

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# MODERNÍ ANORGANICKÉ STAVEBNÍ MATERIÁLY BEZ OBSAHU PORTLANDSKÉHO CEMENTU

MODERN INORGANIC BUILDING MATERIALS FREE OF PORTLAND CEMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

JAKUB SADÍLEK

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně Fakulta chemická Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

# Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: Ústav: Student(ka): Studijní program: Studijní obor: Vedoucí práce Konzultanti:

FCH-BAK0621/2010

Akademický rok: 2010/2011

Ústav chemie materiálů Jakub Sadílek Chemie a chemické technologie (B2801) Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016) Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

### Název bakalářské práce:

Moderní anorganické stavební materiály bez obsahu portlandského cementu

### Zadání bakalářské práce:

- 1) Literární rešerše
- 2) Souhrn poznatků o současných anorganických pojivech bez obsahu portlandského cementu
- 3) Návrh složení materiálu založeného na vysokopecní strusce
- 4) Souhrn vlastních experimentálních výsledků

### Termín odevzdání bakalářské práce: 13.5.2011

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jakub Sadílek Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D. Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Ředitel ústavu

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc. Děkan fakulty

V Brně, dne 31.1.2011

#### ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá mechanickými vlastnostmi moderních konstrukčních anorganických materiálů – geopolymerních betonů. V úvodní části práce je vysvětleno základní teoretické pozadí, tedy pojiva a principy tuhnutí a tvrdnutí. Pro výrobu matrice geopolymerních vzorků bylo použito druhotných nebo odpadních surovin energetického průmyslu – popílků a metalurgického průmyslu – strusek. Laboratorně byly připraveny čtyři směsi geopolymerních betonů sestavených z konstantního složení geopolymerní matrice a proměnlivého složení ostřiv. Jako ostřiva byly využity materiály: tři frakce standardizovaných křemičitých písků, ocelárenská struska a v jednom případě i krystaly minerálu wollastonitu. Bylo zjištěno, že použití ocelárenské strusky jako ostřiva se projevuje kladně na mechanických vlastnostech – zejména na pevnosti v tlaku, zatímco přídavek minerálu wollastonitu neprokázal očekávané zvýšení mechanických vlastností připravených vzorků.

## KLÍČOVÁ SLOVA

portlandský cement, beton, geopolymer, geopolymerní beton, pevnost v tlaku, pevnost v ohybu

#### ABSTRACT

This bachelor's thesis is focused on properties of modern construction inorganic materials – geopolymeric concretes. In introductional part of work it is described basic theoretical background, as properties of binders, principles of setting and hardening. For preparation of geopolymer matrix was used secondary or waste materials of energetic and metallurgical industry – fly ashes and slags. In laboratory were prepared four compositions of geopolymeric concretes combined from geopolymeric matrix with constant composition and variable composition of aggregates. As aggregates these materials were used: three fractions of quartz sand, steel furnace slag and in one composition also crystals of mineral wollastonit. It was discovered that the use of steel furnace slag as aggregate in geopolymeric concrete has positive influence mainly to compressive strength, but the addition of wollastonite mineral do not evocate expectable increase of mechanical properties of samples.

#### **KEYWORDS**

portland cement, concrete, geopolymer, geopolymeric concrete, compressive strength, flexural strength

SADÍLEK, J. *Moderní anorganické stavební materiály bez obsahu portlandského cementu* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů, 2010. 68 s., 10 s. příloh. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Martin Zmrzlý, PhD.

# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Moderní anorganické stavební materiály bez obsahu portlandského cementu jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

# PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinu Zmrzlému, PhD. a konzultantovi Ing. Jaromíru Wasserbauerovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

# **OBSAH**

Ob	osah	vi
Sez	znam Obrázků	ix
Sez	znam Tabulek	xi
1	Úvod	13
2	Cement	14
2.1	Složení	14
2.1	.1 Cement	14
2.1	.2 Pucolány	15
2.1	1.3 Vysokopecní struska	
2.1	1.4 Ocelárenská struska	
2.1	1.5 Křemičitý úlet	17
2.1	1.6 Popílky	
2.1	1.7 Další příměsi	
2.2	2 Hydratace	
2.3	B Pevnostní třídy	
3	Geopolymer	21
3.1	Definice	
3.2	2 Struktura a názvosloví	21
3.3	3 Geopolymerizace	
3.3	3.1 Alkalické rozpouštění křemíku (alkalicko-křemičitá reakce)	
3.3	3.2 Alkalické rozpouštění aluminosilikátů	
3.3	3.3 Polykondenzace v geopolymerech	
3.4	4 Alkalické aktivátory	27
3.5	5 Výchozí materiály	
3.5	5.1 Metakaolin	
3.6	6 Pevnost a její vývoj	

4	Geopolymerní beton ve výzkumu pro praxi 32
4.1	Využití přehradního kalu jako částečné náhrady za metakaolin při produkci geopolymerů
4.2	Vlastnosti malt aktivovaných pevným křemičitanem sodným bez obsahu cementu
4.3	Pevnost v tlaku a modul elasticity anorganického polymerního betonu
4.4	Vliv aktivátoru na pevnost a smrštění alkalicky aktivovaných malt
5	Cíle práce 42
6	Experimentální část 43
6.1	Použité suroviny
6.1	Popílky a strusky43
6.1	Další suroviny
6.2	Geopolymerní beton 44
6.2	Geopolymerní matrice
6.2	Ostřiva45
6.2	Postup přípravy
6.2	Podmínky přípravy a skladování 46
6.3	Mechanické vlastnosti 46
6.3	Měření rozměrů46
6.3	Pevnost v tahu za ohybu47
6.3	Pevnost v tlaku
7	Výsledky a diskuze 49
7.1	Vlastnosti po odformování49
7.1	Zjištěné vlastnosti
7.1	2 Tvorba výkvětů
7.2	Pevnost v tahu za ohybu 50
7.2	Naměřené výsledky 50
7.2	2 Shrnutí výsledků 52
7.3	Pevnost v tlaku
7.3	Naměřené výsledky

7.3.2	Shrnutí výsledků				
7.4	Diskuze				
7.4.1	Chyby měření				
7.4.2	Hodnotící parametry				
8 Záv	ěr	60			
Literatı	ura	62			
Seznam	symbolů, veličin a zkratek	66			
Seznam	Seznam příloh				

# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Fázový diagram cementu - koexistence fází C2S,C3S a C3A [6] (editován autorem)
Obrázek 2: SEM snímek křemičitého úletu [13]17
Obrázek 3: SEM snímky vysokoteplotního popílku [17] 19
Obrázek 4: Náhodná struktura vzájemně propojených tetraedrů s náboj kompenzujícími atomy alkalického kovu (kuličky) [1]22
Obrázek 5: Teoretický model plně zesíťovaného geopolymeru (K-poly(sialate-silixo)) podle prof. Davidovitse
Obrázek 6: Nákresy slouženin podle Davidovitse [20]
Obrázek 7: Rovnice geopolymerizace podle Davidovitse [19]
Obrázek 8: Rozšířený Faimonův model pro geopolymerizaci (upraveno autorem) [1]. 25
Obrázek 9: Schéma alkalického rozpouštění křemíku [1]26
Obrázek 10: Předpokládaný mechanismus alkalického rozpouštění následovaný kon- denzací aluminosilikátových materiálů (upraveno autorem) [1]
Obrázek 11: Diagram zobrazující přibližné zastoupení oxidů důležitých materiálů pro výrobu geopolymerů [1]
Obrázek 12: Termografická analýza kaolinitu [25]30
Obrázek 13: Graf závislosti pevnosti v tlaku na době tvrdnutí geopolymerního betonu připraveného podle pro něj nejvhodnější hodnoty AE% a Ms a hodnoty vodního součinitele W/B = 0,4 [26]
Obrázek 14: Graf závislosti pevnosti v tlaku na době tvrdnutí [28]
Obrázek 15: Graf závislosti pevnosti v tlaku na poměru ostřiva a geopolymerní matrice (P/Agg) [28]
Obrázek 16: Graf závislosti pevnosti v tlaku na poměru roztokových složek a popílku [28]
Obrázek 17: Nákres měřeného trámečku s vynesenými významnými zónami měření (A,B,C)
Obrázek 18: Fotografie výkvětů na vzorcích po 28 dnech tvrdnutí (pořízena autorem).50
Obrázek 19: Graf závislosti pevnosti v tahu za ohybu na čase tvrdnutí připravených vzorků geopolymerního betonu

Obrázek 20: Graf závislosti pevnosti v	v tlaku geopolymerního betonu A	na čase tvrdnutí.
(plocha vytyčená kvantily	označuje prostor se standardní j	pravděpodobností
správného výsledku)		54

Obrázek 22	: Graf	závislosti	pevnosti	v	tlaku	geopolymer	ního	beto	nu	C n	a o	lobě
	tvrdnut	tí.(plocha	vytyčená	k	vantily	označuje	pro	stor	se	sta	nda	ırdní
	pravdě	podobností	správného	) v	ýsledku	ı)					•••••	55

- Obrázek 25: Tabulka složení různých druhů cementů podle normy ČSN EN 197-1 [33]1
- Obrázek 26: Graf granulometrické křivky vyjadřující procentuální obsah jednotlivých frakcí částic ocelárenské strusky Třinec nemleté 1.7.2008......5
- Obrázek 28: rentgenový difraktogram Ocelárenské strusky Třinec 1.7.2008 ...... 10

# **SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1: Běžné složení ocelárenských strusek [12]17
Tabulka 2: Pevnostní třídy cementů dle ČSN EN 197-1
Tabulka 3: Složení geopolymerních matric [26]    32
Tabulka 4: Zjištěné nejvhodnější hodnoty AE% a Ms pro jednotlivé typy geopolymerních betonů [26]
Tabulka 5: Pevnosti v tlaku pro geopolymerní betony připravené pro ně nejvhodnější hodnoty AE% a Ms v závislosti na vodním součiniteli a době tvrdnutí [26]
Tabulka 6: Oxidové složení použitých surovin [27]35
Tabulka 7: Směsi pro přípravu geopolymerních malt [27]35
Tabulka 9: Oxidové složení použitých surovin [28]
Tabulka 10: Materiálové složení připravených vzorků geopolymerních betonů; hodnoty jsou uváděny v vztažných jednotkách kg·m <sup>-3</sup> betonu [28]
Tabulka 11: Výchozí oxidové složení použité strusky a cementu [29]39
Tabulka 12: Složení aktivátorů v jednotlivých pokusech [29] 39
Tabulka 13: Tabulka výsledků zkoušky pevnosti v tlaku v závislosti na použitém aktivátoru [29]40
Tabulka 14: Výsledky měření pevnosti v tahu za ohybu v závislosti na použitém aktivátoru [29]40
Tabulka 1: Složení použité geopolymerní matric43
Tabulka 16: Tabulka hmotnostního složení jednotlivých kompozic ostřiv uváděná v gramech
Tabulka 17: Tabulka vypočtených pevností připravených vzorků v jednotkách MPa51
Tabulka 18: Zjištěné hodnoty pevnosti v tlaku pro připravené geopolymerní betony. Údaje jsou uvedeny v jednotkách MPa53
Tabulka 19: Průměrné hodnoty pevnosti v tlaku (jednotky MPa) pro jednotlivé kompozice a jejich směrodatné odchylky
Tabulka 20:Výsledné vypočítané hodnotící parametry pro připravené vzorky geopolymerního betonu A-D.59

Tabulka 21: Oxidové složení vysokoteplotního popílku Počerady 5BLP2
Tabulka 22: Mineralogické složení vysokoteplotního popílku Počerady 5BLP2
Tabulka 23: Oxidové složení vysokopecní strusky Ostrava 380 VRP2
Tabulka 24: Mineralogické složení vysokopecní strusky Ostrava 1.7.2008P3
Tabulka 25: Mineralogické složení ocelárenské strusky Třinec nemletéP3
Tabulka 26: Granulometrické stanovení ocelárenské strusky Třinec nemleté 1.7.2008 P4
Tabulka 27: Zrnitost písků dle ČSN 72 1208P4
Tabulka 28: Tabulka naměřených rozměrů připravených trámečků. Rozměry jsou uvedeny v mmP6
Tabulka 29: Stanovené hmotnosti závaží Michaelisovým přístrojem (jednotky g) P6
Tabulka 30: Naměřené destrukční síly pro jednotlivé vzorky geopolymerního betonu v období 1, 7 a 28 dní. Hodnoty jsou uvedeny v jednotkách kNP7

# 1 ÚVOD

Geopolymery jsou materiály připravované alkalickou aktivací práškovitých, často odpadních materiálů (vysokopecní struska, popílky apod.) produkující velmi dobře a rychle tvrdnoucí pasty [1]. Geopolymery jsou materiály dosahující v současné době zájmu široké vědecké veřejnosti, ovšem jejich historie je výrazně delší, spadající až do antického Řecka a Říma, přičemž některé zdroje uvažují i o historii ještě starší a to až v období starověkého Egypta (cca. 4 000 let př. n. let.) [2].

První stopy novodobého vývoje anorganicky aktivovaných materiálů začínají v SSSR (oblast dnešního Ruska) roku 1930 publikací Výzkum tuhnutí strusky v prostředí draselného hydroxidu prof. Kuhla. Na tuto studii navázal Purdon (1940), který zjistil, že alkalickou aktivací získává nový rychle tuhnoucí materiál. Do směsi přivedl čtvrtinu matrice z alkalicky aktivované strusky a tři čtvrtiny písku a zjistil, že materiál tvrdne výrazně rychleji než jakýkoli doté doby používaný rychle tuhnoucí beton. Následovaly významné práce z období 60. let minulého století Viktora Glukhovského na alkalicky aktivovaných systémech obsahujících vápenato-silikátové hydratované gely (calcium silicate hydrated, dále jen CSH) a aluminosilikátové fáze. Na tyto práce navázal prof. Krivenko v 80. letech. Aplikace jejich výzkumu byla poté použita pro výstavbu některých výškových budov.

Sám Viktor Glukhovský byl prvním, kdo předpokládal, že geologický proces transformace některých vulkanických vyvřelin na zeolity za normální teploty a tlaku lze přenést na materiály na bázi cementu. Navrhl, že řízenou syntézou alkalických aluminosilikátů ve fázovém složení cementových systémů lze zajistit výborné vlastnosti umělého kamene současně s vlastnostmi typickými pro zeolity. Takové materiály potom nazval "soil-silikáty".

Vlastní termín geopolymer byl (officiálně) zaveden prof. Davidovitsem [3] až v roce 1979, jako pojmenování trojdimenzionálních aluminosilikátů vyrobených za nízkých teplot a za krátký čas z přirozeně se vyskytujících aluminosilikátů.

Vzhledem k velice podobným vlastnostem a možnostem použití se mohou snadno stát náhradou současných stavebních a konstrukčních materiálů s podstatnou úsporou nákladů a s významným snížením produkce skleníkových plynů.

V závislosti na způsobu přípravy a výběru použitých materiálů mohou geopolymery poskytovat poměrně široké spektrum vlastností od vysokých pevností v tlaku, přes nízké smrštění, odolnost agresivnímu prostředí, tepelnou odolnost a nízkou tepelnou vodivost až po možnost dobrého nastavení rychlosti tuhnutí.

### **2 CEMENT**

Portlandský cement je složen ze dvou hlavních složek – portlandského slínku a síranu vápenatého ve formě sádrovce (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), hemihydrátu (CaSO<sub>4</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O), anhydridu (CaSO<sub>4</sub>), případně jejich směsi [4, 5].

Portlandský slínek je produktem vysokoteplotního výpalu surovinové moučky, obsahu hující vhodný poměr majoritních oxidů – CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Poměr obsahu CaO, SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je nastavován takovým způsobem, aby složení výsledné směsi po drobných korekcích a po výpalu spadalo do oblasti fázového diagramu ohraničeného fázemi trikalcium-silikát (C<sub>3</sub>S), dikalcium-silikát (C<sub>2</sub>S) a trikalcium-aluminát (C<sub>3</sub>A) (viz. Obrázek 1), protože pouze toto úzké rozmezí je oblastí koexistence všech těchto fází [5, 6].



Obrázek 1: Fázový diagram cementu - koexistence fází C2S,C3S a C3A [6] (editován autorem)

#### 2.1 Složení

#### 2.1.1 Cement

Každý z druhů cementu, ať je již řazen do jakékoliv třídy, by nemohl být nazýván cementem, pokud by neobsahoval portlandský slínek. Z hlediska složení je portlandský slínek směsí dvou krystalických silikátových fází  $3CaO \cdot SiO_2 (zkr. C_3S)$  a  $2CaO \cdot SiO_2 (zkr. C_2S)$ , intersticiální, do jisté míry též krystalické fáze, obsahující především  $3CaO \cdot Al_2O_3 (zkr. C_3A)$  a  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 (zkr. C_4AF)$  a nečistoty, jako je oxid hořečnatý MgO, mrtvě pálené vápno CaO a sírany alkalických kovů [5, 6, 7].

Čistý portlandský cement pro svou velkou rychlost tuhnutí i tvrdnutí, velké množství hydratačního tepla uvolněného naráz a vysokou cenu není příliš často využíván. Pro účely běžných staveb jsou používány cementy doplněné o třetí složku, nebo dokonce o směs složek [7].

Norma evropské unie EN 197-1 [8] ukládá celkem pět tříd cementů podle složení. Třída je vždy označena písmeny CEM a římskou číslicí I-V, přičemž celý soupis složení jednotlivých tříd cementů je uveden v přehledné tabulce (Příloha A).

#### 2.1.2 Pucolány

Výraz pucolány má dva významy. První význam se odvíjí z historického hlediska, značí horniny vulkanického původu, které bylo možno najít v okolí dnešního města Pozzuoli nebo v okolí Říma v období antiky [7, 9].

Druhý význam je modernější a odvíjí se od vlastností materiálu. Zahrnuje v sobě všechny anorganické materiály jak přírodní, tak syntetické povahy, které nejsou samy o sobě hydraulickým pojivem – nejsou schopny tvrdnout za přítomnosti vody, ani při velmi jemném mletí, zato jsou schopny tvrdnout ve směsi s hydroxidem vápenatým, respektive s látkou, která je schopná produkovat hydroxid vápenatý (např. portlandský slínek). Toto chování se odvíjí od reakce amorfního oxidu křemičitého (siliky) obsažené v pucolánových materiálech s vodou a vápnem v pastě. Schopnost dosahovat takové reakce se nazývá "pucolánová aktivita". Vzhledem k neuspořádanosti atomů amorfní siliky je schopna reakce většina pucolánů i za teplot nižších, než je pokojová teplota [7, 9].

Na bázi pucolánových materiálů byla postavena prakticky celá výstavba starověkého Říma, a to i stavby trvale vystavené působení mořské vody [9].

V současné době nebudí zájem o pucolány ani tak jejich možná reakce s vápnem, jako tomu bylo ve starověku, jako spíše reakce ve směsi s portlandským cementem, který je po přídavku vody také schopen produkovat hydroxid vápenatý. Aby měla reakce efekt (bylo uvolněno dostatečné množství vápna), je třeba, aby ve směsném cementu bylo alespoň 40-50% portlandského cementu [7].

Výhody použití pucolánového směsného cementu spočívají v dosažení některých příznivých vlastností [7]:

- 1. Pomalejší uvolňovaní hydratačního tepla snížení teplotních gradientů.
- 2. Lepší odolnost vůči některým chemickým látkám, síranům a mořské vodě.
- 3. Snížení, či potlačení alkalicko křemičité reakce zabránění objemovým změnám.
- 4. Vyšší odolnost proti působení chloridů (ochrana ocelových výztuží v blízkosti moře, ochrana povrchu vozovky proti zimní údržbě).

#### 2.1.3 Vysokopecní struska

Struska je vedlejším produktem výroby železa ve vysokých pecích, kde slouží hlavně k zachycení nežádoucích oxidů z roztaveného železa, jako jsou oxid křemičitý, oxid hlinitý nebo oxid hořečnatý. Po dobu tavení železa ve vysoké peci plave struska na hladině. Při odpichu pece je vypuštěna jako první, a v případě, že je vyráběná struska granulovaná, je pak velmi rychle zchlazena vodou, což způsobí "zamrznutí" sklovité struktury strusky [7, 10].

Vysokopecní granulovaná struska má zvýšený obsah páleného vápna (CaO), které při hydrataci vodou přechází na hydrataci katalyzující hydroxid vápenatý, což umožňuje strusce tvrdnutí i za působení pouhé vody. Struska je tedy latentně hydraulická látka, která je sice schopna tvrdnutí za působení vody, ale tento proces je velice pomalý[10].

Složení vysokopecní strusky je často závislé hlavně od železné rudy, přičemž typické obsahy majoritních oxidů jsou 27 - 40% SiO<sub>2</sub>, 30 - 50% CaO, 5 - 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a 1 - 10% MgO [11].

Vzhledem k tomu, že hydroxid vápenatý vystupuje v reakci jako katalyzátor hydratačního procesu, je žádoucí jej do systému v malé míře dodat. Takový přídavek lze provést pomocí malého objemu portlandského cementu. Již malé množství (od 5%) výrazně urychluje tvrdnutí cementu. Díky tomu lze míchat strusko-portlandské cementy v široké škále poměrů (podle EN 197-1 od 6 – 95% strusky). Použití kompozic s vysokým obsahem strusky ovšem skýtá problémy v pomalejším tvrdnutím, které má za následek nižší počáteční pevnosti [7].

Přidané hodnoty použití strusky v betonu jsou obdobné, jako tomu bylo u pucolánů, přičemž snížení množství hydratačního tepla je ještě vyšší, neboť je možno využívat kompozic s nižším obsahem cementu, než je tomu u pucolánů [7].

#### 2.1.4 Ocelárenská struska

Použití vysokopecní strusky z výroby železa jako součásti konstrukčních materiálů je relativně velice známé hlavně v oblasti použití jako podsypů, betonových a asfaltových plniv a jako náhrada cementu. Naproti tomu ocelárenská struska má doposud výrazně nižší repertoár použití [12].

Problém tkví ve vlastním složení strusek. Zatímco vysokopecní granulovaná struska je objemově stabilní, a proto snadno použitelná v konstrukcích, struska ocelárenská ať už z kyslíkových konvertorů, nebo z pecí vybavených elektrickým obloukem je bohatá na obsah volného vápna (CaO), které v případě hydrolýzy silně expanduje a mohlo by značnou měrou poškodit konstrukce. Pokud je tedy ocelárenská struska používána, je třeba ji podrobovat zkouškám a přesně řízené produkci [12].

Ocelárenská struska vykazuje bloky s tvarem komůrky medové plástve a vysokou porozitu. Po chemické stránce mají nejvyšší zastoupení ve strusce oxidy vápenatý CaO, hořečnatý MgO, křemičitý SiO<sub>2</sub> a železnatý FeO. Při výrobě nízkofosforových ocelí je obsah těchto oxidů ve strusce v rozmezí 88-92% celkové hmotnosti [12].

Tento systém by se dal snadno vyjádřit kvarterním systémem CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–FeO, ovšem stabilita složení ocelárenské strusky je proměnlivá pro každou vsázku a to nejen kvůli rozmanitosti zdrojových minerálních materiálů, ale i pro každý typ oceli. Běžné složení ocelárenské strusky je uvedeno v Tabulce 1 [12].

Chemické složení (%)	FeO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>
Konvertorová struska	10–35	2–15	0,2–3,0	8–20	30–55	1–6	5–15	0,4–2,0
Elektrodová pec	15–30	3–10	0,1–2,0	9–20	35–60	2–9	5–15	

Tabulka 2: Běžné složení ocelárenských strusek [12]

Ocelárenské strusky se dále dělí podle způsobu, jakým byly ochlazeny z jejich vysokých teplot. Běžně se provádí dvě metody, kdy první – celkově levnější a v současné době výrazně užívanější – je chlazení volně na vzduchu, druhou pak prudké ochlazení vodou, které se však v současnosti používá jen málo. Struska ochlazená na vzduchu je složena primárně z oxidů  $2CaO \cdot SiO_2$  a  $3CaO \cdot SiO_2$  a slinutých krystalů MgO, FeO a MnO [12].

#### 2.1.5 Křemičitý úlet

Křemičité úlety jsou vedlejšími produkty při výrobě čistého křemíku, ferrosilicia apod. Křemík i jeho slitiny se vyrábějí v obloukové peci, kde je křemen redukován v přítomnosti paliva. Během redukce vzniká v dosahu elektrického oblouku plynný SiO. Tento plyn uniká horní částí pece, kondenzuje a oxiduje se za vzniku velmi malých a jemných (i pod 0,1  $\mu$ m) kulatých částeček SiO<sub>2</sub>. Samotný křemičitý úlet je ovšem finančně nákladnější než portlandský slínek, proto se vyplatí pouze ve speciálních případech (např. vysokohodnotných betonů) [7, 13, 14].



Obrázek 2: SEM snímek křemičitého úletu [13]

#### 2.1.6 Popílky

Popílky jsou malé částice shromážděné v odlučovacích systémech převážně tepelných elektráren spalujících uhlí. V současné době je produkce popelu z uhlí přibližně 600 milionů tun ročně, z čehož polétavé popílky (Fly ash – FA) představují přibližně 75-80%, což činí přibližně 500 milionů tun. Vzhledem k objemu, který je produkován ročně, se jednalo po dlouhou dobu o značnou ekologickou zátěž. V současné době se však setkáváme s popílky spíše jako s důležitými komponentami pro výrobu cementů, potažmo geopolymerní matrice; dokonce lze říci, že popílky jsou pátým největším minerálním zdrojem [7, 15].

Popílky mohou mít velice rozličné chemické i fázové složení, protože jsou tyto vlastnosti přímo spjaté se zdrojem. Je pravděpodobné, že stejné uhlí ve stejné elektrárně pravděpodobně vyprodukuje velice podobný popílek, avšak různé elektrárny produkují popílek výrazně rozdílný. Popílek obsahuje obvykle kulovité částice, ale výjimkou nejsou ani duté koule a hranoly [7].

Po chemické stránce se většinou jedná o směsi oxidů CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v různých poměrech. Předpovědět charakter chovaní popílků je obtížné. Přestože většina popílků jsou pucolánové materiály mající hydraulické vlastnosti, jsou i takové, které je nemají, nebo mají vlastnosti polohydraulické. Aby byl popílek schopen pucolánové reakce, musí obsahovat větší množství skelné fáze – to lze zjistit rentgenovou difrakční analýzou [7].

Podle složení je poměrně složité popílky dělit. Nejčastěji se užívá dělení podle ASTM (American Society for Testing and Materials), které rozeznává dva základní druhy popílků podle obsahu vápna – Class F a Class C.

Class F popílky jsou popílky obsahující majoritní oxidy SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v koncentraci vyšší než 70% a nízký celkový obsah vápníku, pohybující se v rozmezí 1-12%, přičemž většina vápníku je ve formě hydroxidu vápenatého, síranu vápenatého nebo ve formě sklovitých fází. Tyto popílky jsou obvykle produktem spalování kvalitního černého uhlí nebo antracitu. Co se týče minerálového složení, je v popílcích typu F nejčastěji zastoupen křemen a mullit [16, 17].

Class C popílky se vyznačují obsahem oxidů SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v rozmezí 50-70% a obsahem volného vápna (CaO) 20-40%. Po minerálové stránce obsahují hlavně fáze křemen, C<sub>3</sub>A, CS a C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\overline{S}$  [15,16,18].



Obrázek 3: SEM snímky vysokoteplotního popílku [17]

Podle původu lze pak popílky dělit ještě na fluidní a vysokoteplotní lišící se hlavně teplotou, při které byly spalovány. Fluidní popílky jsou obecně vyráběny za nižších teplot, neboť systém zachycování SO<sub>2</sub> je podmíněn dodržením teploty hoření do 900°C.

#### 2.1.7 Další příměsi

Mezi další významné příměsi patří kalcinovaná břidlice a do jisté míry i vápenec [7].

#### 2.2 Hydratace

Beton tuhne, a tudíž může být i konstrukčním materiálem, pouze kvůli hydrataci cementu vodou. Hydratace je souhrn chemických reakcí, při které cement významně mění svůj charakter a vede tak ke změně plastické, snadno zpracovatelné hmoty v pevný a mechanicky odolný materiál [7].

Během hydratace cementu nastávají dva významné okamžiky. První, který je nazýván tuhnutím, nastává v okamžiku, kdy čerstvý beton úplně ztratí svoji zpracovatelnost, a na něj navazuje druhá změna a tedy postupné tvrdnutí betonu [7].

Portlandský cement, který by se dal označit za základní typ cementu, je složen z portlandského slínku a sádrovce. Většinu portlandského slínku (cca 80%) tvoří kalciumsilikáty  $C_3S$  a  $C_2S$ , které hydratací zajišťují tvrdnutí betonu, a kalciumalumináty  $C_3A$  a  $C_4AF$ , které svou rychlou hydratací zajišťují tuhnutí betonu [7].

Hydratace kalciumaluminátů probíhá za vzniku C-A(F)-H (kalcium-aluminiumhydrátu), což není exaktně popsatelná sloučenina, ale spíše skupina celé škály hydratačních produktů podobné povahy, která je charakteristická vytvořením lupínkového charakteru krystalů, jež k tvrdosti prakticky nepřispívají, ale zajistí zatuhnutí betonu [7].

Kalciumsilikáty jsou látky svou hydratací zajišťující pevnost.  $C_3S$  reaguje výrazně rychleji a má za následek několikadenní tvrdosti betonu, zatímco  $C_2S$  reaguje výrazně pomaleji a zajišťuje další tvrdnutí betonu i v následujících letech použití. Proto je větši-

na evropských cementů vyráběna s výrazně vyšším obsahem  $C_3S$  než  $C_2S$ . Hydratací obou vznikají stejné produkty – CSH gel a portlandit (hydroxid vápenatý, Ca(OH)<sub>2</sub>) [7].

Získaný portlandit není jen odpadním produktem, ale naopak je jediným důvodem, proč je možno na základě tzv. pucolánové reakce, resp. alkalické aktivace používat jako náhrady portlandského slínku např. pucolány, popílky a strusku. Navíc je důležitý pro celkové zvýšení pH v betonu, což má příznivý vliv na ocelové konstrukční prvky [7].

Významnou složkou cementů je také sádrovec, který umožňuje dostatečnou dobu zpracovatelnosti. Kromě toho, že způsobuje snížení reakční rychlosti, mění i výsledný produkt, kterým se místo C-A-H stává ettringit. Ettringit zpomaluje rychlost reakce tak, že povrch  $C_3A$  a  $C_4AF$  pokryje vrstvičkou svých krystalů, čímž zabraňuje přístupu reakční vody [7].

#### 2.3 Pevnostní třídy

Davin og tri (		Pevnost v t	Počátek	Objemová			
třída	Počátečn	í pevnost	Normalizov	aná pevnost	tuhnutí	stálost	
	2 dny	7 dnů	28	dnů	[min]	[mm]	
32,5 N		≥16,0	> 22.5	< 50.5	< 75		
32,5 R	≥ 10,0		≥ 32,5	$\geq$ 32,3	$\geq 75$		
42,5 N	≥ 10,0		< 10 5	< 62.5	> 60	<10	
42,5 R	$\geq$ 20,0		≥ 42,5	$\leq$ 02,5	≥ 00	$\leq 10$	
52,5 N	$\geq$ 20,0		<u> </u>		> 45		
52,5 R	$\geq$ 30,0		≥ 52,5		≥43		

Tabulka 3: Pevnostní třídy cementů dle ČSN EN 197-1

Tuhnutí je proces, při kterém cementová pasta přechází postupně v tuhou hmotu. Zkoušky tuhnutí se nejčastěji provádějí pomocí Vicatova přístroje.

Tvrdnutí je chemický a fyzikální pochod, při němž se tuhá směs přeměňuje v tvrdou hmotu, která nabývá pokračující hydratací větší pevnosti. Rychlost tvrdnutí je dána chemickým složením a jemností cementu. Tvrdnutí probíhá zpočátku intenzivně, později se zpomaluje, až se po několika letech ustálí. Největší přírůstek pevnosti nastává do 28 dnů. Tato pevnost je považována za základní (stoprocentní) a označujeme ji  $R_{c,28}$ . Další nárůst pevnosti je velmi pomalý; velikost přírůstku pevnosti ovlivňuje prostředí a množství tetrakalciumaluminát-ferritu (C<sub>4</sub>AF) v cementu. Pevnost cementu a betonu je zjišť ována nejčasněji za 28 dní, taje pro hodnocení rozhodující.

# **3 GEOPOLYMER**

#### 3.1 Definice

Nejčastěji jsou geopolymery popisovány jako amorfní materiály tvořené náhodně zesíťovanými hlinitokřemičitanovými sítěmi tvořenými tetraedrálními jednotkami oxidu hlinitého a křemičitého, ovšem musí být zdůrazněno, že pouze část materiálu může mýt amorfní charakter a obsah krystalické fáze nemusí nutně znamenat, že se nejedná o geopololymer [1, 19].

Geopolymery lze zahrnout do skupiny alkalicky aktivovaných cementů, což znamená, že alkalický aktivátor iniciuje reakci, nebo sled následných reakcí, který produkuje materiál cementové povahy. Do této skupiny nepochybně spadá alkalicky aktivovaný cement (AAC), alkalicky aktivovaná struska (AAS) společně s alkalicky aktivovanými popílky (AAFA) a geopolymery, ovšem vzájemně se lišící strukturou pojivové hmoty. Zatímco u cementu a strusky jde primárně o CSH gely, u geopolymerů se jedná o trojrozměrné alumino-silikátové sítě [1].

### 3.2 Struktura a názvosloví

Struktura geopolymerní matrice je odvislá od podstaty jakým vzniká. Jak je popsáno níže v kapitole 3.3 jsou spojovány monomerní jednotky tetraedrů oxidu hlinitého a křemičitého, případně jejich vzájemných sloučenin v trojrozměrnou síť. Tomuto vyjádření vyhovují obě v současnosti uvažované teorie, jak teorie založená na Braggově iontové teorii (Gluchovkého), tak teorie prof. Davidovitse. Zatímco iontová teorie předpokládá náhodně uspořádanou strukturu tetraedrálních jednotek vzájemně propojených sdílením atomu kyslíku a zároveň kompenzaci vzniklého záporného náboje na atomu hliníku  $(AlO_4^-)$  alkalickým kovem (případně kovem alkalických zemin) pocházejícím z alkalického aktivátoru, která je ve výsledku porézní a nekonzistentní, tak teorie podle prof. Davidovitse popisuje vznik geopolymerní struktury za pomocí kondenzačních reakcí vedoucích k jasně definované neporézní struktuře, podobné organickému polymeru, přičemž nekonzistentní nebo porézní poruchy způsobují ohraničení geopolymerních micel.



Obrázek 4: Náhodná struktura vzájemně propojených tetraedrů s náboj kompenzujícími atomy alkalického kovu (kuličky) [1]

Přestože iontová teorie (Gluchovského) je založená na Braggově iontové metodě, která již byla pro geopolymery vyvrácena, pro nižší celkovou délku vazeb, než by vyhovovalo součtu průměrů (iontových) jednotlivých atomů, je stále iontová teorie struktury považována za více pravděpodobnou a aktuální [20].





V obou případech se ovšem jedná o struktury poněkud idealizované, předpokládající připravu z čistých materiálů a úplně zreagování veškerých produktů, co je v praxi jen těžko dosažitelné. Běžně obsahují vzniklé geopolymerní matrice celou řadu fází od nezreagovaných součástí původních materiálů po částečně zakrystalizované nebo gelovité fáze (podle původních materiálů a podmínek přípravy) [21].

Pro chemické označení geopolymerů navrhl prof. Davidovits název "polysialáty", což jsou v nejjednodušším případě polykondenzáty tzv. sialátových jednotek

[-Si-O-Al-O-]. Sialátová jednotka není jedinou možnou variantou opakování v geopolymerní síti a proto byly navrženy i další jednotky odvozené na základě poměrů Si:Al: sialát siloxo [-Si-O-Al-O-Si-O-] s poměrem Si:Al=2 a sialát disilixo [-Si-O-Al-O-Si-O-] s poměrem Si:Al=3. Pro poměry Si:Al > 3 je zaveden termín "sialate link", přeložitelný asi jako sialátový můstek, nebo sialátová vazba. Graficky tyto struktury znázorňuje Obrázek 6 [1, 20].



Obrázek 6: Nákresy slouženin podle Davidovitse [20]

#### **3.3 Geopolymerizace**

Již v 50. letech minulého století navrhl Glukhovsky mechanismus pro alkalickou aktivaci materiálů primárně obsahujících reaktivní oxid křemičitý a hlinitý. Tzv. Glukhovského model se skládá ze tří základních kroků: destrukce – koagulace, koagulace – kondenzace, kondenzace – krystalizace. Později byl tento model mnoha autory rozvíjen, zdokonalen a používán hlavně pro popis přípravy zeolitů [22, 23].

Kopolymerizací rozpuštěných (individualizovaných) částic oxidu křemičitého a hlinitého pocházejících z aluminosilikátových zdrojů napadených vysoce alkalickým prostředím vznikají v amorfní fázi "zeolitické prekurzory" [22], které jsou taktéž nazývány geopolymery. Schematický popis takové typické geochemické reakce vedoucí ke vzniku minerálních polymerů, resp. geopolymerů navrhl i prof. Davidovits. Schéma popisující jeho představu o geopolymerizaci je uvedeno na obrázku 7 [1, 20].



Obrázek 7: Rovnice geopolymerizace podle Davidovitse [19]

Exaktní reakční mechanismus, který by vysvětloval tuhnutí a tvrdnutí alkalicky aktivovaných pojiv, zatím nebyl jasně vysvětlen a dokázán. Dosavadní průzkumy se domnívají, že mechanismus je závislý jak na primárním materiálu, tak na alkalickém aktivátoru a podmínkách přípravy [1, 23].

V současné době je předpokládána platnost předpovědi Glukhovského modelu v oblasti spojených reakcí destrukce – kondenzace. Proces začíná destrukcí vazeb v primárním materiálu na nízkostabilní strukturní jednotky, pokračuje jejich vzájemnou interakcí a tvorbou koagulačních struktur a následnou kondenzací. Na obrázku 8 je uveden rozšířený Faimonův model pro geopolymerizaci [1].



Obrázek 8: Rozšířený Faimonův model pro geopolymerizaci (upraveno autorem) [1]

Původní Faimonův model pracuje s rozpuštěním primárního minerálu na monomery a jejich autokatalytickou polymerizaci vedoucí ke vzniku nedefinovaných sekundárních minerálů. Tento model byl doplněn o efekt silikátové oligomerace (uvedena pod písmenem D), odchylku oligomeru od stechiometrického složení 2:1 do jiných poměrů složení (písmeno O), identifikaci sekundárních minerálů (písmeno G) jako amorfní aluminosilikátové gely a zahrnutí sekundární reakce vedoucí ke vzniku zeolitických fází v geopolymeru (písmena N a Z). Bylo zjištěno, že zeolitická fáze je v porovnání s amorfním gelem bohatší na obsah hliníku. Po dobu zrání dochází k přechodu gelové fáze v krystalickou a obráceně, což je naznačeno pomocí červené šipky ve schématu (mezi G a Z) [1].

#### 3.3.1 Alkalické rozpouštění křemíku (alkalicko-křemičitá reakce)

Význam rozpouštění samotného oxidu křemičitého roste s jeho obsahem ve zdrojovém materiálu. Mechanismus vlastního rozpouštění je závislí na mnoha faktorech, protože rozpouštění je depolymerizací pomocí hydrolýzy materiálu a hnací silou je rozdíl v rozpustnosti a aktuální koncentraci v roztoku. Rozpustnost poté vyjadřuje koncentrace Si(OH)<sub>4</sub> dosažená v rovnovážném bodě depolymerizace. Za katalyzátor je považována taková látka, která je schopná se chemisorbovat, zvýšit koordinační číslo atomu křemíku na povrchu látky na více jak čtyři a současně snížit vliv vazeb kyslíku vázaných na ostatní atomy křemíku v materiálu. Tyto katalyzátory jsou pouze dva, a to kyselina fluorovodíková (HF) a hydroxylový aniont (OH<sup>-</sup>) [1].

V případě alkalického rozpouštění dochází nejdříve k adsorpci OH<sup>-</sup> do struktury oxi-

du křemičitého a následně se uvolní společně s atomem křemíku jako  $Si(OH)_5^-$ . Pokud je pH nižší než 11, pak dochází k hydrolýze  $Si(OH)_5^-$  na rozpustnou kyselinu tetrahydrogen křemičitou ( $Si(OH)_4$ ) a uvolněný ( $OH^-$ ) pokračuje v reakci [1].



Obrázek 9: Schéma alkalického rozpouštění křemíku [1]

#### 3.3.2 Alkalické rozpouštění aluminosilikátů

Alkalická aktivace alumimosilikátů je komplexním procesem, který nebyl doposud plně popsán. Reakce aluminosilikátů v silně alkalickém prostředí primárně spočívá v přerušení vazeb Si-O-Si následované vnikem nové fáze polykondenzací. Hliník vstupuje do původní struktury pomocí substituce. Aluminosilikátové gely jsou nejčastějším produktem alkalického rozpouštění, ale protože při polykondenzaci vzniká i voda, je možné počítat i s koexistujícími C-S-HaC-A-H fázemi. Aluminosilikátové gely lze zjednodušeně popsat vzorcem  $M_n [-(Si-O)_z - Al-O]_n \cdot w H_2O$ , kde  $z \in <1; 3 >, w \in Z a n \in Z [1].$ 

Na složení amorfní (gelovité) fáze (stejně jako na ostatní možné fáze) má vliv složení a vlastnosti zdrojových materiálů stejně jako podmínky reakce. Významnou roli hrají hlavně koncentrace pevné složky a specifický povrch použitého materiálu.

Při pokusech s rozpouštěním různých minerálů bylo zjištěno, že minerály se lépe rozpouštějí se zvyšující se koncentrací alkalického hydroxidu. Obvykle vykazuje vyšší schopnost rozpouštět hydroxid sodný než draselný. Obsah křemíku v roztoku je vyšší než hliníku, což může být způsobeno částečně nižším obsahem hliníku v minerálech, ale také vyšší mírou rozpustnosti oxidu křemičitého. Oxidy křemičitý a hlinitý vykazují možnost rozpouštět se ve formě vzájemně vázané [1].

#### 3.3.3 Polykondenzace v geopolymerech

Jak bylo popsáno výše, celý proces začíná rozpuštěním křemičitých a hlinitokřemičitých materiálu v alkalickém rozpouštědle jako produkty hydratace obecně popsatelné jako  $\left[M_x (AlO_2)_y (SiO_2)_z \cdot n MOH \cdot m H_2O\right]$  gel (pro případ použití alkalického hydroxidu jako aktivátoru). Po krátkém období tuhnutí nastává tvrdnutí gelu na geopolymer [1]. Chemický popis předpokládaného mechanismu průběhu polykondenzace aluminosilikátových materiálů je uveden na Obrázku 10:

Al – Si pevná částice + OH<sup>-</sup> 
$$\rightleftharpoons$$
 Al (OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> + <sup>-</sup>OSi (OH)<sub>3</sub>  
monomer <sup>-</sup> OSi (OH)<sub>3</sub> + OH<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  <sup>-</sup>OSi (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O  
<sup>-</sup>OSi (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  <sup>-</sup>OSi (OH)O<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O  
M<sup>+</sup> + <sup>-</sup>OSi (OH)<sub>3</sub>  $\rightleftharpoons$  MOSi (OH)<sub>3</sub>  
2M<sup>+</sup> + <sup>-</sup>OSi (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  MOSi (OH)<sub>2</sub>OM  
monomer <sup>-</sup> monomer  
2M<sup>+</sup> + <sup>-</sup>OSi (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  MOSi (OH)<sub>2</sub>OM  
monomer <sup>-</sup> MOSi (OH)<sub>2</sub>OM  
monomer <sup>-</sup> MOSi (OH)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O  
M<sup>+</sup> + Al (OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  MOAl (OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O  
monomer <sup>-</sup> OSi (OH)<sub>3</sub> + MOSi (OH)<sub>3</sub> + M<sup>+</sup>  $\rightleftharpoons$  MOSi (OH)<sub>2</sub> - O - Si (OH)<sub>3</sub>  
<sup>-</sup>OSi (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> + MOSi (OH)<sub>3</sub> + M<sup>+</sup>  $\rightleftharpoons$  MOSi (OH)<sub>2</sub> - O - Si (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> + MOH  
monomer <sup>-</sup> MOSi (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> + MOSi (OH)<sub>3</sub> + M<sup>+</sup>  $\rightleftarrows$  MOSi (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> - Si (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> + MOH  
monomer <sup>-</sup> MOSi (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> + MOSi (OH)<sub>3</sub> + M<sup>+</sup>  $\rightleftarrows$  MOSi (OH) - O - Si (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> + MOH  
monomer <sup>-</sup> MOSi (OH)<sub>3</sub> + M<sup>+</sup>  $\rightleftarrows$  MOSi (OH) - O - Si (OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> + MOH

Obrázek 10: Předpokládaný mechanismus alkalického rozpouštění následovaný kondenzací aluminosilikátových materiálů (upraveno autorem) [1]

### 3.4 Alkalické aktivátory

Obvykle jsou jako alkalické aktivátory používány alkalické hydroxidy nebo soli alkalických kovů. Gluchovsky navrhl rozdělení používaných alkalických aktivátorů do šesti skupin podle jejich chemického složení [22]:

- 1. Alkalické hydroxidy (MOH).
- 2. Slabě alkalické soli nesilikátové povahy (M2CO3, M2SO3, M3PO4, MF ad.).
- 3. Křemičitany (M2O·nSiO2).
- 4. Hlinitany (M2O·nAl2O3).
- 5. Hlinitokřemičitany  $(M_2 O \cdot Al_2 O_3 \cdot (2-6)SiO_2)$ .
- 6. Neutrální soli nesilikátové povahy (M2SO4).

Alkalické aktivátory patří mezi nejdůležitější aspekty pro výrobu geopolymerů, rozhodující jsou stejně jak jejich vlastnosti, tak i cena. Proto jsou jako ekonomicky výhodné voleny hlavně výrazně levnější sodné sloučeniny, které jsou již v současnosti masově průmyslově nasazeny a jejich případná výroba při větším zavedení geopolymerů do praxe nebude činit problémy. Pro alkalickou aktivaci jsou nejčastěji používány aktivátory z 1. – 3. a 6 skupiny, tedy konkrétně hydroxid sodný (NaOH), sodné vodní sklo (Na<sub>2</sub>O·nSiO<sub>2</sub>) a levně dostupné alkalické až neutrální soli Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [1].

V laboratorním a občasně i v poloprovozní měřítku se začalo užívat i draselných sloučenin a to především pro jejich předpokládaný kladný vliv na tvobu výkvětů. Masovému nasazení draselných sloučenin brání jejich výrazně vyšší cena a hlavně horší dostupnost.

Na rychlost alkalické aktivace má vliv řada mechanických procesů (intenzifikace míchání, rozmělnění materiálu) stejně jako koncentrace vlastního aktivátoru. Některé zdroje uvádějí, že se zvyšující koncentrací alkalického aktivátoru (hlavně pro hydroxid sodný, sodné vodní sklo a jejich směsi) platí, že vzrůstá i mechanická pevnost vzniklého geopolymeru až do limitní koncentrace, kdy se mechanické vlastnosti začínají zhoršovat. Koncentrace alkalického aktivátoru je ovšem s ohledem na různorodost materiálů jen obtížně stanovitelná a je předmětem soudobého výzkumu [1].

#### 3.5 Výchozí materiály

Výchozími materiály pro tvorbu geopolymerní matrice jsou materiály, které jsou samovolně schopné tvrdnout za hydratace vodou, případně alkalickým aktivátorem. Obecně lze říci, že za materiály vhodné k alkalické aktivaci jsou brány všechny materiály, které ve velkém množství obsahují amorfní aluminosilikáty.



Obrázek 11: Diagram zobrazující přibližné zastoupení oxidů důležitých materiálů pro výrobu geopolymerů [1]

Přípravě materiálů pro výrobu geopolymerů je nutno přikládat velký důraz, a to hlavně z pohledu na dosažení co nejvyššího měrného povrchu a co nejvyššího obsahu sklovité fáze. Jako výchozí materiály jsou vhodné přírodní materiály vulkanické povahy (např. pucolány) nebo produkty průmyslových vysokoteplotních procesů, kde dochází k uchování latentní energie (např. rozdíl mezi energií amorfní sklovité fáze a krystalické, rozdíl mezi hydráty a anhydridy apod.)[1].

Konkrétně jsou pro přípravu geopolymerní matrice nejčastěji používány materiály – zpravidla odpady z průmyslových výrob s výjimkou metakaolinu, který je připravován cíleně. Mezi nejvýznamnější patří vysokopecní a ocelárenské strusky a různé druhy popílků. V současné době se experimentuje i s možností použití jiných materiálů, zatím jako příměsi do geopolymerní matrice. Jako příklad může sloužit suť betonové konstrukce.

Vlastnosti, výroba a použití vysokopecní a ocelárenské strusky a popílků byly již popsány v kapitole 2.2 Složení cementu a tudíž již nebudou opakovány. Doposud nebyl komentován pouze metakaolin, který po dlouho dobu hrál jasný prim v oblasti geopolymerní matrice.

#### 3.5.1 Metakaolin

Metakaolin je relativně moderní materiál, který je pro své vlastnosti uvažován jako velice výhodná pucolánová přísada do betonů. Metakaolin přidaný do betonů přináší povětšinou zlepšení mechanických vlastností a zároveň, podobně jako jiné příměsi do cementu snižuje jeho cenu, přestože je výrazně dražší a energeticky náročnější než ostatní příměsi. Mimo to je proslaven hlavně z pozice geopolymerní jako materiál pro přípravu geopolymerní matrice prof. Davidovitsem.

Metakaolin se typicky vyrábí výpalem kaolinu nebo kaolinitických jílů při teplotě 600 – 850 °C (Vyjímečně až do 1000 °C), přičemž nejreaktivnějšího metakaolinu je dosahováno při teplotě cca. 750 °C. Z toho také plyne prof. Davidovitsem nejčastěji používaná zkratka MK-750 (MetaKaolin-750°C) [24].

Při teplotách od 500 – 600 °C dochází k dehydroxidaci (ztrátě strukturní vody) kaolnitu – hlavního minerálu kaolínu a kaolinitických jílů (popisuje rovnice 1), což je doprovázeno silně endotermním zabarvením reakce, jak demonstruje DTA (Diferenční termická analýza) křivka na Obrázku 12 [25].

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \longrightarrow Al_2Si_2O_7 + H_2O$$
 (1)



Obrázek 12: Termografická analýza kaolinitu [25]

Na průběh dehydroxidace kaolinitu není úplně jednotný názor. Předpokládán je jak homogenní tak nehomogenní mechanismus. Podle homogenního mechanismu zůstává zachována původní konfigurace vrstvy tetraedrů SiO<sub>4</sub> a dochází k rozrušení oktaedrické vrstvy AlO<sub>6</sub> a ke zmenšení vzdálenosti mezi vrstvami tetraedrů a oktaedrů. Tento mechanismus předpokládá, že každá buňka krystalové mřížky ztratí právě jednu molekulu H<sub>2</sub>O tak, že dojede k přeskoku H<sup>+</sup> mezi dvěma soudními skupinami OH<sup>-</sup>, případně prostup H<sup>+</sup> tunelovým efektem. Nehomogenní mechanismus namísto toho předpokládá dehydroxidaci protisměrnou difúzí kationtů H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> a Si<sup>4+</sup>. Tento mechanismus sice dobře vystihuje vznik pórů a výsledné uspřádání metakaolinitu, ale v současnosti je za věrohodnější považován homogenní způsob [25].

Oba reakční mechanismy se ovšem shodují na více stupňovém pochodu dehydroxidace. Schéma interakce skupin OH<sup>-</sup> předchází zřejmě jejich aktivace jak naznačuje rovnice 2.

$$OH^{-} + OH^{-} \longleftrightarrow (OH^{*}) + (OH^{*}) \longrightarrow H_{2}O + O^{2-}$$
(2)

Ztrátu strukturní vody je reprezentována na Obrázku 12 i za pomocí gravimetrické termické analýzy (GTA), kde k nejvyššímu poklesu dochází v pásmu 500 – 600 °C. Vzniklý metakaolinit má silně pórovitou strukturu a nižší molární objem než kaolinit, a proto dochází v průběhu výpalu ke smrštění, jak naznačuje křivka měření délkových změn (DZ).

Při překročení teploty 900 °C při výpalu dochází k přeměně metakaolinitické nekrystalické fáze na fázi krysltalickou obsahující hlavně mullit a krystobalit a spinelové fáze dehydroxilovaného illitu a montmorillinitu, doprovázená dalším smrštěním, přičemž okolo 1000 °C začíná docházet i ke slinování [25].

Metakaolin má v případě alkalické aktivace velice dobré vlastnosti v oblasti tuhnutí a tvrdnutí. Geopolymery připravené z metakaolinu jsou nazývány jako "pravé geopolymery", případně "ryzí geopolymery".

### 3.6 Pevnost a její vývoj

Odhad vývoje pevnosti geopolymerního betonu je neméně stejně komplikovaný, jako je tomu u portlandského cementu. Nejvýznamnějšími faktory ovlivňujícími geopolymerní matrice geopolymerního betonu je množství, typ a vlastnosti alkalického aktivátoru, pomocí kterého byl geopolymer připraven. Mnoho současných studií demonstruje selektivitu alkalického aktivátoru. Dobrým příkladem může být aktivátorová selektivita při vývoji pevnosti různých druhů strusek. Zatímco strusky bohaté na fáze  $C_2MS$  výrazně lépe tvrdnou v prostředí uhličitanu sodného (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), strusky obsahující fáze  $C_2AS$  tvrdnou lépe v prostředí alkalického hydroxidu (např. NaOH).

Obdobně bylo mnoha výzkumníky potvrzeno, že vodní (Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>) je aktivátorem vhodným pro dosažení dobrých pevností v systémech CaO–SiO<sub>2</sub>, CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO–MgO–SiO<sub>2</sub> a CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. V případě vodního skla na výslednou tvrdost má vliv i modul vodního skla.

Významnou měrou do počáteční tvrdosti geopolymerů zasahují i podmínky přípravy geopolymeru, a to především vliv teploty a vlhkosti [1].

# 4 GEOPOLYMERNÍ BETON VE VÝZKUMU PRO PRAXI

### 4.1 Využití přehradního kalu jako částečné náhrady za metakaolin při produkci geopolymerů

Ji-Hsien Chen, Jong-Shin Huang a Yi-Wen Chang [26] pracovali na výzkumu možností nahrazení části metakaolinu kalcinovaným přehradním kalem (CRS-calcinated reservoir sludge).

Výzkum byl orientován na více oblastí, ovšem zájem vzbudily hlavně vzorky připravované za pokojové teploty, přičemž výzkum v této oblasti byl zaměřen na vliv vodního součinitele W/B (water/binder) a obsahu alkalického aktivátoru reprezentovaného pomocí AE% (obsah alkalického eqivalentu) a modulu vodního skla ( $M_s$ ) na výsledné pevnosti v tlaku. Obsah alkalického ekvivalentu je vyhodnocován pomocí hmotnostího poměru Na<sub>2</sub>O vůči pevným složkám matrice (rovnice 3) a modul vodního skla pomocí molárního poměru SiO<sub>2</sub> a Na<sub>2</sub>O (rovnice 4).

$$AE\% = \frac{Na_2O}{\text{matrice (pevné složky)}} \cdot 100\% \qquad (3)$$
$$M_s = \frac{SiO_2}{Na_2O} \qquad (4)$$

Na<sub>2</sub>O

Vzorky betonů (resp. malt) byly připraveny z matric, jak uvádí Tabulka 3 s přídavkem křemičitého písku ve hmotnostním poměru 1:2,75. Výsledky uvádí pak Tabulka 4 a 5. Graf na Obrázku 13 znázorňuje nejlepší dosažené výsledky měření pro jednotlivé vzorky.

	S	Složky matrice	e	Alkalický		
Geopolymer	Slag (%)	Metakaolin (%)	CRS (%)	AE%	M <sub>s</sub>	W/B
А	30	70	0	9–7	0.5-1.25	0.5-0.40
В	30	35	35	9–21	0.5-1.0	0.5-0.35
С	30	21	49	6–15	0.75–1.5	0.5-0.30
D	30	0	70	6–15	0.75-1.5	0.5-0.25

Tabulka 4: Složení geopolymerních matric [26]

Geopolymer	Nejlépe a	$\sigma_{_{p,28d}}$	
	AE%	Ms	
А	18	0,75	92,4
В	15	0,75	77,7
C	12	1	61,4
D	9	1	46,1

Tabulka 5: Zjištěné nejvhodnější hodnoty AE% a Ms pro jednotlivé typy geopolymerních betonů [26]

Tabulka 6: Pevnosti v tlaku pro geopolymerní betony připravené pro ně nejvhodnější hodnoty AE% a Ms v závislosti na vodním součiniteli a době tvrdnutí [26]

GPB	W/B	Pevnost v tlaku (Mpa)						
		3 dny	7 dní	28 dní	91 dní			
А	0,55	40,4	54,8	71,6	77,9			
	0,50	45,3	72,7	92,4	96,8			
	0,45	56,2	79,0	104,6	116,4			
	0,40	60,9	84,8	94,2	102,1			
	0,50	27,5	65,4	77,7	85,5			
р	0,45	34,0	69,4	89,6	103,6			
Б	0,40	42,3	74,6	95,3	121,7			
	0,35	51,1	78,6	96,2	120,7			
	0,50	24,4	55,2	61,4	66,3			
	0,45	32,7	59,4	74,3	82,8			
С	0,40	37,0	64,8	85,9	101,0			
	0,35	46,9	72,7	91,1	116,7			
	0,30	54,0	77,8	90,9	105,1			
D	0,50	18,6	28,4	46,1	56,8			
	0,45	22,7	33,5	49,0	70,5			
	0,40	27,5	40,9	57,8	83,8			
	0,35	32,3	51,5	74,1	112,3			
	0,30	36,7	58,9	93,5	132,2			
	0,25	47,3	71,0	93,8	132,0			



Obrázek 13: Graf závislosti pevnosti v tlaku na době tvrdnutí geopolymerního betonu připraveného podle pro něj nejvhodnější hodnoty AE% a Ms a hodnoty vodního součinitele W/B = 0,4 [26]

Bylo zjištěno, že i v případě tohoto typu betonu nejlépe vyhovuje co nejnižší vodní součinitel. Koncentrace alkalického aktivátoru je závislá na silikátovém modulu a je třeba ji experimentálně stanovovat pro jednotlivé vzorky. Dosažené výsledky plně umožňují nasazení geopolymerních betonů v soudobé praxi [26].

# 4.2 Vlastnosti malt aktivovaných pevným křemičitanem sodným bez obsahu cementu

Keun-Hyeok Yanga a kolektiv [27] zkoumali soudobé možnosti ve výrobě malt bez obsahu portlandského cementu. Výzkum byl zaměřen na možnosti náhrady portlandského cementu alkalicky aktivovanou vysokopecní struskou, respektive popílky.

Hlavním cílem bylo navrhnout kompozici geopolymerní malty, která by byla aktivována pomocí pevného křemičitanu sodného. Aktivátor byl tedy určen jako hlavní faktor pro volby vlastního složení geopolymerního betonu (GPB). Byl navržen vztah určující koeficient kvality alkalického aktivátoru  $Q_A$  (5) zahrnující příspěvky všech složek matrice na alkalickou aktivaci [27]

$$Q_{\rm A} = \frac{\left(\frac{\rm Na_2O}{\rm (SiO_2)^2} \cdot \rm Al_2O_3 \cdot \rm CaO\right)}{\rm B}, \qquad (5)$$

kde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O jsou hmotnostní zastoupení jednotlivých oxidů a B je hmotnost všech složek tvořící geopolymerní matrici.

Charakterizace surovin byla provedena pomocí XRF (rentgenové fluorescence) analýzy, přičemž výsledky jsou uvedeny v Tabulce 6. Navržené kompozice uvádí Tabulka 7. Součástí této tabulky je také srovnávací vzorek postavený na bázi portlandského cementu.

Materiál	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	LOI*
FA	53,3	27,9	7,8	6,79	1,11	0,84	0,55		0,82	0,89
GGBS	31,55	13,79	0,53	44,38	5,2	0,4	0,18	0,98	2,79	0,2
SSS**	45	Ι	-		-	—	50,2	-	_	4,8

Tabulka 7: Oxidové složení použitých surovin [27]

\*LOI = ztráta žíháním; \*\*SSS = pevný křemičitan sodný

Vzorky byly připravovány v mísiči postupem využívající suchou metodu homogenizace výchozích surovin po dobu 3 minut. Poté bylo přidáno potřebné množství vody a promícháváno po dobu dalších 3 minut. Takto připravené vzorky byly ve formách i po odformování ponechány tvrdnout při laboratorní teplotě ( $23 \pm 2^{\circ}$ C) a relativní vlhkosti  $70 \pm 5\%$  [27].

Směs	AE%	QA	S.M. <sup>1</sup>	SSS [kg]	Voda [kg]	Křemič. písek [kg]
FA-1	0,038	0,0025	438,7	35,9	237,3	1423,9
FA-2	0,063	0,0036	411,4	59	235,2	1411,3
FA-3	0,089	0,0045	383,5	82,6	233	1398,4
FA-4	0,114	0,0051	357,1	104,9	231	1386,2
FA-5	0,139	0,0054	331,2	126,8	229	1374,2
FA-6	0,164	0,0056	305,8	148,4	227	1362,5
GGBS-1	0,038	0,0196	461,6	37,8	249,7	1498,4
GGBS-2	0,063	0,0274	431,5	61,9	246,7	1480,3
GGBS-3	0,089	0,0325	400,9	86,4	243,6	1461,9
GGBS-4	0,114	0,0352	373,2	109,3	240,8	1444,6
GGBS-5	0,139	0,0361	344,1	131,8	237,9	1427,8
GGBS-6	0,164	0,0365	316,7	153,7	235,2	1411,3

Tabulka 8: Směsi pro přípravu geopolymerních malt [27]

1- S.M. = zdrojový materiál

Tabulka 9 pak uvádí dosažené pevnosti v tlaku (1-91 dní) a pevnosti v tahu za ohybu (pro 91 dní staré vzorky).

Výzkumem bylo zjištěno, že pevnost v tlaku alkalicky aktivovaných malt starých 28 dní stoupá se stoupajícím kvalitativním koeficientem alkalického aktivátoru  $Q_A$ , až do meze, kde se ustálí jako konstantní, a další růst  $Q_A$  už nepřináší žádný významný růst pevnosti v tlaku. Zóna s ukončením nejvyššího růstu u struskových GPB nastává okolo  $Q_A$ = 0,0352; tato hodnota se tedy jeví jako nejsprávnější. Geopolymerní betony založené na popílcích měli se zvyšujícím se  $Q_A$  stálou tendenci pozvolna růst. Při porovnání pevnosti v tlaku po 28 dnech u vzorků z vysokopecní granulované strusky a popílku je patrné, že struska dosahuje výrazně vyšších pevností [27].

Obzvláště velký rozdíl je v porovnání tuhnutí vzorků z popílku a vzorků ze strusky v počáteční době tuhnutí, kde má struska výrazně vyšší pevnost a její růst začíná již brzy po zatuhnutí, zatímco popílek zpočátku dosahuje pouze nízkých pevností a výraznější růst pevnosti se projevuje až kolem 7. dne. Pevnosti v tahu za ohybu po 91 dnech se v případě vzorků postavených na popílcích pohybovaly v okolí 3,5 MPa, u strusek pak kolem 9,5MPa [27].

Směs	AE%	Q <sub>A</sub>		$\sigma_{_{p,o}}$				
Sincs			1 den	7 dní	28 dní	56 dní	91 dní	91 dní
FA-1	0,038		0,36	0,45	0,57	0,7	0,73	
FA-2	0,063	-	0,39	0,47	0,59	0,75	0,97	-
FA-3	0,089	-	1,19	2,43	4,56	5,25	6,03	2,26
FA-4	0,114	-	1,79	2,22	8,47	10,44	16,13	3,67
FA-5	0,139	_	1,84	2,6	8,43	13,41	18,65	3,97
FA-6	0,164	_	2,1	3,2	9,45	13,96	21,29	4,43
GGBS-1	0,038	13,21	17,2	19,16	21,51	24,49	28,37	7,29
GGBS-2	0,063	21,55	29,34	36,72	43,5	47,7	52,1	9,54
GGBS-3	0,089	34,8	41,57	44,23	50,64	57,83	61,43	10,1
GGBS-4	0,114	36,28	39,73	48,46	52,48	55,28	59,92	9,9
GGBS-5	0,139	33,92	36,44	47,08	51,28	58,36	61,52	10,05
GGBS-6	0,164	_	_	_	_	_	_	

Tabulka 9: Dosažené pevnosti v tlaku a pevnosti v tlaku za ohybu [27]
## 4.3 Pevnost v tlaku a modul elasticity anorganického polymerního betonu

J. Wongpa a kolektiv [28] se zabývali vývojem anorganického polymerního betonu (dále IPC) produkovaného na bázi "rice husk-bark ash" (RHBA – popel z rýžových otrub) kombinovaného s popílky (FA). Celkem bylo pro studium jejich vlastností připraveno šest odlišných zkušebních směsí IPC.

Protože použitý popel RHBA je velice bohatý na obsah oxidu křemičitého, změnou poměrů mezi popílky významně ovlivní poměr mezi SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aby se zabránilo tomuto nežádoucímu posunutí složení, je udržován hmotnostní poměr RHBA:FA 1:4. Jako alkalických aktivátorů bylo použito roztoku hydroxidu sodného s vysokou koncentrací a sodného vodního skla [28].

Materiál	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	LOI
RHBA	84,75	0,16	—	2,78	0,6	_	3,72
FA <sup>b</sup>	36,02	20,58	15,91	18,75	2,24	_	0,07
WG <sup>c</sup>	33,28	_	_	_	_	15,36	_

Tabulka 10: Oxidové složení použitých surovin [28]

WG = Water Glass = sodné vodní sklo; LOI = ztráta žíháním

Všechny vzorky byly vyráběny s ohledem na možnosti jejich masového nasazení, proto byly míchány a tvrdly za laboratorních podmínek (teplota, vlhkost). Vzorky byly připravovány hlavně s důrazem na poměr mezi matricí a ostřivem (v Tabulce 10 označeno jako P/Agg ratio – vztah 6). Druhým významným faktorem při skladbě vzorků byl poměr mezi složkou roztokovou (roztok NaOH a vodní sklo) a obsahem popílku označovaný jako "S/A ratio" [28].

$$P / Agg = \frac{(\text{popílky} + \text{aktivátory})}{\text{ostřiva}}$$
(6)  
$$S / A = \frac{\text{kapalné podíly matrice}}{\text{pevné podíly matrice}}$$
(7)

Tabulka 11: Materiálové složení připravených vzorků geopolymerních betonů; hodnoty jsou uváděny v vztažných jednotkách kg·m<sup>-3</sup> betonu [28].

Vzorek	FA	RHBA	WG	NaOH	P/Agg	S/A
P3-6	320	80	180	72	0,38	0,63
P3-7	280	70	181	72	0,34	0,72
P4-7	320	80	207	83	0,42	0,73
P4-8	320	80	233	93	0,46	0,82
P5-7	360	90	232	93	0,51	0,72
P6-7	400	100	265	106	0,64	0,74

Připravené vzorky byly podrobeny zkouškám pevnosti v tlaku po 3, 7, 14, 28, 60 a 90 dnech, aby byly jasně znatelné průběhy vývoje pevnosti. Demonstrovány jsou především závislosti pevnosti v tlaku na P/Agg (Obrázek 14) a S/A (Obrázek 15) [28].



Obrázek 14: Graf závislosti pevnosti v tlaku na době tvrdnutí [28]

Obrázek 15: Graf závislosti pevnosti v tlaku na poměru ostřiva a geopolymerní matrice (P/Agg) [28]



Obrázek 16: Graf závislosti pevnosti v tlaku na poměru roztokových složek a popílku [28]

Z výsledků bylo zjištěno, že poměr mezi roztokovou složkou a obsahem popílku (S/A ratio) je hlavním parametrem kontrolujícím pevnost i modul pružnosti. Poměr mezi matricí a ostřivem (P/Agg) obdobně působí na pevnost, ovšem výrazně menší měrou než u S/A. Vysoké poměry S/A a P/Agg byly doprovázeny nízkými pevnostmi v tlaku. Nejvyšší pevnosti v tlaku dosahoval vzorek označený P3–6 [28].

## 4.4 Vliv aktivátoru na pevnost a smrštění alkalicky aktivovaných malt

C. D. Atiş a kolektiv [29] se zabývali vývojem nových druhů pojiv alternativních k tradičním cementovým pojivům. Výzkum se zabýval vlivem aktivátoru na cílové pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu. Byla navržena kompozice složená z vysokopecní granulované strusky, křemenného písku a vody ve hmotnostním poměru 1:2,75:0,5. Všechny vzorky byly připravovány při laboratorní teplotě (23±2°C) a běžné vlhkosti vzduchu (65±5%). Složení jednotlivých pokusů ilustruje Tabulka 12 [29].

Tabulka 12: Výchozí oxidové složení použité strusky a cementu [29].

Materiál	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	LOI
GGBS	36,7	14,21	0,98	32,61	0,99	0,42	0,76	10,12	3,72

Tabulka 13: Složení aktivátorů v jednotlivých pokusech [29]

Typ aktivátoru	Koncentrace Na %
Hydroxid sodný (SH)	4, 6, 8
Uhličitan sodný (SC)	4, 6, 8
Sodné vodní sklo (LSS) ( $M_s = 0.75, 1, 1.25, 1.5$ )	4, 6, 8

Výsledné pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu byly měřeny v intervalu 7, 28 a 90 dní, přičemž výsledky zkoušek pevnosti v tlaku ilustruje Tabulka 14 a pevnosti v tahu za ohybu pak Tabulka 15 [29].

Druh aktivátoru	Voncentrace	Pevnost v tlaku			
Diuli aktivatoru	Koncentrace	7 dní	28 dní	91 dní	
LSS	8% Na, $M_{\rm s} = 0.75$	67,0	81,1	84,2	
LSS	8% Na, $M_{\rm s} = 1.00$	66,7	80,9	85,6	
LSS	8% Na, $M_{\rm s} = 1.25$	52,3	58,9	62,6	
LSS	8% Na, $M_{\rm s} = 1.50$	47,3	57,5	59,2	
SH	4% Na	19,7	23,9	23,2	
SH	6% Na	22,7	26,2	31,1	
SH	8% Na	22,1	29,2	33,2	
SC	4% Na	16,8	24,7	26,4	
SC	6% Na	21,7	27,6	28,3	
SC	8% Na	24,7	35,7	37,0	

Tabulka 14: Tabulka výsledků zkoušky pevnosti v tlaku v závislosti na použitém aktivátoru [29].

Tabulka 15: Výsledky měření pevnosti v tahu za ohybu v závislosti na použitém aktivátoru [29].

Druh aktivátoru	Koncentrace	Pevnost v tahu za ohybu			
Diun aktivatoru	Koncentrace	7 dní	28 dní	91 dní	
LSS	8% Na, Ms = 0.75	5,9	6,2	6,4	
LSS	8% Na, Ms = 1.00	5,2	5,9	5,9	
LSS	8% Na, Ms = 1.25	4,9	5,1	5,6	
LSS	8% Na, Ms = 1.50	3,4	4	4,7	
SH	4% Na	2,5	2,6	2,8	
SH	6% Na	3,3	3,4	4,4	
SH	8% Na	3,4	3,8	4,9	
SC	4% Na	2,8	2,8	2,8	
SC	6% Na	3,5	4,2	4,4	
SC	8% Na	3,7	5,3	5,6	

Bylo zjištěno, že nejlépe aktivuje připravenou geopolymerní matrici na bázi vysokopecní strusky vodní sklo (LSS), o něco hůře potom uhličitan sodný (SC) a nejhůře pak dopadly výsledky aktivované hydroxidem sodným (SH). Dále bylo zjištěno, že se stoupajícím obsahem sodíku v aktivátorech roste pevnost v tlaku i v tahu za ohybu Malty na bázi strusky aktivované LSS dosahovaly i vyšších pevností v tlaku i v tahu za ohybu, než tomu bylo u kontrolního vzorku v závislosti na silikátovém modulu a obsahu sodíku v aktivátoru [29].

# 5 CÍLE PRÁCE

Předkládaná bakalářská práce si klade za úkol monitorovat současný vývoj v oblasti moderních anorganických stavebních materiálů bez obsahu portlandského cementu. V experimentální části budou kladeny nároky na přesnou výrobu vzorků geopolymerního betonu z druhotných surovin. Připravené geopolymerní betony budou podrobeny testování základních mechanických vlastností (pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu). Vzorky musí být připraveny v dostatečném počtu pro dosažení dostatečného množství měření, umožňující základní statistickou analýzu naměřených dat. Konkrétní kroky, kterými bude třeba dosáhnout výsledků, jsou:

- Shromáždění a důkladná charakterizace materiálové základny.
- Měření základních mechanických parametrů vyrobených geopolymerních betonů pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu.
- Zhodnocení nepřesností zatěžující měření.

# 6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 6.1 Použité suroviny

Kapitola Použité suroviny je rozdělena na dvě podkapitoly: Popílky a strusky; Další suroviny. Toto dělení vychází ze způsobu charakterizace výchozí suroviny. Popílky a strusky byly charakterizovány pomocí rentgenové difraktografie, jsou uvedeny přesná oxidová složení (pokud byly k dispozici) a složení minerální. Podkapitola Další suroviny obsahuje doplňkové suroviny, které jsou jasně charakterizované pomocí norem nebo jsou zřetelně charakterizovány pouze výrobní čistotou.

## 6.1.1 Popílky a strusky

#### 6.1.1.1 . Vysokoteplotní popílek Počerady 5BL

Oxidové složení vysokoteplotního popílku Počerady 5BL ilustruje Tabulka 21 (Příloha B). Na základě rentgenové difrakční analýzy (difraktogram viz příloha H) bylo určeno mineralogické složení popílku, což představuje Tabulka 22 (Příloha B).

#### 6.1.1.2 Vysokopecní struska Ostrava 380VR 1.7.2008

Oxidové složení vysokopecní strusky Ostrava 380VR ilustruje Tabulka 23 (Příloha B). Na základě rentgenové difrakční analýzy (difraktogram viz příloha I) bylo určeno mineralogické složení strusky, což shrnuje Tabulka 24 (Příloha C).

#### 6.1.1.3 Ocelárenská struska Třinec nemletá 1.7.2008

Ocelárenská struska nemletá Třinec byla uvažována přednostně jako ostřivo, tudíž byla přednostně provedeno stanovení granulometrie, přesto byla charakterizována pomocí rentgenové difrakční analýzy, neboť se částečně (hlavně drobnější oddíly <200 μm) mohla účastnit geopolymerní reakce. Pro účely rentgenové difrakční analýzy (viz příloha J) byla jemně pomleta. Mineralogické složení uvádí Tabulka 25 (Příloha C), granulometrickou křivku na Obrázku 26 (Příloha E) specifikuje Tabulka 26 (Příloha D).

### 6.1.2 Další suroviny

#### 6.1.2.1 Hydroxid draselný

Použitý hydroxid draselný byl vyroben firmou Penta, a.s. jako pevný ve formě peciček o čistotě nejméně 90%.

#### 6.1.2.2 Draselné vodní sklo

Draselné vodní sklo bylo vyrobeno firmou Vodní sklo a.s. jako čirá viskózní kapalina. Obsah majoritních oxidů SiO<sub>2</sub> a K<sub>2</sub>O byl min 25,5%<sub>hm</sub>, respektive 14%<sub>hm</sub>.

#### 6.1.2.3 Křemičité písky dle ČSN 72 1208

Použité křemičité písky jsou charakterizovány normou ČSN 72 1208 jako látka s obsahem minimálně 98% oxidu křemičitého se ztrátou žíháním do 0,5%. Vlhkost písku nebyla vyšší než 0,2%. Zrnitost písků v jednotlivých směsích popisuje Tabulka 20.

#### 6.1.2.4 Wollastonit

Wollastonit je minerál ze třdy silikátů s chemickým složením Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> charakteristický svými jehlicovitými (občasně sloupcovitými – podle alotropní modifikace) krystaly. Výrobce LP-STEEL s.r.o.

#### 6.1.2.5 Deionizovaná voda

Laboratorní deionizovaná voda, vodivost 0,7 µs.cm-1.

## 6.2 Geopolymerní beton

### 6.2.1 Geopolymerní matrice

Pro všechna měření byla použita shodná matrice, která se pro své vlastnosti osvědčila již v dřívějším výzkumu [30]. Tato matrice je sestavena ze dvou pevných složek – vy-sokoteplotního popílku Počerady 5BL a vysokopecní strusky Ostrava 380 VR a tří kapalných – vodného roztoku draselného hydroxidu o koncentraci 16 mol·dm<sup>-3</sup>, draselného vodního skla a destilované vody. Konkrétní použité hmotnostní složení je uvedeno v Tabulce 15.

Tabulka 16: Složení použité geopolymerní matrice

Surovina	Hmotnost (g)
VP Ostrava 1.7.2008	180
Počerady 5BL	80
KOH 16 $mol \cdot dm^3$ (aq.)	59,1
Draselné vodní sklo	26,3

### 6.2.2 Ostřiva

Byla sestavena čtyři složení ostřiv v návaznosti na doporučení odborníků [31] tak, aby jejich celková hmotnost vždy činila 600g. Jako ostřiva byly použity písky dle ČSN – jemný, střední a hrubý; ocelárenská struska Třinec nemletá z 1. 7. 2008 (použita celá šíře zrnitosti bez vyloučení frakcí) a jehličkovité krystaly minerálu wollastonitu. Kompozice ostřiva jsou označeny písmeny A – D a jejich složení ilustruje Tabulka 16.

G	Kompozice [g]					
Surovina	А	В	C	D		
Písek jemný dle ČSN	200	100		200		
Písek střední dle ČSN	200	100		200		
Písek hrubý dle ČSN	100	100		100		
Struska Třinec nemletá	100	200	600			
1.7.2008	100	300	600			
Wollastonit				100		
Záměsová voda	29	17	27	59		

Tabulka 17: Tabulka hmotnostního složení jednotlivých kompozic ostřiv uváděná v gramech

## 6.2.3 Postup přípravy

Postup přípravy byl realizován podle dosavadních zkušeností s výrobou geopolymerního betonu [32]. Postup spočívá v oddělené aktivaci geopolymerní matrice, následném zapracování ostřiva a úpravě reologických vlastností prostřednictvím přidání vhodného množství záměsové vody.

Nejprve byly odváženy pevné složky geopolymerní matrice (vysokoteplotní popílek Počerady 5BL a vysokopecní struska Ostrava 380 VR 1. 7. 2008). Následně byl připraven roztok hydroxidu draselného (KOH) o koncentraci 16 mol·dm<sup>3</sup>rozpuštěním 89,8 g hydroxidu draselného ve 100 g vody a přikrytý ve vodní lázni byl zchlazen na laboratorní teplotu. Z připraveného roztoku KOH bylo vážením odebráno 59,1 g do menší kádinky. Obdobně bylo odebráno i 23,6 g draselného vodního skla.

Do nádoby mísiče bylo umístěno navážené množství pevných složek matrice a byla nastavena nízká rychlost mísení. Do homogenizovaných složek matrice bylo pomalu přidáno odměřené množství draselného hydroxidu a směs byla ponechána 3 minuty mísit. Po uplynutí této doby bylo do směsi přidáno odměřené množství draselného skla a směs byla ponechána ještě 2 minut mísit. V mezidobí mezi mícháním byla odvážena směs ostřiv pro daný typ geopolymerního betonu. Po 5 minutách od přidání roztoku hydroxidu draselného byla přidána ostřiva a směs byla ponechána ještě 5 minut mísit.

Připravená směs geopolymerního betonu byla umístěna do předepsaných forem pro výrobu trámečku 20 x 20 x 100 mm. Směs po přemístění do formy byla zhutněna vibrováním na vibračním stole po dobu 2 minut. V případě, že došlo k poklesu výšky naplnění formy, byla forma doplněna a znovu vibrována.

#### 6.2.4 Podmínky přípravy a skladování

Připravené geopolymerní betony byly po dobu 24 hodin po naplnění ponechány ve formách volně na vzduchu laboratoře (tj. přibližně 22-25 °C a cca. 70% relativní vzdušné vlhkosti).

Po uplynutí prvního dne byly vzorky odformovány a ponechány v uzavřené kartonové krabici při laboratorních podmínkách.

## 6.3 Mechanické vlastnosti

Základním kritériem pro hodnocení betonů a malt je již z historického pohledu sada mechanických zkoušek, přičemž nejdůležitějšími a (historicky) také nejpoužívanějšími jsou pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu. Měření pevností v tlaku i v tahu za ohybu je přímo závislé na rozměrech a tvaru zkušebních těles, proto je nejprve zpracováno měření rozměrů (6.3.1) a následující kapitoly se zabývají měřením pevnosti v tlaku (6.3.2) a v tahu za ohybu (6.3.3).

#### 6.3.1 Měření rozměrů

Měření rozměrů zkušebních trámečků bylo realizováno pomocí posuvného měřítka s digitálním odečítáním a předepsanou odchylkou měření  $\Delta = 0,01$  mm.

Zkušebním trámečkům byly pomocí hrubšího brusného papíru strženy hrany a s tím zároveň případné výrazně vyčnívající kusy ostřiva, které by mohly ovlivnit měření rozměrů. Vlastní měření rozměrů bylo realizováno vždy ve třech úsecích (v nákresu na Obrázku 17 označeny písmeny A, B a C) pro oba rozměry b i h, přičemž výsledná hodnota uvedená v Tabulce 28 (Příloha F) je rovna aritmetickému průměru měření v jednotlivých úsecích.

Odchylka měření závislá na odchylce přístroje nebyla uvažována, neboť odchylky plynoucí z vlastního nerovného povrchu trámečku budou vždy vyšší.



Obrázek 17: Nákres měřeného trámečku s vynesenými významnými zónami měření (A,B,C)

#### 6.3.2 Pevnost v tahu za ohybu

#### 6.3.2.1 Zařízení

Zkušební trámečky byly zkoušeny na Michaelisově přístroji s brokovou zátěží. Vzorky byly umístěny postupně bočními plochami symetricky na opěrné válce a bylo provedeno postupné zatěžování. Nárůst tlaku na středový válec, byl  $50 \pm 5$  N.s-1, až do okamžiku lomu [33].

#### 6.3.2.2 Matematický aparát

Použitý Michaelisův přístroj měl instalován převodní poměr 1:50, proto byla do vzorce (1.2) dodána konstanta k = 50. Hodnoty pevností v tahu za ohybu mohou být určeny z následujícího vzorce [33]:

$$\sigma_{\rm p,o} = \frac{3 \cdot m \cdot g \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \cdot k , \qquad (8)$$

kde *m* je hmotnost zatěžujících broků, *g* je gravitační zrychlení  $(9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2})$ , *l* je vzdálenost podpěr, *b* je šířka trámečku (viz 7.3.1), *h* je výška trámečku a *k* je přístrojová konstanta. Zjištěné hmotnosti zátěže jsou uvedeny v Příloze F: Tabulka 29.

Úpravou výše zmíněného vzorce pro naše podmínky byl sestaven vztah:

$$\sigma_{p,o} = \frac{m}{b \cdot h^2} \cdot 58,86 \quad (Pa), \qquad (9)$$

kde m je hmotnost zatěžujících broků (kg), b je šířka trámečku (m), h je výška trámečku (m)

#### 6.3.3 Pevnost v tlaku

#### 6.3.3.1 Zařízení

Zařízení pro zkoušení pevnosti v tlaku sestává ze dvou broušených ploch z oceli, uspořádaných tak, že během zkoušky jsou osově přesně nad sebou. Pro zkušební trámečky o rozměrech 20x20x100 mm bylo použito zařízení, kde obě broušené plochy byly pevně umístěny ve stativu a jejich velikost byla přizpůsobena velikostem trámečků, tj. měly rozměr 20x20 mm. Lisovací plocha tedy byla 400 mm<sup>2</sup> [33].

#### 6.3.3.2 Matematický aparát

Pevnost v tlaku je stanovována jako podíl síly působící na zkušební plochu a plochy, na kterou síla působí. Obecně lze tedy definovat vztah pro pevnost v tlaku následovně [33]:

$$\sigma_{p,d} = \frac{F_{p}(N)}{S(mm^{2})} \quad (MPa), \qquad (10)$$

kde  $F_p$  je síla působící na zkušební plochu a S je plocha zkušební plochy.

Tento vztah byl rozšířen o argumenty známé plochy zkušební plochy. Neboť jak ukazuje Příloha F – Tabulka 28, existují i tělesa, jejichž šířka byla nižší než šířka zkušební plochy. Proto byly sestaveny vzorce pro těleso s nižší plochou než 400 mm<sup>2</sup> a tělesa s větší plochou

Pro tělesa, kde  $S < 400 \text{ mm}^2$ :

$$\sigma_{\rm p,d} = \frac{F_{\rm p}(N)}{20 \cdot b} \, \left( {\rm MPa} \right), \tag{11}$$

kde b je šířka zkušebního tělesa (mm)

Pro tělesa kde  $S > 400 \text{ mm}^2$ :

$$\sigma_{\rm p,d} = \frac{F_{\rm p}(N)}{400} \, \left( \rm MPa \right) \tag{12}$$

#### 6.3.3.3 Způsob měření

Měření bylo realizováno předepsaným způsobem na dvojici střepů pocházejících z předešlých tří vzorků použitých pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu.

## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

## 7.1 Vlastnosti po odformování

## 7.1.1 Zjištěné vlastnosti

Po odformování vzorků, byly vzorky připravovány pro jednodenní zkoušku pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu. Při této přípravě byly zjištěny některé vlastnosti vý-sledných kompozic, které mohou hrát významnou roli.

**Geopolymerní beton A** se vyznačoval větším množstvím bublin viditelných na povrchu všech stran. Tyto bubliny ovšem byly na vryp nehtem pevné a již po jednom dni se jen obtížně bortily. Směs s výjimkou bublin byla konzistentní, bez tendencí uvolňovat ostřivo a byla dobře brousitelná.

Geopolymerní beton B se při přípravě jevil ještě viskóznější než v geopolymerní beton A a tudíž obsahoval ještě větší množství nevytěsněných bublin. Směs se zdála být poměrně nekonzistentní, ale bez tendencí se drolit.

**Geopolymerní beton** C též obsahoval velké množství drobných bublin, ale nižší než v případě geopolymerního betonu B. Směs byla konzistentní, neuvolňovala ostřivo a byla dobře brousitelná.

**Geopolymerní beton D** vyšel z tohoto pohledu nejhůř. Směs byla nezhutněná a nekonzistentní s velkými tendencemi k drolení. Na povrchu nenesla prakticky žádné bubliny, ale uvnitř se vyskytovaly velké trhliny (zjištěno po provedení mechanických testů) a dutiny.

### 7.1.2 Tvorba výkvětů

Přestože bylo použito draselného vodního skla a roztoku hydroxidu draselného, které by měly tvorbu výkvětů snižovat, byly na vzorcích pozorovány výkvěty. Výkvěty byly postiženy hlavně geopolymerní betony A a D, zatímco geopolymerní betony B a C nebyly zasaženy vůbec nebo jen málo, z čehož lze usuzovat, že na tvorbu výkvětů může mít vliv zvýšený obsah křemičitého písku v kompozici. Vzniklé výkvěty na vzorcích po 28 dnech tvrdnutí jsou na Obrázku 18.



Obrázek 18: Fotografie výkvětů na vzorcích po 28 dnech tvrdnutí (pořízena autorem).

## 7.2 Pevnost v tahu za ohybu

### 7.2.1 Naměřené výsledky

Měřením na Michaelisově přístroji byly zjištěny hmotnosti závaží, nutné k lomu připravených geopolymerních trámečků, pro předepsané časové období 1, 7 a 28 dní. Zjištěné hodnoty zátěží jsou uvedeny v Příloze F: Tabulce 29.

Aplikací výše odvozeného vzorce (8) byly zjištěny hodnoty pevnosti v tahu za ohybu. Výsledné jednotky byly záměrně převedeny do jednotek MPa, neboť se jedná o obvyklý způsob vyjadřování této pevnosti. Výsledky pevností v tahu za ohybu jsou uvedeny v Tabulce 23 a graficky interpretovány grafem na Obrázku 21.

čas	vzorek	1	2	3	$\overline{x}$	S
	А	1,48	2,15	4,07	2,57	1,34
dn	В	3,87	4,24	3,94	4,02	0,20
oo 1	С	3,56	3,23	3,48	3,42	0,17
H	D	1,61	1,02	1,33	1,32	0,29
ch	А	3,67	4,30	4,07	4,02	0,32
dnea	В	4,99	5,99	5,01	5,33	0,57
0.7.6	С	5,59	4,64	4,38	4,87	0,64
bc	D	4,79	5,23	5,63	5,22	0,42
ch	А	2,99	4,23	3,87	4,05	0,64
28 dne	В	7,06	6,58	7,45	7,03	0,44
	С	5,49	5,42	5,90	5,61	0,26
od	D	4,54	6,20	6,17	5,63	0,95

Tabulka 18: Tabulka vypočtených pevností připravených vzorků v jednotkách MPa

 $(\bar{x})$  průměrná hodnota; (s) směrodatná odchylka



Obrázek 19: Graf závislosti pevnosti v tahu za ohybu na čase tvrdnutí připravených vzorků geopolymerního betonu

#### 7.2.2 Shrnutí výsledků

Vzorky byly lámány na Michaelisově přístroji přesně předepsaným způsobem vždy po trojicích, aby bylo dosaženo minimálního statistického souboru dat – 3 hodnot.

Vzorky geopolymerního betonu A projevovaly růst pevnosti pouze do 7 dne, poté se již hodnota pevnosti v tahu za ohybu od 7 do 28 dne prakticky neměnila. Vzorky geopolymerního betonu A dosáhly po 28 dnech hodnoty.  $4,1\pm0,7$  MPa.

Vzorky geopolymerního betonu B již v jednodenní pevnosti v tahu ohybu obstály nejlépe, přičemž stále téměř rovnoměrně nabýval na pevnosti a ve 28denní tvrdosti dosáhl pevnosti 7,0 $\pm$ 0,8 MPa.

Obdobný, téměř lineární růst pevnosti vykazoval i vzorek geopolymerního betonu C, přičemž jeho pevnost po 28 dnech byla  $5,6\pm0,5$  MPa.

Vzorek geopolymerního betonu D se vyznačoval nejnižší počáteční pevností po 1 dni, ale zároveň také nejintenzivnějším růstem pevnosti v období mezi 1 a 7 dnem. Tendence k ostřejšímu vývoji pevnosti mezi 7. dnem a 28. dnem už nenastala, naopak růst pevnosti byl nízký a po 28 dnech dosáhl pevnosti v tahu za ohybu  $5,6\pm1,9$  MPa .Ostrý růst pevnosti mezi 1. a 7. dnem lze odůvodnit zachycením jehlicovitých krystalů wollastonitu ve struktuře geopolymerní matrice.

## 7.3 Pevnost v tlaku

#### 7.3.1 Naměřené výsledky

Pomocí hydraulického lisu určeného k měření pevnosti v tlaku byly prověřeny připravené vzorky geopolymerního betonu pro předepsaná časová období 1, 7 a 28 dní. Naměřené hodnoty vynaložené síly jsou uvedeny v Příloze C: Tabulce 29.

Aplikací vztahů (10) a (11) byla působící síla přepočtena na tlak. Tlaku je využíváno hlavně pro nezávislost na ploše a objemu např. později vyrobeného betonu. Takto přepočtené údaje ilustruje Tabulka 24.

IS	1	1	l		2		3
čĩ	vzorek	а	b	а	b	а	b
	А	10,00	15,00	11,88	13,75	13,81	14,13
dn	В	11,88	9,38	13,75	10,63	12,50	11,88
0 1	C	10,00	7,50	10,64	10,64	11,25	10,63
I	D	5,09	3,82	4,38	4,38	3,75	4,38
ch	А	28,75	28,13	34,38	38,13	36,88	36,88
dnec	В	48,75	44,38	46,25	44,38	44,38	44,38
7 0	С	30,00	28,13	34,53	27,62	36,25	39,38
bc	D	21,90	20,02	22,57	20,06	20,00	18,75
ch	А	38,13	30,63	35,63	37,50	50,63	36,88
dne	В	38,13	32,50	50,80	35,12	35,00	30,63
28	С	36,25	35,00	45,00	57,50	26,88	40,00
bo	D	17,50	18,75	18,75	14,38	18,13	20,00

Tabulka 19: Zjištěné hodnoty pevnosti v tlaku pro připravené geopolymerní betony. Údaje jsou uvedeny v jednotkách MPa.

Údaje v Tabulce 24 byly podrobeny základní statistické analýze, při které byly stanoveny hodnoty mediánu, minima, maxima a horního a dolního kvantilu. Tyto statistické údaje byly po-té využity pro tvorbu tzv. krabicových grafů na Obrázku 23 – 26. Hodnoty v tabulce byly dále zpracovány pro získání průměrné hodnoty a směrodatné odchylky výběru. Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 25.

Tabulka 20: Průměrné hodnoty pevnosti v tlaku (jednotky MPa) v intervalu spolehlivosti 95%

vzorek čas	А	В	С	D
1 den	13,1 ± 3,7	11,7 ± 3,0	$10,1 \pm 2,7$	$4,3 \pm 1,0$
7 dní	33,9 ± 8,7	45,4 ± 3,6	32,7 ± 9,6	$20,5 \pm 2,8$
28 dní	38,2 ± 13,3	37,0 ± 14,4	40,1 ± 20,8	17,9 ± 3,8



Obrázek 20: Graf závislosti pevnosti v tlaku geopolymerního betonu A na čase tvrdnutí. (plocha vytyčená kvantily označuje prostor se standardní pravděpodobností správného výsledku)



Obrázek 21: Graf závislosti pevnosti v tlaku geopolymerního betonu B na době tvrdnutí. (plocha vytyčená kvantily označuje prostor se standardní pravděpodobností správného výsledku)



Obrázek 22: Graf závislosti pevnosti v tlaku geopolymerního betonu C na době tvrdnutí.(plocha vytyčená kvantily označuje prostor se standardní pravděpodobností správného výsledku)



Obrázek 23: Graf závislosti pevnosti v tlaku pro vzorek D na době tvrdnutí.(plocha vytyčená kvantily označuje prostor se standardní pravděpodobností správného výsledku)

#### 7.3.2 Shrnutí výsledků

Byla provedena zkouška pevnosti v tlaku vzorků geopolymerního betonu A–D podle příslušného operačního postupu v časovém rozmezí 1, 7 a 28 dní od přípravy vzorků. Za obecný trend u všech vzorků by bylo možné označit výrazný růst pevnosti v období mezi 1. a 7. dnem, přičemž chování vzorků v období mezi 7 dny a 28 dny bylo již značně odlišné pro každý typ geopolymerního betonu.

Počet 6 výsledků v každém testovaném souboru je dostatečný pro základní statistickou analýzu. Z výsledků nebyly záměrně vyřazeny výsledky s odlehlou hodnotou, neboť by tak nebyl vystižen smysl měření, a tudíž pokrytí celého možného spektra výsledků. Vyřazení výsledku by bylo provedeno pouze za okolností, které by vedly k hrubé chybě – takové okolností ovšem v průběhu měření nenastaly.

Nejvyšší důraz je kladen na výsledky pevností v tlaku po 28 dnech, neboť je to v současné době nejvýznamnější parametr při hodnocení betonových směsí.

**Vzorky geopolymerního betonu** A se vyznačovaly pravidelným růstem pevnosti v tlaku po celou dobu zkoušení, přičemž k největšímu růstu došlo v období do 7 dní a dále již rostla nevýrazně. Geopolymerní beton dosáhl po 28 dnech  $13,1\pm3,7$  MPa.

**Vzorky geopolymerního betonu B** se projevovaly růstem v období mezi 1 a 7 dnem a poklesem v období 7. až 28. dne. Nejvyšších pevností v tlaku dosáhly při zkoušce po 7 dnech, kdy naměřená průměrná hodnota činila  $45,4\pm3,6$  MPa. Při zkoušce po 28 dnech se projevil pokles pevnosti a bylo dosaženo pouze  $37,0\pm14,4$  MPa. Rozptyl správné hodnoty naznačuje, že pevnosti některých vzorků mohly dále růst nad hodnotu 7 denní pevnosti, ve skutečnosti však hodnotu 7 denních pevností překonal pouze jediný vzorek. V tomto případě se jedná o polovinu vzorku B–2 (konkr. B–2a) po 28 dnech, a protože druhá polovina stejnou pevnost nenasvědčovala, dala by se konstatovat hodnota jako odlehlá nebo zatížená náhodnou chybou.

Vzorky geopolymerního betonu C projevovaly růst pevnosti v tlaku po celou dobu vývoje pevnosti, přičemž u tohoto vzorku byla pozorovaná změna v rychlosti nárůstu pevnosti mezi 7. a 28. dnem nejnižší oproti rychlosti nárůstu mezi 1. a 7.dnem. Za určitých okolností by se dal vývoj pevnosti označit za stálý. Nejvyšší pevnost byla tedy dosažena při zkoušce po 28 dnech tvrdnutí, přičemž dosáhla hodnoty  $40,1\pm20,8$  MPa. Široké rozpětí správné hodnoty je způsobeno extrémy u měření C–2b a C–3a.

Vzorky geopolymerního betonu D projevovaly podobně jako vzorky geopolymerního betonu B pokles pevnosti v období mezi 7 a 28 dnem tvrdnutí. Dosažené nejvyšší pevnosti v tlaku (po 7 dnech!) byly  $20,5\pm2,8$  MPa. Po 28 dnech dosáhl vzorek pevnosti  $17,9\pm3,8$  MPa. Zajímavý je především fakt, že vzorek i přes své nízké pevnosti dosahoval ve všech měřeních konzistentních výsledků a rozpětí správného výsledku je nízké.

Z pohledu pevnosti v tlaku lze doporučit především první trojici geopolymerních betonů A-C. Geopolymerní beton D má, i přes své složení aditivované krystaly wollastonitu velmi nízké pevnosti na hranici používaných vápenných malt.

## 7.4 Diskuze

#### 7.4.1 Chyby měření

Důležitým parametrem každého měření je jeho chyba, neboť je to jediný parametr, který názorně zobrazuje interval, ve kterém leží správná hodnota.

Měření vlastností připravovaných geopolymerních betonů je zatíženo chybou hned z několika nezávislých zdrojů. Za nejméně významnou lze uvést přístrojové chyby měření, které vzhledem k ostatním chybám mohou být označeny za zanedbatelné a nevýznamné. Naopak nejvyšší podíl na chybě (a z toho vyplývajícího rozptylu spolehlivosti měření) mají chyby plynoucí z vlastního způsobu, jakým byly vzorky připravovány. Geopolymerní beton si po celou dobu mísení zachovával poměrně vysokou viskozitu, kterou nebylo s ohledem na co nejnižší dosažitelný vodní součinitel možno snížit přidáním záměsové vody. Plnění geopolymerního betonu do ocelových forem byl přikládán velký význam, ovšem ani přes pečlivou práci se nepodařilo veškeré vzorky v malých formách dokonale zhutnit. Po odformování se na povrchu vzorků tvořili bubliny významných rozměrů, přičemž byl předpoklad výskytu těchto bublin v celém objemu trámečků, což bylo následně potvrzeno i při zkoušce v pevnosti v tahu za ohybu (Obrázek 24). Při zkoušce pevnosti v tahu za ohybu byla lomová plocha jasně ovlivněna interními poruchami vzorku, neboť vždy procházela okraji větších zrn nebo středem bublin a podél trhlin. Naopak poruchy hran, které by mohly vést k předčasnému "přichycení" lomové linie a následnému zkreslení měření byly odstraněny přebroušením hran vzorku brusným papírem.

Obsah bublin ve vzorku měl pravděpodobně vliv i na pevnosti v tlaku, kde se zcela jistě projevil především na vysokém rozptylu hodnot a pravděpodobně i na poklesu pevnosti v období mezi 7. a 28. dnem tvrdnutí.



Obrázek 24: Bubliny a trhliny (průměr cca. 2,6 a 1,4 mm) ve vzorku geopolymerního betonu, po zkoušce v tahu za ohybu

Další chyba měření může být způsobena použitím dvojice střepů po měření pevnosti v tahu za ohybu pro měření pevnosti v tlaku. Použití střepů má význam především pro možnost srovnat chování téhož vzorku v obou zkouškách, ovšem míra ovlivnění struktury střepů po jejich lomu na následnou pevnost v tlaku může být nezanedbatelná.

Jako významný faktor se ukazuje nutnost kvalitního měření rozměrů vzorku, neboť jak je popsáno v kapitole 6.3.1 vzorky nemají vždy jasně definován rozměr udávaný formou, ale podléhají dalším vlivům (smrštění), které by mohli zkreslit výsledky.

#### 7.4.2 Hodnotící parametry

V návaznosti na kapitolu 4 byly aplikovány vztahy zde uvedené pro výpočet hodnotících kritérií používaných pro předpověď chování geopolymerního betonu a umožňující dobré srovnání s jinými výzkumnými pracemi. Mezi tyto hodnotící parametry patří hlavně vodní součinitel (W/B), modul vodního skla ( $M_s$ ), poměr mezi matricí a ostřivy (P/Agg), obsah alkalických ekvivalentů (AE%) a koeficient kvality alkalického aktivátoru Q<sub>A</sub>.

Geopolymerní beton	W/B	$M_{ m s}$	P/Agg	AE%	S/A	Q <sub>A</sub>
А	0,232	2,825	0,576	1,42	0,328	0,00760
В	0,192	2,825	0,576	1,42	0,328	0,00760
C	0,225	2,825	0,576	1,42	0,328	0,00760
D	0,330	2,825	0,576	1,42	0,328	0,00760

Tabulka 21: Výsledné vypočítané hodnotící parametry pro připravené vzorky geopolymerního betonu A-D.

Z pohledu vodního součinitele lze s ohledem na výsledky zkoušek pevnosti v tlaku konstatovat, že připravované vzorky vyhovují pravidlu o růstu pevnosti v závislosti na klesajícím vodním součiniteli.

Při přípravě vzorků bylo jako aktivátoru použito vodní sklo s modulem vodního skla  $M_s = 2,825$ , což je výrazně vyšší hodnota než je tomu u betonů připravovaných v pracích [26 - 29] uvedených v rešerši v kapitole 4. Nebylo možno prokázat, že by vyšší modul vodního skla významně ovlivnil růst pevnosti vzorku geopolymerního betonu, hlavně pro nižší celkový obsah oxidu sodného v námi připravovaných vzorcích, což naznačuje, že uvedení výzkumníci použili ještě vyšší množství vodního skla. Lze však konstatovat, že ačkoliv autoři citovaných prací použili větší množství vodního skla o nižší hodnotě Ms, celkově dosahovaly jimi prezentované 28denních pevností v tlaku téměř dvojnásobných hodnot oproti výsledkům naší práce.

O vyšším obsahu oxidů sodného v porovnání s obsahem oxidů v materiálech této práce svědčí i procentuální obsah alkalických ekvivalentů (AE%), přičemž v absolutním srovnání je např. v betonech z práce [26] 3-10krát vyšší obsah alkalických ekvivalentů v geopolymerní matrici, než tomu bylo ve vzorcích v naší práci. Je pravděpodobné, že podobně jako v práci [26] i v případě vzorků této práce by nárůst zastoupení alkalických ekvivalentů měl pozitivní vliv na výsledné pevnosti.

Vyšší poměry S/A (0,63 - 0,82) u vzorků připravovaných výzkumníky v práci [28] (rešerše – kapitola 4.3) svědčí o celkově vyšším množství (2-3krát) použitých aktivátorů, než je tomu v případě vzorků připravovaných v této práci (S/A = 0,33). Vyšší množství použitých aktivátorů nese pravděpodobnost vyššího růstu pevnosti do okamžiku, než se stane významnějším parametrem vodní součinitel, neboť valná většina v současnosti užívaných alkalických aktivátorů je kapalná.

Jako velice zajímavý a z pohledu geopolymerních betonů velice významný by mohl být koeficient kvality alkalického aktivátoru  $Q_A$  zavedený autory práce [27] popsaný v kapitole 4.2, přičemž po drobné úpravě v náhradě hmotnosti oxidu sodného oxidem draselným obsaženým ve vodném skle vztažené na celkové množství matrice byl tento vztah použit i pro výpočet kvality alkalického aktivátoru v této práci.

# 8 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala problematikou výroby geopolymerních betonů (malt) z druhotných, respektive odpadních materiálů.

Byl podán teoretický popis geopolymerů resp. geopolymerního betonu a srovnán se základními parametry kterých nabývá v současnosti používaný portlandský cement. Bylo podáno vysvětlení dějů probíhajících u tvrdnutí obou druhů betonů, jako hydratace portlandského cementu u běžných betonů a geopolymerizace v případě geopolymerních betonů. Popsány byly i základní vlastnosti druhotných materiálů používaných jako příměsí do současných betonů anebo jako hlavní pojivové složky geopolymerního betonu.

Podáno bylo také shrnutí současného stavu výzkumu v oblasti, kde byla největší míra významu věnována hodnotícím parametrům, které umožňují vzájemně srovnávat i vzorky, které doposud srovnat nebylo možné, navíc poskytuje i možnost jasného popisu vstupních surovin a materiálů za pomocí souboru konstant, což může vést k značnému zjednodušení prezentace výsledků a jejich lepší interpretovatelnost.

V experimentální části byly připraveny celkem čtyři vzorky geopolymerního betonu, přičemž u tří znich bylo zkoumáno, jaký vliv bude mít záměna ostřiva křemenného písku (tři frakce) polydisperzní nemletou ocelárenskou struskou, jeden vzorek byl připraven bez obsahu ocelárenské strusky, kde bylo na místo části hrubé frakce písku užito jehlicovitých krystalů wollastonitu.

Všechny geopolymerní betony byly připravovány za atmosférických podmínek daných prostorem laboratoře ( $22 \pm 5^{\circ}$ C; 70% rel. vlhkost), aby byly co nejlépe napodobeny podmínky běžné výstavby.

Připravené vzorky geopolymerního betonů byly podrobeny základním destrukčním zkouškám – pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu; přičemž pro zkoušku v tlaku bylo vždy využito zlomených polovin ze zkoušky pevnosti v tahu za ohybu, a to ne pro celkovou nižší spotřebu vzorků, ale hlavně pro snížení náhodných chyb plynoucích z výroby většího počtu vzorků a nižší možnosti srovnání obou pevností dané možným jiným zhutněním, nebo jiným způsobem plnění forem.

Při testech pevnosti v tlaku za ohybu bylo zjištěno, že obsah nemleté ocelárenské strusky v geopolymerním betonu má dobrý vliv na pevnost, přestože úplné nahrazení písku ocelárenskou struskou (geopolymerní beton C) nedosáhlo po 28 dnech pevnosti vzorku, v kterém byl pouze poloviční hmotnostní obsah strusky (geopolymerní beton B). Geopolymerní beton C, který obsahoval ocelárenskou strusku, ovšem naopak od vzorku B měl lineárnější tendenci k růstu pevnosti s vyšší cílovou strmostí, což může značit pozvolnější průběh tvrdnutí, doprovázený dalším růste v delším časovém období. Zajímavým je i vývoj pevnosti u vzorku geopolymerního betonu D (aditivovaný wollastonitem), který po 1 dni vykazoval nejnižší pevnosti, hluboko pod ostatními vzorky, v sedmidenních pevnostech naopak vykazoval pevnosti druhé nejvyšší, ovšem v dalším

časovém období se tyto pevnosti již prakticky nezměnily, což vyvolává domněnku, že zvýšená pevnost v ohybu po 7 dnech byla způsobena zachycením krystalů wollastonitu geopolymerní matricí a růst pevnosti v tomto bodě skončil. Nejhorších pevností v tahu za ohybu dosáhl vzorek s nejnižším obsahem strusky – geopolymerní beton A.

Při zkouškách pevností v tlaku byl pozorován obecný trend v rychlém nárůstu pevnosti v období do 7. dne tvrdnutí dále již provázený jen pozvolným růstem pevnosti (A, C), nebo naopak poklesem pevnosti (B, D). Absolutně nejvyšší pevnosti dosáhl vzorek B po 7 dnech tvrdnutí (cca. 45 MPa), avšak pro pokles pevnosti mezi 7. – 28. dnem, nakonec skončil pod výslednou pevností vzorku geopolymerního betonu C.

Výsledky všech zkoušek pevnosti v tlaku byly podrobeny základní statistické analýze, pro nalezení rozpětí správné hodnoty a pro reprezentování výsledků krabicovými grafy s vhodnějším vyjádřením míry spolehlivosti výsledku. Obdobná analýza výsledků nebyla provedena u pevnosti v tahu za ohybu pro nižší soubor dat neumožňující analýzy provést.

Během práce bylo zjištěno, že se snížením obsahu křemičitého písku v geopolymerním betonu, klesala i tendence geopolymerních betonů tvořit výkvěty. U vzorků geopolymerních betonů B a C s vysokými obsahy ocelárenské strusky se výkvěty neprojevili, nebo jen v minimálním množství.

Pro další pokračování výzkumu navrhujeme využití tzv. vibračních tyčí pro lepší zhutnění matriálu po nalití do forem, dále rozšíření experimentů o sady vzorků s vyšším součinitelem W/B a na základě srovnání našich výsledků s literárními údaji [26–29] také použití vodního skla s hodnotou Ms 0,8 – 1,2.

## **LITERATURA**

- SOUKAL, F. et al. Geopolymers- amorphous ceramics via solution. In Some thermodinamic, structurals and behavioral aspects of materials accentuating noncrystalline states;. Pilsen 2009. Plzeň, CZ: OPS Nymburk, 2009. s. 556-584. ISBN: 978-80-87269-06- 0.
- [2] DAVIDOVITS, Joseph . Why the pharaohs built the Pyramids with fake stones.
   2nd Revised edition edition. Saint-Quentin (Francie) : Geopolymer Institute,
   2009. 288 s. ISBN 9782951482043.
- [3] DAVIDOVITS, Joseph. Synthesis of new high-temperature Geopolymers for reinforced plastics and composites, USA, SPE PACTEC'79, 1979.
- [4] SVOBODA, Luboš, et al. Stavební hmoty. první české vydání. Bratislava : Jaga group s.r.o., 2004. 471 s. ISBN 80-8076-007-1.
- [5] JIRÁSEK, J.; VAVRO, M. . Nerostné suroviny a jejich využití. Ostrava : Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. 360 s. Dostupné z WWW: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka\_pojiva.html>. ISBN 978-80-248-1378-3.
- [6] AÏTCIN, Pierre Claude. Vysokohodnotný beton. 1. vydání. Praha : Informační centrum ČKAIT, 2005. 320 s. ISBN 80-86769-39-9.
- [7] COLLEPARDI, Mario. Moderní beton. 1. vydání. Praha : Informační centrum ČKAIT, 2009. 344 s. ISBN 978-80-87093-75-7
- [8] Technické normy.cz. Technické normy.cz [online]. 1.6.2001 [cit. 2011-05-05].
   ČSN EN 197-1 Cement Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Dostupné z WWW: <a href="http://import.technickenormy.cz/nahledy/61819\_nahled.htm">http://import.technickenormy.cz</a>
- [9] MASSAZZA, Franco. Pozzolanic cements. Cement and Concrete composites [online]. 1993, vol. 15, issue 4, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWF-47YF51J-10/2/d374a85d7777bc7ca122a462a1ddff20">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWF-47YF51J-10/2/d374a85d7777bc7ca122a462a1ddff20</a>. ISSN 0958-9465.
- [10] KUMAR, Sanjay, et al. Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement. *Cement and Concrete Composites* [online]. Září 2008, 30, 8, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWF-4SM62D7-1/2/b4878d34135869d7103dc9194424b6ec">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWF-4SM62D7-1/2/b4878d34135869d7103dc9194424b6ec</a>>. ISSN 0958-9465
- BELLMANN, F., et al. Activation of blast furnace slag by a new method. Cement and Concrete Composites [online]. Srpen 2009, 39, 8, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <<u>http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWG-4WM68H3-</u>

1/2/25a3d4e5c54b98b23ee89b787f4e31ad>. ISSN 0008-8846.

- [12] WANG, George; WANG, Yuhong ; GAO, Zhili . Use of steel slag as a granular material: Volume expansion prediction and usability criteria. *Journal of Hazard-ous Materials* [online]. 15.12.2010, Volume 184, 1-3, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGF-50W1TM1-B/2/386a2443793a2bdf500b3d3b3422167f">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGF-50W1TM1-B/2/386a2443793a2bdf500b3d3b3422167f</a>>. ISSN 0304-3894.
- [13] MAAS, Andrew J., et al. Alkali silica reactivity of agglomerated silica fume. *Cement and Concrete Composites*[online]. únor 2007, 37, 2, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWG-4MJS072-1/2/9089f45b8500ea3a659436f2648a839c">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWG-4MJS072-1/2/9089f45b8500ea3a659436f2648a839c</a>>. ISSN 0008-8846.
- BODDY, A. M.; HOOTON, R. D.; THOMAS, M. D. A. The effect of product form of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Composites* [online]. Srpen 2000, 30, 7, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWG-419BFKV-J/2/928f7a2e6b0ce94951b245394e870c57">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWG-419BFKV-J/2/928f7a2e6b0ce94951b245394e870c57</a>>. ISSN 0008-8846.
- [15] AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. Progress in Energy and Combustion Science [online]. June 2010, vol. 36, no. 3, [cit. 2011-03-22].
   Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3W-4Y1MSXR-1/2/b202e696b2e3bb4438aa3c200823b3d8">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3W-4Y1MSXR-1/2/b202e696b2e3bb4438aa3c200823b3d8</a>>.
- [16] CHINDAPRASIRT, P. ; PIMRAKSA, K. . A study of fly ash-lime granule unfired brick. *Powder technology* [online]. 15.2.2008, 182, 1, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH9-4NR18GK-1/2/31c55f0c37681dab8bf06394ce07b51c">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH9-4NR18GK-1/2/31c55f0c37681dab8bf06394ce07b51c</a>>. ISSN 0032-5910.
- [17] ZYRYANOV, V.V.; PETROV, S.A.; MATVIENKO, A.A. Characterization of spinel and magnetospheres of coal fly ashes collected in power plants in the former USSR. *Fuel* [online]. únor 2011, 90, 2, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3B-51BFWX3-1/2/4e30c4a23565adb6556c4e6beeb69a6c>. ISSN 0016-2361.
- [18] SINGH, D. N.; KOLAY, P. K. Simulation of ash-water interaction and its influence on ash characteristics. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. Březen 2002, Volume 28, Issue 3, [cit. 2011-05-08]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3W-44KPJ97-1/2/68d666b58808171adfe9dfd806371de4">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3W-44KPJ97-1/2/68d666b58808171adfe9dfd806371de4</a>. ISSN 0360-1285.
- [19] AL-ZBOON, Kamel; AL-HARAHSHEH, Mohammad S.; HANI, Falah Bani. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials [online]. 15 April 2011, Volume 188, Issues 1-3, [cit. 2011-05-08]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGF-523V3JM-B/2/4db6f5fcce7eee5708fb017d8a42a317">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGF-523V3JM-B/2/4db6f5fcce7eee5708fb017d8a42a317</a>. ISSN 0304-3894.

- [20] DAVIDOVITS, Joseph. *Geopolymer chemistry and applications*. 2nd edition. Saint-Quentin, France : Instute Géopolymére, 2008. 592 s. ISBN 2-9514820-1-9.
- [21] SCHMUCKER, Martin ; MACKENZIE, Kenneth J.D. Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer. Ceramics International [online]. 2005, Volume 31, Issue 3, [cit. 2011-05-08]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWH-4D98XKN-1/2/d58b323e91d90705df4918da9f7bf1af">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWH-4D98XKN-1/2/d58b323e91d90705df4918da9f7bf1af</a>>. ISSN 0272-8842.
- [22] PACHECO-TORGAL, Fernando; CASTRO-GOMES, Joao; JALALI, Said. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. Construction and Building Materials [online]. July 2008, Volume 22, Issue 7, [cit. 2011-05-08]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2G-4R718GM-2/2/67d8c7106f68e01dde1c70553b2a7b3d>. ISSN 0950-0618.
- [23] DUXON, P., et al. Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of Materials Science [online]. 19.12.2006, Volume 42, Number 9, [cit. 2011-04-20].
  Dostupný z WWW: <a href="http://springerlink.com/content/x1p0216567487w12/">http://springerlink.com/content/x1p0216567487w12/</a>.
  ISSN 2917-2933.
- [24] DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer Institute [online]. 2011 [cit. 2011-04-20]. New scientific word for METAKAOLIN. Dostupné z WWW: <http://www.geopolymer.org/faq/new-scientific-word-for-metakaolin>.
- [25] HANYKÝŘ, Vladimír; KUTZENDÖRFER, Jaroslav. Technologie keramiky. Hradec Králové : Vega s.r.o., 2000. 287 s. ISBN 80-900860-6-3.
- [26] CHEN, Ji-Hsien ; HUANG, Jong-Shin ; CHANG, Yi-Wen . Use of reservoir sludge as a partial replacement of metakaolin in the production of geopolymers. *Cement and Concrete Composites* [online]. Květen 2011, Volume 33, Issue 5, [cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWF-52C8FT8-1/2/b30111e6304b2e2e3282a76a055f84b0">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWF-52C8FT8-1/2/b30111e6304b2e2e3282a76a055f84b0</a>>. ISSN 0958-9465.
- [27] YANG, Keun-Hyeok . Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Construction and Building Materials* [online]. Září 2008, Volume 22, Issue 9, [cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2G-4PHSFBM-1/2/c65ea0005f19fb4af425437c8b615cce">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2G-4PHSFBM-1/2/c65ea0005f19fb4af425437c8b615cce</a>>. ISSN 0950-0618.
- [28] WONGPA, J., et al. Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete. *Materials & Design* [online]. Prosinec 2010, Volume 31, Issue 10, [cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TX5-502977G-1/2/caafbf0630004875b8926d1e697be79f">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TX5-502977G-1/2/caafbf0630004875b8926d1e697be79f</a>>. ISSN 4748-4754

- [29] ATIS, Cengiz Duran, et al. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar . Construction and Building Materials [online]. Leden 2009, Volume 23, Issue 1, [cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2G-4R718GM-1/2/8b68f91b4b03686083a41a1b824aa28a">http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2G-4R718GM-1/2/8b68f91b4b03686083a41a1b824aa28a</a>>. ISSN 0950-0618.
- [30] OPRAVIL, Tomáš ústní sdělení (odborný asistent VUT v Brně, Purkyňova 118, Brno) dne 18. května 2010.
- [31] OPRAVIL, Tomáš; KOPLÍK, Jan; MÁSÍLKO, Jiří ústní sdělení (VUT v Brně, Purkyňova 118, Brno) dne 21. května 2010.
- [32] OPRAVIL, Tomáš; ŠOUKAL, František; KOPLÍK, Jan; ústní sdělení (VUT v Brně, Purkyňova 118, Brno) dne 25. května 2010.
- [33] WASSERBAUER, Jaromír . Lokální zkoušky mechanických vlastností materiálů. Brno, 2008. 100 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Dostupné z WWW: <http://www.vutbr.cz/www\_base/zav\_prace\_soubor\_verejne.php?file\_id=13872>.
- [34] Heidelbergcementgroup. Heidelbergcement [online]. 2009 [cit. 2011-04-21].BEZPEČNOSTNÍLIST.VWW:<http://www.heidelbergcement.cz/cement/data/upload/4a277d21a5d4f.pdf>.

# SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

## Použité zkratky

ASTM	Americká společnost pro testování materiálů
$C_2S$	dikalcium–silikát
$\gamma - C_2 S$	γ–dikalcium–silikát
C <sub>2</sub> MS	dikalcium-metal-silikát
C <sub>3</sub> S	trikalcium–silikát
C <sub>3</sub> A	triklacium–aluminát
C <sub>4</sub> AF	tetrakalcium–aluminát ferrit
C4AS	tetrakalcium-alumino silikát
CRS	kalcinovaný přehradní kal
CS	kalcium silikát
СН	vápenný hydrát (hydroxid vápanatý)
C-A(F)-H	kalcium-aluminát(ferit) hydrát
C–S–H	kalcium–silikátový hydrát
ČSN	Česká státní norma
FA	popílek
GGBS	granulovaná vysokopecní struska
GPB	geopolymerní beton
LOI	ztráta žíháním
LSS	sodné vodní sklo
MK-750	metakaolin připravený při 750°C
M <sub>s</sub>	modul vodního skla
P/Agg	poměr mezi množstvím geopolymerní matrice a ostřivem
RHBA	popel z rýžových otrub
S/A	poměr roztokové složky a ostřiv
SC	uhličitan sodný
SEM	skenovací elektronový mikroskop
SH	hydroxid sodný
SSS	pevný křemičitan sodný

SSSR	Svaz Sovětských Socialistických Republik
W/B	poměr vody vůči pojivu (vodní součinitel)
W/C	poměr vody vůči cementu (vodní součinitel)
XRF	Rentgenová fluorescence

## Veličiny a jednotky:

$\sigma_{ m p,d}$	(MPa)	pevnost v tlaku
$\sigma_{_{p,28d}}$	(MPa)	pevnost v tlaku po 28 dnech
$\sigma_{ m p,o}$	(MPa)	pevnost v tahu za ohybu
m	(g)	hmotnost zátěže
g		gravitační zrychlení
l	(m)	vzdálenost podpěr
h	(m)	výška trámce
b	(m)	šířka trámce
k		přístrojová konstanta
S	(m <sup>2</sup> )	zkušební plocha
F <sub>p</sub>	(kN)	síla provádějící zatížení
$\overline{x}$	1	průměrná hodnota
S	1	směrodatná odchylka
Q <sub>A</sub>		koeficient kvality alkalického aktivátoru
Speciální symboly	/ <b>:</b>	
++++		vysoké zastoupení
+++		významné zastoupení
++		málo zastoupen
+		zastoupen

\_\_\_\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nabývá hodnoty veličiny, z které vycházejí data pro aplikaci.

# SEZNAM PŘÍLOH

A	Tabulka složení cementů dle ČSN EN 197-1	<b>P1</b>
B	Tabulky	P2
С	Tabulky 2	<b>P3</b>
D	Tabulky 3	P4
E	Granulometrická křivka OS Třinec nemletá 1.7.2008	P5
F	Tabulky 4	<b>P6</b>
G	Tabulky 5	<b>P7</b>
H	Rentgenový difraktogram popílku Počerady 5BL	<b>P8</b>
Ι	Rentgenový difraktogram strusky Ostrava 380 VR	<b>P9</b>
J	Rentgenový difraktogram strusky Třinec	P10

# A TABULKA SLOŽENÍ CEMENTŮ DLE ČSN EN 197-1

			Složení (poměry složek podle hmotnosti) <sup>a)</sup>										
	Označení 27	výrobků	Hlavní složky										
Hlavní druhy	(druhy ceme	(druhy cementů pro		Vysokopecní struska	Křemičitý úlet	Puc	olány	Popílky		Kalcinovaná břidlice	Váp	enec	Doplňující
	obecné po	oužití)				přírodní	přírodní kalcinované	křemičité	vápenaté				složky
			к	s	D <sub>p)</sub>	P	Q	V	w	т	L	LL	
CEMI	Portlandský cement	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	struskový cement	CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský cement s křemičitým úletem	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Dectlondals	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portianusky	CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	_	0-5
	cement	CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
CEM II	popílkový cement	CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Portlandský	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	cement s kalcinovanou břidlicí	CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Deathersdate	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
	Portiandsky	CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
	s vánencem	CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
	o vaponeem	CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Portlandský	CEM II/A-M	80-94	<				6-2					>
	cement směsný <sup>c)</sup>	CEM II/B-M	65-79	<				21-3	5				>
	14-14-14	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III	vysokopecni	CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	cement	CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEMIN	Pucolánový	CEM IV/A	65-89	-	<		11-35		>	-	-	-	0-5
CEMIN	cement <sup>c)</sup>	CEM IV/B	45-64	-	<		36-55		>	-	-	-	0-5
CENT	Contanti comercial	CEM V/A	40-64	18-30	-	<	18-30	>	-	-	-	-	0-5
CEMV	CEM V Smesný cement <sup>4</sup> CEM V/B			31-50	-	<	31-50	>	-	-	-	-	0-5

Obrázek 1: Tabulka složení různých druhů cementů podle normy ČSN EN 197-1 [34]

## **B** TABULKY

Hlavní ox	kidy									
složka	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	<b>K</b> <sub>2</sub> <b>O</b>	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	<b>P</b> <sub>2</sub> <b>O</b> <sub>5</sub>
%hm	47,3	29,8	4,31	0,88	1,51	1,29	1,06	19,2	1,43	0,27
Doplňkov	vé oxidy	7								
složka	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CoO	NiO	CuO	ZnO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>
%hm	0,02	0,18	0,07	0,02	0,02	0,03	0,07	0,08	0,02	0,03

Tabulka 1: Oxidové složení vysokoteplotního popílku Počerady 5BL

Tabulka 2: Mineralogické složení vysokoteplotního popílku Počerady 5BL

Minerál	Zastoupení
Mullit	+++
Křemen	+++
Merwinit	+
Hematit	+
Huntit	+
TiO <sub>2</sub>	+

(++++ vysoké zastoupení, +++ významné zastoupení, ++ málo zastoupen, + zastoupen)

Tabulka 3: Oxidové složení vysokopecní strusky Ostrava 380 VR

Hlavní oxidy										
složka	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
%hm	34,7	9,05	41,1	0,411	0,901	10,5	1,46	0,252	0,960	0,545
Doplňkov	vé oxidy	7								
složka	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$P_2O_5$	ZrO <sub>2</sub>	CoO	NiO					
%hm	0,01	0,0161	0,03	0,02	0,02					

## C TABULKY 2

Tabulka 4: Mineralogické složení vysokopecní strusky Ostrava 1.7.2008

Minerál	Zastoupení
Akermanit	+++
Kalcit	++
Merwinit	++
Křemen	+
Rutil	+
Vatarit	+
Mikroklin	+
MgSiO <sub>3</sub>	+
K <sub>2</sub> MgSiO <sub>4</sub>	+

(++++ vysoké zastoupení, +++ významné zastoupení, ++ málo zastoupen, + zastoupen)

Tabulka 5: Mineralogické složení ocelárenské strusky Třinec nemleté

Minerál	Zastoupení
Amorfní f.	++++
Kalcit	+++
Akermanit	+++
Živce	++
Merwinit	++
Křemen	+
Hematit	+
Wustit	+
Grafit	+

(++++ vysoké zastoupení, +++ významné zastoupení, ++ málo zastoupen, + zastoupen)

## **D** TABULKY 3

Frakce	<0,200	0,200	0,315	0,500	0,800	1,000	1,400
m <sub>F</sub>	66,2	37,72	28,52	39,04	39,3	30,67	27,48
Zastoupení (%)	13,26%	7,55%	5,71%	7,82%	7,87%	6,14%	5,50%
Frakce	1,600	2,000	2,500	5,000	6,300	Cel	kem
m <sub>F</sub>	36,39	22,69	139,69	22,5	9,21		499,41
Zastoupení (%)	7,29%	4,54%	27,97%	4,51%	1,84%		100,00%

Tabulka 6: Granulometrické stanovení ocelárenské strusky Třinec nemleté 1.7.2008

Tabulka 7: Zrnitost písků dle ČSN 72 1208

Frakce		Síto č. (ČSN 15 3105)	Zbytek na sítě (%)		
		0,08	98±2		
PGFJ Jem	Jemná	0,16	88±5		
		0,5	67±5		
PGES	Střední	0,5	67±5		
1013		1,00	33±5		
PGFH 1		1,00	33±5		
	Hrubá	1,6	5±5		
		2	max. 0,5		
# E GRANULOMETRICKÁ KŘIVKA OS TŘINEC NEMLETÁ 1.7.2008



Obrázek 2: Graf granulometrické křivky vyjadřující procentuální obsah jednotlivých frakcí částic ocelárenské strusky Třinec nemleté 1.7.2008 stanovený sítovou analýzou.

#### F TABULKY 4

Tabulka	8:	Tabulka	naměřených	rozměrů	připravených	trámečků.	Rozměry	jsou	uvedeny
v mm.									

IS	vzorek	А		В		С		D	
Č	rozměr	b	h	b	h	b	h	b	h
po 1 dni	1	20	19,8	20,01	21,38	20,03	20,98	19,65	21,41
	2	20,22	20,32	20,16	20,73	19,97	20,94	19,98	21,28
	3	19,91	19,19	20,14	20,77	20,03	14,75	20,33	21,21
po 7 dnech	1	20,09	19,98	20,05	20,32	20,19	21,62	19,98	20,04
	2	20,08	19,94	20,04	20,79	19,91	21,62	19,94	19,80
	3	20,07	20,00	20,09	20,48	20,15	21,17	20,00	20,66
po 28 dnech	1	20,16	20,96	20,33	20,89	20,05	20,33	20,09	21,06
	2	20,02	20,91	19,93	20,81	20,26	20,36	20,08	21,42
	3	20,21	20,65	20,12	20,75	20,12	19,59	20,1	21,36

Tabulka 9: Stanovené hmotnosti závaží Michaelisovým přístrojem (jednotky g)

čas	vzorek	1	2	3
	А	197,80	304,85	506,92
dn	В	601,87	624,64	581,26
0 1	С	533,66	480,22	257,46
1	D	245,75	157,25	206,30
po 7 dnech	А	500,69	583,31	555,11
	В	702,17	881,70	716,91
	С	896,12	733,49	671,39
	D	653,07	695,09	817,12
po 28 dnech	Α	449,66	629,40	567,35
	В	1064,04	964,80	1096,48
	С	773,11	773,60	774,32
	D	687,33	969,96	960,83

### G TABULKY 5

čas	1	1			2	3	
	vzorek	а	b	а	b	а	b
po 1 dni	A	4,00	6,00	4,75	5,50	5,50	5,63
	В	4,75	3,75	5,50	4,25	5,00	4,75
	C	4,00	3,00	4,25	4,25	4,50	4,25
	D	2,00	1,50	1,75	1,75	1,50	1,75
ch	A	11,50	11,25	13,75	15,25	14,75	14,75
lnec	В	19,50	17,75	18,50	17,75	17,75	17,75
7 0	C	12,00	11,25	13,75	11,00	14,50	15,75
bc	D	8,75	8,00	9,00	8,00	8,00	7,50
po 28 dnech	A	15,25	12,25	14,25	15,00	20,25	14,75
	В	15,25	13,00	20,25	14,00	14,00	12,25
	C	14,50	14,00	18,00	23,00	10,75	16,00
	D	7,00	7,50	7,50	5,75	7,25	8,00

Tabulka 10: Naměřené destrukční síly pro jednotlivé vzorky geopolymerního betonu v období 1, 7 a 28 dní. Hodnoty jsou uvedeny v jednotkách kN.

### H RENTGENOVÝ DIFRAKTOGRAM POPÍLKU POČERADY 5BL



45-1433 (\*) - Titanium Oxide - TIOZ - Y: 6.25 % - dx by: 1. - WL: 1.5405 - Orthorhombio - a 4.50100 - b 5.45300 - c 2.55500 - alpha 50.000 - beis 50.000 - gamma 50.000 - Frimitive - Fibrer (62) - 4 - 137.042 -

Obrázek 3: Rentgenový difraktogram popílku Počerady 5BL z 1.7.2008



**RENTGENOVÝ DIFRAKTOGRAM STRUSKY OSTRAVA 380 VR** 

Obrázek 4: Rengenový difraktogram vysokopecní strusky Ostrava 380VR, jemně mleté pod označením Směsná struska Štramberk (SMŠ)

## J RENTGENOVÝ DIFRAKTOGRAM STRUSKY TŘINEC



Obrázek 5: rentgenový difraktogram Ocelárenské strusky Třinec 1.7.2008