



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-19-0490

Výskum a vývoj mnohozložkových cementových zmesí pre špeciálne konštrukčné materiály

Zodpovedný riešiteľ **prof. Dr. Ing. Martin T. Palou**

Príjemca **Ústav stavebníctva a architektúry SAV, v. v. i.**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Ústav stavebníctva a architektúry SAV, v. v. i., Dúbravská cesta 9, 84503 Bratislava,

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Department of Civil and Environmental Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea
Materials Research Centre, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova
464/118, Czech Republic

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

(1) SK 289147 B6 Názov: Spôsob prípravy čistej kubickej formy kryštalického analcímu
Majiteľ:

Ústav stavebníctva a architektúry Slovenskej akadémie vied, verejná výskumná inštitúcia,
Bratislava, SK;

Pôvodca:

Palou Martin T., prof. Dr. Ing., Stupava, SK;

Kuzielová Eva, Ing., PhD., Bratislava, SK;

Žemlička Matúš, Ing., PhD., Bratislava, SK;

Zástupca:

MAJLINGOVÁ & PARTNERS, s. r. o., Bratislava, SK;

(2) SK 289208 B6 Názov: Cementová zmes na použitie v hydrotermálnych vrtoch pri
teplotách medzi 200 a 300 °C

Zverejnené patentové prihlášky 13.04.202

Majiteľ:

Ústav stavebníctva a architektúry Slovenskej akadémie vied, verejná výskumná inštitúcia,
Bratislava, SK;

Pôvodca:

Palou Martin T., prof. Dr. Ing., Stupava, SK;

Kuzielová Eva, Ing., PhD., Bratislava, SK;

Žemlička Matúš, Ing., PhD., Bratislava, SK;

Zástupca:

MAJLINGOVÁ & PARTNERS, s. r. o., Bratislava, SK;

**Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce
výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače**

1. ADCA01 KUZIELOVÁ, Eva - SLANÝ, Michal - ŽEMLIČKA, Matúš - MÁŠILKO, Jiří - PALOU, Martin T. Phase Composition of Silica Fume-Portland Cement Systems Formed under Hydrothermal Curing Evaluated by FTIR, XRD, and TGA. In *Materials*, 2021, vol. 14, art. no. 2786. (2020: 3.623 - IF, Q1 - JCR, 0.682 - SJR, Q2 - SJR, Current Contents - CCC). (2021 - Current Contents). ISSN 1996-1944. Dostupné na: <https://doi.org/10.3390/ma14112786>. 21 citácií
2. ADCA02 PALOU, Martin T. - NOVOTNÝ, Radoslav - KUZIELOVÁ, Eva - ŽEMLIČKA, Matúš - ČEPČIANSKA, Jana - PODHORSKÁ, Janette. The influence of supplementary cementitious materials on the hydration of Dyckerhoff G-Oil cement. In *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, vol. 147, no. 18, p. 9935-9948. (2021: 4.755 - IF, Q1 - JCR, 0.639 - SJR, Q2 - SJR, Current Contents - CCC). (2022 - Current Contents). ISSN 1388-6150. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11444-y>. 2 citácie
3. ADCA03 KUZIELOVÁ, Eva - SLANÝ, Michal - ŽEMLIČKA, Matúš - MÁŠILKO, Jiří - ŠILER, Pavel - PALOU, Martin T. Thermal stability of the phases developed at high-pressure hydrothermal curing of class G cement with different pozzolanic and latent hydraulic additives. In *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, vol. 147, no. 18, p. 9891-9902. (2021: 4.755 - IF, Q1 - JCR, 0.639 - SJR, Q2 - SJR, Current Contents - CCC). (2022 - Current Contents). ISSN 1388-6150. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11254-2>. 2 citácie
4. ADCA04 KUZIELOVÁ, Eva - TATARKO, Miroslav - SLANÝ, Michal - ŽEMLIČKA, Matúš - MÁŠILKO, Jiří - NOVOTNÝ, Radoslav - PALOU, Martin T. Early and middle stages of multicomponent cement hydration under the effect of geothermal water and increased temperatures. In *Geothermics*, 2023, vol. 108, art. no. 102632, p. 1-13. (2022: 3.9 - IF, Q2 - JCR, 0.912 - SJR, Q1 - SJR). ISSN 0375-6505. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2022.102632> 1 citácia
5. ADCA05 SLANÝ, Michal - KUZIELOVÁ, Eva - ŽEMLIČKA, Matúš - MATEJDES, Marián - STRUHÁROVÁ, Alena - PALOU, Martin T. Metabentonite and metakaolin- based geopolymers/zeolites: relation between kind of clay, calcination temperature and concentration of alkaline activator. In *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, vol. 148, no. 20, p. 10531-10547. (2022: 4.4 - IF, Q1 - JCR, 0.753 - SJR, Q1 - SJR). ISSN 1388-6150. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12267-1>. 11 citácií
6. ADCA 06 KUZIELOVÁ, Eva - SLANÝ, Michal - ŽEMLIČKA, Matúš - MÁŠILKO, Jiří. Accelerated carbonation of oil-well cement blended with pozzolans and latent hydraulic materials. In *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, vol. 148, no. 19, p. 9963–9977. (2022: 4.4 - IF, Q1 - JCR, 0.753 - SJR, Q1 - SJR). ISSN 1388-6150. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12378-9>
7. ADCA07 TAWFIK, Taher Anwar - SLANÝ, Michal - PALOU, Martin T. Influence of heavyweight aggregate on the fresh, mechanical, durability, and microstructural properties of self-compacting concrete under elevated temperatures. In *Journal of Building Engineering*, 2023, vol. 80, art. no. 108104. (2022: 6.4 - IF, Q1 - JCR, 1.232 - SJR, Q1 - SJR). ISSN 2352-7102. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.108104>. 2 citácie
8. ADCA08 SADOVSKÝ, Zoltán - KRIVÁČEK, Jozef - SOKOL, M. A probabilistic identification of the buckling resistance of imperfect cylindrical shells in axial compression. In *Engineering Structures*, 2024, vol. 307, art. no. 117934. (2023: 5.6 - IF, Q1 - JCR, 1.661 - SJR, Q1 - SJR). ISSN 0141-0296. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2024.117934>
9. ADCA09 VENKATESWARA RAO, P. - PALOU, Martin T. - NOVOTNÝ, Radoslav - ŽEMLIČKA, Matúš - ČEPČIANSKA, Jana - CZIRÁK, Peter. Effect of four-component binder on characteristics of self-compacting and fibre-reinforced self-compacting mortars. In *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2024, published online. (2023: 3 - IF, Q2 - JCR, 0.585 - SJR, Q2 - SJR). ISSN 1388-6150. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13003-z> online
10. ADCA10 PALOU, Martin T. - PODHORSKÁ, Janette - JU, Minkwan - PARK, Kyoungsoo - ČEPČIANSKA, Jana - ŽEMLIČKA, Matúš - KOPLÍK, Jan - NOVOTNÝ, Radoslav. Formulation of mixture proportions and experimental study of heavyweight self-compacting concrete based on magnetite and barite. In *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2024, published online. (2023: 3 - IF, Q2 - JCR, 0.585 - SJR, Q2 - SJR). ISSN 1388-6150. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13418-8> online
11. ADCA11 TAWFIK, Taher Anwar - KAMAL, Alaa Hussein - FARIED, A. Serag.

Assessment of the properties of concrete containing artificial green geopolymer aggregates by cold bonding pelletization process. In Environmental Science and Pollution Research, 2024, vol. 31, no. 18, pp. 27329-27344. (2023: 1.006 - SJR, Q1 - SJR). ISSN 0944-1344. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32987-7>. 1 citácia.

12. ADMB01 PODHORSKÁ, Janette - PALOU, Martin T. - GMÉLING, Katalin - SZILÁGYI, Veronika - HARSÁNYI, Ildikó - SZENTMIKLÓSI, László. Experimental study of selected properties of heavyweight concrete based on analysis of chemical composition and radioactive elements of its components. In Solid State Phenomena : 18th International Conference on Silicate Binders, ICBM 2019, 2021, vol. 321 SSP, p. 113-118. (2020: 0.215 - SJR, Q3 - SJR). ISSN 1012-0394. Dostupné na: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.321.113>

13. ADMB02 PODHORSKÁ, Janette - PALOU, Martin T. Verification of the Physical and Mechanical Properties of the Heavyweight Concrete Used in the Shielding Construction of Reactor Casing at the Nuclear Power Plant. In Materials Science Forum, 2022, vol. 1070, p. 223-229. (2021: 0.211 - SJR, Q3 - SJR). ISSN 0255-5476. Dostupné na: <https://doi.org/10.4028/p-4nulnu>

14. Ing. Janette Podhorská (rod. Dragomirová); Development of Concrete Composites Based on Alternative Raw Materials for Massive Monolithic Structures, 2017-2022. Ing. Janette bola členkou riešiteľského tímu do obhajoby 25.8.2022. Ing. Janette Podhorská úspešne obhájila, získala rektorské ocenenie a ocenenie študentskej osobnosti roka v kategórii „Stavebníctvo, architektúra“.

15. Ing. Jana Čepčianska: Material Composition and Properties of Fiber-Reinforced Heavyweight Self-Compacting Concrete.

https://is.stuba.sk/auth/zp/zp_portal.pl?zp=82461;;vedouci=3891

Uplatnenie výsledkov projektu

Od roku 2018 je vytvorená vlastná webová stránka (www.geomat.sav.sk), ktorá slúži na zverejňovanie a propagovanie výsledkov projektu. Stránka je dostupná aj cez internú linku SAV a informácie na nej zverejnené sú pravidelne aktualizované.

Študenti zo Slovenskej technickej univerzity (Stavebnej fakulty a Fakulty chemickej a potravinárskej technológie) sú našimi stálymi hosťami, pretože dvaja riešitelia sa aktívne zúčastňujú pedagogického procesu na tejto univerzite. S témou projektu súviseli laboratórne postupy, semináre, bakalárske projekty, diplomové práce a prednášky.

V rámci programu SAV Týždeň vedy a techniky sme sa počas dňa otvorených dverí v roku 2020 na pracovisku ÚSTARCH SAV zamerali na prezentáciu laboratórií, popularizáciu výsledkov

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Projekt sa zaoberal vývojom viaczložkových cementových spojív pre špeciálne stavebné materiály, ako sú ťažké betóny, ťažké samozhutniteľné betóny, vláknom vystužené ťažké samozhutniteľné betóny (malta) a cementové tmely pre využitie v hlbokých geotermálnych vrtoch s náročnými podmienkami teploty a chemického zloženia. Vedecký cieľ bol zameraný najmä na určenie a pochopenie základných princípov hydratačných reakcií, vrátane kinetiky, fázovej rovnováhy a stability produktov hydratácie viaczložkových cementových kompozitov za normálnych a hydrotermálnych podmienok.

Podľa účelov využitia viaczložkových cementových kompozitov ich možno rozdeliť do nasledujúcich kategórií.

- Prvou oblasťou výskumu bol vývoj viaczložkových cementových kompozitov na báze portlandského cementu a prímiesí ako spojív pre ťažký betón, samozhutniteľný ťažký betón (malta) a vláknom vystužený samozhutniteľný ťažký betón. Zloženie viaczložkových kompozitov pre ťažký betón s tieniacimi účinkami najmä proti gama a neutrónovému žiareniu bolo optimalizované na základe hydratačného tepla a chemického zloženia vrátane rádioaktívnych prvkov jednotlivých betónových komponentov. Pre kompozity ťažkého samozhutniteľného (Fiber-Reinforced Heavy-Weight Self-Compacting Concrete – FRHWSCC) vláknom vystuženého boli použitý portlandský cement CEM I 42,5 R, ktorého časť bola nahradená jemne mletou granulovanou vysokopecnou troskou, veľmi jemne mletým vápnom a metakaolínu. Ako plnivo boli použité magnetitové a barytové kameniva, rozptýlené výstuže vo forme oceľových mikrovláken, uhlíkových nanotrubic a

polypropylénových vlákien. Optimalizáciou spotreby plastifikačných a stabilizačných prísad v navrhovaných zmesiach FRHWSCC sa v zmysle štandardov EFNARC študovali ich vzájomné pôsobenia na reologické vlastnosti čerstvých vzoriek, ako aj na vývoj krátkodobých, resp. dlhodobých pevnostných charakteristík.

- Druhou oblasťou výskumu bol vývoj viacložkových cementových kompozitov pre využitie v náročných hydrotermálnych podmienkach hlbokých geotermálnych vrtov na báze tradičného tamponážneho cementu G-Dyckerhoff (do 180 °C) a prímiesí. Hydratácia týchto kompozitov bola podrobne študovaná v laboratórnych podmienkach pri rôznych teplotách a v podmienkach simulujúcich konkrétne vrty na Slovensku vo vysokotlakovom laboratórnom autokláve. Cementové kompozity boli optimalizované na použitie vo vrtach pri teplotách od 200 do 300 °C so skutočným geotermálnym roztokom. Výsledkom je aj patent SK 289208 B6 s názvom „Cementová zmes na použitie v hydrotermálnych vrtach pri teplotách medzi 200 a 300 °C.“

- Treťou oblasťou výskumu, ktorá vznikla počas riešenia projektu, bola syntéza geopolymérno-zeolitových zmesí založená na optimalizácii vzťahu medzi typom ílu (bentonitu a kaolínu), teplotou kalcinácie a koncentráciou alkalického aktivátora. Takto pripravená optimalizovaná zmes bola autoklávovaná pri teplote 150 až 180 °C a tlaku 0,4 až 0,8 MPa, kde prebiehala geopolymerizácia a následne zeolitizácia in situ. Za presne definovaných podmienok prebiehala postupne premena geopolyméru cez primárne a nestabilné zeolitické fázy na stabilnú kubickú formu kryštalického analcimu. Výsledkom toho je patent SK 289147 B6 s názvom „Spôsob prípravy čistej kubickej formy kryštalického analcímu“.

Počet účastníkov riešiteľského kolektívu sa počas implementácie bol veľmi pohyblivý. Odchod pôvodných a príchod nových vedeckých pracovníkov narušili plynulý chod riešenia projektu na určitý čas. Okrem toho, pandémia COVID-19 značne spomalila laboratórne práce, účasť na domácich a medzinárodných konferenciách a pod. Napriek týmto negatívnym faktorom boli ciele stanovené v počiatočnom projekte dosiahnuté. Dôkazom úspešnosti riešenia projektu je množstvo vedeckých prác: 2 patenty, 24 ADCA, 2 ADMB, 9 AFC, 7 AFD, 6 AFG, 1 AFH, 3 BEE s 174 citačným ohlasom bez autocitácií (147 Citácie v databáze WOSE, 26 Citácie v databáze Scopus, 1 Citácie v domácich publikáciách registrované v citačných indexoch Web of Science Core Collection). Stojí za zmienku uviesť na správnu mieru, že nie všetky príspevky s poďakovaním projektu priamo súviseli s hlavnou témou projektu. Hlavným dôvodom bolo, že pri realizácii projektu vznikli nové a zaujímavé vedecké myšlienky, ktoré boli autori motivovaní experimentálne overiť a výsledky publikovať. Niektoré práce súviseli s inými témami, no boli čiastočne realizované vďaka zariadeniam finančne podporeným projektom APVV-19-0490. Preto boli v týchto prácach uvedené aj poďakovania projektu APVV-19-0490.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The project dealt with the development of multi-component cement binders for special construction materials such as heavyweight concrete, heavyweight self-compacting concrete, fiber-reinforced heavyweight self-compacting concrete (mortar), and cement grout for use in deep geothermal wells with demanding conditions of temperature and chemical composition. The scientific objective was mainly aimed at determining and understanding the basic principles of hydration reactions, including kinetics, phase equilibrium, and stability of hydration products of multicomponent cement composites under normal and hydrothermal conditions.

According to the purpose of applying multi-component cement composites, they can be divided into the following categories.

- The first area of research was the development of multicomponent cement composites based on Portland cement and admixtures as binders for heavyweight concrete, heavyweight self-compacting concrete (mortar), and fiber-reinforced self-compacting heavy concrete. The composition of multi-component composites for heavyweight concrete with shielding effects, especially against gamma and neutron radiation, was optimized based on heat of hydration and chemical composition, including radioactive elements of individual concrete components. For Fiber-Reinforced Heavy-Weight Self-Compacting Concrete (FRHWSCC) Portland cement CEM I 42.5 R was used, part of which was replaced by finely ground granulated blast furnace slag, very finely ground limestone, and metakaolin.

Magnetite and barite aggregates, scattered reinforcements in the form of steel microfibers, carbon nanotubes, and polypropylene fibers were used as filler. By optimizing the content of plasticizing and stabilizing additives in the proposed FRHWSCC mixtures, following the EFNARC standards, their interactions on the rheological properties of fresh concrete were studied, and the development of short-term or long-term strength characteristics.

- The second area of research was the development of multi-component cement composites for use in hard hydrothermal conditions of deep geothermal wells based on traditional G-Dyckerhoff oil-well cement (up to 180 °C) and admixtures. The hydration of these composites was studied in detail in laboratory conditions at different temperatures and in conditions simulating specific wells in Slovakia in a high-pressure laboratory autoclave. Cementitious composites have been optimized for application in boreholes at 200 to 300 °C with a real geothermal water solution. The result is the patent SK 289208 B6 titled "Cement mixture for use in hydrothermal wells at temperatures between 200 and 300 °C."

- The third area of research that arose during the project was the synthesis of geopolymer-zeolite mixtures based on the optimization of the relationship between the type of clay (bentonite and kaolin), the calcination temperature, and the concentration of the alkaline activator. The optimized mixture thus prepared was autoclaved at a temperature of 150 to 180 °C and a pressure of 0.4 to 0.8 MPa, where geopolymerization and subsequent zeolitization took place in situ. Under precisely defined conditions, the geopolymer gradually transformed through primary and unstable zeolitic phases into a stable cubic form of crystalline analcime. The result is the patent SK 289147 B6 entitled "Method of preparation of pure cubic form of crystalline analcime."

The number of participants in the solving team changed during the project implementation. The departure of the original and the arrival of new scientific workers disrupted the smooth running of the project implementation for a certain period. In addition, the COVID-19 pandemic has significantly slowed down laboratory work, participation in domestic and international conferences, etc. Despite these negative factors, the goals set in the initial project were achieved. The proof of the success of the project implementation is a number of scientific papers: 2 patents, 24 ADCA, 2 ADMB, 9 AFC, 7 AFD, 6 AFG, 1 AFH, and 3 BEE with 174 citations without self-citations (147 Citations in WOSE database, 26 Citations in Scopus database, 1 Citations in domestic publications registered in the Web of Science Core Collection citation indexes). It is worth noting that not all papers with the project acknowledgments were directly related to the project's main theme. The main reason was that new and interesting scientific ideas arose during the implementation of the project, which the authors were motivated to verify experimentally and publish the results. Some works related to other topics were partially realized thanks to facilities financially supported by the APVV-19-0490 project. Therefore, the acknowledgments of the APVV-19-0490 project were also mentioned in these works.