



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**CIHELNÉ ODPADY A JEJICH VYUŽITÍ V POJIVECH NA BÁZI
C-S-H FÁZE A JEJICH ANALOZÍCH**

BRICK WASTE AND ITS USE IN BINDERS BASED ON C-S-H PHASE AND THEIR ANALOGUES

AUTOREFERÁT DIZERTAČNÍ PRÁCE

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Jakub Palovčík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2025

ABSTRAKT

Dizertační práce se zabývá studiem interakce fází obsažených v cihelných odpadech (recyklátech) do systému C-S-H struktur v pojivech na bázi portlandského cementu a jejich analogů vznikajících v hydrotermálních podmínkách, zejména tobermoritu. Nejprve byla zkoumána pucolánová aktivita cihelných recyklátů. Následně jejich interakce v pojivu na bázi portlandského cementu za laboratorních podmínek, kdy byl testován vliv na mechanické vlastnosti, průběh hydratace a mikrostrukturu cementové pasty.

Pro porozumění mechanismu zapojení cihelných recyklátů do tvorby C-S-H gelu či jeho analogů bylo přistoupeno k metodě hydrotermální syntézy. Byla navržena hydrotermální syntéza při 180 °C, kdy při dodržení vhodného poměru CaO/SiO₂ dochází ke krystalizaci 11 Å tobermoritu. Cílem experimentů bylo nalezení vhodného množství přidaného vápna, nalezení optimální reakční doby a dalších parametrů tak, aby byla konverze na krystalický tobermorit co nejvyšší. Analýza produktů v počátku hydrotermální reakce potvrdila zapojení iontů hliníku a železa ve formě aluminoferitových fází a katoitu do mechanismu vzniku tobermoritu. Díky tomu je tobermorit stabilizován a nedochází k jeho konverzi na xonotlit ani po 120 hodinách reakce.

KLÍČOVÁ SLOVA

Portlandský cement, C-S-H fáze, tobermorit, hydrotermální syntéza, pucolány, pálené cihly.

ABSTRACT

The doctoral thesis deals with the study of the interaction of phases contained in brick waste (recyclates) into the system of C-S-H structures in binders based on Portland cement and their analogues formed under hydrothermal conditions, especially tobermorite. First, the pozzolanic activity of brick recyclates was investigated. Subsequently, their interaction in a binder based on Portland cement under laboratory conditions was tested, when the effect on mechanical properties, hydration process and microstructure of cement paste was tested.

To understand the mechanism of involvement of brick recyclates in the formation of C-S-H gel or its analogues, the hydrothermal synthesis method was used. Hydrothermal synthesis was proposed at 180 °C, when, when maintaining an appropriate CaO/SiO₂ ratio, 11 Å tobermorite crystallizes. The aim of the experiments was to find the appropriate amount of lime added, to find the optimal reaction time and other parameters so that the conversion to crystalline tobermorite was as high as possible. Analysis of the products at the beginning of the hydrothermal reaction confirmed the involvement of aluminum and iron ions in the form of aluminoferrite phases and katoite in the mechanism of tobermorite formation. Thanks to this, tobermorite is stabilized and its conversion to xonotlite does not occur even after 120 hours of reaction.

KEYWORDS

Portland cement, C-S-H phase, tobermorite, hydrothermal synthesis, pozzolans, fired bricks.

OBSAH

1	ÚVOD	5
2	CÍLE PRÁCE	6
3	TEORETICKÁ ČÁST	7
3.1	Pálené cihly	7
3.2	Cihelné recykláty v pojivech na bázi portlandského cementu.....	7
3.2.1	Hydratace portlandského cementu	7
3.2.2	Pucolány a pucolánová reakce	8
3.3	Cihelné recykláty v prostředí hydrotermálních podmínek	9
3.3.1	Hydrotermální reakce	9
3.3.2	Tobermorit – podmínky vzniku a stabilita	10
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	13
4.1	Vstupní suroviny a jejich charakterizace	13
4.1.1	Vstupní suroviny pro přípravu pojiv	14
4.1.2	Vstupní suroviny pro hydrotermální syntézy	15
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	15
5.1	Pojiva na bázi portlandského cementu a cihelných recyklátů	15
5.1.1	Pucolánová reakce a ovlivnění hydratace portlandského cementu cihelným obrusem	15
5.2	Cihelné recykláty v hydrotermálních podmínkách - syntéza tobermoritu	19
5.2.1	Ověření možnosti přípravy tobermoritu z cihelného recyklátu ..	19
5.2.2	Porovnání různých zdrojů cihelných recyklátů jako suroviny pro hydrotermální syntézu v čase	24
5.2.3	Příprava zkušebních těles pomocí hydrotermální syntézy	29
6	ZÁVĚR.....	32
7	POUŽITÉ ZDROJE	34
8	TVŮRČÍ A PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA	38
9	CURRICULUM VITAE	40

1 ÚVOD

Výroba a zpracování cihel patří spolu s hrnčířstvím mezi nejstarší obory keramické výroby. Počátek výroby pálených cihel se datuje do období starověku přibližně 3000 let př. n. l. do oblasti Mezopotámie[1].

Přesto, že použití nepálených cihel trvá v jisté míře až do současnosti, v období průmyslové revoluce (18. až 19. století) došlo k významnému rozvoji a nárůstu produkce pálených cihel, a to v důsledku rychlého nárůstu výstavby a nedostatku stavebního kamene. Cihelny byly od té doby běžnou součástí rozrůstajících se aglomerací [2]. V současné době je cihlářství spíše vysoce automatizovanou velkokapacitní výrobou a drobné cihelny v posledních desítkách let z důvodu konkurenčního boje zanikly. Při výrobě vysoce přesných broušených cihelných bloků vzniká nemalé množství jemného cihelného odpadu ve formě prachu (obrusu). Další cihelné odpady vznikají při manipulaci, dopravě a přímo na stavbách z důvodů formátování cihel. Tyto cihelné odpady jsou výhodné ke zpracování zejména z toho důvodu, že nejsou kontaminovány jinými staveními materiály, jako jsou například zbytky omítek, betonu, dřeva či izolačních hmot [3]. Nabízí se tedy hledat cesty k jejich novému uplatnění. Dalším zdrojem cihelných odpadů, nebo recyklátů jsou demoliční odpady, ty ovšem často obsahují výše zmíněné kontaminanty, čímž se jejich využití mnohdy zužuje pouze na zásypový materiál.

Díky svému přírodnímu původu a procesu výroby je cihelný střep bohatý na obsah minerálních fází a porézní, což má za následek značnou nasákavost (i přes 20 % hm. [3]). Tyto faktory mohou být hranicemi, ale také příležitostmi při hledání druhotného využití těchto materiálů. Tradičním směrem je využití cihelných střepů v zahradnictví, kde rozdrčený cihelný střep „prolehčuje“ příliš těžkou půdu a tak ovlivňuje hospodaření půdy s vodou. Toho se využívá při pěstování kaktusů. Dalším tradičním směrem využití drčeného cihelného střepu může být tzv. „antuka“, která je využívána k úpravám povrchů sportovišť a cest. Základními směry v oblasti stavebních materiálů je v současnosti zpětné využití jemných frakcí ve výrobě cihel, uplatnění cihelných recyklátů v tradičních stavebních pojivech na bázi cementu zejména díky potenciální možnosti pucolánové reakce, případně „filler“ efektu[4; 5], či efektu vnitřního ošetření [6].

Tato studie, klade důraz na objasnění mechanismu interakce fází obsažených v cihelném střepu a jejich transformaci do C-S-H systému. Experimenty byly nejprve prováděny v systému pouze s portlandským cementem a následně s využitím hydrotermálních podmínek a přísady vápna. Metoda hydrotermální syntézy byla vybrána proto, že díky zvýšení teploty a tlaku v prostředí vodní páry dochází při dodržení vhodného chemického složení k tvorbě krystalických analogů C-S-H gelu, v tomto případě zejména tobermoritu. Krystalické fáze jsou oproti amorfním lépe detekovatelné pomocí různých analytických metod a mohou tak být cestou k pochopení reaktivity cihelných recyklátů i v amorfních analogích C-S-H gelu.

Motivací pro hledání nových směrů uplatnění byla v počátcích zejména tehdejší ekologický přínos a v neposlední řadě i ten ekonomický, protože energie vynaložená do výroby cihel je značná a nevratně investovaná [7; 8].

2 CÍLE PRÁCE

Cílem dizertační práce je objasnění mechanismu interakce cihelných recyklátů v pojivových systémech na bázi C-S-H gelů a jejich strukturních analogiích. Na počátku bude provedena literární rešerše, na jejímž základě budou provedeny experimenty na konkrétních cihelných recyklátech. Budou použity cihelné recykláty z různých lokalit pro porovnání vlivu různého chemického složení a procesu výroby na výsledné vlastnosti pojiva na bázi portlandského cementu z hlediska mikrostruktury a mechanických vlastností. U recyklátů bude provedena důkladná analýza chemického a fázového složení a mikrostruktury a následně budou připravovány vzorky pojiv pro analýzu reaktivity cihelných recyklátů za různých podmínek.

K analýzám budou použity metody rentgenové práškové difrakce, rastrovací elektronové mikroskopie s energiově disperzní rentgenovou fluorescenční analýzou, diferenční termická analýza, izotermická kalorimetrie, metody stanovení pucolánové aktivity případně jiné.

V návaznosti na průběh reakcí za normálních podmínek, bude testována možnost uplatnění cihelných recyklátů za hydrotermálních podmínek. Vzhledem ke složení cihelných recyklátů existuje předpoklad, že v hydrotermálních podmínkách může docházet ke vzniku krystalických analogů C-S-H či C-A-S-H gelů, konkrétně tobermoritu. Produkty hydrotermálních reakcí, jejich složení, průběh jejich vzniku a stabilita budou dále analyzovány pomocí výše popsaných analytických metod. Cílem je příprava stabilního tobermoritu, a následná optimalizace metod přípravy úpravou vstupních surovin a podmínek reakce.

Cíle práce vyjádřeny v bodech:

- 1) Literární rešerše zaměřená na vlastnosti a reaktivitu cihelného střepu.
- 2) Analýza vstupních surovin z různých lokalit.
- 3) Příprava pojiv na bázi portlandského cementu a jejich následné studium.
- 4) Ověření možnosti využití cihelných recyklátů jako suroviny pro hydrotermální syntézu.
- 5) Analýza produktů hydrotermálních syntéz a následná optimalizace podmínek reakce.
- 6) Diskuze získaných výsledků a sepsání dizertační práce.

3 TEORETICKÁ ČÁST

Kapitola shrnuje současný stav poznání v oblasti výroby cihel a využití cihelných recyklátů zejména v oblasti zaměřené na stavební materiály a pojiva.

3.1 Pálené cihly

Pálené cihly jsou tradiční stavební keramický materiál vyráběný již od starověku. Výroba cihel prošla vývojem od ruční výroby, kde byly cihly sušeny na slunci a páleny ve dřevem otápěných primitivních pecích k průmyslové kontinuální automatizované výrobě. Počátkem výroby je těžba cihlářských jíílů a hlín, které projdou procesem mechanického zpracování a odležení (viz kapitola cihlářská výroba) a následně jsou lisovány či vytlačovány cihly různých tvarů, které procházejí procesem sušení a následně jsou páleny na teplotu 850–1 100 °C. Suroviny a procesy používané v cihlářské výrobě jsou popsány níže.

3.2 Cihelné recykláty v pojivech na bázi portlandského cementu

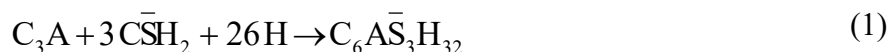
3.2.1 Hydratace portlandského cementu

Hydrataci portlandského cementu s vodou lze charakterizovat jako sled reakcí slínekových minerálů, sádrovce a vody. V případě směsných cementů jsou zapojeny i jiné složky. Dochází k jejich rozpouštění, vzájemným reakcím a vzniku nových fází. Z pohledu mechanického dochází k tuhnutí cementové kaše a následnému tvrdnutí a nárůstu pevnosti. Z pohledu rychlosti reakce dochází nejprve k reakcím aluminátů a následně k reakci silikátů [9].

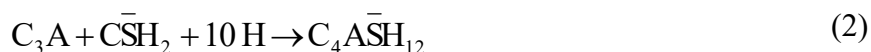
Hydratace aluminátů

Triakalciumaluminát a tetrakalciumaluminátferit reagují s vodou velmi rychle (C_3A dříve než C_4AF), dochází k jeho rozpouštění a vzniku kalciumaluminátových hydrátů, případně k železem substituovaným formám. Vzniká celá škála hydratačních metastabilních produktů jako například C_2AH_8 , C_4AH_{13} , které následně za různých podmínek mohou přecházet na stabilní kubický hydrogranát C_3AH_6 . Při hydrataci C_4AF vznikají obdobné meziprodukty např. C_3FH_{14} a konečný produkt C_3FH_6 . Mohou také vznikat tuhé roztoky C_3AH_6 a C_3FH_6 [10]

V důsledku přílišné rychlosti reakce aluminátů je k portlandskému slínku přidáván sádrovec, či anhydrit jako regulátor tuhnutí, neboť je třeba zajistit možnost zpracovatelnosti po dobu přípravy transportu a ukládání betonu. V přítomnosti síranu vápenatého vzniká na povrchu zrn C_3A jehličkovitý primární ettringit (AFt) (1) tvořící vrstvu, která zabraňuje dalšímu pronikání vody k C_3A , což zpomaluje tuhnutí [10].



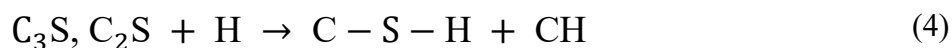
Při klesajícím obsahu síranů vzniká monosulfát (tetrakalcium monosulfoaluminát, AFm) a to jak přímo s kalciumaluminátu (2), tak z ettringitu (3) [11].



Množství sádrovce v cementu v přepočtu odpovídá 3,5 až 4 % SO₃%, což neodpovídá stechiometrickému množství pro reakci s C₃A. Vznik ettringitu v pozdějším stádiu hydratace by měl negativní vliv na mechanické vlastnosti betonu, neboť vznikem jehlicovitých krystalů v zatuhnuté cementové matici dochází k objemovým změnám a ke vzniku trhlin[11].

Hydratace silikátů

V porovnání s alumináty je reakce kalciumsilikátů pomalejší (C₃S je rychlejší než C₂S). Z hlediska dlouhodobých pevností jsou ale kalciumsilikáty významnější. Poměr C₃S : C₂S je v běžných PC zhruba 3:1, výjimkou jsou tzv. belitické cementy u kterých není důležitý rychlý nástup pevností. Princip reakce alitu i belitu je podobný viz reakce (9). Při reakci s vodou dochází k přesycování roztoku Ca(OH)₂ (zkráceně CH) krystalizuje destičkovitý portlandit a na povrchu zrn slínekových minerálů vzniká amorfni vláknitý C-S-H gel, který vzájemně mezi zrny prorůstá, spojuje strukturu v celek a dochází k nárůstu pevnosti [12].



Destičky portlanditu nepřispívají příliš k pevnostem, ale udržují hodnotu pH na přibližně 12,4 (pasivace ocelové výztuže). Portlandit dále hraje významnou roli při tzv. pucolánové reakci. Struktura cementové pasty obsahuje vedle hydratačních produktů také mikropóry, které jsou pozůstatkem po vodě, která byla jednak spotřebována na tvorbu hydratačních produktů ale také po vodě, která v průběhu hydratace vyschla. Lze konstatovat, že nižší obsah vody vede ke kompaktnější struktuře cementové matrici [12].

3.2.2 Pucolány a pucolánová reakce

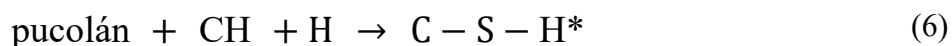
Schopnost látky tuhnout a tvrdnout po smísení s vodou za normální teploty je označována jako hydraulická. Obecně lze mezi hydraulické látky zařadit cementy. Pucolány jsou řazeny mezi latentně hydraulické látky, které sami o sobě s vodou nereagují, nedochází k tuhnutí a k tvrdnutí, nebo jen velmi pomalu, jako například u strusky [13]. Po smísení pucolánu s vodou a vhodným aktivátorem dochází k tuhnutí a tvrdnutí za vzniku ve vodě nerozpustných hydratačních produktů. Podmínkou pro průběh pucolánové reakce je vznik alkalického prostředí reakcí vody a budiče, kterým

je nečastější $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nebo látka schopná jej uvolnit při reakci s vodou, tedy cement, či pálené vápno [12].

Termín pucolán označuje dva pojmy. V prvním případě jde o pyroklastické horniny vyskytující se v Itálii v okolí města Pozzooli a Říma, případně na ostrově Santorini v Řecku. V druhém případě jde obecně o anorganické látky přírodního i syntetického původu, které po smísení s vodou a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo s látkou která ve vodě uvolňuje $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tuhnou a tvrdnou [14].

Americká norma ASTM C 125, označuje pucolány jako křemičité a hlinité materiály, které samy o sobě jsou nositeli malých, nebo žádných pojivých vlastností. Ovšem v jemně mleté podobě v přítomnosti vody, reagují s hydroxidem vápenatým při běžné teplotě za vzniku, sloučenin, které disponují pojivovými vlastnostmi. Pucolány jsou chemicky vzato křemičité, nebo hlinitokřemičité anorganické látky, většinou bez, nebo jen s malým obsahem vápna [15].

Pucolány obsahují ve své struktuře část ve formě skelné fáze, která je schopná reagovat v alkalickém prostředí s vápenatými ionty za tvorby tzv. sekundárního C-S-H* gelu (5) jenž se tvoří v pozdějším čase a pomaleji než tzv. primární C-S-H gel vznikající reakcí C_3S a C_2S . Pucolánová reakce je díky svému pomalejšímu průběhu v pozdějších stádiích hydratace cementu využívána zejména ke snížení počátečního hydratačního tepla při betonování masivních konstrukcí, ale také k výrobě chemicky odolných betonů, neboť tvorbou sekundárního C-S-H gelu dochází k zaplnění pórů v cementové matici [11].



3.3 Cihelné recykláty v prostředí hydrotermálních podmínek

Cihelné recykláty se v podmínkách běžných pro pojiva na bázi cementu zapojují buď fyzikálně, nebo reagují a zapojují se do struktury C-S-H gelu, který lze obtížně přímo charakterizovat. Jedním z cílů práce je ověření možností uplatnění cihelných recyklátů jako suroviny pro hydrotermální syntézy. Za podmínek zvýšené teploty a tlaku by mohly vznikat krystalické analogy C-S-H gelu. Z technologického hlediska je nejvýznamnějším krystalickým analogem C-S-H gelu tobermorit, který se uplatňuje při výrobě autoklávovaného pórobetonu, proto na něj bylo v kapitole hydrotermální syntéza cíleno. Kapitola popisuje hydrotermální reakce obecně, a následně se zabývá syntézou tobermoritu a jeho stabilizací a dále se také zabývá zeolity jako dalšími možnými produkty hydrotermálních reakcí v alkalickém prostředí.

3.3.1 Hydrotermální reakce

Hydrotermální reakce jsou reakce ve vodném prostředí za zvýšené teploty a tlaku (více než 1 MPa). Poprvé bylo tohoto termínu použito v geologii. Díky zvýšené teplotě a tlaku dochází k lepšímu rozpouštění reaktantů a tím i k zvýšení reaktivity.

Reakce probíhají přes roztok a lze je řídit změnou tlaku a teploty a tím řídit i výsledné vlastnosti produktu. Hydrotermální reakce jsou obecně používány pro syntézu krystalických prášků, k řízené krystalizaci, k extrakci rud atd. [16].

Voda může být v hydrotermální syntéze jednak jedním z reaktantů, dále rozpouštědlem a médiem přenášejícím tlak. Za zvýšeného tlaku a teploty podle Arrheniovy rovnice je rychlostní konstanta exponenciální funkcí teploty (k je rychlostní konstanta, A je frekvenční faktor, E_a je aktivační energie, R je molární plynová konstanta, T je termodynamická teplota).

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (23)$$

S rostoucí teplotou a tlakem také roste ionizační energie vody, viskozita a povrchové napětí vody klesá. Z toho plyne že pohyblivost molekul a iontů v roztoku vzrůstá s rostoucí teplotou, takže rychlost růstu krystalů může být vyšší než za laboratorních podmínek. Hustota se s rostoucí teplotou snižuje a vlastnosti, jako je viskozita, dielektrická konstanta a rozpustnost materiálu, se zvyšují s rostoucí hustotou, zatímco difuzní koeficient klesá. Tlak par se s rostoucí teplotou zvyšuje a urychluje reakci tím, že zvyšuje možnost srážky mezi molekulami [17]

Hydrotermální syntéza v alkalickém prostředí může být rozdělena do několika fází. Nejdřív dochází k rozpouštění aluminosilikátů, následně dojde k jejich hydrolyze a kondenzaci a poté ke krystalizaci produktů. Zcela zásadní je množství báze, která přispívá ke zvýšení rozpustnosti výchozí látky a to díky napadení siloxanové vazby, viz rovnice (23) a (24)[18]:



3.3.2 Tobermorit – podmínky vzniku a stabilita

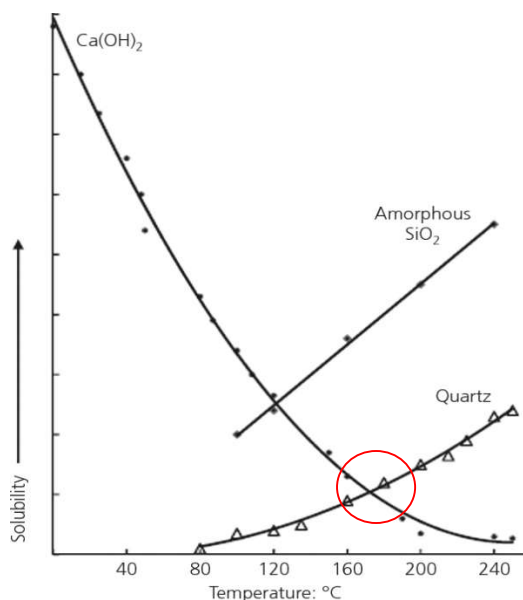
Tobermorit je minerál ze soustavy hydratovaných křemičitanů vápenatých. Jeho 11 Å forma jednou ze základních fází vyskytujících se v autoklávovaném pórobetonu a je možno jej také nalézt ve formě přírodního minerálu. Tobermorit vzniká v hydrotermálních podmínkách, v alkalickém prostředí. Vyskytuje se ve formách 9 Å ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$), který je bezvodý, 11 Å ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a nejvíce hydratovaný 14 Å ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Nejzastoupenějším je právě 11 Å forma Tobermoritu [19; 20].

Hydratované kalciumsilikáty, případně kalciumsilikáthydráty jsou poměrně zkoumanou oblastí, neb jejich syntetické strukturní analogy se vyskytují v produktech hydratace stavebních pojiv na bázi cementu. Finální struktura C-S-H nebo C-S-A-H gelu závisí na mnoha faktorech, chemickém a fázovém složení vstupních surovin, na jejich granulometrii, na množství vody, teplotě reakce, tlaku a době trvání reakce [21].

Reakční podmínky potřebné pro tvorbu tobermoritu jsou nazývány hydrotermálními podmínkami. Jde o prostřední nasycené vodní páry v teplotním

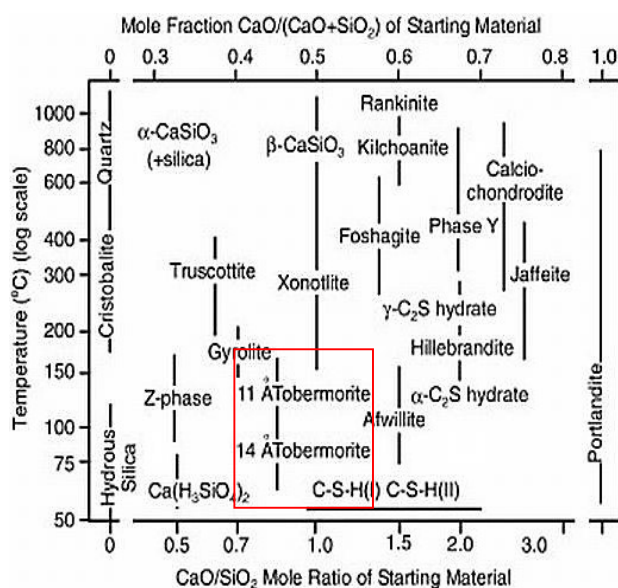
interval mezi 173 a 197 °C. Tento teplotní interval se nachází v okolí průsečíku maximální rozpustnosti CaO, která s rostoucí teplotou klesá a rozpustností SiO₂ která s rostoucí teplotou narůstá [22].

Průsečík rozpustností je zobrazen viz Obrázek 1, kde je rovněž uvedena závislost rozpustnosti krystalického SiO₂ ve formě křemene a závislost rozpustnosti amorfního SiO₂.



Obrázek 1: Teplotní závislost rozpustnosti Ca(OH)₂ a SiO₂, kde je průsečík maximální rozpustnosti obou látek označen červeně [22].

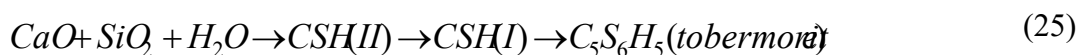
Poměr vápníku ke křemíku v tobermoritu vychází z jeho vzorce (Ca/Si = 5/6) a teplotní interval kdy může dojít ke vzniku tobermoritu je uveden viz Obrázek 2 [23].



Obrázek 2: Fázové přeměny v systému CaO/SiO₂/H₂O v závislosti na teplotě s vyznačenou oblastí výskytu tobermoritu [23].

Produkce stavebních materiálů je založena na jejich dlouhodobé stabilitě, která úzce souvisí se stabilitou jejich fázového složení. U tobermoritu je zde možnost fázové transformace na xonotlit ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$), která je nežádoucí z důvodů snížení mechanických vlastností pórobetonu. Stabilitu tobermoritu lze zajistit přidávkem iontů hliníku (Al^{3+}) jak popisuje Matsui a kolektiv [24] a Nocun-Wczelik [25]. Dále stabilizaci podporují také ionty železa jak popisuje Haastrup [26].

Tvorba tobermoritu je v literatuře popsána dvěma mechanismy právě podle přítomnosti hliníku. V prvním případě, kdy ionty hliníku nejsou přítomny, dochází ke krystalizaci tobermoritu z C-S-H gelu. Reakční schéma popisuje rovnice 25. V přítomnosti iontů hliníku jsou zde dvě souvisle probíhající reakce. Jedna je totožná s dříve popsanou reakcí přes C-S-H gel. Druhá probíhá přes minerální fázi katoit, který lze zařadit mezi hydrogranáty [24].



Tradičními v literatuře popsanými zdroji SiO_2 pro výrobu autoklávovaného pórobetonu jsou jednak přírodní nerostné suroviny jako například křemičitý písek, kaolin, rozsvivková zemina [27], kamenná drť [28], nebo druhotné suroviny jako jsou popílký [29], granulovaná vysokopecní struska [22], mleté odpadní sklo, nebo porcelán [30].

Mezi druhotné suroviny lze zařadit rovněž drcené cihly, nebo cihelný recyklát, jak bylo zkoumáno Gutovicem a kol. Významným faktorem je chemické a fázové složení cihel, kdy je podle Gutoviuce žádoucí pro růst pevností spíše obsah mullitu a cristobalitu než obsah křemene. Zároveň s nárůstem pevnosti a vývojem tobermoritu dochází ke snižování obsahu na vápno bohatých fází a hydrogranátu [31].

Pálené cihly jsou zdrojem oxidu křemičitého, hlinitého a oxidů železa, pokud se nacházejí ve fázích rozpustných za hydrotermálních podmínek, které mohou reagovat za tvorby tobermoritu stabilizovaného proti konverzi na xonotlit [24; 26]. Na obrázku 15 je znázorněna lepší rozpustnost amorfni fáze oproti krystalickým formám, což je dáno neuspořádanou strukturou amorfni fáze. Přítomnost amorfni fáze je v cihelných recyklátech spíše nižší a je velmi závislá na teplotě výpalu a přítomnosti živců [8].

Poměr Ca/Si je v cihelných recyklátech na základě jejich složení přibližně 0,4. Stechiometrický poměr v tobermoritu je 0,83. Drochytka ve své publikaci Pórobeton popisuje fázový diagram $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ vytvořený Bessey (Obrázek 2), kde je popsána možnost vzniku tobermoritu v intervalu poměru Ca/Si 0,8 až 1,0 [32]. Cihelný recyklát je tvořen různými fázemi a ne všechny jsou za hydrotermálních podmínek rozpustné. Chemické složení může poskytnout informaci o poměru Ca/Si, ovšem pokud je část těchto prvků uložena ve fázích za hydrotermálních podmínek nerozpustných, je to pro výpočty vhodného poměru nedostačující. Proto je důležitá kombinace znalosti fázového a chemického složení.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Vstupní suroviny a jejich charakterizace

V práci byly použity cihelné recykláty z výrobních závodů ve třech lokalitách označených písmeny A, B, C nacházejících se v jižních Čechách - A v severních Čechách - B a na jižní Moravě - C. Byly použity jak jemné frakce označené jako cihelný obrus, tak cihelné recykláty ve formě drtě. Pro všechny cihelné recykláty byly provedeny některé základní chemické, případně fyzikální charakterizace jako analýza prvkového a fázového složení.

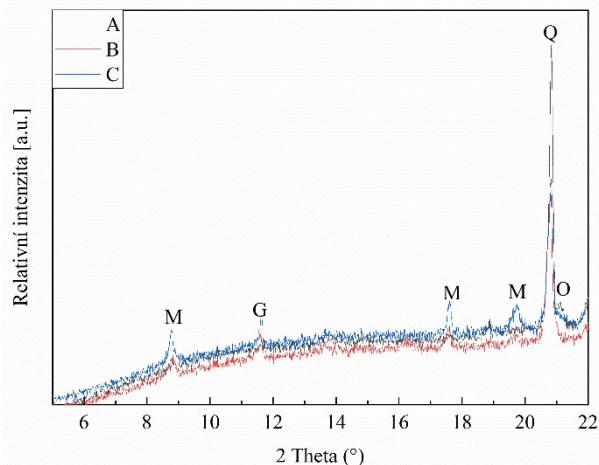
Tabulka 1: Chemické složení cihelných recyklátů stanovených metodou XRF vyjádřené ve formě oxidů (* LE – light elements).

vzorek	složení [hm. %]									
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	LE
A	57,67	4,12	16,22	5,42	1,66	2,29	0,39	0,94	0,13	11,16
B	45,34	17,00	14,95	4,35	1,76	2,35	1,99	0,79	0,08	11,38
C	48,82	11,49	15,47	6,29	4,82	2,87	1,65	0,85	0,14	7,61

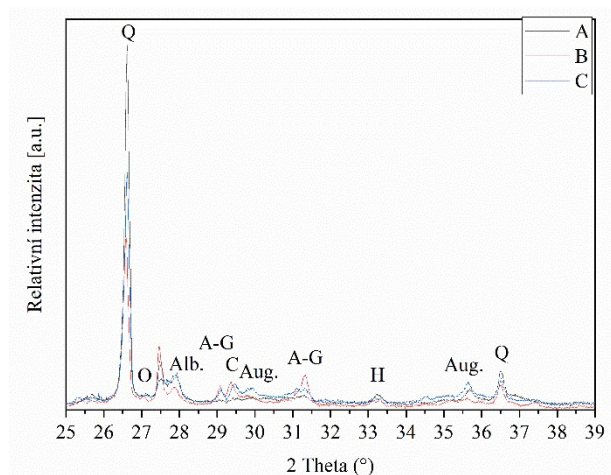
Tabulka 2: Obsah uhlíku a síry byl měřen také pomocí C, S analyzátoru.

Vzorek	Prům. obsah C [hm. %]	Prům. obsah S [hm. %]
A	0,10765	0,11403
B	1,03710	0,63817
C	0,67171	0,51187

Z hlediska prvkové analýzy se vybrané cihelné recykláty liší zejména v obsahu vápníku, dále lze pozorovat rozdíly v obsahu uhlíku a síry, což souvisí s obsahem vápníku ve formě uhličitanů a síranů. Obsah uhlíku je potlačen výpalem, nicméně palivem je zemní plyn, což může způsobit, že kinetika rozkladu uhličitanů může být přibrzděna produkty hoření uhlíku ve spalínách (CO a CO₂ v závislosti na pozici pecního vozu v průběhu výpalu). Vápno vzniklé výpalem musí být dostatečně jemně distribuováno, aby zpětnou rehydratací z vzdušné vlhkosti, nedocházelo ke koncentraci pnutí a defektům vyrobených cihel. Cihelné recykláty se liší také obsahem železa, sodíku, draslíku a hliníku, a křemíku. Přehled o rozložení prvků do jednotlivých fází poskytuje výsledek rentgenové práškové difrakční analýzy níže.



Obrázek 3: Výřez difraktogramů cihelných recyklátů; M – Muskovit; G – Sádrovec; Q – křemen.



Obrázek 4: Výřez difraktogramů cihelných recyklátů; Q – Křemen; O – Ortoklas; Alb. – Albit; A-G – Akermanit-Gehlenit; H – Hematit, C – kalcit.

Tabulka 3: Výsledky XRD cihelných recyklátů analýzy vyhodnocené Rietveldovou analýzou:

Vzorek	Obsah fáze [%]									
	Amorfni f.	Křemen	Augit	Albit	Muscovit	Ortoklas	Akermanit	Kalcit	Hematit	Sádrovec
A	21,9	47,6	1,9	21,2	0,8	3,3	1,4	0,1	1,8	0,0
B	36,8	26,8	1,7	13,9	1,6	1,6	10,0	5,1	0,5	2,1
C	29,4	29,6	5,9	19,4	6,1	3,2	5,3	0,1	0,9	0,0

Fázové složení vybraných cihelných recyklátů je poměrně pestré a liší se v závislosti na lokalitě a výpalu v obsahu amorfni fáze a křemene. Také v obsahu živců, kalcitu, muskovitu a sádrovce. Obsah amorfni fáze je zajímavý z hlediska pucolánové reakce a hydrotermální syntézy. Pro hydrotermální syntézu tobermoritu je zásadní obsah křemene. Surovina pro vzorek B obsahuje nejvíce kalcitu, který zůstává přítomen i po výpalu. Výpal probíhá při vyšší teplotě oproti ostatním vzorkům. Tento vzorek má také nejvyšší obsah amorfniho podílu a Akermanitu. Nejvyšší obsah křemene a hematitu obsahuje vzorek A.

4.1.1 Vstupní suroviny pro přípravu pojiv

Byla připravena pojiva na bázi portlandského cementu s různými formami cihelných recyklátů a kameniva a přísad, které jsou vypsány níže:

- Cihelný obrus A
- Cihelný obrus B
- Cihelný obrus C
- Cement – CEM 42,5 R Mokrý
- Voda

4.1.2 Vstupní suroviny pro hydrotermální syntézy

Pro hydrotermální syntézy jsou třeba tři základní suroviny. Voda, zdroj SiO_2 a zdroj CaO . Jako zdroj CaO byl použit jemně mletý vápenec Vitošov, který byl vypálen na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ s rampou $5^\circ\text{C}/\text{min}$ a výdrží 1 hodina. Jako zdroj SiO_2 byly použity cihelné obrusy A, B a C o velikosti částic do $125\text{ }\mu\text{m}$.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Kapitola výsledky a diskuze v autoreferátu uvádí poze několik vybraných výsledků. Zbytek je dohledatelný v dizertační práci. Kapitola je principiálně rozdělena na dvě části. První část: Pojiva na bázi portlandského cementu navazuje na předchozí výsledky uvedené v diplomové práci. V první části jsou ověřovány pucolánové vlastnosti cihelného recyklátu na které navazují dvě kapitoly zabývající se náhradou písku v betonech cihelným recyklátem. Druhá část kapitoly výsledky je tvořena výsledky experimentů s cihelnými recykláty v hydrotermálních podmínkách. Hydrotermálních podmínek bylo využito pro ověření možnosti zapojení cihelných recyklátů do struktury krystalických analogů C-S-H gelů, zejména tobermoritu a pochopení mechanismu jeho vzniku a stability. Dále je uvažováno nad potenciálním praktickým uplatněním těchto hydrotermálně připravených materiálů jakožto alternativy ke klasickým autoklávovaným výrobkům. A to ať v hutné, či lehčené variantě.

5.1 Pojiva na bázi portlandského cementu a cihelných recyklátů

V návaznosti na výsledky experimentů na pastách s cihelným obrusem, kde byly ověřovány jak mechanické vlastnosti, tak způsob ovlivnění hydratace portlandského cementu [34] navrženo ověření pucolánových vlastností cihelných recyklátů ze třech lokalit. Pucolánová aktivita byla zkoumána pomocí Chapelleho testu a pomocí R^3 testu. Ten byl doplněn isotermickou kalorimetrií záměsí cihelných recyklátů s cementem třídy CEM I 42,5 R. Hydratační produkty byly zkoumány metodou SEM. Následně byly testovány hrubší podíly cihelných recyklátů jako možnost náhrady přírodního kameniva při přípravě betonů.

5.1.1 Pucolánová reakce a ovlivnění hydratace portlandského cementu cihelným obrusem

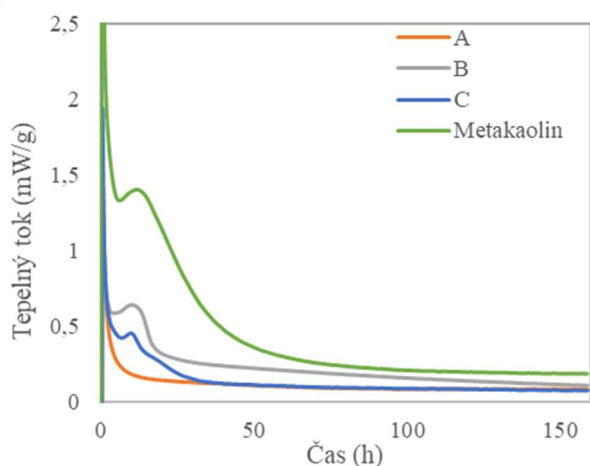
Pucolánová aktivita pro cihelné recykláty byla měřena na frakci do $125\text{ }\mu\text{m}$ pomocí modifikovaného Chapelleho testu a pomocí modifikovaného R^3 testu. Průběh modifikovaného Chapelleho testu spočívá v reakci pucolánu s čerstvě vypáleným vápnem které je vyhašeno v destilované převařené vodě. Reakce probíhá při teplotě $90\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 16 hodin. Následně je nezreagované vápno stanoveno pomocí sacharátové metody a ze známých navážek vápna a pucolánu je vypočítána pucolánová aktivita vyjadřující množství zreagovaného hydroxidu vápenatého v

miligramech na jeden gram pucolánu. Běžně používané pucolány na bázi metakaolinu dosahují pucolánové aktivity okolo 1000 mg/g [35]. Výsledky pro cihelné recykláty jsou uvedeny v tabulce níže. Jejich absolutní hodnoty se mezi sebou se příliš neliší a dosahují přibližně třetinových hodnot oproti metakaolinu. V případě Chappelleho testu je výsledná hodnota vyjádřením celkové pucolánové aktivity, či „konečného“ stavu, kdy už více vápenného hydrátu reagovat nemůže. [36]

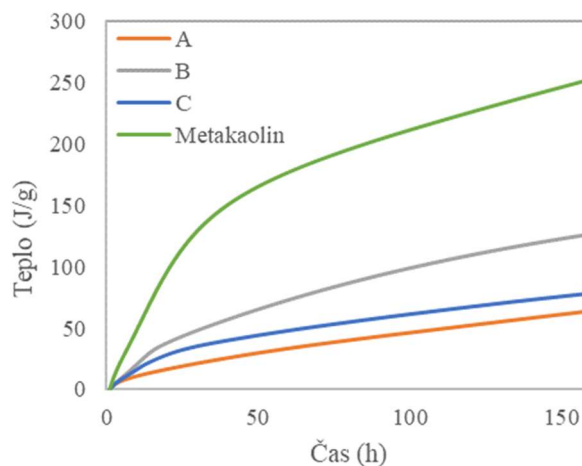
Tabulka 4: Pucolánová aktivita cihelných recyklátů.

Cihelný recyklát	P.A. [mg Ca(OH) ₂ /1 g pucolánu]
A	312 ± 5
B	300 ± 6
C	336 ± 5

Modifikovaný R³ test byl proveden pomocí izotermálního kalorimetru, kdy byl 1 g pucolánu smísen s hydroxidem vápenatým v množství 3 g a destilovanou vodou o objemu 4,8 ml a byl sledován vývoj tepla v čase při 40 °C [37]. Výsledky jsou uvedeny níže viz Obrázek 5 a Obrázek 6. Obecně lze na základě pohledu na vývoj tepla v čase usuzovat na rychlost nástupu pucolánové reakce, případně reaktivitu konkrétního pucolánu. Při pohledu na celková hydratační tepla viz Obrázek 6 lze podobně jako u Chapellova testu usuzovat na celkovou reaktivitu pucolánu, kdy se křivka celkového hydratačního tepla postupem času stává rovnoběžkou s osou x. Výsledky R³ testu potvrzují, že pucolánová reakce cihelných recyklátů nedosahuje ani polovičních hodnot oproti metakaolinu. Nejvyššího hydratačního tepla dosáhl vzorek B, který má také nejvyšší obsah amorfni fáze a akermanitu. Ten je sice pucolánově neaktivní, ale potvrzuje nejvyšší teplotu výpalu cihel v lokalitě B a nejvyšší obsah amorfni fáze. Vzorek A s nejnižším obsahem amorfni fáze obsahoval také nejvíce křemene a jeho pucolánová reaktivita dle R³ testu byla nejnižší.



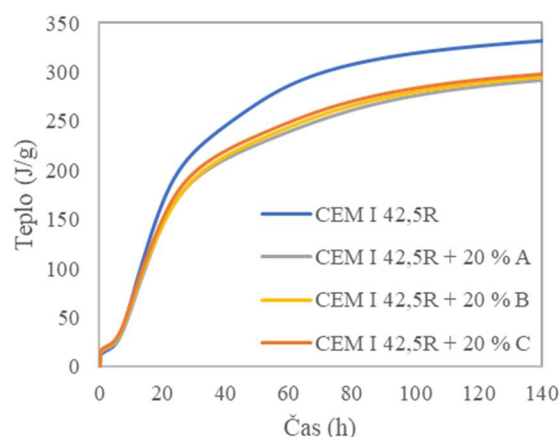
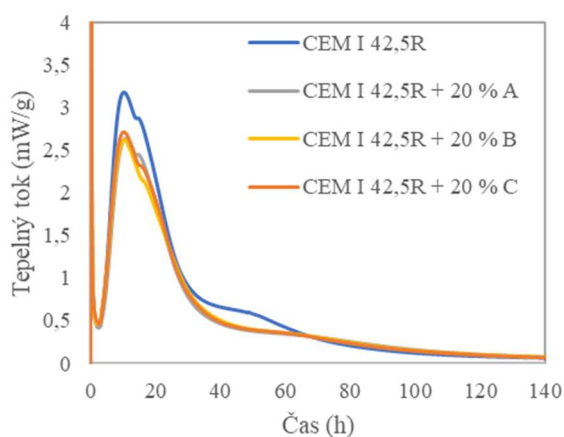
Obrázek 5: Vývoj toku tepla v čase pro pucolánovou reakci.



Obrázek 6: Vývoj celkového hydratačního tepla pucolánové reakce.

Na základě výsledků dříve dosažených v diplomové práci byl vliv přidavku cihelných recyklátů na hydrataci cementu otestován také pro přidavek 20 hm.% cihelného recyklátu k portlandskému cementu CEM I 42,5 R Mokrá. Celkové množství záměsi pro kalorimetrické měření bylo 3 g. Cihelný recyklát tvořil 20 hm. %, vodní součinitel v množství 40 % hm. cementu a měření probíhalo při teplotě 25 °C. Výsledné kalorimetrické křivky jsou uveřejněny na obrázcích níže (Obrázek 7, Obrázek 8).

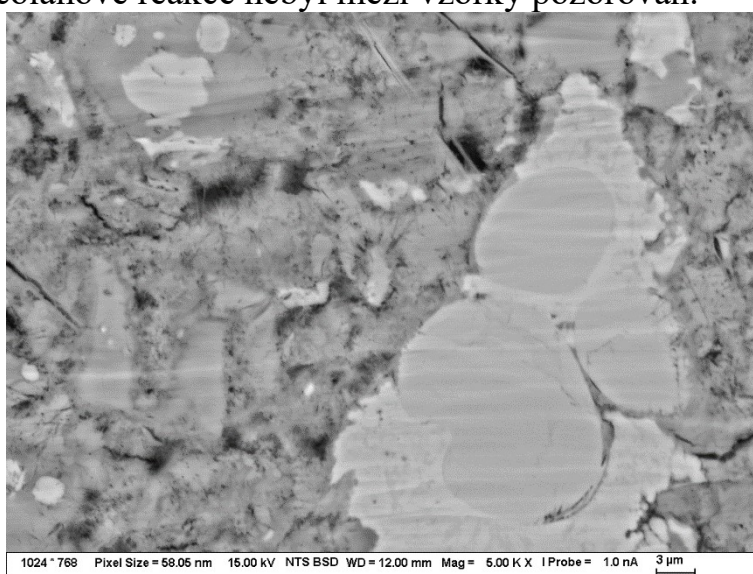
Po smísení cementu s vodou dochází v počátečních minutách k velkému vývoji tepla, kdy dochází k rozpouštění fázi, počáteční tvorbě C-S-H gelu a etringitu. Tento bouřlivý začátek je následován indukční periodou trvající přibližně 2 hodiny. Nahrazením 20 % cementu cihelným recyklátem až do konce indukční periody není na kalorimetrické křivce viditelné. Na konci indukční periody dojde ke krystalizaci portlanditu z roztoku, což v důsledku umožní další rozpouštění fází cementu, zejména C₃S. Vývoje tepla narůstá a dochází k počátku tuhnutí, které se na kalorimetrické křivce projevuje jako hlavní hydratační pík, kdy dochází k největšímu vývoji tepla a tvrdnutí [13]. Zde je pozorovatelný pokles maxima tepelného toku hlavního hydratačního píku s přidavkem 20 % cihelného recyklátu přibližně o 0,5 mW/g. Hlavní hydratační pík je následován nižším píkem, který charakterizuje rozpouštění C₃A z důvodu vyčerpání síranů z roztoku, které doprovází desorpce síranů z povrchu C-S-H gelu a dochází k tvorbě sekundárního etringitu [38]. V případě vyšších obsahů cihelného recyklátu by zde docházelo k posunům směrem k dřívějším časům, či až před hlavní hydratační pík, jak bylo zjištěno v předchozí práci [34]. Následným dějem na kalorimetrické křivce v případě čistého cementu je přeměna etringitu na monosulfát, ke které dochází v důsledku vyčerpání síranů. V případě náhrady 20 % cementu cihelným recyklátem tento děj na kalorimetrické křivce není pozorován. Při pohledu na celkové hydratační teplo po 140 hodinách při 25 °C lze konstatovat, že celkové teplo není sníženo o 20 %, tak jako množství cementu na úkor cihelného recyklátu, ale pouze o přibližně 10 %. To dokazuje mírný příspěvek pucolánové reakce cihelného recyklátu k celkovému hydratačnímu teplu.



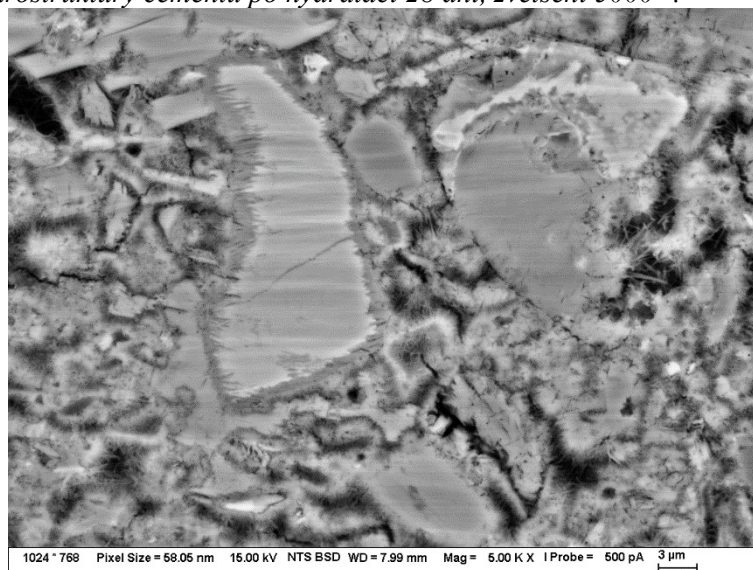
Obrázek 7: Vliv přidavku cihelného recyklátu na tvar kalorimetrické křivky.

Obrázek 8: Vývoj celkového hydratačního tepla v čase.

Vliv cihelného recyklátu na mikrostrukturu hydratovaného cementu byl zřetelně pozorován mikrostrukturuře připravených kompozitů. Vzorky byly připraveny metodou iontového výbrusu, z důvodu zamezení deformace mikrostruktury standartním výbrusem. Při porovnání vzorků cementu a cementu s 20 % hm. cihelného recyklátu C, viz Obrázek 9 a Obrázek 10, lze pozorovat jemnou strukturu C-S-H gelu v okolí částečně hydratovaných fází cementu. V případě vzorku s cihelným recyklátem je celkově struktura méně kompaktní a rozdělená zrna cihelného recyklátu a hranice proreagovaných oblastí jsou více kontrastní. Jednoznačný rozdíl mezi strukturou standartního C-S-H gelu a C-S-H gelu zniklého v přítomnosti cihelného recyklátu s příspěvkem pucolánové reakce nebyl mezi vzorky pozorován.



Obrázek 9: Snímek mikrostruktury cementu po hydrataci 28 dní, zvětšení 5000×.



Obrázek 10: Snímek mikrostruktury cementu s přidavkem 20 % hm. cih.rec. C po hydrataci 28 dní, zvětšení 5000×.

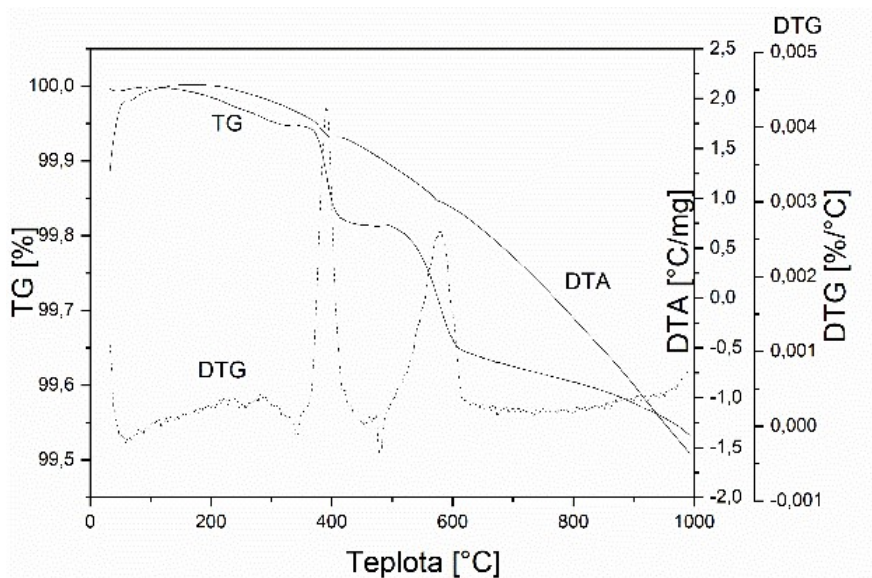
5.2 Cihelné recykláty v hydrotermálních podmínkách - syntéza tobermoritu

V předchozích kapitolách bylo o cihelném recyklátu uvažováno jako o materiálu, který se zapojuje do tvorby C-S-H gelu v prostředí nasyceného roztoku hydroxidu vápenatého, který vzniká v průběhu hydratace slínekových minerálů. Výsledný C-S-H gel je z důvodu své jemné, amorfní či semikrystalické struktury obtížně pozorovatelný. Projevy hydratace byly sledovány pomocí kalorimetrie a elektronové mikroskopie a navazují na výsledky diplomové práce. Z důvodu lepšího porozumění problematice reaktivity jednotlivých fází cihelných recyklátů s vápenatými ionty byl zvolen experiment v hydrotermálních podmínkách. V prostředí hydrotermálních podmínek by díky zvýšení teploty a tlaku mělo po určité době docházet k tvorbě krystalických analogů C-S-H gelů, které by měli být lépe pozorovatelné zejména s využitím práškové XRD analýzy. Ke zjednodušení rovněž přispívá použití páleného vápna jakožto vstupního zdroje vápenatých iontů na místo cementu. Z tohoto důvodu lze přisuzovat veškerý původ křemičitanů, či hlinitokřemičitanů pro tvorbu struktur na bázi C-S-H, nebo jejich C-A-S-H analogů cihelným recyklátům.

Kapitola shrnuje výsledky pouze vybrané výsledky experimentů, při kterých bylo cílem zejména ověřit možnost přípravy stabilního 11 Å tobermoritu jako krystalického analogu C-S-H struktur vznikajících za nižších teplot.

5.2.1 Ověření možnosti přípravy tobermoritu z cihelného recyklátu

Cílem experimentu bylo ověřit možnost přípravy tobermoritu z cihelného recyklátu a dále najít optimální přídavek vápna k cihelnému recyklátu, tak aby výtěžek tobermoritu byl v daném čase reakce co nejlepší. Výchozí surovinou byl zvolen cihelný obrus z lokality C. Pro experiment byla z důvodu kvalitní homogenizace a separace úlomků z výroby vysýtována frakce velikosti částic menší než 0,63 μm (obsah této frakce byl přibližně 66 % v původní surovině). Specifický povrch této frakce byl 7300 cm²·g⁻¹ (dle metody Blaine). Střední velikost částic (D50) této frakce byla 4,19 μm. Chemické složení a fázové složení tohoto recyklátu je uvedeno v kapitole 4.2 Vstupní suroviny a jejich charakterizace (Tabulka 1, Tabulka 2, Tabulka 3).



Obrázek 11: Termogravimetrická analýza cihelného rec. C (exo up).

Poměr Ca/Si je podle chemické analýzy (XRF) v cihelném obrusu C 0,36, což odpovídá molárnímu poměru CaO/SiO_2 0,24. Potřebný molární poměr Ca/Si vycházející ze vzorce tobermoritu a je roven 0,83. Z toho plyne, že je třeba navýšit obsah reaktivního CaO v systému. Molární poměr 0,83 vychází z čistého ternárního systému, který by obsahoval pouze reaktivní CaO, SiO_2 a H_2O . Drochytka a kol. [32] popisuje fázový diagram $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ dle Besseye. V takovém systému, který obsahuje pouze CaO, SiO_2 a H_2O , je možná existence tobermoritu v rozsahu molárních poměrů 0,8 až 1,0. Použitý cihelný recyklát se skládá minimálně z osmi minerálních fází. Část vápníku a křemíku je uložena ve fázích, které za hydrotermálních podmínek nereagují a můžeme je nalézt ve stavu stejné fáze před i po reakci pomocí XRD analýzy v nezměněném stavu (viz. kapitola 4.2 Vstupní suroviny a jejich charakterizace).

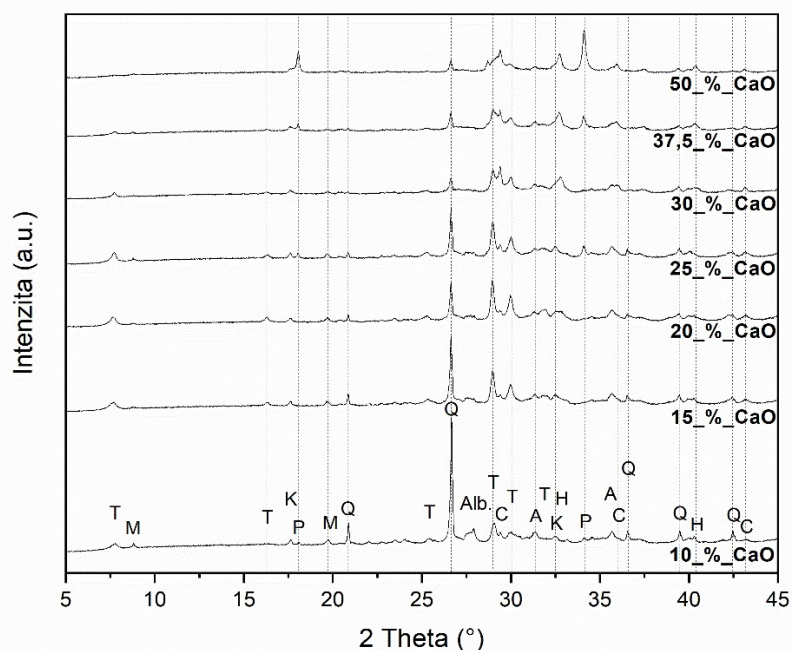
Množství vstupních surovin jednotlivých vzorků je uvedeno níže v tabulce (Tabulka 5). Hydrotermální syntéza probíhala při teplotě 180 °C podobu 24, 48, 72 a 120 hodin. Vzorky byly po vysušení na 45 °C rozetřeny a analyzovány pomocí metod XRD, SEM a TG-DTA.

Tabulka 5: Tabulka složení připravených vzorků.

Vzorek	10_%_CaO	15_%_CaO	20_%_CaO	25_%_CaO	30_%_CaO	37,5_%_CaO	50_%_CaO
CaO [g]	2	3	4	5	6	7.5	10
Cih.Rec. C [g]	18	17	16	15	14	12.5	10
Ca/Si	0,71	0,91	1,14	1,40	1,70	2,24	3,49
CaO/SiO ₂	0,66	0,85	1,07	1,31	1,59	2,09	3,26
H ₂ O [g]	100						

Pro nalezení optimálního přídatku zdroje vápenatých iontů vápna do systému na bázi cihelného prachu byl testován rozsah přídatku páleného vápna v množství 10 až 50 % hm. CaO k naváze cihelného recyklátu. Vypočtené poměry CaO/SiO₂ jsou uvedeny více v tabulce (Tabulka 5). Voda byla vždy přidávána v přebytku a její množství bylo konstantně dáno pro všechny vzorky, tedy 100 cm³. To odpovídá poměru kapaliny k pevnému podílu 5 ml/g. Hlavním cílem experimentu bylo dosáhnout co největšího výtěžku tobermoritu. Zároveň nalézt optimální přídatek vápna tak, aby v daném čase zreagovalo a neobjevovalo se ve výsledné směsi ve formě portlanditu, či později ve formě uhličitanu vápenatého vzniklého karbonatací oxidem uhličitým, který je přirozeně obsažen ve vzduchu.

Fázové složení připravených vzorků pro všechny koncentrace CaO pro dobu reakce 24 hodin je uvedeno na obrázku níže (Obrázek 12). Mezi reakčními produkty byl detekován fáze, které se vyskytovali v cihelném recyklátu před reakcí, tedy jmenovitě muskovit, křemen, albit a akermanit. Po hydrotermální syntéze byly potvrzena přítomnost tobermoritu, katoitu a hibschitu. V závislosti na zvyšování obsahu CaO dochází ke zvýšení intenzity u píků náležícím tobermoritu až do obsahu 25 % přidaného CaO. Ze zvýšené intenzity příslušných difrakcí lze usuzovat zvýšení množství vzniklého tobermoritu. Dále s větším množstvím vápna (nad 25 % hm.) intenzita difrakcí tobermoritu klesá. Vypočtený molární poměr CaO/SiO₂ pro vzorek 25% přídatku CaO je dle XRF analýzy cihelného recyklátu a 25% přídatku CaO roven 1,31. To je přibližně 1,5x větší poměr oproti teoretické hodnotě 0,83. Se zvyšujícím se množstvím přidaného vápna se zvyšuje intenzita difrakcí portlanditu. U vzorků obsahujících 15 % a 20 % vápna jsou difrakce portlanditu nejméně intenzivní. Intenzita difrakcí kalcitu se také zvyšuje s vyšším přídatkem vápna. To je dáno zejména karbonatace nezreagovaného vápna při sušení produktu. S rostoucím obsahem vápna lze pozorovat i mírné zvýšení difrakcí hibschitu na úkor difrakcí katoitu. Zjištěné výsledky odpovídají teorii vzniku tobermoritu přes katoit (Ca₃Al₂(SiO₄)_{3-x}(OH)_{4x}, kde x = 1,5-3,0), která je zmíněna v publikaci Matsui a kol. [24]. S rostoucím obsahem vápna dochází ke snížení intenzity difrakcí pro křemen, což odpovídá jejich rozpouštění a následné reakci křemičitanových iontů z roztoku s rozpuštěnými vápenatými ionty za vzniku tobermoritu. Pro maximální možný výtěžek tobermoritu během reakční doby 24 hodin s co nejnižším zbytkovým obsahem portlanditu byl dle XRD analýzy nejvhodnější přídatek vápna v rozmezí 20 až 25 % hm. CaO.

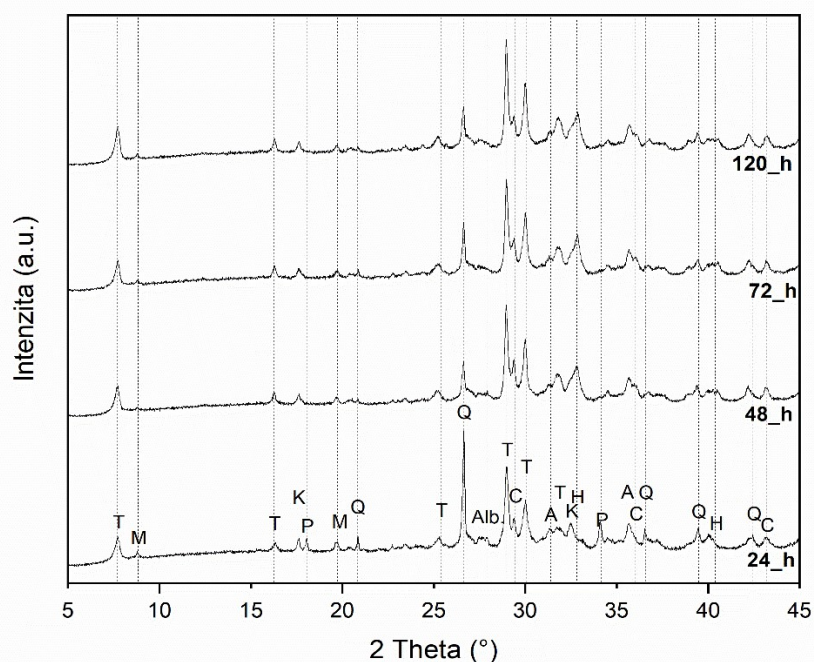


Obrázek 12: Porovnání výřezu difraktogramů připravených vzorků po 24 hodinách reakce v závislosti na obsahu vápna*.

*Poznámka: T - tobermorit, M – muskovit, K – katoit, P – portlandit, Q – křemen (quartz), Alb. – albit, C – kalcit, A – akermanit, H – hematit.

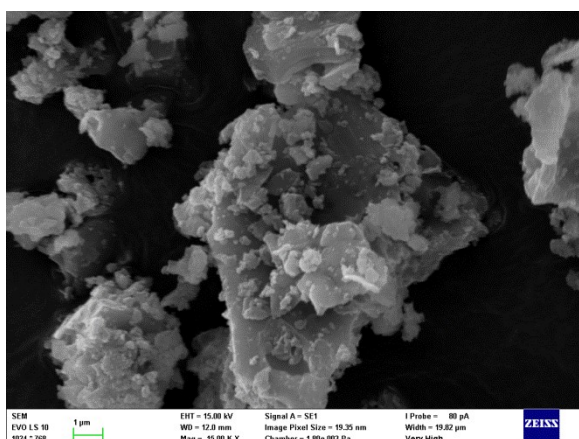
Směs obsahující 25 % CaO byla podrobena dalším experimentům, které prodloužily reakční dobu na 48, 72 a 120 h viz Obrázek 13. Po 48 hodinách reakce jsou difrakce odpovídající difrakcím portlanditu v rovině pozadí. Intenzita difrakcí kalcitu je po všech reakčních dobách přibližně stejná. Toto množství kalcitu je pravděpodobně produktem karbonatace portlanditu v důsledku obsahu CO_2 ve vzduchu. K této karbonatace dochází nejpravděpodobněji v průběhu sušení vzorků mezi provedením reakce a XRD analýzou. Intenzita difrakcí tobermoritu se s rostoucí dobou reakce zvyšuje. Zároveň je z difraktogramů patrné snížení difrakčních maxim křemene. Dochází tedy k jeho rozpouštění a ke vzniku tobermoritu jehož difrakční maxima v čase mírně narůstají, a také katoitu. Největší změna je viditelná po 48 hodinách. Další prodloužení reakční doby nepřispívá ke zvýšení výtěžku.

Významným faktem je, že ani po 120 hodinách pravděpodobně nedochází ke konverzi tobermoritu na xonotlit, jako u systémů obsahujících čisté fáze [32]. Z toho plyne, že obsah železa a hliníku v cihelných recyklátech může mít vliv na stabilizaci tobermoritu, jak uvádí například Matsui [24] a Haastrup [26] a Nocun-Wczelik[25].

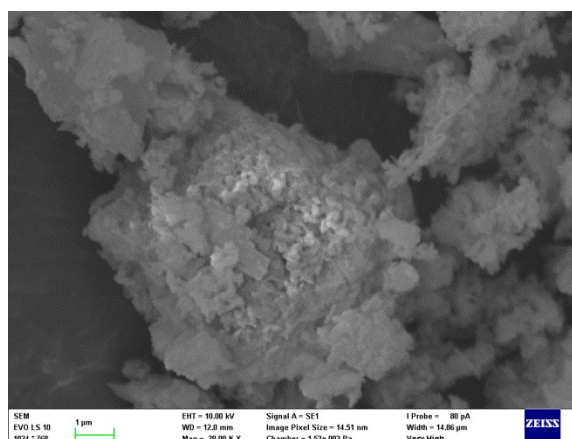


Obrázek 13: Porovnání výřezu vybraných difraktogramů v čase pro 25% obsah vápna.
 Legenda: T - tobermorit, M – muskovit, K – katoit, P – portlandit, Q – křemen (quartz), Alb. – albit, C – kalcit, A – akermanit, H – hematit.

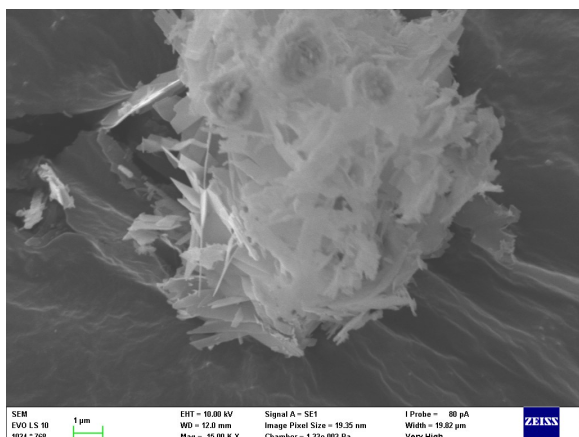
Cihelný obrus lze s pomocí elektronové mikroskopie popsat jako hranaté, destičkovité jemné částice, což je dáno mechanismem jeho vzniku, kdy při broušení vznikají drobné úlomky (Obrázek 14). Po 24 hodinách za hydrotermálních podmínek je povrch částic cihelného recyklátu pokryt jemnými částicemi (Obrázek 15), jejichž morfologii nebo tvar krystalů je obtížné popsat i při zvětšení 20 000 ×. S rostoucí reakční dobou dochází ke krystalizaci tobermoritu, který má tvar destiček, či lamel nebo lístků viz Obrázek 16. Tato struktura je velmi podobná struktuře popsané Gutovicem [31], který popsal obdobnou strukturu tobermoritu vzniklého reakcí cihelných recyklátů s portlandským cementem za hydrotermálních podmínek.



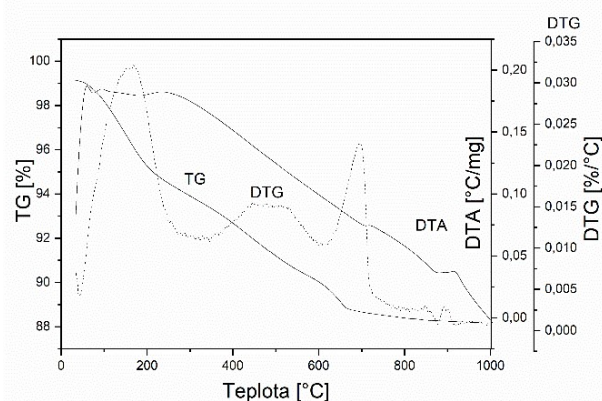
Obrázek 14: Cihelný obrus C před reakcí (Zvětšení 15 000×).



Obrázek 15: Cihelný obrus C po 24 hodinách reakce, vzorek s 25% CaO (Zvětšení 20 000×).



Obrázek 16: Cihelný obrus C po 24 hodinách reakce, vzorek s 25% CaO (Zvětšení 15 000×).



Obrázek 17: Termogravimetrická analýza vzorku cihelného rec. C s 25% CaO po 120 h reakce (exou).

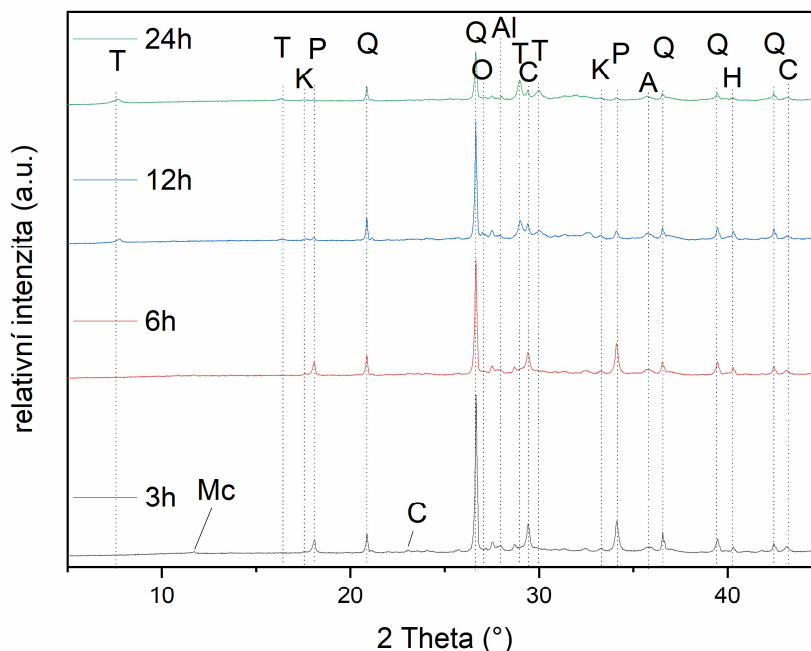
Při porovnání TG-DTA analýzy vzorku cihelného recyklátu C (Obrázek 11) a vzorku po 120 hodinách reakce s 25 % CaO viz Obrázek 17. lze pozorovat následující rozdíly. Cihelný recyklát obsahuje malé množství vody, která odchází v rozsahu teplotního pásu 50 °C a 250 °C. Pravděpodobně se jedná o vodu vázanou v rehydratovaném sádrovci, který je v nepatrném množství v cihlách přítomen. Následně lze na křivce DTG pozorovat dva píky. Nejprve nad 400 °C, kde se nachází vrchol rozkladu portlanditu, poté nad 600 °C kde se nachází vrchol rozkladu uhličitánů. Obě tyto fáze mohou být v cihelných recyklátech přítomny. Po 120 hodinách reakce s vápnem v hydrotermálních podmínkách viz Obrázek 17 je množství vody, které odchází v teplotním pásu mezi 50 °C a 250 °C navýšeno o vázanou vodu obsaženou ve struktuře tobermoritu. Podobný trend je viditelný i během rozkladu mezi 250 a 700 °C. Tento nárůst představuje molekulární vodu z tobermoritu. Následně je na DTG křivce patrný rozklad uhličitánů. Nakonec tobermorit rekrystalizuje na wollastonit při teplotě nad 850 °C. To je pozorovatelné při dané teplotě jako exotermický pík na DTA křivce. Tyto výsledky jsou porovnatelné s výsledky publikovanými Shaw a kol. [39], ale množství tobermoritu připraveného z cihelných recyklátů je pravděpodobně mírně nižší než množství tobermoritu připraveného z čistých surovin, v důsledku obsahu nereaktivních fází v cihelném recyklátu. Proto jsou popisované jevy na křivce DTA méně výrazné.

5.2.2 Porovnání různých zdrojů cihelných recyklátů jako suroviny pro hydrotermální syntézu v čase

Cílem experimentu bylo otestovat syntézu tobermoritu na třech různých cihelných recyklátech, které se lišily lokalitou původu (viz experimentální část). Na základě předchozích experimentů byla zvolena následující receptura. Do teflonové vložky autoklávu bylo nadávkováno 100 cm³ destilované vody, následně bylo za stálého

míchání postupně vyhašeno pálené vápno a poté byl přidán konkrétní cihelný recyklát. Množství vápna k cihelnému recyklátu bylo 25 %hm. Množství vody k sypkým složkám bylo 5ml/g. Následně byly autoklávy uzavřeny umístěny do vytemperované sušárny po dobu 3,6,12 a 24 hodin. Výsledky experimentu byly porovnávány na základě XRD a TG-DTA analýzy.

Cihelný recyklát A



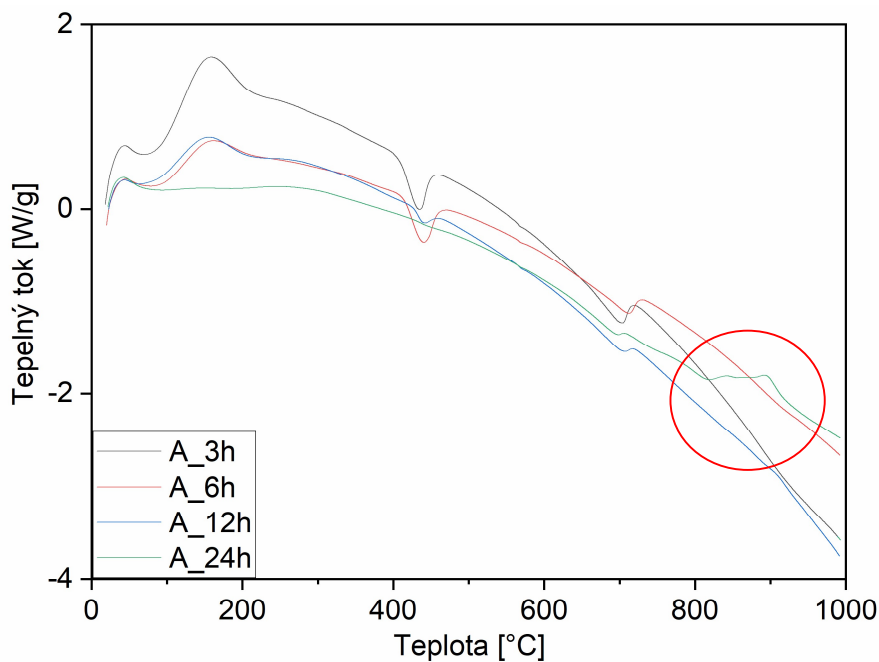
Obrázek 18: Porovnání difraktogramů po hydrotermální syntéze cihelného recyklátu A s 25% vápna v různých časech, kde: T - tobermorit, Mc – Afm-monokarbonát, K – katoit, P –portlandit, Q – křemen (quartz), Al – albit, O - ortoklas C – kalcit, A – akermanit, H – hematit.

Cihelný recyklát A po třech hodinách hydrotermální reakce vykazoval dle XRD analýzy přítomnost fáze běžně známé jako: Afm-monokarbonát (Aluminate ferrite monosubstituted monocarbonate), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ s charakteristickou difrakcí na pozici přibližně $11.7^\circ 2\Theta$. Jde o strukturní analog monosulfátu ettringitu, kde je síranová skupina zaměněna za uhličitánovou. Strukturní analogy Afm se běžně vyskytují jako hydratační produkty cementu [40]. Dle analýzy obsahu uhlíku a síry viz Tabulka 2 v kapitole 4.2 Vstupní suroviny a jejich charakterizce obsahuje vzorek A přibližně 0,1 hm. % uhlíku a síry, což je zanedbatelné množství. V přítomnosti kalcitu, který je jednak v cihelném recyklátu přítomen a je patrný v difraktogramu výše již po 3 hodinách, vzniká Afm-monokarbonát. AFm-hemikarbonát je patrně nestabilním meziproduktem, který po třech hodinách nebyl zaznamenán patrně v důsledku dostatečného množství uhličitánů [41]. Zde diskutované procesy obvykle nastávají za normální teploty v cementových pastách po delších časových intervalech. V případě hydrotermální syntézy je díky zvýšené teplotě a tlaku pravděpodobně reaktivita urychlena, což dovoluje pozorovat tyto jevy již po třech hodinách reakce. Dále v čase

je monokarbonát pravděpodobně nestabilní a v difraktogramech se již jeho charakteristické difrakce neprojevují.

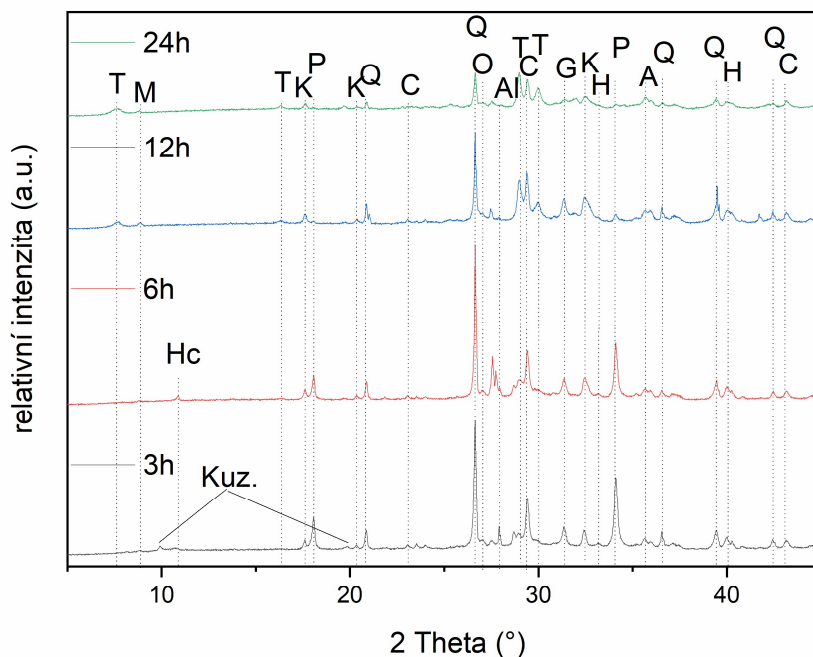
Již po třech hodinách je přítomen katoit jehož množství po 24 hodinách mírně klesá. Tomuto jevu může docházet za předpokladu vzniku tobermoritu mechanismem přes katoit v přítomnosti hlinitanových aniontů. To popisuje Matsui a kol. s využitím in-situ rentgenové difrakce [24]. Katoit, hibsčit a jejich strukturní analogy lze řadit do skupiny hydratovaných hlinitokřemičitanů vápenatých o složení $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3 \cdot x(\text{OH})_{4x}$ kde $x = 1.5-3$ [42]. Vznik tobermoritu v případě cihelného recyklátu A je pozorován po dvanácti hodinách reakce, kdy je dle difraktogramu doprovázen poklesem množství portlanditu a křemene. Intenzita difrakcí ostatních fází původem z cihelného recyklátu je pod dobu reakce přibližně konstantní. Vznik xonotlitu nebyl zaznamenán, stabilizace tobermoritu proti rekrystalizaci na xonotlit pomocí iontů hliníku či železa, které se zabudovávají do struktury tobermoritu je potenciálně možná díky snazší rozpustnosti amorfni fáze v počátku reakce. Rozpouštění amorfni fáze nelze z výsledků XRD analýzy pozorovat, ale nepřímým důkazem je přítomnost jak Afm monokarbonátu, tak katoitu [24; 25].

Níže uvedené výsledky TG-DTA analýzy prokazují, že čím déle je vzorek hydratován, tím více je spotřebováno portlanditu. Po 24 hodinách jde dle TG-DTA analýzy množství portlanditu, který se rozkládá v oblasti nad 400 °C oproti kratším dobám reakce zanedbatelné. Množství kalcitu, k jehož rozkladu dochází nad 700 °C je rovněž nejnižší po 24 hodinách, což je v souladu s výsledky XRD analýzy. Rekrystalizace tobermoritu, či jeho analagoů na wolastonit na DTA křivce v oblasti nad 800 °C je dobře patrná až po 24 hodinách a je složena ze 2 širokých exotermických píků, které jsou vzájemně spojeny (vyznačeno viz Obrázek 19). Z literatury vyplývá, že první pík, při nižší teplotě, patrně náleží více amorfni fázím, tedy C-S-H gelu, případně amorfni prekurzorům, či nanokrystalickému tobermoritu. Následující pík je přisuzován rekrystalizaci krystalického tobermoritu na wolastonit [43; 44].



Obrázek 19: Výsledek TG-DTA analýzy – porovnání DTA křivek s vyznačenou oblastí rekystalizace tobermoritu či jeho méně krystalických analogů na wolastonit.

Cihelný recyklát B



Obrázek 20: Porovnání difraktogramů po hydrotermální syntéze cihelného recyklátu B s 25% vápna v různých časech, kde: T – tobermorit, M – muskovit, Hc – Afm-hemikarbonát, Kuz. – kuzelit, K – katoit, P – portlandit, Q – křemen (quartz), Al – albit, O – ortoklas C – kalcit, A – akermanit, H – hematit.

Cihelný recyklát B po 3 hodinách hydrotermální syntézy vykazoval dle XRD analýzy přítomnost fáze běžně známé jako: Afm-hemikarbonát (Aluminate ferrite

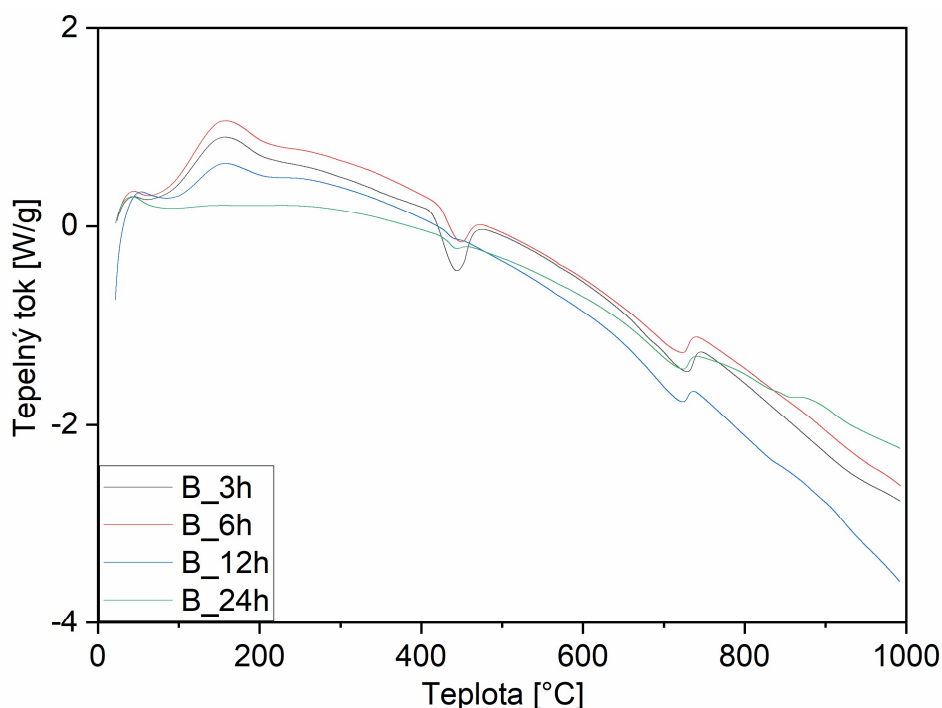
monosubstituted hemicarbonat), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\cdot\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$ s charakteristickou difrakcí na pozici přibližně $10,7^\circ 2\Theta$. Opět jde o strukturní analog monosulfátu ettringitu, který se může vyskytovat mezi hydratačními produkty cementu [40]. Zároveň se zde vyskytuje kuzelit $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, tedy monosulfát ettringitu [45]. Tyto fáze ze skupiny AFm tvoří tuhé roztoky a zároveň síranové anionty pravděpodobně stabilizují hemikarbonát proti konverzi na monokarbonát. Hemikarbonát vzniká za přítomnosti síranů v důsledku nadbytku portlanditu [41]. Dle C/S analýzy viz Tabulka 2 v kapitole 4.2 Vstupní suroviny a jejich charakterizace obsahuje vzorek B okolo 0,6 % síry a 1 % uhlíku. Síra je dle XRD analýzy (Tabulka 3) vázána ve formě síranových aniontů, což umožňuje vznik Kuzelitu. Na jednu molekulu hemikarbonátu připadá 11,5 molekul vody. V případě kuzelitu je to 12 molekul vody což má za následek posun charakteristických difrakcí hemikarbonátu doleva oproti monokarboaluminátu, na jehož molekulu připadá 11 molekul vody.

Po 6 hodinách reakce již difrakce kuzelitu nejsou pozorovatelné, ale difrakce hemikarbonátu mají mírně vyšší intenzitu. Po 12 hodinách již nejsou pozorovatelné ani difrakce hemikarbonátu.

Již po třech hodinách je přítomen katoit jehož množství po 24 hodinách mírně klesá. To je doprovázeno tvorbou tobermoritu, jehož difrakce jsou patrné od 12 hodin doby reakce. Tento jev je analogický s výše popsáním projevem reakce cihelného recyklátu A, kde byla diskutována tvorba tobermoritu přes katoit [24]. Zároveň je vznik tobermoritu doprovázen poklesem intenzity difrakcí křemene a portlanditu.

Vznik xonotlitu zde rovněž nebyl zaznamenán, stabilizace tobermoritu pomocí hliníku nebo železa je potenciálně možná díky přítomnosti fází obsahujících hliník, tedy AFm hemikarbonát a katoit [24; 25].

Níže jsou uvedeny výsledky TG-DTA analýzy, které prokazují, že s rostoucím časem trvání hydrotermální reakce je spotřebováno více portlanditu. Po 12 a 24 hodinách jde dle TG-DTA analýzy množství portlanditu, který se rozkládá v oblasti nad 400°C zanedbatelné. Kalcit, k jehož rozkladu dochází nad 700°C je přítomen ve všech vzorcích. Dle XRD analýzy je nejméně zastoupen po 24 hodinách. Zde je třeba připomenout, že cihelný recyklát B obsahuje nejvíce kalcitu, což bylo potvrzeno jak C/S analýzou tak XRD analýzou v kapitole 4.1. Rekrystalizace tobermoritu, či jeho méně krystalických C-S-H analogů na wolastonit na DTA křivce v oblasti nad 800°C je pro vzorky B méně výrazná. Náznak širokého exotermního píku je patrný již po 12 hodinách. Po 24 hodinách je pík výraznější, ovšem není složen ze dvou, tak jako u vzorku A po 24 hodinách a také je posunut k vyšší teplotě oproti vzorku A. Dle dohledané literatury by tedy měly být tyto C-S-H fáze vzniklé reakcí cihelného recyklátu B více krystalické než u vzorku cihelného recyklátu A [43; 44].



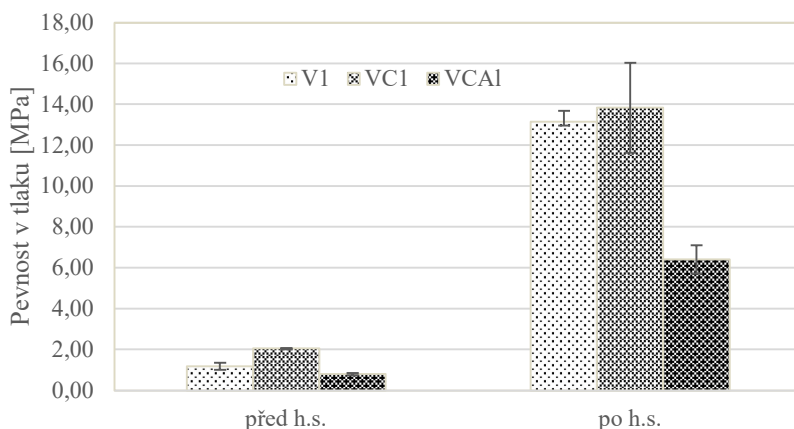
Obrázek 21: Výsledek TG-DTA analýzy – porovnání DTA křivek.

5.2.3 Příprava zkušebních těles pomocí hydrotermální syntézy

Cílem experimentů bylo připravit zkušební tělesa pomocí hydrotermální syntézy, která byla podrobena měření základních mechanických vlastností tedy pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku před a po hydrotermální syntéze. Dalším cílem bylo prověření vzniku tobermoritu analýzou fázového složení. Mikrostruktura připravených vzorků a morfologie reakčních produktů byla zkoumána pomocí elektronové mikroskopie. Pro přípravu zkušebních těles byl použit cihelný recyklát C, pálené vápno, případně cement třídy CEM I 42,5 R. Pro přípravu lehčené porézní varianty zkušebních těles byl použit hliníkový prášek. Receptury jsou popsány níže v tabulce. Hydrotermální syntéza probíhala na zkušebních tělesech o rozměrech 20 × 20 × 80 mm. Velikost vzorku byla takto zvolena z důvodu rozměrových omezení laboratorních autoklávů. Vzorky byly zamíchány, uloženy do forem, kde zrály v e vlhkém prostředí po dobu 24 hodin. Následně byly odformovány a umístěny na nerezových podpěrách nad hladinu vody v autoklávech, tak aby nebyly ponořeny a po zahřátí byl umožněn vznik prostředí nasycené vodní páry. Hydrotermální reakce probíhala po dobu 24 hodin. Po ochlazení byly vzorky vyjmuty a analyzovány.

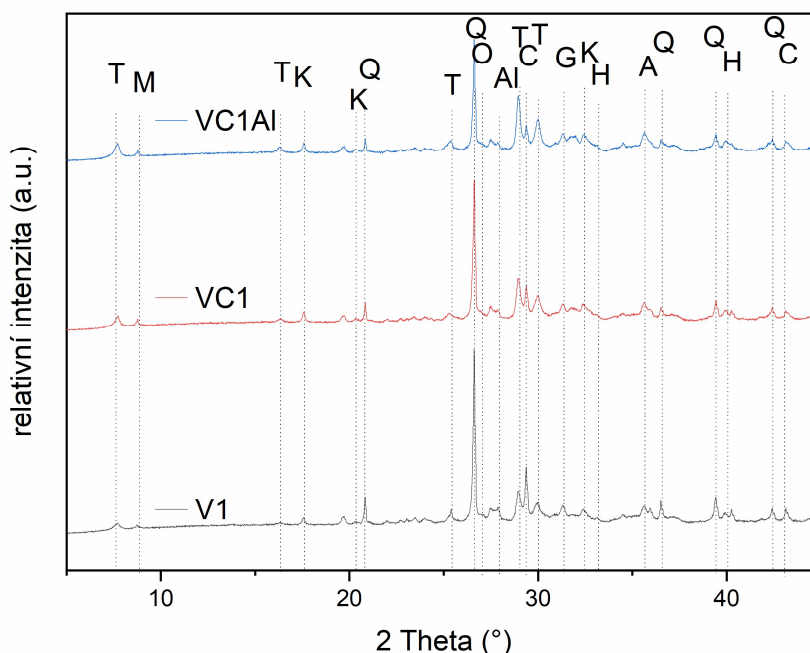
Tabulka 6: Tabulka složení záměsí pro přípravu zkušebních těles.

záměs/surovina	množství suroviny [g]		
	V1	VC1	VC1A1
CaO	50	50	50
cih. rec. C	250	250	250
Voda	200	225	225
CEM I 42,5 R	-	20	20
Hliníkový prášek	-	-	0,5



Obrázek 22: Výsledky pevností v tlaku pro zkušební tělesa připravená hydrotermální syntézou.

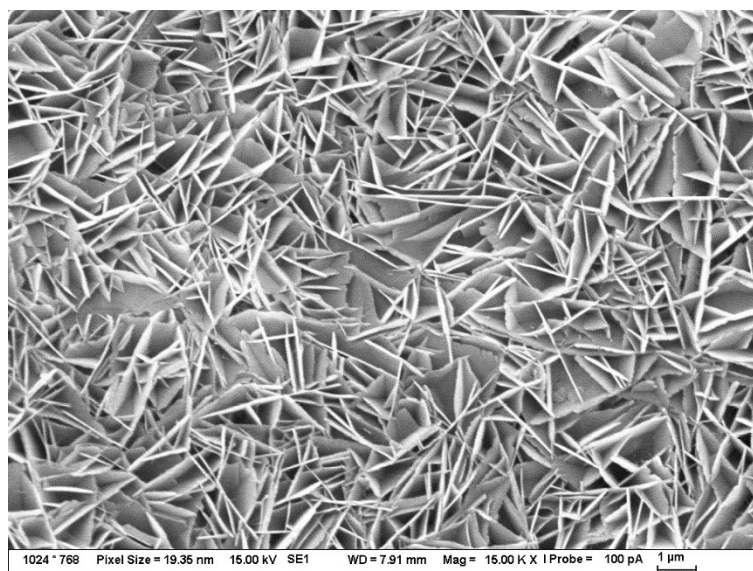
Pevnosti v tlaku vzrostly v případě vzorku V1 po hydrotermální syntéze přibližně desetkrát. V případě vzorků s obsahem cementu byl nárůst přibližně sedminásobný. Porézní vzorky pěněné hliníkem dosáhly nárůstu pevností v tlaku přibližně desetinásobně. Při objemové hmotnosti přibližně $1,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a pevnosti v tlaku přibližně 13 MPa lze připravené vzorky porovnávat s komerčně dostupnými vápenopískovými cihlami [46]. V případě lehčené varianty s použitím práškového hliníku, je objemová hmotnost připravených zkušebních těles příliš vysoká pro srovnání s autoklávovaným pórobetonem a bylo by třeba lehčení pro možnost praktického uplatnění ještě optimalizovat.



Obrázek 23: Porovnání difraktogramů vzorků zkušebních těles připravených hydrotermální syntézou kde: T – tobermorit, M – muskovit, K – katoit, Q – křemen (quartz), Al – albit, O – ortoklas C – kalcit, A – akermanit, G – gehlenit, H – hematit.

Prášková XRD analýza provedená na vzorcích po hydrotermální syntéze neprokazuje žádné výrazné rozdíly. Z rozdílu intenzit mezi vzorky pro difrakci tobermoritu, či rozdílu intenzit pro difrakci křemene lze usuzovat na vyšší konverzi v případě přidavku cementu, případně kombinace cementu a práškového hliníku. Což dokazuje nejen rostoucí intenzita difrakčních maxim tobermoritu, ale také klesající intenzita difrakčních maxim křemene a přítomnost katoitu. Jak již bylo popsáno výše, hliník, jak ve formě rozpustných hlinitokřemičitanů tak ve formě práškového hliníku, který se rozkládá a oxiduje může podpořit krystalizaci tobermoritu a stabilizovat jej proti přechodu na xonotlit [24; 25]. Dále lze pozorovat přítomnost kalcitu. Portlandit zbylý po hydrotermální syntéze pravděpodobně podlehl karbonataci vzdušným CO_2 .

Mikrostruktura vzorků byla zkoumána pomocí elektronového mikroskopu, kdy z porovnání obrázků níže je patrné, že vzorky s obsahem cementu vykazovaly lépe vykrytalizované útvary než u vzorku pouze s obsahem vápna. To může být dáno jak přítomností hlinitých fází, tak tvorbou C-S-H gelu již při tuhnutí v laboratorních podmínkách. Tento primární C-S-H gel může sloužit jako krystalizační zárodky pro produkty hydrotermální syntézy. Mikrostruktura připraveného tobermoritu odpovídá spíše plochému tvaru destiček, lístečků či vloček, které odpovídají Al-substituovanému tobermoritu než jehlicím tak jako to bývá pozorováno v případě tobermoritu syntetizovaného z čistých surovin pouze na bázi oxidu křemičitého a vápna například u Dlabajové [44; 47]. Nejvíce vyvinutá struktura byla pozorována v pórech viz Obrázek 24, kde je nejméně prostorových omezení pro růst krystalů.



Obrázek 24: Mikrostruktura vzorku VCIAl po hydrotermální syntéze, detail v póru (zvětšení 15 000×).

6 ZÁVĚR

Motivací této práce bylo přispět k objasnění mechanismu interakce cihelných recyklátů v pojivových systémech na bázi C-S-H gelů a jejich strukturních analogiích. Pro experimenty byly vybrány tři cihelné recykláty, které se lišily místem původu a tedy i chemickým a fázovým složením, které bylo důkladně analyzováno. Následně bylo navázáno na experimenty s portlandským cementem, kterých bylo dosaženo v diplomové práci. Nejprve byla zkoumána pucolánová aktivita. Pro ilustraci bylo zvoleno porovnání pucolánové aktivity cihelných recyklátů k pucolánové aktivitě metakaolinu. Cihelné recykláty dosahují přibližně třetinových hodnot pucolánové aktivity metakaolinu. Obecně lze konstatovat, že při hydrataci portlandského cementu za laboratorní teploty lze nepřímo pozorovat zapojení cihelných recyklátů do procesu hydratace. V závislosti na množství přidaného recyklátu k portlandskému cementu dochází ke změnám na kalorimetrické křivce, dochází k mírnému příspěvku k celkovému hydratačnímu teplu do určité míry dochází také k příspěvku k mechanickým vlastnostem připravených zkušebních těles. Nicméně nelze pozorovat vznik nových krystalických fází pomocí rentgenové difrakční analýzy. Vliv cihelného recyklátu na mikrostrukturu cementové pasty byl pozorován pomocí elektronové mikroskopie. Struktura cementové pasty je méně kompaktní a rozdělená zrnny cihelného recyklátu. Pro dokreslení nepatrných rozdílů byly provedeny prvkové mapy, kde jsou rozdíly mezi vzorkem čistého cementu a cementu s recyklátem patrné zejména na fázích s obsahem hořčíku, hliníku a železa, které cement neobsahuje. Jednoznačný výrazný rozdíl mezi strukturou standartního C-S-H gelu a C-S-H gelu vzniklého v přítomnosti cihelného recyklátu s příspěvkem pucolánové reakce nebyl mezi vzorky pozorován.

Pro lepší pochopení mechanismu zapojení cihelných recyklátů do tvorby C-S-H gelu či obdobné struktury bylo přistoupeno k metodě hydrotermální syntézy. Na základě znalosti chemického a fázového složení cihelných recyklátů a znalosti literatury by při 180 °C v prostředí nasycené vodní páry při dodržení poměru CaO/SiO_2 okolo hodnoty 0,83 mělo dojít ke krystalizaci 11 Å tobermoritu, což se potvrdilo. Pro zvolený poměr pevných látek k vodě 5 ml/g bylo experimentálně zjištěno, že optimální přídavek páleného vápna je 25 % hm. k cihelnému recyklátu C a reakční doba 24 hodin je dostačující. Prodloužení reakční doby z hlediska výtěžnosti tobermoritu má pozitivní vliv do 48 hodin, dále již ne. Zásadní je však to, že ani po 120 hodinách hydrotermální syntézy nedochází ke konverzi tobermoritu na xonotlit, což může být způsobeno přítomností iontů železa či hliníku inkorporovaných do struktury tobermoritu. Tento předpoklad byl následně potvrzen při experimentu s cihelnými recykláty z třech různých lokalit, kdy probíhalo vyhodnocení fázového složení po 3, 6, 12 a 24 hodinách autoklávování. Za konstantní teploty, množství vody a ve stejně dlouhých časech reakce byly pozorovatelné drobné rozdíly v počátku reakce v závislosti na přítomnosti síranů v cihelném recyklátu. V případě absence síranů dochází pouze k tvorbě Afm monokarbonátu. Zatímco za přítomnosti síranů dochází k tvorbě Afm hemikarbonátu a také kuzelitu. Ve všech vzorcích byl identifikován katoit. Mechanismus syntézy tobermoritu přes katoit a jeho následnou

stabilizaci před konverzí na xonotlit pomocí hliníku, či železa podporuje také přítomnost fází na bázi Afm. Dále v čase po 12 hodinách hydrotermální reakce dochází k syntéze tobermoritu za současného poklesu koncentrace portlanditu, křemene a vymizení meziproductů Afm, případně kuzelitu. Všechny tři zdroje cihelného recyklátu jsou pro syntézu tobermoritu použitelné, avšak přídavek vápna je nutné optimalizovat jak pro daný recyklát, tak pro požadovanou délku reakce.

Experiment s cílem podpořením vzniku tobermoritu pomocí 5% přídavku SiO_2 neprokázal příliš velký vliv na zvýšení výtěžku tobermoritu. Dle tvaru DTA křivek v oblasti rekystalizace tobermoritu na wolastonit dochází k posunu k nižším teplotám v případě přídavku amorfních zdrojů SiO_2 z čehož lze usuzovat na nižší stupeň krystalizace vzniklého tobermoritu.

Bylo provedeno ověření reaktivity jednotlivých fází vyskytujících se v cihelných recyklátech vedle křemene, kalcitu a sádrovce a augitu. Muskovit, živce, gehlenit a hematit se ukázaly v kombinaci s 25% hm. přídavkem CaO v hydrotermálních podmínkách jako nereaktivní.

Dále byla z cihelného recyklátu připravena zkušební tělesa pojená vápnem a p-cementem, která byla po 24 hodinách od přípravy podrobena hydrotermální reakci při teplotě $180\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin. Výsledné pevnosti v tlaku vzrostli v důsledku nárůstu krystalického tobermoritu v případě přítomnosti vápna až desetkrát a v případě přítomnosti vápna a cementu jako pojiva sedmkrát. Cementem pojená zkušební tělesa měla mírně vyšší počáteční pevnosti, což bylo výhodné pro manipulaci a přesun vzorků do autoklávů. Mikrostruktura připraveného tobermoritu pozorována metodou elektronové mikroskopie odpovídala tvaru destiček či lístečků, který dle literatury odpovídá spíše hliníkem substituovanému tobermoritu, oproti tobermoritu připraveného pouze z CaO a oxidu křemičitého.

Závěrem byla ověřena možnost syntézy tobermoritu v mikrovlnném poli, kdy dochází ke značnému urychlení reakce. Při použití autoklávu a konvenčního ohřevu byl tobermorit prokázán po 12 hodinách reakce. Při použití mikrovlnného ohřevu za stejné teploty byl tobermorit detekován již po 2 hodinách reakce. Z hlediska dalšího výzkumu by bylo zajímavé syntézu s využitím mikrovlnného ohřevu více rozvíjet například ovlivněním příkonu magnetronu, či experimenty ve větších objemech.

7 POUŽITÉ ZDROJE

- [1] FIALA, Jan. Tradiční pálená cihla a její historie – 1. část. *Portál stavbodomu.net - CIHLÁŘSKÝ SVAZ ČECHA MORAVY* [online]. Praha: Business Media One, 2018 [cit. 2019-04-09]. Dostupné z: https://www.stavbodomu.net/rubriky/keramicke-vyrobky/proc-stavet-z-cihei/tradicni-palena-ciha-a-jeji-historie-1-cast_24876.html
- [2] JANOTKA, Miroslav. *Řemesla našich předků*. Praha: Svoboda, 1987. Prémie Členské knihovny. ISBN 25-105-87.
- [3] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty* [online]. 4. vydání. Praha: Luboš Svoboda, 2018 [cit. 2019-04-09]. Dostupné z: <http://people.fsv.cvut.cz/~svobodasl/sh/SH4v1.pdf>
- [4] DEBIEB, Farid a Said KENAI. The use of coarse and fine crushed bricks as aggregate in concrete. *Construction and Building Materials* [online]. Elsevier, 2008, **22**(5), 886-893 [cit. 2019-04-16]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.12.013
- [5] KHALAF, Fouad m. Using crushed clay brick as coarse aggregate in concrete.(Author abstract). *Journal of Materials in Civil Engineering* [online]. American Society of Civil Engineers, 2006, **18**(4), 518 [cit. 2019-04-16]. ISSN 0899-1561. Dostupné z: doi:10.1061/(cE)0899-1561(2006)18:4(518)
- [6] CACHIM, Paulo b. Mechanical properties of brick aggregate concrete. *Construction and Building Materials* [online]. Elsevier, 2009, **23**(3), 1292-1297 [cit. 2019-04-16]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.07.023
- [7] Stavební a demoliční odpady. In: *Ministerstvo životního prostředí* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2018 [cit. 2019-04-09]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/stavebni_demolicni_odpady
- [8] PYTLÍK, Petr. *Cihlářství*. Brno: CERM, 1995. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0612-7.
- [9] *ČSN EN 197-1 Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Ed. 2. ÚNMZ, 2012.
- [10] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. upravené vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury ALFA, 1988.
- [11] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. Praha: Ic ČKAIT, 2009. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [12] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Binders for durable and sustainable concrete*. New York: Taylor & Francis, 2008. ISBN 9780203940488.
- [13] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. Praha: ČKAIT a ČBS, 2005. ISBN 80-86769-39-9.
- [14] HEWLETT, Peter. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4. Elsevier Science, 2004. ISBN 0750662565. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-7506-6256-7.X5007-3
- [15] *ASTM C125-13 Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates*. American Society for Testing and Materials, 2007.
- [16] BYRAPPA, K. a Masahiro YOSHIMURA. *Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing*. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, c2001. ISBN 08-155-1445-X.

- [17] YANG, Guijun a Soo-Jin PARK. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials* [online]. 2019, **12**(7), 18 [cit. 2024-11-14]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12071177
- [18] KOPLÍK, Jan. *Inhibice nebezpečných látek v alumináto-silikátových systémech: autoreferát doktorské dizertační práce k získání vědecké hodnosti "Doktor" ve zkratce "Ph.D."*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012, 30 s. : il.
- [19] KOMARNENI, Sridhar a Della M. ROY. New tobermorite cation exchangers. *Journal of Materials Science* [online]. 1985, **20**(8), 2930-2936 [cit. 2019-04-19]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF00553057
- [20] CHURAKOV, S. V. Structural position of H₂O molecules and hydrogen bonding in anomalous 11 A tobermorite. *American Mineralogist* [online]. 2009, 2009-01-02, **94**(1), 156-165 [cit. 2019-04-19]. ISSN 0003-004X. Dostupné z: doi:10.2138/am.2009.2907
- [21] TAYLOR, H.f.w. Nanostructure of CSH: Current status. *Advanced Cement Based Materials* [online]. 1993, **1**(1), 38-46 [cit. 2019-04-19]. ISSN 10657355. Dostupné z: doi:10.1016/1065-7355(93)90006-A
- [22] ARABI, Nourredine, Raoul JAUBERTHIE, Nourredine CHELGHOUM a Laurent MOLEZ. Formation of C-S-H in calcium hydroxide–blast furnace slag–quartz–water system in autoclaving conditions. *Advances in Cement Research* [online]. 2015, **27**(3), 153-162 [cit. 2019-04-19]. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/adcr.13.00069
- [23] NELSON, E.B. *Well Cementing*. Houston, USA: Dowell Schlumberger Ed. Serv., 1990.
- [24] MATSUI, Kunio, Jun KIKUMA, Masamichi TSUNASHIMA, Tetsuji ISHIKAWA, Shin-ya MATSUNO, Akihiro OGAWA a Masugu SATO. In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition. *Cement and Concrete Research* [online]. 2011, **41**(5), 510-519 [cit. 2019-04-19]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2011.01.022
- [25] NOCUÒ-WCZELIK, Wiesława. Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier, 1999, **29**(11), 1759-1767 [cit. 2024-12-13]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(99)00166-0
- [26] HAASTRUP, Sonja, Donghong YU a Yuanzheng YUE. Impact of minor iron content on crystal structure and properties of porous calcium silicates during synthesis. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2018, **205**, 180-185 [cit. 2019-04-19]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2017.11.024
- [27] JING, Z., S. KATO, H. MAEDA a E. H. ISHIDA. Hydrothermal Synthesis of Meso-porous Materials using Diatomaceous Earth. *AIP Conference Proceedings* [online]. AIP, 2007, 193-196 [cit. 2019-04-19]. ISSN 0094243X. Dostupné z: doi:10.1063/1.2721279
- [28] SONG, T.-H., S.-H. LEE a B. KIM. Recycling of crushed stone powder as a partial replacement for silica powder in extruded cement panels. *Construction and Building Materials* [online]. 2014, **52**, 105-115 [cit. 2019-04-19]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.10.060

- [29] JIMÉNEZ, Ivelisse, Gloria PÉREZ, Ana GUERRERO a Begoña RUIZ. Mineral phases synthesized by hydrothermal treatment from biomass ashes. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2017, **158**, 8-12 [cit. 2019-04-19]. ISSN 03017516. Dostupné z: doi:10.1016/j.minpro.2016.11.002
- [30] YAN, Cheng, Aiqing ZHANG, Zhenke LI a Guanghui WANG. Hydrothermal synthesis of tobermorite nanowires from porcelain stone. *Micro* [online]. 2014, 2014-08-01, **9**(8), 536-538 [cit. 2019-04-19]. ISSN 1750-0443. Dostupné z: doi:10.1049/mnl.2014.0339
- [31] GUTOVIC, M., D.S. KLIMESCH a A. RAY. Strength development in autoclaved blends made with OPC and clay-brick waste. *Construction and Building Materials* [online]. 2005, **19**(5), 353-358 [cit. 2019-04-19]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2004.08.004
- [32] DROCHYTKA, Rostislav. *Pórobeton*. Brno: VUTIUM, 1999, 156 s. : il. ISBN 80-214-1476-6.
- [33] SYNTHETIC ZEOLITES - STRUCTURE, CLASIFICACION, CURRENT TRENDS IN ZEOLITE SYNTHESIS REVIEW. In: *Economics and Society development on the Base of Knowledge*. Stara Zagora, BULGARIA, 2009, s. 1-5.
- [34] PALOVČÍK, Jakub. *Možnosti využití cihelného obrusu v systémech na bázi portlandského cementu*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2017, 89 listů : ilustrace.
- [35] FERRAZ, Eduardo. Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chappelle test: A direct methodology. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* [online]. 2015, **12**(3), 289-298 [cit. 2025-02-12]. ISSN 12149705. Dostupné z: doi:10.13168/AGG.2015.0026
- [36] Metakaolin - measuring the total quantity of fixed Calcium Hydroxide (Chappelle test modified) Referring to the French norm NF P 18-513, Annexe A. *Metakaolin.info* [online]. Baden, Austria [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://www.metakaolin.info/quality-criteria/chappelle-test.html>
- [37] AVET, François, Ruben SNELLINGS, Adrian ALUJAS DIAZ, Mohsen BEN HABA a Karen SCRIVENER. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research* [online]. Elsevier, 2016, **85**, 1-11 [cit. 2019-04-19]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2016.02.015
- [38] LERCH, William. The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland Cement Pastes. *Research Laboratory of the Portland Cement Association*. ASTM, 1946.
- [39] SHAW, S, C.M.B HENDERSON a B.U KOMANSCHER. Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA/DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study. *Chemical Geology* [online]. 2000, **167**(1-2), 141-159 [cit. 2024-11-20]. ISSN 00092541. Dostupné z: doi:10.1016/S0009-2541(99)00206-5
- [40] TAYLOR, Harry F. W. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Telford, 1997, xviii, 459 s. : il. ISBN 0-7277-2592-0.

- [41] MATSCHEI, T., B. LOTHENBACH a F.P. GLASSER. The AFm phase in Portland cement. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier, 2007, **37**(2), 118-130 [cit. 2024-12-13]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2006.10.010
- [42] LACIVITA, Valentina, Agnes MAHMOUD, Alessandro ERBA, Philippe D'ARCO a Sami MUSTAPHA. Hydrogrossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3-x(\text{H}_4\text{O}_4)_x$; an ab initio investigation of its structural and energetic properties. *The American mineralogist* [online]. Washington: Mineralogical Society of America, 2015, **100**(11-12), 2637-2649 [cit. 2024-12-13]. ISSN 0003-004X. Dostupné z: doi:10.2138/am-2015-5334
- [43] TAJUELO RODRIGUEZ, Elena, Krassimir GARBEV, Daniela MERZ, Leon BLACK a Ian G. RICHARDSON. Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H. *Cement and concrete research* [online]. OXFORD: Elsevier, 2017, **93**, 45-56 [cit. 2024-12-05]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2016.12.005
- [44] DLABAJOVÁ, Lucie. *PŘÍPRAVA TOBERMORITU*. Brno, 2020. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [45] ALLMANN, R. Refinement of the hybrid layer structure hexahydroxoaluminodicalcium hemisulfate trihydrate $(\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6)(1/2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie*. 1977.
- [46] VÁPENOPÍSKOVÉ TVÁRNICE SILKA VÁPENOPÍSKOVÉ TVÁRNICE SILKA. In: *Xella Česká republika* [online]. 2024 [cit. 2024-12-18]. Dostupné z: https://storefrontapi.commerce.xella.com/medias/sys_master/root/he2/h9b/9221048827934/PL_CZ_24-08_05_vapenopiskove-tvarnice-silka/PL-CZ-24-08-05-vapenopiskove-tvarnice-silka.pdf
- [47] MIYAKE, Michihiro, Shigeto NIIYA a Motohide MATSUDA. Microwave-assisted Al-substituted Tobermorite Synthesis. *Journal of materials research* [online]. New York, USA: Cambridge University Press, 2000, **15**(4), 850-853 [cit. 2024-12-18]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.2000.0122

8 TVŮRČÍ A PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA

Publikace v recenzovaných časopisech s impaktovaným faktorem:

BOHÁČ, M.; ZEZULOVÁ, A.; KREJČÍ KOTLÁNOVÁ, M.; KUBÁTOVÁ, D.; STANĚK, T.; KREJZA, Z.; VŠIANSKÝ, D.; NOVOTNÝ, R.; PALOVČÍK, J.; DVOŘÁK, K. Early hydration of C4AF with silica fume and its role on katoite composition. *Journal of Microscopy*, 2024, roč. 28.2.2024, č. 28.2.2024, s. 168-176. ISSN: 1365-2818.

STANĚK, T.; RYBOVÁ, A.; BOHÁČ, M.; BARTONÍČKOVÁ, E.; PALOVČÍK, J. The effect of the combined addition of copper, lithium and sulphur on the formation of Portland cement clinker. *Journal of Microscopy*, 2024, roč. 294, č. 2, s. 225-232. ISSN: 1365-2818.

BARTONÍČKOVÁ, E.; PTÁČEK, P.; NOVOTNÝ, R.; PALOVČÍK, J.; MÁSilKO, J.; ŠVEC, J.; SEDLAČÍK, M.; KOPLÍK, J.; STANĚK, T.; HEMZAL, D. Hydration kinetics of C3A: effect of lithium, copper and sulfur-based mineralizers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2024, č. jaro, ISSN: 1388-6150

BOCIAN, L.; NOVOTNÝ, R.; ŠOUKAL, F.; PALOVČÍK, J.; BŘEZINA, M.; KOPLÍK, J. Influence of Anticorrosive Surface Treatment of Steel Reinforcement Fibers on the Properties of Ultra-High Performance Cement Composite. *Materials*, 2022, roč. 15, č. 23, s. 1-16. ISSN: 1996-1944.

MUSELÍK, J.; URBANOVÁ, M.; BARTONÍČKOVÁ, E.; PALOVČÍK, J.; VETCHÝ, D.; CZERNEK, J.; JANIŠOVÁ, L.; VELYCHKIVSKA, N.; FRANC, A.; BRUS, J. Structural Changes of Sodium Warfarin in Tablets Affecting the Dissolution Profiles and Potential Safety of Generic Substitution. *Pharmaceutics*, 2021, roč. 13, č. 9, s. 1-19. ISSN: 1999-4923.

Publikace v časopisech zařazených do databáze Scopus:

MARKUSÍK, D.; BOCIAN, L.; NOVOTNÝ, R.; PALOVČÍK, J.; HRBÁČOVÁ, M. Influence of Fumed Nanosilica on Ballistic Performance of UHPCs. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 6, ISSN: 1996-1944.

PALOVČÍK, J.; JADRNÝ, J.; SMEJKALOVÁ, V.; ŠMÍROVÁ, B.; ŠOMPLÁK, R. Evaluation of properties and composition of the mixed municipal waste fine fraction, the case study of Czech Republic. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2023, roč. 25, č. 1, s. 550-564. ISSN: 1611-8227.

BÍLEK, V.; BÍLEK, V.; KALINA, L.; KHESTL, F.; PALOVČÍK, J.; ŠIMONOVÁ, H. Durability of alkali-activated concretes containing cement kiln by-pass dust. In *International Conference Building Materials, Products and Technologies. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2021. s. 1-8. ISSN: 1757-8981.

PALOVČÍK, J.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; MÁŠILKO, J. Crushed bricks as aggregate in cement based binder. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Telč: IOP Publishing, 2020. s. 1-7. ISSN: 1757-8981.

TRČKA, T.; POLZER, A.; PALOVČÍK, J.; ŠOUKAL, F. End Milling of Ti-6Al-4V Alloy by PCD Inserts with Laser-Machined Integral Chipbreaker. *MM Science Journal*, 2019, č. 3, s. 2987-2997. ISSN: 1805-0476.

PALOVČÍK, J.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; MÁŠILKO, J. Hydrothermal reaction products of brick recyclates. In *International Conference Building Materials, Product and Technologies. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Lednice: IOP Publishing, 2019. s. 1-7. ISSN: 1757-8981.

PALOVČÍK, J.; OPRAVIL, T.; NOVOTNÝ, R.; MÁŠILKO, J. Application of brick grind dust in systems based on Portland cement. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Českovice: IOP Publishing, 2018. s. 1-7. ISSN: 1757-899X.

Projekty

- 25-16766S, Engineering spatial distribution of hydrates in low-carbon cements, zahájení: 01.01.2025, ukončení: 31.12.2027
- SS06020247, Pucolány na bázi odpadní křemeliny, kalcinované břidlice a jílu a jejich aplikace, zahájení: 01.04.2023, ukončení: 31.12.2025
- Výzkum kombinovaného účinku oxidů síry, mědi a lithia na tvorbu a vlastnosti slínku portlandského cementu., zahájení: 01.01.2023, ukončení: 31.12.2025
- FV40375, Cihly pokročilé koncepce s řízenými vlastnostmi, zahájení: 1.5.2019, ukončení: 31.12.2021
- FCH/FSI-J-20-6236, Hodnocení vlastností a složení podsítné frakce směsného komunálního odpadu, zahájení: 1.3.2020, ukončení: 28.2.2021
- 734833, Geodust - Utilization of secondary raw material in geopolymers production, H2020-MSCA-RISE-2016, zahájení: 1. 1. 2017, ukončení: 31. 12. 2020
- FV10022, Efektivní využití cihelného recyklátu, zahájení: 1.8.2016, ukončení: 31. 7. 2020
- FCH/FSI-J-18-5404, Výzkum řezných nástrojů s aktivní částí z polykrystalického diamantu, zahájení: 1.3.2018, ukončení: 28.2.2019

9 CURRICULUM VITAE

Ing. Jakub Palovčik

Datum a místo narození: 5. 8. 1992, Michalovce,

Národnost: Česká

Kontakt: xcpalovcik@fch.vutbr.cz

VZDĚLÁNÍ

- 2017 - Ing. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, obor Chemie, technologie a vlastnosti materiálů

ZAMĚSTNÁNÍ

- 2017 - dosud výzkumný pracovník v laboratoři anorganických materiálů, Centrum materiálového výzkumu, Fakulta chemická, VUT v Brně

ZAHRANIČNÍ PRACOVNÍ POBYTY A STÁŽE

2018 stáž v Cementárně CEMMAC Horné Srnie v rámci projektu MSCA-RISE-GeoDust.

PEDAGOGICKÉ AKTIVITY

vyučující předmětů - Obecná a anorganická chemie I - výpočtová cvičení, Praktikum z anorganické chemie I, Characterization Methods of Inorganic Materials - practical excercises

ODBORNÉ AKTIVITY

odborné zaměření - anorganická chemie, anorganické materiály, hydraulická pojiva, uplatnění sekundárních surovin, obsluha Ramanského mikroskopu, obsluha SEM, příslušný smluvní výzkum

JAZYKOVÉ ZNALOSTI

angličtina aktivně, **němčina** pasivně, **slovenština** pasivně

grantová a publikační činnost

viz kapitola 8 tvůrčí a publikační činnost autora