

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta stavební

*Czech Technical University in Prague
Faculty of Civil Engineering*

doc. Ing. Eva Vejmelková, Ph.D.

**Alkalicky aktivované materiály
na bázi cihelného prachu**

*Alkali activated materials
based on ceramic powder*

Praha, 2021

Summary

The first mentions of an application of alkali activated materials referred back to the 1960's. Historically performed researches of these materials were not much extended or extensive. Nevertheless, some researchers have presented, that their application can be dated back to the old-time history of ancient Egypt, Mesopotamia and America. These materials aroused greater interests in the 1970's, thanks to their important promoter Joseph Davidovits. It was he, who established a term geopolymers. Whilst general public usually calls geopolymers all kinds of alkali activated materials, Davidovits has used this term entirely for those materials, which have a characteristic peak at NMR spectra. This virtually means that a precursor can be only metakaolin. By diverging from this strict definition, a wide scope of alternatives of geopolymerization or alkali activation of varying materials based on aluminosilicate precursors can be got. Thereafter, within reaction products, except for classical geopolymer phases N(K)-A-S-H also C-A-S-H phases, alternatively C-S-H and C-A-H, can arise. Geopolymerization is actually an analogous polymerization reaction known from conventional organic polymers, only an organic structural unit is exchanged for an inorganic one. In recent years, construction industry has significantly contributed to negative impacts on the environment (CO₂, energy consumption, secondary materials, waste). Tightening demands and requirements to an industrial production have brought about significant tendency of a transition to so-called circular economy. Expected positive benefits would not be only ecological and economic, but also social. In this work, selected research results on alkali activated ceramic brick are presented. It is believed to extend knowledge of potential alternative materials which could be employed as a replacement of traditional building materials. Despite that these materials include some difficulties, from the point of view of their properties they seem to be prospective and applicable in construction practice.

Souhrn

První zmínky a použití alkalicky aktivovaných materiálů se datují do 60. let 20. století. V historii ovšem nebyl výzkum prováděný na těchto materiálech nijak významně rozšířený ani rozsáhlý. Nicméně některé výzkumy uvádějí, že by použití těchto materiálu mohlo mít hlubokou historii už v zemích starého Egypta, Mezopotamie nebo jižní Ameriky. Více zájmu vzbudily tyto materiály až v 70. letech 20. století díky svému významnému propagátorovi Josephu Davidovitsovi. Ten zavedl pojem **geopolymery**, ale zatímco široká veřejnost takto velmi často označuje všechny alkalicky aktivované materiály, sám Davidovits se drží striktní definice, že geopolymery může být pouze materiál s typickým píkem v NMR spektru, což prakticky znamená, že prekurzorem může být pouze metakaolin. Odkloněním od této striktní definice se dostáváme k velkým možnostem v oblasti geopolymery, případně alkalické aktivace, různých materiálů na bázi hlinitokřemičitanových prekurzorů. K takovýmto prekurzorům patří právě materiály s nízkým (popílky, kalcinované jíly, atd.) či vyšším (vysokopecní struska, demoliční odpad) obsahem CaO. V rámci reakčních produktů, které pak v geopolymerní struktuře vznikají, mohou být obsaženy kromě klasických geopolymerních fází N(K)-A-S-H i fáze C-A-S-H případně C-S-H a C-A-H. Geopolymery je v podstatě analogickou polymerační reakcí, kterou známe u tradičních organických polymerů, jen s výměnou stavební organické jednotky za anorganickou. V posledních letech, kdy stavebnictví významným podílem přispívá negativními vlivy na životní prostředí (CO₂, spotřeba energie, vznik druhotných surovin, odpad) a se zpřísňujícími se nároky a požadavky na průmyslovou výrobu, je významným trendem přechod na tzv. cirkulární ekonomiku. Očekávaný pozitivní dopad by pak nebyl pouze ekologický a ekonomický, ale i sociální. V této práci je uveden výběr výsledků výzkumu alkalicky aktivovaného cihelného prachu, který by mohl rozšířit znalosti v oblasti případných alternativních materiálů jako náhrady materiálů tradičně používaných. Tyto materiály skrývají mnohá úskalí, nicméně z hlediska jejich vlastností se jeví jako perspektivní a možné k praktickému využití ve stavební praxi.

Klíčová slova

Alkalicky aktivované materiály, geopolymery, prekurzor na bázi cihelného prachu, odpadní materiál, materiálové vlastnosti

Keywords

Alkali activated materials, geopolymers, ceramic powder-based precursor, waste material, material properties

Obsah

| | |
|--|-----------|
| 1. Úvod..... | 7 |
| 2. Alkalicky aktivované materiály – historie..... | 9 |
| 3. Vstupní suroviny pro alkalicky aktivované materiály | 12 |
| 3.1 Prekurzory vhodné pro alkalickou aktivaci | 12 |
| 3.2 Vhodné alkalické aktivátory | 14 |
| 4. Alkalická aktivace hlinítkřemičitanů – geopolymerace | 16 |
| 4.1 Geopolymery | 16 |
| 4.2 Geopolymerace – mechanismus | 20 |
| 5. Dosažené výsledky – alkalicky aktivovaný cihelný prach | 23 |
| 5.1 Použité experimentální metody..... | 23 |
| 5.2 Použitý cihelný prekurzor | 24 |
| 5.3 Dosažené výsledky | 26 |
| 5.3.1 Vliv silikátového modulu (M_s)..... | 26 |
| 5.3.2 Vliv teploty | 33 |
| 6. Závěr..... | 44 |
| Literatura..... | 45 |

Poděkování

Životopis

1. Úvod

Stavební sektor je obecně označován jako významný přispívatel negativních dopadů na životní prostředí zejména v oblastech čerpání přírodních zdrojů, skládkování odpadů z výroby a materiálů, které jsou již za svým životním cyklem. Dalším, neméně významným problémem, je spotřeba energie, která přímo souvisí s výrobou materiálů, jako je těžba, tepelné zpracování surovin, doprava a likvidace odpadů a v neposlední řadě poměrně vysoká produkce CO₂. Současným trendem moderní společnosti je snaha se s těmito problémy vyrovnat a přejít od lineární ekonomiky k ekonomice cirkulární. S tímto trendem souvisí zejména snaha o recyklaci a další uplatnění již zdánlivě nefunkčních stavebních materiálů, sekundárně vzniklých materiálů a odpadů, které při výrobě vznikají a jejich možné uplatnění v podobě konceptu udržitelného rozvoje. Nahrazení tradičních produktů vyrobených z primárních zdrojů může, i při zdánlivě vyšších nákladech na zpracování, přinést zlepšení ve všech dotčených oblastech, jako je oblast ekologická, ekonomická, ale i sociální. Souběžným trendem, kromě použití těchto materiálů šetrných k životnímu prostředí, je také výzkum a zavádění nových technologií výroby, případně již známých technologií aplikovaných na tyto materiály pro dosažení výsledného produktu. Pozitivní dopady tohoto přístupu mohou být demonstrovány příklady zemí jako je Německo, Nizozemsko, Belgie nebo Dánsko.

Jedním z významných odpadů, který vykazuje zajímavé užité vlastnosti je cihelný prach, vznikající v podobě cihelného obrusu při výrobě přesných cihlářských výrobků. Vlastnosti tohoto materiálu sice nedosahují vlastností příměsí používaných v dnešní době k částečné náhradě cementu, nicméně jeví se jako velice perspektivní k dalšímu zpracování, ať již v podobě náhrady kameniva, částečné náhrady cementu, nebo jako vhodný prekurzor pro alkalickou aktivaci s potenciální možností náhrady tradičního cementového kompozitu (malty, betonu) ve stavebnictví.

V rámci této práce je prezentován výběr výsledků několikaletého výzkumu prováděného na alkalicky aktivovaném prekurzoru v podobě cihelného prachu. K aktivaci bylo použito sodné vodní sklo, které bylo

upravováno pomocí hydroxidu sodného. V rámci výzkumu byl vytyčen rozsáhlý program měření, který charakterizoval z hlediska fyzikálních a chemických vlastností různé vytipované vlivy. Mezi tyto vlivy patřil rostoucí silikátový modul, vliv množství prekurzoru, vliv ošetřovací teploty, vliv obsahu Ca^{2+} a další. V následujícím textu je výběr dosažených vlastností prezentován.

2. Alkalicky aktivované materiály – historie

První zdokumentované zmínky o výzkumu v oblasti alkalicky aktivovaných materiálů se datují k roku 1930 [1]. Výzkum byl prováděn na vysokopecní struse, která byla aktivována hydroxidem draselným. Později byl dokonce ve vědecké komunitě T. Kühlovi uznán patent z roku 1908, který zavádí nový materiál na bázi alkalicky aktivovaného hlinítkřemičitého prekursoru jako alternativního materiálu k běžně používanému portlandskému cementu. Rozsáhlejší výzkum v oblasti strusek aktivovaných hydroxidem sodným a draselným publikoval také o několik let později M. J. Ch. Chassevement (1937) a A. Purdon [2], který pojmenoval svůj nově vyvinutý bezslínkový materiál jako „Purdocement“ [3]. K dalším významným vědcům zabývajícím se touto problematikou patřil od 50. let 20. století V. D. Glukhovskij. Hlavním přínosem jeho rozsáhlého výzkumu bylo rozšíření potenciálně vhodných prekursorů pro alkalickou aktivaci (horniny s vysokým obsahem skelné fáze, kaolinitické jíly, popílky, strusky, a další), jež vyústil i významným počtem patentů týkajících se této problematiky. Byl prvním vědcem, který uvažoval o možnosti využití materiálů s nízkým až nulovým obsahem vápníku v podobě hlinítkřemičitanů aktivovaných roztoky solí alkalických kovů jako pojiva [4, 5]. Glukhovskij je považován za průkopníka v oblasti alkalicky aktivovaných materiálů, které se začaly využívat i ve stavební praxi. Tyto materiály označuje jako „gruntocementy“ (geocementy, gruntsilikáty) a jejich praktická aplikace je patrná u řady objektů na území dnešní Ukrajiny (Obr.1) [6, 7]. Toto období je považováno za zlomové v oblasti výzkumu alkalicky aktivovaných materiálů a rozsáhlý výzkum je dokumentován v řadě odborných vědeckých publikací [4, 5, 8, 9, 10, 11]. Nicméně největším propagátorem a populizátorem v oblasti alkalicky aktivovaných materiálů se stal v 70. letech 20. století francouzský chemik J. Davidovits, a to nejen z důvodu své kontroverzní teorie o vzniku pyramid [13, 14, 15]. Ostatně využívání alkalicky aktivovaných materiálů v dávné historii (Egypt, Mezopotámie, Jižní a Střední Amerika) ve svých pracích zmiňují i další autoři [10, 11, 12].



Obr. 1: Objekty postavené z alkalicky aktivovaného materiálu [6,7]

Davidovits [17, 18] zavedl pojem „geopolymer“, který se stal velmi rozšířeným a běžně používaným pro označení alkalicky aktivovaných materiálů po celém světě, i když v podání Davidovitse se v řadě případů nejedná o „pravý“ geopolymer. Davidovits provedl v této oblasti se svým týmem rozsáhlý výzkum. Dokladem toho je řada významných výstupů v podobě odborných publikací, patentů, a také zavedl na trh svůj komerční alkalicky aktivovaný cement pod označením Geopolymite, a o pár let později další s názvem Pyrament [19, 20]. Materiály na stejné bázi byly také nezávisle připraveny ve Finsku (F-cement) a již zmíněné Ukrajině [5, 16].

Praktické uplatnění těchto materiálů, nejen z této doby, lze najít ve stavebnictví v podobě konstrukčních betonů, zdících bloků, betonových vozovek, betonových potrubí, stok a příkopů, autoklávovaných betonů, žáruvzdorných betonů, tamponážních cementů, ale i v oblasti dekorativních kamenných výrobků, uměleckých předmětů, soch a materiálů pro stabilizaci/solidifikaci nebezpečného odpadu [13, 15, 21].

V posledních dvou desetiletích došlo k významnému rozvoji výzkumu v této oblasti. Lze najít mnoho rozsáhlých studií zabývajících nalezením prekurzorů vhodných k alkalické aktivaci včetně prekurzorů pocházejících z odpadového hospodářství, vhodnými aktivátory, mikrostrukturou vstupních surovin a vzniklých materiálů, fyzikálními a chemickými vlastnostmi, životností a dopadem použití těchto materiálů na životní prostředí, praktickým využitím, podmínkami přípravy atd.

Mezi další významné odborníky zabývající se touto problematikou patří J. Brandštetr, [22], F. Škvára [23], C. Shi [21], M. R. Rowles [24], P. Duxson [25], P. Rovnaník [26], J. S. J. Deventer J. a Provis [27], A. Palomo [6], P. Krivenko [28], N. R. Radkinova [29], X. Liu [30], D. Li [31] a další.

3. Vstupní suroviny pro alkalicky aktivované materiály

3.1 Prekurzory vhodné pro alkalickou aktivaci

Vhodnými prekurzory pro alkalicky aktivované materiály jsou materiály s obsahem Si a Al, zejména pak s obsahem reaktivního oxidu křemičitého, reaktivních křemičitanů, hlinitanů a hlinitokřemičitanů. Uvedené fáze se v různém zastoupení vyskytují v poměrně velkém množství potenciálně vhodných vstupních surovin, ať se jedná o suroviny přírodní a technogenní, tj. cíleně připravené – aktivované nebo suroviny odpadní z různých průmyslových oblastí. Jedná se o materiály, které díky svému složení a přítomnosti uvedených prvků vykazují pucolánové, případně latentně hydraulické, vlastnosti, což je hlavní podmínka pro alkalickou aktivaci. Významný vliv na výsledný materiál má pak obsah těchto reaktivních fází, zastoupení dalších prvků a granulometrie prekurzoru. Tyto materiály můžeme rozdělit dle původu na:

- pucolánově aktivní prekurzory [32]
 - přírodní – zeolity, tras, křemelina, sopečné sklo, pemza, tufy, jílové minerály
 - technogenní
 - kalcinované (tepelně aktivované) kaolinitické jíly, jílovce (metakaolin, metalupek) a břidlice
 - odpadní látky – křemičité úlety, elektrárenský popílek typu F, pálené jíly (odpadní cihelný střep, „keramická fáze“ demoličního odpadu), jemně drcené sklo
- latentně hydraulické prekurzory – strusky, popílek typu C.

Chemické složení vybraných pucolánových a latentně hydraulických příměsí je uvedeno v Tab. 1 [33].

Tab. 1: Chemické složení prekurzorů vhodných pro alkalickou aktivaci [33]

| Prekurzory | Složení [%] | | | | | | |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|---------|------------------------------------|-----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O+K ₂ O | SO ₃ |
| Vysokopeční struska | 30-50 | 7-20 | 2-10 | 25-40 | 1-15 | 0,6-2,4 | 2-3 |
| Křemičité úlety | až 97 | < 2 | < 1,5 | | < 5 | < 3 | - |
| Elektrárenský popílek | 25-55 | 15-25 | 0,3-5 | < 10 | < 4 | < 5 | < 3 |
| Metakaolin | 50-55 | 45-50 | 0,5-1,5 | 0,1-0,5 | 0,1-0,4 | 0,2-1 | 0,1-0,3 |
| Jemný keramický prach | 49-65 | 18-25 | 5-10 | 4-12 | 2-5 | 0,4-1,5 | 0,5-3 |
| Zeolity | 45-70 | 10-20 | 3-10 | 2-12 | 2 | 3-10 | - |

Přírodní pucolány

Přírodní pucolány mohou být původu vulkanického (tufy) nebo sedimentárního (tuffity, křemelina). Velmi jemné přírodní materiály sopečného původu jsou vysoce reaktivní. Nejvíce reaktivní se pak jeví pucolány sopečného původu, které obsahují velké množství malých sklovitých částic složených převážně z amorfního oxidu křemičitého. Další mohou být tvořeny oxidem křemičitým, oxidem hlinitým a malým množstvím jiných oxidů. Reaktivita vyvřelých hornin je především spjata s přítomností skelné fáze. Pucolány sopečného původu obsahují průměrně 50 % oxidu křemičitého, okolo 30 % oxidu hlinitého a železitého spolu s nízkým obsahem oxidu vápenatého a hořečnatého. Jako pucolánově aktivní materiály se dají použít i materiály vyskytující se v přírodě v kusové podobě, které je nutné rozemlít na velmi jemné částice (mletá pemza, čedič, chalcedony, opály, apod.). Dále se do této skupiny řadí sedimenty s vysokým obsahem reaktivního oxidu křemičitého, např. zeolity a rozsivkové zeminy, tzv. křemeliny. Zeolity patří mezi přírodní pucolány s významnými pucolánovými schopnostmi. Jsou to hydratované hlinitokřemičitany, obsahující kromě oxidu křemičitého a hlinitého další složky jako je např. oxid sodný. Významné ze zeolitů jsou analcim a chabazit, které jsou součástí trasů a představují významné pucolánově reagující materiály [33, 34].

Technogenní pucolány

Technogenní pucolány patří mezi uměle vytvořené pucolány, které jsou cíleně připravovány pálením jílových surovin montmorillonitického nebo kaolinitického typu při nižších teplotách (vzhledem k teplotám při výrobě portlandského slínku) a následně mlety. Nejčastěji se k tomuto účelu používají kaoliny, případně jílovce, které se pálením při teplotě 600 - 800 °C převádějí na metakaolin (metalupek) [33, 34, 35]. Pucolánovou aktivitu vykazují díky obsahu reaktivní formy oxidu křemičitého také zbytky po spálení organických látek – popeloviny různého charakteru. Historicky se díky těmto vlastnostem využíval například kostní popel, dřevní popel, popely ze spalování obilné slámy nebo výhonků vinné révy. Dnes se můžeme setkat s využíváním popela např. z rýže (rýžové plevy) [9, 12], kokosové palmy (dužina a zbytky z kokosových ořechů) [36, 37, 38, 39], olejové palmy (listy, odpad po lisování oleje) [40, 41, 42, 43].

V současnosti se ve stavební praxi pro řadu aplikací využívají i pucolány, které vznikají jako odpadní materiály z různých výrobních procesů. Patří mezi ně např. křemičité úlety (mikrosilika) a elektrárenské popílky. Použití popílků s sebou však přináší spoustu rizik v podobě jejich nestálého složení a obsahu nevhodných složek (sírany, radionuklidy), které omezují jejich použití. Mezi hydraulické příměsi se řadí vysokopecní granulovaná struska.

3.2 Vhodné alkalické aktivátory

Vhodnými alkalickými aktivátory hlinitokřemičitých materiálů pro přípravu geopolymerních směsí jsou nejčastěji používané zásadité sloučeniny na bázi alkalických kovů (sodíku, draslíku) ve formě hydroxidů, křemičitanů (vodní skla) nebo uhličitanů (soda, potaš), případně jejich kombinací. Nejčastěji jsou pro alkalickou aktivaci využívána vodní skla, což jsou roztoky křemičitanu sodného nebo draselného, které jsou případně upravovány pomocí hydroxidu sodného (draselného) za účelem dosažení vhodného poměru složek. Složení vodních skel lze vyjádřit obecným vzorcem:



kde Me je alkalický kov, m a n jsou počty molů oxidu křemičitého a vody vztahujících se k jednomu molu Me_2O , m vyjadřuje molární poměr ($\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$) neboli silikátový modul označovaný jako M_s . Na silikátovém modulu a struktuře alkalických křemičitanů závisí jejich rozpustnost [44], podobně jako při reakci alkalického aktivátoru s prekurzorem [45, 46, 47, 48]. Vzhledem k poměrně vysoké ceně komerčních alkalických aktivátorů je snaha je nahradit vhodnými odpadními surovinami, které v řadě technologií vznikají (např. cementářské odprašky, průmyslové kapalné odpady zásaditého charakteru, červený kal ze zpracování bauxitu, atd.).

4. Alkalická aktivace hlinitokřemičitanů – geopolymerace

V současné době je ve světě odbornou veřejností přijato označení geopolymer jako synonymum pro alkalicky aktivované vícesložkové hlinitokřemičitaný [49]. Geopolymerace je v podstatě analogickou polymerační reakcí, kterou známe u tradičních organických polymerů, jen s výměnou stavební organické jednotky za anorganickou [50]. Nicméně, jak již bylo výše zmíněno, dle Davidovitse [51] o „pravé“ geopolymeraci (geopolymerech) můžeme mluvit jen v případě, že u vstupního prekurzoru je zjištěno ^{27}Al NMR spektrum [52], jenž má pík při 55 ppm a hliník je v koordinaci 4. Pokud se při analýzách tento pík neobjeví, jedná se dle Davidovitse pouze o alkalicky aktivovanou látku. Ve svém důsledku toto vyjádření znamená, že by se toto označení mohlo používat pouze v případě alkalické aktivace metakaolinu. Od této striktní definice se odklání i řada významných vědců současnosti a pojem geopolymer běžně používají ve svých odborných publikacích týkajících se obecně alkalické aktivace hlinitokřemičitanových prekurzorů [7, 28, 46, atd.]. K takovýmto prekurzorům patří právě materiály s nízkým obsahem (popílky, kalcinované jíly, atd.) či vyšším (vysokopecní struska, demoliční odpad) obsahem CaO. V rámci reakčních produktů, které pak v geopolymerní struktuře vznikají, mohou být obsaženy kromě klasických geopolymerních fází N(K)-A-S-H i fáze C-A-S-H případně C-S-H a C-A-H.

4.1 Geopolymery

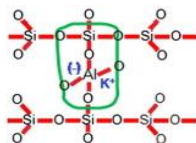
Geopolymery jsou materiály s amorfni strukturou, případně částečně krystalickou vzhledem ke složení prekurzoru a jsou nerozpustné ve vodě, odolávají agresivním kyselým a zásaditým prostředím i poměrně vysokým teplotám až do 1200 °C. Mohou vznikat za běžných laboratorních podmínek, nebo za zvýšených teplot (do 80 °C). Dle teploty uložení pak může docházet ke změnám ve struktuře a s vyšší teplotou k možné krystalizaci. Přebytná voda obsažená v geopolymeru (vzniklá při polykondenzaci a reologická voda) zůstává ve struktuře, kde vytváří reakční medium [53]. Další předností je možnost uzavírání řady dalších prvků do struktury své polymerní sítě.

Většinou se vyznačují rychlým nárůstem pevnosti (2 – 7 dní), který postupně zpomaluje a zastaví se zhruba do jednoho měsíce. Geopolymery mají velmi dobré pojivové vlastnosti, jsou schopny pojít velké množství plniva a jejich příprava je relativně snadná. Při jejich vlastní výrobě je produkováno téměř nulové množství skleníkových plynů.

O geopolymerech lze z dosud publikovaných výsledků říci [28, 47, 48, 49, 51, 54, 5], že:

- nemají homogenní strukturu typu polysialát-siloxo [55, 56]
- alkalický kationt (K^+ , Na^+) je přítomný ve struktuře v solvatované formě, je relativně slabě vázán (potenciální nebezpečí tvorby výkvětů)
- jsou charakterizovány náhodným trojrozměrným uspořádáním
- reprezentují pórovité materiály s póry o velikosti od nm po μm
- obsahují vodu v pórech a v gelu
- voda je významná z hlediska reologie, má roli nosiče aktivačního media
- krystalické a amorfni hydráty (C-(A)-S-H) se objevují pouze v přítomnosti strusky nebo v materiálu s obsahem vápníku.

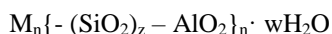
Geopolymery vznikají polykondenzací vhodných reaktivních hlinitokřemičitanů v silně alkalickém prostředí ($pH > 12$). Reakce mohou probíhat za laboratorní teploty, nebo za zvýšené teploty a tlaku, což v některých systémech vede k rychlejšímu nárůstu pevnosti produktu. Geopolymerací dochází ke vzniku trojrozměrné hlinitokřemičité sítě tvořené SiO_4 a AlO_4 tetraedry, které jsou propojeny přes kyslíkové můstky. Polykondenzací se vytvářejí řetězce či kruhy propojené Si-O-Al můstky (Obr. 2) [13]. Kladné ionty (Na^+ , K^+ případně Li^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+) vyrovnávají záporný náboj na hliníku. Tyto kationty spolu s vodou bývají přítomné v dutinách polymerní kostry [28, 49, 57].



Obr. 2: Geopolymery – polykondenzace – navázání Si-O-Al můstky [13]

Škvára [49] uvádí, že geopolymery, vzhledem k podobným NMR spektrům, amorfní struktuře a trojrozměrnému uspořádání, jsou blízké skelným materiálům. Na rozdíl od nich jsou však porézní a ve své struktuře obsahují vodu. Díky svému strukturnímu (molekulovému) uspořádání jsou geopolymery často přirovnávány k zeolitickým minerálům [47, 50, atd.] s podobným poměrem Si/Al, ale bez obsahu krystalických struktur, díky rozdílným termálním podmínkám vzniku.

Empiricky lze geopolymerní strukturní fázi vyjádřit následujícím vztahem:



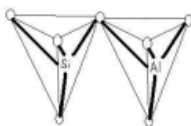
kde M je kationt (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} atd.), n je stupeň polykondenzace a z znázorňuje poměr Si/Al (1, 2, 3). V důsledku chemické reakce hlinitokřemičitanových látek vzniká trojrozměrná síť, pro jejíž výsledné amorfní strukturní jednotky dle poměru Si/Al zavedl Davidovits [13, 17, 51] speciální terminologii polysialátů (silico-oxo-aluminate). Polysialáty mají poměr Si/Al roven 1, polysiloxo-sialáty mají poměr Si/Al roven 2 a polydisiloxo-sialáty mají tento poměr roven 3 (Obr. 3).

Dle Škváry [49] a Glukovského [5] lze najít podobnost této fáze s C-S-H fází, známou jako produkt hydratace portlandského cementu. Škvára [49] také uvádí, že hlavní podstatou je průnik atomů Al do Si-O-Si struktury a následně pak vznik hlinitokřemičitého gelu (N-A-S-H), kdy je křemík a hliník vázán přes kyslíkové můstky. Podle charakteru vstupního prekurzoru a vnějších podmínek (zejména teploty) se vytvářejí amorfní, semikrystalické anebo krystalické látky. Velký vliv na tyto procesy má také koncentrace pevné fáze [58].

Polysialáty

Si /Al = 1

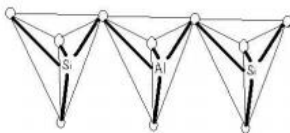
(-Si-O-Al-O-)



Polysiloxo-sialáty

Si / Al = 2

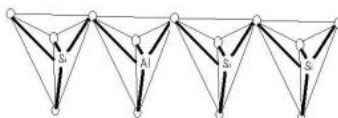
(-Si-O-Al-O-Si-O-)



Polydisiloxo-sialáty

Si / Al = 3

(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)



Obr. 3: Terminologie amorfních fází geopolymérů dle poměru Si/Al [13]

Davidovits [13] také zavedl doporučení použití geopolymérů vzhledem poměru Si/Al (Obr. 4)

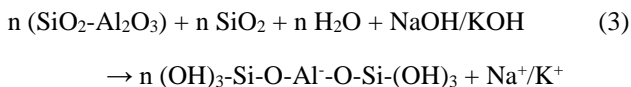
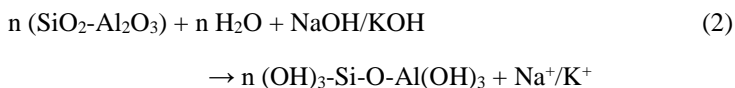
| | | |
|---|---|--|
| $\begin{array}{c} \text{Si-O-Si-O-Si-O-Si-O-Si-O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{-Al-} \\ \\ \text{O} \\ \text{Si-O-Si-O-Si-O-Si-O-Si-O} \\ \text{20:1 < Si:Al < 35:1} \end{array}$ | Polymerní charakter ↑ 3D uspořádání ↓ 2D uspořádání | ohnivzdorné materiály vláknové kompozity |
| $\begin{array}{c} \text{Si-O-Al-O-Si-O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{-Si-} \\ \\ \text{O} \\ \text{(F, SiO}_2\text{)} \\ \text{Si:Al > 3:1} \end{array}$ | | těsnění pro průmysl odolné v rozmezí 200-600 °C kompozity v letectví |
| $\begin{array}{c} \text{Si-O-Al-O-Si-O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{-Si-} \\ \\ \text{O} \\ \text{Si:Al 3:1} \end{array}$ | | teplotně odolné materiály 200-1000 °C požární ochrana - skelná vlákna |
| (-Si-O-Al-O-Si-O) <p>Si:Al 2:1</p> | | cementy, betony (> CO₂) inobilizace toxických radioaktivních odpadů |
| (-Si-O-Al-O) <p>Si:Al 1:1</p> | | cihly, keramika požární ochrana |

Obr. 4: Možné využití geopolymérů dle poměru Si/Al [13, 16]

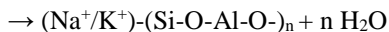
4.2 Geopolymerace – mechanismus

Alkalická aktivace hlinitokřemičitých materiálů je komplex složitých polykondenzačních reakcí, jejichž mechanismus a reakční kinetika nejsou ještě v dnešní době zcela objasněny [6, 54, 59]. Z dosavadních výzkumů vyplývá, že nejprve dochází v silně zásaditém prostředí ($\text{pH} > 12$) k rozpouštění pevné látky – prekurzoru, SiO_2 a Al_2O_3 přecházejí do roztoku v podobě křemičitanů a tetrahydroxohlinitanů ($\text{Si}(\text{OH})_4$ a $\text{Al}[\text{OH}]_4^-$). Po rozpouštění části Al_2O_3 a SiO_2 z povrchu částice prekurzoru, začínají tyto reakční produkty difundovat do gelové fáze. Dochází ke snížení koncentrace těchto složek na povrchu hlinitokřemičitých částic, a to způsobuje další rozpouštění Al_2O_3 a SiO_2 z povrchu. Významný vliv na rozpouštění má složení prekurzoru, koncentrace alkalického roztoku a kationt alkalického kovu v tomto roztoku, také rychlost míchání a rozpouštění [59].

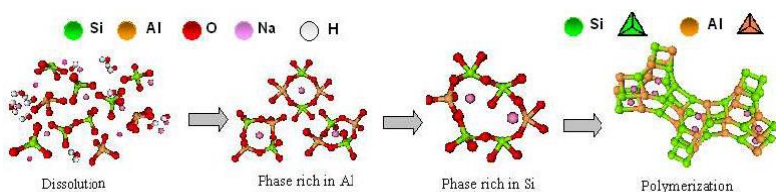
Vznik primárních fází odvozených na základě poměru SiO_2 a Al_2O_3 v surovém stavu jsou uvedeny v rovnicích 2 a 3. Použití NaOH/KOH společně s dalším zdrojem SiO_2 (například Na_2SiO_3) vede ke vzniku struktury poly(sialát-siloxo), přičemž použití samotného NaOH/KOH produkuje strukturu poly(sialát) [61].



Vzniklé produkty pak vstupují do reakce a kondenzují do větších shluků. Reakčními jednotkami jsou $\text{Si}(\text{OH})_4$ a $\text{Al}[\text{OH}]_4^-$, které kondenzují do di- a tri- až oligomerů a ty pak postupně polykondenzují. Při polykondenzaci přecházejí nemůstkové atomy kyslíku na můstkové, jejichž počty se při dosažení maximálního stupně polykondenzace vyrovnají. Vzniklá geopolymerní struktura je tvořena stavebními jednotkami polysialátů, polysiloxo-sialátů a polydisiloxo-sialátů (rovnice 4 a 5).

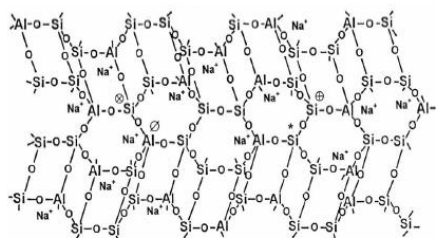


Vytvořené shluky vzájemně reagují, začíná se vytvářet i pórový systém, do kterého je vtlačována záměsová voda a voda vzniklá jako vedlejší produkt polykondenzace. Volné reakční jednotky se dále zapojují do vznikající sítě. Reakcemi vzniká produkt velmi podobný zeolitům, ale bez krystalické struktury. Ve struktuře je přítomný hliník v koordinaci čtyři (s negativním nábojem), který je kompenzován kationty alkalického aktivátoru (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} atd.). Křemičitany podléhají polykondenzaci s hlinitanem do té doby, než se Al_2O_3 rozpustí z povrchu prekursoru. Ve struktuře nikdy nejsou přítomny dvě jednotky AlO_4 vedle sebe. Strukturální model vzniku N(K)-A-S-H gelu je uveden na Obr. 5 [54]



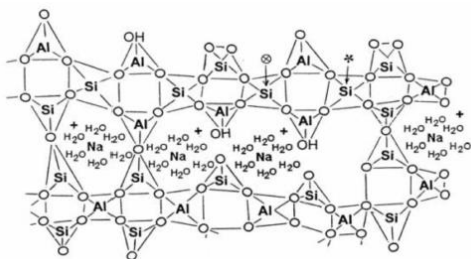
Obr. 5: Model vzniku struktury N(K)ASH gelu [54]

V rámci výzkumů v oblasti geopolymerů bylo v průběhu času navrženo několik modelů jejich prostorového uspořádání struktury. Davidovits [17] navrhl model pro alkalicky aktivovaný metakaolin, který zobrazuje homogenní polymer v podstatě podobný organickému polymeru, kde se pravidelně propojují jednotky $[\text{SiO}_4]$ a $[\text{AlO}_4]$ přes kyslíkové můstky a tvoří polysiloxo-sialáty (Obr. 6).



Obr. 6: Model struktury geopolymery - Davidovits [17]

Díky dalšímu výzkumu a použití moderních metod, jako jsou např. termická analýza, rtuťová porozimetrie, dusíkové adsorpční porozimetrie a MAS NMR spektroskopie (Si, Al a především Na), při hodnocení mikrostruktury geopolymery, byl V. F. Barbadosou [56] navržen nový modifikovaný 3D model, který obsahuje dutiny a póry s kationty Na^+ obalenými molekulami vody (Obr. 7) [9].



Obr. 7: Model struktury geopolymery – Barbadosa [56]

5. Dosažené výsledky – alkalicky aktivovaný cihelný prach

5.1 Použité experimentální metody

V rámci prováděného experimentálního programu byla použita řada experimentálních metod k určení charakteristik (složení, mikrostruktura) vstupních surovin, výsledných materiálů a následně pak i jejich vlastností. Chemické a mineralogické složení bylo určeno pomocí rentgenové fluorescenční (XRF) spektroskopie (Thermo ARL 9400 XL) a rentgenové difrakční (XRD) analýzy (PANalytical Aeris X'Pert PRO vybavený rentgenovou trubicí $\text{CoK}\alpha$, 40 kV, 30 mA). Data získaná XRD analýzou byla vyhodnocena pomocí programu HighScorePlus (verze 3.0.5) a databáze JCPDS PDF2. Rietveldova analýza byla provedena pomocí programů Topas a Profex. Kvantifikace amorfni fáze byla provedena pomocí vnitřního standardu (ZnO , 20 %). Termální analýza (TG/DSC) byla provedena přístrojem Labsys Evo (Setaram) v teplotním rozsahu 25 až 1 000 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min v argonové atmosféře (průtok 40 ml/min). Pro určení mikrostruktury byl použit elektronový skenovací mikroskop (SEM) TESCAN MIRA3 XMU. Charakter pórové struktury byl stanoven pomocí rtuťové porozimetrie (MIP) kombinací přístrojů Pascal 140 a Pascal 440 (Thermo Scientific) a pomocí metody adsorpce dusíku (Sorptomatic 1990). Měrný povrch byl stanoven metodou BET. Distribuce velikosti částic byla stanovena pomocí laserové difrakce (Fritsch, Analysette 22 MicroTec plus, měřící rozsah do 2 mm). Konzistence studovaných směsí byla určována dle ČSN EN 1015-3 [62], k monitorování reakčního tepla (tepelného toku) byl použit osmikanálový kalorimetr TAM Air (TA Instruments). Hustota, objemová hmotnost a otevřená pórovitost byly určeny pomocí heliového pyknometru (Pycnomatic ATC), gravimetrickou metodou a stanovením objemu testovaných těles. Pevnost v tahu za ohybu [63] byla stanovena třibodovým testem a následně byla provedena zkouška pevnosti v tlaku na zatěžovacím lisu FP 100 (Heckert). Transport vzdušné vlhkosti byl testován za izotermických podmínek pomocí miskové metody [64] v uspořádání dry-cup (0/50 % RH) a wet-cup (100/50 % RH). Byl stanoven

součinitel difúze vodní páry D [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] a faktor difúzního odporu μ [-]. Transport kapalné vlhkosti byl posuzován na základě stanovení absorpčního koeficientu A [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1/2}$] a koeficientu pro transport kapalné vlhkosti κ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]. Pro stanovení těchto parametrů byl použit jednoduchý sorpční experiment z volné vodní hladiny [65, 66]. Tepelné parametry λ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] a měrná tepelná kapacita c [$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$] byly určovány pomocí tepelně pulzního zařízení ISOMET 2104 - Applied Precision [67].

Měření probíhala ve standardních laboratorních podmínkách při teplotě 20 ± 3 °C. Vzorky byly zakryty folií, aby nedocházelo k rychlému odpařování vody. Pro zrání vzorků za zvýšených teplot byly použity klimatizační komory. Vzorky byly připravovány dle požadavků norem, případně dle doporučení nutných pro uskutečnění měření.

5.2 Použitý cihelný prekurzor

Geopolymerní směsi byly připravovány z prekurzoru na bázi cihelného odpadního prachu, který vzniká jako vedlejší produkt při přesném broušení cihelných bloků firmy Heluz cihlářský průmysl v. o. s. (cihelny Libochovice a Hevlín). Tento typ prekurzorů patří k tepelně aktivovaným prekurzorům na bázi jílu. Na rozdíl od metakaolinu obsahuje cihelný střep ve své vstupní surovině – zemině – i poměrně vysoké množství CaCO_3 , což se následně projevilo obsahem CaO v prekurzoru. Vzhledem k nižšímu obsahu amorfni fáze a obsahu CaO lze očekávat jiné geopolymerační produkty než u geopolymérů z metakaolinu. Chemické složení vstupní suroviny je uvedeno v Tab. 2 a mineralogické v Tab. 3. Použitý cihelný prach obsahoval největší množství částic kolem $59,3 \mu\text{m}$ a průměrné hodnoty velikosti částic D_{50} - $48,5 \mu\text{m}$.

Jako alkalický aktivátor byl použit roztok sodného vodního skla (Vodní sklo a. s.) a NaOH (kvalita p. a., Penta s. r. o.) k dosažení požadovaného silikátového modulu M_s ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) aktivátoru. Pro přípravu směsi byl použit standardní křemičitý písek CEN.

Tab. 2: Chemické složení cihelného prekurzoru (Hevlín) s rozdělením zastoupení oxidů v amorfní a krystalické fázi [%]

| | Celkem | V minerálech | V amorfní fázi |
|------------------------------------|---------------|---------------------|-----------------------|
| SiO₂ | 58,8 | 51,1 | 7,7 |
| Al₂O₃ | 19,6 | 10,1 | 9,6 |
| Fe₂O₃ | 5,7 | 2,3 | 3,4 |
| CaO | 6,9 | 2,3 | 4,6 |
| MgO | 2,8 | 1,2 | 1,6 |
| K₂O | 2,9 | 2,9 | 0,0 |
| Na₂O | 1,5 | 1,5 | 0,0 |
| TiO₂ | 0,8 | 0,0 | 0,8 |
| SO₃ | 0,7 | 0,0 | 0,7 |
| Total | 99,7 | | 99,7 |

Tab. 3: Fázové složení cihelného prekurzoru [%]

| Minerál | Fázové složení | Obsah |
|---------------------|---|--------------|
| Křemen | SiO ₂ | 26,2 |
| Hematit | Fe ₂ O ₃ | 2,3 |
| Albit | NaAlSi ₃ O ₈ | 13,0 |
| Mikroclin | KAlSi ₃ O ₈ | 3,6 |
| Ortoklas | KAlSi ₃ O ₈ | 3,5 |
| Muskovit | KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ | 12,5 |
| Ilit | K _{0,65} Al ₂ (Al _{0,65} Si _{3,35} O ₁₀)(OH) ₂ | 3,8 |
| Diopsid | CaMgSi ₂ O ₆ | 4,4 |
| Akermanit | Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ | 2,8 |
| Amorfní fáze | - | 27,8 |

5.3 Dosažené výsledky

5.3.1 Vliv silikátového modulu (M_s)

Dosažené výsledky [68, 69, 70] prezentované v této kapitole ukazují, jak významný vliv má silikátový modul aktivátoru (M_s) na výsledné fázové složení a mikrostrukturu studovaného materiálu a následně na další fyzikální vlastnosti. Složení studovaných směsí je uvedeno v Tab. 4. Pro vytvoření směsí bylo vždy použito stejné množství vodního skla a M_s v rozsahu 0,8 – 1,4 se upravoval přidávkem NaOH. Fázové složení získaných směsí je uvedeno v Tab. 5. Pro empirický popis složení aktivovaného materiálu byl využit níže uvedený vzorec dle Davidovitse, doplněný o CaO, vzhledem k jeho vysokému obsahu v prekurzoru [17].



Koeficienty n, p, x a y v tomto vzorci (Tab. 6) byly stanoveny výpočtem na základě následujících vstupních informací:

- základní složení směsi alkalicky aktivovaných materiálů bylo odvozeno ze složení suchých vstupních surovin bez H₂O (cihelny prach, vodní sklo, NaOH, viz Tab. 4)
- množství chemicky vázané vody bylo stanoveno pomocí DSC
- fázové složení bylo určeno pomocí XRD (Tab. 5)

Tab. 4: Složení studované směsi

| Materiál | Cihelný prach | Na-vodní sklo | NaOH | Voda | Silikátový modul |
|----------|---------------|---------------|-------|------|------------------|
| | [g] | [g] | [g] | [ml] | [-] |
| AAB1 | 200 | 70 | 15,57 | 50 | 0,8 |
| AAB2 | 200 | 70 | 9,5 | 50 | 1,0 |
| AAB3 | 200 | 70 | 5,5 | 50 | 1,2 |
| AAB4 | 200 | 70 | 2,57 | 50 | 1,4 |

Tab. 5: Fázové složení studované směsi

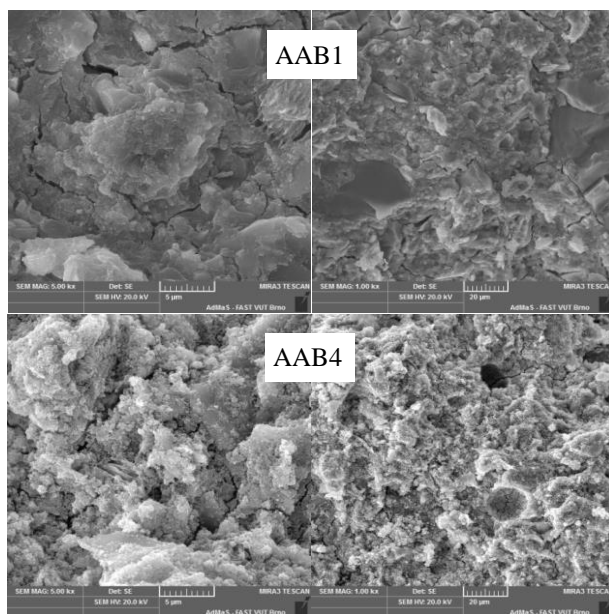
| Fáze | Fázové složení [hm. %] | | | |
|---------------------|------------------------|------|------|------|
| | AAB1 | AAB2 | AAB3 | AAB4 |
| Amorfní fáze | 48,3 | 47,1 | 43,2 | 39,9 |
| Křemen | 16,1 | 16,5 | 16,2 | 18,1 |
| Hematit | 1,0 | 0,7 | 1,1 | 1,1 |
| Albit | 9,6 | 10,7 | 10,8 | 11,0 |
| Mikroklin | 2,3 | 1,8 | 3,0 | 2,6 |
| Ortoklas | 1,6 | 1,7 | 1,2 | 2,8 |
| Muskovit | 9,2 | 9,8 | 10,1 | 10,9 |
| Ilit | 3,2 | 3,3 | 3,3 | 3,7 |
| Diopsid | 5,0 | 4,7 | 4,9 | 5,4 |
| Akermanit | 3,7 | 3,8 | 3,9 | 4,5 |

Hlavní krystalické fáze identifikované ve studovaných směsích byly stejné jako fáze v použitém prekurzoru (výjimku tvořil minerál ortoklas), což indikuje pouze částečnou geopolymerci a přítomnost relativně velkého množství nezreagovaných částic v těchto nově vzniklých geopolymerech. Z fázového složení vzniklých geopolymerních produktů je patrná změna obsahu těchto fází vzhledem k původnímu složení cihelného prekurzoru (Tab. 3) vyvolaná geopolymerní reakcí v alkalickém prostředí. Patrný je pokles obsahu krystalického křemene a i všech ostatních fází, nicméně u všech čtyř materiálů byl obsah těchto nově vzniklých fází srovnatelný. Vzhledem k použitému prekurzoru byla také zaznamenána přítomnost většího množství amorfní fáze, jejíž obsah se s rostoucím M_s snižoval.

Stechiometrické koeficienty (Tab. 6) byly vztaženy a dopočítány k Al_2O_3 , který byl určen jako 1. Poměr SiO_2/Al_2O_3 byl podobný u všech směsí (cca 3,5). Stechiometrický koeficient Na_2O+K_2O dosahoval hodnot mezi 1,1 – 1,8 a s rostoucím M_s jeho hodnota klesala. CaO byl přítomen ve všech směsích v téměř konstantním množství a jeho přítomnost se nijak neměnila s měnícím se M_s .

Tab. 6: Stechiometrické koeficienty produktů geopolymerače
 $mM_2O \cdot nCaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ charakterizující studovaný materiál

| Oxidy | Stechiometrické koeficienty | Studované materiály | | | |
|------------------|-----------------------------|---------------------|------|------|------|
| | | AAB1 | AAB2 | AAB3 | AAB4 |
| Na_2O+K_2O | m | 1,8 | 1,5 | 1,2 | 1,1 |
| CaO | n | 0,5 | 0,6 | 0,6 | 0,5 |
| Al_2O_3 | 1 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| SiO ₂ | x | 3,4 | 3,4 | 3,5 | 3,0 |
| H ₂ O | y | 4,1 | 4,0 | 3,7 | 3,2 |



Obr. 8: Mikrostruktura směsí AAB1 ($M_s = 0,8$) a AAB4 ($M_s = 1,4$)

Mikrostruktura (SEM) vybraných směsí s nejnižším a nejvyšším M_s (AAB1, AAB4) je zobrazena na Obr. 8. Z uvedených snímků je patrný různorodý charakter mikrostruktury. U materiálu AAB1 s nejnižším M_s (0,8) je zřetelně homogennější uspořádání prostoru na rozdíl od materiálu AAB4

($M_s = 1,4$). U tohoto materiálu lze pozorovat výrazně členitější povrch s řadou pórů a drobných útvarů vzniklých na amorfních produktech geopolymerace. Přítomné trhliny lze přisuzovat smrštění reakčních produktů, což je běžné u těchto typů materiálů (částečně mohou vznikat i při přípravě vzorků pro snímkování)

Základní fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 7. Zatímco objemová hmotnost s rostoucím M_s klesala, hustota pevné matrice naopak rostla, stejně tak i otevřená pórovitost. V Tab. 8 je uvedena charakterizace pórového systému pomocí dusíkové adsorpční porozimetrie a je zřejmé, že s rostoucím M_s (klesajícím pH) se zvyšovalo množství póru ve studovaných směsích, což odpovídá i výsledkům uvedeným v Tab. 7.

Tab. 7: Základní fyzikální vlastnosti

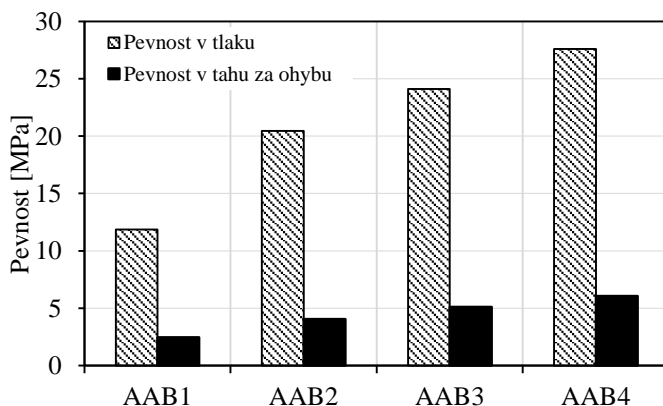
| Materiál | Objemová hmotnost | Hustota | Otevřená pórovitost |
|----------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | [kg/m ³] | [kg/m ³] | [%] |
| AAB1 | 1948 | 2599 | 25,7 |
| AAB2 | 1886 | 2631 | 28,2 |
| AAB3 | 1812 | 2641 | 31,5 |
| AAB4 | 1760 | 2672 | 34,7 |

Tab. 8: Charakteristika pórového systému

| Póry – charakterizace | | Materiál | | | |
|-----------------------|----------------------|----------|-------|--------|--------|
| | | AAB1 | AAB2 | AAB3 | AAB4 |
| Měrný povrch pórů | [m ² /g] | 5,2 | 4,9 | 6,8 | 9,7 |
| Objem pórů | [cm ³ /g] | 0,0875 | 0,041 | 0,0262 | 0,0669 |

Mechanické vlastnosti jsou zobrazeny na Obr. 9. Z dosažených výsledků lze konstatovat, že jak v případě pevnosti v tlaku, tak pevnosti v tahu za ohybu dochází k nárůstu hodnot se zvyšujícím se M_s , což je v rozporu s trendy pozorovanými u otevřené pórovitosti (Tab. 7). Důvodem jsou nejspíše změny v mikrostruktuře (Obr. 8) a složení produktů (Tab. 5) vzniklých polymerní reakcí. Je pravděpodobné, že geopolymerní reakce

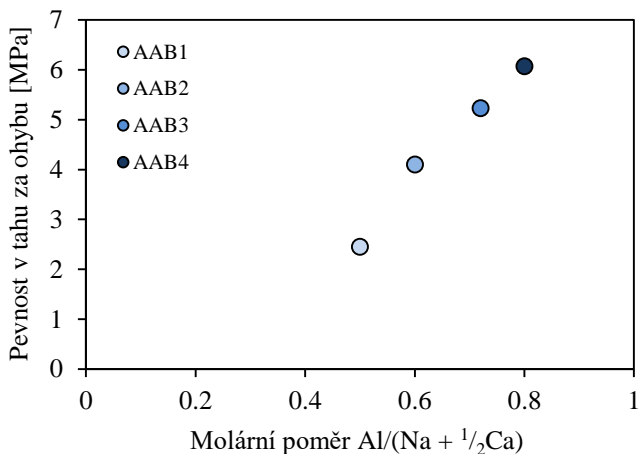
u směsi s nízkým M_s byla díky silnějšímu alkalickému prostředí příliš rychlá (doba tuhnutí 3 min) na vytvoření pevné a stabilní mikrostruktury a krystalické části keramického prekursoru nebyly účinně začleněny do vzniklé polymerní matrice díky rychlému rozpouštění hlinitokřemičité pevné fáze. Přestože směsi s nižším M_s obsahovaly větší zastoupení amorfnní fáze (Tab. 5), hlinitokřemičitý gel a nezreagované části prekursoru působící jako jemné mikroplnivo nevytvořily typickou kompozitní strukturu a zůstaly prakticky více či méně separované. Reakce u směsi s vyšším M_s byla naopak pomalejší a produkty měly nižší obsah fáze (Tab. 5). Nicméně delší reakční čas poskytl více prostoru pro propojení a začlenění krystalických nezreagovaných zbytků keramických částic po rozpouštění jejich amorfnních částí do vznikající matrice. Dá se říci, že směsi s nižším M_s se chovaly jako kompozity s inertními částicemi, zatím co směsi s vyšším M_s využívaly výhod kompozitního efektu.



Obr. 9: Mechanické vlastnosti studovaných směsí

Vztah mezi pevností a složením geopolymerních směsí lze vyjádřit i ve vztahu k molárním poměrům Si/Al a Al/Na (Obr. 10). Poměr Si/Al v jednotlivých směsích se pohyboval v rozmezí 1,5 – 1,75 (Tab. 6) a při grafickém znázornění závislosti pevnosti v tlaku a tahu za ohybu na tomto molárním poměru nebyl pozorován žádný trend. Naopak, závislost

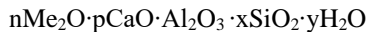
pevnosti v tahu za ohybu na molárním poměru $Al/(Na + \frac{1}{2}Ca)$ byla velmi výrazná (Obr. 10). Tento výsledek byl v dobrém souladu s Lahoti a kol. [68], kteří studovali geopolymery na bázi metakaolinu a shledali $Si/Al = 2$ a $Al/Na = 1$ jako optimální kombinaci z hlediska pevnosti v tlaku. Poměr Al/Na se měnil díky použití alkalického aktivátoru a měnícího se M_s (0,8 – 1,2). Další vliv měla i přítomnost Ca v aktivovaných směsích, který zde plní funkci kationtu, ale byl započítán jako $\frac{1}{2}$ kvůli jeho náboji (Ca^{2+} vs. Na^+).



Obr. 10: Závislost pevnosti v tahu za ohybu na molárním poměru molárním poměru $Al/(Na + 1/2Ca)$

Shrnutí závěrů:

- obsah amorfní fáze ve studovaných materiálech klesá s rostoucím silikátovým modulem použitého aktivátoru $0,8 \leq M_s \leq 1,4$
- materiály s nižším M_s (0,8) dosahovaly znatelně homogennější struktury než materiály s $M_s = 1,4$, které měly výrazně členitější mikrostrukturu s řadou pórů a drobných útvarů vzniklých na amorfních produktech geopolymerace
- objemová hmotnost s rostoucím M_s klesala, hustota pevné matrice a otevřená pórovitost naopak rostla
- pevnost v tlaku i pevnost v tahu za ohybu roste se zvyšujícím se M_s , což svědčí o dobrém zapojení krystalických částí cihelného prachu do geopolymerní matrice
- závislost pevnosti v tahu za ohybu na molárním poměru $Al/(Na + \frac{1}{2}Ca)$, stanovená pomocí odvozeného vzorce



- je velmi výrazná na rozdíl od poměru Si/Al (1,5 až 1,75), kde žádná závislost pozorována nebyla
- i přes nízkou reaktivitu (obsah amorfní fáze) cihelného prekurzoru byla syntéza geopolymeru úspěšná a vedla u studovaných materiálů k poměrně uspokojivým vlastnostem.

5.3.2 Vliv teploty

V této kapitole je prezentován vliv zvýšené teploty (80 °C) na vlastnosti materiálu na bázi alkalicky aktivovaného cihelného prachu [68, 71, 72]. Jednotlivé směsi se navzájem lišily použitým M_s (0,8 – 1,4). Složení studovaných směsí je uvedeno v Tab. 9, fázové složení v Tab. 10, hmotnostní podíl chemicky vázané vody (TG) v Tab. 11 a vypočítané stechiometrické koeficienty pak v Tab. 12.

Tab. 9: Složení studované směsi

| Materiál | Cihelný prach | Na- vodní sklo | NaOH | Voda | Silikátový modul |
|-------------|---------------|----------------|-------|------|------------------|
| | [g] | [g] | [g] | [ml] | [-] |
| G0.8 | 200 | 70 | 15,57 | 50 | 0,8 |
| G1.0 | 200 | 70 | 9,5 | 50 | 1,0 |
| G1.2 | 200 | 70 | 5,5 | 50 | 1,2 |
| G1.4 | 200 | 70 | 2,57 | 50 | 1,4 |

Ve formě připravené vzorky byly ponechány 7 dní v příslušné teplotě ošetření (20 °C, 80 °C) a následně umístěny do klimatizační komory na dobu 21 dní, která měla definované prostředí 20 °C a 50% RH.

Hlavní krystalické fáze identifikované ve studovaných směsích byly stejné, jako fáze v použitém prekurzoru (Tab. 5, Tab. 10). Z fázového složení vzniklých geopolymerních produktů u materiálů zrajících za zvýšené teploty je patrná změna výskytu a množství některých fází vzhledem k teplotně neošetřeným materiálům. Zvýšená teplota při zrání směsí způsobila snížení obsahu amorfní fáze, krystalizaci kalcitu (obsah rostl se zvýšenou teplotou ošetření) a minerálů ze skupiny zeolitů (sodalit, chabazit, gismondin). Došlo ke snížení obsahu křemene, což ukazuje na jeho zapojení do vzniku jiných fází při alkalické aktivaci a dále ke snížení množství hematitu a ortoklasu. Krystalický kalcit byl evidentně produktem karbonatace, která je významně závislá na teplotě [74].

Za zvýšených teplot byl významný i vliv silikátového modulu (M_s), který také přispěl ke vzniku zeolitických fází. Geopolymer s $M_s = 0,8$ jako

jediný obsahoval zeolitický minerál sodalit ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$), produkt s $M_s = 1$ chabazit ($\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg}$) $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a geopolymery s $M_s = 1$; 1,2 a 1,4 obsahovaly minerál gismondin ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Tab. 10: Fázové složení studované směsi - celek

| Fáze | Fázové složení [hm. %] 20 °C – 80 °C | | | | | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | G0.8 | | G1.0 | | G1.2 | | G1.4 | |
| | 20 | 80 | 20 | 80 | 20 | 80 | 20 | 80 |
| Amorfní fáze | 48,3 | 40,4 | 47,1 | 42,3 | 43,2 | 39,5 | 39,9 | 40,7 |
| Křemen | 16,1 | 13,6 | 16,5 | 13,0 | 16,2 | 16,1 | 18,1 | 15,4 |
| Hematit | 1,0 | 1,3 | 0,7 | 1,0 | 1,1 | 1,3 | 1,1 | 1,1 |
| Albit | 9,6 | 10,6 | 10,7 | 8,9 | 10,8 | 8,1 | 11,0 | 9,1 |
| Mikroklin | 2,3 | 1,1 | 1,8 | 1,3 | 3,0 | 1,3 | 2,6 | 1,8 |
| Ortoklas | 1,6 | 2,5 | 1,7 | 1,3 | 1,2 | 1,9 | 2,8 | 1,7 |
| Muskovit | 9,2 | 9,8 | 9,8 | 10,7 | 10,1 | 8,3 | 10,9 | 7,6 |
| Ilit | 3,2 | 5,7 | 3,3 | 4,2 | 3,3 | 5,3 | 3,7 | 5,3 |
| Diopsid | 5,0 | 5,5 | 4,7 | 5,9 | 4,9 | 5,2 | 5,4 | 4,9 |
| Akermanit | 3,7 | 4,5 | 3,8 | 4,1 | 3,9 | 3,9 | 4,5 | 4,6 |
| Kalcit | 0,0 | 1,7 | 0,0 | 2,2 | 0,0 | 3,7 | 0,0 | 4,5 |
| Sodalit | 0,0 | 3,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0,0 | 0,0 |
| Chabazit | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,7 | 0,0 | 0 | 0,0 | 0,0 |
| Zeolit (gismondin) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,7 | 0,0 | 5,5 | 0,0 | 3,4 |

Z Tab. 11 je zjevné, že množství chemicky vázané vody bylo vyšší u vzorků ošetřených vyšší teplotou než u vzorků, které zrály za laboratorních podmínek. S rostoucím M_s se toto množství snižovalo v obou případech.

Tab. 11: Hmotnostní podíl chemicky vázané vody ve směsích [%]

| Material | 20 °C | 80 °C |
|-------------|-------|-------|
| G0.8 | 6,9 | 9,6 |
| G1.0 | 6,7 | 8,7 |
| G1.2 | 6,3 | 8,7 |
| G1.4 | 5,5 | 7,1 |

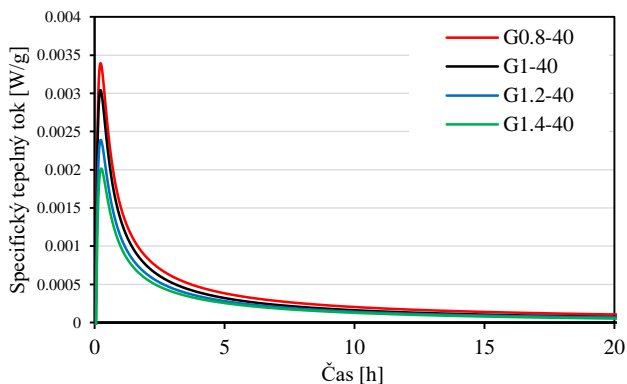
Stechiometrické koeficienty (Tab. 12) byly opět vztaženy a dopočítány k Al_2O_3 , jehož stechiometrický koeficient byl stanoven jako 1. Poměry jednotlivých oxidů vzhledem k Al_2O_3 se se zvýšenou teplotou ošetření příliš nelišily, kromě CaO , který z amorfni fáze prakticky vymizel, neboť přešel do vykrytalizovaného kalcitu.

Tab. 12: Stechiometrické koeficienty produktů geopolymerace $n\text{M}_2\text{O}\cdot p\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ charakterizující studovaný materiál

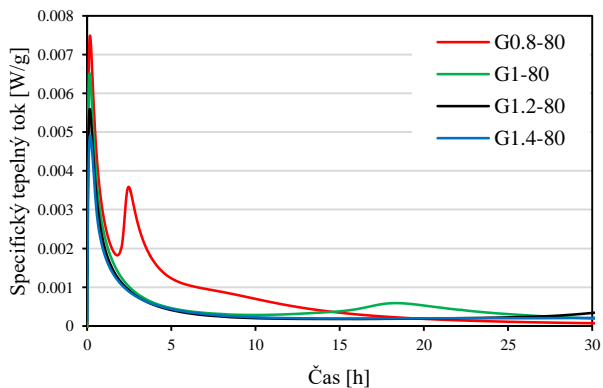
| Oxidy | Stechiometrické koeficienty | Studované materiály 20 °C – 80 °C | | | | | | | |
|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|
| | | G0.8 | | G1.0 | | G1.2 | | G1.4 | |
| | | 20 | 80 | 20 | 80 | 20 | 80 | 20 | 80 |
| Na₂O | m | 1,8 | 2,1 | 1,5 | 1,6 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 1,0 |
| CaO | n | 0,5 | 0,1 | 0,6 | 0,0 | 0,6 | 0,0 | 0,5 | 0,0 |
| Al₂O₃ | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| SiO₂ | x | 3,4 | 3,8 | 3,4 | 4,2 | 3,0 | 3,4 | 3,0 | 3,5 |
| H₂O | y | 4,1 | 7,8 | 4,0 | 5,5 | 3,2 | 4,8 | 3,2 | 3,5 |

Průběh geopolymerace při různých teplotách uložení vzorků byl studován pomocí isotermické kalorimetrie. Na Obr. 11 a Obr. 12 jsou zobrazeny charakteristické křivky tepelného toku pro materiály vytvrzované při 40 °C a 80 °C. U všech analyzovaných geopolymerů byl pozorován pouze jeden výrazný pík, který se objevil hned po smíchání směsi s alkalickým aktivátorem. Tento výrazný bod odpovídá adsorpci alkalického roztoku na povrchu zrn keramického prekursoru a rozpouštění vazeb Si-O a Al-O [75]. Množství uvolněného reakčního tepla se s rostoucím M_s (klesající pH) snižovalo. Maximum píku se naopak s rostoucí teplotou zvyšovalo, což odpovídá změnám rychlosti reakce. Očekávané polymerní reakce z rozpuštěných produktů nebylo možné určit (do 60 °C) z důvodu rychle klesajícího vygenerovaného počátečního tepla a jeho hodnoty pro časy delší než 20 h byly v rozsahu chyb měření této metody. U geopolymerů vytvrzovaných při 80 °C můžeme pozorovat i druhý vrchol křivky, který

odpovídá polymeraci rozpuštěných produktů a tvorbě hlinitokřemičitanového gelu. Účinek M_s byl při této teplotě významný. Zatímco pro $M_s = 0,8$ byl vrchol pozorován za 2,5 h a byl poměrně výrazný, pro $M_s = 1$ se objevil za přibližně 18 h, pro $M_s = 1,2$ po přibližně 30 h. Velikost prvního píku se s rostoucím M_s snižovala, podobně jako u nižších teplot, ale byla výrazně vyšší.

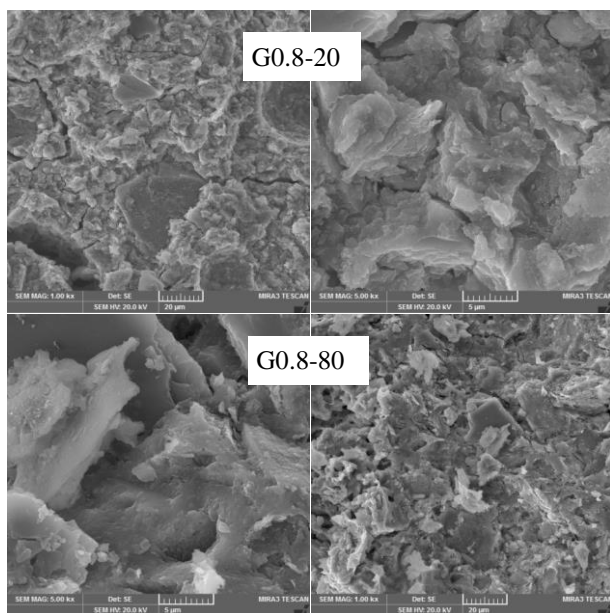


Obr. 11: Specifický tepelný tok studovaných směsí - 40 °C



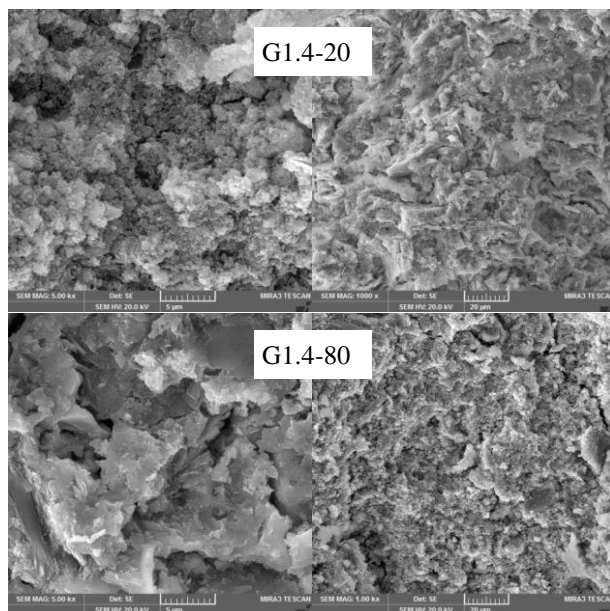
Obr. 12: Specifický tepelný tok studovaných směsí – 80 °C

Mikrostruktura studovaných alkalicky aktivovaných směsí zrajících za laboratorních podmínek a zvýšené teploty 80 °C je zobrazena na Obr. 13 a Obr. 14. Obecně lze konstatovat, že se jedná o velice složité systémy, které podléhají změnám díky různým vlivům a nelze jednoznačně definovat jakým způsobem a za jakých podmínek tyto změny nastávají. Z obrázků lze pozorovat, že jak změna M_s , tak změna teploty mají na průběh polymerace a tvorbu jejich produktů významný vliv, nicméně k přesnější charakterizaci by byla potřeba další podrobná experimentální měření (NMR, XRD, atd.). Jak již bylo řečeno, nižší M_s (0,8) způsobuje větší kompaktnost mikrostruktury s obsahem mikrotrhlin, které se zvýšenou teplotou ošetření materiálu vymizí. Také lze při zvýšené teplotě pozorovat drobné krystalické útvary na amorfni fázi, které pravděpodobně představují vzniklé zeolitické minerály.



Obr. 13: Mikrostruktura směsi G0,8 ($M_s = 0,8$) – 20 °C a 80 °C

Vzorky s $M_s = 1,4$ mají výrazně odlišný charakter od vzorků s $M_s = 0,8$. Tyto vzorky mají ve stavu bez tepelného ošetření méně kompaktní strukturu tvořenou většími útvary a výrazně větším množstvím drobných krystalů, které po vystavení zvýšené teplotě již nejsou znatelné a struktura je tvořena většími krystalickými produkty.



Obr. 14: Mikrostruktura směsi G1.4 ($M_s = 1,4$) – 20 °C a 80 °C

Základní fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 13. Dosažené výsledky u materiálů ošetřovaných za zvýšené teploty v podstatě kopírovaly trend výsledků u materiálů zrajících za laboratorních teplot. Zatím co objemová hmotnost s rostoucím M_s klesala, hustota pevné matrice naopak rostla, stejně tak i otevřená pórovitost. Teplota způsobila snížení všech hodnot objemové hmotnosti a hustoty pevné matrice, naopak otevřená pórovitost se zvýšila. Hodnoty otevřené pórovitosti rostly s rostoucím M_s vzhledem k nezátíženým vzorkům o cca 24 %, 22 %, 15 %, 7 % (G0.8, G1.0, G1.2, G1.4). Zvýšení

pórovitosti pravděpodobně souviselo s krystalizací nově vznikajících produktů a snížením amorfni fáze při zrání směsi za vyšších teplot (Tab. 10).

Tab. 13: Základní fyzikální vlastnosti – 20 °C – 80 °C

| Materiál | Objemová hmotnost | | Hustota | | Otevřená pórovitost | |
|-------------|----------------------|-------|----------------------|-------|---------------------|-------|
| | [kg/m ³] | | [kg/m ³] | | [%] | |
| | 20 °C | 80 °C | 20 °C | 80 °C | 20 °C | 80 °C |
| G0.8 | 1948 | 1732 | 2599 | 2544 | 25,7 | 31,92 |
| G1.0 | 1886 | 1664 | 2631 | 2535 | 28,2 | 34,34 |
| G1.2 | 1812 | 1630 | 2641 | 2553 | 31,5 | 36,15 |
| G1.4 | 1760 | 1616 | 2672 | 2574 | 34,7 | 37,23 |

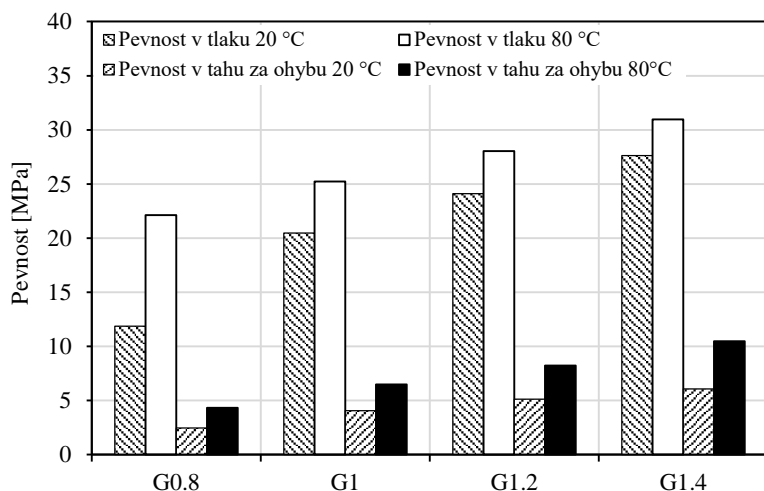
Charakterizace pórového systému je uvedena v Tab. 14. Je zřejmé, že se zvýšenou teplotou ošetření se objem pórů výrazně zvýšil, což odpovídá i výsledkům uvedeným v Tab. 10 a 13 a struktuře zobrazené na Obr. 13 a 14. Zvýšení měrného povrchu pórů bylo pravděpodobně způsobeno krystalizací zeolitických minerálů (Tab. 10).

Tab. 14: Charakteristika pórového systému – 20 °C – 80 °C

| | Měrný povrch pórů [m ² /g] | | Objem pórů [cm ³ /g] | |
|-------------|---------------------------------------|-------|---------------------------------|--------|
| | 20 °C | 80 °C | 20 °C | 80 °C |
| | G0.8 | 5,2 | 20,6 | 0,0875 |
| G1.0 | 4,9 | 13,5 | 0,0410 | 0,0452 |
| G1.2 | 6,8 | 11,1 | 0,0262 | 0,0850 |
| G1.4 | 9,7 | 14,2 | 0,0669 | 0,0832 |

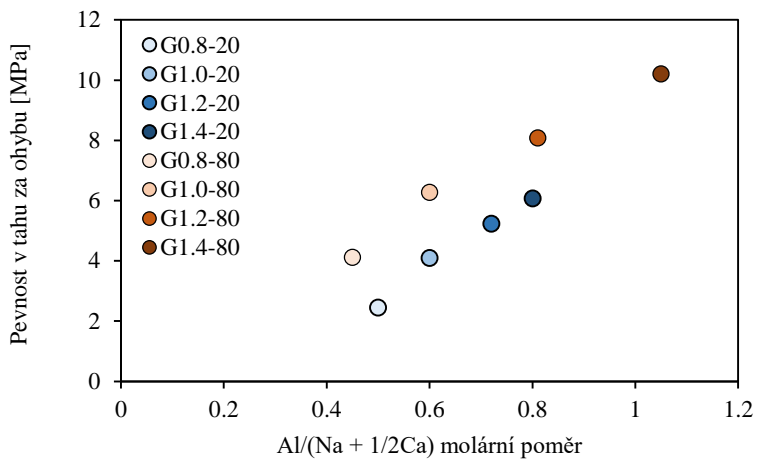
Mechanické vlastnosti materiálů zrajících za laboratorních podmínek a za zvýšených teplot (80 °C) jsou zobrazeny na Obr. 15. Prezentované výsledky demonstrují nárůst jak pevnosti v tlaku, tak pevnosti v tahu za ohybu vlivem zvýšené teploty ošetření. Významný vliv měl také silikátový modul. Pevnosti v tlaku se zvýšily o 87 %, 23 %, 16 % a 12 % (G0.8, G1.0, G1.2, G1.4). Hodnoty pevnosti v tahu za ohybu se také zvýšily, nicméně vzhledem k rostoucímu M_s nebyl pozorován žádný trend a jejich rozptyl nebyl tak výrazný (75 %, 59 %, 60 % a 73 %). Zvýšení hodnot mechanických

pevností dobře korelovalo s výskytem krystalických fází (zeolity, kalcit – Tab. 10), což zvyšovalo kompozitní efekt matrice a plniva [75]. S ohledem na dvojitý charakter studovaného prekursoru (část rozpuštěna a zapojena do polymerní matrice, část krystalická role plniva), lze předpokládat, že zbytky krystalické nezreagované fáze použitého prekursoru také plní roli mikroplniva, a tím ovlivňují mikrostrukturu hlinítokřemičitanů. Pozitivní vliv zvýšené teploty dokumentuje řada odborných publikací [76], nicméně dle výzkumu významnější vliv je přisuzován silikátovému modulu [77, 73].



Obr. 15: Mechanické vlastnosti studovaných směsí

Na Obr. 16 je graficky znázorněn vztah mezi pevností a složením geopolymerních směsí vyjádřených na základě atomových poměrů Si/Al a Al/Na. Stejný trend dosažených výsledků jako v případě vzorků zrajících za laboratorní teploty vykazovaly i vzorky ošetřované za teploty zvýšené. Hodnoty pevnosti v tahu za ohybu rostly jak se zvyšujícím se M_s , tak se zvyšující se teplotou. Maximální pevnost dosáhl materiál G1.4-80 s $Al/(Na+1/2Ca) = 1$ a $Si/Al = 1,8$. Tento výsledek byl v dobrém souladu s Lahoti et al. [73]. Závislost pevnosti v tlaku na molárním poměru Si/Al nebyla ve studovaném intervalu prokázána.



Obr. 16: Závislost pevnosti v tahu za ohybu na molárním poměru molárním poměru $Al/(Na + \frac{1}{2}Ca)$

Shrnutí závěrů:

- obsah amorfni fáze ve studovaných materiálech klesá s rostoucí teplotou, ve které vzorky zrají
- hlavní krystalické fáze identifikované XRD analýzou v navržených geopolymerech byly identické s těmi, které se nacházely v cihelném prekurzoru, což indikovalo pouze částečnou geopolymeraci a přítomnost významného množství nezreagovaných částic
- obsah křemene, hematitu a ortoklasu se postupně snižoval se zvyšující se teplotou zrání
- se zvýšenou teplotou byl pozorován vznik zeolitických fází
- zvýšená teplota zrání způsobila krystalizaci některých produktů, zejména pak kalcitu a zeolitických minerálů, důsledkem čehož se i snížilo množství amorfni fáze
- rychlost reakce v iniciační periodě měřená pomocí izotermického kalorimetru sledovaná pomocí měrného tepelného výkonu se snižovala se zvyšujícím se M_s a rostla s teplotou, při níž byla reakce studována
- průběh reakcí v systému prekurzor a aktivátor byl pro studovaný cihelný prach kvalitativně podobný častěji používaným prekurzorům na bázi metakaolinu, ale byl výrazně pomalejší kvůli nižšímu obsahu amorfni fáze
- nejkompaktnější mikrostruktura byla pozorována u vzorků s nejnižším M_s , které se vyznačovaly nejvyšší reakční rychlostí, s rostoucím M_s se kompaktnost struktury snižovala a měrný objem pórů se zvyšoval
- pokles obsahu pórů byl v dobré korelaci s výsledky SEM, ze kterých je patrná přítomnost trhlin ve struktuře při nižších teplotách, ale s rostoucí teplotou ošetření jsou již produkty hutné a bez zjevných trhlin

- zvýšená teplota ošetření měla významný vliv na zlepšení pevnosti v tlaku a tahu za ohybu, což korelovalo s výskytem krystalických látek (zeolity, kalcit), které zlepšily kompozitní efekt matrice a plniva a přispěly ke zjemnění pórové struktury
- maximální pevnost v tahu za ohybu 10,2 MPa dosáhl materiál G1,4-80 s $Al/(Na+\frac{1}{2}Ca) = 1$ a $Si/Al = 1,8$, a stejně jako v případě předchozím molární poměr Si/Al nebyl pro pevnosti v tlaku nijak významný.

6. Závěr

Na základě rozsáhlé škály dosažených experimentálních výsledků lze konstatovat, že alkalicky aktivované materiály se jeví jako velmi perspektivní materiály pro použití nejen ve stavebním průmyslu. Jedná se však o složité systémy, a přestože jde o materiály s poměrně bohatou historií, existuje mnoho otázek, které je potřeba zodpovědně vyřešit. Nicméně, již v současnosti můžeme říci, že alkalická aktivace vhodných prekurzorů, a to zejména v podobě odpadních materiálů, jako je cihelný prach, má velký potenciál jak z pohledu ekologického, tak ekonomického. Takto vzniklé materiály s sebou přináší mnoho benefitů, jako jsou například snížení produkce CO₂ a potřeby skládkování, dále pak snížení spotřeby energie, možnost imobilizace těžkých kovů, fyzikální vlastnosti konkurující vlastnostem některých typů betonu, odolnost vůči agresivnímu prostředí apod. Nutno také přiznat, že i tyto materiály mají své slabiny a řadu odpůrců, nicméně objevení nových materiálů a technologií s pozitivnějším dopadem na životní prostředí i s překonáváním problémů by mělo být motivací nás všech.

Další možné směřování výzkumu:

- Podrobnější analýza mikrostruktury vzniklé alkalickou aktivací
- Vliv obsahu jednotlivých prvků (složení) na průběh alkalické aktivace a výsledné vlastnosti
- Podrobná studie vlivu velikosti částic prekurzoru na strukturu a výsledné vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů
- Podmínky vzniku výkvětů na povrchu alkalicky aktivovaných materiálů
- Vliv zvýšených případně vysokých teplot na zrání a vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů.

Literatura

- [1] Kühl H., Chemistry of cement in German. Band III, Verlag Technik, Berlin, 1958
- [2] Purdon A., The action of alkalis on blast furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 59, 191-202, 1940
- [3] Buchwald A., Vanooteghem M., Gruyaert E., Hilbig H., De Belie, N., Spon F. N., Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s. *Materials and Structures*, 48(1), 501-511, 2015
- [4] Glukhovskiy V. D., Pashkov I. A., Yavorsky G. A., New building material in Russian. *Bulletin of Technical Information*. Glav Kiev Stroy, Kiev, 1957.
- [5] Glukhovskiy V. D., Soil Silicates (Gruntosilikaty). Kiev, USSR: *Budivelnik Publisher*, 1959
- [6] Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerovala, E., Maltseva, O., Fernández-Jiménez, A. A., review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción*, 64, 2014
- [7] Hlaváček P., Engineering properties of alkali activated composites, Doctoral thesis, 2014
- [8] Douglas E., Branstet J., A preliminary-study on the alkali activation of granulated blast-furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 20 (5), 746-756, 1990
- [9] Krivenko, P., Synthesis of cementitious materials of the $\text{Me}_2\text{O-MeO-Me}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system with required properties. DSc(Eng) Degree Thesis, KISI Publis. Kiev, USSR, 1986
- [10] Malinowski R., Ancient mortars and concretes: aspects of their durability. *History of Technology*, 7, 9-101, 1982.
- [11] Langton C. A., Roy D. M., Longevity of bore hole and shaft sealing materials, characterization of ancient cement-blast building materials. *Scientific Basis of Nuclear Waste Management*, 26, 543-9, 1984
- [12] MacKenzie K. J. D., Smith M. E., Wong A., Hanna J. V., Barry B, Barsoum M. W., Were the casing stones of Senefru's bent pyramid in dahshour cast or carved? *Multinuclear NMR evidence*, *Materials Letters* 65, 350-352, 2011
- [13] Davidovits, J., 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. *Proceedings of 2002 Conference on GÉOPOLYMERE*. Saint-Quentin, France, 1-16, 2002
- [14] Davidovits, J., *Nové dějiny pyramid*. Olomouc: Fontána, 2006. ISBN 80-7336-341-0.
- [15] Davidovits J., *They built the Pyramids*, Geopolymer institut, 2008.
- [16] Roy D. M., Langton C. A., Characterization of cement based ancient building materials for a repository in tuff. *LA-11527-MS*. Los Alamos National Lab., Los Alamos, New Mexico, 1-100, 1989
- [17] Davidovits J., Geopolymers—inorganic polymeric New materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 37, 1633-1656, 1991
- [18] Davidovits, J., Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology. In *Proceedings of the 2nd International Conference on GÉOPOLYMERE'99*. Saint-Quentin, 9-40, 1999
- [19] Davidovits J., Procédé de fabrication de panneaux agglomérés et panneaux résultant de l'application de ce procédé, French Patent Application FR 72.38746 (FR 2,204,999) and FR 73.35979 (FR 2,246,382), 1972

- [20] Davidovich, J., Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation progress, US Patent, 4, 472, 199, 1984
- [21] Shi, C., Krivenko, P. V., Roy, D., *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 1st ed. London: Taylor & Francis, 376, 2006
- [22] Brandštrét J., Krivenko P., Alkalické cementy a betony. *Silika*, 10, 26 – 28, 2000
- [23] Škvára F., Jílek, T., Kopecký, L. Geopolymer materials based on fly ash. *Ceramic-Silikáty* 49, 195-204, 2005
- [24] Rowles M. R., Hanna J. V., Pike K. J., Smith M. E., O'Connor B. H., Si-29, Al-27, H-1 and Na-23 MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers. *Applied Magnetic Resonance*, 32, 663-689, 2007
- [25] Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J. L., Lukey G. C., Palomo A., Van Deventer J. S. J., Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42, 2917 – 2933, 2007
- [26] Rovnaník, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 24, 1176-1183, 2010
- [27] Provis, J., Van Deventer, J. S. J., Alkali activated Materials. *State of the art Report*. RILEM TC 224-AAM, Springer, 2014
- [28] Krivenko, P., Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 323-334, 2017
- [29] Rakhimova N. R., A review of calcined clays and ceramic wastes as sources for alkaliactivated materials, *Geosystem Engineering* 23, 287–298, 2020
- [30] Liu X., Jiang J., Zhang H., Li M., Wu Y., Guo L., Wang W., Duan P., Zhang W., Zhang Z., Thermal stability and microstructure of metakaolin-based geopolymer blended with rice husk ash. *Applied Clay Science*, 2411- 2502, 2007
- [31] Li, D., Xu, Z., Luo, Z., Pan, Z., Lin, C, The activation and hydration of glassy cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 32, 1145-1152, 2002
- [32] ASTM C 618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete. *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 04.01. Cement; Lime; Gypsum, American Society for Testing & Materials, Philadelphia, 2003
- [33] Vejmelková E., *Vápenné omítky s pucolánovými přísadami*. Habilitační přednáška. České vysoké učení technické, 2016
- [34] Rovnaníková, P., *Omítky. Chemické a technologické vlastnosti*. Praha: STOP, 2002.
- [35] Rovnaníková, P., Pucolány ve vápenných maltách. *Sanace a rekonstrukce staveb*, 2003.
- [36] Organizace spojených národů pro výživu a zemědělství: Food and Agriculture Organization of the United Nations. [online]. [cit. 2016-01-10]. Dostupné z: <http://www.fao.org/home/en/>
- [37] Gunasekaran, K., Kumar, P. S., Lakshmiopathy, M., Mechanical and bond properties of coconut shell concrete. *Construction and Building materials*, 25 (1), 92-98, 2011
- [38] Gunasekaran, K., Annadurai, R., Kumar, P. S., Long term study on compressive and bond strength of coconut shell aggregate concrete. *Construction and Building materials*, 28(1), 208-215, 2012

- [39] India Coconut Production. *Kumaran Coir* [online]. [cit. 2016-01-10]. Dostupné z: http://kumarancoir.com/kumaran_coir_consultant.php
- [40] Alengaram, U. J., Al Muhit, B. A., Bin Jumaat, M. Z., Utilization of oil palm kernel shell as lightweight aggregate in concrete - A review. *Construction and building materials*, 38, 161-172, 2013
- [41] Shafigh, P., Alengaram, U. J., Bin Mahmud, H., Jumaat, M. Z. 2013. Engineering properties of oil palm shell lightweight concrete containing fly ash. *Materials & Design*, 49, 613-621, 2013
- [42] Mohammed, B. S., Foo, W. L., Hossain, K. M. A., Abdullahi, M., Shear strength of palm oil clinker concrete beams. *Materials & Design* 46, 270-276, 2013
- [43] Awal, A. S. M. A., Shehu, I. A. Evaluation of heat of hydration of concrete containing high volume palm oil fuel ash. *Fuel*. 105, 728-731, 2013
- [44] Antoš P., Burian A., *Vodní sklo – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Silchem s.r.o., 1. vydání, Ústí nad Labem, 2002
- [45] Slavík R., Reakční podmínky geopolymerace. *Teze disertační práce*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Technologická fakulta, 45, 2009
- [46] Škvára F., Kopecký L., Myšková L., Šmilauer V., Alberovská L., Vinšová L., Aluminosilicate polymers – influence of elevated temperatures, efluorescence. *Ceramics-Silikáty*, 53, 276-282, 2009
- [47] Provis J. L., Palomo A., Shi C., Advances in Understanding Alkali-Activated Materials. *Cement and Concrete Research*, 78, 110-125, 2015
- [48] Provis J. L., Van Deventer J. S. J., *Alkali Activated Materials*, RILEM TC 224-AAM, 2014
- [49] Škvára, F.: Alkali activated materials or geopolymer? *Ceramics-Silikáty*, 51, 173-178, 2007
- [50] Koloušek D., Vorel J., Doušová B., Brus J., Urbanová M., Slavík R., Andertová J., Machovič, V., Lhotka M., Bílek V., Hájek P., Jak souvisí zeolity s geopolymery? Sborník příspěvků 3. Seminář „Přírodní a syntetické zeolity na Slovensku“ FCHPT STU Bratislava. 2007
- [51] Davidovits J., Geopolymer chemistry and Applications. Geopolymer Institute, St. Quentin, 540, 2007
- [52] Brus J., Abbrent S., Kobera L., Urbanova M., Cuba P., Advances in 27Al MAS NMR, Studies of Geopolymers, Annual, Reports on NMR Spectroscopy. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Article Number 22, 2015
- [53] Machovský T., testování reaktivit surovin pro geopolymeraci, Diplomová práce, 2009
- [54] Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J. L., Lukey G. C. Palomo A., Van Deventer J. S. J., Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42, 2917-2933, 2007
- [55] Kalina L., Syntéza aluminosilikátových systémů na bázi geopolymérů orientovaná na využívání sekundárních surovin. *Doktorská práce*, Vysoké učení technické v Brně 2011
- [56] Barbarosa, V. F. F., Mackenzie, K. J. D., Thaumaturgo, C., Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, 2, 309-317, 2000
- [57] Khale D., Chaudhary R., Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *Journal of Materials* 42, 729-746, 2007
- [58] Xu H., Van Deventer J. S. J., The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59 (3), 247-266, 2000

- [59] Niederle P., Náhrada metakaolinu jako suroviny pro výrobu geopolymérů. *Diplomová práce*. Univerzita Palackého v Olomouci, 2014
- [60] Kočí, M., Využití alkalicky aktivovaných přírodních zeolitů pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod. *Bakalářská práce*, Univerzita Pardubice Fakulta chemicko-technologická, 2020
- [61] Hair J. W., Van Deventer J. S. J., effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers 14(3), 289-304, 2001
- [62] ČSN EN 1015-3 (722400): Zkušební metody malt pro zdivo - Část 3: Stanovení konzistence čerstvé malty (s použitím střešáciho stolku), Czech Standardization Institute, 2000
- [63] ČSN EN 1015: Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar, Czech Standardization Institute, Prague, 2000.
- [64] ČSN 72 7031: Determination of water vapour diffusion coefficient of building materials by method without temperature gradient, Czech Standardization Institute, Prague, 2001.
- [65] Roels S., Carmeliet J., Hens H., Adan O., Brocken H., Černý R., Pavlík Z., Hall C., Kumaran K., Pel L., Plagge R, Interlaboratory Comparison of Hygric Properties of Porous Building Materials, *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, 27, 307-325, 2004
- [66] Vejmelková E., Pavlíková M., Jerman M., Černý R., Free water intake as means of material characterization, *Journal of Building Physics*, 33, 29-44, 2009
- [67] Applied Precision Ltd. ISOMET 2114. User's Guide. Bratislava 2011.
- [68] Fort, J., Vejmelkova, E., Keppert, M., Rovnanikova, P., Bezdicka, P., Cerny, R., Alkaline activation of low-reactivity ceramics: Peculiarities induced by the precursors' dual character, *Cement and Concrete Composites*, 105, 103440, 2020
- [69] Keppert M. Scheinherrova, L. Dolezelova M. Vejmelkova, E., Cerny R., Phase composition of ceramic-based alkali-activated polymers: combination of X-ray diffraction and thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 142, 157-166, 2020
- [70] Fořt J., Vejmelková E., Konakova D., Alblová N., Čáchová M., Keppert M., Rovnanikova P., Černý R., *Application of waste brick powder in alkali activated aluminosilicates: Functional and environmental aspects. Journal of Cleaner Production*, 194, 714-725, 2018
- [71] Fort J., Novotny R., Vejmelkova E., Trnik A., Rovnanikova P., Pommer V., Cerny, R. Characterization of geopolymers prepared using powdered brick. *Journal of Materials research and Technology*, 8 (6), 6253-61, 2019
- [72] Keppert M., Vejmelková E., Bezdíčka P., Dolezelova M., Cachova M., Scheinherrova L., Pokorny J., Vysvaril M., Rovnanikova P., Cerny, R., Red-clay ceramic powders as geopolymer precursors: Consideration of amorphous portion and CaO content. *Applied Clay Science*, 131, 82-89, 2018
- [73] Lahoti M., Narang P., Tan K. H., Yang E. H., Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer, *Ceramics International*, 43, 11433-11441, 2017.
- [74] Chen Y., Liu P., Yu Z., Effects of Environmental Factors on Concrete Carbonation Depth and Compressive Strength, *Materials*, 11, 2167, 2018

- [75] Silva G., Castaneda D., Kim S., Castaneda A., Bertolotti B, Ortega-San-Martin L., Nakamatsu J., Aguilar R., Analysis of the production conditions of geopolymer matrices from natural pozzolana and fired clay brick wastes, *Construction and Building Materials*, 215, 633-643, 2019
- [76] Palacios M., Alonso M. M., Varga C., Puertas F., Influence of the alkaline solution and temperature on the rheology and reactivity of alkali-activated fly ash pastes. *Cement & Concrete Composites*, 95, 277-284, 2019.
- [77] De Vargas A. S., Dal Molin D. C. C., Vilela A. C. F., Da Silva F. J., Pavao B., Veit H., The effects of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers. *Cement & Concrete Composites*, 33, 653-660, 2011
- [78] Cho Y. K. Yoo, S. W., Jung S. H., Lee K. M., Kwon S. J., Effect of Na_2O content, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio, and curing conditions on the compressive strength of FA-based geopolymer, *Construction and Building Materials*, 145, 253-260, 2017

Poděkování

Ráda bych poděkovala kolegům z katedry materiálového inženýrství a chemie za jejich spolupráci, pomoc, cenné rady a připomínky. Poděkování patří také kolegům z VUT v Brně. Dále bych chtěla poděkovat grantové agentuře GAČR za poskytnutí finančních prostředků na projekty s problematikou alkalicky aktivovaných materiálů (16-02862S, 19-01982S).

V neposlední řadě bych ráda poděkovala všem mým blízkým, rodině a přátelům za podporu a přízeň.

Životopis

doc. Ing. Eva Vejmelková, Ph.D.

Datum narození: 22. 9. 1977

Kontakt: eva.vejmelkova@fsv.cvut.cz

Vzdělání, pedagogické a vědecké hodnosti:

- 2016 doc. v oboru Teorie stavebních materiálů a konstrukcí, FSV ČVUT v Praze. Habilitační práce na téma: Vliv vybraných minerálních příměsí na vlastnosti betonu
- 2002 - 2007 Ph.D. v oboru Fyzikální a materiálové inženýrství, FSV ČVUT v Praze, Disertační práce na téma: Vlhkostní a tepelné parametry speciálních druhů betonů
- 1996 - 2002 Ing. v oboru obor Pozemní stavby a architektura FSV ČVUT v Praze, Diplomová práce na téma: Obytný soubor Chodovec

Zaměstnání:

- 2016 - dosud Docentka, katedra materiálového inženýrství a chemie FSV ČVUT v Praze
- 2007 - 2016 Odborná asistentka, katedra materiálového inženýrství a chemie, FSV ČVUT v Praze
- 2002 - 2007 Vědecká pracovnice v oblasti transportních procesů ve stavebních materiálech, Katedra fyziky, FSV ČVUT v Praze

Výzkumná činnost:

- Materiálové inženýrství v oblasti různých typů cementových kompozitů, vápenných kompozitů, alkalicky aktivovaných materiálů
- Testování a studium rozsáhlé škály materiálových parametrů (mikrostruktura, transportní a akumulací vlastnosti, mechanické parametry, tepelné parametry, vlhkostní parametry)
- Testování materiálů za vysokých teplot (tepelné vlastnosti stanovované za vysokých teplot)

Pedagogické aktivity

| | |
|-------------------|--|
| 2021 - současnost | Garantka programu Stavební inženýrství – materiály a diagnostika staveb |
| 2013 - současnost | Školitelka 2 doktorandů, školitelka specialista u 3 doktorandů, 1 doktorand obhájený a 4 po SZZ |
| 2008 - současnost | Diplomová práce - celkem vedeno a obhájeno 16 diplomových prací Bakalářská práce - celkem vedeno a obhájeno 9 bakalářských prací |
| 2010 - současnost | Výuka na FSv ČVUT v Praze Přednášky v rámci předmětů Stavební hmoty, Stavební pojiva a keramika, Technologie stavebních materiálů |
| 2007 - současnost | Výuka na FSv ČVUT v Praze Vedení cvičení v rámci předmětu Stavební materiály Technologie stavebních materiálů |

Vědecko-výzkumné aktivity:

- Spoluřešitelka 2 projektu GA ČR
- Řešitelka 4 výzkumných projektů (MŠMT – PL, SK)
- Řešitelka 3 interních projektů ČVUT v Praze
- Členka týmu více než 30 projektů (GA ČR, MPO, MK, MV, NAKI)

Publikace:

- WoS – 114 publikací (53 článků, 64 příspěvků ve sborníku), 778 citací bez autocitací, h - Index – 19
- Scopus – 159 publikací (55 článků, 104 příspěvků ve sborníku), 895 citací bez autocitací, h - Index – 19
- Více než 150 příspěvků na národních a mezinárodních konferencích, 22 článků v českých recenzovaných časopisech

Aplikační výstupy:

Spoluautorka 2 užitných vzorů, 5 uplatněných metodik, 1 prototypu, 1 patentu

Další:

2018 - 2019 Členka senátu FSv ČVUT v Praze

2020 - 2023 Členka senátu FSv ČVUT v Praze

2020 - 2021 GAČR – člen hodnotícího panelu – Technické vědy – P104

Vybrané publikace:

1. Fořt J., Vejmelková E., Keppert M., Rovnaníková P., Bezdička P., Černý R., Alkaline activation of low-reactivity ceramics: Peculiarities induced by the precursors' dual character. *Cement and Concrete Composites*, 105, 2020

2. Scheinherrová L., Vejmelková E., Keppert M., Bezdička P., Doleželová M., Krejsova J., Grzeszczyk S., Matuszek-Chmurowska A., Černý R., Effect of Cu-Zn coated steel fibers on high temperature resistance of reactive powder concrete. *Cement and Concrete research*, 17, 45-57, 2019

3. Vejmelková E., Koňáková D., Scheinherrová L., Doleželová M., Keppert M., Svora P., Reiterman P., Černý R., Effect of calcined Czech claystone on the properties of high performance concrete: Microstructure, strength and durability. *Construction and Building Materials*, 168, 966-974, 2018

4. Vejmelková E., Koňáková D., Scheinherrová L., Doleželová M., Keppert M., Černý R., High temperature durability of fiber reinforced high alumina cement composites. *Construction and Building Materials*, 162 881-891, 2018

5. Koňáková D., Čáchova M., Vejmelková E., Keppert M., Jerman M., Bayer P., Rovnaníková P., Černý R., Lime-based plasters with combined expanded clay-silica aggregate: Microstructure, texture and engineering properties. *Cement and Concrete Composites*, 83, 374-383, 2017

6. Kočí V., Kočí J., Čáchová M., Vejmelková E., Černý R., Multi-parameter optimization of lime composite design using a modified downhill simplex method. *Composites part B-Engineering*, 93, 184-189, 2016
7. Vejmelková E., Koňáková D., Kulovaná T., Keppert M., Žumár J., Rovnaníková P., Keršner Z., Sedlmajer M., Černý R., Engineering properties of concrete containing natural zeolite as supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*, 55, 259-267, 2015
8. Vejmelková E., Pavlíková M., Keppert M., Keršner Z., Rovnaníková P., Ondráček M., Sedlmajer M., Černý R., High Performance Concrete with Czech Metakaolin: Experimental Analysis of Strength, Toughness and Durability Characteristics. *Construction and Building Materials*, 24, 1404- 411, 2010
9. Vejmelková E., Koňáková D., Čáchová M., Keppert M., Černý R., Effect of hydrophobization on the properties of lime-metakaolin plasters. *Construction and Building Materials*, 37, 556-561, 2012
10. Vejmelková E., Keppert M., Rovnaníková P., Keršner Z., Černý R., Properties of lime composites containing a new type of pozzolana for the improvement of strength and durability. *Composites Part B: Engineering*, 43, 3534-3540, 2012