

## Concrete based on Fly ash Geopolymer

**Josef Doležal<sup>1</sup>, František Škvára<sup>3</sup>, Pavel Svoboda<sup>2</sup>, Lubomír Kopecký<sup>2</sup>, Simona Pawlasová<sup>2</sup>, Martin Lucuk<sup>2</sup>, Kamil Dvořáček<sup>2</sup>, Martin Beksa<sup>2</sup>, Lenka Myšková<sup>3</sup>, Rostislav Šulc<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Betonconsult, Bělohorská 54, 169 00 Praha 6, [betonconsult@volny.cz](mailto:betonconsult@volny.cz)

<sup>2</sup> Czech Technical University, Faculty of Civil Engineering, Dept. of Building Technology, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, [svobodap@fsv.cvut.cz](mailto:svobodap@fsv.cvut.cz)

<sup>3</sup> ICT Prague, Fakulty of Chemical technology, Dept. of Glass and Ceramics, Technická 5, 166 28 Praha 6, [Frantisek.Skvara@vscht.cz](mailto:Frantisek.Skvara@vscht.cz)  
all Czech Republic

### Introduction

Při působení silně alkalického prostředí (hydroxidy, křemičitany) na alumosilikátové látky typu cementářského slínku, strusky, popílků či tepelně aktivovaných kaolinitických látek vznikají nové materiály - geopolymery, jejichž základem je 2-3D struktura Si-O-Al. Těmto novým materiálům je věnována značná pozornost, např. v symposiích<sup>1-7</sup>, či v člancích citovaných v databázích<sup>8,9</sup>. V těchto pracích jsou uvedeny výsledky studia syntézy geopolymery, mikrostruktury (převážně SEM), ale i výsledky možností jejich uplatnění, zejména při využití odpadních anorganických látek (především elektrářského popílku).

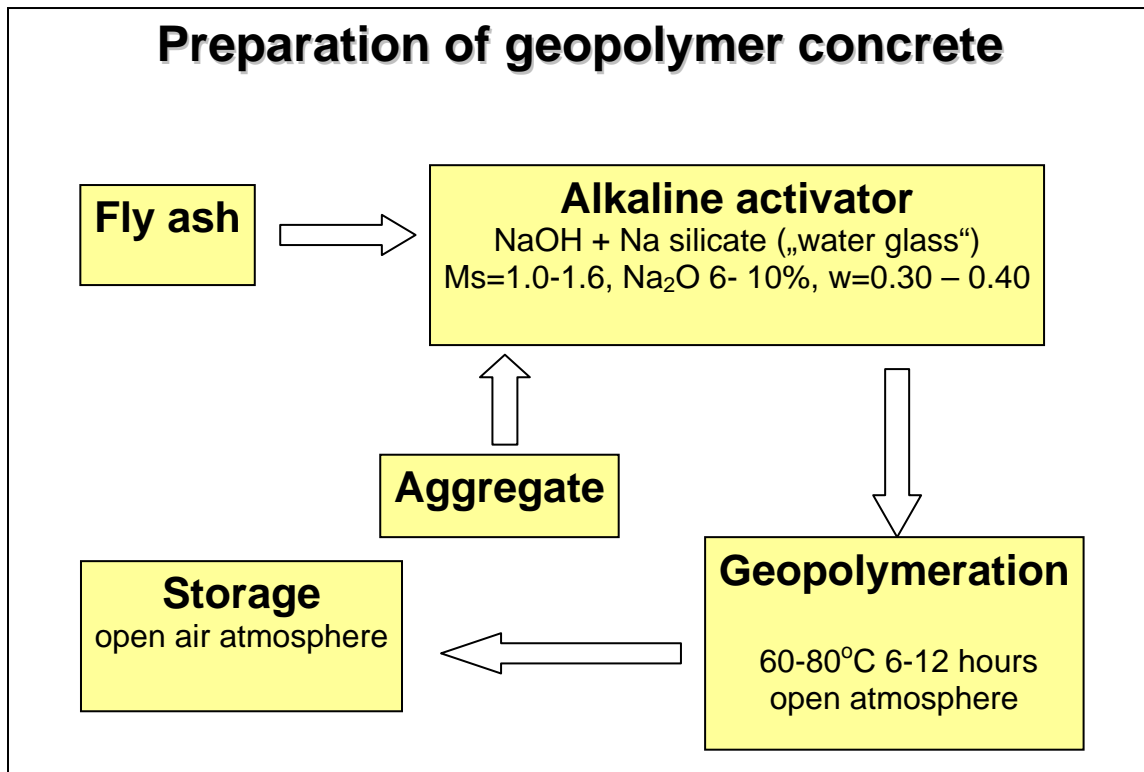
V těchto pracích je věnována převážně pozornost polymernímu charakteru geopolymery (NMR v pevné fázi), mechanickým vlastnostem, vlivu agresivního prostředí, vyluhovatelnosti a dalším. V literatuře nacházíme zatím jen málo údajů o vlastnostech betonů na bázi geopolymery. Vlastnostem betonů na bázi geopolymery je věnována tato studie.

### Experimental

V práci byly použity elektrářské popílky (Česká republika) s měrným povrchem 210-300 m<sup>2</sup>/kg (Blaine), jejichž chemické složení je uvedeno v tabulce.

hm. %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
popílek	53,79	32,97	5,51	1,84	0,92	0,46	1,76	0,37	2,1	0,15

Rozdíly v chemickém složení jednotlivých popílků byly ±5% rel. Beton byl připravován míšením popílku a dalších přísad s roztokem alkalického aktivátoru a kameniva, viz obr.1.



Obr.1. Postup přípravy betonu

Poměr  $SiO_2/Na_2O$  (modul  $M_s$ ) v alkalickém aktivátoru byl upravován přidavkem NaOH k vodnímu sklu na hodnoty v rozmezí  $M_s = 1 - 1.6$ . Celková koncentrace alkalického aktivátoru byla v rozmezí 6-10 %  $Na_2O$  hmotnosti popílku. V experimentech byly připravovány převážně betony s vodním součinitelem ( $H_2O/popílek$ )  $w = 0.30 - 0.40$  a dále kaše a malty s  $w = 0.23 - 0.35$ . Dále byly v některých případech přidávány do betonové směsi látky obsahující Ca, jako je mletá vysokopecní granulovaná struska, sádrovec, vápenec.



Obr.2. Čerstvý geopolymerní beton

Reologické vlastnosti čerstvé popílkové kompozice (betonu) jsou závislé na obsahu popílku ve směsi. Směsi s vyšší dávkou popílku mají v porovnání s čerstvým cementovým betonem jiný reologický charakter. Statická i dynamická viskozita geopolymerního betonu je výrazně vyšší. Z toho vyplývá v obou případech prodloužená doba při vibračním i jiném

zpracování a velmi citlivě navrhované skládání plniva, tedy pevných složek směsi –

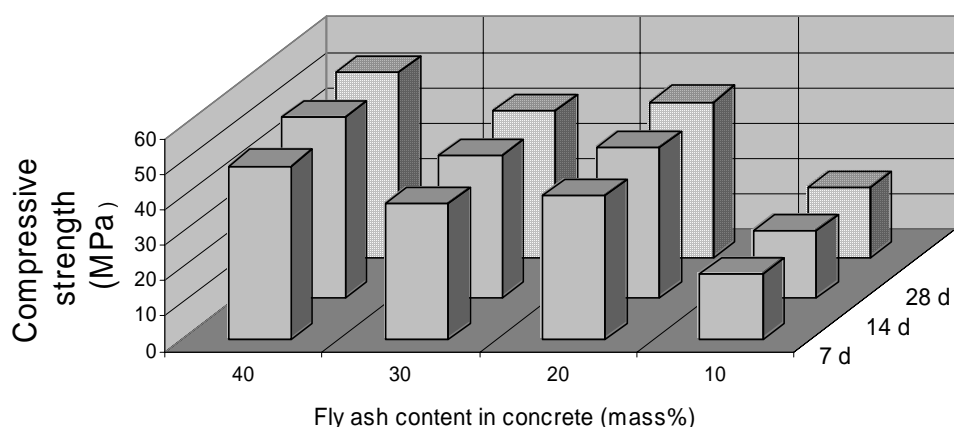
kameniva. I přes vyšší viskozitu a poměrně vysokou lepivost čerstvé kompozice dochází při vyšším vodním součiniteli ke gravitační segregaci hrubých a těžších zrn kameniva, spojené s vytěšňováním malty a kaše k povrchu zpracované směsi čerstvého betonu. K tomuto stavu dochází nejen při intenzivním dynamickém zpracování vibrací, ale i pouhým volným uložením lité kompozice čerstvého geopolymerního betonu. V těchto případech se osvědčily pevné jemnozrné příměsi, jako je mletý vápenec, mletá struska, mletý křemenný prach a pod. Do betonové směsi byla také přidávána ocelová mikrovýztuž v podobě ocelových drátků nebo betonová směs byla aplikována do připravené ocelové výztuže (ocelové pruty).

Tělesa byla po přípravě betonu byla tělesa podrobena tepelnému procesu za „suchých podmínek“, kdy byla umístěna v sušárně při teplotě 60-90 °C (v otevřené atmosféře) po dobu 6-12 hodin. Tělesa pak byla uložena na vzduchu v prostředí 40-50 % R.H. do doby stanovení pevností. Pevnosti v tlaku byly stanoveny po 2, 7 a 28 dnech resp. po 90, 360 dnech. Úlomky po stanovení pevností byly studovány RTG difrakční analýzou, termickou analýzou, vysokotlakovou Hg porosimetrií, měřením izoterem BET. Dále byla měřena spektra FTIR a NMR MAS ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ). Na lomových plochách úlomků po destrukčních zkouškách pevností byla studována mikrostruktura rastrovacím elektronovým mikroskopem, kde na vybraných místech byla prováděna analýza ED spektrometrem.

## Results and discussion

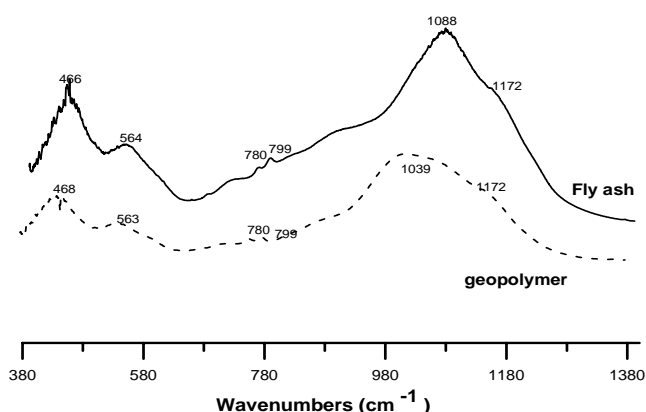
### *Strength development*

Pevnosti kaší, malt i betonů geopolymerních na bázi popílků mají po přípravě vzestupný charakter v rozmezí 2 – 360 dnů. Hodnoty pevností v tlaku u kaší, malt i betonů se pohybují podle podmínek přípravy a složení v rozmezí 15-70 MPa po 28 dnech. Nejvyšších pevností bylo dosaženo u geopolymerních na bázi popílku a vysokopecní strusky a to v rozmezí 100-160 MPa pevnosti v tlaku po 28 dnech od přípravy.



Obr.3. Časový vývoj pevností geopolymerního betonu

### Chemical composition of geopolymer



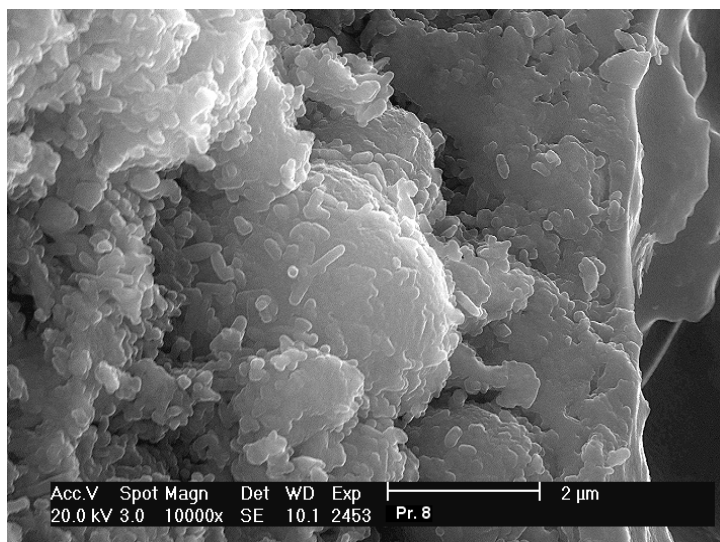
Obr.3. IR spektra popílku a geopolymery

Na spektrech FTIR (obr.3) lze nalézt rozdíly způsobené různými podmínkami alkalické aktivace. Pás odpovídající Si-O a Al-O vibracím u původního popílku je 1080-1090  $\text{cm}^{-1}$ , zatímco u geopolymery je posouván k nižším hodnotám. Tento posuv je interpretován jako

důsledek průniku Al do původní struktury Si-O-Si skeletu, podobně jak bylo nalezeno u zeolitů. Čím je posuv výraznější, tím je zřejmě vyšší stupeň pronikání Al ze sklovitých částí popílku do sítě  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  <sup>10,11</sup>.

Ve spektrech  $\text{Si}^{29}$  NMR MAS byl u původního popílku jako majoritní identifikován signál, který je přisuzován tetraedrickému  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (Si(0Al)) <sup>12,13</sup> což náleží přítomnému křemenu. U tohoto spektra byla dále nalezena koordinace Si(2-3Al), která pravděpodobně náleží mullitické fázi. U geopolymery byla detekována odlišná situace. Koordinace Si(0Al) má nižší zastoupení, zatímco koordinace Si(2-3Al) je více zastoupena, což prokazuje opět průnik Al do sítě  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Na této interpretaci NMR spekter se shodují i další práce <sup>14,15</sup>.

Fly ash geopolymer (paste w=0,27) strength 70MPa	
$^{27}\text{Al}$ NMR	$^{29}\text{Si}$ NMR
50,4 ppm 90 % AlQ <sub>4</sub> (4Si)	-89,5 ppm 56 % Si(3Al)
-4,3 ppm 10 % AlQ <sub>2-3</sub> (2-3Si)	-97,6 ppm 31 % Si(1Al)
	-107,6 ppm 13 % Si (0-1Al)



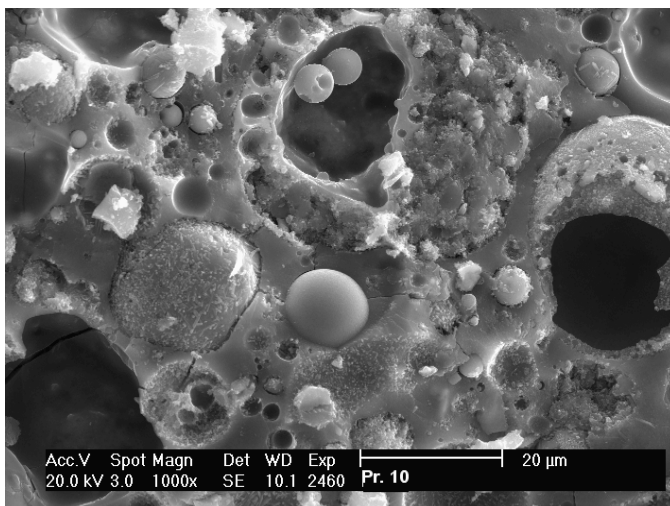
Obr.4. Detailní charakter geopolymery (kaše w=0,27, lomová plocha, 28 dní od přípravy)

Proces geopolymery (alkalické aktivace popílku v vodném prostředí při  $\text{pH} > 12$ ), při níž dochází k tvrdnutí materiálu, je odlišný od procesů hydratace anorganických pojiv, např. portlandského cementu. Tento proces probíhá zřejmě převážně mechanismem „přes roztok“, kdy v silně alkalickém

prostředí dochází nejprve k rozpouštění částic popílku a z roztoku se vytváří nová geopolymerní struktura, obr.4. Vzniká 2D-3D anorganický hydratovaný polymer (geopolymer) obecného vzorce  $M_n[-(Si-O)_z - Al-O]_n \cdot wH_2O$ . Významnou roli dále hrají kromě podmínek přípravy, také přítomnost atomů Ca, které vstupují do skeletu Si-O-Al-O a kde kompenzují náboj na Al atomech. Tyto náboje jsou obvykle kompenzovány ionty  $Na^+$ . Ionty  $Ca^{2+}$  však pravděpodobně mohou propojovat jednotlivé řetězce Si-O-Al-O a vytvářejí tím pevnější strukturu s vyššími pevnostmi při alkalické aktivaci popílků za přítomnosti látek obsahující Ca. Významnou roli atomů Ca ve skeletu geopolymeru ukazují také výsledky z prací<sup>16,17</sup>. Ve struktuře geopolymeru je přítomna voda, jak ukazují křivky GTA. Voda je přítomna zřejmě ve formě „volné vody“, dále molekuly vody jsou přítomny uvnitř struktury a jsou dále přítomny skupiny  $OH^-$ . Při zahřívání do 150-200 °C se ztrácí převážná část vody. V mikrostruktuře geopolymeru nebyly nalezeny krystalické hydráty.

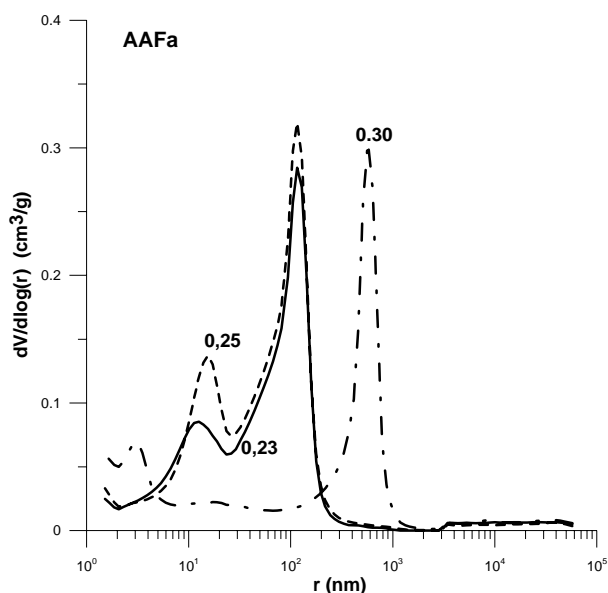
Geopolymer lze tedy charakterizovat jakodvoj až trojrozměrný anorganický polymer (geopolymer) obecného vzorce  $M_n[-(Si-O)_z - Al-O]_n \cdot wH_2O$ .

### Porosity of geopolymer



Obr.5. Porézní charakter geopolymeru (kaše  $w=0,27$ , lomová plocha, 28 dní od přípravy)

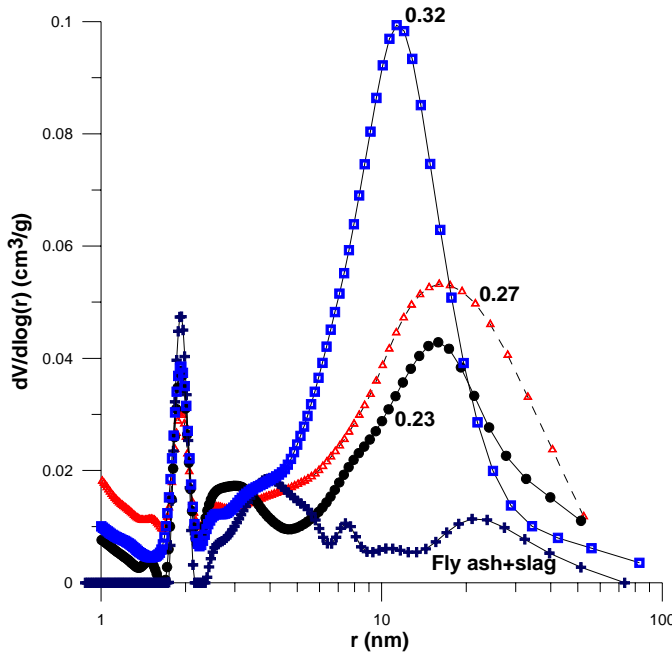
Ve hmotě geopolymeru na bázi popílků jsou přítomny zbytky původních částic popílku na nichž je patrný vliv postupného rozpouštění, obr.5. U těchto geopolymerů byla zjištěna relativně vysoká pórovitost (až 50%) bez ohledu na charakter podmínek přípravy. Jsou zde přítomny uzavřené kulové póry, které byly vytvořeny rozpuštěním původních částic popílku resp. zavlečením vzduchu při přípravě.



Obr.6. Vliv vodního součinitele na rozdělení velikosti pórů (Hg porozimetrie) v geopolymeru, kaše s vodním součinitelem 0.23-0.30.

Vliv podmínek přípravy tj. obsah  $Na_2O$  resp. poměr  $SiO_2/Na_2O$  se projevuje nejen na dosažených pevnostech

geopolymerů, ale i na rozdělení velikostí pórů. Na pórovitost geopolymerů má také značný vliv velikost vodního součinitele (poměr  $H_2O/popílek$ ), obr.6. Vliv přidavku látek obsahující Ca se projevuje nejen na zvýšení pevnosti, ale na snížení pórovitosti. Výrazně nižší pórovitost je u geopolymerů připravených ze směsi popílku a strusky, kde celková pórovitost byla 2-10% a byl zaznamenán posuv k nižším rozměrům pórů. U těchto látek bylo dosaženo pevnosti 100-160 MPa v tlaku.

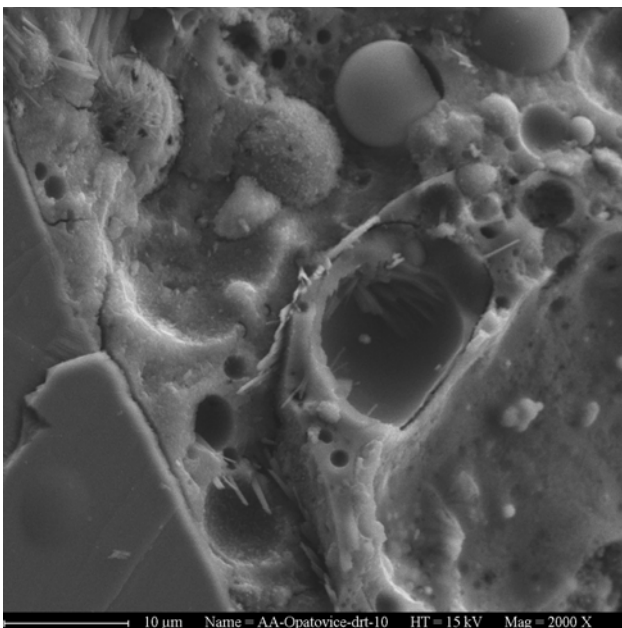


Obr.7. Rozdělení velikostí pórů geopolymerů (BET)

Vysokotlaková Hg porosimetrie dává však jen omezené informace o charakteru pórů v nanometrické oblasti. Další informace poskytuje měření izoterm BET, kde na obr. 7 je rozdělení velikostí pórů geopolymerů připravených za rozdílných podmínek. Z těchto výsledků je zřejmý fakt, že geopolymerů mají

v nanometrické oblasti poměrně podobný charakter, který není příliš závislý na podmínkách přípravy. Odlišují se pouze vzorky geopolymerů kde kromě popílku byla použita struska. V těchto materiálech dochází ke snížení pórovitosti v důsledku koexistence geopolymerní a C-S-H fáze.

### *Interface geopolymer – aggregate*

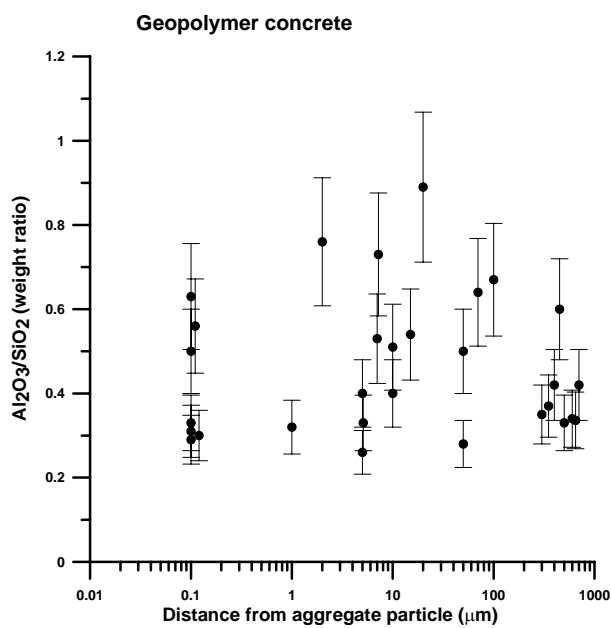


Obr.8 Charakter rozhraní kamenivo-geopolymer (lomová plocha), SEM

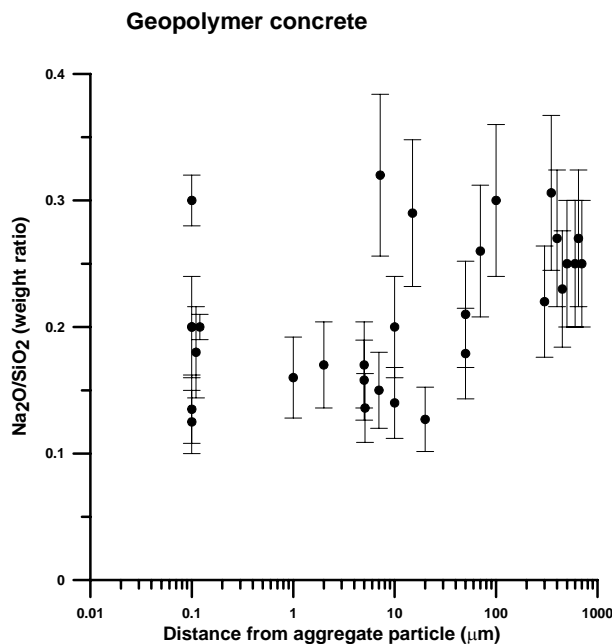
U běžného betonu na bázi standardního portlandského cementu existuje přechodová vrstva mezi zrnem kameniva a zatvrdlým cementem. Tato vrstva je 20-100  $\mu m$  silná a má rozdílnou mikrostrukturu a složení od zatvrdlého cementu. Je bohatší v obsahu  $Ca(OH)_2$  a ettringitu. Podél částic kameniva jsou často orientované

částice  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Pórovitost přechodové vrstvy je větší než pórovitost zatvrdlého cementu a byl nalezen gradient pórovitosti, kdy má směrem od částice kameniva klesající charakter<sup>18,19</sup>.

Charakter rozhraní geopolymer - kamenivo je zcela odlišný. Nebyla nalezena přítomnost přechodové zóny a to jak morfologicky tak i přímým měřením složení geopolymerů v okolí kameniva, obr.8. Na obr. 10,11 jsou zobrazeny poměry  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  v závislosti na vzdálenosti od částice kameniva. V rámci experimentálních chyb (heterogenní charakter geopolymerů) lze říci, že nedochází výrazným změnám složení geopolymerů v těsné blízkosti kameniva, jako je tomu v u portlandského cementu. Zcela analogický charakter má rozhraní ocelová mikrovýztuž – geopolymer, obr. 9,10.



Obr.9. Závislost poměru  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  na vzdálenosti od zrna kameniva v geopolymerním betonu



Obr.10. Závislost poměru  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  na vzdálenosti od zrna kameniva v geopolymerním betonu

This study was part of the of research project CEZ:MSM 6046137302: “*Preparation and research of functional materials and material technologies using micro- and nanoscopic methods*” and Czech Science Foundation Grant 103/05/2314 „*Mechanical and engineering properties of geopolymer materials based on alkali-activated ashes*“.

### Conclusions

1. Geopolymer připravený z popílku obsahuje převážně struktury typu  $AlQ_4(4Si)$ .
2. Geopolymer na bázi popílků je porézní materiál. V oblasti nanopórů je pórovitost geopolymerů velmi podobná bez ohledu na podmínky přípravy. Pevnost geopolymerů výrazně ovlivňují makropóry ( $10^3$  nm a více), které vznikají zavlečením vzduchu do geopolymerů nebo jsou to částečně zreagované částice popílku. Za přítomnosti přísad obsahujících Ca (struska, sádrovec) se pórovitost značně snižuje v důsledku koexistence geopolymerní a C-S-H fáze.
3. Z geopolymerního pojiva lze připravit beton.
4. Reologické vlastnosti betonů jsou odlišné od portlandského cementu. Pevnosti geopolymerního betonu se dlouhodobě zvyšují.
5. Mezi geopolymerem a kamenivem (výztuží) nebyla nalezena přítomnost přechodné fáze s odlišným složením, jako je tomu u betonů z portlandského cementu.

### Reference

1. Proc 1<sup>st</sup> , 2<sup>nd</sup>, 3. Conf. “Slagalkaline cements and concrete”, Kiew (1978, 1985,1989)
2. Proc. 1<sup>st</sup> Intern. Conf. “Alkaline cements and concretes” Kiew (1994)
3. Proc. 2<sup>st</sup> Intern. Conf. “Alkaline cements and concretes” Kiew (1999)
4. Proc. 1<sup>st</sup> Europ. Conf. of Soft Mineralurgy “Geopolymer ‘88” Compiègne (1988)
5. Proc.2<sup>nd</sup> Intern.Conf. “Geopolymère ‘99”, St.Quentin (1999)
6. Proc. World Congress “Geopolymer 2005”, St.Quentin (2005)
7. Proc. GGC2005 Intern. Workshop on Geopolymers and Geopolymer Concrete, Perth (2005)
8. Reference from SciFinder database (Chemical Abstracts), key word “geopolymer”
9. Reference from Web of science database, key word “geopolymer”
10. Querol X., Plana F., Alastuey A.: Inst. of Earth. Sci., **46**, 793 (1996)
11. Lippmaa E., Mägi M., Samoson A., Tarmak M.: J. Am. Chem. Soc. **103**, 4992 (1981)
12. Palomo A., Grutzeck M., Blanco M.: Cem. Con. Res. **29**, 1323 (1999)
13. Derouane E.: J. Chem. Soc., Far. Trans. I, **70**, 1402 (1974)
14. Van Jaarsveld J.G.S, Van Deventer J.S.J., Lorenzen L.: Part I., Miner. Eng. **10**, 659-669 (1997), , Part II ,**12**, 75 (1999)
15. Bansal N.P., Singh J.P., Kriven W.M., Schneider H.: Ceram. Trans. **153**, 175 (2003)
16. Minaříková M.: PhD thesis, ICT Prague (2006)
17. Bankowski P., Zou L., Hodges R.: J.Hazard. Mater. B114, 59 (2004)
18. Diamond S.: The microstructure of cement paste in concrete, Proc.8th Int.Congr.Chem.Cement, Rio de Jandero 1986 p.122-147
19. Maso J.C.: The bond between aggregates and hydrated cement paste, Proc.8th Int.Congr.Chem.Cement, Rio de Jandero 1986 p.378-380