



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ÚLOHA SÍRANU ŽELEZNATÉHO JAKO
REGULÁTORU TUHNUTÍ A REDUKČNÍHO
ČINIDLA PORTLANDSKÉHO SLÍNKU**

THE ROLE OF FERROUS SULPHATE AS A SETTING REGULATOR AND A
PORTLAND CLINKER REDUCTION AGENT

ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Miroslava Mončeková

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

BRNO 2016

KLÍČOVÁ SLOVA

portlandský slínek, hydratace, redukce, šestimocný chrom, síran železnatý, substituce

KEYWORDS

Portland clinker, hydration, reduction, hexavalent chromium, ferrous sulfate, substitution

MÍSTO ULOŽENÍ

Ústav chemie materiálů FCH VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno

Obsah

ÚVOD.....	5
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	6
1.1 Slínkové minerály a jejich hydratace	6
1.2 Falešné vs. bleskové tuhnutí	7
1.3 Trikalciumaluminátové fáze AFt	7
1.4 Monokalciumaluminátové fáze AFm.....	8
1.5 Redukce šestimocného chromu.....	9
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	10
2.1 Studium hydratace portlandského slínku v přítomnosti síranu železnatého	10
2.2 Studium mechanismu zabudování chromu do hydratačních produktů C ₃ A fáze	11
2.3 Použité suroviny a materiály	12
2.4 Přehled nejpoužívanějších instrumentálních metod a popis přípravy vzorků.....	12
3 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	14
3.1 Charakterizace použitých surovin	14
3.2 Studium hydratace portlandského slínku v přítomnosti heptahydrátu síranu železnatého	14
3.2.1 Vliv přídavku síranu železnatého na redukci šestimocného chromu	14
3.2.2 Vliv přídavku síranu železnatého na vývoj pevností	18
3.2.3 Vliv přídavku síranu železnatého na vývoj hydratačního tepla	19
3.2.4 Vliv přídavku síranu železnatého na tvorbu hydratačních produktů	20
3.3 Studium mechanismu zabudování chromu do hydratačních produktů C ₃ A fáze	23
3.3.1 Hydratace C ₃ A v přítomnosti šestimocného chromu	23
3.3.2 Hydratace C ₃ A v přítomnosti šestimocného chromu a síranu železnatého	24
3.4 Shrnutí.....	26
4 ZÁVĚR	28
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	30
ŽIVOTOPIS AUTORA	31
PUBLIKAČNÍ ČINNOST.....	32
ABSTRAKT	35
ABSTRACT	36

ÚVOD

Portlandský cement je nejvíce používaným druhem cementu při výrobě betonu a malty. Surovinová moučka, skládající se ze surovin těžených přímo z povrchových lomů, obsahuje kromě žádoucích oxidů i řadu nežádoucích prvků. Mezi tyto prvky se řadí také chrom. Během výpalu slínku dochází k oxidaci chromu na toxický Cr^{6+} .

Výsledky předchozích výzkumů potvrzují, že nárůst Cr^{6+} nad přípustnou hranici 2 ppm způsobuje přidavek sádrovce k portlandskému slínku. Z tohoto důvodu je nutné k cementu přidávat i další látku, která by uvolněný chrom redukovala na třímocnou formu.

Hlavní myšlenkou této práce bylo úplné nahrazení přidávaného sádrovce k portlandskému slínku síranem železnatým. Síran železnatý byl zvolen na základě dvou kritérií. Prvním je přítomnost síranových iontů, které by měly plnit roli sádrovce – tedy regulátoru tuhnutí. Druhým kritériem je schopnost redukce Cr^{6+} přítomnými železnatými ionty. Motivací je použití pouze jedné látky při výrobě portlandského cementu namísto dvou, potřebných v současné době.

Práce sleduje vliv síranu železnatého na množství uvolněného Cr^{6+} při hydrataci portlandského slínku nejen v čerstvém betonu (příp. maltě nebo pastě), ale také v průběhu prvních dnů hydratace. Podrobně zkoumá hydratační procesy, které jsou odlišné od známých hydratačních procesů probíhajících v portlandském cementu. Značná část práce je také věnovaná objasnění mechanismu zabudování chromu a železa do hydratačních produktů směsi portlandského slínku a síranu železnatého. Z důvodu nízkých koncentrací těchto prvků a detekčních limitů dostupných analytických technik, byla tato část výzkumu prováděna v systému obsahujícím pouze jeden slínkový minerál – C_3A , který se nejvýznamněji účastní reakcí se síranovými a železnatými ionty.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 SLÍNKOVÉ MINERÁLY A JEJICH HYDRATAČE

Trikalciumsilikát a jeho hydratace

C_3S je díky svému největšímu objemovému zastoupení nejdůležitější složkou cementu, je nejvíce odpovědný za množství uvolněného hydratačního tepla, výsledné pevnosti cementu, jakož i dotvarování, smršťování a dalších vlastností cementu. C_3S se v závislosti na teplotě vyskytuje v 7 formách: 3 triklinické, 3 monoklinické a 1 romboedrická. C_3S je stabilní mezi 1250–1800 °C, a inkongruentně taje při 2150 °C. [1]

Dikalciumsilikát a jeho hydratace

C_2S je druhou nejobsáhlejší složkou v cementu a vyskytuje se v 5 polymorfních modifikacích. Při chlazení slínku je nutné zabránit přeměně β modifikace na γ , jelikož γ modifikace je hydraulicky neaktivní. Také dochází k nárůstu objemu asi o 10 %, což způsobuje rozpadání slínku. U rychle chlazených slínek se vyskytuje určitý obsah α modifikace, což se projevuje vysokými pevnostmi. Hydratace C_2S je velmi podobná hydrataci C_3S . [2]

Trikalciumaluminát a jeho hydratace

Reakce C_3A je silně ovlivněna přítomností sádrovce. Při hydrataci cementu bez obsahu sádrovce reaguje C_3A rychle a uvolňuje velmi mnoho hydratačního tepla. Hydratačními produkty jsou při teplotě okolo 20 °C nestabilní C_4AH_{19} a C_2AH_8 , které se dále rozpadají a přeměňují se na C_3AH_6 a vodu. Tyto produkty ve struktuře vytvářejí póry snižující výsledné mechanické vlastnosti cementu.



Při reakci cementu s obsahem sádrovce dochází ke vzniku ettrignitu. V počátečních fázích reakce tak vzniká především trisulfát ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$), označovaný jako Aft, jehož krystaly mají hexagonální tvar. Ten se při dostatku C_3A přeměňuje v pozdní fázi hydratace na monosulfát ($C_4A\bar{S}H_{12}$), označovaný jako AFm, mající tvar pseudohexagonálních destiček. [3,4, 5]



Kalciumaluminátferit a jeho hydratace

Reakce C_4AF je mnohem pomalejší než reakce C_3A a je výrazně ovlivněna množstvím železa. Podobně jako C_3A vytváří i C_4AF za přítomnosti sádrovce trisulfát, tuto reakci lze popsat následovně:



Tento vztah je platný pro pokojové teploty, při teplotě hydratace okolo 70 °C se C₄AF přeměňuje spíše na monosulfát. [3,4,5]

1.2 FALEŠNÉ VS. BLESKOVÉ TUHNUTÍ

Při hydrataci portlandského cementu s nedostatečným množstvím sádrovce, dochází k tzv. bleskovému tuhnutí (flash set). Bleskové tuhnutí se vyznačuje prudkým zatuhnutím pasty, betonu nebo malty a nelze jej vykompenzovat opětovným mícháním. Tento jev je doprovázen uvolněním velkého množství tepla. Výsledkem je systém hydratovaných kalciualuminát hydrátů, který dosahuje nízké výsledné pevnosti. Bleskové tuhnutí je ojedinělým jevem, protože množství sádrovce je přísně kontrolováno před samotnou expedicí cementu.

Falešné tuhnutí, neboli false set se projevuje rapidním tuhnutím pasty, betonu nebo malty bez uvolnění velkého množství tepla. Nastává v momentě, kdy část sádrovce je dehydratována při kontaktu s horkým slínkem, nebo vysokou teplotou při mletí. Opětovně pak dojde k rehydrataci za vzniku sádrovce při hydrataci cementu. Vzniklé dlouhé krystaly sádrovce způsobí zatuhnutí pasty. Zatuhnutí je možné rozehnat opětovným mícháním bez přidavku vody (obvykle po dobu 15 minut od zamíchání). Obecně se doporučuje, aby byla směs, kde dochází k falešnému tuhnutí zamíchána, ponechána cca 5 minut odstát a znovu promíchána. Tím by mělo dojít k eliminaci falešného tuhnutí. [6]

1.3 TRIKALCIUMALUMINÁTOVÉ FÁZE AFt

Trikalciumaluminátové fáze, neboli AFt (Al₂O₃-Fe₂O₃-tri) fáze, představují hydratační produkty se vzorcem [Ca₃(Al,Fe)(OH)₆·12H₂O]₂·(X)₃·y H₂O, kde y ≤ 2 a X představuje jednu vzorcovou jednotku s nábojem -2 anebo dvě aniontové jednotky s nábojem -1. Termín AFt znamená přítomnost tří CaX molekul. Tyto fáze vznikají za podobných podmínek jako je tomu u AFm fází, avšak při vyšším poměru CaX ku C₃(A,F) a zřídka kdy při teplotě nad 90 °C. Rozsah aniontů a kationtů, které jsou schopné zabudovávat se do struktury AFt fáze, je poměrně malý. Mezi nejznámější patří anionty uhličitánové a chromanové a z kationtů chromité a železité. Nejvýznamnějším a nejdůležitějším členem AFt fází je ettringit, který se tvoří v prvních minutách hydratace. [1]

Ettringit 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O

Struktura ettringitu je trubkovitého charakteru, sestavená z jednotlivých sloupců a kanálků. Sloupce se skládají z hlinitých oktaedrů a vápenatých mnohostěnů. Vápenaté mnohostěny mají tvar trojbokého hranolu, kde molekuly vody a hydroxidové skupiny zaujímají pozici všech čtyř vrcholů. Struktura sloupce je tvořena řetězcem jednoho hlinitého oktaedru a třemi vápenatými hranoly, což představuje strukturu {Ca₆[Al(OH)₆]₂·24H₂O}⁶⁺. Kanálky mezi sloupci obsahují [(SO₄)₃·2H₂O]⁶⁻ iontů.

Ettringit vznikající v prvních minutách po smíchaní cementu s vodou, se označuje jako primární ettringit, na rozdíl od sekundárního, který může vznikat v pozdějších stádiích v důsledku různých procesů.

Primární ettringit zpomaluje rychlost reakce tím, že ve formě malých jehliček pokrývá povrch C_3A a C_4AF , čímž zabraňuje dalšímu kontaktu mezi vodou a kalciumalumináty. Pokud by nebyl přítomen sádrovec, došlo by k rychlému vzniku plochých krystalů C-A-H a C-A(F)-H, které působí jako můstky mezi cementovými zrny a tím způsobují ztrátu plasticity cementové pasty (bleskové tuhnutí). [1]

Větší množství sádrovce by mohlo vést k tvorbě ettringitu ještě dlouho po tuhnutí cementu, což by se projevilo vznikem trhlin v zatvrdlém betonu. V literatuře se vyskytuje také pod názvem sekundární nebo opožděný (delayed ettringite formation, DEF) ettringit. K jeho tvorbě může dojít například po vystavení cementové pasty teplotám vyšším než $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy dochází k rozpadu primárního ettringitu na síranové ionty a oxid hlinitý, které jsou pevně vázány ve vzniklém CSH gelu. Dochází také ke vzniku monosulfátu, který je schopen se v přítomnosti síranových iontů přeměňovat zpět na ettringit. Tato přeměna je doprovázena objemovou expanzí. [7]

1.4 MONOKALCIUMALUMINÁTOVÉ FÁZE AFm

AFm fáze, označované také jako $(Al_2O_3\text{-}Fe_2O_3\text{-}mono)$ zahrnují hydratační produkty s obecným složením $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6\cdot(X)]\cdot yH_2O$, kde X představuje jednu vzorcovou jednotku s nábojem -1 , nebo polovinu z jednotky s nábojem -2 . Mnoho rozličných aniontů může představovat X, pro portlandský cement jsou nejčastější OH^- , SO_4^{2-} a CO_3^{2-} . AFm fáze se dají připravit také s jinými třímocnými kationty, jako je např. Cr^{3+} a Fe^{3+} .

AFm fáze vzniká, když se příslušné ionty nacházejí v odpovídajících koncentracích ve vodném systému při pokojové teplotě. Další možnost vzniku je v přítomnosti vody pod tlakem a za teploty vyšší než $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Některé AFm fáze, vzniklé za příznivých podmínek, mají rovinný hexagonální tvar krystalického charakteru, ale většina se vyznačuje malou krystalinitou a mísí se s C-S-H gelem. Mnohé AFm fáze podléhají změnám v množství obsažené vody a aniontové výměně. [1]

Monosulfát $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O$

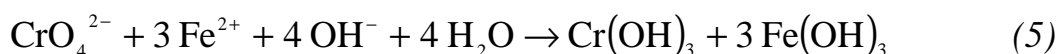
$C_4A\bar{S}H_{12}$ fáze je známá jako monosulfát, monosulfoaluminát. Množství vázané vody se může lišit. Obsah vody ve dvou nejvyšších hydrátech je neurčitý. V literatuře byly zmíněny hydráty s obsahem vody 16 a 15. Nejčastěji se vyskytující monosulfát obsahuje 12 vázaných molekul vod $C_4A\bar{S}H_{12}$, která tvoří pevné roztoky, ve kterých je polovina SO_4^{2-} nahrazena OH^- skupinou. V přítomnosti přebytku portlanditu nedochází ke tvorbě vyšších hydrátů. Molekula monosulfátu je schopná vyměňovat přítomné kationty i anionty. [1]

1.5 REDUKCE ŠESTIMOCNÉHO CHROMU

Problematika redukce šestimocného chromu v cementu je známa celému světu. Novou vyhláškou č. 284/2006 Sb., kterou se mění vyhláška č. 221/2004 Sb., se stanovují seznamy nebezpečných chemických látek a nebezpečných chemických přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno nebo jejichž uvádění na trh, do oběhu nebo používání je omezeno. V příloze vyhlášky č. 2 je jako 47. látka uveden cement a přípravky obsahující cement, které se nesmějí používat ani uvádět na trh, jestliže po smíchání s vodou obsahují více než 0,0002 % rozpustného šestimocného chromu vztaheno na celkovou hmotnost suchého cementu (2 ppm). [8]

Redukce šestimocného chromu síranem železnatým

Při redukci šestimocného chromu síranem železnatým je třeba klást důraz na množství redukční příměsi a také na teplotu, ve které reakce budou probíhat. Redukce za optimálních podmínek probíhá podle rovnice:

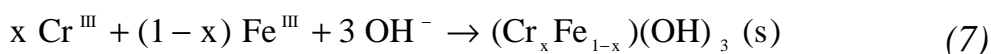


Podle reakce pro redukci chromu železem musí být dodrženo: 3 mol Fe^{II} na 1 mol Cr^{VI} anebo 3,22 mg Fe^{II} na 1 mg Cr^{VI} /kg cementu (ppm).

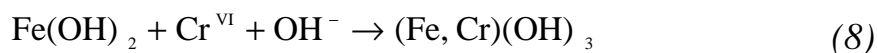
V případě, že množství síranu železnatého je v přebytku a teplota je vyšší než 70 °C, dochází ve směsi cementu k neutralizační reakci. Kyselý síran reaguje s alkalickým cementem za vzniku hydratovaného oxidu železitého a síranu vápenatého. Výsledkem je přítomnost tvrdších hrudek, které způsobují problémy v průmyslu. Tento jev se označuje jako falešné tuhnutí. [9]



V silně alkalickém prostředí (cement) může být redukce šestimocného chromu popsána rovnicí (30), která dále pokračuje: [10]



nebo



2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část práce se člení do dvou hlavních kapitol. První kapitola podrobně zkoumá vliv síranu železnatého na hydrataci portlandského slínku a objasňuje mechanismus hydratace. Druhá kapitola popisuje obdobné procesy ve zjednodušeném systému s jediným slínkovým minerálem – C_3A , přičemž zkoumá zejména mechanismus zabudování chromu do hydratačních produktů.

2.1 STUDIUM HYDRATACE PORTLANDSKÉHO SLÍNKU V PŘÍTOMNOSTI SÍRANU ŽELEZNATÉHO

Studium přídavku síranu železnatého na redukci šestimocného chromu

Prvním cílem definovaným pro tuto práci bylo ověřit, zda síran železnatý má pozitivní vliv na redukci šestimocného chromu nacházejícího se v portlandském slínku (nikoliv cementu). Postup stanovení vyluhovatelného chromu popisuje norma ČSN EN 196-10, kde se výluh ze směsi získává mícháním s vodou po dobu 20 minut. Úmyslem bylo prověřit přídavek síranu železnatého jak v kapalně (ve formě vodného roztoku), tak i pevně podobě (ve formě zelené skalice – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) a zjistit jejich účinnost v závislosti na dávkování. U přídavku krystalického síranu byla pozorována také účinnost redukce chromu v závislosti na distribuci velikosti částic, a to dle zmíněné normy hned po smíchání s vodou i v průběhu prvních 14 dnů hydratace.

Studium vlivu přídavku síranu železnatého na vývoj hydratačního tepla a pevností

Po ověření schopnosti síranu železnatého redukovat šestimocný chrom v samotném portlandském slínku byla také ověřena jeho schopnost zpomalit hydrataci portlandského slínku v závislosti na různých přídavcích. Pro tuto charakterizaci byla vybrána, jako optimální metoda, izotermická kalorimetrie. Výsledky kalorimetrie ukázaly významný vliv síranu železnatého na hydrataci portlandského slínku, a proto byl v této souvislosti prověřen také vliv na pevnostní charakteristiky těchto směsí. Vývoj pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku byl měřen na trámčích $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ po dobu 90 dnů hydratace. Výsledky izotermické kalorimetrie a vývoje pevností ukázaly, že při hydrataci slínku v přítomnosti síranu železnatého se uplatňují dva rozdílné mechanismy v závislosti na jeho obsahu. Předmětem následujících experimentů tedy bylo popsat tyto mechanismy a přesněji určit hraniční koncentraci síranu železnatého, kdy dochází ke změně mechanismu hydratace.

Studium vlivu přídavku síranu železnatého na tvorbu hydratačních produktů

Základním krokem byla charakterizace fázového složení metodou XRD. Měření probíhalo na čerstvě zamísené pastě s vodním součinitelem 0,4 metodou „in situ“ po dobu 2 hodin. Na základě identifikace rozdílných hydratačních produktů bylo

stanoveno přesné množství síranu železnatého, které způsobuje náhlé odchýlení od hydratačního mechanismu známého z portlandského cementu. Z řady směsí portlandského slínku s rostoucím dávkováním síranu železnatého byly dále studovány ty směsi, mezi nimiž ke změně mechanismu hydratace dochází, a to směsi s 1, 2 a 3 hm. % přepočteného SO_3 .

Následující experimenty se tedy zaměřily na popis vývoje hydratačních produktů v průběhu hydratace. Opět zde byla zvolena metoda XRD „in situ“, přičemž vzorky byly měřeny po dobu 50 hodin od začátku hydratace. Vzorky byly paralelně charakterizovány také Ramanskou mikroskopií.

Vzhledem k tomu, že výsledky výše uvedených metod studia hydratačních produktů neposkytly informace o zabudování chromu do některého z hydratačních produktů, byla následně hledána metoda, která by byla schopná identifikovat chrom i v tak malém množství jako představoval popisovaný systém. Jedinou možností bylo podívat se na systém z opačného úhlu, a to nehledat chrom, který se zabudoval, ale hledat chrom, který se v průběhu hydratace uvolňoval do roztoku. Tento předpoklad byl založen na výsledku získaném ze stanovení šestimocného chromu UV/VIS metodou v první části této práce, kde bylo prokázáno, že v průběhu hydratace dochází k uvolňování chromu do roztoku. To vedlo ke stanovení množství chromu v kapalné fázi, tedy v pórovém roztoku. Pórový roztok byl získán vylisováním z hydratující směsi v požadovaných časech. Prvkové složení pórového roztoku bylo analyzováno metodou ICP-OES. Metoda IC byla použita pro stanovení síranových aniontů, kvůli rozlišení mocenství síry. Mocenství chromu vzhledem k jeho malé koncentraci nebylo možné dostupnými metodami identifikovat. Koncentrace hydroxidových aniontů byla stanovena titračně. Měřeno bylo také pH roztoku, což poskytlo informace stability jednotlivých fází v systému. Analýza pórového roztoku se ukázala jako vyhovující, protože na základě získaných výsledků, kdy k uvolňování chromu docházelo souběžně se síranovými ionty, se dalo předpokládat, že chrom je zabudovaný ve struktuře obsahující síranové ionty. V čase uvolňování těchto iontů do roztoku byl po srovnání metodou XRD in situ zaznamenán rozpad monosulfátové fáze, což vedlo k myšlence pravděpodobné substituce chromu do struktury AFm fáze. Potvrdit tuto myšlenku v tak složitém systému jako je portlandský cement nebylo možné, proto se závěrečná část této práce zaměřila na identifikaci hydratačního produktu s obsahem chromu ve zjednodušeném systému s jediným slínkovým minerálem, a to C_3A .

2.2 STUDIUM MECHANIZMU ZABUDOVÁNÍ CHROMU DO HYDRATAČNÍCH PRODUKTŮ C_3A FÁZE

Jediným způsobem jak prokázat zabudování chromu v hydratačních produktech portlandského slínku, bylo prozkoumat hydrataci čisté fáze C_3A v přítomnosti šestimocného chromu. Na základě výsledků z analýzy pórového roztoku se ukázalo, že mechanismus zabudování/uvolňování chromu úzce souvisí se síranovými ionty. V průběhu hydratace portlandského slínku jsou síranové ionty schopné ze všech slínkových minerálů reagovat pouze s trikalciomaluminátem. V průběhu experimentu

byl odebírán podíl kapalně fáze přes injekční filtr, ve kterém se na základě poklesu chromu ověřovala jeho schopnost zabudovat se do hydratačního produktu. Na konci experimentu byla suspenze zfiltrována a již vizuálním pohledem bylo na pevném produktu možné potvrdit substituci chromu.

Pevný podíl byl podroben fázové analýze XRD, která nebyla ani v tomto případě schopna identifikovat sloučeninu s obsahem chromu, to umožnila až charakterizace Ramanskou mikroskopií. S ohledem na nemožnost podložit Ramanské výsledky informacemi z literatury, byla pro ověření použita SEM-EDS analýza.

V dalším kroku byl studován mechanismus redukce chromu síranem železnatým v čistém systému C₃A. Identifikaci třímocného chromu v hydratačním produktu bylo možné provést opět Ramanskou mikroskopií. Rozhodující metoda pro ověření substituce chromu do AFm fáze byla SEM-EDS analýza, která potvrdila interpretaci Ramanských spekter.

Čistý systém C₃A s obsahem chromu a síranu železnatého byl navíc využit na popsání mechanismu oxidace železnatých iontů a tvorbu souvisejících produktů. Jako první byla použita metoda XRD pro identifikaci produktu s obsahem železa. Zvýšené pozadí na XRD difraktogramu ovšem naznačovalo přítomnost amorfni fáze, jejíž tvorba je pro železité sloučeniny v alkalickém prostředí typická. Ramanská mikroskopie je schopna detekovat i amorfni produkty, proto byla použita pro identifikaci této fáze. Ideální metodou pro potvrzení stavu i sloučeniny, v jaké se železo nacházelo, se ukázala být XPS.

2.3 POUŽITÉ SUROVINY A MATERIÁLY

- Portlandský slínek z cementárny Mokrá byl dodán ve formě velkých slinutých hrud. Slínek byl pomlet a cyklónovým třídícím byla odstraněna frakce nad 100 μm. Takto upravený slínek byl síťován (63 μm). Pro jednotlivá měření byla použita podsítná frakce.
- Síran železnatý heptahydrát (zelená skalice) p.a.
- Síran vápenatý dihydrát srážený, čistý.
- Uhličitan vápenatý p.a.
- Oxid hlinitý p.a.

2.4 PŘEHLED NEJPOUŽÍVANĚJŠÍCH INSTRUMENTÁLNÍCH METOD A POPIS PŘÍPRAVY VZORKŮ

UV/VIS spektrofotometrie

Kalibrační křivky a výluh pro stanovení šestimocného chromu byl připraven podle normy ČSN 196-10.

Izotermická kalorimetrie

Vzorky pro izotermickou kalorimetrii byly připraveny smísením portlandského slínku s odpovídajícím množstvím síranu železnatého, který byl předem rozpuštěn v destilované vodě. Celkové množství směsi bylo 30 g s vodním součinitelem 0,4. Směs byla 1 minutu důkladně homogenizována a poté přemístěna do přístroje.

Pevnostní charakteristiky

Měření mechanických vlastností probíhalo na zkušebních trámečcích o velikosti 20 mm × 20 mm × 100 mm. Pevnostní charakteristiky byly měřeny po 1, 2, 7, 28 a 90 dnech. Pro měření byly použité tři trámce pro pevnost v ohybu a 6 měření pro pevnost v tlaku.

Rentgenová difrakční analýza XRD

Vzorky pro stanovení fázového složení in situ byly připraveny smísením odpovídajícího množství zelené skalice, portlandského slínku a vody ($w/c = 0,4$) a ihned měřeny. V průběhu měření byly vzorky přikryty captonovou fólií. Měření probíhalo 50 hodin s intervaly skenování 10 minut. V případě analýzy starších vzorků, byly jednotlivé vzorky uloženy ve vlhkém prostředí a před samotnou analýzou byly pomlety.

Ramanská mikroskopie

Malé množství cementové pasty s odpovídajícím množstvím zelené skalice a destilované vody ($w/c = 0,4$) bylo ihned po zamíchání umístěno na mikroskopické sklíčko. V požadovaných časech bylo změřeno Ramanské spektrum.

Analýza pórového roztoku

Pórový roztok byl získán jednopístovým vytlačováním z formy schopné odolat tlaku maximálního zatížení lisu (3000 kN). Z důvodu karbonatace získaného roztoku při odběru bylo zvoleno použití injekčního odebrání a filtrování vzorku přes injekční filtry. Póry filtrů byly velikosti 0,45 μm . Vzorky byly měřeny v co nejkratší době po jejich získání.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH SUROVIN

Portlandský slínek

Tab. 1 obsahuje informaci o zastoupení velikosti částic portlandského slínku použitého ve všech experimentech této práce. Prvkové a fázové složení slínku bylo ověřeno metodou XRD a XRF (tab. 2 a 3).

Tab. 1 Distribuce velikosti částic portlandského slínku

zastoupení	velikost částic (μm)
X₅₀	6,77
X₉₀	36,31
X₉₉	69,36

Tab. 2 Prvkové složení portlandského slínku získané metodou XRF

oxid	obsah (hm. %)	oxid	obsah (hm. %)
MgO	1,28	SiO₂	20,43
Fe₂O₃	3,32	Al₂O₃	5,39
MnO	0,24	Na₂O	0,34
CaO	64,94	SrO	0,05
K₂O	0,59	TiO₂	0,28
SO₃	2,96	P₂O₅	0,16

Tab. 3 Fázové složení portlandského slínku stanovené metodou XRD

fáze	obsah (%)
C₄AF	11,9
β-C₂S	10,5
C₃S	72,2
C₃A	5,4

3.2 STUDIUM HYDRATACE PORTLANDSKÉHO SLÍNKU V PŘÍTOMNOSTI HEPTAHYDRÁTU SÍRANU ŽELEZNATÉHO

3.2.1 Vliv přídavku síranu železnatého na redukci šestimocného chromu

Redukční schopnost síranu železnatého byla sledována ve dvou formách – přídavek redukční látky v roztoku a v krystalické formě. V případě krystalického prášku byl sledován vliv velikosti částic redukční přísady na účinnost redukce nejen v momentu prvního kontaktu s vodou, ale také v průběhu prvních dnů hydratace.

Pomocí UV/VIS spektrometrie byla změřena absorpance kalibračních roztoků a sestrojena kalibrační křivka s rovnicí regresí $y = 0,6076x + 0,0061$ a hodnotou spolehlivosti 0,99969.

Redukce šestimocného chromu v portlandském slínku zelenou skalicí ve formě roztoku

Výsledky získané ze směsi portlandského slínku se síranem železnatým (tab. 4) poukazují na redukční schopnost železnatých iontů přítomných v roztoku. Všechny hodnoty se pohybují pod hodnotou šestimocného chromu v samotném portlandském slínku. Chromanové ionty budou v důsledku přítomnosti síranových iontů uvolněné do roztoku. V případě síranu železnatého však dochází k jejich okamžité redukci přítomnými železnatými ionty. Redukce chromu a zároveň oxidace železnatých iontů na železité je doprovázená rezavým zbarvením cementu.

Tab. 4 Hodnoty šestimocného chromu ve výluhu ze směsi portlandského slínku se zelenou skalicí

SO₃ (%)	FeSO₄·7H₂O (%)	pH	A	c Cr^{VI} (ppm)
0	0	2,363	0,022 5	0,27
0,1	0,34	2,364	0,010 0	0,06
0,2	0,69	2,123	0,009 0	0,05
0,3	1,03	2,148	0,009 0	0,05
0,4	1,38	2,282	0,010 0	0,07
0,5	1,72	2,320	0,009 5	0,06

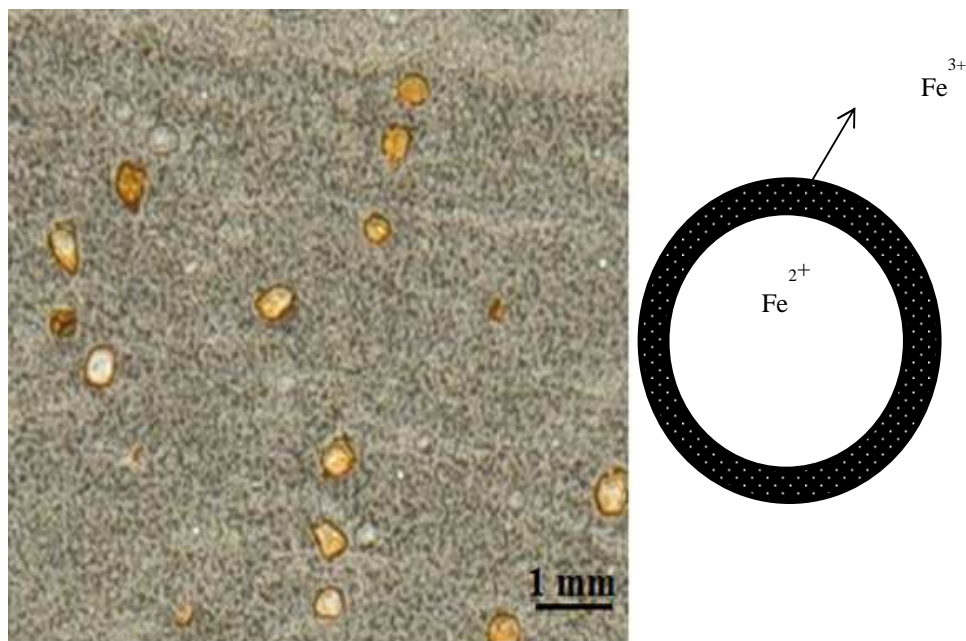
Redukce šestimocného chromu v portlandském slínku zelenou skalicí v krystalické formě

Výsledky měření poukazují na závislost mezi velikostí částic redukční látky a vyluhovatelnosti šestimocného chromu. Čím hrubší je redukující přísada, tím dochází k redukci v menší míře a tedy k většímu uvolňování Cr^{VI} do roztoku (tab. 5). Vysvětlením by mohl být fakt, že v případě větších zrn dojde k vytvoření zoxidované železité vrstvy kolem zrn redukční látky, což zabrání přístupu vody k nezoxidovanému středu částice.

Tab. 5 Vliv velikosti částic síranu železnatého na vyluhovatelnost šestimocného chromu v prvních minutách hydratace

velikost částic (μm)	pH	A	Ā Cr^{VI} (ppm)
63–100	2,450	0,010 0	0,06
100–250	2,414	0,034 0	0,46
250–400	2,427	0,036 0	0,49
400–500	2,487	0,038 0	0,53

Redukce chromu se tedy může zúčastnit pouze část přítomného železa. Tohle tvrzení je podloženo *obr. 1*, kde je zachycena lomová plocha vzorku s velikostí částic redukující složky 400–500 μm . Při pozorném sledování je možné si povšimnout okrové barvy kolem částic, přičemž jejich střed je světlejší barvy, případně až bělavý. Barevné přechody lze vysvětlit změnou oxidačního čísla železa. Síran železnatý s velikostí částic v rozmezí 63–100 μm vykazuje stejnou redukční schopnost jako redukující složka ve formě roztoku.



Obr. 1 Lomová plocha vzorku portlandského slínku se síranem železnatým (400–500 μm) po 4 dnech hydratace před rozemletím

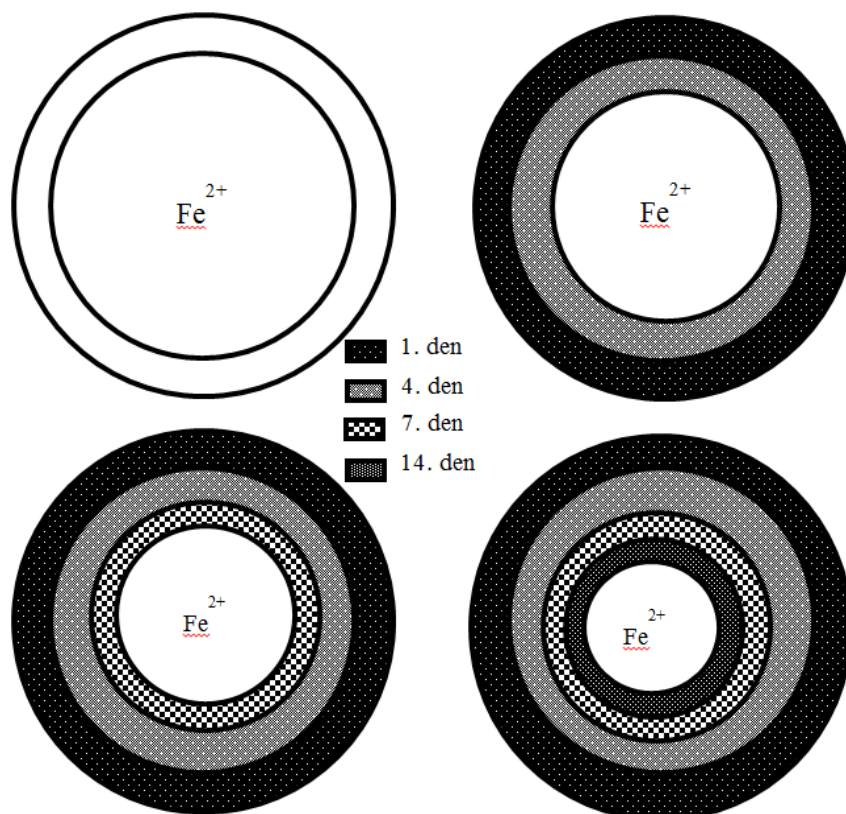
Vyluhování šestimocného chromu v závislosti na době hydratace

Cílem této části je prozkoumat zda velikost částic má vliv i na množství uvolněného chromu v prvních dnech hydratace.

Obsah šestimocného chromu ve výluzích (tab. 6) zaznamenal po 4. dnu pokles (s výjimkou velikosti částic 63–100 μm). V případě částic 63–100 μm k poklesu nemohlo dojít, protože již po smíchání s vodou došlo k oxidaci veškerého přítomného železa (stejná hodnota chromu jako v případě redukce s roztokem). Po 7. a 14. dnu byly hodnoty stále nižší v porovnání s měřením získaným z prvních minut hydratace (tab. 5), ale vyšší než po 4. dnu. V předchozí kapitole bylo u větších částic poukázáno na nižší redukční účinnost chromu kvůli vzniku oxidované železité vrstvy kolem redukční přísady. To má pravděpodobně vliv i na uvolnění chromu v začátcích hydratace. Pokles hodnot naměřených po 4. dnu může být způsoben pomletím materiálu, kde dojde k porušení zoxidované železité „skořápky“ a bude umožněna pozdější redukce pomocí reaktivovaných železnatých iontů pocházejících ze středu nerozpuštěné redukční přísady. Nárůst hodnot po 7. a 14 dnu v porovnání s hodnotami po 4. dnu může být vysvětlen díky postupné oxidaci nezoxidovaného středu redukční přísady okolním vzduchem (*obr. 2*).

Tab. 6 Vliv velikosti částic síranu železnatého na vyluhovatelnost šestimocného chromu v čase

4. den			
velikost částic (μm)	pH	A	$\bar{c}\text{Cr}^{\text{VI}}$ (ppm)
63–100	2,433	0,026 0	0,31
100–250	2,417	0,023 5	0,29
250–400	2,480	0,027 0	0,34
400–500	2,313	0,027 5	0,35
7. den			
63–100	2,64	0,019 8	0,22
100–250	2,33	0,026 8	0,34
250–400	2,343	0,029 0	0,38
400–500	2,32	0,032 7	0,43
14. den			
63–100	2,176	0,026 5	0,34
100–250	2,243	0,031 5	0,42
250–400	1,894	0,029 3	0,38
400–500	2,282	0,036 0	0,50

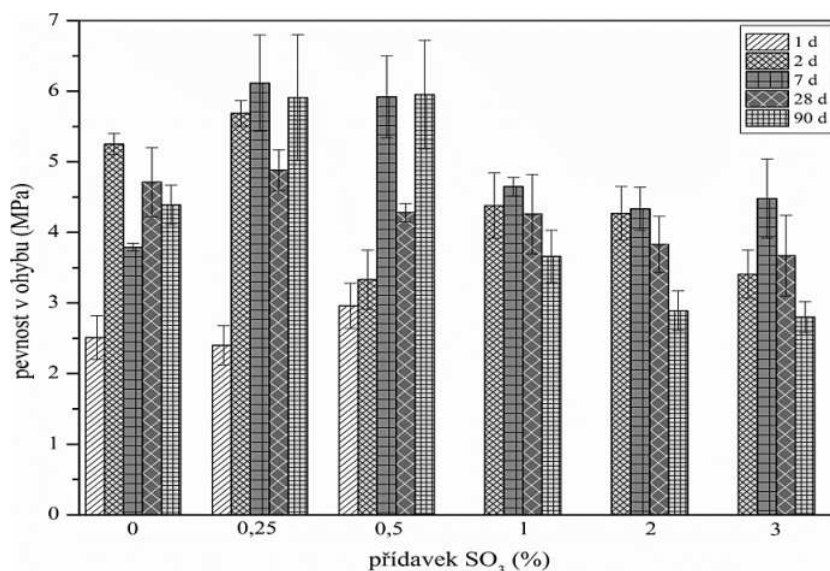


Obr. 2 Grafické znázornění postupné oxidace železnatého středu redukční přísady

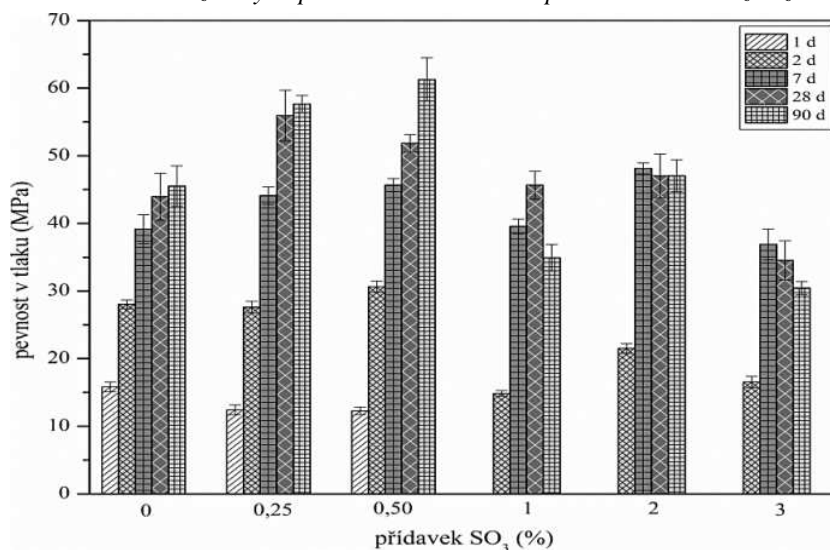
3.2.2 Vliv přídavku síranu železnatého na vývoj pevností

Přídavek síranu železnatého k portlandskému slínku může způsobit řadu hydratačních změn, což může ovlivnit výsledné pevnosti cementových past. Síran železnatý velmi negativně ovlivňuje pevnosti. Již na první pohled je z grafu pevnosti v ohybu (*obr. 3*) patrný rozdílný průběh vývoj pevností cementové pasty s různými přídavky síranu železnatého. Vzorky s 0,25 a 0,50% přídavkem síranů mají podobný trend, kdy po 28 dnech dojde k prudkému poklesu pevností, která se však po 90 dnech vrátí přibližně k hodnotě naměřené po 7 dnech. U všech přídavků byly nejvyšší pevnosti v ohybu naměřeny po sedmi dnech. U vzorků s přídavky 1, 2 a 3 hm. % byl pozorován trend klesajících pevností po 7 dnech.

V případě pevností v tlaku (*obr. 4*) docházelo s přídavky 0,25 a 0,50 % SO_3 k jejich nárůstu v průběhu hydratace. Směsi s těmito přídavky dosahovaly nejlepších pevností. Přídavky 1, 2 a 3 hm. % způsobily pomalé tuhnutí pasty, a proto nebylo možné tyto vzorky po jednom dnu hydratace odformovat. Směs s přídavkem 1 a 3 hm. % vykazovaly v průběhu hydratace pevnosti nižší než samotný portlandský slínek.



Obr. 3 Pevnosti v tahu za ohybu portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého

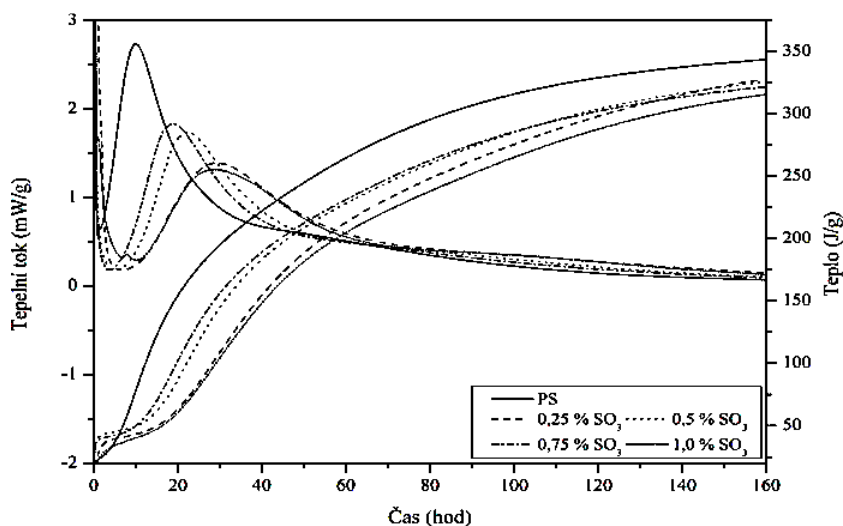


Obr. 4 Pevnosti v tlaku portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého

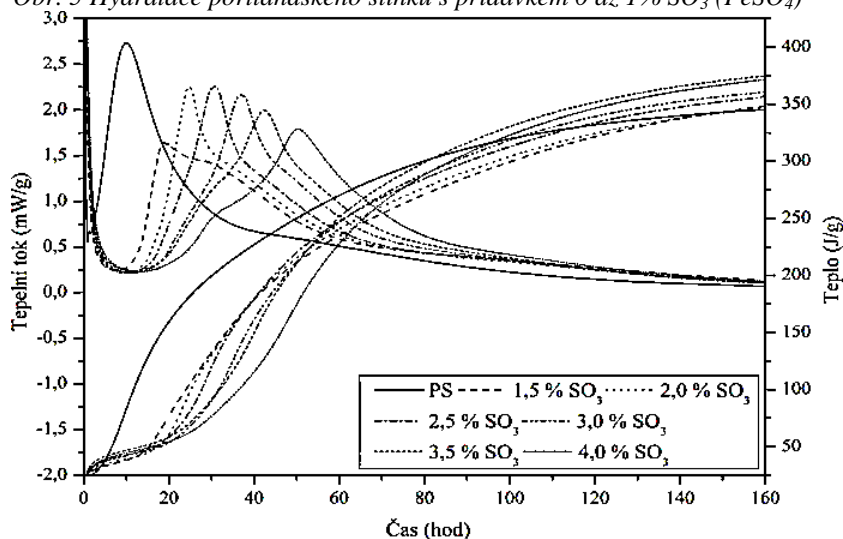
3.2.3 Vliv přídavku síranu železnatého na vývoj hydratačního tepla

Výsledky z kalorimetrického měření portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého, jsou uvedeny v *obr. 5* a *obr. 6*.

S přídavkem 0 až 1 % SO_3 byla pozorována přítomnost dvou viditelných píků. První pík představuje hydrataci C_3A probíhající v prvních minutách, kde dochází k uvolnění velkého množství tepla. Dosažení maxima druhého píku (silikátový) se s 0,25% přídavkem síranů posouvá z 10 hodin na 29 hodin, s vyššími přídavky dochází ke zkracování indukční periody, kdy maximum silikátového píku nastává při cca 22 a 18 hodinách (0,5 a 0,75 %). S přídavkem 1 % SO_3 dochází opět k prodlužování a maximum je dosaženo po cca 29 hodinách. Od přídavku 1,5 % SO_3 výše byla pozorována změna tvaru kalorimetrické křivky. Hydratace silikátové fáze byla doprovázena přítomností dalšího píku, jehož poloha byla v závislosti na obsahu přítomných síranových iontů buď před nebo za silikátovým píkem. Jeho intenzita s přídavkem síranů stoupá do 2,5 % a dále postupně klesá. Zároveň dochází k posunu k delším časům.



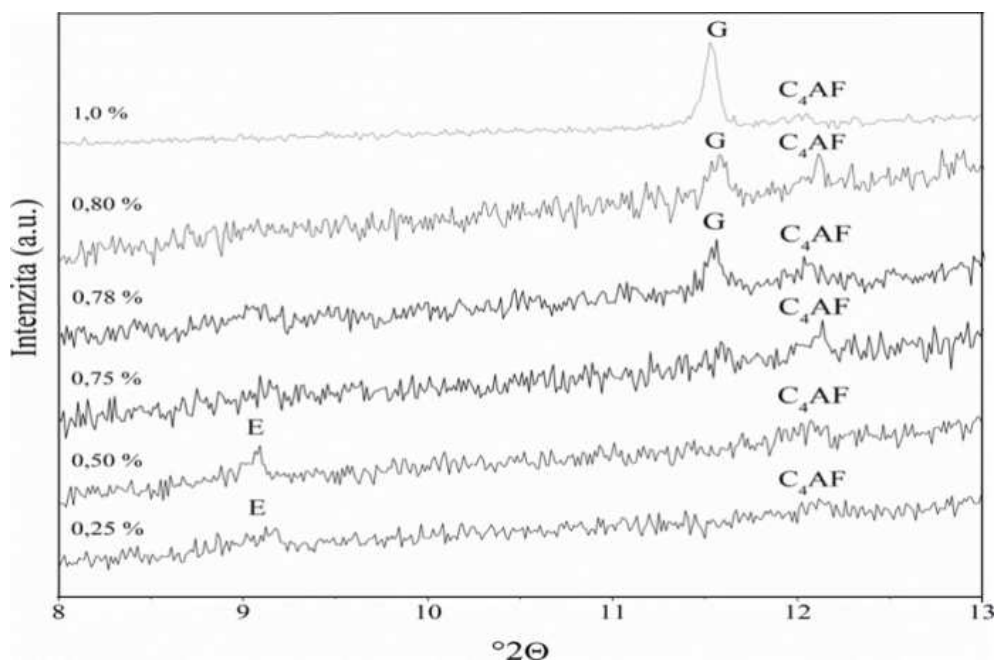
Obr. 5 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 0 až 1% SO_3 (FeSO_4)



Obr. 6 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 1,5 až 4% SO_3 (FeSO_4)

3.2.4 Vliv přídavku síranu železnatého na tvorbu hydratačních produktů

Analýzou směsí portlandského slínku s přídavkem zelené skalice do 0,75 hm. % SO_3 , dochází k procesu hydratace stejnému jako v portlandském cementu. Dochází ke vzniku ettringitu jako prvního hydratačního produktu. Přídavek větší jak 0,75 hm. % SO_3 způsobí ve směsi vznik sádrovce, který má negativní vliv na zpracování, a také jak již bylo prokázáno, negativně ovlivňuje pevnosti cementové pasty. Vzhledem k tomu, že tyto hydratační procesy nejsou podrobně prozkoumány, další část práce byla zaměřena na přídavky ≥ 1 hm. %.



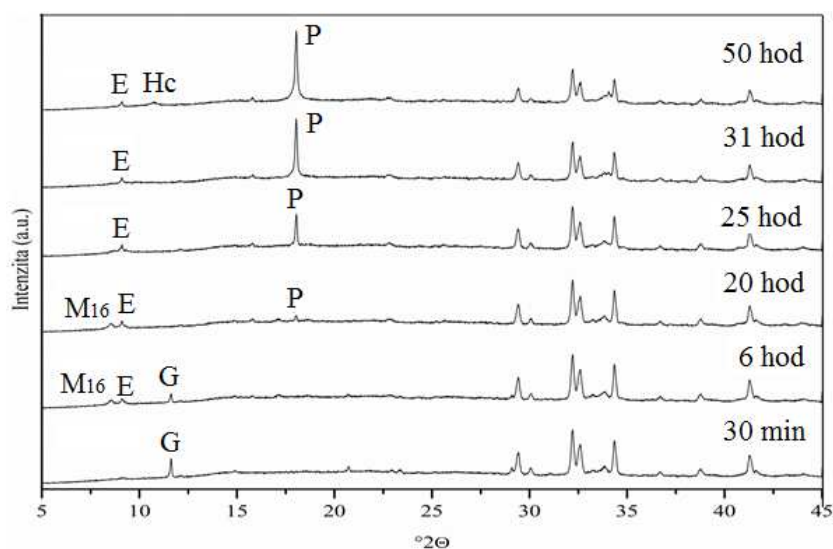
Obr. 7 Rentgenový difraktogram portlandského slínku s přídavkem zelené skalice

Hydratace portlandského slínku s přídavkem 2 hm. % SO_3 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

XRD analýza

V prvních minutách hydratace dochází k tvorbě sádrovce. Uvolňované vápenaté ionty v roztoku mohou reagovat s C_3A fází za vzniku monosulfátu (obr. 8 – 6 a 20 hod) nebo s hydratovanými kalciumaluminohydráty. Při vzniku monosulfátu se v roztoku stále nachází síranové ionty, které mohou s hydratovanou fází AFm reagovat za vzniku ettringitu, až dojde k vyčerpání veškerého monosulfátu (obr. 8–25 hodin). K vymizení veškerého monosulfátu dochází ve směsi portlandského slínku s 2% přídavkem síranů přibližně po 27 hodinách. Množství ettringitu se naopak zvyšuje (30 min, 6 hod a 20 hod). Dále pak začíná klesat.

Po 50 hodinách byla metodou XRD zaznamenána přítomnost nové AFm fáze $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,17\text{CaSO}_4 \cdot 0,17\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,66\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde je větší část síranových skupin nahrazena uhličitany.



Obr. 8 XRD difraktogram PS s přídávkem 2 hm. % SO₃
(E-ettringit, P-portlandit, M₁₆-monosulfát, G-sádrovec, Hc-karbonátová fáze)

Analýza pórového roztoku

Na počátku hydratace bylo v roztoku naměřeno malé množství vápníku, které se s dobou hydratace výrazně zvyšovalo. Po indukční periodě by mělo docházet k precipitaci portlanditu, což bude znamenat pokles koncentrace vápenatých iontů v roztoku. Tento fakt je podložen naměřenými daty (tab. 7).

Tab. 7 Koncentrace prvků a iontů v pórovém roztoku směsi PS s přídávkem 2 hm.% SO₃

čas (hod)	koncentrace (mg · dm ⁻³)									
	Ca ⁽¹⁾	K ⁽¹⁾	Na ⁽¹⁾	Al ⁽¹⁾	Cr ⁽¹⁾	Fe ⁽¹⁾	Mg ⁽¹⁾	Si ⁽¹⁾	SO ₄ ²⁻ (²)	OH ⁻ (³)
0,5	250	7 211	473	1,5	-	0,16	0,58	7,5	8 538	1 738
3,0	754	8 547	601	0,9	-	0,14	0,25	3,8	8 468	2 041
6,0	615	8 338	566	0,8	-	0,07	0,05	3,3	7 976	1 902
8,5	610	7 286	506	0,8	-	0,09	0,05	3,0	7 928	2 184
20,0	695	10 434	864	0,6	-	0,05	0,03	1,6	-	2 782
25,0	207	10 015	897	0,4	0,01	0,06	0,03	3,2	808	5 213
31,0	217	12 051	1245	0,8	0,11	0,05	0,02	4,3	586	6 269
50,0	70	13 150	2594	0,9	0,35	0,19	0,02	11,6	495	6 825

¹ ICP-OES

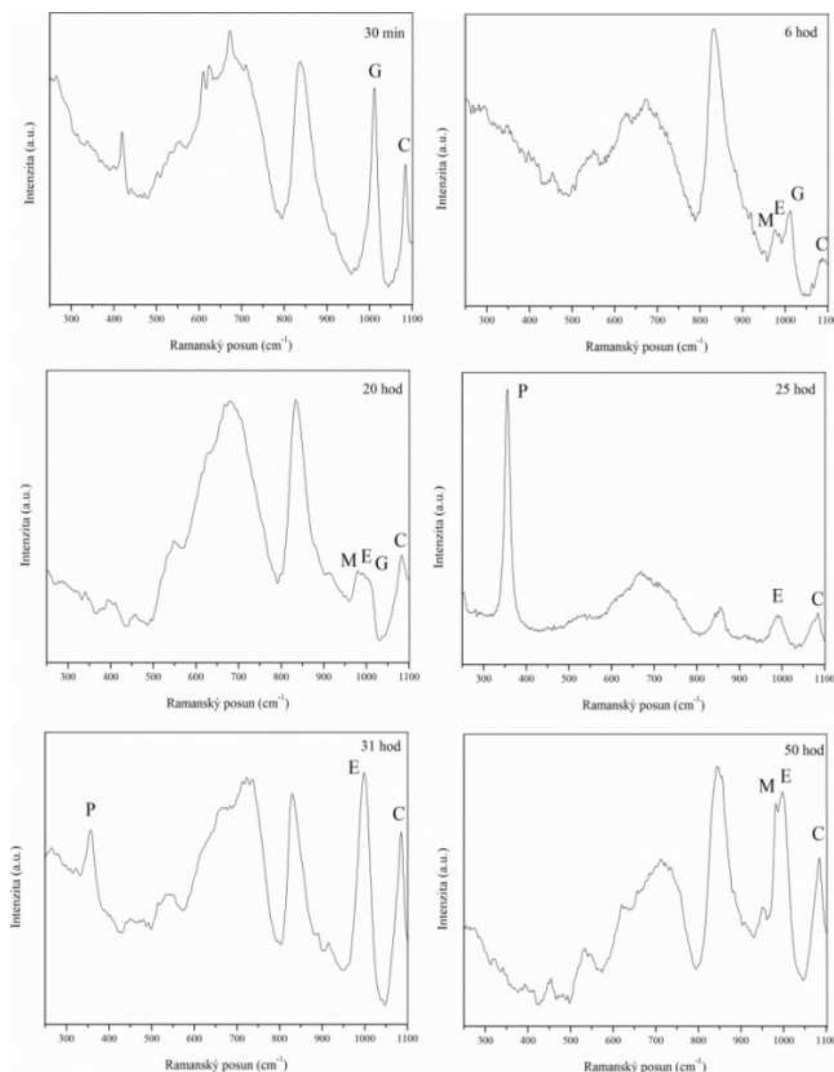
² IC

³ acidometrická titrace

Vápenaté ionty jsou dále spotřebovávány také precipitací monosulfátu a ettringitu, čemuž odpovídá i snižující se koncentrace hlinitanových a síranových iontů po 20 hodinách. Po 25 hodinách dochází k nárůstu koncentrace síranových iontů, což může být vysvětleno rozkladem jedné ze síranových fází. Podle XRD v této době dochází k rozkladu monosulfátu. Zajímavostí je, že s postupným uvolňováním síranů do roztoku dochází také k vylučování chromu. Pokud se tedy jedná o rozklad struktury monosulfátu, je velmi pravděpodobné, že chrom se nachází zabudován právě v této struktuře. Ve vzorku po 31 hodinách hydratace dochází k nárůstu koncentrace hlinitanových iontů, což naznačuje opětovné rozpouštění C₃A. Ten může reagovat spolu s ettringitem za vzniku monosulfátové fáze, popř. v přítomnosti uhličitanových iontů za vzniku karbonátových fází.

Ramanská mikroskopie

Spektra shluků vzniklých ihned po zamíchání portlandského slínku s 2 hm. % síranů byly Ramanskou mikroskopií vyhodnoceny jako sádrovec (*obr. 9*).



Obr. 9 Sledování hydratačních produktů směsi portlandského slínku s 2 hm. % SO₃ Ramanskou mikroskopií (*E*-ettringit, *M*-monosulfát, *G*-sádrovec, *P*-portlandit, *C*-kalцит)

Po 6 hodinách (*obr. 9*) hydratace byl Ramanským mikroskopem na vzorku hydratované cementové pasty pozorován vznik nové látky s charakteristickým Ramanským posunem při 983 cm^{-1} , který náleží monosulfátu. Dále byla pozorována vibrace při 989 cm^{-1} . Tento vlnčet je charakteristický pro síranovou skupinu ettringitu, který se může pohybovat v rozmezí $987\text{--}992\text{ cm}^{-1}$ v závislosti na zvoleném vodním součiniteli cementové pasty. [11] Po 25. hodinách (*obr. 9*) byl pozorován vznik nové krystalické fáze s vlnčetem při 357 cm^{-1} , který byl vyhodnocen jako portlandit, což odpovídá i výsledkům z XRD analýzy. V každém z naměřených spekter v různých časech hydratace se vyskytoval kalcit (1088 cm^{-1}). Po 50 hodinách (*obr. 9*) se ve spektru objevuje vibrace s nízkou intenzitou s vlnčetem 980 cm^{-1} , který je pravděpodobně známkou přítomnosti AFm fáze s CO_3^{2-} skupinou.

3.3 STUDIUM MECHANIZMU ZABUDOVÁNÍ CHROMU DO HYDRATAČNÍCH PRODUKTŮ C_3A FÁZE

3.3.1 Hydratace C_3A v přítomnosti šestimocného chromu

Analýza odfiltrovaného roztoku ze suspenze

Zabudování chromu do pevné látky bylo patrné již po zfiltrování suspenze. Filtrační koláč bez chromu byl jasně bílý, zatímco vzorek obsahující chrom měl citronově žlutou barvu (*obr. 10*).

Tab. 8 Koncentrace prvků v roztoku při hydrataci C_3A v přítomnosti Cr^{VI}

čas (min)	c Ca ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	c Al ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	c Cr ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
2	6555,4	235,7	0,002
5	419,9	665,3	0,004
10	446,5	694,8	0,007
20	409,6	597,9	0,005
40	454,8	647,1	0,011

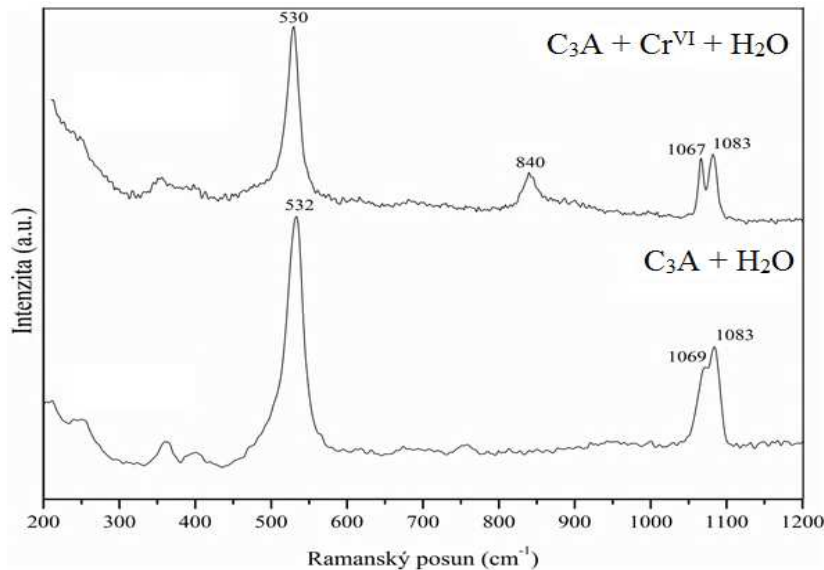


Obr. 10 Vzorek z filtračního koláče hydratačních produktů s obsahem chromu (vpravo) a bez chromu (vlevo)

Ramanská mikroskopie

Naměřené spektrum bez přídavku chromu bylo vyhodnoceno jako směs hemikarbonátu (532 a 1083 cm^{-1}) a monokarbonátu (1069 cm^{-1}).

Spektrum hydratačních produktů vzniklých v přítomnosti chromu je odlišné přítomností nové vibrace (840 cm^{-1}), který naznačuje navázání určité skupiny do struktury hemi- a monokarbonátu. Hodnota vibrace 840 cm^{-1} odpovídá hodnotě naměřené pro CrO_4^{2-} anion v roztoku. [12] Z tohoto měření tedy vyplývá, že chromanový anion pravděpodobně substituoval uhličitanovou skupinu AFm fáze (obr. 11).



Obr. 11 Ramanské spektra hydratačních produktů C₃A

SEM analýza

Skenovací elektronovou mikroskopií byla pozorovaná struktura vzniklých hydrátů u vzorků C₃A s obsahem šestimocného chromu.

Pomocí EDS byla provedena prvková analýza lístkových útvarů, které jsou typické pro strukturu AFm fází. Poměr Ca/Al byl přibližně 2 : 1, což odpovídá poměru ve struktuře hemikarbonátu/monokarbonátu. V těchto místech byla naměřena i přítomnost chromu (0,3 hm. %).

3.3.2 Hydratace C₃A v přítomnosti šestimocného chromu a síranu železnatého

Analýza odfiltrovaného roztoku ze suspenze

Na základě výsledků ICP analýzy složení matečného roztoku v průběhu hydratace lze konstatovat, že koncentrace Cr v roztoku vykazuje stejný trend (tab. 9) jako v systému bez síranu železnatého.

Tab. 9 Koncentrace prvků při hydrataci trikalcialuminátu v přítomnosti síranu železnatého a chromu

čas (min)	c Ca (mg · dm ⁻³)	c Al (mg · dm ⁻³)	c Fe (mg · dm ⁻³)	c Cr (mg · dm ⁻³)
2	113,580	73,852	0,362	0,003
5	29,425	69,530	0,031	0,007
10	76,065	15,345	0,011	0,008
20	48,894	22,437	0,088	0,010
40	32,713	98,879	1,110	0,032

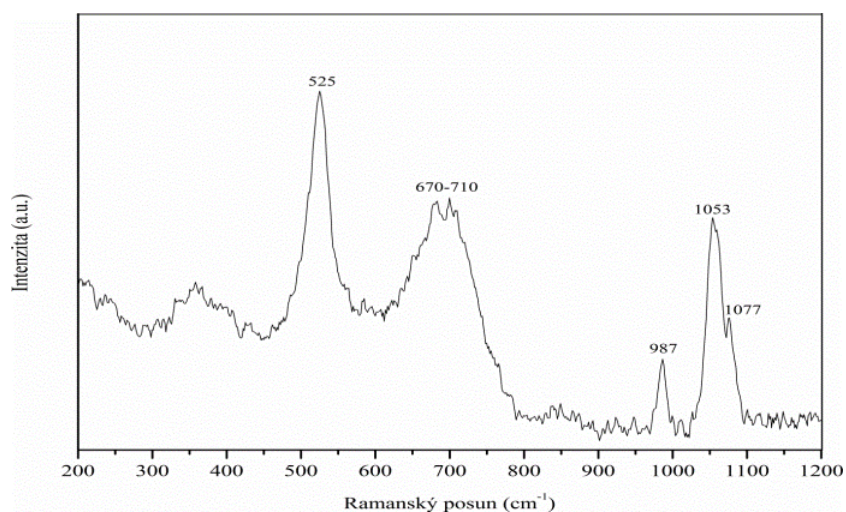
XRD analýza

Metodou XRD byla zjištěna přítomnost AFm fází – čistého monosulfátu, karbonátové fáze AFm a dále částečně substituované monosulfátové fáze s obecným vzorcem $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,17\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,33\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Krom těchto dominantních fází byla zaznamenána přítomnost minoritního množství C_4AH_{19} a gibbsitu.

Ramanská mikroskopie

Ramanskou mikroskopií bylo získáno spektrum, které odpovídá oxidu železitému. Hydratační cestou dochází ke vzniku oxo-hydroxidu železitého, který se teplem dehydratuje na oxid železitý, k čemuž zřejmě došlo v důsledku použití excitačního laseru ramanského mikroskopu.

Ve spektru na *obr. 12* je vidět široký pás oblasti $670\text{--}710\text{ cm}^{-1}$, který byl přiřazen třímocnému chromu. Společně s ním byly pozorované vibrace, které náležejí síranovým (987 cm^{-1}) a uhličitánovým (1053 a 1077 cm^{-1}) skupinám. Hodnota 525 cm^{-1} odpovídá oktaedrickým $\text{Al}(\text{OH})_6$ vibracím. Z těchto poznatků bylo usouzeno, že přítomné spektrum odpovídá AFm fázi. Vzhledem k intenzitě jednotlivých píků se jedná o AFm- CO_3 částečně dopované síranovými skupinami.



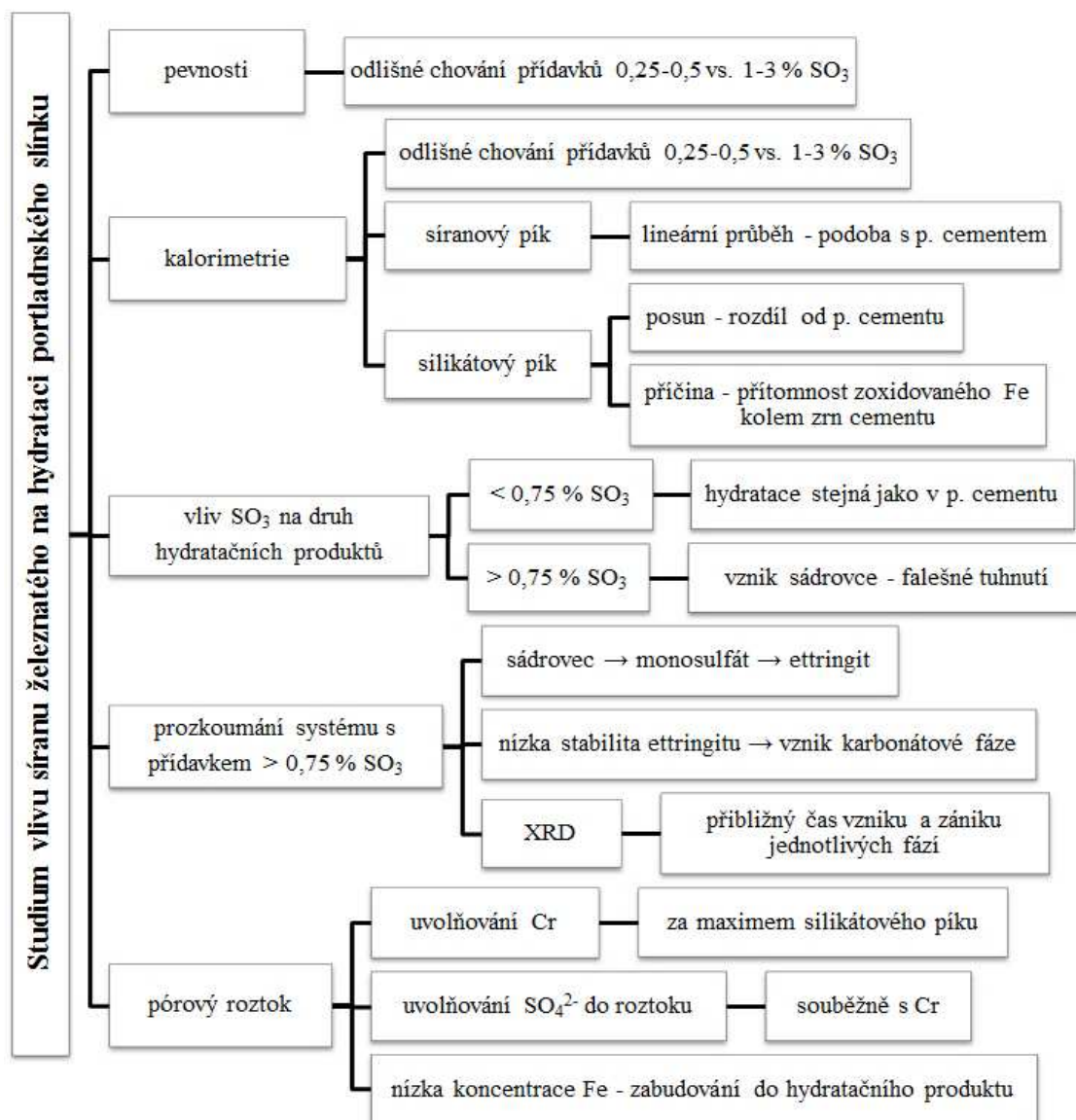
Obr. 12 Ramanské spektrum hydratační směsi C_3A , Cr^{VI} a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

SEM-EDX analýza

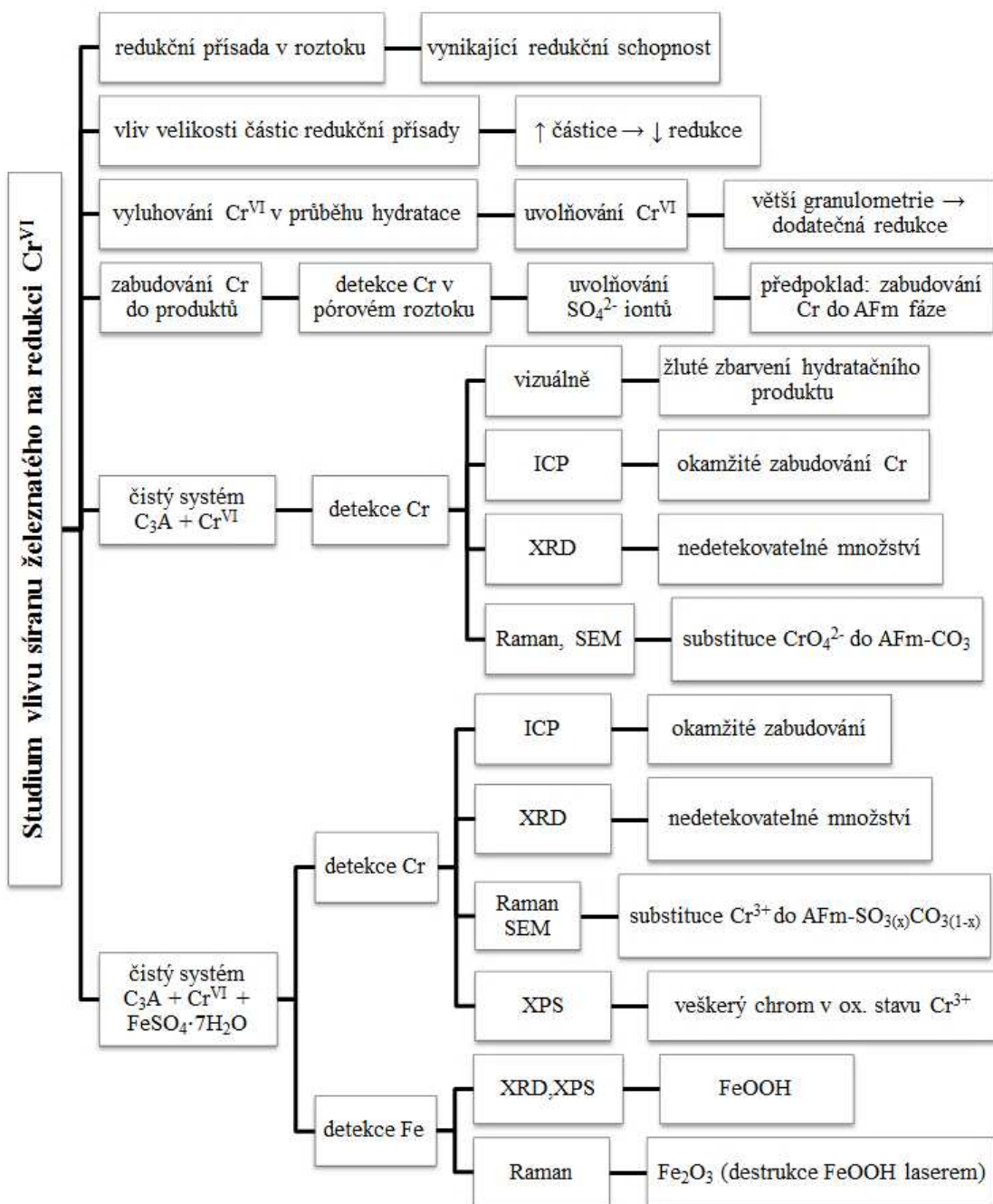
Celý povrch zkoumané pasty byl hustě pokryt krystalky destičkovitých (částečně hexagonálních) tvarů různé velikosti. U větších krystalů se v hojné míře vyskytoval vápník a hliník v poměru přibližně (2 : 1). Vzhledem k velmi malé přítomnosti síry (0,04 at. %), která mohla být zachycená z okolí, byly tyto krystalky vyhodnoceny jako krystalky C_4AH_x . Při analýze menších krystalů (přibližně 2 μm) byl poměr vápníku a hliníku přibližně stejný (za předpokladu substituce chromu hliníkem), s tím rozdílem, že se zde vyskytovala i síra (1,06 at. %) a také chrom (0,96 at. %). Z tohoto hlediska bylo usouzeno, že se jedná o strukturu AFm- CO_3 dopovanou síranem, což potvrzuje i strukturu vyhodnocenou XRD analýzou.

3.4 SHRNU TÍ

Následující obrázky (obr. 13 a 14) udávají přehled jednotlivých metod použitých v této práci a informace o získaných výsledcích.



Obr. 13 Přehled sledovaných vlastností v průběhu hydratace portlandského slínku s přísávkem síranu železnatého



Obr. 14 Přehled sledovaných vlastností v průběhu redukce šestimocného chromu pomocí síranu železnatého

4 ZÁVĚR

Prvním cílem definovaným pro tuto práci bylo ověřit vliv síranu železnatého na redukci šestimocného chromu pocházejícího z portlandského slínku. Síran železnatý byl zkoumán jako redukční činidlo v roztoku ale také jako krystalická látka. Redukční látka v roztoku vykazovala výborné redukční schopnosti šestimocného chromu. Již přídavek 0,1 % SO_3 způsobí pokles šestimocného chromu ve výluhu na hodnotu 0,06 ppm. V případě použití síranu železnatého v krystalické formě, byla odhalena závislost mezi množstvím zredukovaného šestimocného chromu a velikosti částic redukční přísady. Čím hrubší jsou částice redukční látky, tím je redukce šestimocného chromu méně účinná.

V práci byl ověřen také vliv velikosti částic na množství vyluhovatelného chromu v prvních dnech hydratace. Částice s větší granulometrií způsobily po 4 dnech pokles koncentrace šestimocného chromu ve výluhu v porovnání s výsledky získanými během prvních minut hydratace. Mechanismus poklesu koncentrace šestimocného chromu je v práci vysvětlen opětovnou tvorbou oxidované železité vrstvy okolo nezoxidovaného středu částice. Díky pomletí hydratovaného vzorku, které bylo potřebné provést před samotnou přípravou výluhu, jsou železnaté ionty opětovně dostupné a jsou schopné další redukce přítomného chromu. V dalších dnech byla hodnota koncentrace chromu již vyšší, což naznačuje pomalou oxidaci zatím nezoxidovaných železnatých iontů uprostřed částice okolním vzduchem.

Druhým cílem práce bylo prozkoumat vliv síranu železnatého na samotnou hydrataci portlandského slínku. Kalorimetrickým měřením bylo provedeno srovnání vývoje hydratačního tepla portlandského cementu vůči směsi slínku se síranem železnatým, kde byly zaznamenány dva rozdíly. První rozdíl spočívá v lineárním posunu síranového píku na kalorimetrické křivce způsobené přidavky síranu vápenatého, zatímco poloha silikátového píku nebyla nijak výrazně ovlivněna a byla téměř konstantní. Naopak přidavky síranu železnatého způsobily lineární posun síranového píku až od přídávku 1,5 hm. % SO_3 a poloha silikátového píku nebyla konstantní jako v předchozím případě. Posun silikátového píku byl způsoben přítomností železnatých iontů, které v důsledku oxidace vytvoří kolem zrn C_3S nepropustnou gelovou bariéru, která brání přístupu vody k zrnům a tím zpomalí hydrataci. Druhým rozdílem pozorovaným na kalorimetrických křivkách byla délka indukční periody. S přidavky síranu železnatého (0–0,75 hm. % SO_3) docházelo ke zkracování indukční periody, naopak s vyššími přidavky síranu železnatého (1,0–4,0 hm. % SO_3) docházelo k prodloužení.

Pevnosti slínkové pasty s přídávkem 0–3,0 hm. % SO_3 byly sledovány po dobu 90 dnů. Jednotlivé vzorky v závislosti na množství přidávaného síranu železnatého vykazovaly stejně jako v případě izotermické kalorimetrie dvojí chování. Směs portlandského slínku s přidavky 0,25–0,50 hm. % SO_3 dosahovaly lepších výsledků jako vyšší přidavky. Při pevnosti v tahu za ohybu, u vzorků s nižšími přidavky, docházelo při měření po 28 dnech k poklesu pevností, po 90 dnech se však pevnosti vrátily na původní hodnotu. Pevnosti v tlaku s časem hydratace dosahovaly vyšších

hodnot. Vzorky s vyššími přídávky zelené skalice (1,0–3,0 hm. % SO_3) vykazovaly klesající trend pevností jak v tahu za ohybu, tak v tlaku.

Závažným technologickým problémem v procesu hydratace cementu je vznik sádrovce. Metodou XRD bylo určeno maximální množství přídávky SO_3 na 0,75–0,78 hm. %, kdy v průběhu hydratace nedocházelo ke vzniku sádrovce. Pod touto hranicí docházelo ke vzniku ettringitu a mechanismus hydratace byl stejný jako v portlandském cementu. V případě vyšších přídávků docházelo k tzv. falešnému tuhnutí. V průběhu hydratace postupně docházelo k rozpouštění vzniklého sádrovce. Uvolněné síranové ionty reagovaly dále s C_3A za vzniku vysoce hydratovaného monosulfátu, který postupně rekrystalizoval na ettringit. Časem docházelo k rozkladu ettringitu a v systému se objevila struktura hemikarbonátu.

Posledním cílem dizertační práce bylo objasnit mechanismus zabudování chromu do hydratačních produktů portlandského slínku a provést jejich identifikaci. Analýzou pórového roztoku bylo zjištěno, že k uvolňování síranových iontů do roztoku dochází souběžně s ionty chromu. Ve stejném čase docházelo podle výsledků XRD k rozpadu AFm fáze, což naznačovalo možnost zabudování chromu právě do této fáze. Prokázání této teorie bylo zkoumáno na čistém systému s obsahem C_3A .

V prvním případě probíhala hydratace C_3A pouze v přítomnosti šestimocného chromu. Během prvních 2 minut došlo k zabudování více jak 99 % chromu do struktury hydratačního produktu. Výsledný produkt obsahující chrom měl jasně žlutou barvu. Ramanskou mikroskopií byla potvrzena přítomnost šestimocného chromu ve struktuře hemi/monokarbonátu. Výsledky popisující zabudování šestimocného chromu do struktury AFm byly potvrzeny také SEM-EDS analýzou.

Druhý experiment obsahoval kromě C_3A a šestimocného chromu i přírůstek síranu železnatého, jakožto látku schopné redukce. Stejně jako v předchozím případě i zde došlo k okamžitému zabudování chromu do hydratačního produktu. Výsledky Ramanské mikroskopie poukazovaly na možnost částečné substituce třímocného chromu do struktury uhličitanové AFm fáze částečně dopovanou síranovými ionty. Vznik chromitých iontů v systému byl potvrzen metodou XPS. Substituce chromu za hliník do struktury AFm byla také potvrzena SEM-EDS metodou.

Připravený čistý systém bylo navíc možné použít i na popsání výskytu železa. Ramanská mikroskopie detekovala přítomnost oxidu železitého, který vznikl dehydratací oxohydroxidu železitého působením laseru. Metodou XPS byla potvrzena přítomnost oxohydroxidu železitého.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] COLLEPARDI, Mario. The new concrete. 2nd ed. S.l.: Grafiche Tintoretto, 2006, VII, 421 s. ISBN 88-901-4694-X.
- [2] BÁRTA, Rudolf. Chemie a technologie cementu. 1. vyd. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1961, 1107 s.
- [3] TAYLOR, Harry F. Cement chemistry. 2nd ed. London: Telford, 1997, xviii, 459 s. ISBN 07-277-2592-0.
- [4] PYTLÍK, P. Technologie betonu. VUT v Brně, Vutium. 2. vydání. 2000. ISBN 80-214-1647-5
- [5] HANSEN T. C., RADJY F., SELLEVOLD E. J., Cement paste and concrete, Annual Reviews Material Science, 1973, 233-268
- [6] Flash set and false set. Concrete Setting [online]. 2000 [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: http://www.concreteconstruction.net/Images/Flash%20Set%20and%20False%20Set_tcm45-589602.pdf
- [7] DAY, Robert L., The Effect of Secondary Ettringite Formation on the Durability of Concrete: A Literature Analysis, RD108, Portland Cement Association, 1992.
- [8] IRZ. Chrom [online]. 2007 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/voda/chrom.pdf
- [9] Chromate reduction in cement using ferrous sulfates [online]. 2011 [cit. 2015-09-07]. Dostupné z: [http://www.kronosecochem.com/ehome_en.nsf/Multi%20Media%20Files/FA62B8054B9A76AB86257ABF0048BDF2/\\$File/KRONOS%20ecochem%20TI%206_01_EN.pdf?OpenElement](http://www.kronosecochem.com/ehome_en.nsf/Multi%20Media%20Files/FA62B8054B9A76AB86257ABF0048BDF2/$File/KRONOS%20ecochem%20TI%206_01_EN.pdf?OpenElement)
- [10] MARSH, T. L., McINERNEY, M. J. (2001). "Relationship of hydrogen bioavailability to chromate reduction in aquifer sediments." Applied and Environmental Microbiology 67(4): 1517-1521.
- [11] EDITORS, Jack Yarwood. Spectroscopic properties of inorganic and organometallic chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. ISBN 9781847559180
- [12] HU, J., CHEN, G. a LO, I. M.C.. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. Water Research [online]. 2005,39(18): 4528-4536 [cit. 2015-07-10]. DOI: 10.1016/j.watres.2005.05.051.

ŽIVOTOPIS AUTORA

OSOBNÉ ÚDAJE

Jméno: Mončeková Miroslava, roz. Hajdúchová
Adresa: Červený Kameň 17, 018 56, SR
Email: xcmoncekova@fch.vutbr.cz
Datum narození: 26. 08. 1988

VZDĚLÁNÍ

2007-2012 Vysokoškolské studium, obor – Chemie, technologie a vlastnosti materiálů.
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

Bakalářská práce: Úprava laboratorních odpadních vod obsahujících olovo
Vedoucí: RNDr. Ivana Pilátová, CSc.

Diplomová práce: Možnosti redukce šestimocného chromu při hydrataci portlandského cementu
Vedoucí: doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

2012-2016 Prezenční forma doktorského studia - Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

Disertační práce: Úloha síranu železnatého jako regulátoru tuhnutí a redukčního činidla portlandského slínku
Školitel: prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

ZAMĚSTNÁNÍ

2012 - Výzkumný pracovník/Ph.D. student – Centrum materiálového výzkumu, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

PEDAGOGICKÁ ČINNOST

Praktikum z anorganické chemie I a II
Obecná a anorganická chemie

PUBLIKAČNÍ ČINNOST

HAJDÚCHOVÁ, M.; ŠOUKAL, F. *The influence of ferrous sulphate on Portland clinker hydration*. Sborník abstraktů. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2013. s. 77-77. ISBN: 978-80-214-4822- 3.

HAJDÚCHOVÁ, M.; ŠOUKAL, F.; MÁSilKO, J.; HAVLICA, J. The influence of sodium sulphite on Portland clinker hydration. *Advanced Materials Research*, 2014, roč. 2014, č. 1000, s. 3-6. ISSN: 1022- 6680.

HAJDÚCHOVÁ, M.; ŠOUKAL, F.; HAVLICA, J. The influence of sodium sulphite on Portland clinker hydration. VUT v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2014. s. 60-60. ISBN: 978-80-214-5077- 6.

YADAV, R.; HAVLICA, J.; KUŘITKA, I.; KOŽÁKOVÁ, Z.; MÁSilKO, J.; HAJDÚCHOVÁ, M.; ENEV, V.; WASSERBAUER, J. Effect of Pr³⁺ Substitution on Structural and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2014, roč. 2015, č. 28, s. 241-248. ISSN: 1557- 1947.

YADAV, R.; HAVLICA, J.; HNATKO, M.; ŠAJGALÍK, P.; CIGÁŇ, A.; PALOU, M.; BARTONÍČKOVÁ, E.; BOHÁČ, M.; FRAJKOROVÁ, F.; MÁSilKO, J.; ZMRZLÝ, M.; KALINA, L.; HAJDÚCHOVÁ, M.; ENEV, V. Magnetic properties of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel auto- combustion method and its ball milling. *J. Magnetism Magn. Mat.*, 2014, roč. 2015, č. 378, s. 190-199. ISSN: 0304- 8853.

ŠOUKAL, F.; HAJDÚCHOVÁ, M.; KOLÁŘOVÁ, I. *Úprava technologie procesní vody*. VUT v Brně: 2014. s. 1-28.

YADAV, R.; HAVLICA, J.; KUŘITKA, I.; KOŽÁKOVÁ, Z.; PALOU, M.; BARTONÍČKOVÁ, E.; BOHÁČ, M.; FRAJKOROVÁ, F.; MÁSilKO, J.; HAJDÚCHOVÁ, M.; ENEV, V.; WASSERBAUER, J. Magnetic Properties of ZnFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by Starch-Assisted Sol-Gel Auto- combustion Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2014, roč. 2015, č. 28, s. 1417-1423. ISSN: 1557- 1947.

YADAV, R.; HAVLICA, J.; PTÁČEK, P.; KUŘITKA, I.; KOŽÁKOVÁ, Z.; PALOU, M.; BARTONÍČKOVÁ, E.; BOHÁČ, M.; FRAJKOROVÁ, F.; MÁSilKO, J.; ZMRZLÝ, M.; HAJDÚCHOVÁ, M.; ENEV, V. Structural and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by Starch-Assisted Sol-Gel Auto-Combustion Method in Air, Argon, Nitrogen and Vacuum Atmospheres. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2014, roč. 2015, č. 28, s. 249-258. ISSN: 1557- 1947.

YADAV, R.; HAVLICA, J.; KUŘITKA, I.; KOŽÁKOVÁ, Z.; BARTONÍČKOVÁ, E.; MÁSilKO, J.; KALINA, L.; WASSERBAUER, J.; HAJDÚCHOVÁ, M.; ENEV, V. Structural and Magnetic Properties of CoFe_{2-x}Gd_xO₄ (x = 0.0-0.1) Spinel Ferrite Nanoparticles synthesized by Starch-Assisted Sol-Gel Auto- combustion Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2015, roč. 2015, č. 28, s. 1797-1806. ISSN: 1557- 1947.

BÍLEK Jr., V.; KALINA, L.; KOPLÍK, J.; HAJDÚCHOVÁ, M.; NOVOTNÝ, R. *Effect of Fly Ash and Shrinkage Reducing Additives on Properties of Alkali Activated Slag Based Mortars*. 23rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS AND TECHNOLOGY: Program and

Book of Abstracts. Ljubljana, Lepi pot 11, Ljubljana, Slovenija: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, 2015. s. 60-60. ISBN: 978-961-92518-8- 1.

BÍLEK Jr., V.; KALINA, L.; KOPLÍK, J.; NOVOTNÝ, R.; HAJDÚCHOVÁ, M.; OPRAVIL, T. Influence of Chemical Admixtures on Properties of Alkali-Activated Slag- Based Mortars. *AMR - Advanced Materials Research*, 2015, roč. 2015, č. 1124, s. 37-42. ISSN: 1662- 8985.

YADAV, R.; HAVLICA, J.; MÁŠILKO, J.; KALINA, L.; WASSERBAUER, J.; HAJDÚCHOVÁ, M.; ENEV, V.; KUŘITKA, I.; KOŽÁKOVÁ, Z. Effects of annealing temperature variation on the evolution of structural and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel auto- combustion method. *J. Magnetism Magn. Mat.*, 2015, roč. 2015, č. 394, s. 439-447. ISSN: 0304- 8853.

YADAV, R.; HAVLICA, J.; MÁŠILKO, J.; KALINA, L.; HAJDÚCHOVÁ, M.; ENEV, V.; WASSERBAUER, J.; KUŘITKA, I.; KOŽÁKOVÁ, Z. Structural, Cation Distribution, and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized, Using a Starch-Assisted Sol-Gel Auto- Combustion Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2015, roč. 2015, č. 28, s. 1851-1861. ISSN: 1557- 1947.

ŠOUKAL, F.; SEDLÁČEK, P.; MONČEKOVÁ, M. *Výzkum příčin lokálního hydrofobního chování výrobků z minerální vaty*. 2015. s. 1-28.

YADAV, R.; HAVLICA, J.; KUŘITKA, I.; KOŽÁKOVÁ, Z.; PALOU, M.; BARTONÍČKOVÁ, E.; BOHÁČ, M.; FRAJKOROVÁ, F.; MÁŠILKO, J.; KALINA, L.; HAJDÚCHOVÁ, M.; ENEV, V.; WASSERBAUER, J. Magnetic Properties of Dysprosium-Doped Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Starch-Assisted Sol-Gel Auto- Combustion Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2015, roč. 2015, č. 28, s. 2097-2107. ISSN: 1557- 1947.

KALINA, L.; BÍLEK, V.; NOVOTNÝ, R.; MONČEKOVÁ, M.; MÁŠILKO, J.; KOPLÍK, J. Effect of Na₃PO₄ on the Hydration Process of Alkali- Activated Blast Furnace Slag. *Materials*, 2016, roč. 9, č. 5, s. 395-410. ISSN: 1996-1944.

BOHÁČ, M.; NOVOTNÝ, R.; TKACZ, J.; MONČEKOVÁ, M.; PALOU, M.; STANĚK, T. The Role of Temperature on Hydration of Binary System of Metakaolin/ Portland Cement. *Materials Science Forum*, 2016, č. 851, s. 51-56. ISSN: 0255-5476.

KALINA, L.; MONČEKOVÁ, M.; LANGOVÁ, M.; ENEV, V. Possibilities of Using Plasticizers in Alkali- Activated Systems. *Materials Science Forum*, 2016, roč. 851, č. 2, s. 57-62. ISSN: 0255- 5476.

YADAV, R.S., HAVLICA, J., MASILKO, J., KALINA, L., WASSERBAUER, J., HAJDÚCHOVÁ, M., ENEV, V., KUŘITKA, I., KOŽÁKOVÁ, Z. Cation Migration-Induced Crystal Phase Transformation in Copper Ferrite Nanoparticles and Their Magnetic Property. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 2016, č. 29, s.759-769, doi: 10.1007/s10948-015-3339-4. ISSN 1557-1939.

YADAV, R.S., HAVLICA, J., MASILKO, J., KALINA, L., WASSERBAUER, J., HAJDÚCHOVÁ, M., ENEV, V., KUŘITKA, I., KOŽÁKOVÁ, Z. Impact of Nd³⁺ in CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles on cation distribution, structural and magnetic properties, *Journal of*

Magnetism and Magnetic Materials 2016, roč. 2016, č., 399, pp. 109-117, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.09.055.

Tvůrčí aktivity:

KALINA, L.; BÍLEK, V.; KOPLÍK, J.; NOVOTNÝ, R.; HAJDÚCHOVÁ, M.; OPRAVIL, T.: ZD-AA- PS; *Zatravnovací dlažba z alkalicky aktivovaného strusko- popílkového betonu*. Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno. (funkční vzorek)

KALINA, L.; BÍLEK, V.; KOPLÍK, J.; NOVOTNÝ, R.; MONČEKOVÁ, M.; OPRAVIL, T.: ZD-AA- SC; *Zámková dlažba z alkalicky aktivovaného betonu na bázi vysokopecní strusky a cementářských odprašků*. Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno. (funkční vzorek)

KALINA, L.; BÍLEK, V.; KOPLÍK, J.; NOVOTNÝ, R.; MONČEKOVÁ, M.; OPRAVIL, T.: ŽPSV 110/O- AAS; *Výroba prvků dělicích stěn z alkalicky aktivovaného betonu*. ŽPSV a.s., závod Uherský Ostroh, Veselská 911, Uherský Ostroh, 68724. (ověřená technologie)

ABSTRAKT

V roce 2003 byla směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2003/53/ES stanovena maximální hodnota rozpustného šestimocného chromu na 0,0002 % (vztaženo na celkovou hmotnost suchého cementu). Dodržení tohoto limitu vyžaduje úpravu standardního portlandského cementu pomocí přídatku vhodného redukčního činidla, čímž se studium možností redukce šestimocného chromu stává velmi diskutovaným a žádaným tématem.

Primárním cílem této práce je základní výzkum, který popisuje vliv síranu železnatého na redukci šestimocného chromu a současně také jeho vliv na hydratační mechanismus samotného portlandského slínku. Redukční schopnost železnatých iontů byla ověřena UV/VIS spektrometrií. Mechanismus a vliv síranu železnatého na hydrataci portlandského slínku byl sledován izotermickou kalorimetrií a pevnostními charakteristikami. XRD metoda, SEM-EDS analýza a Ramanská mikroskopie byly použity pro identifikaci vznikajících hydratačních produktů. Studium hydratačního mechanismu probíhajícího v tomto systému bylo zaměřeno na sledování odchylek od běžné hydratace portlandského cementu. Důležité informace o chování chromu během hydratace (substituce resp. uvolňování) poskytla analýza pórového roztoku.

Zabudování chromu do struktury hydratačních produktů během redukčního procesu bylo sledováno v čistém systému trikalciualuminátu s cíleným obsahem Cr^{6+} . Tato práce poukazuje na možný mechanismus substituce třímocného i šestimocného chromu do struktury monosulfátové (AFm) fáze.

ABSTRACT

In 2003, the European Community Obligation (directive 2003/5C/EC) regulates a maximal value of soluble hexavalent chromium to 0.0002% (per weight of dry cement). This limitation leads to modifications of the regular Portland cement by using of suitable reduction agents. Therefore, the possibilities of chromium reduction become a very actual topic.

The primary goal of this work is a basic research of the ferrous sulphate influence on hexavalent chromium reduction and also its influence on Portland clinker hydration process. The reduction ability was determined by UV/VIS method. The mechanism and ferrous sulphate influence on Portland clinker hydration process was observed by isothermal calorimetry and mechanical strength tests. XRD method, SEM-EDS analysis and Raman microscopy were used for identification of formed hydration products. Study of hydration mechanism occurring in this system was focused on the divergence observations from the regular Portland cement hydration. Pore solution analysis provided significant information about chromium behavior during the hydration process (substitution and releasing).

Chromium incorporation into structure of hydration products during the reduction process was also studied in the pure tricalciumaluminate system with targeted Cr^{6+} content. This work suggests the possible substitution of the trivalent and hexavalent chromium into structure of monosulphate (AFm) phase.