

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

GEOPOLYMERNÍ KOMPOZIT NA BÁZI ROZTOKU KŘEMIČITANU DRASELNÉHO S PLNIVEM O RŮZNÉM GRANULOMETRICKÉM SLOŽENÍ

LUCIE KULLOVÁ, TOMÁŠ KOVÁŘÍK, DAVID RIEGER a MARCELA ČEKALOVÁ

*Nové technologie – výzkumné centrum, Západočeská univerzita v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň
kullova@ntc.zcu.cz*

Došlo 17.12.14, přepracováno 4.12.15, přijato 4.3.16.

Klíčová slova: geopolymery, kompozit, granulometrie, plnivo, viskozita, mechanická pevnost, mikrostruktura

Úvod

Od druhé poloviny 80. let minulého století se ve stavebnictví objevuje snaha nahradit klasická cementová pojiva alternativními pojivými systémy.

Jednou z možností jsou alkalicky aktivované materiály (geopolymery)¹, které se vyznačují převážně amorfni strukturou, chemickým složením založeným na bázi oxidů křemíku a hliníku² a výrazným ekologickým dopadem (snížení emisí CO₂, CO, SO₂, NO_x a snížené množství polétavého prachu)². Přípravují se reakcí alkalických roztoků hydroxidů, případně alkalických roztoků křemičitanů s pevnými hlinitokřemičitany (např. kaolinitové jíly).

Kaolinitové jíly je potřeba před reakcí tepelně aktivovat při teplotě nad 450 °C (cit.^{2,3}) pro zvýšení jejich rozpustnosti a reaktivity. Tak dochází k přeměně jejich struktury, z krystalické na amorfni za současného uvolňování vázané vody.

Prvním krokem geopolymeryce je příprava alkalického roztoku křemičitanů (Na⁺, K⁺, Cs⁺). Lze ho vynechat, pokud se k hydrolyze používá vodní sklo nebo roztok hydroxidů alkalických kovů. Druhým krokem je hydrolyza hlinitokřemičitanů v alkalickém roztoku křemičitanů, při které dochází k uvolňování Si a Al a ke tvorbě jednotek Si(OH)₄ a Al(OH)₄⁻ a Al(OH)₆³⁻ (cit.^{2,4-7}), které se propojují přes atom kyslíku. Třetím krokem je tvorba di-, tri- a oligomerů. Ve čtvrtém kroku kondenzují jednotlivé shluky přes jejich terminální atomy a tím dochází ke vzniku polymerů^{2,3,5-7}.

Geopolymerní matrice je tvořena tetraedry SiO₄ a AlO₄, jejichž struktura je závislá na poměru Si : Al a její

uspořádání je převážně amorfni. Nejvyšších pevností je dosaženo při poměru Si/Al kolem 1,9.

Nevýhodou geopolymery na bázi metakaolinu je jejich smrštění během vysychání a následný vznik prasklin. To je obvykle řešeno přidávkou vhodných plniv.

Granulometrické složení plniva

Granulometrie (zrnitost) je důležitá technologická charakteristika, která rozhoduje o chování samotných sypkých materiálů, ale i o chování kompozitů, ve kterých plní tyto látky funkci plniva. Pro různé technologie existuje více vhodných granulometrií^{8,9}.

K určení optimální granulometrie plniva se používají různé postupy^{8,10}. Jeden z postupů vychází z představy, že úkolem plniva je dokonalé vyplnění objemu kompozitu. Další postup vychází z toho, že optimální granulometrii má plnivo poskytující dobře zpracovatelnou hmotu⁸. Optimální granulometrie se většinou znázorňuje graficky jako čára zrnitosti, nebo jako obklopující pás zrnitosti.

Nejnámější popis optimální granulometrie, pro přibližně kulové částice s minimální mezerovitostí, je výpočet dle Fullera-Thomsona^{8,11}:

$$p_i = 100 \cdot \sqrt{d_i / D_{\max}}$$

kde p_i je celkový propad příslušející sítu o jmenovitém rozměru d_i a D_{\max} je jmenovitý rozměr největšího síta použitého při konstrukci čáry zrnitosti.

Nevytvrzené kompozity obsahující plnivo s extrémně nízkou mezerovitostí bývají obtížně zpracovatelné (plnění do forem), a proto se při provádění praktických optimalizačních zkoušek často nehodnotí jen mezerovitost plniva, ale i vlastnosti kompozitů z plniva připravených⁹.

Experimentální část

Suroviny pro přípravu geopolymery

Pro přípravu geopolymerní matrice byl použit tepelně aktivovaný metalupek L05 (České lupkové závody a.s.) a draselné vodní sklo (DVS) se silikátovým modulem $M_s = 1,63$. Geopolymerní matrice byla plněna páleným lupkem A111 VHR (České lupkové závody a.s.). Chemické složení surovin je uvedeno v tab. I.

Příprava geopolymery

Metalupek L05 byl míchán spolu s draselným vodním sklem v hmotnostním poměru 1:0,8 v laboratorním mixéru po dobu 5 min, poté bylo k matrici postupně přidáváno plnivo lupek A111 VHR (280 hm.% vztaženo na L05) a směs byla míchána dalších 6 min. Vzorky byly plněny do

Tabulka I
Chemické složení surovin

Surovina	SiO ₂ [hm.%]	Al ₂ O ₃ [hm.%]	K ₂ O [hm.%]	Na ₂ O [hm.%]	TiO ₂ [hm.%]	Fe ₂ O ₃ [hm.%]	H ₂ O [hm.%]	d ₅₀ částic [μm]	d ₉₀ částic [μm]
L05	50,2	45,1	0,62	–	1,45	1,00	1,23	3,98	6,89
DVS	17,57	–	17,6	–	–	–	65,0	–	–
A111 VHR	49,9	40,5	0,89	0,14	2,12	2,12	–	437,6	–

forem o rozměrech 20 × 20 × 120 mm. Připravené geopolymery mají poměr Al : Si : K 1,0 : 1,2 : 0,17 a H₂O : K 1,0 : 0,25.

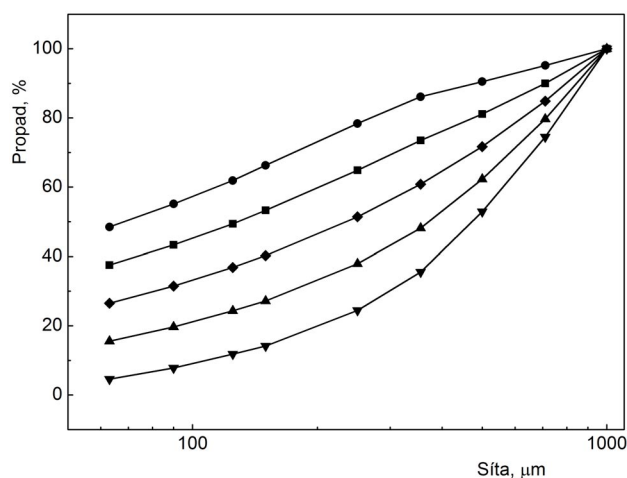
Vytvrzování a zrání probíhalo v polyethylenových sáčcích, z důvodu zamezení nadměrného vysychání povrchu. Po vytvrzení byly vzorky vyjmuty z forem (cca po 24 hodinách). Zrání probíhalo při pokojové teplotě (20 ± 5 °C) po dobu 30 dnů. Vyzrálé vzorky byly testovány.

Geopolymerní matrice byla plněna lupkem A111 VHR. Tento materiál byl síťován na laboratorní prosévače se síty o velikosti ok 710, 500, 355, 250, 150, 125, 90 a 63 μm. Křivka zrnitosti dodávaného materiálu je označena 2014/D, u ostatních vzorků byly stanoveny výpočtem souměrně kolem vzorku FT 3, jehož křivka byla vypočtena podle Fullerova-Thompsonova vztahu. Křivky zrnitosti jsou uvedeny na obr. 1.

Metody testování

Měření reologických vlastností

Pro měření tokových vlastností byl použit reometr TA Instruments ARES G2 s rovinnými kruhovými nástavci o průměru 25 mm. Vzorek, kterým byla rovnoměrně vyplněna pracovní šterbina o výšce 3,2 ± 0,2 mm, byl odebrán ihned po skončení míchání. Na povrch vzorku byla nanesena tenká vrstva methylsilikonového oleje Lukosiol



Obr. 1. Křivky zrnitosti plniva; ● FT 1, ■ FT 2, ◆ FT 3, ▲ FT 4, ▼ 2014/D

M 100 pro zabránění vysychání povrchu. S měřením tokových vlastností bylo započato vždy po 20 min od začátku míchání. Měření viskozity v závislosti na smykové rychlosti bylo provedeno v rozsahu 0,01–15,8 s⁻¹ s logaritmickým nárůstem rychlosti po dobu 24 s.

Stanovení nasákavosti a zdánlivé pórovitosti a objemové hmotnosti

Stanovení nasákavosti a zdánlivé pórovitosti a objemové hmotnosti bylo prováděno dle normy ČSN 72 5010. Tyto parametry slouží pro popis mikrostruktury materiálu.

Měření pevnosti v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu byla měřena na univerzálním trhacím stroji Zwick / Roell Z005 s maximální zatěžovací silou 5 kN dle ČSN EN 12390-5 (metodou třibodového ohybu).

Výsledky a diskuse

Granulometrické složení plniva (lupek A111 VHR), zejména podíl jemných frakcí (pod 63 μm), výrazně ovlivňuje zpracovatelnost, tj. reologické chování hmoty (plnění do forem) a výsledné vlastnosti kompozitu jako jsou jeho mechanické charakteristiky a mikrostruktura.

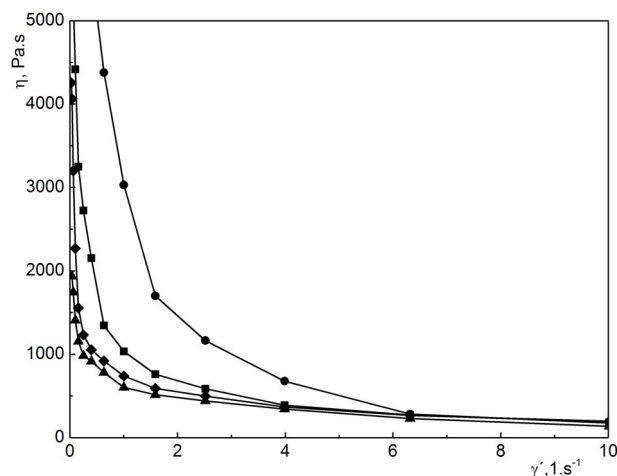
Vzorek FT 1 měl nejvyšší obsah jemných frakcí (pod 63 μm), což způsobilo jeho velmi špatné pojivové vlastnosti a reologické chování. Viskozitu tohoto vzorku již nebylo možné měřit. Také hmoty FT 2 a FT 3 vykazovaly zhoršené tokové vlastnosti. Vhodné tokové vlastnosti byly zjištěny u hmot FT 4 a 2014/D, což odpovídá klesajícímu podílu jemných frakcí plniva. Tento trend je patrný z průběhu měření viskozity u jednotlivých hmot při různých smykových rychlostech v rozsahu od 0,01 do 15 s⁻¹ z tab. II a z grafického záznamu, který je uveden na obr. 2.

Z výsledků je patrné, že všechny studované hmoty mají newtonovský, značně pseudoplastický charakter. To svědčí o velmi dobré adsorpci disperzního prostředí na povrchu pevných částic pojiva a ostřiva. Ze zanedbatelné hodnoty mezního smykového napětí lze usuzovat na velmi dobré ztekučení směsi, spojené s dobrou zpracovatelností a dobrým plněním do forem.

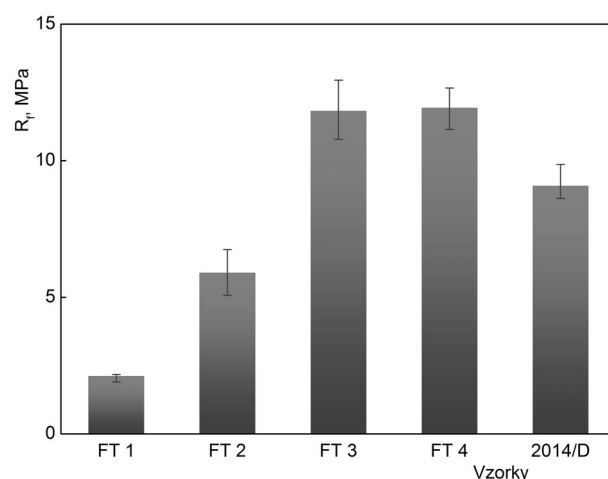
S tokovým chováním hmot souvisí i další vlastnosti a to především mechanické pevnosti a mikrostruktura výsledných kompozitů. Hmoty s vysokým podílem jemného plniva byly obtížně zpracovatelné v důsledku nedokonalé-

Tabulka II
Reologické vlastnosti

Vzorek	Viskozita [Pa s]		
	při 2,5/s	při 10/s	při 15/s
FT 2	1164	176	76,7
FT 3	586	186	113
FT 4	497	196	110
2014/D	440	136	57,2



Obr. 2. Měření viskozity; ■ FT 2, ◆ FT 3, ▲ FT 4, ▼ 2014/D



Obr. 3. Pevnost v tahu za ohybu

ho smáčení povrchu plniva, což vedlo k tvorbě pórů a ke vzniku nehomogenní mikrostruktury. Vzorky vykazují vyšší nasákavost a zdánlivou pórovitost, viz tab. III.

Vzorky FT 3 vykazovaly nejnižší hodnoty zdánlivé pórovitosti a nasákavosti, a z toho vyplývá, že granulometrické složení odpovídá optimální distribuci plniva v objemu vzorku.

Z výsledků měření pevnosti v tahu za ohybu je patrné, že pevnostní charakteristiky kompozitů se snižují vlivem přítomnosti zvýšeného podílu pórů a nehomogenit u vzorků s vysokým podílem jemných frakcí (FT 1 a FT 2). Pevnost v tahu za ohybu u vzorku 2014/D je ovlivněna

nižším podílem jemných frakcí (63–150 μm pod $\sim 20\%$), což lze vysvětlit nedokonalým vyplněním matrice plnivem. Výsledky jsou znázorněny na obr. 3.

Závěr

Bylo zjištěno, že nejnižší mechanické charakteristiky vykazovaly kompozitní vzorky FT 1 a FT 2, které obsahují plnivo s velkým podílem jemných frakcí (pod 63 μm), které je nedokonale smáčeno. U těchto vzorků dochází ke vzniku velkého množství pórů, které ovlivňují jejich mi-

Tabulka III
Výsledky objemové hmotnosti, nasákavosti a zdánlivé pórovitosti

Vzorek	Objemová hmotnost [g cm^{-3}]	Nasákavost [%]	Zdánlivá pórovitost [%]
FT 1	1,88	14,4	27,2
FT 2	1,93	12,4	23,9
FT 3	2,04	8,46	17,3
FT 4	2,08	7,88	16,4
2014/D	2,08	8,59	17,9

krostrukturu a mechanické vlastnosti.

Nejlepší mechanické charakteristiky (pevnost v tahu za ohybu ~ 12 MPa) měly vzorky FT 3, o granulometrickém složení plniva vypočteném podle Fullerova-Thompsonova vztahu, a vzorky FT 4, se sníženým obsahem jemných frakcí (63–150 µm). Z pohledu reologických vlastností, jsou tyto dvě receptury optimální pro zpracování a přípravu kompozitů technologií vibračního lití. Obě receptury vykazují zlepšené vlastnosti, nasákavost (~ 8,00 %) a zdánlivá pórovitost (~ 16,8 %).

Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI, a v jeho navazující fázi udržitelnosti je podpořen projektem CENTEM PLUS (LO1402) financovaného v rámci programu MŠMT NPU I.

LITERATURA

- Davidovits J.: *J. Therm. Anal.* 37, 1633 (1991).
- Steinerova M.: *2nd Conference Nanocon*, 12. – 14.10.2010, Olomouc, sborník str. 175.
- Musil S.: *Dissertation*. University of Illinois at Urbana – Champaign, Urbana – Champaign, USA, 2014.
- Ptáček P., Frajkorová F., Šoukal F., Opravil T.: *Powder Technol.* 264, 439 (2014).
- Shi C., Jiménez A. F., Palomo A.: *Cem. Concr. Res* 41, 750 (2011).
- Rashad A. M.: *Constr. Build. Mat.* 41, 751 (2013).
- Yao X., Zhang Z., Zhu H., Chen Y.: *Thermochim. Acta* 493, 49 (2009).
- Svoboda L.: *Chemagazin* 4, 11 (2010).
- Kamseu E., Cannio M., Obonyo E. A., Tobias F., Bignozzi M. C., Sglavo M., Leonelli C.: *Cem. Concr. Compos.* 53, 258 (2014).
- Bakhtiyari S., Allahverdi A., Rais-Ghasemi M., Ramezani-pour A. A., Parhizkar T., Zarrabi B. A.: *Int. J. Civ. Eng.* 9, 215 (2011).
- Wang L., Liu H., Zhao S.: *J. Shanghai Univ.* 14, 387 (2010).

L. Kullová, T. Kovářik, D. Rieger, and M. Čekalová (*New Technologies – Research Centre, University of West Bohemia in Pilsen*): **Geopolymer Composite Based on Potassium Silicate Solution with Different Grain Size Composition of the Filler**

This study deals with preparing geopolymer composite materials based on potassium silicate solution with the addition of different grain size composition of the filler. The influence of granulometry of added filler was studied in relation to viscosity, mechanical properties and microstructure of composite materials (apparent porosity, apparent relative density and bulk density) and to the relationship between them. It has been found that the composite samples showing the best mechanical properties contained a filler with a granulometric composition calculated by the Fuller-Thompson model and a reduced content of fine fractions (63–150 µm). These composite samples also exhibit the best microstructure characteristics.