

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 423

ISSN 1213-418X

Pavel Rovnaník

**VLIV PŮSOBENÍ VYSOKÝCH TEPLŮT
NA STAVEBNÍ MATERIÁLY
NA BÁZI ALKALICKY AKTIVOVANÝCH
ALUMINOSILIKÁTOVÝCH POJIV**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta stavební

Ústav chemie

RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.

**VLIV PŮSOBNÍ VYSOKÝCH TEPLŮT NA STAVEBNÍ
MATERIÁLY NA BÁZI ALKALICKY AKTIVOVANÝCH
ALUMINOSILIKÁTOVÝCH POJIV**

**EFFECT OF HIGH TEMPERATURE TREATMENT ON BUILDING
MATERIALS BASED ON ALKALI ACTIVATED
ALUMINOSILICATE BINDERS**

TEZE HABILITAČNÍ PRÁCE

Obor: Fyzikální a stavebně materiálové inženýrství



Brno 2012

KLÍČOVÁ SLOVA:

struska, popílek, metakaolin, alkalická aktivace, vysoké teploty, mikrostruktura, mechanické vlastnosti

KEY WORDS:

slag, fly ash, metakaolin, alkali activation, high temperatures, microstructure, mechanical properties

Originál práce je uložen v archivu PVO FAST.

OBSAH

1 ÚVOD	6
2 ALKALICKY AKTIVOVANÉ ALUMINOSILIKÁTY	6
2.1 Alkalická aktivace strusky	8
2.2 Geopolymerace	9
3 PŮSOBENÍ VYSOKÝCH TEPLŮ NA BETON	10
4 DEGRADACE CEMENTOVÉHO POJIVA VLIVEM PŮSOBENÍ VYSOKÝCH TEPLŮ ..	10
5 PŮSOBENÍ VYSOKÝCH TEPLŮ NA ALKALICKY AKTIVOVANÉ ALUMINOSILIKÁTY	12
5.1 Působení vysokých teplot na alkalicky aktivované strusky	12
5.2 Působení vysokých teplot na alkalicky aktivované popílky	16
5.3 Působení vysokých teplot na geopolymer na bázi metakaolinu	18
6 SROVNÁNÍ MECHANICKÝCH A STRUKTURNÍCH PARAMETRŮ TEPELNĚ ZATÍŽENÝCH STAVEBNÍCH MATERIÁLŮ	19
7 ZÁVĚR.....	26
8 LITERATURA.....	28
ABSTRACT.....	31

PŘEDSTAVENÍ AUTORA



RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.

narozen 4. 7. 1977 v Brně

Vzdělání	1991–1995	Gymnázium Vídeňská, Brno
	1995–2000 Mgr.	Studium na Přírodovědecké fakultě MU, Brno obor <i>anorganická chemie</i> téma diplomové práce: „Studium možností syntézy $\sigma^3\lambda^5$ -fosforanu FPO_2 “
	2003 RNDr.	Rigorózní řízení na Přírodovědecké fakultě MU obor <i>anorganická chemie</i> téma rigorózní práce: „Trimethylsilylestery fosforečných a halogenofosforečných kyselin“
	2000–2005 Ph.D.	Doktorské studium na Přírodovědecké fakultě MU obor <i>anorganická chemie</i> téma disertační práce: „Halogenidy-oxidy fosforečné a jejich donor-akceptorové komplexy s Lewisovými bazemi“
Profesní praxe	2003–2005	Vědecký pracovník na Ústavu stavební mechaniky Fakulty stavební VUT, Brno
	2006–dosud	Odborný asistent na Ústavu chemie Fakulty stavební VUT, Brno
Pedagogická činnost	Na pedagogické činnosti Ústavu chemie se podílí od roku 2004 a vyučuje formou přednášek i cvičení v následujících předmětech: BC01 – Stavební chemie BC01 – Building chemistry BC02 – Chemie stavebních látek V DSP oboru <i>Fyzikální a stavebně materiálové inženýrství</i> vyučuje povinně volitelný předmět DC62 – Fyzikální chemie silikátů. V rámci svého pedagogického působení vytvořil nebo byl spoluautorem 4 tištěných a 3 softwarových pomůcek pro výuku.	

Specializace

- Alkalicky aktivované materiály a geopolymery – příprava, mikrostruktura a vlastnosti
- Studium mikrostruktury a vlastností stavebních materiálů vystavených působení vysokých teplot
- Modelování degradačních procesů – karbonatace, koroze způsobená sírany a kyselým prostředím, zmrazování
- Modelování dotvarování betonu

Projekty a granty

V rámci odborné činnosti řešil nebo se podílel na řešení následujících grantových projektů:

- **103/03/1350 – „Komplexní spolehlivostní model předpovědi životnosti betonu“**
Odpovědný řešitel: Prof. Ing. Zdeněk Bittnar, DrSc.
Od 1. 1. 2003 do 31. 12. 2005
- **103/04/0139 – „Analýza vlastností alkalicky aktivovaných alumosilikátových materiálů namáhaných vysokými teplotami“**
Odpovědný řešitel: Prof. Mgr. Jan Toman, CSc.
Od 1. 1. 2004 do 31. 12. 2006
- **103/07/0034 – „Mechanické a trvanlivostní vlastnosti vysokohodnotných materiálů obsahujících alternativní silikátová pojiva“**
Odpovědný řešitel: Prof. Ing. Robert Černý, DrSc.
Od 1. 1. 2007 do 31. 12. 2009
- **103/08/P270 – „Vývoj a studium vlastností výbuchovzdorných materiálů“**
Odpovědný řešitel: RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.
Od 1. 1. 2008 do 31. 12. 2010
- **Výzkumný záměr VVZ MSM 0021630511 – „Progresivní stavební materiály s využitím druhotných surovin a jejich vliv na životnost konstrukcí“ – spolupráce na DT 12 „Alkalicky aktivované materiály“**
Odpovědný řešitel: Prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Od 1. 1. 2005 do 31. 12. 2011
- **Výzkumný záměr VVZ MSM 0021630519 – „Progresivní spolehlivé a trvanlivé stavební konstrukce“**
Odpovědný řešitel: Prof. RNDr. Ing. Petr Štěpánek, CSc.
Od 1. 1. 2006 do 31. 12. 2012
- **Výzkumné centrum 1M6840770001 – „Centrum integrovaného navrhování progresivních stavebních konstrukcí“ – spolupráce na DT 1.1.3 „Propracování metod navrhování konstrukcí na trvanlivost a spolehlivost“**
Odpovědný řešitel: Prof. Ing. Jiří Šejnoha, CSc.
Od 1. 1. 2005 do 31. 12. 2011

Publikační činnost

Během své odborné činnosti publikoval 11 článků ve vědeckých časopisech s IF, 11 recenzovaných článků v odborných časopisech, 24 příspěvků na mezinárodních a 40 příspěvků na domácích konferencích. Důkazem odborného ohlasu jeho vědecké práce je také 30 citací jiným autorem podle SCI v databázích *Thomson Reuters* a *Scopus*.

1 ÚVOD

Rozvoj infrastruktury rychle se urbanizujícího světa vedl v posledním desetiletí k velkému rozmachu stavebního průmyslu. Tento pokrok však vede k neustále většímu využívání přírodních zdrojů, které jsou omezeny, zvláště pak stavebnictví spotřebovává velké množství nerostných surovin pro výrobu stavebních látek. S tím úzce souvisí hledání souladu mezi materiálními a ekologickými potřebami společnosti. Ve stavebnictví budou ještě dlouho hrát hlavní roli pojiva na bázi portlandského cementu a vápna, jejichž výroba je energeticky náročná a nemalou měrou přispívá ke zvyšování emisí CO₂. Množství emitovaného CO₂ neúnosně nabývá, a proto je potřeba činit závazná rozhodnutí, která by stanovila podmínky rovnováhy mezi rozvojem průmyslu a ochranou životního prostředí. V souvislosti s tím je kladen důraz na vývoj nových materiálů s využitím druhotných a odpadních surovin, které nejenže umožní snižovat ekologickou zátěž prostředí, ale také nabídnou nové, dokonalejší vlastnosti.

Příkladem takovýchto materiálů jsou kompozity na bázi alkalicky aktivovaných aluminosilikátů, které mají velký potenciál pro využití ve stavební praxi a jejichž výzkumu bylo v posledních 20 letech věnováno po celém světě velké úsilí. Základním zdrojem aluminosilikátu v těchto pojivech bývají především druhotné suroviny jako vysokopecní struska nebo popílek, ale mohou to být i produkty primární výroby, například metakaolin. Jako aktivátory se používají nejčastěji křemičitany, hydroxidy a uhličitany sodné nebo draselné. Při tvrdnutí vznikají výjimečně stálé produkty, jejichž složení ovlivňuje řada faktorů, jako je chemické a fázové složení aluminosilikátového prekurzoru, druh, složení a koncentrace použitého aktivátoru, způsob ošetřování a další. Výsledný materiál má velmi dobré užitné vlastnosti a jeho největší výhodou ve srovnání s materiálem na bázi portlandského cementu je vysoká odolnost vůči korozi.

Pro využití alkalicky aktivovaných aluminosilikátů v inženýrské praxi je důležitá detailní znalost chování a vlastností těchto složitých systémů. Důležitým parametrem pro posouzení použitelnosti materiálu je také jeho odolnost vůči působení vysokých teplot a požáru. Anorganická pojiva jsou sice zcela nehořlavé materiály, ale jsou-li vystaveny velmi vysokým teplotám, podléhají degradačním procesům, které mají za následek zhoršení užitných vlastností. Hlavním cílem této práce bylo tedy přispět k poznání chování alkalicky aktivovaných aluminosilikátových materiálů při vysokoteplotním namáhání v rozmezí teplot 200–1200 °C a zhodnocení jejich vlastností ve srovnání s materiálem na bázi portlandského cementu. Kromě samotného pojiva je studován rovněž vliv použitého kameniva na vysokoteplotní chování studovaných kompozitů.

2 ALKALICKY AKTIVOVANÉ ALUMINOSILIKÁTY

První zmínka využití alkalických sloučenin v pojivových systémech sahá do roku 1908, kdy Kühnl zkoumal tuhnutí směsí složených z mleté granulované strusky a roztoku síranu sodného a později také uhličitánu draselného [1]. Na tuto práci navázali Chassevent [2] a především Purdon [3], který provedl první rozsáhlejší laboratorní studii bezslínkových cementů založených na strusce a roztoku uhličitánu sodného nebo alkalickém roztoku připraveném reakcí alkalické soli se silnou zásadou. Později v 50. letech se touto problematikou začal zabývat profesor Gluchovsky, který dovedl studium těchto materiálů až k praktickému využití ve stavebnictví v zemích bývalého Sovětského svazu. Gluchovsky poprvé popsal možnost využití pojiv na bázi aluminosilikátů s nízkým obsahem vápníku (jílů) aktivovaných alkalickým roztokem a tato pojiva pojmenoval „gruntocementy“ [4]. Od té doby byla provedena řada rozsáhlých výzkumů a byly nastoleny vývojové trendy pro přípravu a aplikace alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv a na nich založených kompozitních materiálů.

Od počátku 70. let 20. století se tomuto tématu věnuje také profesor Davidovits, jehož prvotním cílem byla příprava nehořlavých materiálů na bázi anorganických polymerů. Jeho výzkum je zaměřen zejména na materiály připravené alkalickou aktivací kalcinovaných jílových minerálů, především metakaolinu [5, 6]. Protože tyto materiály svým strukturním charakterem připomínají

přírodní zeolity a jsou připraveny tzv. geosyntetickými procesy, nazval je „geopolymery“. Nástupcem prof. Gluchovského ve výzkumu alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv na Ukrajině se stal prof. Krivenko. Ten prokázal, že při dostatečné koncentraci alkálií lze za normálních podmínek aktivovat jílové minerály a aluminosilikátová skla přírodního i technogenního původu s obsahem i bez obsahu vápenatých iontů a vytvořit tak voděodolná hydratovaná aluminosilikátová pojiva, která jsou analogická k přírodním zeolitům a slídám [8–9].

Během posledních deseti let došlo k prudkému rozvoji studia těchto materiálů i na dalších vědeckých pracovištích po celém světě. Mezi nejvýznamnější osobnosti, které se zabývají výzkumem geopolymérů patří van Deventer nebo Palomo a Puertas. Profesor van Deventer se věnuje především studiu geopolymérů na bázi elektrárenských popílků a jejich praktickému využití jako ekologičtější náhrady betonů na bázi portlandského cementu [10–13]. Jím vyvinutý materiál, který je vyráběn v Austrálii pod označením E-crete™, umožňuje snížit emise CO₂ spojené s výrobou až o 60 % ve srovnání s portlandským cementem [14]. Palomo a Puertas se zabývají mikrostrukturou a vlastnostmi alkalicky aktivovaných aluminosilikátů, ale také trvanlivostí a degradačními procesy těchto pojiv [15–19].

U nás byl průkopníkem ve vývoji a využití alkalicky aktivovaných struskových (AAS) pojiv profesor Brandštetr, který našel inspiraci u Gluchovského a navázal na jeho práci týkající se struskoalkalických betonů [20, 21]. Na konci 90. let se tematice geopolymérů začal věnovat také docent Škvára z VŠCHT v Praze, jenž zkoumal především možnosti alkalické aktivace popílků z vysokoteplotního spalování hnědého uhlí jako ekologické alternativy k materiálům na bázi portlandského cementu [22–25]. Několikaleté experimentální výzkumy vedly až k vytvoření nového materiálu, který byl označen jako POPbeton®. POPbeton® má ambice stát se novým stavebním materiálem využívajícím některé další odpadní materiály jako je například struska, drobný skleněný odpad, nebo může sloužit jako materiál k solidifikaci některých nebezpečných odpadních materiálů [26, 27].

Základem alkalicky aktivovaných aluminosilikátových materiálů jsou suroviny, které nejsou samy o sobě schopny hydraulického tuhnutí a tvrdnutí, ale při jejich reakci s vhodným aktivátorem vzniká pevná hmota s výraznými pojivými vlastnostmi. Použití vhodného aluminosilikátového prekurzoru je zásadním parametrem pro úspěšné vytvoření pevné hmoty procesem alkalické aktivace. Pro tyto účely lze využít celou řadu jednak přírodních materiálů, ale i druhotných surovin s významnými pucolánovými nebo latentně hydraulickými vlastnostmi. Mezi nejběžněji používané aluminosilikátové prekurzory patří granulovaná vysokopeční struska, elektrárenské popílků, jak z vysokoteplotního, tak i fluidního způsobu spalování uhlí, dále různé druhy popela s vysokým obsahem amorfni aluminosilikátové fáze (popel ze slámy, popel z rýžových slupek), metakaolin a celá řada přírodních pucolánů (tufy, tufity, křemelina, diatomit), jejichž využití je dáno především místem výskytu. V této kapitole jsou popsány nejčastěji používané aluminosilikátové prekurzory jako je struska, popílek a metakaolin.

Jako aktivátory se obvykle používají alkalické hydroxidy nebo některé soli alkalických kovů. Gluchovsky [8, 28] rozdělil tyto látky podle jejich chemického složení do šesti skupin.

1. Hydroxidy – MOH ;
2. Soly slabých kyselin – M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF , atd.;
3. Křemičitany – $M_2O \cdot nSiO_2$;
4. Hlinitany – $M_2O \cdot nAl_2O_3$;
5. Hlinitokřemičitany – $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$;
6. Soly silných kyselin – M_2SO_4 .

Mezi komerčně snadno dostupné, a tedy nejčastěji používané aktivátory, patří NaOH, Na₂CO₃, Na₂O·nSiO₂ a Na₂SO₄. Při laboratorních studiích jsou využívány i draselné analogy těchto aktivátorů, především KOH a draselné vodní sklo, nicméně jejich komerční využití je značně limitováno jejich vysokou cenou. Výhodou je však nižší tendence k tvorbě solných výkvětů, neboť

draselné ionty jsou mnohem méně hydratovány než ionty sodné a díky vyšší hustotě náboje na povrchu iontů jsou mnohem lépe vázány ve struktuře pojiva [29].

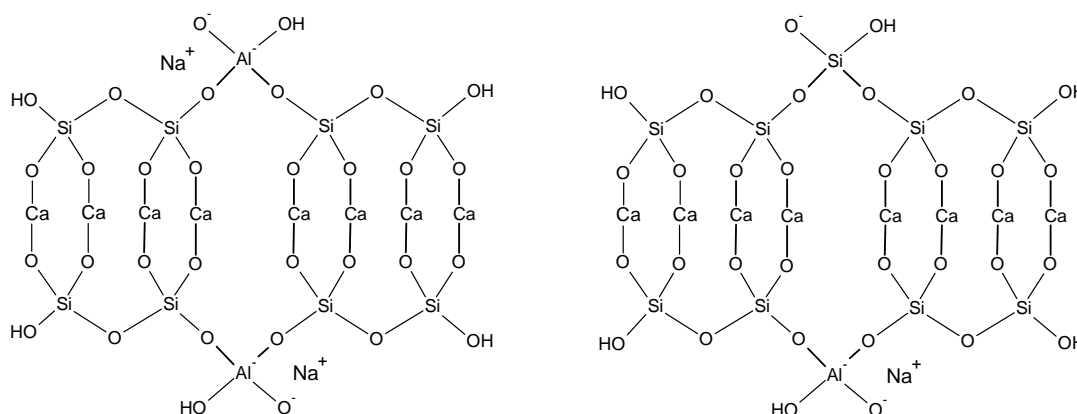
Na rozdíl od portlandského cementu, základní suroviny pro přípravu alkalicky aktivovaných aluminosilikátů, jako jsou struska, popílek a metakaolin, s vodou přímo nereagují. Pro nastartování jejich hydratace je nezbytná přítomnost aktivátoru (většinou alkalického), který zvýší pH záměsového roztoku a umožní tak propagaci hydratační reakce. Mechanismus alkalické aktivace je zcela odlišný od mechanismu hydratace portlandského cementu a závisí nejen na typu aluminosilikátového prekursoru, ale také na druhu aktivátoru. Z hlediska mechanismu a konečných produktů je nutné rozdělit popis alkalické aktivace do dvou samostatných částí:

1. alkalická aktivace latentně hydraulických pojiv s obsahem vápníku (struska)
2. alkalická aktivace pucolánů (popílek, metakaolin), tzv. geopolymerace.

2.1 ALKALICKÁ AKTIVACE STRUSKY

Struska vykazuje při styku s vodou latentně hydraulické vlastnosti, což znamená, že hydratuje pouze v přítomnosti látek silně zásaditého charakteru. Po přidání vody ke strusce dojde podobně jako u portlandského cementu nejprve k hydrolýze povrchu částic strusky a uvolnění vápenatých iontů z povrchu do roztoku. Vznikne tak roztok hydroxidu vápenatého. Koncentrace OH^- iontů v roztoku, a tím i hodnota pH, jsou však příliš nízké na to, aby umožnily hydrolýzu a přerušení kyslíkových můstků mezi tetraedry TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) ve struktuře melilitu. Pro nastartování další reakce je nutné zvýšení pH záměsového roztoku, které může nastat vznikem většího množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v případě směsných cementů, nebo přidávkem alkalického aktivátoru do záměsové vody v případě alkalicky aktivovaných aluminosilikátů.

Kondenzací primárních stavebních kamenů, jež vznikly alkalickým rozpouštěním melilitu, vzniká tzv. *dreierkette* struktura CSH gelu tvořená propojenými články, které se skládají ze tří tetraedrických jednotek, z nichž prostřední můstkový není koordinován atomy vápníku. Tetraedry AlO_4 se přitom nacházejí pouze v můstkových pozicích *dreierkette* struktury a fungují tedy jako spojovací prvky disilikátových skupin (Obr. 1) [30]. Střední délka řetězce je 7,07, což znamená, že ve struktuře se vyskytují převážně oktamer, s malým množstvím pentamerů, případně dimerů [31]. Tato struktura se vyskytuje i u produktů hydratace portlandského cementu [5, 31], ale převládající strukturou je dimer $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a lze tedy říci, že struska tvoří CSH gel s vyšším stupněm kondenzace [32–37]. Tento fakt může být i jednou z příčin lepší korozní odolnosti struskových pojiv.

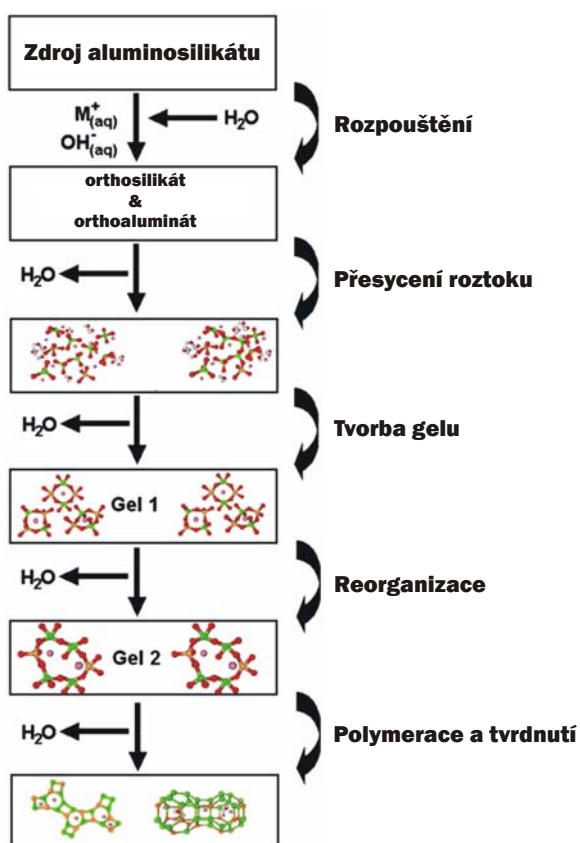


Obr. 1 *Dreierkette* struktura CSH gelu tobermoritového typu v aktivované strusce tvořená pentamery s můstkovými skupinami AlO_4 a SiO_4 .

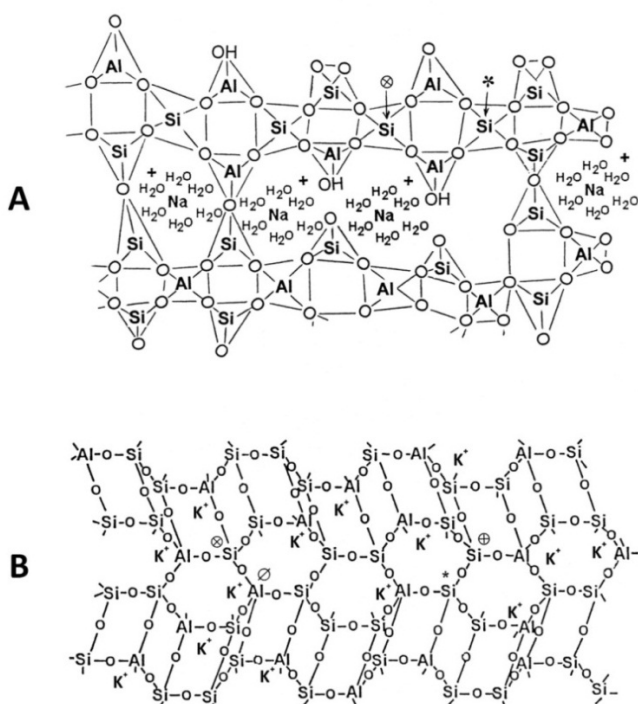
2.2 GEOPOLYMERACE

Geopolymerace je prakticky synonymum pro alkalickou aktivaci materiálů s pucolánovými vlastnostmi. Tento pojem zavedl Davidovits pro reakce aluminosilikátových prekurzorů, jež vedou k tvorbě polymerních struktur podobných přírodním minerálům [5]. Pucolány, na rozdíl od jiných pojiv, samy o sobě s vodou vůbec nereagují. Jejich struktura je tvořena dvoj- nebo trojrozměrnou polymerní sítí aluminosilikátů či samotného amorfního SiO_2 . Ačkoli mohou být vlastnosti a mikrostruktura aluminosilikátových prekurzorů a příslušných geopolymerů značně odlišné, reakční mechanismus a molekulární struktura geopolymerní hmoty se řídí stejnými principy [11].

Obrázek 2 ukazuje klíčové procesy, které jsou spřáhány a probíhají současně při přeměně pevné silikátové nebo aluminosilikátové struktury na syntetický alkalicky aktivovaný aluminosilikát. Rozpouštění aluminosilikátových prekurzorů je v podstatě procesem alkalické hydrolyzy kyslíkových můstků mezi jednotlivými polyedry. Rychlost rozpouštění je závislá, jak na samotné struktuře geopolymerního prekurzoru, tak na pH okolního roztoku. Amorfní látky mají vyšší hodnotu chemického potenciálu [38], a proto jsou mnohem reaktivnější než látky krystalické. Rychlost a míra rozpouštění také roste s rostoucí hodnotou pH, takže nejlepšími aktivátory geopolymerace jsou roztoky hydroxidů a křemičitanů alkalických kovů o $\text{pH} \approx 14$ [39–41]. Na základě výpočtu modelu parciálních nábojů se ukázalo, že při rozpouštění aluminosilikátu v zásaditém prostředí vznikají 3 typy částic: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ a $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$. Po nasycení roztoku primárními produkty rozpouštění nastává druhá fáze, kterou lze charakterizovat kondenzačními reakcemi za tvorby nových aluminosilikátových intermediátů (Obr. 3) [11, 42].



Obr. 2 Konceptní model procesu geopolymerace [11].

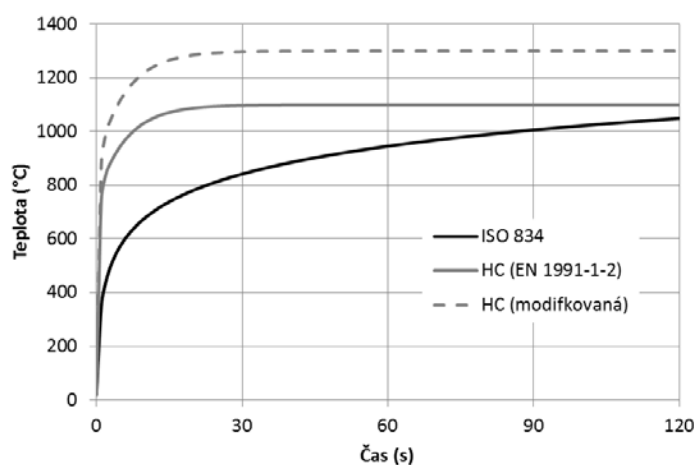


Obr. 3 (A) Semi-schematická struktura Na-poly(sialát-siloxonátu) [43]. (B) Síťová struktura K-poly(sialát-siloxonátu) [5].

Strukturní motiv geopolymery je pak nejvíce závislý na celkovém poměru atomů Si:Al. V literatuře pak byla prezentována celá řada strukturních modelů geopolymery, jež jsou založeny především na měření a interpretaci dat pořízených metodou ^{27}Al a ^{29}Si MAS NMR. Dva příklady struktury Na a K-poly(sialát-siloxonátu), tedy sodného a draselného geopolymery s poměrem Si:Al = 2:1, jsou uvedeny na obrázku 3.

3 PŮSOBENÍ VYSOKÝCH TEPLŮ NA BETON

Beton na bázi portlandského cementu je vyhledávaným materiálem především pro snadnou výrobu, transport, odlévání do různých tvarů, ale také pro své výborné mechanické vlastnosti, trvanlivost a poměrně dobrou odolnost vůči korozi. Ačkoliv je to nehořlavý materiál a hoření nijak nepodporuje, při zahřívání na vysoké teploty dochází k jeho postupné degradaci, což je provázáno především poklesem pevností a zhoršením dalších fyzikálních vlastností. Průběhy teplot při požárech jsou popsány tzv. požárními křivkami (Obr. 4). Tyto křivky jsou uvedeny v normativních dokumentech a závisí na typu hořlavého materiálu a také na prostředí, ve kterém k požáru došlo. Například křivka uvedená v normě ISO 834 [44, 45], popisující průběh teplot při požáru materiálů na bázi přírodních organických látek (celulosa), dosahuje nejnižších hodnot a je vhodná pro hodnocení požáru budov. Další dvě křivky dosahují vyšších maxim a odpovídají hoření uhlovodíků (např. některé plasty, benzín, chemické látky apod.) [46]. U obou křivek je patrný velmi strmý nárůst teploty během prvních několika minut po vypuknutí požáru, což může být velmi nebezpečné z hlediska tzv. „spallingu“ (explozivní odprýskávání krycí vrstvy betonu v důsledku působení vysokých teplot). Tento jev je největším problémem při záchranných pracích v postižených objektech, neboť ohrožuje nejen případné oběti, ale i záchranné složky. Největší nebezpečí vzniku spallingu je v tunelech, kde k samotnému hoření přispívá také komínový efekt, což vede k rychlému dosažení vysokých teplot, a tomu odpovídá i horní modifikovaná křivka [47].



Obr. 4 Standardní teplotní křivky při požáru.

4 DEGRADACE CEMENTOVÉHO POJIVA VLIVEM PŮSOBENÍ VYSOKÝCH TEPLŮ

Studium vlastností betonu zahřátého na vysoké teploty má velký význam pro posouzení trvanlivosti betonu dlouhodobě vystaveného vysokým teplotám nebo zasaženého například požárem. Kromě již zmíněného spallingu však dochází také ke změnám mikrostruktury, které lze studovat pomocí fyzikálně chemických metod jako je RTG difrakční analýza a infračervená spektrometrie.

Tab. 1 Fázové složení cementových past ihned po výpalu a ochlazení.

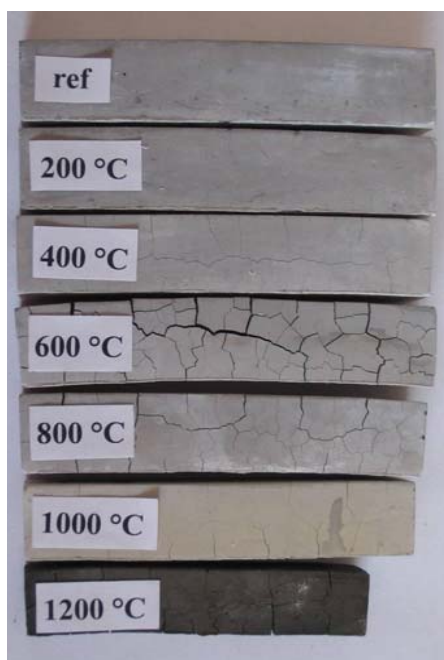
fáze/ vzorek	ettringit	monosulfát	sádrovec	anhydrit II	silicocarnotit	yeelimit	portlandit	kalcit	vaterit	volné vápno	C ₃ S	C ₂ S - larnit	C ₃ A	mayerit	C ₄ AF
Ref	+	+	+	-	-	-	+++	++	-	-	+	+	?	-	+
200 °C	-	-	-	-	-	-	+++	++	+	-	+	+	?	-	+
400 °C	-	-	-	-	-	-	+++	++	++	-	+	+	?	-	+
600 °C	-	-	-	+	-	-	++	+++	-	-	+	+	?	-	+
800 °C	-	-	-	++	-	-	+	+	-	?	+	+	?	-	+
1000 °C	-	-	-	-	++	-	-	-	-	+	+	++	?	++	++
1200 °C	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	+++	?	+	+++

Legenda: +++, ++, +... relativní obsah fáze (ve srovnání s ostatními vzorky)
 -... fáze ve vzorku není přítomna
 ?... přítomnost fáze ve vzorku nelze vyloučit

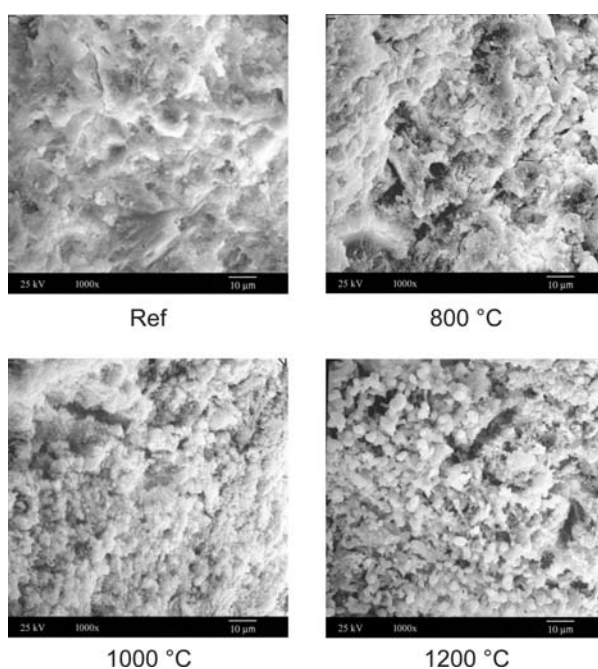
Přítomnost krystalických fází zjištěná pomocí difrakční analýzy je uvedena v tabulce 1. V nezahříváném vzorku cementové pasty byla nalezena difrakční maxima odpovídající přítomnosti ettringitu ($C_3A \cdot 3\text{CS} \cdot H_{32}$), monosulfátu ($C_3A \cdot \text{CS} \cdot H_{12}$), sádrovce ($\text{CS}H_2$), portlanditu (CH), kalcitu (CaCO_3), alitu (C_3S), larnitu (C_2S) a brownmilleritu (C_4AF). Při zahřívání některé difrakční píky zanikají. Jedná se především o difrakční píky příslušející ettringitu, monosulfátu a sádrovci, které byly zjištěny pouze v referenčním vzorku. Sádrovec podléhá dehydrataci za vzniku anhydritu II, který se dále rozkládá na CaO a SO_3 . Při teplotách nad 400 °C bylo rovněž pozorováno snížení intenzity difrakčních maxim odpovídajících portlanditu, který při těchto teplotách podléhá rozkladu za vzniku CaO a vody. Při teplotách nad 800 °C již difrakční píky portlanditu nejsou přítomny. Píky příslušející kalcitu nad 400 °C mírně zvýší svou intenzitu a při vyšších teplotách pak postupně zanikají díky rozkladu kalcitu na CaO a CO_2 . Počáteční vzrůst intenzity piků je pravděpodobně způsoben částečnou přeměnou rozloženého portlanditu na kalcit [48]. Volné vápno (CaO) bylo zjištěno ve vzorcích vypálených na teplotu 800 °C a výše. Vzniká z přeměn portlanditu, kalcitu a anhydritu II. Při teplotách nad 1000 °C byla zjištěna přítomnost piků příslušejících síranovým krystalickým fázím – silicocarnotitu ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$) a yeelimitu ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$). Rovněž přítomnost mayenitu ($C_{12}A_7$) a vzrůst intenzity difrakčních maxim odpovídajících larnitu a brownmilleritu je evidentní.

Jak ukazuje obrázek 5, v průběhu výpalu došlo k vizuálním změnám testovaných vzorků cementových past. V důsledku nepřítomnosti kameniva, které jinak přenáší a snižuje tahové zatížení pojiva, lze velmi dobře pozorovat tvorbu trhlin, které se začínají výrazně prokreslovat už při teplotách 400 °C. Zároveň se při teplotách nad 800 °C projevuje výrazné smrštění pojiva a dochází k barevným změnám u vzorků vypálených na 1000 a 1200 °C, což souvisí se strukturálními změnami pojiva a tvorbou nových mineralogických fází.

Snímky z elektronového mikroskopu také ukazují, jak se změnila morfologie cementové pasty po zahřátí na vysoké teploty (Obr. 6). Zatímco u referenčního vzorku je struktura CSH gelu znatelně kompaktní a prakticky se nemění při zahřívání až do teploty 600 °C, při 800 °C jsou již patrné morfologické změny. Postupně dochází ke změně charakteru mikrostruktury; jde především o smršťování pojiva spojené s tvorbou nových krystalických fází, což ve svém důsledku vede ke zvýšení porozity a zhoršení mechanických vlastností.



Obr. 5 Vzorky cementových past po výpalu.



Obr. 6 Snímky mikrostruktury cementových past zatížených vysokými teplotami.

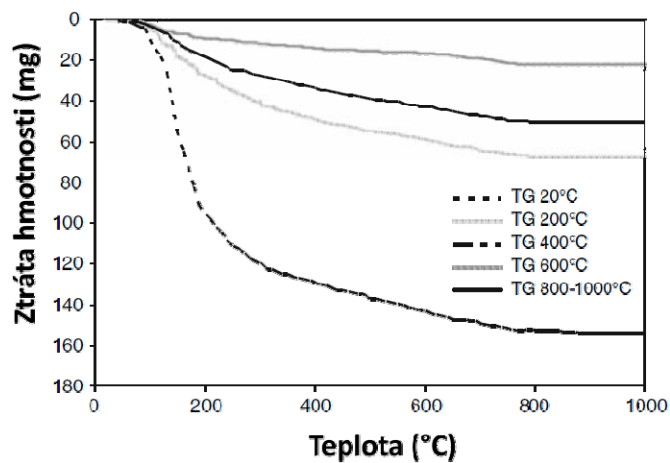
5 PŮSOBENÍ VYSOKÝCH TEPLŮ NA ALKALICKY AKTIVOVANÉ ALUMINOSILIKÁTY

Mezi nejběžnější alkalicky aktivované aluminosilikáty patří především alkalicky aktivované strusky (AAS), alkalicky aktivované popílky (AAP) a geopolymery na bázi metakaolinu. Materiály tohoto typu postupně nacházejí uplatnění v praxi a je jim věnována velká pozornost. Je tedy důležité zabývat se také otázkou stability těchto pojiv vystavených působení vysokých teplot, např. vlivem požáru. Molekulární struktura těchto pojiv je poněkud odlišná od té, jež je charakteristická pro hydratovaný portlandský cement, a proto lze předpokládat odlišné chování při zahřívání.

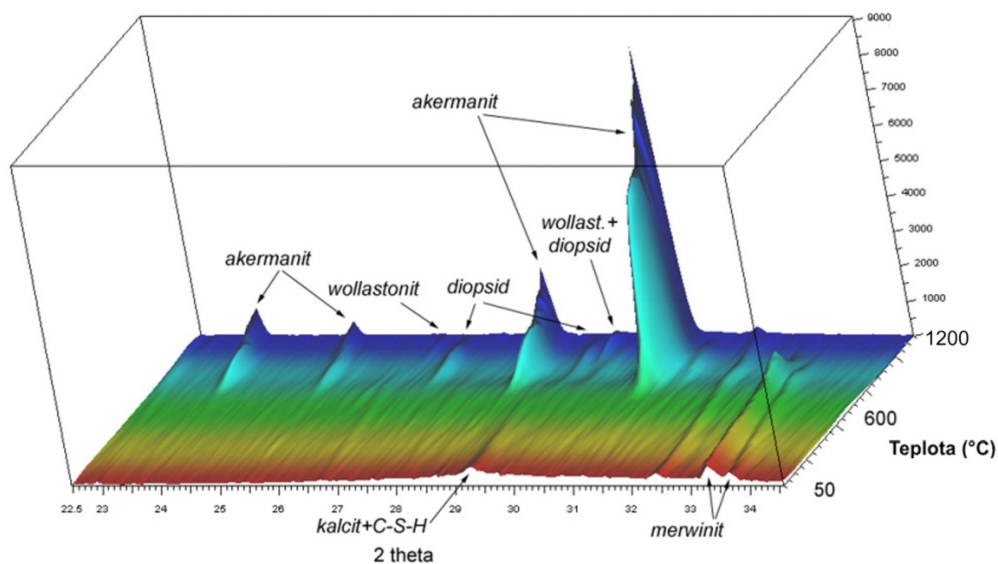
5.1 PŮSOBENÍ VYSOKÝCH TEPLŮ NA ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSKY

Degradaci AAS pojiva lze dobře pozorovat s využitím termogravimetrie. Obrázek 7 ukazuje srovnání termogravimetrických křivek AAS pojiva zahřívávaného na teploty do 1000 °C. Z tohoto srovnání vyplývá, že k dehydrataci pojiva dochází postupně až do teploty 800 °C, a tedy strukturální změny, jež se projevují při vyšších teplotách, již souvisejí s fázovými přeměnami.

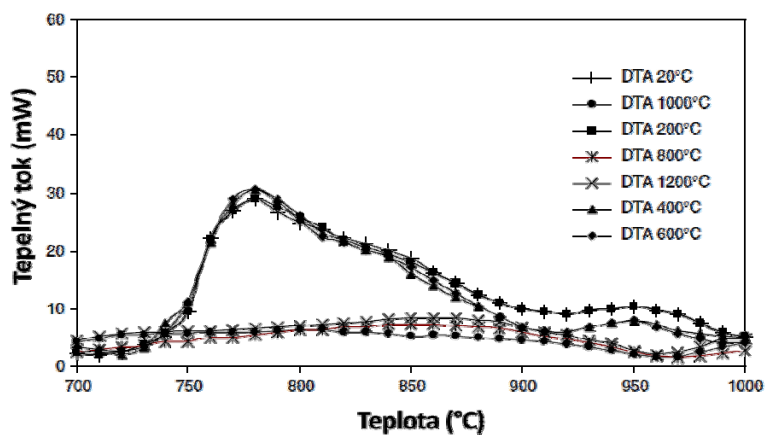
Fázové změny během zahřívání byly sledovány pomocí vysokoteplotní RTG difrakční analýzy (Obr. 8). Difúzní pík amorfni CASH fáze se zcela vytratí při 575 °C, ale amorfni fáze je ve struktuře pojiva stále dominantní. Hlavní krystalická fáze ve spektru, akermanit, začíná krystalovat při 710 °C, zatímco merwinit se pravděpodobně transformuje na diopsid. Ten se v materiálu objevuje v rozmezí teplot 710–1100 °C. Nad touto teplotou pak dochází k jeho přeměně na wollastonit a akermanit. Žádné další krystalické fáze zjištěny nebyly, a proto zbylý křemík a veškerý hliník se nacházejí v amorfni hmotě, jejíž obsah se snížil na 12,5 %. Z toho vyplývá, že převážná část původního CASH gelu se při teplotách 750–800 °C transformuje na krystalický akermanit. Tato krystalizace je doprovázena exotermickým efektem, který lze pozorovat na DTA křivkách (Obr. 9).



Obr. 7 Termogravimetrické křivky AAS zahříváných na teploty 200–1000 °C.

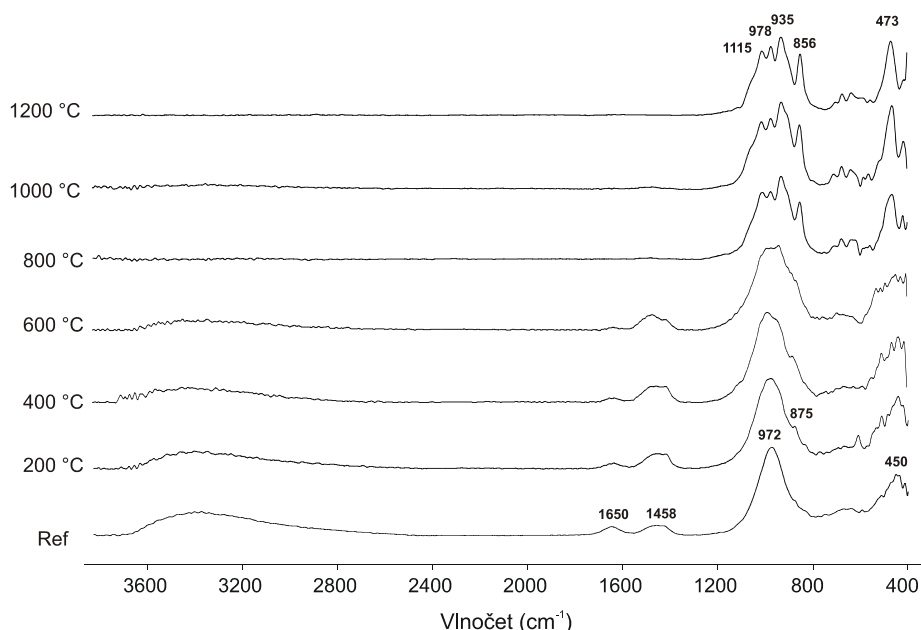


Obr. 8 Vysokoteplotní RTG záznam AAS pasty.



Obr. 9 DTA křivky AAS zahříváných na teploty 200–1200 °C. Exo-pík související s krystalizací akermanitu.

Vazebné uspořádání v AAS pojivu bylo studováno pomocí infračervené a MAS NMR spektroskopie. FT-IR spektra referenčního a zahříváných vzorků jsou uvedena na obrázku 10. Dominantní široký pás $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ lze přisoudit antisymetrickým valenčním vibracím vazeb Al–O a Si–O v tetraedrech TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) [49]. Tento pás ve skutečnosti tvoří obálku, jež vznikla superpozicí vibračních módů krystalické i amorfni fáze. Druhý intenzivní pás při $\sim 450\text{ cm}^{-1}$, který je typický pro geopolymery, přísluší deformační vibraci Al–O a Si–O [50]. Terminální OH skupiny a voda vázaná fyzikální adsorpcí a chemisorpcí je reprezentována širokým pásem se středem u 3200 cm^{-1} a slabým pásem u 1650 cm^{-1} . Málo intenzivní pás při 1458 cm^{-1} spolu s ostrým píkem při 875 cm^{-1} souvisejí s CO_3^{2-} skupinami z kalcitu, který je přítomen ve strusce, ale také v produktech karbonatace [51]. Přítomnost převážně širokých pásem naznačuje značnou neuspořádanost aluminosilikátové struktury.

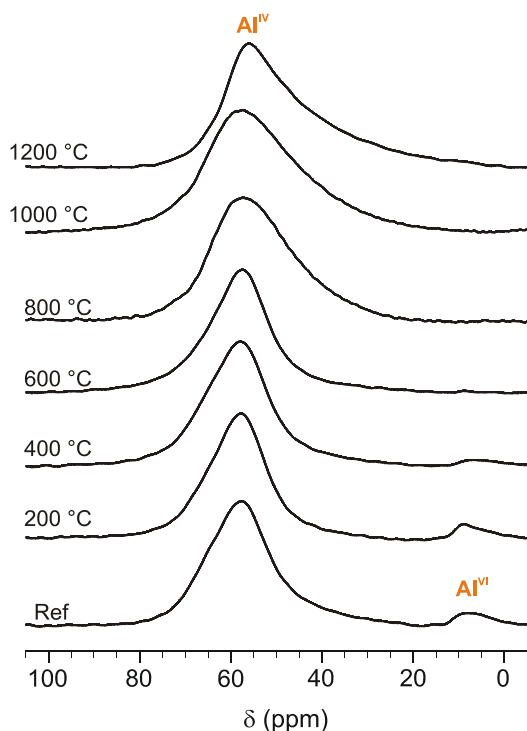


Obr. 10 FT-IR spektra AAS pojiva zahříváného na vysoké teploty.

Při zahřívání AAS pasty na teplotu 800 °C zcela vymizí široký pás νOH vibrací. To jen potvrzuje výsledky termogravimetrických měření, kdy dochází k úplnému odpaření, jak volné, tak i konstitučně vázané vody. Množství uhlíčitanů se rovněž sníží díky termickému rozkladu, který začíná při 400 °C . Nejvýraznější strukturální změny však lze pozorovat v samotné aluminosilikátové struktuře v oblasti $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. Po zahřátí na 800 °C dojde k rozdělení širokého pásu, což souvisí se zvýšením uspořádanosti struktury, která je spojena s krystalizací akermanitu a dalších fází. Pás při 856 cm^{-1} pravděpodobně náleží antisymetrickým vibracím orthosilikátových skupin, jež byly pozorovány rovněž v ^{29}Si MAS NMR spektru. Intenzivní pás s vlnočtem 935 cm^{-1} reprezentuje valenční vibrace nemůstkových atomů kyslíku, především v disilikátových skupinách akermanitu, který krystalizuje při teplotách nad 700 °C . S tím souvisí také intenzivní pás deformačních vibrací Si–O–T vazeb v akermanitu [52].

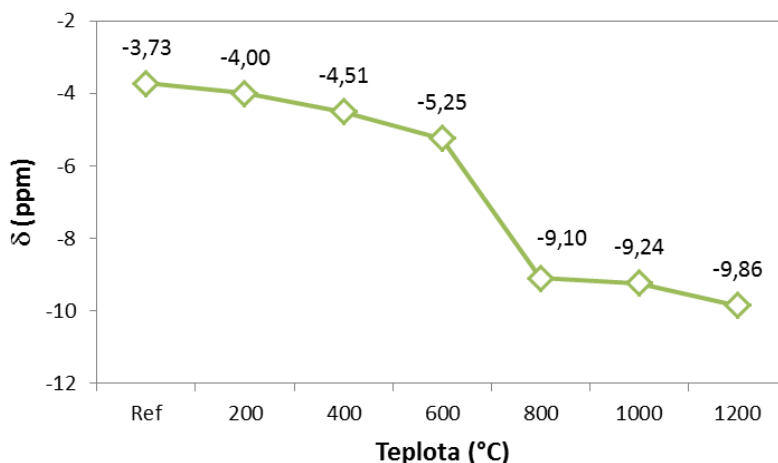
Na změny vazebných poměrů v AAS ukazují také výsledky ^{23}Na a ^{27}Al MAS NMR spektroskopie. ^{27}Al MAS NMR spektrum referenční pasty (Obr. 11) ukazuje na přítomnost dvou forem hliníku – v tetraedrické (AlO_4) a oktaedrické koordinaci (AlO_6). Hexakoordinovaných atomů hliníku, které jsou reprezentovány signálem s posunem 8 ppm , je však pouze malé množství a nachází se převážně v hydrotalcitu. Během zahřívání dochází k úplné přeměně veškerého hexakoordinovaného hliníku na tetrakoordinovaný, neboť při teplotách nad 400 °C již nebyly AlO_6

jednotky ve spektru pozorovány. Široký pík se středem při 57,9 ppm je výsledkem vysoce neuspořádané struktury [5], což jen potvrzuje fakt, že veškerý hliník se nachází v amorfni fázi.



Obr. 11 ^{27}Al MAS NMR spektra AAS pojiva zahříváného na vysoké teploty.

Zajímavé jsou také výsledky ^{23}Na MAS NMR spektrometrie. Sodné ionty jsou ve struktuře obvykle přítomny v hydratované formě jako $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2-8$), což umožňuje jejich snadný pohyb, jenž také vede k časté tvorbě výkvětů na povrchu materiálu [53]. S klesajícím počtem molekul vody v hydratačním obalu dochází k posunu hlavního signálu směrem k vyššímu poli [54]. To se také ukázalo během zahřívání AAS pojiva (Obr. 12). Odstraňování chemicky vázané vody probíhá relativně pomalu až do teploty 600 °C. Mezi 600–800 °C se pak objevuje výrazný skok v chemickém posunu, který ukazuje na úplnou ztrátu hydratačního obalu Na^+ iontů. Při 1200 °C jsou již Na^+ ionty zcela vázány ve struktuře podobně jako v běžném silikátovém skle.



Obr. 12 Chemický posun Na^+ iontů v AAS v závislosti na teplotě výpalu.

Srovnáme-li vliv teplot v rozmezí 200–1200 °C na mikrostrukturu a vazebné změny AAS materiálu a cementové pasty, můžeme nalézt částečné podobné chování, ale v některých ohledech jsou zde značné rozdíly. U AAS pojiva stejně jako u cementové pasty dochází nejprve k dehydrataci hlavní pojivové fáze, CASH gelu. Při vyšších teplotách pak dochází k zásadním strukturním přeměnám pojiva a krystalizaci nových fází. U AAS pojiva je hlavním procesem krystalizace akermanitu a malého množství diopsidu. Naopak cementová pasta obsahuje portlandit, který během rozkladu poskytuje reaktivní volné vápno, a zároveň rozkladem CSH gelu vzniká C₂S a C₄AF, které mají potenciál pro případnou rehydrataci [55]. Z hlediska molekulové struktury však AAS zahřátá na vysoké teploty obsahuje mnohem více kondenzovaných struktur než cementová pasta.

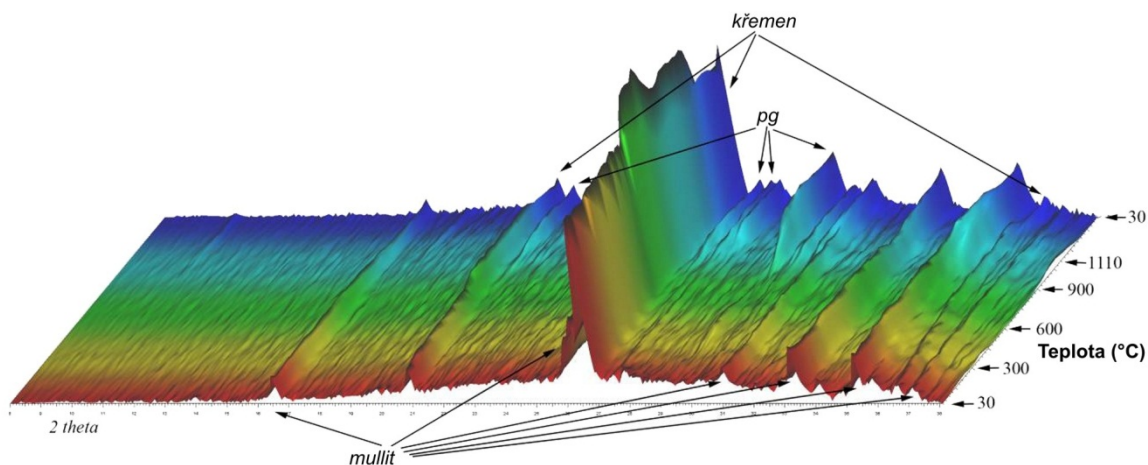
5.2 PŮSOBENÍ VYSOKÝCH TEPLŮ NA ALKALICKY AKTIVOVANÉ POPÍLKY

Alkalicky aktivované popílký (AAP) svou podstatou patří mezi geopolymery, protože jejich struktura se značně liší od struktury AAS. Z praktických důvodů však slovem „geopolymer“ jsou v této práci označovány pouze materiály na bázi metakaolinu. Podobně jako u jiných aluminosilikátových pojiv také AAP podléhá vizuálním změnám během výpalu na vysoké teploty. První změny v charakteru a barvě materiálu lze pozorovat u těles vypálených na 800 °C, kdy se materiál stává zvonivější na poklep a začíná se měnit i zbarvení. Tyto změny se pak nejvíce projeví po výpalu na 1000 °C, kdy materiál svým charakterem připomíná pálenou keramiku. Během zahřívání na vyšší teploty se však již projevuje vliv velkého obsahu alkálií, které snižují teplotu tání některých složek materiálu, což má za následek úplné roztavení testovaných těles, jak ukazuje obrázek 13.



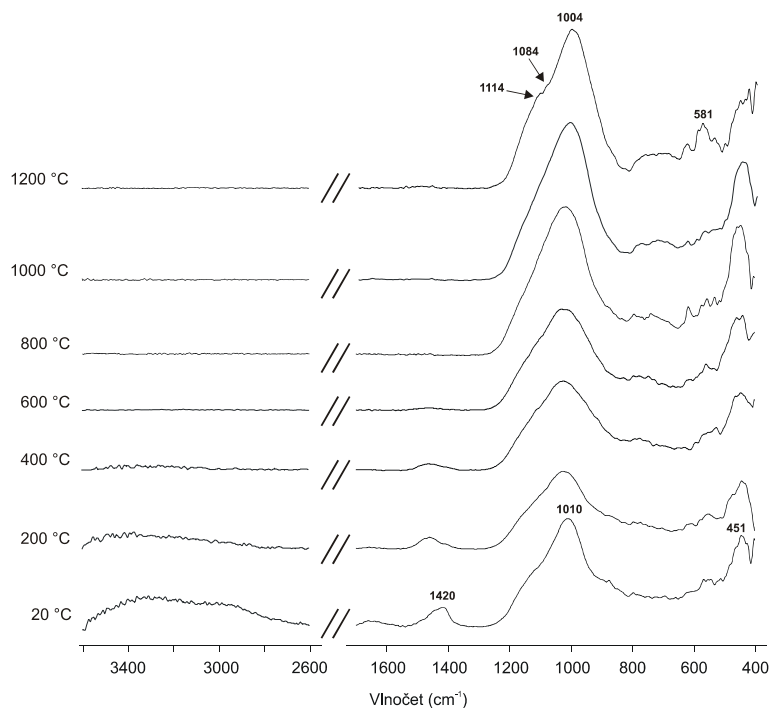
Obr. 13 Roztavení AAP materiálu během výpalu na teplotu 1200 °C.

Vysokoteplotní RTG difrakce provedená v rozmezí teplot 30–1110 °C ukázala na změny v obsahu krystalických látek během výpalu (Obr. 14). Na začátku byly hlavními krystalickými fázemi křemen a mullit pocházející z použitého popílku. Od teploty 900 °C začaly vznikat Na-plagioklasy, které pravděpodobně mají za následek smrštění a změnu charakteru materiálu. Kromě fázové přeměny křemene při 573 °C nebyly žádné další změny zaznamenány. Při pořízení difraktogramu hmoty roztavené během výpalu na 1200 °C bylo zjištěno, že kromě křemene zde převládají především Na-plagioklasy a nebyl již pozorován žádný mullit. To jen potvrzuje fakt, že jemně rozptýlený mullit reaguje s alkáliemi za vzniku plagioklasů, které mají nižší teplotu tání a při teplotách kolem 1200 °C způsobují roztavení alkalicky aktivovaného aluminosilikátu.



Obr. 14 Vysokoteplotní RTG difrakce alkalicky aktivovaného popílku.

Vliv vysokých teplot na strukturní uspořádání AAP byl sledován také s využitím FT-IR spektroskopie. Obrázek 15 vykresluje nejdůležitější části spekter v oblasti $400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, kde se nalézají pásy aluminosilikátového skeletu, a $2600\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ s pásy valenčních vibrací OH skupin. Je-li AAP pojivo vystaveno zvýšené teplotě dochází nejprve k dehydrataci, což se projeví vymizením širokého pásu při vysokých vlnočtech při teplotě 600 °C . Zároveň dochází také k rozkladu uhličitanu, který začíná při teplotě 400 °C a při 800 °C je již zcela rozložen. Strukturní změny aluminosilikátového skeletu nejsou v infračerveném spektru příliš patrné, lze však pozorovat posun vrcholu hlavního pásu směrem k nižším vlnočtům. Tento posun souvisí s částečnou depolymerací a reorganizací polymerní sítě pojiva, které je také doprovázeno vznikem plagioklasů. Boční pásy s vlnočty 1084 and 1114 cm^{-1} , které byly odkryty, přísluší vibracím SiO_4 skupin v křemenu a středně intenzivní pás s vlnočtem 581 cm^{-1} lze přisoudit deformačním vibracím kyslíkových můstků ve skeletu Na-plagioklasu. FT-IR spektra tedy jen potvrzují závěry, které byly učiněny na základě vysokoteplotního RTG měření.

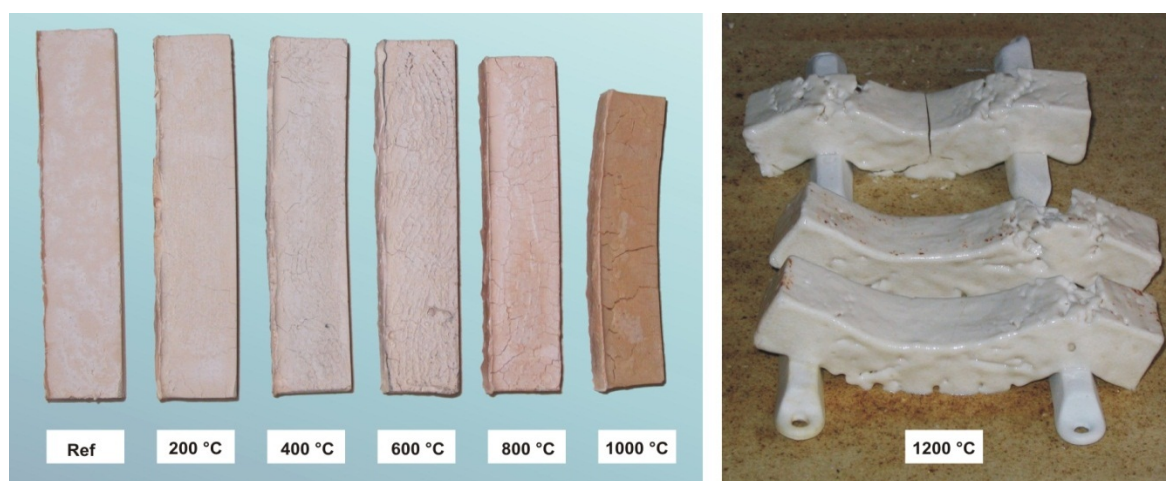


Obr. 15 FT-IR spektra AAP pojiva zahříváno na vysoké teploty.

5.3 PŮSOBENÍ VYSOKÝCH TEPLOT NA GEOPOLYMER NA BÁZI METAKAOLINU

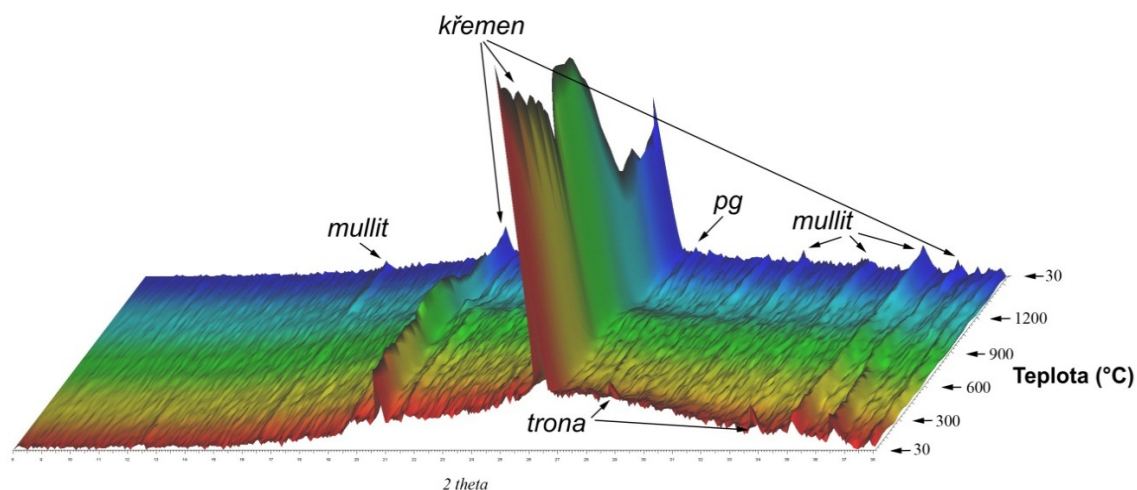
Geopolymery na bázi metakaolinu jsou považovány za materiály s významnou odolností vůči působení vysokých teplot [56, 57]. Jejich využití v praxi není zatím příliš rozšířeno a omezuje se především na speciální aplikace, např. při restaurování památek [58] nebo v nových progresivních technologiích (obložení výfukového potrubí, filtrační membrány aj.). Zkoumaný geopolymer byl připraven z metakaolinu Mefisto K05 (ČLUZ, a.s.), který byl aktivován sodným vodním sklem o silikátovém modulu 1,45. Molární poměr oxidů v geopolymerním materiálu je: 3,55 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$); 0,69 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$); 15,87 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$).

Vizuální změny geopolymerních past zahřátých na různé teploty jsou znázorněny na obrázku 16. Z porovnání těles je zřejmé, že během výpalu dochází k jejich značnému smrštění. Zajímavá je rovněž tvorba velkého množství trhlin, které se začínají objevovat už po výpalu na teplotu 200 °C. Zárodky těchto trhlin vznikají již v průběhu tvrdnutí geopolymerní směsi a při zahřívání dochází pouze k jejich rozevírání. Při teplotě 1200 °C již došlo k tavení a zborcení zkušebních těles, takže nebylo možné stanovit jejich mechanické parametry.



Obr. 16 Tělesa z geopolymerních past po výpalu.

RTG strukturní analýza tepelně namáhané geopolymerní pasty ukázala na přítomnost značného množství křemene, který se vyskytuje jako nečistota v samotném metakaolinu. Kromě toho byly zaznamenány také další krystalické fáze jako je mullit a trona, která vzniká v malém množství karbonatací přebytečných alkálií vlivem vzdušného CO_2 , a rovněž lze zaznamenat difúzní pík amorfni fáze geopolymerního pojiva (Obr. 17). Při zahřívání pak lze pozorovat krystalizaci plagioklasů, především albitu. Ten je však převážně součástí amorfni skelné fáze, která vzniká tavením matrice. Někteří autoři přitom uvádějí, že teplota tavení závisí na množství hliníku v geopolymerní matici s draselnými ionty, kdy s rostoucím poměrem Al/Si také roste stabilita geopolymery při teplotách nad 1200 °C [59].



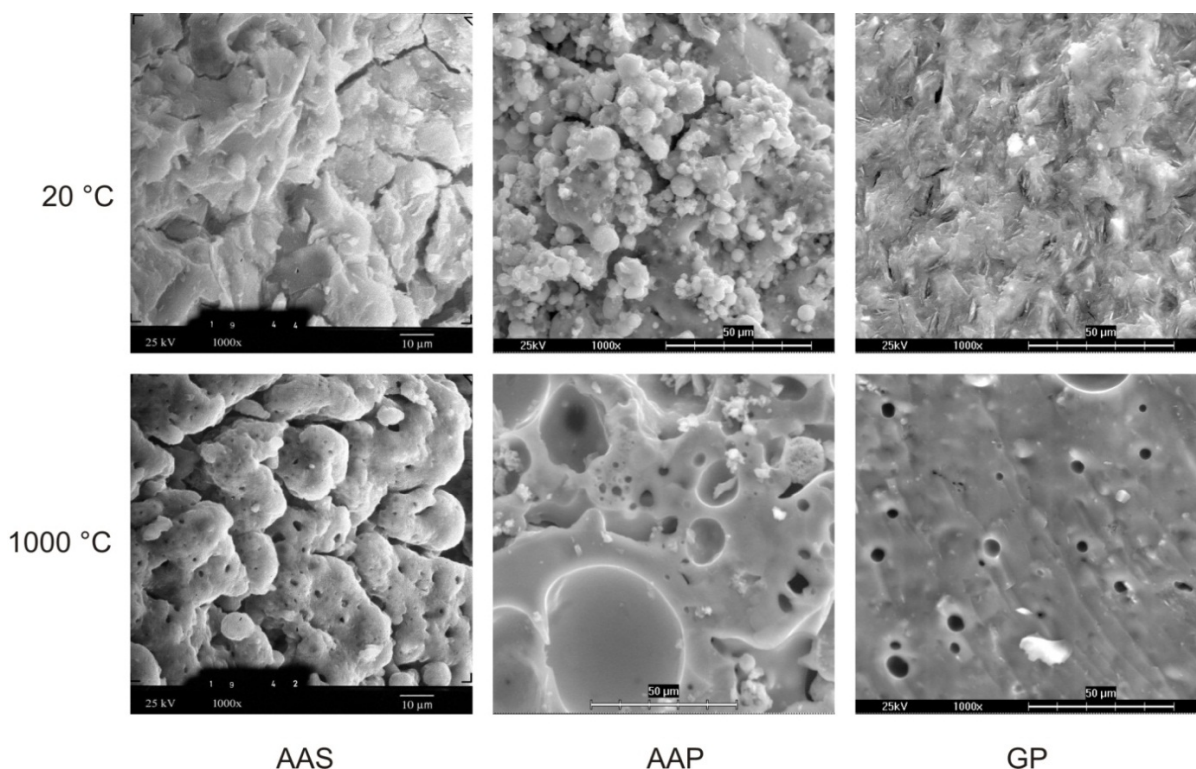
Obr. 17 Vysokoteplotní RTG záznam geopolymerního pojiva.

6 SROVNÁNÍ MECHANICKÝCH A STRUKTURNÍCH PARAMETRŮ TEPELNĚ ZATÍŽENÝCH STAVEBNÍCH MATERIÁLŮ

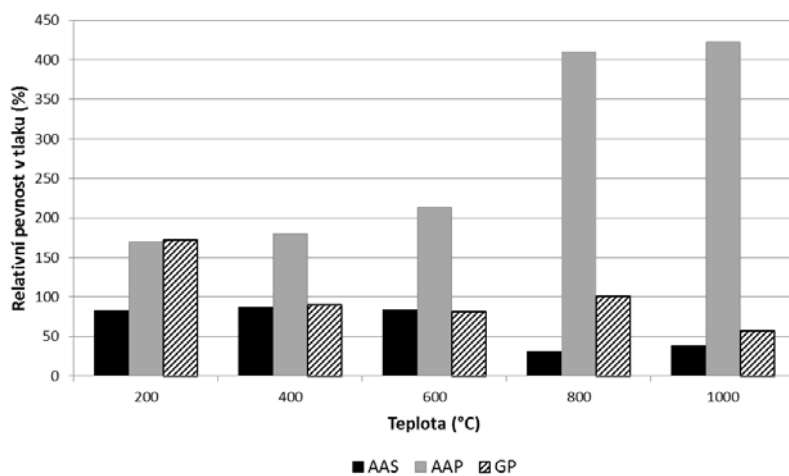
V této kapitole jsou diskutovány a vzájemně porovnány výsledky chování stavebních materiálů vystavených teplotám v rozmezí 200–1200 °C. Srovnáme-li různé druhy alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv, zjistíme, že jejich chování a vlastnosti při zahřívání na vysoké teploty jsou značně rozdílné. Je to důsledkem především odlišné struktury ztvrdlých produktů, a to jak chemické, tak i morfologické. Zatímco AAS pojivo obsahuje značné množství vápníku a jeho struktura má charakter CASH gelu, podobnému jako ve slínkovém pojivu, AAP a geopolymery na bázi metakaolinu (GP) vykazují charakteristickou prostorovou strukturu geopolymerní sítě. Poslední dva jmenované materiály se však liší obsahem krystalických příměsí a hlavně svou morfologií, jak ukazuje obrázek 18.

V průběhu zahřívání pak dochází k zásadním strukturním změnám. Zatímco AAS pojivo podléhá rozkladu vlivem jeho dehydratace a následné krystalizace akermanitu, u AAP a GP dochází k tavení a slinování matrice v důsledku přítomnosti velkého množství alkálií za vzniku skelné fáze. Množství a rychlost tvorby skelné fáze ovlivňuje především přítomnost mullitu, který reaguje s alkáliemi za vzniku plagioklasů. Tyto minerály mají relativně nízkou teplotu tání, což způsobuje deformace nebo dokonce úplné roztavení některých zkušebních těles zahříváných na teplotu 1200 °C, které již nelze následně podrobit testům mechanických vlastností.

Změny ve struktuře během zahřívání se samozřejmě odrážejí na mechanických vlastnostech studovaných materiálů (Obr. 19). Z hlediska absolutní pevnosti v tlaku dosahuje nejvyšší hodnoty alkalicky aktivovaná struska, ale při zahřívání její pevnost postupně klesá, až při teplotě 800 °C dosáhne svého minima. Pevnost geopolymery na bázi metakaolinu sice nejprve vzroste pravděpodobně v důsledku hydrotermální reakce, poté však stagnuje přibližně na úrovni referenční hodnoty, a teprve při teplotě 1000 °C výrazněji klesne na 57 % původní pevnosti. Naproti tomu alkalicky aktivovaný popílek vykazuje nejnížší absolutní pevnost v tlaku, při zahřívání však lze pozorovat zcela opačný trend. Vlivem strukturních změn dochází ke zpevnění matrice a postupnému nárůstu pevnosti. Po výpalu na teplotu 1000 °C má již tento materiál charakter pálené keramiky.



Obr. 18 Srovnání morfologie struktury alkalicky aktivované strusky, alkalicky aktivovaného popílku a geopolymery na bázi metakaolinu před a po výpalu na 1000 °C.

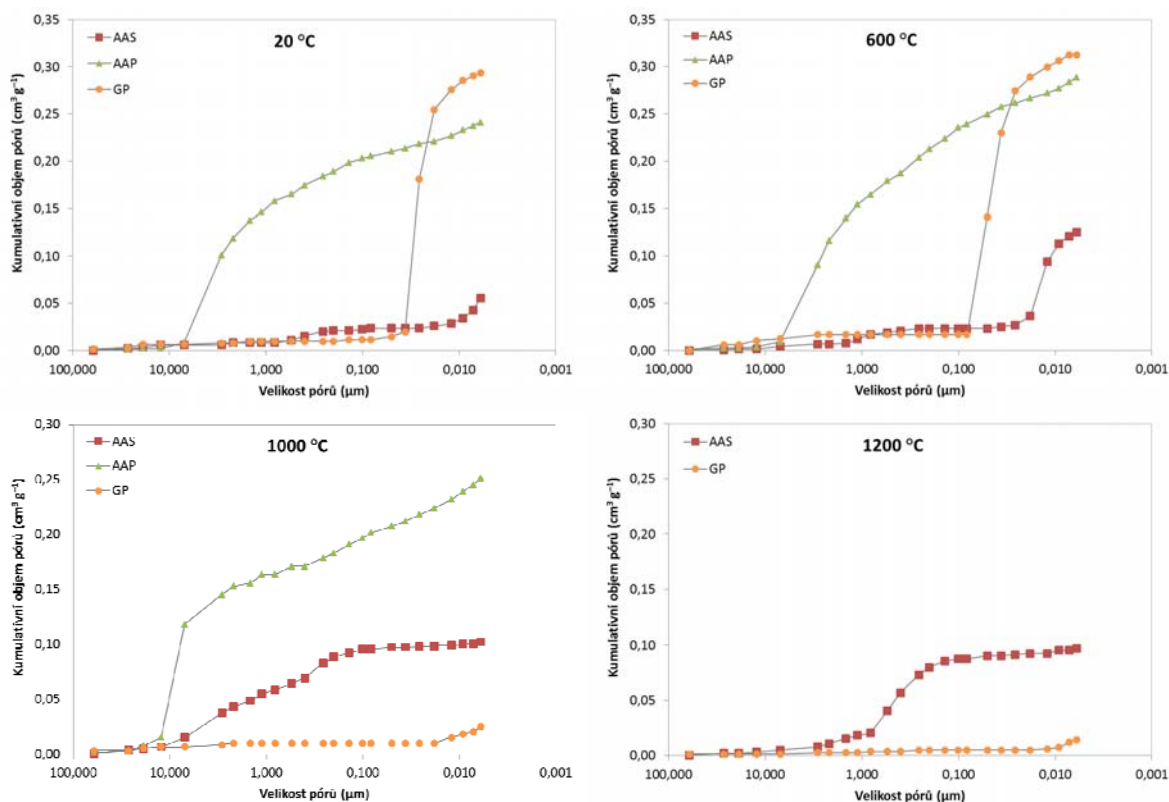


Obr. 19 Srovnání relativní pevnosti v tlaku třech druhů alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv v závislosti na teplotě výpalu. Hodnoty jsou vztaženy k referenčním pevnostem tepelně nezátížených materiálů.

Velmi rozdílná je rovněž porozita těchto materiálů, a to jak z hlediska celkového objemu pórů, tak i z hlediska jejich rozdělení. Jak ukazuje obrázek 20, kumulativní objem pórů u alkalicky aktivované strusky je výrazně menší než u dalších dvou materiálů a jejich velikost spadá do oblasti středních a gelových pórů. Alkalicky aktivovaný popílek a geopolymery na bázi metakaolinu se liší především různou velikostí pórů, neboť GP obsahuje výhradně malé póry, kdežto AAP díky kulovému tvaru často dutých částic obsahuje spíše větší póry. Při zahřívání na teplotu 600 °C, dojde k nárůstu objemu pórů u všech materiálů, ale největší změna se projeví u AAS, kde naroste objem malých pórů v důsledku dehydratace a smrštění pojiva. Při 1000 °C dochází k dalšímu

nárůstu velikosti pórů, které u GP přesáhnou měřitelnou oblast, a vlastní pojivo je tvořeno kompaktní skelnou fází bez jakýchkoli významných pórů. Při dalším zvýšení teploty se již distribuce pórů příliš nemění, ale kumulativní objem spíše mírně klesá. Vzhledem k tomu, že u AAP došlo při výpalu na 1200 °C k totálnímu roztavení materiálu, bylo již měření porozity ztuhlé taveniny z hlediska materiálové charakteristiky irelevantní.

Měření porozity dává velmi dobrou představu o struktuře materiálu, jeho případné korozní odolnosti, která je spojena s difúzí agresivních látek z prostředí, ale také může poskytnout cenné informace o termické stabilitě. Kromě toho lze na základě měření pórové struktury vysvětlit změny v mechanických vlastnostech, které jsou často jejím makroskopickým odrazem.



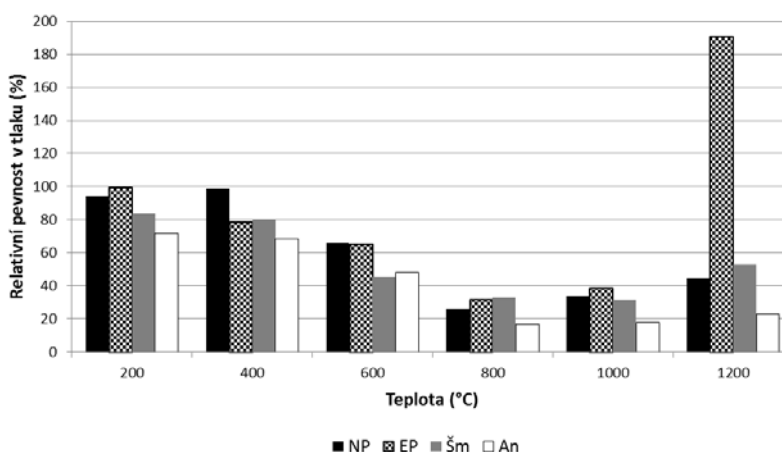
Obr. 20 Srovnání kumulativního objemu pórů třech druhů alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv v závislosti na teplotě výpalu.

Termické chování a vlastnosti stavebních materiálů ovlivňuje kromě samotné matrice také druh použitého kameniva. Především závisí na mineralogickém složení kameniva, zda neobsahuje minerály, které podléhají fázovým přeměnám při vysoké teplotě nebo reagují se samotnou matricí. Vliv kameniva na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti stavebních materiálů vystavených působení vysokých teplot lze dobře ukázat na příkladu kompozitů s alkalicky aktivovanou struskovou matricí.

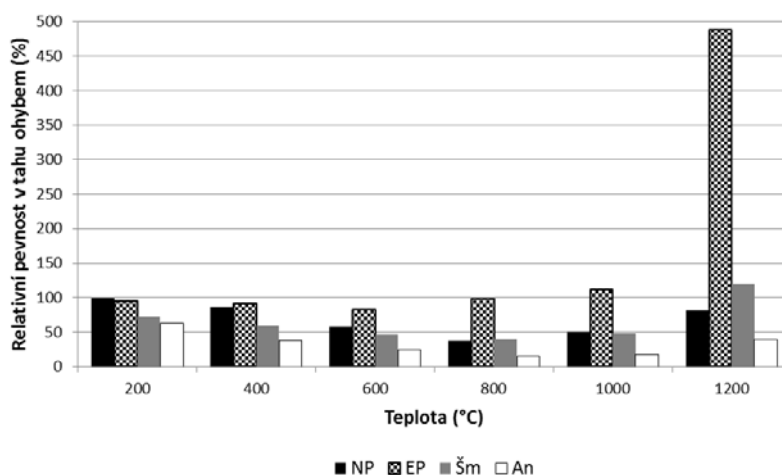
Srovnáme-li relativní pevnosti v tlaku sledovaných kompozitů, zjistíme, že vliv kameniva se začíná projevovat až při teplotách 600 °C a vyšších (Obr. 21). U kompozitu s křemenným pískem (NP) a částečně i se šamotem (Šm) lze pozorovat pokles pevnosti v důsledku objemových změn během fázové přeměny křemene při 573 °C. U šamotu je však tento efekt při vyšších teplotách částečně kompenzován slinováním matrice s jemnými podíly kameniva, které obsahuje také mullit. Nejvýrazněji se však tento efekt projeví u elektroizolačního porcelánu (EP), jenž sestává převážně z mullitu, a kde vlivem působení alkálií z matrice dochází k jeho natavení za vzniku sloučenin s keramickou vazbou, což vede k extrémnímu nárůstu pevnosti. Andalusit (An), ve srovnání

s ostatními typy kameniva, vykazuje nejhorší vlastnosti díky svému anizotropnímu chování a je tedy nejméně vhodným typem plniva pro kompozity vystavované působení vysokých teplot.

Pevnosti v tahu ohybem jsou nejvíce ovlivněny tvorbou mikrotrhlin, které působí jako koncentrátoři napětí a zhoršují tahové vlastnosti materiálů, ale vliv má také tvorba pevné vazby mezi maticí a kamenivem v důsledku reakce alkálií s přítomným mullitem, což naopak vede k výraznému zpevnění struktury některých kompozitů. Především materiál s elektroizolačním porcelánem vykazuje relativně vysoké hodnoty pevnosti v tahu ohybem, jež při výpalu na 1200 °C vzrostou na 4,5 násobek ve srovnání s referenční hodnotou. Naopak kompozit s andalusitem dosahuje jen velmi nízkých pevností, v důsledku tvorby značného množství trhlin již při vytváření pevné struktury materiálu a následného popraskání zkušebních těles při vyšších teplotách (Obr. 22).



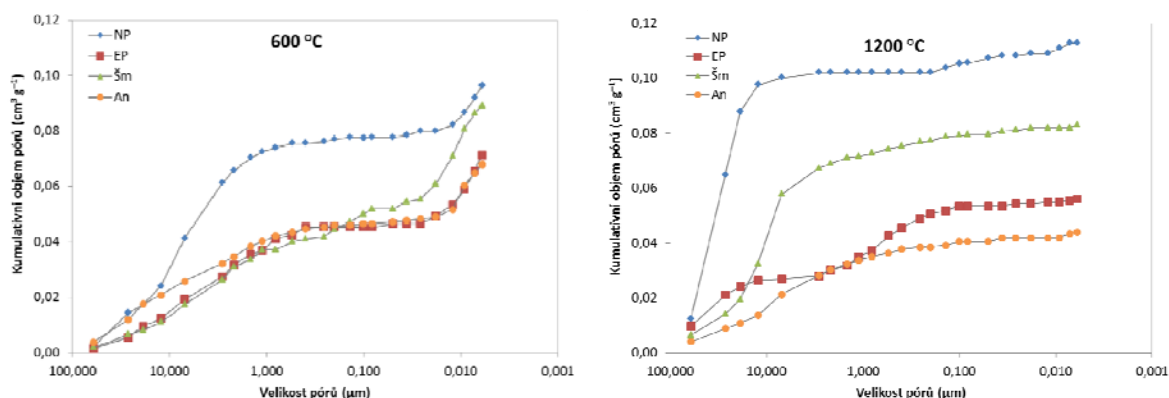
Obr. 21 Srovnání relativní pevnosti v tlaku kompozitů na bázi alkalicky aktivované strusky s různým typem kameniva v závislosti na teplotě výpalu. Hodnoty jsou vztaheny k referenčním pevnostem tepelně nezátížených materiálů.



Obr. 22 Srovnání relativní pevnosti v tahu ohybem kompozitů na bázi alkalicky aktivované strusky s různým typem kameniva v závislosti na teplotě výpalu. Hodnoty jsou vztaheny k referenčním pevnostem tepelně nezátížených materiálů.

Z hlediska rozdílů v porositě AAS kompozitů lze pozorovat především vliv obsahu křemene v kamenivu (Obr. 23). Při zahřívání na teplotu 600 °C dochází k fázové přeměně křemene a zvětšení objemu, což se projeví zvýšením celkového objemu pórů. Tento jev je samozřejmě nejvýraznější u kompozitu s křemenným pískem, ale v malé míře se projevil také u šamotu, který

rovněž obsahuje jemně rozptýlené částice křemene. Submikroskopická velikost těchto částic však způsobí nárůst objemu pouze u velmi malých pórů. Při výpalu na teplotu 1200 °C je uvedený rozdíl ještě markantnější, i když zde svou roli mohou hrát i další faktory, jako je reakce kameniva s maticí a její následné zhutnění.

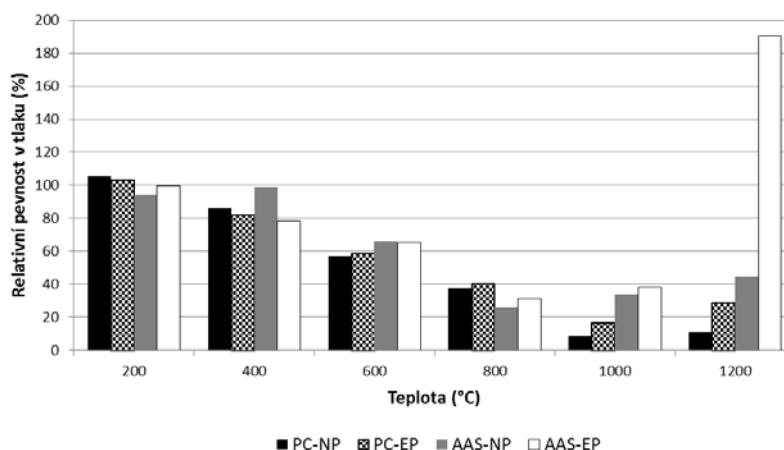


Obr. 23 Srovnání kumulativního objemu pórů kompozitů na bázi alkalicky aktivované strusky s různými typem kameniva po výpalu na teploty 600 a 1200 °C.

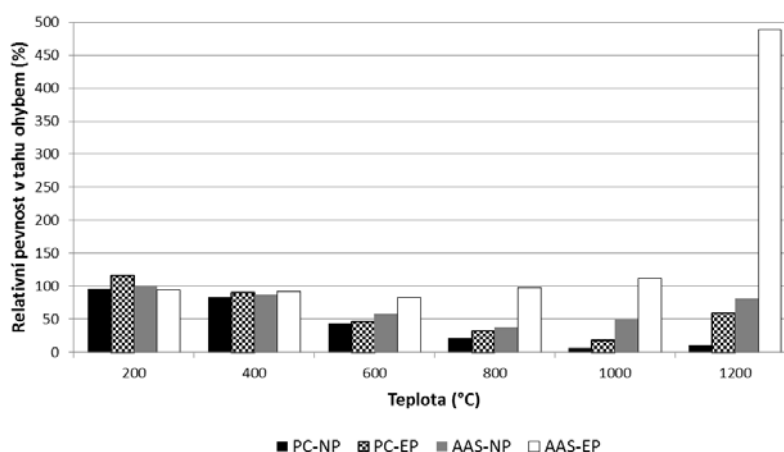
Pro posouzení možnosti většího využití alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv je důležité také srovnání vlastností těchto materiálů s běžně používanými materiály na bázi portlandského cementu. Za tímto účelem bylo provedeno srovnání vlastností a mikrostruktury cementových a AAS malt se dvěma typy kameniva, a to křemenným pískem a elektroizolačním porcelánem. Struskové pojivo bylo zvoleno pro toto srovnání z důvodu značné podobnosti chemické podstaty tohoto materiálu se zatvrdlým cementovým tmelem a také z důvodu většího potenciálu pro využití ve stavební praxi.

Relativní pevnosti v tlaku cementových a AAS kompozitů zahříváných do teploty 600 °C jsou si velmi podobné (Obr. 24). Výraznější rozdíly v chování, a z toho plynoucích mechanických vlastnostech, lze pozorovat až od teploty 800 °C. Při této teplotě jsou pevnosti AAS kompozitů na svém relativním i absolutním minimu, při zvyšování teploty však opět narůstají. Materiál na bázi portlandského cementu dosáhne minima svých mechanických vlastností při teplotě 1000 °C a v průběhu dalšího zvyšování teploty již pevnosti narostou jen nepatrně, a to bez ohledu na druh použitého kameniva. Naproti tomu u AAS kompozitu zahřátého na teplotu 1200 °C je vliv kameniva již nepřehlédnutelný. AAS obsahuje na rozdíl od slínkového pojiva volné alkálie, které jsou schopny reagovat při vyšších teplotách s některými složkami kameniva, především mullitem, za vzniku nových fází, které vedou ke zpevnění struktury. Negativním aspektem toho je však tavení pojiva, jež je spojeno s deformacemi stavebních prvků.

Rozdílnost obou materiálů se mnohem více projevuje na pevnostech v tahu ohybem. AAS materiál vykazuje obecně menší pokles pevností při výpalu na teploty 600–1200 °C, a při teplotách 1000 °C dokonce pevnost tahu ohybem překonává hodnoty naměřené u referenčních vzorků. Nejnižší hodnota naměřená pro PC-NP kompozit dosahuje pouze 7 % původní pevnosti, což je ve srovnání s minimální hodnotou 38 % u AAS-NP extrémně nízká hodnota, a to i v absolutním měřítku. Jak ukazuje obrázek 25, druh použitého kameniva má na tahové vlastnosti materiálu mnohem větší vliv než tomu bylo u pevnosti v tlaku. Ukázalo se, že eliminací křemenných podílů v kamenivu lze dosáhnout mnohem lepších mechanických vlastností i u tepelně namáhaného cementového kompozitu.

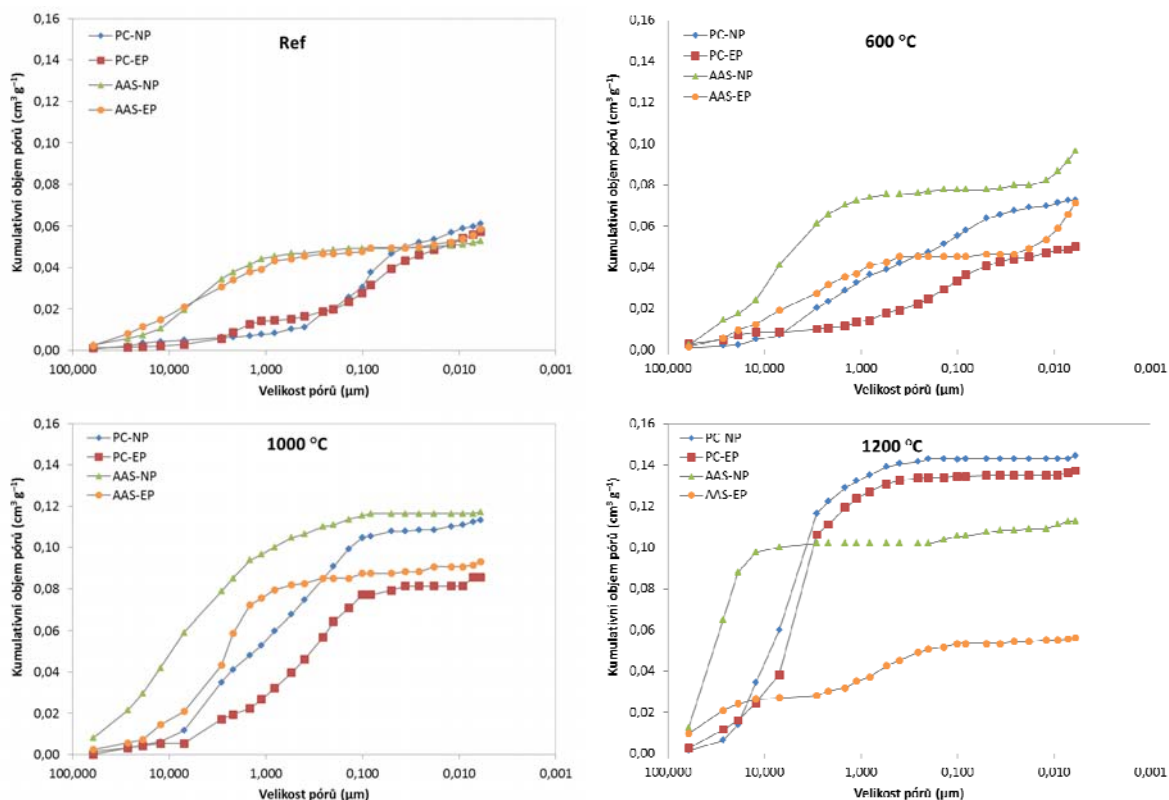


Obr. 24 Srovnání relativní pevnosti v tlaku kompozitů na bázi portlandského cementu a AAS s různým typem kameniva v závislosti na teplotě výpalu. Hodnoty jsou vztaženy k referenčním pevnostem tepelně nezátížených materiálů.



Obr. 25 Srovnání relativní pevnosti v tahu ohybem kompozitů na bázi portlandského cementu a AAS s různým typem kameniva v závislosti na teplotě výpalu. Hodnoty jsou vztaženy k referenčním pevnostem tepelně nezátížených materiálů.

Rozdíly v mechanických vlastnostech cementových a AAS materiálů jsou do značné míry odrazem jejich pórové struktury. Srovnáme-li pórovou strukturu tepelně nezátížených materiálů, vidíme, že v AAS matrici se vyskytují převážně velké póry o velikosti $>1 \mu\text{m}$ a malé póry téměř zcela chybí, kdežto cementový tmel obsahuje převážně střední kapilární a malé póry (Obr. 27). Tento zásadní rozdíl má vliv na chování materiálu při teplotním šoku. Zatímco materiály na bázi cementu velmi snadno podléhají spallingu, u AAS tento jev nebyl zaznamenán, a to ani při šokovém namáhání těles nasycených vodou. Větší otevřené póry v AAS matrici totiž umožňují snadnější regulaci tlaku vodní páry v průběhu dehydratace pojiva. Při zvyšování teploty narůstá u obou typů materiálu velikost i objem pórů, který je samozřejmě ovlivněn také druhem použitého kameniva. Při teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ se u cementového kompozitu ztrácí vliv kameniva na pórovou strukturu a kumulativní objem pórů je vyšší než u obou AAS kompozitů, což je také příčinou nižších pevností. Naproti tomu u AAS dochází při teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ke ztuhnutí matrice, tzn., že převládají velké póry, které svou velikostí zasahují i mimo měřitelnou oblast, a pórová struktura je za těchto podmínek nejvíce závislá na druhu použitého kameniva.



Obr. 27 Srovnání pórové struktury cementových a AAS kompozitů s různým typem kameniva v závislosti na teplotě výpalu.

Lze tedy konstatovat, že alkalicky aktivované aluminosilikátové materiály vykazují lepší odolnost vůči působení vysokých teplot ve srovnání s materiály na bázi portlandského cementu. Jako nejvhodnější se jeví kompozit s AAS maticí a šamotovým kamenivem, neboť tento typ kameniva již prošel výpalem při své výrobě, a je tedy stálý do teploty min. 1200 °C. Také na rozdíl od porcelánu u něj nedochází k tak intenzivnímu tavení celého kompozitu a deformaci těles při výpalu na teplotu 1200 °C.

Jedinou výhodou cementových materiálů je možnost opětovného zpevnění matrice vlivem rehydratace tepelně degradovaného cementového tmelu. Při rozkladu totiž vznikají fáze schopné hydraulického tuhnutí, které při vhodném ošetřování dokáží částečně obnovit CSH gel u materiálu vystaveného teplotám do 1000 °C, a tím do určité míry opět zvýšit jeho pevnost [55, 60, 61]. Při teplotě 1200 °C, která může být dosažena například při požáru tunelu, však již tento proces neproběhne a materiály s AAS pojivem dosahují výrazně lepších vlastností.

7 ZÁVĚR

Předložená habilitační práce je zaměřena na alkalicky aktivované aluminosilikátové materiály s ohledem na jejich vysokoteplotní chování. V posledních letech se stále více dostávají do popředí zájmu alternativní pojiva, která mají ve srovnání s materiály na bázi cementu do jisté míry odlišné vlastnosti, jejichž znalost je velmi důležitá při použití v praxi. Alkalicky aktivovaná aluminosilikátová pojiva jsou založena převážně na odpadních materiálech pocházejících z různých průmyslových odvětví; jedná se zejména o vysokopecní strusku nebo popílek z vysokoteplotního spalování uhlí. Využitím druhotných surovin se tyto materiály zařazují mezi takové, které jsou šetrnější k životnímu prostředí v porovnání s portlandským cementem. Tyto suroviny se v porovnání s portlandským cementem výrazně méně podílí na vzniku skleníkových plynů, zejména oxidu uhličitého. Hlavním přínosem této práce je zmapování mechanických vlastností a strukturních změn alkalicky aktivovaných aluminosilikátových materiálů vystavených teplotám v rozmezí 200–1200 °C a srovnání získaných výsledků s obdobnými materiály na bázi portlandského cementu.

V úvodní části habilitační práce je shrnut historický vývoj těchto materiálů s příklady realizací celé řady staveb, u kterých bylo využito pouze alkalicky aktivovaných pojivových systémů. V dalších dvou kapitolách je uveden přehled nejčastěji používaných aluminosilikátových prekurzorů a alkalických aktivátorů, mechanismy jejich vzniku, dále chemické a mineralogické složení, struktura a základní vlastnosti. Ve čtvrté kapitole pak je detailně popsán princip alkalické aktivace a geopolymrace, včetně uvedení vlivu různých faktorů na tvorbu pevné struktury a konečné vlastnosti zatvrdlých alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv. Řada poznatků, uvedených v úvodních kapitolách, byla přitom získána na základě autorovy experimentální práce a byla publikována v odborných časopisech a prezentována na mezinárodních fórech. Další kapitoly se již týkají stěžejního tématu práce, a to popisu struktury, chování a vlastností stavebních materiálů zahříváných na vysoké teploty.

Ačkoliv termické chování materiálů na bázi portlandského cementu je již celkem dobře známé, pro účely srovnání bylo nutné provést vlastní experimenty za srovnatelných podmínek a se stejnými druhy kameniva jako v případě alkalicky aktivovaných aluminosilikátů. Výsledky těchto experimentů potvrdily, že při zvýšené teplotě dochází k rozkladu a strukturním změnám pojiva, které jsou spojeny s poklesem pevností v tlaku a tahu ohybem, jejichž minimum je dosaženo při teplotě 1000 °C.

U alkalicky aktivovaných aluminosilikátů je termické chování silně odvislé od struktury ztvrdlého pojiva. Zatímco alkalicky aktivovaná struska má podobnou strukturu jako cementový tmel a při jejím zahřívání byl pozorován pokles pevností s minimem při teplotě 800 °C, alkalicky aktivovaný popílek vykazuje trend nárůstu pevností v důsledku zcela odlišné struktury, vedoucí k tvorbě kompaktní skelné fáze. U geopolymery na bázi metakaolinu je vystavení vysokým teplotám spojeno s extrémním smrštěním samotného pojiva. V průběhu zahřívání sice rovněž vzniká skelná fáze, což vede k tomu, že mechanické vlastnosti geopolymerní pasty nijak výrazně neklesají, ale ani nerostou, avšak v případě kompozitního materiálu má smrštění zásadní vliv na soudržnost geopolymerní matrice a plniva, což při teplotách nad 800 °C vede ke značnému poklesu pevností. Dalším negativním jevem, který se týká pojiv s typickou geopolymerní strukturou (AAP a GP) je tavení matrice a s tím spojené deformace stavebních prvků při zahřívání na teplotu 1200 °C. Tento jev je způsoben vznikem plagioklasů, především albitu, jehož teplota tání se pohybuje v rozmezí 1100–1120 °C.

Ve srovnání všech studovaných pojiv vychází alkalicky aktivovaná struska jako materiál nejvíce odolný vůči tepelnému namáhání do teploty 1200 °C. Je to jednak z toho důvodu, že u AAS nedochází k tavení samotného struskového pojiva, ale především, ve srovnání s materiály

na bázi cementu, nepodléhá spallingu ani při teplotním šoku, kdy je materiál zcela nasycen vodou, a dosahuje nejlepších mechanických vlastností.

Důležitým faktorem ovlivňujícím tepelné chování stavebních materiálů je také druh použitého kameniva. V této práci byl studován vliv čtyř druhů kameniva (křemenný písek, elektroizolační porcelán, šamot a andalusit) na vlastnosti tepelně namáhaných alkalicky aktivovaných aluminosilikátů. Všechny druhy kameniva jsou stále v silně alkalickém prostředí, ale jejich chování při zahřívání se liší. Hlavním problémem často používaného křemenného písku je jeho fázová přeměna spojená se změnou objemu při teplotě 573 °C, což způsobuje zvýšení porozity a zhoršení mechanických vlastností. Špatnou objemovou stálost má i andalusit, který navíc vykazuje anizotropní chování a způsobuje celkové popraskání kompozitu. Toto kamenivo se tedy ukázalo být zcela nevhodné, neboť kompozit s andalusitem vykazoval nejhorší mechanické vlastnosti při všech teplotách výpalu. Naproti tomu uměle vyrobené druhy kameniva, jako elektroizolační porcelán a šamot, jsou při vyšších teplotách objemově stálé. Nevýhodou porcelánu je přítomnost velkého množství mullitu, který snadno reaguje s alkáliemi za tvorby plagioklasů. Jemné podíly kameniva se tedy chovají podobně jako popílek a při teplotě 1200 °C dochází k jejich tavení, a tím i k deformacím zkušebních těles. Nejvhodnějším kamenivem pro vysokoteplotní aplikace se jeví šamot. Obsahuje sice křemen i mullit, takže se projeví nevýhody obou, ale v mnohem menší míře, a navíc se negativní vlastnost křemene přítomností mullitu zčásti kompenzuje. Při teplotě 1200 °C dochází k částečnému slnutí matrice s povrchem kameniva, čímž dojde k výraznému zpevnění kompozitu a nárůstu mechanických paramentů, ale nedochází již k deformacím těles, jako je tomu u elektroizolačního porcelánu.

Závěrem lze říci, že alkalicky aktivované aluminosilikáty vykazují velmi dobrou odolnost vůči působení vysokých teplot, případně požáru, a zvláště kompozity na bázi alkalicky aktivované strusky s vhodným typem kameniva mají velký potenciál uplatnit se v aplikacích, kde hrozí riziko vzniku požáru provázeného extrémními teplotami, jako například tunely, a z toho plynoucí důsledky pro bezpečnost lidí, ale i životnost samotné konstrukce. K lepšímu poznání a využití těchto materiálů by měly přispět i výsledky předložené práce.

8 LITERATURA

- [1] KÜHL, H. *Zement*, 1930, 19.
- [2] CHASSEVENT, L. Hydraulicity of slags. *Comptes Rendus*, 1937, **205**, 670-672.
- [3] PURDON, A. O. The action of alkalis on blast furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1940, **59**, 191-202.
- [4] GLUCHOVSKY, V. D. *Gruntosilikáty*, Budivel'nik, Kiev, 1959.
- [5] *on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev: Kiev State Technical University, Kiev, Ukraine, 1994, 131-149.
- [6] DAVIDOVITS, J. *Geopolymer chemistry & applications 2nd edition*. Institute Géopolymère, Saint-Quentin, 2008.
- [7] KRIVENKO, P. V. Influence of physico-chemical aspects of early history of a slag alkaline cement stone on stability of its properties. In *1st International Conference on Reinforced Concrete Materials in Hot Climates*, Dubai: United Arab Emirates University, Dubai, 1994.
- [8] KRIVENKO, P. V. Alkaline cements. In *1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev: Krivenko P., Kiev, 1994, 11-130.
- [9] SHI, C., KRIVENKO, P. V., ROY, D. *Alkali-activated cements and concretes*. Taylor & Francis, Oxon, 2006.
- [10] VAN JAARSVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J., LUKEY, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, 2002, **89**, 63-73.
- [11] 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 Material Science*, 2007, **42**, 2917-2933.
- [12] SOFI, M., VAN DEVENTER, J. S. J., MENDIS, P. A., LUKEY, G. C. Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs). *Cement and Concrete Research*, 2007, **37**, 251-257.
- [13] XU H., VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, **59**, 247-266.
- [14] The Zeobond Group. <http://www.zeobond.com>. [cit. 15. 4. 2012]
- [15] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., MONZÓ, M., VICENT, M., BARBA, A., PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **108**, 41-49.
- [16] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., GARCÍA-LODEIRO, I., PALOMO, A. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal of Material Science*, 2007, **42**, 3055-3065.
- [17] PALACIOS, M., PUERTAS, F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cement and Concrete Research*, 2007, **37**, 691-702.
- [18] PALOMO, A., GRUTZECK, M. W., BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes - A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, 1999, **29**, 1323-1329.
- [19] MIRANDA, J. M., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., GONZÁLEZ, J. A., PALOMO, A. Corrosion resistance in activated fly ash mortars. *Cement and Concrete Research*, 2005, **35**, 1210-1217.
- [20] TALLING, B., BRANDSTETR, J. Present state and future of alkali-activated slag concretes. In *3rd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, Trondheim: American Concrete Institute Special Publication, vol. 114, 1989, 1519-1545.
- [21] DOUGLAS, E., BRANDSTETR, J. A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 1990, **20**, 746-756.
- [22] ŠKVÁRA, F., KOPECKÁ, M. Properties of a cement based on alkali-activated slag. *Ceramics-Silikáty*, 1997, **41**, 29-34.

- [23] ŠKVÁRA, F., JÍLEK, T., KOPECKÝ, L. Geopolymer materials based on fly ash. *Ceramics-Silikáty*, 2005, **49**, 195-204.
- [24] ŠKVÁRA, F., KOPECKÝ, L., NĚMEČEK, J., BITTNAR, Z. Microstructure of geopolymer materials based on fly ash. *Ceramics-Silikáty*, 2006, **50**, 208-215.
- [25] ŠKVÁRA, F., KOPECKÝ, L., ŠMILAUER, V., BITTNAR, Z. Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**, 711-720.
- [26] POPbeton – anorganický aluminosilikátový polymer. <http://www.geopolymery.eu>. [cit. 15. 4. 2012]
- [27] ŠULC, R., STRNAD, T., ŠKVÁRA, F., SVOBODA, P., KOPECKÝ, L., ŠMILAUER, V., MYŠKOVÁ, L., BITTNAR, Z. Betony na bázi aluminosilikátových polymerů. *Beton TKS*, 2011, 69-75.
- [28] GLUCHOVSKY, V. D. *Slag-alkali concretes produced from fine-grained aggregate*, Vyssha shkola publisher, Kiev, 1981.
- [29] ŠKVÁRA, F. et al. Aluminosilicate polymers - influence of elevated temperatures, efflorescence. *Ceramics-Silikáty*, 2009, **53**, 276-282.
- [30] FAUCON, P. et al. Aluminum incorporation on calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 7796-7802.
- [31] RICHARDSON, I. G., BROUGH, A. R., GROVES, G. W., DOBSON, C. M. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. *Cement and Concrete Research*, 1994, **24**, 813-829.
- [32] WANG, S.-D., SCRIVENER, K. L. ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*, 2003, **33**, 769-774.
- [33] RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 2008, **38**, 137-158.
- [34] RICHARDSON, I. G. et al. Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS. *Journal of American Ceramic Society*, 1993, **76**, 2285-2288.
- [35] NONAT, A. The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 2004, **34**, 1521-1528.
- [36] WANG, S.-D., SCRIVENER, K. L. ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*, 1995, **25**, 561-571.
- [37] TAYLOR, H. F. W. *Cement chemistry*. Second edition. Thomas Telford, London, 1997.
- [38] NARKEVICH, I. I., NARKEVICH, V. I., ZHARKEVICH, A. V. Statistical modeling of a medium in amorphous and crystalline states. *Glass Physics and Chemistry*, 2000, **26**, 331-334.
- [39] PHAIR, J. W., VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering*, 2001, **14**, 289-304.
- [40] SWADDLE, T. W., SALERNO, J., TREGLOAN, P. A. Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. *Chemical Society Reviews*, 1994, **23**, 319-325.
- [41] RATTANASAK, U., CHINDAPRASIRT, P. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering*, 2009, **22**, 1073-1078.
- [42] RAHIER, H. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *Journal of Material Science*, 2007, **42**, 2982-2996.
- [43] BARBOSA, V. F. F., MACKENZIE, K. J. D., THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, **2**, 309-317.
- [44] ISO 834 Fire-resistance tests.
- [45] EN 1363-1 Fire resistance tests – Part 1: General requirements.

- [46] Eurocode 1 EN 1991-1-2 General actions – Actions on structures exposed to fire.
- [47] HAACK, A. Fire protection concepts for traffic tunnels: latest developments and recent research activities. In *Concrete for Transportation Infrastructure, Proceedings of the Int. Conf. Cement for Durable Concrete*, Dundee: Eds. Dhir R.K., Mc Carthy M.J., Caliskan S., Thomas Telford, London, 2005, 285-296.
- [48] STEPKOWSKA, E.T., BLANES, J.M., FRANCO, F., REAL, C., PÉREZ-RODRÍGUEZ, J.L. Phase transformation on heating of an aged cement paste. *Thermochimica Acta*, 2004, **420**, 79-87.
- [49] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, **86**, 207-214.
- [50] PHAIR, J.W., VAN DEVENTER, J.S.J. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, **66**, 121-143.
- [51] YOUSUF, M., MOLLAH, A., HESS, T.R., TSAI, Y.-N., COCKE, D.L. An FTIR and XPS Investigations of the Effects of Carbonation on the Solidification/Stabilization of Cement Based Systems-Portland type V with Zinc. *Cement and Concrete Research*, 1993, **23**, 773-784.
- [52] AGATHOPOULOS, S. et al. Structural analysis and devitrification of glasses based on the CaO–MgO–SiO₂ system with B₂O₃, Na₂O, CaF₂ and P₂O₅ additives. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**, 322-328.
- [53] ŠKVÁRA, F. et al. Aluminosilicate polymers - influence of elevated temperatures, efflorescence. *Ceramics-Silikáty*, 2009, **53**, 276-282.
- [54] MAEKAWA, H., SAITO, T., YOKOKAWA, T. Water in silicate glass: ¹⁷O NMR of hydrous silica, albite, and Na₂Si₄O₉ glasses. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 7523-7529.
- [55] CHROMÁ, M., ROVNANÍK, P., VOŘECHOVSKÁ, D., BAYER, P., ROVNANÍKOVÁ, P. Concrete rehydration after heating to temperatures of up to 1200 °C. In *XII DBMC – 12th International Conference on Durability of Building Materials and Components, Volume III*, Porto: FEUP, Porto, 2011, 1633-1639.
- [56] DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 1991, **37**, 1633-1656.
- [57] LYON, R. E. et al. Fire resistant aluminosilicate composites. *Fire and Materials*, 1997, **21**, 67-73.
- [58] HANZLÍČEK, T., STEINEROVÁ, M., STRAKA, P., PERNÁ, I. Geopolymer composites and restoration of baroque teracotta statue. In *2007 – Mezinárodní konference Alkalicky aktivované materiály – výzkum, výroba a využití*, Praha: Česká rozvojová agentura, o.p.s., Praha, 267-270.
- [59] BARBOSA, V. F. F., MACKENZIE, K. J. D. Synthesis and thermal behaviour of potassium silicate geopolymers. *Material Letters*, 2003, **57**, 1477-1482.
- [60] CHROMÁ, M. et al. Rehydratace malty po zahřívání na teploty do 1200 °C – krátkodobé ošetřování. *Dílčí výzkumná zpráva 1.1.3.2–P1*. Projekt CIDEAS, Vysoké učení technické v Brně, 2010.
- [61] CHROMÁ, M. et al. Rehydratace malty po zahřívání na teploty do 1200 °C – dlouhodobé ošetřování. *Dílčí výzkumná zpráva 1.1.3.2–P2*. Projekt CIDEAS, Vysoké učení technické v Brně, 2010.

ABSTRACT

Development of infrastructure led to a boom of building industry in recent decades. However, this industrial progress increases a demand of natural resources, which are limited, and especially building industry consumes huge amount of raw materials for the production of building materials. Lime and Portland cement will still be playing the main role in the future, although their production is energy demanding and contributes to increase of global CO₂ emissions. Development of new binders based on secondary raw materials is the way how to reduce the environmental impact of building industry and such materials can also offer new superior properties.

Alkali activated aluminosilicate materials fulfill both criteria and they have a great potential to be used in practice. They are based on aluminosilicate precursors, usually blast furnace slag, fly ash or metakaolin, which can be activated by alkali hydroxides, carbonates or the most preferably silicates. The mixture sets to form very stable products. Their properties depend on a number of factors such as chemical and mineralogical composition, type, composition and amount of alkali activator, curing conditions etc.

Detailed knowledge about behaviour and properties of these complex systems is important for the utilization of alkali activated aluminosilicates in everyday practice. One of the most important parameters for the assessment of serviceability of the material is a resistance against high temperatures and fire. The main objective of this work is to determine a thermal behaviour of alkali activated materials such as alkali activated slag or fly ash and metakaolin based geopolymer in the range of temperatures 200–1200 °C and to compare their properties with Portland cement based materials. Except for the investigation of binders themselves, composites with different types of aggregates (quartz, porcelain, fire clay, andalusite, and vermiculate) have been studied as well.

The thesis is divided into eight chapters. The first chapter presents an insight in history of alkali activated aluminosilicate materials and shows practical examples of their application. The next two chapters give a review of the most common aluminosilicate precursors and alkali activators. The fourth chapter explains a principle of alkali activation and geopolymerization, and shows several factors that affect the reaction course and the properties of hardened material. Final four chapters deal with the main topic of this thesis, i.e. description of the structure, behaviour and mechanical properties of building materials exposed to high temperatures.

Results of the experiments showed that alkali activated aluminosilicates have very good resistance against high temperature and fire. Especially, alkali activated slag composites with appropriate type of aggregate have a great potential to be utilized in applications with the risk of extreme fire such as tunnels and other underground structures. The best combination appeared to be alkali activated slag composite with fire clay aggregate. In comparison with Portland cement based materials it exhibits no spalling and reaches the best mechanical properties and stability after exposure to very high temperatures. Hopefully, this work will contribute to a better knowledge and utilization of alkali activated aluminosilicate materials.