Mikrostruktura alkalicky aktivovaného popílkového pojiva v POPbetonu[®]

Rostislav Šulc¹, Pavel Svoboda²

Abstrkat

Ukázaly se některé rozdíly ve výrobních procesech a přípravě alkalicky aktivovaného úletového popílku používaného pří výrobě POPbetonu. Úletový popílek z našich největších uhelných elektráren je s úspěchem využíván jako pojivo pro nový typ bezcementového betonu zvaný POPbeton. Jsou zde dvě možnosti přípravy POPbetonu. Buď je celková kompozice POPbetonu vystavena ve formách temperování a po 24 hodinách je takto připravený POPbeton možné plnohodnotně použít nebo je možné připravit POPbeton "za studena". v tomto případě je ale nutné použít tzv. intenzifikátory tvrdnutí, ty způsobují vytvrzení celé směsi bez nutnosti temperování.

Vzorky POPbetonu připraveného oběma způsoby byly prozkoumány elektronovým mikroskopem. Tyto snímky byly porovnány se snímky ze vzorku klasického portlandského cemetu.

1 Analýza struktury geopolymerního pojiva na bázi alkalicky aktivovaného popílku

1.1 Zadání

Úkolem bylo porovnat vnitřní strukturu nového typu pojiva pro beton založeném na alkalicky aktivovaném popílku s klasickým betonovým pojivem – cementem.

Pro toto porovnání bylo nutné použít elektronový rastrovací mikroskop, vyrobit vzorky kaše aktivovaného úletového popílku a vzorek cementové kaše.

Byly vyrobeny dvě série za účelem mikroskopické analýzy struktury a zbytek byl použit na orientační průzkum pevností POPkaše vyráběné "za studena" a temperované verze. K tomuto účely byly vytvořeny dvě série forem 20x20x20 mm, jedna byla ponechána volně a označena B, druhá byla temperována v sušárně na 80°C po 12 hodin a označena A. Vzorky byly poté podrobeny zkoušce pevnosti v tlaku. První byla zkoumána pevnost v tlaku po 10 dnech, neboť po 7 dnech byla "studená" varianta ještě značně plastická. Další měření tedy již nebylo plánováno přesně podle pravidel pro cementový beton, ale spíše orientačně. Následovaly tedy zkoušky po 38, 102 a 145 dnech. Tato zkouška měla pouze orientační charakter a měla za úkol určit nárůst pevností alkalicky aktivované popílkové kaše a to jak pro temperovanou variantu, tak pro variantu vyrobenou "za studena".

1.2 Složení

Vzorky byly připraveny ve třech variantách. Pro první dvě směsi bylo složení stejné jaké je používáno běžně pro aktivaci popílku v POPbetonu. odpovídalo hodnotám uvedeným v Příloze 1 – Skutečný stav.

¹ŠULC, Rostislav, Ing., ČVUT v Praze, Fakulta stavební, K122 – Katedra technologie staveb, Thákurova 7, 166 29 Praha 6 – Dejvice, <u>rostislav.sulc@fsv.cvut.cz</u>

²SVOBODA Pavel, Doc. Ing.,CSc., ČVUT v Praze, Fakulta stavební, K122 – Katedra technologie staveb, Thákurova 7, 166 29 Praha 6 – Dejvice, <u>svobodap@fsv.cvut.cz</u>

Voda obsažená ve vodním skle zaručila dostatečný vodní koeficient (w=0,206) nutný ke zpracování směsi popílkového pojiva. Složení použitého popílku a aktivátorů a intenzifikátorů stejně jako skutečný stav a poměry oxidů je uvedeno na konci v příloze.

1.2.1 Varianta 1

První variantou byla nová metoda alkalické aktivace pomocí tzv. intenzifikátoru, který umožňuje dostatečné tvrdnutí v laboratorních podmínkách bez nutnosti temperování. Takto připravená kaše má pozvolný náběh tvrdnutí, výsledná pevnost je ale vyšší než klasicky připravená směs (viz. varianta 3). Výsledná pevnost se ukazuje až po zhruba 90 dnech. Složení a množství aktivátorů bylo stejné jako u verze připravované za studena. Kaše byla připravena jako vrstva cca. 5 mm tlustá placička na podložce. Takto připravený vzorek byl po asi 20 dech rozlomen. Úlomek byl po 30 dnech připravený vzorek byl vložen do elektronového mikroskopu. Dále pak byla zhotoveny zkušební krychle o rozměrech 20 x 20 x 20 mm.

1.2.2 Varianta 2

Druhá varianta vzorku byla zvolena opět jako alkalicky aktivovaná popílková kaše s intenzifikátorem tvrdnutí, která byla ovšem pro tentokrát vystavena teplotě 80°C na 12 hodin. Takto připravená kaše je po dokončení temperování zcela vytvrdlá a její pevnost odpovídá asi 80-90% pevnosti konečné. Složení a množství aktivátorů bylo stejné jako u verze připravované za studena. Kaše byla připravena jako vrstva cca. 5 mm tlustá placička na podložce. Takto připravený vzorek byl po asi 20 dech rozlomen. Úlomek byl po 30 dnech připevněn na podložku a pokoven vrstvičkou zlata ve vzduchoprázdné komoře. Takto připravený vzorek byl vložen do elektronového mikroskopu. Dále pak byla zhotoveny zkušební krychle o rozměrech 20 x 20 x 20 mm.



1.2.3 Vyhodnocení

V prvním grafu je ve sloupcích znázorněna pevnost v tlaku na kostičkách

V dalším je již časová osa v lineárním měřítku a hodnoty jsou proloženy křivkami



Ukazuje se, že "studená" cesta má bohužel velmi pomalý náběh pevností, avšak v čase pevnosti velmi rostou. Zatímco temperovaná verze má od počátku průběh skoro lineární, od 40-tého dnu se pevnosti v tlaku příliš nemění, u "studené" verze je nárůst pevností dobře pozorovatelný až do 90-tého dne. Konečná pevnost je více než dvakrát taková než u temperované varianty. V tomto případě jsme se dostali až za 90 MPa. Pak se již zdá, že pevnost nestoupá ani neklesá (v rámci chyb měření). U temperované varianty je patrný nárůst pevností hlavně do 40-tého dne stáří vzorku. Pak je již průběh prakticky lineární.

1.2.4 Varianta 3

Třetí varianta byla zvolena jako klasický způsob alkalické aktivace úletového popílku. Nebyl zde použit intenzifikátor tvrdnutí. Tento postup se osvědčit zejména při výrobě temperovaných vzorků. Vzorky byly temperovány na 80°C po dobu 12 hodin. Byla zhotovena zkušební tělesa ve tvaru krychle o rozměrech 20 x 20 x 20 mm. Takto připravené vzorky byly po více než 30 dnech rozlomeny a úlomek byl připevněn na podložku a pokoven vrstvičkou zlata ve vzduchoprázdné komoře. Takto připravený vzorek byl vložen do elektronového mikroskopu.

Siuzeni sinesi.		
vodní sklo	10,66 % sušiny na popílek	58,65 ml
hydroxid sodný	7,34 % z hmotnosti popílku	13,771 g
popílek		187,617 g

Složení směsi:

vodní sklo 34,1% sušiny a 65,9 % vody

1.2.5 Kontrolní vzorek

Jako kontrolní a srovnávací vzorek byla zhotovena tenká vrstvička cementové kaše (CEM I 42,5), která byla po více než 30 dnech rozlomena a úlomek byl připevněn na podložku a pokoven vrstvičkou zlata ve vzduchoprázdné komoře. Takto připravený vzorek byl opět zkoumán elektronovým mikroskopem, zejména k ověření rozdílu vnitřní struktury cementového a popílkového pojiva.

1.3 Příprava vzorků

Všechny vzorky byly připraveny stejným způsobem, tj. připevněním na vodivou destičku z oceli pomocí vodivé stříbrné pasty (barvy stříbřenky). Tato destička byla vložena

do vzduchotěsné komory, ze které byl ve dvou fázích odčerpán vzduch vývěvami. Nejprve byl vzduch odčerpáván mechanickou vývěvou, následně se vzduch odčerpával vodou chlazenou hydraulickou vývěvou. Po několikerém přepnutí obou vývěv byl ze všech částí pokovovací komory odčerpán vzduch na tlak 10⁻⁵ Pa.

Poté došlo k samotnému pokovení v důsledku připojení tavné spirály k vysokému napětí. Zlatý drátek vložený doprostřed spirály byl roztaven a atomy zlata byly emitovány na povrch vzorků. Takto pokovené vzorky byla připraveny pro elektronový mikroskop.

1.4 Použité přístroje

Elektronový rastrovací mikroskop TESLA BS 340 se sekundárním detektorem elektronů.

Řádkový scanner TESCAM TS 1201, který byl připevněn k výstupu pro kameru z elektronového mikroskopu TESLA BS 340. Scanner je napřímo připojen do počítače a zde je pomocí speciálního programu celý obraz zpracováván.

Pro zpracování byl použit software TESCAM Win TIP 3.0. Tento software je určen pro použití s řádkovým scannerem TESCAM TS 1201 a dovoluje upravovat pořízené snímky.

2.5 Výsledky

Výsledkem celého pozorování má být porovnání vnitřní struktury klasického cementového pojiva s vnitřní strukturou pojiva na bázi alkalicky aktivovaného popílku. Zejména byla zkoumány tyto části: Lomová plocha v pojivu – celková struktura při různých zvětšeních, nepravidelnosti v lomové struktuře pojiv (poruchy – bubliny), základní stavební prvky struktury (krystaly či jiné) jak v lomu tak v poruchách.



Obr.1 – Struktura lomu vzorek 1

Obr.3 – Struktura lomu vzorek 3



Obr.2 – Struktura lomu vzorek 2

Obr.4 – Struktura lomu vzorek 2

Nejprve byly zhotoveny snímky všech vzorků při zvětšení cca. 1310 krát. Ve všech případech šlo o strukturu v ploše lomu. Na obrázku 1 je dobře vidět velice členitá vnitřní struktura aktivovaného popílku s intenzifikátorem tvrdnutí za studena (vzorek 1). Velice snadno se dají rozeznat větší zrníčka popílku, která jsou po okrajích navzájem slepena. Velice zarážející je na první pohled patrná značná pórovitost a mezerovitost v celé struktuře. Na obrázcích 2 a 4 je zachycena struktura lomové plochy popílkového pojiva s intenzifikátorem tvrdnutí, které bylo připraveno temperováním (vzorek 2). Je patrné, že oproti vzorku 1 je tato struktura více slinutá. Jednotlivá zrníčka popílku jsou v celé struktuře obklopena hmotou. Přesto je vidět značná pórovitost struktury, avšak jiného typu než na obr. 1. Dalo by se říci, že v tomto případě tvoří póry jakési uzavřené struktury a zbytky po vnitřkách zrníček popílku. U větších zrníček popílku na obr. 2 je patrná popraskaná vnitřní "slupka". Na obrázku 3 je opět lomová struktura popílkového pojiva připraveného temperováním, tentokrát ale bez intenzifikátoru tvrdnutí (vzorek 3). Zdá se, že struktura vykazuje menší pórovitost než u vzorku 2. Jinak je ale vzorku 2 velmi podobná.



Obr.5 – Struktura lomu cement CEM I 42,5

Obr.6 Struktura lomu cement CEM I 42,5

Tento rozdíl může být dán i tím, že vzorek 3 byl připraven ve formě a vibrován, narozdíl od vzorku 2, který byl ponechán volně....

Na obrázku 5 je pro srovnání uvedena lomová struktura cementového pojiva opět ve zvětšení 1350 krát. V tomto případě není vidět žádná výrazná mezerovitost či pórovitost ve struktuře. Celá hmota se jeví jako výrazně kompaktnější. Oproti předchozím vzorkům je tedy jasně vidět zcela odlišná vnitřní struktura hmoty. Bal tedy zhotoven i snímek lomu při zvětšení 5500 krát. I zde je patrná jasně kompaktní struktura bez trhlinek.

Dá se tedy přepokládat, že z hlediska mechanické odolnosti má takto připravené popílkové pojivo značné rezervy zejména z důvodů velmi otevřené vnitřní struktury. To může být zásadní jak pro pevnost, tak pro jiné mechanické vlastnosti jako vodotěsnost či mrazuvzdornost. U vzorků připravených za studena (vzorek 1) je nejjasněji vidět i mezerovitost mezi jednotlivými částečkami popílku. Zřetelně se u všech vzorků dá oddělit pórovitost způsobená vnitřky zrníček popílku (což jsou většinou uzavřené póry) a pórovitost mezi jednotlivými zrníčky popílku případně póry ve struktuře pojivové hmoty. Zajímavou skutečností zůstává, že ačkoli se objem temperovaných vzorků v průběhu zahřívání zvětšuje (což by odpovídalo větší pórovitost) a objem netemperovaných vzorků se naopak v průběhu tvrdnutí zmenšuje (což by odpovídalo ubývání pórů), jsou snímky 1 a 2(4) důkazem spíše opaku. (větší pórovitost u vzorku č.1). Dalším zajímavým jevem je výrazný nárůst pevností zkušebních těles vzorku č.1 a to až do cca. stého dne stáří.

Po prozkoumání snímků byly zhotoveny celkové náhledy na strukturu vzorků v menším přiblížení, tak aby byly odhaleny i případné rozdíly struktury na vyšší úrovni zmenšení. Tentokráte bylo voleno zvětšení 135 krát. Ve všech třech případech je však struktura velmi podobná, ať už se jedná o vzorky připravené temperováním nebo o vzorky připravené "za studena". Ve všech vzorcích byly objeveny podobné poruchy struktury ve tvaru pravidelných koulí. Nepotvrdil se tak původní předpoklad, který předpovídal vznik bublin pouze v temperované verzi (vzorek 2). Tělesa, která byla temperováno totiž skutečně zvětšila svůj objem a bylo potřeba tento jev objasnit. Při přípravě temperováním totiž dochází k rychlejšímu průběhu alkalické aktivace (geopolymerní reakce). Byl zde i předpoklad vzniku plynných složek geopolymerní rekce a rychlejšímu odpaření vody obsažené v aktivátorech. Jelikož ale byly poruchy struktury ve formě bublin objeveny i u vzorků vyrobených "za studena", bylo potřeba tento předpoklad přehodnotit. Bubliny velikosti kolem 0,5 mm v hmotě aktivovaného popílku, tak musíme přisoudit nedokonalému zpracování popílkové kaše. Tyto poruchy se vyskytovaly i u vzorku, který byl ve formě vibrován.



Obr.7 – Struktura lomu vzorek 1

Obr.9 – Struktura lomu vzorek 3



Obr.8 – Struktura lomu vzorek 2

Obr.10 – Struktura lomu cement CEM I 42,5

Dá se tedy předpokládat, že ani důkladné zpracování tyto poruchy, způsobené pravděpodobně zavlečením vzduchu při míchání směsi, zcela neodstraní. V tomto směru bude potřeba ještě dalších měření, jejichž výsledkem by mělo být kvantifikování množství těchto bublin v závislosti na způsobu a délce zpracování. V tomto ohledu bude jistě zajímavé sledovat i vliv množství vody v kompozici. Zůstává však experimentálně ověřenou pravdou, že vyšší množství vody má negativní vliv zejména na pevnosti, ale i další vlastnosti této hmoty.

Pro porovnání byl zhotoven i snímek cementového pojiva, kde se však ani při zvětšení 560 krát neobjevily žádné podobné poruchy struktury.

Opět lze konstatovat, že vzhledem k cementovému pojivu má i na této mikroskopické úrovni aktivovaný popílek značné fyzikální rezervy ve své struktuře, která je těmito poruchami značně oslabena.

Na dalších snímcích jsme se zaměřili na vnitřní strukturu v "bublinách". Tentokráte při zvětšení cca. 1310 krát. Tuto strukturu lze označit za volný povrch, neboť nebyl při svém vytvoření omezen žádnou okolní překážkou.

Hned na první pohled byly patrné rozdíly mezi temperovanou (vzorek 1) a netemperovanou (vzorek 2) verzí. Zatímco u temperované verze byla patrná jasně slinutá struktura u netemperované verze se povrchová struktura jevila spíše jako slepenec jednotlivých zrníček popílku. Opět zde byla patrná značná mezerovitost a pórovitost, což významně korespondovalo se strukturou na lomových plochách. U temperovaného vzorku 3, který byl zpracován ve formě pomocí vibrace připomínal volný povrch kombinaci obou dvou předchozích. Na slinutém podkladu jsou nalepena jednotlivá zrníčka.

Opět jsme porovnali i se snímkem ze vzorku cementového pojiva. I při tomto zvětšení ale působí volný povrch cementu jako kompaktní celek.



Obr.11 – Struktura volného povrchu vzorek 1 Obr.12 – Struktura volného povrchu vzorek 2



Obr.13 – Struktura volného povrch vzorek 3

Obr.14 – Struktura volného povrchu cement CEM I 42,5



Obr.15 – Struktura volného povrchu vzorek 2 Obr.16 – Struktura volného povrchu cement CEM I 42,5

Zaměřili jsme se tedy ještě více na temperovaný vzorek 2 a cement. snímky 15 a 16 jsou pořízeny při zvětšení 3200 krát.

Při tomto zvětšení je jasně patrná popraskaná slinutá struktura popílkového pojiva. Povrch vypadá velice kompaktně a je porušen řadou mikrotrhlin o kterých se domníváme, že vznikly při temperování tělesa. U kontrolního cementového vzorku je při tomto zvětšení již jasně patrná síť krystalků tvořících strukturu cementového pojiva.



Obr.17 – Rozhraní vzorek 1

Obr.18 – Rozhraní vzorek 2



Pro porovnání na rozhraní volného povrchu a struktury v lomu byly zhotoveny další srovnávací snímky. Při zvětšení 550 krát se ve strukturách na této úrovni zvětšení nejeví žádné výraznější rozdíly. Při podrobnějším zkoumání je možné si všimnout jednotlivých zrníček popílku, která jsou v místech lomu u vzorků 2 a 3 výrazněji vázána do struktury než je tomu u vzorku 1 (netemperovaný).

Obr.19 – Rozhraní vzorek 3

Na dalších snímcích jsme se pokusili zachytit elementární stavební prvky aktivovaného popílku (geopolymerní hmoty). Předpokládali jsme, že ne všechna zrníčka popílku se při působení alkálií rozpustí. Nezreagované zbytky zrníček by pak v podobě jakýchsi slupek (tvořených prvky, které nevstupují do geopolymerní reakce) měly zůstat a vytvářet tak jakousi základní kostru celé hmoty. Obrázek 20 je tentokráte ve zvětšení 7500 krát, obrázek 21 ve zvětšení 5600 krát, obrázek 22 je zvětšen 3500 krát. Dále je připojen obrázek 23, který je detailním pohledem na část lomové plochy temperovaného vzorku 2. Tento je ve zvětšení 5600 krát.

Na obrázku 20 je tedy zrníčko netemperovaného vzorku 1 v lomové ploše vzorku. Je zřetelné, že zrníčko je uvnitř duté a jeho skořápka není porušena prasklinkami. Je možné si všimnout poměrně tlusté skořápky, v poměru asi 1:10 (stěna ku průměru zrníčka) i toho, že zrníčko je po obvodě do struktury hmoty vlepeno jen bodově, což koresponduje s obrázkem 1. Naproti tomu na obrázku 21 a 22 je dobře vidět jak v temperovaném vzorku 2 jsou zrníčka popílku do struktury hmoty dobře "zatavena". Kolem zrníček se tvoří kompaktní část popílkové hmoty. I stěna zrníček je poměrně slabší asi 1:18. Dále je možné si na obou snímcích temperovaného vzorku všimnout jasně porušené skořápky. Prasklinky jsou velice podobné těm, které jsou vidět na volném povrchu vzorku 2. Viz obrázky 12 a 15. Tyto porušené skořápky mohou být do jisté míry též odpovědí na pevnostní charakteristiky temperovaných aktivovaných popílků. Zde je totiž průběh pevností v čase v podstatě konstantní na rozdíl od netemperovaných aktivovaných popílků, kde pevnost v čase narůstá až do cca. stého dne stáří vzorku.



Obr.22 – Zrníčko vzorek 2

Obr.23 – Struktura lomové plochy vzorek 2

2.6 Závěr

Pozorování vnitřní struktury do jisté míry objasnilo potvrdilo či vyvrátilo některé dohady a rozdíly ohledně různého způsobu přípravy POPbetonu, zejména jeho pojiva – aktivovaného popílku. Dalším krokem by mělo být provedení prvkové bodové analýzy zejména na místech rozhraní, ať už se jedná o rozhraní lomová plocha – volný povrch nebo o rozhraní zrníčko – okolí.

Dalším velmi zajímavým problémem se jeví vytvoření série pozorování změny struktury hmoty v čase, tak aby korespondovala s nárůstem pevností u netemperované verze. To by mělo odhalit, jak proces geopolymerace vlastně probíhá či zda stále pokračuje, jak naznačují někteří autoři.

V neposlední řadě bude potřeba prozkoumat (pokud možno provést i prvkovou bodovou analýzu) rozhraní aktivovaného popílku (pojiva) a různých druhů plniv (kamenivo) a také kontaktní vrstvu s ostatními materiály (dřevo, ocel, plast...).

Celý tento výzkum je realizován v rámci grantu GAČR 103/05/2314 "Mechanické a inženýrské vlastnosti geopolymerních materiálů na bázi alkalicky aktivovaných popílků" a výzkumného záměru MŠM 6046137302 "Příprava a výzkum funkčních materiálů a materiálových technologií s využitím mikro a nanoskopických metod".

Na řešení tohoto úkolu v jednotlivých dalších fázích spolupracují: Josef Doležal³, Kamil Dvořáček³, Martin Lucuk³, Lenka Myšková⁴, Simona Pawlasová⁴, Tomáš Strnad³, Jaroslav Jeništa³, Gabriela Tlapáková³, Pavel Houser³

³ České vysoké učení technické, fakulta stavební, katedra technologie staveb, Thákurova 7, 199 29 Praha 6, Česká republika kontakt <u>pavel.svoboda@fsv.cvut.cz</u>

⁴ Vysoká škola chemicko technologická, ústav skla a keramiky, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika kontakt , <u>Frantisek.Skvara@vscht.cz</u>

Příloha 1:

Skutečný stav:

Série	označení	w	Pon	něr na popel v	r %	Al(OH)3 na sušinu skla v %	Poměr NaOH : vodní sklo : Al(OH)3				
		[-]	NaOH	Vodní sklo	AI(OH)3	AI(OH)3	NaOH	Vodní sklo	AI(OH)3		
1	Α	0,206	7,34	10,66	0,532992	5,000	1	1,452	0,073		
1	В	0,206	7,34	10,66	0,532992	5,000	1	1,452	0,073		

Množství oxidů:

		Popílek		Vodní sklo v		v Na(OH)	Intenzifikátory	celkem			
Série	označení	SiO ₂ [kg]	Na₂O [kg]	Al ₂ O ₃ [kg]	SiO ₂ [kg]	Na ₂ O [kg]	Na₂O [kg]	Al ₂ O ₃ [kg]	SiO ₂ [kg]	Na₂O [kg]	Al ₂ O ₃ [kg]
1	Α	0,0992	0,0007	0,0597	0,0151	0,0051	0,0107	0,0007	0,1142	0,0164	0,0604
1	В	0,0992	0,0007	0,0597	0,0151	0,0051	0,0107	0,0007	0,1142	0,0164	0,0604

Poměry oxidů:

Cária		V popílku			V aktivátorech a intenzifikátorech			Celkem		
Serie	oznaceni	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	SiO ₂ /Na ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	SiO ₂ /Na ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	SiO ₂ /Na ₂ O
1	Α	1,660	88,691	147,214	23,090	0,042	0,959	1,892	3,680	6,962
1	В	1,660	88,691	147,214	23,090	0,042	0,959	1,892	3,680	6,962

Složení popílku:			
Složení popílku Opatovice%			
SiO ₂	52,85%		
Al ₂ O ₃ 31,84%			
Na ₂ O	0,36%		

Složení aktivátorů:		
Vodní sklo - 2004		
SiO ₂	25,73%	
Na ₂ O	8,64%	
H ₂ O	65,90%	

Na(OH) % - suchý			
Na(OH)	100,00%		
H ₂ O	0,00%		

Složení intenzifikátorů:					
Al(OH)₃ % - suchý					
AI(OH) ₃ % -					
suchý	100,00%				
H₂O	0,00%				