



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV CHEMIE

INSTITUTE OF CHEMISTRY

**BINÁRNÍ ALKALICKY AKTIVOVANÉ KOMPOZITNÍ
MATERIÁLY S CIHELNÝM PRACHEM**

BINARY ALKALI-ACTIVATED COMPOSITE MATERIALS WITH BRICK POWDER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Cecílie Mizerová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. PAVEL ROVNANÍK, Ph.D.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Cecílie Mizerová
Název	Binární alkalicky aktivované kompozitní materiály s cihelným prachem
Vedoucí práce	doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2017
Datum odevzdání	12. 1. 2018

V Brně dne 31. 3. 2017

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

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

PODKLADY A LITERATURA

1. RAKHIMOVA, N. R.; RAKHIMOV, R. Z. Alkali-activated cements and mortars based on blast furnace slag and red clay brick waste. *Materials & Design*, 2015, 85: 324-331.
2. REIG, L., TASHIMA, M. M., SORIANO, L., BORRACHERO, M. V., MONZÓ, J., PAYÁ, J. Alkaline activation of ceramic waste materials. *Waste and Biomass Valorization*, 2013, 4(4), 729-736.
3. ZEDAN, S. R., MOHAMED, M. R., AHMED, D. A., MOHAMMED, A. H. Effect of demolition/construction wastes on the properties of alkali activated slag cement. *HBRC Journal*, 2015.
4. SUN, Z., CUI, H., AN, H., TAO, D., XU, Y., ZHAI, J., LI, Q. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. *Construction and Building Materials*, 2013, 49: 281-287.
5. REIG, L., TASHIMA, M. M., BORRACHERO, M. V., MONZÓ, J., CHEESEMAN, C. R., PAYÁ, J. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Construction and Building Materials*, 2013, 43: 98-106.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Provedte literární rešerši týkající materiálů na bázi alkalicky aktivovaných aluminosilikátů. Zaměřte se především na binární systémy, kde minimálně jednou ze složek je odpadní cihelný prach. Při zpracování tématu se věnujte mechanickým a technologickým vlastnostem a mikrostruktuře těchto materiálů.

V experimentální části připravte směsná geopolymerní pojiva, v nichž jednou ze složek bude cihelný prach a druhou složkou bude struska, popílek nebo metakaolin v různých hmotnostních poměrech, a stanovte 7denní mechanické vlastnosti. U vybraných směsí stanovte mechanické vlastnosti po 28 dnech, reologické vlastnosti čerstvých směsí a mikrostrukturu zatvrdlého pojiva. Výsledky zpracujte do přehledných grafů a tabulek a vyhodnoťte. Rozsah práce 60 až 90 stran.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP zpracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na použití cihelného prachu při výrobě směsných dvousložkových alkalicky aktivovaných pojiv se struskou, metakaolinem a popílkem. Teoretická část shrnuje současné oblasti použití keramického odpadu ve stavebnictví a technologii pojiv a předpoklady cihelného prachu pro alkalickou aktivaci. Geopolymery na bázi cihelného prachu vyrobené v experimentální části byly podrobeny zkouškám mechanických vlastností, porozity a mikrostruktury, tokové chování čerstvých geopolymerů bylo hodnoceno reometrickým měřením. V souladu s výsledky je možné říci, že cihelný prach může být vhodným prekurzorem pro směsná pojiva s metakaolinem a struskou, tyto vzorky vykázaly dobré mechanické vlastnosti i mikrostrukturu. Kombinace s popílkem byla méně vhodná kvůli rychlému tuhnutí, regulátor tuhnutí použitý v těchto pojivech způsobil značné zhoršení mechanických vlastností materiálu.

KLÍČOVÁ SLOVA

alkalická aktivace, geopolymer, cihelný prach, směsné pojivo, metakaolin, struska, popílek, mikrostruktura, mechanické vlastnosti

ABSTRACT

The thesis is focused on the application of brick powder in production of binary alkali-activated binders with metakaolin, slag and fly ash. The theoretical part summarizes recent fields of use of the ceramic waste in construction and binder industry and prerequisite properties of the brick powder for alkaline activation. Brick powder based geopolymers made in the experimental work were tested for their mechanical properties, porosity and microstructure, flow properties of the fresh geopolymers were evaluated by rheometric measurements. In accordance with the results it can be concluded that brick powder could be a suitable precursor for blended binders with metakaolin and slag, these samples exhibited good mechanical properties and microstructure characteristics. The combination with fly ash was less applicable due to a rapid setting, hardening retarder used in these binders caused significant deterioration of the mechanical properties of the material.

KEYWORDS

alkaline activation, geopolymer, brick powder, blended binder, metakaolin, slag, fly ash, microstructure, mechanical properties

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Cecílie Mizerová *Binární alkalicky aktivované kompozitní materiály s cihelným prachem*.
Brno, 2017. 73 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav
chemie. Vedoucí práce doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 14. 10. 2017

Bc. Cecílie Mizerová
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří zejména rodině a přátelům, kteří mě podporovali v průběhu celého studia na vysoké škole. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat doc. RNDr. Pavlu Rovnaníkovi, PhD. za odborné a pedagogické vedení v průběhu práce a paní Naděždě Krmíčkové za pomoc s prováděním laboratorních zkoušek.

OBSAH

I. ÚVOD.....	13
II. TEORETICKÁ ČÁST	15
1. Keramický odpad ve stavebnictví.....	15
1.1. Výroba a zdroje.....	15
1.2. Použití	16
1.2.1. Zásypový materiál.....	16
1.2.2. Výroba cementových malt a betonů	16
1.2.2.1. Cihelný prach jako částečná náhrada cementu	16
1.2.2.2. Kamenivo z cihelného recyklátu	17
1.2.3. Vápenné omítky s příměsí cihelného prachu	17
2. Alkalicky aktivované materiály	17
2.1. Historie.....	17
2.2. Mechanismus reakcí	18
2.3. Materiály pro výrobu	20
2.3.1. Alkalické aktivátory.....	20
2.3.1.1. Alkalické hydroxidy	21
2.3.1.2. Alkalické křemičitany (vodní sklo)	21
2.3.2. Hlinitokřemičitanové prekurzory.....	21
2.3.2.1. Vysokopecní struska.....	21
2.3.2.2. Popílek.....	22
2.3.2.3. Metakaolin.....	23
3. Alkalická aktivace cihelného prachu	24
3.1. Vlastnosti alkalicky aktivovaného cihelného prachu.....	24
3.1.1. Reakční produkty a mikrostruktura	24
3.1.2. Mechanické vlastnosti.....	25

3.1.3. Působení vysokých teplot.....	25
3.2. Faktory ovlivňující reaktivitu cihelného prachu	26
3.2.1. Chemické a mineralogické složení	26
3.2.2. Pucolánová aktivita	27
3.2.3. Velikost částic a měrný povrch	28
3.2.4. Druh a koncentrace alkalického aktivátoru	28
3.2.5. Ošetřování a vliv vysokých teplot.....	29
3.3. Směsná pojiva s cihelným prachem	30
3.3.1. Systém cihelný prach - struska.....	30
3.3.1.1. Vlastnosti čerstvého pojiva	30
3.3.1.2. Mikrostruktura	31
3.3.1.3. Mechanické vlastnosti.....	31
3.3.1.4. Trvanlivost	32
3.3.2. Systém cihelný prach - popílek	33
III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
1. Cíle a metodika práce	34
2. Materiály	35
2.1. Hlinitokřemičité materiály	35
2.1.1. Cihelný prach	35
2.1.2. Metakaolin.....	35
2.1.3. Popílek.....	35
2.1.4. Vysokopecní struska	35
2.2. Alkalický aktivátor.....	35
2.2.1. Vodní sklo	35
2.2.2. Hydroxid sodný p.a.	36
2.3. Křemenný písek.....	36
2.4. Přísady.....	36

2.4.1. Hydrofosforečnan sodný čistý ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).....	36
2.4.2. Citronan draselný neutrální p.a. ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	36
2.5. Voda.....	36
3. Provedené zkoušky a zkušební metody	37
3.1. Zkouška pevnosti v tahu za ohybu.....	37
3.2. Zkouška pevnosti v tlaku	37
3.3. SEM snímkování.....	38
3.4. Vysokotlaká rtuťová porozimetrie.....	38
3.5. Reometrická měření.....	38
4. Etapa I.....	39
4.1. Receptury a příprava zkušebních těles.....	39
4.2. Výsledky a výběr směsí pro další etapu.....	40
5. Etapa II.....	42
5.1. Regulace tuhnutí popílkových geopolymérů	42
5.2. Receptury a příprava zkušebních těles.....	43
5.3. Pojiva pro reometrická měření.....	43
6. Diskuze výsledků (Etapa II)	44
6.1. Spotřeba záměsové vody	44
6.1. Objemová hmotnost malt.....	45
6.2. Vzhled zkušebních těles a výkvěty.....	46
6.3. Mechanické vlastnosti.....	47
6.3.1. Systém cihelný prach – metakaolin	47
6.3.2. Systém cihelný prach – struska.....	48
6.3.3. Systém cihelný prach – popílek	50
6.3.4. Čistý cihelný prach	50
6.4. Mikrostruktura	51
6.4.1. Systém cihelný prach – metakaolin	51

6.4.2. Systém cihelný prach – struska	52
6.4.3. Systém cihelný prach – popílek	53
6.5. Charakteristika pórového systému	54
6.5.1. Systém cihelný prach – metakaolin.....	54
6.5.2. Systém cihelný prach – struska	57
6.5.3. Systém cihelný prach – popílek	59
6.6. Reologické vlastnosti past.....	60
6.6.1. Systém cihelný prach – metakaolin.....	60
6.6.2. Systém cihelný prach – struska	62
6.6.3. Systém cihelný prach – popílek	64
IV. ZÁVĚR	66
V. LITERATURA.....	69

I. ÚVOD

Se stále rostoucími požadavky na kvalitu lidského života i životního prostředí je v dnešní době nutné kontinuální zvyšování efektivity produkce ve všech ohledech lidské činnosti. Jednou z cest, jak tohoto stavu dosáhnout, je zavedení principů tzv. cirkulární ekonomiky. Mezi hlavní cíle patří zajištění cirkulace materiálních toků tak, aby mohl být odpad vnímán jako potenciální výrobní vstup, tedy maximálně využít druhotných surovin a co nejvíce snížit využívání neobnovitelných zdrojů. Pro zajištění dlouhodobě udržitelné výstavby je naprosto nezbytné aplikovat tyto principy i ve stavebnictví, které představuje velmi významné průmyslové odvětví.

Portlandský cement se jako tradiční hydraulické pojivo používá při přípravě pojiv už od 19. století a dnes tvoří nepostradatelnou surovinu pro velkoobjemovou výrobu betonu a železobetonu. Jeho produkce se ovšem neobejde bez použití primárních nerostných surovin a fosilních paliv, je velmi energeticky náročná a navíc nadměrně zatěžuje životní prostředí emisemi oxidu uhličitého s negativním dopadem na globální klima. V technologii betonu proto panuje snaha hledat nejen vhodné příměsi, ale také nová bezcementová pojiva s nižší ekologickou zátěží, která by splňovala nároky moderní výstavby.

Alkalicky aktivované a geopolymerní materiály, jejichž výzkum trvá již desítky let, je možno považovat za vhodné alternativní pojivo. Jedná se totiž o bezvýpalovou technologii bez škodlivých emisí. Tyto materiály se považují za ekologické také díky tomu, že je pro jejich výrobu možné využít pestrou škálu průmyslových odpadů a vedlejších energetických produktů. V neposlední řadě jsou alkalicky aktivované látky atraktivní také velmi dobrými mechanickými vlastnostmi, chemickou i tepelnou stabilitou a tedy vysokou trvanlivostí.

Z materiálů úspěšně užívaných pro alkalickou aktivaci můžeme jmenovat různé druhy průmyslových strusek, popílků ze spalování fosilních paliv i jiného organického materiálu, metakaolin, různé druhy pálených jíílů, křemičité úlety, mikromletý vápenec a další. V současné době se častěji objevují studie ověřující možnosti opětovného využití stavebního a demoličního odpadu (betonové a cihelné zdivo, tašky apod.). Právě odpad z keramických výrobků svým složením vyhovuje požadavkům na alkalickou aktivaci a na rozdíl od některých jiných surovin je i dobře dostupný a cenově přijatelný.

Jedním z rysů alkalicky aktivovaných pojiv je značná variabilita, ať už se jedná o použité suroviny včetně alkalických aktivátorů, či následné vlastnosti vyrobené matrice. V mnoha případech bylo totiž zjištěno, že směsná pojiva mohou za určitých podmínek vykazovat výrazné zlepšení některých parametrů oproti pojivům jednosložkovým. Tématem této práce je prozkoumat a posoudit interakci odpadního cihelného prachu v dvousložkových alkalicky aktivovaných pojivech se struskou, popílkem a metakaolinem s ohledem na mikrostrukturu, mechanické a technologické vlastnosti pojiva.

II. TEORETICKÁ ČÁST

1. Keramický odpad ve stavebnictví

1.1. Výroba a zdroje

Cihelný stěp se řadí mezi keramické materiály, které lze definovat jako pevné anorganické nekovové polykrystalické látky nerozpustné ve vodě vyrobené keramickým výrobním způsobem. K hlavním surovinám pro výrobu patří cihlářské jíly a hlíny s obsahem jílových minerálů, které se smísí spolu s dalšími složkami (ostřiva, taviva aj.). Cihlářské výrobky (zdicí tvarovky, keramické stropní nosníky, střešní krytina) se obvykle tvarují ze surovinové směsi o vlhkosti 15–25 % a po vysušení se vypálí v tunelové peci na vysokou teplotu (850–1050 °C). Výpalem procesem slinování dochází ke zpevnění mikrostruktury stěpu [1].

Odpadní cihelnou drť i cihelný prach lze získat ze dvou hlavních zdrojů. Prvním a snadno dostupným zdrojem je vytříděná stavební suť z demolic cihelného zdiva. Ta se ale vyznačuje variabilitou složení a obsahem dalších materiálů, které znehodnocují její vlastnosti (zdicí malta). Proto se do pojiv používá pouze jako filler. Vhodnější alternativou je materiál z vadných výrobků nebo odpad z opracování přesných keramických tvarovek přímo z výrobních závodů, které v současnosti pro technologii přesného zdění vyžadují jejich řezání a zejména broušení. Takto získaný cihelný prach má díky stálým výrobním postupům v podstatě konstantní vlastnosti [2]. Hlavní typy cihelného odpadu jsou zobrazeny na *Obr. 1*.



(a)

(b)

(c)

Obr. 1. Vzhled a zrnitost cihelného odpadu: (a) odpadní suť z cihelného zdiva, (b) cihelný prach, (c) cihelná drť. [3–5]

1.2. Použití

Přestože se část cihelného prachu znovu vrací do výroby jako ostřívo surovinových směsí, naprostá většina cihelných odpadů se v současné době skládá. Další využití keramického odpadu ve stavebním i jiném průmyslu proto představuje dvojí výhody; omezení prostoru nutného k ukládání materiálu a zároveň snižování spotřeby neobnovitelných přírodních zdrojů a ochranu životního prostředí.

1.2.1. Zásypový materiál

Velké množství cihelného odpadu, který neobsahuje pouze cihelný střep, je možné využít jako velice levný zásypový materiál pro terénní úpravy a v silničním stavitelství. Materiál se obvykle zbaví nežádoucích cizorodých látek, podrtí a následně roztřídí dle zrnitosti do vybraných frakcí. Kvůli nižší pevnosti a zvýšené nasákavosti a namrzavosti se recyklát nehodí pro konstrukční vrstvy vozovek. Používá se pro zásypy a podsypy inženýrských sítí, zpevňování a úpravy povrchů, zlepšování zemin podloží a vyšších částí násypů (zejména ke zlepšení zrnitosti), rekultivace nebo v zahradnictví.

1.2.2. Výroba cementových malt a betonů

1.2.2.1. Cihelný prach jako částečná náhrada cementu

Již dříve bylo prokázáno, že příměsí cihelného prachu lze částečně nahradit portlandský cement bez výraznějšího zhoršení vlastností malty či betonu [6]. Při větší než 10% náhradě cementu cihelný prach výrazně zhoršuje zpracovatelnost betonu či malty a redukuje také jejich počáteční pevnost, v pozdější fázi hydratace se však pevnost dorovná referenčnímu betonu [6–8]. Cihelný prach však příznivě modifikuje pórovou strukturu matrice a snižuje průchodnost chloridových iontů materiálem, který prokázal i dobrou mrazuvzdornost. Příměs cihelného prachu také redukuje autogenní smrštění betonu [6] a případné objemové změny v důsledku alkalickokřemičité reakce [6, 9]. Cihelný prach jako příměs lze úspěšně použít i u vysokohodnotných betonů [8]. Chování betonu s cihelným prachem ovlivňuje především vodní součinitel, typ a dávka cihelného prachu, jemnost mletí a obsah skelné fáze ve střepu [6, 7].

1.2.2.2. Kamenivo z cihelného recyklátu

Kromě jemně mletého cihelného prachu se v technologii betonu uplatňují také větší frakce cihelné drti užívané jako umělé kamenivo. Cihelná drť má však oproti přírodnímu kamenivu nižší objemovou hmotnost a vyšší nasákavost [10], beton poté vykazuje nižší pevnost v tlaku i modul pružnosti. Vyšší porozita recyklátu negativně ovlivňuje celkovou propustnost a nasákavost betonu a s nimi spojenou mrazuvzdornost [10, 11]. Z tohoto důvodu je výhodnější použití cihelné drti jako náhrady pouze drobného kameniva [11]. Beton s cihelným recyklátem se tak používá převážně pro nekonstrukční účely a dekorativní výrobky, kde se využívá i jeho barvicího účinku. Další možnosti aplikace lze najít ve výrobě drenážního betonu používaného pro plošné odvodnění a odvzdušnění.

1.2.3. Vápenné omítky s příměsí cihelného prachu

Cihelný prach pozitivně ovlivňuje řadu vlastností vápenných omítek. V první řadě jde výrazný nárůst pevnosti v tlaku i pevnosti v tahu za ohybu (až o desítky procent ve srovnání s referenční omítkou) [12]. Omítky modifikované cihelným prachem rovněž vykazují zlepšení tepelně izolačních schopností. S rostoucím obsahem mikropórů klesá difúzní odpor pro vodní páru a zároveň klesá obsah kapilárních pórů, které umožňují nežádoucí transport kapalné vody. Mezi výhody patří také nižší tepelná vodivost omítky. [12, 13]. Díky uvedené struktuře a dobrým mechanickým vlastnostem je omítka velmi trvanlivá i v náročných podmínkách (vlhkost, výkyvy teplot) [13]. Koňáková a kol. [12] uvádí, že je možné cihelným prachem takto nahradit vápno i plnivo až do 50 %. Tento typ omítek z tradičních materiálů se hodí např. pro renovaci historických památek.

2. Alkalicky aktivované materiály

2.1. Historie

Alkalickou aktivací obecně se rozumí reakce pevných prekurzorů s obsahem hlinitokřemičitanů ve vysoce alkalickém prostředí. Počátky studia těchto materiálů spadají do první poloviny minulého století, kdy se tématem zabýval německý inženýr a chemik Kühl (1937), který zkoumal interakci strusky s alkalickými hydroxidy [14]. Detailněji se problematice věnoval Purdon (1940, Belgie), který studoval 30 různých

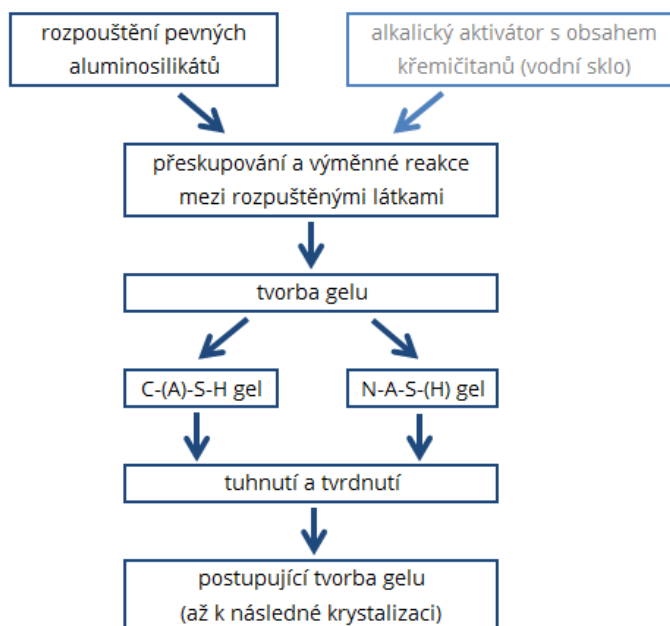
druhů strusek aktivovaných NaOH či $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v kombinaci se sodnými solemi. Purdon jako první rozpoznal jak výhody nového materiálu oproti betonu z Portlandského cementu (např. dobrá pevnost v tahu za ohybu), tak jeho největší nedostatky, především dávkování vody a alkalického aktivátoru [15].

Výraznou měrou k výzkumu alkalicky aktivovaných materiálů přispěli vědci v bývalém Sovětském svazu a Číně, kteří z důvodu nedostatku cementu hledali vhodné alternativní materiály. Důležitým centrem výzkumu je dodnes univerzita v Kyjevě, kde působil Gluchovsky (1957), který jako první popsal teoretické základy alkalicky aktivovaných materiálů, a dále Krivenko. Došlo zde i k vývoji některých standardů pro výrobu a použití alkalicky aktivovaných materiálů, které byly v praxi použity pro konstrukční i nekonstrukční účely [14].

Významnou osobností na poli alkalické aktivace je francouzský profesor Davidovits, který jako první použil termín „geopolymer“ (1981). Učinil tak v souvislosti se studiem interakce zásaditého prostředí na pálenou směs metakaolinu s vápencem a dolomitem, které po alkalické aktivaci získaly pravidelnou polymerní strukturu [14].

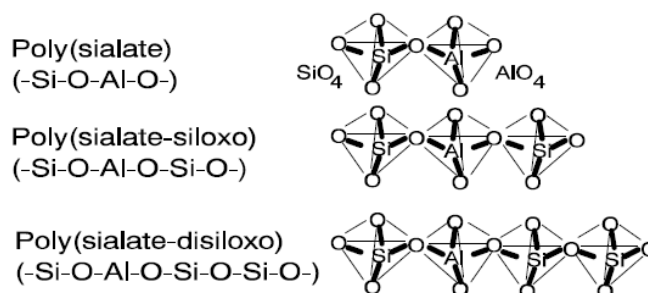
2.2. Mechanismus reakcí

Hydratací hlinitokřemičitanových prekurzorů ve vysoce zásaditém prostředí alkalického aktivátoru vznikají převážně amorfní C-(A)-S-H nebo N-A-S-(H) gely či jejich kombinace [16]. Odlišné složení vůči pojivům na bázi cementu, která jsou tvořena C-S-H gely a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, je proto příčinou rozdílných vlastností alkalicky aktivované matrice. Složení a vlastnosti vazebné fáze závisí na mnoha faktorech. Mezi nejdůležitější patří povaha hlinitokřemičitanového prekurzoru, druh a koncentrace alkalického aktivátoru, obsah přísad či příměsí a podmínky při ošetřování. Průběh alkalické aktivace je schematicky znázorněn na **Obr. 2**.

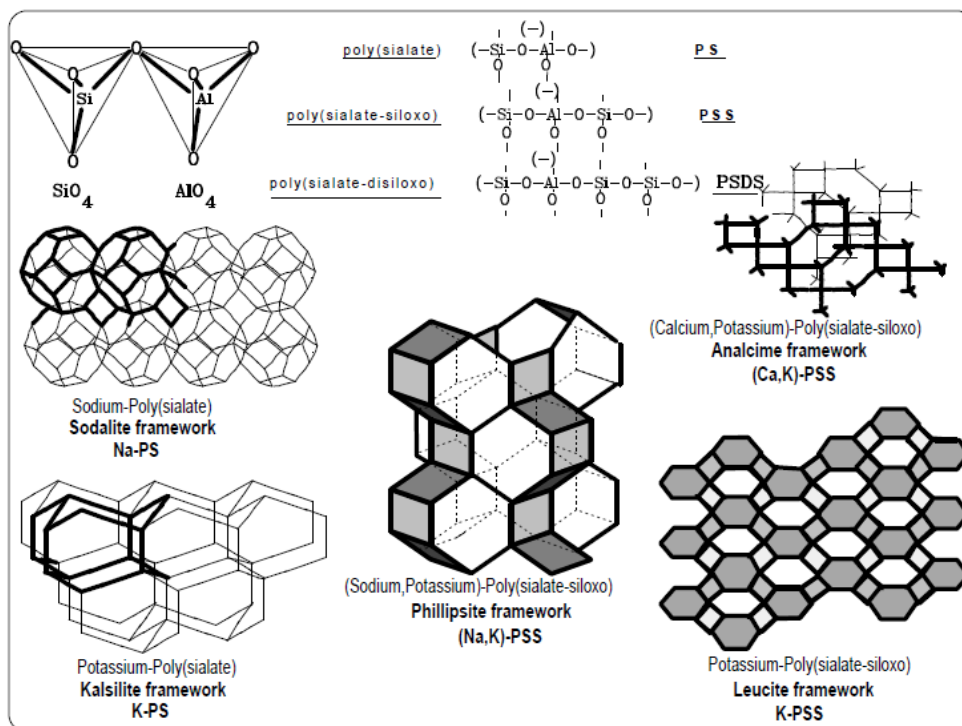


Obr. 2. Obecné schéma průběhu alkalické aktivace s možností přidání dodatečných křemičitanů v alkalickém aktivátoru (vodní sklo). Může vznikat pouze jeden typ hydratačních produktů nebo oba současně dle složení systému. (upraveno dle [16])

Za speciální podskupinu alkalicky aktivovaných materiálů lze označit geopolymery, které vznikají anorganickými polykondenzačními reakcemi polymerních hlinitokřemičitanů a alkalických křemičitanů. Struktura geopolymery má podobu vysoce organizované trojrozměrné sítě složené z SiO_4 a AlO_4 tetraedrů spojených kyslíkovými můstky [17, 18], jejichž záporný náboj musí být vyrovnán kladně nabitými ionty (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+). Davidovits [17] rozdělil geopolymerní struktury dle uspořádání sialátových skupin (dvojice tetraedrů SiO_4^{4-} a AlO_4^{5-} se sdíleným kyslíkem) na tři typy (**Obr. 3**), které se pak sdružují do řetězců a následně 3D sítě s převážně amorfním charakterem. (**Obr. 4**).



Obr. 3. Základní strukturní jednotky geopolymery. [18]



Obr. 4. Grafické znázornění podoby některých aluminosilikátových struktur v závislosti na typu základního sialátu a alkalického kationtu. [18]

2.3. Materiály pro výrobu

2.3.1. Alkalické aktivátory

Alkalický aktivátor je nezbytnou složkou pro přípravu alkalicky aktivovaných pojiv, neboť zajišťuje dostatečně vysoké pH prostředí nutné pro rozpouštění přítomných aluminosilikátů, následné srážení a tvorbu gelových struktur matrice. K alkalické aktivaci lze využít různých látek s dostatečným obsahem alkálií, přitom je nutné přizpůsobit jeho koncentraci tak, aby optimálně reagoval s vybranými aluminosilikáty. Aktivátory lze aplikovat ve formě prášku nebo roztoku a lze je rozdělit do šesti skupin (M: kation alkalického kovu) [14]:

- alkalické hydroxidy: MOH
- soli slabých kyselin (kromě křemičitanů): M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF
- křemičitany: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$
- hlinitany: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$
- hlinitokřemičitany $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$
- soli silných kyselin (kromě křemičitanů): M_2SO_4

2.3.1.1. Alkalické hydroxidy

Hydroxid sodný NaOH nebo draselný KOH jsou běžnými aktivátory při výrobě alkalicky aktivovaných pojiv [14, 15]. Důvodem je (na rozdíl od jiných hydroxidů) jejich snadná dostupnost, finanční nenáročnost a dobrá rozpustnost ve vodě i v alkoholu. Oba hydroxidy jsou běžně dostupné v čisté podobě jako tuhá látka bílé barvy, která se vyrábí elektrolyzou chloridu sodného nebo draselného. Jsou silně hygroscopické a mají vysoké korozivní účinky. Jedním z důsledků užití hydroxidu při alkalické aktivaci může být výkvětovitost způsobená reakcí nadbytečného NaOH se vzdušným CO₂, přitom NaOH bývá připisován větší vliv na tvorbu výkvětů oproti KOH [15].

2.3.1.2. Alkalické křemičitany (vodní sklo)

Spolu s hydroxidy patří vodní sklo k velmi vhodným a nejčastěji používaným alkalickým aktivátorům [19]. Vodní sklo je koloidní vodný roztok alkalického křemičitanu, strukturně Na₂O·nSiO₂ či K₂O·nSiO₂, který se nejčastěji vyrábí tavením sklářských písků při teplotách 1400–1600 °C a následným rozpouštěním rychle ochlazené taveniny v autoklávu. Nejdůležitějším parametrem v souvislosti s alkalickou aktivací při použití vodního skla je jeho křemičitý modul M_S , který udává poměr SiO₂/Na₂O (sodné sklo) nebo SiO₂/K₂O (draselné sklo). Křemičitý modul se běžně pohybuje v mezích 1,6–3,85, vodní skla mimo tento interval jsou méně stabilní a hůře se s nimi pracuje. S rostoucí hodnotou koncentrace u vodního skla stoupá jeho viskozita a klesá jeho rozpustnost ve vodě [14].

2.3.2. Hlinitokřemičitanové prekurzory

2.3.2.1. Vysokopeční struska

Vysokopeční struska vzniká jako vedlejší energetický produkt při výrobě surového železa ve vysoké peci. Pro alkalickou aktivaci je vhodné použít strusku rychle zchlazenou, tzv. granulovanou, a mletou na potřebnou jemnost (řádově 350–450 m²·kg⁻¹). Rychle zchlazená struska pak obsahuje maximální množství skelné amorfni fáze, která je předpokladem pro její reaktivitu. Latentně-hydraulické vlastnosti strusky je pak třeba vybudit vhodným alkalickým nebo síranovým budičem. Nejčastěji zastoupenými minerály ve strusce jsou gehlenit, akermanit, melilit (pevný roztok dvou

předchozích minerálů), merwinit, belit a wollastonit. Jejich chemické složení se může poměrně lišit v závislosti na čistotě železné rudy a použití struskotvorných přísad, největší část tvoří CaO a SiO₂ následované Al₂O₃ a MgO. Mezi další složky patří oxidy železa aj.

Hlavním hydratačním produktem alkalicky aktivované strusky jsou hydratované kalciumsilikáty (C-S-H (I) gely) s nízkým poměrem Ca/Si bez ohledu na to, zda byl k aktivaci použit pouze NaOH nebo NaOH v kombinaci s vodním sklem [14, 20, 21]. Mezi další vznikající fáze patří hydrotalcit a také krystalická fáze typu AFm [20]. Obsah Ca hraje při komplikovaném procesu hydratace strusky významnou roli a předpokládá se, že přispívá k vysoké pevnosti v tlaku [22]. Kromě množství však velmi záleží na chemické formě Ca a jeho schopnosti vytvářet C-S-H gely. Např. Oh a kol. [21] uvádí, že naopak u popílku byl vyšší přirozený obsah Ca v surovině ke škodě a snižoval výslednou pevnost matrice. Z hlediska alkalického aktivátoru je nevhodné příliš vysoké pH při reakcích, protože urychluje tvorbu Ca(OH)₂, a tím zpomaluje formování C-S-H gelů [23]. Alkalicky aktivovaná struska dosahuje vysokých pevností už v počátečních fázích hydratace, po 28 dnech není výjimkou pevnost nad 100 MPa. Nevýhodou je kratší doba zpracovatelnosti, vyšší smrštění matrice a sklon ke karbonataci a tvorbě výkvětů [24].

2.3.2.2. Popílek

Elektrárenský popílek je odpadním produktem ze spalování fosilních paliv v tepelných elektrárnách (černé a hnědé uhlí, lignit) nebo jiných organických látek. Nejvýznamnějším faktorem pro využití popílků pro alkalickou aktivaci je množství reaktivního SiO₂ v surovině (chemické a mineralogické složení), které je přímo ovlivněno teplotou spalování [25]. Při klasickém vysokoteplotním způsobu spalování dosahují teploty v ohništi 1100–1500 °C a popílků pak tvoří pravidelná, uzavřená (dutá) zrna kulovitého tvaru, jejichž hlavními fázemi jsou amorfní SiO₂, křemen, cristobalit, tridymit a mullit. Tyto popílků se proto používají nejčastěji. Druhým, méně používaným způsobem, je tzv. fluidní spalování, při němž se mletá surovina spaluje s přídavkem vápence při nízké teplotě 800–850 °C. Částice popílku jsou pak porézní, obsahují amorfní hlinitokřemičitou fázi, křemen a anhydrit. Problematický je především zvýšený obsah reaktivního volného vápna [26].

Dominantní fáze alkalicky aktivovaného popílku je tvořena amorfním geopolymerním hlinitokřemičítým gelem, u kterého se předpokládá hypotetická transformace v krystalické zeolitické struktury [14, 27]. Vzhledem k charakteru částic popílku je výhodou čerstvých geopolymérů jejich dobrá zpracovatelnost a poměrně malé množství vody nutné k požadovaným reologickým vlastnostem. Popílek se však v alkalickém prostředí rozpouští velmi pomalu, což obnáší značně zpomalený proces tuhnutí a náběh pevností u pojiv zrajících při běžných teplotách [14]. Pro urychlení reakcí a vyšší pevnost geopolymery je tudíž velmi účinné zvýšení teploty při ošetřování [14, 27]. Druhou možností pro zvýšení efektivity tvorby reakčních produktů je zvýšení pH při reakcích aplikací koncentrovanějších aktivátorů [14, 19, 27]. Použitím kombinovaného aktivátoru NaOH s křemičitými ionty se zvyšuje poměr Si/Al v N-A-S-H gelu, stupeň kondenzace a tím i pevnost pojiva. Naopak uhličitany ve směsi působí opačně [28]. Popílkový geopolymery je vysoce trvanlivý materiál, který díky nižší absorpci a absenci C-S-H gelů dobře odolává agresivnímu prostředí [29].

2.3.2.3. Metakaolin

Metakaolin nepatří mezi druhotné suroviny a vyrábí se kalcinací jílového minerálu kaolinitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nebo kaolinitických jíků při teplotách 600–900 °C. Po odchodu fyzikálně i chemicky vázané vody vzniká metakaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), který tvoří hlavní pucolánovou složku metakaolinu. Podmínky kalcinace suroviny jsou velmi důležité, neboť pokud teplota výpalu překročí horní hranici 900 °C, začnou se ve struktuře tvořit krystalické fáze a reaktivita metakaolinu klesá [14]. Metakaolin se pak upravuje mletím na velmi jemné částice a vyniká mimořádně velkým měrným povrchem (až 12 000 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

Vzhledem k tomu, že metakaolin obsahuje v podstatě jen SiO_2 a Al_2O_3 , lze jej po alkalické aktivaci stejně jako popílek označit jako pravý geopolymery, který je tvořen převážně amorfními N-A-S-H gely. Druh alkalického aktivátoru má velký vliv na vlastnosti pojiva, použití NaOH spolu s vodním sklem také výrazně přispívá k vyšší pevnosti [14, 22, 30]. Při rozpouštění částic metakaolinu může být uvolňování Al rychlejší než Si, Al pak může reagovat s křemičitany dodanými v alkalickém aktivátoru a tvořit hlinito-křemičitanové oligomery ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a dále geopolymeryzovat. N-A-S-H gel se pak může začít transformovat a tvořit krystalické zeolitické fáze [30]. Alkalicky aktivovaný metakaolin je díky jemnozrné struktuře homogenní a dosahuje

dobrých mechanických vlastností. Je vysoce odolný vůči kyselému prostředí, mořské vodě a síranům. Navíc je mimořádně odolný proti působení vysokých teplot a stabilní i při 1200–1400 °C, pevnost může za těchto podmínek i narůstat [22].

3. Alkalická aktivace cihelného prachu

Výzkumu alkalické aktivace cihelného prachu se v poslední době věnuje čím dál větší pozornost, protože keramický odpad představuje velký objem vhodného a lehce dostupného materiálu pro geopolymerizační reakce a výrobu nového alternativního pojiva (*Obr. 5*). Užití cihelného prachu v minerálních pojivech sahá až do starověkého Říma, kde byl aplikován do hydraulických malt [32].



Obr. 5. Výroba alkalicky aktivované matrice z odpadních cihlářských výrobků. [31]

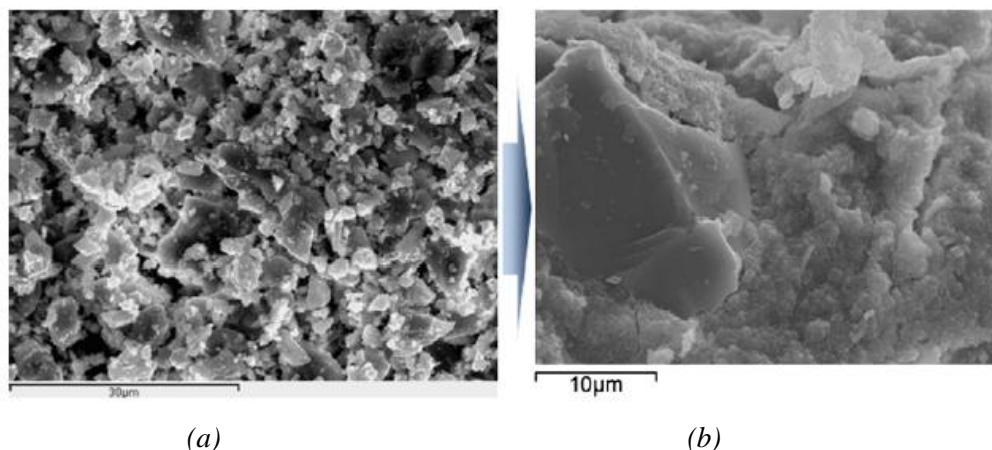
3.1. Vlastnosti alkalicky aktivovaného cihelného prachu

3.1.1. Reakční produkty a mikrostruktura

Mikrostruktura pojiva cihelného geopolymery je tvořena amorfními hlinitokřemičitými gely a případně reziduálními nezreagovanými zrny, které jsou většinou tvořeny málo reaktivní krystalickou fází (převážně křemen) [33]. Možná podoba struktury matrice je patrná z *Obr. 6*. Na rentgenogramu matrice je tedy zpravidla patrný nárůst amorfní fáze a pokles obsahu krystalických struktur oproti surovině před aktivací [33, 34].

Stupeň zesíťování je navíc modifikován množstvím přítomného Ca (případně Mg) a sloučeninami Fe, které tvoří silné vazby s alkáliemi. Fe_2O_3 , který bývá ve větší míře zastoupen v cihelném střepe, totiž z alkalického roztoku odebírá anionty OH^- a vzniká $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Lze předpokládat, že se tento vzniklý hydroxid také účastní reakcí a dále tvoří

velmi silné vazby při tvorbě geopolymerní struktury matrice. Indikátorem stupně geopolymerizace je také množství chemicky vázané vody ve vzorku, čím je toto množství menší, tím lépe reakce proběhly [34]. Nově vzniklou krystalickou fází mohou být také zeolity, jejichž zvýšený výskyt bývá pozorován v souvislosti s tepelným ošetřováním materiálu [35, 36].



Obr. 6. Mikrostruktura mletého cihelného střepu (a) před alkalickou aktivací, (b) po alkalické aktivaci. [33]

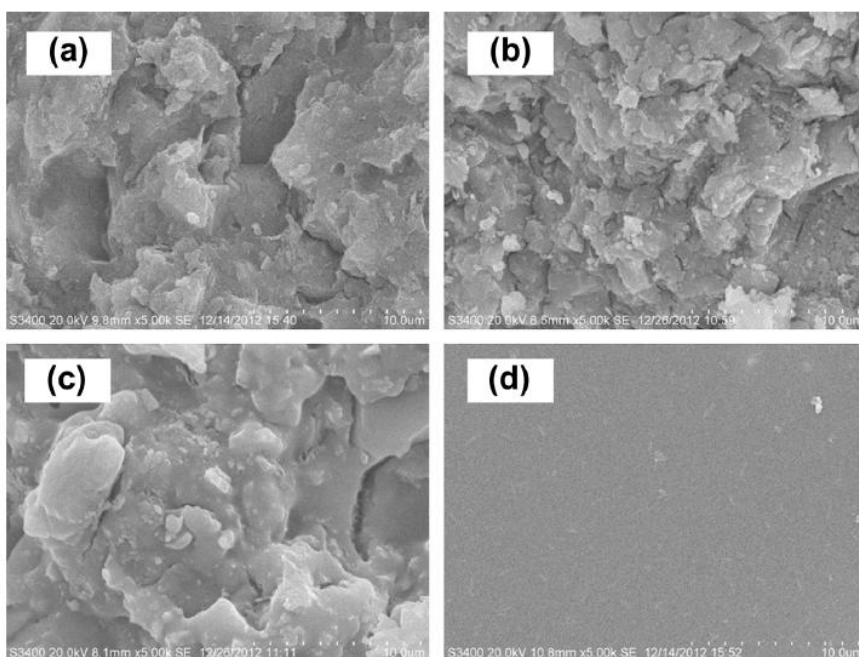
3.1.2. Mechanické vlastnosti

Cihelný prach je z velké části krystalický materiál, který za běžných podmínek geopolymerizuje velmi pomalu a dosahuje pevností v řádu 5–15 MPa. Dlouhodobý průběh reakcí je tak spojen s pozvolným vývojem pevností, která však s časem výrazně stoupá [35, 37]. Řezník a kol. [35] zaznamenal po 365 dnech zrání geopolymeru i dvojnásobnou pevnost oproti pevnosti po 28 dnech. Výhodou je poměrně vysoká pevnost materiálu v tahu za ohybu. Pozitivní vliv na pevnost má suplementární zdroj Ca v matrici [31], již dříve zmíněný obsah Fe a alkalický aktivátor na bázi křemičitanů [31, 33, 38, 39]. Dle Komnitsase [40] pevnost závisí na poměru oxidů v systému, a to zejména $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$ a $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$.

3.1.3. Působení vysokých teplot

Geopolymery z cihelného prachu mají dobrou tepelnou stabilitu. Při působení teplot nad 100 °C následuje nejprve prudký pokles pevnosti v důsledku ztráty strukturní vody ve vzorku a s tím spojený vznik poruch [38]. Při nárůstu teploty až do 1000 °C může

pevnost klesat nebo i narůstat podle toho, zda převládá pozitivní vliv další geopolymerizace případně slinování vzorku (patrně z **Obr. 7**) nebo naopak destruktivní vliv vzniklých poruch [38]. I v případě zhoršujících se vlastností ale může být pevnost stále dostačující [41], což potvrzuje potenciální použití těchto geopolymérů pro protipožární aplikace, např. izolace u speciálních konstrukcí (tunelů) či ochranu betonových konstrukcí [36, 38].



Obr. 7. SEM snímky geopolyméru (a) po 28 dnech zrání, (b) po vystavení teplotě 100 °C, (c) po vystavení teplotě 600 °C, (d) po vystavení teplotě 1000 °C. [38]

3.2. Faktory ovlivňující reaktivitu cihelného prachu

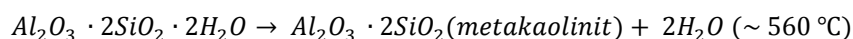
3.2.1. Chemické a mineralogické složení

Surovinová směs pro výrobu cihelného střeptu sestává ze surovin s převládajícím obsahem jílových minerálů, tj. krystalických látek s vrstevnatou strukturou, v níž se střídají vrstvy tetraedrů SiO_4 a oktaedrů AlO_6 . Nejvýznamnějšími jílovými minerály z hlediska keramické technologie jsou kaolinit, illit, chlorit, montmorillonit a halloysit. Kromě jílových minerálů keramické suroviny mohou obsahovat i jiné minerály, např. krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , živce, zeolity, uhličitany, oxidy nebo hydroxidy železa a hliníku, nekrystalické jílové minerály ze skupiny alofánu

a organické příměsi. Chemické složení je tedy obvykle založeno na systému Al_2O_3 - SiO_2 , v menší míře obsahuje také Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O a Na_2O [42].

Při výpalu dochází k řadě procesů, které ovlivňují složení keramického střepu, mezi nejdůležitější patří:

1. rozklad jílových minerálů (odstraňování chemicky vázané vody), např. rozklad kaolinitu a vznik vysoce pucolánově aktivního metakaolinitu;

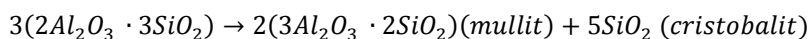
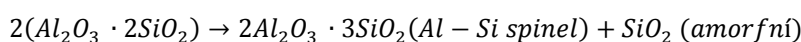
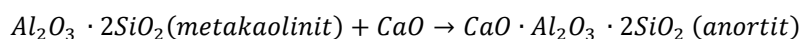
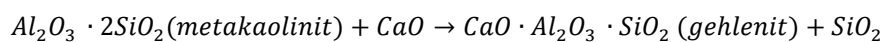


2. rozklad nejílových minerálů (uhličitany, sulfidy, hydroxidy);

3. modifikační přeměny (např. modifikační přeměna křemene při 573 °C);

4. vyhořívání organických látek;

5. vznik nových převážně krystalických fází (při 950–1050 °C);



6. vznik taveniny.

Cihelný střep po výpalu obsahuje amorfni i krystalickou fázi. Z minerálů bývá nejčastěji zastoupen křemen, živce (albit, anortit, mikroklin, ortoklas), slídy (muskovit, biotit), gehlenit, wollastonit, hematit a další. Pro reakci cihelného prachu v zásaditém prostředí je žádoucí maximální obsah amorfni fáze tvořené Al_2O_3 a SiO_2 [2], Sun a kol. [38] uvádí, že optimální obsah Si a Al ve střepu vhodném pro alkalickou aktivaci je alespoň 70 %.

3.2.2. Pucolánová aktivita

Pucolánová aktivita je schopnost látek reagovat v přítomnosti vody za normální teploty s hydroxidem vápenatým za vzniku vázaných hydratačních produktů. Vysoká koncentrace OH^- iontů způsobuje rozštěpení vazeb v SiO_2 , křemičitanech a hlinitokřemičitanech za vzniku jednoduchých iontů, které následně s Ca^{2+} vytvářejí hydratované křemičitany typu CSH sloučenin, hlinitanů vápenatých a hydrogehlenitu (přítom křemičitanové složky se rozpouštějí rychleji než hlinitanové a pro tvorbu

hlinitanů vápenatých je třeba vyšší koncentrace Ca^{2+} iontů). Pucolánovou aktivitu je možné určit různými metodami, u přímých metod se sleduje množství spotřebovaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ při interakci se zkoumaným materiálem. Metody nepřímé jsou založeny na měření fyzikálních vlastností při reakcích (např. elektrická vodivost) [42].

U cihelného střepeu byla pucolánová aktivita dostatečně prokázána v mnoha studiích [2, 9, 32, 43, 44] a ovlivňují ji různé fyzikálně-chemické vlastnosti, jako je obsah skelné fáze, celkový obsah oxidu křemičitého, velikost zrna, specifický povrch a v neposlední řadě kvalita primárních surovin [45]. S rostoucí teplotou výpalu cihlářských surovin pucolánová aktivita mírně roste, od teploty 1050 °C výrazně klesá [42]. Obsah skelné fáze a amorfních hlinitokřemičitanů potažmo pucolánová aktivita materiálu však nemá přímou souvislost s reaktivitou cihelného prachu v alkalickém prostředí a schopností jeho úspěšné alkalické aktivace [2, 46].

3.2.3. Velikost částic a měrný povrch

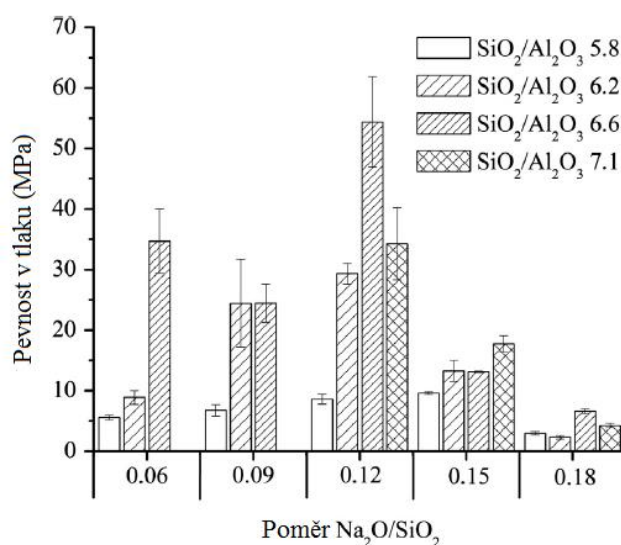
Granulometrie částic je jedním z klíčových faktorů ovlivňujících reaktivitu i vlastnosti pojiva v čerstvém i zatvrdlém stavu. Vzrůstající měrný povrch sice vyžaduje větší množství záměsové vody a zhoršení zpracovatelnosti, ale umožňuje zvýšený stupeň geopolymerizačních reakcí [2, 31, 36–38]. Menší zrna tak hydratují celá a vytvoří více homogenní strukturu, což podstatně zlepšuje mechanické vlastnosti matrice [33]. Naopak větší zrna nad 2 mm plní v matrici jen funkci méně kvalitního plniva a strukturu oslabují [2]. Pokud se podaří i při vyšším měrném povrchu materiálu udržet nízký vodní součinitel nutný ke smáčení všech částic, významně naroste pevnost geopolymeru [47]. Optimální měrný povrch cihelného prachu pro účely alkalické aktivace je 600–700 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ [2, 48].

3.2.4. Druh a koncentrace alkalického aktivátoru

Cihelný prach velmi citlivě reaguje na zvolený alkalický aktivátor, a proto je jeho optimální složení naprosto zásadní. Obecně jsou pro rozpouštění silných strukturních vazeb nutné více koncentrované aktivátory. Nejlepších vlastností matrice a vysoké pevnosti lze dosáhnout s použitím $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ [31, 33]. Za přítomnosti alkalických křemičitanů se totiž zvyšuje intenzita reakcí podpořená také vyšší produkcí

hydratačního tepla [38]. Variabilita výsledků pevnosti v tlaku v závislosti na chemickém složení aktivátoru je zobrazena na **Obr. 8**.

Reig a kol. [33] uvádí, že s použitím vodního skla se zvyšuje viskozita směsi, čímž se ve struktuře mohou lépe udržet drobné póry o velikosti 1–10 μm , které mohou být předpokladem pro vyšší trvanlivost. Naopak nevýhodou je zkrácení doby zpracovatelnosti. Ještě účinnější rozpouštění silikátů je možné při kombinaci vodního skla s KOH díky silněji bazickému kationtu K^+ [38].



Obr. 8. Vliv poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ na pevnost alkalicky aktivovaného cihelného prachu po 28 dnech zrání při běžných podmínkách (25 °C, aktivátor: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$). [31]

3.2.5. Ošetřování a vliv vysokých teplot

Přestože je alkalická aktivace cihelného střeptu za běžných teplot možná, je velmi pomalá a takto vyrobené pojivo dosahuje velmi nízkých pevností. Pro zvýšení intenzity tvorby geopolymerního gelu, který zaplňuje póry a zvyšuje kompaktnost a pevnost matrice, je účinné zvýšení teploty na 30–90 °C [31]. Pevnost se tak může zvýšit z 15 až na 70 MPa po 28 dnech. Při vyšších teplotách už hrozí rychlá dehydroxylace, vznik mikrotrhlin v matrici [31, 38] a také odpařování alkalického aktivátoru [36]. Někteří autoři udržovali alkalicky aktivovaný cihelný prach při vysoké teplotě i několik dní (např. 7 dní při 80–90 °C [40, 41]), na druhou stranu je třeba vzít v potaz také energetickou náročnost takového ošetřování.

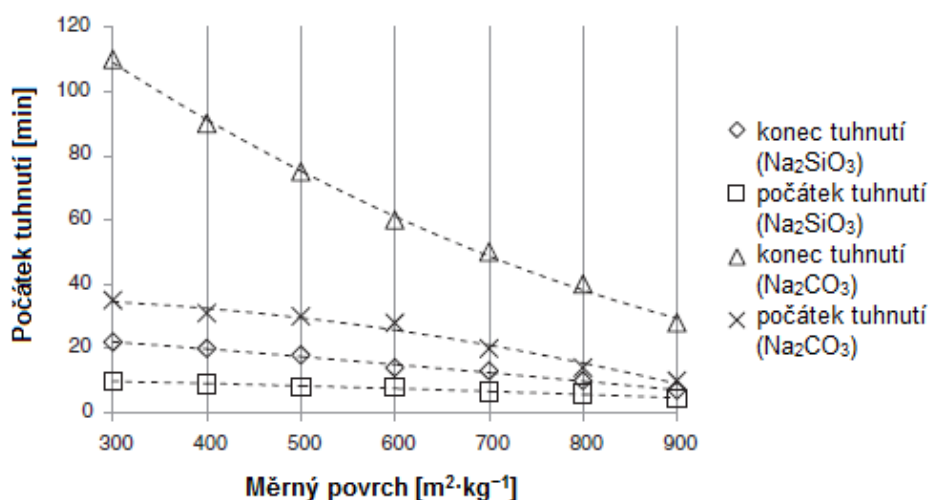
3.3. Směsná pojiva s cihelným prachem

3.3.1. Systém cihelný prach - struska

Zatím nejčastěji studovaným směsným pojivem s cihelným prachem je jeho použití v kombinaci s alkalicky aktivovanou struskou, a to ve formě cihelného prachu, případně i větších frakcích použitých jako plnivo. Spojení těchto materiálů je výhodné z více důvodů, ať už se jedná o chemické složení systému, reaktivitu nebo vlastnosti čerstvého i ztvrdlého geopolymery. Kombinovaný systém se středním obsahem CaO umožňuje využít i méně kvalitní suroviny, které by nebyly dostatečně reaktivní jako samostatný prekurzor [48].

3.3.1.1. Vlastnosti čerstvého pojiva

Cihelný stěp s nižším podílem amorfni fáze může být z různých důvodů nedostatečně reaktivní pro vývoj pevností [34, 39], proto je někdy nezbytné dodatečné mletí suroviny a především zkrácení doby zpracovatelnosti čerstvého pojiva a urychlení počátku tuhnutí. Dle Zedana a kol. [34] je tento trend patrný již při 10% náhradě strusky cihelným prachem. Kromě jemnosti mletí má na průběh tuhnutí vliv také druh alkalického aktivátoru, jak je patrné z grafu na **Obr. 9**, či obsah $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [34, 47].



Obr. 9. Vliv typu alkalického aktivátoru a jemnosti mletí keramického stěpu na průběh tuhnutí směsné alkalicky aktivované malty. [47]

3.3.1.2. Mikrostruktura

Mikrostruktura struskového pojiva modifikovaného cihelným střepem je charakteristická koexistencí C-(A)-S-H i N-A-S-H gelů. C-(A)-S-H fáze je částečně krystalická a ve formě sferulitických vláknitých útvarů se začleňuje do síťové struktury hlinitokřemičitého gelu a příznivě tak ovlivňuje proces geopolymizace i mechanické vlastnosti [37]. Zedan a kol. [34] zaznamenali u alkalicky aktivované strusky s 10 % mletého keramického střepu po RTG analýze výraznější píky C-S-H gelů oproti jednosložkovému pojivu.

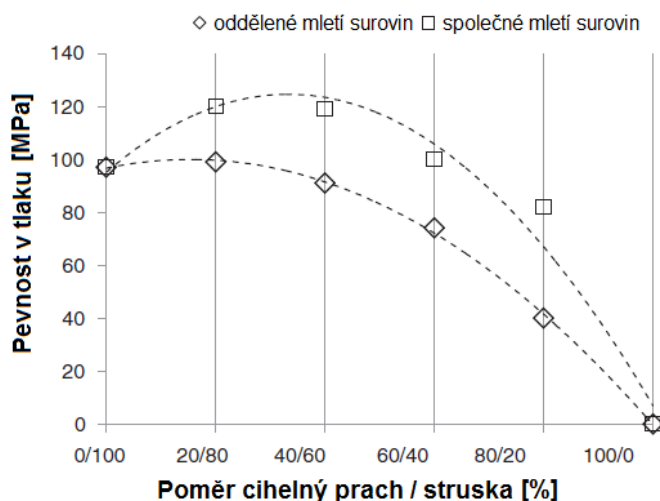
Rakhimova a kol. [48] charakterizuje 4 typy přidaných látek ve směsném struskovém pojivu dle jejich chování při alkalické aktivaci na a) krystalizační zárodky, b) fyzikálně aktivní látky, c) chemicky aktivní látky a d) fyzikálně a chemicky aktivní látky. Mezi chemicky aktivní látky se řadí cristobalit a amorfní fáze, které se přímo podílejí na tvorbě a vlastnostech vazebného gelu. Fyzikálně aktivní látky jsou látky inertní povahy, které neovlivňují složení gelu, ale pouze strukturu matrice, a fyzikálně i chemicky aktivní materiály sdružují obě funkce dohromady. Pojivovou schopnost mají v cihelném prachu z chemického i fyzikálního hlediska např. živce [48], zatímco křemen ve struktuře většinou reaguje jen částečně, ale vytváří krystalizační zárodky pevně spojené s vazebnou fází prostřednictvím kvalitně zpevněné tranzitní zóny [49].

3.3.1.3. Mechanické vlastnosti

Obecně velmi dobré mechanické vlastnosti alkalicky aktivované strusky ovlivňuje přidaný cihelný prach již od počátku vývoje matrice. Přestože zhoršuje zpracovatelnost a urychluje tuhnutí směsi, zpomalení produkce hydratačních produktů vlivem jeho nižší reaktivity způsobuje pokles pevnosti v tlaku především v prvních dnech zrání pojiva [48]. Pevnost se pak – na rozdíl od samotné strusky – dále zvyšuje současně s pokračující geopolymizací gelů. Tato rychlost je závislá na obsahu amorfní fáze ve střepu [35, 48]. U dvousložkového pojiva je důležité vhodně zvolit alkalický aktivátor, protože každému z prekurzorů vyhovuje jiná míra alkality prostředí.

Pevnost v tlaku se může pohybovat v širokém rozmezí až do hodnot vysokopevnostních pojiv, běžně lze dosáhnout pevnosti nad 100 MPa. Nositelem pevnosti je struska, ale cihelným prachem lze např. zlepšit také parametr jinak u strusky spíše průměrný, a to je pevnost v tahu za ohybu. Seřadíme-li nejdůležitější faktory dle míry jejich vlivu na

pevnost směsné matrice, pořadí by bylo následující: alkalický aktivátor, dávka cihelného prachu, způsob jeho mletí, ošetřování pojiva, a nejméně původ a složení cihelného prachu [48]. Zajímavý je také fakt, že pokud byla struska s cihelným prachem namleta současně, zkrátila se potřebná doba mletí a pevnost matrice byla vyšší (viz **Obr. 10**). Za těchto podmínek bylo možné strusku ve směsi nahradit cihelným prachem až do 60 % bez výrazného poklesu mechanických vlastností matrice.



Obr. 10. Vliv poměru mísení strusky a mletého keramického střepu na pevnost v tlaku, rozdíl mezi odděleným a společným mletím surovin. [48]

Puertas et al. [50] zkoumal také vliv cihelného střepu jako pojiva a také pojiva i plniva zároveň u alkalicky aktivované strusky ve srovnání s klasickým plnivem na bázi SiO_2 . V obou případech mělo použití cihelného střepu nepříznivý vliv na mechanické vlastnosti. V případě použití suchého plniva do struskové matrice Puertas výrazný pokles pevnosti v tlaku připisuje nežádoucí absorpci části aktivačního roztoku do struktury cihelného plniva a nedostatečné aktivaci strusky. Strusková matrice s cihelným prachem i plnivem dokonce vůbec nedosáhla měřitelné pevnosti.

3.1.3.4. Trvanlivost

Cihelný prach s optimálním měrným povrchem má i v malé dávce pozitivní vliv na pórovou strukturu struskové matrice. Nižší absorpce a propustnost materiálu se předpokládá při jeho tepelném ošetřování a vyšším stupni geopolymeryzace, naopak hygroscopický Na_2CO_3 z výkvětů může absorpci zvyšovat. Sassoni a kol. [51] uvádí

nižší výkvětovost matrice v souvislosti s poměrem Si/Al. Čím je tento poměr nižší, tím nižší je pravděpodobnost tvorby výkvětů. Tohoto stavu lze dosáhnout přidavkem reaktivního Al_2O_3 .

3.3.2. Systém cihelný prach - popílek

Směsným pojivům na bázi cihelného prachu a popílku se zatím věnovalo o poznání méně studií. U obou materiálů samostatně dochází k úspěšné geopolymerizaci při použití více koncentrovaného aktivátoru a tepelném ošetřování, což se potvrzuje i u směsného pojiva. S rostoucím podílem cihelného prachu v matrici opět stoupá množství potřebné záměsové vody [40].

Rovnaník a kol. [52] sice zaznamenal nárůst počátečních pevností, pokud byl k popílkovému geopolymeru přidán cihelný prach, ale dlouhodobá pevnost (po 28 i 90 dnech) byla nižší. Pevnost u všech směsných i jednosložkových pojiv však s časem výrazně rostla. Puertas a kol. [50] dosáhl poměrně dobrých mechanických vlastností i u geopolymeru, kde byl odpadním cihelným prachem menších částech nahrazen jak popílek, tak plnivo (křemenný písek).

Komnitsas a kol. [40] dosáhl u směsných pojiv aktivovaných 10 M roztokem NaOH různých výsledků v závislosti na typu keramického materiálu. Zatímco příměs cihelného prachu z cihel pevnost popílkového geopolymeru snižovala, při použití prachu ze střešních tašek byla pevnost vyšší. Rozdílné výsledky jsou důkazem toho, že každému vstupnímu materiálu je vždy třeba individuálně přizpůsobit alkalický aktivátor.

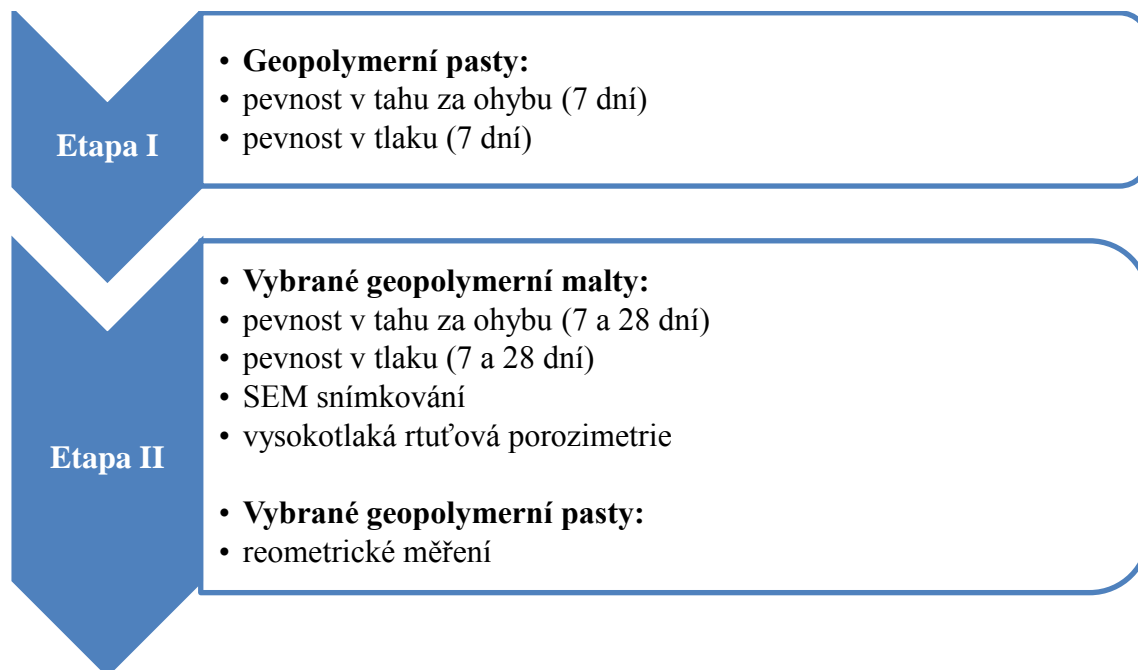
III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1. Cíle a metodika práce

Experimentální část práce se zabývala vlivem použití různých hmotnostních poměrů cihelného prachu ve směsných dvousložkových pojivech z alkalicky aktivované strusky, metakaolinu a popílku.

Počáteční etapa spočívala v přípravě geopolymerních past, kde byl cihelný prach nahrazen metakaolinem, struskou nebo popílkem z 0, 25, 50, 75 a 100 % a aktivován různě koncentrovaným vodním sklem ($M_S = 1,6/1,3/1,0$). Alkalický aktivátor byl dávkován ve třech různých dávkách, které byly přizpůsobeny povaze vybraných prekurzorů.

Na základě sedmidenních pevností v tahu za ohybu a v tlaku byl vybrán menší počet záměsí, ze kterých byly v druhé etapě vyrobeny geopolymerní malty. Na těchto vybraných vzorcích byla kromě mechanických vlastností po 7 a 28 dnech hodnocena také mikrostruktura pojiva skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) a charakteristika pórového systému. Poslední fází bylo hodnocení reologických vlastností těchto vybraných past. Průběh experimentální části je shrnut na **Obr. 11**.



Obr. 11. Schéma experimentální části včetně provedených zkoušek.

2. Materiály

2.1. Hlinitokřemičité materiály

2.1.1. Cihelný prach

Hlavní složkou vyráběných geopolymerních pojiv byl odpadní cihelný prach z výrobků HELUZ Family ze závodu HELUZ Hevlín. Materiál je dodáván ve větších frakcích, pro výrobu pojiv byl proto použitý prach prosátý pod 1 mm.

2.1.2. Metakaolin

Metakaolin Mefisto K05 je běžně dostupným produktem vyráběným společností České lupkové závody, a. s. a prodává se jako přísada do malt, betonů, tmelů a pro další aplikace.

2.1.3. Popílek

Popílek pochází z tepelné Elektrárny Dětmárovice, a. s., která spaluje výlučně černé uhlí. Popílek je jako certifikovaný výrobek volně k prodeji jako doplňková složka při výrobě cementu, betonu, pórobetonu, asfaltových výrobků apod.

2.1.4. Vysokopecní struska

Velmi jemně mletá granulovaná struska s označením SMŠ 400 je dodávána na trh společností Kotouč Štramberk, spol. s r. o. Měrný povrch je $400 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ dle Blaina.

Chemické složení všech výše uvedených surovin uvádí **Tab. 1**.

2.2. Alkalický aktivátor

2.2.1. Vodní sklo

Jako alkalický aktivátor bylo použito sodné vodní sklo VS 1,6 společnosti Vodní sklo a.s. Je charakteristické křemičitým modulem $M_S = 1,64$ a hustotou $\rho = 1,5483 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Chemická analýza je uvedena v **Tab. 2**. Příprava směsného aktivátoru s nižším křemičitým modulem byla provedena smícháním vodního skla a hydroxidu sodného (viz dále) pomocí magnetické míchačky alespoň jeden den před použitím.

Tab. 1. Chemické složení vstupních surovin.

složení (%)	Cihelný prach (C)	Metakaolin (MK)	Struska (S)	Popílek (P)
SiO ₂	55,39	55,01	36,72	49,82
Al ₂ O ₃	17,07	40,94	8,54	24,67
Fe ₂ O ₃	4,49	0,55	0,10	7,50
CaO	13,15	0,55	39,80	3,91
MgO	2,37	0,14	9,93	2,68
S _{total}	1,96	0,34	1,01	0,91
Na ₂ O	0,69	0,09	-	0,70
K ₂ O	2,79	0,06	-	2,78
MnO	0,06	-	0,24	-
P ₂ O ₅	0,24	-	0,03	-
TiO ₂	1,30	-	0,33	-

Tab. 2. Chemické složení vodního skla.

složení (%)	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O
	26,43	16,61	56,96

2.2.2. Hydroxid sodný p.a.

Pro úpravu M_S vodního skla byl použit čistý hydroxid sodný pro laboratorní použití (min. 98 % NaOH) společnosti PENTA s r. o.

2.3. Křemenný písek

Křemenný písek sloužil jako plnivo geopolymerních malt (čistý SiO₂). Byly využity tři frakce (PG1, PG2 a PG3) s maximální velikostí zrna 2,5 mm.

2.4. Přísady

2.4.1. Hydrofosforečnan sodný čistý (Na₂HPO₄·12H₂O)

2.4.2. Citronan draselný neutrální p.a. (C₆H₅O₇K₃·H₂O)

Tyto práškové látky ze závodu Lachema Neratovice (dnes součást Lach-Ner) byly použity jako regulátor tuhnutí u popílkových geopolymerních malt.

2.5. Voda

Pro přípravu všech pojiv byla použita voda z vodovodního řadu.

3. Provedené zkoušky a zkušební metody

3.1. Zkouška pevnosti v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena pomocí zkušební lisu, do kterého byl vložen přípravek pro tříbodový ohyb. Trámec se uložil na dvě válcové podpory kolmo na směr hutnění. Vzdálenost podpor byla 80 mm pro vzorky past (20 × 20 × 100 mm), respektive 100 mm pro malty (40 × 40 × 160 mm). Zatěžovací síla se pak na vzorek přenášela válcovým tělesem umístěným ve středu horní plochy vzorku.

Pevnost v tahu za ohybu byla vypočtena dle vztahu:

$$R_f = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

kde:

R_f pevnost v tahu za ohybu [MPa]

F nejvyšší lomové zatížení při porušení [N]

l vzdálenost válcových podpor [mm]

b, h rozměry zkušební tělesa (šířka a výška) [mm]

3.2. Zkouška pevnosti v tlaku

Zkoušky pevností v tlaku byly provedeny na stejném zařízení jako pevnosti v tahu za ohybu, pouze se vyměnil zkušební přípravek pro stanovení pevnosti v tlaku. Zkušební těleso uložené kolmo na směr hutnění bylo namáháno tlakem přes zatěžovací plochu závislou na velikosti zkušební tělesa.

Pevnost v tlaku byla vypočtena dle vztahu:

$$R_c = \frac{F}{A}$$

kde:

R_c pevnost v tlaku [MPa]

F nejvyšší zatížení při porušení [N]

A zatěžovací plocha [mm²]

3.3. SEM snímkování

Mikrofotografie vzorků zkušebních trámců z malt byly pořízeny po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu (7denní) na vzorcích vysušených v sušárně. Použitým přístrojem byl rastrovací elektronový mikroskop Tescan MIRA3 XMU, v režimu SE. Urychlující napětí bylo nastaveno na 20,0 kV.

3.4. Vysokotlaká rtuťová porozimetrie

Porozimetrická analýza pórové struktury zkušebních trámců z geopolymerních malt byla provedena na jejich lomové ploše po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu (7denní) pomocí přístroje Micromeritics Poresizer 9310. Porozimetr je schopen generovat maximální tlak 207 MPa a identifikovat póry s teoretickým průměrem 0,006 μm . Průběh zkoušky sestává ze dvou kroků. Nejprve se při nízkém tlaku odstraní ze vzorku vzduch či jiné plyny a póry se zaplní rtutí při tlaku 7 až 179 kPa. Ve druhé fázi může vysoký tlak dosáhnout hodnot v rozmezí 414 kPa až 207 MPa. Předpokládaný kontaktní úhel a povrchové napětí byly u všech testů 130 °, respektive 485 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

3.5. Reometrická měření

Pro měření reologických vlastností čerstvých past byl použit rotační reometr s řízeným napětím Discovery HR-1 (TA Instruments), který umožňuje tokové i oscilační měření. Pro všechna měření byla použita speciální cela určená pro stavební materiály temperovaná pomocí Peltierova článku, jež umožňuje měření směsí s maximální velikostí zrna 5 mm (*Obr. 12*).

Samotné měření probíhalo při smykové rychlosti v rozmezí 0,1–150 s^{-1} a každý měřicí cyklus se skládal ze tří částí: předmíchání, toková křivka se zvyšující se rychlostí deformace a toková křivka se snižující se rychlostí deformace (každá z nich byla sestavena z 25 měřených bodů). Přesné parametry měření včetně doby trvání jednotlivých fází jsou uvedeny v *Tab. 3*. Získaná data byla vyhodnocena pomocí originálního softwaru TRIOS (TA Instruments).



Obr. 12. Reometr Discovery HR-1, cela pro stavební materiály. [53]

Tab. 3. Průběh reometrického měření.

Krok	Doba trvání	Popis
Předmíchání	60 s	temperace vzorku na teplotu 25 °C
	60 s	předmíchání při smykové rychlosti 100 s ⁻¹
	60 s	časová prodleva - ekvibrace (stabilizace)
Toková křivka 1 (Flow Sweep 1) FS1	300 s	měření napětí při lineárním nárůstu smykové rychlosti v rozmezí 0,1–150 s ⁻¹ (25 bodů) v každém bodě 2 s ekvibrace, 10 s měření
Toková křivka 2 (Flow Sweep 2) FS2	300 s	měření napětí při lineárním poklesu smykové rychlosti v rozmezí 150–0,1 s ⁻¹ (25 bodů) v každém bodě 2 s ekvibrace, 10 s měření

4. Etapa I

4.1. Receptury a příprava zkušebních těles

Pro zjištění chování směsného pojiva na bázi cihelného prachu s vybranými příměsemi byly nejprve vyrobeny vzorky geopolymerních past. Cihelný prach byl nahrazen z 0, 25, 50, 75 a 100 % metakaolinem, struskou či popínkem a aktivován vodním sklem s různým křemičitým modulem. Dávka aktivátoru byla zvolena v procentech z celkové navážky pojiva (cihelný prach s metakaolinem: 80, 90 a 100 %, se struskou: 40, 50 a 60 %, s popínkem 60 a 70 %). Receptury jsou uvedeny v **Tab. 4–6**.

Tab. 4–6. Receptury geopolymerních past.

Složení pasty	0 MK	25 MK	50 MK	75 MK	100 MK
cihelný prach (C) (g)	120	30	60	90	0
metakaolin (MK) (g)	0	90	60	30	120
vodní sklo ($M_S = 1,6/1,3/1,0$) (g)	96/108/120				
voda (g)	dle potřeby				

Složení pasty	0 S	25 S	50 S	75 S	100 S
cihelný prach (C) (g)	120	30	60	90	0
struska (S) (g)	0	90	60	30	120
vodní sklo ($M_S = 1,6/1,3/1,0$) (g)	48/60/72				
voda (g)	dle potřeby				

Složení pasty	0P	25 P	50 P	75 P	100 P
cihelný prach (C) (g)	120	30	60	90	0
popílek (P) (g)	0	90	60	30	120
vodní sklo ($M_S = 1,6/1,3/1,0$) (g)	72/84				
voda (g)	dle potřeby				

Při přípravě pasty bylo ručně smícháno pojivo s vodním sklem a následně přidávána voda dle potřeby. Pečlivě rozmíchanou směsí byla poté naplněna jedna trojforma na tři zkušební trávce o rozměrech 20 × 20 × 100 mm. Vzorky byly poté zhutněny na vibračním stolku a překryty PE folií, aby se ochránily před rychlým odchodem vlhkosti. Na druhý den byly vzorky vloženy do sušárny na 40 °C po dobu 4 hodin. Poté byly vzorky odformovány, označeny, znovu zabaleny do PE folie a uloženy v laboratorním prostředí při teplotě (20 ± 1 °C).

4.2. Výsledky a výběr směsí pro další etapu

Výsledky první etapy (množství vody potřebné k rozdělení pasty, mechanické vlastnosti a objemová hmotnost po 7 dnech zrání) jsou uvedeny v *Tab. 7–9*. Ze směsných past s metakaolinem a struskou byly vybrány 2 skupiny past aktivované stejnou dávkou aktivátoru o dvou různých koncentracích (1,6/90 a 1,3/90 u metakaolinu, 1,6/40 a 1,3/40 u strusky). Vybrané směsi měly poměrně nízkou spotřebu záměsové vody a dosáhly dobrých mechanických vlastností. S vodním sklem o vyšším křemičitém modulu se rovněž lépe pracuje. Popílkové pasty nevykázaly příliš dobré výsledky a některé z nich vůbec nezatuhly. Proto byla vybrána jen jedna skupina past, a to 1,0/70.

Tab. 7–9. Výsledky etapy I, mechanické vlastnosti geopolymerních past. Žlutou barvou jsou označeny směsi vybrané pro další fázi zkoušek.

	25 MK				50 MK				75 MK			
	H ₂ O (g/100g)	D (kg·m ⁻³)	R _t (MPa)	R _c (MPa)	H ₂ O (g/100g)	D (kg·m ⁻³)	R _t (MPa)	R _c (MPa)	H ₂ O (g/100g)	D (kg·m ⁻³)	R _t (MPa)	R _c (MPa)
1,6/80	7,2	1630	2,6	23,9	16,1	1750	6,2	42	35,9	1800	5,0	32,1
1,6/90	2,1	1670	6,1	34,6	12,8	1750	6,4	43	24,0	1800	2,6	31,0
1,6/100	0,0	1700	6,0	45,4	11,1	1750	4,7	35,2	18,0	1820	1,9	22,5
1,3/80	10,6	1840	2,3	19,5	16,2	1790	7,4	36,4	30,8	1690	5,4	34,2
1,3/90	7,3	1860	2,0	15,5	14,2	1800	6,2	42,5	25,4	1710	5,8	37,6
1,3/100	3,2	1880	2,0	12,1	12,4	1790	3,8	40,1	23,0	1730	5,9	41,2
1,0/80	20,6	1890	2,6	19,3	22,7	1760	2,1	32,6	33,4	1720	5,7	36,7
1,0/90	12,5	1800	1,9	11,5	17,8	1790	2,1	32,5	26,4	1710	4,8	35,5
1,0/100	7,0	1800	1,5	9,3	15,3	1810	0,9	26,4	23,5	1730	5,4	38,3

	25 S				50 S				75 S			
	H ₂ O (g/100g)	D (kg·m ⁻³)	R _t (MPa)	R _c (MPa)	H ₂ O (g/100g)	D (kg·m ⁻³)	R _t (MPa)	R _c (MPa)	H ₂ O (g/100g)	D (kg·m ⁻³)	R _t (MPa)	R _c (MPa)
1,6/40	16,2	1860	3,3	26,0	15,1	1900	2,9	42	13,8	2000	-	51,6
1,6/50	10,6	1930	2,5	27,5	9,4	1960	2,6	38	10,4	1980	3,4	33,7
1,6/60	5,8	1940	1,9	24,9	5,2	1990	2	33,8	6	1990	1,4	37,7
1,3/40	19,4	1920	2,9	51,1	21	1940	2,9	36,1	18,3	1990	3,0	36,8
1,3/50	14,4	1950	2,8	36,2	14,3	1980	3,4	33,7	12,7	2010	3,0	37,9
1,3/60	9,9	1980	3,2	37,2	9,4	2010	3,6	31,7	9	2010	3,3	41,2
1,0/40	22,7	1910	3,1	23,5	21,6	1950	3,2	36,1	21,3	2000	3,3	61,4
1,0/50	18,9	1940	5,9	22,7	17,2	1950	4,2	35,5	15,9	1960	4,8	37,8
1,0/60	13,4	1960	7,8	30,5	13,8	1940	5,9	33,9	13,1	1970	6,3	45,8

	25 P				50 P				75 P			
	H ₂ O (g/100g)	D (kg·m ⁻³)	R _t (MPa)	R _c (MPa)	H ₂ O (g/100g)	D (kg·m ⁻³)	R _t (MPa)	R _c (MPa)	H ₂ O (g/100g)	D (kg·m ⁻³)	R _t (MPa)	R _c (MPa)
1,6/60	5,1	1870	2,2	8,3	3,3	2020	2,5	10,2	1,7	1880	3,0	8,4
1,6/70	1,9	1930	2,3	6,6	0	-	-	-	0	1900	2,3	6,6
1,3/60	9,7	-	-	-	8,1	-	-	-	7,4	-	-	-
1,3/70	6,7	1860	3,2	11,4	5,1	1910	4	13,2	4,1	1840	3,6	12,5
1,0/60	10,5	1890	7,0	29,4	8,3	1860	11,3	43,3	8,9	-	-	-
1,0/70	7,7	1900	13,0	57,0	6	1880	15,7	60,3	4,9	1820	14,9	56,5

5. Etapa II

5.1. Regulace tuhnutí popílkových geopolymérů

Ze směsných geopolymérů s popílkem dosáhly v první etapě nejlepších výsledků geopolymery s vysoce koncentrovaným alkalickým aktivátorem ($M_S = 1,0$). Jejich přípravu však doprovázelo velmi rychlé tuhnutí, příprava pasty dovolila pouze rychlé ruční zamíchání a uložení do formy. Počátek tuhnutí se u všech poměrů mísení cihelného prachu s popílkem pohyboval do 10 minut.

Tak krátká doba zpracovatelnosti je ale naprosto nedostatečná pro přípravu malt v laboratorní míchačce, uložení i následné hutnění, a proto bylo přistoupeno k použití látek, které by mohly hydrataci zpomalit. Dle studie [54] byl nejprve použit hydrofosforečnan sodný a poté také citronan draselný.

Účinnost přísad byla nejprve testována na směsné pastě v poměru 1 : 1 (cihelný prach : popílek). Přísada byla s pojivem smíchána v suchém stavu (nejprve 1 g a poté 2,5 g na 10 g vodního skla), protože množství potřebné záměsové vody bylo malé a nedostatečné pro jeho předchozí rozpuštění. Počátek tuhnutí byl stanoven orientačně na dobu, kdy pasta začala měnit svoji konzistenci a zřetelně houstnout.

Použití hydrofosforečnanu sodného se ukázalo jako neúčinné, a tak byl jako zpomalovač tuhnutí vybrán citronan draselný, který posunul počátek tuhnutí na 25 min, jak je vidět v **Tab. 10**. Tato účinnost pak byla ověřena i na zbývajících pastách s různým poměrem popílku a cihelného prachu i na čistých pojivech, u všech se počátek tuhnutí posunul nad 30 min, což je doba dostatečná pro zpracování malty.

Tab. 10. Počátek tuhnutí pasty dle typu a dávky přísady.

Složení pasty	50P		
cihelný prach (C) (g)	25		
popílek (P) (g)	25		
vodní sklo ($M_S = 1,0$) (g)	35		
voda (g)	dle potřeby		
hydrofosforečnan sodný (g)	3,5	8,75	-
citronan draselný (g)	-	-	8,75
počátek tuhnutí (min)	6,5	11,5	25

5.2. Receptury a příprava zkušebních těles

Na základě výsledků zkoušek z první etapy byly z vybraných receptur (*Tab. 11–13*) vyrobeny také geopolymerní malty s klasickým plnivem. Nejprve bylo ručně smícháno pojivo s vodním sklem a poté se nádoba přemístila do míchacího zařízení. V průběhu míchání bylo do nádoby přidáno plnivo a dostatečné množství vody. Po dostatečné homogenizaci byly směsi naplněny vždy dvě trojformy na tři zkušební trávce o rozměrech 40 × 40 × 160 mm. Vzorky byly po ztuhnutí ošetřeny stejně jako vzorky past v první etapě (překrytí PE folií, 4 hodiny proteplování na 40 °C, odformování, uložení v laboratorních podmínkách).

Tab. 11 – 13. Receptury vybraných malt.

C + MK 1,6/90, 1,3/90	0 MK	25 MK	50 MK	75 MK	100 MK
cihelný prach (C) (g)	700	525	350	175	0
metakaolin (MK) (g)	0	175	350	525	700
vodní sklo ($M_S = 1,6/1,3$) (g)	630				
písek (g)	3 × 700				
voda (g)	dle potřeby				

C + S 1,6/40, 1,3/40	0 S	25 S	50 S	75 S	100 S
cihelný prach (C) (g)	700	525	350	175	0
struska (S) (g)	0	175	350	525	700
vodní sklo ($M_S = 1,6/1,3$) (g)	280				
písek (g)	3 × 700				
voda (g)	dle potřeby				

C + P 1,0/70	0P	25 P	50 P	75 P	100 P
cihelný prach (C) (g)	700	525	350	175	0
popílek (P) (g)	0	175	350	525	700
vodní sklo ($M_S = 1,0$) (g)	490				
písek (g)	3 × 700				
citronan draselný (g)	122,5				
voda (g)	dle potřeby				

5.3. Pojiva pro reometrická měření

Geopolymerní pasty byly vyrobeny ručně z navážky 50 g pojiva, příslušné dávky vodního skla a vody, jejíž dávka byla pro každou příměs (metakaolin, struska, popílek)

konstantní (viz *Tab. 14–16*). Z důvodu konstrukčního uspořádání reometru byl cihelný prach pro tyto účely prosátý na velikost částic pod 0,125 mm (tj. 1/10 šířky mezery mezi nádobou a otočným měřicím válečkem). Ihned po rozmíchání byla pastou naplněna nádoba reometru a spuštěno měření.

Tab. 14–16. Receptury vybraných past.

C + MK 1,6/90, 1,3/90	0 MK	25 MK	50 MK	75 MK	100 MK
cihelný prach (C) (g)	50	37,5	25	12,5	0
metakaolin (MK) (g)	0	12,5	25	37,5	50
vodní sklo ($M_S = 1,6/1,3$) (g)	42				
voda (ml)	21				

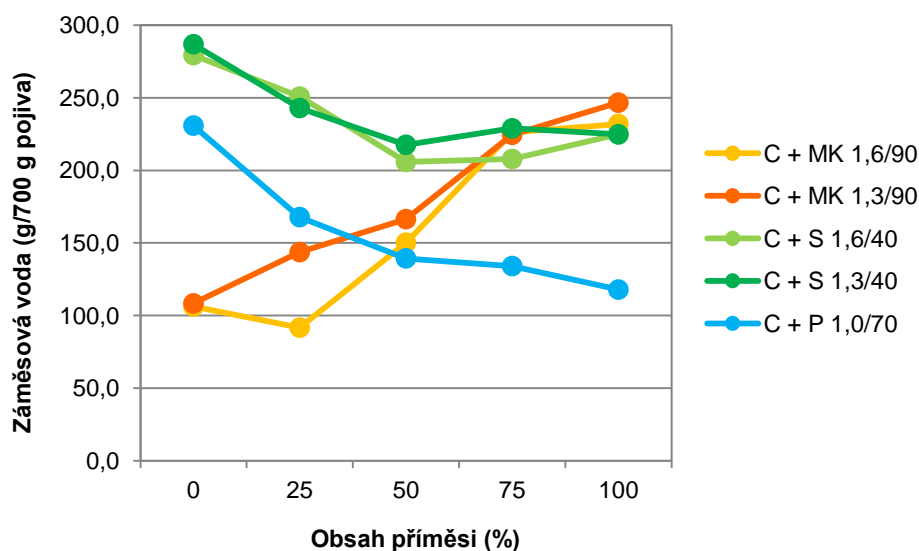
C + S 1,6/40, 1,3/40	0 S	25 S	50 S	75 S	100 S
cihelný prach (C) (g)	50	37,5	25	12,5	0
struska (S) (g)	0	12,5	25	37,5	50
vodní sklo ($M_S = 1,6/1,3$) (g)	20				
voda (ml)	15				

C + P 1,0/70	0 P	25 P	50 P	75 P	100 P
cihelný prach (C) (g)	50	37,5	25	12,5	0
popílek (P) (g)	0	12,5	25	37,5	50
vodní sklo ($M_S = 1,0$) (g)	35				
citronan draselný (g)	8,75				
voda (ml)	14				

6. Diskuze výsledků (Etapa II)

6.1. Spotřeba záměsové vody

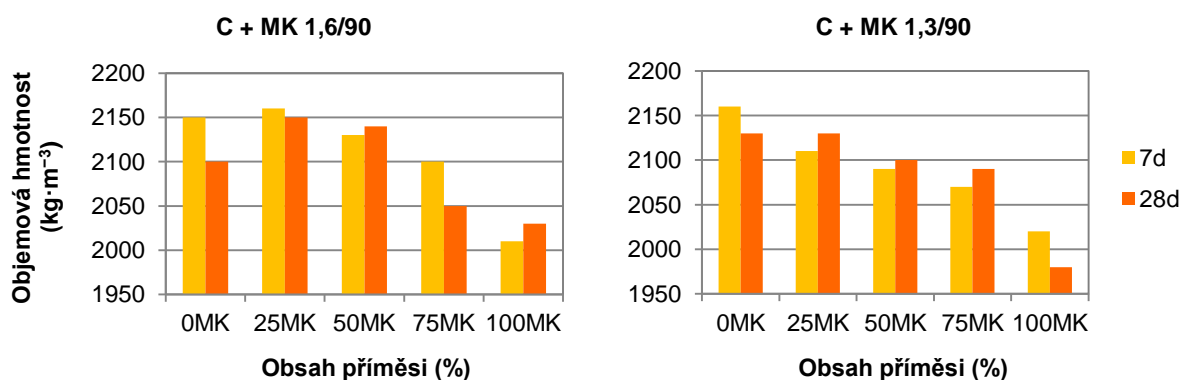
Množství vody potřebné k rozdělení malt nebylo jednotně určeno kvůli rozdílným vlastnostem výchozích látek (měrný povrch, tvar částic apod.). U každé směsi byla proto voda přidávána dle potřeby a dávky nutné pro každou ze směsí jsou uvedeny v grafu na *Obr. 13*. Při přípravě pojiv z cihelného prachu s metakaolinem se s rostoucím obsahem metakaolinu spotřeba vody zvyšovala. U směsí se struskou nejprve spotřeba vody klesala, při podílu strusky 50 % a vyšším se však mírně zvyšovala, což může být způsobeno vyšším obsahem CaO ve směsi, které rychleji hydratuje. U popílkových geopolymérů požadavek na reologickou vodu také klesal, při náhradě cihelného prachu popílkem z 25 % se množství záměsové vody snížilo o téměř 30 %.



Obr. 13. Spotřeba záměsové vody dle typu a dávky příměsi (MK, S, P).

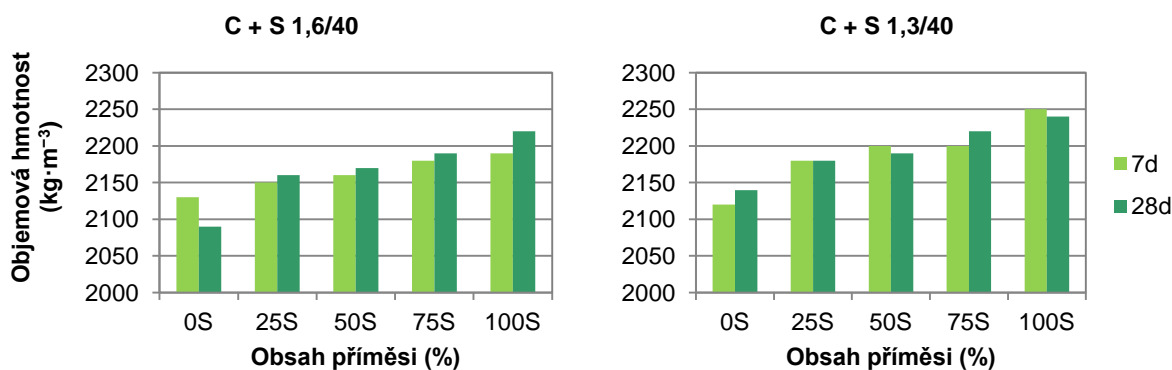
6.1. Objemová hmotnost malt

Objemová hmotnost geopolymerních malt metakaolinových geopolymerů je zobrazena na **Obr. 14**, pohybovala se v rozmezí 1950–2160 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Zatímco u směsí 1,3/90 s rostoucím podílem metakaolinu klesala, u směsí 1,6/90 byla při podílu metakaolinu do 50 % v rozmezí 2100–2160 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a výrazněji klesala při vyšších dávkách metakaolinu. Maximální objemová hmotnost malty 1,6/90 25MK odpovídá výrazně nižšímu množství použité záměsové vody.



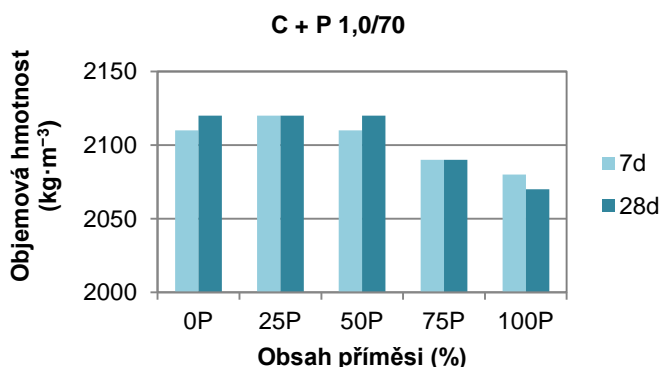
Obr. 14. Vývoj objemové hmotnosti geopolymerů s metakaolinem.

Objemová hmotnost struskových geopolymerů byla vyšší, pohybovala se v rozmezí 2090–2250 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a s rostoucím podílem strusky stoupala (**Obr. 15**).



Obr. 15. Vývoj objemové hmotnosti geopolymérů se struskou.

U popílkových geopolymérů byla objemová hmotnost při podílu popílku do 50 % v podstatě vyrovnaná (cca 2120 kg·m⁻³) a poté se mírně snižovala. Celkově byla objemová hmotnost všech popílkových malt v nejužším rozmezí od 2070 do 2120 kg·m⁻³ (*Obr. 16*) a výrazně se nelišila. Na rozdíl od cihelných geopolymérů s metakaolinem a se struskou, kde se s klesajícím množstvím záměsové vody zvyšovala objemová hmotnost, u směsných malt s popílkem tomu bylo naopak.

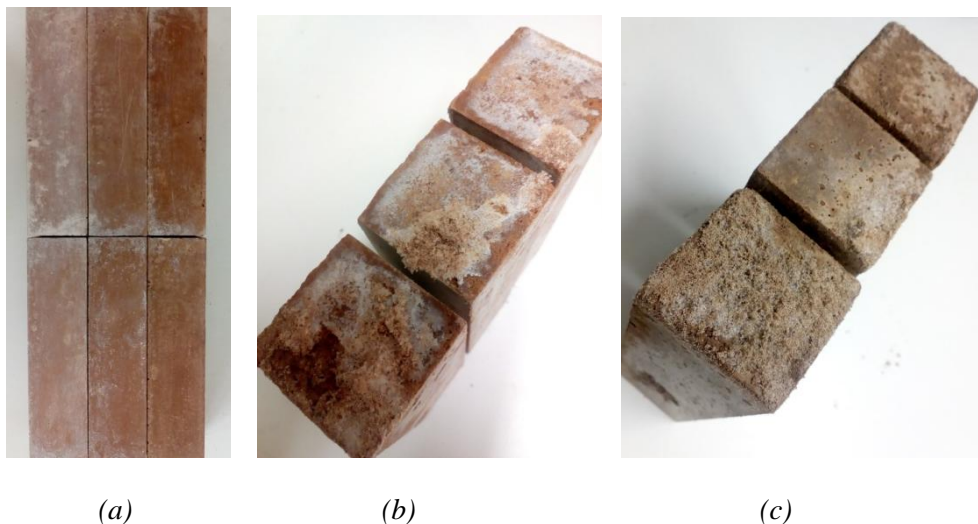


Obr. 16. Vývoj objemové hmotnosti geopolymérů s popílkem.

6.2. Vzhled zkušebních těles a výkvěty

Vzhledem k charakteru použitých surovin se lišil barevný nádech pojiva od šedé (struska), narůžovělé (metakaolin) či tmavě šedé (popílek) k různým odstínům cihlové barvy. Některá zkušební tělesa (např. z cihelného prachu s metakaolinem) byla pokryta jemným bílým povlakem (*Obr. 17 (a)*). Zvláště u popílkových geopolymérů se po 28 dnech zrání projevila extrémně silná výkvětovitost, jak ukazuje *Obr. 17, (b), (c)*). Použitý citronan sodný jako zpomalovač tuhnutí zřejmě způsobil, že alkálie z vysoce

koncentrovaného roztoku se nebyly schopny začlenit do struktury matrice a jejich nadbytek se ve zvýšené míře projevil reakcí se vzdušným CO_2 ve formě nevzhledných výkvětů.



Obr. 17. Výkvěty na vzorcích geopolymérů s (a) metakaolinem, (b), (c) popílkem.

6.3. Mechanické vlastnosti

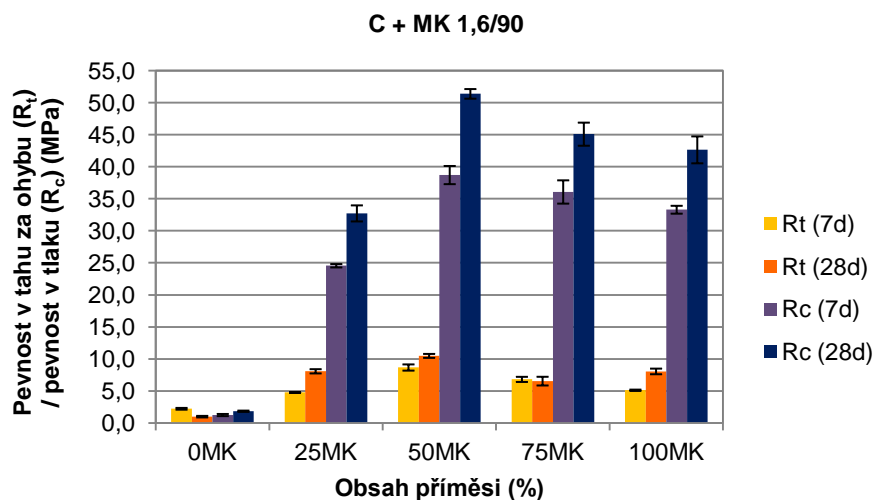
6.3.1. Systém cihelný prach – metakaolin

Směsné geopolymery z cihelného prachu s metakaolinem prokázaly největší pozitivní synergický efekt výchozích látek na pevnost v tlaku i v tahu za ohybu. Při aktivaci vodním sklem ($M_S = 1,6$) dosáhla nejlepší mechanických vlastností směs v poměru 1 : 1 (51,4 MPa v tlaku a 10,5 MPa v tahu za ohybu po 28 dnech), následovaná maltami se 75 % metakaolinu a dále čistým metakaolinem jak je patrné z **Obr. 18**.

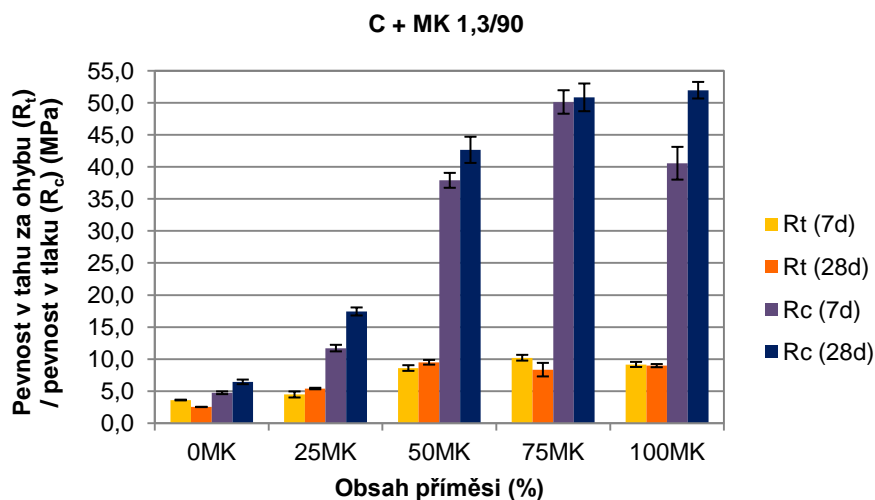
U vzorků s koncentrovanějším aktivátorem (1,3/90, **Obr. 19**) se pevnost v tlaku po 28 dnech s rostoucím podílem metakaolinu zvyšovala. U 75% podílu metakaolinu byly mechanické vlastnosti prakticky totožné jako u čisté metakaolinové malty (50,8, respektive 52,0 MPa), což znamená, že nahrazení 25 % metakaolinu odpadním cihelným prachem v tomto případě nemělo negativní vliv na mechanické vlastnosti. Při podílu metakaolinu 50 % a vyšším se už výrazněji nezvyšovala pevnost v tahu za ohybu (8,3–10,2 MPa).

Dobrých mechanických vlastností lze nicméně dosáhnout i při vyšším podílu cihelného prachu, pokud je dostatečně snížený vodný součinitel, jak se potvrdilo u směsi s 1,6/90

25 MK (25 % metakaolinu). Při aktivaci méně koncentrovaným aktivátorem a zároveň výrazně nižší dávkou záměsové vody bylo dosaženo téměř dvojnásobné pevnosti v tlaku oproti stejné záměsi s koncentrovanějším aktivátorem (32,7, respektive 17,4 MPa).



Obr. 18. Vývoj pevností geopolymerů s metakaolinem (1,6/90, 7 a 28 dní).



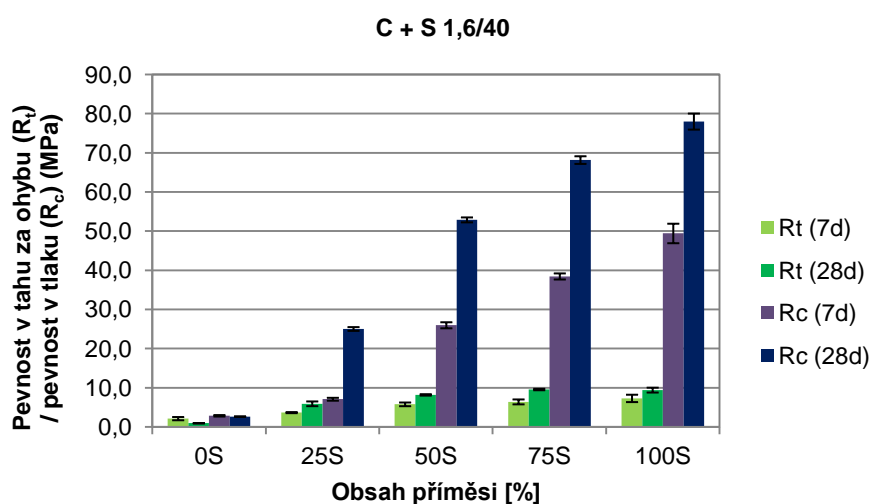
Obr. 19. Vývoj pevností geopolymerů s metakaolinem (1,3/90, 7 a 28 dní).

6.3.2. Systém cihelný prach – struska

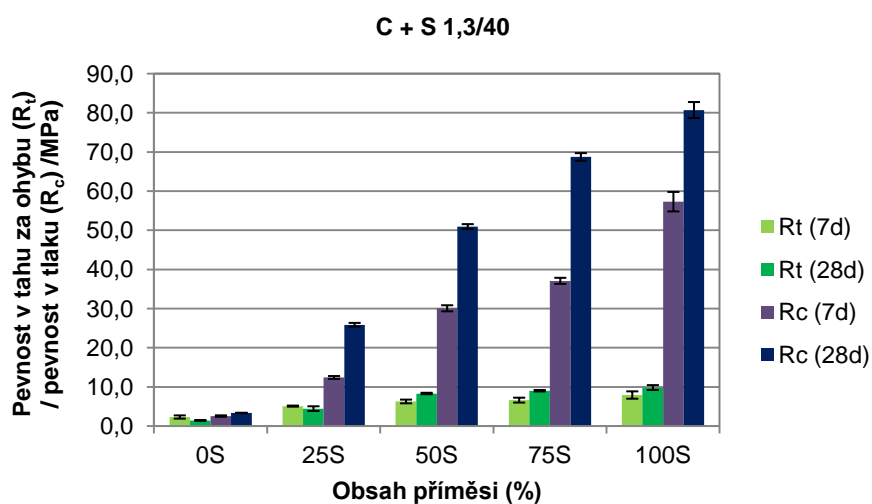
U směsných malt se struskou byly trendy při vývoji pevností u obou skupin pojiv (1,6/40 a 1,3/40) podobné, viz *Obr. 20, 21*. Obecně se pevnost v tlaku i v tahu za ohybu zvyšovala s rostoucím podílem strusky ve směsi, výrazněji dle očekávání u pevnosti v tlaku. Náběh pevností byl ještě pomalejší v porovnání s geopolymerem s obsahem

metakaolinu. Samotná alkalicky aktivovaná strusky dosáhla po 28 dnech téměř 80 MPa v tlaku a 10 MPa v tahu za ohybu, u směsného pojiva 1 : 1 s cihelným prachem však bylo také dosaženo poměrně vysoké pevnosti přes 50 MPa v tlaku a 8 MPa v tahu za ohybu.

Výrazný vliv zvoleného alkalického aktivátoru na mechanické vlastnosti se neprojevil, nejvíce byl patrný u počátečních pevností v tlaku, které byly při použití vodního skla s $M_S = 1,3$ mírně vyšší.



Obr. 20. Vývoj pevností geopolymerů se struskou (1,6/40, 7 a 28 dní).

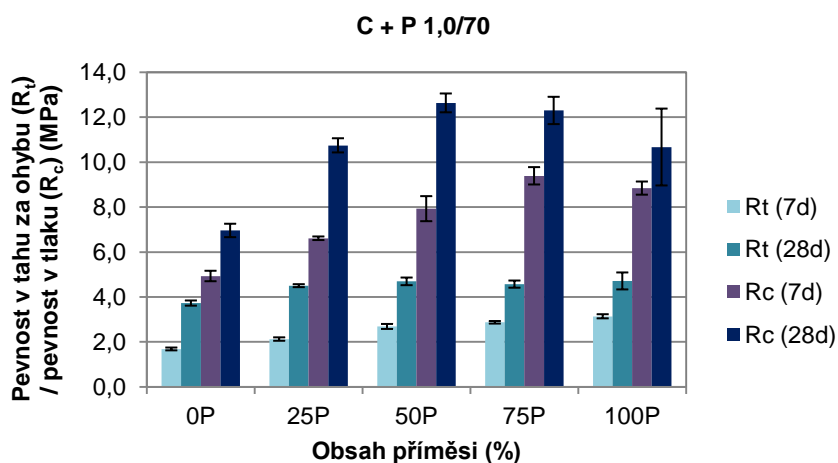


Obr. 21. Vývoj pevností geopolymerů se struskou (1,3/40, 7 a 28 dní).

6.3.3. Systém cihelný prach – popílek

U popílkových geopolymérů se dle očekávání na mechanických vlastnostech negativně podepsalo použití citronanu draselného jako zpomalovače tuhnutí. Pevnost v tlaku i v tahu za ohybu rapidně poklesla, nejlepšího výsledku po 28 dnech dosáhl směsný geopolymér s 50 % popílku (12,6 MPa v tlaku a 4,7 MPa v tahu za ohybu). Pevnost v tahu za ohybu se u všech směsných geopolymérů a čistého popílku prakticky nelišila.

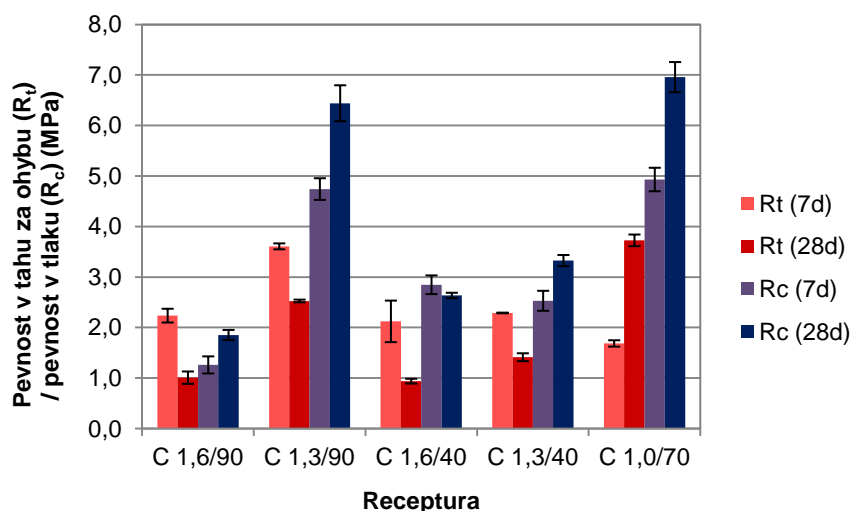
Z grafu na **Obr. 22** je zřetelně patrný velmi pomalý nárůst pevnosti v tlaku i pevnosti v tahu za ohybu u všech směsí. Čím větší byl podíl cihelného prachu, tím pomalejší byl náběh pevností. Reaktivita cihelného prachu je tak zřejmě ještě menší než reaktivita popílku.



Obr. 22. Vývoj pevností geopolymérů s popílkem (1,0/70, 7 a 28 dni).

6.3.4. Čistý cihelný prach

Samotný cihelný prach dosáhl ve všech případech alkalické aktivace jen minimálních pevností (souhrnný graf na **Obr. 23**). U použití koncentrovanějšího aktivátoru lze pozorovat pozitivní efekt na jeho reaktivitu a mechanické vlastnosti pouze u vyšší dávky aktivátoru (C 1,3/90). Pokles pevnosti v tahu za ohybu po 28 dnech oproti sedmidenní pevnosti (**Obr. 23**, první čtyři receptury) může být spojen s velmi pomalou hydratací a vyšší vlhkostí vzorků na počátku zrání, které při zkoušce způsobí, že porušení nemá lomový, ale spíše tvárný charakter s vyšší plastickou deformací vzorku. Je zajímavé, že malta aktivovaná vysoce koncentrovaným aktivátorem (C 1,0/70) dosáhla nejlepších výsledků navzdory oslabení struktury v důsledku zpomalovače tuhnutí.

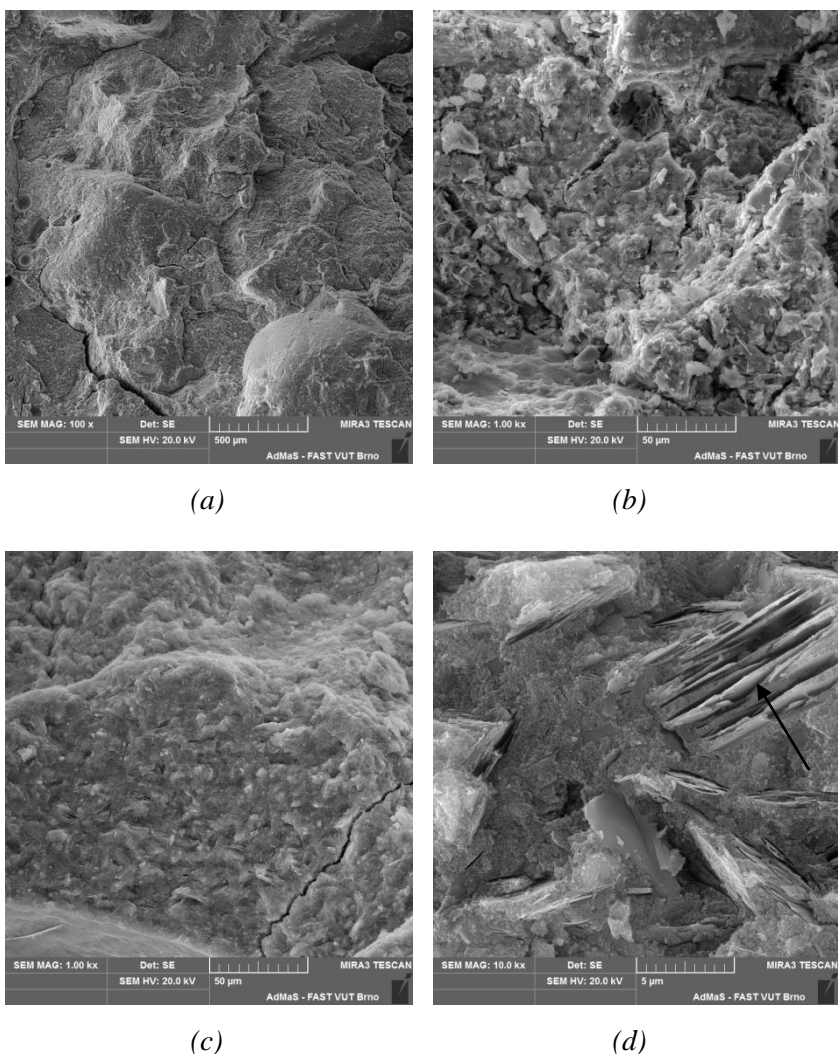


Obr. 23. Přehled vývoje pevností všech geopolymerních malt pouze na bázi cihelného prachu (7 a 28 dní).

6.4. Mikrostruktura

6.4.1. Systém cihelný prach – metakaolin

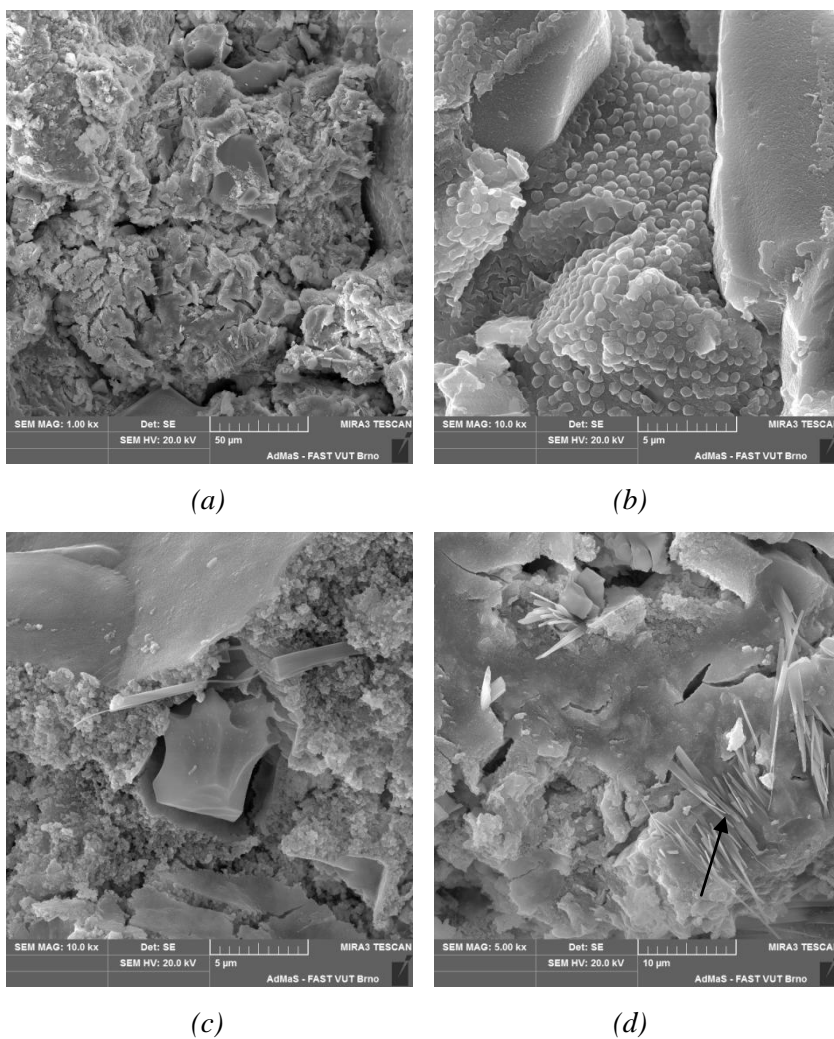
Metakaolinové geopolymery jsou zpravidla charakteristické poměrně homogenní strukturou, která je dobře patrná i z následujících SEM snímků. Na **Obr. 24 (a)** je patrné, že je matrice rovněž celistvá a bez výrazných poruch či trhlin. Struktura matrice a podoba hydratačních produktů je ovlivněna především mírou zreagování částic, značný rozdíl je zřetelný z následujících mikrosnímků se stejným zvětšením. Zatímco na **Obr. 24 (b)** je nehomogenní struktura matrice tvořena velkým množstvím různých hydratačních útvarů, které jsou mezi sebou málo spojeny vazebným gelem, struktura na **Obr. 24 (c)** je pravděpodobně tvořena větším množstvím geopolymerního gelu a poměrně malým množstvím nezreagovaných částic. Reziduální nezreagované zrno metakaolinu s vrstevnatým charakterem je dobře viditelné na **Obr. 24 (d)**.



Obr. 24. SEM snímky geopolymerních malt z cihelného prachu s metakaolinem.

6.4.2. Systém cihelný prach – struska

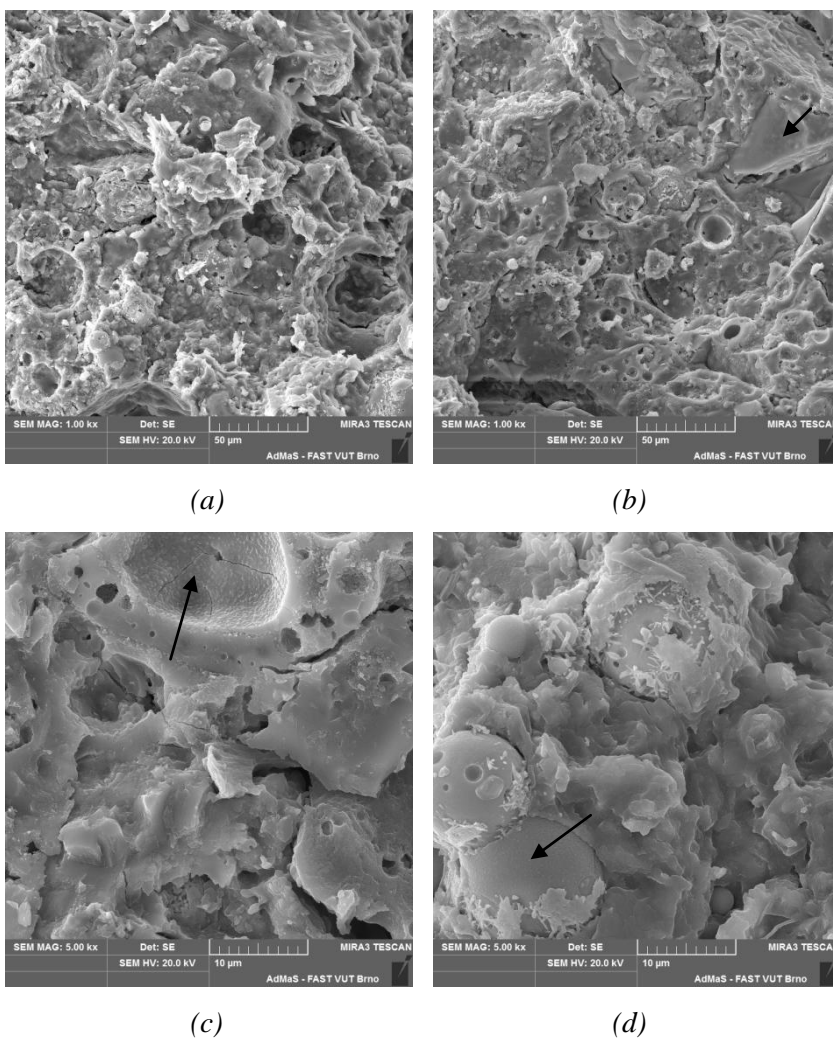
Vazebná fáze alkalicky aktivovaných pojiv na bázi strusky je více náchylná k tvorbě trhlinek v důsledku přípravy vzorků v sušárně a také je strukturně odlišná (**Obr. 25 (a), (b)**). Stejně jako u metakaolinových a popílkových geopolymérů je obtížné identifikovat reziduální zrna cihelného prachu. U částice na **Obr. 25 (c)** se může jednat, jak o zrno strusky, tak cihelného prachu, protože obě částice mohou být ostrohranné a nemají žádnou typickou vlastnost, na základě které by bylo možné je od sebe odlišit. Na části snímků je patrná také začínající karbonatace vzorků ve formě jehličkovitých krystalků na **Obr. 25 (d)**. Karbonatace se projevila i u některých vzorků s metakaolinem.



Obr. 25. SEM snímky geopolymerních malt z cihelného prachu se struskou.

6.4.3. Systém cihelný prach – popílek

Mikrostruktura popílkových geopolymérů byla dle očekávání více či méně homogenní (*Obr. 26 (a), (b)*), v závislosti na poměru geopolymerního gelu a nezreagovaných pravidelných částic popílku a cihelného prachu. Na *Obr. 26 (b)* je pravděpodobně možné postřehnout nezreagované zrno cihelného prachu. Prostor vytvořený po zreagovaném zrnu popílku je vidět na *Obr. 26 (c)*, vedlejší *Obr. 26 (d)* zobrazuje naopak nezreagovaná zrna tvořící mikroplnivo matrice.



Obr. 26. SEM snímky geopolymerních malt z cihelného prachu s popílkem.

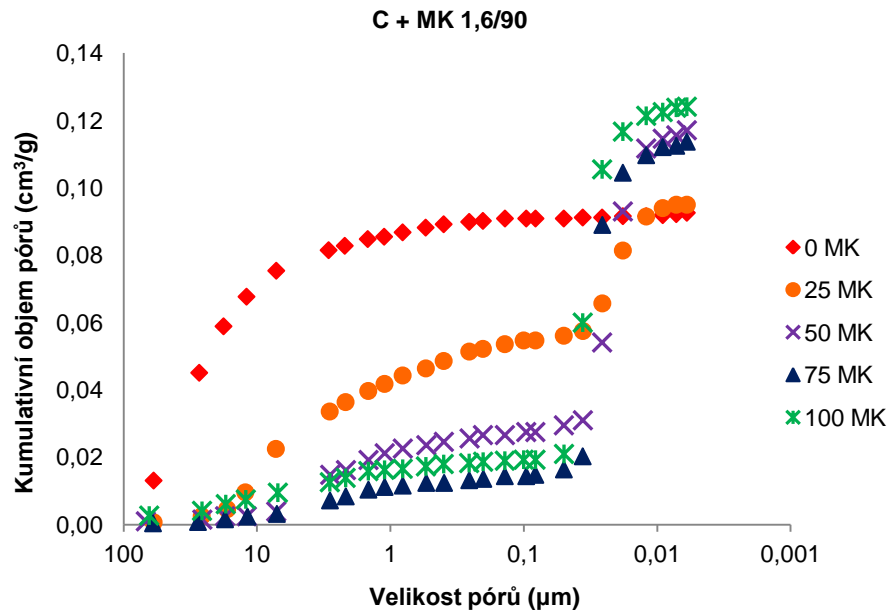
6.5. Charakteristika pórového systému

6.5.1. Systém cihelný prach – metakaolin

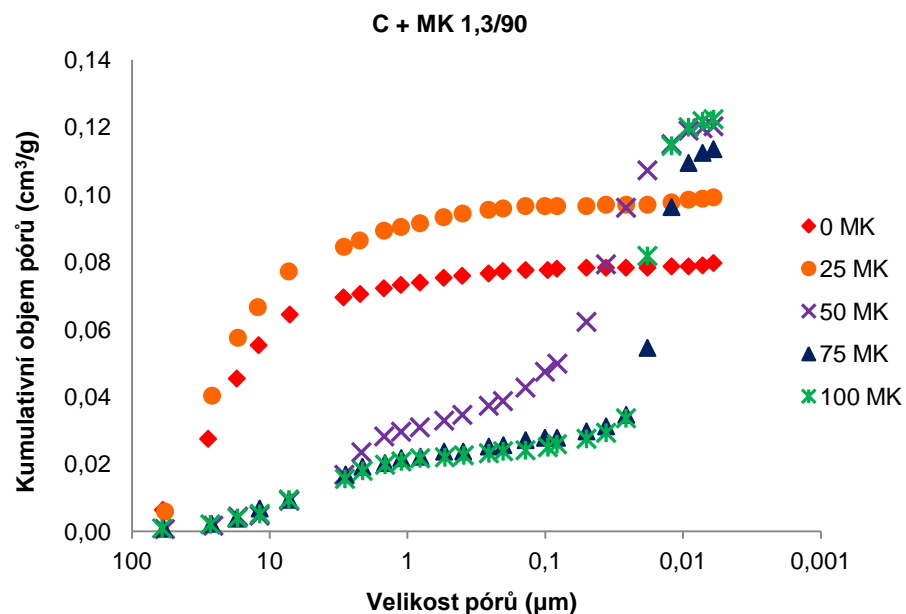
Distribuce pórů geopolymerních malt z cihelného prachu se s rostoucím podílem metakaolinu značně měnila (viz *Obr. 27, 28*). U obou typů aktivátoru (1,6/90 i 1,3/90) při podílu metakaolinu nad 50 % sice stoupala celková porozita malt, ale výrazně klesal obsah velkých makropórů a naopak rostl obsah gelových pórů.

Nárůst objemu gelových pórů je patrný také z grafů diferenčního obsahu pórů na *Obr. 29, 30*, u vzorků 1,6/90 je tento trend patrný od dávky metakaolinu 25 %. Geopolymery 1,3/90 se 75 a 100 % metakaolinu vykazovaly prakticky stejné výsledky, které korespondují i s dosaženou pevností uvedenou v předchozích kapitolách.

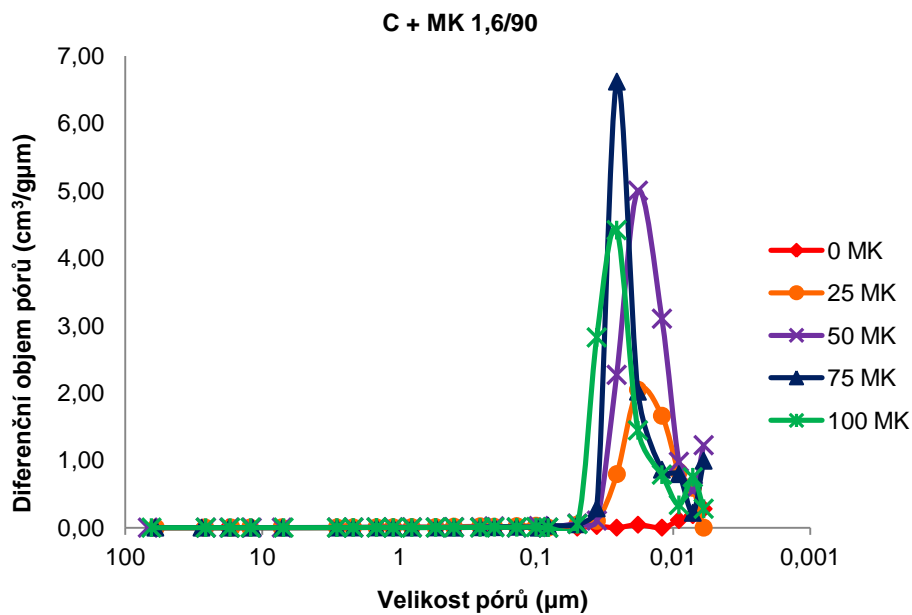
Na porozitě vzorků s 25 % metakaolinu se projevilo i množství záměsové vody. Zatímco u vzorku 1,6/90 s nižším vodním součinitelem se objevila podobná tendence jako u vyšších podílů metakaolinu, u vzorku 1,3/90 byla celková porozita dokonce vyšší oproti samotnému alkalicky aktivovanému cihelnému prachu, přestože jeho pevnost byla vyšší oproti jednosložkovému systému.



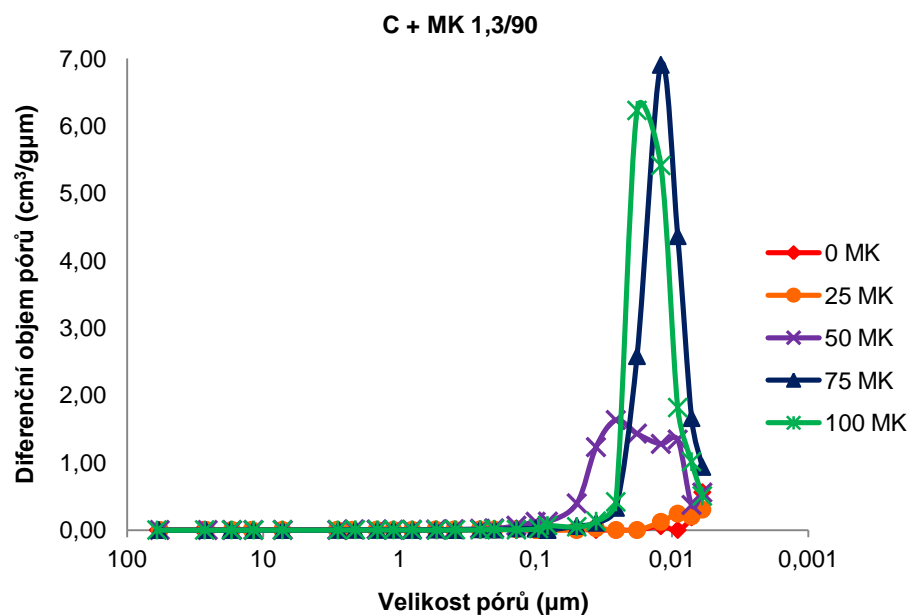
Obr. 27. Kumulativní objem pórů geopolymerních malt z cihelného prachu (C + MK 1,6/90) dle obsahu metakaolinu (MK).



Obr. 28. Kumulativní objem pórů geopolymerních malt z cihelného prachu (C + MK 1,3/90) dle obsahu metakaolinu (MK).



Obr. 29. Diferenční objem pórů geopolymerních malt z cihelného prachu (C + MK 1,6/90) dle obsahu metakaolinu (MK).

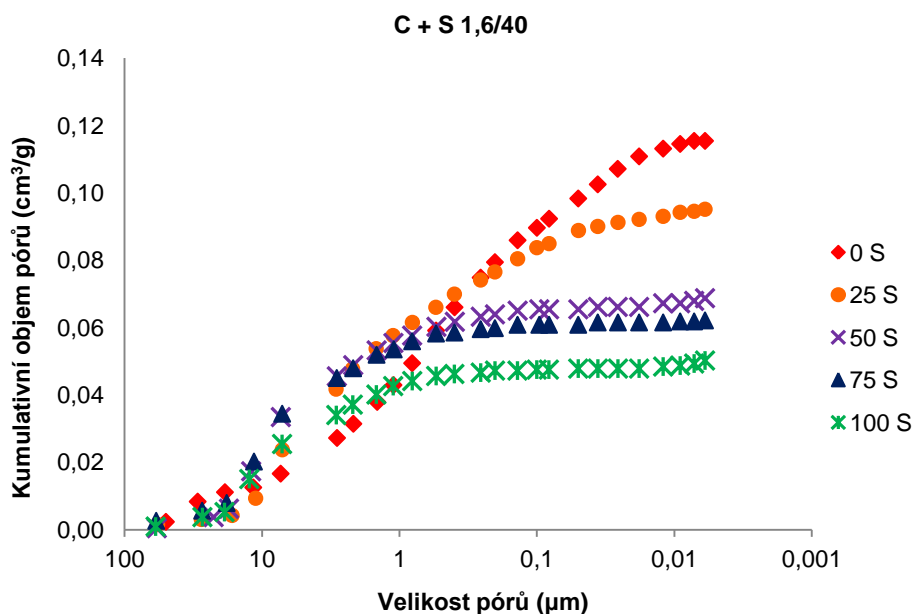


Obr. 30. Diferenční objem pórů geopolymerních malt z cihelného prachu (C + MK 1,3/90) dle obsahu metakaolinu (MK).

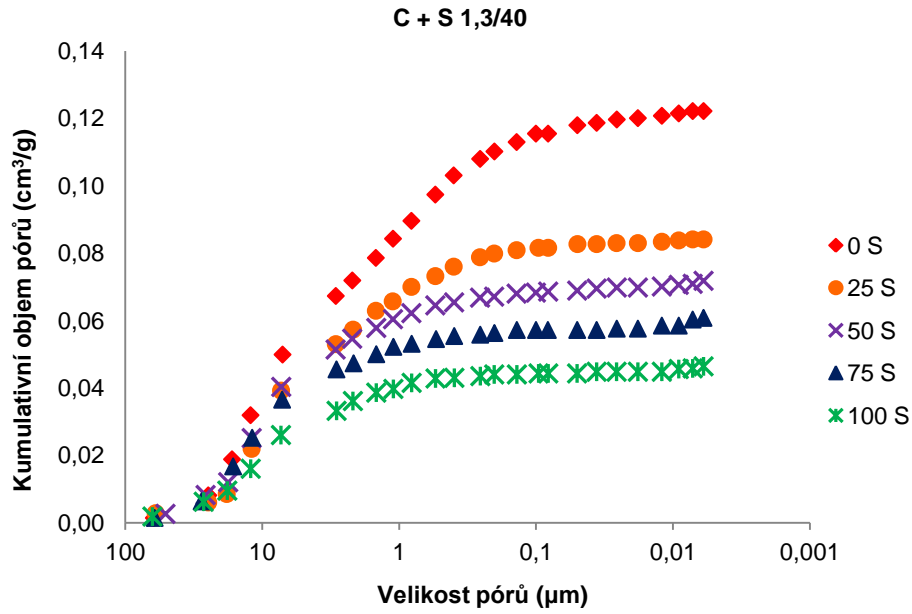
6.5.2. Systém cihelný prach – struska

Podobně jako ve směsných pojivech s metakaolinem se nárůst obsahu gelových pórů projevil i u všech vzorků s příměsí strusky, avšak s tím rozdílem, že celková porozita vzorků naopak klesala. Jak ukazují grafy kumulativního objemu pórů na **Obr. 31, 32**, samotný alkalicky aktivovaný cihelný prach měl ve srovnání s čistou struskou (u obou typů alkalického aktivátoru) více než dvojnásobný celkový obsah pórů a s rostoucím podílem strusky ve směsi se postupně snižoval, přibližně z 0,12 na 0,5 cm³·g⁻¹. Tato postupná modifikace pórového systému při změně složení pojiva ve prospěch strusky měla přímý pozitivní vliv na mechanické vlastnosti. U vzorků 1,6/90 částečně rostl i podíl větších pórů o velikosti v rozmezí 10–1 μm, vzhledem k celkově nižší porozitě vzorku to však nemělo žádný negativní vliv na mechanické vlastnosti pojiva.

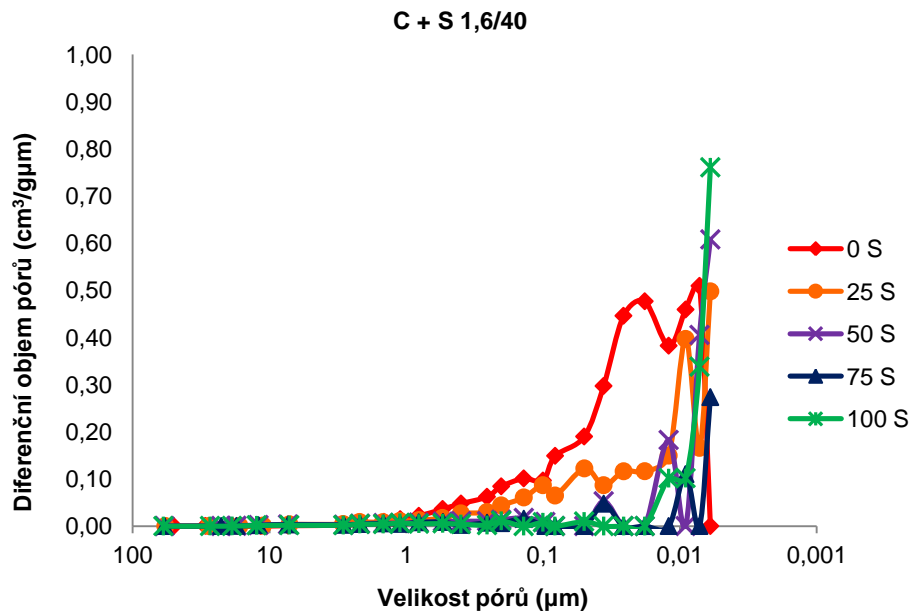
Z pohledu kumulativního objemu pórů na **Obr. 33, 34** byla velikost a zastoupení jednotlivých pórů ve vzorcích 1,6/40 a 1,3/40 poměrně odlišné, ale mechanické vlastnosti velmi podobné.



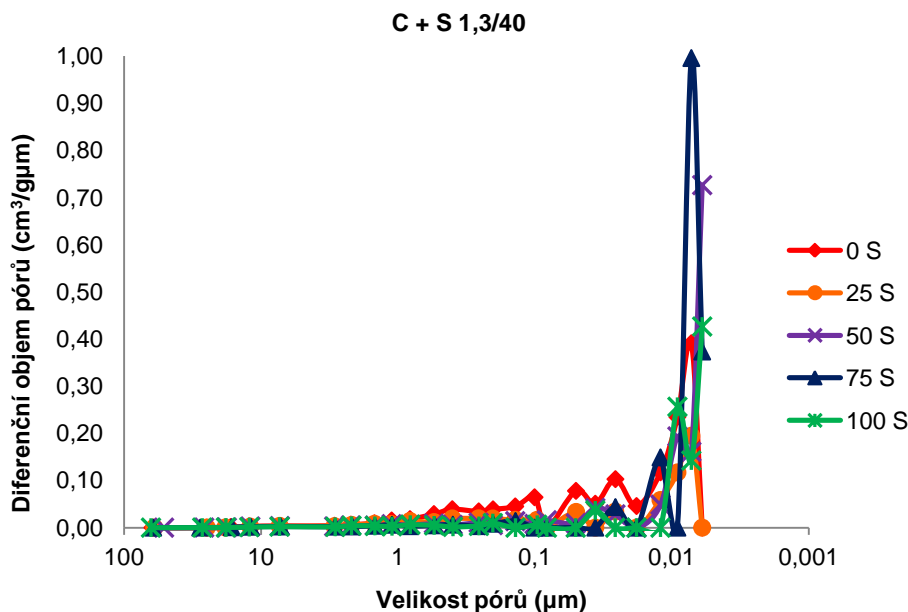
Obr. 31. Kumulativní objem pórů geopolymerních malt z cihelného prachu (C + S 1,6/40) dle obsahu strusky (S).



Obr. 32. Kumulativní objem pórů geopolymerních malt z cihelného prachu (C + S 1,3/40) dle obsahu strusky (S).



Obr. 33. Diferenční objem pórů geopolymerních malt z cihelného prachu (C + S 1,6/40) dle obsahu strusky (S).

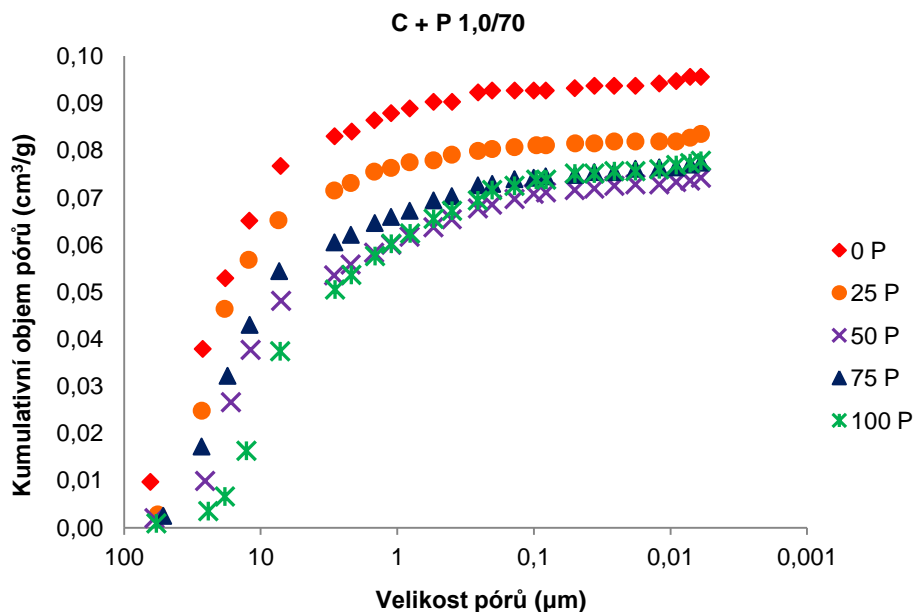


Obr. 34. Diferenční objem pórů geopolymerních malt z cihelného prachu (C + S 1,3/40) dle obsahu strusky (S).

6.5.3. Systém cihelný prach – popílek

Geopolymerní malty z cihelného prachu s popílkem měly obsah pórů přibližně v rozmezí $0,07\text{--}0,10\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (**Obr. 35**). Porozita se s rostoucí náhradou cihelného prachu popílkem snižovala, nejmenší mělo pojivo se stejným obsahem obou prekurzorů, které mělo také nejvyšší pevnost v tlaku a v tahu za ohybu. Další nejméně porézní vzorky obsahovaly 75 a 100 % popílku, tyto vzorky však obsahovaly mírně více větších pórů o průměru nad $1\text{ }\mu\text{m}$.

Přestože celkové množství pórů v popílkové matici nebylo větší ve srovnání s metakaolinovými a struskovými směsnými pojivy, dosáhly tyto vzorky nejhorších mechanických vlastností. To je způsobeno výrazně větším množstvím pórů o větším průměru a zejména přidáním citronanem draselným, který mohl negativně ovlivnit jak povahu hydratačních produktů a sílu vznikajících vazeb, tak pórovou strukturu vzorků.



Obr. 35. Kumulativní objem pórů geopolymerních malt z cihelného prachu (C + P 1,0/70) dle obsahu popílku (P).

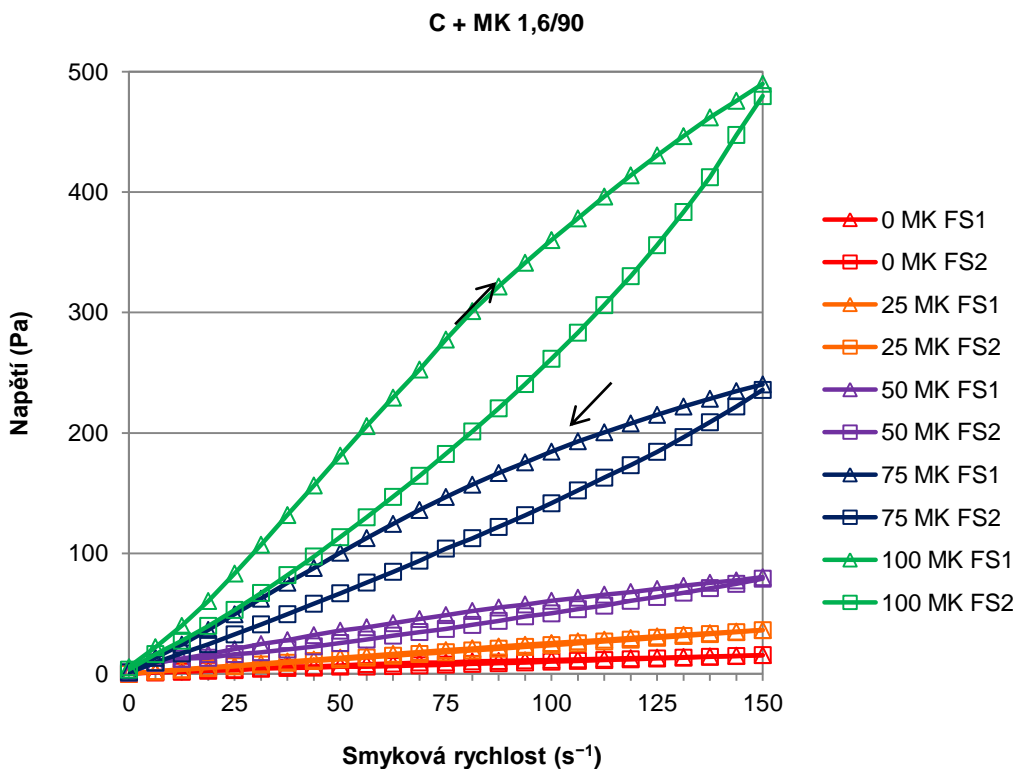
6.6. Reologické vlastnosti past

Jak bylo uvedeno v metodice zkoušek, charakteristika reologických vlastností past byla vždy měřena pomocí dvojice tokových křivek: křivka se zvyšující se rychlostí deformace (FS1) a křivka se snižující se rychlostí deformace (FS2). Každé sestupné křivce byl poté přiřazen nejvhodnější reologický model (ve všech případech model Herschel-Bulkley), z jehož regresní funkce byla odečtena mez toku a viskozita pasty.

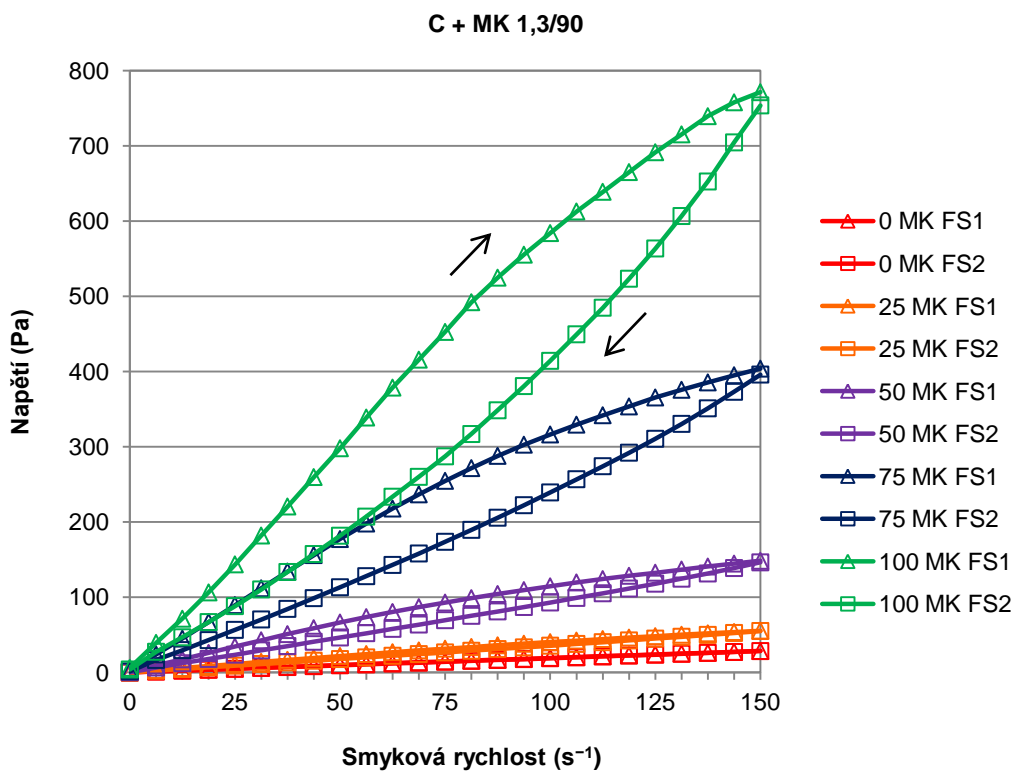
6.6.1. Systém cihelný prach – metakaolin

Vliv zvyšujícího se obsahu metakaolinu ve směsné pastě s cihelným prachem na tvar tokových křivek ukazuje **Obr. 36, 37**. Napětí směsných past se s rostoucím podílem metakaolinu výrazně zvětšovalo a více se od sebe vzdalovaly tokové křivky FS1 a FS2, tento trend byl patrný u past s aktivátorem 1,6/90 i 1,3/90.

Všechny parametry vzorků past při konstantním množství vody ovlivňuje i křemičitý modul a tedy viskozita vodního skla. Maximální napětí u čisté pasty z cihelného prachu se téměř zdvojnásobilo (1,6/90: 15,4 Pa, 1,3/90: 28,5 Pa), u metakaolinové pasty se zvýšilo z přibližně 480 Pa na 750 Pa. Čím vyšší byl obsah metakaolinu v pastě, tím vyšší byla také mez toku (**Tab. 17**). Viskozita směsi také rostla, pouze u čisté



Obr. 36. Tokové křivky geopolymerních past z cihelného prachu (C + MK 1,6/90) dle obsahu metakaolinu (MK).



Obr. 37. Tokové křivky geopolymerních past z cihelného prachu (C + MK 1,3/90) dle obsahu metakaolinu (MK).

metakaolinové pasty byla o něco nižší. U směsí 0 MK a 25 MK je mez toku prakticky rovna nule a rate index je roven jedné, proto lze chování těchto směsí považovat za čistě Newtonovské. S rostoucím obsahem metakaolinu ve směsi se také výrazně projevuje tixotropní charakter těchto směsí.

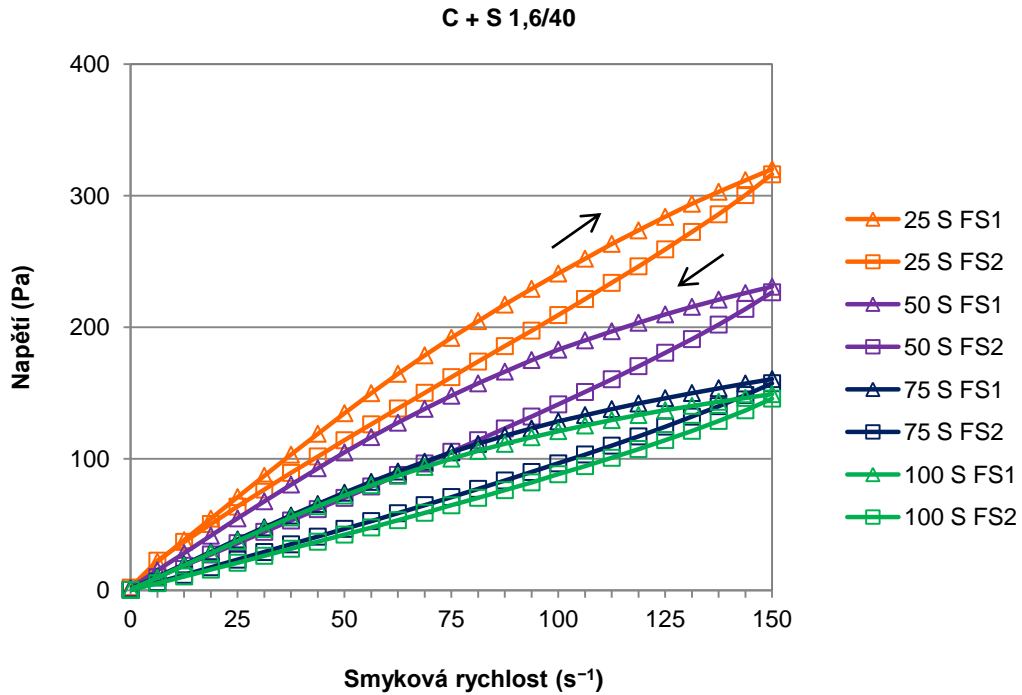
Tab. 17. Mez toku a viskozita geopolymerních past s metakaolinem.

Označení pasty	Mez toku (Pa)	Viskozita (Pa·s)	Rate Index (-)	R ² (spolehlivost) (-)	
C + MK 1,6/90	0 MK	0,40	0,10	0,99	0,9957
	25 MK	0,24	0,22	1,02	0,9999
	50 MK	5,55	0,21	1,16	0,9968
	75 MK	5,03	0,54	1,20	0,9993
	100 MK	15,55	0,32	1,44	0,9983
C + MK 1,3/90	0 MK	0,06	0,20	0,99	1,0000
	25 MK	0,54	0,29	1,04	0,9998
	50 MK	2,13	0,66	1,07	0,9996
	75 MK	9,38	0,93	1,20	0,9992
	100 MK	26,93	0,53	1,44	0,9983

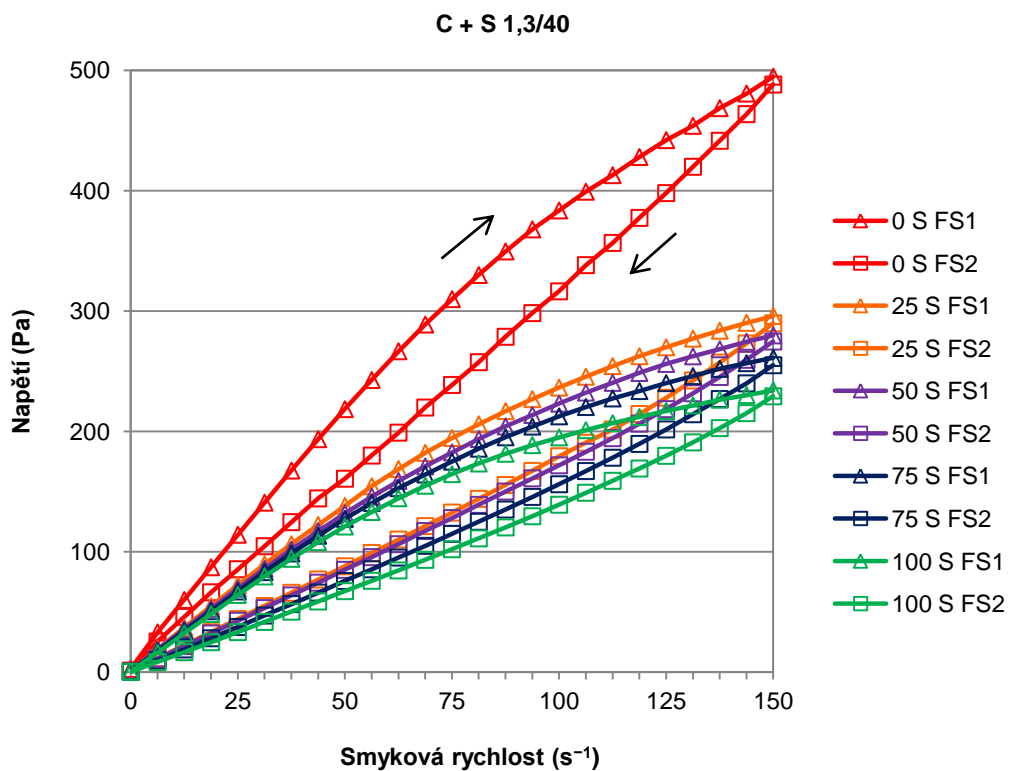
6.6.2. Systém cihelný prach – struska

Při nahrazení cihelného prachu struskou se napětí past naopak snižovalo, jak ukazují **Obr. 38, 39**. Nejvýrazněji se pokles napětí projevil u dávky strusky ve výši 25 % (pasta 1,3/40, ze 495 na 290 Pa, **Obr. 39**), při větším obsahu strusky už napětí klesalo pomalejším tempem a pohybovalo se v rozmezí 290–230 Pa. Podobný trend u past 1,6/40 není zobrazen na grafu v **Obr. 38**, protože čistě cihelná pasta začala už v průběhu měření tuhnout. Maximální napětí dosahovalo více než 1250 Pa a napětí zaznamenané tokovou křivkou FS2 prakticky neklesalo (z tohoto důvodu byla také mez toku a viskozita určena z tokové křivky FS1).

Podobně u past klesala také viskozita (**Tab. 18**). Změna meze toku byla u jednotlivých skupin past odlišná. U past 1,6/40 se s rostoucí dávkou strusky postupně snižovala, naopak u past 1,3/40 při podílu strusky 25 % poměrně značně stoupla a poté už se příliš neměnila. Stanovení meze toku může být zatíženo chybou v závislosti na odchylce skutečně naměřených hodnot od rovnice regresní křivky vybraného reologického modelu, obecně jsou však meze toku všech směsí s cihelným prachem velmi nízké.



Obr. 38. Tokové křivky geopolymerních past z cihelného prachu (C + S 1,6/40) dle obsahu strusky (S) (tokové křivky pasty z čistého cihelného prachu nejsou v tomto případě zobrazeny).



Obr. 39. Tokové křivky geopolymerních past z cihelného prachu (C + S 1,3/40) dle obsahu strusky (S).

Tab. 18. Mez toku a viskozita geopolymerních past se struskou. (Pozn. hodnoty v prvním řádku (C + S 1,6/40, 0 S) byly kvůli rychlému tuhnutí pasty získány z první tokové křivky FSIs rostoucí rychlostí deformace)

Označení pasty	Mez toku (Pa)	Viskozita (Pa·s)	Rate Index (-)	R ² (spolehlivost) (-)	
C + S 1,6/40	0 S	30,81	9,57	0,97	0,9993
	25 S	7,43	2,46	0,96	0,9992
	50 S	4,07	0,87	1,10	0,9993
	75 S	2,87	0,48	1,15	0,9992
	100 S	2,82	0,39	1,17	0,9991
C + S 1,3/40	0 S	0,59	5,62	0,89	0,9984
	25 S	4,86	1,02	1,12	0,9990
	50 S	3,86	1,10	1,09	0,9993
	75 S	4,43	0,78	1,15	0,9992
	100 S	4,11	0,66	1,16	0,9991

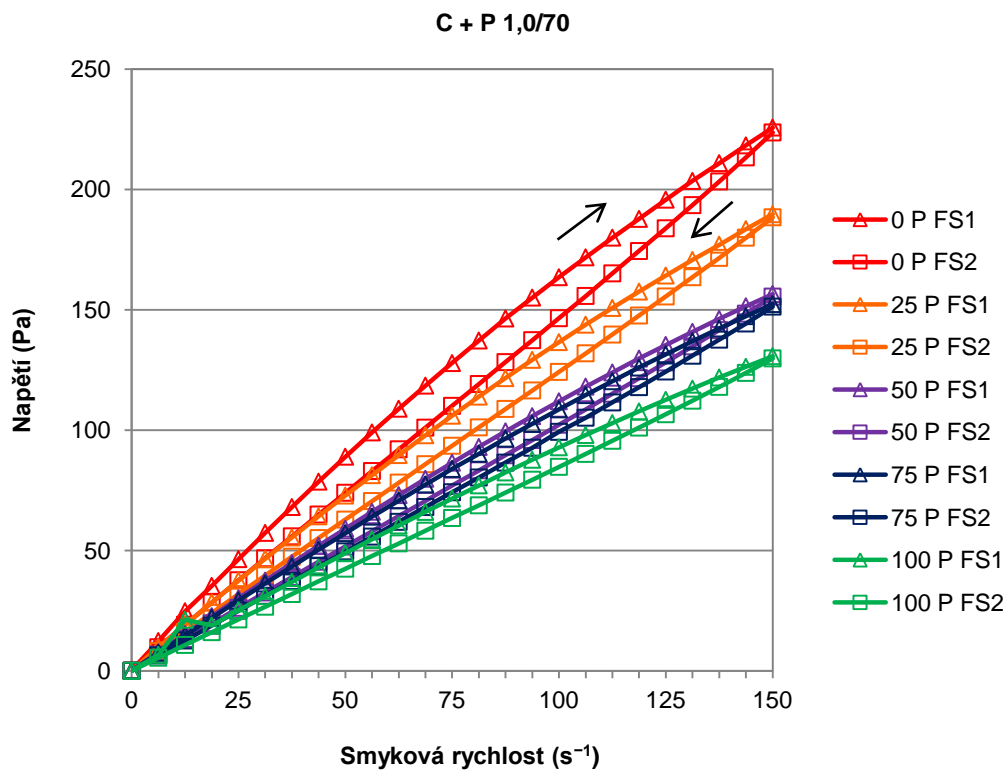
6.6.3. Systém cihelný prach – popílek

S rostoucím podílem popílku se napětí past opět snižovalo, stejně jako u mechanických vlastností geopolymérů však byly rozdíly mezi pastami s různým podílem cihelného prachu a popílku poměrně malé (**Obr. 40**). Napětí postupně klesalo z 224 na 130 Pa.

Mez toku čistě cihelné pasty byla nepatrně vyšší (1,32 Pa) než u všech ostatních směsných past i pasty popílkové (0,66–0,76 Pa), ale vesměs lze tyto hodnoty považovat za nulové a i s ohledem na rate index je chování těchto směsí čistě Newtonovské. Viskozita past s rostoucím podílem popílku poměrně rovnoměrně klesala. Všechny parametry jsou uvedeny v **Tab. 19**.

Tab. 19. Mez toku a viskozita geopolymerních past s popílkem.

Označení pasty	Mez toku (Pa)	Viskozita (Pa·s)	Rate Index (-)	R ² (spolehlivost) (-)	
C + P 1,0/70	0 P	1,32	1,35	1,02	0,9999
	25 P	0,76	1,21	1,01	0,9999
	50 P	0,66	0,98	1,01	0,9999
	75 P	0,75	0,89	1,02	0,9999
	100 P	0,70	0,75	1,03	0,9999



Obr. 40. Tokové křivky geopolymerních past z cihelného prachu (C + P 1,0/70) dle obsahu popílku (P).

IV. ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala posouzením aplikace cihelného prachu jako vhodného prekurzoru pro výrobu směsných alkalicky aktivovaných materiálů. V teoretické části byly shrnuty současné možnosti použití keramického odpadu ve stavebnictví a na základě rešerše předchozích studií potvrzen jednoznačný přínos cihelného prachu v technologii stavebních pojiv. Cihelný prach se již od starověku úspěšně používá jako příměs do vápenných omítek a v poslední době i do betonů (včetně vysokohodnotných), kde pozitivně ovlivňuje jeho mechanické vlastnosti i trvanlivost. Protože cihelný prach obsahuje vysoký podíl amorfních hlinitokřemičitanů a je pucolánově aktivní, má rovněž dobré předpoklady i pro alkalickou aktivaci. Reaktivita cihelného prachu při alkalické aktivaci je však při běžných podmínkách poměrně malá, a proto vyžaduje pečlivou optimalizaci alkalického aktivátoru a podmínek při hydrataci. Zlepšení těchto vlastností cihelného prachu bylo zatím pozorováno především ve směsných pojivech s alkalicky aktivovanou struskou. Cílem experimentální části práce bylo posoudit chování cihelného prachu ve směsných pojivech nejen se struskou, ale také s metakaolinem a popílkem.

V první fázi praktické části práce bylo vyrobeno alkalicky aktivované pojivo z cihelného prachu s různým podílem metakaolinu, strusky či popílku (0, 25, 50, 75 a 100 %) a aktivováno roztokem křemičitanu sodného ($M_S = 1,6/1,3/1,0$). Na základě mechanických vlastností past po 7 dnech byly vybrány směsi pro další zkoušky. Nejlepší interakce dosáhl cihelný prach ve směsích s metakaolinem a struskou, výsledky past s popílkem byly poněkud horší a některá pojiva vůbec nezatuhla. Pro druhou etapu bylo vybráno po dvou skupinách pojiv s metakaolinem a struskou ($M_S = 1,6/1,3$) a jedna skupina pojiv s popílkem ($M_S = 1,0$).

Druhá etapa zahrnovala výrobu geopolymerních malt a past, které byly podrobeny další řadě zkoušek (vysokotlaká rtuťová porozimetrie, SEM snímkování, reometrické měření). V této části se objevilo jako problematické zamíchání pojiv z cihelného prachu s popílkem, protože alkalický aktivátor byl vysoce koncentrovaný a způsoboval velice rychlé tunutí, bylo tedy nutné použít vhodný regulátor. Jako první byl použit hydrofosforečnan sodný, který však neprokázal žádný efekt na zpomalení hydratace. Důvodem může být fakt, že látka funguje na principu vyvázání CaO z čerstvé směsi, jehož obsah byl v použitém cihelném prachu i popílkem poměrně malý. Druhou přísadou

byl citronan draselný, který posunul tuhnutí pojiva nad dobu nutnou ke zpracování malty. Účinná dávka však byla vysoká a přísada tak byla použita s rizikem negativního vlivu na vlastnosti pojiva.

Geopolymery z cihelného prachu s metakaolinem dosáhly velmi dobrých mechanických vlastností s pozitivním synergickým vlivem. Maximální pevnost (nad 50 MPa v tlaku a téměř 10 MPa v tahu za ohybu) měly malty s obsahem metakaolinu 50 % ($M_S = 1,6$), u koncentrovanějšího aktivátoru se 75 % metakaolinu. Těmto výsledkům odpovídala také maximální objemová hmotnost vzorků a homogenita matrice ze SEM snímků. Vzorky s nejvyšší pevností měly i vhodnou pórovou strukturu, vyšší dávky metakaolinu ve směsích způsobily mimořádný nárůst žádoucích gelových pórů v matrici.

U pojiv se struskou se projevil dobře patrný trend bez synergického efektu u všech hodnocených vlastností. Při rostoucím podílu strusky ve směsi se pevnost v tlaku postupně zvyšovala až k 80 MPa a výrazné zlepšení se projevilo už s 25% dávkou, pevnost v tahu za ohybu byla podobná jako u směsi s metakaolinem. Přitom nebyl zaznamenán výrazný vliv koncentrace aktivátoru na mechanické vlastnosti. Struskové malty měly také nejvyšší objemovou hmotnost, která stoupala současně s podílem strusky ve směsi, což přímo souvisí také s klesající porozitou vzorků.

Mechanické vlastnosti popílkových geopolymérů se podle očekávání rapidně zhoršily, zatímco v první etapě dosáhla pasta s 50 % popílku pevnosti v tlaku 60 MPa, u malty se zpomalovačem tuhnutí to bylo jen 12 MPa. Přesto měly tyto vzorky největší pevnost v tahu za ohybu v poměru k pevnosti v tlaku. Mezi geopolymery s popílkem byly obecně nejmenší rozdíly jak v pevnostech, tak objemové hmotnosti, nejlepší u malt s podílem popílku 50 % a vyšším. Nízká pevnost byla negativně ovlivněna i vyšším obsahem pórů o větší velikosti. Některé vzorky byly po 28 dnech zrání rovněž silně pokryty nevzhlednými výkvěty.

Chování geopolymerních past v čerstvém stavu bylo hodnoceno na základě reometrického měření (měření napětí při klesající rychlosti deformace s využitím modelu Herschel-Bulkley). Metakaolin jako jediný z hodnocených příměsí při konstantní dávce vody postupně zvyšoval napětí směsných past, zároveň rostla i jejich mez toku a viskozita. Tento trend byl více patrný u koncentrovanějšího alkalického aktivátoru, který dále zvyšuje viskozitu směsi. Naopak struska i popílek u past z cihelného prachu snižovaly napětí i viskozitu směsi. V obou případech způsobil

nejvýraznější změnu 25% obsah příměsí, s dále rostoucí dávkou se vlastnosti měnily už podstatně méně. Chování geopolymerních past bylo typické nízkou mezí toku a poměrně úměrným nárůstem napětí v závislosti na rychlosti deformace, obecně se tedy na rozdíl klasických cementových past blížilo chování Newtonovské kapaliny.

Na základě prostudované literatury i vlastních experimentálních výsledků je možné konstatovat, že cihelný prach je vhodnou surovinou pro výrobu směsných alkalicky aktivovaných pojiv. Prospěšné je zejména spojení se struskou nebo metakaolinem, které úspěšně kompenzují jeho nižší reaktivitu. Největší technologickou překážkou pro výrobu geopolymérů s popílkem byla v tomto případě především vysoká koncentrace aktivátoru nutná k účinné alkalické aktivaci a doba zpracovatelnosti. Pro zachování vysoké pevnosti těchto pojiv bude nutné najít jiné, vhodnější regulátory tuhnutí bez negativního vlivu na pevnost. Širší použití cihelného prachu v praxi může být zajímavé nejen z ekonomického hlediska, ale také díky dobrým mechanickým vlastnostem, trvanlivosti nebo z estetických důvodů.

V. LITERATURA

- [1] JIRÁSEK, J.; VAVRO, M. Nerostné suroviny a jejich využití. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2008. Dostupné online z:
<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/keramika.html#ložiskacs>. [Přístup získán Říjen 2017].
- [2] KEPPERT, M., ČÁCHOVÁ, M., PAVLÍKOVÁ, M., TRNÍK, A., ŽUMÁR, J., ČERNÝ, R. Waste ceramics as supplementary cementitious material: characterization and utilization. *WIT Trans. Built Env*, 2014, 142: 231-239.
- [3] <http://www.brickrepairdenver.com>
- [4] <http://ittfaqtiles.com/red-brick-dust-powder/>
- [5] http://londonrock.co.uk/recycled_aggregate_gateway.html
- [6] GE, Zhi, WANG, Y., SUN, R., WU, X., GUAN, Y. Influence of ground waste clay brick on properties of fresh and hardened concrete. *Construction and Building Materials*, 2015, 98: 128-136.
- [7] O'FARRELL, M.; WILD, S.; SABIR, B. B. Pore size distribution and compressive strength of waste clay brick mortar. *Cement and Concrete Composites*, 2001, 23.1: 81-91.
- [8] VEJMEKOVÁ, E., KEPPERT, M., ROVNANÍKOVÁ, P., ONDRÁČEK, M., KERŠNER, Z., ČERNÝ, R. Properties of high performance concrete containing fine-ground ceramics as supplementary cementitious material. *Cement and concrete composites*, 2012, 34(1), 55-61.
- [9] TURANLI, L.; BEKTAS, F.; MONTEIRO, P. J. M. Use of ground clay brick as a pozzolanic material to reduce the alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33.10: 1539-1542.
- [10] DEBIEB, F.; KENAI, S. The use of coarse and fine crushed bricks as aggregate in concrete. *Construction and building materials*, 2008, 22.5: 886-893.
- [11] PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Reusing ceramic wastes in concrete. *Construction and Building Materials*, 2010, 24.5: 832-838.
- [12] KOŇÁKOVÁ, D., VEJMEKOVÁ, E., ČÁCHOVÁ, M., REITERMAN, P., KEPPERT, M., ČERNÝ, R. Characterization of the effect of brick-powder application in lime-based plasters. *Computational Methods and Experimental Measurements XVII*, 2015, 59: 291.

- [13] NAVRÁTILOVÁ, E. *Omítky modifikované příměsí pálených jíílů: disertační práce*. Brno, 2015. 157 s. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav chemie. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.
- [14] SHI, C.; ROY, D.; KRIVENKO, P. *Alkali-activated cements and concretes*. CRC press, 2006.
- [15] PROVIS L.; VAN DEVENTER, J. S. J. *Alkali Activated Materials*. Springer, 2014.
- [16] JUENGER, M. C. G., WINNEFELD, F., PROVIS J. L., IDEKER, J. H. Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41.12: 1232-1243.
- [17] OBONYO, E., KAMSEU, E., MELO, U. C., LEONELLI, C. Advancing the use of secondary inputs in geopolymer binders for sustainable cementitious composites: a review. *Sustainability*, 2011, 3.2: 410-423.
- [18] DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. In: *First international conference on alkaline cements and concretes*. 1994. p. 131-149.
- [19] PROVIS, J. L. Activating solution chemistry for geopolymers. *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, 2009, 50-71.
- [20] WANG, S. D., SCRIVENER, K. L. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25.3: 561-571.
- [21] OH, J. E., MONTEIRO, P. J., JUN, S. S., CHOI, S., CLARK, S. M. The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40.2: 189-196.
- [22] LI, C., SUN, H., LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+ Ca) and metakaolin (Si+ Al) cements. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40.9: 1341-1349.
- [23] YIP, Ch K., LUKEY, G. C., VAN DEVENTER, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35.9: 1688-1697.
- [24] RASHAD, A. M. A comprehensive overview about the influence of different additives on the properties of alkali-activated slag—a guide for civil engineer. *Construction and building materials*, 2013, 47: 29-55.
- [25] MINÁŘ, L.; BENEŠ, L. Předpoklady využití popílku při alkalické aktivaci. In: *11th International Conference, Pardubice: University of Pardubice*. 2012.

- [26] FRIDRICHOVÁ, M., GEMRICH, J., DVOŘÁK, K., GAZDIČ, D., KALIVODA, K. Možnosti výroby směsných cementů na bázi fluidních popílků. *BETON TKS*, 4, 2014.
- [27] FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Alkaline activation of fly ashes. Manufacture of concrete not containing Portland cement. In: *Proceedings of International RILEM Conference on the use of recycled materials in buildings and structures*, Barcelona-Spain. 2004. p. 863-870.
- [28] FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and concrete research*, 2005, 35.10: 1984-1992.
- [29] HOSSAIN, M. M., KARIM, M. R., HOSSAIN, M. K., ISLAM, M. N., & ZAIN, M. F. M. Durability of mortar and concrete containing alkali-activated binder with pozzolans: A review. *Construction and Building Materials*, 2015, 93: 95-109.
- [30] RASHAD, A. M. Alkali-activated metakaolin: a short guide for civil engineer—an overview. *Construction and Building Materials*, 2013, 41: 751-765.
- [31] ROBAYO, R. A., MULFORD, A., MUNERA, J., DE GUTIÉRREZ, R. M. Alternative cements based on alkali-activated red clay brick waste. *Construction and Building Materials*, 2016, 128: 163-169.
- (3) [32] BARONIO, G., BINDA, L. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Construction and Building Materials*, 1997, 11.1: 41-46.
- [33] REIG, L., TASHIMA, M. M., BORRACHERO, M. V., MONZÓ, J., CHEESEMAN, C. R., PAYÁ, J. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Construction and Building Materials*, 2013, 43: 98-106.
- [34] ZEDAN, S. R., MOHAMED, M. R., AHMED, D. A., MOHAMMED, A. H. Effect of demolition/construction wastes on the properties of alkali activated slag cement. *HBRC Journal*, 2015.
- [35] ŘEZNÍK, B., ROVNANÍKOVÁ P. Alkalická aktivace mletého keramického střepu. Dostupné online z: http://www.civilengineeringjournal.cz/archive/issues/2014/so_9-10/so_05_14_reznik.pdf, 2014.
- [36] KOMNITSAS, K., ZAHARAKI, D., VLACHOU, A., BARTZAS, G., GALETAKIS, M. Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. *Advanced Powder Technology*, 2015, 26.2: 368-376.

- [37] ZAWRAH, M. F., GADO, R. A., FELTIN, N., DUCOURTIEUX, S., DEVOILLE, L. Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 103: 237-251.
- [38] SUN, Z., CUI, H., AN, H., TAO, D., XU, Y., ZHAI, J., LI, Q. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. *Construction and Building Materials*, 2013, 49: 281-287.
- [39] PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, 66.1: 121-143.
- [40] KOMNITSAS, K., ZAHARAKI, D. Co-utilization of construction and demolition with industrial wastes for the production of geopolymers. In: *Inter. Conference on Industrial Waste & Wastewater Treatment & Valorization, President Hotel, Athens*. 2015. p. 21-23.
- [41] KOMNITSAS, K.. Co-valorization of marine sediments and construction & demolition wastes through alkali activation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4.4: 4661-4669.
- [42] NAVRÁTILOVÁ, E., ROVNANÍKOVÁ, P., SOKOLÁŘ, R., KOSÍKOVÁ, J. Posouzení pucolánové aktivity cihelného střepu v závislosti na teplotě výpalu a druhu cihlářské zeminy. *Keramický zpravodaj*, 2012, 6: 12-18.
- [43] PINHEIRO, I. S., MONTENEGRO, L. C., ADRIANA, G. G. Pozzolanic activity of recycled red ceramic bricks. In: *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*. 2010.
- [44] RAHHAL, V., PAVLÍK, Z., TREZZA, M., CASTELLANO, C., TIRONI, A., KULOVANÁ, T., IRASSAR, E. F. Red ceramic wastes: A calcined clay pozzolan. In: *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, Dordrecht, 2015. p. 179-187.
- [45] MOROPOULOU, A., BAKOLAS, A., AGGELAKOPOULOU, E. Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 420, 2004, 135-140.
- [46] PUERTAS, F., SANTOS, R., ALONSO, M. M., DEL RÍO, M. Alkali-activated cement mortars containing recycled clay-based construction and demolition waste. *Ceramics–Silikáty*, 2015, 59.3: 202-210.

- [47] REIG, L., TASHIMA, M. M., SORIANO, L., BORRACHERO, M. V., MONZÓ, J., PAYÁ, J. Alkaline activation of ceramic waste materials. *Waste and Biomass Valorization*, 2013, 4(4), 729-736.
- [48] RAKHIMOVA, N. R.; RAKHIMOV, R. Z. Alkali-activated cements and mortars based on blast furnace slag and red clay brick waste. *Materials & Design*, 2015, 85: 324-331.
- [49] RAKHIMOVA, N. R.; RAKHIMOV, R. Z. Alkali-activated slag-blended cements with silica supplementary materials. *Inorganic Materials*, 2012, 48.9: 960-964.
- [50] PUERTAS, F., et al. Alkali-activated cement mortars containing recycled clay-based construction and demolition waste. *Ceramics–Silikáty*, 2015, 59.3: 202-210.
- [51] SASSONI, E., PAHLAVAN, P., FRANZONI, E., BIGNOZZI, M. C. Valorization of brick waste by alkali-activation: A study on the possible use for masonry repointing. *Ceramics International*, 2016, 42.13: 14685-14694.
- [52] ROVNANÍK, P., ŘEZNÍK, B., ROVNANÍKOVÁ, P. Blended Alkali-activated Fly Ash/Brick Powder Materials. *Procedia Engineering*, 2016, 151: 108-113.
- [53] <http://www.tainstruments.com/products/rheology/discovery-hybrid-accessories/>
- [54] LEE, W. K. W., van DEVENTER, J. S. J. Effect of Anions on the Formation of Aluminosilicate Gel in Geopolymers. *Applied Chemistry*, 2002: 4550-4558