



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

NÍZKOENERGETICKÉ CEMENTY NA BÁZI SLÍNKOVÝCH MINERÁLŮ

LOW ENERGY CEMENTS BASED ON CLINKER PHASES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Miloslav Šmeral

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Eva Bartoníčková, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1987/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Miloslav Šmeral**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Eva Bartoníčková, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Nízkoenergetické cementy na bázi slínekových minerálů

Zadání bakalářské práce:

- Literární rešerše na téma udržitelnost v cementářském průmyslu
- Experimentální práce – laboratorní syntéza slínekových materiálů pomocí různých metod (vysokoteplotní reakce, sol gel metoda, kondenzační metody)
- Charakterizace produktů z pohledu materiálové analýzy (fázové složení, morfologie)
- Zpracování výsledků a jejich diskuze

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2024:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Miloslav Šmeral
student

Ing. Eva Bartoníčková, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato závěrečná práce se zabývá nízkenergetickými cementy a vlivem dopantů na jejich hydrataci, konkrétně mědi a síry. V teoretické části jsou shrnuty obecné poznatky o slínkových minerálech, jejich nízkenergetických/nízkouhlíkových alternativách a udržitelnosti v cementářském průmyslu. Dále jsou popsány možné syntézy slínkových minerálů. V experimentální části jsou uvedeny postupy přípravy dopovaného trikalcium aluminátu a analýzy syntetizovaných produktů. Nejvyšší hydratační teplo měl trikalcium aluminát dopovaný sírou. Naopak nižší hydratační teplo vykazoval trikalcium aluminát dopovaný mědí a trikalcium aluminát v kombinaci těchto dopantů. Přítomnost dopantů měla také vliv na složení hydratačních produktů.

ABSTRACT

This thesis deals with low-energy cements and the effect of dopants on their hydration, specifically copper and sulfur. The theoretical part summarizes the general information about clinker minerals, their low-energy/low-carbon alternatives and sustainability in the cement industry. Additionally, possible synthesis of clinker minerals are described. In the experimental part, methods for the preparation of doped tricalcium aluminate and the analysis of the synthesized products are presented. The sulfur doped tricalcium aluminate had the highest hydration heat. On the other hand, copper doped tricalcium aluminate and tricalcium aluminate in combination of these dopants exhibited lower hydration heat. The presence of the dopants also affected the composition of the hydration products.

KLÍČOVÁ SLOVA

cement, slínkové minerály, udržitelnost, trikalcium aluminát, kalorimetrie, XRD, SEM

KEYWORDS

cement, clinker minerals, sustainability, tricalcium aluminate, calorimetry, XRD, SEM

ŠMERAL, Miloslav. Nízkoenergetické cementy na bázi slínekových minerálů. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156633>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Eva Bartoníčková.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům pouze se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT

.....
Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych především rád poděkoval vedoucí práce Ing. Evě Bartoníčkové, Ph.D. za odborný dohled, poskytnuté konzultace, celkovou pomoc a podporu při vypracování závěrečné práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Martinu Sedlačikovi za pomoc při provedení experimentu a také zaměstnancům Ústavu chemie materiálů za jejich ochotu a pomoc při analýze připravených vzorků. V neposlední řadě patří velké díky mé rodině a přátelům za jejich podporu v době mých studií.

OBSAH

1. Úvod	7
2. Teorie	8
2.1 Udržitelnost v cementářském průmyslu.....	8
2.2 Slínkové minerály a jejich nízkonoenergetické alternativy	9
2.2.1 Alit.....	9
2.2.2 Belit.....	10
2.2.3 Trikalcium aluminát	11
2.2.4 Ferrit.....	13
2.3 Metody přípravy	14
2.3.1 Vysokoteplotní reakce v tuhé fázi	14
2.3.2 Sol-gel metoda.....	14
2.3.3 Mechanochemická aktivace	15
2.4 Dopování slínkových minerálů	15
2.4.1 Dopování sírany	15
2.4.2 Dopování mědi	15
3. Experiment	17
3.1 Použité chemikálie	17
3.2 Použité metody pro přípravu trikalcium aluminátu.....	17
3.2.1 Modifikovaná Pechiniho syntéza	17
3.2.2 Precipitační metoda přípravy	19
3.2.3 Úprava vzorků na kalorimetrickou analýzu	19
3.3 Použité analytické metody	19
3.3.1 Simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza.....	19
3.3.2 Rentgenová difrakční analýza	20
3.3.3 Laserová difrakce	20
3.3.4 Izotermická kalorimetrie	20
3.3.5 Skenovací elektronová mikroskopie	21
4. Výsledky a diskuse	22
4.1 Syntéza	22
4.1.1 Optimalizace teploty výpalu.....	22
4.1.2 Složení připravených vzorků.....	23
4.1.3 Distribuce velikosti částic	26

4.2	Hydratace	27
4.2.1	Výsledky z kalorimetrie	27
4.3	Výsledky rentgenové difrakční analýzy	30
4.4	Výsledky skenovací elektronové mikroskopie.....	31
5.	Závěr.....	35
6.	Seznam použité literatury	37
7.	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	43
8.	Přílohy	44

1. ÚVOD

Cement je jeden z nejužívanějších materiálů. Jeho roční produkce přesahuje 4 Gt a předpokládá se, že jeho produkce dále poroste. S tím souvisí i značná produkce emisí, které jsou spojeny hlavně s kalcinací vápence a ohřevem pece. Proto se neustále zkoumají nové technologie produkce cementu. Jednou z oblastí výzkumu je i snižování teploty slinování a snižování obsahu vápence potřebného pro výrobu cementu.

Dnes již existuje mnoho variant cementu, jejichž výroba produkuje méně emisí než klasický portlandský cement. Avšak zatím se takové cementy produkují v malých množstvích, neboť jejich produkce je obvykle nákladná a nemají tak široké využití jako portlandský cement. Slibnou alternativou k takovým cementům je klasický portlandský slínek, do kterého se přidávají příměsi v takovém rozsahu, jenž ovlivňuje teplotu výpalu a množství přidávaného vápence a zároveň ponechá typické vlastnosti portlandského cementu. Výzkum ohledně těchto cementů probíhá hlavně na poli slínkových minerálů, které zajišťují portlandskému cementu jeho charakteristické vlastnosti.

Současně probíhá bádání na poli začleňování cizích iontů do struktur slínkových minerálů. Hlavní naplní je pochopení mechanismu inkorporace cizích iontů, jejich vliv na strukturu a výsledné vlastnosti slínkového minerálu či cementu. Jedním dosud málo probádaným slínkovým minerálem je C_3A , se sice v portlandském slínku vyskytuje omezeně, ale hojně využívá se především v žáruvzdorných cementech. Doposud se nejvíce zkoumal vliv $CaSO_4$ na C_3A , vliv dalších příměsí se zkoumal jen okrajově. Výzkum inkorporace cizích iontů do struktury C_3A si v první řadě slibuje snížení teploty přípravy C_3A a ovlivnění průběhu jeho hydratace.

Tato práce si klade za cíl zjistit, jestli se síra a měď začleňuje do struktury C_3A , jaký vliv má inkorporace těchto obou atomů na strukturu C_3A a na hydrataci takto dopované C_3A fáze. Ke zkoumání C_3A dopované fáze je nejvhodnější rentgenová difrakční analýza, která nám poskytne informace o struktuře a složení krystalického materiálu. Ke zkoumání průběhu hydratace je vhodná izotermická kalorimetrie, ze které je možné určit rychlost hydratace a celkové množství uvolněného tepla. Ze skenovací elektronové mikroskopie lze pořídit snímky povrchu zkoumané látky, ze kterých můžeme určit tvar a velikost částic vzniklých hydratačních produktů.

Cíle práce:

- Literární rešerše na téma udržitelnost v cementářském průmyslu, slínkové minerály a jejich nízkoenergetické/nízkouhlíkové alternativy.
- Laboratorní syntéza C_3A pomocí různých metod.
- Charakterizace produktů – fázové složení, morfologie, kalorimetrie
- Zpracování výsledků a jejich diskuse.

2. TEORIE

Obecně je cement složkou betonu, který slouží jako pojivo kameniva. Hydratací cementu se kamenivo spojí a výsledná směs po čase ztvdne do materiálu podobného hornině. Cement tvoří 10–15 % objemu betonové směsi. Portlandský cement je obecný název pro typ cementu, který se používá pro přípravu většiny typů betonů. Hlavní suroviny pro výrobu portlandského cementu jsou vápence a jíly. Suroviny se namelou a smíchají v určitém poměru. Směs se dávkuje do rotační pece, kde probíhá proces slinování při teplotách 1400–1650 °C. Slinovací proces je v podstatě spékání práškovité směsi. V peci se postupně vytváří tvrdé valounky nabalováním rozžhavených částic. Tyto valounky jsou označovány jako slínek. Slínek je základní surovina cementu. Obsahuje především křemičitany a hlinitany. Tyto sloučeniny jsou podobné přírodním minerálům. Slínek se pro přípravu cementu po vychladnutí drtí a přidávají se další přísady.[1] [2]

2.1 Udržitelnost v cementářském průmyslu

Spotřeba cementu se zvýšila za posledních 65 let desetkrát, v porovnání produkce oceli se ztrojnásobila a produkce konstrukčního dřeva zůstala téměř stejná ve stejném časovém období. Produkce cementu se podílela 36 % z globálně vyprodukovaných emisí CO₂ stavebními aktivitami v roce 2010. Ocel se podílela 25 %, plasty 8 %, hliník <4 % a cihly <1 %. Celkový podíl CO₂ emisí z výroby cementu je okolo 8 %. Pouze polovina produkovaného cementu je použita na beton, zbytek se používá v tvárnici, maltách a omítkách. V následujících letech se očekává že poptávka po stavebních materiálech včetně betonu bude nadále růst vlivem zvyšování populace, požadavků na bydlení a infrastrukturu. S výrobou cementu a betonu jsou spojeny, kromě CO₂, emise prachových částic.[4] Evropská unie si stanovila cíl dosáhnout uhlíkové neutrality do roku 2050. Na tuto iniciativu musel zareagovat i cementářský průmysl. Od roku 1990 se podařilo snížit relativní emise CO₂ z produkce cementu přibližně o 15 %.[3]

Jedna z hlavních složek pro výrobu slínku je drcený vápenec, při jehož dekarbonizaci v kalcinátorech či rotační peci dochází k rozkladné chemické reakci. Tento chemický proces vytváří 60–65 % CO₂ emisí při výrobě cementu. Zbytek emisí produkuje spalování paliv k vytápění pece. Spalováním paliv při výrobě cementu se uvolní přibližně 0,31 kg CO₂ na jeden kilogram cementu. Snížit emise vzniklé spalováním jde zejména zvýšením účinnosti pece a používáním paliv s nižšími emisemi CO₂, například biomasou a alternativními palivy. Dále probíhá výzkum v oblasti ohřevu pece pomocí elektřiny, plazmatu a solární energie. Avšak největší zdroj CO₂ pochází z kalcinace surovin. Jedna z možností je použití alternativních zdrojů materiálů jako odpadní materiály a vedlejší produkty z jiných odvětví průmyslu a nahrazení části vápence. Další možností je použití nových typů cementových slínek, chemicky odlišných od portlandského cementového slínku. Výsledkem jsou úspory 20–30 % CO₂, protože vyžadují méně energie a snižují množství potřebného vápence na výrobu slínku. Tyto cementy mají odlišné vlastnosti a mohou být použity jen pro specifické účely. Například sulfo-aluminátové slínky, ferro-aluminátové slínky, belit-Yeelimite-ferritové slínky, hlinitano-vápenaté slínky a amorfni slínky. [3][4]

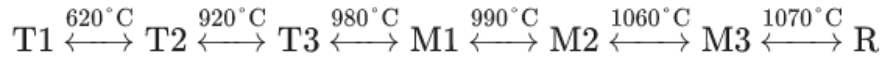
Mezi alternativy k portlandskému cementu patří také alkalicky aktivované materiály či hybridní cementy. Jedná se o cementy, kde dochází k reakci mezi hlinitokřemičatovým prekurzorem, jako jsou například popílky, a alkalickým aktivátorem např. křemičitan sodný. Při této reakci dochází k polymeraci křemičitanu a hlinitanu. Alkalicky aktivované materiály/cementy mají schopnost začlenit při výrobě vysoce alkalický pevný odpad, který nelze použít při výrobě portlandského cementu. Alkalicky aktivované materiály/cementy jsou ekonomicky i technicky proveditelné, avšak jejich produkce je omezena produkcí alkalických aktivátorů a problematikou jejich smrštění. Další alternativou jsou cementy na bázi hořčíku. Jsou založeny na použití oxidů nebo uhličitanů hořečnatých, nevyžadují použití vápence a využívají různé alternativy k běžnému procesu slinování. Podstatnou výhodou z hlediska udržitelnosti mohou mít, pokud se $MgCO_3$ získá karbonizací křemičitanu hořečnatého z geologických zdrojů za použití CO_2 , který by se jinak uvolňoval do atmosféry. Dosavadní pokusy o zavedení procesu karbonizace křemičitanu hořečnatého v průmyslovém měřítku nebyly úspěšné z důvodu vysokých investic. Další alternativní řešení jsou založena na myšlence tuhnutí a tvrdnutí cementu karbonatací CaO . Uvolněný CO_2 při výrobě cementu by byl zpětně zachycen při použití cementu. Problém nastává, pokud je CaO získáván z vápence, protože emitované množství CO_2 je větší než množství, které může být zpětně absorbováno.[3][4]

2.2 Slínkové minerály a jejich nízkoenergetické alternativy

Hlavní složkou portlandského cementu je mletý slínek. Hlavní fáze slínku jsou typicky čtyři. Konkrétně to jsou alit (C_3S , trikalcium silikát), belit (C_2S , dikalcium silikát), trikalcium aluminát (C_3A) a ferrit (C_4AF , tetrakalcium aluminoferrit). Z toho belit a alit jsou hlavní hydraulické složky slínku.[5][6]

2.2.1 Alit

Alit je vysoce hydraulická sloučenina a má největší zastoupení v slínku portlandských cementů. Tvoří 50–90 % složení portlandského slínku. Alit v čisté formě obsahuje 26,3 % SiO_2 a 73,7 % CaO . Formuje se při teplotách nad $1250\text{ }^\circ\text{C}$ reakcí belitu s CaO . Získán může být pouze rychlým chlazením slínku, jinak se rozkládá zpět na belit a volný CaO . Kvůli rychlému chlazení se alit nestihne rozložit a nachází se v metastabilním stavu. Alit je polymorfní, a tudíž schopen nabývat několika krystalografických soustav v závislosti na teplotě a přítomnosti dalších iontů. Krystalografické přeměny jsou reverzibilní. Při ochlazení prochází krystalografickými přeměnami z romboedrické (R) na monoklinickou (M) a následně na triklinickou (T), jak je znázorněno na obr. 1. Triklinická i monoklinická soustava prochází každá třemi polymorfními přeměnami. Sloučenina alitu ve své čisté formě při laboratorní teplotě se nachází v triklinické krystalové soustavě. V průmyslovém slínku se při laboratorní teplotě obvykle alit nachází v monoklinické krystalové soustavě a jejich polymorfech, z důvodu obsahu nečistot ve slínku. Rozdíl ve struktuře mezi polymorfy ovlivňují koordinace Ca^{2+} iontů a kyslíkových atomů v tetradrech SiO_4^{4-} . Obvykle obsahuje alit ve slínku 3–4 % substitučních oxidů. Významné substituenty pro Ca^{2+} jsou Na^+ , K^+ , Mg^{2+} a Fe^{3+} , pro Si^{4+} to jsou Al^{3+} , P^{5+} a S^{6+} . Substituenty ovlivňují formování alitu a jeho polymorfů. Například vysoký obsah sirných iontů může potlačit tvorbu alitu, avšak přítomností iontů fluoru se lze tomuto jevu vyvarovat. [7][8]



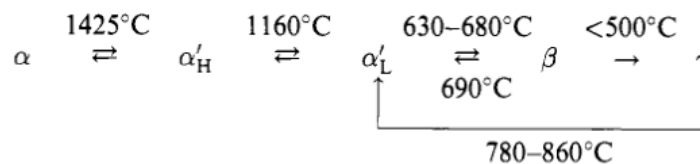
Obr. 1: schéma reverzibilních přeměn C₃S [převzato z 54]

Nízkoteplotní alit

Pod teplotou 1252 °C jsou všechny formy alitu metastabilní a pomalu se přeměňují na C₂S a CaO. Zavedení malého množství cizích iontů do struktury alitu umožní stabilizovat vysokoteplotní formy za nižších teplot. Sloučeniny, které dovolují takovou stabilizaci jsou například CaF₂, ZnO a MnF₂. Tyto sloučeniny se chovají jako urychlovače tvorby alitu. Výpal syntetického alitu s urychlovači je hotový už při teplotě kolem 1100 °C. Cementy připravené z nízkoteplotního alitu přidáním 2 % ZnO nebo CaF₂ jsou vypalovány na 1150 °C případně 1250 °C. Mikrostruktura takto připraveného slínku umožňuje snadnější mletí a reaktivita alitu je posílena, navíc energetické úspory mohou být až 6 %. [9]

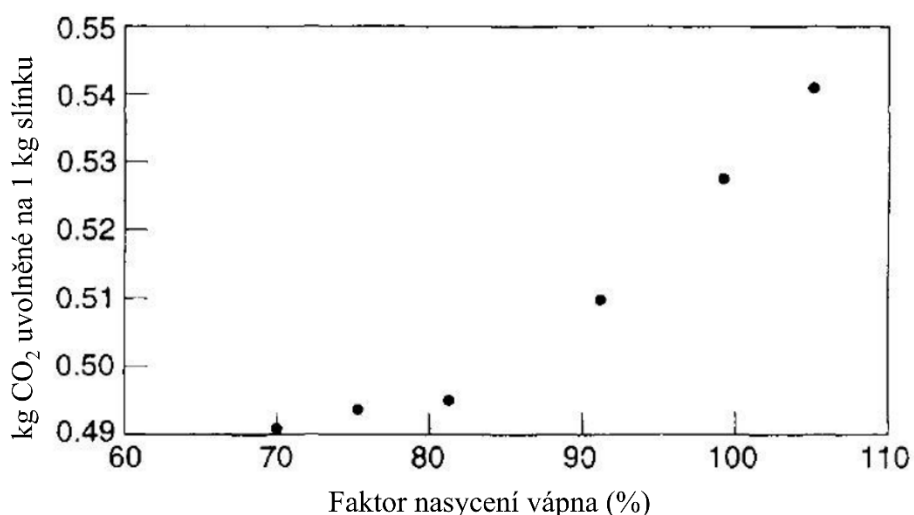
2.2.2 Belit

V portlandském slínku se vyskytuje belit v množství 10–40 %. Belit se může tvořit několika způsoby: reakcí vápna se zdroji křemíku, rozkladnou reakcí alitu nebo rozkladem trikalcium alimunátů s následnou rekrystalizací. Čistý belit obsahuje 34,9 % SiO₂ a 65,1 % CaO. Belit prochází několika polymorfními přeměnami v teplotním rozsahu, jak můžeme vidět na obr.2. Polymorf γ -belit má proti ostatním polymorfům nízkou hustotu, což způsobuje, že při přeměně z β -belitu na γ -belit dochází k velkým objemovým změnám a ke vzniku fáze, která není dobře hydraulická. Fázová přeměna se u β -belitu nevyskytuje i bez stabilizátorů, pokud jsou jeho krystaly dostatečně malé. Avšak v klasických portlandských slíncích je zamezeno přeměně na γ -belit dostatečným obsahem stabilizujících iontů. Belity obsahují typicky 4–6 % substituujících oxidů z nichž převládá Al₂O₃ a Fe₂O₃. Vysoko teplotní polymorfy se obvykle při chlazení nemohou zachovat, pokud je nesubstituujeme dalšími ionty. Modifikace belitu můžou být stabilizovány za laboratorní teploty dopováním B, P, Mg nebo alkáliemi přednostně s Ba a Sr. Stabilizace cizími ionty vysoce reaktivních α -polymorfů se používá pro technické aplikace. [7][8]



Obr. 2: schéma polymorfních přeměn belitu. (pozn. dolní index H označuje vysokoteplotní a L nízkoteplotní polymorfy) [převzato z 7]

Jedna z možností snížení energetické náročnosti a produkce CO₂ při výrobě cementu je snížení faktoru nasycení vápna. Snížení faktoru nasycení vápna vede ke zvýšení obsahu belitu a snížení obsahu alitu. Při faktoru nasycení vápna 75 se získá slínek téměř bez alitu. Pokud se sníží faktor nasycení ze 100 na 75 sníží se teoretická spotřeba tepla o 12 % a emise CO₂ o 6 %, jak je znázorněno na obr. 3. Při faktoru nasycení 80 a níže je u cementu značný pokles v reaktivitě tudíž se předpokládá, že v cementu musí být přítomen i alit (>15 %), aby byl cement dostatečně reaktivní.[9]



Obr. 3: vliv faktoru nasycení vápna na množství uvolněného CO₂ při výrobě portlandského slínku [upraveno z 9]

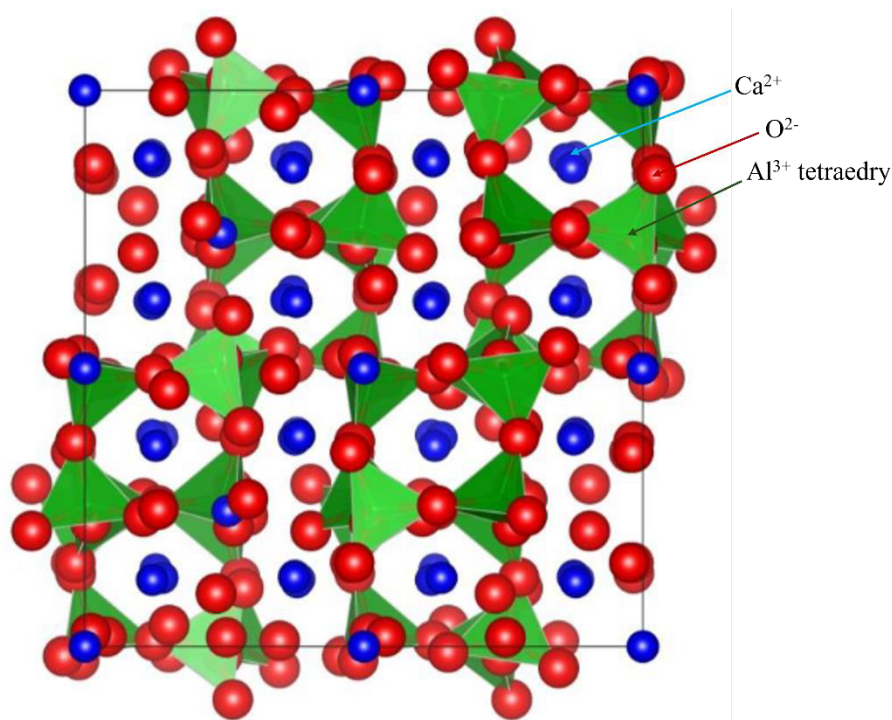
Aktivované belitické slínky

Snížením obsahu CaCO₃ v surovinové směsi pod 85 % faktoru nasycení a zachování požadovaných vlastností lze dosáhnout několika způsoby např. mechanickou aktivací belitu, stabilizací reaktivnějších forem belitu nebo hydrotermální technikou k výrobě materiálu se specifickým povrchem. Stabilizace aktivních forem belitu, jako je α' a β -belit, může být provedena velmi rychlým ochlazením nejméně 500 °C·min⁻¹ v rozmezí 1300–700 °C nebo přidáním mineralizátoru, který mění viskozitu taveniny. Pro výrobu aktivního belitového cementu lze použít vápenec nižší kvality. Belit je aktivován chemicky nebo tepelně. Tepelná aktivace za pomoci kalení materiálu v rozmezí 1300–900 °C. Rychlost chlazení je nejméně 800 °C·min⁻¹, což vede ke stabilizaci α' -belitu a zabudování alkálií nebo cizích iontů v množství do 5 %. Chemicky aktivovaný belit může být připraven stabilizací jeho aktivní formy oxidy fosforu, draslíku sodíku, barya, hořčíku, manganu, boru a chromu.[10][9][11]

2.2.3 Trikalcium aluminát

Trikalcium aluminát patří mezi nejvíce reaktivní minerály v portlandském cementu a má podstatný vliv na začátek hydratace a reologii portlandského cementu. Zdrojem aluminátů ve slínkách jsou obvykle strusky a popílky. Teplota tání C₃A je 1540 °C. Čistý C₃A obsahuje 62,3 % CaO a 37,7 % Al₂O₃. Nevykazuje polymorfismus a vyskytuje se v kubické krystalografické soustavě. Avšak kvůli přítomnosti cizích iontů ve slínku, hlavně SiO₂ a alkálií, dochází v symetrii ke změnám na kosočtverečnou a monoklinickou soustavu. Ionty Ca²⁺ mohou být substituovány Na⁺. Žádné změny ve struktuře C₃A se neobjeví do 1 % Na₂O. Při vyšší obsahu Na₂O dochází ke změnám ve struktuře a přeměně na kosočtverečnou a monoklinickou krystalografickou soustavu. Struktura C₃A (obr. 4) je tvořena dutými kruhy z tetraedrů AlO₄, které mají společné rohy a jsou dohromady drženy ionty Ca²⁺. Obsazování míst iontů Ca²⁺ cizími ionty je závislé na průměru cizích iontů. Oxidy sodíku či draslíku dopované C₃A vykazuje sníženou reaktivitu. Ionty Al mohou být nahrazeny ostatními ionty, ze kterých jsou nejvýznamnější Fe³⁺ a Si⁴⁺. Přítomnost křemíku ve struktuře urychluje hydrataci a železo naopak zpomaluje hydrataci. Za rovnovážných podmínek je substituce

omezena na 2 % SiO_2 a 3–4 % Fe_2O_3 . C_3A s vyšším obsahem těchto oxidů je možné syntetizovat krystalizací vysoce podchlazené taveniny. V kubické modifikaci je celkový obsah substituentů okolo 13 % a v kosočtverečné modifikaci okolo 20 %. [7][8][12]



Obr. 4: krystalová struktura kubického C_3A (pozn. ionty vápníku jsou modré, kyslíku červené, hliník a tetraedry AlO_4 jsou zelené) [upraveno z 55]

Sulfo-aluminátové slínky

Hlavní krystalickou fází sulfo-aluminátových slínek je Yeelimitu ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$), který se při hydrataci v přítomnosti síranu vápenatého přeměňuje na ettringit.[13] Cementy obsahující Yeelimit jsou rozděleny do několika kategorií podle zastoupení Yeelimit a belitu ve slínku. V kalcium sulfo-aluminátových cementech (CSA) je Yeelimit hlavní fáze s obsahem mezi 50 a 80 %. V těchto cementech jsou přítomny i další fáze jako například belit, ferrit a anhydrit. Cementy s hlavním zastoupením belitu obsahují 20-30 % Yeelimitu, proto také někdy bývají zařazeny mezi CSA cementy. Tyto cementy se komerčně vyrábějí z bauxitu, sádrovce a vápence. Slinovací teplota je menší než při výrobě portlandského cementu, protože tvorba Yeelimitu nastává při teplotě nižší než $1300\text{ }^\circ\text{C}$, při vyšších teplotách se rozkládá. Oproti portlandského cementu je při výrobě CSA cementů uvolněno až o 50 % méně CO_2 . CSA cementy mají velkou rychlost hydratace, která závisí na obsahu síranů. Hlavním omezením výroby CSA cementů jsou náklady na suroviny obsahující vysoký podíl Al_2O_3 . [14]

Ferro-aluminátové slínky

Hlavní fáze ve ferro-aluminátových slínkách je ferrit (C_4AF) a další fáze odvozené od ferritu a Yeelimitu. Tyto slínky jsou podobné sulfo-aluminátovým, avšak Al_2O_3 je nahrazen při výrobě slínku značným množstvím Fe_2O_3 . Nahrazení hlinitanů ferity snižuje teplotu slinování pod $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Hlavní produkty hydratace jsou ettringit a gely $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$, které tvoří

hustou strukturu. Ferro-aluminátové cementy mají vysokou odolnost proti korozi a oděru.[15][16][17]

Hlinitano-vápenaté slínky

Ve slíncích hlinitano-vápenatých cementů jsou přítomny nejčastěji tyto fáze: kalcium dialuminát (CA_2), monokalcium aluminát (CA), mayenit ($C_{12}A_7$) a Al_2O_3 . Fáze CA dává hlinitano-vápenatým cementům hlavní hydraulické vlastnosti. Typicky je CA fáze v těchto cementech více než 40 %. Vyrábí se z bauxitu a vápence. Obsah Al_2O_3 je mezi 40 % a 80 % v závislosti na typu cementu. Při výrobě je potřeba, aby množství SiO_2 bylo co nejnižší jinak by docházelo k tvorbě gehlenitu, který nemá hydraulické vlastnosti. Výpal probíhá při teplotě 1450–1600 °C v šachtové peci. Pojivo z tohoto cementu je možné karbonátovat, to znamená, že může pohlcovat CO_2 ze vzduchu. Hlinitano-vápenaté cementy se používají především v žáruvzdorném průmyslu.[20][21]

Amorfní slínky

Další alternativou k tradičnímu portlandskému slínku je amorfní hydraulické pojivo s nízkým obsahem vápenatých iontů. Surová směs obsahuje o 33 % méně $CaCO_3$ než u klasických portlandských cementů, což umožňuje snížit emise o více než 25 %. Výrobní proces spočívá v úplném roztavení surovin při 1550 °C a rychlém ochlazení. Výsledný produkt je z většiny amorfní. Kvůli neuspořádanosti amorfní struktury je umožněno rozpouštění slínku a následné srážení hydratačních produktů. S přidavkem 3 % sodných iontů se zvyšuje hydratační kinetika a získaná pasta má po ztvrdnutí srovnatelné pevnosti jako portlandský cement.[22]

2.2.4 Ferrit

Za normálního tlaku a bez dalších oxidů kromě CaO , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , může být feritová fáze připravena ve složení $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$, kde $0 < x < 0,7$. Kompozice C_4AF náleží pouze $x = 0,5$. Teplota tání C_4AF je 1410 °C. Složení čistého C_4AF je 46,1 % CaO , 21,0 % Al_2O_3 , 32,9 % Fe_2O_3 . Struktura C_4AF se skládá z oktaedrických a tetraedrických krystalů. Ferrit je v přírodě vyskytující se minerál známý jako brownmillerit. Do brownmilleritu také mohou být začleněny ionty Cr^{3+} , Mn^{3+} a další kovy. Redukční podmínky přispívají k tvorbě Fe^{2+} , což způsobuje tvorbu kalcium aluminátu a volného vápna. Protože Fe^{2+} nemůže být začleněno do feritové fáze. [7][8]

Do struktury C_4AF mohou být zabudovány sírany a vzniká $C_4A_3\bar{S}$, který urychluje hydrataci ferritů. Pokud jsou ve slínku přítomny sírany reagují prvně s C_4AF za vzniku $C_4A_3\bar{S}$. Zvýšení obsahu Fe_2O_3 ve vstupních surovinách vede ke snížení teploty slinování. Cementy s vysokým obsahem C_4AF (15–45 %) a $C_4A_3\bar{S}$ (35–60 %) jsou odolné vůči síranům a energie potřebná na jejich výrobu se pohybuje okolo 65 % energie, která je spotřebována na výrobu portlandského cementu.[9]

Belit-Yeelimit-ferritové slínky

Tyto slínky se zpravidla skládají z belitu, Yeelimitu a ferritu. Obsah belitu je více než 50 % ve slínku. Yeelimitu je až 35 % a ferritu až 25 %. Mezi další fáze vyskytující se těchto slíncích patří mayenit, gehlenit, krotit, peroskvit a anhydrit. Sírany pomáhají stabilizovat aktivní

formy belitu. Teplota slinování tohoto cementu je 1250–1350 °C. Výroba těchto slínek může relativně snížit emise o 25–35 % oproti portlandským slínkům. [18][19]

2.3 Metody přípravy

2.3.1 Vysokoteplotní reakce v tuhé fázi

Vysokoteplotní reakce v tuhé fázi je tradiční metoda přípravy slínkových minerálů. Jedná se o syntézu slínkových minerálů tepelným rozkladem výchozích látek, což jsou zpravidla oxidy, hydroxidy a uhličitany. Pro získání čistých fází je zapotřebí dlouhá doba výpalu a vysoká teplota přesahující 1400 °C. Směs reaktantů je možné před výpalem lisovat do tablet pro zkrácení doby výpalu.[23] Připravit směs výchozích látek je nutné v molárním poměru, který odpovídá požadované fázi. U této metody je důkladná homogenizace počáteční směsi zásadní. Produkty málo homogenizované směsi mohou být znečištěny nezreagovanými výchozími látkami i nežádoucími fázemi. Takto připravené práškové směsi často aglomerují a částice mají obvykle nepravidelnou velikost a strukturu, což ovlivňuje výpal a čistotu fází. Nežádoucí fáze se vyskytují v produktu, pokud reakce nestihla proběhnout zcela nebo byly ve směsi nehomogenity. Obsah požadovaných fází je možné zvýšit prodloužením doby výpalu, provedením několika dalších výpalů či zvýšením teploty.[23][24][25][26]

2.3.2 Sol-gel metoda

Pro sol-gel syntézu jsou jako výchozí látky používány anorganické soli a organokovové sloučeniny. Nejčastěji jsou využívány alkoxidy kovů. Jedná se o řízenou hydrolyzu a kondenzaci alkoxidových prekurzorů s následnou úpravou podle typu připraveného materiálu. Jelikož dvě a více částečně hydrolyzovaných molekul může spolu reagovat, hovoříme u této metody o polykondenzační reakci. Polykondenzace nastává, pokud má alkoxid dvě a více funkčních skupin. Polykondenzace může probíhat dvěma způsoby. Buď při reakci vzniká jako vedlejší produkt alkohol nebo voda.

Důsledkem polykondenzační reakce je tvorba gelu. Pro přípravu čisté fáze následuje sušení gelu, které může trvat několik hodin až dní. Během sušení dochází k deformaci a smršťování polymerní sítě. Při teplotě 150 °C se nejprve odpařuje rozpouštědlo, těkavé sloučeniny, fyzikálně vázaná voda a dochází k porušení slabých chemických vazeb. Při vyšších teplotách probíhá pyrolýza a rozpadá se struktura molekulární sítě za uvolňování rozkladných produktů. Teplota rozkladu se odvíjí od stupně zesíťování, síly vazeb a atmosféry, ve které ohřev probíhá. Odpařením vedlejších produktů a rozpouštědel vzniká produkt nazývaný xerogel. Vysušený produkt se rozemele na prášek a následně vypaluje. Hlavním mechanismem slinování je viskózní tok. Viskózní tok snižuje teplotu výpalu oproti vysokoteplotní reakci, protože je mnohem rychlejší než difúze v krystalech.[27][28][29][30]

Modifikovaná Pechiniho syntéza

Tato metoda vychází z Pechiniho patentu, který využívá v procesu polymerizace ethylenglykol a kyselinu citronovou. Postupy vycházející z Pechiniho patentu se někdy označují též Pechiniho syntéza, Pechiniho metoda nebo citrátová gelová metoda. Základem je vícefunkční karboxylová kyselina, která tvoří s kovy stabilní cheláty. Dále glykol, který

figuruje v polyesterifikační reakci a dochází k tvorbě polymerní sítě. Jako soli kovů se obvykle používají dusičnany, protože jsou snadno rozpustné.

Karboxylová kyselina musí být při reakci v nadbytku, protože část je využita na tvorbu kovových komplexů a volná kyselina je využita při polyesterifikační reakci s glykolem. Při této reakci se zvyšuje viskozita roztoku, avšak aby došlo ke vzniku gelu je potřeba odstranit vodu, která je vedlejším produktem polyestřifikační reakce. Sušením gelu dochází k jeho napěnění. Konečný produkt vzniká rozmělněním pěny a následným vypálením prášku. Výhodou je homogenita kovových iontů na atomární úrovni a nízká teplota výpalu.[29][30]

2.3.3 Mechanochemická aktivace

Tato metoda je principiálně založena na působení mechanické energie na pevné látky, ve kterých jsou takto vyvolány strukturní a fyzikálně-chemické změny. Celý proces aktivace závisí na rychlosti, s jakou je do systému dodávána energie. Zpravidla jde o vysokoenergetické mletí. Produktem takového mletí jsou prášky o velikosti částic v nanometrech. Reakce v pevném stavu je možná kvůli zvětšení plochy povrchů, napětí a defektů ve struktuře pevné látky, tepelným účinkům. Pokud jedna složka směsi obsahuje hydroxylovou skupinu je možné snížit mechanochemickou aktivací teplotu výpalu. Výhodou této metody je nízká pracovní teplota, při přípravě vápenato-hlinitých slínek pod 1300 °C.[31][32]

2.4 Dopování slínkových minerálů

Přidáním malého množství dopantu do slínku je možné snížit teplotu výpalu a tím snížit emise CO₂. Dopanty jsou rozděleny do dvou kategorií podle vlivu na tvorbu slínku.

Tavidla (fluxy) snižují teplotu tavení a podporují proces slinování zvýšením obsahu kapalné fáze. Elektronegativní prvky snižují povrchové napětí a viskozitu kapalné fáze, naopak elektropozitivní prvky zvyšují viskozitu kapalné fáze. Nízká viskozita a povrchové napětí zvyšují difúzi, což urychluje proces slinování.

Mineralizátory také mění viskozitu a povrchové napětí taveniny. Mají vliv na morfologii a růst krystalů. Mezi běžné mineralizátory patří sádrovec a CaF₂. [33]

2.4.1 Dopování sírany

Sírany působí ve slínku jako mineralizátory. Do surovinové směsi lze přidávat sírany jen omezeně kvůli těkavosti. Slínky dopované sírany mohou být dále modifikovány dalšími prvky, které se chovají jako tavidla či mineralizátory. Sírany mohou být v cementových slínkách přítomny jako alkalické sírany a jako substituent v hlavních slínkových fázích. Sírany napomáhají stabilizovat vysokoteplotní polymorfy belitu. Začlenění síry do slínkových fází se snižuje při dopování slínek mědi. [33][34]

2.4.2 Dopování mědi

Dopování portlandského slínku Cu snižuje teplotu slinování o nejméně 50 °C. Měď působí jako tavidlo a mineralizátor, a to už při 1100 °C. Podporuje spotřebu CaO a zlepšuje proces slinování. Snižuje viskozitu kapalné fáze. Ionty Cu se začleňují hlavně do feritické fáze následované alitem, aluminátovou fází a belitem. Měď podporuje tvorbu C₄AF, ale málo

ovlivňuje C₃A ve slíncích. Obsah Cu ve slínku je ovlivněn rychlostí chlazení. Do slínkových fází se zabudovává v omezeném množství. Při koncentracích nad 1 hm. % měď ovlivňuje fázové složení slínku. Zpomaluje hydrataci cementu, což je pravděpodobně zapříčiněno tvorbou Cu(OH)₂, který pokrývá kalcium alumináty. [33][35][36][37]

3. EXPERIMENT

3.1 Použité chemikálie

Použité chemikálie pro syntézu čisté a dopované C₃A fáze jsou uvedeny v tab. 1, společně s jejich molární hmotností, která byla použita pro výpočet navážek. Všechny použité chemikálie měly uvedenou čistotu p.a.

Tab. 1: použité chemikálie, jejich chemické vzorce, výrobce a molární hmotnosti

Název chemikálie	Výrobce	Chemický vzorec	M (g·mol ⁻¹)
tetrahydrát dusičnanu vápenatého	Carl Roth	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	236,15
nonahydrát dusičnanu hlinitého	Carl Roth	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	375,13
kyselina citronová bezvodá	Penta	C ₆ H ₈ O ₇	192,13
ethylenglykol	Penta	C ₂ H ₆ O ₂	62,07
síran amonný	Penta	(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14
trihydrát dusičnanu měďnatého	Carl Roth	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	241,60
destilovaná voda	-	H ₂ O	18,02
25% roztok amoniaku	Penta	NH ₃ ·H ₂ O	17,03

3.2 Použité metody pro přípravu trikalciem aluminátu

3.2.1 Modifikovaná Pechiniho syntéza

První postup přípravy C₃A byl inspirován na základě článku od I. Lazáu. Pro dosažení čisté C₃A fáze, molárního poměru mezi ionty Ca²⁺ a Al³⁺ 3:2.[38] Navážky byly vypočítány na 10 g vzorku podle rovnic (1–5).

$$n(\text{C}_3\text{A}) = \frac{m(\text{C}_3\text{A})}{M(\text{C}_3\text{A})} = \frac{10,000}{270,193} = 0,03701 \text{ mol} \quad (1)$$

$$m[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 3 \cdot n(\text{C}_3\text{A}) \cdot M[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \quad (2)$$

$$m[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 3 \cdot 0,03701 \cdot 236,15 = 26,22 \text{ g} \quad (3)$$

$$m[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 2 \cdot n(\text{C}_3\text{A}) \cdot M[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] \quad (4)$$

$$m[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 2 \cdot 0,03701 \cdot 375,13 = 27,77 \text{ g} \quad (5)$$

Do odpařovací skleněné misky s magnetickým míchadlem bylo nalito 100 ml vody. Do H₂O bylo nasypáno 85,3 g kyseliny citronové. Směs s míchadlem byla umístěna na magnetickou míchačku s ohřevem. Otáčky míchadla byly nastaveny na 260 rpm. Směs byla zahřívána na 70 °C, teplota byla udržována pomocí elektronického kontaktního teploměru. Po rozpuštění veškeré kyseliny citronové a ustálení teploty, bylo přidáno vypočítané množství dusičnanů z rovnic (3,4). Po 30 minutách bylo přidáno 36 g ethylenglykolu. Po dalších 30 minutách byl odpojen kontaktní teploměr a teplota ohřevu roztoku byla navýšena na 180–200 °C. Po chvíli směs začala pěnít. Ze směsi se začala odpařovat voda a uvolňovaly se nitrózní plyny v důsledku rozkladu dusičnanů. Zahřívání směsi pokračovalo tak dlouho dokud směs intenzivně nepěníla a viditelně nezhoustla. Gelovitá směs pak byla okamžitě převedena do porcelánové

odpařovací misky a byla umístěna do sušárny na 150 °C. Po 18 h byla miska vytáhnutá ze sušárny. Všechny připravené a vysušené gely měly barvu v odstínech hnědé, pórovitou a křehkou strukturu (obr.5), protože v sušárně docházelo k částečné pyrolýze gelu. Vysušený gel byl namlet na vibračním mlýnu. Mletí probíhalo v zirkonové mlecí misce po dobu 60 s při zhruba stejné navážce mletého materiálu. Namletý produkt byl vložen do korundového kelímku a byl vypálen v muflové peci při různých teplotách a časech. Zahřívání probíhalo po 3 °C·min⁻¹ a chlazení také po 3 °C·min⁻¹ na teplotu 300 °C.



Obr. 5: struktura vysušeného gelu.

Příprava dopovaného trikalciium aluminátu

Bylo připraveno 8 vzorků dopovaného C₃A modifikovanou Pechiniho syntézou. Z toho 4 vzorky byly připraveny jako čisté fáze dopované mědí a sírou s různými koncentracemi (tab.2). Další 4 vzorky byly připraveny jako čisté fáze se smíšenými dopanty Cu a S. Jako prekurzory dopantů byly použity (NH₄)₂SO₄ a Cu(NO₃)₂·3H₂O. Tyto látky byly přidány společně s ostatními dusičnany do roztoku pro přípravu C₃A. Navážky (NH₄)₂SO₄ a Cu(NO₃)₂·3H₂O jsou uvedeny v tab.2. Navážky byly stanoveny pomocí analytických vah s přesností na 4 desetinná místa.

Tab. 2: koncentrace dopantů a navážky prekurzorů dopantů

číslo vzorků	w(CuO) (hm. %)	m[Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O] (g)	číslo vzorků	w(SO ₃) (hm. %)	m[(NH ₄) ₂ SO ₄] (g)
1	0,2	0,0608	3	0,5	0,0833
2	1	0,3035	4	2	0,3372
směs dopantů					
5	0,2	0,0610		0,5	0,0836
6	0,2	0,0609		2	0,3376
7	1	0,3036		0,5	0,0842
8	1	0,3036		2	0,3402

Navážky prekurzorů dopantů byly spočítané na 10 g C₃A, navážky dusičnanů zůstaly stejné z rovnic 3,5. Příklad výpočtů navážek pro 1. vzorek a pro.6. vzorek (rovnice 6-8).

$$m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = \frac{\frac{m(\text{C}_3\text{A}) \cdot w(\text{CuO})}{1-w(\text{CuO})}}{M(\text{CuO})} \cdot M[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = \frac{10 \cdot 0,002}{1-0,002} \cdot 241,60 = 0,0609 \text{ g} \quad (6)$$

$$m[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = \frac{\left(\frac{m(\text{C}_3\text{A}) + \frac{m(\text{C}_3\text{A}) \cdot w(\text{CuO})}{1-w(\text{CuO})}\right) \cdot w(\text{SO}_3)}{1-w(\text{SO}_3)} \cdot M[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]}{M(\text{SO}_3)} \quad (7)$$

$$m[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = \frac{\left(10 + \frac{10 \cdot 0,002}{1-0,002}\right) \cdot 0,02}{1-0,02} \cdot 132,14 = 0,3375 \text{ g} \quad (8)$$

3.2.2 Precipitační metoda přípravy

Druhý postup byl zvolený na základě předpokladu, že dusičnany se sráží v zásaditém prostředí za tvorby nanočástic nerozpustných hydroxidů, např. nanočástice Al_2O_3 . [39] Navážky dusičnanů byly při stejném stechiometrickém poměru, viz metoda výše.

Do kádinky s magnetickým míchadlem bylo nalito 250 ml H_2O a kádinka byla umístěna na magnetickou míchačku. Do vody bylo přidáno 29 ml 25% NH_4OH , což odpovídá stechiometrickému množství. V další kádince byly rozpuštěny dusičnany v 100 ml H_2O a roztok byl převeden do přikapávací nálevky, která byla upevněna na stojanu. Roztok byl pomalu přikapáván do amoniakálního roztoku za stálého míchání tak, aby nedošlo k aglomeraci precipitátu. Jakmile byl spotřebován veškerý roztok dusičnanů, kádinka s dispergovanou bílou sraženinou byla zakryta a ponechána 24 h stát. Po 24 h byla sraženina usazená na dně kádinky. Transparentní roztok byl odsát a sediment byl rozmíchán ve H_2O . Koloidní roztok byl převeden do nádob určených do centrifugy. Centrifuga byla nastavena na 4000 rpm, doba odstředování byla 6 minut, po druhém odstředění byla doba zvýšena na 7 minut. Roztok nad usazeninou byl slit a sediment byl promýván H_2O a opět odstředován. Promývání a odstředování bylo opakováno, dokud odstředěný roztok neměl neutrální pH. Protože bylo potřeba se zbavit vedlejšího produktu reakce NH_4NO_3 , který má při vyšších teplotách explozivní vlastnosti. Usazeninu pak dáme sušit po dobu 24 h do sušárny na teplotu 105 °C. Vysušená usazenina bílé barvy byla mleta na vibračním mlýnu po dobu 30 s. Takto vzniklý prášek byl vložen do korundového kelímku a byl vypálen v muflové peci. Teplotní nastavení pece bylo stejné jako při přípravě C_3A metodou viz výše.

3.2.3 Úprava vzorků na kalorimetrickou analýzu

Všechny vzorky byly po výpalu namlety na vibračním mlýnu po dobu 10 s v zirkonové misce. Po namletí vzorků byla změřena distribuce velikosti částic a vzorky byly hydratovány in situ v kalorimetru.

3.3 Použité analytické metody

3.3.1 Simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza

U metody TG sledujeme změny hmotnosti v závislosti na teplotě. Používá se k detekci odpařování, rozkladu a dalších vlivů teploty na změnu hmotnosti. Při DTA se sleduje rozdíl teplot mezi vzorkem a referencí při zahřívání nebo ochlazování vzorku. Referenčním materiálem je obvykle alumina. Pozorujeme endotermické a exotermické děje, které se

projevují změnami teploty na čas. Tyto změny teploty můžou být vyjádřeny teplotním tokem vůči referenci.[39]

Teplotní režim analýzy byl nastaven na rychlost ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na teplotu $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. analýza byla provedena na přístroji Q600 (TA Instruments).

3.3.2 Rentgenová difrakční analýza

Tato technika se využívá k charakterizaci materiálu v pevném stavu. Principem je interakce mezi svazkem monochromatického rentgenového záření a vzorkem. Rentgenové záření se rozptýlí a dochází k interferenci s různou intenzitou. Tato interference vytváří difrakční obrazec, který poskytuje informace o povrchu zkoumané látky. Měří se difrakční úhly, které jsou přiřazeny ke struktuře látky. Pomocí XRD se určuje velikost a geometrie elementární buňky krystalu. Měřením relativních intenzit difrakcí lze určit uspořádání atomů v elementární buňce. [40][41]

Svazek rentgenového záření je směřován na vzorek a intenzita rozptylu je měřena jako funkce směru vyzáření. Úhel mezi směrem dopadu a odrazu paprsku je nazýván 2θ . Pokud je pozorována konstruktivní interference mezi dvěma částicemi o určité vzdálenosti lze uplatnit Braggův zákon. Skutečné materiály jsou složitější, nelze je popsat pouze tímto zákonem. Avšak obecně platí, že existuje vztah mezi vzdálenostmi částic ve vzorku a úhly, při kterých je intenzita rozptylu největší. Větší vzdálenosti odpovídají menším úhlům rozptylu.[40]

Na analýzu složení a struktury připravených vzorků a jejich hydratačních produktů byl použit přístroj Empyrean od firmy Panalytical. Měření probíhalo v rozezí úhlů $5\text{--}90^{\circ} 2\theta$. Zdrojem záření byla rentgenka s Cu anodou. Generátor byl nastaven na 30 mA a 40 kV. Byla zvolena skenovací osa Gonio. Velikost jednotlivých kroků při měření byla $0,01313^{\circ} 2\theta$ a čas jednoho kroku byl 95,88 s.

3.3.3 Laserová difrakce

Jedná se o techniku hromadného měření částic v celém vzorku. Principem je interakce částic s laserovým svazkem. Při průchodu částic měřící celou se difraktuje laserový svazek. Výsledkem je difrakční obraz, ve kterém jsou obsaženy informace o velikosti a tvaru částic. Difrakční obrazec je převeden pomocí Fourierovy transformace na distribuční a kumulativní křivku. Laserová difrakce používá pro výpočet distribuce částic objemy ekvivalentních koulí, které jsou získány aproximací tvaru částic.[42]

Měření velikosti částic bylo provedeno laserovým difrakčním analyzátozem Helos KR od firmy Sympatec s helium-neonovým laserem. Částice byly měřeny v rozmezí $9\text{--}1750\text{ }\mu\text{m}$. Dispergace částic byla zhotovena suchou cestou pomocí přístroje RODOS od firmy Sympatec

3.3.4 Izotermická kalorimetrie

Tato metoda umožňuje přímé měření tepelných aktivit vzorků a tedy energie, která se podílí na fyzikálních a chemických procesech ve vzorku. Izotermická kalorimetrie je nespecifická metoda analýzy vzorku. Principiálně měření probíhá v tepelně izolované skříní, kde je udržována konstantní teplota. Měří se hydratační teplo vyvinuté vzorkem vzhledem

k referenčnímu vzorku o stejné tepelné kapacitě. Teplo vyvinuté vzorkem prochází přes čidlo tepelného toku do chladiče. Teplo je rychle odvedeno, aby byla zajištěna konstantní teplota.

Hydrataci u cementů lze rozdělit na tři fáze: indukční periodu, tuhnutí a tvrdnutí. Indukční perioda nastává několik sekund po smíchání vzorku s vodou. V této fázi dochází k velmi intenzivnímu vývoji tepla, které v řádu minut téměř ustane. Za intenzivní vývoj tepla je zodpovědná zejména C_3A fáze. Fáze tuhnutí nastává po 2–3 h je doprovázena nárůstem tepelného toku, z důvodu hydratace C_3S . Ve fázi tvrdnutí hydratace pokračuje ale tepelný tok klesá k nule. Pokles hodnot k nule neznamená, že by se hydratace úplně zastavila, ale vývoj tepla vzorku je obtížně měřitelný.[43][44]

Připravené vzorky byly zhydratovány při teplotě 25 °C. Do ampulí pro kalorimetrii byl vždy navážen 1 g vzorku. Po vytemperování na požadovanou teplotu byly přidány 2 ml vody do vzorku. Měření probíhalo, dokud se vývoj tepla vzorkem neblížil k nule, zpravidla 70–130 h. Veškerá voda byla spotřebována na hydrataci vzorku. Hydratační reakci nebylo tedy nutné zastavovat. Pro měření hydratačního tepla byl použit izotermický kalorimetr TAM Air od firmy TA Instruments. Přístroj byl vytemperován na 25 °C.

3.3.5 Skenovací elektronová mikroskopie

Jde o obrazovou analýzu vzorku, která využívá fokusovaný svazek elektronů namísto světelného paprsku, jak je tomu u optické mikroskopie. Rozlišovací schopnost závisí hlavně na vlnové délce částic emitovaných sondou. Z toho důvodu má elektronový mikroskop přibližně 1000krát vyšší rozlišovací schopnost než optický mikroskop. SEM umožňuje trojrozměrné zobrazení povrchu vzorku.

Ve vakuu je generován vysokoenergetický svazek elektronů pomocí wolframového drátku. Svazek elektronů je zaostřen systémem čoček a směřován na skenovanou oblast vzorku. Paprsek interaguje se vzorkem a odražené elektrony jsou zachyceny detektory a následně zpracovány do podoby obrazu ve stupních šedi. Celý systém je uzavřen v komoře, která udržuje vakuum a chrání před vibracemi a poškozením.[41]

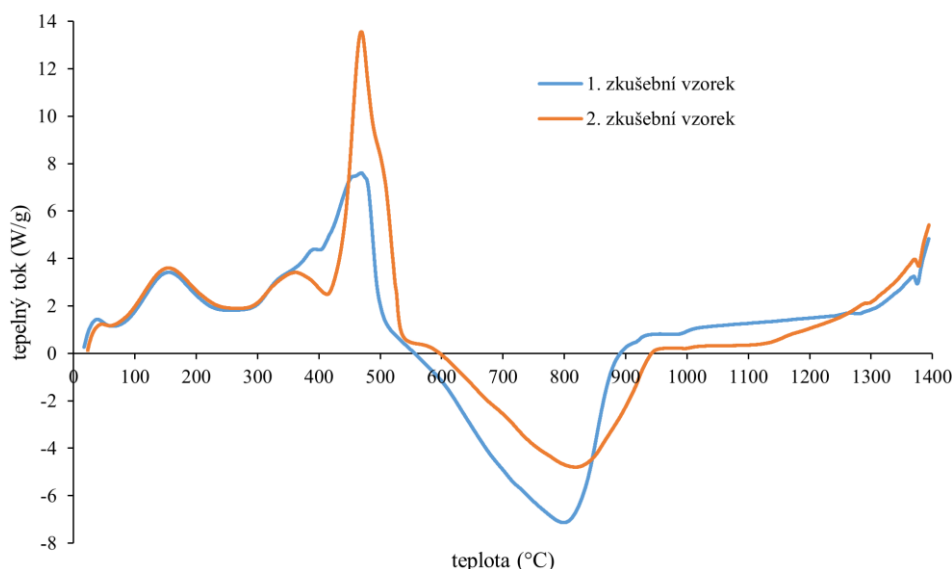
Snímky byly provedeny na přístroji EVO LS 10 od firmy Zeiss. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 15 kV a proud při snímání pomocí sekundárních elektronů byl 100pA.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Syntéza

4.1.1 Optimalizace teploty výpalu

Po přípravě prvních vzorků modifikovanou Pechiniho syntézou byly namleté prášky před vypálením analyzovány pomocí TG-DTA. Pro určení teploty a doby výpalu vzorků a pro získání čisté fáze bez vedlejších produktů či nezreagovaných výchozích látek. Ze závislosti tepelného toku na teplotě pro 2 zkušební vzorky na obr. 6 je patrné, že reakci dominoval exotermický proces okolo 470 °C, který je přisuzován vyhoření přítomné organické fáze a s následným endotermickým dějem okolo 800 °C, který odpovídá rozkladu dusičnanů. Na tyto děje navazuje vysokoteplotní reakce v tuhé fázi tvorbou $C_{12}A_7$, který se formuje nad 900 °C a následně reaguje s CaO za vzniku C_3A . Další výrazný nárůst tepelného toku započal u 1. vzorku okolo 1300 °C a u 2. vzorku okolo 1150 °C. Tento nárůst nejspíš znamená vznik C_3A . [45]



Obr. 6: záznam z DTA pro 2 zkušební vzorky

Oba zkušební vzorky byly vypáleny při 1150 °C po dobu 3 h. a analyzovány pomocí XRD, aby se ukázalo, jestli zvolená teplota 1150 °C byla dostatečná pro přípravu čisté C_3A fáze a nevyskytují se ve vzorku další nežádoucí fáze. Výsledkem analýzy 1. vzorku bylo pouze 50 % C_3A . Ve vzorku byl přítomen i CaO a $C_{12}A_7$. V 2. zkušebním vzorku byl C_3A zastoupen ze 72 %, ale opět se ve vzorku vyskytoval $C_{12}A_7$ a CaO. Mimo to byly oba vzorky znečištěny sírany, které se do vzorku zřejmě dostaly reakcí s glazurou na povrch keramické misky nebo z nečistot v peci či ze znečištěných chemikálií. Jak ukázala XRD analýza a DTA analýza doba výpalu 3 h na teplotě 1150 °C nebyla dostatečná pro získání čistého C_3A , proto byla teplota výpalu nastavena na 1200 °C po dobu 5 h pro všechny vzorky.

4.1.2 Složení připravených vzorků

Modifikovaná Pechiniho syntéza

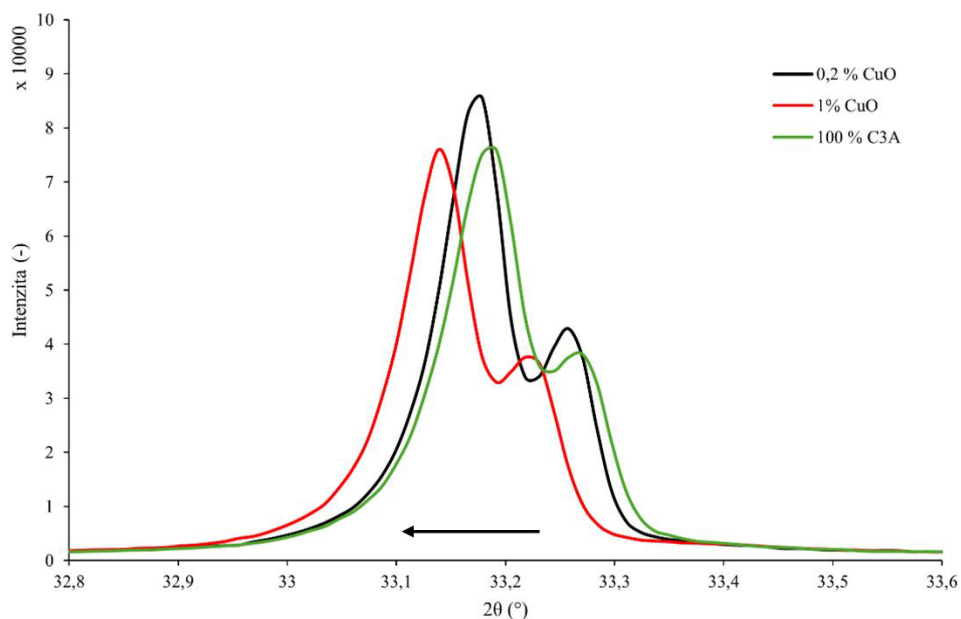
Složení připravených fází bylo stanoveno pomocí XRD analýzy s přesností na jednotky procent pomocí Rietveldovy metody. Metodou modifikované Pechiniho syntézy bylo dosaženo 100 % čistoty C_3A . V tab. 3 je čistý C_3A označen jako vzorek 0, další vzorky jsou seřazeny stejně jako v tab.2. Dolní index značí koncentraci dopantu ve vzorku.

Tab. 3: procentuální složení připravených vzorků

číslo vzorku	C_3A (%)	$C_{12}A_7$ (%)	CuO (%)	$C_4A_3\bar{S}$ (%) kubický	$C_4A_3\bar{S}$ (%) orthorombický	CaO (%)
0	100			-		
1- $Cu_{0,2}$	100	<1			-	
2- Cu_1	97	1	1		-	
3- $S_{0,5}$	99	-		1	-	
4- S_2	51		-		37	1
5- $Cu_{0,2}S_{0,5}$	98	-		1	-	
6- $Cu_{0,2}S_2$	75		-		18	7
7- $Cu_1S_{0,5}$	98	-		1	-	1
8- Cu_1S_2	74		-		21	5

Dopováním C_3A bylo ovlivněno fázové složení vzorku. Na obsah C_3A mělo největší vliv dopování sírou. Přídavek 1 % CuO zcela nezreagoval a zůstal ve vzorku jako kubický CuO . U vzorků 5–8 (tab.3) přítomnost mědi snižovala tvorbu orthorombického $C_4A_3\bar{S}$ a volného CaO , kubický $C_4A_3\bar{S}$ zůstal stejný. Obdobně je tomu i v dalších slínkových fázích, kde inkorporace síry v C_2S a C_3S je menší v přítomnosti mědi.[34]

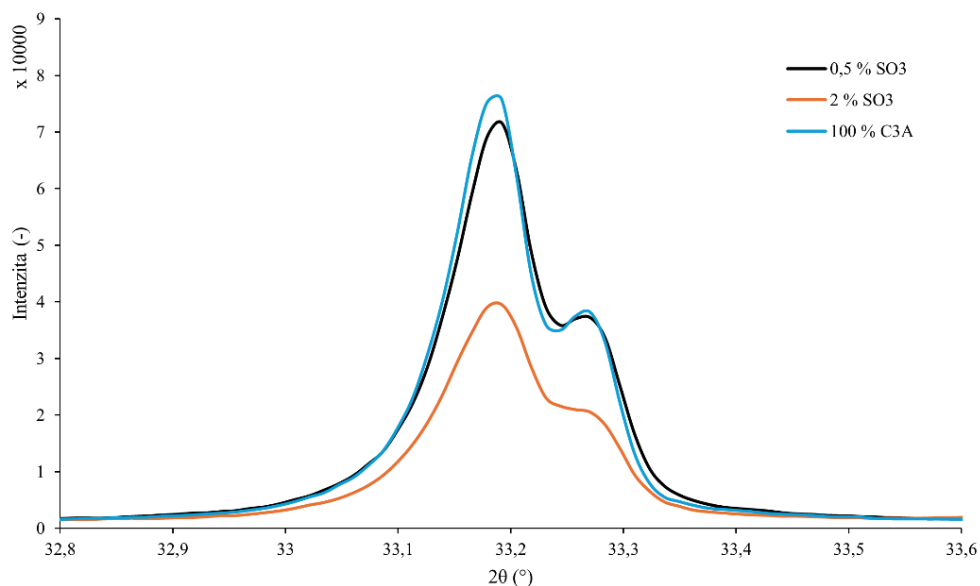
Dopanty ovlivňují nejen složení, ale mohou se inkorporovat i do krystalické mřížky C_3A , protože struktura C_3A je tvořena dutými kruhy šesti tetraedrů AlO_4 , které spolu sdílejí vrcholy tetraedru. Jsou drženy pohromadě ionty Ca^{2+} , jejichž místa mohou být obsazovány podle průměru iontu.[46] Na obr.7–9 jsou zobrazeny difraktogramy v detailu v oblasti největší intenzity, s cílem popsat vliv dopantů na krystalickou mřížku C_3A . Všechny dopované C_3A jsou porovnány vzhledem k čisté C_3A fázi.



Obr. 7: oblast difrakcí reprezentující nevyšší intenzitu C_3A dopovaného CuO vzhledem k čisté fázi, šipka naznačuje směr posuvu

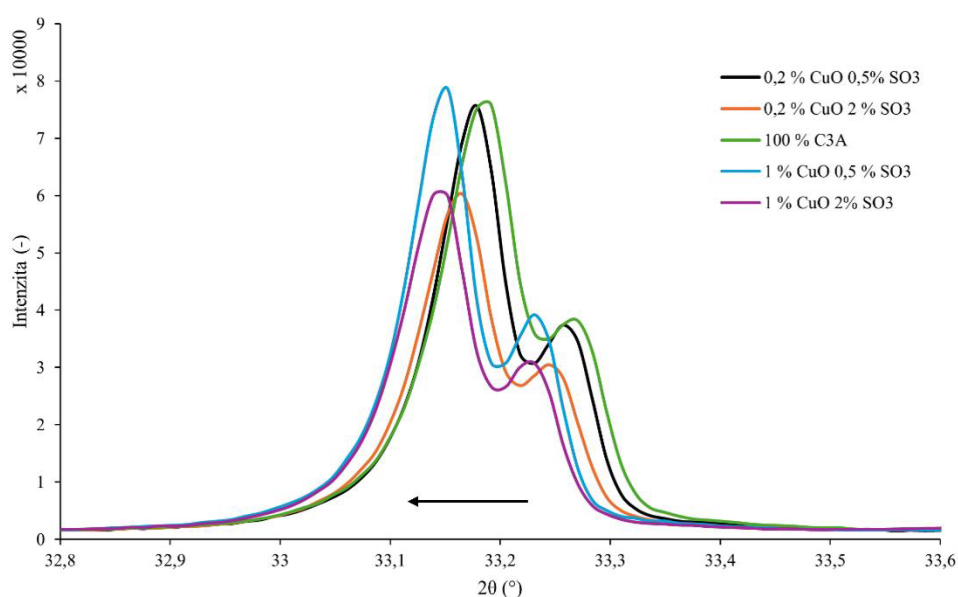
Na obr. 7 jsou zaznamenány z difrakce, které odpovídají fázi C_3A čisté a dopované. Dopováním C_3A mědí se posouvají doleva ve směru menšího úhlu rozptylu. Posun doleva znamená, že měď se pravděpodobně začlenila do C_3A fáze a deformovala krystalickou mřížku zvýšením mezirovinné vzdálenosti v upořádání mřížky.[40] Jelikož kation Cu^{2+} (73 pm) je menší oproti Ca^{2+} (100 pm) vzdálenosti mezi částicemi v krystalické mřížce se zvětšovaly.[47] Kvůli změnám v mezirovinné vzdálenosti mezi částicemi v krystalické mřížce mohlo teoreticky dojít i k deformaci mřížky. Pro určení, ve kterých místech krystalické mřížky byly začleněny atomy mědi by bylo potřeba další analýzy, např.: XPS, SIMS či Ramanovu spektroskopii

Při dopování C_3A sírou se intenzita difrakcí pouze snižovala, ale neposouvala (obr. 8). Důvodem pravděpodobně byla přítomnost dalších fází ve vzorku, konkrétně $C_4A_3\bar{S}$. Nejspíš nedocházelo k inkorporaci S do mřížky, tak jako se děje v případě Cu. ale k reakci s C_3A a tvorby $C_4A_3\bar{S}$, protože intenzita difrakcí koreluje s obsahem $C_4A_3\bar{S}$ (tab. 3).



Obr. 8: oblast difrakcí reprezentující nevyšší intenzitu C_3A dopovaného SO_3 vzhledem k čisté fázi

U všech připravených vzorků 5–8 byl pozorován posun difrakcí doleva (obr. 9), což odpovídá působení Cu^{2+} iontů v krystalové mřížce, které zvyšují mezivzorné vzdálenosti mezi částicemi, protože Cu^{2+} je menší iont než Ca^{2+} , jak bylo popsáno výše. Přítomnost S způsobila, že všechny intenzity difrakcí jsou nižší než u referenčního vzorku C_3A . U vzorku č. 7 s 1 % CuO a 0,5 % SO_3 byla intenzita difrakcí 78561 a u vzorku č. 5 s 0,2 % CuO a 0,5 % byla intenzita 75621, tedy vyšší obsah mědi pravděpodobně bránil reakci síry s C_3A , protože jinak by intenzity byly podobné. Zároveň vzorek č. 5 s 0,2 % CuO a 0,5 % SO_3 a vzorek č. 6 s 0,2 % CuO a 2 % SO_3 měl rozdílný posun úhlu rozptylu 2θ vlevo, i když obsah mědi byl stejný.



Obr. 9: oblast difrakcí reprezentující nevyšší intenzitu C_3A dopovaného směsí CuO a SO_3 vzhledem k čisté fázi, šipka naznačuje směr posuvu

Precipitační metoda

Po výpalu vzorků bylo jejich složení stanoveno XRD analýzou. Výsledky analýzy ukázaly, že ani v jednom vzorku ze dvou nebyl přítomen C₃A. V drtivé většině byly ve vzorcích přítomny pouze krystalové modifikace Al₂O₃. Byl připraven ještě jeden vzorek se 150 % nadbytkem roztoku amoniaku. Složení bylo tentokrát jiné, kromě modifikací Al₂O₃ se vyskytoval ve vzorku minerál CaO·6Al₂O₃ (Hibonit). K vysrážení Ca(NO₃)₂ v amoniaku nedošlo zřejmě kvůli nedostatečně vysokému pH amoniaku a vyšší rozpustnosti Ca(OH)₂ než má Al(OH)₃. [49] Od této metody bylo upuštěno, protože neposkytovala spolehlivé výsledky pro přípravu čisté C₃A fáze.

4.1.3 Distribuce velikosti částic

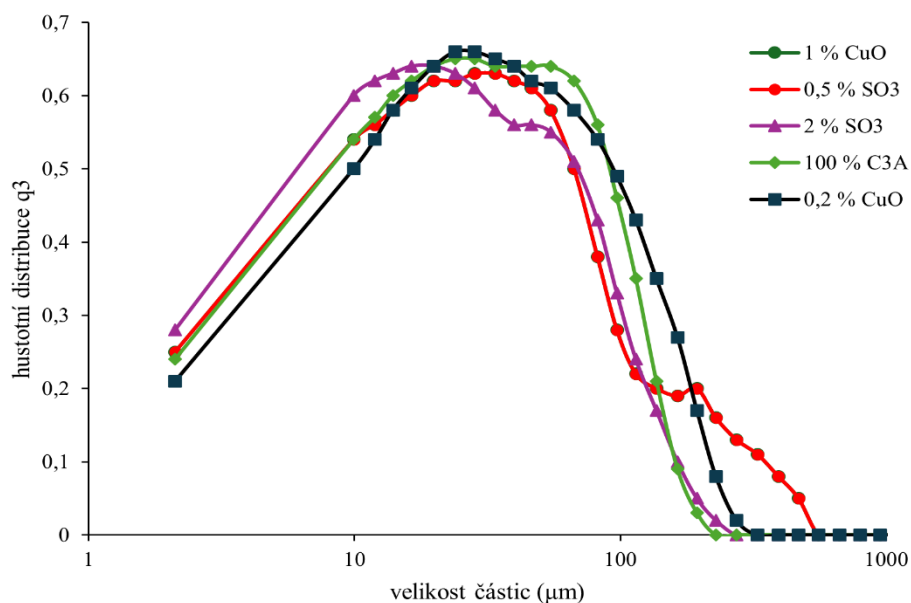
Připravené vzorky byly po výpalu namlety a byla stanovena velikost částic. Zpravidla menší velikost částic C₃A vede k rychlejší hydratační reakci. V tab. 4 jsou shrnuty statistické hodnoty distribuce částic. Hodnoty d₉₀, d₅₀ a d₁₀ představují průměr oka síta, kterým by prošlo 90, 50 a 10 hm. % částic.

Tab. 4: statistické hodnoty částic připravených vzorků

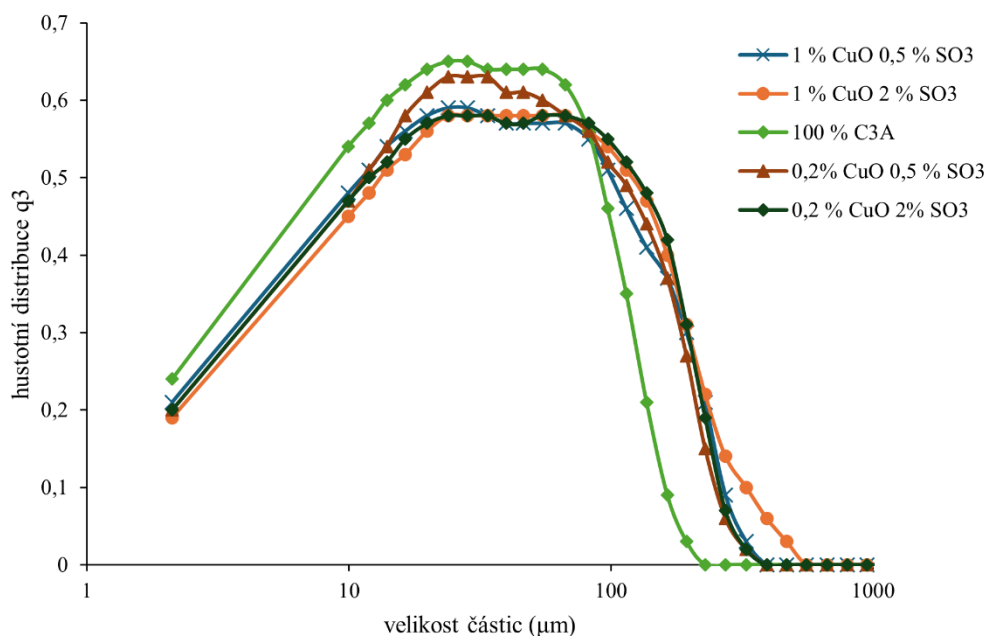
číslo vzorku	modus (μm)	medián (μm)	geometrický průměr (μm)	d ₉₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₁₀ (μm)
0	19,64	23,92	32,95	83,95	19,64	3,32
1-Cu _{0,2}	23,00	28,39	40,74	105,44	23,00	3,71
2-Cu ₁	28,30	28,39	48,95	126,88	28,30	4,36
3-S _{0,5}	19,59	28,39	44,27	107,48	19,49	3,25
4-S ₂	15,60	19,90	29,36	75,38	15,60	2,90
5-Cu _{0,2} S _{0,5}	25,62	28,39	47,03	124,77	25,62	3,92
6-Cu _{0,2} S ₂	25,92	28,39	49,22	133,23	25,92	3,82
7-Cu ₁ S _{0,5}	23,92	24,48	48,03	130,4	24,48	3,71
8-Cu ₁ S ₂	28,06	28,39	56,07	146,85	28,06	4,00

Nejmenší částice byly ze vzorku s 2 % SO₃ a největší částice byly ve vzorku s 1 % CuO. Nejvíce částic bylo u každého vzorku v rozsahu 20–28μm. Na obr.10 a obr.11 jsou distribuční křivky částic. Data byly rozděleny do dvou grafů pro lepší přehlednost.

Ze všech distribučních křivek vyplývá, že rozdělení částic pro všechny vzorky bylo velmi podobné, u směsi dopantů bylo téměř stejné. Z toho lze vyvodit, že distribuce částic bude mít na hydratační teplo malý vliv a bude tedy možné jednotlivé výsledky z kalorimetru spolu porovnávat.



Obr. 10: distribuce velikosti částic dopovaného C₃A



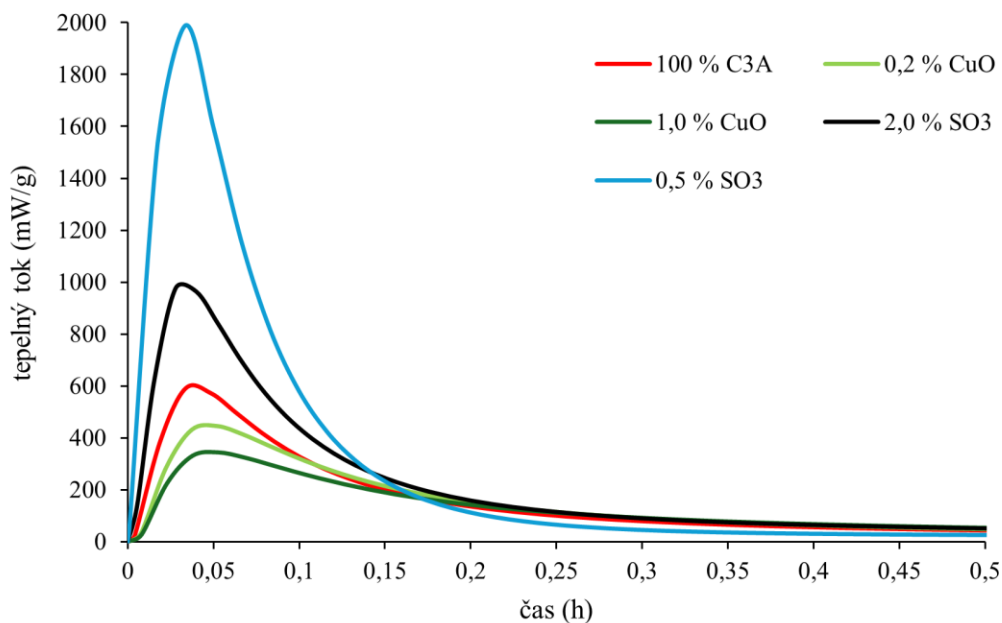
Obr. 11: distribuce velikosti částic dopovaného C₃A kombinací CuO a SO₃

4.2 Hydratace

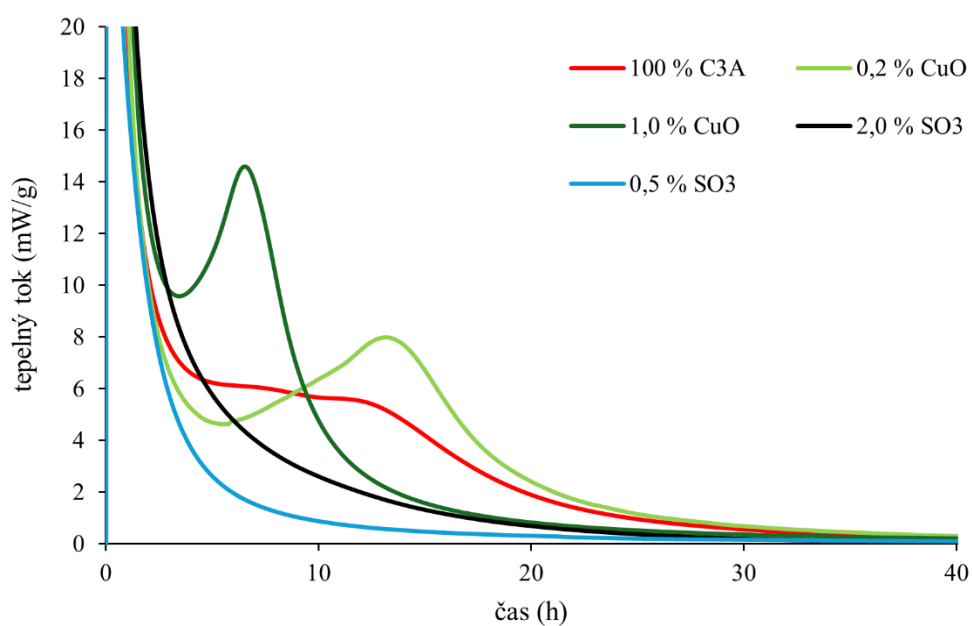
4.2.1 Výsledky z kalorimetrie

Hydratací C₃A vzniká několik typů hydrátů, ale pouze kubický C₃AH₆ je stabilní za laboratorní teploty. Konverze na C₃AH₆ je urychlena teplotou, závisí na velikosti částic a poměru vody a pevné látky. Hydratační teplo klesá brzy po začátku měření, protože na povrchu se formují hydráty, které zabraňují dalším reakcím. Jakmile tyto hydráty přejdou do stabilní C₃AH₆ formy, hydratační reakce pokračuje. [9]

Měření na kalorimetru neprobíhalo stejně dlouho, ale vzorky byly měřeny tak dlouho dokud změny teplotního toku nebyly v řádech jednotek setin. Kalorimetrická křivka celkového úhrnu tepla C₃A odpovídala literatuře a hydratační teplo klesalo brzy po začátku měření, jak bylo popsáno výše.[46] Na obr. 12–13 jsou uvedeny kalorimetrické křivky. Obrázky 12–15 jsou jen výřezy z grafů, aby bylo patrné, kdy nastal sekundární vývoj tepla. Celý záznam je uveden v příloze.



Obr. 12: kalorimetrické křivky dopovaného C₃A

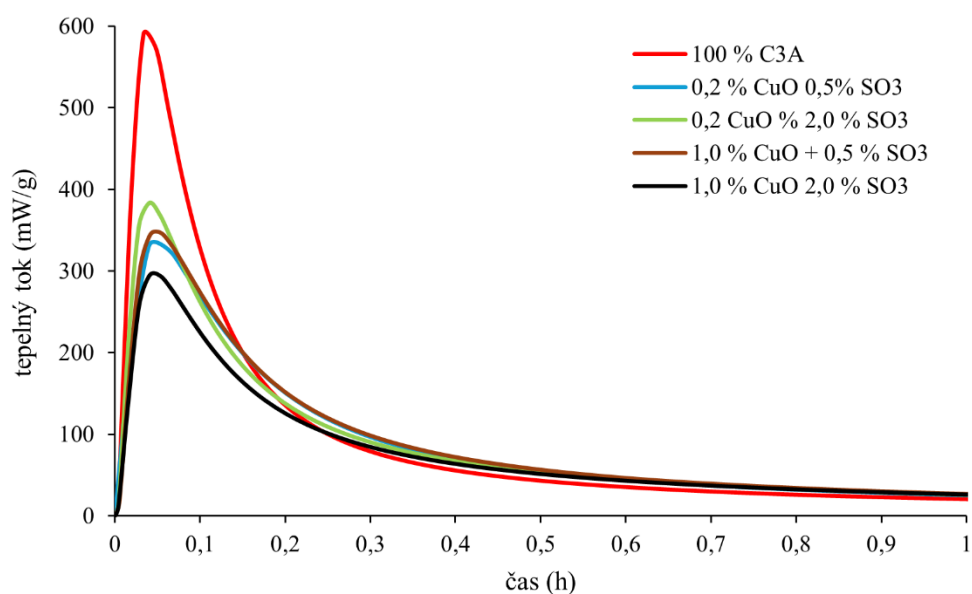


Obr. 13: kalorimetrické křivky s dopováním C₃A

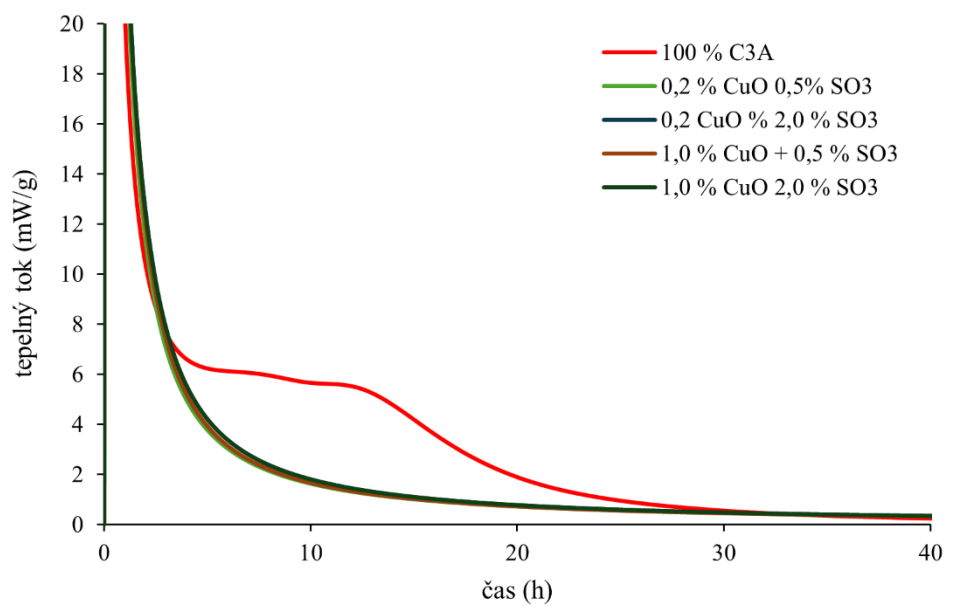
Rychlý vývoj tepla byl pozorován hned od začátku přidání vody. U C₃A dopovaného síranů byl vývoj tepla reakcí s vodou tak intenzivní, že směs začala do minuty vřít. Následoval rychlý pokles tepelného toku v řádu jednotek minut. Z obr. 12 je patrné, že největší hydratační teplo měl vzorek č. 3 s 0,5 % SO₃. Naopak C₃A dopovaný Cu měl nižší hydratační teplo než čistý C₃A. Měď nejspíš působil jako retardér hydratace, již v nízkých koncentracích. Hydratace C₃A s Cu měla i sekundární hydrataci, která se lišila podle koncentrace CuO ve vzorku. Ve vzorku s nižší koncentrací CuO nastala sekundární hydratace později podobně jako u čistého C₃A. Vyšší koncentrace CuO urychlila sekundární hydrataci.

Síranů jsou obecně považovány za retardéry hydratace C₃A. Jak bylo zjištěno toto neplatí pro nízké koncentrace síranů, a navíc hydratační teplo šlo proti koncentraci SO₃ ve vzorku. To bude nejspíš spojenou s aktivitou síranů na povrchu, které v nízkých koncentracích tvoří ettringit s C₃A, ale neblokuje reakci s dalším C₃A.[48] Také bylo zjištěno pro směsi C₃A se sádrou, že zvyšující se jemností částic vede k intenzivnějšímu vývinu tepla a zároveň, čím vyšší obsah sádry ve směsi je tím méně intenzivnější vývin hydratačního tepla byl pozorován.[49] Na obr. 13 lze vidět, že C₃A dopováno S nemá žádnou sekundární hydrataci, tudíž nejspíše všechny C₃A zhydratoval hned v primární fázi hydratace respektive v indukční periodě.

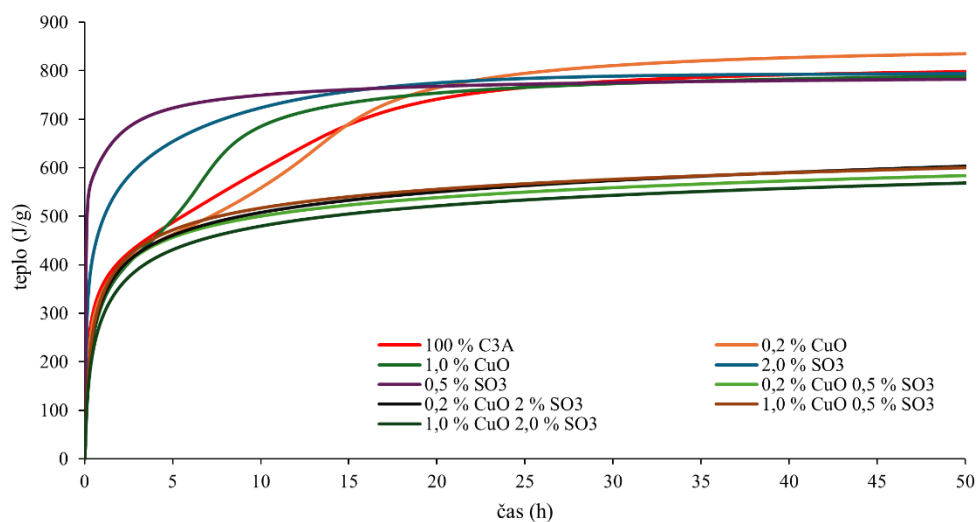
Na obr. 14–15 jsou porovnány hydratační tepla směsí s čistou fází. Všechny vzorky C₃A dopované směsí Cu a S měli nižší hydratační teplo než čistý C₃A, ale mírně vyšší než C₃A se samostatnými dopanty. Zároveň nenastala sekundární hydratace u směsí dopantů (obr.15). Vyšší hydratační teplo a absence sekundární hydratace byla nejspíš způsobena přítomností síranů ve vzorku. Teplotní rozsah hydratace je na obr.16. Nejmenší rozsah měli směsi dopantů, což je dáno malým hydratačním teplem a absencí sekundární hydratace.



Obr. 14: kalorimetrické křivky C₃A dopovaného směsí Cu a S



Obr. 15: kalorimetrické křivky C₃A dopovaného směsí Cu a S



Obr. 16: křivky teplotního rozsahu pro všechny připravené vzorky

4.3 Výsledky rentgenové difrakční analýzy

Po hydrataci byly vzorky analyzovány pomocí XRD. Analýza byla semikvantitativní, protože nelze přesně určit obsah hydrátů ve vzorku z důvodů nedostupných dat pro aplikaci Rietveldovy metody. V tab.5 je zapsané přibližné fázové složení hydratačních produktů.

Tab. 5: fázové složení hydratačních produktů

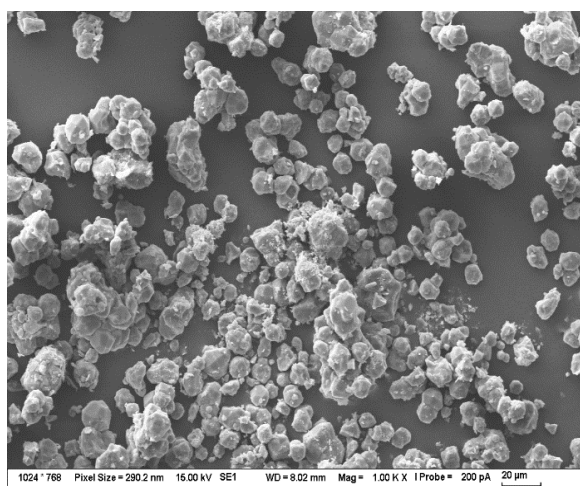
číslo vzorku	C ₃ A	C ₃ AH ₆	C ₄ AH ₁₃	C ₄ AH ₁₉	C ₄ A ₃ S̄	C ₄ A ₃ S̄ _{0,5} (OH)H ₁₂
0		++++	+	+	–	–
1-Cu _{0,2}	+	++++	+	+	–	–
2-Cu ₁	++	++++	+	+	–	–
3-S _{0,5}	++	++++	+	+	+	–
4-S ₂	+++	–	++	+++	+	+
5-Cu _{0,2} S _{0,5}	++++	–	++	++	+	–
6-Cu _{0,2} S ₂	++++	–	++	++	+	+
7-Cu ₁ S _{0,5}	++++	–	++	++	+	+
8-Cu ₁ S ₂	++++	–	++	++	+	+

poznámka: ++++ ≥ 50 %, +++= 20–50 %, ++= 5–20 %, +≤5 %, – = 0 %

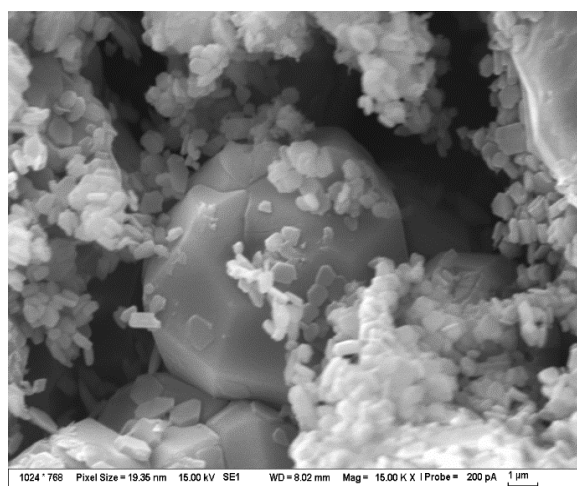
Ve vzorku č. 2 se vyskytoval ještě monoklinický CuO v množství menší než 5 %. Ve všech dopovaných fázích se vyskytoval nezreagovaný C₃A a u vzorků dopovaných S i C₄A₃S̄. U vzorků č. 4–8 byl obsah nezreagovaného C₃A nejvyšší, což by mohlo korelovat s nižším hydratačním teplem oproti čisté C₃A fázi. Také u těchto vzorků byl vysoký podíl dalších meta stabilních C₃A hydrátů (C₄AH₁₃ a C₄AH₁₉), které se nepřeměnili na stabilní hydrát C₃AH₆ pravděpodobně vlivem přítomných dopantů. Ve vzorcích č. 4,6–8 se vyskytoval hydrát C₄A₃S̄_{0,5}(OH)H₁₂, který má strukturu podobnou monosulfátu 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O.

4.4 Výsledky skenovací elektronové mikroskopie

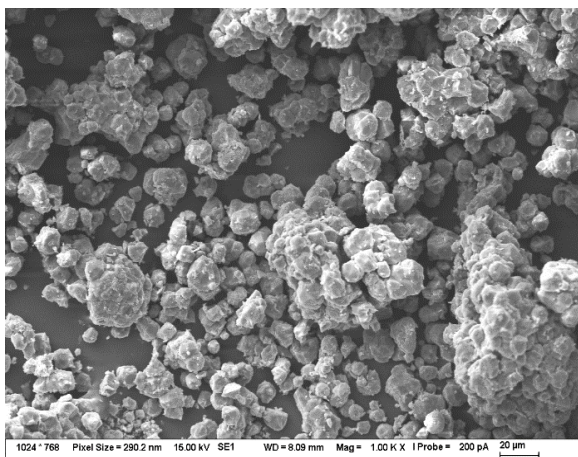
Na snímcích z SEM byly pozorovány jak nepravidelné, tak pravidelné tvary hydratačních produktů u všech hydratovaných produktů uvedených v tab. 5. Na obr. 17–34 byly určeny pravidelné tvary krystalů.



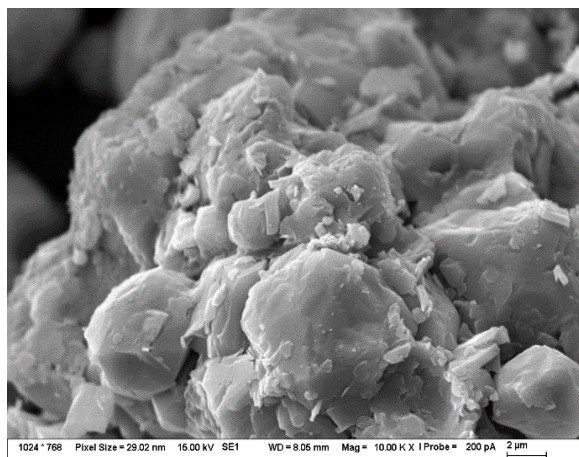
Obr. 17: čistý C₃A, zvětšeno 1kx



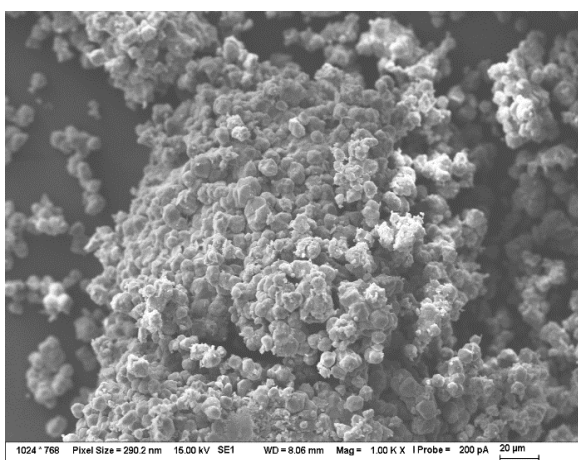
Obr. 18: čistý C₃A, zvětšeno 15kx



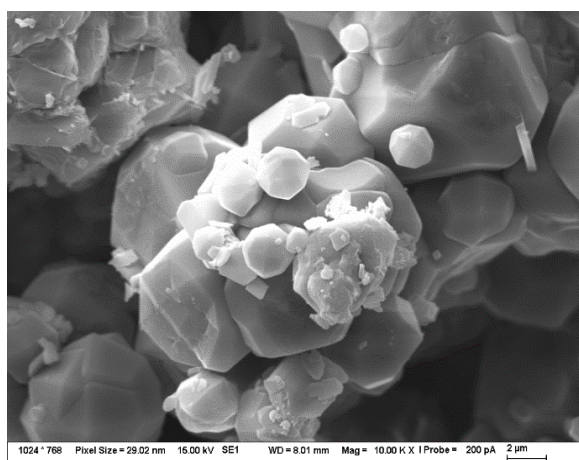
Obr. 19: C₃A s 0,2 % CuO, zvětšeno 1kx



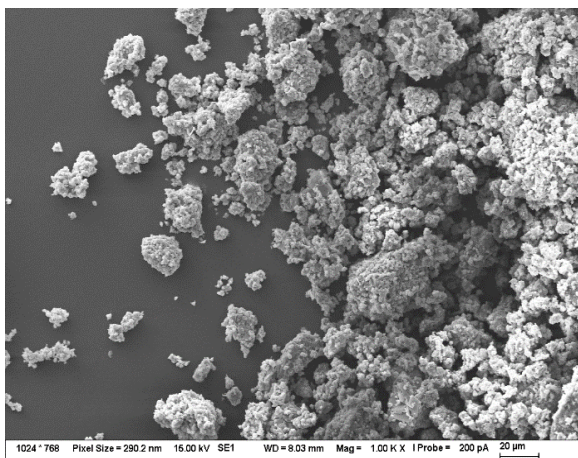
Obr. 20: C₃A s 0,2 % CuO, zvětšeno 10kx



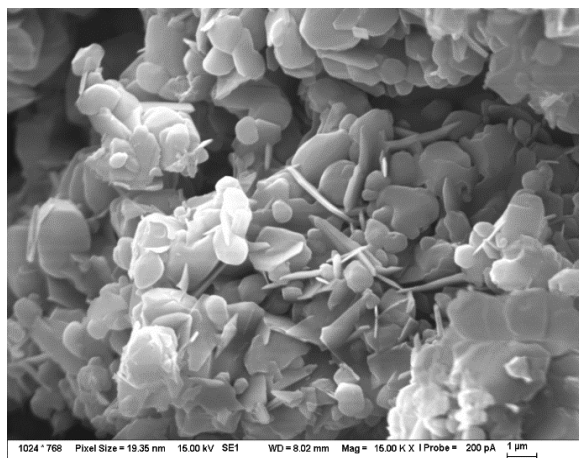
Obr. 21: C₃A s 1 % CuO, zvětšeno 1kx



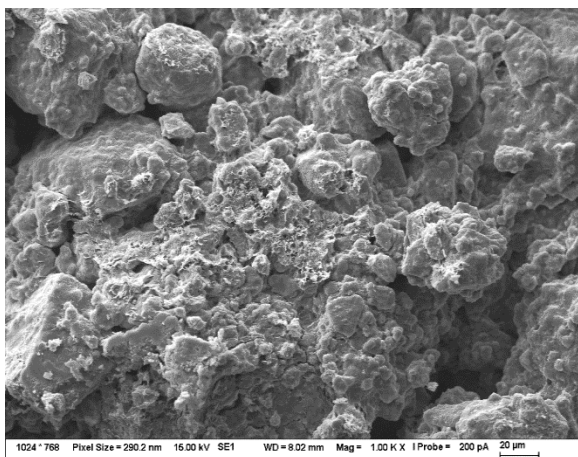
Obr. 22: C₃A s 1 % CuO, zvětšeno 10kx



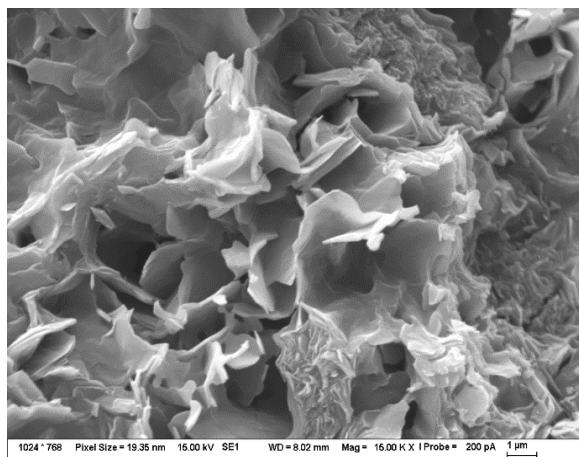
Obr. 23: C₃A s 0,5 % SO₃, zvětšeno 1kx



Obr. 24: C₃A s 0,5 % SO₃, zvětšeno 15kx



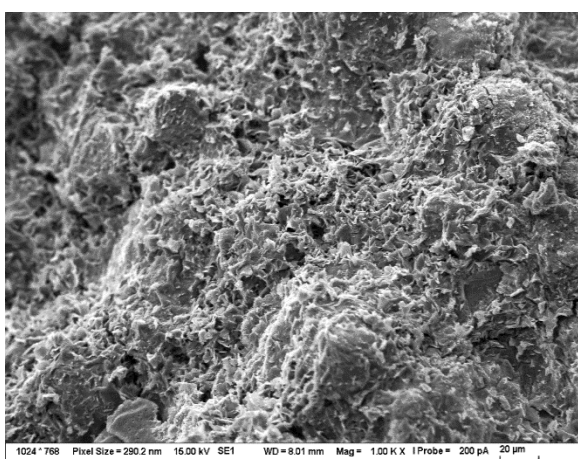
Obr. 25: C₃A s 2 % SO₃, zvětšeno 1kx



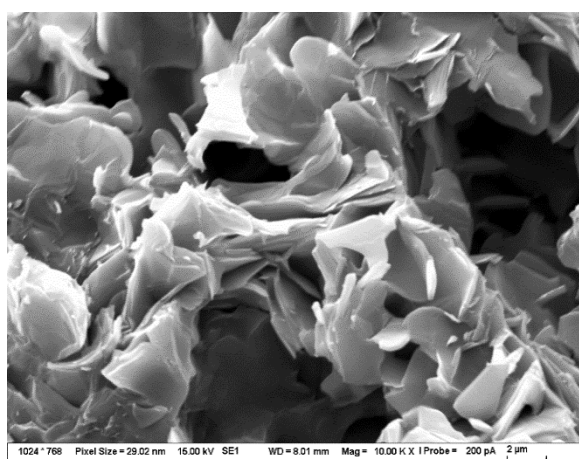
Obr. 26: C₃A s 2 % SO₃, zvětšeno 10kx

Na snímcích obr. 17–22 jsou patrné pravidelné tvary připomínající tvary polyhedronů, zvláště oktahedronů, pravděpodobně se jedná o C₃AH₆, který má kubickou strukturu. Částice jsou velké několik μm. Hydrát C₄AH₁₃ má nejspíš tvar hexagonálních destiček.[50] a jeho velikost je 1 a méně μm. Struktura dopovaná 0,2 % i 1 % Cu je podobná struktuře čistého C₃A. U vzorků dopovaných sírou je patrná změna. U vzorku s 0,5 % SO₃ lze vidět destičky a kubické struktury připomínající C₃A o velikosti několika jednotek μm.[51] Na obr. 26 pozorujeme spojené lamelky, které jsou širší méně než 1 μm. To je dáno nejspíš, že vzorek obsahuje C₃A, strukturu podobnou monosulfátu, nezreagovaný Yeelimit a další hydratační produkty, které tvoří lamelky.[52][53]

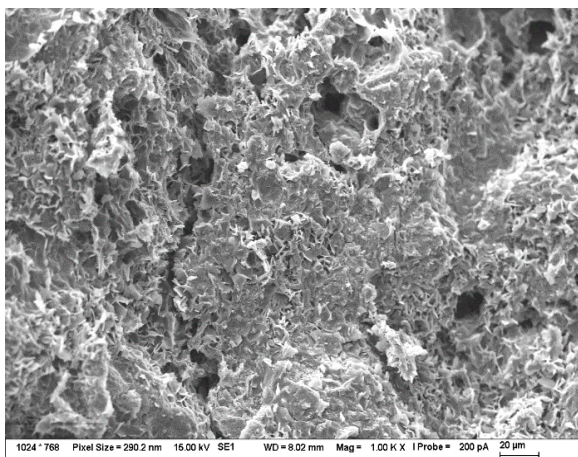
Na obr. 27–34 jsou snímky vzorků 5–8 ze SEM. Mají odlišnou strukturu oproti předchozím. Všechny snímky jsou si velmi podobné bude to nejspíš dáno tím, že i majoritní hydráty těchto vzorků jsou strukturně velmi podobné. Obsahují velké množství C₃A a žádný C₃AH₆. Dohromady s ostatními hydráty tvoří lamelky, které pozorujeme na snímcích. Délka lamelek je několik μm a tloušťka menší než 1 μm.



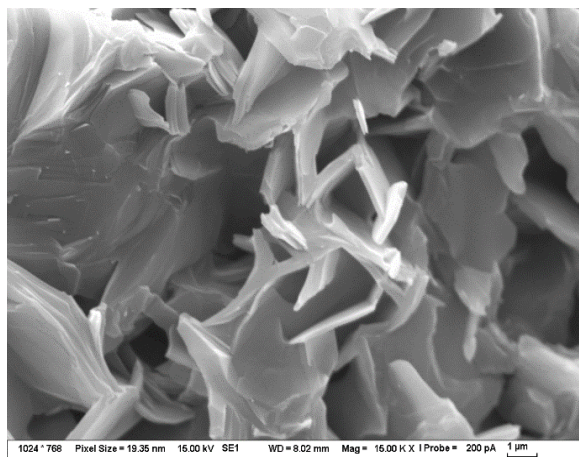
Obr. 27: C₃A s 0,2 % CuO a 0,5 % SO₃, zvětšeno 1kx



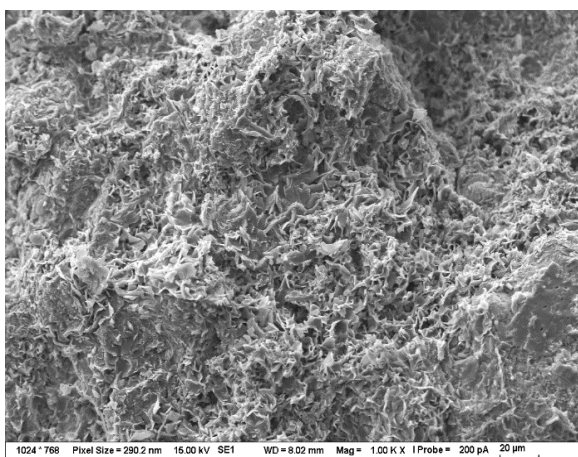
Obr. 28: C₃A s 0,2 % CuO a 0,5 % SO₃, zvětšeno 15kx



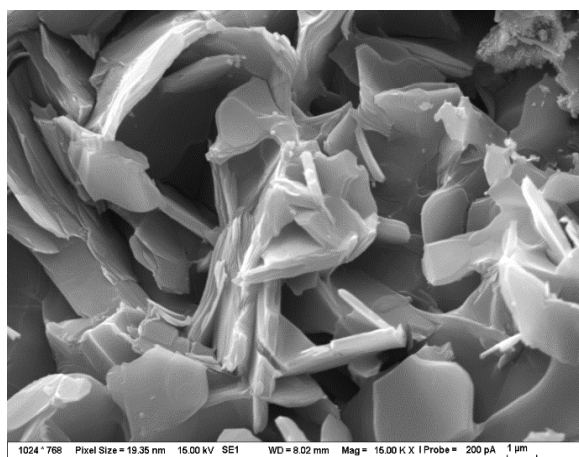
Obr. 29: C₃A s 0,2 % CuO a 2 % SO₃, zvětšeno 1kx



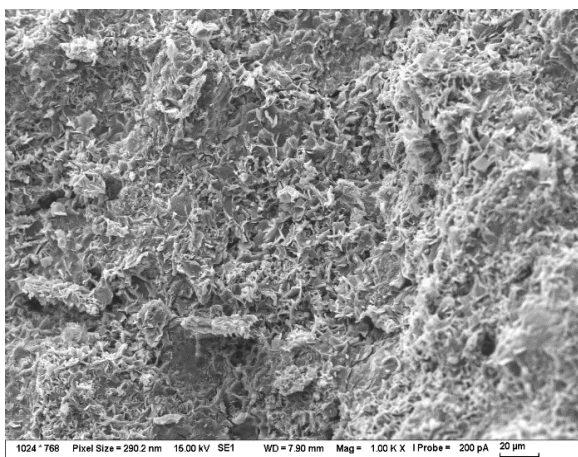
Obr. 30: C₃A s 0,2 % CuO a 2 % SO₃, zvětšeno 15kx



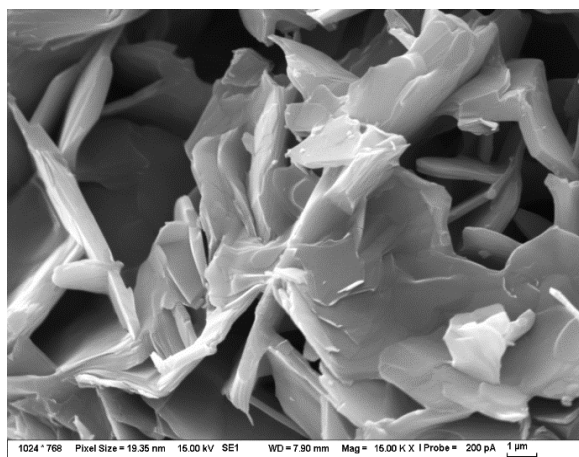
Obr. 31: C₃A s 1 % CuO a 0,5 % SO₃, zvětšeno 1kx



Obr. 32: C₃A s 1 % CuO a 0,5 % SO₃, zvětšeno 15kx



Obr. 33: C₃A s 1 % CuO a 2 % SO₃, zvětšeno 1kx



Obr. 34: C₃A s 1 % CuO a 2 % SO₃, zvětšeno 15kx

5. ZÁVĚR

V této práci bylo cílem v teoretické části popsat slídkové minerály a jejich nízkouhlíkové varianty, stav cementářského průmyslu v rámci udržitelnosti a metody syntézy slídkových minerálů. V experimentální části bylo cílem zjistit, zda se síra a měď začleňuje do struktury C_3A , a jaký vliv mají dopanty na hydrataci a na hydratační produkty.

Podarilo se syntetizovat čistý C_3A pouze pomocí modifikované Pechiniho syntézy. Zatímco precipitační metoda neposkytla uspokojivé výsledky při přípravě C_3A , a tak od této metody bylo upuštěno. Pomocí modifikované Pechiniho syntézy byly dále připraveny vzorky C_3A s dopanty. Připravené vzorky byly analyzovány pomocí XRD, kde bylo zjištěno, že dopováním C_3A mědí dochází k jeho pravděpodobné inkorporaci do mřížky. Při dopování C_3A S nedocházelo nejspíš k inkorporaci do krystalu C_3A , ale síra zreagovala s C_3A a vytvořila nové fáze. V kombinaci dopantů bylo zjištěno, že měď se opět začleňuje do krystalové struktury C_3A a rostoucí koncentrace S snižuje obsah čisté C_3A fáze. V rámci inkorporace síry a mědi do krystalové struktury C_3A bude potřeba provést další výzkum, aby se zjistilo, kam přesně se měď začleňuje ve struktuře C_3A a co se děje se sírou, když C_3A fáze obsahuje i měď, která možná ovlivňuje reakci síry s C_3A .

Před hydratací byla stanovena velikost částic všech připravených vzorků laserovou difrakcí. Výsledné distribuce částic byly velmi podobné pro všechny vzorky. Bylo tak možné porovnat mezi sebou uvolněná hydratační tepla jednotlivých vzorků bez toho, aniž by byly zkrusleny velikostí částic.

Nejvyšší hodnoty tepelného toku dosáhl vzorek s obsahem 0,5 % SO_3 . Naopak nejnižší hydratační teplo měl vzorek s 1 % CuO . U vzorků dopovaných mědí se objevila i sekundární hydratace mezi 5 a 10 h od počátku měření. Doba, kdy sekundární hydratace nastala se lišila podle koncentrace CuO . Vzorky, kde byly dopanty v kombinaci, dosahovaly nižších hodnot hydratačních tepel než čistý C_3A a zároveň neměli sekundární hydrataci. Při hydrataci pravděpodobně měď blokuje reakci C_3A s vodou, avšak po určité době proreaguje i C_3A , což by vysvětlovalo sekundární hydrataci. V tomto ohledu má měď a síra společně na hydrataci synergický efekt, kdy oba v tomto případě vystupují jako retárdéry hydratace C_3A .

Hydratační produkty byly analyzovány pomocí XRD. Čistý C_3A zreagoval téměř všechen na C_3AH_6 , avšak v ostatních vzorcích zůstala část nebo většina C_3A nezreagovaná. U vzorků s kombinací dopantů byl také vyšší obsah ostatních hydrátů C_3A , které jsou metastabilní, ale pravděpodobně přítomnost dopantů je stabilizovala. Další výzkum by bylo nutné provést, aby se zjistilo, co se děje s dopanty v hydrátech, kde se nachází apod.

Pro ověření výsledků XRD analýzy byly pořízeny snímky hydratačních produktů pomocí SEM. Na snímcích z hydratovaného čistého C_3A a C_3A s 0,2 % a 1 % CuO byly pozorovány pravidelné opakující se útvary, které náležely C_3AH_6 . Na snímcích C_3A s 0,5 % SO_3 a 2 % SO_3 byly pozorovány lamelky, které byly větší se zvyšující se koncentrací těchto dopantů. Lamelky nejspíš náležely čistému C_3A a dalším minoritním hydratačním produktům. Na snímcích C_3A s kombinací dopantů byly pozorovány velmi podobné útvary, které se podobají lamelkám. Tyto lamelky jsou pravděpodobně nezreagovaný C_3A a další minoritní produkty

hydratace. Aby se určilo, které hydratační produkty jsou konkrétně na snímcích bylo by potřeba další analýzy např. SEM-EDS.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. Online. 3. vydání. Praha: Jaga group, 2013. ISBN 978-80-260-4972-2. Dostupné z: https://web.archive.org/web/20200612070032/http://people.fsv.cvut.cz/~svobodal/sh/S_H3v1.pdf. [cit. 2024-05-10].
- [2] R. GAGG, Colin. Cement and concrete as an engineering material: An historic appraisal and case study analysis. Online. *Engineering Failure Analysis*. 2014, roč. 40, s. 114-140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.02.004>. [cit. 2024-05-10].
- [3] 2050 Carbon Neutrality Roadmap. Online. *CEMBUREAU The European Cement Association*. S. 10-16. Dostupné z: https://cembureau.eu/media/kuxd32gi/cembureau-2050-roadmap_final-version_web.pdf. [cit. 2024-01-17].
- [4] HABERT, G.; MILLER, S. A.; JOHN, V.M.; PROVIS, J. L.; FAVIER, A. et al. Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries. Online. *Nature Reviews Earth & Environment volume*. 2020, roč. 1, s. 559–573. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0093-3>. [cit. 2024-01-17].
- [5] KRÓL, M.; KOLEŻYŃSKI, A.; FLOREK, P.; JELEŃ, P.; KOZIENÍ, D. et al. Full spectroscopic characterization of clinker minerals (anhydrous cement). Online. *Journal of Molecular Structure*. 2022, roč. 1255. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132454>. [cit. 2024-01-16].
- [6] FERRARI, L.; KAUFMANN, J.; WINNEFELD, F. a PLANK, J. Reaction of clinker surfaces investigated with atomic force microscopy. Online. *Construction and Building Materials*. 2012, roč. 35, s. 92-96. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.089>. [cit. 2024-01-16].
- [7] TAYLOR, H. F. W. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997. ISBN 0-7277-2592-0.
- [8] BARNES, P a BENSTED, J. *Structure and performance of cements*. 2nd ed. London: Spon Press, 2002. ISBN 0-203-47778-2.
- [9] HEWLETT, Peter C. (ed.). *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Oxford: Elsevier, 2004. ISBN 0-7506-6256-5.
- [10] POPESCU, C.D.; MUNTEAN, M. a SHARP, J.H. Industrial trial production of low energy belite cement. Online. *Cement and Concrete Composites*. 2003, roč. 25, č. 7, s. 689-693. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00097-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00097-5). [cit. 2024-03-27].

- [11] KACIMI, Larbi; SIMON-MASSERON, Angélique; SALEM, Souria; GHOMARI, Abdelhamid a DERRICHE, Zoubir. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. Online. *Cement and Concrete Research*. 2009, roč. 39, č. 7, s. 559-565. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.02.004>. [cit. 2024-03-27].
- [12] DIETMAR, Stephan a WISTUBA, Sebastian. Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate. Online. *Cement and Concrete Research*. 2006, roč. 36, č. 11, s. 2011-2020. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.06.001>. [cit. 2024-03-27].
- [13] CHAUNSALI, Piyush a MONDAL, Paramita. Influence of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement Content on Expansion and Hydration Behavior of Various Ordinary Portland Cement-CSA Blends. Online. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015, roč. 98, č. 8, s. 2617-2624. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jace.13645>. [cit. 2024-05-14].
- [14] TAO, Yaxin; RAHUL, A.V.; MOHAN, Manu K.; DE SCHUTTER, Geert a VAN TITTELBOOM, Kim. Recent progress and technical challenges in using calcium sulfoaluminate (CSA) cement. Online. *Cement and Concrete Composites*. 2023, roč. 137. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104908>. [cit. 2024-05-14].
- [15] ZHU, Haoran; ZHAO, Jihui a LI, Zhangheng. Investigations on the hydration characteristics of blended ferroaluminate cement containing granulated blast furnace slag. Online. *Construction and Building Materials*. 2024, roč. 417. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135243>. [cit. 2024-05-14].
- [16] CHENG, Zirui; ZHAO, Jihui a CUI, Linyong. Exploration of hydration and durability properties of ferroaluminate cement with compare to Portland cement. Online. *Construction and Building Materials*. 2022, roč. 319. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126138>. [cit. 2024-05-14].
- [17] SINGH, Maneesh; UPADHAYAY, S.N. a PRASAD, P.M. PREPARATION OF IRON RICH CEMENTS USING RED MUD. Online. *Cement and Concrete Research*. 1997, roč. 27, č. 7, s. 1037-1046. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00101-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00101-4). [cit. 2024-05-14].
- [18] WANG, Fan; LONG, Guangcheng; BAI, Min; WANG, Jilin; SHI, Yingying et al. A new perspective on Belite-ye'elimite-ferrite cement manufactured from electrolytic manganese residue: Production, properties, and environmental analysis. Online. *Cement and Concrete Research*. 2023, roč. 163. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107019>. [cit. 2024-05-14].

- [19] SABBAH, Adam a ZHUTOVSKY, Semion. Effect of sulfate content and synthesis conditions on phase composition of belite-ye'elimite-ferrite (BYF) clinker. Online. *Cement and Concrete Research*. 2022, roč. 155. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106745>. [cit. 2024-05-14].
- [20] ZAPATA, John F.; AZEVEDO, Afonso; FONTES, Carlos; MONTEIRO, Sergio Neves a COLORADO, Henry A. Environmental Impact and Sustainability of Calcium Aluminate Cements. Online. *Sustainability*. 2022, roč. 14, č. 5. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/su14052751>. [cit. 2024-05-14].
- [21] ODLER, Ivan. *Special inorganic cements*. Modern concrete technology series. London: Taylor & Francis, 2000. ISBN 0-419-22790-3.
- [22] ANTUNES, Mónica; SANTOS, Rodrigo Lino; PEREIRA, João; ROCHA, Paulo; HORTA, Ricardo Bayão et al. Alternative Clinker Technologies for Reducing Carbon Emissions in Cement Industry: A Critical Review. Online. *Materials*. 2022. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma15010209>. [cit. 2024-05-14].
- [23] RAAB, B. a POELLMANN, H. Heat flow calorimetry and SEM investigations to characterize the hydration at different temperatures of different $12\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) samples synthesized by solid state reaction, polymer precursor process and glycine nitrate process. Online. *Thermochimica Acta*. 2011, roč. 513, č. 1-2, s. 106-111. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.11.019>. [cit. 2024-01-17].
- [24] GAKI, A.; PERRAKI, Th. a KAKALI, G. Wet chemical synthesis of monocalcium aluminate. Online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, roč. 27, č. 2-3, s. 1785-1789. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.006>. [cit. 2024-01-17].
- [25] RAVASZOVÁ, Simona a DVOŘÁK, Karel. Development of Crystallinity of Triclinic Polymorph of Tricalcium Silicate. Online. *Materials*. 2020, roč. 13, č. 17. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma13173734>. [cit. 2024-01-17].
- [26] TIAN, Yongpan; PAN, Xiaolin; YU, Haiyan a TU, Ganfeng. Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction. Online. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, roč. 670, s. 96-104. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.059>. [cit. 2024-01-17].
- [27] MANDIĆ, Vilko a KURAJICA, Stanislav. The influence of solvents on sol-gel derived calcium aluminate. Online. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015, roč. 38, s. 306-313. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.01.004>. [cit. 2024-01-17].
- [28] BRINKER, C. Jeffrey a SCHERER, George W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, 1990. ISBN 978-0-12-134970-7.

- [29] SAKKA, Sumio (ed.). Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications. Kluwer Academic Publishers, 2005. ISBN 1-40207966-4.
- [30] RAAB, Bastian, PÖLLMANN, Herbert (ed.). Synthesis of highly reactive pure cement phases. In: PÖLLMANN, Herbert (ed.). Cementitious Materials: Composition, Properties, Application. Berlin/Boston: Walter de Gruyter, 2017, s. 61-102. ISBN 978-3-11-047373-5.
- [31] CHEN, Guo-Hua. Mechanical activation of calcium aluminate formation from CaCO_3 - Al_2O_3 mixtures. Online. Journal of Alloys and Compounds. 2006, roč. 416, č. 1-2, s. 279-283. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.059>. [cit. 2024-05-15].
- [32] KUMAR, Sanjay; BANDOPADHYAY, A.; ALEX, T.C. a KUMAR, Rakesh. Influence of mechanical activation on the synthesis and hydraulic activity of calcium dialuminate. Online. Ceramics International. 2006, roč. 32, č. 5, s. 555-560. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.04.017>. [cit. 2024-05-15].
- [33] BOHÁČ, Martin; KUBÁTOVÁ, Dana; KREJČÍ KOTLÁNOVÁ, Michaela; KHONGOVÁ, Ingrid; ZEZULOVÁ, Anežka et al. The role of Li_2O , MgO and CuO on SO_3 activated clinkers. Online. Cement and Concrete Research. 2022, roč. 152. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106672>. [cit. 2024-01-17].
- [34] BOHÁČ, Martin; KHONGOVÁ, Ingrid; ZEZULOVÁ, Anežka; KOTLÁNOVÁ KREJČÍ, Michaela; KUBÁTOVÁ, Dana et al. The role of CuO on the microstructure and phase composition of SO_3 -activated clinker. Online. Journal of Microscopy. 2022, roč. 286, č. 2, s. 92-97. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jmi.13069>. [cit. 2024-05-15].
- [35] KAKALI, G.; PARISSAKIS, G. a BOURAS, D. A study on the burnability and the phase formation of PC clinker containing Cu oxide. Online. Cement and Concrete Research. 1996, roč. 10, č. 26, s. 1473-1478. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00143-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00143-3). [cit. 2024-03-27].
- [36] MA, Xian-Wei; CHEN, Hu-Xing a WANG, Pei-Ming. Effect of CuO on the formation of clinker minerals and the hydration properties. Online. Cement and Concrete Research. 2010, roč. 40, č. 12, s. 1681-1687. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.08.009>. [cit. 2024-03-27].
- [37] STANĚK, Theodor; DZUROV, Matej; KHONGOVÁ, Ingrid a BOHÁČ, Martin. The incorporation of Cu into the clinker phases. Online. Journal of Microscopy. 2021, roč. 286, č. 2, s. 108-113. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jmi.13075>. [cit. 2024-05-15].

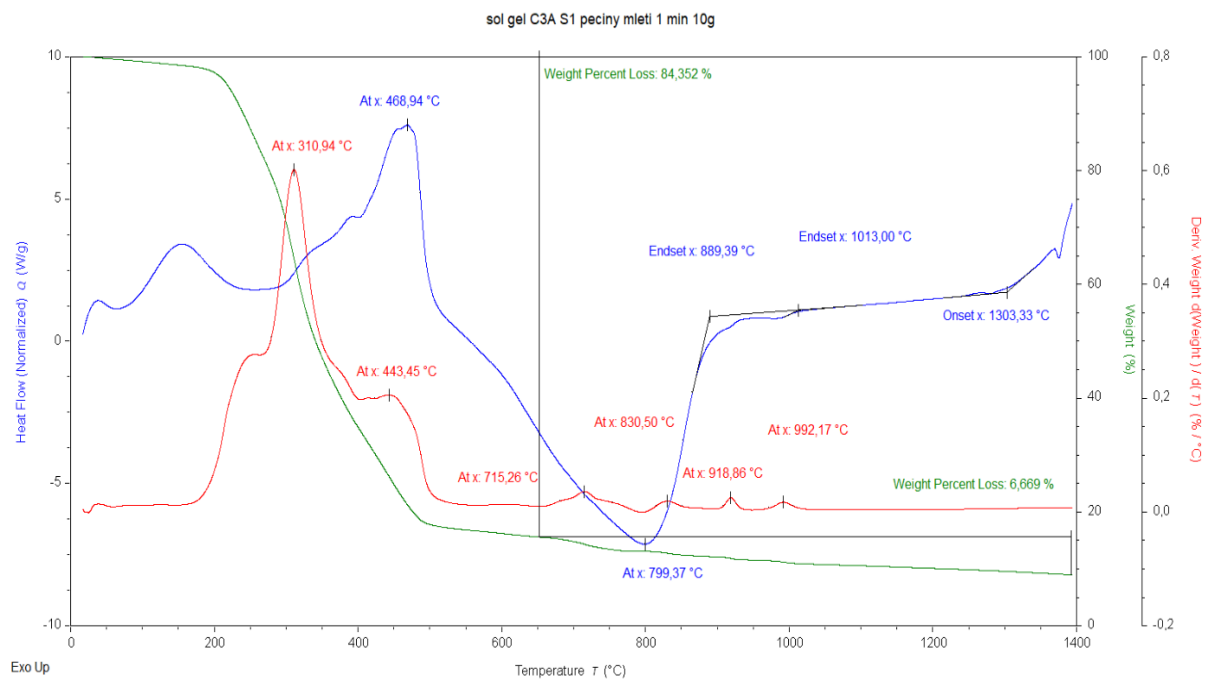
- [38] LAZĂU, I. a BĂBUȚĂ, R. The use of thermal analysis in the study of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ formation by the polymeric precursor method. Online. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011, roč. 105, s. 427-434. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1246-2>. [cit. 2024-05-15].
- [39] *Principle of Thermal Analysis*. Online. Hitachi High-Tech. Dostupné z: <https://www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/analytical-systems/thermal-analysis/basics/ta.html>. [cit. 2024-05-16].
- [40] HEINEY, Paul. *Datasqueeze Software*. Online. 2023. Dostupné z: <https://www.physics.upenn.edu/~heiney/datasqueeze/basics.html>. [cit. 2024-05-16].
- [41] ALVARO, Fabrizio. *Aluminium-based materials for thermochemical energy storage applications*. Online, Disertace. Messina, Italy: University of Messina, Department of Engineering, 2021. Dostupné z: https://iris.unime.it/retrieve/de3e52b4-ef4a-762d-e053-3705fe0a30e0/Tesi_dottorato_Alvaro.pdf. [cit. 2024-05-16].
- [42] ŠIMEK, Michal; GRÜNVALDOVÁ, Veronika a KRATOCHVÍL, Bohumil. SOUČASNÉ METODY MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC FARMACEUTICKÝCH LÁTEK A JEJICH OMEZENÍ. Online. *Chemické Listy*. 2014, roč. 104, s. 50-55. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_50-55.pdf. [cit. 2024-05-16].
- [43] KASAL, Pavel a KEPPERT, Martin. MĚŘENÍ HYDRATAČNÍHO TEPLA CEMENTU. Online. 2022. Dostupné z: <https://www.ebeton.cz/wp-content/uploads/2021-1-68.pdf>. [cit. 2024-05-16].
- [44] KHALEF, Nawel; CAMPANELLA, Osvaldo H. a BAKRI, Aziz. Isothermal calorimetry: methods and applications in food and pharmaceutical fields. Online. *Current Opinion in Food Science*. 2016, roč. 9, s. 70-76. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2016.09.004>. [cit. 2024-05-16].
- [45] MOHAMED, B.M. a SHARP, J.H. Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Online. *Thermochimica Acta*. 2002, roč. 388, č. 1-2, s. 105-114. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00035-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00035-7). [cit. 2024-05-17].
- [46] STEPHAN, Dietmar a WISTUBA, Sebastian. Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate. Online. *Cement and Concrete Research*. 2006, roč. 36, č. 11, s. 2011-2020. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.06.001>. [cit. 2024-05-17].
- [47] GRIMES, Robin. *Database of Ionic Radii*. Online. Atomistic Simulation Group. Dostupné z: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>. [cit. 2024-05-22].

- [48] HIRSCH, Tamino; MATSCHEI, Thomas a STEPHAN, Dietmar. The hydration of tricalcium aluminate ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) in Portland cement-related systems: A review. Online. *Cement and Concrete Research*. 2023, roč. 168. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107150>. [cit. 2024-05-17].
- [49] JOSEPH, Shiju; SKIBSTED, Jørgen a CIZER, Özlem. A quantitative study of the C3A hydration. Online. *Cement and Concrete Research*. 2019, roč. 115, s. 145-159. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.017>. [cit. 2024-05-17].
- [50] GARCÍA GIMÉNEZ, R.; VIGIL DE LA VILLA, R a FRÍAS, M. From coal-mining waste to construction material: a study of its mineral phases. Online. *Environmental Earth Sciences*. 2016, roč. 75, č. 478. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5494-8>. [cit. 2024-05-22].
- [51] SOLANKI, Aarti; SINGH, L.P.; KARADE, S.R. a SHARMA, U. Functionality of silica nanoparticles on hydration mechanism and microstructure of tricalcium aluminate. Online. *Construction and Building Materials*. 2021, roč. 299. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124238>. [cit. 2024-05-22].
- [52] MATSCHEI, Thomas; LOTHENBACH, Barbara a GLASSER, Fredrik P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Online. *Cement and Concrete Research*. 2007, roč. 37, č. 10, s. 1379-1410. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.002>. [cit. 2024-05-22].
- [53] THAIVALAPPIL, Bipina; SHENBAGAM, VaiVaishnav Kumar a CHAUNSALI, Piyush. Early-age hydration of ye'elimite (calcium sulfoaluminate phase) in presence of alkalis: role of calcium sulfate. Online. *Materials and Structures*. 2024, roč. 57, č. 108. Dostupné z: <https://doi.org/10.1617/s11527-024-02384-0>. [cit. 2024-05-22].
- [54] DVOŘÁK, Karel; VŠIANSKÝ, Dalibor; RAVASZOVÁ, Simona a JANČÍKŮ, Andrea. Synthesis of M1 and M3 alite polymorphs and accuracy of their quantification. Online. *Cement and Concrete Research*. 2023, roč. 163. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107016>. [cit. 2024-03-27].
- [55] GARG, Nishant. *Structure, Reactivity, and Dissolution of Calcined Clays by Solid-state NMR*. Online, disertace. Aarhus University, Denmark: Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, 2015. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Nishant-Garg-4/publication/309418294_Structure_Reactivity_and_Dissolution_of_Calcined_Clays_by_Solid-state_NMR/links/580fa0ef08aef2ef97afe887/Structure-Reactivity-and-Dissolution-of-Calcined-Clays-by-Solid-state-NMR.pdf. [cit. 2024-05-11].

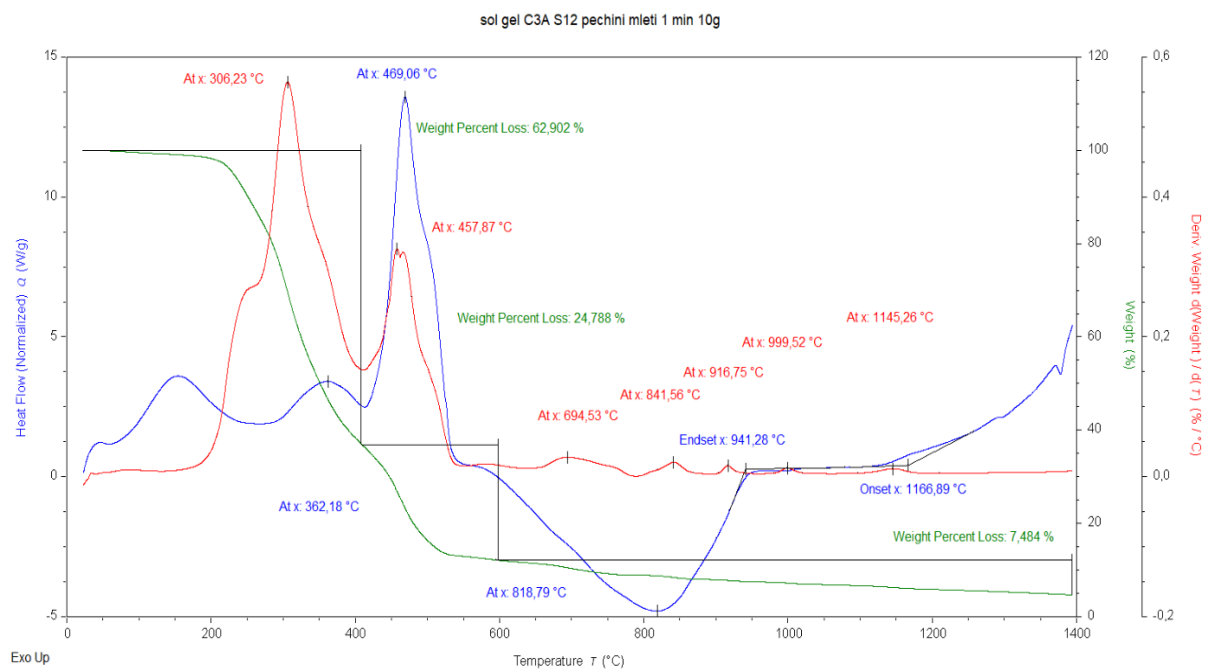
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$, trikalcium silikát, alit,
C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$, dikalcium silikát, belit
C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$, trikalcium aluminát
C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ tetrakalcium aluminoferrit, ferrit
$C_4A_3\bar{S}$	$4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_4$, tetrakalcium trialuminosulfát, Yeelimit
$C_{12}A_7$	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$, dodekakalcium aluminát, mayenit
CA_2	$CaO \cdot 2Al_2O_3$, kalcium dialuminát
CA	$CaO \cdot Al_2O_3$, monokalcium aluminát
C_3AH_6	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, hydrát trikalcium aluminátu
CSA	kalcium sulfo-aluminátový cement
rpm	round per minute, otáčky za minutu
TG-DTA	simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza
XRD	rentgenová difrakční analýza
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
SIMS	hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů
C_4AH_{13}	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$
C_4AH_{19}	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$
$C_4A\bar{S}_{0,5}(OH)H_{12}$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (SO_4)_{0,5} (OH) \cdot 12H_2O$
SEM-EDS	rastrovací elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátozem

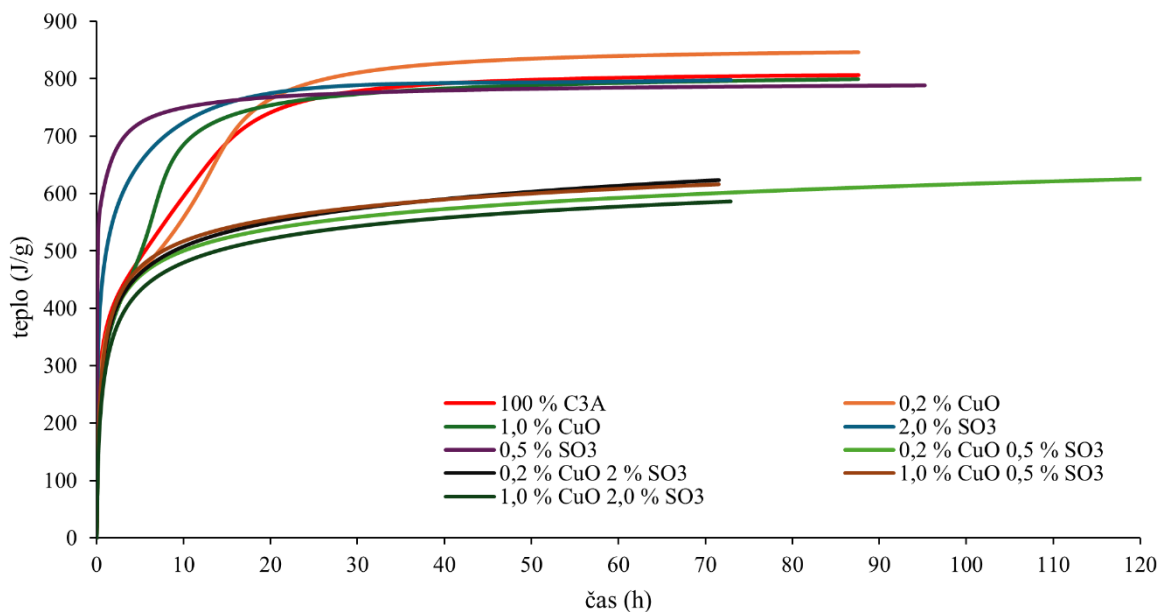
8. PŘÍLOHY



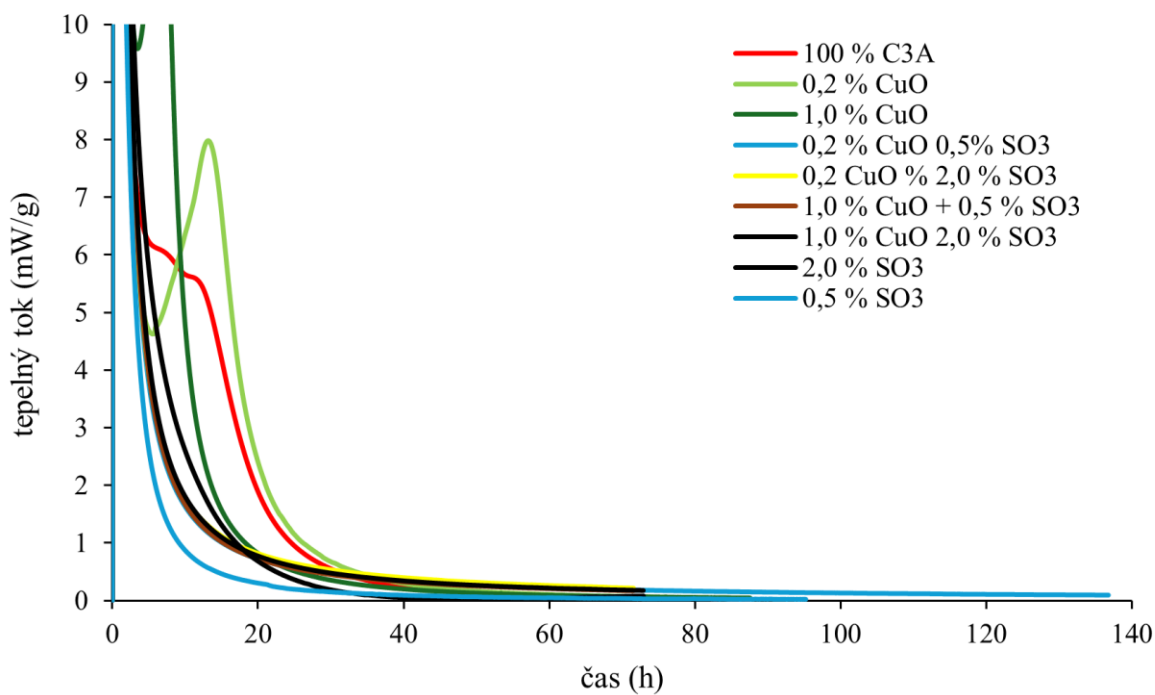
Obr. 35: záznam výsledků z TG-DTA



Obr. 36: záznam výsledků z TG-DTA

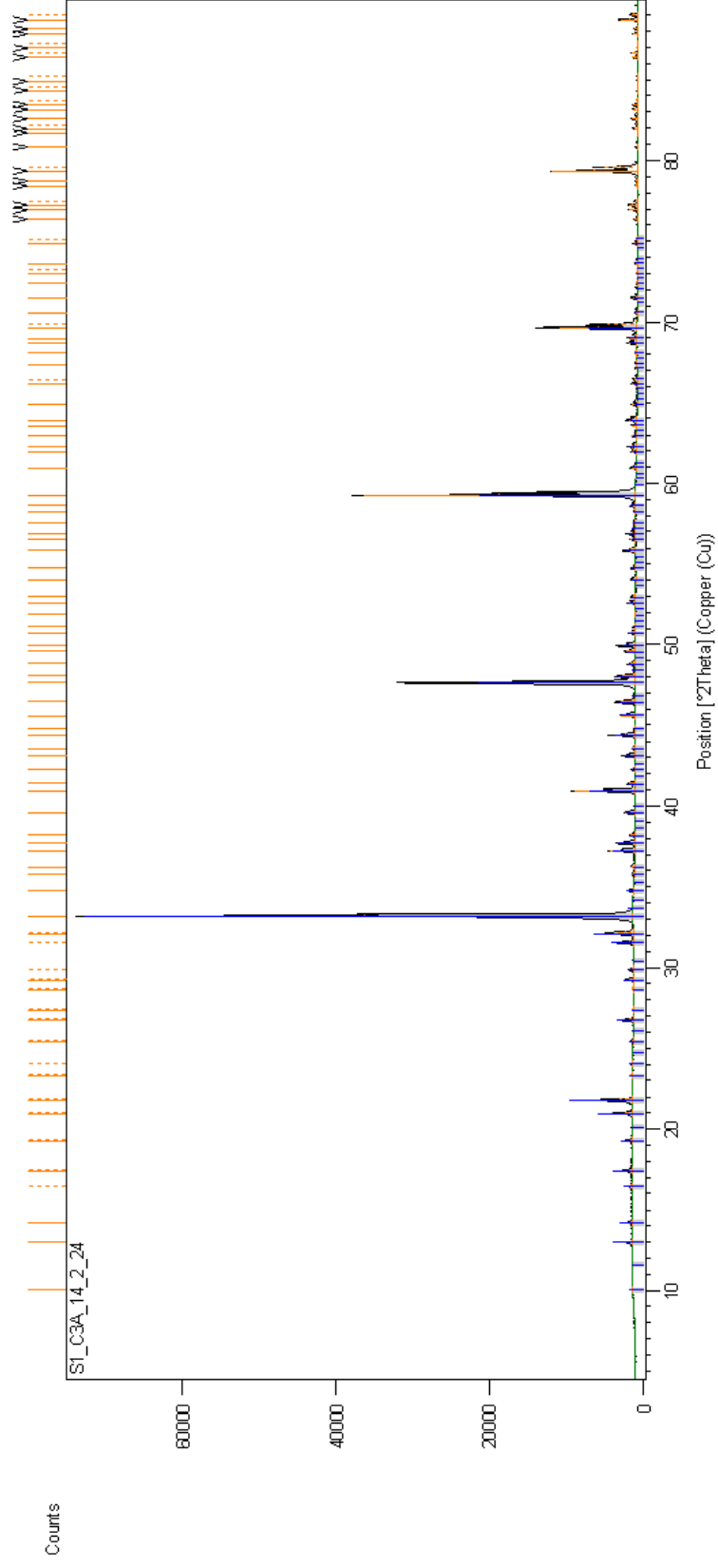


Obr. 37: celkový úhrn tepla z měření vzorků na kalorimetru



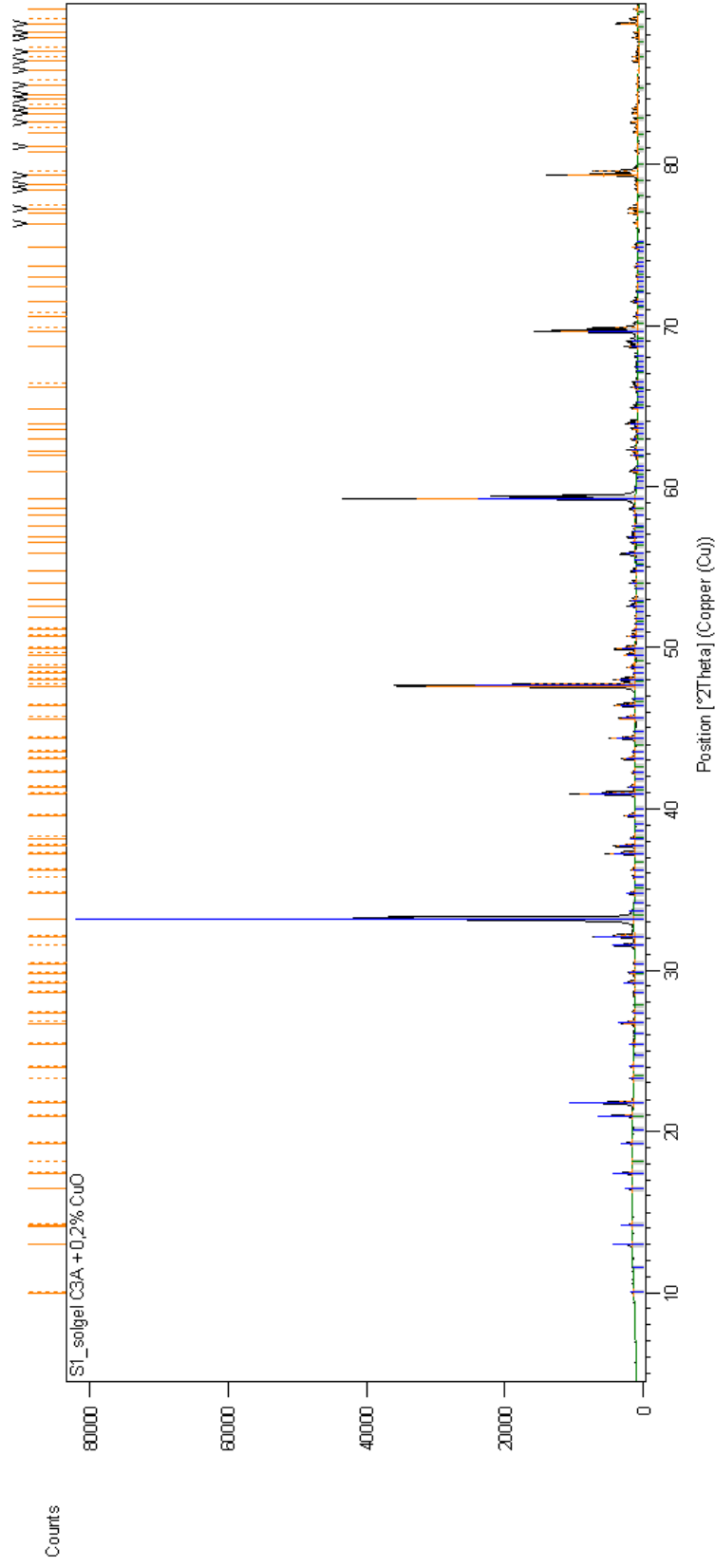
Obr. 38: záznam celého měření z kalorimetru pro hodnoty do 10 mW/g

Níže jsou výsledky z analýzy XRD seřazeny podle čísla vzorků, jak je uvedeno v tab.2.



Peak List

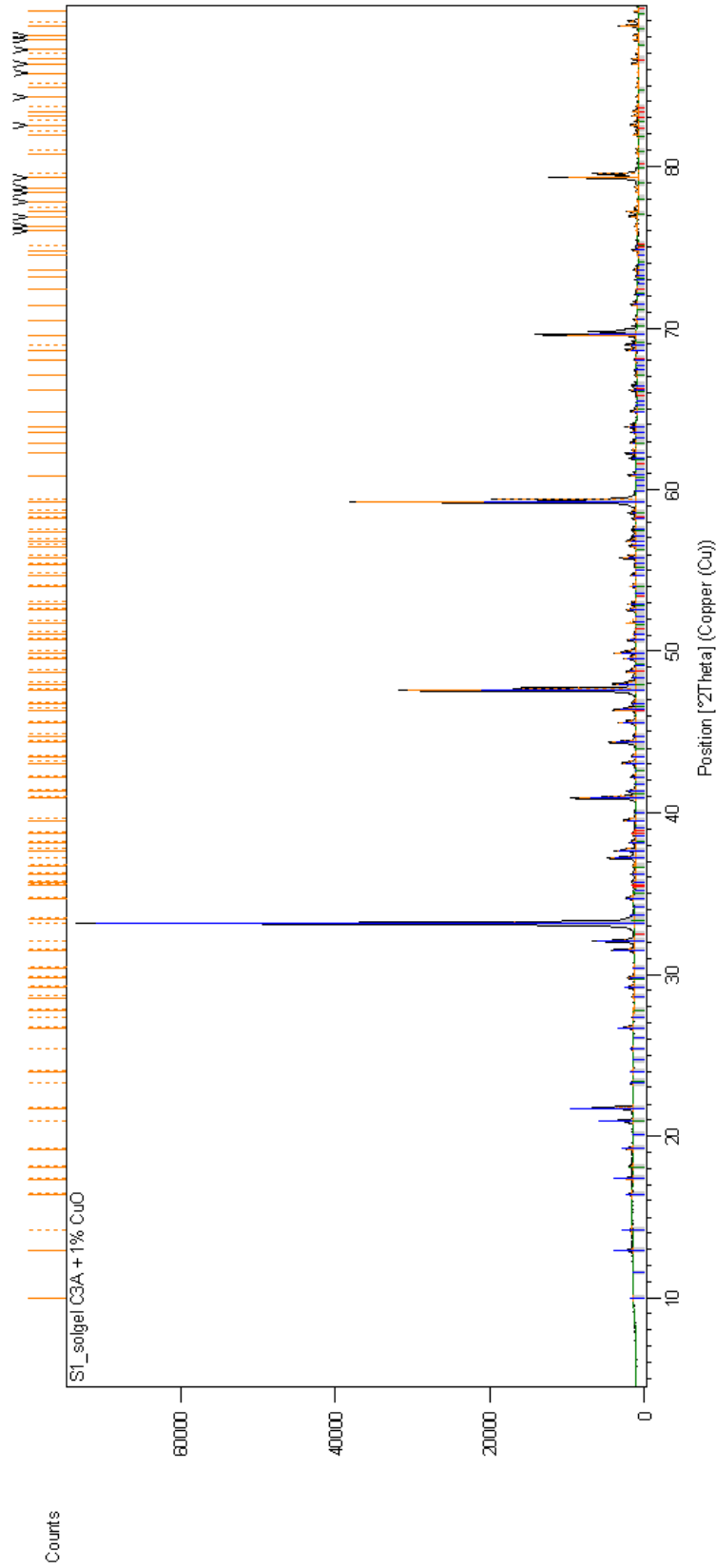
Peak Position [°2Theta] (Copper (Cu))	Phase
32	Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 100 [%]; Cubic Pa-3
45	Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 100 [%]; Cubic Pa-3
55	Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 100 [%]; Cubic Pa-3
68	Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 100 [%]; Cubic Pa-3
78	Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 100 [%]; Cubic Pa-3

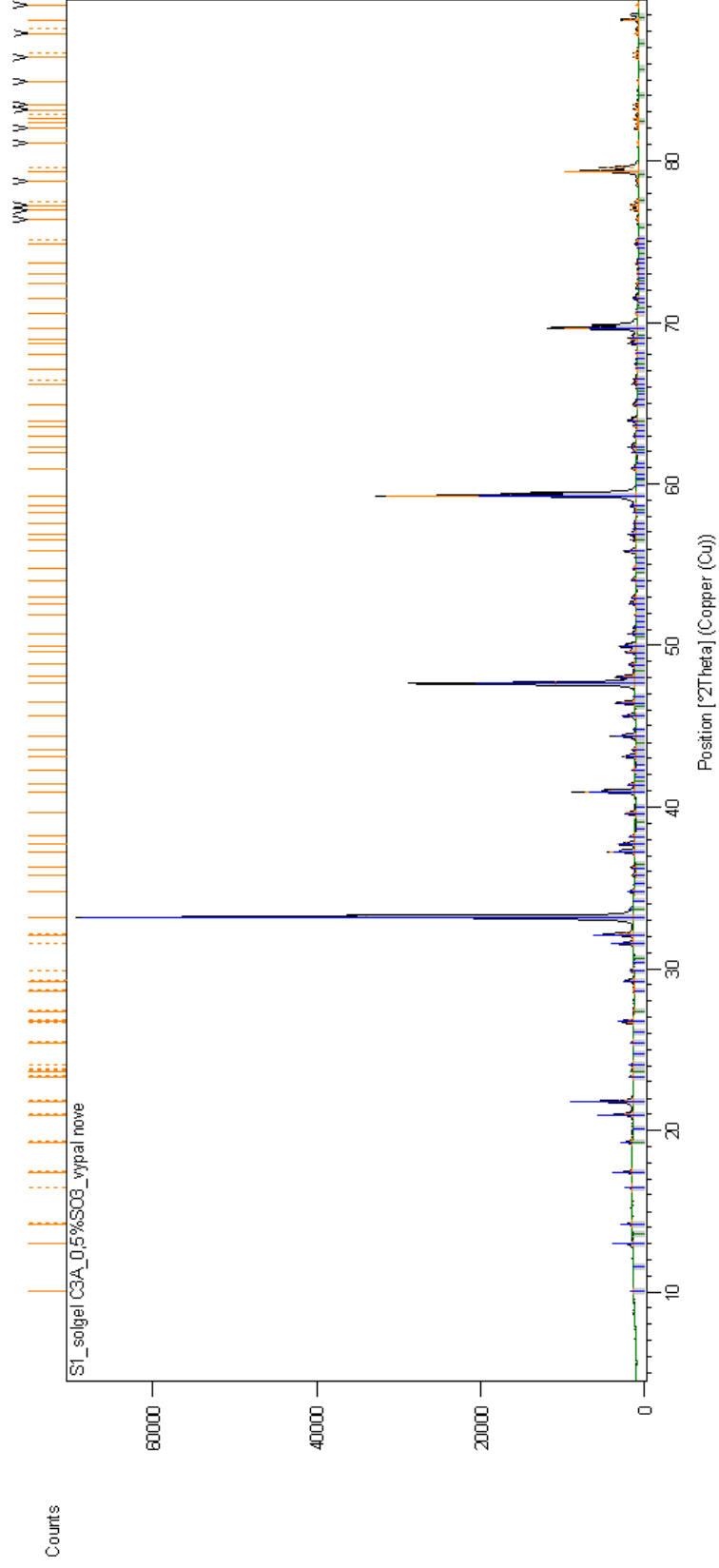


Peak List

Ca9 (Al5 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 100 [%]; Cubic; Pa-3

(Ca O)12 (Al2 O3)7; Calcium Aluminum Oxide; Mayenite - syn; SQ: 0 [%]; Cubic; I-43d

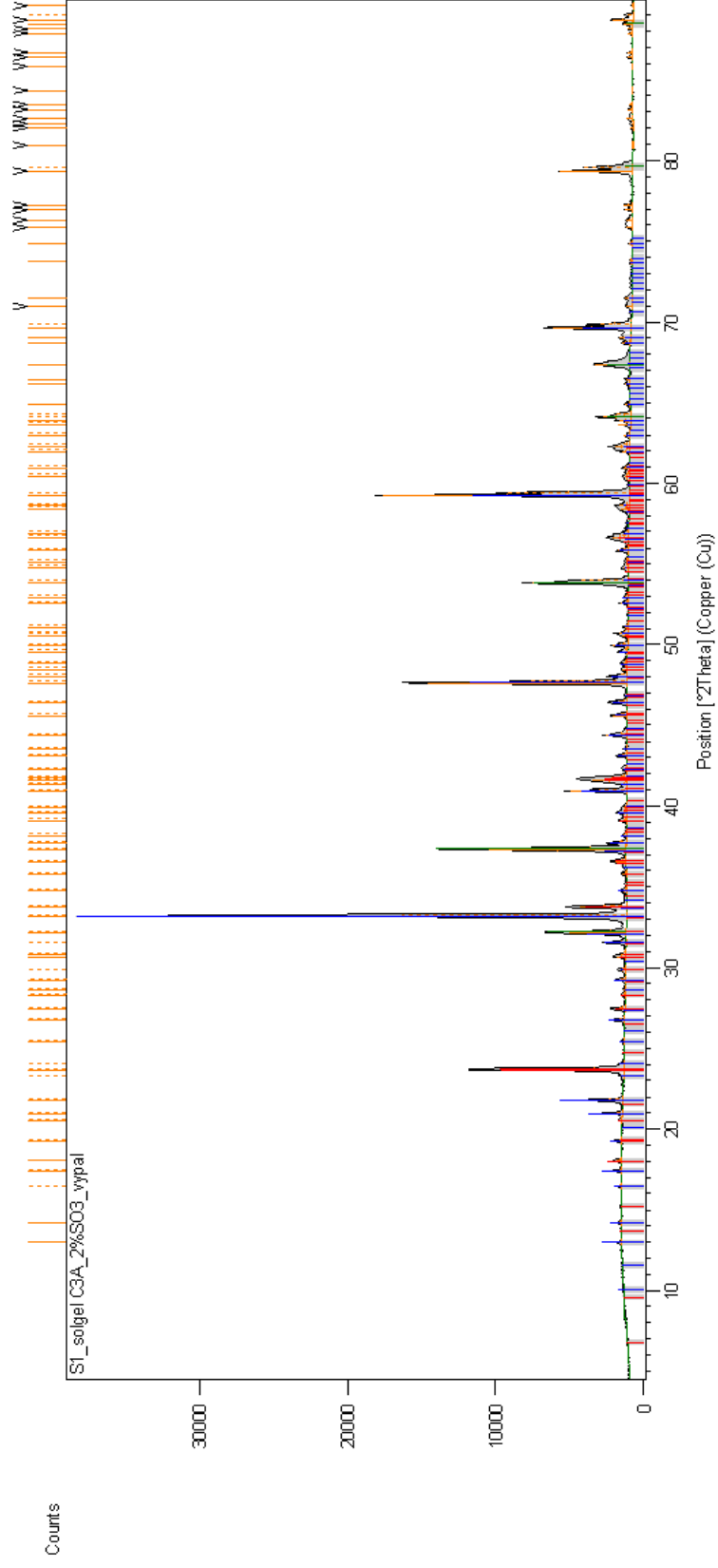




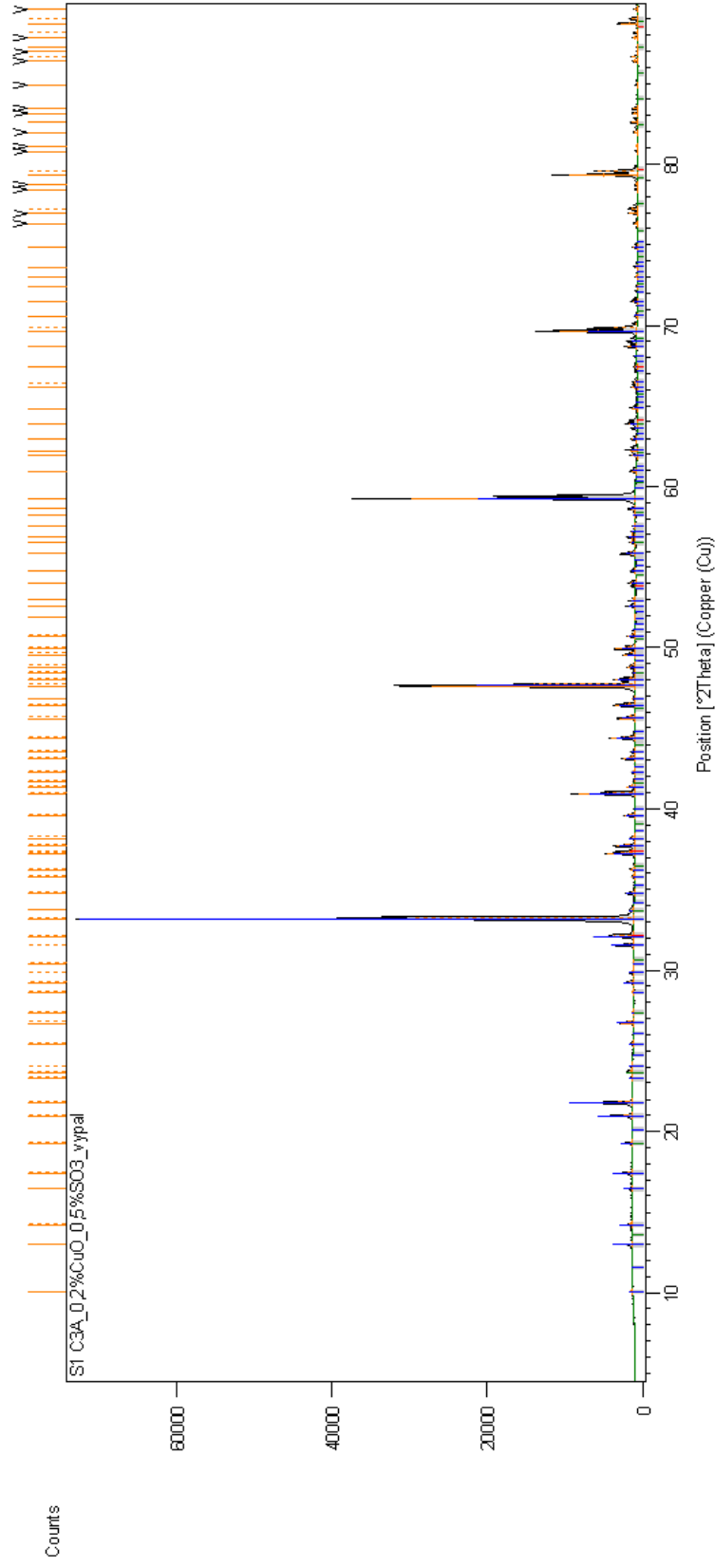
Peak List

Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 99 [%]; Cubic; Pa-3

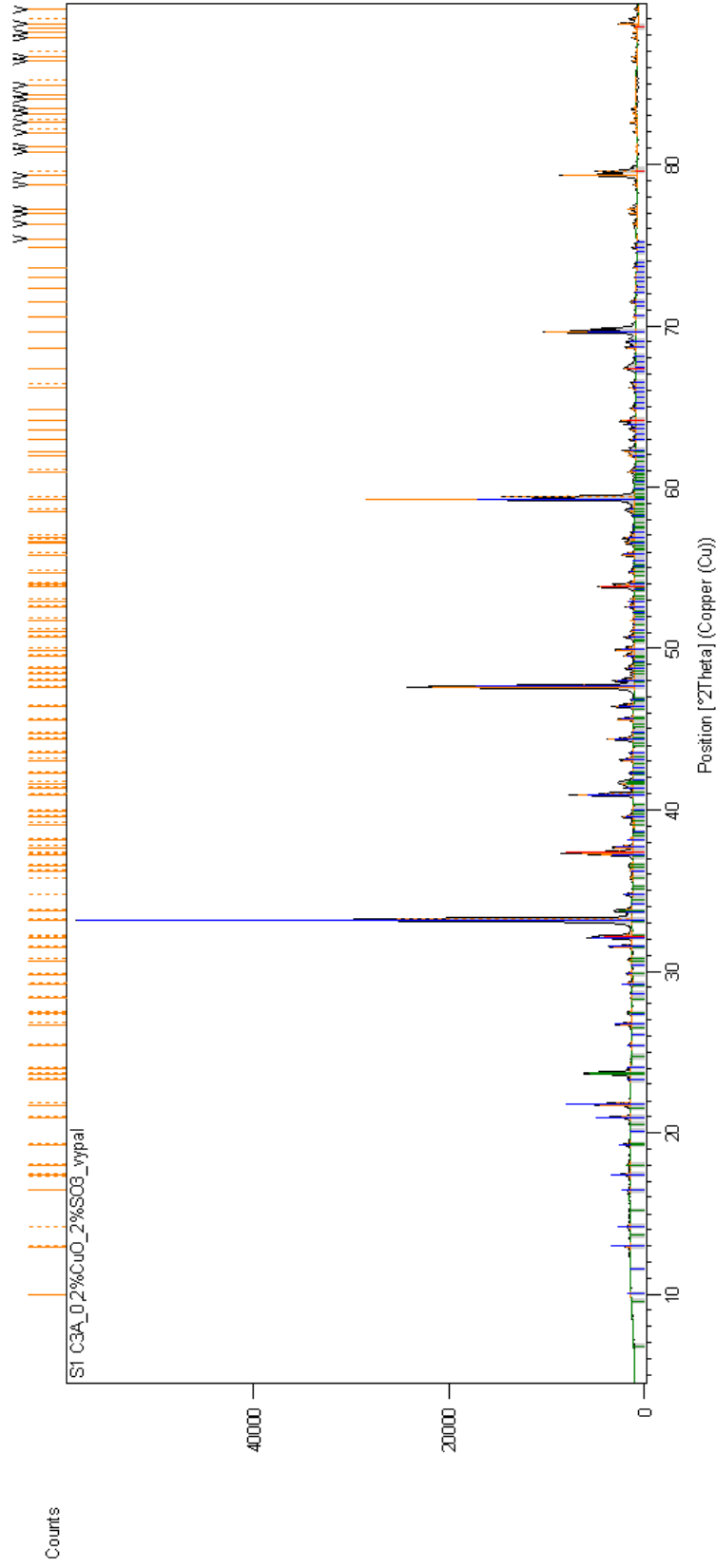
Ca4 Al6 O12 (SO4); Calcium Aluminum Sulfate Oxide; Yeelimite, syn; SQ: 1 [%]; Cubic; I-43m



Peak List
Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 51 [%]; Cubic; Pa-3
Ca O; Calcium Oxide; Lime; SQ: 13 [%]; Cubic; Fm-3m
Ca4 (Al6 O12) (SO4); Calcium Aluminum Oxide Sulfate; SQ: 37 [%]; Orthorhombic; Pcc2

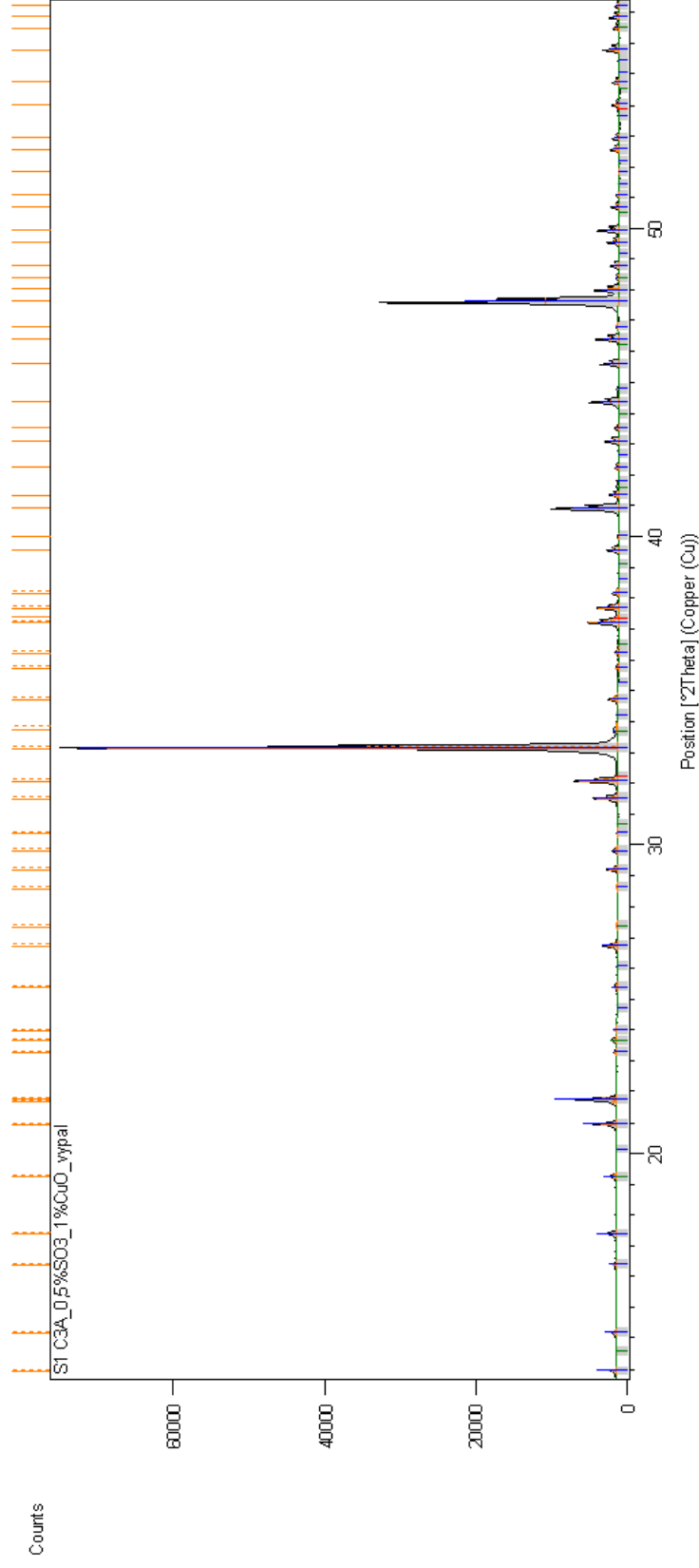


Peak List
Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 98 [%]; Cubic; Pa-3
Ca4 Al6 O12 (SO4); Calcium Aluminum Sulfate Oxide; Yeelimite, syn; SQ: 1 [%]; Cubic; I-43m
Ca O; Calcium Oxide; Lime; SQ: 1 [%]; Cubic; Fm-3m

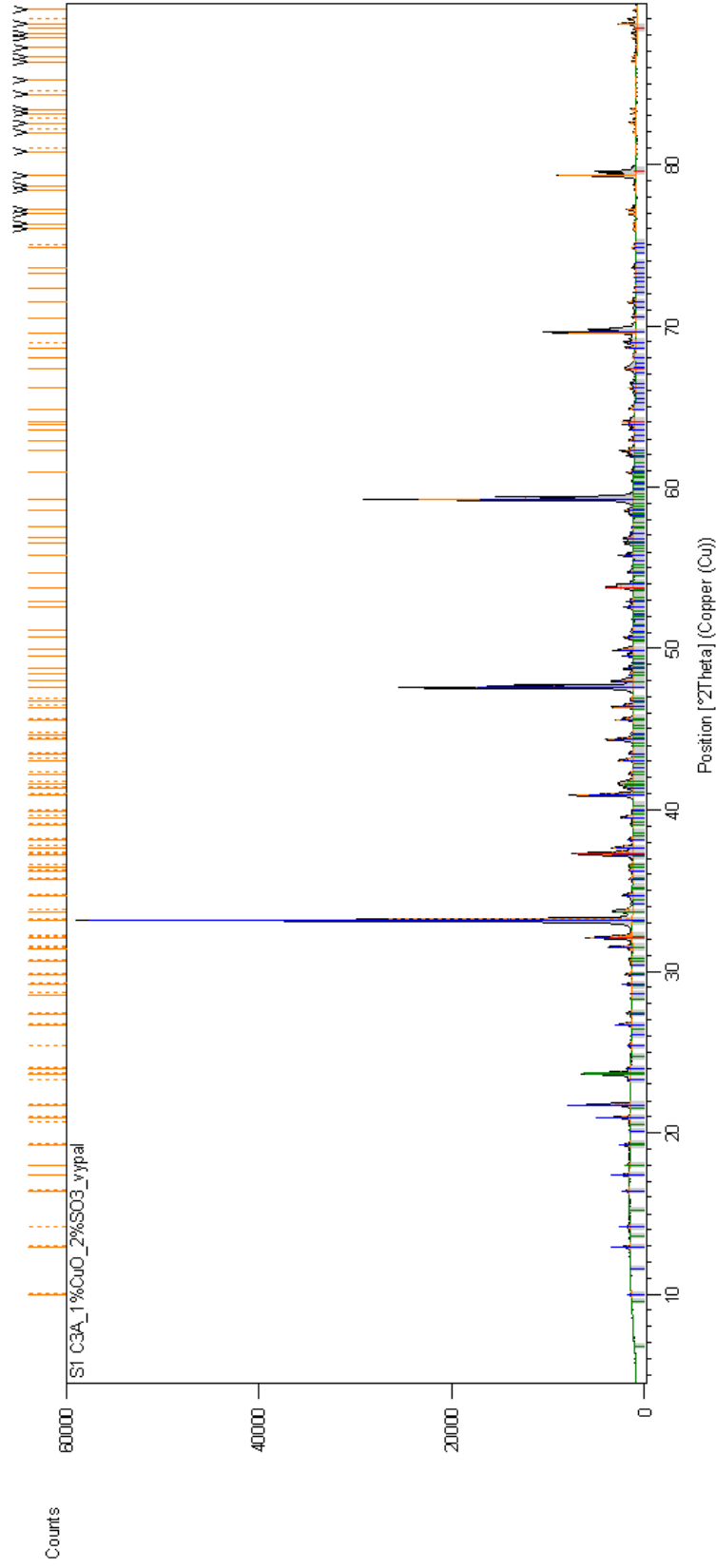


Peak List

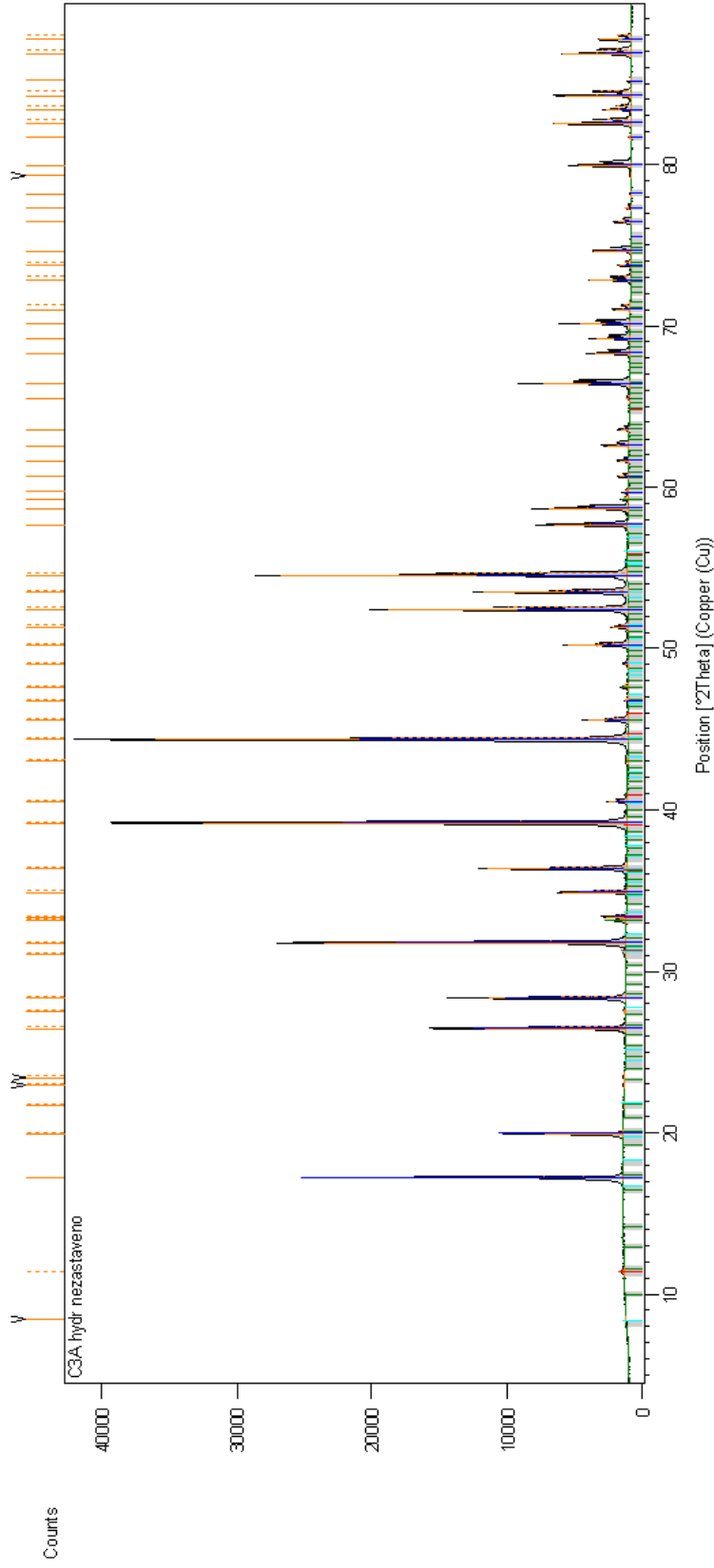
Ca9 (A16 018); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 75 [%]; Cubic; Pa-3
Ca4 (A16 012) (S'04); Calcium Aluminum Oxide Sulfate; SQ: 18 [%]; Orthorhombic; Pcc2
Ca O; Calcium Oxide; Lime; SQ: 7 [%]; Cubic; Fm-3m



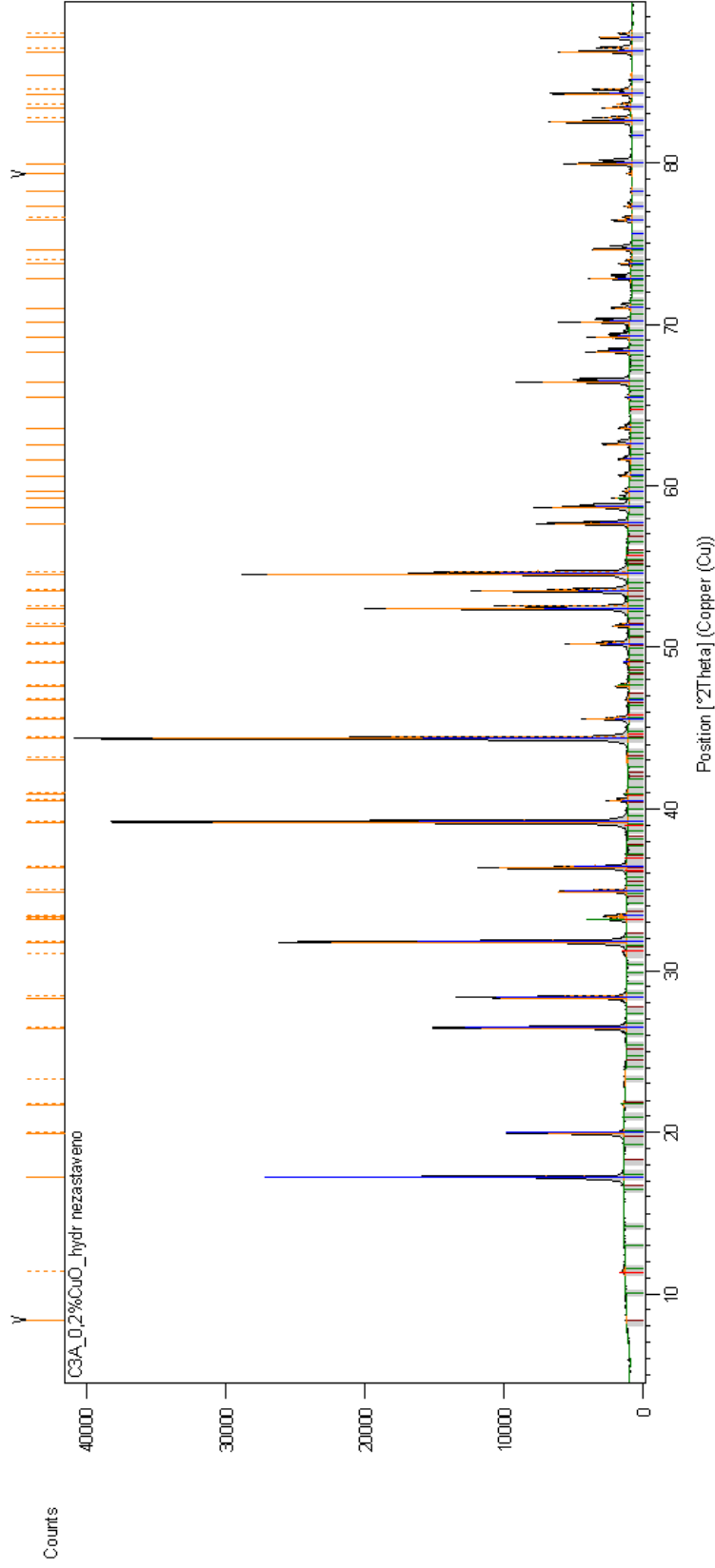
Peak List
Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 98 [%]; Cubic; Pa-3
Ca4 Al6 O12 (SO4); Calcium Aluminum Sulfate Oxide; Yeelimite, syn; SQ: 1 [%]; Cubic; I-43m
Ca O; Calcium Oxide; Lime; SQ: 1 [%]; Cubic; Fm-3m



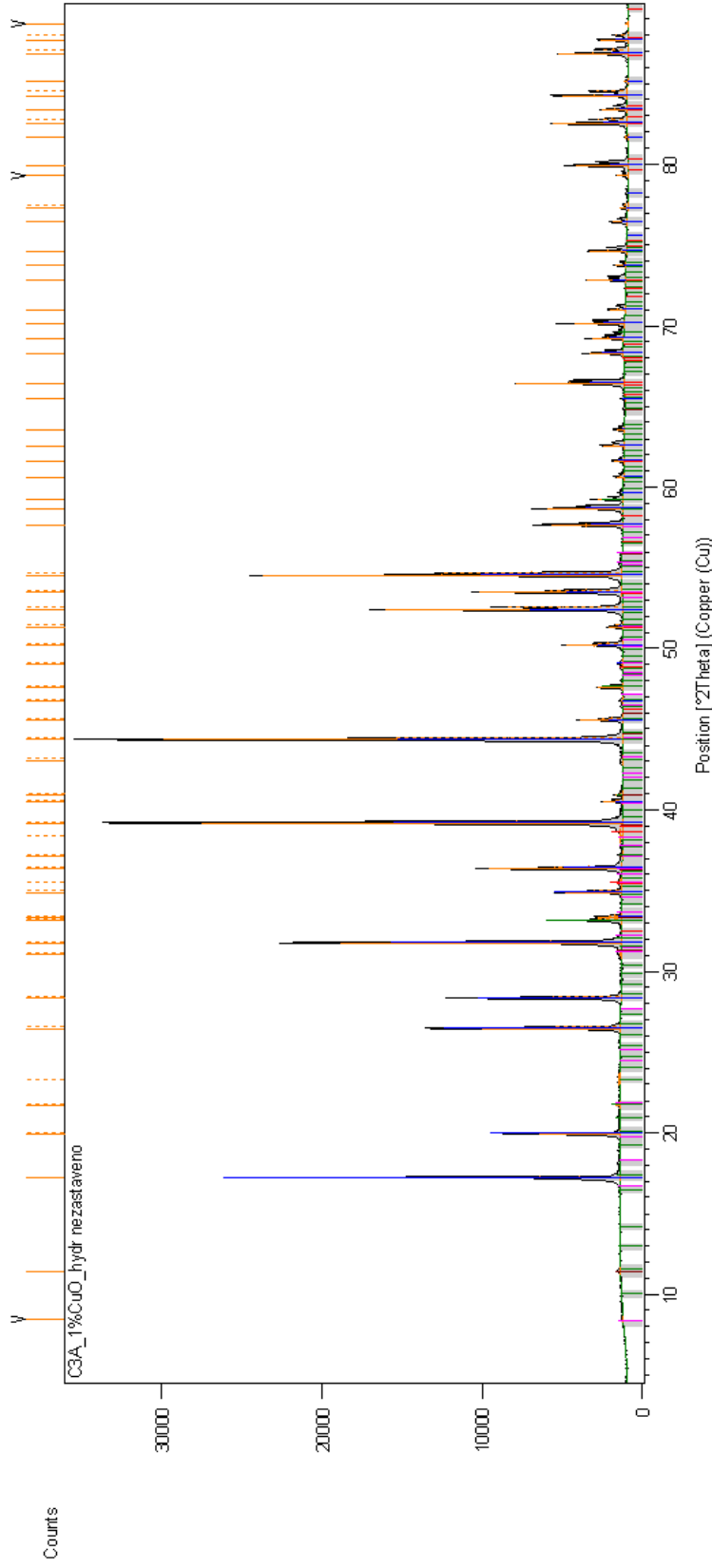
Peak List
Ca9 (A16 018); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 74 [%]; Cubic; Pa-3
Ca4 (A16 012) (S'04); Calcium Aluminum Oxide Sulfate; SQ: 21 [%]; Orthorhombic; Pcc2
Ca O; Calcium Oxide; Lime; SQ: 5 [%]; Cubic; Fm-3m



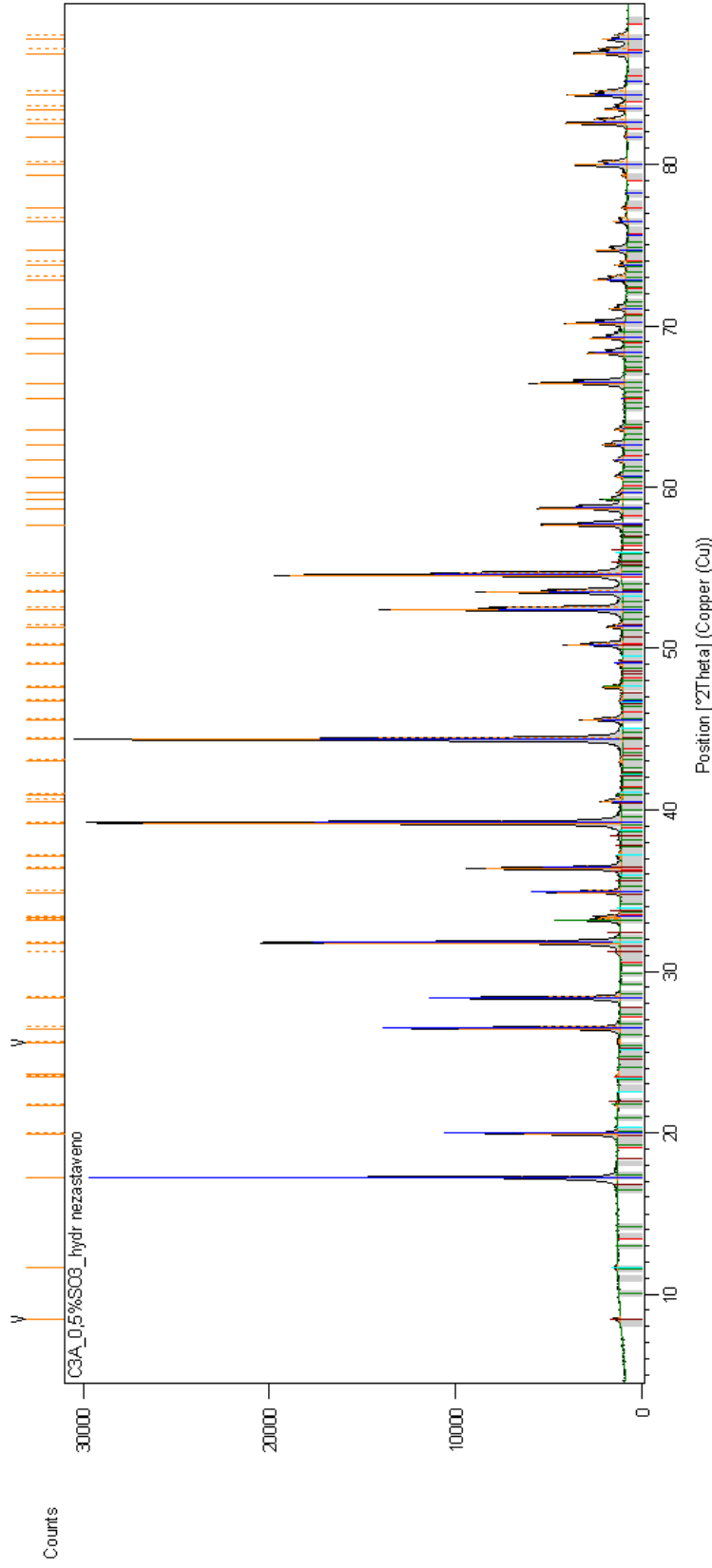
Peak List
Ca3 (Al (O H) ₆) ₂ ; Calcium Aluminum Hydroxide; SQ: 0 [%]; Cubic; Ia-3d
Ca9 (Al ₆ O ₁₈); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Cubic; R $\bar{3}$ -m
Ca2 Al (O H) ₇ (3 H ₂ O); Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Unknown
Ca4 Al ₂ O ₇ (19 H ₂ O); Calcium Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 10 [%]; Hexagonal; P63



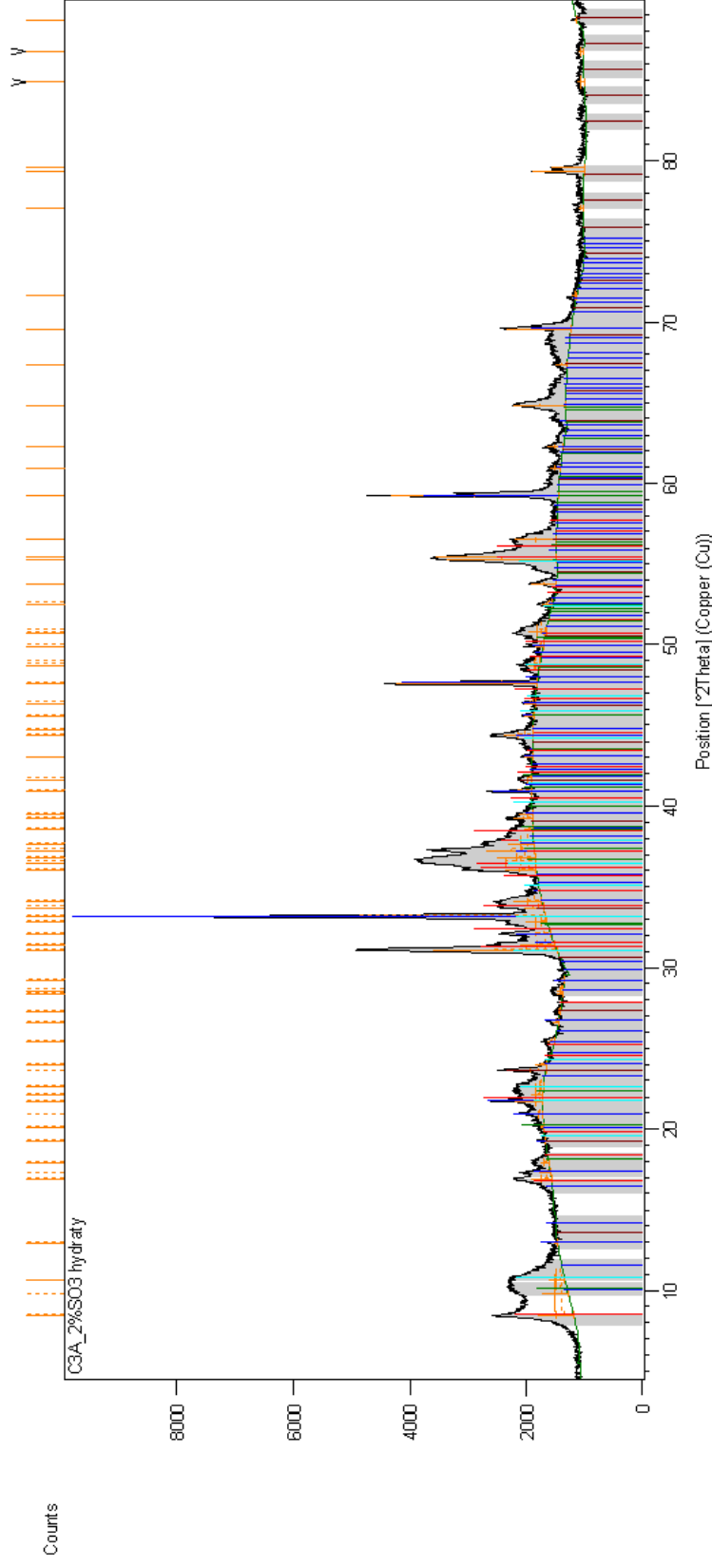
Peak List
(Ca O) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆ ; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; Katoite, sym; SQ: 0 [%]; Cubic; Ia-3d
Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Cubic; Fm-3
Ca ₄ Al ₂ O ₇ H ₂ O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 10 [%]; Hexagonal; P63
Ca ₂ Al (O H) ₂ H ₂ O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Unknown



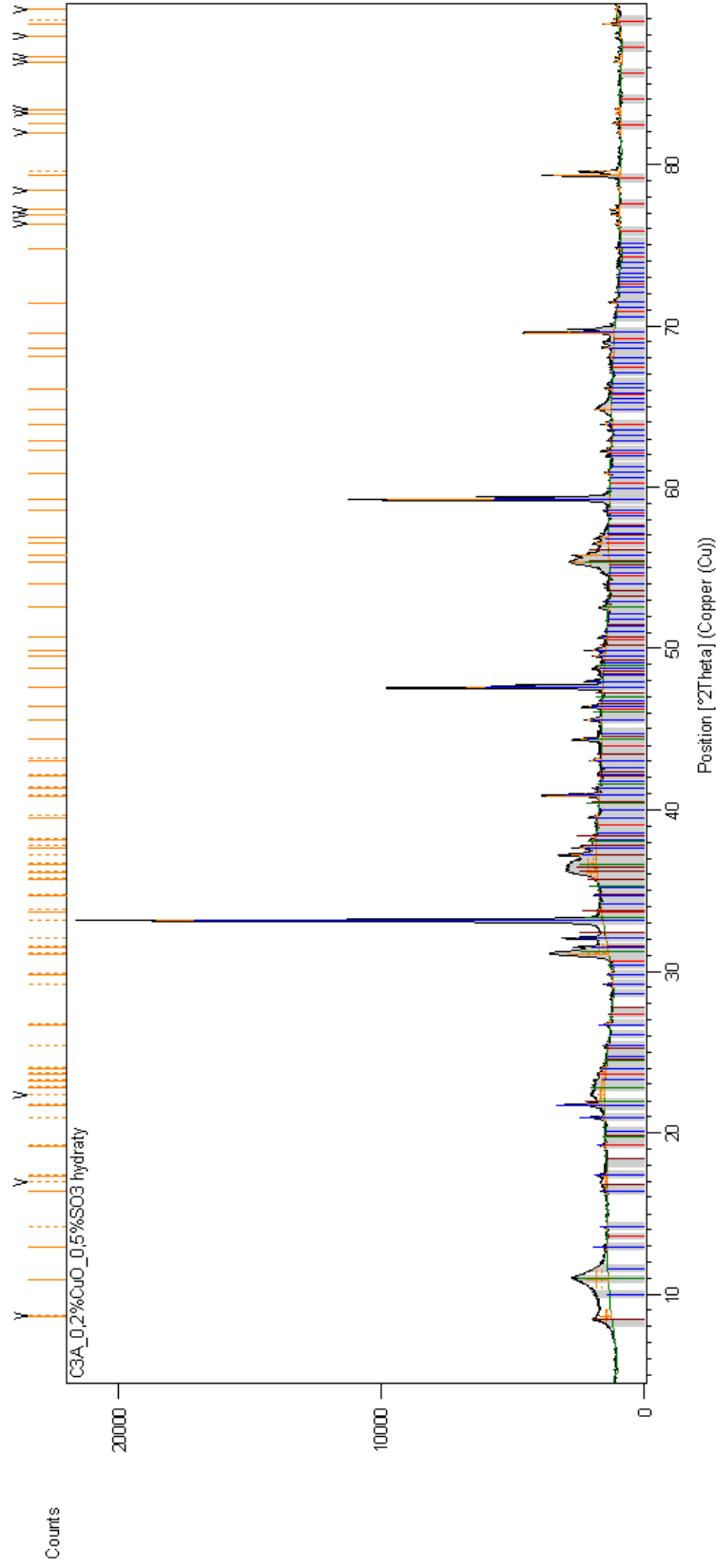
Peak List
(Ca O) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆ ; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; Katoite, sym; SQ: 0 [%]; Cubic; Ia-3d
Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Cubic; Ra-3
Cu O; Copper Oxide; Tenorite, sym; SQ: 0 [%]; Monoclinic; C2/c
Ca2 Al (O H) 13 H2 O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Unknown
Ca4 Al2 O7 119 H2 O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Hexagonal; P63



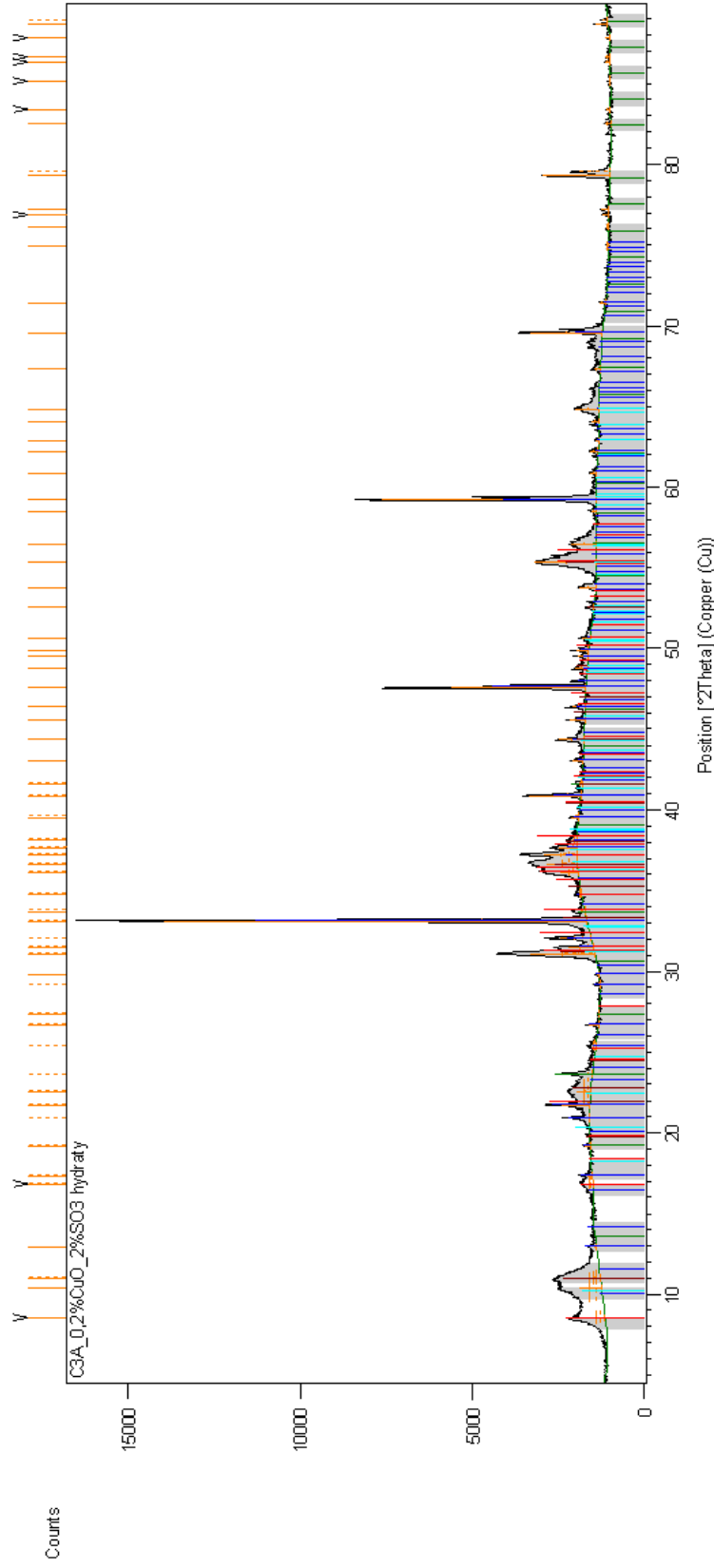
Peak List
(Ca O) ₃ A ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆ Calcium Aluminum Oxide Hydrate; Katoite, syn; SQ: 0 [%]; Cubic; Ia-3d
Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈) ₂ Calcium Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Cubic; Ra-3
Ca ₄ Al ₂ O ₇ H ₂ O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Hexagonal; R63
Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ (SO ₄) ₂ Calcium Aluminum Sulfate Oxide; Yeelimite, syn; SQ: 0 [%]; Cubic; I-43m
Ca ₄ Al ₂ O ₇ H ₂ O; Calcium Aluminum Hydrate; SQ: 0 [%]; Unknown



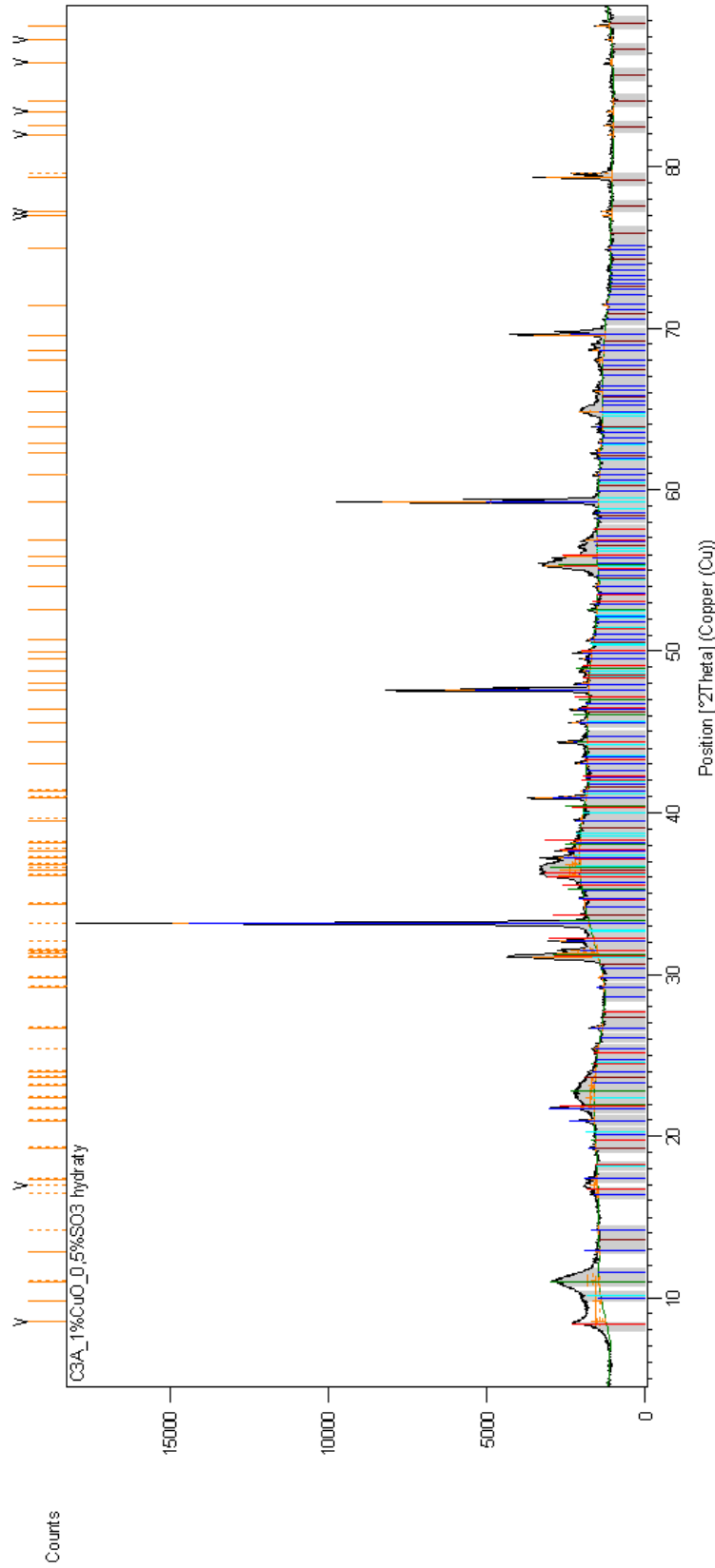
Phase	Crystal Structure
Ca9 (Al6 O18)	Cubic; Pa-3
Ca4 Al2 O6 (S O4)0.5 (O H)1.2 H2 O	Rhombohedral; R*
Ca4 Al2 O7 H19 H2 O	Hexagonal; P63
Ca4 Al6 O12 (SO4)	Cubic; I-43m
Ca4 Al2 O7 H3 H2 O	Unknown

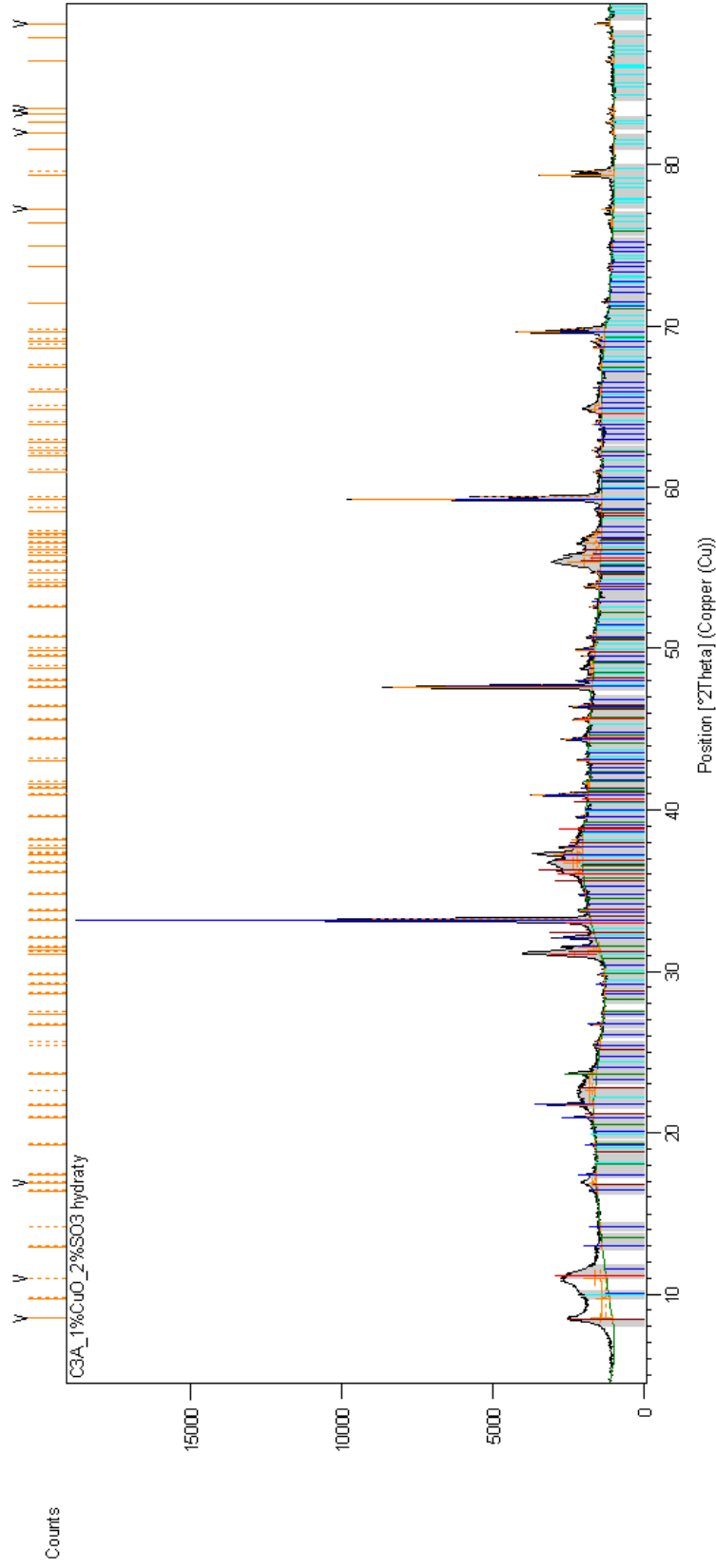


Peak List
Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Cubic; Fm-3
Ca4 Al6 O12 (S O4); Calcium Aluminum Sulfate Oxide; Yeelimite, sym; SQ: 0 [%]; Cubic; I-43m
Ca4 Al2 O7 119 H2 O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 10 [%]; Hexagonal; P63
Ca4 Al2 O7 113 H2 O; Calcium Aluminum Hydrate; SQ: 0 [%]; Unknown



Peak List
Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Cubic; P6-3
Ca4 Al6 O12 (S O4); Calcium Aluminum Sulfate Oxide; Yeelimite, sym; SQ: 0 [%]; Cubic; I-43m
Ca4 Al2 O7 H9 H2 O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 10 [%]; Hexagonal; P63
Ca4 Al2 O7 H3 H2 O; Calcium Aluminum Hydrate; SQ: 0 [%]; Unknown
Ca4 Al2 O6 (S O4)0.5 (O H) H2 O; Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Rhombohedral; R*





Peak List
Ca9 (Al5 O18); Calcium-Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Cubic; P6-3
Ca4 Al6 O12 S O4; Calcium-Aluminum Oxide Sulfate; Yeelimite; sym; SQ: 0 [%]; Cubic; I4132
Ca2 Al (O H)7 (3 H2 O); Calcium-Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Unknown
Ca4 Al2 O7 (19 H2 O); Calcium-Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 10 [%]; Rhombohedral; R $\bar{3}$ c
(Ca2 Al (O H)6) (50.5 O2 (O H2)3); Calcium-Aluminum Hydroxide Sulfate; Kuzelite-monosulfate; SQ: 0 [%]; Rhombohedral; R-3