1000 °C.

Rehydrataci jako procesu, při kterém dochází k částečnému obnovení mechanických charakteristik stavebního materiálu po vystavení vysokým teplotám, bylo zatím věnováno jen velmi málo studií, především však v oblasti cementových kompozitů. Většina studií potvrzuje, že rehydratace ve vodním uložení, kdy je konstantně přítomna vlhkost, patří mezi nejefektivnější z hlediska obnovení struktury a pevnosti stavebních materiálů. Pevnosti změřené při vodním uložení byly v průměru o 20 % vyšší, než u cyklického zvlhčování nebo uložení v prostředí s nižší relativní vlhkostí. Problematika rehydratace alkalicky aktivovaných aluminosilikátů však dosud studována nebyla.

Praktická část věnována experimentálnímu ověření chování alkalicky aktivovaných struskových malt s mikromletým vápencem po vysokoteplotním namáhání až do 1200 ºC a následném uložení ve třech různých prostředích po dobu 60 dní: ve vodě (100% vlhkost), v klimatizační komoře (95% vlhkost) a za laboratorních podmínek (45 ± 5% vlhkost).

Struskové malty po výpalu na 400 ºC a uložení ve vodě vykázaly nejvyšší nárůst reziduálních pevností v tlaku (76 MPa), o 40 % více než referenční, tepelně neošetřené AAS malty. Do teploty 600 ºC byl pozorován nárůst pevností u všech typů uložení, nejprogresivněji však u malt uložených ve vodě. Se zvýšením teploty na 800 ºC se pevnosti propadají na minimum (pod 10 MPa), bez ohledu na způsob ošetřování. To je dáno jednak fázovou přeměnou křemene, která je spojena s nárůstem objemu, což způsobuje zvýšení porozity a zhoršení mechanických vlastností, ale také rozkladem C-A-S-H gelů. AAS kompozity po výpalu na 1200 ºC dosáhly téměř stejných hodnot jako u referenčních vzorků. Daný jev je způsoben vznikem keramické vazby. Ta vzniká mezi materiály, které jsou vystaveny teplotě blížící se jejich teplotě tavení. Skelný charakter vzniklé taveniny umožňuje propojení zrn matrice a vytvoření kompaktní struktury, jež je předpokladem pro růst pevnosti.

Pevnost v tahu za ohybu zaznamenala podobný trend jako pevnost v tlaku. Výsledky mechanických vlastností byly rovněž podpořeny porozimetrickými měřeními a studiem morfologie struktury pomocí SEM.

Vápenec byl přidán do strusky se záměrem aktivovat akermanit a gehlenit před jejich vykrystalizováním ve strusce. Bylo očekáváno, že rozkladem vápence bude poskytováno více reaktivního CaO, které by bylo možné zhydratovat na $Ca(OH)_2$, jenž by posloužil jako aktivátor. Z XRD měření však vyplývá, že ke vzniku volného vápna nedochází, neboť při rozkladu vápence dochází k okamžité reakci s matricí za vzniku merwinitu. Zároveň nebyly zaznamenány rozdíly v difraktogramech vzorků ošetřovaných v různých podmínkách.

Rehydratace vypálené alkalicky aktivované struskové malty s přídavkem mikromletého vápence ve své podstatě není možná. Zvýšení pevností do teploty 400 ºC je způsobeno migrací volné vody při vypařování, kdy dochází k dalšímu hydratačnímu procesu, který je iniciován teplem a to vede k další dodatečné hydrataci nezhydratovaných zrn strusky po uložení ve vodě.

Myšlenka částečné obnovy konstrukcí z alkalicky aktivované strusky zasažených požárem se ukazuje jako nepříliš reálná. Pro efektivní využití alkalicky aktivovaných strusek ve stavební praxi je potřebná detailní znalost chování a vlastností těchto systémů. Jedná se o materiály s obrovským potenciálem a širokým rozsahem použití. Cílem současných výzkumů je především příprava trvanlivějších a odolnějších kompozitů s požadovanými vlastnostmi. K lepšímu poznání a využití těchto materiálů by měly přispět i výsledky této diplomové práce.

E LITERATURA

[1] ROVNANÍK, Pavel. *Vliv působení vysokých teplot na stavební materiály na bázi alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv: teze habilitační práce.* Brno: VUTIUM, 2012, 31 s. ISBN 978-80-214-4512-3.

[2] HEIKAL, Mohamed. *Effect of elevated temperature on the physico-mechanical and microstructural properties of blended cement pastes*. In: Building research journal. 2008, roč. 56, s. 157-172.

[3] WANG, Wei-Chien, Her-Yung WANG, Ming-Hung LO. *The engineering properties of alkali-activated slag pastes exposed to high temperatures*. In: Construction and Building Materials. 2014, roč. 68, s. 106-145.

[4] ŠAFRÁNKOVÁ, Kristýna. *Vlastnosti alkalicky aktivovaných aluminosilikátů zatížených vysokými teplotami.* 2015. PhD Thesis. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební.

[5] RASHAD, Alaa M. *A comprehensive overview about the influence of different additives on the properties of alkali-activated slag – A guide for Civil Engineer.* In: Construction and Building Materials. 2013, roč. 47, s. 29-55.

[6] AYDIN, Serdar, Bülent BARADAN. *Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars.* In: Composites Part B: Engineering. 2014, roč. 57, s. 106-145.

[7] ROVNANÍK, Pavel, Patrik BAYER, Pavla ROVNANÍKOVÁ. *Characterization of alkali activated slag paste after exposure to high temperatures*. In: Construction and Building Materials. 2013, roč. 47, s. 1479-1487.

[8] KONG, Lingxue, Jin BAI, Zongqing BAI, Zhenxing GUO, Wen LI. *Effects of CaCO3 on slag flow properties at high temperatures*. In: Fuel. 2013, roč. 109, s. 76-85.

[9] DUAN, Ping, Chunjie YAN, Wei ZHOU, Wenjun LUO, Chunhua SHEN. *An investigation of the microstructure and durability of a fluidized bed fly ash–metakaolin geopolymer after heat and acid exposure.* Materials & Design, 2015, roč. 74, s. 125-137.

[10] MARTIN, Antonia, Jose Y. PASTOR, Angel PALOMO, Ana Fernández JIMÉNEZ. *Mechanical behaviour at high temperature of alkali-activated aluminosilicates (geopolymers).* Construction and Building Materials, 2015, roč. 93, s. 1188-1196.

[11] VYŠVAŘIL, Martin, Patrik BAYER, Markéta CHROMÁ, Pavla ROVNANÍKOVÁ. *Physico-mechanical and microstructural properties of rehydrated blended cement pastes.* In: Construction and Building Materials. 2014, roč. 54, s. 413-420.

[12] SCHULZE, Walter. *Necementové malty a betony.* 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1990, 271 s.

[13] RASHAD, Alaa M. *An investigation on very high volume slag pastes subjected to elevated temperatures.* In: Construction and Building Materials. 2015, roč. 74, s. 249-258.

[14] LI, Zunrou, Zhu PAN, Yang LIU, Li HE, Wenhui DUAN, Frank COLLINS, Jay SANJAYAN, Yan LIU. *Effects of mineral admixtures and lime on disintegration of alkali-activated slag exposed to 50°C.* In: Construction and Building Materials. 2014, roč. 70, s. 254-261.

[15] FRÝBORTOVÁ, Iva. *Možnosti alkalické aktivace ocelářské strusky.* Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2010, 51 s.

[16] GAZDIČ, Dominik, Marcela FRIDRICHOVÁ, Jan NOVÁK. *Využití vysokopecní strusky a přírodního anhydrite k přípravě struskosíranového pojiva.* In: Progresivní stavební materiály s využitím druhotných surovin a jejich vliv na životnost konstrukcí.

[17] NIKOLIĆ, Irena, Ljiljana KARANOVIĆ, Ivona Janković ČASTVAN, Vuk RADMILOVIĆ, Slavko MENTUS, Velimir RADMILOVIĆ. *Improved compressive strength of alkali activated slag upon heating.* In: Materials Letters. 2014, roč. 133, s. 220-230.

[18] ZUDA, Lucie, Jaroslava DRCHALOVÁ, Pavel ROVNANÍK, Patrik BAYER, Zbyněk KERŠNER, Robert ČERNÝ. *Alkali-activated aluminosilicate composite with heat-resistant lightweight aggregates exposed to high temperatures: mechanical and water transport properties.* Cement and Concrete Composites, 2010, roč. 32, s. 157-163.

[19] POON, Chi-Sun, Salman AZHAR, Mike ANSON, Yuk-Lung WONG. *Strength and durability recovery of fire-damaged concrete after post-fire-curing.* Cement and Concrete Research, 2001, roč. 31, s. 1307-1318.

[20] MENDES, Alessandra, Jay SANJAYAN, Frank COLLINS. *Phase transformations and mechanical strength of OPC/Slag pastes submitted to high temperatures*. In: Materials and Structures, roč. 2008, s. 345-350.

[21] ROVNANÍK, Pavel. *Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer.* Construction and Building Materials, 2010, roč. 24, s. 1176-1183.

[22] KONG, Daniel L.Y., Jay G. SANJAYAN, Kwesi SAGOE-CRENTSIL, Kwesi. *Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures.* Journal of Materials Science, 2008, roč. 43, s. 824-831.

[23] THONGSANITGARN, Pailyn, Watcharapong WONGKEO, Arnon CHAIPANICH, Chi Sun POON. *Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size.* In: Construction and Building Materials. 2014, roč.66, s. 410-417.

[24] HENDRIKS, C.A., E. WORRELL, D. DE JAGER, K. BLOK, P. RIEMER. *Emission Reduction of Greenhouse Gases from the Cement Industry*. In: Greenhouse gas control technologies conference paper-cement 2004.

[25] BURCIAGA-DÍAZ, Oswaldo, Mario Román DÍAZ-GUILLÉN, Antonio FUENTES, J. Ivan ESCALANTE-GARCIA. *Mortars of alkali-activated blast furnace slag with high aggregate: binder ratios*. In: Construction and Building Materials. 2013, roč. 44, s. 607-614.

[26] SHOAIB, M. M., S. A. AHMED, M. M. BALAHA, *Effect of fire and cooling mode on the properties of slag mortars.* Cement and Concrete Research, 2001, roč. 31, s. 1533-1538.

[27] ALONSO, C., L. FERNANDEZ. *Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments.* In: Journal of Materials Science. 2004, roč. 39, s. 3015-3024.

[28] MENDES, Alessandra, Jay G. SANJAYAN, Will P. GATES, Frank COLLINS. *The influence of water absorption and porosity on the deterioration of cement paste and concrete exposed to elevated temperatures, as in a fire event*. In: Cement and Concrete Composites. 2012, roč. 34, s. 1067-1074.

[29] UYSAL, Mucteba. *Self-compacting concrete incorporating filler additives: Performance at high temperatures*. In: Construction and Building Materials. 2012, roč. 26, s. 141-213.

[30] M.C.R. FARAGE, J. SERCOMBE, C. GALLÉ. *Rehydration and microstructure of cement paste after heating at temperatures up to 300 °C.* In: Cement and Concrete Research. 2003, roč. 33, s. 1047-1056.

[31] HARTMAN, Michael R., Steven K. BRADY, Ronald BERLINER, Mark S. CONRADI. *The evolution of structural changes in ettringite during thermal decomposition.* In: Journal of Solid State Chemistry. 2006, roč. 179, s. 1259-1272.

[32] NADEEM, Abid, Shazim Ali MEMON, Tommy Yiu LO. *Mechanical performance, durability, qualitative and quantitative analysis of microstructure of fly ash and Metakaolin mortar at elevated temperatures.* Construction and Building Materials, 2013, roč. 38, s. 338-347.

[33] CHROMÁ, Markéta, Pavel ROVNANÍK, Dita VOŘECHOVSKÁ, Patrik BAYER, Pavla ROVNANÍKOVÁ. *Concrete Rehydration after Heating to Temperatures of up to 1200 °C.* In: XII DBMC: 12th International Conference on Durability of Building Materials and Components. Porto, Portugal: FEUP Edições, 2011. ISBN 9789727521326.

[34] KOSEK, Jiří. www.vodnisklo.cz [online]. [cit. 2015-07-31].

[35] ESCALANTE-GARCIA, J.I., P. CASTRO-BORGES, A. GOROKHOVSKY a F.J. RODRIGUEZ-VARELA. *Portland cement-blast furnace slag mortars activated using waterglass: Effect of temperature and alkali concentration.* In: Construction and Building Materials. 2014, roč. 66, s. 323-328.

[36] GU, Ya-min, Yong-hao FANG, Duo YOU, Yong-fan GONG, Chen-hui ZHU. *Properties and microstructure of alkali-activated slag cement cured at below-and about-normal temperature.* Construction and Building Materials, 2015, roč. 79, s. 1-8.

[37] GEMRICH, Jan, Jiří LAHOVSKÝ, Tomáš TÁBORSKÝ. *Ochrana životního prostředí a využití vápenců.* Praha: Ministerstvo životního prostředí ČR, 1998, 48 s. ISBN 80-721-2049-2.

[38] VOHLÍDAL, Jiří, Karel ŠTULÍK, Alois JULÁK. *Chemické a analytické tabulky.* 1. vyd. Praha : Grada Publishing, 1999. ISBN 80-7169-855-5.

[39] BENTZ, Dale P., Ahmad ARDANI, Tim BARRETT, Scott Z. JONES, Didier LOOTENS, Max A. PELTZ, Taijiro SATO, Paul E. STUTZMAN, Jussara TANESI, W. Jason WEISS. *Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete.* In: Construction and Building Materials. 2015, roč. 75, s. 1-10.

[40] HEIRMAN, G., L. VANDEWALLE, D. Van GEMERT, V. BOEL, K. AUDENAERT, G. De SCHUTTER, B. DESMET a J. VANTOMME. *Time-dependent deformations of limestone powder type self-compacting concrete.* In: Engineering Structures. 2008, roč. 30, s. 99-139.

[41] GESOĞLU, Mehmet, Erhan GÜNEYISI, Mustafa E. KOCABAĞ, Veysel BAYRAM, Kasım MERMERDAŞ. *Fresh and hardened characteristics of self-compacting concretes made with combined use of marble powder, limestone filler, and fly ash.* In: Construction and Building Materials. 2012, roč. 37, s. 160-170.

[42] ČSN EN 12620+A1: Kamenivo do betonu

[43] ČSN EN 196-1, Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti

[44] ROVNANÍK, Pavel. *Využití elektronové mikroskopie a rtuťové porozimetrie při studiu stavebních materiálů.* Letní škola materiálového inženýrství. Brno VUT, 2012, s. 73-81.

F SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Rentgenogram vysokopecní strusky [13] 15
Obr. 2 Pevnost v tahu ohybem a v tlaku alkalicky aktivované struskové pasty po vystavení vysokým teplotám [7] 17
Obr. 3 Vliv vysokých teplot na délkové smrštění a objemovou hmotnost alkalicky aktivované struskové pasty [7] 18
Obr. 4 Mikrostruktura AAS pasty [7] 19
Obr. 5 Distribuce velikosti pórů alkalicky aktivované struskové pasty před a po výpalu [17]19
Obr. 6 XRD alkalicky aktivované struskové pasty v teplotním rozmezí 50–1200 ºC [7] 20
Obr. 7 Vizuální změny geopolymerní pasty na bázi metakaolinu po výpalu [1] 22
Obr. 8 Morfologie struktury alkalicky aktivované strusky, popílku a geopolymeru na bázi metakaolinu před a po výpalu na 1000 ºC [4] 23
Obr. 9 Vysokoteplotní XRD záznam geopolymerního pojiva na bázi metakaolinu [1] 23
Obr. 10 Pevnost v tahu za ohybu [10] pevnost v tlaku alkalicky aktivovaného popílku [4] 24
Obr. 11 Vizuální změny alkalicky aktivovaného popílku během výpalu [10] a jeho roztavení při teplotě 1200 °C [1] 25
Obr. 12 Kumulativní rozdělení pórů AAP při teplotách 25–1000 °C [10] 26
Obr. 13Vysokoteplotní XRD difrakce alkalicky aktivovaného popílku [1] 27
Obr. 14 XRD alkalicky aktivovaného popílku po výpalu na 800 ºC a následné rehydrataci, Q – křemen, M – mulit, S – sodalit, N – nefelín, H – hematit (haematit) [10] 30
Obr. 15 XRD analýza vypálených a rehydratovaných vzorků cementové pasty [27] 31
Obr. 16 Závislost pevnosti malt směsných cementů s obsahem strusky (ACS, WQS) a malty z portlandského cementu na způsobu rehydratace [26] 32
Obr. 17 Vizuální posouzení rehydratovaných cementových past s různým obsahem strusky po 24 a 48 hodinách [20, 28] 33
Obr. 18 Vliv metody rehydratace na pevnost betonu v tlaku [33] 34
Obr. 19 Rozdíl celkové pórovitosti betonu před a po rehydrataci vodou [33] 34
Obr. 20 Morfologie betonu ze směsného cementu po výpalu na 800 ºC a následné rehydrataci A – 800 ºC, B – rehydratace po dobu 7 dnů, C – rehydratace po dobu 28 dnů [19] 35
Obr. 21 Distribuce velikosti částic vápence 37
Obr. 22 Schéma postupu a metodika zkoušení 38
Obr. 23 Příprava a uložení po odformování AAS malt s vápencem 39

Obr. 24 Alkalicky aktivované struskové malty umístěné v peci a jejich následná rehydratace v klimatizační komoře ... 39
Obr. 25 Alkalicky aktivované struskové malty po odformování a po výpalu na různé teploty ... 41
Obr. 26 Vizuální porovnání vzorků po výpalu na 200, 800 a 1200 °C a následné uložení při daných vlhkostech ... 42
Obr. 27 Závislost objemové hmotnosti na vypalovací teplotě a způsobu uložení ... 44
Obr. 28 Závislost pevnosti v tahu za ohybu na vypalovací teplotě a způsobu uložení ... 45
Obr. 29 Závislost pevnosti v tlaku na vypalovací teplotě a způsobu uložení ... 46
Obr. 30 Kumulativní objem pórů při uložení AAS malt v laboratorním prostředí ... 48
Obr. 31 Kumulativní objem pórů AAS malt ve vodním uložení ... 48
Obr. 32 Diferenční objem pórů AAS malt při uložení v laboratorním prostředí ... 49
Obr. 33 Diferenční objem pórů AAS malt ve vodním uložení ... 49
Obr. 34 Mikrostruktura alkalicky aktivované struskové malty s přídavkem vápence ... 50
Obr. 35 Alkalicky aktivovaná strusková malta po výpalu na 200 °C ... 50
Obr. 36 Alkalicky aktivovaná strusková malta po výpalu na 800 °C ... 51
Obr. 37 Alkalicky aktivovaná strusková malta po výpalu na 1200 °C ... 52
Obr. 38 Prvková analýza alkalicky aktivované struskové malty po výpalu na 1200 °C ... 52
Obr. 39 Rentgenogram alkalicky aktivované strusky po výpalu na dané teploty ... 53
Obr. 40 Chování alkalicky aktivované strusky s přídavkem vápence během zahřívání ... 54

G SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Obecné chemické složení strusky [15, 16] 15
Tab. 2 Fázové složení cementových past po výpalu na vysoké teploty [1] 29
Tab. 3 Chemické složení strusky SMŠ 380 36
Tab. 4 Složení surovinové směsi 38
Tab. 5 Mechanické vlastnosti AAS malt po výpalu a uložení ve vodě 43
Tab. 6 Mechanické vlastnosti AAS malt po výpalu a uložení v klimatizační komoře 43
Tab. 7 Mechanické vlastnosti AAS malt po výpalu a uložení v laboratorním prostředí 43