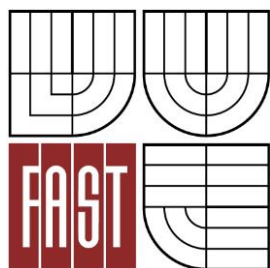




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ  
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A  
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING  
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND  
COMPONENTS

## VÝZKUM CHOVÁNÍ KOMPOZITŮ NA BÁZI ANORGANICKÝCH MATRIC V EXTRÉMNÍCH PODMÍNKÁCH

THE RESEARCH OF THE BEHAVIOR OF COMPOSITES BASED ON INORGANIC MATRICES IN  
EXTREME CONDITIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. MAREK BALLON

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. ÁMOS DUFKA, Ph.D.

BRNO 2015



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

<b>Studijní program</b>	N3607 Stavební inženýrství
<b>Typ studijního programu</b>	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
<b>Studijní obor</b>	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
<b>Pracoviště</b>	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>Diplomant</b>	Bc. Marek Ballon
<b>Název</b>	Výzkum chování kompozitů na bázi anorganických matic v extrémních podmínkách
<b>Vedoucí diplomové práce</b>	Ing. Ámos Dufka, Ph.D.
<b>Datum zadání diplomové práce</b>	31. 3. 2015
<b>Datum odevzdání diplomové práce</b>	15. 1. 2016
V Brně dne 31. 3. 2015	

.....  
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
Vedoucí ústavu

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

## Podklady a literatura

- [1] DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements, In 1st International Conference of Alkaline Cements and Concretes, Kiev State Technical University, Ukraine 1994,
- [2] DAVIDOVITS, J. Geopolymer and chemistry 2nd edition, Institute Geopolymere, Saint Quentin, 2008,
- [3] KRIVENKO, P.V. Influence of physico –chemical aspects of early history of a slag alkaline cement stone on stability of its properties, In 1st International Conference on Reinforced Concrete Materials in Hot Climates, Dubai, United Arab Emirates, 1994,
- [4] SOFI, M., VAN DEVERENT J.S.J. Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs), Cement and Concrete Research 2007, 37, 251-257,
- [5] XU H., VAN DEVERENT J.S.J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, International Journal of Mineral Processing, 2000, 59, 247-266,
- [6] FEDERICI, C., ZANOTTO, E.D., ZIEMATH, E.C. Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 273, 64-75,

## Zásady pro vypracování

Tématem diplomové práce je vývoj kompozitních materiálů se specifickými typy anorganických pojiv (tj. pojiva na bázi geopolymérů resp. alkalicky aktivovaných materiálů) určených pro aplikace v extrémních podmínkách. Testován bude vliv chemicky agresivních prostředí a dále pak působení vysokých teplot. Účinek těchto degradujících vlivů bude analyzován komplexem jak fyzikálně mechanických, tak fyzikálně chemických stanovení. Cílem práce je využít specifických vlastností těchto pojiv a vyvinout materiál, který bude prakticky využitelný např. při sanacích železobetonových konstrukcí exploatovaných v chemicky agresivních prostředích. Postup prací, lze formulovat do těchto kroků:

1. Na základě současných poznatků budou shrnuty principy degradace geopolymérů a AAM vyvolané působením vysokých teplot (fyzikální, fyzikálně chemické procesy atd.),
2. Budou analyzovány účinky působení vysokých teplot, a to jednak pouze na vyvijených matricích, a dále pak na kompozitech s kamenivem frakcí 0-4 příp. 4-8 mm,
3. Testován bude rozvoj degradace různými úrovněmi teplot.
4. V oblasti analýzy účinků chemicky agresivních prostředí budou testovaná tělesa zvolenou dobu exponována ve vybraných typech agresivních prostředí. Hodnocení účinku agresivních látek pak bude založeno především na komparaci vlastností exponovaných těles s tělesy referenčními.

## Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

.....  
Ing. Ámos Dufka, Ph.D.  
Vedoucí diplomové práce

**Abstrakt**

Alkalicky aktivované produkty mají velký potenciál stát se materiálem, který by mohl konkurovat portlandskému cementu. Oproti betonům na bázi portlandského cementu často vykazují větší trvanlivost a odolnost proti působení agresivních látek, jako jsou například sírany. Zároveň i jejich odolnost proti působení vysokých teplot je značná. Tato práce se věnuje výzkumu chování alkalicky aktivovaných materiálů, především popílku aktivovaného sodným vodním sklem a hydroxidem sodným, vystavených těmto extrémním vlivům. Vyhodnocení vlastností bylo provedeno na základě zjištění fyzikálně-mechanických parametrů a zkoumání mikrostruktury RTG difrakční analýzou a skenovací elektronovou mikroskopií (SEM).

**Klíčová slova**

alkalicky aktivovaný materiál, alkalicky aktivovaný popílek, odolnost vůči vysokým teplotám, odolnost vůči agresivnímu prostředí

**Abstract**

Alkali activated materials have great potential to be a material that could compete with Portland cement. Compared to concretes based on Portland cement they often exhibit greater durability and resistance to aggressive agents such as sulphates. Also their resistance to high temperature is substantial. This work is devoted to research on behavior of alkali-activated materials, particularly fly ash activated by sodium water glass and sodium hydroxide, exposed to these extreme conditions. The evaluation of properties was performed based on the detection of physico-mechanical parameters and microstructure examination by RTG diffraction analysis and scanning electron microscopy (SEM).

**Keywords**

alkali activated material, alkali activated fly ash, resistance to high temperature, resistance to aggressive environments

## **Bibliografická citace VŠKP**

Bc. Marek Ballon *Výzkum chování kompozitů na bázi anorganických matic v extrémních podmínkách*. Brno, 2015. 90 s., Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Ámos Dufka, Ph.D.

**Prohlášení:**

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

V Brně dne 15. 1. 2016

.....  
podpis autora  
Bc. Marek Ballon

**Poděkování**

Chtěl bych poděkovat zejména vedoucímu mé diplomové práce Ing. Ámosi Dufkovi, Ph.D, za ochotu, spolupráci a cenné rady. Rovněž bych chtěl poděkovat všem, kteří mě během studia podporovali.

# OBSAH

1. ÚVOD.....	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Historie alkalicky aktivovaných materiálů.....	8
2.2 Vstupní suroviny.....	9
2.2.1 Vysokopecní struska.....	10
2.2.2 Popílek.....	13
2.2.3 Metakaolin.....	15
2.3 Aktivátory.....	17
2.3.1 Vodní sklo.....	17
2.3.2 Hydroxidy.....	20
2.3.2.1 Hydroxid sodný.....	20
2.4 Geopolymerace.....	22
2.5 Analytické metody zkoumání struktury geopolymerů.....	26
2.5.1 MAS NMR spektroskopie.....	26
2.5.1.1 <sup>27</sup> Al MAS NMR spektroskopie.....	29
2.5.1.2 <sup>29</sup> Si MAS NMR spektroskopie.....	30
2.5.2 Termické analýzy.....	32
2.5.2.1 Termogravimetrie (TG).....	33
2.5.2.2 Diferenční termická analýza (DTA).....	33
2.5.2.3 Dilatometrická termická analýza.....	34
2.5.3 Rentgenová difrakční analýza (RTG).....	34
2.5.3.1 RTG alkalicky aktivovaného materiálu na bázi popílku.....	35
2.5.4 Infračervená spektroskopie (FTIR).....	35
2.5.4.1 FTIR geopolymeru na bázi popílku.....	36
2.5.5 Vysokotlaká rtuťová porozimetrie.....	36
2.5.6 Mikroskopie (SEM a TEM).....	37
2.6 Geopolymer vs. alkalicky aktivovaný materiál.....	37
2.7 Alkalická aktivace popílku.....	38
2.7.1 Alkalická aktivace popílku v praxi.....	39
2.7.1.1 Vliv teploty na rychlost tvrdnutí AAP.....	39
2.7.1.2 Vliv vodního součinitele na výsledné vlastnosti AAP.....	40
2.7.1.3 Vliv silikátového modulu na výsledné vlastnosti AAP.....	41
2.7.1.4 Vliv množství alkalického aktivátoru na výsledné vlastnosti AAP.....	42
2.8 Působení agresivního prostředí na AAP.....	42

2.9 Působení vysokých teplot na AAP .....	43
3 CÍLE PRÁCE .....	45
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	46
4.1 Metodika práce .....	46
4.2 Vstupní suroviny.....	47
4.3 Míchání, ukládání do forem.....	47
4.4 Provedené zkoušky .....	47
4.5 Optimalizace receptury .....	48
4.5.1 Optimalizace – 1. etapa (zrání při laboratorní teplotě).....	48
4.5.2 Optimalizace – 2. etapa (zrání při zvýšené teplotě) .....	50
4.5.3 Optimalizace – 3. etapa (finální receptura) .....	54
4.6 Základní vlastnosti, vzhled .....	57
4.7 Stanovení dynamického modulu pružnosti v tahu/tlaku.....	63
4.8 Působení vysokých teplot na AAP .....	64
4.8.1 Mikroskopie.....	72
4.8.2 RTG difrakce .....	73
4.9 Vliv působení agresivního prostředí.....	74
4.10 Diskuze výsledků.....	79
5 ZÁVĚR.....	82
Seznam zdrojů .....	83
Seznam zkratk.....	87
Seznam ilustrací.....	88
Seznam tabulek.....	90

# 1. ÚVOD

Vedle portlandského cementu existuje v dnešní době alternativa, co se anorganických pojiv týče. Jedná se o alkalicky aktivované aluminosilikáty, které na rozdíl od cementu vytvářejí převážně amorfni polymerní strukturu. Tyto materiály jsou výsledkem anorganické polykondenzační reakce, jinak nazývané geopolymerace. Těmito reakcemi se získává trojrozměrná zeolitická struktura. Výsledný produkt připomíná keramiku nebo přírodní kámen s tím rozdílem, že při výrobě odpadá výpal a pro jejich výrobu lze využívat odpadních produktů, například vysokopeční strusku a popílek jako zdroj aluminosilikátů. Tím se tyto materiály stávají levnější a ekologičtější alternativou oproti cementu, při jehož výrobě je spotřebováno nemalé množství paliv a vyprodukováno nemalé množství  $\text{CO}_2$  [1].

V posledních letech bylo vynaloženo velké úsilí při vývoji těchto materiálů, které mají velký potenciál při využití v praxi. Zdrojem aluminosilikátů pro jejich výrobu jsou zmiňované druhotné suroviny. Zdrojem však mohou být i suroviny a produkty primární výroby, jako je metakaolin. Pro tvrdnutí těchto látek je potřeba aktivátorů, kdy nejčastěji používanými jsou křemičitany, hydroxidy nebo uhličitany sodné a draselné. Tvrdnutí a výsledné vlastnosti hotového produktu pak ovlivňuje řada faktorů, jako je chemické a fázové složení vstupní suroviny a druh, složení a koncentrace aktivátoru [2]. Pomocí vhodných vstupních surovin je tedy možné vytvořit nový materiál pro specifické použití s kompozitní strukturou.

Alkalicky aktivované aluminosilikáty, ať už čistě jejich matrice nebo kompozity z nich vyráběné, nacházejí uplatnění v různých průmyslových odvětvích, včetně toho stavebního. Jejich předností je velmi vysoká počáteční pevnost, která může dosahovat až  $20 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  během prvních 4 hodin, vysoká odolnost proti žáru, malé smrštění, odolnosti vůči mrazu, síranům a korozi. Díky tomu je možné vystavovat je dlouhodobě venkovnímu prostředí a ve stavebnictví mají široké uplatnění jako například materiály pro sanace betonu, tvarovky nebo ohnivzdorné panely [1].

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Historie alkalicky aktivovaných materiálů

Poprvé se o alkalickou aktivaci pojivového materiálu pokusil Kühn v roce 1930, když zkoumal tuhnutí mleté granulované vysokopeční strusky za pomoci síranu sodného a uhličitanu draselného. Chassevent a především Purdon ve 30. letech zkoumali možnost alkalické aktivace strusky pomocí roztoku uhličitanu sodného nebo alkalického roztoku vytvořeného reakcí alkalické soli se silnou zásadou [2,5].

V 50. letech se profesor Glukovsky věnoval použití aluminosilikátových pojiv s nízkým obsahem vápníku aktivovaných alkalickými roztoky, které později nazval jako gruncementy. Práce Glukovského vedla až k praktickému využití ve stavebnictví [2,5].

V 70. letech byl francouzským vědcem profesorem Davidovitsem zaveden termín geopolymer, který se vztahoval na pevné materiály vznikající reakcí aluminosilikátů s alkalickými roztoky. Tyto materiály byly vyvíjeny jako ohnivzdorné varianty organických termosetových polymerů, které byly příčinou katastrofických požárů ve Francii mezi lety 1970-1972. Jako geopolymer profesor Davidovits označil materiály, které mají amorfni až semikrystalickou strukturu tvořenou trojrozměrnou sítí  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$  [3].

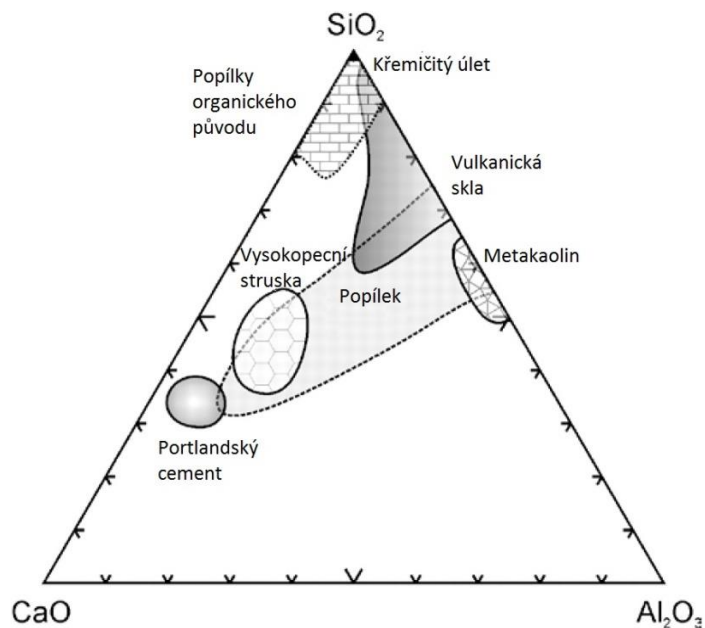
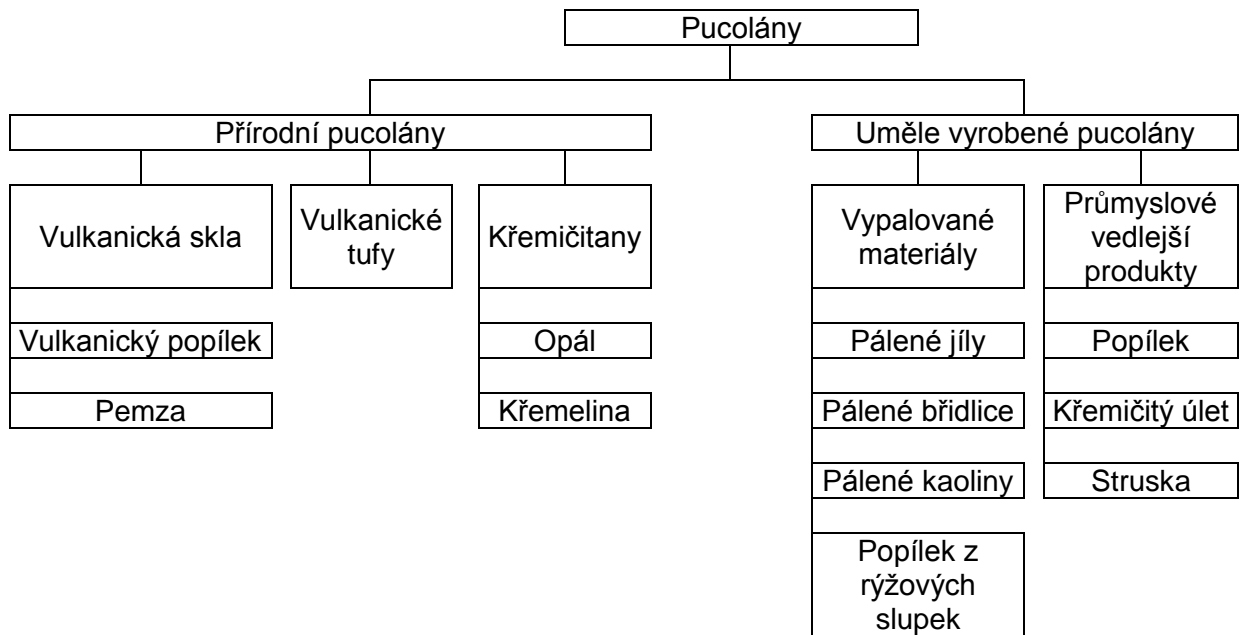
Tabulka 1: Milníky aluminosilikátové chemie [3]

Období	Zeolitické molekulární síto	Alkalická aktivace strusky	Hydrosodalit (kaolin)	Geopolymer
1930			1934 : Olsen (Nizozemsko)	
1940		1940 : Purdon (Belgie)	1945 : US Bureau of Standard (USA) 1949 : Borchert, Keidel (Německo)	
1950	1945 : Barrer (Velká Británie) 1953 : Barrer, White (Velká Británie) 1956 : Milton (USA)	1953 : Trief Cement (USA) 1957 : Glukovsky (Ukrajina)		
1960			1963 : Howell (USA) 1964 : Berg et al. (Ukrajina) 1969 : Besson et al. (Francie)	
1970			1972 : Davidovits (Francie)	1976 : Davidovits (IUPAC) 1979 : Davidovits (Francie)

## 2.2 Vstupní suroviny

Pro výrobu alkalicky aktivovaných materiálů a geopolymérů jsou zapotřebí suroviny s vysokým obsahem aluminosilikátů v amorfní fázi. Tyto suroviny se dají rozdělit na přírodní těžené, jako jsou například vulkanická skla a křemelina, na jílové zeminy a kaoliny, které se tepelně upravují, a na suroviny vznikající jako vedlejší produkty průmyslové výroby, jako například struska a popílek.

Tabulka 2: Pucolány [5]



Obrázek 1: Pucolány – třífázový diagram [11]

### 2.2.1 Vysokopecní struska

Vysokopecní struska vzniká jako vedlejší produkt při výrobě železa ve vysokých pecích. Železné rudy bohaté na železo, jako například hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nebo magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mohou být použity bez dalších úprav. Tímto způsobem se vyrábí železo přímou metodou, kdy se využívá jiných paliv než koksu jako redukčního činidla, a to lignitu, hnědého uhlí a těžkých ropných olejů nebo zemního plynu [5,7].

Rudy s nižším obsahem železa však musí být nejprve upraveny pražením a dalšími procesy, než mohou být pro výrobu železa použity. Tímto způsobem se vyrábí železo nepřímou metodou, kdy se do pecí naváží kontinuálně vsázka, která obsahuje železnou rudu, palivo ve formě koksu a struskotvorné přísady jako vápenec nebo dolomit. Koks sestupuje v peci až do míst, kde ho výfuknými ohřívá předehřátý horký vzduch. Horký vzduch reaguje s koksem za vzniku CO [5,7]. CO následně redukuje oxidy železa na čisté železo a produkuje dále  $\text{CO}_2$ , který uniká z vrcholu pece. Surové železo pak stéká na dno pece a hromadí se v nístěji. Vápenec, přidaný jako struskotvorná přísada v množství 200-300 kg na 1 tunu rudy, v peci klesá a při  $899\text{ }^\circ\text{C}$  se rozkládá za vzniku oxidu vápenatého a uhličitého [7]. Oxid vápenatý je reaktivní látka, která pak na sebe navazuje nežádoucí složky vstupující do výroby železa spolu s železnou rudou a koksem. Těmito nežádoucími složkami jsou sulfidy, křemičitany, hlinitany a hořčík. Na dně pece se pak surová struska o teplotě  $1400\text{-}1600\text{ }^\circ\text{C}$  díky své menší hustotě hromadí na povrchu surového železa a v určitých intervalech bývá z pece vypouštěna [5].

Velmi důležitým faktorem při úpravě surové strusky je teplota a rychlost jejího chlazení.

1. Při pomalém ochlazování na vzduchu vzniká krystalická Ca-Al-Mg silikátová fáze. Takto vzniklá struska nemá prakticky žádné hydraulické vlastnosti, ale dá se dobře použít jako kamenivo do betonu [5].
2. Při chlazení vodní parou vzniká struska zpěněná, kdy se ve strusce v pyroplastickém stavu tvoří dutiny a póry. Takto připravená struska je vhodná jako materiál pro tepelné izolace nebo lehčené kamenivo do betonu [8].
3. Při rychlém ochlazování vodou se zabrání její krystalizaci a zajistí se tak její sklovitý charakter. Čím rychleji je struska chlazená, tím vyšší obsah skelné fáze obsahuje. Tímto způsobem připravená struska má pak latentně hydraulické vlastnosti a je

vhodná pro použití při výrobě cementů, betonu a alkalicky aktivovaných materiálů [8].

Taková struska se dá připravit několika způsoby:

- a) Struska je přiváděna do betonových jam naplněných vodou. Tak vzniká struska označována jako granulovaná a obsah sklovité složky může dosahovat 60 až 70 % [5].
- b) Dnes více používaným způsobem je chlazení proudem vody pod tlakem 0,6 MPa hned po odtoku strusky z pece. Na jednu tunu strusky jsou tak použity asi 3 m<sup>3</sup> vody, která může být recyklována a znovu použita. Takto připravená struska se též nazývá granulovaná [5].
- c) Dalším způsobem je výroba peletizované strusky, kdy je nejprve chlazená vodou a následně rotujícím kotoučem vymrštěna do vzduchu. Na jednu tunu strusky je pak použit pouze 1 m<sup>3</sup> vody [5].

*Tabulka 3: Minerály ve strusce chlazené vzduchem [5]*

minerál	chemický vzorec	zkratka
Melilit	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2 + 2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{AS} + \text{C}_2\text{MS}_2$
Merwinit	$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{MS}_2$
Dikalciurní silikát	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Rankinit	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}_2$
Wollastonit	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{CS}$
Diopsid	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{CMS}_2$
Monticellit	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{CMS}$
Spinel	$\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MA}$
Magnesium silikát	$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{M}_2\text{S}$
Sulfidy	$\text{CaS}, \text{MnS}, \text{FeS}$	
Další	$\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$	

*Tabulka 4: Obecné chemické složení vysokopecních strusek [8]*

sloučenina	obsah ve strusce [%]
CaO	30-50
SiO <sub>2</sub>	28-38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-24
MgO	1-18
FeO	1-3
MnO	1-3
S	1-3

Chemické složení vysokopecní granulované strusky je tedy systém CaO - SiO<sub>2</sub> - MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který převážně obsahuje fázi připomínající melilit, tedy směs fází gehlenitu

$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  a akermanitu  $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , podobně jako depolymerované kalcium – aluminosilikátové sklo. Skelnou fází formující kationty  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  se chovají za přítomnosti alkálií jako modifikátory [9].

Bylo provedeno mnoho výzkumů týkajících se reaktivity různých strusek pro alkalicky aktivované materiály, která závisí především na fázovém složení a obsahu skelné fáze. Není však prokazatelný vztah mezi reaktivitou a množstvím skelné fáze. Někdo tvrdí, že aby měla struska vhodné vlastnosti při výrobě AAM, je potřeba, aby její obsah skelné fáze byl alespoň 90 %. Jiní dosáhli dobrých výsledků se struskami s obsahem skelné fáze 30-65 %. Skelná fáze je tedy nepochybně zásadní, co se týče reaktivity strusky, ale neexistuje žádná přesná korelace skelné fáze a hydraulicity. To znamená, že vysoký obsah skelné fáze nemusí zaručit vysokou reaktivitu strusky. Reaktivitu můžeme vyjádřit stupněm depolymerace DP, který lze popsat následovně [9]:

$$DP = \frac{n(\text{CaO}) - 2n(\text{MgO}) - n(\text{Al}_2\text{O}_3) - n(\text{SO}_3)}{n(\text{SiO}_2) - 2n(\text{MgO}) - 0,5n(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

Vyšší hodnota pak značí více depolymerovaný systém a tím vyšší reaktivitu. Obvykle je tento poměr v rozmezí 1,3-1,5.

Hydraulická aktivita může být měřena i jiným způsobem, a to indexem bazicity, který vyjadřuje poměr zásaditých a kyselých složek ve strusce a lze ho vypočítat podle následujícího vzorce [10]:

$$K_b = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Na základě indexu bazicity pak můžeme strusku rozdělit do tří skupin, a to kyselé ( $K_b < 1$ ), neutrální ( $K_b = 1$ ) a zásadité ( $K_b > 1$ ). Pro AAM se nejvíce hodí strusky zásadité nebo neutrální [10].

Dále granulované strusky s celkovým poměrem  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  mezi 0,5-2,0 a s poměrem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  mezi 0,1-0,6 bývají používány velmi úspěšně. Pro zajištění dobrých hydratačních vlastností je definován modul hydratace HM, který by měl mít hodnotu vyšší než 1,4 a je definován jako [10]:

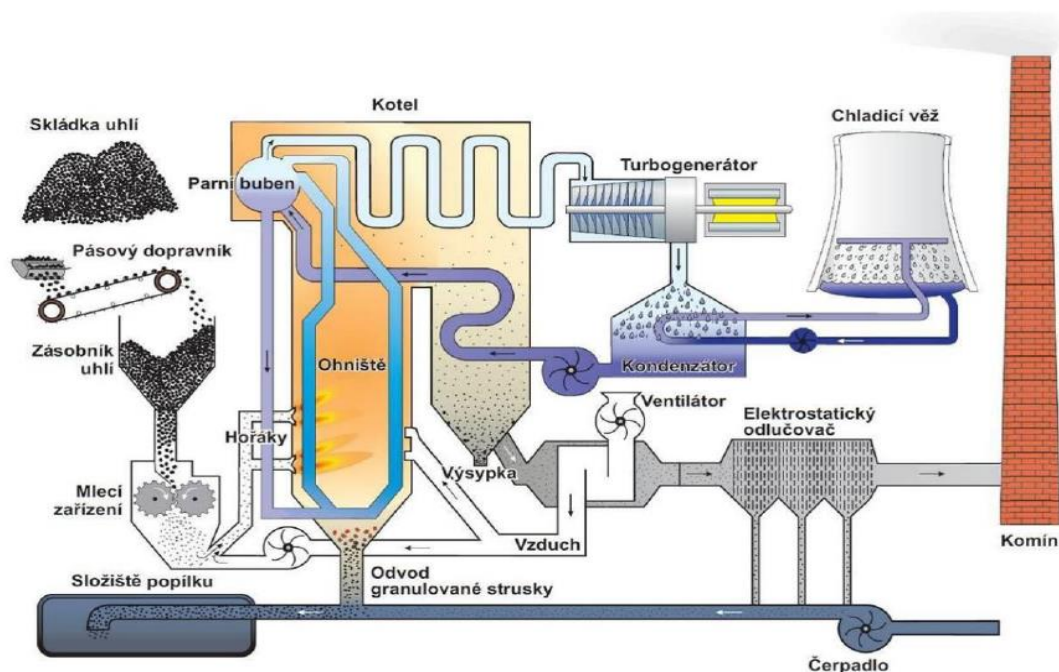
$$HM = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$$

## 2.2.2 Popílek

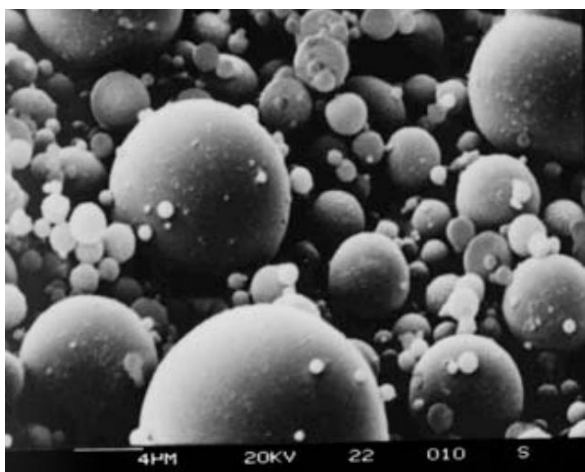
Popílky jsou tuhé zbytky po spalování hnědého a černého uhlí v teplárnách a elektrárnách, které se zachycují z kouře v odlučovačích, čímž se stává kouř čistější a šetrnější k životnímu prostředí. Popílek je heterogenní prášková směs sestávající se ze sférických částic  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{CaO}$ , které lze rozdělit podle vzniku na popílky z klasického spalování typu F a popílky z fluidního spalování typu C [5].

Nejvíce využívanými ve stavebnictví jsou popílky typu F, nazývané také vysokoteplotní, které vznikají při spalování paliva při teplotách až  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . Tyto popílky obsahují zejména  $\beta$ -křemen a mullit a celkový obsah  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  je větší než 70 %. Obsah sklovité fáze je zpravidla vyšší než 50 % [5,8].

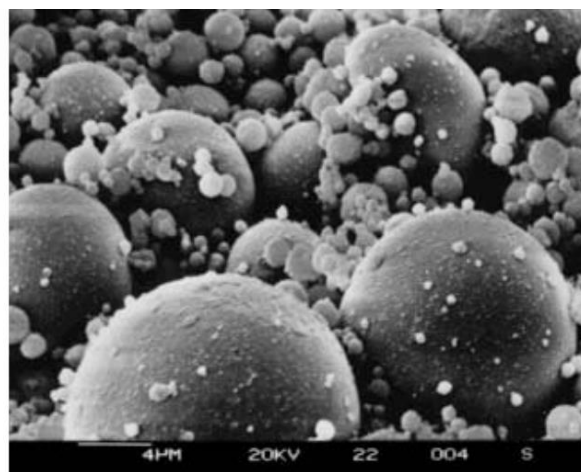
Dalším typem popílku jsou popílky fluidní. Spalování paliva probíhá při teplotě kolem  $850\text{ }^\circ\text{C}$  v cirkulující vrstvě s přísadou vápence, který na sebe váže z paliva uvolňovaný  $\text{SO}_2$ . Výsledný produkt je pak směs popela a nezreagovaného odsiřovacího činidla  $\text{CaO}$ .  $\text{CaO}$  je pak v popílku obsažen jako měkce pálené vápno a je reaktivní. Fluidní popílek se dá dále rozdělit podle velikosti částic. Jemnější částice jsou odnášeny spalinami ve formě úletu a zachycovány filtry. Takto vzniklý popílek se nazývá cyklonový nebo filtrový. Hrubší částice zůstávají v prostoru ohniště a takto vzniklý popílek se nazývá ložový. I když filtrový a ložový popílek vznikají při stejné teplotě a technologickém procesu, jejich fyzikální a chemické vlastnosti se liší a kolísají. Obsah  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  je zpravidla mezi 50 a 70 % [5,8].



Obrázek 2: Schéma elektrárny s klasickým spalováním uhlí [12]



Popílek typu F



Popílek typu C

Obrázek 3: Detail popílkových částic typu F a C [5]

Na obrázku číslo 3 je zobrazen detail povrchu sférických popílkových částic. Popílek typu F má povrch částic čistý, zatímco popílek typu C má na svém povrchu zbytky alkálií a síranů [5]. To je zřejmé i z chemického složení těchto popílků uvedených v tabulce 5 [4].

Tabulka 5: Typické složení popílků tříd F a C [4]

Sloučenina	Množství [%]	
	Typická třída F	Typická třída C
CaO	5	21
SiO <sub>2</sub>	52	35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	6
SO <sub>3</sub>	0,8	4,1
Na <sub>2</sub> O	1	5,8
K <sub>2</sub> O	2	0,7

Daný popílek není vždy snadné zařadit do určité kategorie a předpovědět jeho vlastnosti. Celkově lze říci, že reaktivitu popílků určuje zejména množství skelné fáze (tabulka 6), která závisí zejména na teplotě spalování a druhu uhlí [13].

Tabulka 6: Fáze v popílcích [13]

Nejběžnější minerál	Fáze vytvořené při spalování uhlí		
	850 °C	1500 °C	1800 °C
křemen	křemen	krystobalit	skelná fáze
kaolinit	metakaolin	skelná fáze + mullit	skelná fáze
illit	illit	skelná fáze + mullit	skelná fáze
pyrit	FeS/FeO	hematit + skelná fáze	skelná fáze
kalцит	CaO	magnetit + skelná fáze	skelná fáze
		skelná fáze	skelná fáze

### 2.2.3 Metakaolin

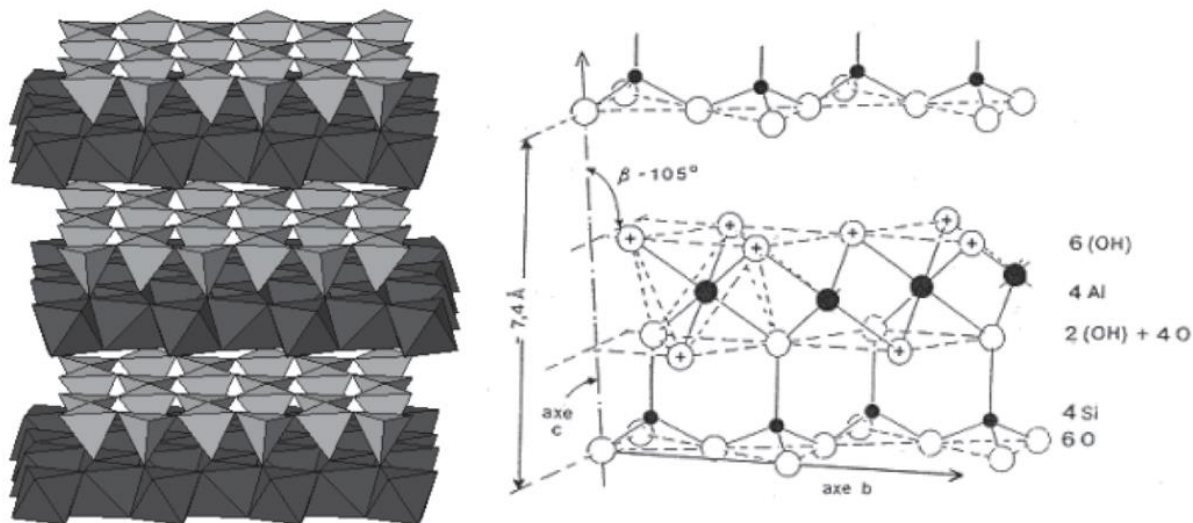
Poprvé byl použit v betonu při stavbě přehrady Jupia v Brazílii v roce 1962 [9]. Vzniká kalcinací kaolinitických jílu při teplotě 650-800 °C, v závislosti na čistotě a krystalinitě jílu a má silné pucolánové vlastnosti srovnatelné s křemičitým úletem. Částice metakaolinu bývají menší než 5 μm a v závislosti na použitém jílu mohou velikosti dosahovat hodnot až 20 nm. Největší pucolánovou aktivitu má metakaolin připravený mezi teplotami 600-900 °C. Nad teplotu 900 °C se začíná tvořit krystalický spinel a mullit a reaktivita metakaolinu se tak snižuje. Proces kalcinace jílu bohatých na kaolinit je znázorněn v tabulce 7 [9]:

Tabulka 7: Proces kalcinace kaolinitu [9]

~500°C	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kaolinit	→ →	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ metakaolin
925°C	$2[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2]$ metakaolin	→ →	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ silikon - spinel
1100°C	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ silikon - spinel	→ →	$2[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2] + \text{SiO}_2$ 1:1 mullit
1400°C	$3[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2]$ 1:1 mullit	→ →	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ 3:2 mullit

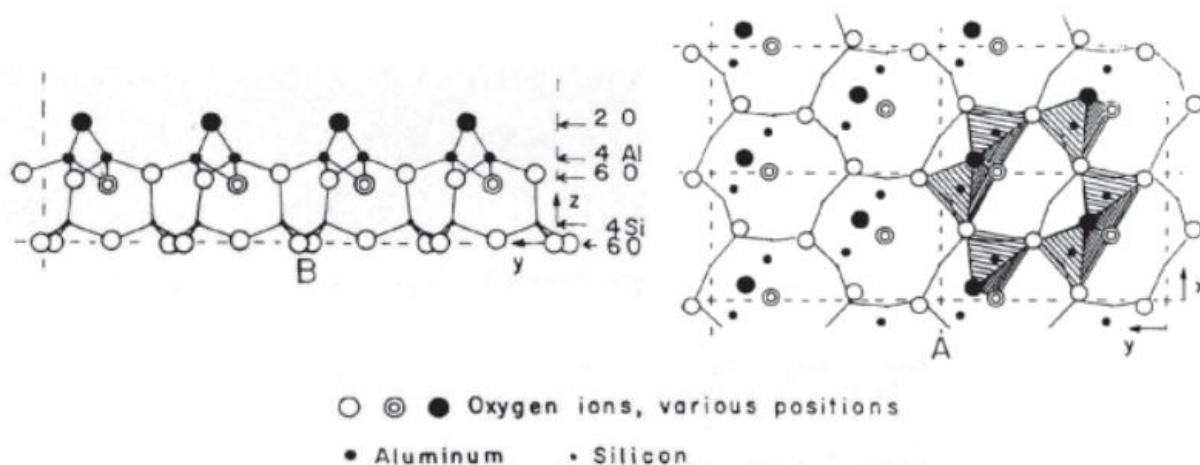
Další možnosti získávání metakaolinu demonstroval Ambroise a kol. [14]. Jedná se o kalcinaci lateritických půd při teplotách 750-800 °C. Tyto půdy vznikají zvětráváním všech typů hornin obsahujících zejména silikáty ve vlhkých a tropických podnebí a obsahují vysoké množství oxidů a hydroxidů železa, hliníku, titanu, manganu a minerálů, zejména pak kaolinitu [15]. Další zdroj výroby metakaolinu může být kal z výroby papíru.

Kaolinit má strukturu sestavenou ze střídajících se vrstev  $\text{SiO}_4$  tetraedrů a  $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$  oktaedrů se pseudohehexagonální symetrií. První model kaolinitu navrhl Brindley a Nakahira (obrázek 4). Jednotlivé vrstvy jsou tedy sestavené následovně:  $\text{O}_6 - \text{Si}_4 - \text{O}_4 - (\text{OH})_2 - \text{Al}_4 - (\text{OH})_6$ . Krystal kaolinitu se může skládat až z 200 jednotlivých vrstev. Samotná kalcinace kaolinitu je pak dehydroxylační proces, který závisí na obsahu defektů v krystalech kaolinitu. Čím méně jich je, tím proces dehydroxylace začíná při vyšších teplotách [16].



Obrázek 4: Vlevo - mřížková struktura kaolinitu (střídající se tetraedry a oktaedry), vpravo krystalochemická struktura kaolinitu [16]

Metakaolin tedy vzniká dehydroxylací krystalů kaolinitu, kdy je narušená jeho původní struktura. To se projevuje menším smrštěním, vzrůstající porozitou a snížením hmotnosti. I když se metakaolin jeví jako rentgenoamorfní, dnes převažuje názor, že se jedná o krystaly s velkou koncentrací defektů. Idealizovaná struktura metakaolinu navržená Brindleyem a Nakahirou je zobrazená na obrázku 5 [16]. Složení reálného typického metakaolinu je 53 %  $\text{SiO}_2$ , 43 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,1 %  $\text{CaO}$ , 0,1 %  $\text{SO}_3$ , 0,05 %  $\text{Na}_2\text{O}$  a 0,4 %  $\text{K}_2\text{O}$  [4].



Obrázek 5: Struktura metakaolinu [16]

Celkově se dá říci, že metakaolin je tím reaktivnější, čím více hexakoordinovaného hliníku přejde na hliník penta- a tetrakoordinovaný. Obsah hexakoordinovaného hliníku značí přítomnost zbývajících skupin OH, které při procesu kalcinace nebyly odstraněny [17].

## 2.3 Aktivátory

Nejpoužívanějšími aktivátory jsou hydroxidy a alkalické soli. Glukhovskyy a kol. (1980) [18] je klasifikoval do 6 skupin podle jejich chemického složení následovně:

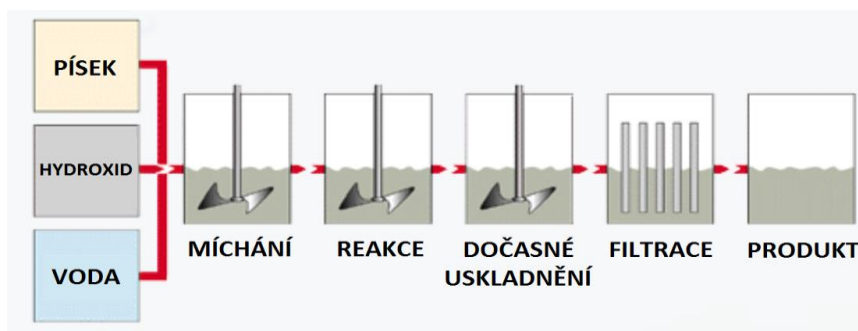
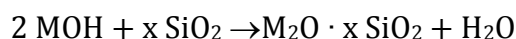
- Hydroxidy: MOH
- Soli slabých kyselin:  $M_2CO_3$ ,  $M_2SO_3$ ,  $M_3PO_4$ , MF
- Křemičitany:  $M_2O \cdot nSiO_2$
- Hlinitany:  $M_2O \cdot nAl_2O_3$
- Hlinitokřemičitany:  $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$
- Soli silných kyselin:  $M_2SO_4$

Nejdostupnějšími a nejekonomičtějšími aktivátory jsou NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2O \cdot nSiO_2$  a  $Na_2SO_4$ . Dalšími využívanými aktivátory mohou být i draselné aktivátory jako KOH nebo draselné vodní sklo. Jejich využití je však limitováno vyšší cenou a dostupností [5].

### 2.3.1 Vodní sklo

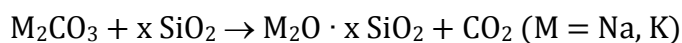
Vodní sklo je obecný název pro sloučeniny s chemickým vzorcem  $M_2O \cdot nSiO_2$ , kdy n může být teoreticky jakékoliv číslo a M je alkalický kov, buď sodík, nebo draslík. Podle toho pak mají tyto látky rozdílné vlastnosti a různé využití v průmyslu. Komerčně vyráběná vodní skla mají nejčastěji silikátový modul, což je molární poměr  $SiO_2$  a  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , mezi hodnotami 1,6 až 3,85, [5].

Výroba vodního skla může probíhat dvěma způsoby, a to hydrotermálním procesem (obrázek 6) nebo v peci tavícím procesem (obrázek 7). Při hydrotermálním procesu se reaktivní křemičitá složka (křemičitý písek) rozpouští v příslušném roztoku hydroxidu (KOH, NaOH). Proces lze popsat následovně [19]:

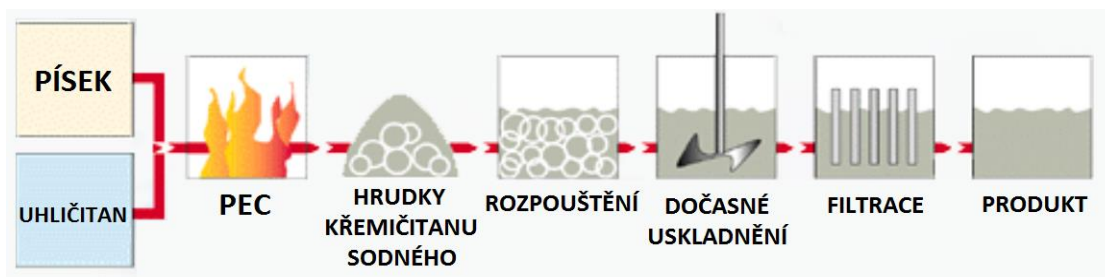


Obrázek 6: Schéma výroby hydrotermálním způsobem [19]

Výroba tavícím procesem pak patří do sklářské technologie. Křemičité sklo se získává tavením písku a uhličitanu sodného nebo draselného při teplotě asi 1400 °C v kontinuální vanové peci a je popsána rovnicí:



Sklovina pak plynule vytéká z pece ven a ochlazuje se vodou nebo se jímá do malých kokil [20].



Obrázek 7: Schéma výroby vodního skla v peci [19]

Sodnokřemičité sklo je dobře rozpustné ve vodě (rozpustnost 30 až 60 %), avšak rychlost rozpouštění je nízká. Pro převedení do roztoku je vhodné sklo nadržet a rozpouštět při zvýšené teplotě a tlaku v autoklávu. Sklo se silikátovým modulem  $M_s = 3$  potřebuje k rozpouštění částic o velikosti 0,5 mm při teplotě 100 °C 3 až 4 hodiny. V autoklávu při tlaku 0,4 až 0,7 MPa se rychlost rozpouštění několikanásobně zvýší. Dále čím je větší přebytek vody, tím je doba rozpouštění delší. Důvodem je snížení koncentrace OH iontů, které rozhodují o mechanismu rozpouštění. V silně alkalickém prostředí probíhá rozpouštění skla jako celku a jeho rychlost vzrůstá s rostoucím pH. Výraznou roli hraje teplota při rozpouštění, kdy při nízkých teplotách nejdříve nastává vyluhování alkálií, zatímco  $SiO_2$  přechází do roztoku obtížněji. Na povrchu se tvoří vrstva obohacená  $SiO_2$ , která zpomaluje převod alkálií do roztoku, a až po delší době vzroste pH natolik, že je tvorba křemičité vrstvy potlačena a sklo se začne rozpouštět jako celek. Pokud je ale sklo předem hydratované, probíhá rozpouštění i za nízkých teplot velice rychle [20].

Hydratované vodní sklo je přechod mezi pevným sklem a jeho vodným roztokem. Jedná se o pevnou látku, která obsahuje 10 až 30 % vody. Tato látka se pak vyznačuje velmi rychlým rozpouštěním i ve studené vodě. Příprava hydratovaného vodního skla spočívá v zahřívání práškového skla s malým množstvím vody při 100 °C, kdy vzniká průsvitná hmota. Další možností přípravy je částečná dehydratace roztoku, například rozprašováním do proudu vzduchu za vzniku práškového produktu. Hydratované vodní sklo se považuje za částečně

spojený hydrogel, který reprezentuje přechodné stádium, které nastává při tuhnutí vodního skla jako pojiva [20].

Jednou z nejvýznamnějších vlastností vodního skla je jeho hustota, která nám může poskytnout informaci o koncentraci nebo i složení výchozího skla. Další důležitou vlastností je viskozita. Viskozita je veličina, která je u vodního skla určována ostatními parametry, jako je koncentrace, hustota, silikátový modul a teplota. S rostoucím silikátovým modulem a koncentrací roste při dané teplotě i viskozita, což značí částečný přechod roztoku v gel. Při konstantním silikátovém modulu a rostoucí teplotě se pak viskozita snižuje [19]. Vlastnosti sodného vodního skla s různým složením jsou uvedeny v tabulce 8 [20].

Tabulka 8: Vlastnosti sodného vodního skla [20]

Silikátový modul Ms	Složení [%]			Hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]	Viskozita [Pa·s]
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		
3,6	21,0	0,4	70,4	1,27	0,01-0,20
3,3	26,5	7,9	65,6	1,34	0,02-0,20
3,3	29,0	8,9	62,1	1,4	0,04-0,40
2,6	35,0	13,5	51,5	1,53	0,20-2,00
2,1	37,0	23,0	40,0	1,92	8,00-80,00

Další významnou vlastností roztoku vodního skla je jeho pH. Alkalita vodního skla stoupá s koncentrací Na<sub>2</sub>O a klesá s rostoucím silikátovým modulem. U běžně připravovaných roztoků se pH pohybuje mezi 10 a 13. Díky své zásaditosti mají roztoky alkalických křemičitanů velice vysokou pufrací kapacitu [5,19]. Hydroxidové ionty pak přecházejí do roztoku následovně [20]:



Kyselina metakřemičitá H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> pak polymerizuje na větší molekuly a při odvodnění kondenzuje na gel. Usuzuje se, že roztok vodního skla obsahuje ionty Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, (SiO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, (HSiO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (SiO<sub>5</sub>)<sup>2-</sup> a molekuly křemičitých kyselin s různým obsahem H<sub>2</sub>O a různým stupněm polymerace. Dále jsou v malém množství přítomny nedisociované molekuly Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, NaHSiO<sub>3</sub> a Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Se stoupající teplotou stupeň hydrolyzy i alkalita roztoku stoupá. Působením kyselin, například kyseliny uhličitě, se alkalické křemičitany rozkládají a uvolňují amorfní kyselinu křemičitou, která vytváří při vylučování z roztoku následkem polykondenzace tuhnoucí gel [20].

## 2.3.2 Hydroxidy

Hydroxidy se používají pro upravování silikátového modulu vodních skel, kdy po jejich přidání se silikátový modul snižuje. Jako alkalické aktivátory však mohou fungovat i samostatně.

### 2.3.2.1 Hydroxid sodný

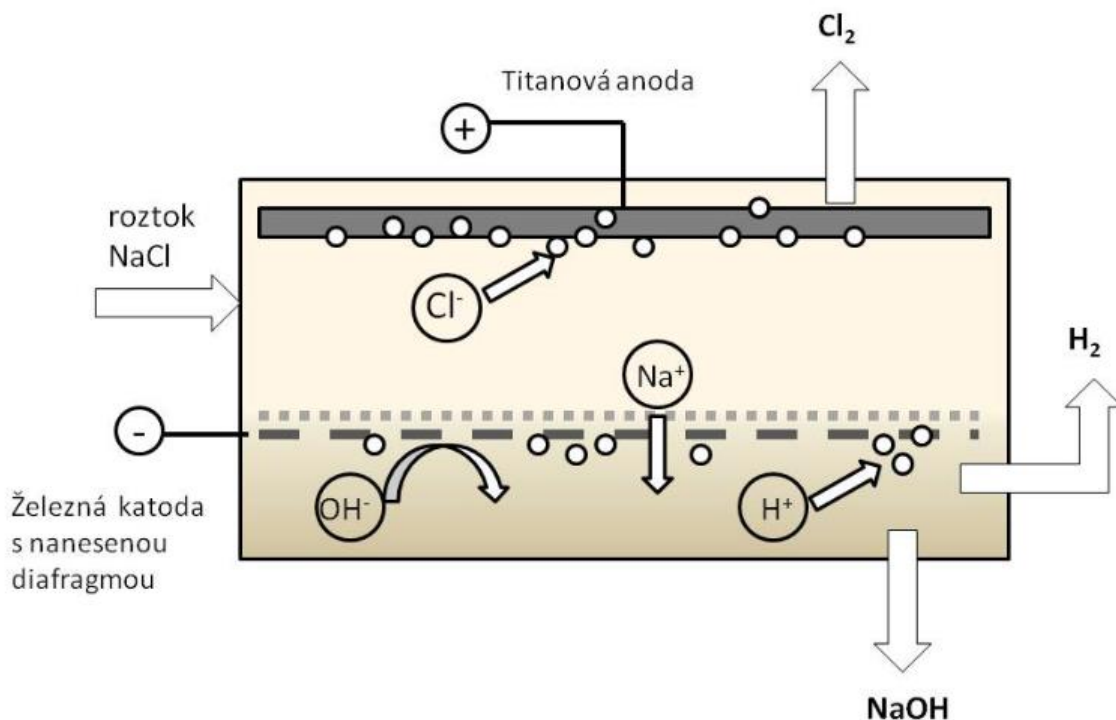
Hydroxid sodný je silně alkalická sloučenina, která je v čistém stavu ve formě peciček, lístečků nebo granulí. Je to silně hygroskopická látka, která pohlcuje oxid uhličitý ze vzduchu, a proto musí být uchovávána v hermeticky uzavřených obalech. Dehydrovaný hydroxid sodný má při 20 °C hustotu 2,13 g/cm<sup>3</sup> a teplotu tání 318 °C. Rozpuštěním NaOH ve vodě se uvolňuje velké množství tepla, které je vyšší při nižších koncentracích. Se zvyšující se koncentrací pak množství tepla klesá. Jelikož se uvolňuje značné teplo, musí se brát v úvahu i způsob ředění NaOH do roztoku. Především je nutné stejně jako u kyselin přidávat NaOH do vody, nikdy vodu do NaOH, neboť by mohlo dojít k nebezpečně rychlému vzestupu teploty až k bodu varu a následné erupci. Voda by pak měla být vlažná, nikdy ne příliš studená nebo horká [5].

*Tabulka 9: Rozpustnost NaOH v závislosti na teplotě [22]*

Teplota [°C]	0	20	100
Množství NaOH na 100g H <sub>2</sub> O	42	109	342

V průmyslové praxi se hydroxid sodný vyrábí elektrolýzou chloridu sodného třemi možnými metodami, a to diafragmovou, amalgámovou a membránovou metodou. Dalšími produkty elektrolýzy jsou pak Cl<sub>2</sub> a H<sub>2</sub> [21].

Při **diafragmové metodě** (obr. 8) je katodový a anodový prostor oddělen diafragmou, tj. porézní polopropustnou přepážkou, aby spolu produkty elektrolýzy nezačaly reagovat. Přes tuto přepážku migrují především sodné kationty. Katoda je vyrobena z děrovaného železného plechu, na nějž je nanesena diafragma. Starší typy anod byly vyrobeny z grafitu, novější typy z titanu, který je pokrytý oxidem titaničitým, popřípadě rutheničitým. Chloridové anionty migrují k anodě, na které se vylučuje chlór, sodíkové kationty migrují do katodového prostoru, kde reakcí s hydroxidovými anionty vzniká NaOH. Z důvodu malého přepětí vodíku na železe se pak na katodě vylučuje vodík. NaOH se získává odvedením roztoku z katodického prostoru, který obsahuje přibližně 10 % NaOH a 17 % NaCl. Na vakuových odparkách se pak zbylý NaCl vyloučí [21].



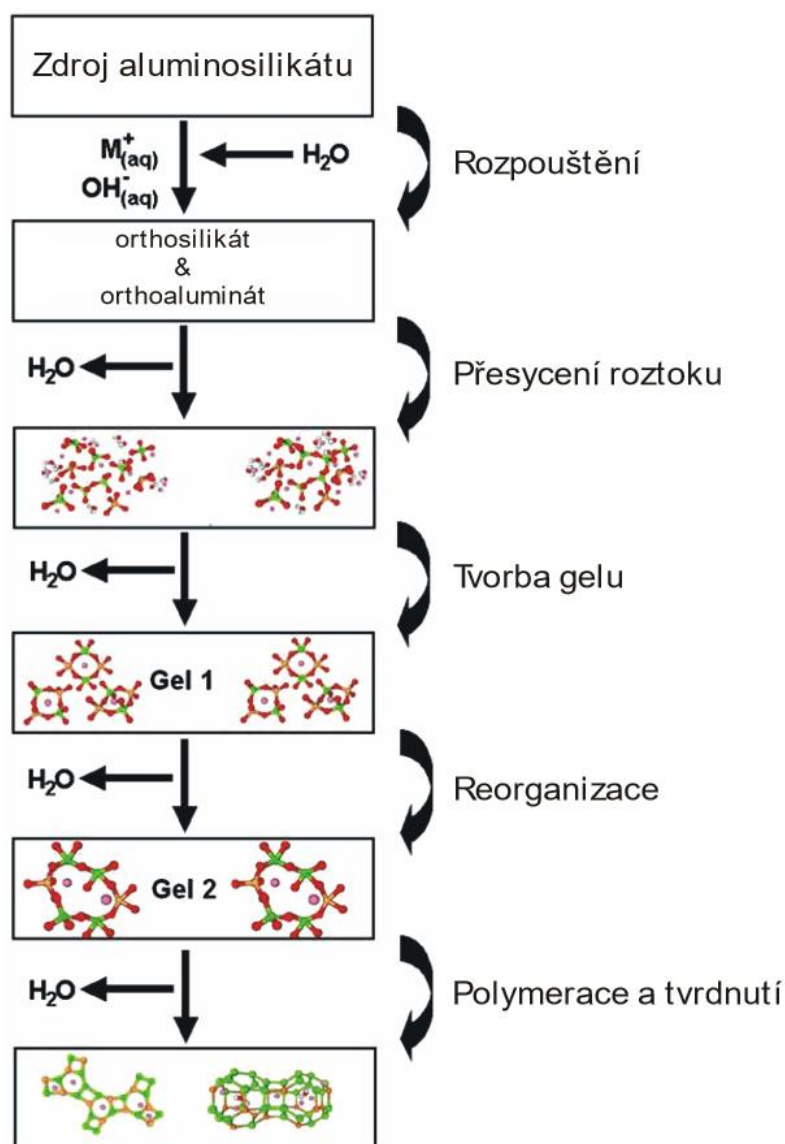
Obrázek 8: Diafragmový způsob výroby NaOH [21]

Zařízení pro **Amalgamový způsob** sestává ze dvou částí, a to z vlastního elektrolyzáru a rozkladné nádoby. Díky katodě z kapalné rtuti je při vlastní elektrolýze potlačen vznik vodíku. Anoda je pak stejně jako v předešlém případě z grafitu nebo titanu. Při elektrolýze putují chloridové ionty k anodě, kde se vylučuje chlór, sodné ionty putují ke rtuťové katodě, kde se tvoří amalgam (slitina kovu a rtuti). Sodíkový amalgam je následně přiveden do rozkladné nádoby, kde reaguje s vodou za vzniku NaOH a vodíku, který se hromadí ve vrchní části nádoby. Rtuť se pak vrací do elektrolyzáru k dalšímu použití. Množství NaOH v roztoku vzniklého v rozkladné nádobě je pak až 60 % [21].

**Membránová elektrolýza** pak funguje obdobně jako diafragmová, kdy inovace spočívá v použití iontově selektivní membrány obsahující vrstvy kyselin perfluorokarboxylové a perfluorosulfonové propouštějící pouze sodné kationty a vodu. Katody jsou vyrobeny z železných nebo niklových plechů, anody stejně jako v předešlých případech z titanu. Při elektrolýze se na anodě vylučuje chlór a na katodě vodík. Roztok NaOH vzniklý v katodovém prostoru má pak koncentraci 30 % a obsahuje jen minimální množství NaCl, a to okolo 0,05 % [21].

## 2.4 Geopolymerace

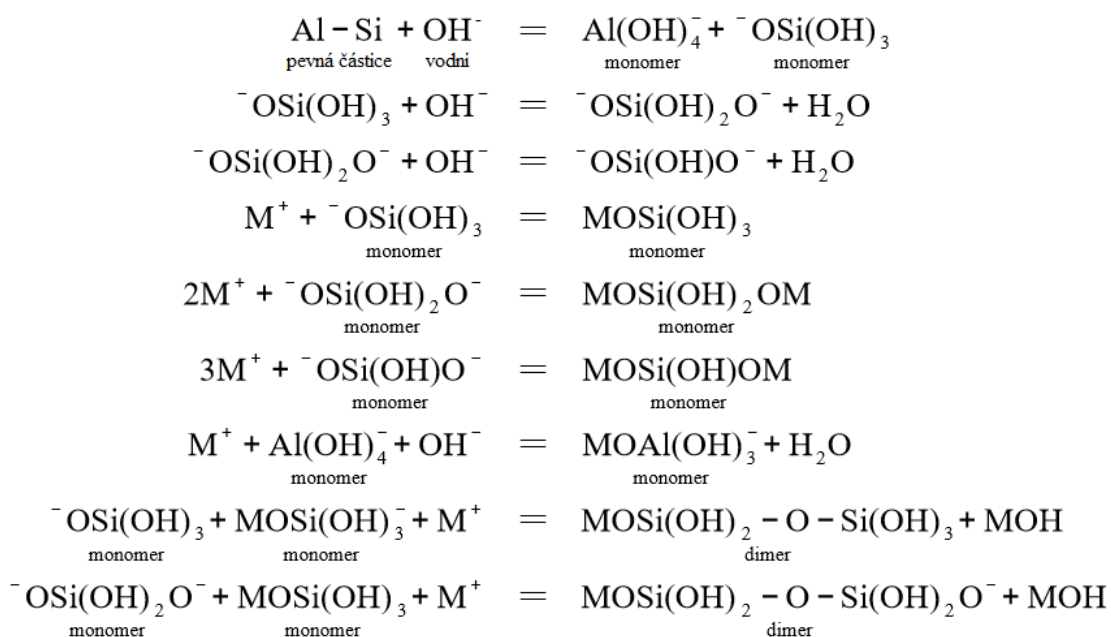
Geopolymerace je reakce materiálu s vysokým obsahem aluminosilikátů s alkalickým aktivátorem, jehož pH je více než 12. V silně zásaditém prostředí nejdříve dochází k rozpouštění aluminosilikátu a v podstatě se jedná o hydrolyzu sloučenin s kyslíkovými můstky mezi jednotlivými polyedry  $\text{SiO}_4^{4-}$  a  $\text{AlO}_4^{5-}$ . Rozpouštěním amorfních aluminosilikátů je pak zapříčiněn vznik přesyceného roztoku obsahujícího monomerní složky  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$  a  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ . Složky mezi sebou následně kondenzují a vytvářejí aluminosilikátový gel, který vede k tvorbě nových sloučenin. Ve struktuře je důležitá přítomnost iontu alkalického kovu ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), který vyrovnává záporný náboj vytvářející se na atomu hliníku ve IV-násobné koordinaci [1,23].



Obrázek 9: Zjednodušený princip geopolymerace [2]

Vlastnosti a struktura nových sloučenin pak ovlivňuje mnoho faktorů, jako například celkový poměr a množství aluminosilikátů, množství, druh a koncentrace aktivátorů, množství záměsové vody a podmínky zrání. Amorfni, částečně amorfni nebo krystalické látky se tvoří v závislosti na charakteru výchozích surovin a na podmínkách reakce. Koncentrace pevné látky hraje významnou roli v procesu alkalické aktivace. Krystalické produkty typu zeolitů (hydro-sodalit, analcim), bývají vytvořeny z extrémně zředěné suspenze ( $w > 1-10$ ). Amorfni produkty jsou pak výsledkem reakcí, při použití vstupních pevných surovin s vyššími koncentracemi ( $w < 1$ ) [25].

Jeden z prvních popisů reakcí při geopolymeraci navrhl v roce 1974 Babuškin (obr. 10) [24]

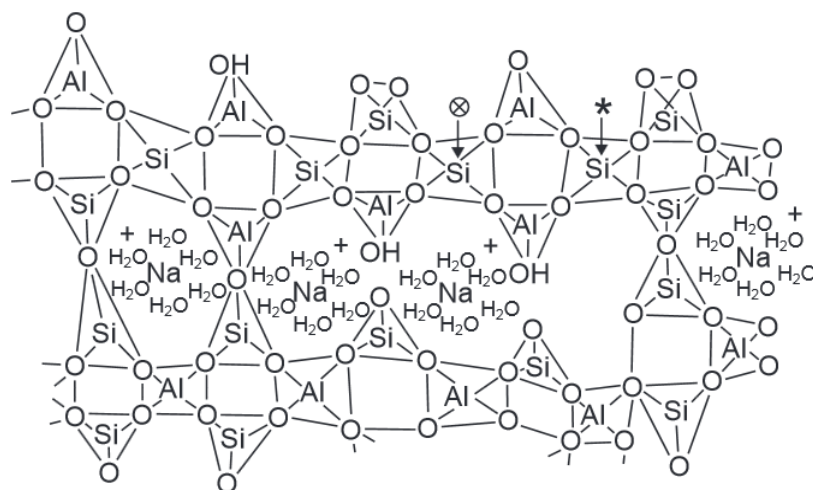


Obrázek 10: Polymerizační reakce dle Babuškina

Profesorem Davidovitsem byl pro chemické označení geopolymerů na bázi hlinitokřemičitanů navržen pojem poly(sialát). Poly(sialáty) jsou kruhové a řetězové polymery s  $\text{Si}^{4+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  ve 4-násobné koordinaci s kyslíkem. Struktura sialátů se pohybuje mezi amorfni a semikrystalickou. Celkově můžeme sialátové struktury rozdělit na následující typy:

- PS Poly(sialát), Si:Al = 1, (-Si-O-Al-O-)
- PSS Poly(sialát-siloxonát), Si:Al = 2, (-Si-O-Al-O-Si-O-)
- PSDS Poly(sialát-disiloxonát), Si:Al = 3, (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)





Obrázek 13: Barbosův model struktury geopolymery [27]

Pro geopolymerní materiály byl navržen zápis, který poprvé popsal Engelhardt [34], a to  $Q^n(mAl)$ , kde platí následující:  $0 \leq m \leq n \leq 4$ ,  $n$  je koordinační číslo křemíkového centra a  $m$  je číslo označující počet sousedících atomů hliníku. Tento zápis je využit pro popis připojení silikonových tetraedrů pomocí kyslíkových můstků k atomům hliníku a následně dalším silikonovým centrům a je využíván v NMR spektroskopii [33].

Na základě dosud publikovaných výsledků lze prohlásit, že geopolymerní materiály (na základě popílku a metakaolinu) [25]:

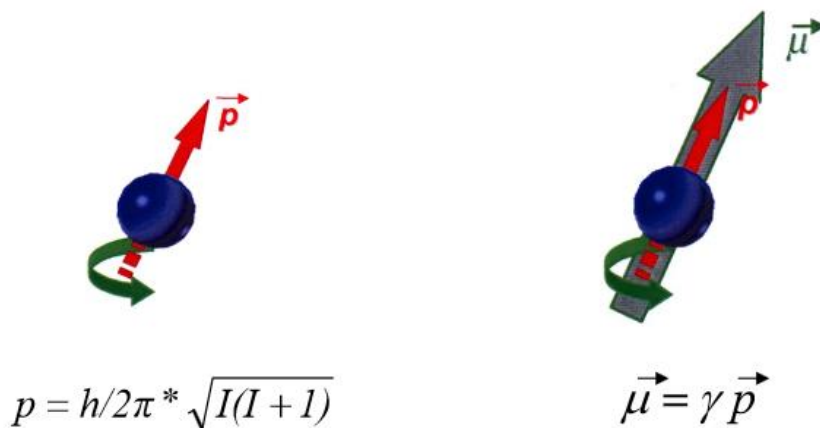
- nemají monolitickou strukturu typu poly(sialát-siloxonát)
- alkalický kationt (K, Na) je ve struktuře přítomen v solvované formě a je vázán slaběji než v krystalické struktuře zeolitů, což vede k nebezpečí tvorby výkvětů
- je charakterizován náhodným trojrozměrným uspořádáním
- obsahuje póry velikosti řádově nanometrů až mikrometrů
- v pórech a gelu je obsažena voda
- voda hraje pouze roli nosiče alkalického aktivátoru a zajišťuje reologii
- krystalické a amorfni hydráty se objevují zřídka bez přítomnosti strusky nebo materiálu bohatého na vápník

## 2.5 Analytické metody zkoumání struktury geopolymérů

Jelikož geopolymerní materiály mají často amorfni povahu, nelze je vždy zcela úspěšně zkoumat pomocí RTG difrakce. Z tohoto důvodu se jako vhodná metoda jeví MAS NMR spektroskopie (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance), česky řečeno jaderná magnetická rezonanční spektroskopie. Dalšími metodami, které nahlízejí do struktury geopolymerních materiálů, jsou vysokotlaká rtuťová porozimetrie, termické analýzy, infračervená spektroskopie a mikroskopie.

### 2.5.1 MAS NMR spektroskopie

Jádra atomů se skládají z určitého počtu protonů a neutronů a mají určitý kladný náboj charakterizovaný protonovým číslem. Jakýkoliv pohyb nabitě částice má pak přidružené magnetické pole. To znamená, že magnetický dipól je vytvořen, stejně jako elektrický proud ve smyčce vytváří magnetické pole, odpovídající magnetickému momentu  $\mu$ . Jaderný magnetický moment  $\mu$  vzniká jako důsledek spinu náboje atomového jádra. Spin je forma úhlového momentu, která však nevzniká v důsledku rotace, ale v důsledku vnitřních vlastností samotných částic. Úhlový moment  $p$  je vektor rovnoběžný s osou rotace a jeho velikost je pak vyjádřena spinovým kvantovým číslem  $I$ . Jinak řečeno magnetický moment  $\mu$  je přímo úměrný spinovému úhlovému momentu  $p$  s konstantou úměrnosti  $\gamma$  zvanou jako gyromagnetický poměr, který je charakteristický pro každý typ jádra.



Obrázek 14: Úhlový a magnetický moment atomových jader [32]

Pokud mají jádra sudý počet protonů (protonové číslo) i neutronů (neutronové číslo), jaderné spinové číslo je rovno nule, a tím pádem i magnetický moment je nulový. Taková jádra jsou pak neaktivní a nevhodná pro NMR. Pokud je hmotnostní číslo (součet protonů a neutronů) liché, nabývá spinové kvantové číslo násobků jedné poloviny ( $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ). Pokud je protonové i neutronové číslo liché, spinové kvantové číslo tak nabývá celé hodnoty ( $1, 2, \dots$ ).

Ideální pro zkoušení NMR jsou tzv. nekvadrupólová jádra, u kterých je spinové číslo rovno  $1/2$ . Tyto jádra mají kulově symetrické rozložení náboje. Pokud je spinové číslo větší než  $1/2$ , jedná se o jádra kvadrupólová, mají nesymetricky rozložený elektrický náboj a NMR experimenty jsou komplikované [30-32].

Pokud se jádra nenacházejí v magnetickém poli, spiny mají nahodilou orientaci. V magnetickém poli se jaderné spiny orientují podle vektoru magnetické indukce a začnou vyvolávat precesní (krouživý) pohyb, který je rovnoběžný se směrem působení magnetického pole [30]. Počet povolených orientací však není libovolný, ale je dán multiplicitou spinu  $2I+1$ . Například atom vodíku má spinové kvantové číslo  $I=1/2$ , multiplicita je tedy 2, a to znamená, že spin má povoleny dvě různé orientace – souhlasně s vnějším polem nebo nesouhlasně proti němu. Hladiny se liší kvantovým číslem složky spinu  $m_I = \pm 1/2$ . S protony umístěnými v magnetickém poli je tedy spojen dvouhladinový systém, kdy energetická úroveň obou hladin je přímo úměrná velikosti vnějšího magnetického pole. Přechod mezi těmito hladinami můžeme vyvolat fotony o vhodné frekvenci [29]. Energií potřebnou k přechodu do stavu s vyšší energií může jádro atomu získat absorpcí elektromagnetického záření za předpokladu, že frekvence tohoto záření je stejná jako frekvence precesního pohybu jádra, jinak řečeno obě frekvence musí být v rezonanci. K absorpci dochází ve vysokofrekvenční rádiové oblasti elektromagnetického spektra. Různé prvky absorbují záření při různých rezonančních frekvencích, jelikož tato frekvence je závislá na jaderném spinu atomu [30].

K analýze se využívají NMR spektrometry, které pracují v režimu spojitě vlny, nebo pulsní NMR spektrometry s Fourierovou transformací. Spektrometry v režimu spojitě vlny snímají záznam časové závislosti odezvy signálů při plynule proměnné frekvenci radiofrekvenčního pole a konstantní indukci stacionárního pole nebo při časově proměnné indukci stacionárního pole a konstantní frekvenci oscilátoru [30].

Při NMR spektroskopii představuje výsledné spektrum závislost absorpce na frekvenci absorbovaného elektromagnetického záření. Vždy se měří spektra jediného izotopu. Při měření měníme buď frekvenci elektromagnetického záření, nebo magnetickou indukci cívek. V analyzovaném vzorku pak hledáme většinou prvek, a jelikož tento prvek bývá často ve formě sloučeniny, provádí se analýza v úzkém rozmezí a rezonanční frekvence jader jiného typu jsou dostatečně vzdáleny. Frekvence jader stejného typu se ale také liší, a to vzhledem k poloze a umístění v molekule dané sloučeniny. Jejich přesné hodnoty pak závisí na typu vazby a charakteru sousedících atomů, které ovlivňují magnetické pole [30].

Vnější magnetické pole (magnet přístroje) působí i na elektrony, kdy se v orbitalech indukují slabá magnetická pole, která pak zeslabují (shielding - diamagnetický jev) nebo zesilují (deshielding - paramagnetický jev) vnější magnetické pole. Tento efekt se nazývá stínění. Jádro vázané v molekule pocítuje místní magnetické pole  $B_{\text{eff}}$ , které je dané součtem vnějšího pole  $B_0$  daného magnetem přístroje a malého vnitřního pole  $B_{\text{loc}}$ . Vnitřní pole je výsledkem působení pole vnějšího a je mu tedy přímo úměrné [29,31,32].

$$B_{\text{eff}} = B_0 + B_{\text{loc}}$$

$$B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma)$$

Parametr  $\sigma$  je pro dané jádro v konkrétní pozici určité molekuly konstantou úměrnosti a nazývá se proto stínící konstantou.

Dále platí, že různě stíněná jádra rezonují při různých frekvencích, což je dáno rezonanční podmínkou  $\nu$  [29,31,32]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot B_0(1 - \sigma)$$

Velikost stínění tedy souvisí s chemickou strukturou a říká nám, jak moc posunul vliv chemického okolí rezonanci jádra. Tato závislost rezonanční frekvence na okolní struktuře se nazývá chemický posun  $\delta$ . Chemický posun je veličina, která je vyjádřena pouze pomocí frekvencí, a to následovně [29,32]:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{vzorek}} - \nu_{\text{standard}}}{\nu_{\text{oscilátor}}}$$

Chemický posun se běžně vyjadřuje v miliontinách (ppm) a je vázán volbou standardu. Jako standard byl zvolen TMS – tetramethylsilan,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . Kromě poloh rezonančních linií vyjádřených chemickým posunem je důležitá i jejich intenzita. Intenzita linie je úměrná počtu jader, která ji vyvolávají a přináší informaci o relativním zastoupení jader v molekule. V NMR spektrech pozorujeme, že rezonanční signály jsou často štěpeny na více komponent. Pokud signál štěpen není, nazývá se singlet. Pokud štěpen je, nazývá se dublet, triplet, kvartet nebo obecně multiplet a vyjadřuje počet komponent. Rozštěpení linií je způsobeno tím, že kolem magnetických jader je magnetické pole, které se sčítá s  $B_{\text{eff}}$ . Nemá však libovolnou hodnotu. Například jádro se spinem  $\frac{1}{2}$  může svoje pole buď přičíst, nebo odečíst, jeho magnetický moment má povolené jen dvě orientace. Blízké protony pocítují buď pole o něco větší, nebo menší a rezonují při dvou blízkých frekvencích - vzniká dublet. Pokud takto

působí skupina ekvivalentních protonů, jejich vliv se kombinuje do binomické statistiky. Triplet vzniká při relativních intenzitách 1:2:1, například dva ekvivalentní protony CH<sub>2</sub>, kvartet pak 1:3:3:1, např. CH<sub>3</sub>. Tento jev se nazývá spin-spinová interakce a její velikost je dána vzdáleností dvou sousedních linií v multipletu, která se nazývá interakční konstanta [29].

Výsledkem NMR spektroskopie jsou tedy tři hlavní parametry, a to chemický posun, intenzita a interakční konstanta.

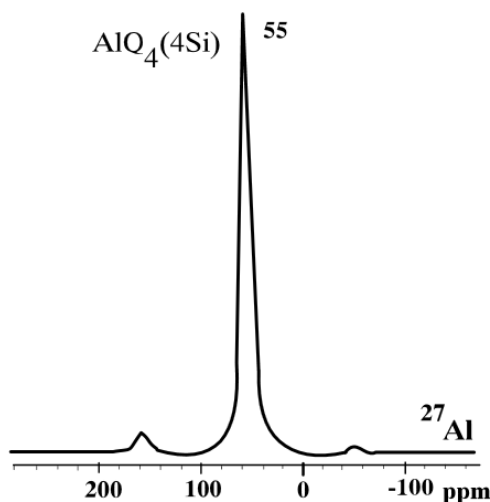
### 2.5.1.1 <sup>27</sup>Al MAS NMR spektroskopie

Dřívější výzkumy [35-37] ukázaly, že tetrakoordinovaný hliník rezonuje v aluminosilikátech při 50 ± 20 ppm a hexakoordinovaný hliník [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> rezonuje při 0 ± 10 ppm, jak je zobrazeno v tabulce 10 [1]:

Tabulka 10: Al-koordinace v siliko-aluminátech a <sup>27</sup>Al chemický posun [1]

Název	Vzorec	Koordinace	Chemický posun [ppm]
K - Živce	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	4	54
Muskovit	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> ·H <sub>2</sub> O	6, 4	-1, 63
Biotit	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>11</sub> ·H <sub>2</sub> O	4	65
Kalcium aluminát	Ca <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	4	71
Sodium aluminát	NaAlO <sub>2</sub>	4	76
Philipsit	(K,Ca)AlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	4	55
K-Poly(sialát-siloxonát)	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	4	55

<sup>27</sup>Al MAS NMR spektroskopie všech (Na, K) - PSS a K - PSS zobrazuje chemický posun 55 ppm, což značí, že hliník je typu AlQ<sub>4</sub>(4Si) a je tetraedricky koordinovaný (obr. 15) [1].



Obrázek 15: <sup>27</sup>Al MAS NMR spektrum pro K-PSS [1]

Celkově existuje 5  $AlQ_n$  ( $nSi$ ) strukturálních jednotek  $n = 0, 1, 2, 3$  a  $4$ . Ve spektru bylo identifikováno několik rezonancí a byla navržena interpretace několika různých linií, kde  $AlQ$  značí centrální tetravalentní a tetra-koordinovaný atom hliníku odpovídající základní stavební jednotce, kdy se chemický posun postupně snižuje, jak je uvedeno v tabulce 11 [38].

Tabulka 11:  $AlQ_n(nSi)$  strukturální jednotky s  $^{27}Al$  chemickým posunem [38]

Izolované skupiny	malé skupiny	řetězové skupiny	deskové plochy	struktury
Aluminát	Ortho-sialát	cyklo(disialát) cyklo(trisialát) ortho(sialát-siloxonát)	di(sialát-siloxonát) poly(sialát)	poly(sialát-siloxonát)
$AlQ_0$	$AlQ_1(1Si)$	$AlQ_2(2Si)$	$AlQ_3(3Si)$	$AlQ_4(4Si)$
79,5 ppm	74,3 ppm	69,5 ppm	64,2 ppm	55 ppm

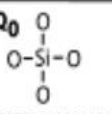
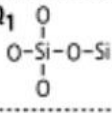
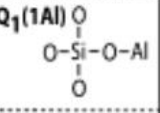
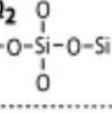
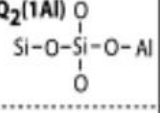
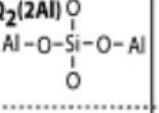
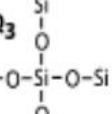
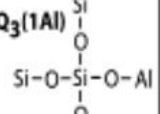
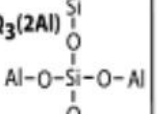
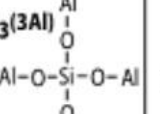
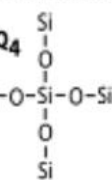
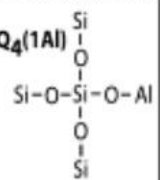
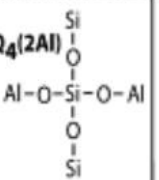
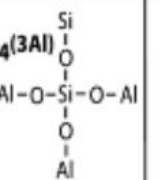
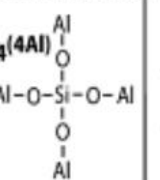
Absence jakékoli jiné rezonance a extrémně úzký vrchol při 55 ppm vylučuje přítomnost jakýchkoliv dalších stavebních jednotek o nízké molekulové hmotnosti, jako je dimer nebo trimer. (Na, K) – PSS a K – PSS jsou pravými trojrozměrnými strukturami aluminosilikátů s polymerní stavbou jednotek. Nicméně  $^{27}Al$  MAS NMR nemůže rozlišit rozdíl mezi jednotlivými strukturálními jednotkami, jako jsou poly(sialáty)  $(Si-O-Al-O)_n$ , poly(sialáty-siloxonáty)  $(Si-O-Al-O-Si-O)_n$ , a poly(sialáty-disiloxonáty)  $(Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)_n$ . K tomuto účelu se pak využívá  $^{29}Si$  MAS NMR spektroskopie [1].

### 2.5.1.2 $^{29}Si$ MAS NMR spektroskopie

Při  $^{29}Si$  MAS NMR je chemický posun závislý na lokálním prostředí jádra  $^{29}Si$ , kdy záleží zejména na stupni kondenzace jednotek  $SiO_4$ . Rostoucí stupeň kondenzace signalizuje posun k vyššímu poli, tedy je více negativní. Bylo prokázáno, že každá jednotka  $AlO_4$  připojená ke skupině  $SiO_4$  zvyšuje chemický posun  $\delta$  ( $^{29}Si$ ) přibližně o 5 ppm. Navíc je NMR intenzita přímo úměrná počtu přítomných jader  $^{29}Si$ , což umožňuje kvantitativní stanovení Si komponentů. Proto také  $^{29}Si$  MAS NMR reprezentuje cenný nástroj při studiích amorfních geopolymerních systémů [38].

V tabulce 12 jsou znázorněny všechny možné chemické struktury  $Q_n(mAl)$ , kdy  $n$  reprezentuje koordinaci centrálního křemíku a  $m$  reprezentuje počet atomů hliníku, který obklopuje jednu jednotku  $SiO_4$ . Křemík se může vyskytovat v izolovaných mono skupinách ( $Q_0$ ), v disilikátech a řetězových skupinách ( $Q_1$ ), ve středních skupinách a řetězcích ( $Q_2$ ), v deskových plochách ( $Q_3$ ) a v trojrozměrných strukturách ( $Q_4$ ). Všeobecně pak platí, že pokud se atom hliníku nevyskytuje v první kovalentní sféře, zápis je  $Q_n$  [38].

Tabulka 12: Rozsah chemického posunu  $Q_n(mAl)$  v silikátech a aluminosilikátech [38]

$Q_n$	$\delta$ (ppm)	$Q_n(1Al)$	$\delta$ (ppm)	$Q_n(2Al)$	$\delta$ (ppm)	$Q_n(3Al)$	$\delta$ (ppm)	$Q_n(4Al)$	$\delta$ (ppm)
$Q_0$ 	66 to 73								
$Q_1$ 	76 to 83	$Q_1(1Al)$ 	75						
$Q_2$ 	86 to 91	$Q_2(1Al)$ 	85	$Q_2(2Al)$ 	80				
$Q_3$ 	95 to 107	$Q_3(1Al)$ 	95	$Q_3(2Al)$ 	90	$Q_3(3Al)$ 	85		
$Q_4$ 	103 to 120	$Q_4(1Al)$ 	97 to 105	$Q_4(2Al)$ 	92 to 99	$Q_4(3Al)$ 	88 to 94	$Q_4(4Al)$ 	83 to 87

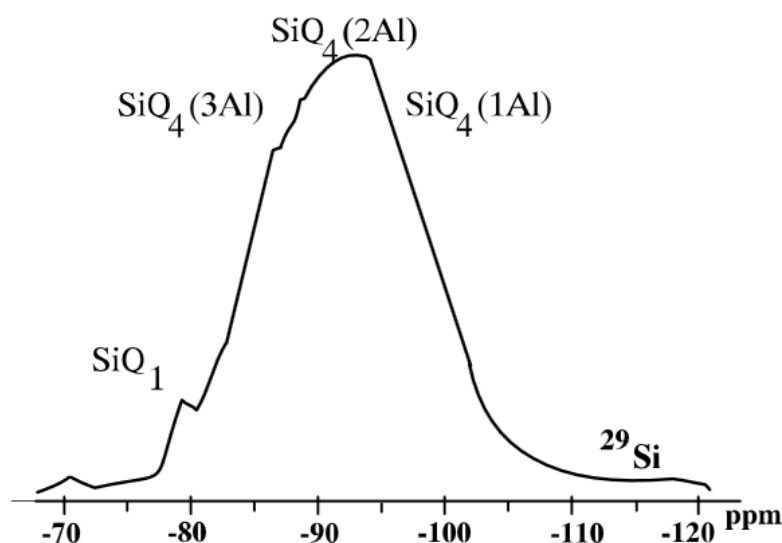
Aluminosilikáty s atomovým poměrem Si/Al > 2 obecně zobrazují několik  $^{29}\text{Si}$  rezonancí, což naznačuje, že Si a Al tetraedry nejsou pravidelně řazeny podél polymerních řetězců. Tabulka 13 pak zobrazuje  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR data pro několik přírodních a syntetických aluminosilikátů, které ukazují přítomnost všech SiQ(nAl) struktur. Pokud je však poměr Si/Al = 1, existuje pouze Si(4Al) [1].

Tabulka 13:  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spektrum zeolitických druhů [1]

název	vzorec	Si/Al	Chemický posun [ppm]				
			Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)
Zeolit A	$\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	-88,9	-	-	-	-
Analcim	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2	-	-92,0	-96,3	-101,3	-108,0
Leucit	$\text{KAlSi}_2\text{O}_6$	2	-81,0	-85,2	-91,6	-97,4	-101,0
Sodalit	$\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	-84,8	-	-	-	-

Na obrázku 16 je zobrazeno spektrum pro K - PSS, kdy dostáváme širokou rezonanci při -94,5 ppm (-92 až -98), která je spojena se signálem při -87 ppm a malou rezonancí při -79 ppm. Pozdější rezonance při -79 ppm je úzká, což značí, že se týká uspořádaného prostředí, jiného než neuspořádané hlavní části matrice. Široké rezonance bývají často nalézány v zeolitických gelech, před jejich krystalizací. Rezonance pro neuspořádaný  $^{29}\text{Si}$  v K - PSS,

zejména při -81,5 ppm, -87 ppm a -94,5 ppm (-92 až -98 ppm) mohou být přiřazeny pro  $\text{SiQ}_4(4\text{Al})$ ,  $\text{SiQ}_4(3\text{Al})$ ,  $\text{SiQ}_4(2\text{Al})$  a  $\text{SiQ}_4(1\text{Al})$ . Úzký posun při -79 ppm souvisí s nesilikáty ( $\text{Q}_0, \text{Q}_1$ ), monomerními nebo dimerními silikáty [1].



Obrázek 16:  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spektrum K - PSS [1]

### 2.5.2 Termické analýzy

Termické analýzy zahrnují takové metody, při nichž se sledují některé fyzikální nebo fyzikálně chemické vlastnosti zkoumané látky v závislosti na teplotě a čase. Sledují tedy např. změnu hmotnosti, energie, rozměru, vodivosti apod. při ohřevu zkoumaného materiálu. Základním jevem pro termické analýzy je změna entalpie  $\Delta H$ . Každý systém má za dané teploty snahu dosáhnout takového stavu, který odpovídá nižšímu obsahu volné entalpie. Příkladem může být přechod látky z jedné krystalické formy do jiné, která má menší obsah volné entalpie, a je tedy stářejší. K vytváření stabilnější krystalické formy nebo jiného stavu s menším obsahem volné entalpie může docházet i přes jednotlivé mezistupně, jako je například tání, var nebo sublimace. Při ohřevu látky dochází k vratným nebo nevratným změnám rozměrů, které závisí na původních rozměrech a teplotě [30].

K nejstarším metodám termické analýzy patří termická gravimetrie (TG) a diferenční termická analýza (DTA). U těchto metod jsou významné tři faktory, a to čas, teplota a vlastnosti analyzovaného vzorku. Ohřev tedy může být buď izotermický, nebo v praxi častěji neizotermický, kdy se stanoví rychlost ohřevu a čas je dán rychlostí ohřevu a teplotním intervalem, ve kterém měření provádíme. Tyto metody se s výhodou používají při studiu

reakcí, které jsou tepelně zabarvené, spojené se změnou objemu, hmotnosti či vznikem taveniny. Při analýzách silikátových materiálů jsou používány především tyto metody [30]:

- Termogravimetrie (TG)
- Diferenční termická analýza (DTA)
- Dilatometrická termická analýza

### **2.5.2.1 Termogravimetrie (TG)**

Jedná se o jednu ze základních metod termické analýzy, která patří mezi dynamické analytické metody. Principem je měření změn hmotnosti tělesa při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování. Změny hmotnosti se vyjadřují termografickými křivkami v závislosti na teplotě  $m = f(T)$ , respektive na čase  $m = f(t)$ . Při zahřívání může docházet k rozkladu analyzované látky, tím pádem k uvolňování plynné látky a snižování hmotnosti, jako například při rozkladu  $\text{CaCO}_3$ , kdy se uvolňuje plynný  $\text{CO}_2$ . Může ale docházet i k nárůstu hmotnosti, kdy příkladem může být oxidace neušlechtilých kovů za vzniku oxidu nebo hydroxidu příslušného kovu. Termografická křivka tedy podává informaci o složení daného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a o produktech vznikajících při rozkladu [39].

### **2.5.2.2 Diferenční termická analýza (DTA)**

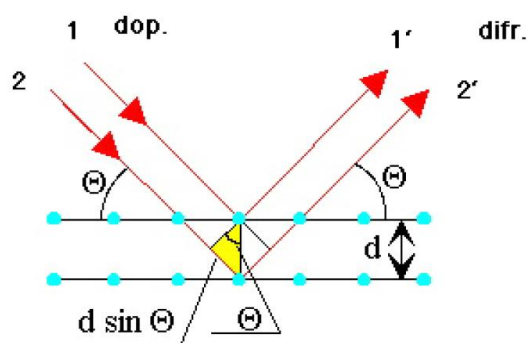
DTA patří také mezi metody dynamické. S její pomocí se sledují pochody, při kterých dochází ke změnám fyzikálních nebo někdy i chemických vlastností daného vzorku. Změny se projevují uvolňováním nebo spotřebováváním tepelné energie, dochází tedy buď k exotermickým, nebo endotermickým pochodům. Měření je založeno na sledování rozdílů teplot mezi zkoušeným vzorkem a inertním standardem současně zahřívány v peci měřicího přístroje. Teplotní rozdíl  $\Delta T$  se pak zaznamenává graficky jako teplotní  $\Delta T = f(T)$ , respektive časová závislost  $\Delta T = f(t)$ , nazývaná jako křivka přímého ohřevu. Na křivce jsou pak zaznamenány maxima nebo minima, podle toho, zda došlo k exotermní nebo endotermní reakci. Z hlediska kvalitativní analýzy lze z křivky DTA určit přítomnost a charakter děje, časový průběh, počáteční a koncovou teplotu a vratnost dějů. Na základě porovnávání křivek zjištěných při DTA a známých křivek uvedených v literatuře můžeme určit přítomnost dané látky. Pro větší přesnost (zjištění fázové přeměny, strukturní změny, dehydratace, oxidace, redukce apod.) je výhodné DTA kombinovat s jinými analytickými metodami, nejčastěji s termogravimetrií TG [30,39].

### 2.5.2.3 Dilatometrická termická analýza

Tato metoda slouží ke stanovení délkových nebo objemových změn v závislosti na teplotě. Změny rozměrů mohou být způsobeny buď čistě fyzikálními procesy (reversibilní změny) nebo fyzikálně chemickými procesy (ireversibilní změny). Samotná metoda se pak dá rozdělit na dilatometrické měření, kterým se určují vratné objemové změny a na jejich základě pak součinitel teplotní délkové roztažnosti, a dále na kontrakční dilatační termickou analýzu (DKTA), kterou se určují nevratné změny způsobené fyzikálně chemickými procesy při ohřevu. DKTA se využívá ke stanovení mineralogického složení. K tomu je potřeba znát standardní DKTA křivky těch minerálů, které se mohou ve vzorku vyskytovat. Vyhodnocení je pak provedeno porovnáváním křivky měřeného vzorku s křivkami standardů. Tato metoda je však pro mineralogické posouzení dnes používána okrajově [30].

### 2.5.3 Rentgenová difrakční analýza (RTG)

Rentgenová difrakční analýza slouží ke stanovení mineralogického složení zkoumaného materiálu. Pravidelné uspořádání atomů v krystalech hraje úlohu trojrozměrné difrakční mřížky. Rentgenové paprsky po průchodu nebo po odrazu na krystalu dávají za vznik difrakčnímu obrazu s charakteristickými maximy a minimy intenzity difrakčních skvrn [30].



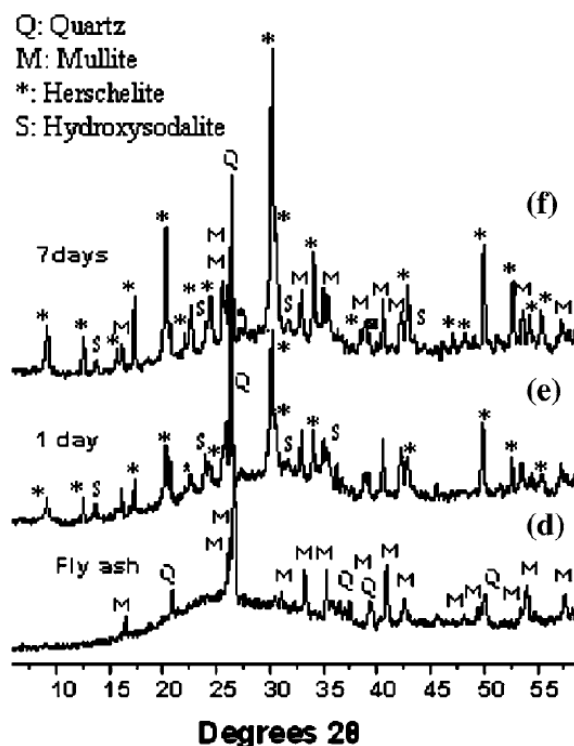
Obrázek 17: Schéma skládání RTG paprsků na krystalické mřížce [30]

W. H. Bragg ukázal, jak lze z difrakčních obrazů určit souměrnost krystalu, vzájemnou polohu částic i jejich vzdálenosti v krystalových mřížkách. Interferenční maximum difraktovaných paprsků nastává v případě, že jejich dráhový rozdíl je roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření. Dráhový rozdíl paprsků 1' a 2' je roven  $2d\sin\theta$ , kde úhel  $\theta$  je úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu (obrázek 17). Podmínka pro vznik difrakčních maxim paprsků 1' a 2' je dána Braggovou rovnicí  $2d\sin\theta = n\lambda$ . Pokud známe vlnovou délku  $\lambda$  a změříme úhel  $\theta$ , jsme schopni určit vzdálenost  $d$  krystalových rovin, které jsou identifikovány Millerovými indexy (h, k, l). Pokud tedy známe hodnoty souboru

mezirovinných vzdáleností zkoumané látky, můžeme určit, jaké minerály jsou v ní obsaženy [30].

### 2.5.3.1 RTG alkalicky aktivovaného materiálu na bázi popílku

Jak již bylo zmíněno, co se týče geopolymerních materiálů, často se jedná o amorfnní látky. Mohou však být přítomny také krystalické fáze, jako jsou křemen nebo mullit z popílku nebo krystalické reakční produkty, například zeolity [40].



Obrázek 18: RTG difraktogramy popílku (f), alkalicky aktivovaného popílku po 20 h při 85°C (e) a alkalicky aktivovaného popílku po 7 dnech při 85°C [28,40]

Obrázek 18 ukazuje, že v nezreagovaném popílku (obrázek 18 - f) jsou přítomny minerály mullit a křemen. Dále široký vrchol značí přítomnost amorfnní fáze. Po reakci (obrázek 18 - e, d) se přítomnost mullitu a křemene nemění, nicméně můžeme pozorovat další krystalické fáze, jako například herchelit a hydrosodalit, což jsou fáze zeolitické [40].

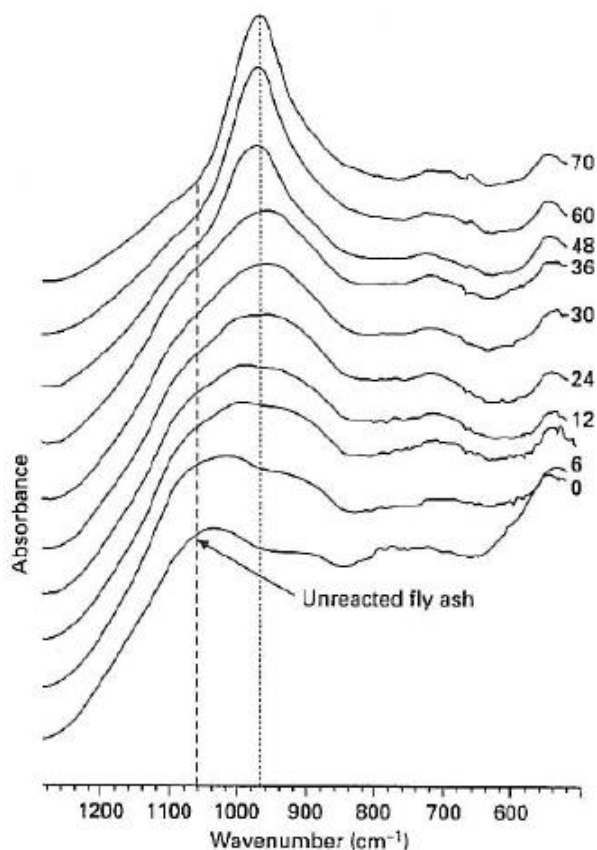
### 2.5.4 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Jedná se o techniku určenou pro identifikaci a zjištění strukturního uspořádání organických, ale i anorganických látek. Princip metody spočívá v absorpci infračerveného záření při průchodu zkoumaným materiálem, kdy dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výstupem je pak infračervené spektrum. Jedná se o grafický záznam funkční závislosti energie vyjádřené

v procentech transmitance T nebo jednotkách absorpce A na vlnové délce dopadajícího záření. Zkoumanou látku je pak možno identifikovat pomocí digitalizovaných knihoven.

#### 2.5.4.1 FTIR geopolymery na bázi popílku

Co se týče geopolymery, v zájmu jsou především vazby Si – O – T, kde T je tetraedr Si nebo Al. Na obrázku 19 [41] je zobrazeno spektrum geopolymery na bázi popílku v různých vytvrzovacích časech. Tvar křivky geopolymerního spektra při  $1055\text{ cm}^{-1}$  se připisuje asymetricky se protahujícímu pruhu pro Si – O – T v nezreagovaném popílku. Je pozorováno jasné snížení intenzity tohoto pruhu při reakci v průběhu času. Pruh při hodnotě  $960\text{ cm}^{-1}$  je spojen se zasíťovaným geopolymery, kdy intenzita tohoto pruhu se začíná zvyšovat po uplynutí doby zrání 40 hodin [40].



Obrázek 19: FTIR spektrum geopolymery na bázi popílku aktivovaným NaOH (čísla značí dobu zrání v hodinách) [41]

#### 2.5.5 Vysokotlaká rtuťová porozimetrie

Jedná se o metodu upřesňující celkový obraz mikrostruktury pevných látek stanovením jejich pórovitosti. Vedle metod, které využívají adsorpci a desorpci plynů (nejčastěji nízkoteplotní absorpce dusíku), díky které pak lze stanovit rozdělení pórů, se jako vhodnější varianta pro

obor silikátových materiálů jeví právě rtuťová porozimetrie pro svou menší náročnost jak z hlediska experimentálního, tak z hlediska interpretace výsledků [30].

Metoda je založena na faktu, že rtuť nesmáčí povrchy jiných látek, její smáčecí úhel je větší než 90°. Rtuť vniká pod rovnoměrně se zvyšujícím tlakem do pórů analyzovaného vzorku, kdy sledujeme úbytek rtuti v baňce (dilatometru) v závislosti na zvyšujícím se tlaku. Objem zjišťovaných mikropórů pak vyjadřuje rozdíl mezi původním objemem rtuti a objemem po provedení zkoušky. Podle tlaku, kterým působila rtuť na analyzovaný vzorek, lze velikosti pórů zařadit do jednotlivých tříd, takže výsledkem zkoušky je velikost porozity, ale i zařazení pórů do velikostních tříd. Z rozdílu  $\Delta h$ , poloměru  $r$  trubice baňky a navážky vzorku  $m$  pak vypočítáme MOP – měrný objem pórů [ $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ] [30].

$$MOP = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot \Delta h}{m}$$

### 2.5.6 Mikroskopie (SEM a TEM)

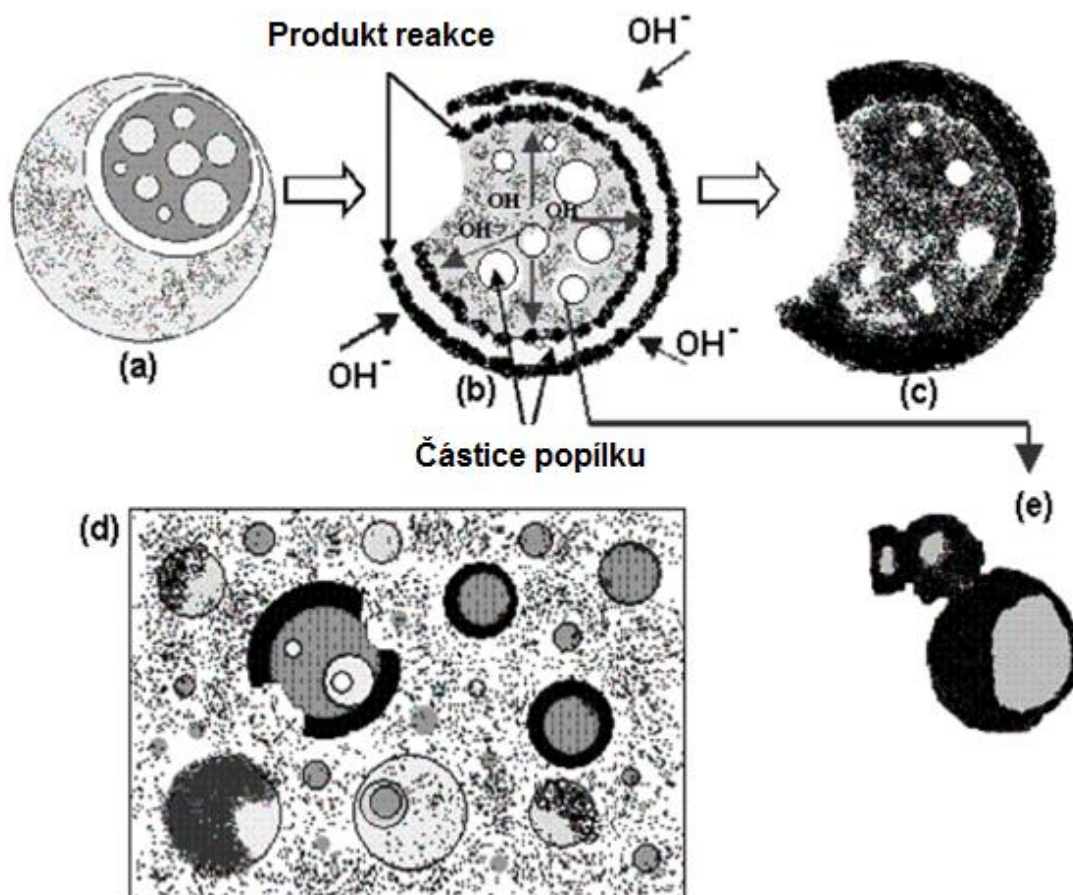
Při studiu geopolymérů je vhodné pro doplnění zkoušek použít mikroskopii pro přiblížení situace uvnitř analyzovaných vzorků. Nejčastěji využívanými metodami jsou SEM (skenovací elektronová mikroskopie, jinak nazývaná také jako rastrovací – REM) a TEM (transmisní elektronová mikroskopie). Tyto metody nám umožňují nahlédnout do mikrostruktury analyzovaných materiálů při velkém zvětšení a vysokém rozlišení. Rozdíl mezi SEM a TEM spočívá v tom, že obraz v TEM se vytváří stejně jako u optických mikroskopů najednou. V SEM se jednotlivé body předmětu zobrazují po sobě s časovým odstupem a skládají tak výsledný obraz [30].

## 2.6 Geopolymer vs. alkalicky aktivovaný materiál

Podle Davidovitse se geopolymérem může nazývat pouze materiál vzniklý alkalickou aktivací, který má v NMR spektru  $^{27}\text{Al}$  pík při 55 ppm (viz obrázek 15, kap. 2.5.1.1). Hliník se tedy smí nacházet pouze v koordinaci 4 a materiál nesmí obsahovat vápník. Pokud tyto podmínky nejsou splněny, materiál se označuje pouze jako alkalicky aktivovaný. Této definici odpovídají pouze materiály získané alkalickou aktivací metakaolinu. Definice by však mohla platit i pro materiály vzniklé alkalickou aktivací popílku s velmi nízkým obsahem vápníku [1,26,38,42]. Důvodem této definice je fakt, že u materiálů, které rezonují v NMR spektru  $^{27}\text{Al}$  při 55 ppm (stavební jednotky  $\text{AlQ}_4(4\text{Si})$ ), se neprojevuje žádná nežádoucí alkalicko-křemičitá reakce, jako na rozdíl u materiálů rezonujících při 66 ppm ( $\text{AlQ}^4(3\text{Si})$ ), kdy se reakce může objevit [1].

## 2.7 Alkalická aktivace popílku

Fernández–Jiménez navrhl v roce 2005 dvoustupňový model popisující alkalickou aktivaci popílku založenou na principu syntézy zeolitu. Prvním krokem je nukleace - tvorba zárodků, při které dochází k rozpouštění aluminosilikátů a vytvoření iontových komplexů. Dalším krokem je pak růst zárodků. Konečným produktem je amorfni matrice alkalického aluminosilikátového gelu N(K)ASH. Na obrázku 20 je vyobrazen postup reakce při aktivaci popílku. Nejdříve dochází ke vzniku otvoru (20 - a) na kulové částici popílku vlivem působení alkalického aktivátoru. Aktivátor pak proniká do částice popílku, kde dochází k reakci s menšími částicemi popílku (20 - b). Reakční produkty tak vznikají zároveň uvnitř i vně, dokud není kulová částice zcela zreagována (20 - c). Výsledkem je pak matrice zobrazená na obrázku 20 - d, kde některé částice popílku jsou pokryty vzniklými produkty, které následně zabraňují v kontaktu s alkalickým aktivátorem, a zůstávají tak nezreagované. Vedle sebe tak v matrici mohou existovat produkty alkalické aktivace, nezreagované částice popílku, ale i částice popílku částečně zreagované [43].



Obrázek 20: Model alkalické aktivace popílku [43]

## 2.7.1 Alkalická aktivace popílku v praxi

Při postupu přípravy materiálů na bázi AAP hraje hlavní roli množství popílku, množství alkalických aktivátorů, velikost silikátového modulu, velikost vodního součinitele a následný způsob ošetřování. Tyto faktory zásadně ovlivňují výsledné vlastnosti hotových výrobků, avšak není stanoven žádný jednotný postup návrhu směsi. Bylo provedeno mnoho výzkumů těchto materiálů, avšak složení směsí a jejich následné ošetření se často velmi liší. V následující tabulce 14 je uveden příklad složení některých vybraných směsí, kdy jako vhodné univerzální hodnocení se jeví pevnost v tlaku.

Tabulka 14: Příklad směsí na bázi popílku

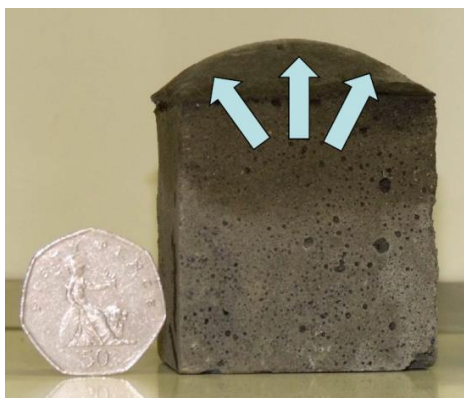
autor	složení			podmínky zrání	pevnosti [N·mm <sup>-2</sup> ]				
	druh	aktivátor	w [-]		24h	48h	72h	7 dní	28 dní
Catanescu, Georgescu, Melinescu [44]	pasta	12M NaOH	0,39	hydrotermálně 24 h/60 °C	34	-	-	33	37
	pasta		0,39	hydrotermálně 24 h/80 °C	15	-	-	15	24
	pasta		0,39	hydrotermálně 24 h/100 °C	25	-	-	32	44
	pasta		0,39	otevřená atmosféra 20 °C	0	-	-	30	44
	pasta	8M NaOH	0,39	hydrotermálně 24 h/60 °C	15	-	-	21	25
	pasta		0,39	hydrotermálně 24 h/80 °C	7	-	-	7	16
Atis, Gorur, Karahan, Bilim, Ilkentapar [45]	malta (popílek : kameniv, 1: 3)	NaOH 6 % z popílku	0,33	otevřená atmosféra 55 °C	5,5	13,2	20,2	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 75 °C	13,3	24,3	26,4	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 95 °C	27,7	27,9	28,3	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 115 °C	0	0	0	-	-
		NaOH 10 % z popílku	0,33	otevřená atmosféra 55 °C	8,4	19,7	38,4	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 75 °C	28,7	62,7	68,1	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 95 °C	32	59,5	70,8	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 115 °C	61,4	59,2	56,7	-	-
		NaOH 14 % z popílku	0,33	otevřená atmosféra 55 °C	3	8,4	10,5	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 75 °C	34,3	63,9	60,1	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 95 °C	70,6	99,1	80,8	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 115 °C	120	117	108	-	-
		NaOH 18 % z popílku	0,33	otevřená atmosféra 55 °C	1,2	2,4	7,7	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 75 °C	18,7	54	52,1	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 95 °C	51	82,5	78,5	-	-
			0,33	otevřená atmosféra 115 °C	106	100	100	-	-

poznámka: Vzorky v otevřené atmosféře [45] zrály při uvedených teplotách 24, 48 a 72 hodin.

### 2.7.1.1 Vliv teploty na rychlost tvrdnutí AAP

Popílký lze aktivovat několika způsoby. Jednou z možností je aktivace při pokojové teplotě, ovšem tento způsob je velmi pomalý a zdlouhavý. Důvodem je minimální množství

vápenatých složek, bez kterých je reakce pomalá. Proto je často potřeba přidávat do směsi intenzifikátory tvrdnutí, jako je například cement nebo příměs strusky. Další možností je tvrdnutí při hydrotermálních podmínkách, kdy je potřeba zabránit odpařování vody ze vzorku a také kontaktu s otevřenou atmosférou, to znamená, že je zajištěna 100% vlhkost a požadovaná zvýšená teplota. Poslední možností je zahřívání v peci při otevřené atmosféře. Velkou výhodou tvrdnutí směsí při zvýšených teplotách je velmi rychlý nárůst pevnosti, v řádu hodin. Během 24 hodin zahřívání při 115 °C lze dosáhnout pevností až 120 N·mm<sup>-2</sup>, jak dokazuje práce Atise a kolektivu [45] viz tabulka 14. Také je z uvedených výsledných hodnot vidět, že doba a teplota zahřívání mají výrazný vliv na pevnosti, které se ve výsledku mohou lišit o desítky N·mm<sup>-2</sup>. Co se týče optimální doby a teploty zahřívání, jednotné doporučení neexistuje. Často se můžeme setkat s doporučenou hodnotou teploty zahřívání 60–80 °C po dobu 12-24 hodin, avšak lze se setkat i s mnohem vyššími teplotami i dobou zahřívání. Příliš vysoká teplota zraní však může působit i velmi nepříznivě, co se objemových změn vzorku týče. Na obrázku 21 [46] je zobrazen materiál na bázi AAP, který vlivem vysokých teplot při zrání „nakynul“ působením unikajících plynů a par.



Obrázek 21: Nárůst objemu materiálu na bázi AAP při zrání za zvýšené teploty [46]

### 2.7.1.2 Vliv vodního součinitele na výsledné vlastnosti AAP

Proces alkalické aktivace lze rozdělit na dvě fáze, a to na rozpouštění - hydrolýzu a hydrolýzu - polykondenzaci [38]:

#### 1. Fáze

- Pro rozpouštění aluminosilikátu je zapotřebí vysoká alkalita. Přidávání většího množství záměsové vody může mít za následek zředění roztoku a tím pádem zpomalení rozpouštění aluminosilikátu.

- Při vyšším množství záměsové vody a zachování alkality může probíhat rozpouštění rychleji, ale může být zpomalen proces polykondenzace.

## 2. Fáze

- Dochází k přechodu z procesu hydrolyzy, kdy je voda spotřebovávána, k procesu polykondenzace, kdy je voda uvolňována. Při polykondenzaci je voda produktem a její přebytek může následně bránit polykondenzaci. Systém s nižším vodním součinitelem tedy vykazuje vyšší rychlost polykondenzace.

Na základě práce Patankara a kol. [47], kteří porovnávali pevnosti v tlaku kompozitů na bázi AAP zahřívaných po dobu 8 hodin na teplotu 90 °C, kdy jedinou proměnnou byl vodní součinitel v rozmezí 0,16-0,40 lze říci, že se zvyšujícím se množstvím záměsové vody výrazně klesá pevnost v tlaku. Zatímco nejvyšší pevnosti bylo dosaženo při  $w = 0,25$  a to  $61,33 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ , pevnost v tlaku při  $w = 0,40$  již byla „pouhých“  $17,56 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Nutno dodat, že při vodním součiniteli 0,16 nebylo možné směs vlivem špatné zpracovatelnosti vyrobit a při  $w = 0,40$  docházelo ke značné segregaci. Z toho lze odvodit, že jako optimální vodní součinitel pro AAP lze uvažovat hodnoty  $w$  mezi 0,2 – 0,35.

Lze tedy předpokládat, že se zvyšujícím se vodním součinitelem klesá pevnost v tlaku v důsledku výrazné segregace kameniva a odlučování vody spolu s alkáliemi z aktivátorů. V samotné matici pak vlivem vyššího množství vody dochází k vytváření většího obsahu pórů, a tím pádem ke snižování výsledných mechanických vlastností.

### 2.7.1.3 Vliv silikátového modulu na výsledné vlastnosti AAP

V průběhu aktivace aluminosilikátů může hrát významnou roli i silikátový modul  $M_s$ . Silikátový modul je definován jako molární poměr  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Na}_2\text{O}$  nebo  $\text{K}_2\text{O}$  v aktivátorech. Bylo potvrzeno, že s klesajícími hodnotami  $M_s$  probíhá tuhnutí rychleji [48]. Nižší hodnoty  $M_s$  v aktivátoru tak značí vyšší obsah  $\text{Na}_2\text{O}$  a tedy vyšší alkalitu, která se podílí na rychlejším rozpouštění aluminosilikátů. S rostoucím  $M_s$  klesá rychlost rozpouštění způsobenou nižším pH, ale zároveň se zvyšuje míra kondenzace a výsledné pevnosti jsou tak vyšší.

Hodnota silikátového modulu pro použití v praxi se liší autor od autora. Zatímco někteří Měli úspěchy s alkalickou aktivací za pomoci samotného NaOH ( $M_s = 0$ ), viz tab. 14, jinde se můžeme setkat s hodnotami nejčastěji v rozmezí od 0,6 do 1,9. Optimální hodnota silikátového modulu tak pravděpodobně závisí na způsobu přípravy (podmínkách zrání) a na zdroji aluminosilikátů.

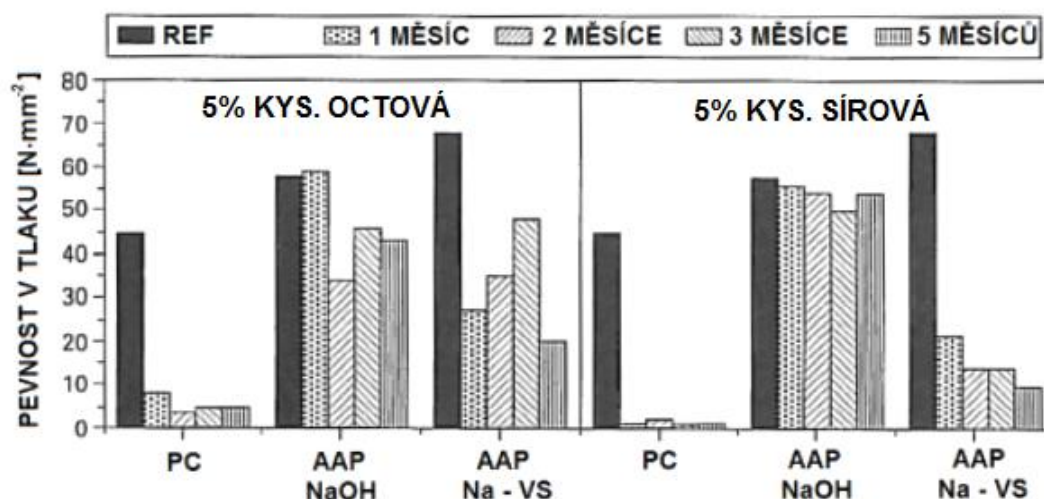
### 2.7.1.4 Vliv množství alkalického aktivátoru na výsledné vlastnosti AAP

Dostačující množství alkalického aktivátoru bývá při použití NaOH nebo KOH roztok o molární koncentraci 10–12 M. Další zvyšování aktivátoru nemusí mít za následek zvyšování pevností, ale může způsobovat zvýšenou tvorbu výkvětů [50].

## 2.8 Působení agresivního prostředí na AAP

AAP vykazují oproti pastám na bázi portlandského cementu mnohem lepší odolnost vůči kyselinám, jak je zobrazeno na obrázku 22 [51, 52]. Výrazné zhoršení pevností materiálů na bázi portlandského cementu je spojováno s vysokým obsahem Ca, přesněji řečeno  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a C – S – H fází, kdy následně v přítomnosti síranových iontů dochází k tvorbě ettringitu a sádrovce, které zapříčiňují značnou expanzi a následný rozpad [53]. U AAP celkově je zhoršování vlastností přičítáno nahrazení kationtů Na a K protonem  $\text{H}^+$  nebo hydroxoniovým kationtem  $\text{H}_3\text{O}^+$  a dealuminačnímu procesu ve struktuře [40].

Z obrázku 22 je jasné, že působením kyseliny sírové a octové je degradační proces mnohem výraznější u materiálů na bázi PC než u materiálů na bázi AAP. Rozdíl v trvanlivosti je ale viditelně znatelný i u materiálů na bázi AAP, které byly aktivovány rozdílnými aktivátory. Aktivací popílku samotným NaOH bylo docíleno mnohem nižší ztráty pevností v agresivním prostředí než aktivací popílku samotným vodním sklem



Obrázek 22: Pevnosti v tlaku materiálů na bázi portlandského cementu (PC) a popílku aktivovaným roztokem NaOH nebo sodným vodním sklem vystavených 5% kyselině octové a sírové po dobu 1 až 5 měsíců [51, 52]

Popílky s nízkým obsahem Ca aktivované při zvýšené teplotě pak vykazují vysokou odolnost proti působení síranů. Tělesa uložená v roztocích  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\text{MgSO}_4$  nevykazovala ani po

velmi dlouhé době 720 dnů žádné známky zhoršení vlastností. Stejně tak i tělesa vystavená po stejnou dobu působení roztoku NaCl. Naopak i přes vystavení AAP těmto podmínkám pevnosti rostly napříč celým časovým obdobím, kdy byla tělesa vystavena agresivnímu prostředí, stejně jako u těles referenčních. Stejně tak i rozměry zůstávaly stejné, vzorky nejevily známky expanze, jak je tomu u materiálů na bázi PC běžné, a nebyly nalezeny ani žádné nové krystalické produkty [54].

V porovnání s materiály na bázi PC tak lze říci, že v agresivním prostředí mají mnohem větší životnost alkalicky aktivované popílků.

## **2.9 Působení vysokých teplot na AAP**

Při působení vysokých teplot dochází u těchto materiálů k určitým změnám, které se projevují i vizuálně, a to především změnou barvy, smršťováním nebo vznikem trhlin. Nejprve v pojetu probíhá dehydratace až do dosažení teploty 600 °C. Zároveň také dochází k rozkladu uhličitanu, který začíná asi při teplotě 400 °C a při 800 °C je dokončen. Při 573 °C nastává fázová přeměna křemene. Na začátku jsou v AAP hlavními krystalickými fázemi křemen a mullit, které pocházejí z popílku. Při teplotě 900 °C pak začínají vznikat Na-plagioklasy, které mají pravděpodobně za následek smrštění a změnu charakteru materiálu. Při teplotě kolem 1200 °C dochází k roztavení hmoty a bylo zjištěno, že kromě křemene převládají především Na-plagioklasy, mullit již nebyl zaznamenán. Jemně rozptýlený mullit reaguje s alkáliemi za vzniku plagioklasů, které mají nižší teplotu tání, a při teplotě 1200 °C pak zapříčiňují roztavení AAP [2].

Výraznou změnou při vystavení AAP vysokým teplotám je také barva a celkový charakter hmoty. Při 800 °C se začíná měnit barva, materiál je na poklep zvonivější a celkově připomíná pálenou keramiku. Tyto změny jsou největší po výpalu na 1000 °C [2].

Rovnaník [2] zaznamenal při zvyšující se teplotě, která působila na AAP pasty, zvyšování pevnosti v tlaku, která byla při teplotě 1000 °C až o 300% vyšší oproti tělesům vysokým teplotám nevystaveným. Došlo tak pravděpodobně k tavení a slinování matrice v důsledku přítomnosti velkého množství alkálií za vzniku skelné fáze. Naproti tomu Kalyan a kol. [51] zkoumali vliv množství Na<sub>2</sub>O v aktivátorech na vlastnosti a chování AAP past při působení vysokých teplot a jejich výsledky byly velmi odlišné. Při použití 8,5 % Na<sub>2</sub>O v aktivátorech klesla pevnost v tlaku při výpalu na 900 °C přibližně o 40 % a při použití 11,5 % Na<sub>2</sub>O v aktivátorech dokonce až o 70 % oproti tělesům vysokým teplotám nevystavených. Z toho

lze usoudit, že různě připravené AAP budou mít pravděpodobně velmi rozdílné chování při působení vysokých teplot.

S různým obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$  ve směsi bylo zaznamenáno i rozdílné objemové smršťování. Při působení teploty  $300\text{ }^\circ\text{C}$  mělo smrštění velikost  $6,4\%$  pro tělesa s obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$   $8,5\%$ . Tělesa s obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$   $11,5\%$  pak vykazovala smrštění až o  $13,04\%$ . Do teploty  $600\text{ }^\circ\text{C}$  se pak smršťování výrazněji neměnilo a při teplotě  $900\text{ }^\circ\text{C}$  se zvýšilo na hodnoty  $19,15\%$  ( $11,5\%$   $\text{Na}_2\text{O}$ ) a  $16,8\%$  ( $8,5\%$   $\text{Na}_2\text{O}$ ). Byla také zaznamenána tvorba mikrotrhlin, již při teplotě  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Se zvyšující se teplotou pak tyto trhliny rostly, objevovaly se na stále větší ploše a zasahovaly do hloubky vzorků. S vyšším obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$  byly trhliny větší a zasahovaly hlouběji, s nižším obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$  pak trhliny nebyly nijak výrazné ani při teplotě  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Množství aktivátorů tak pravděpodobně hraje významnou roli při chování AAP při vysokých teplotách [51].

Pravděpodobně i porozita materiálu, která nám dává představu o struktuře materiálu a jeho případné korozní odolnosti spojené s difúzí agresivních látek z prostředí, hraje významnou roli při termické stabilitě. Měřením pórové struktury můžeme vysvětlit změny v mechanických vlastnostech, které jsou často jejím makroskopickým odrazem [2].

Termické chování a vlastnosti stavebních materiálů ovlivňuje kromě samotné matrice i druh použitého kameniva. Různé mineralogické složení použitého kameniva může výrazně chování kompozitů ovlivnit, a to především, pokud obsahuje minerály, které podléhají fázovým přeměnám, nebo pokud reaguje se samotnou maticí. Například při použití křemenného písku byl zaznamenán pokles pevností v důsledku fázové přeměny křemene při  $573\text{ }^\circ\text{C}$ . Při použití elektroizolačního porcelánu jako kameniva byl naopak zaznamenán výrazný nárůst pevnosti. Porcelán sestává především z mullitu a vlivem působení alkálií z matrice dochází k jeho natavení za vzniku sloučenin s keramickou vazbou. Pevnosti v tahu za ohybu jsou pak nejvíce ovlivněny tvorbou mikrotrhlin. Například kompozity s elektroizolačním porcelánem vykazují relativně vysoké hodnoty, kdy při teplotě  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  byl zaznamenán  $4,5$ násobek pevnosti v tahu za ohybu ve srovnání s referenční hodnotou. Při použití andalusitu jako kameniva pak bylo zaznamenáno naopak výrazné snížení pevností v tahu za ohybu, a to v důsledku tvorby značného množství trhlin již při vytváření pevné struktury materiálu a popraskání zkušebních těles [2].

### 3 CÍLE PRÁCE

Cílem práce bylo shrnout poznatky o alkalicky aktivovaných materiálech z odborné literatury a navrhnout a vyrobit takový materiál na této bázi, který by následně mohl být testován v extrémních podmínkách. Jako extrémní podmínky v této práci byly použity vysoké teploty (600, 800, 1000 °C) a agresivních prostředí (roztoky iontů  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  a  $NO_3^-$ ), které působily na hotové produkty alkalické aktivace. Těmito hotovými produkty jsou pak myšleny jak samotné alkalicky aktivované matrice, tak kompozity s plnivem frakce 0–4 mm. Následně pak byly tyto produkty porovnávány s tělesy referenčními a bylo srovnáno, jakým způsobem se tyto materiály chovají v extrémních podmínkách. Smyslem tohoto experimentu bylo mj. posoudit, zda je vhodnější využití samotné matrice nebo použití kompozitů. Cílem práce bylo také využití specifických vlastností těchto pojiv pro vyvinutí materiálu, který by byl prakticky využitelný v konstrukcích vystavených sledovaným nepříznivým vlivům.

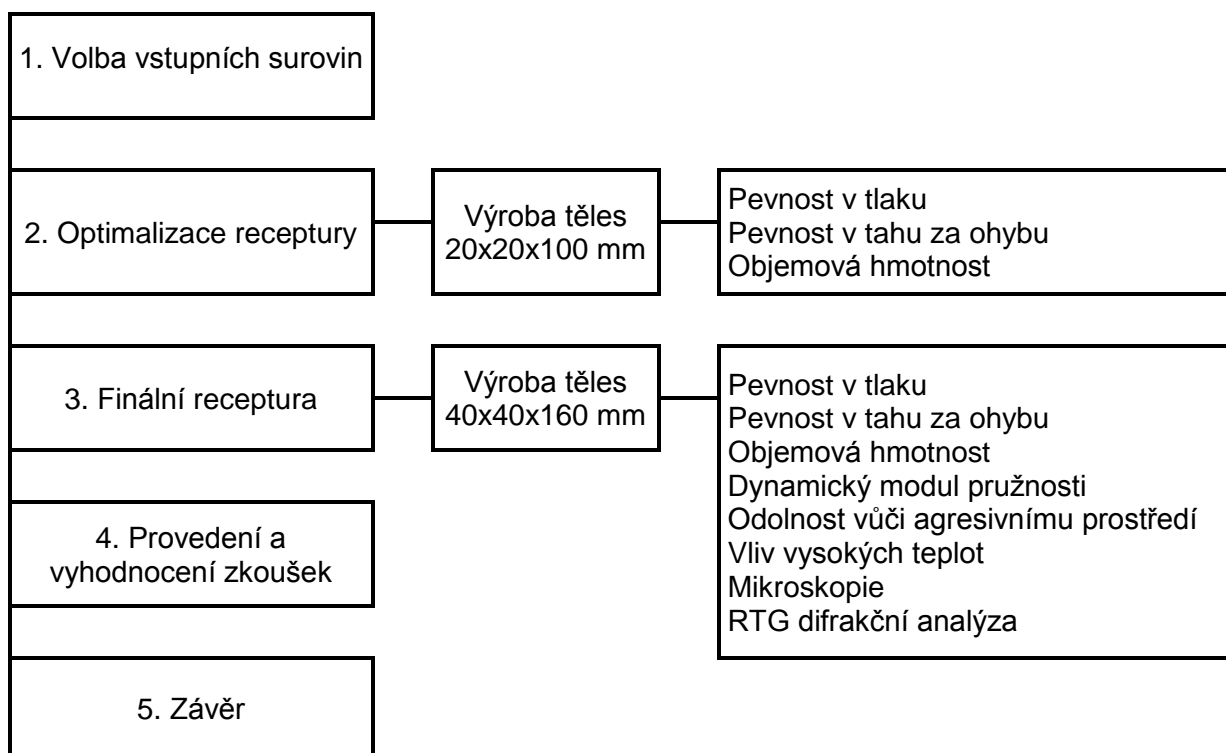
V první etapě experimentální části bylo potřeba navrhnout a vyrobit taková zkušební tělesa, která by byla následně zkoušena v extrémních podmínkách. Co se týče alkalicky aktivovaných materiálů, existuje spousta faktorů, které mohou ovlivnit konečné vlastnosti hotového výrobku. Jsou jimi výběr vstupní suroviny, která je zdrojem aluminosilikátu, výběr alkalického aktivátoru, který je zdrojem alkalických kovů, výběr silikátového modulu aktivátoru, výběr různých teplot a podmínek při aktivaci a výběr hodnoty vodního součinitele. Vzhledem k velké rozmanitosti všech vlivů, možných použitých vstupních surovin a postupů při provedení se experimentální část práce zaměřila na alkalickou aktivaci popílku jako zdroje aluminosilikátu. Jako aktivátor byl použit vodný roztok křemičitanu sodného a pecičky hydroxidu sodného pro úpravu silikátového modulu. Snahou byla optimalizace AAP při laboratorní teplotě a bez použití dalších příměsí a intenzifikátorů tuhnutí (struska, cement). Závěrem jsou vyhodnoceny základní vlastnosti materiálů na bázi AAP vyrobených v této diplomové práci a je vyhodnoceno jejich chování při vysokých teplotách a v agresivním prostředí.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Metodika práce

V tabulce 15 je zobrazeno schéma postupu této diplomové práce. Po volbě surovin bylo potřeba optimalizovat recepturu, která bude použita při vytváření kompozitů pro zkoušení vlastností v extrémních podmínkách. Optimalizace byla prováděna na pastách s různým množstvím aktivátorů, rozdílnými hodnotami vodního součinitele nebo silikátového modulu. Z vybrané receptury vykazující nejlepší vlastnosti se pak stala finální receptura, která byla doplněna hutným kamenivem Žabčice frakce 0-4 mm a lehkým kamenivem Liapor frakce 0-4 mm. Poté bylo vyrobeno dostatečné množství zkušebních těles pro stanovení vlastností uvedených v tabulce 15. V následujících kapitolách je uveden podrobný popis a postup práce.

Tabulka 15: Postup experimentální části



## 4.2 Vstupní suroviny

Jako hlavní vstupní surovina a zdroj aluminosilikátů byl zvolen popílek typu F Dětmárovice. Tyto popílky mají podíl součtu  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  ve směsi více než 70 % a obsah sklovité fáze bývá zpravidla u typu F více než 50 %. Chemické složení popílku je zobrazeno v tabulce 16. Zvoleným aktivátorem byl vodný roztok křemičitanu sodného se silikátovým modulem 1,62. Chemické složení tohoto vodního skla je zobrazeno v tabulce 17. Dále byl pro úpravu silikátového modulu použit hydroxid sodný o čistotě 97% ve formě peciček.

Tabulka 16: Složení popílku Dětmárovice

Složení [%]								
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	Ztráta žháním
49,8	24,7	3,9	2,7	7	0,9	0,7	2,8	3,3

Tabulka 17: Složení použitého vodního skla

Složení [%]				
$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$
20,063	12,81	0,062	0,0017	67

Pro výrobu kompozitů pak bylo použito těžené kamenivo Žabčice frakce 0-4 mm a lehké kamenivo z expandovaného jílu Liapor 0-4(67)/550 frakce 0-4 mm a sypané hmotnosti  $550 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

## 4.3 Míchání, ukládání do forem

Vypočítaná množství hydroxidu sodného, vodního skla a záměsové vody byla míchána v normové míchačce až do rozpuštění hydroxidu sodného. Následně byl přidán popílek, popřípadě kamenivo a proces míchání trval další 2 minuty. Po namíchání byla čerstvá směs ukládána do ocelových trojforem ve dvou vrstvách a celkově byla hutněna 2 minuty na vibračním stolku. Po zatvrdnutí a odformování byla tělesa uložena v laboratorních podmínkách o teplotě  $20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti okolo 60 %.

## 4.4 Provedené zkoušky

Zkoušky byly prováděny na zkušebních tělesech ve tvaru kvádrů o rozměrech 20x20x100 mm (optimalizace receptury) a 40x40x160 mm (finální receptura). Z rozměrů a hmotnosti zkušebních těles byla jako první vypočítána objemová hmotnost. Následně byla zjišťována pevnost v tahu za ohybu pomocí standardního třibodového ohybu a na získaných zlomcích z této zkoušky byla stanovena pevnost v tlaku dle normy ČSN EN 196 – 1. Podle normy

ČSN 73 1371 byl stanoven dynamický modul pružnosti v tahu/tlaku na vybraných vzorcích pomocí ultrazvukové impulzové metody. Vybraná zkušební tělesa byla na zvolené období vložena do agresivního prostředí (tabulka 18) a další tělesa byla zatěžována v peci vysokými teplotami (600, 800, 1000 °C) pro zjištění chování AAP v extrémních podmínkách. Úlomky po stanovení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku byly následně uschovány. Na některých byla zkoumána mikrostruktura pomocí skenovací elektronové mikroskopie, jiné byly pomlety ve vibračním mlýně a na vzniklém prášku bylo zjišťováno mineralogické složení pomocí rentgenové difrakce.

*Tabulka 18: Druhy agresivního prostředí a jejich koncentrace*

Látka	Koncentrace [mg/l]
Sírany ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	36000
Chloridy ( $\text{MgCl}_2$ )	1000
Dusičnany ( $\text{KNO}_3$ )	110000

## 4.5 Optimalizace receptury

Tato kapitola pojednává o návržení receptury, postupu a výrobě zkušebních těles, která následně byla použita při výzkumu vlivu agresivního prostředí a chování alkalicky aktivovaných popílků při vysokých teplotách. Tato kapitola je rozdělena na 3 etapy, kdy v první etapě byla snaha o alkalickou aktivaci popílkových past při laboratorní teplotě. Druhá etapa se pak po neúspěšných pokusech o alkalickou aktivaci popílkových past při laboratorní teplotě věnuje alkalické aktivaci popílkových past při zvýšené teplotě a v poslední etapě je zvolena finální receptura a jsou navrženy kompozity s maximální velikostí zrna 4 mm.

### 4.5.1 Optimalizace – 1. etapa (zrání při laboratorní teplotě)

První etapa optimalizace receptury věnovala pozornost vlivu celkového množství  $\text{Na}_2\text{O}$  a silikátového modulu  $M_s$  na tvrdnutí alkalicky aktivovaných popílkových past při laboratorní teplotě  $20 \pm 2$  °C. V tabulce 19 jsou zobrazeny jednotlivé receptury použité při tomto experimentu. Silikátový modul  $M_s$  byl zvolen v rozmezí od 0,50 až do 1,50 s odstupem 0,25. Celkové množství  $\text{Na}_2\text{O}$  pak bylo zvoleno hodnotami 4, 6, 8 a 10 % z hmotnosti použitého popílku. Množství vody bylo také vztahováno k hmotnosti popílku a bylo vyjádřeno vodním součinitelem  $w$ . Jako základní velikost vodního součinitele byla zvolena hodnota 0,3. Vodní součinitel však narůstal vlivem zvyšujícího se silikátového modulu a obsahu  $\text{Na}_2\text{O}$ , neboť do směsi přicházelo větší množství vody z vodního skla. Tímto však bylo možné posoudit a odhadnout i vliv množství záměsové vody na vlastnosti matrice AAP.

Tabulka 19: Optimalizace receptury: popílkové pasty 1. etapa

Označení	$M_s$ [-]	Na <sub>2</sub> O v aktivátorech [%] z hm. popílku	Vodní sklo [%] z hm. popílku	NaOH [%] z hm. popílku	w [-] (voda ze skla + přidaná)	Podmínky zrání
1OPT1	0,50	4,00	9,65	3,57	0,30	20°C po dobu 5 dní  Otevřená atmosféra
1OPT2		6,00	14,47	5,35	0,30	
1OPT3		8,00	19,29	7,13	0,30	
1OPT4		10,00	24,12	8,92	0,30	
2OPT1	0,75	4,00	14,47	2,77	0,30	
2OPT2		6,00	21,71	4,15	0,30	
2OPT3		8,00	28,94	5,54	0,30	
2OPT4		10,00	36,18	6,92	0,30	
3OPT1	1,00	4,00	19,29	1,98	0,3	
3OPT2		6,00	28,94	2,96	0,30	
3OPT3		8,00	38,59	3,94	0,30	
3OPT4		10,00	48,24	4,93	0,32	
4OPT1	1,25	4,00	24,17	1,17	0,30	
4OPT2		6,00	36,18	1,76	0,30	
4OPT3		8,00	48,24	2,35	0,32	
4OPT4		10,00	60,29	2,94	0,40	
5OPT1	1,50	4,00	28,94	0,38	0,30	
5OPT2		6,00	43,41	0,57	0,30	
5OPT3		8,00	57,88	0,76	0,39	
5OPT4		10,00	72,35	0,94	0,49	

Pro výrobu zkušebních těles byly použity formy 20x20x100 mm a po uložení čerstvé směsi do forem a zhutnění byly zakryty fólií pro zabránění vypařování vody. Po pěti dnech zrání ve formách pak přišlo na řadu odformování. Ani jedna z receptur nevykazovala žádné známky jakéhokoliv vývinu pevností. Čerstvé směsi všech receptur vypadaly stejně, velmi plasticky a dá se říci totožně jako v den uložení směsi do forem. Na obrázku 23 jsou pak tato zkušební tělesa po pěti dnech zrání při teplotě 20 °C zobrazena.



*Obrázek 23: Zkušební tělesa po 5 dnech zrání v otevřené atmosféře při 20 °C*

Na základě pokusu popsaného v této kapitole lze říci, že alkalická aktivace popílku při laboratorní teplotě je velmi pomalá až nemožná bez přidavku intenzifikátorů tvrdnutí jako je například příměs strusky. Bylo prokázáno, že ani změna silikátového modulu nebo množství celkového  $\text{Na}_2\text{O}$  nárůst počátečních pevností nijak nemění. Alkalická aktivace bez příměsí pro urychlení tvrdnutí je tak pravděpodobně vhodnější při zvýšených teplotách, což bude předmětem výzkumu další etapy.

#### **4.5.2 Optimalizace – 2. etapa (zrání při zvýšené teplotě)**

Po prokázání velmi pomalého až prakticky nepozorovatelného vývinu pevností při teplotě 20 °C byla nutnost přejít k alkalické aktivaci při zvýšené teplotě. V tabulce 20 jsou zobrazeny receptury popílkových past, které byly použity při optimalizaci. Silikátové moduly měly hodnoty 1,00; 1,25 a 1,50 při celkovém obsahu  $\text{Na}_2\text{O}$  6, 8 a 10 %. Vodní součinitel byl stejně jako v první etapě zvolen 0,30, jeho hodnota však opět s množstvím vodního skla ve směsi rostla, jak je z tabulky 20 patrné.

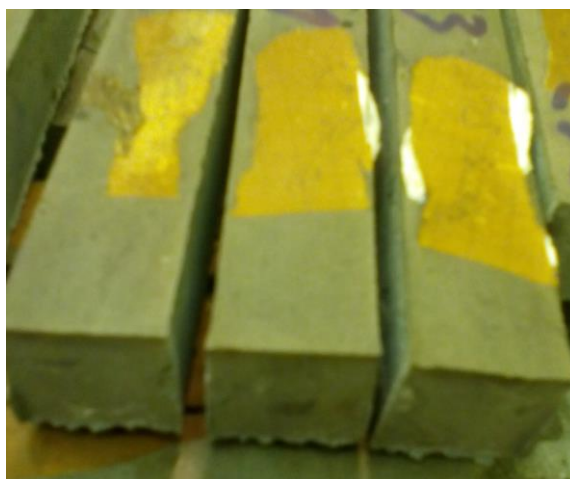
Dále bylo potřeba zvolit způsob zahřívání a jeho dobu. V odborné literatuře se často setkáváme s rozdílným názorem na dobu a teplotu zahřívání. Někde jsou popisovány teploty mezi 60–80 °C po dobu 6–24 hodin, jindy se můžeme setkat s teplotami přesahujícími i 100 °C a dobou zahřívání dokonce delší, než je několik dní. Roli může hrát samozřejmě složení receptury a chemické složení vstupních surovin, kdy dva různé popílky mohou vykazovat vlivem odlišného chemického složení rozdílné chování při aktivaci a mohou se lišit

rozdílnými finálními vlastnostmi. Pro zrání těles byla experimentálně zvolena teplota 90 °C po dobu zahřívání 12 hodin v otevřené atmosféře sušárny. Zkušební tělesa měla opět velikost 20x20x100 mm.

*Tabulka 20: Optimalizace receptury: popílkové pasty 2. etapa*

Označení	$M_s$ [-]	$Na_2O$ v aktivátorech [%] z hm. popílku	Vodní sklo [%] z hm. popílku	$NaOH$ [%] z hm. popílku	$w$ [-] (voda ze skla + přidaná)	Podmínky zrání
3OPT2	1,00	6,00	28,94	2,96	0,30	90 °C po dobu 12 hodin Otevřená atmosféra
3OPT3	1,00	8,00	38,59	3,94	0,30	
3OPT4	1,00	10,00	48,24	4,93	0,32	
4OPT2	1,25	4,00	36,18	1,76	0,30	
4OPT3	1,25	6,00	48,24	2,35	0,32	
4OPT4	1,25	10,00	60,29	2,94	0,40	
5OPT2	1,50	6,00	43,41	0,57	0,30	
5OPT3	1,50	8,00	57,88	0,76	0,39	
5OPT4	1,50	10,00	72,35	0,94	0,49	

V tomto případě výroby zkušebních těles už byl zaznamenán úspěch. Po době zrání 12 hodin při 90 °C v otevřené atmosféře byly všechny vzorky ztvrdlé (obrázek 24), a mohlo se tak přejít ke zjišťování vlastností zkušebních těles. Tělesa byla zkoušena hned po vychladnutí a odformování, to znamená ve stáří 12 hodin + doba potřebná k odformování, změření a zvažení jednotlivých těles. Přehled výsledků všech receptur je zaznamenán v tabulce 21 a grafické znázornění pevností je na obrázcích 25 a 26. Výsledné hodnoty jsou vždy průměrem hodnot zjištěných ze tří zkušebních těles velikosti 20x20x100 mm.



*Obrázek 24: Ztvrdlé vzorky po 12 hodinách zahřívání při 90 °C*

Tabulka 21: Fyzikálně mechanické parametry popílkových past v 2. etapě optimalizace

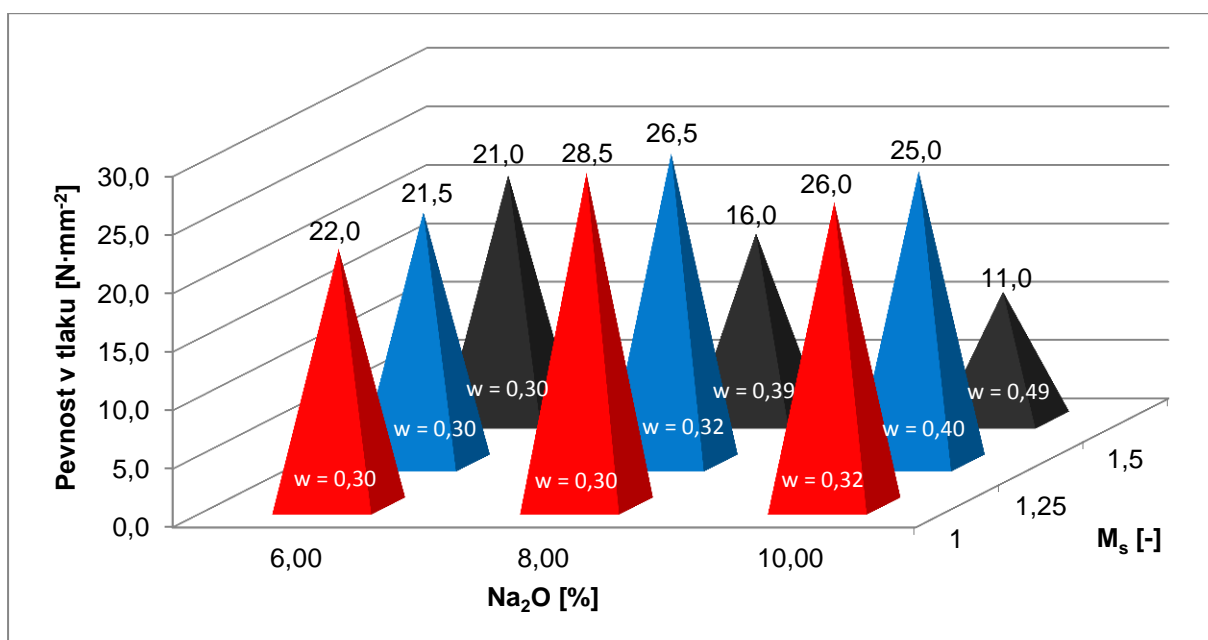
Vzorek			$M_s$ [-]	$Na_2O$ v aktivátorech [%] z hm. popílku	$w$ [-]	Objemová hmotnost [ $kg \cdot m^{-3}$ ]		Pevnost v tahu za ohybu [ $N \cdot mm^{-2}$ ]		Pevnost v tlaku [ $N \cdot mm^{-2}$ ]	
Zrání těles při 90 °C po dobu 12 hodin	3OPT2	1	1,00	6,00	0,30	1430	1400	3,7	4,3	20,0	22,0
		2				1360		4,7		25,0	
		3				1420		4,4		20,5	
	3OPT3	1	1,00	8,00	0,30	1480	1490	3,6	4,1	27,0	28,5
		2				1490		3,6		34,0	
		3				1500		5,1		25,0	
	3OPT4	1	1,00	10,00	0,32	1410	1460	2,1	3,1	21,0	26,0
		2				1510		3,6		29,5	
		3				1470		3,5		27,0	
	4OPT2	1	1,25	6,00	0,30	1440	1430	3,6	3,4	24,0	21,5
		2				1440		2,8		20,0	
		3				1420		3,7		20,0	
	4OPT3	1	1,25	8,00	0,32	1500	1510	3,6	3,4	27,5	26,5
		2				1520		3,6		25,5	
		3				1510		2,9		26,5	
	4OPT4	1	1,25	10,00	0,40	1460	1460	3,5	3,1	24,0	25,0
		2				1450		2,9		25,0	
		3				1460		2,8		26,5	
	5OPT2	1	1,5	6,00	0,30	1450	1440	2,9	3,1	21,5	21,0
		2				1400		2,8		19,0	
		3				1470		3,6		22,0	
	5OPT3	1	1,5	8,00	0,39	1440	1440	2,2	2,2	16,0	16,0
		2				1450		2,2		15,5	
		3				1440		2,3		16,0	
5OPT4	1	1,5	10,00	0,49	1410	1420	1,5	1,5	10,5	11,0	
	2				1390		1,5		9,5		
	3				1450		1,5		12,5		

Celkově bylo dosaženo pevností v tlaku, které se pohybovaly mezi 11 a 28,5  $N \cdot mm^{-2}$ . Receptury, které měly stejné množství celkového  $Na_2O = 6 \%$ , stejnou hodnotu vodního součinitele  $w = 0,3$ , ale jinou hodnotu silikátového modulu  $M_s$ , měly téměř stejnou výslednou pevnost v tlaku, a to v rozmezí 21,0 – 22,0  $N \cdot mm^{-2}$ . Z toho se dá usoudit, že silikátový modul nehraje stěžejní roli v nárůstu pevností při zahřívání. S rostoucím vodním součinitelem pak docházelo k odlučování alkálií a záměsové vody ze směsi, kterou popílek nebyl schopen pojmut. U těchto receptur byly zaznamenány menší pevnosti.

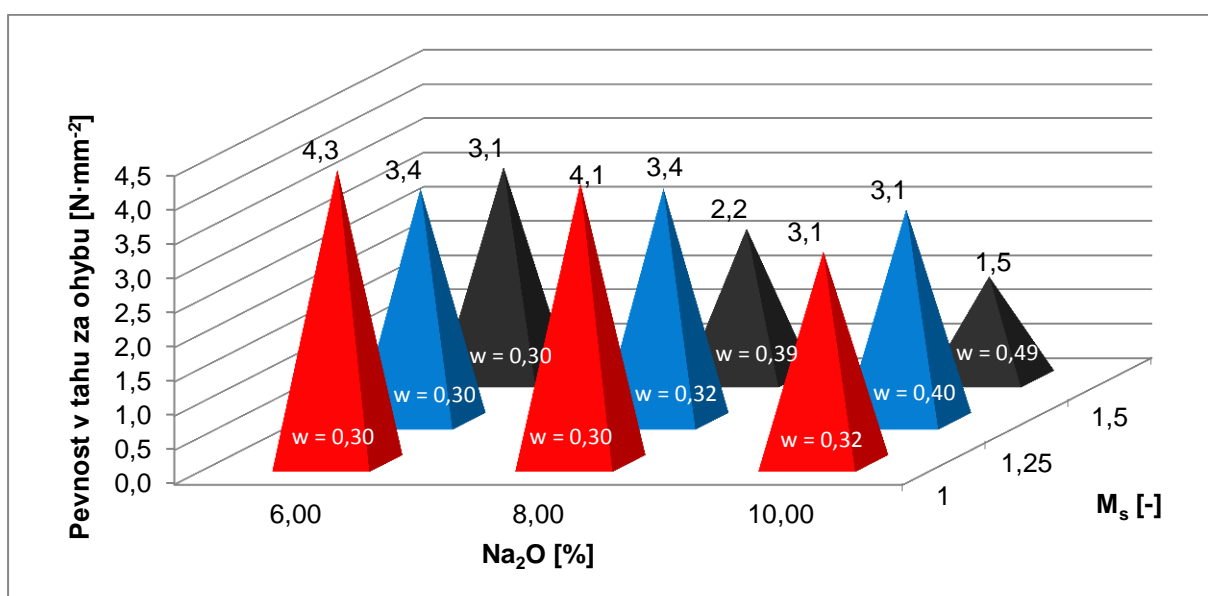
Při pohledu na receptury se silikátovým modulem  $M_s = 1$ , různým celkovým množstvím  $Na_2O$  a téměř totožným vodním součinitelem (receptura 4OPT4 má o 0,02 více) vidíme nárůst pevností receptury se 6 %  $Na_2O$  z hodnoty 22  $N \cdot mm^{-2}$  na hodnotu 28,5  $N \cdot mm^{-2}$  receptury s 8%  $Na_2O$ . Dalším přidáním  $Na_2O$  na hodnotu 10 % byla získána výsledná pevnost 26,0  $N \cdot mm^{-2}$ , z čehož vyplývá, že s dalším přidáním  $Na_2O$  už pevnost nenarůstala.

Díky odlišným vodním součinitelům některých receptur bylo možné odhadnout i vliv vodního součinitele na výsledné vlastnosti AAP. Receptury, které měly silikátový modul v hodnotě 1,5, vykazovaly i přes rostoucí množství  $\text{Na}_2\text{O}$  z 6 na 10 % značný pokles pevnosti vlivem zvyšujícího se vodního součinitele z hodnot 0,30 až na hodnotu 0,49. Z toho lze usoudit, že při alkalické aktivaci popílku jsou preferovány nižší hodnoty vodních součinitelů.

Finální recepturou pro výrobu kompozitů byla na základě 2. etapy optimalizace směsi zvolena receptura 3OPT3, která měla silikátový modul roven jedné a obsah  $\text{Na}_2\text{O}$  8 % z hmotnosti popílku.



Obrázek 25: Pevnost v tlaku receptur 2. etapy optimalizace po 12 hodinách



Obrázek 26: Pevnost v tahu za ohybu receptur 2. etapy optimalizace po 12 hodinách

### 4.5.3 Optimalizace – 3. etapa (finální receptura)

Ve druhé etapě optimalizace bylo potvrzeno, že při zvýšených teplotách (v tomto případě 90 °C) tvrdne popílek rychle a už po 12 hodinách působení zvýšené teploty lze pozorovat značné pevnosti, pohybující se okolo hodnoty 25 N·mm<sup>-2</sup>.

V této části optimalizace pak bylo úkolem vyrobit finální zkušební tělesa, která budou následně zkoušena v agresivních prostředích, a bude sledováno jejich chování ve vysokých teplotách. Jako vhodná varianta pro další modifikace směsi se zdála být varianta 3OPT3 s pevností v tlaku po 12 hodinách 28,5 N·mm<sup>-2</sup>, silikátovým modulem  $M_s = 1$  a množstvím  $\text{Na}_2\text{O} = 8$  %. Tabulka 22 uvádí přehled receptur vytvořených v této části optimalizace. Silikátový modul a množství  $\text{Na}_2\text{O}$  se nemění, mění se vodní součinitel a množství a druh kameniva. Kromě samotné popílkové pasty coby matrice bez kameniva byly navrženy dvě malty o různých vodních součinitelích a různém obsahu kameniva Žabčice frakce 0-4 mm. Stejně tak byly navrženy i dvě směsi s lehkým kamenivem Liapor. Nutno dodat, že kamenivo Liapor bylo dávkováno v nasáklém stavu a voda v něm obsažená byla započítána k vodnímu součiniteli. Dále bylo kamenivo Liapor dávkováno ve stejném objemu jako kamenivo Žabčice (množství kameniva Žabčice v receptuře C je objemově stejné jako množství kameniva Liapor v receptuře D).

Tabulka 22: Receptura popílkové pasty a malt – 3. etapa

Receptura	M <sub>s</sub> [-]	Na <sub>2</sub> O [%]	w [-]	Množství [kg·m <sup>-3</sup> ]						Podmínky zrání
				NaOH	Vodní sklo	Popílek	Kamenivo 0 - 4 mm		Voda	
							Žabčice	Liapor		
A	1	8	0,30	52	511	1324	-	-	55	90 °C po dobu 12 hodin
B	1	8	0,50	19	181	469	1407	-	113	
C	1	8	0,35	28	277	718	1077	-	65	
D	1	8	0,35	28	277	718	-	424	65	Otevřená atmosféra
E	1	8	0,50	19	181	469	-	555	113	

Zkušební tělesa byla vyrobena stejným způsobem jako v předešlé etapě optimalizace pouze s tím rozdílem, že bylo použito forem pro výrobu zkušebních těles o velikosti 40x40x160 mm. Po namíchání, uložení do forem a zrání po dobu 12 hodin při teplotě 90 °C v otevřené atmosféře byla tělesa z forem vyjmuta a následně po vychladnutí hned zkoušena na objemové hmotnosti a pevnosti. Pouze zkušební tělesa receptury E nebylo možno dál zkoušet, neboť docházelo k rozpadu těchto těles již při odformování, jak je znázorněno na obrázku 27.

Důvodem je nižší obsah popílku ve směsi a vyšší vodní součinitel (0,50) než u směsi D, která obsahovala více popílku a měla menší vodní součinitel (0,35).

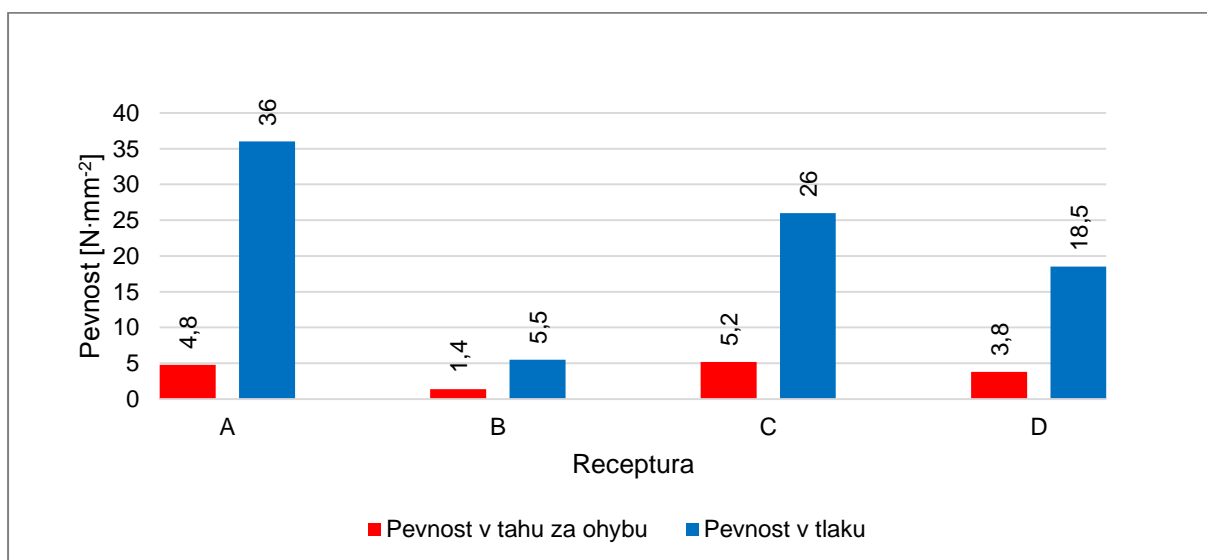


Obrázek 27: Vlevo – rozpad zkušebních těles receptury E po odformování, vpravo – zkušební těleso receptury C po odformování

Tabulka 23: Fyzikálně mechanické parametry finálních receptur

Podmínky zrání	Označení	$M_s$ [-]	Na <sub>2</sub> O v aktivátorech [%] z hm. popílku	w [-]	Objemová Hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]	Pevnost v tahu za ohybu [N·mm <sup>-2</sup> ]			Pevnost v tlaku [N·mm <sup>-2</sup> ]		
90 °C po dobu 12 hodin Otevřená atmosféra	A	1	8,00	0,30	1500	1500	4,9	4,8	33,0	36,0	
		2			1490		4,6		36,5		
		3			1500		5,0		38,5		
	B	1	1,00	8,00	0,50	1840	1870	1,4	1,4	5,0	5,5
		2				1890		1,4		4,5	
		3				1890		1,4		6,5	
	C	1	1,00	8,00	0,35	1750	1800	4,6	5,2	21,0	26,0
		2				1780		5,4		28,0	
		3				1880		5,7		29,0	
	D	1	1,00	8,00	0,35	1330	1290	3,7	3,8	20,0	18,5
		2				1300		4,0		17,5	
		3				1250		3,6		18,5	

V tabulce 23 jsou zobrazeny výsledky 3. etapy optimalizace receptury. Samotná popílková pasta dosáhla hodnoty pevnosti v tlaku  $36 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ , receptura B pak měla nižší pevnosti ( $5,5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ), jejichž příčinou byly stejné vlivy jako v případě receptury E – méně pojivové složky a vyšší vodní součinitel. Receptury C ( $26 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) a D ( $18,5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ), které obsahovaly více pojivové složky a menší vodní součinitel, dosáhly výrazně vyšších pevností, jak je graficky znázorněno na obrázku 28. Co se týče objemových hmotností, všechny se pohybují v oblasti srovnatelné s lehkými betony na bázi PC, a to od nejlehčí receptury D (Liapor) –  $1290 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  až po nejtěžší B (Žabčice) –  $1870 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .



Obrázek 28: Pevnosti 3. etapy optimalizace – zrání při 90 °C po dobu 12 hodin (pevnost po 12 hodinách)

Pro další zkoušky experimentální části práce tedy byly zvoleny receptury A, B, C a D. Receptura B, která měla velmi nízké pevnosti, byla pro další zkoušení začleněna také, aby bylo možné porovnat vlastnosti kompozitů o různých pevnostech po vystavení extrémním podmínkám. U ostatních receptur se zdály být počáteční pevnosti vcelku vhodné pro další zkoušení.

Byly tedy vyrobeny další zkušební sady všech těchto receptur (A, B, C, D) pro zkoušení pevností v různém stáří, pro zkoušení vlivu agresivního prostředí a vlivu působení vysokých teplot. V tabulce 24 je uveden přehled vyrobených zkušebních těles velikosti 40x40x160 mm pro zkoušení v jednotlivých časových obdobích. Zkušebních těles bylo pro zkoušení ve stáří 12 hodin vyrobeno 6 kusů, tedy o 3 více než u ostatních sad. Tato tělesa navíc pak sloužila jako náhradní. Zkušební tělesa ve stáří 28 a 56 dnů byla použita jako tělesa referenční při srovnávání s tělesy vystavenými extrémním podmínkám ve stejném stáří.

Tabulka 24: Celkový počet vyrobených zkušebních těles 40x40x160 mm

Předpokládané stáří při zkoušení	Receptura (počet vyrobených zkušebních těles)			
	A	B	C	D
12 hodin	6	6	6	6
7 dní	3	3	3	3
14 dní	3	3	3	3
28 dní	3	3	3	3
56 dní	3	3	3	3
28 dní - Agresivní prostředí ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Mg}^{2+}$ )	3x3	3x3	3x3	3x3
56 dní - Agresivní prostředí ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Mg}^{2+}$ )	3x3	3x3	3x3	3x3
28 dní - Vliv vysokých teplot (600, 800, 1000 °C)	2x3	2x3	2x3	2x3
Celkový počet těles pro jednu recepturu	42	42	42	42

## 4.6 Základní vlastnosti, vzhled

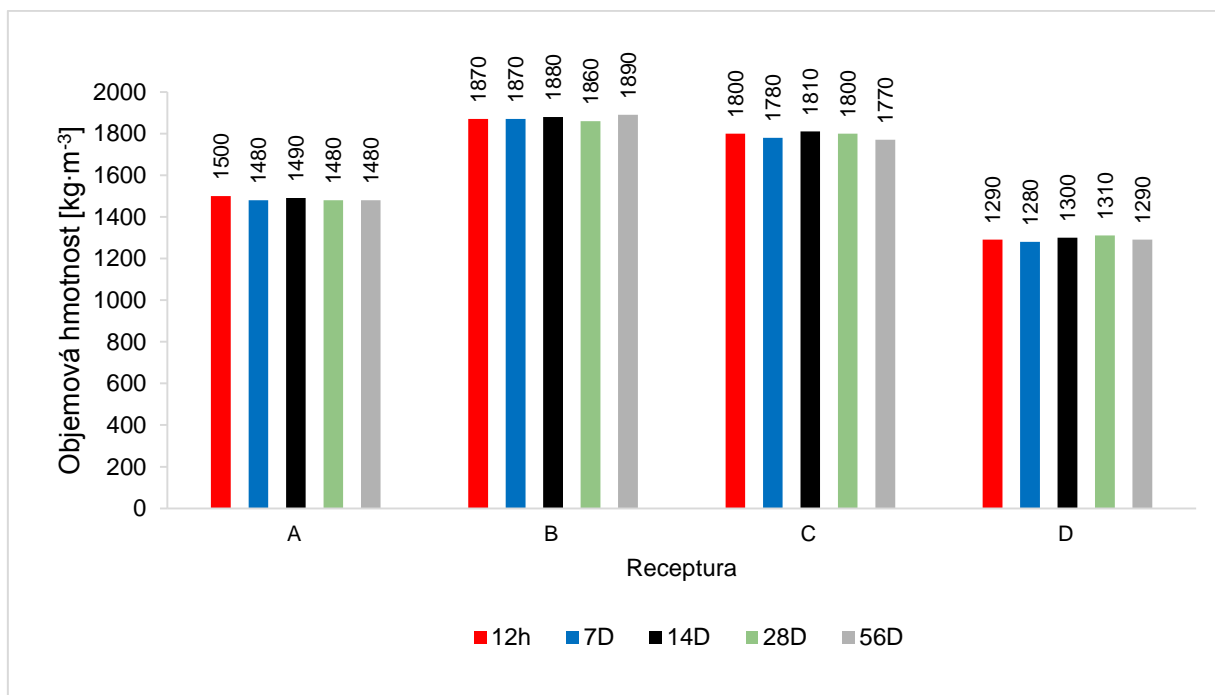
V této kapitole je uveden přehled pevností v tlaku, pevností v tahu za ohybu a objemových hmotností, které byly zjišťovány při stáří těles 12 hodin, 7, 14, 28 a 56 dní. Všechny tyto výsledné údaje jsou zobrazeny v tabulce 25 a hodnoty v ní uvedené jsou průměrnou hodnotou, která byla zjišťována na sadě skládající se vždy ze tří zkušebních těles o velikosti 40x40x160 mm. V této kapitole je také uveden celkový vzhled zkušebních těles i mikrostruktura zjištěná mikroskopii.

Tabulka 25: Základní fyzikálně mechanické vlastnosti finálních receptur v různých stářích

Hodnocená veličina	Receptura	Doba zrání těles				
		12h	7D	14D	28D	56D
Pevnost v tlaku [N·mm <sup>-2</sup> ]	A	36	36,5	38	40	40,5
	B	5,5	5,5	6	6,5	7
	C	26	26,5	28,5	28	27,5
	D	18,5	18	18,5	19	19
Pevnost v tahu za ohybu [N·mm <sup>-2</sup> ]	A	4,8	5,4	5,6	5,8	5,7
	B	1,4	1,5	1,6	1,5	1,4
	C	5,2	5,8	6,2	6,6	6,6
	D	3,8	3,9	4,4	4,5	4,6
Objemová hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]	A	1500	1480	1490	1480	1480
	B	1870	1870	1880	1860	1890
	C	1800	1780	1810	1800	1770
	D	1290	1280	1300	1310	1290

Objemové hmotnosti jsou zobrazeny na obrázku 29. Jejich velikost je závislá především na typu a množství použitého plniva. Největší objemovou hmotnost má tak receptura B, která obsahovala plniva nejvíce (Žabčice), nejmenší má pak receptura D, která obsahovala Liapor. Samotná matrice měla objemovou hmotnost okolo 1500 kg·m<sup>-3</sup>. Mírné kolísání objemových hmotností je pravděpodobně způsobeno různým obsahem pórů v matrici. Při míchání je do

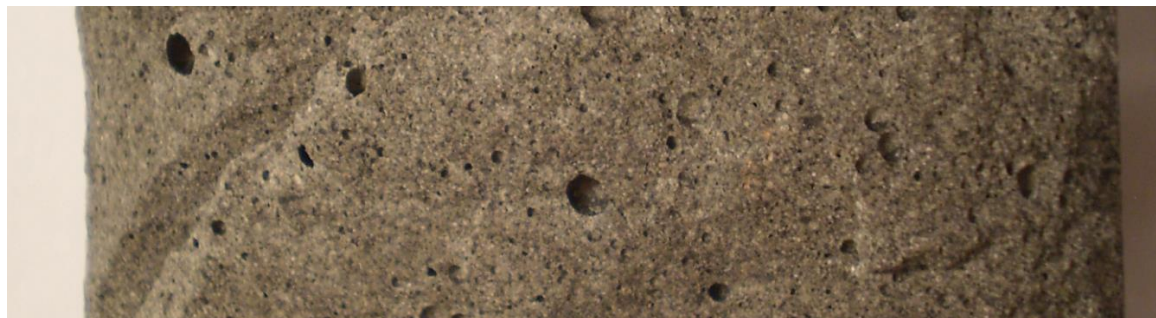
matrice přiveden vzduch, který následně není dokonale vypuzen při hutnění kvůli vysoké viskozitě čerstvé směsi. Dále samotná matrice ze své podstaty vykazuje určitou pórovitost, která je závislá na mnoha faktorech. Kromě velikosti vodního součinitele závisí také na charakteru popílku. Některé částice, jako například cenosféry z popílku, se také podílejí na pórovitosti. Výsledkem je pak struktura zobrazená na obrázku 30.



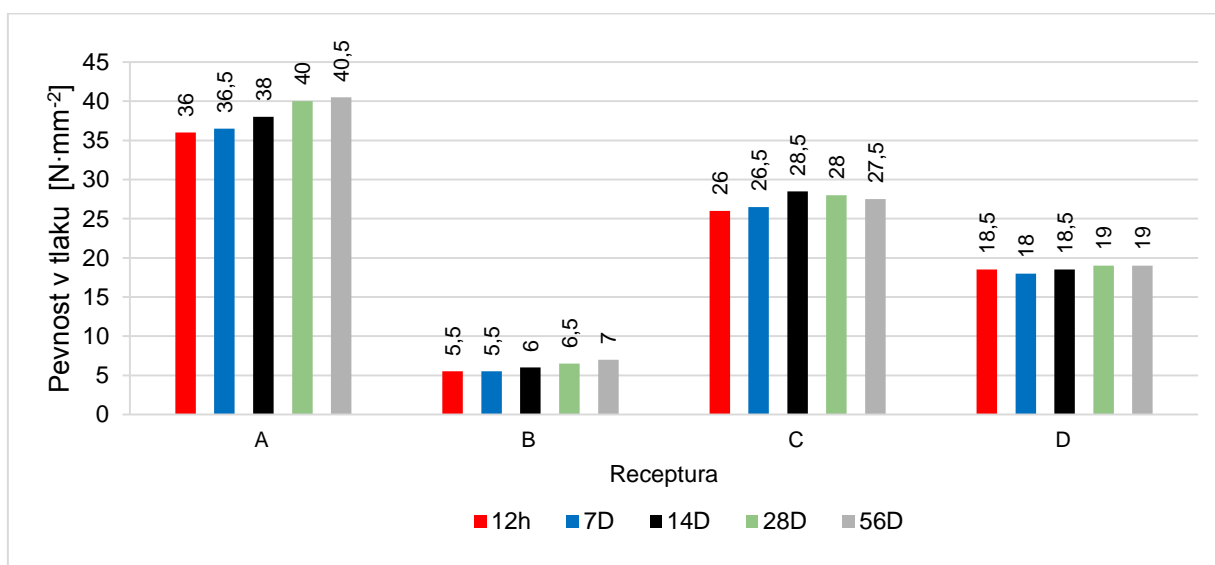
Obrázek 29: Objemové hmotnosti těles ve stáří 12 hodin, 7, 14, 28 a 56 dní

Při pohledu na obrázek 29, kde jsou uvedeny všechny pevnosti v tlaku, vidíme mírný vzestupný trend u všech receptur. Míra růstu pevností je však u všech receptur relativně nízká a rozdíl mezi pevností v tlaku receptury A ve stáří 12 hodin ( $36 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) a ve stáří 56 dní ( $40,5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) je pouhých  $4,5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ . U ostatních receptur je rozdíl ještě menší. Dá se tedy říci, že při alkalické aktivaci popílku při určité teplotě a době zahřívání lze určovat, jakým směrem se budou vyvíjet vlastnosti těles. Při  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  a 12 hodinách zahřívání se situace jeví takovým způsobem, že téměř konečných pevností je dosaženo v podstatě už ve stáří 12 hodin, avšak mírný růst se dá stále předpokládat. Recepturou, která dosáhla největší pevnosti v tlaku ve stáří 28 dní, byla ta bez použití kameniva jako plniva (samotná matrice A) s pevností  $40 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Receptura C, která měla ve stáří 28 dní pevnost v tlaku  $28 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ , tedy o  $12 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  méně než receptura A, naproti tomu vykazovala ve stejném stáří vyšší pevnost v tahu za ohybu, a to  $6,6 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ , tedy o  $0,8 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  více než A. Receptura C, která obsahovala hutné kamenivo, vykazovala sice nižší pevnosti v tlaku, ale zároveň vyšší

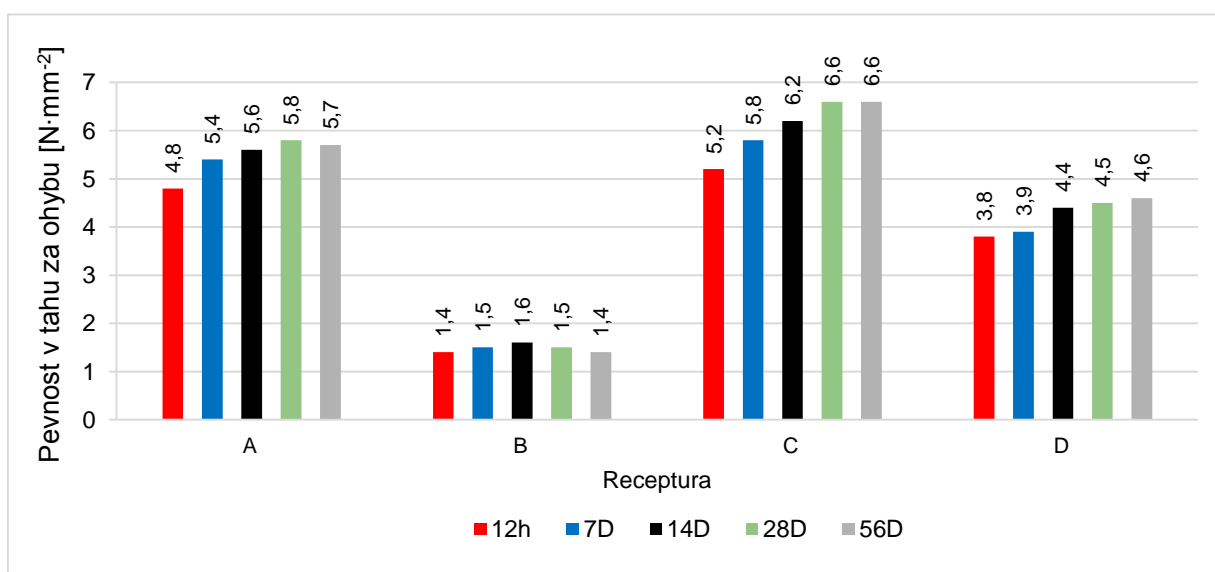
pevnosti v tahu za ohybu. U materiálů na bázi AAP lze tedy předpokládat vyšší pevnosti v tahu za ohybu u kompozitů, zároveň však vyšší pevnosti v tlaku u samotné matrice.



Obrázek 30: Pórovitý charakter samotné matrice

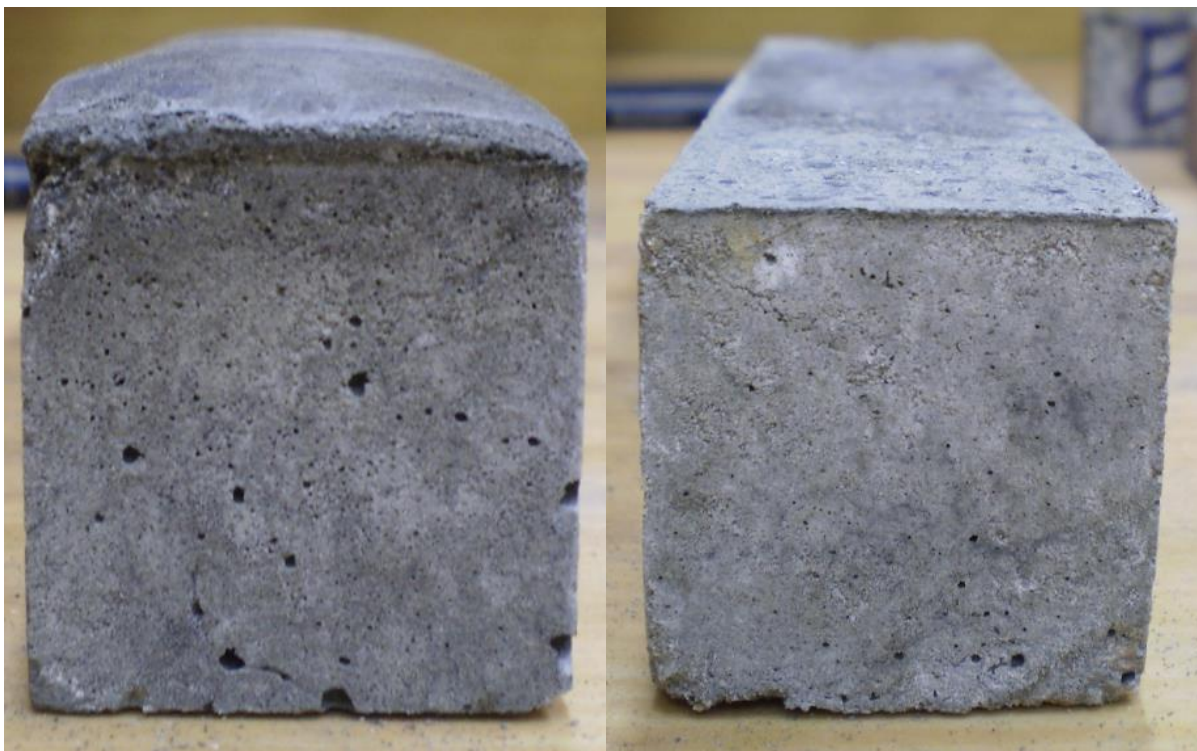


Obrázek 31: Pevnosti v tlaku těles ve stáří 12 hodin, 7, 14, 28 a 56 dní



Obrázek 32: Pevnosti v tahu za ohybu těles ve stáří 12 hodin, 7, 14, 28 a 56 dní

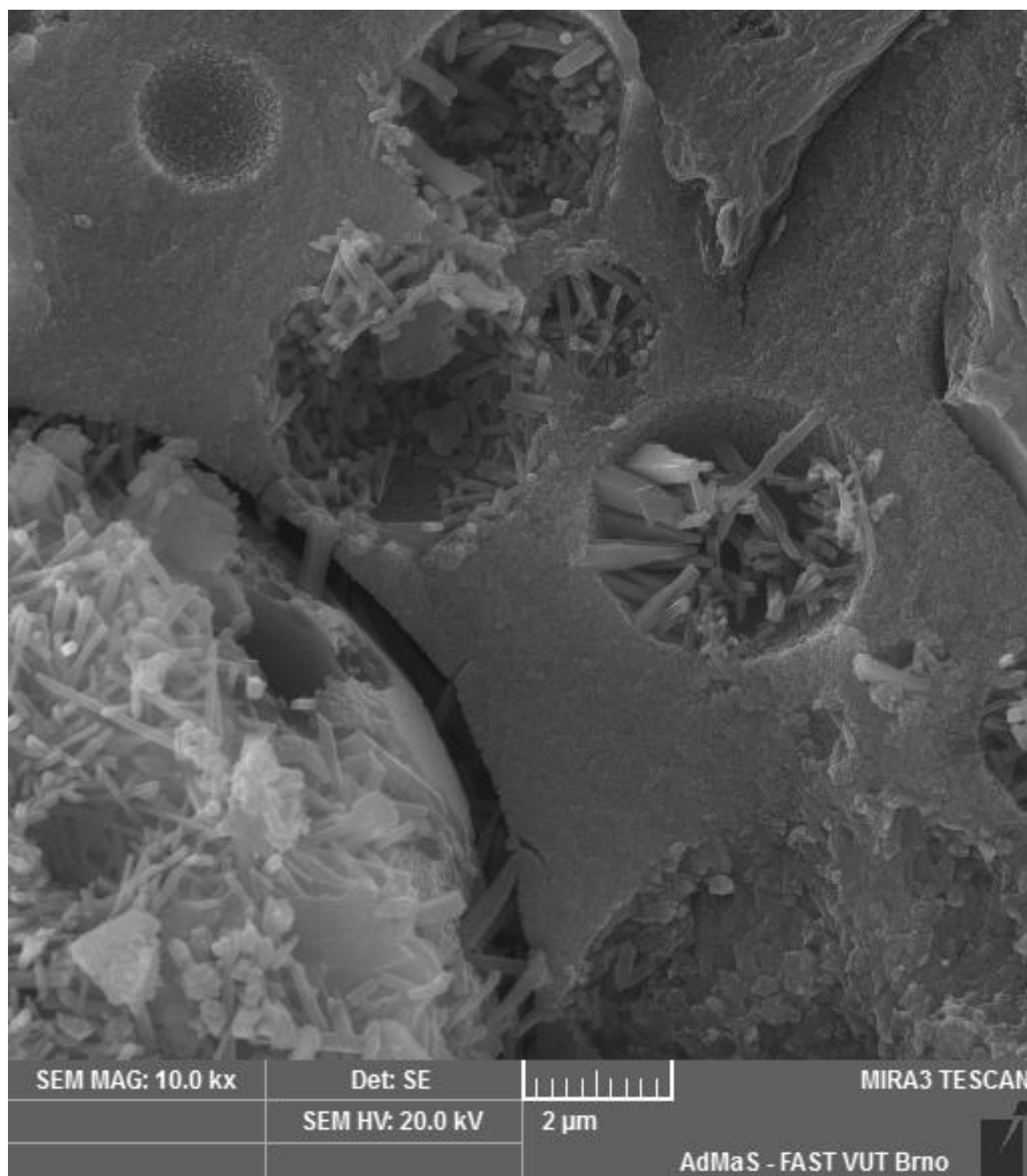
Je potřeba dodat, že na celkovou pórovitost AAP má pravděpodobně výrazný vliv i teplota zrání. Při teplotě zrání 90 °C a době zrání 12 hodin byl zaznamenán nárůst objemu těles. Hlavní příčinou může být vodní pára, která materiál vylehčuje a způsobuje vytlačování materiálu z horní strany (forma zde není překážkou). Na obrázku 33 je těleso receptury A, na které se tyto objemové změny projevily nejvíce, a pro porovnání je zobrazeno těleso receptury B, na které se změny výrazněji neprojevily. Důvodem, proč se objemové změny projevily více na tělesech receptury A, může být vznik hutnější a kompaktnější hmoty, ze které vodní páry následně neunikají ven, ale vytváří uzavřené póry. Toto tvrzení podporuje fakt, že povrch tělesa měl jednotný uzavřený povrch bez přítomnosti výraznějších trhlin. U receptury B, která vykazovala velmi nízké pevnosti a mírné drobení povrchu, je možné, že vodní pára odcházela ven, nebyla zadržována, a proto ani nedocházelo k výraznému objemovému růstu.



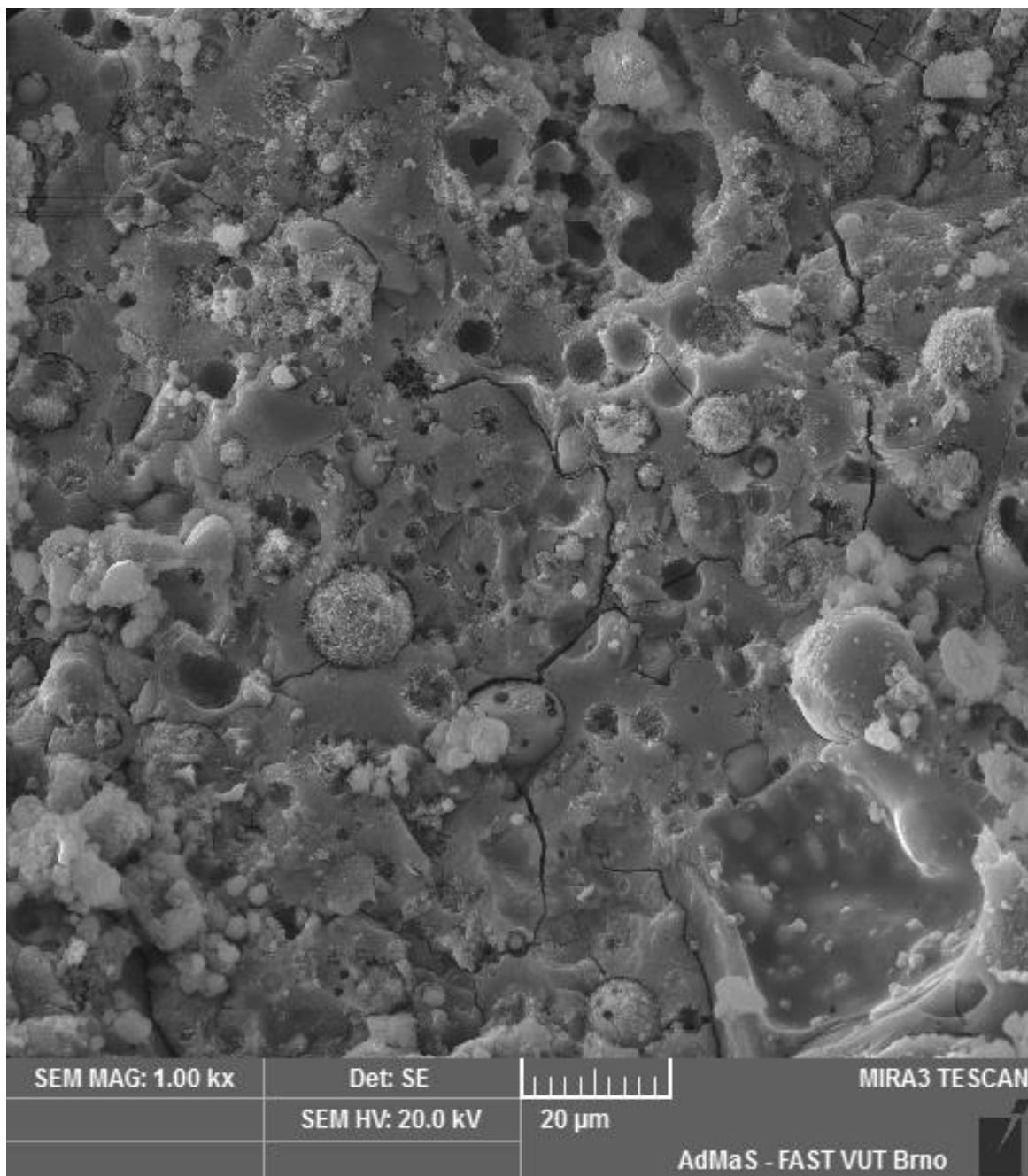
*Obrázek 33: Nárůst objemu těles při zrání (vlevo receptura A, vpravo receptura B)*

Pórovitý charakter je jasně patrný i na snímcích provedených pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Na obrázku 34 je znázorněn detail tělesa receptury A zvětšené 10 000x. Na snímku jsou patrné krystaly minerálů, pravděpodobně mullitu a křemene, které zčásti vyplňují prázdny prostor pórů v matrici. Na snímku matrice zvětšené 1000x (obrázek 35) jsou dále patrné trhliny, které mohou být přičítány zvětšování objemu materiálu ve formě během příliš vysoké teploty zahřívání. Při nižší teplotě zrání by nejspíše nedošlo k tak

výraznému vzniku defektů ve struktuře a pravděpodobně by se snížila pórovitost v důsledku menšího růstu objemu materiálu.



*Obrázek 34: Mikrostruktura matrice AAP*



*Obrázek 35: Vnitřní defekty matrice receptury A*

Co se týče vzhledu těles, nebyly zaznamenány výraznější výkvěty. Občasný řídký bílý povlak na povrchu těles se začal objevovat už po několika dnech po odformování, ale dále se nijak nezvětšoval a ve stáří 56 dní zůstal stále stejný.

## 4.7 Stanovení dynamického modulu pružnosti v tahu/tlaku

Dynamický modul pružnosti byl zjišťován na zkušebních tělesech všech receptur ve stáří 56 dní na sadě skládající se ze tří těles o rozměrech 40x40x160 mm. Pro zkoušení byla použita ultrazvuková impulzová metoda. Její podstatou je stanovení rychlosti šíření ultrazvukového vlnění v materiálu z doby průchodu ultrazvukového impulzu daným materiálem. Spolu s objemovou hmotností pak lze dynamický modul pružnosti v tahu/tlaku  $E_{cu}$  stanovit z následujícího vzorce, podle normy ČSN 73 1371: Nedestruktivní zkoušení betonu – Ultrazvuková impulzová metoda zkoušení betonu [49].

$$E_{cu} = \rho \cdot V_L^2 \cdot \frac{1}{k^2}$$

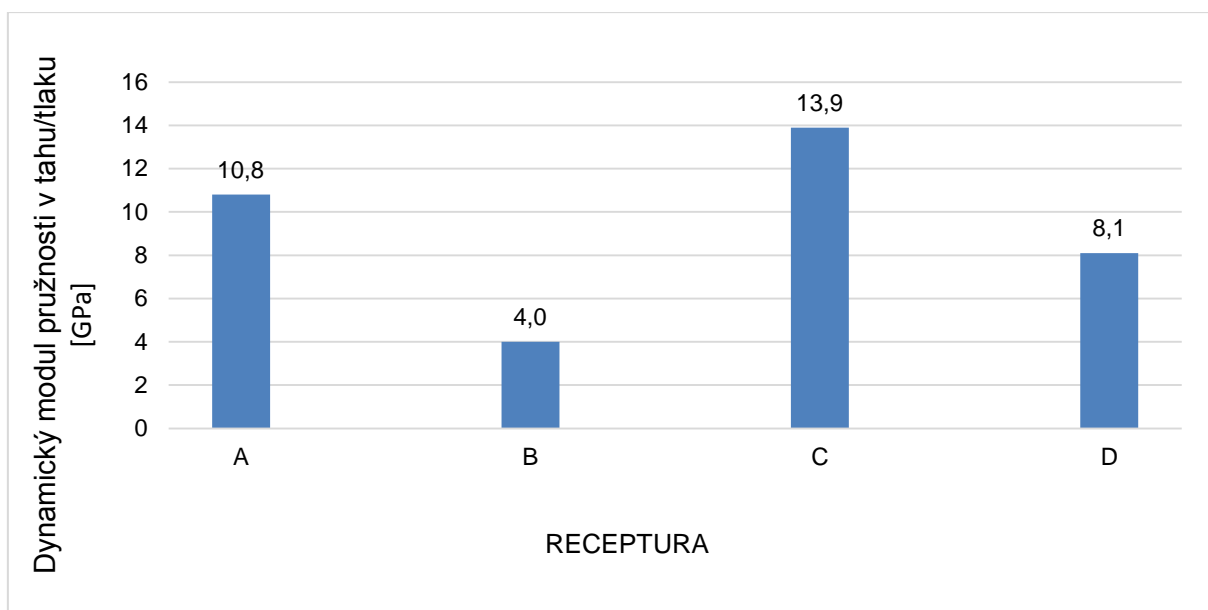
- $\rho$  – objemová hmotnost materiálu [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
- $V_L$  - rychlost šíření podélného ultrazvukového impulzu [ $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
- $k$  – součinitel rozměrnosti prostředí (jednorozměrné prostředí  $k = 1$ )

U kompozitních materiálů závisí hodnota modulu pružnosti na mnoha faktorech. Například modul pružnosti samotného kameniva bývá vždy vyšší než modul pružnosti samotné cementové pasty. Závisí také na hodnotě vodního součinitele, kdy s jeho vyšší hodnotou modul pružnosti klesá. Záleží i na objemové hmotnosti, pórovitosti a přítomnosti vnitřních defektů, jako jsou trhliny. S vyšší objemovou hmotností modul pružnosti roste, ale s vyšší pórovitostí naopak klesá. Všechny tyto faktory tak udávají směr, jakým se hodnota modulu pružnosti bude pohybovat, a z následujícího zjištění to pravděpodobně lze aplikovat i na materiály na bázi AAP.

Výsledné hodnoty dynamických modulů pružnosti jsou zaznamenány v tabulce 26. Všechny byly poměrně nízké. Oproti běžným betonům na bázi PC byly o 20 až 30 GPa menší a měly větší podobnost spíše s hodnotami cihly plně pálené nebo lehkých betonů. Nejvyšší dynamický modul pružnosti měla receptura C, a to 13,9 GPa (pevnost v tlaku = 27,5  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ). I přes to, že receptura A měla vyšší pevnost v tlaku (40,5  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ), měla hodnotu modulu pružnosti téměř o 4 GPa nižší, než receptura C. Samotná matrice měla vyšší pórovitost, a tak vytvoření kompozitu s kamenivem mělo za následek snížení celkového obsahu pórů ve struktuře záměnou za hutné kamenivo. Tím byla značně zvýšena hodnota modulu pružnosti. Receptura B pak měla nejnižší hodnotu modulu pružnosti, a to pouhé 4,0 GPa, neboť měla nejvyšší vodní součinitel  $w = 0,50$  a velmi nízké pevnosti. Dále z porovnání receptur C a D je jasné, že hodnota modulu pružnosti je větší v případě použití hutného kameniva.

Tabulka 26: Vyhodnocení těles ve stáří 56 dní

Vzorek		Rychlost šíření ultrazvukového impulzu [km·s <sup>-1</sup> ]	Dynamický modul pružnosti v tahu/tlaku [GPa]	Objemová hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]		Pevnost v tahu za ohybu [N·mm <sup>-2</sup> ]		Pevnost v tlaku [N·mm <sup>-2</sup> ]		
A	13	2,737	10,9	10,8	1460	1480	5,6	5,7	40,0	40,5
	14	2,699	10,9		1490		5,9		40,0	
	15	2,684	10,7		1480		5,7		41,0	
B	13	1,459	4,0	4,0	1890	1890	1,1	1,4	5,0	7,0
	14	1,450	4,0		1880		1,4		8,0	
	15	1,468	4,1		1900		1,7		7,5	
C	13	2,768	13,5	13,9	1760	1770	6,7	6,6	27,5	27,5
	14	2,815	14,0		1770		6,5		27,5	
	15	2,829	14,2		1770		6,5		28,0	
D	13	2,508	8,2	8,1	1300	1290	4,3	4,6	19,5	19,0
	14	2,503	8,0		1280		4,7		18,5	
	15	2,512	8,1		1280		4,9		18,5	



Obrázek 36: Dynamický modul pružnosti v tahu/tlaku (receptury A, B, C, D stáří 56 dní)

## 4.8 Působení vysokých teplot na AAP

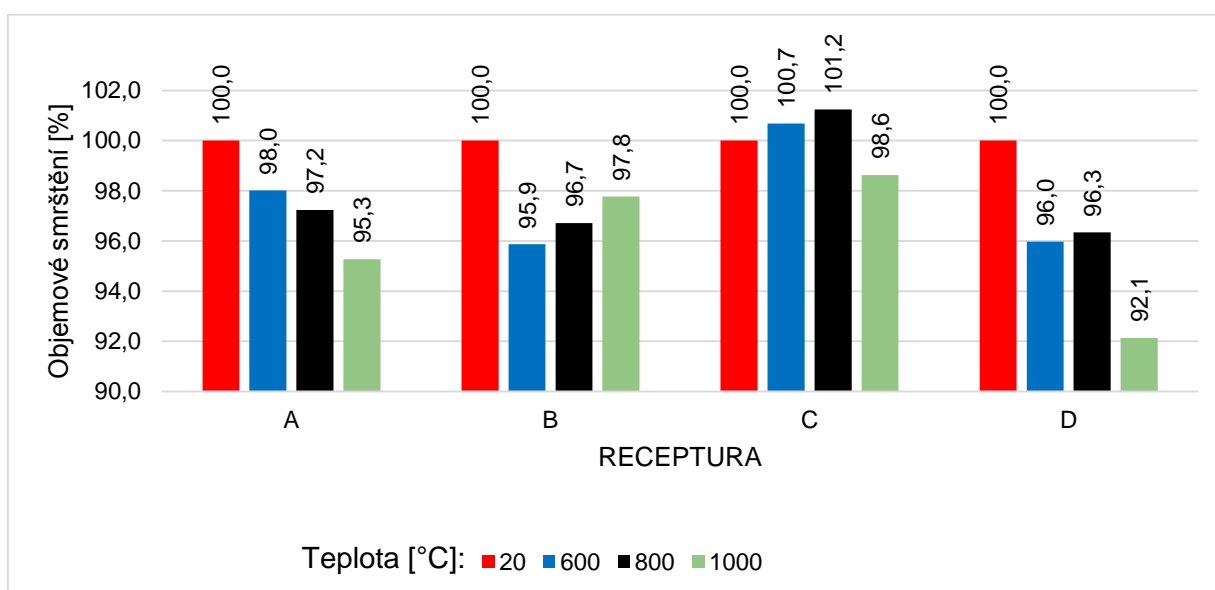
Tělesa pro zkoušení vlivu vysokých teplot na vlastnosti AAP měla stáří přibližně 28 dní. Při samotné zkoušce byla tělesa vložena do pece a byla zahřívána na teploty 600, 800 a 1000 °C rychlostí 10 °C za minutu bez teplotní výdrže. Po dosažení cílové teploty bylo těleso vyjmuto z pece ven a postupně ochlazeno na okolní teplotu 20±2 °C. Byly zjištěny základní fyzikálně mechanické vlastnosti těchto zkušebních těles, které jsou uvedeny v tabulce 27. Všechny výsledné hodnoty jsou průměrem z hodnot dvou zkušebních těles o velikosti 40x40x160 mm.

Tabulka 27: Vlastnosti těles zatížených vysokými teplotami

Teplota	Vzorek	Objemové smrštění [%] (konečný objem)		Ztráta hmotnosti [%] (konečná hmotnost)		Objemová hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]				Pevnost v tahu za ohybu [N·mm <sup>-2</sup> ]		Pevnost v tlaku [N·mm <sup>-2</sup> ]		
						Před výpalem		Po výpalu						
20	A 28 REF	-		-		1480		-		5,8		40,0		
600	A	1	98,5	98,0	84,7	83,5	1470	1490	1260	1260	4,6	4,8	42,5	41,5
		2	97,5		82,3		1500		1260		4,9		40,5	
800	A	1	98,4	97,2	79,8	81,0	1480	1490	1200	1240	0,0	0,0	25,0	27,0
		2	96,1		82,3		1490		1280		0,0		29,0	
1000	A	1	96,0	95,3	77,4	78,6	1480	1480	1190	1220	0,5	0,6	32,5	31,5
		2	94,6		79,8		1480		1250		0,6		30,5	
20	B 28 REF	-		-		1860		-		1,5		6,5		
600	B	1	96,3	95,9	92,0	90,0	1860	1870	1780	1760	1,5	1,6	11,1	11,5
		2	95,4		88,0		1870		1730		1,7		11,9	
800	B	1	97,3	96,7	90,9	89,8	1860	1870	1740	1740	0,9	1,2	12	11
		2	96,1		88,7		1870		1730		1,5		10	
1000	B	1	98,2	97,8	90,2	90,0	1860	1860	1710	1720	1,6	1,5	14,5	13
		2	97,4		89,9		1860		1720		1,4		11,5	
20	C 28 REF	-		-		1800		-		6,6		28		
600	C	1	101,1	100,7	88,9	88,9	1780	1790	1570	1590	4,1	4,4	27	26,5
		2	100,3		89,0		1800		1600		4,6		26	
800	C	1	102,2	101,2	89,2	88,7	1800	1800	1570	1580	2,3	2,6	19,5	21,5
		2	100,3		88,3		1800		1590		2,8		23,5	
1000	C	1	97,7	98,6	86,3	86,4	1800	1800	1590	1600	2,0	1,9	19,5	21,0
		2	99,6		86,5		1800		1600		1,8		22,5	
20	D 28 REF	-		-		1310		-		4,5		19		
600	D	1	95,3	96,0	86,7	85,5	1310	1310	1190	1160	4,2	4,1	19,5	18,0
		2	96,7		84,2		1300		1130		4,0		16,5	
800	D	1	95,3	96,3	78,6	78,7	1310	1310	1080	1070	1,9	1,9	12,5	11,5
		2	97,4		78,7		1310		1060		1,9		10,5	
1000	D	1	94,3	92,1	79,1	78,8	1310	1310	1100	1120	2,0	2,2	13,5	12,0
		2	89,9		78,4		1310		1140		2,4		10,5	

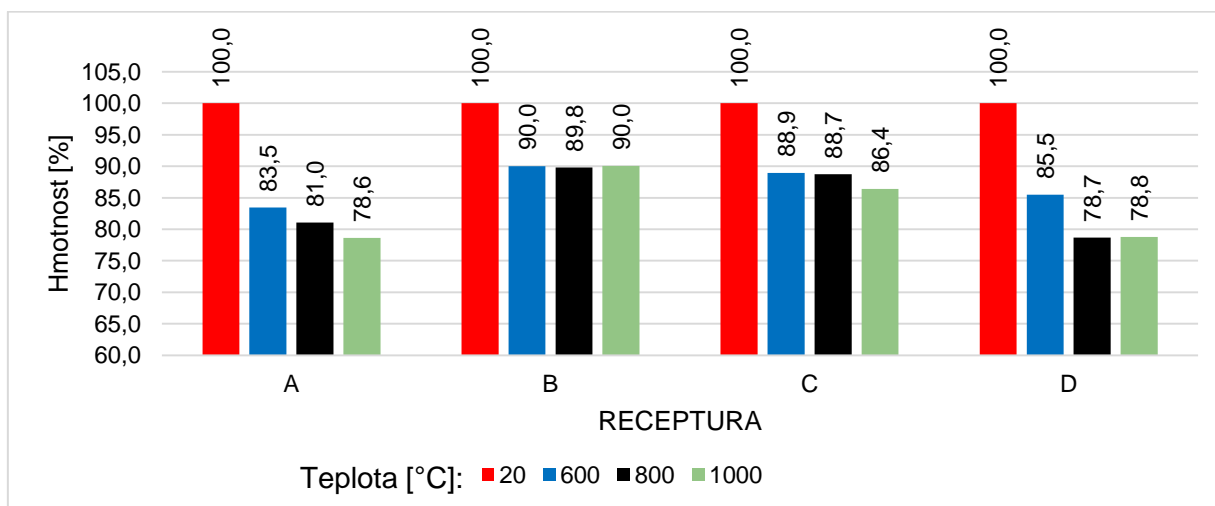
Při vystavení zkušebních těles vysokým teplotám bylo pozorováno rozdílné chování použitých receptur, jak bude následně popsáno. Při teplotě 800 °C byla zaznamenána vizuální změna, která pak byla jasně patrná při působení teploty 1000 °C. Jednalo se o celkovou přeměnu barvy a charakteru hmoty na cihlově červený a keramickému střepu podobný materiál zobrazený na obrázku 40 a 41. Všechny receptury pak měly rozdílné úbytky hmotnosti, celková objemová smrštění a změny objemových hmotností a pevností.

Na obrázku 37 je grafické znázornění objemového smrštění při vystavení vysokým teplotám. I přes to, že receptura B obsahovala oproti receptuře C více kameniva, měla objemovou hmotnost v průměru zhruba jen o  $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  větší. To bylo pravděpodobně způsobeno vylehčenější maticí s pórovitější strukturou v důsledku vyššího vodního součinitele. To znamená, že tyto dvě receptury tak měly podobnou objemovou hmotnost, ale odlišné množství kameniva, což mělo za následek rozdílné chování při vystavení vysokým teplotám. Při teplotě  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  byla tělesa receptury B zhruba na 96 % svého původního objemu. Tělesa receptury C si naopak udržovala objem jen mírně vyšší, takřka stejný, a oproti receptuře B byl zaznamenán téměř neměnný se tvar zkušebních těles. Tělesa receptury B tak hůře odolávala vysokým teplotám a vykazovala výraznější smrštění, pravděpodobně vlivem větší pórovitosti, tedy většího volného prostoru ve struktuře, do kterého se materiál může vlivem vysokých teplot smršťovat a slinovat. Výraznějšího smrštění pak dosáhla samotná matrice A a receptura D s Liaporem. Toto smršťování se velmi výrazně a nepříznivě projevuje vznikem velkého množství trhlin. Zatímco receptury B a C nevykazovaly žádné viditelné trhliny, tělesa receptury D v menší míře popraskaná byla a tělesa receptury A byla popraskaná velmi silně. Porovnání vzhledu všech těles vystavených  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  se nachází na obrázku 40 spolu s tělesem referenčním. Důvodem, proč došlo k tak masivnímu praskání a vzniku trhlin, je nejspíše absence kameniva, které hraje roli jakési kostry, která drží hmotu pohromadě a brání trhání těles vlivem vnitřního pnutí. Proto nejspíše receptury B ani C výraznější trhliny nevykazovaly.



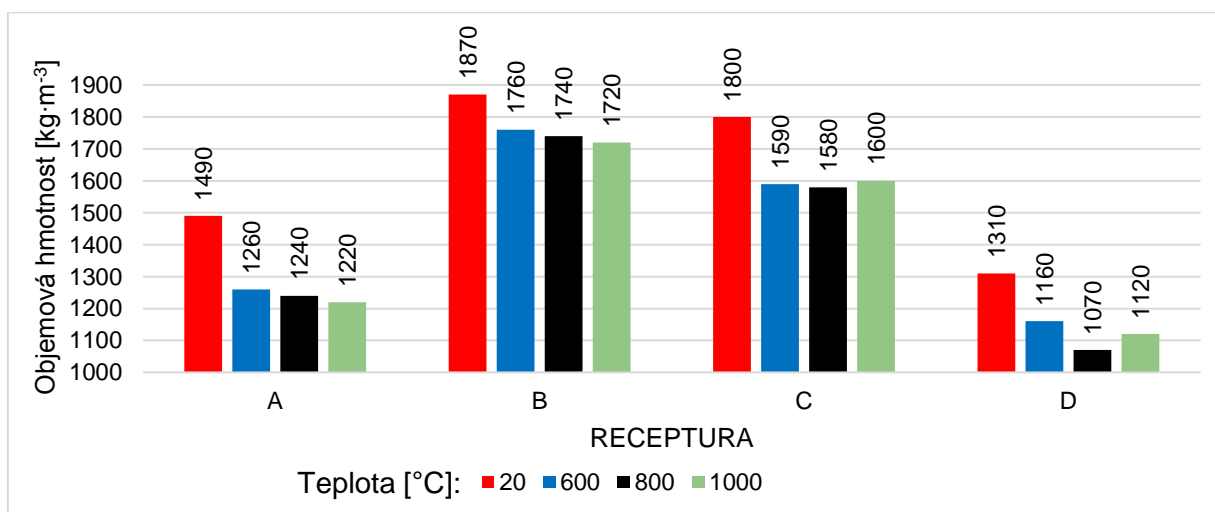
Obrázek 37: Objemové smrštění při působení různých teplot vztahované k původním rozměrům

Klesání hmotnosti zkušebních těles (obrázek 38) pak bylo způsobeno především dehydratací matrice a také v omezené míře rozkladem uhličitanů. Celkově se dá říci, že čím více obsahovala receptura hmotnostně popílku, tím více pak klesala hmotnost těles při vystavení vysokým teplotám. U receptur A a D hmotnost klesala více (zhruba o 21 %), než v případě receptur B a C (zhruba o 10-15 %) z důvodu většího množství dehydratovaných NASH gelů v matrici. Celkově s rostoucí teplotou pak hmotnost klesala čím dál méně. Při pohledu na receptury B a C je vidět, že s přibývajícím teplotou změny už tolik viditelné nejsou.



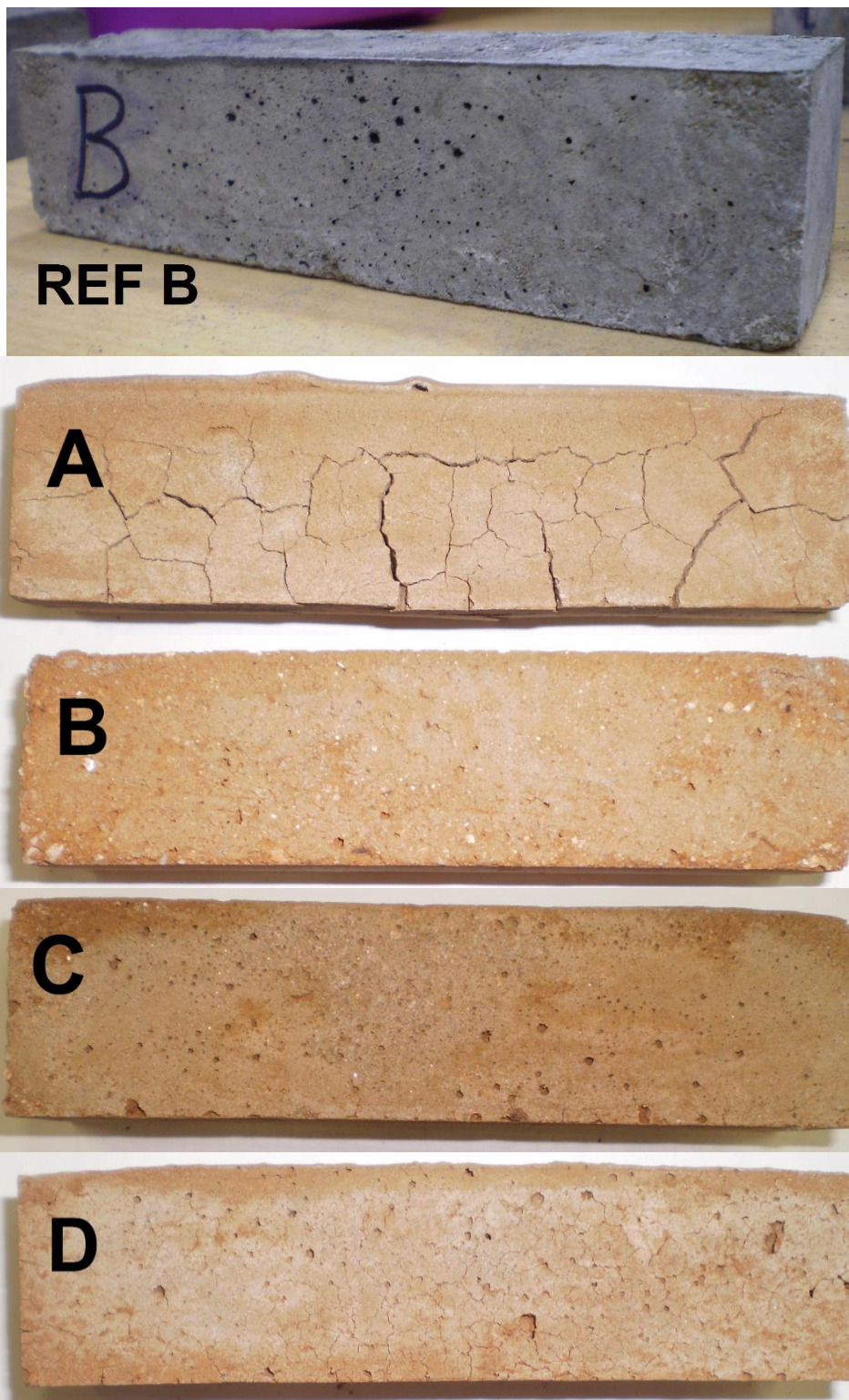
Obrázek 38: Změna hmotnosti při působení různých teplot vztažená k původní hmotnosti

Ze změn objemů a hmotností (obrázky 37, 38) je zřejmé, že se měnila i objemová hmotnost. Pokles hmotností zkušebních těles a rozdílné smršťování mělo za následek odlišný pokles objemových hmotností jednotlivých receptur. Receptura B v závislosti na teplotě o 90 až 130  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a receptura C až o 200  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Nejvíce byl pokles patrný u receptury A, a to o 230 až 270  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

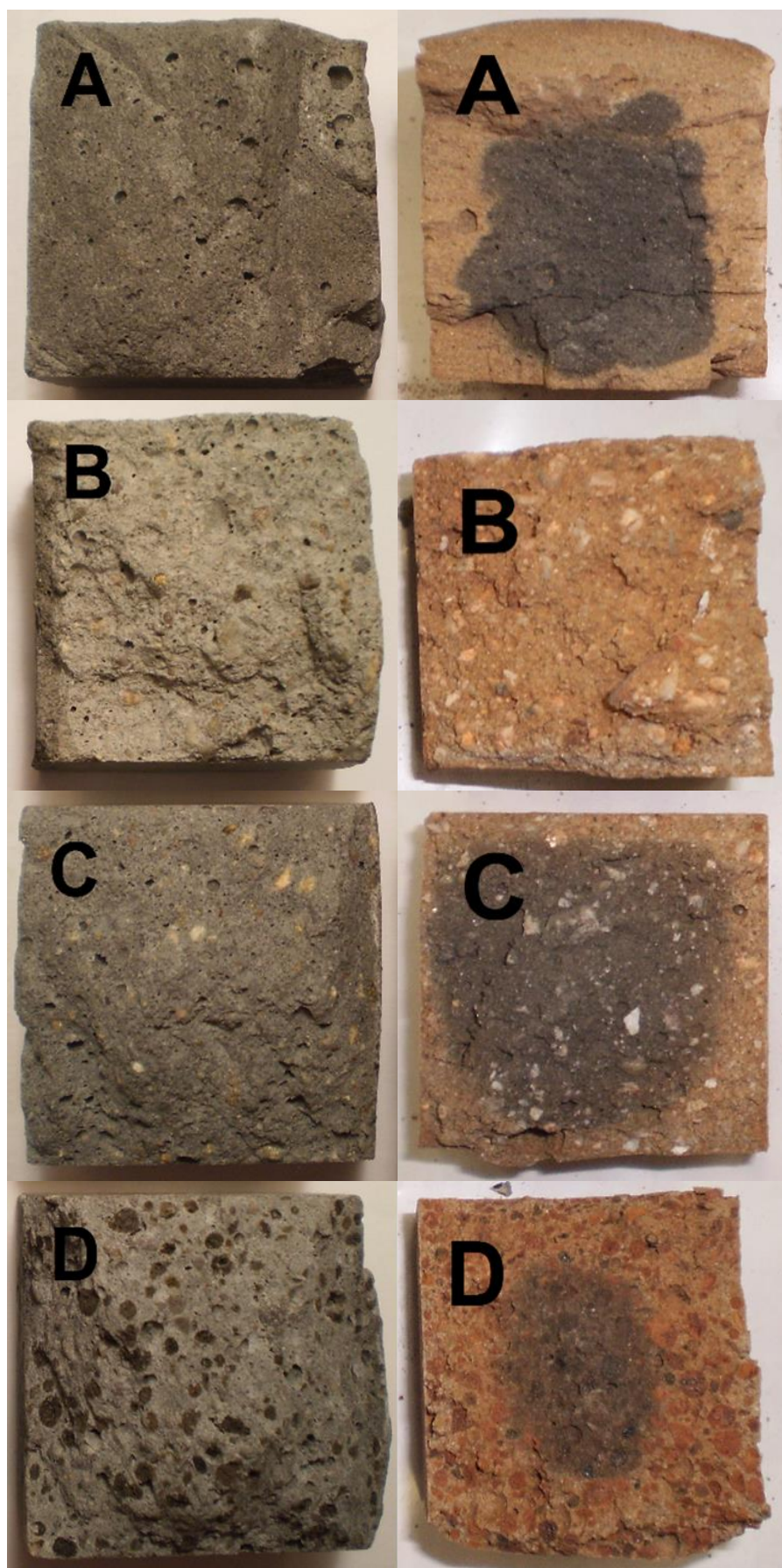


Obrázek 39: Změna objemové hmotnosti při působení různých teplot

Na obrázku 40 jsou tělesa vystavená teplotám 1000 °C. Jak bylo zmíněno, největší sklon ke vzniku trhlin měla samotná matrice. Na dalším obrázku 41 je pak znázorněn charakter lomu.



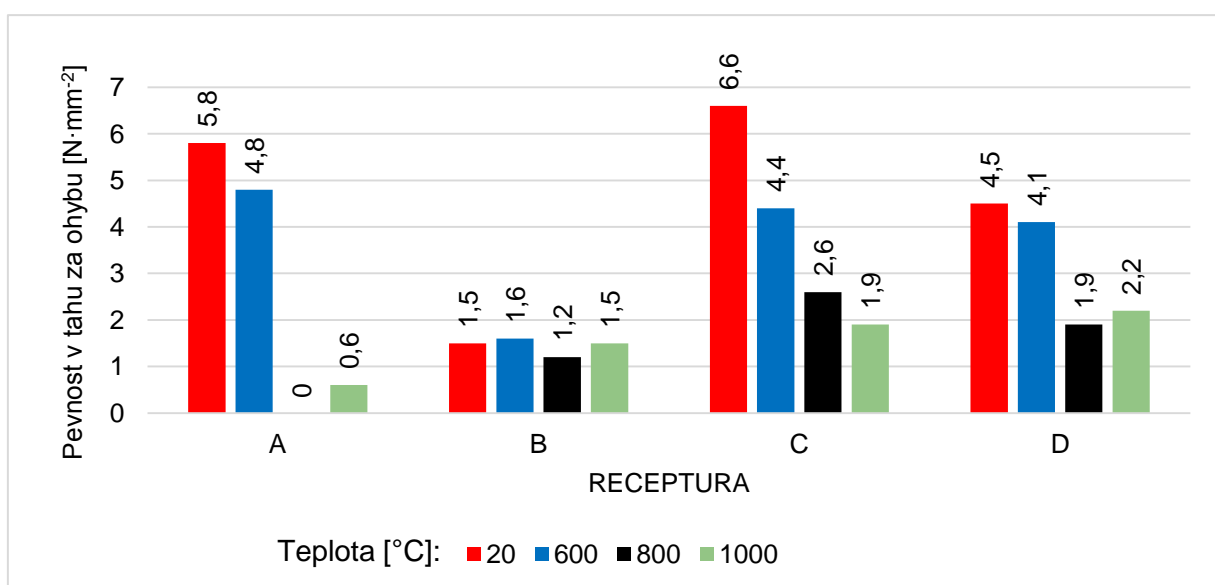
*Obrázek 40: Pohled na tělesa vystavená teplotě 1000 °C*



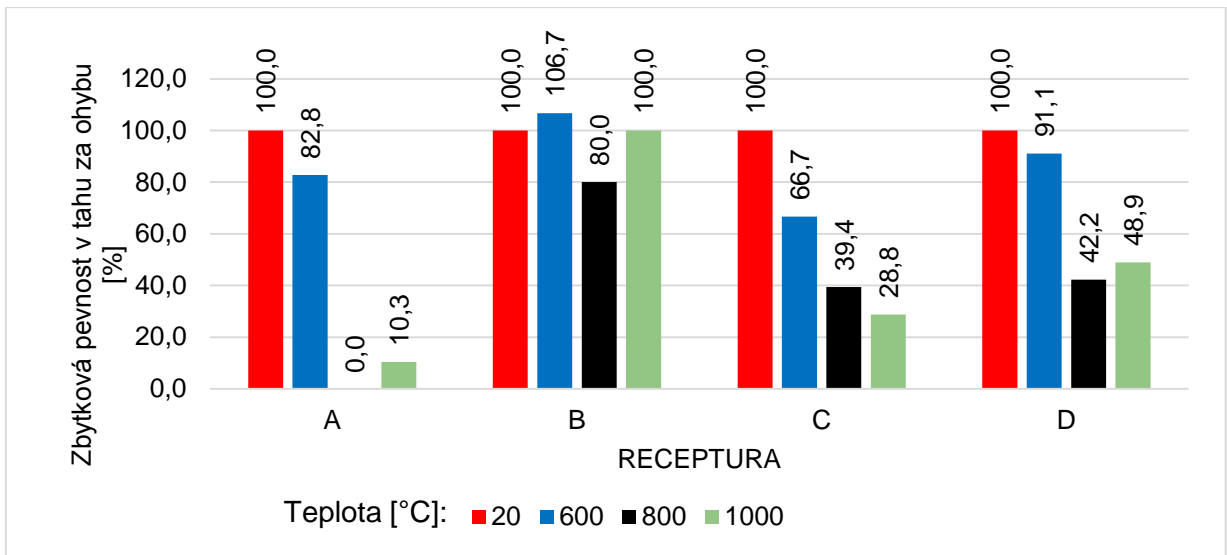
Obrázek 41: Detail lomu referenčních těles a těles vystavených teplotě 1000 °C

Zmíněné trhliny pak měly u receptury A výrazný vliv na pevnosti v tahu za ohybu, které byly velmi nízké, až prakticky nulové. Nebýt těchto trhlín, pravděpodobně by i pevnost v tlaku mohla být vyšší, vzhledem k hutnějšímu střepu, který na první pohled výpalem vznikl. Matrice i přes výrazné poškození trhlinami stále vykazovala značné pevnosti ( $31,5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  při působení  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Odlišný vzhled hutnější matrice bez většího obsahu viditelných pórů tělesa vystaveného  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  oproti tělesu referenčnímu je dobře viditelný při pohledu na obrázek 41.

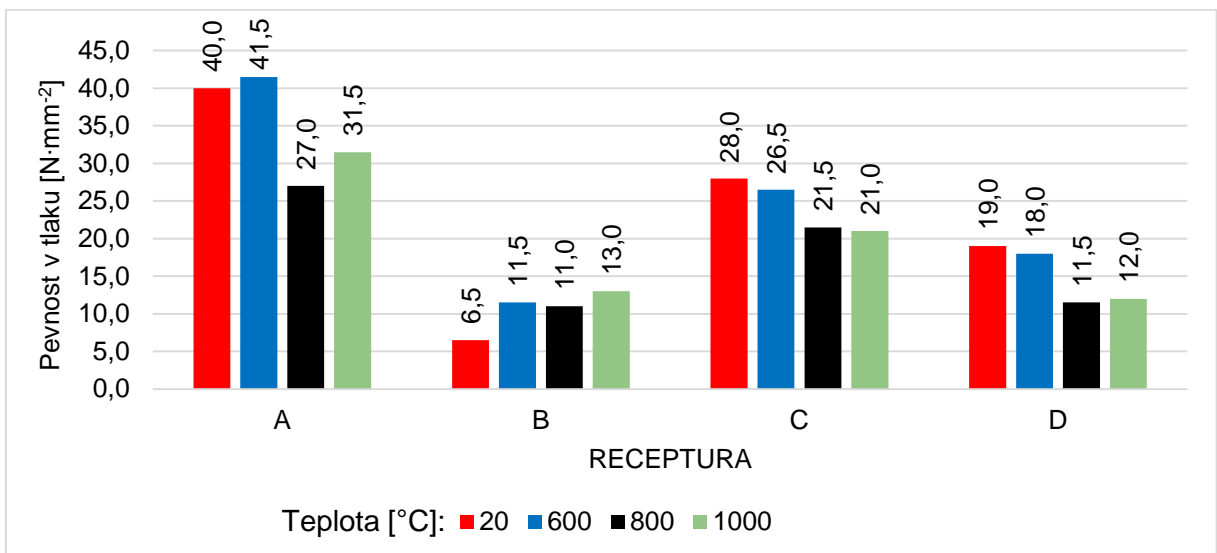
Překvapivě velmi dobře se v žáru chovala tělesa receptury B. U této receptury byl jako u jediné zaznamenán růst pevnosti v tlaku, která i přes velmi nízké referenční hodnoty vykazovala nárůst se zvyšující se teplotou zahřívání. Navíc i pevnosti v tahu za ohybu (obrázek 42,43) u všech receptur v důsledku působení vysokých teplot klesaly, s výjimkou receptury B. U té se výrazněji neměnily, a to pravděpodobně díky použití většího množství kameniva a zabránění vzniku trhlín. Patrně nejlépe se v žáru osvědčila receptura C, která vykazovala nejmenší smrštění s nízkou tvorbou trhlín a pokles pevnosti z 28 jen na  $21 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Pevnost v tahu za ohybu však klesala z původní referenční hodnoty  $6,6 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  vždy s přírůstkem teploty  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  přibližně o jednu třetinu. Při teplotě  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  tak vykazovala hodnotu už jen  $1,9 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Samotná matrice (receptura A) se v žáru chová nejméně výhodně. Značný vznik trhlín, ztráta pevnosti v tahu za ohybu a větší smršťování u samotné matrice potvrzuje lepší chování kompozitů, a to jak z hutného kameniva, tak i z lehkého kameniva Liapor, u kterého však byl vznik trhlín a smršťování značnější než v případě použití kameniva hutného. Průběh všech pevností v tlaku je pak graficky zobrazen na obrázcích 44 a 45.



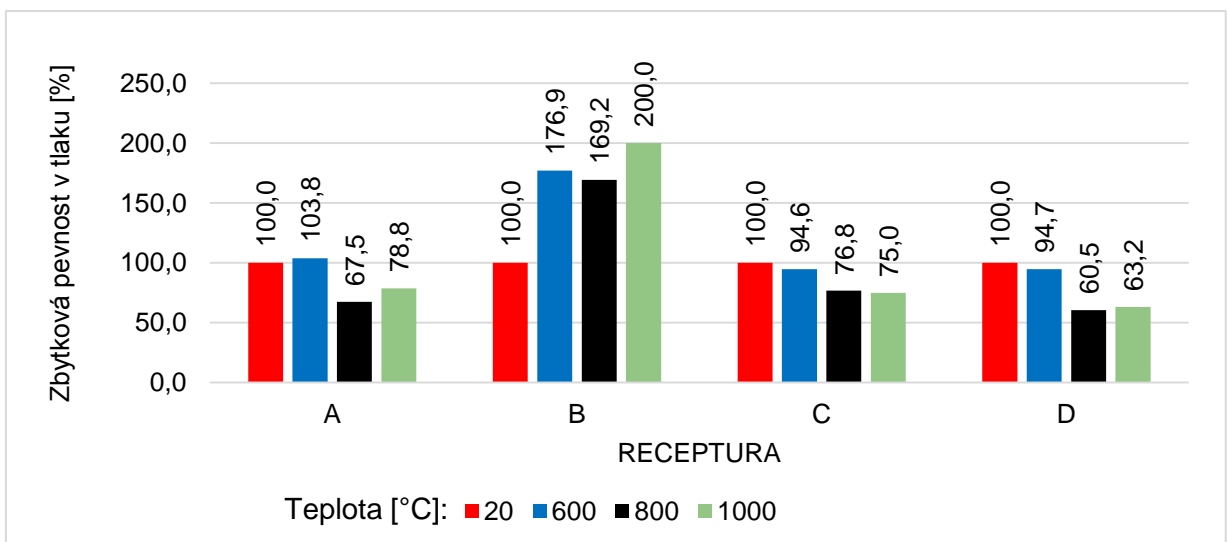
Obrázek 42: Pevnost v tahu za ohybu těles vystavených vysokým teplotám



Obrázek 43: Zbytková pevnost v tahu za ohybu těles vystavených vysokým teplotám



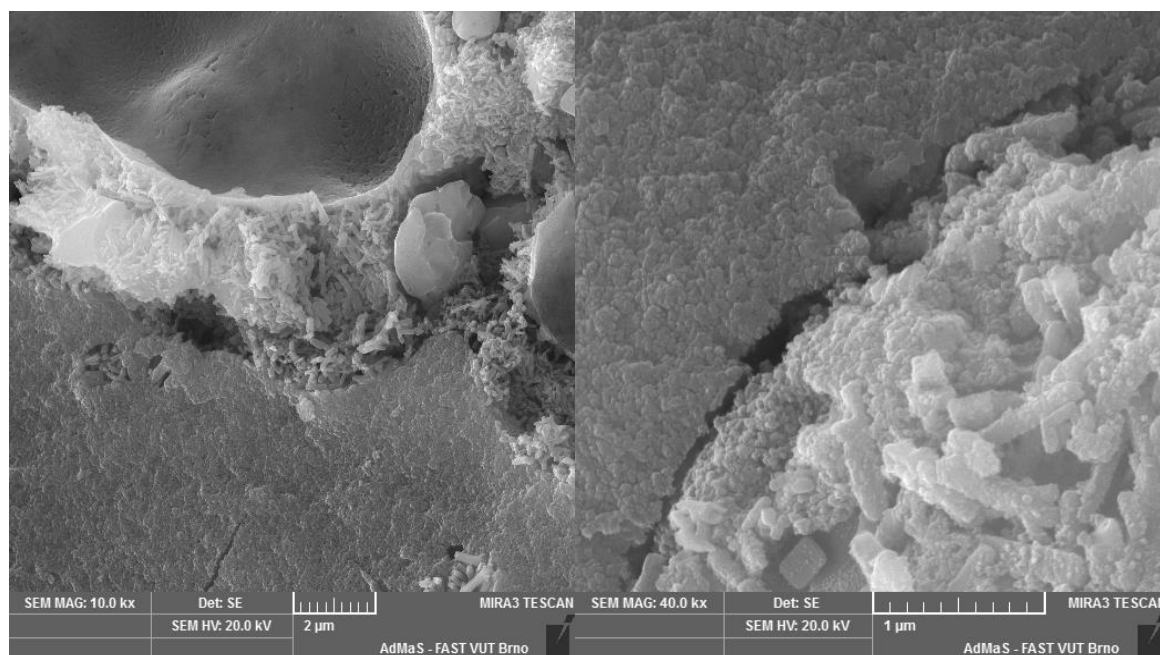
Obrázek 44: Pevnosti v tlaku těles vystavených vysokým teplotám



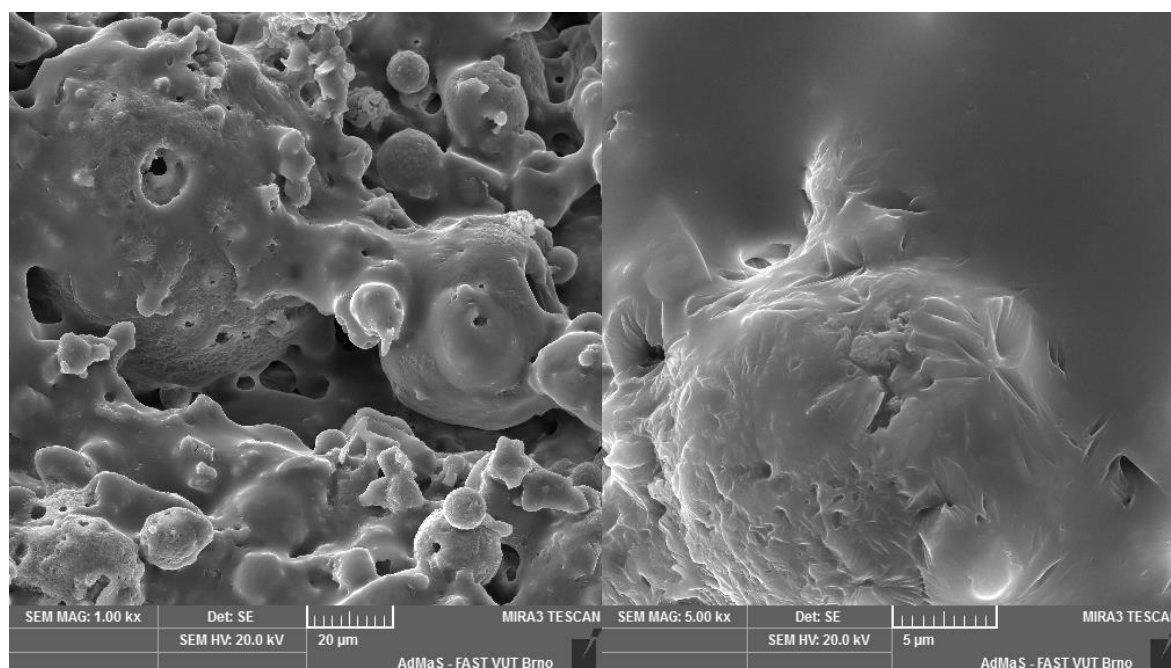
Obrázek 45: Zbytková pevnost v tlaku těles vystavených vysokým teplotám

## 4.8.1 Mikroskopie

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie bylo nahlédnuto do mikrostruktury referenčních těles a těles matrice vystavených vysokým teplotám, viz obrázky 46, 47.



*Obrázek 46: Mikrostruktura matrice AAP referenčních těles – receptura A*



*Obrázek 47: Mikrostruktura matrice AAP vystavená teplotě 1000 °C – receptura A*

Na obrázku 46 vidíme amorfni strukturu NASH gelů, která přechází na strukturu semikrystalickou a následně až krystalickou v podobě minerálů, které byly obsaženy již v samotném popílku. Přechod amorfni a krystalické struktury je tak v místech částice popílku.

Na obrázku 47 je zobrazena struktura matrice vystavené teplotě 1000 °C. Ze snímků je patrné slinování a tvorba taveniny. Zároveň je při zvětšení 1000x zřejmá výrazná mezerovitost. Pokud zohledníme pokles objemu u samotné matrice o pouhých 5 % a snížení hmotnosti o zhruba 20 %, výsledkem je struktura, která si zachovává téměř původní objem, ale hmotnost a tím i objemová hmotnost díky dehydrataci matrice klesají. Natavováním matrice pak vzniká mezerovitá hmota. Objemová hmotnost tak klesá z hodnoty 1490 na 1220 kg·m<sup>-3</sup>, tedy o celých o 270 kg·m<sup>-3</sup>. Zároveň i pevnost v tlaku zůstává stále velmi příznivá, klesá jen o zhruba 20 až 30 %. Pevnost v tlaku by byla pravděpodobně i vyšší, pokud by nedocházelo k tvorbě trhlin v důsledku vnitřního pnutí. Pevnost v tahu za ohybu je pak téměř nulová, tento problém lze však řešit pomocí použití kameniva jako plniva. Jeho použitím byl omezen vznik trhlin a pevnost v tahu za ohybu se pak pohybovala mezi 30 až 100 % původní pevnosti v závislosti na receptuře.

#### 4.8.2 RTG difrakce

V tabulce 28 jsou zaznamenány minerály, které byly nalezeny v jednotlivých recepturách po vystavení teplotám 600, 800 a 1000 °C.

*Tabulka 28: Mineralogické složení AAP vystavených vysokým teplotám*

Receptura	Teplota [°C]	Identifikovaný minerál
A	REF	β křemen, mullit, herchelit
	600	β křemen, mullit, herchelit
	800	β křemen, mullit, herchelit
	1000	β křemen, mullit, vyšší obsah skelné fáze
B	REF	β křemen, mullit, herchelit, hydrosodalit, živce, stopově jílové minerály
	600	β křemen, mullit, hydrosodalit, živce
	800	β křemen, mullit, herchelit, živce
	1000	β křemen, mullit, stopově hydrosodalit, vyšší obsah skelné fáze
C	REF	β křemen, mullit, hydrosodalit, živce, stopově jílové minerály
	600	β křemen, mullit, hydrosodalit, živce
	800	β křemen, mullit, stopově herchelit, živce
	1000	β křemen, mullit, hydrosodalit, živce, vyšší obsah skelné fáze
D	REF	β křemen, mullit, herchelit, stopově hydrosodalit
	600	β křemen, mullit, herchelit, goethit
	800	β křemen, mullit, goethit
	1000	β křemen, mullit, herchelit, vyšší obsah skelné fáze

Všechny receptury obsahovaly především mullit a β křemen z popílku. Receptury B a C s hutným kamenivem pak obsahovaly i živce. Dá se říci, že mineralogické složení se při

vystavení vysokým teplotám výrazně nemění, ale zvyšuje se především množství skelné fáze, která je výrazněji patrná při vystavení teplotě 1000 °C.

#### 4.9 Vliv působení agresivního prostředí

Po namíchání a odformování byla zkušební tělesa o rozměrech 40x40x160 mm uložena do třech různých agresivních prostředí, obsahujících hořečnaté, síranové a dusičnanové ionty s následujícími koncentracemi:

- Sírany ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) – 36000 mg/l
- Chloridy ( $\text{MgCl}_2$ ) – 1000 mg/l
- Dusičnany ( $\text{KNO}_3$ ) – 110000 mg/l

Do každého prostředí bylo uloženo vždy 6 těles. První tři tělesa byla vyjmuta po 28 dnech a byla porovnána s tělesy referenčními ve stáří 28 dnů. Další tři tělesa pak byla vyjmuta po 56 dnech a byla porovnána s tělesy referenčními ve stáří 56 dnů.



Obrázek 48: Tělesa receptury A po vyjmutí z agresivního prostředí po 56 dnech a oschnutí (vlevo  $\text{Mg}^{2+}$ , uprostřed  $\text{NO}_3^-$ , vpravo  $\text{SO}_4^{2-}$ )

Tělesa receptury A po vyjmutí z agresivního prostředí po 56 dnech jsou zobrazena na obrázku 48. Nejvýrazněji se projevilo prostředí s obsahem síranových iontů, kdy po oschnutí byla tělesa pokryta výkvěty nejvíce. Vliv dusičnanových iontů se na tělesech ve formě výkvětů projevil méně a tělesa vystavená hořečnatým iontům pak nebyla pokryta výkvěty téměř vůbec. Na fyzikálně mechanických vlastnostech se agresivní prostředí nijak neprojevilo a byly stejné jako u referenčních těles, ale sorpční vlastnosti byly u jednotlivých prostředí jiné. Například po 56 dnech byla hmotnost receptury A po vystavení hořečnatým iontům o 1,34 % větší, zatímco po vystavení dusičnanovým iontům byla větší o celých 14,21 %. Dá se tedy

řící, že schopnost absorbovat agresivní prostředí závisí na typu prostředí, a tato vlastnost pak souvisí i se zvětšující se objemovou hmotností těles po jejich vyjmutí. Ionty  $Mg^{2+}$  pronikaly do materiálu nejméně, z dlouhodobého vystavení by pak měly pravděpodobně na fyzikálně mechanické vlastnosti nejmenší vliv. V tabulkách 29 a 30 jsou uvedeny výsledky fyzikálně mechanických vlastností jednotlivých receptur po vyjmutí z agresivního prostředí po 28 a 56 dnech.

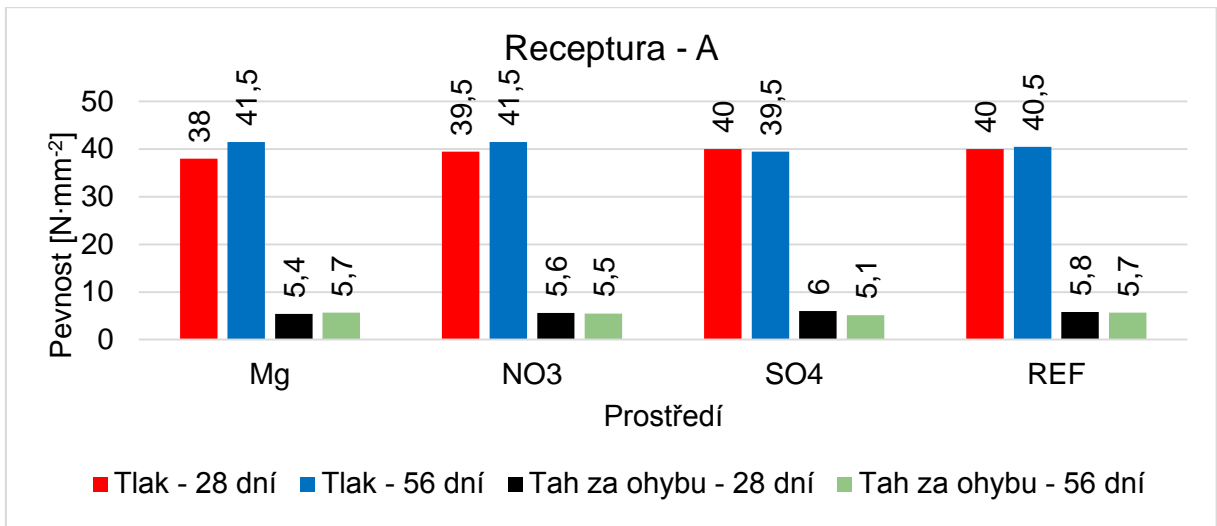
Tabulka 29: Vyhodnocení vlivu agresivního prostředí – 28 dní

Vzorek	Prostředí	Velikost absorpce roztoku [%]		Objemová hmotnost [ $kg \cdot m^{-3}$ ]				Pevnost v tahu za ohybu [ $N \cdot mm^{-2}$ ]		Pevnost v tlaku [ $N \cdot mm^{-2}$ ]		
				Před vložením		Po vyjmutí						
A	$Mg^{2+}$	16	2,83	1,34	1490	1490	1530	1510	5,3	5,4	37,0	38,0
		17	0,77		1500		1510		6,0		38,0	
		18	0,43		1480		1480		4,9		38,5	
	$NO_3^-$	19	14,05	14,21	1470	1480	1680	1690	5,0	5,6	40,5	39,5
		20	14,66		1460		1670		6,0		36,5	
		21	13,92		1520		1730		5,8		41,5	
	$SO_4^{2-}$	22	12,50	12,13	1430	1440	1610	1620	5,3	6,0	40,5	40,0
		23	11,74		1430		1600		6,4		38,0	
		24	12,15		1470		1650		6,2		41,5	
B	$Mg^{2+}$	16	7,16	5,93	1830	1870	1960	1980	1,3	1,8	5,0	5,5
		17	5,43		1900		2000		2,0		6,5	
		18	5,19		1890		1990		2,1		5,5	
	$NO_3^-$	19	5,40	5,34	1930	1900	2040	2010	1,6	1,4	6,0	6,5
		20	5,25		1880		1980		0,9		6,5	
		21	5,36		1900		2010		1,6		7,0	
	$SO_4^{2-}$	22	6,11	4,96	1890	1910	2010	2010	1,5	1,4	6,0	5,5
		23	3,57		1960		2030		1,7		6,5	
		24	5,18		1880		1980		1,1		4,5	
C	$Mg^{2+}$	16	4,33	3,88	1640	1680	1710	1750	5,8	6,4	30,0	28,5
		17	4,22		1670		1740		6,6		29,5	
		18	3,10		1740		1790		6,8		25,5	
	$NO_3^-$	19	6,38	5,90	1720	1750	1830	1850	6,2	6,4	28,0	26,5
		20	6,41		1760		1880		6,3		24,5	
		21	4,90		1760		1850		6,7		26,5	
	$SO_4^{2-}$	22	4,53	4,51	1680	1720	1750	1800	6,6	6,5	27,5	27,5
		23	4,42		1740		1820		6,8		27,5	
		24	4,56		1740		1820		6,1		27,5	
D	$Mg^{2+}$	16	5,61	5,27	1250	1260	1320	1330	5,1	4,6	19,5	19,0
		17	4,75		1290		1350		5,0		19,0	
		18	5,44		1240		1310		3,8		18,0	
	$NO_3^-$	19	11,36	11,87	1170	1220	1300	1360	4,9	4,6	18,0	17,5
		20	12,94		1230		1380		4,1		17,5	
		21	11,30		1260		1410		4,8		17,0	
	$SO_4^{2-}$	22	11,67	10,41	1170	1220	1310	1350	3,9	4,2	18,0	18,5
		23	9,97		1230		1350		4,2		19,0	
		24	9,59		1270		1390		4,4		19,0	

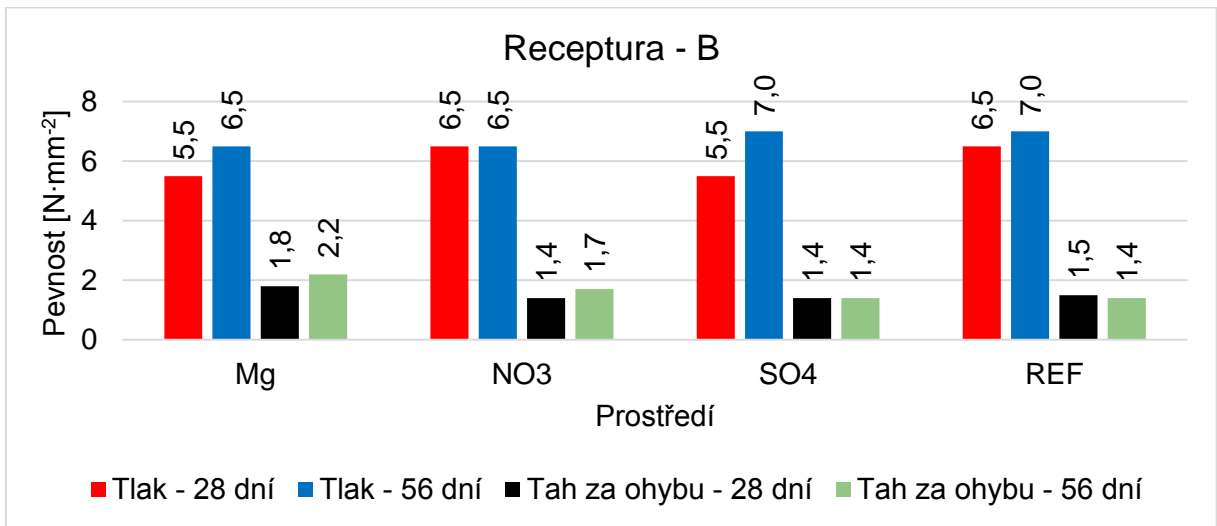
Tabulka 30: Vyhodnocení vlivu agresivního prostředí – 56 dní

Vzorek	Prostředí	Velikost absorpce agresivního prostředí [%]		Objemová hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]				Pevnost v tahu za ohybu [N·mm <sup>-2</sup> ]		Pevnost v tlaku [N·mm <sup>-2</sup> ]		
				Před vložením		Po vyjmutí						
A	Mg <sup>2+</sup>	16	1,84	1,15	1470	1480	1500	1500	5,5	5,7	41,5	41,5
		17	0,71		1490		1500		5,7		42,0	
		18	0,90		1480		1500		6,0		40,5	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	19	12,93	13,48	1470	1450	1660	1640	5,4	5,5	41,0	41,5
		20	14,00		1390		1580		5,6		41,5	
		21	13,51		1480		1680		5,4		41,5	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22	12,19	12,80	1480	1490	1670	1690	5,2	5,1	40,5	39,5
		23	13,26		1480		1680		5,4		40,5	
		24	12,95		1520		1720		4,8		37,0	
B	Mg <sup>2+</sup>	16	3,94	4,80	1890	1870	1960	1960	2,5	2,2	6,5	6,5
		17	3,85		1910		1990		2,4		6,0	
		18	6,63		1820		1940		1,7		6,5	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	19	6,57	6,40	1900	1910	2020	2030	1,7	1,7	7,0	6,5
		20	6,63		1900		2020		1,8		6,5	
		21	6,01		1930		2050		1,6		6,5	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22	10,42	5,85	1800	1890	1990	2000	1,3	1,4	7,0	7,0
		23	1,88		1960		2000		1,6		7,5	
		24	5,24		1910		2010		1,4		6,0	
C	Mg <sup>2+</sup>	16	3,78	2,92	1680	1720	1740	1770	6,3	6,6	28,0	28,5
		17	2,80		1750		1800		6,9		29,0	
		18	2,18		1740		1780		6,7		28,0	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	19	5,67	5,97	1800	1770	1900	1870	6,4	6,5	28,0	28,0
		20	5,54		1770		1860		6,6		27,5	
		21	6,71		1730		1840		6,4		28,0	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22	1,93	4,41	1760	1740	1790	1810	6,7	6,4	27,0	27,0
		23	4,33		1740		1810		6,2		26,5	
		24	6,96		1720		1840		6,4		27,5	
D	Mg <sup>2+</sup>	16	6,44	6,98	1270	1250	1350	1340	4,6	4,6	16,0	17,5
		17	7,92		1230		1330		4,7		19,0	
		18	6,58		1260		1340		4,6		18,0	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	19	9,23	12,20	1280	1270	1390	1420	4,7	4,8	18,0	18,5
		20	13,07		1290		1450		4,9		18,0	
		21	14,30		1230		1410		4,7		19,0	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22	11,15	10,51	1220	1230	1360	1360	4,4	4,3	17,5	18,0
		23	9,68		1240		1360		4,3		17,5	
		24	10,68		1230		1370		4,2		18,5	

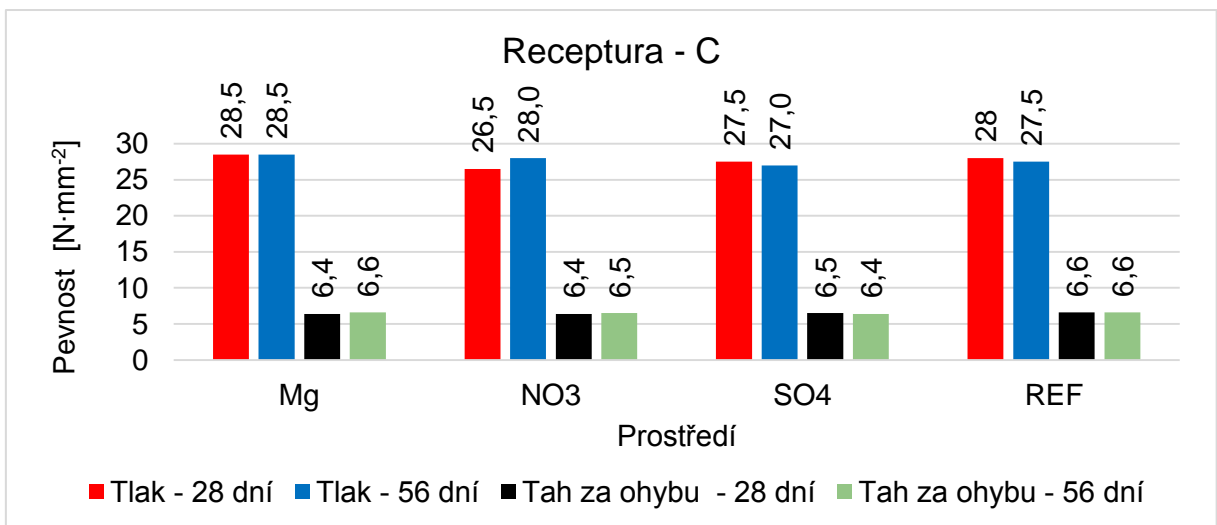
Grafické znázornění pevností je pak na obrázcích 49 až 52. U žádné receptury nebyla pozorována žádná významnější změna. Neměnily se ani rozměry těles. Ve srovnání s tělesy referenčními byly pevnosti prakticky stejné a dá se říci, že působením hořečnatých, síranových a dusičnanových iontů po dobu 56 dní se fyzikálně mechanické vlastnosti neměnily.



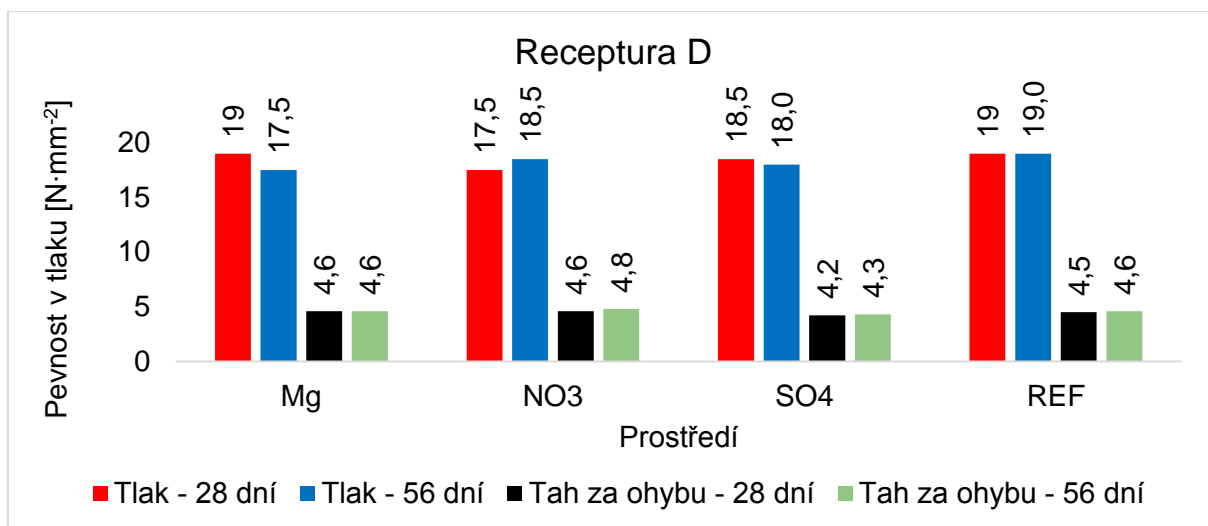
Obrázek 49: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu těles receptury A – agresivní prostředí



Obrázek 50: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu těles receptury B – agresivní prostředí



Obrázek 51: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu těles receptury C – agresivní prostředí



Obrázek 52: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu těles receptury D – agresivní prostředí

Lze říci, že vystavení zkušebních těles agresivnímu prostředí ve formě  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  a  $NO_3^-$  výrazný vliv na materiály na bázi AAP nemá, projevuje se především vizuálně ve formě výkvětů, a to zejména při vystavení síranovým iontům a v menší míře iontům dusičnanovým. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie pak nebyla zaznamenána žádná výrazná změna v mikrostruktuře, stejně tak pomocí RTG difrakce změna mineralogického složení, viz tabulka 31.

Tabulka 31: Mineralogické složení AAP vystavených agresivnímu prostředí

Receptura	Prostředí	Identifikovaný minerál
A	REF	$\beta$ křemen, mullit, herchelit
	$Mg^{2+}$	$\beta$ křemen, mullit, herchelit
	$SO_4^{2-}$	$\beta$ křemen, mullit, herchelit, goethit
	$NO_3^-$	$\beta$ křemen, mullit, herchelit, goethit
B	REF	$\beta$ křemen, mullit, herchelit, hydrosodalit, živce, stopově jílové minerály
	$Mg^{2+}$	$\beta$ křemen, mullit, herchelit, hydrosodalit, živce
	$SO_4^{2-}$	$\beta$ křemen, mullit, herchelit, živce, stopově jílové minerály
	$NO_3^-$	$\beta$ křemen, mullit, hydrosodalit, živce
C	REF	$\beta$ křemen, mullit, hydrosodalit, živce, stopově jílové minerály
	$Mg^{2+}$	$\beta$ křemen, mullit, herchelit, hydrosodalit, živce
	$SO_4^{2-}$	$\beta$ křemen, mullit, stopově herchelit, živce
	$NO_3^-$	$\beta$ křemen, mullit, hydrosodalit, živce
D	REF	$\beta$ křemen, mullit, herchelit, stopově hydrosodalit
	$Mg^{2+}$	$\beta$ křemen, mullit, herchelit
	$SO_4^{2-}$	$\beta$ křemen, mullit, herchelit, goethit
	$NO_3^-$	$\beta$ křemen, mullit, herchelit

## 4.10 Diskuze výsledků

V experimentální části této diplomové práce byl zkoumán vliv vysokých teplot a agresivních prostředí na AAP. Nejdříve bylo potřeba optimalizovat recepturu, která by mohla být těmto nepříznivým vlivům vystavena. Jako zdroj aluminosilikátů byl použit popílek typu F Dětmárovice a jako aktivátory sodné vodní sklo a hydroxid sodný.

Byl proveden pokus o alkalickou aktivaci při laboratorních podmínkách (teplota  $20 \pm 2$  °C, relativní vlhkost 60%). Aktivace popílku při laboratorní teplotě se však ukázala jako velmi pomalá a ani změna silikátového modulu v rozmezí 0,5 až 1,5 nebo změna celkového množství  $\text{Na}_2\text{O}$  v aktivátorech v rozmezí 4 až 10 % z hmotnosti popílku proces tvrdnutí nijak neurychluje. Ani po 5 dnech zrání nebyly zaznamenány žádné pevnosti. Byla tedy provedena alkalická aktivace při zvýšené teplotě, kdy byla experimentálně zvolena teplota 90 °C po dobu 12 hodin.

Pro alkalicky aktivovaný popílek při teplotě zrání 90 °C po dobu 12 hodin pak lze říci následující:

- Při dané teplotě byly zaznamenány výrazné pevnosti již po 12 hodinách, a to například u samotné matrice až  $36 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  v tlaku a v tahu za ohybu  $4,8 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Zrání těles bylo ale už relativně pozvolné a po 56 dnech vzrostla pevnost v tlaku jen na hodnotu  $40,5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ . U takto připravených AAP je tedy další nárůst pevností relativně nízký a pomalý.
- Jako optimální množství  $\text{Na}_2\text{O}$  v aktivátorech se jeví hodnota 8 % z hmotnosti popílku. Se zvýšením na hodnotu 10 % již nebyl zaznamenán nárůst pevností a vyšší hodnota by pak mohla mít za následek pravděpodobně už jen větší sklon k tvorbě výkvětů.
- Změna silikátového modulu z hodnoty 1,00 na 1,25 nebo 1,50 nemá výraznější vliv na pevnosti ve stáří 12 hodin.
- Výrazný vliv na výsledné fyzikálně mechanické vlastnosti má velikost vodního součinitele. S jeho zvyšováním se zhoršují pevnosti a vzniká pórovitější struktura materiálu. Zvýšení hodnoty vodního součinitele z 0,32 na 0,49 má za důsledek více než dvojnásobné snížení pevností. Při použití vodního součinitele 0,50 u kompozitu s hutným kamenivem pak byly celkově zhoršeny fyzikálně mechanické vlastnosti. Jsou proto preferovány nižší hodnoty vodního součinitele.

- Po 12 hodinách zrání při zvýšené teplotě byl zaznamenán nárůst objemu materiálu. Pro tento jev je pravděpodobně klíčová doba a především teplota zahřívání, kdy vlivem vysoké teploty vzniká pórovitější struktura, a to pravděpodobně díky vodní páře, která má snahu uniknout z materiálu a tím ho nakypřuje a vylehčuje. Tomuto jevu by se dalo pravděpodobně zabránit snížením teploty zahřívání. Objemové hmotnosti tak byly nízké, a to v oblasti srovnatelné s lehkými betony, kdy samotná matrice měla objemovou hmotnost přibližně  $1500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Vytvořené kompozity s hutným kamenivem pak měly objemové hmotnosti 1800 až  $1900 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- Dynamické moduly pružnosti v tahu/tlaku byly u těchto materiálů nízké. Při použití samotné matrice se hodnota ve stáří 56 dní pohybovala okolo 10,8 GPa. Při použití kompozitu s hutným kamenivem a vodním součinitelem 0,35 byla hodnota mírně vyšší, a to 13,9 GPa. Celkově se dá říci, že stejně jako na pevnosti, tak i na modul pružnosti má vliv vodní součinitel. S jeho vysokou hodnotou výrazně klesají nejen pevnosti, ale i modul pružnosti a také objemová hmotnost. U kompozitu s hutným kamenivem a vysokým vodním součinitelem 0,50 pak hodnota modulu pružnosti dosáhla pouhých 4 GPa, což souvisí s relativně nízkou objemovou hmotností, zvýšenou pórovitostí, ale i s nízkými pevnostmi.
- Vystavení AAP vysokým teplotám má za následek tvorbu keramické vazby, která se začíná projevovat od teploty  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  a při teplotě  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  už je velmi výrazná. Výsledný materiál má nižší objemovou hmotnost a je zvonivý na poklep. Změna se projevuje i na výsledných pevnostech, které v závislosti na receptuře mohou výrazně klesat nebo i výrazně stoupat. Při teplotě  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  byl zaznamenán nárůst pevnosti receptury B na hodnotu 200 % z původní hodnoty. U ostatních receptur byl zaznamenán naopak pokles na hodnoty v rozmezí 60 až 80 %. Výsledky jiných výzkumů [2,51] nám pak dávají ještě širší představu o chování těchto materiálů ve vysokých teplotách. Byl zaznamenán nárůst pevností na hodnoty 400 %, ale i pokles na hodnoty 30 % z původních pevností. Dá se tedy říci, že chování těchto materiálů ve vysokých teplotách závisí na složení receptury i na podmínkách zrání. Chování je dále rozdílné při použití samotné matrice a při použití kompozitů. Samotná matrice získává vlivem vysoké teploty sklon ke smršťování, které způsobuje vznik trhlin. Tyto trhliny pak mají výrazný vliv především na pevnosti v tahu za ohybu, které jsou u samotné matrice téměř nulové. Použitím kompozitů s hutným kamenivem bylo tomuto vzniku trhlin zabráněno, kamenivo drželo hmotu více pohromadě a v případě receptury B s vysokým obsahem kameniva bylo zaznamenáno při zvyšování teplot i přes velmi

nízké pevnosti v tahu za ohybu referenčních těles jejich udržení na hodnotě 100 % i při teplotě 1000 °C.

- Objemové smrštění těles vystavených vysokým teplotám bylo relativně nízké a při teplotě 1000 °C se pohybovalo v závislosti na receptuře mezi zhruba 2-8 %. Současně s poklesem hmotností zhruba o 20 % značně klesla i objemová hmotnost (dehydratace matrice) se zachováním téměř původního objemu (především receptura C s obsahem hutného kameniva). Ze snímků pořízených skenovací elektronovou mikroskopií bylo zaznamenáno slinování matrice, zároveň však vznik velmi mezerovité struktury bez obsahu kulových pórů.
- Kompozity s použitím hutného kameniva vykazovaly lepší chování při vystavení vysokým teplotám než ty s použitím lehkého kameniva Liapor. Kompozit s Liaporem vykazoval mírnou tvorbu trhlin a výraznější objemové smršťování v porovnání s kompozitem s hutným kamenivem.
- Kompozit s hutným kamenivem a referenční pevností v tlaku po 28 dnech  $28 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  pak nevykazoval výraznější objemové změny ani při působení teploty 1000 °C. Objemová hmotnost u něj klesla z 1800 na  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  při zachování téměř původních rozměrů. Pevnost v tlaku však klesla na hodnotu  $21 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ , nicméně tato hodnota je stále relativně vysoká.
- Dá se říci, že použití kompozitů s hutným kamenivem je v případě působení vysokých teplot vhodnější variantou, než použití samotné matrice nebo kompozitu s Liaporem. Je zaznamenán menší pokles hmotnosti z důvodu dehydratace matrice, mají menší sklon k tvorbě trhlin a fyzikálně mechanické vlastnosti jsou zachovány více, než v případě samotné matrice.
- Vystavení AAP agresivnímu prostředí ve formě hořečnatých, síranových a dusičnanových iontů po dobu 56 dní nemá výraznější vliv na jejich chování. Tyto materiály odolávají velmi dobře a změny fyzikálně mechanických vlastností, mineralogického složení nebo změny ve struktuře zjišťované mikroskopií nebyly potvrzeny.
- Jedinou změnou při vystavení agresivnímu prostředí byl větší sklon k tvorbě výkvětů při oschnutí těles, a to především při vystavení síranovým iontům a v menší míře dusičnanovým iontům. Tento jev však nijak neovlivnil vlastnosti AAP.

## 5 ZÁVĚR

Alkalicky aktivované popílky se ukázaly jako vhodný materiál při vystavení vysokým teplotám do 1000 °C. Působením vysokých teplot je zapříčiněn vznik keramické vazby, kdy se fyzikálně mechanické vlastnosti zkušebních těles výrazněji nezhoršují, ale mohou být i zlepšeny, a to především u kompozitů s hutným kamenivem. U samotné matrice bez kameniva jako plniva, tvořícího kostru materiálu, však dochází ke vzniku výrazných trhlin, které nepříznivě působí především na pevnost v tahu za ohybu.

Experiment prokazuje odolnost proti působení agresivního prostředí ve formě síranových, hořečnatých a dusičnanových iontů, která je značná, a fyzikálně mechanické parametry se tak nemění. Doplněním experimentu o RTG difrakční analýzu a mikroskopii nebyly prokázány změny v mikrostruktuře AAP. Provedený soubor experimentů tak poukazuje na vysoký potenciál využití popílku jako matrice kompozitů do vysoce chemicky agresivních prostředí.

Tvorba matrice a její vlastnosti jsou ovšem výrazně omezeny podmínkami zrání a volbou receptury. Je velmi pravděpodobné, že při různém způsobu výroby (odlišné složení popílku, složení a množství aktivátorů, vodní součinitel, silikátový modul, teplota a doba zahřívání při zrání) by výsledný produkt vykazoval odlišné vlastnosti, jak bylo zmíněno v teoretické části.

Tyto materiály by tak v budoucnu mohly částečně nahrazovat betony na bázi portlandského cementu, například při výrobě prefabrikátů. Byly by tak ekologičtější alternativou s možností využití popílku jako druhotné suroviny. Je však potřeba dalšího výzkumu a optimalizace těchto produktů z důvodu rozdílných vlastností hotového výrobku v důsledku volby odlišných vstupních surovin a podmínek při ošetřování směsi.

## Seznam zdrojů

- [1] DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements, In 1st International Conference of Alkaline Cements and Concretes, Kiev State Technical University, Ukraine 1994,
- [2] ROVNANÍK, P. Vliv působení vysokých teplot na stavební materiály na bázi alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv, Vědecké spisy Vysokého Učení Technického v Brně, 2012, Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 423, ISSN 1213-418X
- [3] DAVIDOVITS, Joseph. *Geopolymer chemistry and applications*. 3rd ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, c2011, xi, 612 s. ISBN 978-2-9514820-5-0.
- [4] Kosmatka, Steven H.; Kerkhoff, Beatrix; and Panarese, William C.; Design and Control of Concrete Mixtures, EB001, 14th edition, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2003
- [5] SHI, Caijun, P KRIVENKO a D ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. New York: Taylor, 2006, ix, 376 p. ISBN 04-157-0004-3.
- [6] [Http://firing.wz.cz/Zelezo.htm](http://firing.wz.cz/Zelezo.htm) [online]. [cit. 2015-10-17].
- [7] [Http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/vyroba\\_zeleza.html](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/vyroba_zeleza.html) [online]. [cit. 2015-10-17].
- [8] BYDŽOVSKÝ, Jiří. Vybrané statě z technologie stavebních hmot, Vysoké Učení Technické v Brně, Brno 2008
- [9] CHAO, li, HENGHUN a li LONGTU. 2010. The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cement and Concrete Research* 40: 1341–1349
- [10] ADAM, A. Andi. Strength and Durability Properties of Alkali Activated Slag and Fly Ash-Based Geopolymer Concrete, A thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, School of Civil, Environmental and Chemical Engineering RMIT University Melbourne, Australia August 2009
- [11] SNELLINGS, R. Natural pozzolanic materials, Geology Section, KULeuven, Belgium Magnel Laboratory for Concrete [online], Poslední úpravy 25. 9. 2013, [cit. 23. 10. 2015], Dostupné na www:  
[http://lmc.epfl.ch/files/content/users/184559/files/L2\\_SCM\\_properties\\_RS.pdf](http://lmc.epfl.ch/files/content/users/184559/files/L2_SCM_properties_RS.pdf)
- [12] VAŠEK, Tomáš. Vliv elektrárenských popílků na trvanlivost betonů. Brno, 2011. 70 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing Rudolf Hela, CSc.

- [13] KALINA, L. Syntéza aluminosilikátových systémů na bázi geopolymérů orientovaná na využívání sekundárních surovin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 106 s. Školitel prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [14] Ambroise, M. Murat, J. Pera, Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: V. Extension of the research and general conclusions, *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 261–268
- [15] <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl> [online], Poslední úpravy 24. 10. 2015, [cit, 24. 10. 2015]
- [16] VARGA, Gabriel. *The structure of kaolinite and metakaolinite*. 2007. Constantine the Philosopher University.
- [17] Cordi-Géopolymère. Laboratory Report: Geopolymeric Cements for high temperature oil exploitation. 2003.
- [18] Glukhovskiy, V. D. Slag-alkali concretes produced from fine-grained aggregate. Kiev, USSR: Vyssha Shkola Publisher, 1981
- [19] Sodium and Potassium silicate: Versatile compounds for your applications (brochure), PQ Europe 2004
- [20] Hlaváč, J. *Základy technologie silikátů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981. 516 s.
- [21] Prášilová, Jana; Kameníček, Jiří. *Výroba chloru a hydroxidu sodného elektrolytickými metodami*, text pro učitele, Olomouc 2013, [online], poslední úpravy 11. 5. 2014, [cit. 17. 11. 2015] dostupné na [www](http://ucitelchemie.upol.cz/materialy/vkpch/vyroba_cl_a_naoh_text_pro_ucitele.pdf):  
[http://ucitelchemie.upol.cz/materialy/vkpch/vyroba\\_cl\\_a\\_naoh\\_text\\_pro\\_ucitele.pdf](http://ucitelchemie.upol.cz/materialy/vkpch/vyroba_cl_a_naoh_text_pro_ucitele.pdf)
- [22] Remy, H. *Anorganická chemie*. I. díl / 2. čes. vyd. Praha: SNTL, 1971. 936 s.
- [23] Řezník, Bohuslav; Rovnaníková Pavla. Alkalická aktivace mletého keramického střeptu. *VUT v Brně-Fakulta stavební. Stavební obzor* 9-10/2014, str.161-165
- [24] Perinet, G., Contenson, H. and Courtois. L., *Etude minéralogique de vaisselles blanches de Ras-Shamra et Tell Ramad (Syrie)*, *Compte Rendu Acad. Sci. Paris*, 1980, 290(D), p. 143-144.
- [25] Škvára, František., *Alkali activated materials or geopolymer?*, Department of glass and ceramics, Institute of chemical technology Prague, 2007
- [26] Davidovits J.: *Proc. 2nd Intern. Conf. "Geopolymere 99"*, St. Quentin (1999)
- [27] Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D., Thaumaturgo C.: *Int. J. Inorg. Mater.* 2, 309-317 (2000).

- [28] DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Material Science*, 2007, 42, 2917-2933.
- [29] [http://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz\\_chem/web/fotony/NMR.htm#4\\_1](http://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/fotony/NMR.htm#4_1) [online], poslední úpravy [29. 1. 2014], citováno [28. 11. 2015]
- [30] Dufka, A., Novák, J. *Laboratorní experimentální metody*. VUT FAST v Brně, 2007.155 s.
- [31] Gerothanassis, I. P., Troganis, A., Exarchou, V., Barbarossou, K. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy: Basic principles and phenomena, and their applications to chemistry, biology and medicine. *Chemistry education, research and practise in Europe*, 2002, Vol. 3, No. 2, pp. 229-252
- [32] [http://holcapek.upce.cz/teaching/Mol\\_spek/Mol\\_spek\\_prednaska4\\_NMR\\_teorie.pdf](http://holcapek.upce.cz/teaching/Mol_spek/Mol_spek_prednaska4_NMR_teorie.pdf) [online], poslední úpravy [27. 2. 2015], citováno [28. 11. 2015]
- [33] Duxson, P., Provis, L. J., Lukey, C. G., Van Deventer, J. S. J. Structural ordering in geopolymers derived from metakaolin. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, Victoria 3010, Australia
- [34] Engelhardt, G.; Hoebbel, D.; Tarmak, M.; Samoson, A.; Lippmaa, E., <sup>29</sup>Si-NMR Untersuchungen zur Anionenstruktur von kristallinen Tetramethylammoniumalumosilicaten und -alumosilicatlösungen. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 1982, 484, 22-32.
- [35] D. Müller, W. Gressner, H.J. Behrens, G. Scheler, *Chem. Phys. Lett.*, 79, p. 59, 1981.
- [36] De Jong B.H.W.S., Schramm C.M. and Parziale V. E., Polymerization of silicate and Aluminate tetrahedra in glasses, melts, and aqueous solutions -IV. Aluminum coordination in glasses and aqueous solutions and comments on the aluminum avoidance principle, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.47, 1223-1236, 1983.
- [37] Klinowski J., Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites, *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol.16, 237-309, 1984.
- [38] DAVIDOVITS, Joseph. *Geopolymer: chemistry & applications*. 2nd ed. Saint-Quentin: Institute Géopolymère, 2008, 587 s. ISBN 2-9514820-1-9.
- [39] <http://www.sci.muni.cz/chemsekce/tgir/termanal.pdf> [online], poslední úpravy [16. 2. 2009], citováno [13. 12. 2015]
- [40] De Weerd, K. Geopolymers – State of the art, Coin project report no 37, FA 1 Environmentally friendly concrete, SP 1.1 Low carbon – footprint binder systems, ISSN 1891 - 1978

- [41] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, J. S. J. van Deventer, In situ ATR-FTIR study of early stages of fly ash geopolymer gel formation, *Langmuir*, 23 (2007) 9076-9082.
- [42] Vinšova, L. Materiály na bázi alumosilikátových polymerů. Diplomová práce, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011.
- [43] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., CRIADO, M.: Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. In *Cement and Concrete Research* 35, 2005. pp. 1204-1209.
- [44] CATANESCU, Irina, Maria GEORGESCU a Alina MELINESCU. Synthesis and characterization of geopolymer binders from fly ash. *U. P. B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 74, Iss. 1, 2012, ISSN 1454-2331.
- [45] C. D. Atiây; E. B. Görür; O. Karahan; C. Bilim; S. İlkentapar; E. Luga, Very high strength (120MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration. *Construction and Building Materials*, 96 (2015) 673-678.
- [46] [https://www.liverpool.ac.uk/media/livacuk/concrete/documents/NWOP\\_Geopolymer\\_slides.pdf](https://www.liverpool.ac.uk/media/livacuk/concrete/documents/NWOP_Geopolymer_slides.pdf) [online], poslední úpravy [13. 6. 2014], citováno [15. 12. 2015]
- [47] S. V. Patankar, S. S. Jamkar, Y. M. Ghugal, Effect of water-to-geopolymer binder ratio on the production of fly ash based geopolymer concrete, *International Journal of Advanced Technology in Civil Engineering*, ISSN: 2231 –5721, Volume-2, Issue-1, 2013
- [48] Cordi-Géopolymère. Laboratory Report: Geopolymeric Cements for high temperature oil exploitation. 2003.
- [49] ČSN 73 1371: Nedeštruktivní zkoušení betonu – Ultrazvuková impulzová metoda zkoušení betonu
- [50] Obonyo, E., Kamseu, E., et. al. Advancing the Use of Secondary Inputs in Geopolymer Binders for Sustainable Cementitious Composites: A Review. *Sustainability*. 2011, vol. 3, p. 410–423.
- [51] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Chemical durability of geopolymers, in: J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Eds.) *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications* Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, New Delhi, 2009, pp. 167-193.
- [52] T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 658-670.

- [53] Garcia-Loderio, I., Palomo, A., Fernandez-Jimenez, A., “Alkali-Aggregate Reaction in Activated Fly Ash Systems”, *Cement and Concrete Research* 37, pp. 175-183, 2007.
- [54] Škvára F. Jílek J. Kopecký L. Geopolymer materials based on fly ash, *Ceramics - Silikáty* 49 (3) 195-204, 2005

## **Seznam zkratek**

AAM:	alkalicky aktivovaný materiál
AAP:	alkalicky aktivovaný popílek
PC:	portlandský cement
N(K)ASH:	sodný (draselný) aluminosilikátový gel
MAS NMR:	jaderná magnetická rezonanční spektroskopie
TG:	termogravimetrie
DTA:	diferenční termická analýza
RTG:	rentgenová difrakce
FTIR:	infračervená spektroskopie
SEM:	skenovací elektronová mikroskopie
TEM:	transmisní elektronová mikroskopie

## Seznam ilustrací

Obrázek 1: Pucolány – třífázový diagram [11] .....	9
Obrázek 2: Schéma elektrárny s klasickým spalováním uhlí [12] .....	13
Obrázek 3: Detail popílkových částic typu F a C [5] .....	14
Obrázek 4: Vlevo - mřížková struktura kaolinitu (střídající se tetraedry a oktaedry), vpravo krystalochemická struktura kaolinitu [16] .....	16
Obrázek 5: Struktura metakaolinu [16] .....	16
Obrázek 6: Schéma výroby hydrotermálním způsobem [19] .....	17
Obrázek 7: Schéma výroby vodního skla v peci [19] .....	18
Obrázek 8: Diafragmový způsob výroby NaOH [21] .....	21
Obrázek 9: Zjednodušený princip geopolymery [2] .....	22
Obrázek 10: Polymerizační reakce dle Babuškina .....	23
Obrázek 11: Schéma geopolymery [1] .....	24
Obrázek 12: Davidovitsův model struktury geopolymery [26] .....	24
Obrázek 13: Barbošův model struktury geopolymery [27] .....	25
Obrázek 14: Úhlový a magnetický moment atomových jader [32] .....	26
Obrázek 15: <sup>27</sup> Al MAS NMR spektrum pro K-PSS [1] .....	29
Obrázek 16: <sup>29</sup> Si MAS NMR spektrum K - PSS [1] .....	32
Obrázek 17: Schéma skládání RTG paprsků na krystalické mřížce [30] .....	34
Obrázek 18: RTG difraktogramy popílku (f), alkalicky aktivovaného popílku po 20 h při 85°C (e) a alkalicky aktivovaného popílku po 7 dnech při 85°C [28,40] .....	35
Obrázek 19: FTIR spektrum geopolymery na bázi popílku aktivovaným NaOH (čísla značí dobu zrání v hodinách) [41] .....	36
Obrázek 20: Model alkalické aktivace popílku [43] .....	38
Obrázek 21: Nárůst objemu materiálu na bázi AAP při zrání za zvýšené teploty [46] .....	40
Obrázek 22: Pevnosti v tlaku materiálů na bázi portlandského cementu (PC) a popílku aktivovaným roztokem NaOH nebo sodným vodním sklem vystavených 5% kyselině octové a sírové po dobu 1 až 5 měsíců [51, 52] .....	42
Obrázek 23: Zkušební tělesa po 5 dnech zrání v otevřené atmosféře při 20 °C .....	50
Obrázek 24: Ztvrdlé vzorky po 12 hodinách zahřívání při 90 °C .....	51
Obrázek 25: Pevnost v tlaku receptur 2. etapy optimalizace po 12 hodinách .....	53
Obrázek 26: Pevnost v tahu za ohybu receptur 2. etapy optimalizace po 12 hodinách .....	53

Obrázek 27: Vlevo – rozpad zkušebních těles receptury E po odformování, vpravo – zkušební těleso receptury C po odformování .....	55
Obrázek 28: Pevnosti 3. etapy optimalizace – zrání při 90 °C po dobu 12 hodin (pevnost po 12 hodinách) .....	56
Obrázek 29: Objemové hmotnosti těles ve stáří 12 hodin, 7, 14, 28 a 56 dní .....	58
Obrázek 30: Pórovitý charakter samotné matrice .....	59
Obrázek 31: Pevnosti v tlaku těles ve stáří 12 hodin, 7, 14, 28 a 56 dní .....	59
Obrázek 32: Pevnosti v tahu za ohybu těles ve stáří 12 hodin, 7, 14, 28 a 56 dní .....	59
Obrázek 33: Nárůst objemu těles při zrání (vlevo receptura A, vpravo receptura B) .....	60
Obrázek 34: Mikrostruktura matrice AAP .....	61
Obrázek 35: Vnitřní defekty matrice receptury A .....	62
Obrázek 36: Dynamický modul pružnosti v tahu/tlaku (receptury A, B, C, D stáří 56 dní) ....	64
Obrázek 37: Objemové smrštění při působení různých teplot vztažené k původním rozměrům .....	66
Obrázek 38: Změna hmotnosti při působení různých teplot vztažená k původní hmotnosti ...	67
Obrázek 39: Změna objemové hmotnosti při působení různých teplot .....	67
Obrázek 40: Pohled na tělesa vystavená teplotě 1000 °C .....	68
Obrázek 41: Detail lomu referenčních těles a těles vystavených teplotě 1000 °C .....	69
Obrázek 42: Pevnost v tahu za ohybu těles vystavených vysokým teplotám .....	70
Obrázek 43: Zbytková pevnost v tahu za ohybu těles vystavených vysokým teplotám .....	71
Obrázek 44: Pevnosti v tlaku těles vystavených vysokým teplotám .....	71
Obrázek 45: Zbytková pevnost v tlaku těles vystavených vysokým teplotám .....	71
Obrázek 46: Mikrostruktura matrice AAP referenčních těles – receptura A .....	72
Obrázek 47: Mikrostruktura matrice AAP vystavená teplotě 1000 °C – receptura A .....	72
Obrázek 48: Tělesa receptury A po vyjmutí z agresivního prostředí po 56 dnech a oschnutí (vlevo $Mg^{2+}$ , uprostřed $NO_3^-$ , vpravo $SO_4^{2-}$ ) .....	74
Obrázek 49: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu těles receptury A – agresivní prostředí .....	77
Obrázek 50: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu těles receptury B – agresivní prostředí .....	77
Obrázek 51: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu těles receptury C – agresivní prostředí .....	77
Obrázek 52: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu těles receptury D – agresivní prostředí .....	78

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Milníky aluminosilikátové chemie [3] .....	8
Tabulka 2: Pucolány [5] .....	9
Tabulka 3: Minerály ve strusce chlazené vzduchem [5] .....	11
Tabulka 4: Obecné chemické složení vysokopecních strusek [8] .....	11
Tabulka 5: Typické složení popílků tříd F a C [4] .....	14
Tabulka 6: Fáze v popílcích [13] .....	14
Tabulka 7: Proces kalcinace kaolinitu [9] .....	15
Tabulka 8: Vlastnosti sodného vodního skla [20] .....	19
Tabulka 9: Rozpustnost NaOH v závislosti na teplotě [22] .....	20
Tabulka 10: Al-koordinace v siliko-aluminátech a <sup>27</sup> Al chemický posun [1] .....	29
Tabulka 11: AlQ <sub>n</sub> (nSi) strukturální jednotky s <sup>27</sup> Al chemickým posunem [38] .....	30
Tabulka 12: Rozsah chemického posunu Q <sub>n</sub> (mAl) v silikátech a aluminosilikátech [38] .....	31
Tabulka 13: <sup>29</sup> Si MAS NMR spektrum zeolitických druhů [1] .....	31
Tabulka 14: Příklad směsi na bázi popílku .....	39
Tabulka 15: Postup experimentální části .....	46
Tabulka 16: Složení popílku Dětmárovce .....	47
Tabulka 17: Složení použitého vodního skla .....	47
Tabulka 18: Druhy agresivního prostředí a jejich koncentrace .....	48
Tabulka 19: Optimalizace receptury: popílkové pasty 1. etapa .....	49
Tabulka 20: Optimalizace receptury: popílkové pasty 2. etapa .....	51
Tabulka 21: Fyzikálně mechanické parametry popílkových past v 2. etapě optimalizace .....	52
Tabulka 22: Receptura popílkové pasty a malt – 3. etapa .....	54
Tabulka 23: Fyzikálně mechanické parametry finálních receptur .....	55
Tabulka 24: Celkový počet vyrobených zkušebních těles 40x40x160 mm .....	57
Tabulka 25: Základní fyzikálně mechanické vlastnosti finálních receptur v různých stářích ..	57
Tabulka 26: Vyhodnocení těles ve stáří 56 dní .....	64
Tabulka 27: Vlastnosti těles zatížených vysokými teplotami .....	65
Tabulka 28: Mineralogické složení AAP vystavených vysokým teplotám .....	73
Tabulka 29: Vyhodnocení vlivu agresivního prostředí – 28 dní .....	75
Tabulka 30: Vyhodnocení vlivu agresivního prostředí – 56 dní .....	76
Tabulka 31: Mineralogické složení AAP vystavených agresivnímu prostředí .....	78