

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Příprava hliníkokřemičitého kompozitu na bázi vodního skla

Autor: **Stanislava PODMANICKÁ**
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš KŘENEK, Ph.D.**

Akademický rok 2012/2013

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ (BAKALÁŘSKÉ) PRÁCE

AUTOR	Příjmení Podmanická	Jméno Stanislava		
STUDIJNÍ OBOR	B2301 „Strojní inženýrství“			
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. Křenek, Ph.D.	Jméno Tomáš		
PRACOVISŤE	ZČU - FST - KMM			
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte	
NÁZEV PRÁCE	Příprava hlinítokřemičitého kompozitu na bázi vodního skla			

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2013
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	42	TEXTOVÁ ČÁST	32	GRAFICKÁ ČÁST	10
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Bakalářská práce se ve své teoretické části věnuje popisu vlastností a výroby nových druhů anorganických pojiv. Experimentální část práce je zaměřena na přípravu granulárního hlinítokřemičitého kompozitu na dvousložkové bázi a zkoumání jeho vlastností pomocí měření mechanických charakteristik a teplotní odolnosti.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	anorganické pojivo, kompozit, hlinítokřemičitan, vodní sklo, pevnost, teplotní odolnost, křivka zrnitosti

SUMMARY OF DIPLOMA (BACHELOR) SHEET

AUTHOR	Surname Podmanická	Name Stanislava	
FIELD OF STUDY	B2301 „Mechanical engineering“		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Křenek, Ph.D.	Name Tomáš	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Preparation of aluminosilicate composite based on potassium silica solution		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Material Science and Technology	SUBMITTED IN	2013
----------------	------------------------	-------------------	---------------------------------	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	42	TEXT PART	32	GRAPHICAL PART	10
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	Theoretical part of this thesis deal with the characterization and production of new types of inorganic binders. The experimental part of the work is focused on the preparation of granular two-component aluminosilicate composite and exploring of its properties by measuring of the mechanical properties and heat resistance.
KEY WORDS	inorganic binder, composite, aluminum silicate, water glass, strength, heat resistance, grading curve

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou/diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou/diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské/diplomové práce.

V Plzni dne:

.....
podpis autora

Poděkování

Chtěla bych vyjádřit poděkování vedoucímu práce, Ing. Tomáši Křenkovi, Ph.D. za ochotu a cenné rady a připomínky. Dále děkuji Ing. Tomáši Kováříkovi, Ph.D. za přístup a potřebné informace a rady k problematice, čímž mi významně pomohl při zpracování zadaného tématu. V neposlední řadě děkuji rodině za duševní podporu během celého studia.

OBSAH

1. ÚVOD.....	8
TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2. Úvod do problematiky hlinitokřemičitých pojiv.....	9
2.1 Historie použití.....	9
2.2 Charakteristika a struktura pojiv.....	9
2.2.1 Složení hlinitokřemičitých pojiv.....	10
2.3 Rozdělení.....	11
3. Základní informace o vstupních surovinách.....	12
3.1 Hlinitokřemičitan.....	12
3.1.1 Mineralogické složení a struktura jílovce.....	12
3.1.2 Využití lupku.....	12
3.2 Vodní sklo.....	13
3.2.1 Charakteristika vodního skla.....	13
3.2.2 Použití vodního skla.....	14
3.2.3 Způsob výroby.....	15
4. Současný stav v kinetice Al – Si gelů.....	17
5. Návrh vlastního přístupu k výrobě kompozitu.....	21
5.1 Vysvětlení experimentu.....	21
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	22
6. Popis analytických metod.....	22
7. Vysvětlení experimentu.....	23
7.1 Křivka zrnitosti dle Fuller – Thompsona.....	23
8. Identifikace vstupních surovin.....	24
9. Příprava a zpracování hmoty.....	26
9.1 Příprava směsi.....	26
9.2 Formování zkušebních tělísek.....	31
10. Měření a výsledky.....	32
10.1 Mechanické charakteristiky – pevnost v tahu za ohybu.....	32
10.2 Mechanické charakteristiky – pevnost v tlaku.....	34
10.3 Termomechanické vlastnosti.....	36
11. ZÁVĚR.....	40
12. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	41
13. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	42

1. ÚVOD

Se zvyšujícím se globálním rozvojem a počtem obyvatel se zvyšuje i průmyslová výroba a spotřeba energie jednotlivých krajín. V posledních letech proto roste snaha o vývoj a výzkum nových druhů materiálu, které by byly z ekonomického a ekologického hlediska hospodárnější, případně měly lepší užitné vlastnosti. S ohledem na tuto skutečnost se do procesu výroby zařazují i tzv. druhotní suroviny, což jsou odpadní materiály z průmyslové výroby, které se mohou dále zpracovat.

Jednou s oblastí, kde je významná možnost uplatnění, tj. zpracování druhotných surovin, je vývoj a výroba nových anorganických pojiv. Tato netradiční pojiva jsou obvykle tvořena křemičitými nebo hlinitokřemičitými fázemi (příp. jejich modifikacemi) a vykazují určitý stupeň amorfní struktury (obvykle dle způsobu přípravy). Plněním hlinitokřemičitých matric různými granulárními plnivými mohou vznikat kompozitní materiály s užitnými technickými parametry, jakou jsou mechanická pevnost v tlaku a ohybu, teplotní odolnost, žárupevnost nebo chemická stálost (odolnost vůči agresivnímu prostředí).

Mechanismus přípravy těchto materiálů je obvykle založen na rozpuštění původních fází (vstupních surovin) v silně alkalickém prostředí (roztoky hydroxidů, uhličitanů alkalických kovů, koloidní roztoky rozpustných křemičitanů na bázi Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , aj.), následné gelaci, polykondenzaci a vzniku nových struktur v pevném skupenství. Dle způsobu přípravy je možné touto cestou připravit i řadu zeolitických struktur.

Hlinitokřemičitá pojiva mohou nacházet svá uplatnění především ve stavebním průmyslu, a mohou se stát náhradou tradičních pojiv, jakými jsou produkty na bázi slínku (např. portlandský cement). Vývoj těchto kompozitních materiálů může vést k návrhům nových konstrukcí, které by s dříve dostupnými hmotami nebylo možné realizovat. Samozřejmě, nedá se očekávat, že by tyto materiály nahradily tradiční pojiva v plném rozsahu, ale díky svým vlastnostem můžou být velice vhodným doplňkem standardních druhů pojiv.

TEORETICKÁ ČÁST

2. Úvod do problematiky hlinitokřemičitých pojiv

2.1 Historie použití

Historie hlinitokřemičitých pojiv sahá až do dob před naším letopočtem. Betonová deska, kterou odkryli v jižní Galilei, dokazuje, že už v období Neolitu byli používané malty a betony na bázi vápna a pucolánu (sopečný popel) a patřili mezi nejčastější stavební materiály. V období Říma byly tyto materiály používány římskými zedníky při stavění kanálů, obloukových mostů, opěrných zdí a budov [1]. Davidovits se ve své publikaci domnívá, že Velká pyramida v Gíze nebyla postavena tak, jak se předpokládalo doted'. Říká, že místo obrábění a dopravování velkých vápencových bloků na místo stavby, byly tyto bloky vytvořeny na místě za pomoci směsi, které se říká umělý kámen. Byla to směs vápence a dalších přísad, která se nechala vytvrdnout na místě v kvádrových formách [2].

Také středověk zaznamenal využití hlinitokřemičitanů jako pojiv. V Holandsku byly tyto materiály použity při stavbě hrází a přístavů. Na Islandu se zase používaly malty složené z vápna a sopečného popela. V 19. století se s vynálezem a rozvojem portlandského cementu rapidně omezilo použití těchto druhů cementů, hlavně vzhledem k rychlejšímu tuhnutí a vyšší únavové pevnosti portlandského cementu [1]. Nicméně s nízkými výrobními náklady a dlouhou životností byly pojiva na bázi vápence a pucolánu i nadále atraktivní pro některá odvětví.

2.2 Charakteristika a struktura pojiv

Novodobá historie zaznamenala první zmínku o alkalicky aktivovaných pojivech v roce 1930, kdy profesor Kuhl studoval vlastnosti a chování směsi rozemleté strusky a roztoku KOH. Počátkem 30 let vzniká nový vědní obor, ve kterém se alkalická aktivace přírodních surovin stává velmi zajímavým a perspektivním tématem. Dalším milníkem bylo v roce 1940 provedení studie o bezslínkovém pojivu na bázi strusky a NaOH [3].

Průlom ve výzkumu a vývoji nízkovápennatých a bezvápennatých hlinitokřemičitých pojiv udělal v roce 1967 profesor Glukhovskij [4]. Tyto pojiva nazval „půdní pojiva“ a příslušné směsi složené z různých vstupných surovin nazval „půdní křemičitany“. Tyto alkalicky aktivované materiály byly s hlediska složení a obsahu rozděleny na dvě základní skupiny. Řídicím faktorem byl typ prvků (oxidu) podílející se na chemickém složení a strukturním uspořádání finálního pojiva. Glukhovského systému lze obecně popsat chemickým vzorcem $Me_2O-MO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, kde $Me = Na, K, Cs, Rb$ a $M = Ca, Ba, Mg$.

Zpočátku byl výzkum zaměřený na skupinu materiálů klasifikovaných Glukhovským do skupiny č. 2, což byly pojiva na bázi kovů alkalických zemin, nicméně, v posledních letech naopak vzrostl zájem o vývoj pojiv, která jsou modifikována alkalickými kovy (Glukhovského první skupina materiálů).

Velký krok v tomto vědním oboru udělal profesor Davidovits, který syntetizoval a zkoumal pojiva složené z přírodních minerálů na bázi hlinitokřemičitanů.

Anorganické pojivo bylo připraveno rozpuštěním (aktivováním) vstupní produktů v silně alkalickém prostředí. Výsledné materiály nazval geopolymery díky jejich polymerní struktuře [2].

Na základě výzkumu profesora Davidovitse, ale i mnoha jiných vědců, vzniká řada publikací a článků, ve kterých autoři poukazují na výhody alkalicky aktivovaných hlinitokřemičitých pojiv, jakými jsou například nízké energetické nároky na výrobu, environmentální faktor, dobré mechanické vlastnosti, či dlouhá životnost. Mezi nejznámější z těchto publikací patří speciální vydání časopisu Materiálové vědy [5] s velkým množstvím článků zaměřených na alkalickou aktivaci hlinitokřemičitanů, dále kniha od autorů Shi, Roy a Krivenko [6], zahrnující mnoho aspektů alkalicky aktivovaných pojiv a betonů nebo kniha profesora Davidovitse [2], kde autor široce popisuje chemické a fyzikální vlastnosti, výrobu a možné aplikace geopolimerů.

2.2.1 Složení hlinitokřemičitých pojiv

Alkalicky aktivovaná pojiva se obvykle skládají ze dvou složek: aktivovaná složka na bázi hlinitokřemičitanu a alkalický aktivátor.

Pevná hlinitokřemičitá fáze je tvořená reaktivním křemíkem a hliníkem. Zdrojem této fáze jsou materiály přírodního nebo syntetického původu. Tyto produkty zahrnují například granulovanou vysokopecní strusku, granulovanou fosforitovou strusku, ocelářskou strusku, popílky vytvořené při spalování uhlí, sopečné popílky, sopečné skla, nezeleznou strusku a z přírodních surovin, např. různé druhy přírodních (příp. tepelně upravených) jílových minerálů. Kapalnou fází systému je silně alkalický roztok.

Jako aktivátory jsou většinou používány hydroxidy a uhličitany alkalických kovů nebo alkalické sírany (např. soda nebo potaš, vodní sklo). Výsledné pojiva se dle Glukhovského dělí do několika skupin dle toho, jaká surovina byla použita na jejich přípravu. Vznikají tak pojiva na bázi strusky, pucolánu, popílku atd. [6].

Mezi výhody těchto systémů patří dobré mechanické vlastnosti, dlouhá životnost, dobrá odolnost vůči agresivnímu prostředí či žáruvzdornost. Výsledné vlastnosti pojiva jsou daná především povahou základních vstupních surovin (chemické a fázové složení, velikost a geometrie částic, reaktivita částic) a typem alkalického rozpouštědla (chemické složení, viskozita a pH). Významným faktorem při přípravě pojiv je poměr dávkování těchto vstupních složek tj. pevné a kapalné fáze.

Správně navržený materiál může vykazovat pevnost až jednonásobně vyšší, než může být u portlandského cementu. Obvyklá podmínka pro tvorbu těchto pojiv je vysoká rozpustnost vstupních složek pevné fáze v definovaném alkalickém prostředí. Při využití hlinitokřemičitých přírodních surovin jsou zásadní některé podmínky chemického a strukturního charakteru, např. vysoká rozpustnost složek v základním prostředí, tj. vysoký podíl oxidů hliníku (Al_2O_3) a křemíků (SiO_2) v základním materiálu.

Při samotné reakci se reaktanty rozpouští v alkalickém médiu a vytváří produkt, který je označen např. C-A-S-H gel (označení závisí na chemickém složení produktu). Je to zjednodušené pojetí výsledného vzorce, kde jednotlivé začáteční písmena v názvu představují dané oxidy (C=CaO, A= Al_2O_3 , S= SiO_2 , H= H_2O).

2.3 Rozdělení

Oblast hlinitokřemičitanových pojiv je velice široká díky různým typům materiálů, z kterých se tyto produkty skládají. Toto si uvědomoval už Glukhovskyy, který je rozdělil dle složení pojivových složek do pěti základních kategorií [1]:

- a) ***Alkalicky aktivovaná pojiva na bázi strusky***
 - Vstupní surovinou je granulovaná struska různého chemického a fázového složení (např. vysokopeční, ocelářská, neželezná, fosforitová struska), která vzniká jako vedlejší produkt při spalovacích procesech. Je složená především z oxidů křemíku a hliníku s příměsí dalších prvků, jako je železo, fosfor, síra a jiné.
- b) ***Alkalicky aktivovaná pucolánová pojiva***
 - Základem tohoto druhu pojiva je pucolán. Pucolán je jemný sopečný popel vulkanického původu s vysokým obsahem oxidu křemičitého. Jsou to hydraulicky aktivní látky, které v kombinaci s vápnem nebo cementem podporují tvrdnutí pojiv. Pucolánová aktivita je schopnost SiO_2 reagovat s Ca(OH)_2 za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých [7].
- c) ***Alkalicky aktivovaná vápenno – pucolánová / strusková pojiva***
 - Směs předchozích dvou možností.
- d) ***Alkalicky aktivovaná hlinitanová pojiva***
 - Zdrojem reakce jsou reaktivní oxidy hlinité a hlinitany vápenaté obsažené v základním materiálu. Hliník hraje hlavní roli při tvorbě sodného hydrátu hlinitokřemičitého gelu (N-A-S-H gel), zvláště pak v ranních fázích reakce, kdy vznikají spojení křemičitých čtyřstěnů vedoucích ke kondenzačním reakcím [1].
- e) ***Alkalicky aktivovaná smíšená pojiva na bázi portlandského cementu***
 - Do této skupiny patří pojiva na bázi portlandského cementu, kde však jeho určitá část je nahrazená jiným hlinitokřemičitanem, např. struskou, popílkem či pucolánem.

3. Základní informace o vstupních surovinách

Vstupní suroviny pro výrobu hlinitokřemičitých pojiv mohou být různého charakteru. Významným zdrojem reaktivních hlinitokřemičitanů v alkalickém prostředí jsou přírodní suroviny na bázi jílových minerálů. Proces rozpouštění těchto zdrojů oxidů křemíku, hliníku aj. je iniciován v silně alkalickém prostředí.

V případě této bakalářské práce bude pevnou složku výsledného kompozitu představovat hlinitokřemičitan přírodního původu na bázi jílovce. Silně zásadité prostředí bude definováno alkalickým křemičitanem na bázi vodního skla. Základní charakteristika vstupních surovin je popsána níže.

3.1 Hlinitokřemičitan

Lupek se řadí mezi hlinitokřemičitá ostřiva, což jsou materiály ovlivňující chování a mechanické vlastnosti směsi při jejím technologickém zpracování. Je charakterizovaný jako hornina, která vznikala po staletí sedimentací jílovce (převážně kaolinitického složení) do vrstev.

Lupek se využívá v páleném nebo surovém stavu. Výpal lupku probíhá v rotačních nebo šachtových pecích s minimální teplotou 1200°C, při vysokém obsahu spalitelných látek taky v milířích, ale tato kalcinace (výpal) může trvat až 6 měsíců. Surový lupek se dle svého složení slinuje v teplotním intervalu 1150 – 1280°C [8].

3.1.1 Mineralogické složení a struktura jílovce

Jílovec je sedimentační hornina tvořená jílovými minerály na bázi hlinitokřemičitanů. Mezi hlavní minerály, které jílovec obsahuje, patří kaolinit, ale doprovodnými obsaženými minerály mohou být i illit nebo montmorillonit, případně křemen a muskovit.

Kaolinit (chemický vzorec $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se svou strukturou řadí mezi tzv. fylosilikáty, což jsou jednoduché silikáty s vrstevnatou strukturou. Patří konkrétně do skupiny dvojrvtvých silikátů. Základním stavebním kamenem je tetraedr $(\text{SiO}_4)^{4-}$ a oktaedr $(\text{AlO}_6)^-$, kde jednotlivé atomy mohou být nahrazeny například atomy železa. Podle toho, kolik procent hmotnosti jílovce tvoří Al_2O_3 , se rozděluje na zásadité, polokyselé a kyselé (díky kyselému charakteru SiO_2).

Krystalovou mřížku tvoří vždy dvě vrstvy těchto čtyř- a osmistěnnů, které se střídají. Ve struktuře jsou patrné dva typy vazeb: mezi atomy kyslíků a centrálním atomem křemíku (nebo hliníku) probíhají pevné iontově kovalentní vazby, kdežto vrstvy jsou k sobě vázány slabými Van der Waalovými silami. Krystalová mřížka je triklinická a jednotlivé krystaly mají tvar šupin a lupenů. Tyto lupeny tvoří vrstvy, které se dají lehce oddělit [8].

3.1.2 Využití lupku

Lupek se díky svým vlastnostem využívá ve více odvětvích průmyslu, zejména v keramickém, hutním, sklářském a chemickém. Značné využití má při výrobě šamotu a žarobetonu, jako složka formovacích a slévarenských směsí nebo například při výrobě užitkové a stavební keramiky.

3.2 Vodní sklo

3.2.1 Charakteristika vodního skla

Vodní sklo můžeme zařadit do skupiny rozpustných silikátů neboli křemičitanů. Obecně řečeno, jedná se o kombinaci vody a oxidů alkalických kovů (M_2O), které reagují s oxidy křemíku (SiO_2). Vstupními surovinami pro výrobu vodního skla jsou: zdroj obsahující oxidy křemíku v přirozené nebo uměle vytvořené formě (přírodní surovina je například křemičitý písek), alkalické uhličitany a hydroxidy (využívají se dle způsobu přípravy skla), voda a energie.

Základní reakcí oxidu křemičitého v zásaditém prostředí vzniká výsledný křemičitan alkalických kovů, který se následně spojuje s vodou do vodného roztoku. Obecný vzorec by vypadal následovně: $xSiO_2:M_2O \cdot zH_2O$, kde M představuje některý z alkalických kovů (Li, Na, K...), x je stupeň polymerace a písmeno z je počet molekul vody.

Mezi křemičitany vzniklými při reakci patří ortokřemičitany (M_4SiO_4), metakřemičitany (M_2SiO_3), dikřemičitany ($M_2Si_2O_3$) a tetrakřemičitany ($M_2Si_4O_9$), které se ve výsledném vodním skle vyskytují v určitém poměru [9]. Ačkoli by se mohlo zdát, že v roztoku o určitém poměru a složení se bude vyskytovat jen určitý druh polykřemičitanů, není tomu tak. Běžně připravované roztoky křemičitanů obsahují, jak rozpuštěné křemičité, hydroxidové a alkalické ionty, tak i koloidní částice, kterými jsou v určité rovnováze přítomny všechny druhy křemičitanů (od orto- až po polykřemičitany). Tyto částice jsou přítomny v různých druzích a velikostech a díky jejich zápornému náboji na sebe vážou kationty alkalických kovů, vzniklé rozpuštěním jejich oxidů (hydroxidů, uhličitánů...). Je známo, že v běžně připraveném roztoku SiO_2 (kde SiO_2 tvoří 25%) může být oxid křemičitý až do 75% roztoku přítomen v polymerizované nebo koloidní formě.

Přítomnost polymerních druhů křemičitanů v roztoku je ovlivněna především poměrem a koncentrací. Obecně platí, že se zvyšující se koncentrací a poměrem se zvyšuje i přítomnost velkých polykřemičitanů. Naopak roztoky s nízkým poměrem nebo roztoky naředěné budou obsahovat monomerní křemičité ionty v hydratované podobě.

Pro určení základních vlastností a složení výsledného vodního skla se používá vícero parametrů, především však:

Poměr – u rozpustných křemičitanů se pro určení chemického složení používají dva druhy poměru, a to hmotnostní poměr a molární poměr, jinak nazvaný i křemičitý modul. V prvním i ve druhém případě jde o poměr SiO_2 ku M_2O (M je prezentováno některým z alkalických kovů, nejčastěji Na nebo K).

U hmotnostního poměru je to hmotnost dílů $SiO_2:M_2O$, kdežto křemičitý modul udává poměr molů SiO_2 ku M_2O . Tento modul může nabývat hodnot od menších než 0,5 až po hodnoty větší než 15, kde už jde o produkt složený velkými křemičitými molekulami, tzn., obsahuje polymerní struktury. Běžně vyráběné typy vodních skel mají ale křemičitý modul někde v rozmezí 1,6-4,1. Pro příklad sodné vodní sklo, kterého struktura pozůstává s ortokřemičitanů (monomerů) sodíku, má modul 2, takže poměr $SiO_2:Na_2O = 2$. K chemickému složení vodního skla nám může být nápomocný i převodník hmotnostního poměru na křemičitý modul a naopak. U sodných vodních skel je rozdíl mezi poměrem molů a dílů malý (křemičitý modul = $1,033 \cdot$ hmotnost.poměr), u draselných skel je tento rozdíl větší [10].

Hustota – je dalším faktorem, podle kterého můžeme určit koncentraci a obsah sušiny v roztoku. Hustota je nepřímo úměrná teplotě. Čím je teplota vyšší, tím větší je i hustota. Zároveň je z části závislá i na poměru, protože čím je poměr vyšší, tím je hustota menší (platí při dané koncentraci).

Měření hustoty se provádí normálně při teplotě 20°C, ale někde se ještě stále využívá měření ve stupních Baumé (měření hustoty vyvinuté v 18. století). Převod z této stupnice na standardní hodnoty hustoty se provádí dle následujícího vzorce[11]:

$$\text{kg / m}^3 = \frac{144,3}{144,3 - Be} \times 1000 \quad (1)$$

Viskozita – je veličina, která je u vodního skla určovaná ostatními parametry, tj. koncentrací, hustotou, poměrem a teplotou. S rostoucím poměrem a koncentrací při dané teplotě roste i viskozita, což znamená částečný přechod roztoku v gel. Při konstantním křemičitém modulu roste teplota, ale viskozita se snižuje. Při různých poměrech látek, ale konstantním poměru pevných látek platí, že minimální viskozity se dosahuje při hmotnostním poměru = 2. Jelikož viskozita závisí od více faktorů, mění se i s typem vodního skla. Pro porovnání, v sodném roztoku křemičitanu je viskozita 10x vyšší než viskozita křemičitanu draselného [10].

Hodnota pH a stabilita – díky zásaditým surovinám, které obsahují rozpustné silikáty, jsou tyto roztoky zásadité. Hodnota pH závisí na křemičitém modulu (molárním poměru), ale především na koncentraci M₂O a u klasicky připravovaných roztoků se pohybuje přibližně v rozmezí 10 až 13.

Právě díky své zásaditosti mají alkalické rozpustné silikáty velmi dobrou pufrací kapacitu (schopnost roztoku tlumit výkyvy pH). Větší změna hodnoty pH je patrná jen při neutralizaci zásady v roztoku. pH je dále jednou z nejdůležitějších charakteristik pro stanovení stability roztoků s vysokým modulem, které mají tendenci tvořit gel nebo koagulaci. S rostoucím pH se zvyšuje i stabilita roztoků [2].

Kromě výše zmíněných hlavních parametrů pro určení vlastností roztoku se využívají i další hodnoty, jako například reakce s kyselinami, srážení reakce a reakce s ionty kovů, vzájemné působení s organickými sloučeninami a jiné.

3.2.2 Použití vodního skla

Vodní sklo má poměrně široké spektrum použití. Ve druhé polovině dvacátého století se využívalo především v potravinářském průmyslu. Dnes se vodní sklo uplatňuje v různých odvětvích průmyslu, například jako:

- Lepidlo v papírenském průmyslu
- Přísada do odmašťovacích a čisticích prostředků
- Pojivo pro výrobu slévárenských forem a jader
- Výroba nátěrových hmot a tmelů
- Odstraňovač těžkých kovů v čistírnách odpadních vod
- Aktivátor při výrobě geopolymerních materiálů

- Impregnace a ochrana materiálů a povrchů – vodní sklo nanesené na zvolený materiál ve velice tenké vrstvě velice dobře odpuzuje vodu, ale i jiné látky, jako například oleje nebo chemické látky. Je odolné vůči vysokým teplotám a co víc, povrchy upravené touto metodou vykazují trvalé antibakteriální vlastnosti, takže pro udržení čistoty stačí horká voda.
- Injektáže – pro vytvoření injektážních směsí s výbornými hydroizolačními vlastnostmi se používají sodné vodní skla ve formě koloidní disperze SiO₂ ve vodě (tzv. dezalkalizované vodní sklo). Disperze se vytváří iontovou výměnou ve zředěném vodním skle. Nejstabilnější je při hodnotách pH 8,5 – 10. Pro praktickou aplikaci se využívá disperze ve formě gelu, který se vstříkne do dané struktury (např. půda nebo zed'), kde okamžitě ztvdne a vytvoří tak nepropustnou vrstvu (nejčastěji proti pronikání vody).

3.2.3 Způsob výroby

Při výrobě vodního skla se uplatňují dva hlavní postupy:

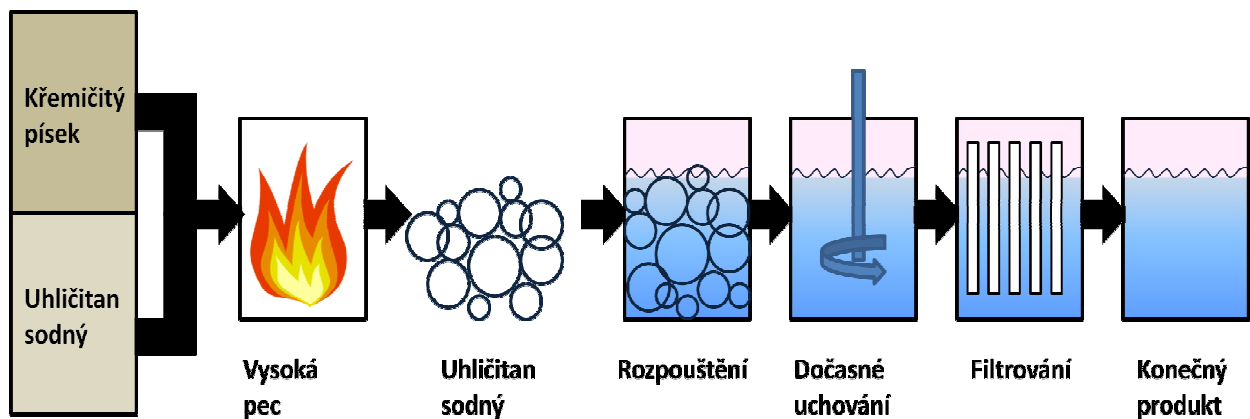
a) *Tavící proces*

Jde v podstatě o nejstarší proces výroby skla a touto metodou lze připravovat téměř všechny typy skel. Ačkoliv je dnes známo už víc druhů postupů, jakými se může docílit výsledný produkt, základem u všech je zahřátí vstupní suroviny na teplotu tání ve vysoké peci, kde se za pomoci tavidel vytvoří roztavená sklovina. Ta se následně prudce zchladí, aby došlo k rozpraskání struktury na jemnou drť, která se za pomoci tlaku a teploty rozpustí ve vodě. Produktem je vodní sklo.

Chemická reakce [10] této metody lze vyjádřit takto:



Zdrojem SiO₂ je vstupní surovina (přírodní nebo umělá forma), většinou to bývá sklářský písek. Zdrojem alkalických oxidů jsou především uhličitany nebo hydroxidy (oxidy vznikají jejich tepelným rozkladem). Tyto reakce probíhají už při teplotě kolem 700°C, ale pro její dostatečnou rychlost je nutné teplotu zvýšit na 1400°C – 1600°C. Produktem reakce je pevný křemičitan s molárním poměrem 0,5 – 4, z kterého vlivem teploty a tlaku vzniká ve vodě tekuté vodní sklo. Odpadním produktem reakce je oxid uhličitý.



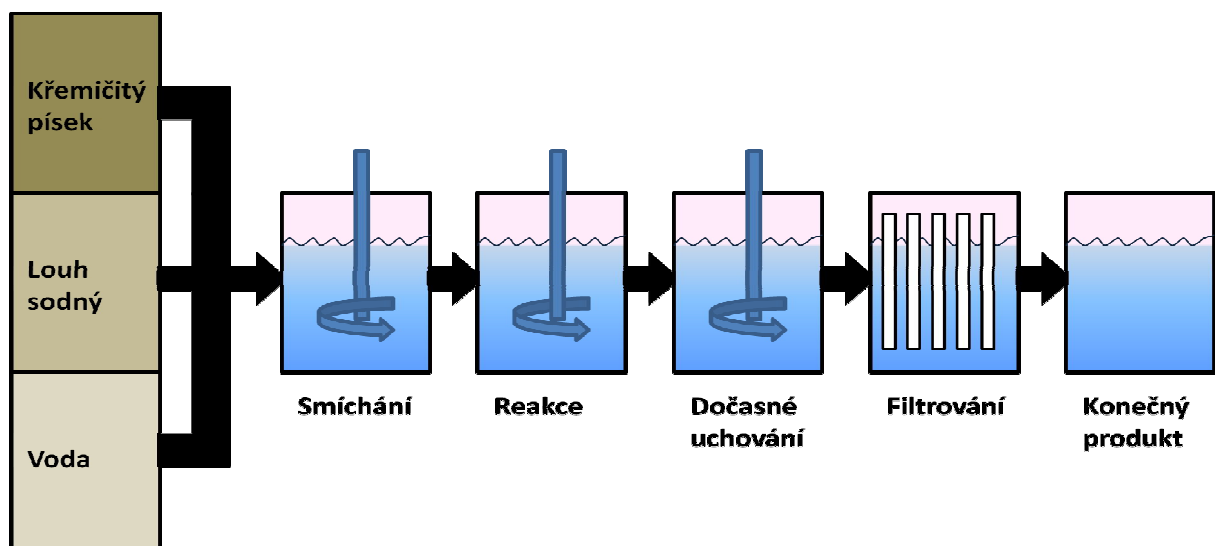
Obrázek č. 1 – tavící proces přípravy vodního skla

b) Hydrotermální proces

U tohoto typu procesu se využívá reakce vstupních surovin za vzniku křemičitanu a vody. Reaktivní zdroj SiO_2 se rozpouští v prostředí vysoce alkalického hydroxidu, popřípadě uhličitanu a taky vlivem zvýšené teploty a tlaku. Takto připravovat lze jen určité druhy vodních skel. Chemická reakce [10] v tomto případě odpovídá následujícímu zápisu:



I když je dnes už známo více druhů postupů, které se liší v jednotlivých krocích, u všech ve výsledku vzniká koloidní roztok kyseliny křemičité, který je potřeba neutralizovat kladnými ionty za vzniku vodního skla. Tento proces opět probíhá při zvýšené teplotě.



Obrázek č. 2 – hydrotermální proces přípravy vodního skla

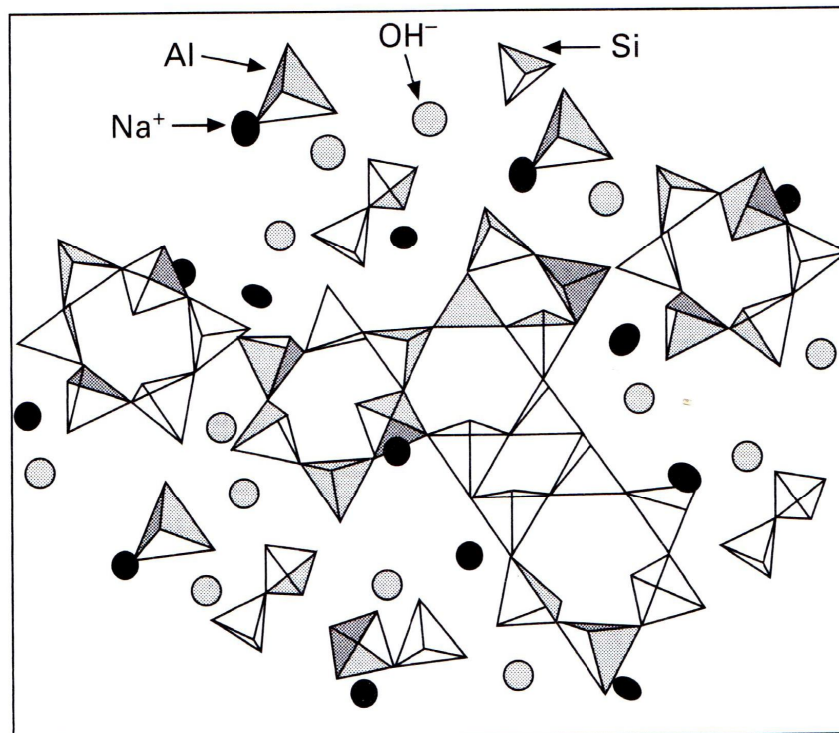
4. Současný stav v kinetice Al – Si gelů

Anorganická pojiva na bázi hlinitokřemičitanů se skládají většinou ze dvou základních složek: pojivová složka s vhodným poměrem reaktivního hlinitanu a křemičitanu a kapalina s vysokou koncentrací zásady, které se míchají v určitém poměru.

Proces vytváření gelu prostřednictvím syntézy jílových a skelných materiálu byl známý už v devatenáctém století, ale až s rozvojem teorie polymerace ve dvacátém století se zvýšil zájem a znalosti reakcí probíhajících při vytváření hlinitokřemičitanových gelových struktur. Bylo zjištěno, že proces alkalické aktivace anorganických pojiv se dá popsat v podmínkách polymerního modelu podobného procesům, při kterých vznikají některé druhy zeolitů.

Základem tohoto schématu je vznik poly-hydroxy-hlinitokřemičitanových komplexů, ke kterému dochází reakcí hliníku a křemíku rozpuštěných v zásaditém médiu. Tyto komplexy dále reagují a vytváří konečný produkt reakce, kterým je zásaditý hlinitokřemičitan, přesněji řečeno hlinitokřemičitanhydrát, známý jako N-A-S-H gel ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$) (viz Obrázek č. 3).

Strukturu gelu tvoří trojrozměrná pórovitá síť, kde se základ sítě skládá z hlinitých a křemičitých tetraedrů. Zásadité kationty alkálie, které kompenzují elektrický náboj nahrazením Si (IV) a Al (III), se nachází a vyplňují dutiny této struktury. Konečné hydroxylové skupiny se nachází na povrchu gelu, ale jejich vliv na strukturu materiálu je minimální. Alkalická aktivace hlinitokřemičitanů je zcela odlišná od hydratace portlandského cementu, kde je výsledním reakčním produktem křemičito-vápenatý C-S-H gel. V obou případech však vlastnosti a chemické složení výsledného gelu ovlivňuje řada faktorů, především však vlastnosti základního materiálu, typ a koncentrace aktivátoru, teplota a délka vytvrzování atd. [1].

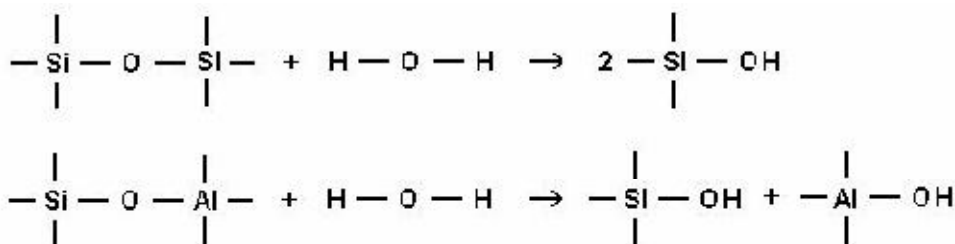


Obrázek č. 3 – struktura N-A-S-H gelu dle Duxsona [5]

Na základě všech těchto poznatků vytvořil Glukhovskij v roce 1967 obecný model polymerace anorganických pojiv [4], který popisuje řadu kondenzačních mechanismů, které se vytvářejí v základním materiálu. Dochází ke vzniku částic s nestabilní strukturou, které se srážejí za vytvoření hydratovaných produktů. Glukhovského model rozděluje proces aktivace do tří základních částí:

a) První fáze: Rozklad – Koagulace

Základem této první fáze je rozpad, resp. Roztržení Me-O, Si-O-Si, Al-O-Al a Al-O-Si vazeb v základním materiálu. Původní vazby (Si-O-Si) v pevné fázi výchozího materiálu jsou kovalentní povahy. Přimícháním alkálie se zvyšuje pH a působením OH skupin dochází k přerozdělení elektronové hustoty kolem křemičitých atomů, které iniciuje roztržení Si-O-Si vazeb (viz část Rozpouštění, Obrázek č. 5):



Obrázek č. 4 - roztržení vazeb Si-O-Si

Výsledný negativní náboj je neutralizovaný právě přítomností kovových aniontů díky vytvoření Si-O-Na⁺ vazeb, které zároveň zabraňují zpětné reakci. Takto vzniklé alkalické silikáty mohou být s dvojmocnými ionty účastníky výměnných iontových reakcí za vzniku Si-O-Ca-OH komplexů. V případě působení hydroxylových skupin na Al-O-Si vazby je situace stejná, reakce vznikají stejným způsobem, hlinitany v zásaditém médiu tvoří převážně Al(OH)⁴⁻ nebo Al(OH)₆³⁻ komplexy v závislosti na pH roztoku [12].

Vzniklé Si-O-Na⁺ vazby jsou v alkalickém prostředí stabilní. Zároveň vytváří podmínky, které jsou vhodné pro další reakce strukturních jednotek a vznik koagulované struktury.

b) Druhá fáze: Koagulace – Kondenzace

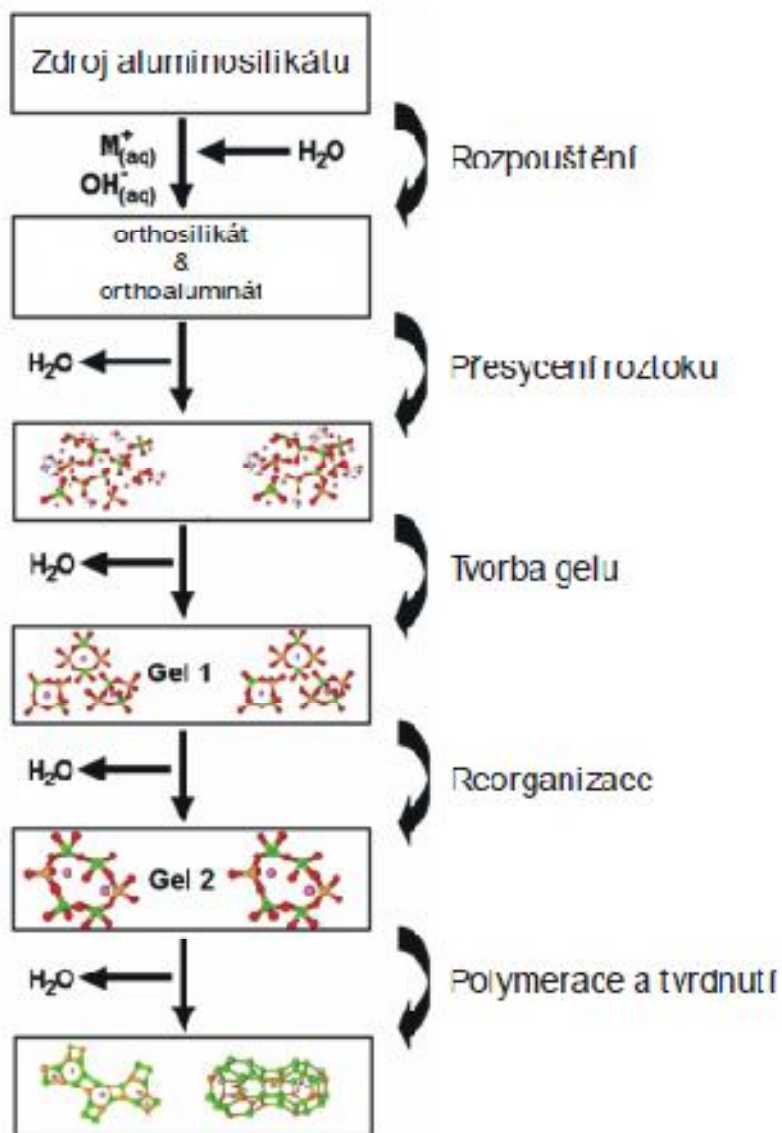
V této etapě polymerace dochází k nárůstu kontaktu mezi rozloženými produkty formujícími koagulační strukturu, kde probíhá polykondenzace. Míru polykondenzace stanovuje stav rozpuštěných iontů a existence či neexistence podmínek, které jsou nezbytné pro precipitaci gelu. Vysoké hodnoty pH zajišťují dobrou srážlivost kyseliny křemičité, kdy je tato částečně disociovaná nebo ve stavu molekul. Rozklad Si-O-Si vede k růstu hydroxylových komplexů Si(OH)₄, které kondenzují za vytvoření nových Si-O-Si vazeb. Katalyzátorem této reakce jsou OH⁻ ionty. Polymerací kyseliny orthokřemičité dochází k vytvoření shluků, které mají tendenci růst ve všech směrech a vytvářet koloidní částice. V těchto polymeračních reakcích má své místo i hlinitan, který nahrazuje křemičité tetraedry. Zatímco je alkalický kov v první etapě katalyzátorem zániku vazeb, v následujících dvou etapách je konstrukčním prvkem [12].

c) **Třetí fáze: Kondenzace – Krystalizace**

Přítomnost mikročástic vytvořených kondenzací spolu s částicemi tvořenými počáteční pevnou fází podněcuje vysrážení produktů. Jejich složení je závislé na chemickém a mineralogickém složení výchozího materiálu, struktuře alkalické složky a podmínkách tvrdnutí.

Na základě Glukhovského modelu byli rozšířené poznatky syntézy zeolitů, které byly použité k popisu alkalické aktivace a vzniku anorganických polymerů. Fernández a Palomo v roce 2005 navrhli grafický model mechanismu [13], který popisoval alkalickou aktivaci a mikrostrukturní vývoj hlinitokřemičitanů. Studie popisuje a vysvětluje některé neznámé detaily o nanostruktuře reakčních produktů, které při aktivaci vznikají:

- V první fázi (fáze formování jádra) dochází k rozpuštění skelné / amorfni složky pevných částic v alkalickém prostředí (je to fáze zahrnující Glukhovského první dvě etapy a je silně závislá na termodynamických a kinetických podmínkách). Uvolňují se hlinitany a křemičitany jako monomery. Tyto monomery mezi sebou reagují za vzniku dimerů, u kterých následně dojde k reakci s dalšími monomery za vzniku trimerů, tetramerů až na polymerní úroveň. Po určité době dosáhne roztok nasycení a dojde k precipitaci gelu. Vzniklý gel je bohatý na hliník (na Obrázku č. 5 označený jako Gel I). Je to přechodný reakční produkt a obsah hliníku je dán jednak vyšším obsahem Al^{3+} iontů v alkalickém médiu v ranních stádiích procesu a jednak skutečností, že Al-O vazby jsou slabší než Si-O vazby a tím pádem se hliník v médiu rozpustí rychleji než křemík.
- Jak reakce postupuje, dochází k většímu rozpouštění křemíkových vazeb, čímž se zvyšuje koncentrace křemíku v roztoku a přechodný Gel I přejde v nový Gel II trochu jiného složení (část Reorganizace, Obrázek č. 5). Výsledným reakčním produktem je amorfni alkalický hlinitokřemičitanový N-A-S-H gel. Konečné složení polymeru, mikrostruktura pórů jako i rozložení materiálu jsou rozhodující faktory při určení mnoha fyzikálních vlastností výsledného pojiva [12].



Obrázek č. 5 - model polymerace [5]

5. Návrh vlastního přístupu k výrobě kompozitu

5.1 Vysvětlení experimentu

Praktická část bakalářské práce se věnuje přípravě hlinitokřemičitého granulárního kompozitu na dvou složkové bázi. Základní matrice bude připravena z pucolánově aktivní látky tj. pevné složky značené LK 12 a z vodného roztoku křemičitanu sodného (vodní sklo). Jako částicové plnivo bude využit pálený lupek A111 v zrnitostním rozsahu 0-0,5 mm. Granulometrické složení plniva bude odpovídat, v závislosti na technologii zpracování hmoty, ideální křivce zrnitosti podle Fuller-Thompsonovi rce.

Experimentální program lze rozdělit na 3 části:

- 1) Identifikace vstupních surovin
- 2) Příprava a zpracování hmoty
- 3) Popis a charakterizace finálního produktu

ad1) Charakterizace vstupních surovin bude odpovídat identifikaci chemického složení vstupních složek (XRF).

ad2) Volba správných poměrů vstupních složek v závislosti na vhodné technologii zpracování hmoty (včetně vhodného podílu plniva) a následné lití do forem.

ad3) Studium a popis mechanických charakteristik finálních kompozitů (mez pevnosti v ohybu a tlaku), včetně objemových změn v rozsahu 25 – 1000°C (TMA).

Očekávaným výstupem je návrh a příprava granulárního kompozitního materiálu odolného vůči zvýšeným teplotám s užitečnými mechanickými charakteristikami.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6. Popis analytických metod

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

XRF je jednou z nejuniverzálnějších spektroskopických metod analytické chemie. Lze ji použít pro analýzu téměř všech prvků v kapalných i pevných vzorcích. Výhodou je možnost analyzovat současně prvky od nejnižších koncentrací až po desítky % obsahu základních prvků. Mezi další výhody patří, ve srovnání s většinou ostatních analytických metod, nedestruktivnost analýzy a snadná příprava vzorků (u většiny ostatních metod musí být vzorek převeden do roztoku). Nevýhodu představují silná meziprvková ovlivnění vyžadující použití matričních referenčních materiálů pro kalibraci a poměrně velké pořizovací náklady a nároky na provoz spektrometrů [14].

Princip této analýzy spočívá v excitaci elektronů v obale atomů, ke které dochází za pomoci rentgenového záření. Důsledkem je vyrazení excitovaného elektronu z vnitřní vrstvy obalu atomu. Ve chvíli, kdy se uvolní vnitřní elektron, dochází k okamžitému zaplnění prázdného místa elektronem z vyšší hladiny, čímž dochází k vyzáření energetického rozdílu (uvolnění energie) ve formě fotonu. Tyto rozdíly v energiích jsou charakteristické pro jednotlivé prvky [15].

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Patří mezi nejrozšířenější metody termické analýzy vzorků. Je to metoda, při níž jsou zkoumány tepelné vlastnosti vzorku vystaveného teplotnímu programu. Jak napovídá název, vzorek je ohříván nebo chlazen definovanou rychlostí spolu se vzorkem kontrolním, což bývá vybraný referenční materiál příp. prázdná vzorkovnice. Signál související s fázovou změnou ve vzorku je pak zapříčiněn momentální rozdílnou teplotou vzorku a reference, kterou se přístroj snaží okamžitě kompenzovat. Takto tedy může být vyhodnocena teplota tání, teplota skelného přechodu, různé druhy krystalizací, tepelná kapacita a teplota degradace. Komplikovanější experimenty umožňují studovat vytvrzování pryskyřic, kinetiku chemických reakcí nebo i tepelnou vodivost některých materiálů. Měří se obvykle v inertní atmosféře, rozsah teplot v závislosti na typu přístroje od $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16].

Termomechanická analýza (TMA)

TMA se používá pro měření rozměrových změn materiálu (deformace při zatížení) v závislosti na čase nebo teplotě. Je to jedna z nejdůležitějších technik termické analýzy, která doplňuje široce uznávané DSC, TGA a DMA techniky [17].

Vzorek je podroben konstantnímu zatížení (statické nebo dynamické), na základě kterého se pak měří změna výšky studovaného vzorku. Samotné měření je prováděno tak, že vzorek je umístěn v ochranném křemíkovém obalu (křemenné destičky, křemenné mističky), dle použité metodiky, který zajišťuje ochranu proti slepení vzorku a měřicího zařízení – pece. Pec bývá zpravidla vyrobena z korundové keramiky, teplotní program je řízen a sledován pomocí čidla a termočlásku umístěného v bezprostřední blízkosti vzorku [18].

7. Vysvětlení experimentu

Praktická část bakalářské práce se věnuje přípravě hlinitokřemičitého granulárního kompozitu na dvousložkové bázi. Základní matrice bude připravena z pucolánově aktivní látky tj. pevné složky značené LK 2012 a z vodného roztoku křemičitanu draselného (vodní sklo). Jako částicové plnivo bude využit pálený lupek A111 v zrnitostním rozsahu 0-0,5 a 0-1 mm. Granulometrické složení plniva bude odpovídat, v závislosti na technologii zpracování hmoty, ideální křivce zrnitosti podle Fuller -Thompsonovi rovnice.

7.1 Křivka zrnitosti dle Fuller – Thompsona

Granulometrie plniva může do určité míry ovlivňovat výsledné složení a vlastnosti hlinitokřemičitého pojiva. Granulometrické složení pojiva závisí na zrnitosti, která vyjadřuje složení zrn různého tvaru a velikosti. Ideální zrnitost plniva v pojivu vyjadřuje tzv. křivka zrnitosti. Je to součtová čára, kde každý bod udává, kolik procent z celkové hmotnosti vzorku tvoří hmotnost všech zrn menších než určitý daný průměr zrna. Metod určování zrnitosti je více, nejběžnější je síťová metoda. Velikost zrn se stanovuje síťovým rozborem, kde základ tvoří normovaná sada sít. Soubor zrn, který zůstává zachycen v jednotlivých sítích, se nazývá frakce. Základní sada sít obsahuje síta se čtvercovými oky o velikosti 0,063 – 0,125 – 0,5 – 1 – 2 – 4 – 8 – 16 – 32 – 64 mm [19].

Křivka zrnitosti se stanovuje pomocí vzorce [19], kde je nutné znát maximální zrno pojiva:

$$y = \left(\frac{d}{D_{max}} \right)^n \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

y = propad sítím o velikosti otvoru d (mm)

D_{max} = velikost největšího zrna pojiva

n = koeficient (dle Fullera 0,5)

8. Identifikace vstupních surovin

Pro přípravu pojiva byly použity tyto suroviny:

Sypký hlinitokřemičitan, označen LK 2012 – vysoce aktivní pucolán na bázi metalupku. Chemické složení hlinitokřemičitanu bylo stanoveno pomocí XRF analýzy (kalibrováno na Al, Si standardy). Hmotnostní procenta jednotlivých oxidů zastoupených v hlinitokřemičitanu jsou uvedena v Tabulce 1:

Oxidy	[hmotn. %]
SiO ₂	49,7
Al ₂ O ₃	37,4
TiO ₂	2,2
Fe ₂ O ₃	1,1
K ₂ O	0,5
MgO	0,1
CaO	0,1

Tabulka 1 – chemické složení hlinitokřemičitanu LK 2012

Jedním z kritérií charakterizujících hlinitokřemičitan LK 2012 je pucolánová aktivita, což je schopnost materiálu reagovat s hydroxidem vápenatým za vzniku hydratovaných produktů. Aktivita pucolánu byla změřena prostřednictvím Chapellova testu. Test se provádí při zvýšené teplotě a jeho podstata je v měření vázaného množství hydroxidu vápenatého na pucolánový materiál.

V případě suroviny LK 2012 test trval 16 hodin. Na konci testu bylo změřeno 1494 mg Ca(OH)₂ vázaného na surovinu LK 2012. Míra pucolánové aktivity je výrazně závislá taky na dalších kritériích, kterými jsou velikost částic, měrný povrch částic a chemické složení. U velikosti částice se počítá tzv. střední velikost zrna (označení d₅₀). V případě této práce byla tato hodnota d₅₀ = 2,8 μm (hodnota z technického listu suroviny). Měrný povrch částice byl v tomto případě 12,5 m²/g (hodnota opět vychází z technického listu suroviny).

Vodní sklo draselné – čirá nebo slabě zakalená, silně alkalická (pH 13-14) viskózní tekutina bez zápachu. Chemické složení vodního skla (Tabulka 2) bylo ověřeno standardní titrační metodou, u výsledku vycházíme z technického listu dodavatele (Vodní sklo, a.s., Česká republika). Křemičitý modul Ms udává molární poměr oxidu draselného k oxidu křemičitému.

Vzorec	K ₂ O [hmotn. %]	SiO ₂ [hmotn. %]	H ₂ O [hmotn. %]	Ms [mol/mol]
K ₂ SiO ₃	15,64	16,13	68,23	1,62

Tabulka 2 – chemické složení vodního skla draselného

Plnivo – označení A111 - lupek s velikostí zrna v rozsahu 0-0,5 mm a 0-1 mm (dodavatel ČLUZ a.s., Česká Republika). Chemické složení lupku, tak, jak jej uvádí výrobce, je uvedené v Tabulce 3.

Oxidy	[hmotn. %]
Al ₂ O ₃	42,15
Fe ₂ O ₃	1,25
TiO ₂	1,54
K ₂ O	0,75
Na ₂ O	0,05
CaO	0,13
MgO	0,18
SiO ₂	53,95

Tabulka 3 – chemické složení lupku A111

9. Příprava a zpracování hmoty

9.1 Příprava směsi

V experimentální části bakalářské práce byly připraveny celkem čtyři série referenčních vzorků s označením 0-0,5; 0-0,5 FT; 0-1; 0-1 FT, jejichž postup přípravy je popsán v následujících odstavcích.

Hmota se u všech druhů vzorků skládala ze dvou základních složek: matrice a plniva. Matrice byla tvořena aktivním hlinitokřemičitanem na bázi pucolánu, označeným LK 2012, který byl míchán s křemičitanem draselným, tj. s vodním sklem o definovaných vlastnostech. Základní systém byl po zamíchání plněn lupkem s označením A111 v zrnitostním rozsahu 0-0,5 a 0-1 mm. Jednotlivé série vzorků se lišily rozsahem velikostí zrna plniva A111 a zrnitostí skladbou, dle Fuller – Thompsonovi křivky zrnitosti.

Vzorky 0 – 0,5

Pro tuto sadu vzorků byly v případě matrice použity popsané suroviny: LK 2012 s vodním sklem draselným (v přehledových tabulkách dále značen jako aktivátor). Jako plnivo byl použitý lupek, s velikostí zrna v rozsahu 0-0,5 mm. Jednotlivé suroviny byly naváženy a použity v následujících hmotnostních poměrech:

Vstupní suroviny	[hmotn. %]	g
LK 2012	100	200
Aktivátor	80	160
Plnivo A111 0 - 0,5	230	460

Tabulka 4 - hmotnostní poměry vstupních surovin

V první fázi přípravy směsi byl smíchán pucolán LK 2012 s draselným vodním sklem. Směs byla v laboratorním mixéru míchaná 6 minut. Po uplynutí této doby bylo postupně přidáno plnivo A111. Následovalo míchání směsi (5 minut) do vzniku homogenní hmoty, která byla následně lita do forem na vibračním stole. V této sadě bylo připraveno 7 vzorků pro zkoušku pevnosti ohyb, 8 vzorků pro zkoušku pevnosti v tlaku a 6 vzorků pro TMA analýzu.

Vzorky 0 – 0,5 FT

Pro tuto sadu vzorků byl v případě matrice opět smíchán pucolán LK 2012 s aktivátorem, tj. vodním sklem draselným. Jako plnivo byl použitý lupek, s velikostí zrna v rozsahu 0 – 0,5 mm. Jednotlivé suroviny byly naváženy a použity v následujících poměrech:

Vstupní suroviny	[hmotn. %]	g
LK 2012	100	200
Aktivátor	80	160
Plnivo A111 0 - 0,5 FT	230	460

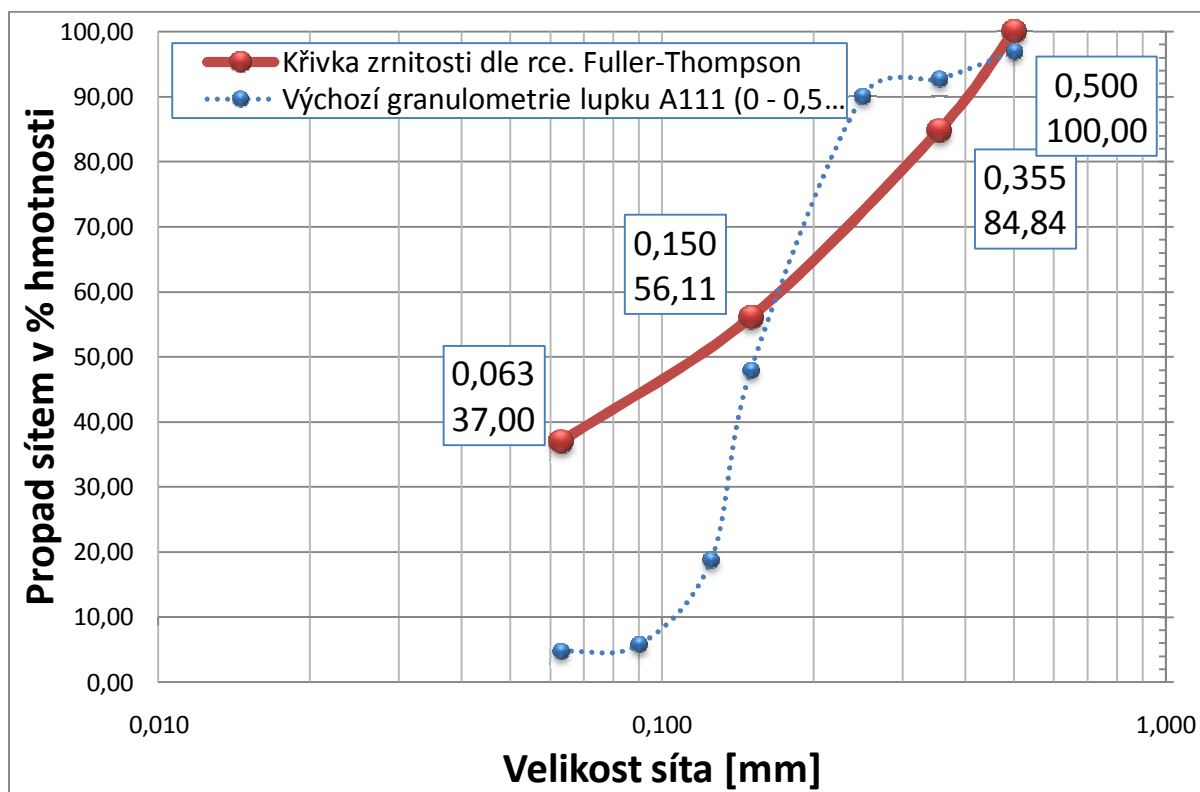
Tabulka 5 - hmotnostní poměry vstupních surovin

Rozdílem oproti první sadě vzorků byla aplikace zrnitostní křivky tj. různý podíl jednotlivých frakcí plniva A111 v rozsahu 0 – 0,5 mm. Podíl frakcí je uveden pro celkovou navážku v Tabulce 6 v hmotnostním a procentuálním vyjádření (sloupec 4 a 5):

Síto[mm]	Propad sítem [hmotn. %]	Propad sítem [g]	Zůstatek na síť [g]	Zůstatek na síť [hmotn. %]
pod 63 μ m			170,19	37
0,063	37	170,19	87,9	19,11
0,15	56,11	258,09	132,17	28,73
0,355	84,84	390,27	69,73	15,16
0,5	100	460	0	0

Tabulka 6 – procentuální podíl jednotlivých frakcí plniva

Z provedené sítové analýzy je patrný významný rozdíl v distribuci částic u výchozí granulometrie plniva A111 a optimální křivky zrnitosti dle Fuller - Thompsonova vztahu. Využitím jednotlivých frakcí plniva dle Fuller - Thompsonova vztahu lze předpokládat optimální zaplnění hlinitokřemičité matrice.



Obrázek 6 - křivka zrnitosti pro velikost zrna v rozsahu 0-0,5 mm

Pro jednotlivé (i následující) série byl připraven vždy stejný počet zkušebních těles pro zkoušku pevnosti v tahu za ohybu (7 ks.), pro zkoušku v tlaku (8 ks.) a TMA analýzu (6 ks.).

Vzorky 0 – 1

Základní matrice hmoty byla připravena ze stejných surovin jako v předešlých případech. Jako plnivo byl použitý lupek, s velikostí zrna v rozsahu 0 – 1 mm. Jednotlivé suroviny byly naváženy a použity v následujících poměrech (viz Tabulka 7):

Vstupní suroviny	[hmotn. %]	g
LK 2012	100	200
Aktivátor	80	160
Plnivo A111 0 - 1	230	460

Tabulka 7 - hmotnostní podíl vstupních surovin

V první fázi přípravy směsi byl smíchán LK 2012 s draselným vodním sklem. Směs byla míchaná 6 minut. Po uplynutí této doby bylo postupně přidáno plnivo A111. Následovalo další míchání směsi (5 minut) do vzniku homogenní hmoty, která byla následně lita do forem na vibračním stole. V této sadě bylo připraveno 7 vzorků na ohyb, 8 vzorků na tlak a 6 vzorků na TMA analýzu.

Vzorky 0 – 1 FT

Základní matrice hmoty byla připravena ze stejných surovin jako v předešlých případech. Jako plnivo byl použitý lupek, s velikostí zrna v rozsahu 0 – 1 mm. Jednotlivé suroviny byly naváženy a použity v následujících poměrech:

Vstupní suroviny	[hmotn. %]	g
LK 2012	100	200
Aktivátor	80	160
Plnivo A111 0 - 1 FT	230	460

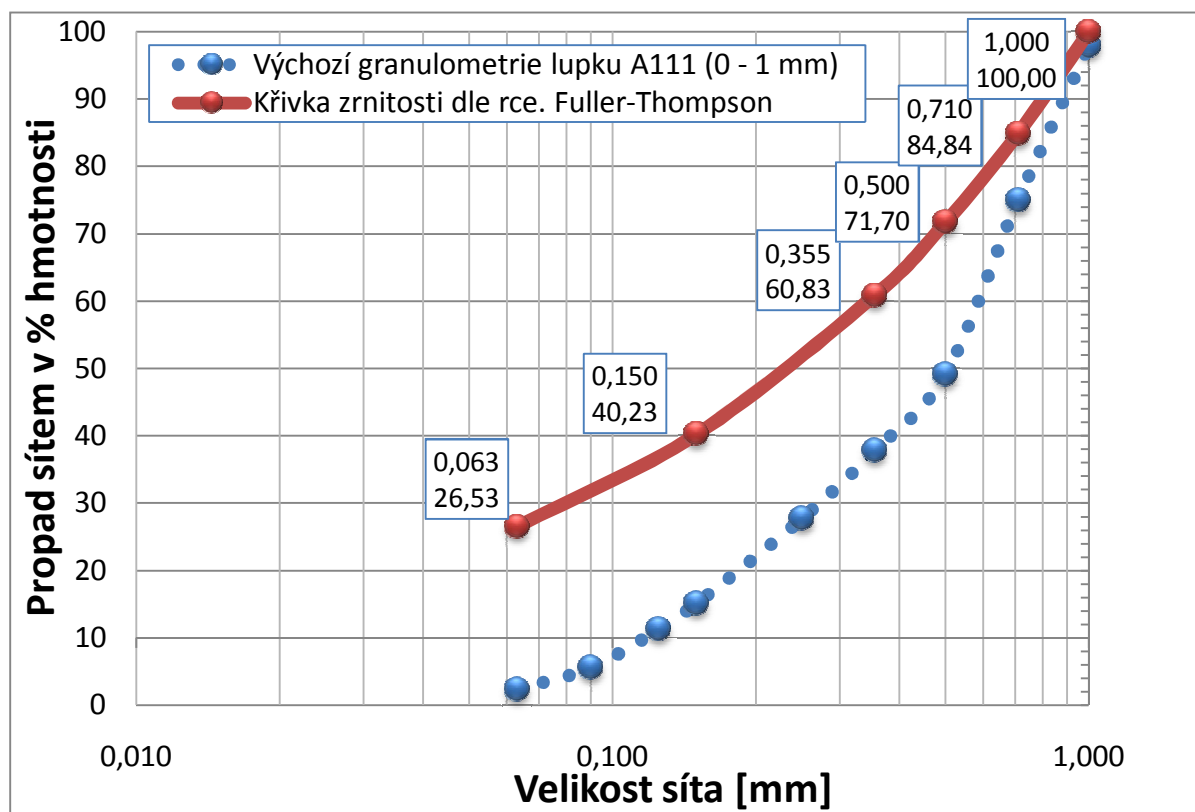
Tabulka 8 - hmotnostní podíl vstupních surovin

Opět byla dodaná křivka zrnitosti, která nám určovala přesný procentuální podíl jednotlivých frakcí daného rozsahu plniva. Podíl jednotlivých frakcí plniva A111 pro celou navážku dle křivky zrnitosti je uvedený v Tabulce 9 (sloupec 4 a 5):

Síto[mm]	Propad sítem [hmotn. %]	Propad sítem [g]	Zůstatek na síti [g]	Zůstatek na síti [hmotn. %]
0,063	26,53		185,05	40,23
0,15	40,23	185,05	94,77	20,6
0,355	60,83	279,81	50	10,87
0,5	71,7	329,81	60,46	13,14
0,71	84,84	390,27	69,73	15,16
1	100	460	0	0

Tabulka 9 - procentuální podíl jednotlivých frakcí plniva

Z provedené síťové analýzy je patrný významný rozdíl v distribuci částic u výchozí granulometrie plniva A111 a optimální křivky zrnitosti dle Fuller - Thompsonova vztahu. Využitím jednotlivých frakcí plniva dle F-T vztahu lze předpokládat optimální zaplnění hlinitokřemičité matrice.



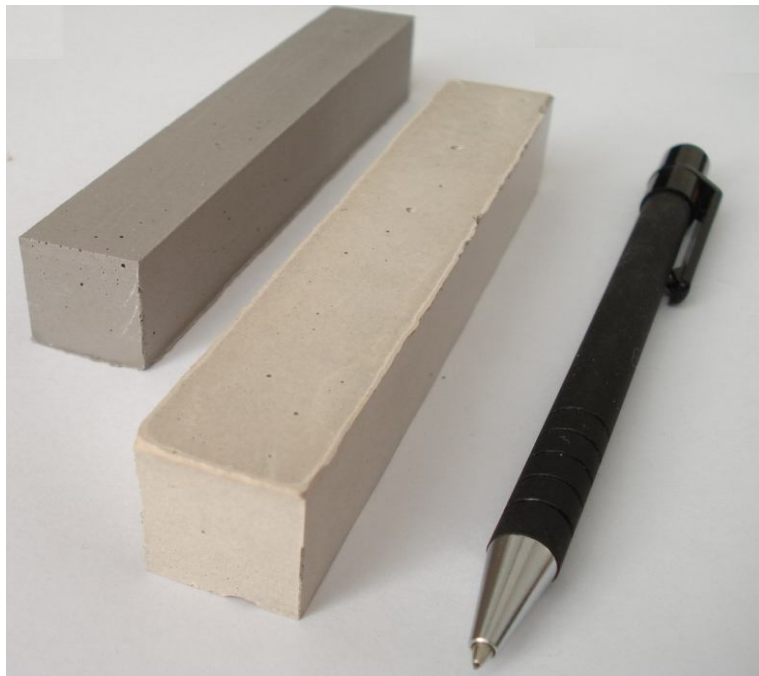
Obrázek 7 - křivka zrnitosti pro velikost zrna v rozsahu 0-1 mm

V první fázi přípravy směsi byl smíchán LK 2012 s draselným vodním sklem. Směs byla míchaná 6 minut. Po uplynutí této doby bylo postupně přidáno plnivo A111. Následovalo další míchání směsi (5 minut) do vzniku homogenní hmoty, která byla následně lita do forem na vibračním stole.

Pro jednotlivé (i následující) série byl připraven vždy stejný počet zkušebních těles pro zkoušku pevnosti v tahu za ohybu (7 ks.), pro zkoušku v tlaku (8 ks.) a TMA analýzu (6 ks.).

9.2 Formování zkušebních tělísek

Formování zkušebních těles probíhalo u všech druhů vzorků stejným způsobem. Po přípravě výsledné homogenní hmoty a jejím naplnění do forem následovalo vibrování v rozsahu cca 5 minut pro každou formu. Během tohoto procesu docházelo ke stoupání bublin k povrchu vzorku, které byly odstraněny pravidelným uhlazováním povrchu silikonovou stěrkou. Díky tomuto procesu byl zároveň vytvořený hladký a zarovnaný povrch všech zkušebních těles. Tímto způsobem byla připravena zkušební tělesa o rozměrech 20 x 20 x 125 mm (pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu, viz Obrázek 8) a rozměrech Ø30 x 40 mm (pro stanovení pevnosti v tlaku za ohybu). Během formování bylo potřeba zamezit odchodu vlhkosti ze směsi, čehož se docílilo překrytím hmoty navlhčenou tkaninou. Aby se zamezilo odchodu vlhkosti ze vzorků, byly vzorky umístěny do PE sáčků, kde zůstaly po celou dobu tvrdnutí i zrání materiálu. Po vytvrdnutí hmoty byly vzorky vyjmuty z forem a opět uloženy do PE sáčků, kde zrály standardní dobu 28 dnů.



Obrázek 8 - zkušební vzorky pro měření pevnosti v tahu za ohybu

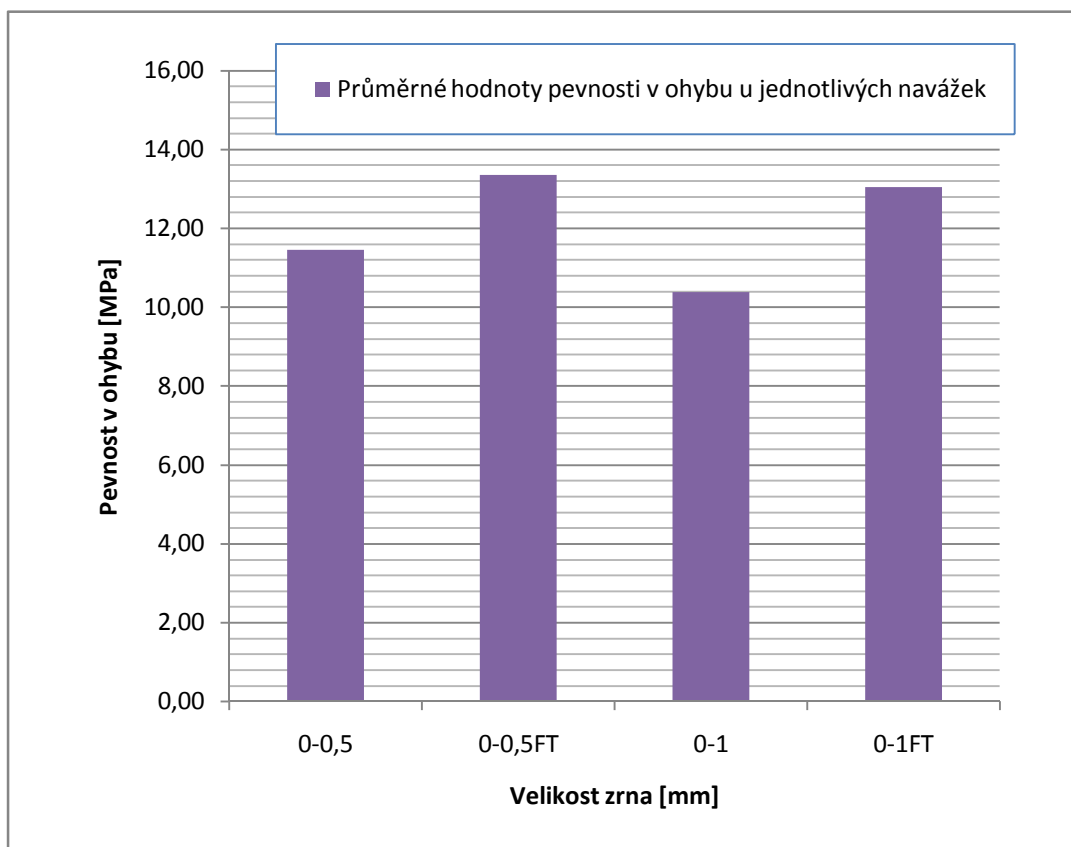
10. Měření a výsledky

10.1 Mechanické charakteristiky – pevnost v tahu za ohybu

Zkušební tělesa o rozměru 20x20x125 mm byla zatěžována na kalibrovaném universálním trhacím stroji Zwick / Roell Z005 (s maximální zatěžovací silou 5kN) dle upravené zkoušky pro pevnost v tahu ohybem ČSN EN 12390-5 s roztečí $l = 80$ mm. Pro každý druh referenčních těles byla provedena zkouška pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu. Jednotlivé výsledky jsou zapsány v přehledové Tabulce 10. Průměrné hodnoty pevnosti všech vzorků u každého série referenčních těles byly pro porovnání zpracovány do grafu (Obrázek 9).

Pevnost v ohybu [MPa]	0-0,5	0-0,5FT	0-1	0-1FT
1. vzorek	11,10	13,44	10,50	11,94
2. vzorek	11,80	13,80	10,10	12,00
3. vzorek	10,90	13,95	10,30	13,42
4. vzorek	11,30	12,50	9,40	12,50
5. vzorek	11,30	11,94	10,80	14,10
6. vzorek	11,80	14,50	10,60	14,34
7. vzorek	12,00		11,00	
Průměr	11,46	13,36	10,39	13,05

Tabulka 10 - výsledky zkoušky pevnosti v tahu za ohybu



Obrázek 9 - porovnání výsledků zkoušky pevnosti v tahu za ohybu

Zhodnocení:

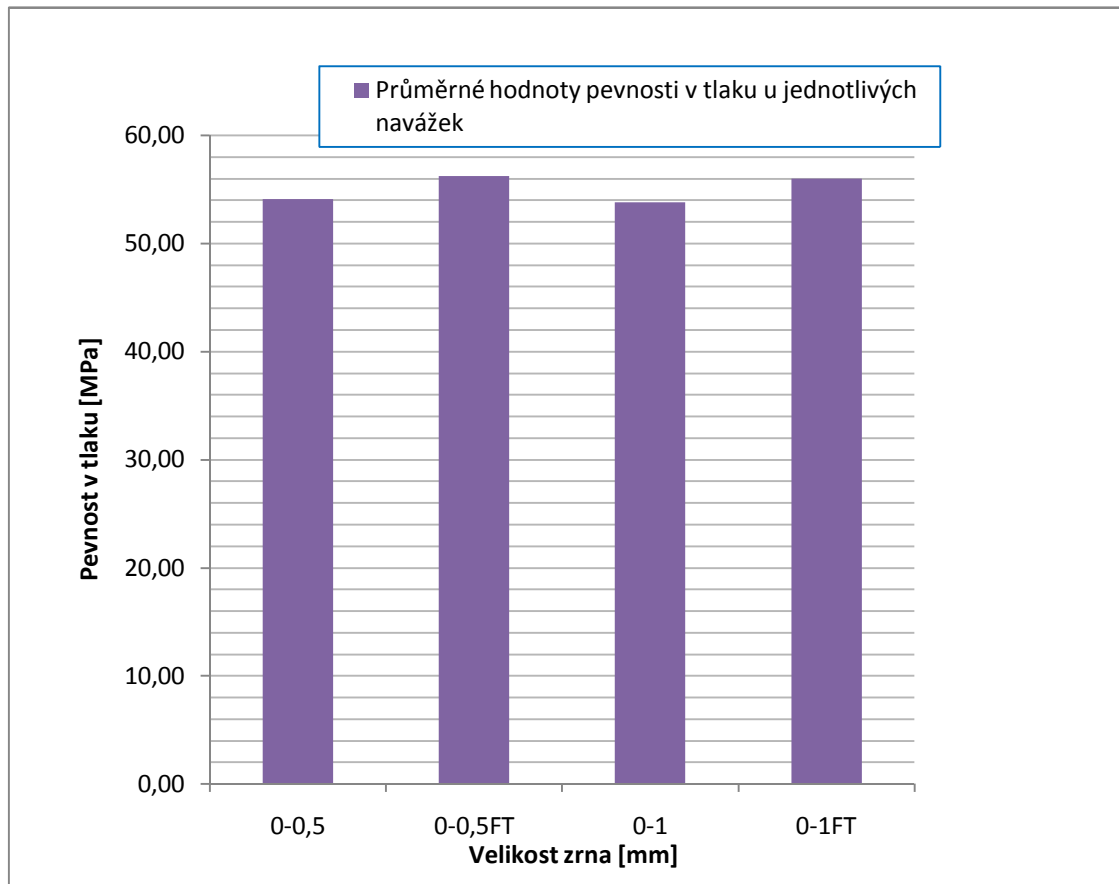
Výsledky pevnostních zkoušek potvrdily původní teorii o lepších vlastnostech kompozitu obsahujícího plnivo složené z jednotlivých frakcí dle křivky zrnitosti. Z grafu (viz Obrázek 9) je patrné mírné zvýšení pevnosti v ohybu (o 1-2 MPa) u série vzorků, kde byla využita zrnitostní skladba dle Fuller – Thompsonovy rovnice. Ideální křivka zrnitosti zaručuje nejlepší možný poměr jednotlivých frakcí použitého plniva a tím optimální vyplnění hlinitokřemičité matrice jednotlivými zrny všech frakcí tohoto plniva.

10.2 Mechanické charakteristiky – pevnost v tlaku

Zkušební tělesa o rozměru Ø30x40 mm byla zatěžována (0,5 mm / min.), mezi přítlačnými deskami, na kalibrovaném universálním trhacím stroji Zwick / Roell Z330E do destrukce zkušební tělesa. Jednotlivé výsledky z měření jsou zapsány v přehledové tabulce 11. Průměrné hodnoty pevností všech měřených vzorků (u každé série) jsou zpracovány do grafu (viz Obrázek 10).

Pevnost v tlaku [MPa]	0-0,5	0-0,5FT	0-1	0-1FT
1. vzorek	54,06	55,69	58,47	57,22
2. vzorek	58,85	52,83	56,06	56,06
3. vzorek	50,01	55,1	55,89	64,75
4. vzorek	53,2	55,79	52,33	48,95
5. vzorek	57,63	58,81	49,55	57,17
6. vzorek	50,87	59,12	50,49	51,76
Průměr	54,1	56,2	53,79	55,99

Tabulka 11 – výsledky zkoušky pevnosti v tlaku



Obrázek 10 – porovnání výsledků zkoušky pevnosti v tlaku

Zhodnocení:

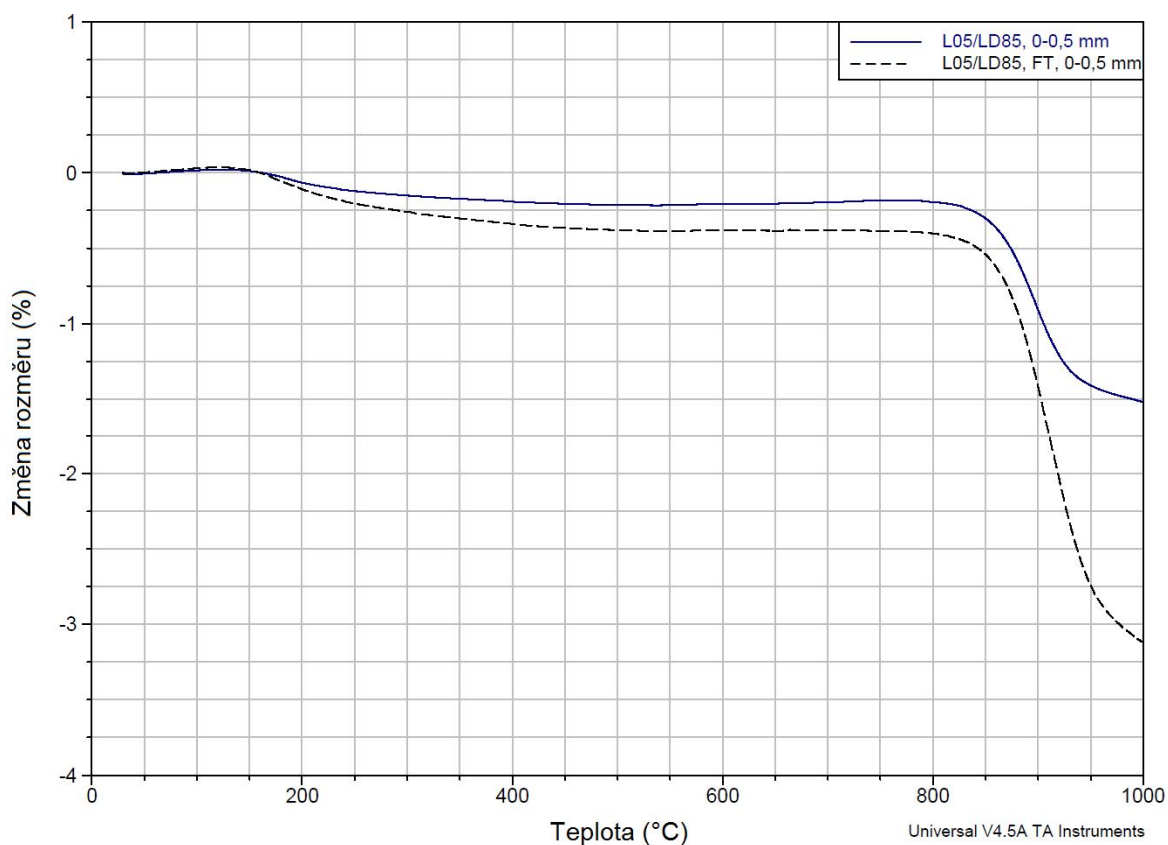
Výsledky pevnostních zkoušek odpovídají trendu předchozích výsledků z měření pevností v tahu za ohybu (tento trend je příznivý zejména s ohledem na zrnitostní rozsah 0 – 1 mm, který je možné využít při přípravě objemnějších výrobků). Průměrné hodnoty meze pevnosti v tlaku jsou u všech sérií referenčních vzorků vyšší než 50 MPa. Mírné zvýšení pevnostních charakteristik je patrné u sérií vzorků, kde skladba jednotlivých frakcí zrn odpovídala křivce zrnitosti dle Fuller – Thompsonovy rovnice (viz Obrázek 10).

10.3 Termomechanické vlastnosti

Zkušební tělesa byla testována pomocí termomechanického analyzátoru TMA Q400 od firmy TA Instruments (viz Obrázek 11). Tělesa o rozměrech $\text{Ø}10 \times 12,443 \text{ mm}$ byla zatěžována konstantní silou 0,5 N a vystavena tepelnému zatížení v rozsahu teplot 30 – 1000°C s teplotním gradientem 5°C / min. Vybrané vzorky byly za stejných podmínek vystaveny opakovanému tepelnému zatížení.



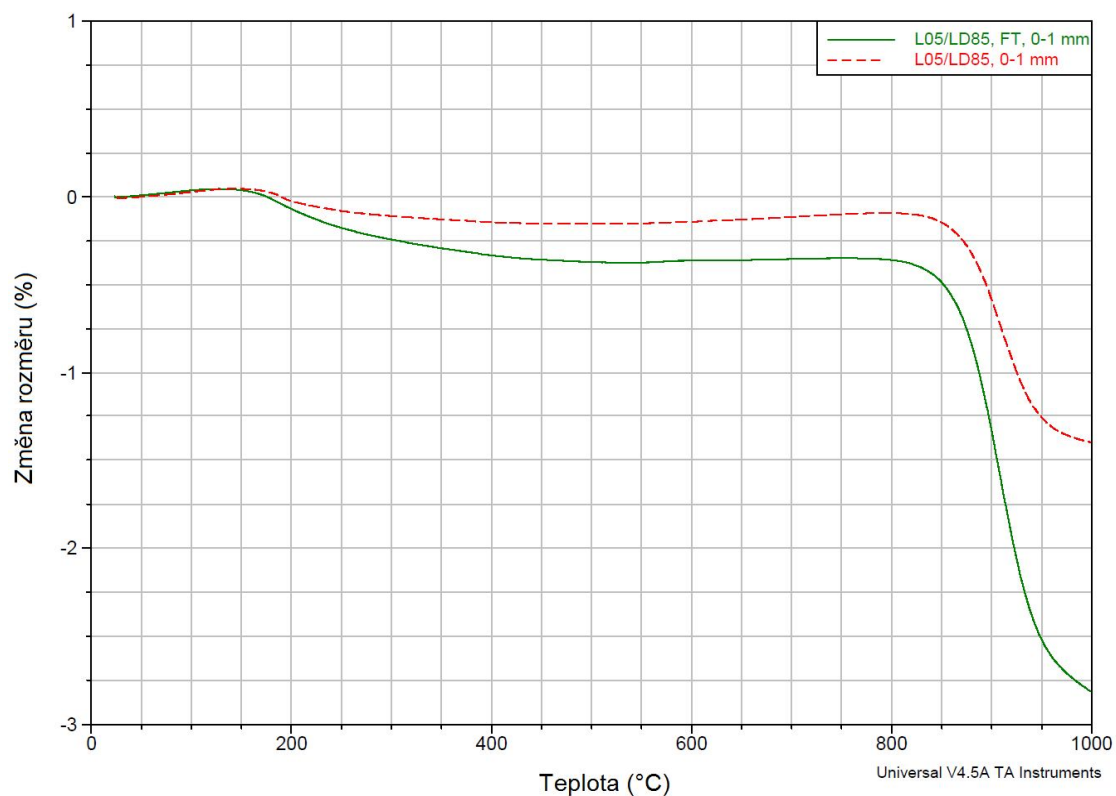
Obrázek 11 - termomechanický analyzátor TMA Q400 [20]



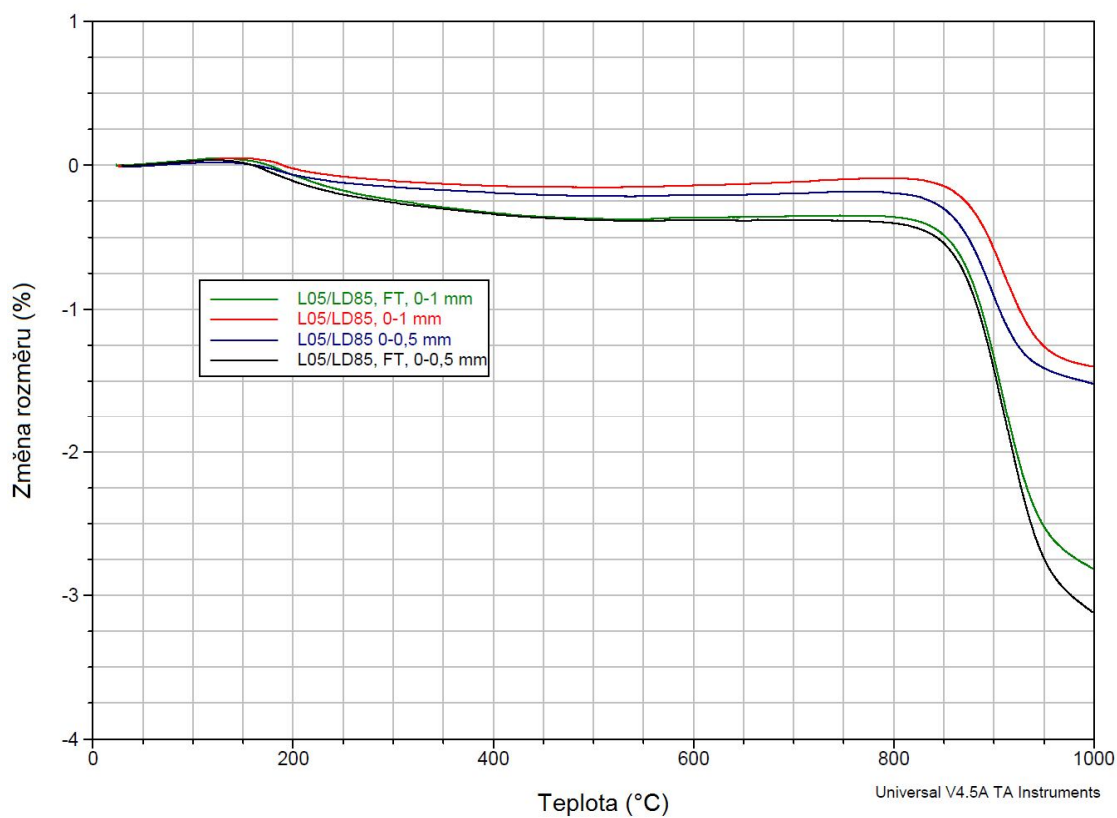
Obrázek 12 - výsledky TMA analýzy pro vzorky o velikosti zrna 0 – 0,5 mm

U první expozice je patrné smrštění délky vzorku, které se projevuje ve dvou místech a to při teplotě nad 150°C a při teplotě nad 850°C. První změna nastává v důsledku odchodu vody z matrice. V rozsahu teplot 850 – 1000°C dochází k zhutnění a zvyšování hustoty matrice kompozitu důsledkem redistribuce pórů a změny jejich velikosti, což lze považovat za počátek procesu viskózního slinování (viz průběhy Obrázek 12).

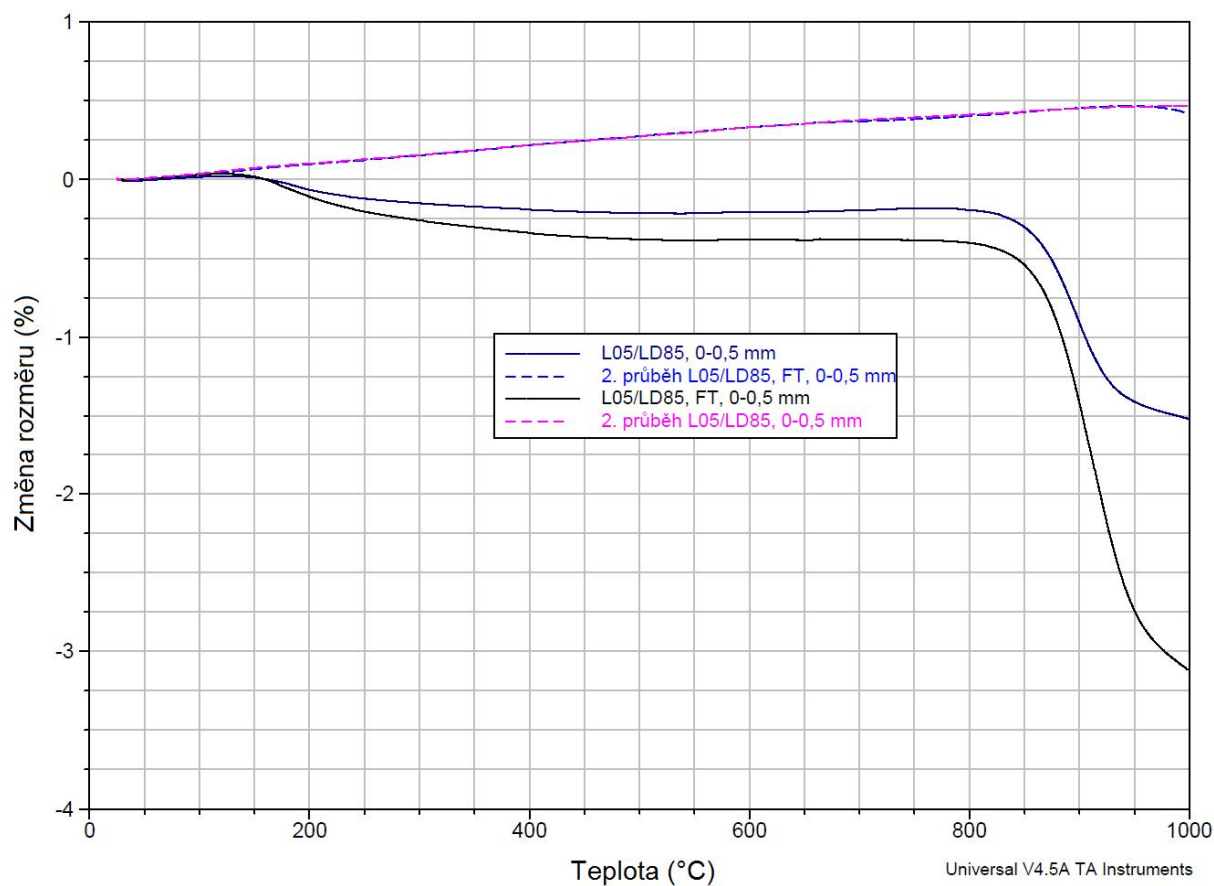
Tento trend byl potvrzen i u měření série vzorků se zrnitostním rozsahem 0 – 1 mm (viz průběhy Obrázek 13).



Obrázek 13 – výsledky TMA analýzy pro velikost zrna 0 – 1 mm



Obrázek 14 – srovnání výsledků TMA analýzy pro velikost zrna 0 – 0,5 a 0 – 1 mm



Obrázek 15 – Průběhy první a druhé expozice pro velikost zrna 0 – 0,5 mm

Z průběhu druhé expozice lze identifikovat mírnou expanzi zkušebních vzorků, již bez efektu smrštění nad 850°C (viz Obrázek 15, modrý a růžový průběh). Proces densifikace již v tomto teplotním rozmezí neprobíhá.

Zhodnocení:

Z publikovaných měření je patrný výrazný rozdíl ve smrštění zkušebních těles v závislosti na typu použité zrnitostní křivky. V případě využití zrnitostní frakce dle Fuller - Thompsonovy rovnice dochází shodně u obou sérií ke smrštění nad 850°C max. do 3%.

Využitím standardního plniva o výchozí granulometrii vzniká částicový kompozit, který vykazuje u obou sérií stejné smrštění, nad 850°C, maximálně však do 1,5% (viz srovnání Obrázek 14).

Při druhé expozici zkušebních těles (druhý průběh stejných zkušebních těles) bylo opakovaně dosaženo tvarové změny ~ 0,5% do 1000°C.

Tyto velmi nízké hodnoty smrštění/expanze svědčí o velmi dobré teplotní stabilitě připraveného kompozitu.

11. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce byla příprava hlinitokřemičitého kompozitu s vhodnou recepturou, dále pak příprava a testování zkušebních těles a ověření mechanických charakteristik a fyzikálních vlastností (chování při teplotním zatěžování) kompozitu. Na základě charakterizace vstupních surovin a správného poměru vstupních surovin byla připravena hmota s optimální zpracovatelností (z technologického pohledu). Pro potřeby testování byly připraveny dvě série zkušebních těles, s rozsahem velikosti zrn 0 – 0,5 mm a 0 – 1 mm. U obou sérií byly použity různé zrnitostní křivky. Zkušební tělesa byla podrobena testování mechanických charakteristik a termomechanických vlastností kompozitu.

Výsledky měření pevnosti v ohybu a tlaku potvrdily původní předpoklad, že využití křivky zrnitosti dle Fuller – Thompsonovy rovnice vede k optimálnější skladbě zrn plniva a tím k lepšímu vyplnění základní matrice. Kompozit s plnivem o výchozí granulometrii vykazuje v obou případech (pevnost v ohybu i tlaku) pevnost o 1 – 2 MPa nižší než vzorky, kde byla využita ideální křivka zrnitosti. Průměrné hodnoty meze pevnosti se u všech sérií pohybovali pro pevnost v tahu za ohybu nad 10 MPa a pro pevnost v tlaku nad 50 MPa. Tyto mechanické charakteristiky (zejména pevnost v tlaku) odpovídají pevnostem betonových konstrukčních dílů.

Původní teorie termomechanických vlastností kompozitu předpokládala lepší teplotní odolnost série vzorků, kde v zrnitostní skladbě plniva byla využita křivka zrnitosti dle Fuller – Thompsona. Měřením byl zjištěn výrazný rozdíl oproti původnímu předpokladu. U obou sérií vzorků, kde při přípravě hmoty byla využita křivka zrnitosti dle F – T rce, je patrné větší smrštění (do 3%) při stejném teplotním zatížení. Tento stav je možné přičíst zvýšení podílu jemných zrn o velikosti pod 150 μm v zrnitostní skladbě (dle Fuller – Thompsona). Vyšší podíl jemné frakce zvyšuje smrštění materiálu při teplotě nad 850°C a podporuje proces densifikace. Z pohledu teplotní expozice a následné rozměrové změny zkušebních těles se jako lepší varianta jeví využití výchozí granulometrie plniva, kde se při zachování přibližně stejných mechanických charakteristik (zejména pevnost v tlaku) dosahuje polovičního smrštění vzorku.

Mechanické charakteristiky odpovídají hodnotám pro technické využití tohoto kompozitního materiálu. Tvarová změna již vypálených vzorků do 0,5% je příznivá z pohledu opakovaného teplotního zatížení a odpovídá vlastnostem bezcementových žárobetonových výrobků.

12. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SHI, C., FERNÁNDEZ, A. J., PALOMO, A., New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Elsevier Ltd. 2011, no. 41, pp 750-763.
- [2] DAVIDOVITS, J., *Geopolymer Chemistry and Applications*, Institute Geopolymère 2008, 584 s., ISBN 9782951482012
- [3] PURDON, A. O., The action of alkalis on blast –furnace slag, *J. Soc. Chem. Ind.* 1940, no. 59, pp 191 – 202.
- [4] GLUKHOVSKY, V.D., *Soil Silicate Articles and Structures*, Budivelnyk Publisher 1967, 156 pp.
- [5] DUXSON, P., FERNÁNDEZ, A. J., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. S. J., Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Material Science*, 2007, no. 42, pp 2917 – 2933.
- [6] SHI, C., ROY, D. M., KRIVENKO, P.V, *Alkali-activated Cements and Concretes*, Taylor & Francis 2006.
- [7] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Pucol%C3%A1n>. (cit. 20.11.2012)
- [8] HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖRFER, J., *Technologie keramiky*, Silikátový svaz 2008, 387 s., ISBN 978-80-86821-48-1.
- [9] RIEGER, D., *Způsoby výroby vodních skel*, Rešerše, Nové technologie – výzkumné centrum ZČU v Plzni 2012, 22 s.
- [10] Sodium and Potassium silicates: Versatile compounds for your applications (brochure), PQ Europe 2004.
- [11] http://cs.wikipedia.org/wiki/Stupe%C5%88_Baum%C3%A9 (cit. 31.10.2012)
- [12] PROVIS, J. L., VAN DEVENTER, J. S. J., *Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications*, Woodhead Publishing 2009, 464 pp., ISBN-13: 978 1 84569 449 4.
- [13] FERNÁNDEZ, A. J., PALOMO, A., ALONSO, M. M., Alkali activation of fly ashes: mechanism of reaction, In *Proceeding Non traditional Cement and Concrete*, Brno 2005, pp13-24.
- [14] http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/7916/gogolkov%C3%A1_2009_dp.pdf?sequence=1. (cit. 12. 3. 2013)
- [15] <http://barrande.nm.cz/index.php?p=7>. (cit. 8. 3. 2013)
- [16] <http://www.chempoint.cz/kucerik-2>. (cit. 8. 3. 2013)
- [17] http://cs.mt.com/cz/cs/home/events/webinar/ondemand/Thermomechanical_Analysis.htm l. (cit. 23. 3. 2013)
- [18] VANÍČEK, J., *Metody termické analýzy* (přednáška).
<http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska6.pdf>. Liberec, TU-TF
- [19] PYTLÍK, P.; *Technologie betonu*; VUT Brno, 2000
- [20] *Thermal analysis* (brochure), TA Instruments 2010.

13. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Be	stupeň Baumé
Hmotn. %	hmotnostní procento
Ms	křemičitý modul
PE	polyetylen
XRF	rentgenová fluorescenční spektrometrie
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
TMA	termomechanická analýza
TGA	termogravimetrie
DMA	dynamická mechanická analýza
LK2012	značení hlinitokřemičitanu
A111	značení lupku
0 – 0,5	značení série vzorků s velikostí zrn 0 – 0,5 mm
0 – 0,5FT	značení série vzorků s velikostí zrn 0 – 0,5 mm včetně využití křivky zrnitosti dle Fuller – Thompsonovy rovnice
0 – 1	značení série vzorků s velikostí zrn 0 – 1 mm
0 – 1FT	značení série vzorků s velikostí zrn 0 – 1 mm včetně využití křivky zrnitosti dle Fuller – Thompsonovy rovnice