



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍPRAVA MODIFIKOVANÝCH
TRIKALCIUMALUMINÁTOVÝCH FÁZÍ A STUDIUM JEJICH
HYDRATAČNÍCH PROCESŮ**

PREPARATION OF MODIFIED TRICALCIUM ALUMINATE PHASES AND STUDY OF THEIR HYDRATATION PROCESSES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Alžběta Vávrová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Másilko, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1357/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Alžběta Vávrová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Másilko, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Příprava modifikovaných trikalciumaluminátových fází a studium jejich hydratačních procesů

Zadání diplomové práce:

Modifikace trikalciumaluminátové fáze pomocí sodných iontů.
Charakterizace připravených fází.
Studium hydratace připravených fází v různém prostředí.
Charakterizace hydratačních produktů.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

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

Bc. Alžběta Vávrová
student(ka)

Ing. Jiří Másilko, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá přípravou modifikovaných trikalciem aluminátových fází za využití sodných iontů a studiem jejich hydratačních procesů a produktů. Pro řešení tohoto úkolu bylo využito rentgenové difrakční analýzy, izotermické kalorimetrie, laserové difrakce a skenovací elektronové mikroskopie s energodisperzní analýzou. V experimentální části se nachází popis přípravy modifikovaných trikalciem aluminátových fází za využití vysokoteplotní metody. Dále proběhlo stanovení čistoty připravených fází pomocí rentgenové difrakční analýzy a určení obsahu sodíku skenovací elektronovou mikroskopií s energodisperzní analýzou. Zjištěna byla také distribuce velikosti částic u jednotlivých fází pomocí laserové difrakce. Následně byla v izotermickém kalorimetru vykonána hydratace čistých fází, následovaná hydratací v přítomnosti různého obsahu sádrovce, a nakonec v přítomnosti nasyceného roztoku portlanditu. Hydratace byla u některých vzorků v určitých časech zastavována, za účelem lepšího pochopení jejího průběhu. Vzniklé produkty hydratací byly studovány rentgenovou difrakční analýzou. Získané výsledky byly mezi sebou porovnány a byl prodiskutován vliv sodných iontů jak na strukturu připravených fází, tak na průběh hydratace a jeho produkty. Porovnán byl také vliv různého přídatku sádrovce a portlanditu na průběh hydratace jednotlivých fází.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the preparation of modified tricalcium aluminate phases using sodium ions, and the study of their hydration processes and products. The X-ray diffraction analysis, isothermal calorimetry, laser diffraction, and scanning electron microscopy with energy dispersion analysis were used to solve this task. The preparation of modified tricalcium aluminate phases using high temperature methods has been described in the experimental section. Furthermore, the X-ray diffraction analysis was used to determine the purity of the prepared phases and the scanning electron microscopy with energy dispersion analysis was used to define the volume of sodium. Laser diffraction was used to measure a particle size distribution in the individual phases. Subsequently, hydration of the pure phases was performed in an isothermal calorimeter. It was followed by hydration of phases in the presence of different gypsum content and then in the presence of saturated portlandite solution. Hydration of some samples was stopped in order to better understand the hydration process. Hydration products were studied by X-ray diffraction analysis. The obtained results were compared with each other and the influence of sodium ions on both the structure of the prepared phases and the course of hydration and its products has been discussed. The effect of adding different volumes of gypsum and portlandite on the course of hydration of the individual phases was also compared.

KLÍČOVÁ SLOVA

cement, trikalciem aluminát, syntéza, hydratace, sádrovec

KEYWORDS

cement, tricalcium aluminate, synthesis, hydration, gypsum

VÁVROVÁ, A. *Příprava modifikovaných trikalciumaluminátových fází a studium jejich hydratačních procesů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 53 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Másilko, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vykonala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Alžběta Vávrová

PODĚKOVÁNÍ

Zejména bych ráda poděkovala vedoucímu své diplomové práce Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za věnovaný čas, pomoc a cenné rady. Dále patří velké díky Ing. Radoslavu Novotnému, Ph.D. za pomoc a odborné rady při vyhodnocování kalorimetrických křivek. Nakonec bych chtěla poděkovat celé mojí rodině a přáteli, za podporu při tvorbě této práce.

OBSAH

Obsah.....	5
1 Úvod	6
2 Teoretická část	7
2.1 Cement	7
2.1.1 Hlinitanový cement	8
2.1.1.1 Mineralogické složení	8
2.1.1.2 Hydratace HAC.....	9
2.1.2 Portlandský cement.....	11
2.1.2.1 Výrobní postup	11
2.1.2.2 Mineralogické složení	12
2.1.2.3 Příčina vzniku modifikací C ₃ A v PC.....	13
2.1.2.4 Modifikace C ₃ A v PC.....	14
2.1.2.5 Hydratace PC	15
2.2 Současný stav výzkumu	20
3 Experimentální část	21
3.1 Použité suroviny a chemikálie	21
3.2 Příprava vzorků.....	21
3.2.1 Vysokoteplotní metoda	21
3.2.2 Izotermická kalorimetrie	22
3.3 Popis aplikovaných metod.....	24
3.3.1 Izotermická kalorimetrie	24
3.3.2 Rentgenová difrakční analýza.....	25
3.3.3 Laserová difrakce.....	26
3.3.4 Skenovací elektronová mikroskopie s energodisperzní analýzou	26
4 Výsledky a diskuze	28
4.1 Analýza připravených fází.....	28
4.2 Analýza hydratačních produktů.....	30
4.3 Izotermická kalorimetrie	35
5 Závěr	46
6 Seznam použitých zdrojů.....	47
7 Použité zkratky a symboly	52

1 ÚVOD

Určení struktury a hydratačního průběhu slínekových minerálů dopovaných různými ionty je velmi důležité z hlediska pozdějšího zpracování výsledného materiálu a jeho uplatnění v praxi. Daný problém nabývá stále většího významu z důvodu frekventovanějšího využívání různých levnějších variant výchozích surovin či odpadních materiálů, ve smyslu jejich využití jako tuhých alternativních paliv.

Hlinitany vápenaté jsou význačnou složkou ať již portlandského či hlinitanového cementu. Jedním ze zástupců této skupiny je trikalcium aluminát (C_3A), jehož tvorba v průběhu slinování bývá často ovlivněna různými ionty, které mění výslednou strukturu a tím i průběh hydratace této fáze potažmo cementu. Nejčastějšími modifikátory C_3A jsou sodné a draselné ionty v podobě alkálií, které bývají obsaženy již ve výchozích surovinách pro tvorbu slínku. Dalšími zdroji těchto iontů může být používání tuhých alternativních paliv při výpalu. Jedná se o lepenku, pneumatiky, masokostní moučku, průmyslové oleje a jiný odpadní materiál.

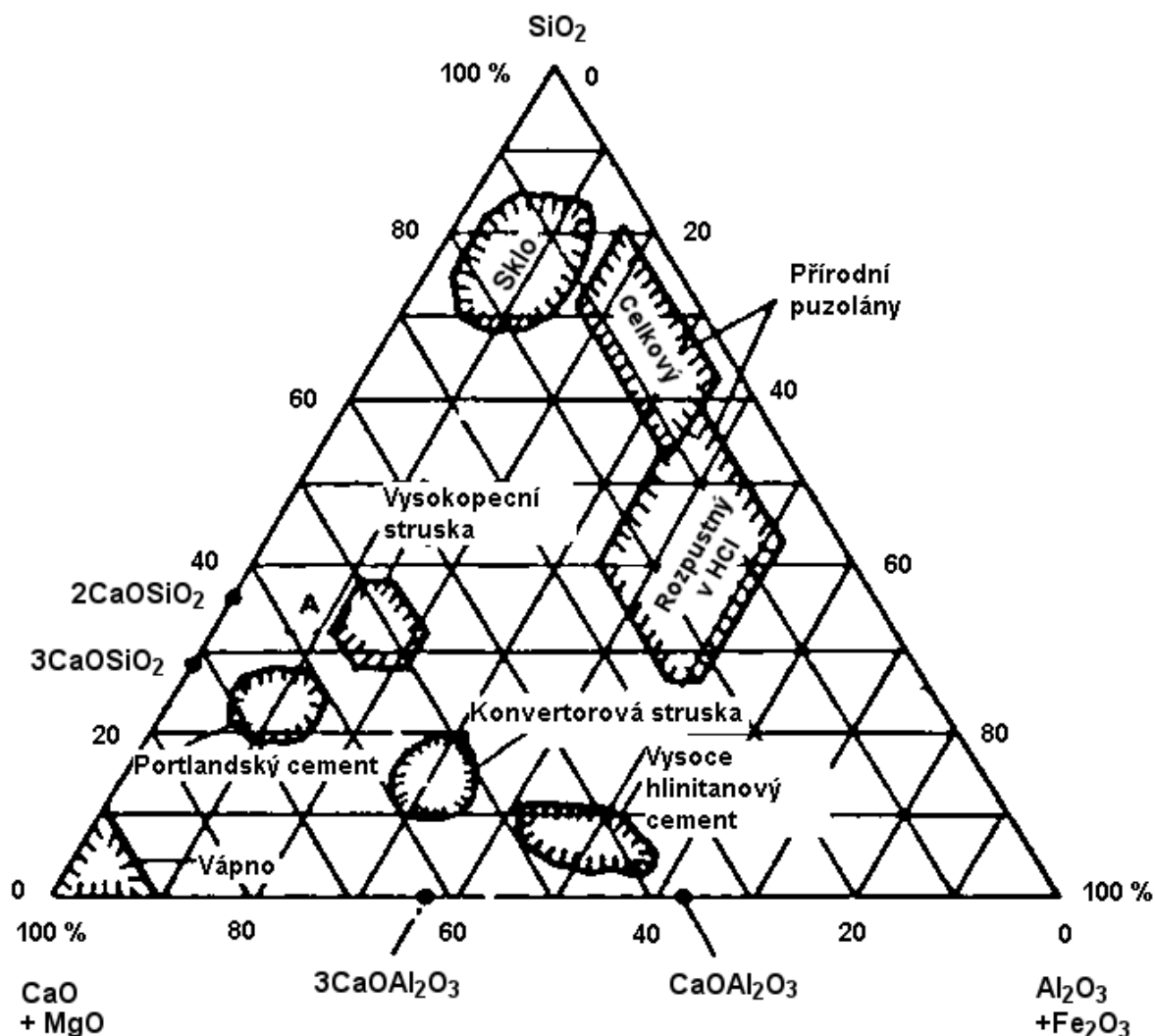
V poslední době je snaha o snížení obsahu alkálií v surovinové moučce za využití systému by-pass, který snižuje také množství chloridů a síranů a tím zabraňuje tvorbě nálepků v peci. Proces spočívá v rychlém chlazení pecních plynů, čímž dojde ke kondenzaci nežádoucích iontů na prachových částicích. By-pass sice zlepšuje kvalitu slínku, ale často snižuje účinnost pece, a navíc vzniká další odpadní materiál – cementářské odprašky.

Čistý trikalcium aluminát se vyskytuje v kubické formě, kdežto modifikovaný pomocí sodných iontů ve struktuře ortorombické či monoklinické. Reaktivita daných struktur je odlišná a rozdílný je i jejich průběh hydratace, proto se tato diplomová práce zabývá přípravou modifikovaných C_3A fází za využití sodných iontů a studiem jejich hydratačních procesů a produktů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Cement

Cement je hydraulické práškové pojivo, které má schopnost po počátečním zatuhnutí tvrdnout na vzduchu i pod vodou. Vykazuje dostatečnou objemovou stálost a vysokou vaznost. Mezi účinné složky cementu patří oxidy CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , nebo jiné sloučeniny podobného typu. Různé druhy cementu můžeme rozdělit do tří skupin dle převažující aktivní složky. První skupinou jsou křemičitanové cementy, kde řadíme zejména portlandský cement. Druhá skupina jsou hlinitanové cementy, kam spadají hlinitany vápenaté, a třetí skupina jsou jiné cementy jako například barnaté či chromitanové. Křemičitanové a hlinitanové cementy náleží dle složení do soustavy $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Obsahují i další složky, ale pouze v malém množství. U většiny cementů je oxid Fe_2O_3 v poměrně nízkém zastoupení, proto můžeme jednotlivé oblasti složení znázornit pomocí třísložkového systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ viz obr. 1 [1, 2, 3].



Obr. 1: Fázový diagram $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a znázornění oblastí složení různých druhů materiálů [4]

2.1.1 Hlinitanový cement

Hlinitanový cement (HAC, CAC) je rychle tvrdnoucí hydraulická maltovina užívaná zejména pro žárobetony. Vyrábí se roztavením nebo pálením do slinutí jemně rozemleté směsi bauxitu a vápence nebo vápna, kdy směs se mísí v poměru zhruba 1 : 1. Následuje chlazení, které probíhá oproti portlandskému slínku pomalu, z důvodu vzniku požadovaného mineralogického složení. Po zchlazení dochází k rozemletí zatuhlé hmoty na jemný produkt. Vzniklý hlinitanový slínek obsahuje převážně hlinitany vápenaté, čímž se liší od slínku křemičitánového. Tím dochází i k rozdílu v hydrataci hlinitanového cementu vůči cementu portlandskému, kdy u HAC nedochází k odštěpení Ca(OH)_2 (portlanditu) a hlavním produktem jsou hydroalumináty (hydrogranáty). U hydroaluminátů dochází ke konverzi metastabilních hexagonálních krystalových modifikací na stabilní kubické, což způsobuje pokles mechanických vlastností betonů. Z toho důvodu se nesmí v České republice HAC používat pro konstrukční stavební účely, i přestože je jeho tvrdnutí velmi rychlé [1, 2].

Existují různé třídy hlinitanového cementu s odlišným složením a zbarvením, které jsou dány objemovým zastoupením hlavních složek, hlavně Al_2O_3 viz tab. 1 [5].

Tab. 1: Různé třídy hlinitanového cementu a jejich chemické složení v hm.% [5]

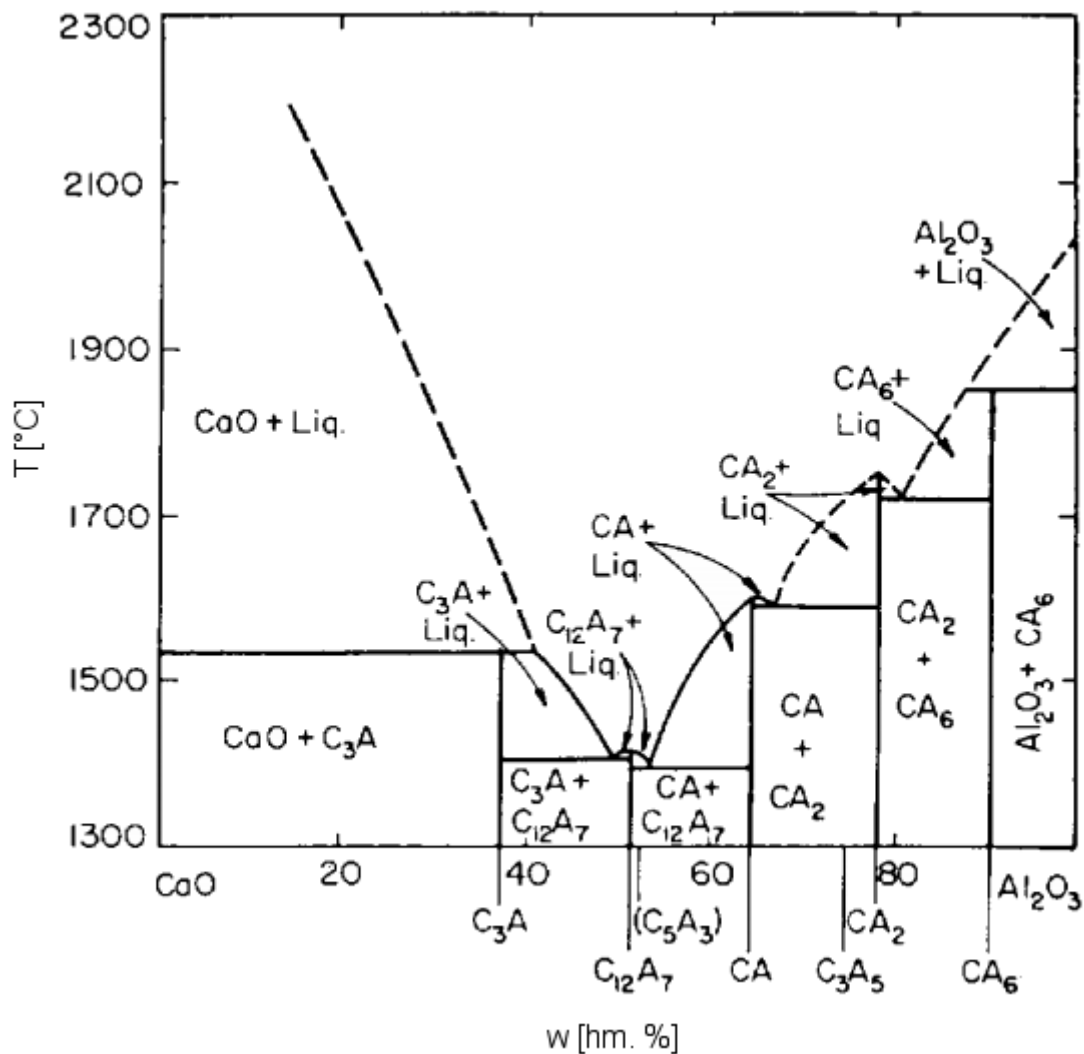
Třída Typ	Nízkohlinitanový CAC 40	Hlinitanový CAC 50	Vysocehlinitanový CAC 70
CaO	36-40	39-42	17-20
Al_2O_3	37-42	49-52	68-80
SiO_2	3-8	5-8	0-0,5
Fe_2O_3	11-17	1-1,5	0-0,5
Barva	tmavošedý	světlešedý	bílý

Obsah SiO_2 v HAC by se měl pohybovat v maximálním množství 4-8 hm.%, z důvodu zabránění vzniku minerálů C_2S (belitu) a C_2AS (gehlenitu) [1].

2.1.1.1 Mineralogické složení

Mineralogické složení udávající charakteristické vlastnosti hlinitanového cementu lze zjistit z fázového diagramu soustavy $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Jednotlivé fáze vznikají převážně v závislosti na poměru oxidů $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ viz obr. 2 při výpalu s menším zastoupením křemičitých, železitých či titaničitých iontů s ohledem na typ cementu.

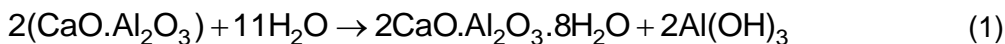
Hlavním slínkovým minerálem je monokalciumaluminát (CA, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), který krystalizuje v monoklinické symetrii a při hydrataci způsobuje pomalé tuhnutí s následným rychlým tvrdnutím. Dalšími fázemi jsou kubický mayenit (C_{12}A_7), jenž tuhne velmi rychle a jen minimálně přispívá ke konečným pevnostem, a kalciumdialuminát (CA_2). Z důvodu slabších hydraulických vlastností se CA_2 neúčastní primárního nárůstu pevnosti HAC, jeho hydratace probíhá delší dobu a zvyšuje tak konečné pevnosti hlinitanového cementu. V menším množství může být přítomen i gehlenit jako gehlenitové sklo, C_2S a také aluminoferrity C_6AF_2 a brownmillerit (C_4AF), které nepřispívají k tuhnutí ani pevnostem. Vyskytovat se může v nižším obsahu i fáze C_3A , která hydratuje pomaleji než C_{12}A_7 , ale rychleji než fáze CA nebo nejpomaleji hydratující fáze CA_2 . Nejvyšší počáteční pevnosti dosahují HAC obsahující oxid křemičitý v menší míře než 5 hm.% [5, 6, 7, 8, 9].



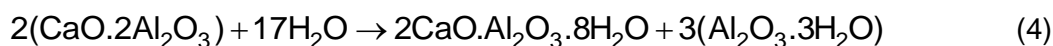
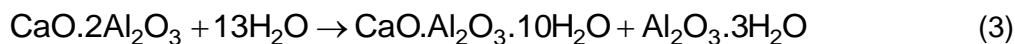
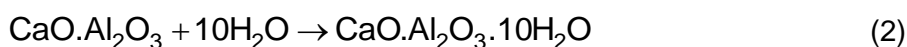
Obr. 2: Fázový diagram soustavy CaO–Al₂O₃ [10]

2.1.1.2 Hydratace HAC

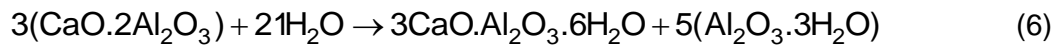
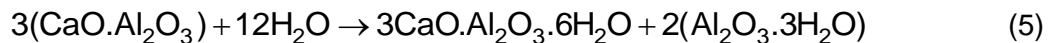
Pro tuhnutí a tvrdnutí HAC je charakteristický velmi rychlý nárůst pevnosti a produkce velkého množství hydratačního tepla. Během tuhnutí dochází k rychlé hydrolyze a hydrataci hlavní aktivní fáze, což můžeme vyjádřit pomocí rovnice 1.



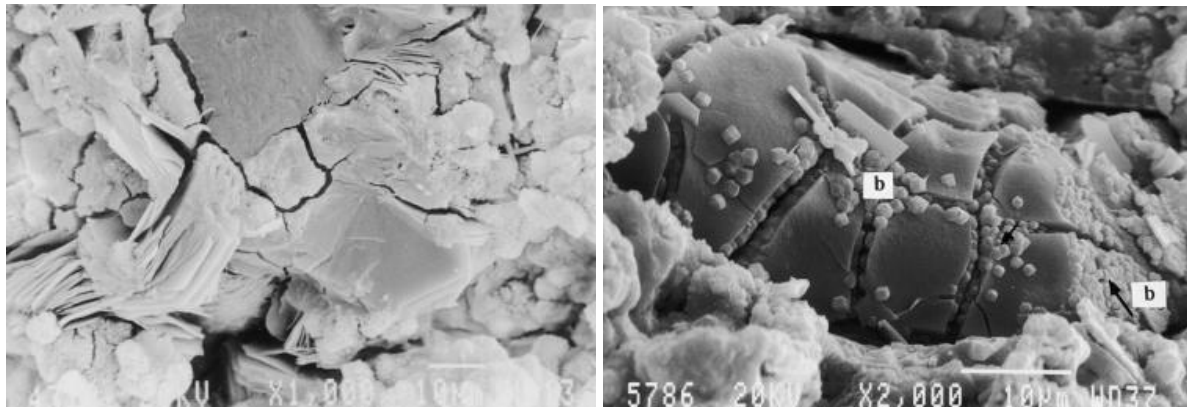
Hydrataci HAC silně ovlivňuje teplota, pH, molární poměr CaO/Al₂O₃ a koncentrace Ca²⁺ a Al³⁺ iontů v kapalně fázi. Při teplotách pod 20 °C vzniká jako hlavní fáze CAH₁₀, která je termodynamicky metastabilní a s její tvorbou je spojeno snižování množství CA viz rovnice 2. V malém množství se může vyskytovat i fáze AH₃ (gibbsit) viz rovnice 3, která vzniká i v rozmezí teplot 20 až 30 °C společně s termodynamicky metastabilní hlavní fází C₂AH₈ viz rovnice 1 a rovnice 4.



Při teplotě nad 30 °C vzniká hydrogranát C_3AH_6 viz rovnice 5 a 6, který je termodynamicky stabilní.



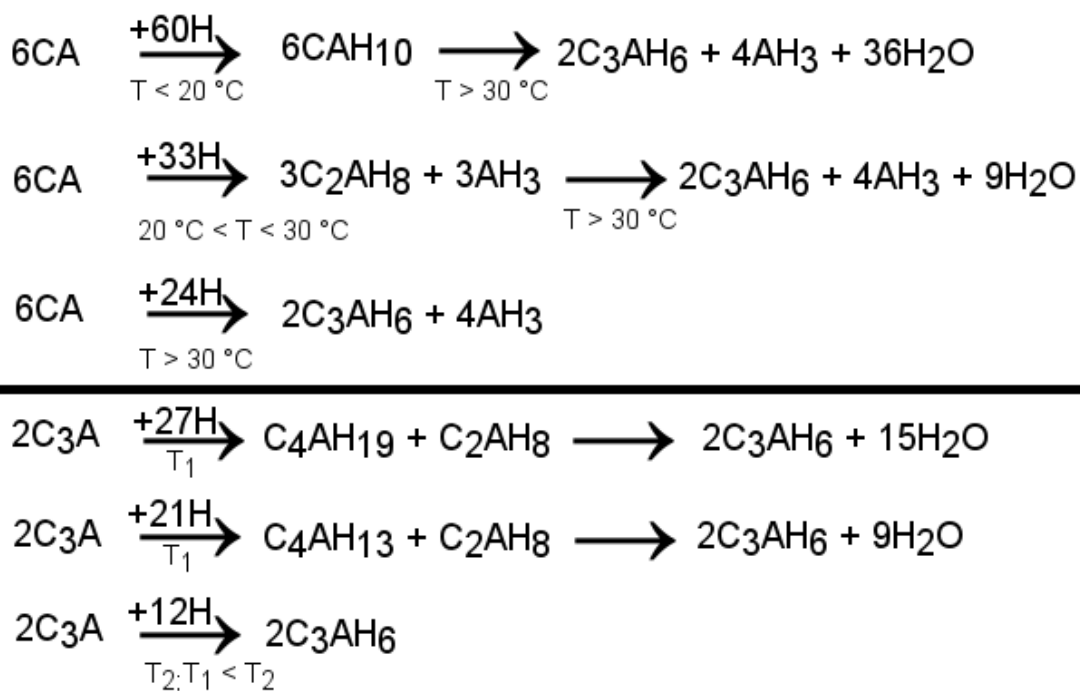
Při normální teplotě pevnost hlinitanového cementu roste velmi rychle a 70 % konečné pevnosti dosahuje beton z HAC již za 24 hodin. Hydratační reakce nejsou příliš citlivé na snížení teploty, beton tak můžeme používat k betonování až do – 10 °C. Naopak velkou citlivost vykazují vůči vyšším teplotám. V rozmezí teplot 25 až 29 °C nastává zpomalení tuhnutí zapříčiněné horší hydratací CAH_{10} , který vzniká částečně jako amorfni struktura a je obklopen zrny nezhydratovaného cementu. Při teplotě vyšší než 30 °C a za současné přítomnosti vody nastává tzv. konverze, kdy dochází k přeměně hexagonálních krystalických hydrátů na více stabilní kubickou formu hydrogranátu C_3AH_6 viz obr. 3. Nejprve se vytváří amorfni produkty a až poté stabilní sloučenina C_3AH_6 .



Obr. 3: SEM snímek, nalevo nově se tvořící hydrát CAH_{10} uvnitř cementové pasty (hexagonální krystaly) a napravo hydrát C_3AH_6 – kubický (b) koncentrovaný v retrakční trhlině gelové pasty [17]

Konverze je doprovázena ztrátou pevnosti, zejména u hydrátů CAH_{10} a C_2AH_8 viz obr. 4. Spojena je i se změnou objemu částic, jenž vede ke zvýšení pórovitosti HAC a tím ke snížení jeho odolnosti vůči agresivním látkám jako jsou sírany atd. Při hydrataci C_3A vzniká jako meziprodukt hydrát C_4AH_{13} , který posléze také přechází na kubickou formu. Velmi podobná je hydratace mayenitu, ale metastabilním meziproduktem, jenž podléhá konverzi je C_2AH_8 . Jako metastabilní fáze se může vyskytovat u C_3A i hydrát C_4AH_{19} .

Doba tuhnutí a doba tvrdnutí HAC je poměrně krátká ve srovnání s pastou z portlandského cementu. K uvolnění větší části celkového hydratačního tepla tedy dochází během krátkého času. Z toho důvodu beton z HAC vyžaduje pečlivé dodatečné provlhčování okamžitě po začátku tuhnutí. V průběhu hydratace se nevytváří volný oxid vápenatý, což souvisí s nižším pH hlinitanové cementové pasty v porovnání s pH pasty z portlandského cementu. Nedochozí také ke vzniku hydroxidu vápenatého a hlinitanový cement je více odolný v chemickém agresivním prostředí než cement portlandský [1, 6, 11, 12, 13, 14].



Obr. 4: Schéma vzniku jednotlivých hydrátů v závislosti na teplotě a následná konverze nízkoteplotních hydrátů

2.1.2 Portlandský cement

Řada druhů křemičitanového cementu s modifikovaným složením je zahrnuta v pojmu portlandský cement (PC). Pro všechny je však společnou charakteristikou mineralogické složení a výrobní postup [1].

2.1.2.1 Výrobní postup

Základem pro výrobu portlandského cementu je surovinová moučka, která obsahuje základní, vedlejší a případně pomocné suroviny. Mezi základní suroviny patří vápence, hlíny a jíly. Vedlejší suroviny jako bauxit, křemičitý písek nebo kyzové výpalky se používají ke korekci obsahu některého hydraulického oxidu. Pomocné suroviny slouží k úpravě vlastností surovinové moučky. Sloučeniny z poslední skupiny se přidávají pouze v malém množství a patří sem například intenzifikátory mletí. Úprava poměrového zastoupení hlavních oxidů cementu ve směsi surovin je řízena cementářskými moduly.

Nejprve dochází k těžbě základních surovin v lomu, které jsou následně transportovány do cementárny, kde jsou dále drceny, mlety a míseny. Rozlišujeme dva výrobní postupy suchý a mokrý, podle způsobu mísení. Z ekonomického hlediska se více používá suchý postup, umožňující předehtívání surovinové směsi.

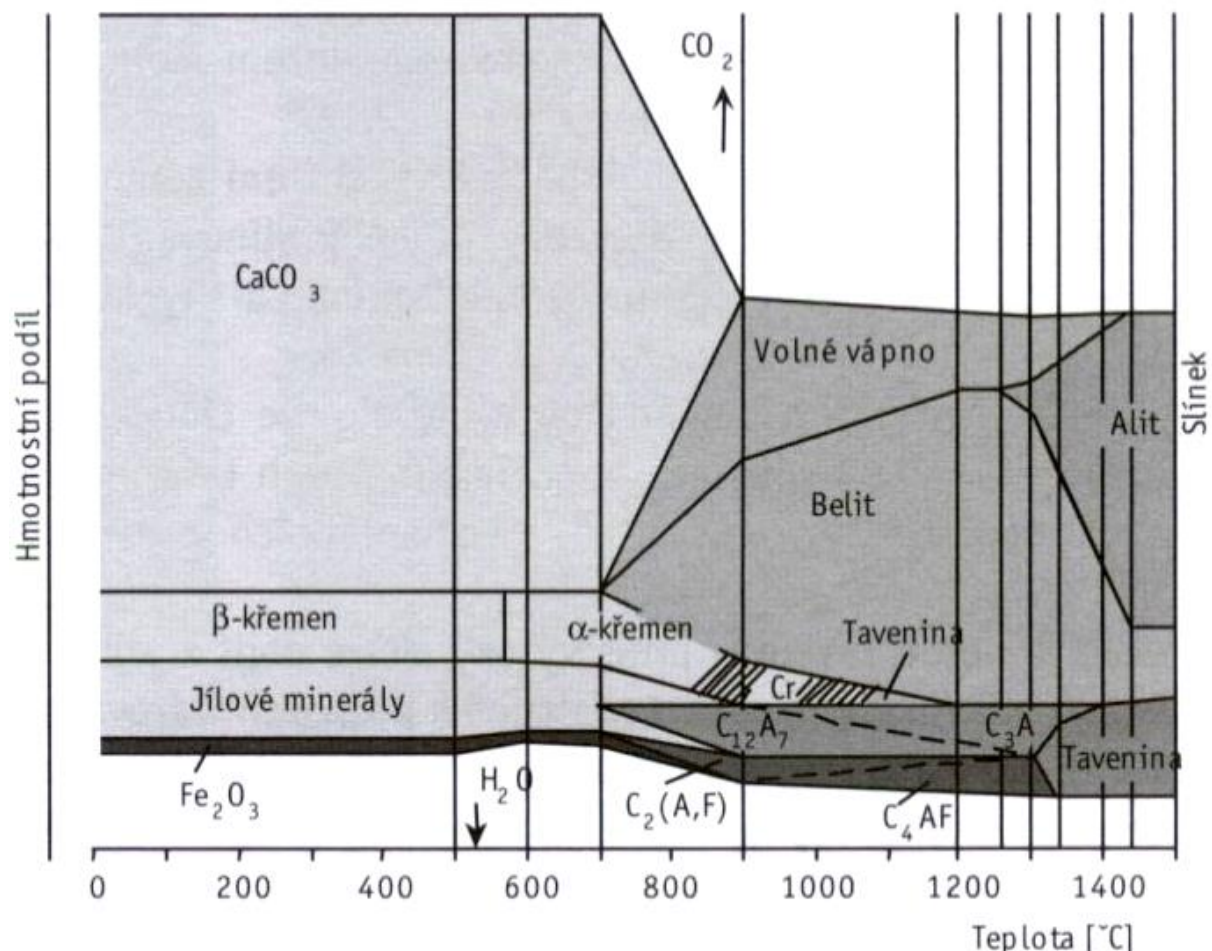
Namletá surovina uskladňovaná v homogenizačních silech je dále tepelně zpracována na slínek, nejčastěji v rotačních pecích. V horní části pece dochází k dávkování surovin, které postupují proti proudu spalin, a ve spodní části je v hořáku spalován uhelný prach, zemní plyn nebo mazut. Spalují se také tuhá alternativní paliva, která snižují náklady na provoz cementárny, ale zanáší do slínku nežádoucí prvky. Pro zvýšení tepelné účinnosti pece byl zaveden systém výměníků, kde dochází k předehtátí surovin ve vznosu a kalcinátor, který kromě předehtátí surovin umožňuje téměř úplný rozklad CaCO_3 ještě před vstupem do pece. Významnou roli hraje i systém by-pass, jenž snižuje obsah chloridů, síranů a alkálií ve slínku a tím zabraňuje tvorbě pecních nálepků.

Po tepelném zpracování následuje rychlé zchlazení z důvodu zamezení polymorfních přeměn alitu a belitu a dosažení požadovaného mineralogického složení. Slínek je poté skladován v silech a po ustálení složení se drtí a mele s přidavkem sádrovce, který zpomaluje tuhnutí a usnadňuje zpracování cementové pasty. Následně je cement transportován volně ložený pomocí aut a vlaků nebo balený [1, 18, 19, 20].

2.1.2.2 Mineralogické složení

Konečné vlastnosti slínku a cementu jsou dány mineralogickým složením. PC obsahuje několik desítek minerálů, ale hlavní z nich jsou C_3S (trikalcium silikát), C_2S (dikalium silikát), C_3A (trikalium aluminát), C_4AF (tetrakaliumaluminát ferrit) a jejich polymorfy. Poslední dva minerály tvoří mezerní hmotu, která je dvojího druhu. Tmavá spojovací hmota obsahuje sklo a krystaly C_3A , popřípadě pevné roztoky této sloučeniny. Světlá spojovací hmota je složena zejména ze skloviny a nedokonale vyvinutých krystalků blízcích se složením minerálu C_4AF . Průběh tvorby jednotlivých minerálů ze surovinové moučky je zobrazen na obr. 5 [1, 22].

Dále se ve slínku může nacházet také minerál mayenit, hlavně u rychle tuhoucích cementů, nebo CaO (volné vápno), které vzniká rozkladem karbonátů a jeho přítomnost ve slínku je nežádoucí, protože způsobuje vápenaté rozpínání a s tím spojené poruchy ztvrdlého cementového tmelu. Vyskytují se často i sírany nebo MgO (periklas), u nějž je vyžadován také co nejnížší obsah, z důvodu jeho pomalé reakce s vodou na brucit ($Mg(OH)_2$), což způsobuje zvýšení objemu, následné lokální pnutí v betonu vedoucí až k jeho destrukci v průběhu několika let [1, 3, 22, 23, 24].

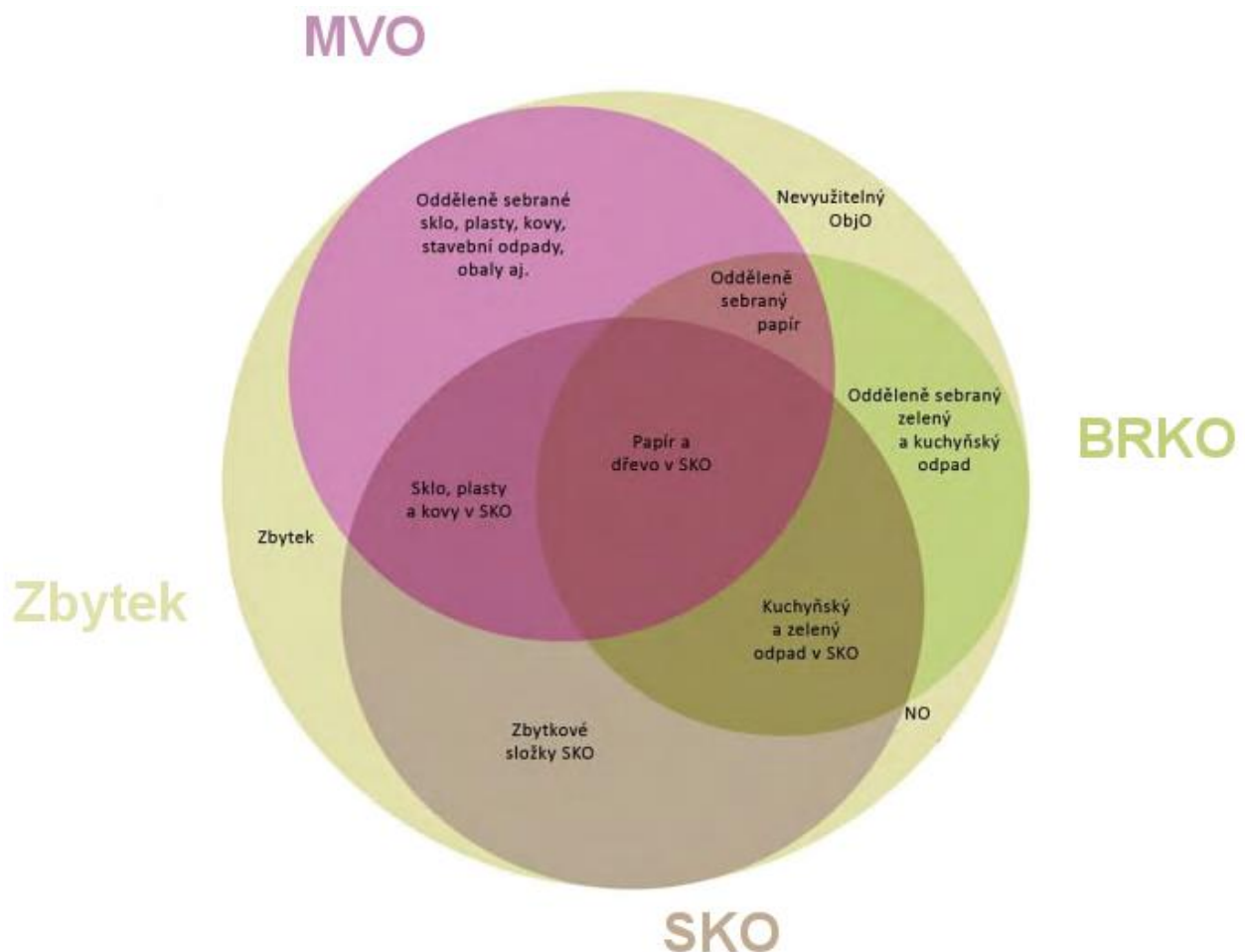


Obr. 5: Schéma teplotní závislosti přeměny surovinové moučky na jednotlivé minerály [21]

2.1.2.3 Příčina vzniku modifikací C₃A v PC

K ovlivnění struktury a průběhu hydratace C₃A může docházet pomocí několika různých oxidů a daných iontů. Zpomalení hydratace nastává v přítomnosti Fe₂O₃, a naopak urychlit ji lze za účasti SiO₂. Příčinou modifikace krystalické struktury trikalciium aluminátu může být i přídavek Na₂O či K₂O, kdy navíc draselné ionty hydrataci velmi zrychlují, a naopak sodné ionty způsobují v počátcích zpomalení hydratace [15].

Většina oxidů je již přítomna ve větším či menším množství ve výchozích surovinách. Jejich obsah je měřen a kontrolován, což umožňuje u vybraných z nich dodatečnou korekci. Na rozdíl od toho je poměrně špatně proveditelný dohled nad kvantitativním zastoupením iontů a oxidů zanášených do materiálu díky spalování levných tuhých alternativních paliv (TAP). Pro produkci TAPů z komunálního odpadu viz obr. 6 je vhodný především směsný komunální odpad (SKO), který jinak nelze využít. Zpracovat lze i některé části objemného odpadu a odpady (výměty) z třídících linek, zejména plasty. V dnešní době cementárny používají celou řadu druhotných paliv pro výpal slínku při výrobě cementu. Největší uplatnění nachází hlavně odpadní oleje, staré pneumatiky, masokostní moučka nebo přetříděné odpady, mezi které patří směsné plasty, textil, textilní vlákno, koberce, pryž, papír, plastopapírové kompozitní obaly a dřevotříska. Jen v roce 2015 bylo v českých cementárnách spáleno zhruba 555 000 tun tuhých alternativních paliv. Jak již bylo ale řečeno jejich využívání není bez následků a zanáší do slínku nežádoucí prvky, které modifikují výslednou strukturu slínkových minerálů. Dané prvky lze částečně odstranit zavedením systému by-pass [25, 26].



Obr. 6: Znázornění struktury komunálního odpadu, materiálově využitelný odpad (MVO), biologicky rozložitelný odpad BRKO, nebezpečný odpad (NO), objemný odpad (ObjO) [25]

By-pass systém slouží k odstranění škodlivých prvků z pecní atmosféry, zejména síry, chloru a alkálií (sodíku a draslíku). Hlavním důvodem je zabránění tvorbě nálepků v peci, které se musí následně mechanicky odstranit, což vede k pozastavení výroby a snížení produkce. By-pass systém udržuje obsah škodlivých prvků do takové míry, která umožňuje hladký provoz. Nevylučuje ovšem cirkulační problém těkavých látek. Nejprve nastává vypaření daných prvků ve spalovací zóně pece. Následuje odvedení pecních spalin ve směru vstupu do pece, jejich rychlé ochlazení, kondenzace a srážení na prachových částicích v nižších stupních předehříváče a na vstupu pece. Dochází tedy k jejich neustálé cirkulaci mezi pecí a předehříváčem. Část těchto prvků ale systém opouští se slínkem, a to komínem předehříváče, elektrostatickým odlučovačem předehříváče, komínem by-passu a jeho elektrostatickým odlučovačem prachu. Výsledkem systému je zlepšení kvality slínku, avšak zároveň způsobuje i snížení účinnosti pece a produkuje další odpadní materiál, a to cementářské odprašky [27, 28].

2.1.2.4 Modifikace C₃A v PC

Mezi vápenato-hlinité fáze patří i trikalcium aluminát s teplotou tání 1540 °C. Řadí se do skupiny nejvíce zastoupených vápenato-hlinitých fází ve slínku, a to v obsahu 7 až 15 hm.% a podstatně ovlivňuje zpracovatelnost cementové pasty. C₃A se vyskytuje ve slínku ve třech modifikacích v závislosti na obsahu alkálií, a to zejména sodných iontů. Dalšími oxidy kromě Na₂O, které způsobují modifikaci C₃A a vytváří jeho tuhé roztoky jsou K₂O, SiO₂, MgO a Fe₂O₃. Čistý trikalcium aluminát se vyskytuje v kubické struktuře. Modifikovanému poté odpovídá struktura ortorombická, monoklinická a dvě metastabilní a to tetragonální (vysokoteplotní polymorf) a slabě krystalická forma, tzv. „proto-C₃A“. Obecný vzorec modifikovaného C₃A sodnými ionty můžeme zapsat jako Na_{2x}Ca_{3-x}Al₂O₆ a v tab. 2 můžeme vidět přehled jeho běžných struktur [15, 22, 29, 30].

Tab. 2: Přehled běžných struktur modifikovaného C₃A [22]

Obsah Na ₂ O [hm. %]	Hodnota „x“ ve vzorci	Krystalová soustava	Označení
0–1,0	0–0,04	kubická	C _I
1,0–2,4	0,04–0,10	kubická	C _{II}
2,4–3,7	0,10–0,16	kubická + ortorombická	C _{II} +O
3,7–4,6	0,16–0,20	ortorombická	O
4,6–5,7	0,20–0,25	monoklinická	M

Kubická struktura trikalcium aluminátu je tvořena z šesti (AlO₄)⁵⁻ tetraedrů obklopujících díry, kterých je v jednotkové buňce 80. Pomocí Ca²⁺ iontů je vyplněno 72 z nich a dochází tak k vzájemnému propojení (Al₆O₁₈)¹⁸⁻ kruhů. Zbytek děr zůstává neobsazen. V případě modifikace za účasti Na₂O nastává v tuhých roztocích náhrada Ca²⁺ iontu dvěma ionty Na⁺, kdy jeden zaujímá místo původního Ca²⁺ a druhý se nachází ve středu (Al₆O₁₈)¹⁸⁻ kruhu. Vzniká tuhý roztok o již zmíněném vzorci Na_{2x}Ca_{3-x}Al₂O₆, kde x značí množství vápenatých iontů substituovaných pomocí iontů sodných. Se vzrůstající hodnotou x od 0 do 0,25 dochází při teplotě okolí ke změně krystalové soustavy z kubické na ortorombickou a poté na monoklinickou. Nahrazení Ca²⁺ za Na⁺ může být vykompenzováno vstupem křemičitého iontu do tetraedru (AlO₄)⁵⁻ viz rovnice 7. Tato zdvojená substituce posouvá oblast tuhých roztoků ortorombické fáze k nižším hodnotám x a zároveň oblast monoklinické fáze k vyšším hodnotám x. Z toho důvodu byl navržen nový vzorec pro trikalcium aluminát modifikovaný za účasti oxidů Na₂O a SiO₂ na Na_{2x}Ca_{3-x-y}(Al_{1-y}Si_y)₂O₆. X si zachovává stejný význam jako v původním vzorci a zároveň platí že se musí nacházet v rozmezí hodnot 0 až 0,049. Y se vztahuje k obsahu Al³⁺ nahrazených za Si⁴⁺ a zároveň platí že y se musí pohybovat v rozmezí hodnot 0 až 0,073 [15, 29, 31].



Podle některých studií dochází při tvorbě tuhého roztoku C₃A se sodnými ionty také k uvolnění volného CaO jak je znázorněno v rovnici 8. Jeho množství viz tab. 3 bylo vypočteno pomocí dané rovnice a bylo téměř shodné s obsahem stanoveným experimentálně. Při přidání oxidu sodného do trikalcium aluminátu v množství od 7,6 do 20 hm. % se rovněž tvoří volný oxid vápenatý a zároveň nastává transformace původně vzniklé monoklinické struktury tuhého roztoku na hlinitan sodný (NaAlO₂) [32].

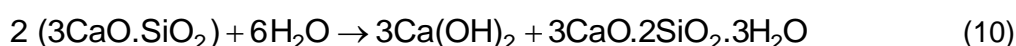
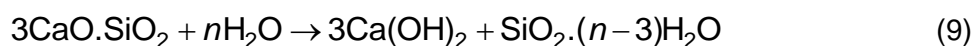


Tab. 3: Množství volného CaO v tuhém roztoku Na₂O-C₃A [32]

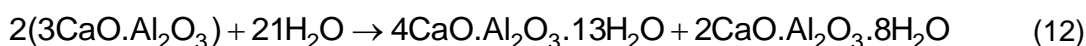
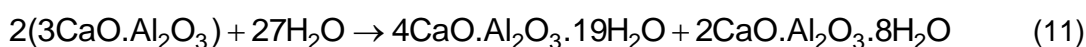
Obsah Na ₂ O v C ₃ A [hm.%]	Obsah CaO [hm.%]
1,83	1,63
2,48	2,26
3,52	3,17
4,20	3,80
5,24	4,70
7,59	12,96

2.1.2.5 Hydratace PC

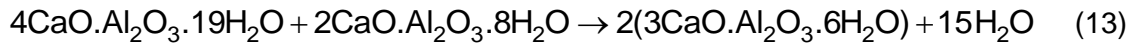
Reakci portlandského cementu s vodou lze popsat jako hydrolyzu s následující hydratací. Při přebytku vody ve směsi může docházet až k úplné hydrolyze slínekových minerálů a vzniká tak křemičitý gel viz rovnice 9. Naopak malé množství vody produkuje hydrosilikáty, jak je znázorněno v rovnici 10. Současně probíhá přesycování roztoku pomocí portlanditu, který je následně vylučován v podobě jemných destičkovitých krystalků. Nastává alkalická reakce, kdy pH pórového roztoku je přibližně 12,4 [1, 33].



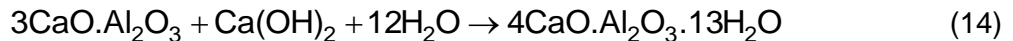
Nejrychleji hydratující fází portlandského slínku je C₃A, poté následuje C₄AF, za ní C₃S a nejpomaleji hydratující fází je β-C₂S. Při hydrataci C₃S a β-C₂S se tvoří hydrosilikáty s obecným označením C-S-H gel. Patří sem například afwillit (C₃S₂H₃), tobermorit (C₅S₆H₅), xonotlit (C₆S₆H) a hillebrandit (C₂SH). Hydratací C₄AF vzniká meziproduct C₄FH₁₄, který posléze přechází na stabilní hydráty C₃AH₆ a C₃FH₆, případně dochází k tvorbě amorfního hydroxidu z nadbytku Al₂O₃. Při reakci trikalcium aluminátu s vodou se vytváří nejprve na povrchu zrn gelovitá hmota, z které postupně krystalují hexagonální hydroalumináty. Jeho hydratace probíhá přes metastabilní meziproducty C₂AH₈, C₄AH₁₉ a C₄AH₁₃, kdy první dva z nich posléze krystalizují i z roztoku. Tvorba meziproductů je znázorněna v rovnicích 11 a 12. Jejich struktura je vrstevnatá, mezi kladně nabitými vrstvami se nachází s molekulami vody i záporně nabitými ionty Al(OH)⁻ případně OH⁻. Ionty OH⁻ mohou být z části nahrazeny skupinou CO₃²⁻ pokud je přítomen CO₂. Daná výměna je spojena s produkcí hemikarboaluminátů [C₄A(1/2OH⁻, 1/2CO₃²⁻)H₁₂].



Meziprodukty C_3A podléhají konverzi a přechází na stabilní kubickou fázi C_3AH_6 viz rovnice 13. Celý proces bývá urychlen vyšší teplotou, neboť tvorbu meziproduktů doprovází uvolňování velkého množství tepla. Jak již bylo řečeno u HAC, transformace vede k prasklinám v mikrostruktuře a porositě. Pokud je ovšem v systému při hydrataci již z počátku vysoká teplota, trikalcium aluminát přechází rovnou na stabilní produkt a struktura je pevnější.

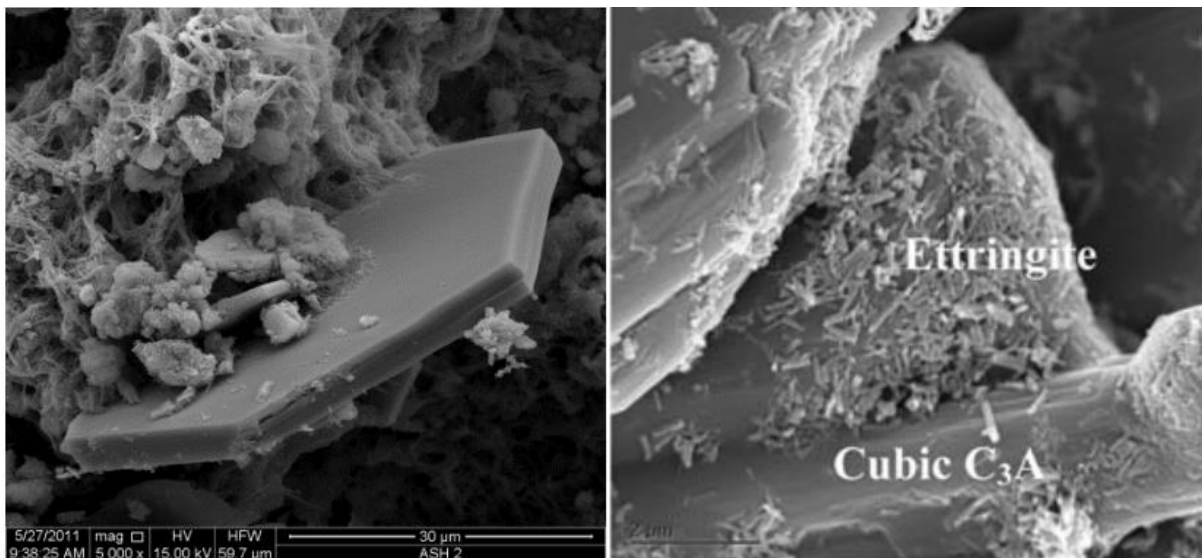
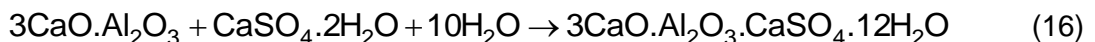
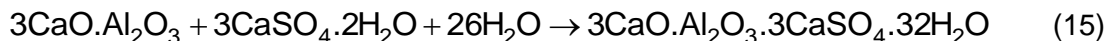


V přítomnosti portlanditu viz obr. 7, pak dochází ke vzniku hexagonálních kalciumhydroaluminátů jak je znázorněno v rovnici 14.



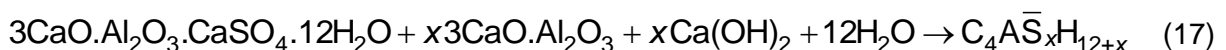
Snížení rychlosti hydratace nastává chvíli po reakci C_3A s vodou, což je důsledek vzniku meziproduktů, jenž utváří na povrchu zrn trikalcium aluminátu nepropustnou vrstvu. Její porušení nastává při konverzi na stabilní hydrát C_3AH_6 a umožňuje zrychlení hydratace [1, 29, 34, 35].

Přidáním sádrovce do roztoku přesyceného portlanditem dochází v závislosti na jeho množství ke dvojí reakci s C_3A . Rovnice 15 popisuje vznik ettringitu (AFt, trisulfát) viz obr. 7, který vzniká při větší koncentraci síranů. Nižší obsah sádrovce způsobuje produkci monosulfátu (AFm), což je znázorněno rovnicí 16. Tvorba ettringitu je podmíněna také tlakem při zpracování, kdy jeho obsah klesá při stoupajícím tlaku. Reakce AFt s další frakcí C_3A vede k přeměně na monosulfát.

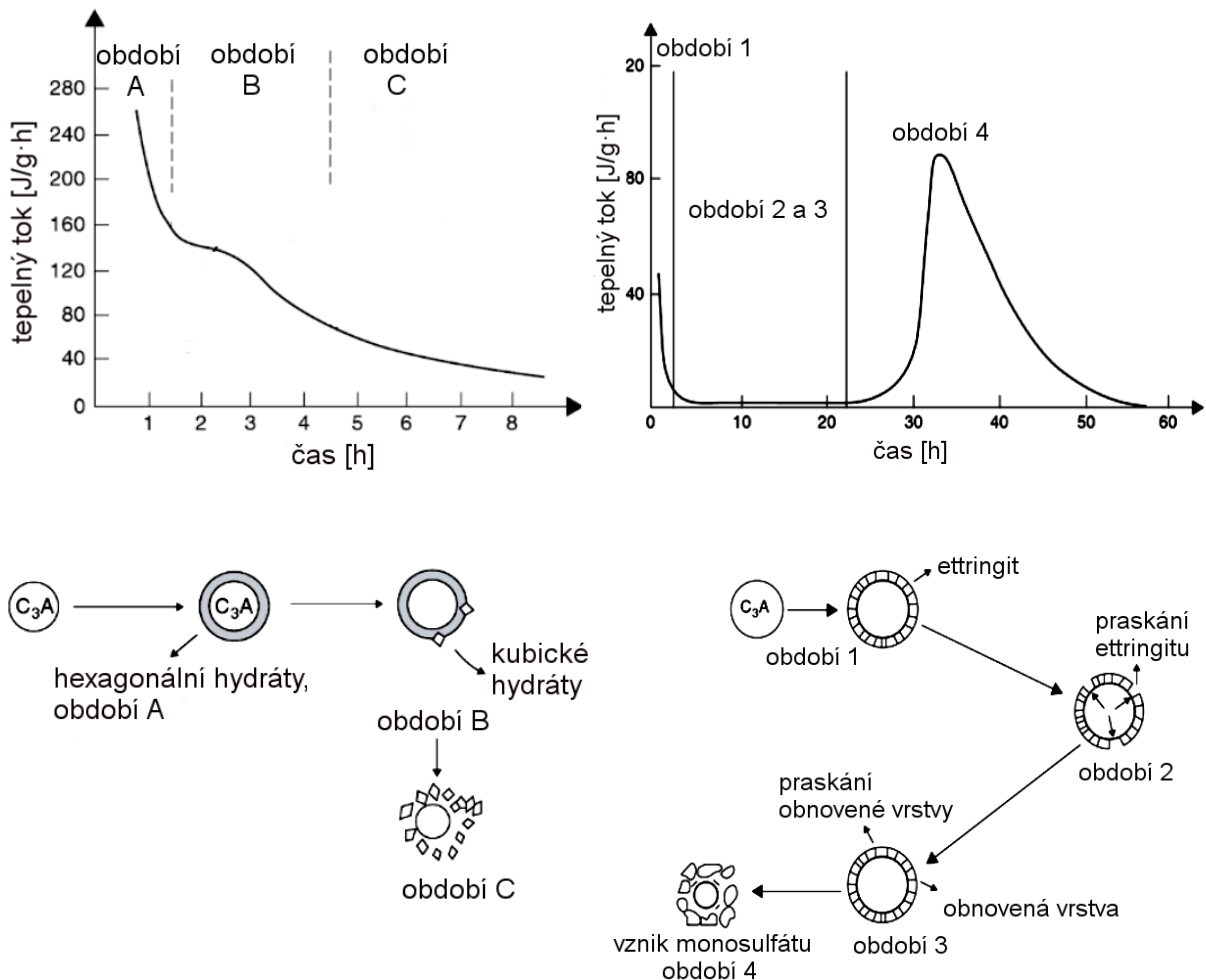


Obr. 7: SEM snímky, vlevo portlandit (hexagonální destička) a vpravo ettringit (jehlice) s kubickým trikalciem aluminátem [36, 37]

Docházet může také k tvorbě tuhých roztoků mezi monosulfátem a fází C_4AH_{13} podle rovnice 17, kde hodnota x se nachází cca v rozmezí od 0,4 do 1,0.



Při hydrataci C_3A v přítomnosti sádrovce jako první vzniká na povrchu zrn trisulfát, jenž vytvoří souvislou vrstvu bránící průchodu SO_4^{2-} , OH^- a Ca^{2+} iontům. Reakce je spojena s uvolněním velkého množství hydratačního tepla následovaného značným snížením rychlosti hydratace. Při poklesu obsahu Ca^{2+} a SO_4^{2-} iontů v kapalně fázi systému praskne vrstva ettringitu, obnoví se hydratace a dojde k přeměně AFt na AFm. Na obr. 8 je zobrazeno srovnání průběhu hydratace trikalciium aluminátu bez přítomnosti sádrovce a s ním [1, 29, 34].

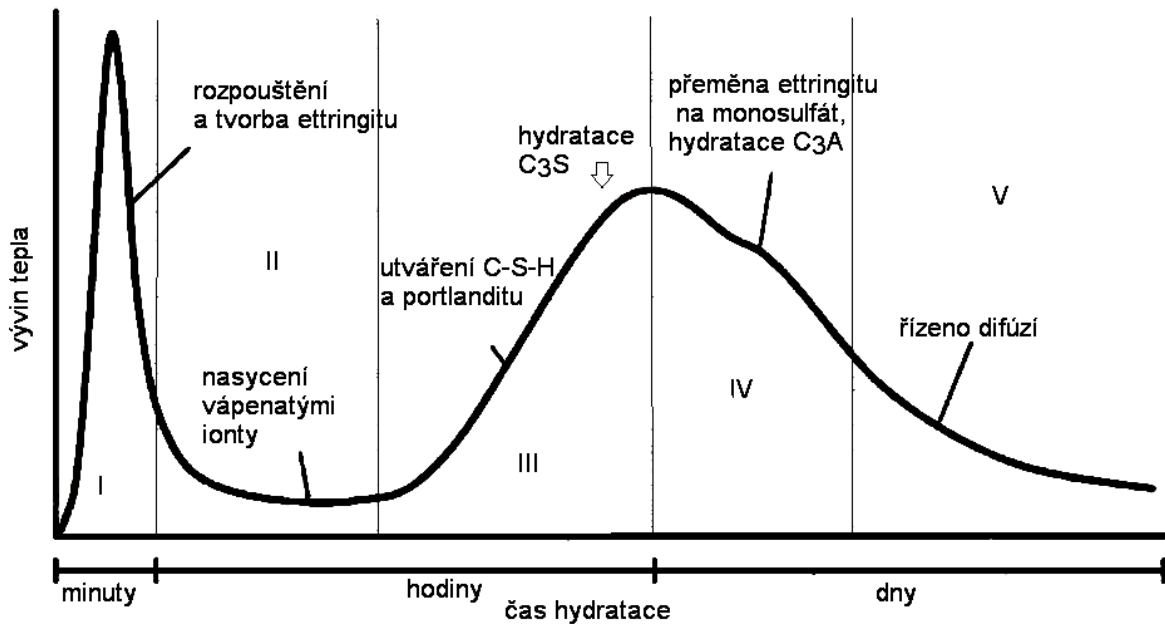


Obr. 8: Vlevo kalorimetrická křivka a schéma průběhu hydratace C_3A bez přidavku sádrovce, vpravo kalorimetrická křivka a schéma průběhu hydratace C_3A se sádrovcem [38]

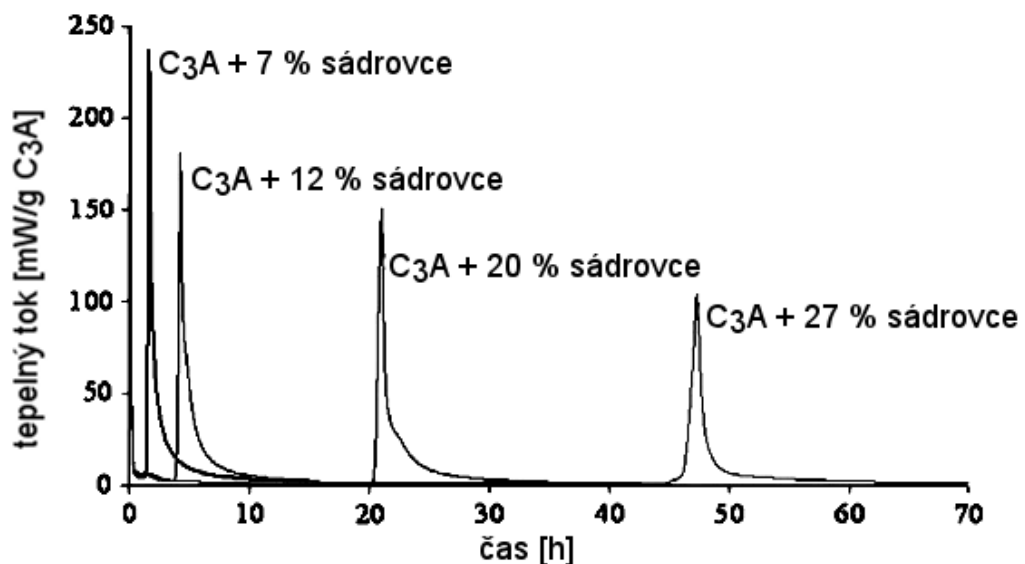
Hydrataci PC lze rozdělit na 3 periody viz obr. 9, kde v první periodě, indukční, jsou zahrnuta dvě období. První z nich, preindukční, je velmi krátké a trvá přibližně 10 až 15 min. V průběhu něj dochází ke smáčení zrn cementu a prvním reakcím se slídkovými minerály. Charakteristické je zde rychlé uvolňování hydratačního tepla, rozpouštění síranů a aluminátů za tvorby ettringitu a portlanditu. Druhé období je ukončeno cca za 1 až 2 hod od zamíchání. V průběhu něj nastává zpomalení uvolňování hydratačního tepla, cement začíná tuhnout a roste tedy viskozita. Dále ubývá množství silikátů a dochází k produkci zárodků krystalů C-S-H a $Ca(OH)_2$. Stále probíhá tvorba ettringitu a vznikají nové produkty hydratace díky pronikání vody k zrnům cementu. Se zvyšujícím se obsahem sádrovce v původní směsi se indukční perioda prodlužuje viz obr. 10 [1, 33, 34].

Během druhé periody, která trvá od 1 až 2 do 12 až 24 hod od zamíchání, se uskutečňuje přechod do tuhého skupenství. Urychlující stupeň hydratace má za následek reakci s C_3S vedoucí k dlouhovláknitému C-S-H gelu a krystalům portlanditu. Také se navzájem přibližují zrna cementu, neboť prorůstají krystaly hydratačních produktů. Druhá perioda dává vzniku základům mikrostruktury cementového kamene.

Při poslední třetí periodě jsou hydratační reakce řízeny difúzí díky snížení vývinu tepla. Utváří se drobnovláknitý C-S-H gel, hydratuje $\beta-C_2S$ a AFt se transformuje na monosulfát. Na počátku dané periody, zhruba 28 dní, klesá rychlost hydratace. Poté nastane období dozrávání, jenž probíhá až po dobu několika let. Mezi zrny cementu rekrystalizují fáze a objem hydratačních produktů je oproti původnímu 2 až 2,2krát větší [1, 33].



Obr. 9: Kalorimetrická křivka průběhu hydratace PC, indukční perioda (I + II), druhá perioda (III), třetí perioda (IV + V) [39]



Obr. 10: Výřez části kalorimetrických křivek pro C_3A s různým přídatkem sádrovce, znázornění posunu indukční periody [34]

Existují dvě teorie tuhnutí a tvrdnutí cementu – Le Chatelierova a Michaelisova. První z nich označována také jako krystalizační teorie předpokládá převedení slínkových minerálů do roztoku. Následně se z přesyceného roztoku utváří produkty méně rozpustné oproti výchozí látce a nastává růst zárodků. Poté vstupuje do roztoku další množství výchozí látky a zároveň dochází k propojení a zpevnění produktů pomocí vzájemně zesílených jehličkovitých krystalků.

Michaelisova neboli gelová teorie tvrdí, že základem je tvorba koloidní hmoty z CSH, CAH a CFH gelů na povrchu slínkových minerálů a ztvrdlý cement se stává nepropustným. Při další hydrataci gelu je z něj odčerpána voda a tím se zpevňuje. Gelová voda je tedy zodpovědná za smrštění cementu při jeho zpevnění. Bohužel ani jedna z teorií nepopisuje přesně mechanismus hydratace cementu, ke skutečnému průběhu se nejvíce přiblížíme jejich kombinací [1, 40].

2.2 Současný stav výzkumu

Kirchheim a spol se v roce 2009 zabývali studiem změn mikrostruktury a vzniku fází během hydratace kubické a ortorombické modifikace C_3A se sádrovcem v přítomnosti vápna a bez něj. Bylo využito skenovací elektronové mikroskopie s autoemisní katodou a rentgenové difrakční analýzy. Při nulovém obsahu vápna bylo zjištěno, že dochází k rozdílné hydrataci jednotlivých polymorfů C_3A se sádrovcem. Ortorombická struktura reagovala rychleji než kubická, což vedlo k vytvoření delších ettringitových jehlic. Naopak přítomnost vápna zpomalovala tvorbu Aft, nejvíce však u ortorombické fáze. Došlo také k pozorování, že přidávkem vápna vzniká $Ca(OH)_2$, jenž mění průběh hydratace trikalciium aluminátu. Způsobuje snížení rozpustnosti Al, což vede ke zvýšení pH. Vliv obsahu sádrovce na rychlost hydratace jednotlivých polymorfů potvrzuje i pozdější studie Kirchheim a spol z roku 2018. Pojednává o rychlejší reakci ortorombické modifikace s vodou v přítomnosti sádrovce, ale zmiňuje také dřívější rozpouštění a tím i hydrataci kubického C_3A v případě absence sádrovce [37, 41].

V roce 2012 Alexandra Quennoz a Karen L. Scrivener studovaly hydrataci systému C_3A -sádrovec z hlediska fázového uspořádání, kinetiky a vývoje mikrostruktur. Sádrovec byl přidáván v různém obsahu. Z výsledků in-situ analýzy rentgenové difrakce bylo následně pozorováno, že rozpouštění ettringitu a C_3A za vzniku monosulfoaluminátu případně hydroxy-AFm fází je rychlá reakce, ke které dochází bezprostředně po vyčerpání síranových iontů. Vyhodnocení kalorimetrických křivek vedlo k závěru, že řídicím mechanismem rychlosti hydratace po vyčerpání síranových iontů je nukleace a růst fází AFm. Mikrostrukturální studie ukázala, že produkce fáze trisulfátu probíhá v prostoru mezi zrny C_3A , ale také v rámci hranic původních zrn, zatímco hydrogranát tvoří vrstvu kolem C_3A zrn. Pozorován byl také vliv obsahu sádrovce na exotermické píky, kdy s jeho zvyšujícím se množstvím byly píky nižší a širší. Srovnání vlivu velikosti částic trikalciium aluminátu na hydrataci vedlo k poznatku, že hrubší částice vedou k nižším a širším píkům než částice jemnější při stejném obsahu sádrovce. Navíc k jejich vývinu dochází později. Vliv jemnosti částic C_3A na hydrataci potvrzuje také pozdější studie Josepha S. a spol z roku 2019 [34, 42].

Rheinheimer V. a spol v roce 2016 zkoumali mikrostrukturální rozdíly a charakterizovali fázově kubickou a ortorombickou modifikaci trikalciium aluminátu a také hydratační produkty daných polymorfů. K charakterizaci byla využita rastrovací rentgenová mikroskopie (STXM), rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) a rentgenová difrakce (XRD). Výsledky byly podobné jako v předchozích studiích. Využitím TGA bylo navíc zjištěno, že při hydrataci ortorombické modifikace C_3A dochází pravděpodobně k tvorbě dvou různých typů ettringitu a také k hemikarboaluminátům, které se tvoří z důvodu větší náchylnosti daného polymorfu ke karbonataci [43].

Oproti předchozím studiím se naše práce zabývá i hydratací směsi kubické modifikace C_3A s ortorombickou, protože v PC jsou přítomny oba polymorfy současně. Zkoumán je i monoklinický trikalciium aluminát a jeho reakce s vodou.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité suroviny a chemikálie

Pro přípravu modifikovaných trikalciem aluminátových fází byl použit oxid hlinitý (Al_2O_3 , Nabalox NO 325), uhličitan vápenatý (CaCO_3) s čistotou pro analýzu a hydrogenuhličitan sodný (NaHCO_3) také s čistotou pro analýzu. Hydrogenuhličitan sodný byl přesušen při teplotě $180\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hod, aby byl získán požadovaný uhličitan sodný (Na_2CO_3). Z výsledků rentgenové difrakční analýzy jednotlivých surovin bylo zjištěno, že oxid hlinitý se skládal z 99,4 % z Al_2O_3 a z 0,6 % z $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (diaoyudaoitu). U uhličitanu vápenatého a uhličitanu sodného nebyla prokázána žádná další krystalická fáze.

Při následném zpracování C_3A fází byla využita také demineralizovaná voda (H_2O), aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) s čistotou pro analýzu, hydroxid vápenatý ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) s čistotou pro analýzu a sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) od firmy Lachema, chemicky čistý.

3.2 Příprava vzorků

3.2.1 Vysokoteplotní metoda

Pro optimalizaci přípravy modifikovaných trikalciem aluminátových fází byly využity dva postupy. První spočíval ve smísení oxidu hlinitého, uhličitanu vápenatého a uhličitanu sodného v odpovídajícím množství. Molární poměr 3 : 1 surovin $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ byl zjištěn z diagramu viz obr. 2. Obsah Na_2O pro jednotlivé modifikace byl zjištěn z tab. 2. Při druhém postupu, který se ukázal být účinnější, byl nejprve vypálen čistý C_3A ze směsi Al_2O_3 a CaCO_3 . Jako první byla vypočítána navážka oxidu vápenatého vztažena k 7,5 g oxidu hlinitého. Poté došlo k přepočítání látkového množství pro CaCO_3 , protože byl využit pro přípravu tablet místo CaO , jenž vzniká až následně při jeho termickém rozkladu. Nakonec byl přidán Na_2O v obsahu odpovídajícím danému polymorfu. Jeho látkové množství bylo přepočítáno pro Na_2CO_3 , protože byl využit pro přípravu místo Na_2O . Obsah Na_2O byl postupně upravován na základě výsledků z XRD, aby bylo dosaženo požadované krystalografické struktury. Navážky výsledných tablet používaných pro analýzu jsou uvedeny v tab. 4. Níže je znázorněn příklad výpočtu nejprve pro přípravu tablety čistého C_3A a poté pro vzorek 2:

$$Mr_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Mr_{\text{CaO}} = 56,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Mr_{\text{CaCO}_3} = 100,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Mr_{\text{Na}_2\text{O}} = 61,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Mr_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 105,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{Mr_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{7,5}{101,96} = 0,0736 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CaO}} = 3 \cdot n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot Mr_{\text{CaO}} = 3 \cdot 0,0736 \cdot 56,08 = 12,38 \text{ g}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{CaO}} \cdot \frac{Mr_{\text{CaCO}_3}}{Mr_{\text{CaO}}} = 12,38 \cdot \frac{100,09}{56,08} = 22,1 \text{ g}$$

U vzorku 2 bylo 2,8 hm. % z C_3A nahrazeno pomocí Na_2O :

$$m_{C_3A} = 20 \text{ g}$$

$$m_{Na_2O} = \frac{m_{C_3A}}{100} \cdot 2,8 = \frac{20}{100} \cdot 2,8 = 0,56 \text{ g}$$

$$m_{Na_2CO_3} = m_{Na_2O} \cdot \frac{Mr_{Na_2CO_3}}{Mr_{Na_2O}} = 0,56 \cdot \frac{105,99}{61,98} = 0,9576 \text{ g}$$

odečtením m_{Na_2O} z m_{C_3A} vznikne navážka 19,44 g C_3A .

K celkové navážce byly navíc přidány 2 hm. % Al_2O_3 z důvodu snížení vzniku mayenitu.

Tab. 4: Navážky pro jednotlivé vzorky

vzorek	1	2 (2,8 hm.% Na ₂ O)	3 (3 hm.% Na ₂ O)	4 (5,1 hm.% Na ₂ O)	5 (6,2 hm.% Na ₂ O)
Al ₂ O ₃ [g]	7,50	0,40	0,40	0,40	0,40
CaO [g]	12,38	–	–	–	–
CaCO ₃ [g]	22,10	–	–	–	–
C ₃ A [g]	–	19,44	19,40	18,98	18,76
Na ₂ O [g]	–	0,56	0,60	1,02	1,24
Na ₂ CO ₃ [g]	–	0,9576	1,0260	1,7443	2,1205
krystalografická struktura	kubická	kubická	ortorombická +kubická	ortorombická	monoklinická

Suroviny pro přípravu čistého C_3A byly smíseny a homogenizovány pomocí vibračního mlýnu po dobu 10 s. Následně ze směsi byla v lisu vyrobena tableta za využití tlaku nejprve 10 MPa po dobu 1,5 min a poté 14 MPa po dobu 1,5 min. Tableta byla vypálena na platinové podložce v superkanthalové peci. Rychlost ohřevu pece byla nastavena na 10 °C/min, výpal probíhal zpočátku při teplotě 900 °C po dobu 90 min, pak došlo k ohřevu na 1350 °C, kde se tableta vypalovala po dobu 480 min. K chlazení na 600 °C byla nastavena rychlost 3 °C/min. Po ochlazení byl vzorek rozemlet pomocí vibračního mlýnu po dobu 20 s a byla určena jeho čistota za využití rentgenové difrakční analýzy.

Tablety modifikovaného C_3A byly připraveny stejně jako předchozí čistá fáze. Rozdíl byl pouze ve výpalu. U vzorku 2 byla rychlost ohřevu 10 °C/min a výpal se konal při 1400 °C po dobu 90 min. Poté proběhlo chlazení na 400 °C rychlostí 5 °C/min. Vzorky 3, 4 a 5 se vypalovaly při teplotě 1250 °C po dobu 60 minut. Teplota výpalu byla zjištěna z fázového diagramu CaO–Al₂O₃ a byla upravena s ohledem na sodné ionty. Po ochlazení byly tablety opět pomlety pomocí vibračního mlýnu a jejich složení bylo určeno za využití XRD. Všechny vzorky byly nakonec prosety přes síto o velikosti 0,07 mm.

3.2.2 Izotermická kalorimetrie

Pomocí izotermické kalorimetrie byl změřen průběh hydratace u celkem 25 vzorků. Nejprve proběhlo měření první sady čistých fází. Následně byly zkoumány další tři sady s různým přídatkem sádrovce, který se zpočátku napočítal na čistý ettringit. Poté byl určen takový poměr, aby výsledná hmotnost vzorku odpovídala 1 g, z důvodu zachování množství pevného podílu pro vzorek do kalorimetru. Zvolené hmotnostní obsahy CaSO₄·2H₂O byly 66 hm.% (čistý ettringit) dále 50 hm.% a 20 hm.%. Nakonec byl studován průběh hydratace u sady vzorků v prostředí roztoku nasyceného portlanditem. Roztok byl na základě zjištěné rozpustnosti připraven rozpuštěním 0,16 g Ca(OH)₂ ve 100 ml demineralizované vody a jeho

naměřené pH pomocí pH metru bylo 12,38. Níže je uveden výpočet navážky sádrovce viz tab. 5 pro vznik čistého ettringitu:

$$M_{r_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = 172,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{r_{\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} = 270,19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Výpočtem z rovnice 15 byla zjištěna hmotnost sádrovce ve vzorku pro vznik čistého ettringitu:

$$\frac{n_{\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}}{n_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{3}$$

$$m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = 1$$

$$m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot \frac{1 - m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{r_{\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}}} \cdot M_{r_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

$$m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot \frac{1 - m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{270,19} \cdot 172,17$$

$$m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,66 \text{ g}$$

$$m_{\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = 1 - m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,66 = 0,34 \text{ g}$$

Tab. 5: Navážky sádrovce a C₃A na kalorimetrii

Obsah sádrovce [hm. %]	sádrovec [g]	C ₃ A [g]	vzorek [g]
66	0,66	0,34	1,0
50	0,50	0,50	1,0
20	0,20	0,80	1,0

Experiment probíhal při teplotě 25 °C v nadbytku vody. Vodní součinitel byl upraven na podíl vody k celkovému množství pevného materiálu a jeho hodnota byla w/c = 1,2. Byl navážen 1 g směsi, která byla vložena do achátové třecí misky, ve které byla směs homogenizována. Homogenizace spočívala v míchání směsi pouze vahou tloučku bez tření. Zhomogenizovaná směs byla vložena do 15 ml skleněné ampule. Samotné měření spočívalo v oddělené temperaci suché směsi a záměsové vody za použití AdMix ampule. Vody bylo do injekčních stříkaček nadávkováno 2krát 0,6 ml. Připravená AdMix ampule byla spolu s referencí vložena do kalorimetru. Teperace na teplotu měření probíhala přibližně 3 hod. Následně byla voda vstříknuta ke vzorku, který byl ručně míchán po dobu 1 min rychlostí 2 otáčky míchadla za 1 s. Referencí byla destilovaná voda o množství, které odpovídalo tepelné kapacitě vzorku. Průběh hydratace byl měřen po dobu 40 hod a legenda ke značení vzorků je uvedena v tab. 6.

Tab. 6: Značení vzorků pro kalorimetrii

Vzorek	1	2	3	4	5
		(2,8 hm.% Na ₂ O)	(3 hm.% Na ₂ O)	(5,1 hm.% Na ₂ O)	(6,2 hm.% Na ₂ O)
čisté	1č	2č	3č	4č	5č
+ 20 hm. % sádrovce	1s20	2s20	3s20	4s20	5s20
+ 50 hm. % sádrovce	1s50	2s50	3s50	4s50	5s50
+ 66 hm. % sádrovce	1s66	2s66	3s66	4s66	5s66
+ portlandit	1CH	2CH	3CH	4CH	5CH

Hydratace byla zastavena vždy nejpozději po 48 hod přelitím vyjmutých ampulí se vzorkem do tří čtvrtin acetonem. Poté došlo k důkladnému promíchání směsi a po odpaření acetonu byly vzorky z ampulí vyjmuty a rozetřeny v třecí misce. Následně proběhla analýza složení pomocí XRD.

Z důvodu lepšího pochopení průběhu hydratace byla u vzorků 1s20, 3s50 a 4s50 zastavena hydratace v určitých časech. Navážky daného vzorku a sádrovce viz tab. 5 a tab. 6 byly vždy zhomogenizovány v achátové misce a následně umístěny do ampule. Směs byla vytemperována ve vlhkostní komoře společně s demineralizovanou vodou na 25 °C. Poté byla zahájena hydratace přidáním 1,2 g vody ke směsi. Ampule s tuhoucím vzorkem byla po důkladném zamíchání umístěna zpět do vlhkostní komory. Doby hydratací viz tab. 7 byly zvoleny podle předešlých naměřených kalorimetrických křivek.

Tab. 7: Časy zastavení hydratací pro jednotlivé vzorky

Vzorek	Čas hydratace [min]					
1s20	30	132	211	336	960	–
3s50	8	18	45	72	150	960
4s50	15	40	120	300	960	–

Po uplynutí dané doby byly ampule se směsí přelity do tří čtvrtin acetonem a důkladně promíchány. Směs byla přefiltrována za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce a byla znovu promyta 15 ml acetonu. Převedený vzorek do Petriho misky byl přelit malým množstvím acetonu. Po vysušení byl v achátové misce rozetřen na jemný prášek a následovalo určení složení pomocí XRD analýzy.

3.3 Popis aplikovaných metod

3.3.1 Izotermická kalorimetrie

Izotermická kalorimetrie je technika, která umožňuje za konstantní teploty zaznamenávat rychlost uvolňování či spotřebování tepla. Výsledkem měření je křivka závislosti tepelného toku na čase. Vzhledem k tomu, že v průběhu hydratace cementu dochází k uvolnění velké části tepla již v prvních dnech, poskytuje daná technika vhodný způsob pozorování účinku, jenž mají příměsi na hydrataci v různých druzích cementu. Kromě odhadu počátku tuhnutí, zjištění kinetiky a průběhu hydratace lze z plochy pod křivkou vypočítat i celkové teplo uvolněné v určitém časovém intervalu. Intenzita a doba, po kterou se teplo vyvíjí mohou být ovlivněny teplotou, poměrem vody k pevnému podílu, velikostí částic a složením cementu.

Kalorimetr se skládá z ampulí, které jsou ve styku s Peltierovým článkem umístěným na cca 40 kg hliníkovém bloku, u kterého se předpokládá nekonečná tepelná kapacita, a tedy teplo vyvíjené nezpůsobí žádnou změnu jeho teploty. V reálných podmínkách však může docházet k odchylkám. Ke každé ampuli obsahující vzorek náleží druhá s referenčním materiálem. Ten se používá z důvodu, že měření může být ovlivněno kolísáním teploty způsobeným vnějšími vlivy. Výsledkem měření je rozdíl tepelných toků vzorku a reference. Jelikož obě křivky byly daným jevem ovlivněny stejnou měrou nastává jeho eliminace.

Princip měření spočívá ve vzniku teplotního gradientu mezi ampulí a hliníkovým blokem. Dále dochází k přestupu tepla přes Peltierův článek a ten poté generuje napětí přímo úměrné tepelnému toku [33, 44, 45].

V této diplomové práci byl pro studium průběhu hydratace jednotlivých vzorků použit izotermický kalorimetr TAM Air od společnosti TA Instruments. Bylo využito také AdMix nástavce, který umožňuje odděleně natemperovat záměsovou vodu a suchou složku a poté je smíchat uvnitř kalorimetru. Tím dochází k eliminaci temperačního tepla na počátku

kalorimetrické křivky, jenž zkruskuje výsledky v prvních 20 min měření a může vést také k ovlivnění polohy ostatních hydratačních píků [46].

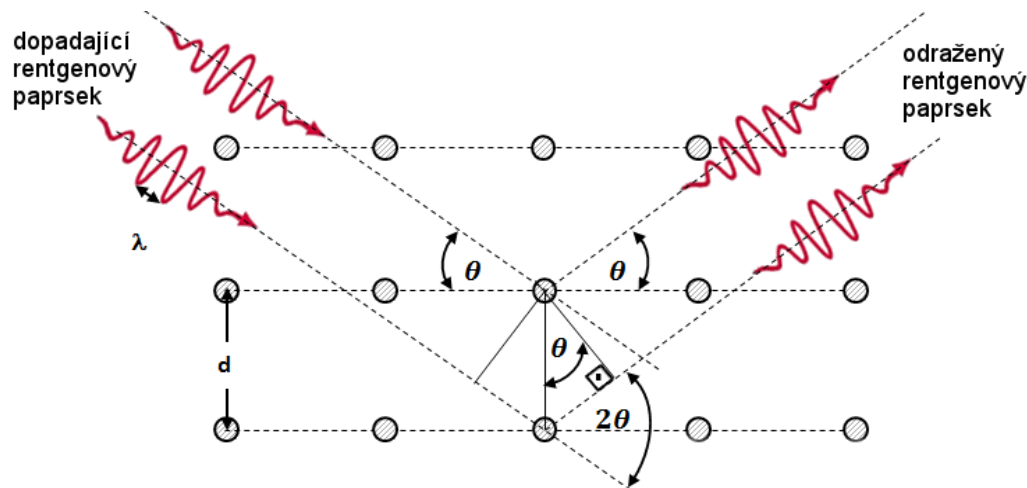
3.3.2 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) slouží především k charakterizaci struktury pevných látek. Při splnění Braggovy podmínky, viz rovnice 18, dochází k interferenci monochromatického rentgenového záření na krystalu, na nějž dopadá, což je znázorněno na obr. 11. Vlnová délka rentgenového záření je značena jako λ , úhel dopadu rentgenového svazku jako θ , vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu jako d_{hkl} a n je celé číslo související s řádem difrakce. V podstatě se jedná o pružný rozptyl, jenž je výsledkem interakci rentgenového záření s elektrony atomů. Jelikož je uspořádání atomů v krystalických fázích periodicky pravidelné, nastává po rozptylu a interferenci záření tvorba difrakčních maxim. Pro každé uspořádání a druh atomů je charakteristická určitá intenzita, poloha a tvar maxima.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (18)$$

Výsledkem každého měření je křivka závislosti intenzity difraktovaného záření na difrakčním úhlu 2θ , tzv. difraktogram. Pomocí něj lze každému vzorku zpětně přiřadit jeho krystalické složení. Poskytuje také informaci o kvantitě jednotlivých fází a částečně vypovídá o mikrostruktuře vzorku.

Při práškové XRD analýze jsou nejfrekventovaněji využívanými zdroji záření rentgenové lampy s čárovým ohniskem a z uspořádání je to poté Bragg-Brentanovo. V závislosti na materiálu anody, mědi, kobaltu, stříbře atd. můžeme měnit vlnové délky záření [13, 47, 48, 49].



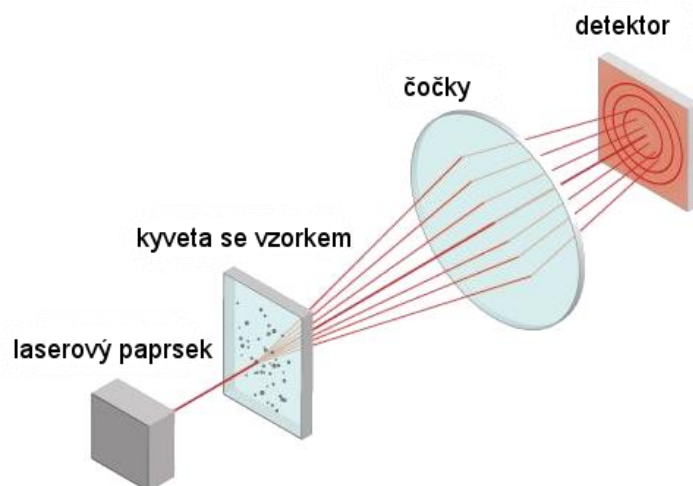
Obr. 11: Schéma dopadu rentgenového paprsku na krystal [50]

V této diplomové práci byl pro studium složení a struktury připravených fází a jejich hydratačních produktů využit přístroj Empréan od firmy Panalytical. Zdrojem záření byla rentgenka s měděnou anodou (K-Alpha1 1,5406 Å) a měření probíhalo v rozmezí úhlů přibližně 5 až 90 ° 2θ . V rámci měřicích podmínek byla dále zvolena skenovací osa – Gonio, velikost jednotlivých kroků 0,013 ° 2θ , čas skenu jednoho kroku 95,880 s a nastavení generátoru bylo 30 mA, 40 kV.

3.3.3 Laserová difrakce

Laserovou difrakci lze využít pro zjištění velikosti částic různých druhů materiálů, ať již suchých prášků, emulzí či suspenzí. Znalost parametrů jako je velikost a tvar je důležitá z hlediska jejich vlivu zejména na proces mletí, homogenizaci a granulaci. Výstupem měření je nejčastěji graf popisující distribuci velikosti částic, neboť každý reálný materiál obsahuje částice o určitém velikostním rozpětí.

Princip metody spočívá v prozáření vzorku umístěného v kyvetě za pomoci laserového paprsku. Následně dochází k difrakci paprsku viz obr. 12, kdy úhel ohybu světla je nepřímo úměrný velikosti částic. Snižováním velikosti dojde k růstu difrakčního ohybového úhlu, ale ke snížení intenzity záření, a to v závislosti na objemu částic ve vzorku. To znamená, že velké částice světlo rozptýlí v malém úhlu, ale s vysokou intenzitou. Naopak malé vedou k difrakci paprsku pod velkým úhlem, avšak s nízkou intenzitou. K měření velikosti částic, nezávisle na jejich orientaci, je využíván multi-prvkový fotodetektor s půlkruhovými prsteny. Záznam o studovaných parametrech vzorku je uložen v difrakčním obraze, který je poté za využití Fourierovy transformace převeden na distribuční křivku. V rámci měření je také nutné vymežit fixní a hledané parametry v závislosti na vlastnostech měřeného materiálu [45, 51].



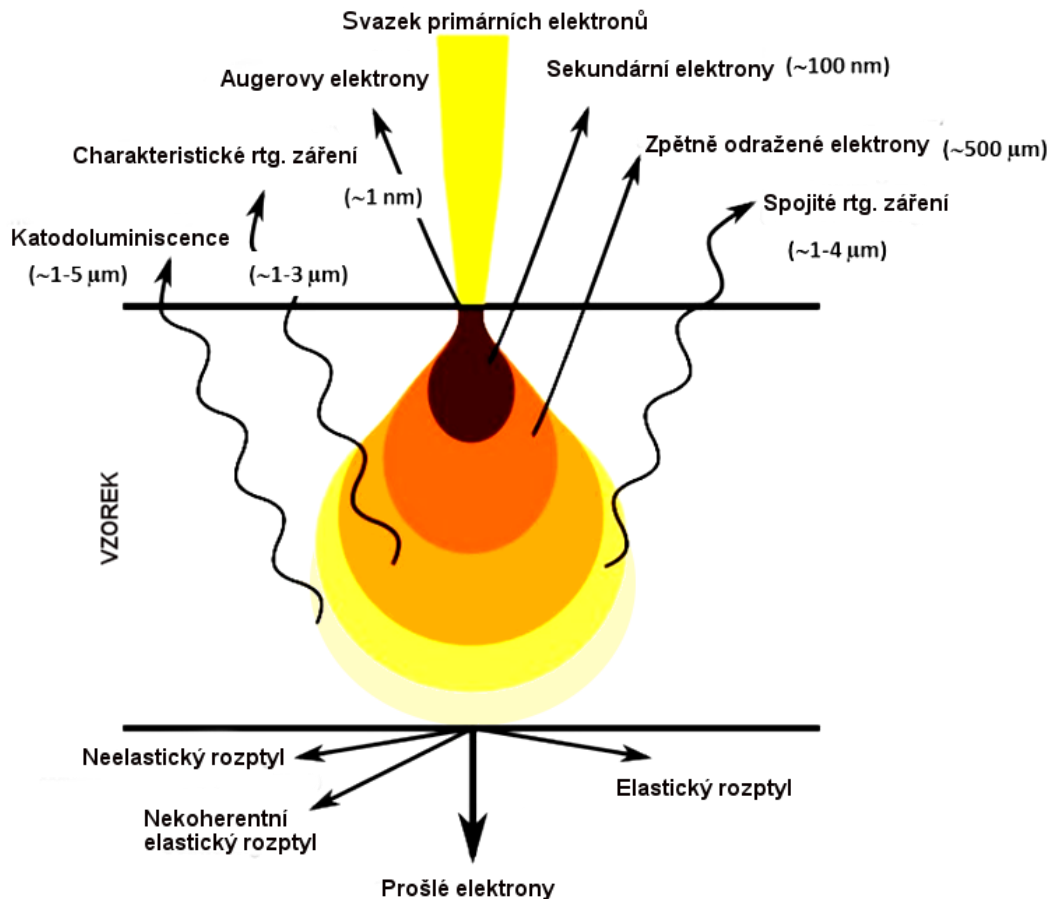
Obr. 12: Schéma laserového difrakčního analyzátoru zobrazující zdroj světla, kyvetu se vzorkem, čočky a multi-prvkový fotodetektor [52]

V této diplomové práci byl pro zjištění distribuce velikosti částic použit laserový difrakční analyzátor HELOS KR od firmy Sympatec s helium-neonovým laserem. Jeho tři okuláry umožňují měření částic v rozmezí velikostí od 0,1 μm do 1750 μm . Měření probíhala suchou cestou a dispergace částic byla zprostředkována pomocí přístroje RODOS od firmy Sympatec.

3.3.4 Skenovací elektronová mikroskopie s energodisperzní analýzou

Skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) je možné studovat mikrostrukturu jednotlivých vzorků. Měření spočívá v dopadu svazku elektronů na pozorovaný objekt a jeho interakcí s atomy vzorku. Požadovaný malý průměr svazku zajišťuje soustava elektromagnetických čoček. Jednotlivé interakce viz obr. 13 lze rozdělit na elastické a neelastické. Elastické srážky vedou ke vzniku zpětně odražených elektronů. Při neelastických kolizích předávají elektrony energii atomům vzorku a následuje uvolnění Augerových a sekundárních elektronů, rentgenového záření, případně katodoluminiscence. Odražené či emitované elektrony jsou poté za využití vhodného potenciálu přitahovány na detektory. Ty upravují signál, aby mohl být zpracován v zobrazovacím systému, např. obrazovce. Zde bývá

zachycen obraz vytvořený pomocí rastrování elektronového paprsku po snímané ploše. Pomocí vychylovacích cívek ovlivňujících elektronový paprsek dochází k pokrytí všech míst rastrovaného povrchu objektu a výsledkem měření je tedy snímek nesoucí informace o povrchové struktuře vzorku. Před pozorováním bývá vzorek potažen tenkou vrstvou kovu, aby bylo zabráněno vzniku bílých řádků na snímku a případné celkové pulzaci obrazu. Při měření se využívá dvojího uspořádání mikroskopu, a to na průchod (transmisní) nebo na odraz (reflexní). Transmisní uspořádání lze volit v případě tenkých vzorků, častěji se však používá reflexní [45].



Obr. 13: Signály vznikající reakcí primárního elektronového paprsku s atomy vzorku v závislosti na interakčním objemu [53]

SEM lze doplnit o energodisperzní analýzu (EDS), což je mikroanalytická metoda umožňující určit prvkové složení vzorku. Při měření je detekováno vznikající rentgenové záření viz obr. 13, spojité i charakteristické. K vytvoření charakteristického rentgenového záření dochází vyražením elektronů z jednotlivých hladin atomového obalu spojeným s přeskokem elektronů z vyšších energetických hladin. Při zabrzdění urychlených elektronů v blízkosti atomů a následné emisi rentgenových kvant o různé energii se naopak produkuje spojité rentgenové záření. Informace o chemickém složení vzorku je uložena v charakteristickém rtg. záření, které je specifické pro každý prvek. Jeho spektrálním obrazem je poté čárové spektrum. Srovnáním intenzit jednotlivých čar z rentgenové oblasti a intenzit příslušejících čar daných standardů lze zjistit koncentraci prvků ve vzorku [13, 45].

Analýza byla provedena na přístroji EVO LS 10 od firmy Zeiss s EDS detektorem. Urychlovací napětí odpovídalo 15 kV a použitý proud při snímání pomocí sekundárních elektronů byl 100 pA. Z důvodu zvýšení vodivosti byly vzorky pozlaceny. Analýza EDS u všech vzorků byla provedena plošně.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Analýza připravených fází

Modifikované trikalcium aluminátové fáze byly zpočátku připravovány dvěma postupy. První z nich, jenž spočíval ve smísení oxidu hlinitého, uhličitanu vápenatého a uhličitanu sodného v odpovídajícím množství, se však ukázal jako nevhodný. V průběhu výpalu se odpařovaly sodné ionty do pecní atmosféry ve velké míře, čímž docházelo k narušení poměrů původně navážených surovin. Nevznikly tedy požadované modifikace C₃A, a navíc byl ve vzorcích detekován větší obsah mayenitu.

Druhým postupem byly připraveny fáze, jejichž čistota byla změřena pomocí rentgenové difrakční analýzy viz tab. 8.

Tab. 8: Výsledky XRD analýzy připravených fází

Vzorek	1	2	3	4	5
C ₃ A kubický [hm %]	100	97,2	57,3	–	–
C ₃ A ortorombický [hm %]	–	–	40,1	99,2	10,1
C ₃ A monoklinický [hm %]	–	–	–	–	88,4
Mayenit [hm %]	–	2,8	2,6	0,2	–
Volné vápno [hm %]	–	–	–	0,6	1,5

Z důvodu zjištění prvkového zastoupení, byly dále vzorky podrobeny skenovací elektronové mikroskopii s energodisperzní analýzou. Výsledky viz tab. 9 dokazují, že s rostoucím obsahem sodných iontů dochází k přeměně kubické (kub.) krystalografické soustavy C₃A přes ortorombickou (ort.) až na monoklinickou (mon.).

Tab. 9: Výsledky SEM-EDS analýzy připravených fází

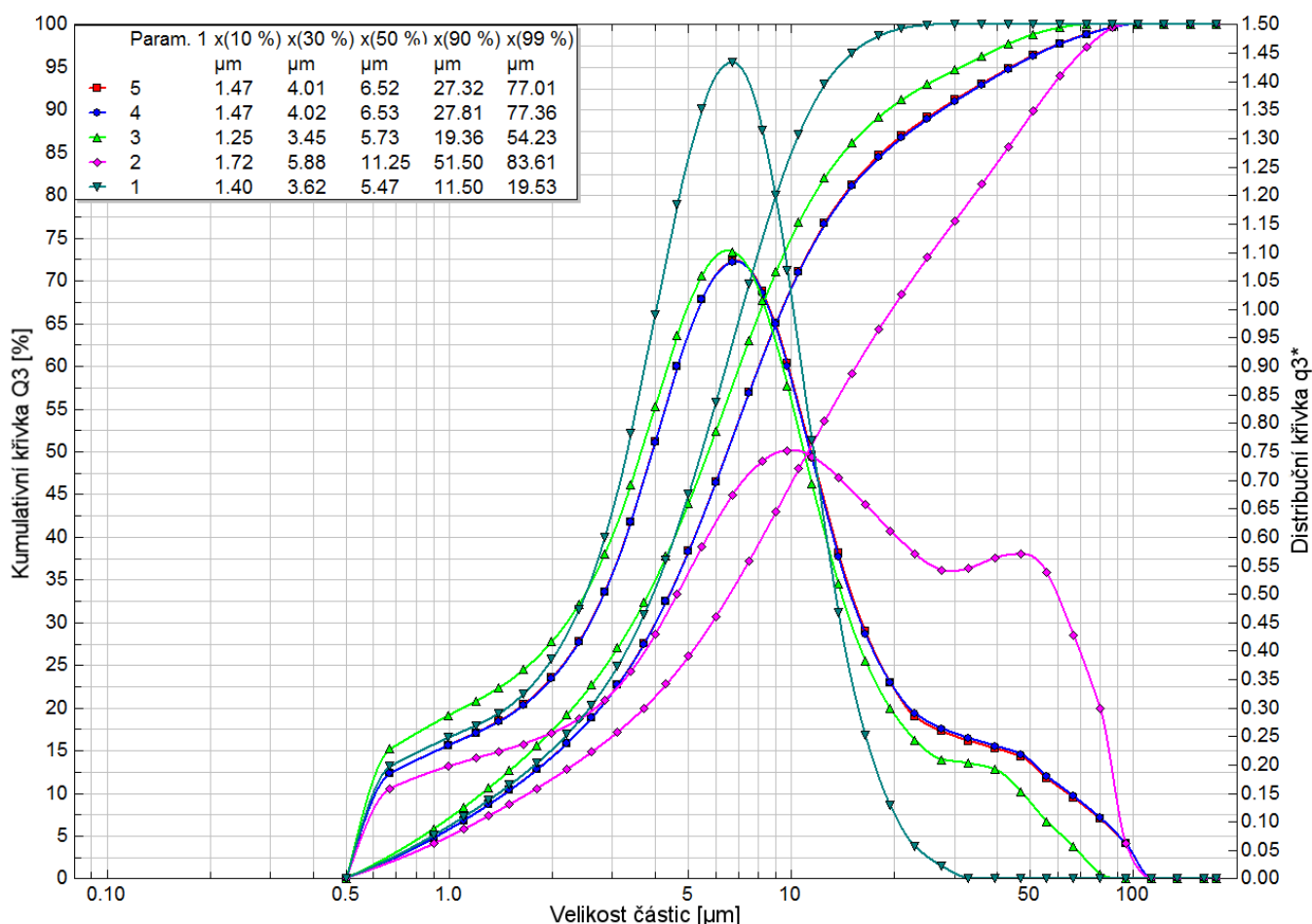
Vzorek	Al [hm %]	Ca [hm %]	O [hm %]	Na [hm %]
1	15,32	45,35	39,32	–
Odchylka	0,06	0,14	0,17	–
2	15,69	42,81	40,00	1,49
Odchylka	0,06	0,12	0,14	0,03
3	14,92	37,54	45,86	1,68
Odchylka	0,04	0,08	0,13	0,02
4	14,23	41,20	42,00	2,57
Odchylka	0,05	0,10	0,14	0,03
5	15,53	41,61	39,52	3,33
Odchylka	0,06	0,13	0,16	0,04

Přepočtené množství sodných iontů na oxidy viz tab. 10 spadalo do intervalů pro jednotlivé modifikace C₃A, zjištěných v literatuře [22]. Z hodnot je patrné, že i při druhém postupu přípravy fází dochází k odpaření Na⁺ iontů do pecní atmosféry, což zmiňuje i studie od Boikové a spol. [54]. K odpaření nedocházelo ale již v takovém množství jako při prvním postupu. Obsah sodných iontů nebyl shodný s navážkami, ale bylo dosaženo požadovaných modifikací C₃A. Bylo také zjištěno, že jejich přidávkem dochází ke snížení poměru Ca²⁺/Al³⁺ jak je patrné z tab. 9, což může být příčinou vzniku mayenitu a volného vápna u některých fází viz tab. 8.

Tab. 10: Přepočtené množství sodných iontů na oxidy a srovnání s literaturou

Vzorek	Na ₂ O vypočtené [hm %]	Struktura dle rentgenu	Na ₂ O literatura [hm %]	Struktura literatura [hm %]
1	–	kub.	0–1,0	kub.
2	2,49	kub.	1,0–2,4	kub.
3	3,10	kub. + ort.	2,4–3,7	kub. + ort.
4	4,43	ort.	3,7–4,6	ort.
5	5,51	ort. + mon.	4,6–5,7	mon.

Důležitým faktorem je také velikost částic, která má vliv na průběh hydratace. Proto byly pomocí laserové difrakce u jednotlivých vzorků naměřeny kumulativní a distribuční křivky viz obr. 14 popisující distribuci velikosti částic. Jak je z obrázku patrné, nejjemněji byl namletý vzorek 1. Jeho hlavní frakce se pohybovala kolem 7 μm a byla poměrně úzká, 99 % částic bylo menších než 20 μm. Vzorek číslo 3 měl hlavní frakci také kolem 7 μm, ale obsahoval i hrubší částice (okolo 50 μm). Vzorky 4 a 5 byly naprosto totožné, nejvíce částic mělo velikost opět 7 μm. Obsahovaly však ještě více hrubších částic než vzorek 3. Dvě frakce částic jsou patrné u vzorku 2, kdy první má maximum v 10 μm a druhá v cca 50 μm. Vyšší procento hrubších částic je u druhého vzorku dáno jeho horším mletím, pravděpodobně z důvodu většího slinutí při výpalu (1400 °C).



Obr. 14: Distribuce velikosti částic pro jednotlivé vzorky

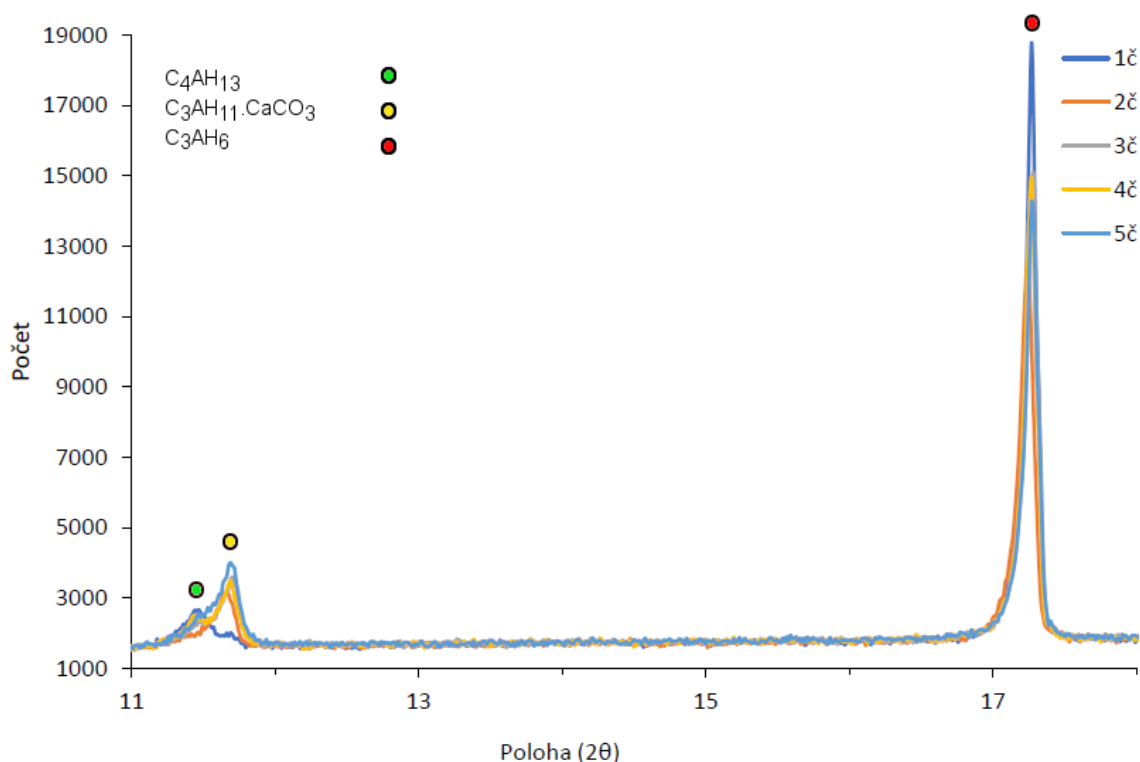
4.2 Analýza hydratačních produktů

Při hydrataci jednotlivých připravených fází C_3A byl hlavním produktem hydrát C_3AH_6 viz tab. 11. Nejvíce ho vzniklo u vzorku 1č jak je patrné i z obr. 15 a nejméně u 2č. To je dáno i velikostí částic, kdy 1č obsahuje menší částice, které hydratují rychleji a 2č je složen i z hrubších částic, u kterých reakce s vodou probíhá pomaleji. Dále u všech vzorků vznikl také $C_3AH_{11}\cdot CaCO_3$ a nízkoteplotní hydrát C_4AH_{13} . Jelikož kalorimetr není možné plně odizolovat od vnějšího prostředí (možnost průniku vzduchu přes AdMix nástavce) nelze zabránit vzniku produktů s uhlíčitany. Bayerit vznikl u vzorku 2č a 3č a přítomny byly i zbytky nezreagovaných fází, kromě vzorku 1č, který zreagoval plně.

Tab. 11: Hydratační produkty pro čisté fáze C_3A

Vzorek	1č	2č	3č	4č	5č
C_3AH_6 [hm. %]	96	80	87	86	81
$C_3AH_{11}\cdot CaCO_3$ [hm. %]	1	7	7	7	8
C_4AH_{13} [hm %]	3	1	2	3	4
C_3A-Na_2O kub. [hm. %]	–	10	1	–	–
$Al(OH)_3$ (bayerit) [hm. %]	–	2	1	–	–
C_3A-Na_2O ort. [hm. %]	–	–	2	4	3
C_3A-Na_2O mon. [hm. %]	–	–	–	–	4

*vzhledem k nedostupnosti strukturních dat, byla procenta určena jen přibližně semikvantitativní metodou



Obr. 15: Výřez z difraktogramů hydratačních produktů čistých fází C_3A

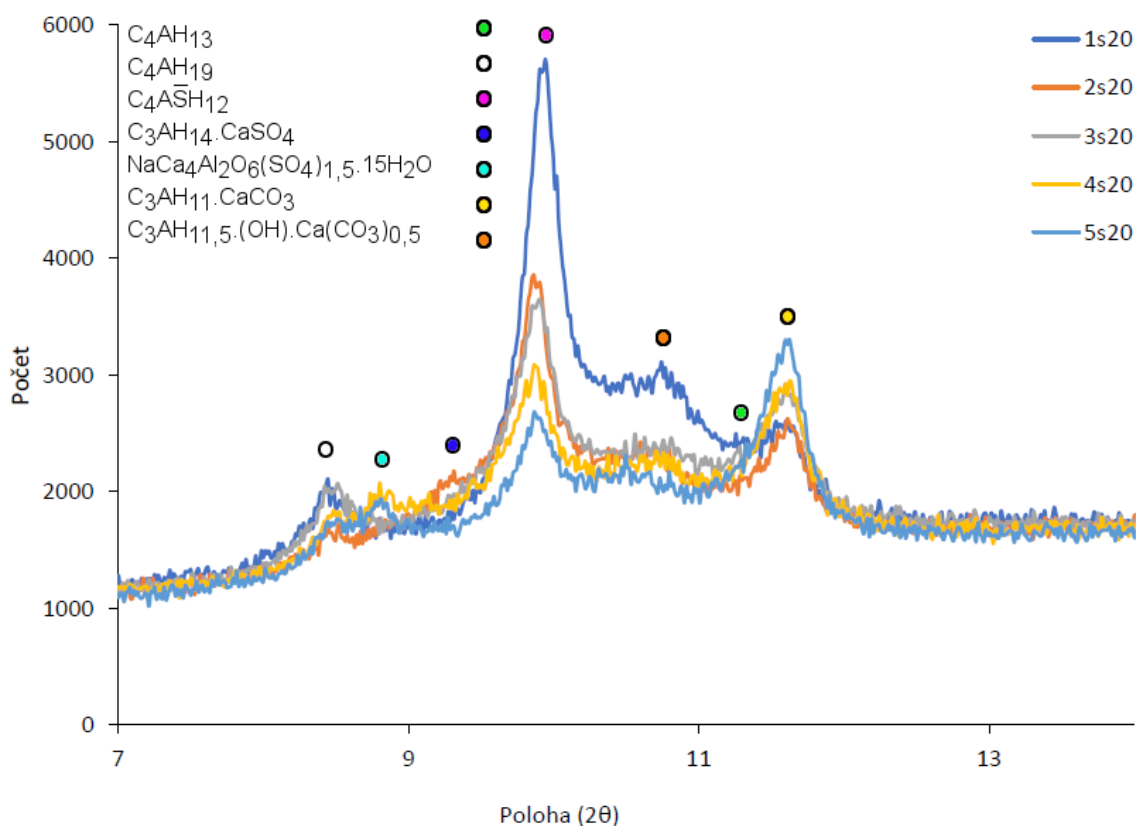
Hlavním produktem při hydrataci jednotlivých připravených fází C_3A v přítomnosti 20 hm.% sádrovce byl monosulfát viz tab. 12. Nejvíce ho vzniklo u vzorku 1s20 jak je patrné i z obr. 16 a nejméně u 5s20, což může být dáno opět distribucí částic či mechanismem hydratace. U všech vzorků došlo také ke tvorbě hydrátů C_4AH_{13} a C_4AH_{19} , vyskytovaly se i produkty s uhlíčitany a to sice $C_3AH_{11}\cdot CaCO_3$ a $C_3AH_{11,5}\cdot (OH)\cdot Ca(CO_3)_{0,5}$. Zjištěna byla také

přítomnost hydrátu C_3AH_6 u vzorků 4s20 a 5s20 a menší množství produktu $C_3AH_{14}.CaSO_4$ u vzorku 2s20, 4s20 a 5s20, jehož vznik je zmíněn i v teorii viz rovnice 17. Z obr. 17 je patrné, že zbylo poměrně velké množství nezreagovaných fází, zejména u vzorku 2s20. Nejvíce poté zreagoval vzorek 1s20, což je opět dáno distribucí velikosti částic. Detekováno bylo i malé množství produktu $NaCa_4Al_2O_6(SO_4)_{1,5}.15H_2O$ u všech vzorků kromě 1s20. Jeho vznik zaznamenala i studie od Medveščekové a spol. [55], Garcii-Lodeiry a spol. [56] či Occhipinti ve své disertační práci [57].

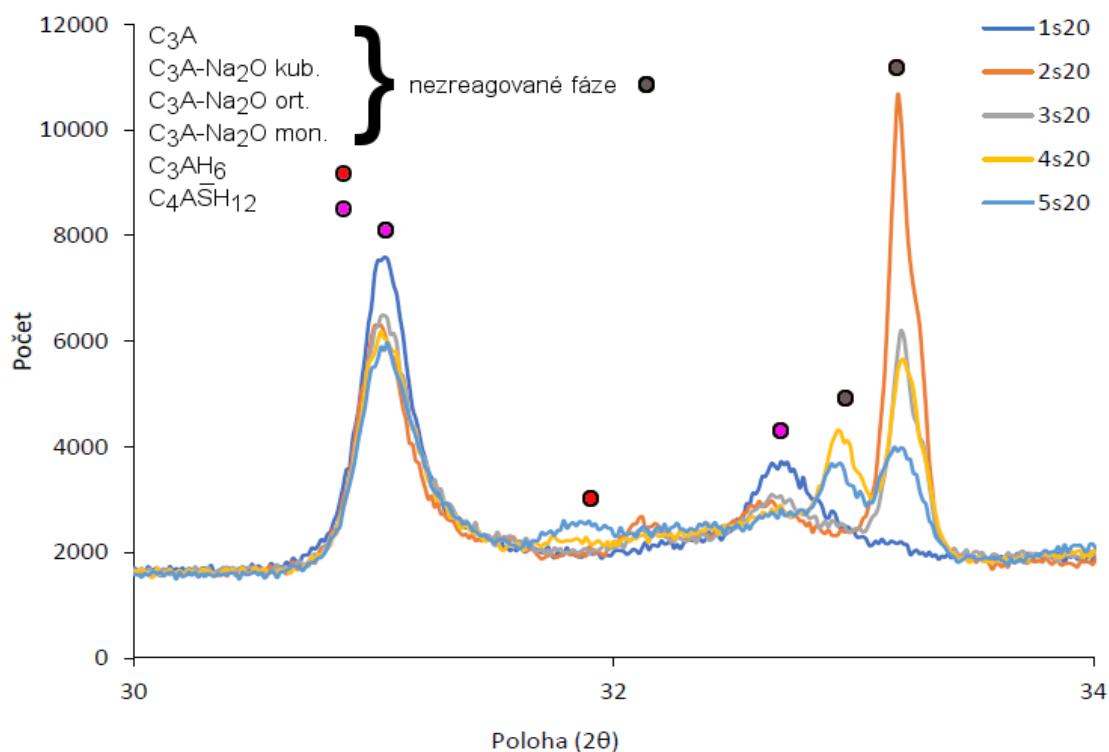
Tab. 12: Hydratační produkty pro jednotlivé fáze C_3A v přítomnosti 20 hm.% sádrovce

Vzorek	1s20	2s20	3s20	4s20	5s20
$C_4A\bar{S}H_{12}$	*****	****	****	****	****
$C_3AH_{11}.CaCO_3$	**	**	**	**	**
$C_3AH_{11,5}.(OH).Ca(CO_3)_{0,5}$	**	**	**	**	***
C_4AH_{13}	*	*	*	*	*
C_4AH_{19}	**	**	**	**	**
C_3A	*	—	—	—	—
C_3A-Na_2O kub.	—	****	***	—	—
$NaCa_4Al_2O_6(SO_4)_{1,5}.15H_2O$	—	*	*	*	*
$C_3AH_{14}.CaSO_4$	—	*	—	*	*
C_3A-Na_2O ort.	—	—	***	***	***
C_3AH_6	—	—	—	*	**
C_3A-Na_2O mon.	—	—	—	—	***

*vzhledem k nedostupnosti strukturálních dat, byla procenta určena jen přibližně; ***** (> 40 hm.%), ****(40 hm.%–30 hm.%), ***(30 hm.%–10 hm.%), **(do 10 hm.%), *(do 5 hm.%)



Obr. 16: Výřez ze začátku difraktogramů hydratačních produktů jednotlivých fází C_3A v přítomnosti 20 hm.% sádrovce



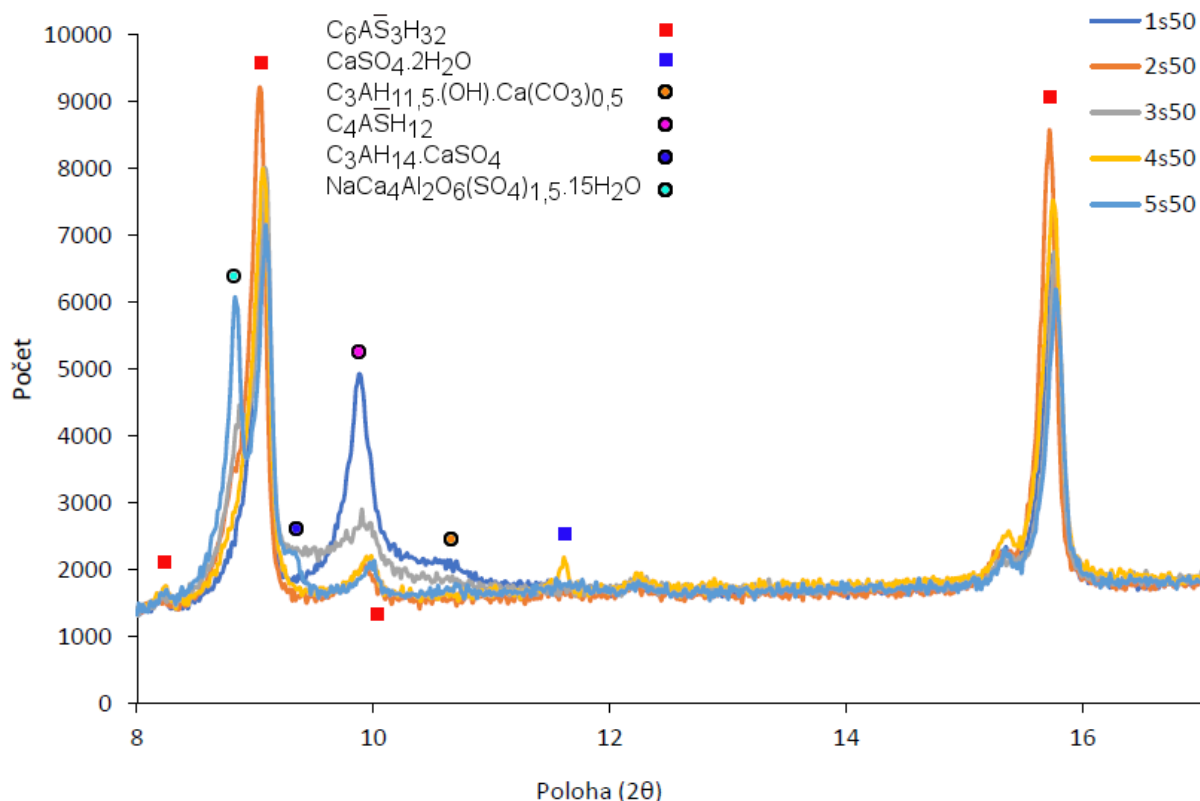
Obr. 17: Výřez ze střední části difraktogramů hydratačních produktů jednotlivých fází C₃A v přítomnosti 20 hm.% sádrovce

Při hydrataci jednotlivých připravených fází C₃A v přítomnosti 50 hm.% sádrovce vznikl jako hlavní produkt ettringit viz tab. 13. Nejvíce se ho vytvořilo u vzorku 2s50 jak je patrné i z obr. 18 a nejméně u 5s50. U vzorků 3s50 a 5s50 byl NaCa₄Al₂O₆(SO₄)_{1,5}·15H₂O dalším hlavním produktem, více zastoupeným než ettringit. Vznikl u všech vzorků kromě 1s50, u kterého byl naopak detekován vyšší obsah monosulfátu oproti ostatním hydratujícím fázím. V menším množství se vyskytoval i C₃AH₁₄·CaSO₄ (5s50), sádrovec (4s50), gibbsit (2s50, 3s50 a 5s50), C₃AH_{11,5}·(OH)·Ca(CO₃)_{0,5} (1s50, 3s50, 5s50) či uhličitán vápenatý (u všech kromě 1s50), ať již v podobě vateritu (2s50) či kalcitu (3s50, 4s50, 5s50). Přítomny byly i zbytky nezreagovaných fází, největší množství v vzorku 4s50 a poté u 2s50.

Tab. 13: Hydratační produkty pro jednotlivé fáze C₃A v přítomnosti 50 hm.% sádrovce

Vzorek	1s50	2s50	3s50	4s50	5s50
C ₆ AŠ ₃ H ₃₂ [hm. %]	58	60	42	58	34
C ₄ AŠH ₁₂ [hm. %]	37	2	6	1	–
C ₃ A [hm. %]	2	–	–	–	–
C ₃ AH _{11,5} ·(OH)·Ca(CO ₃) _{0,5} [hm. %]	3	–	2	–	1
CaCO ₃ (kal., vat.) [hm. %]	–	2	2	3	2
NaCa ₄ Al ₂ O ₆ (SO ₄) _{1,5} ·15H ₂ O [hm. %]	–	22	43	8	51
Al(OH) ₃ (gibbsit) [hm. %]	–	2	2	–	1
C ₃ A-Na ₂ O kub. [hm. %]	–	12	1	–	–
C ₃ A-Na ₂ O ort. [hm. %]	–	–	2	28	3
CaSO ₄ ·2H ₂ O [hm. %]	–	–	–	2	–
C ₃ A-Na ₂ O mon. [hm. %]	–	–	–	–	6
C ₃ AH ₁₄ ·CaSO ₄ [hm. %]	–	–	–	–	2

*vzhledem k nedostupnosti strukturních dat, byla procenta určena jen přibližně semikvantitativní metodou



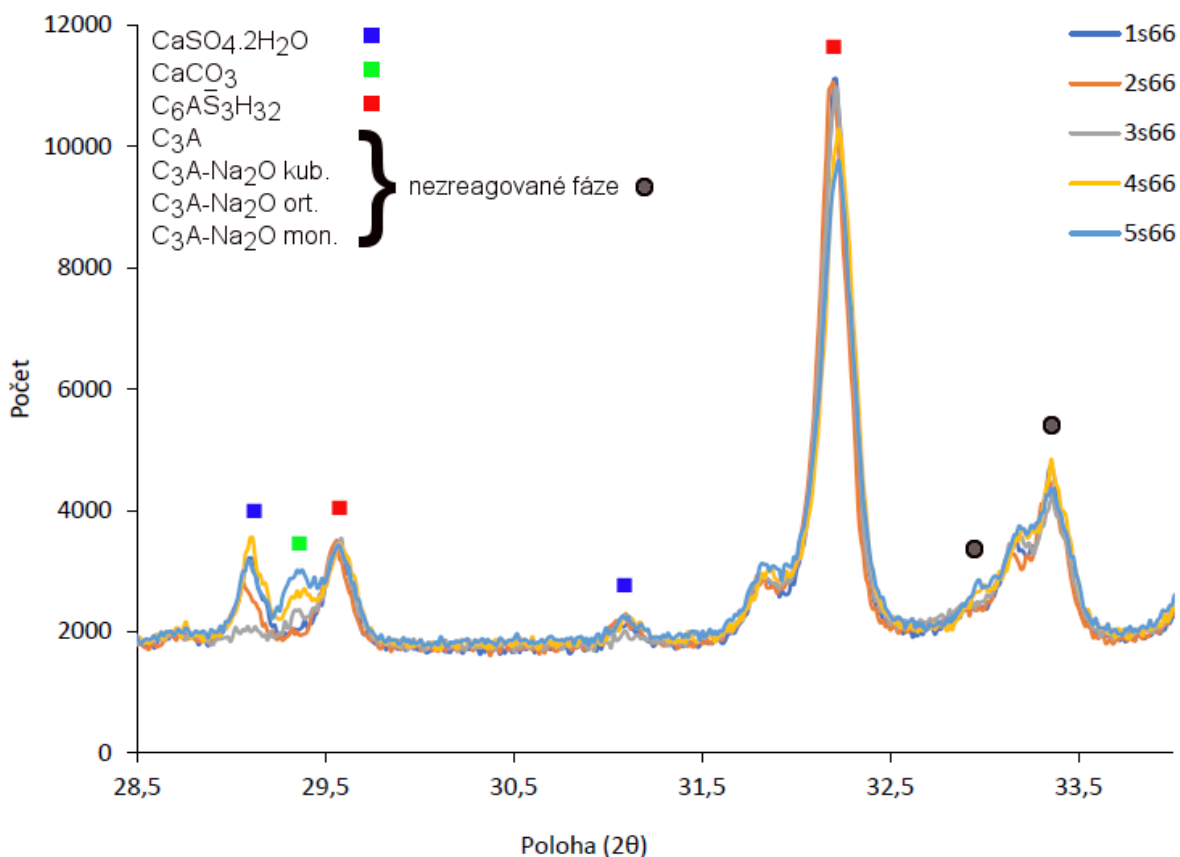
Obr. 18: Výřez z difraktogramů hydratačních produktů jednotlivých fází C₃A v přítomnosti 50 hm.% sádrovce

Hlavním produktem při hydrataci jednotlivých připravených fází C₃A v přítomnosti 66 hm.% sádrovce byl ettringit viz tab. 14. Nejvíce vznikl u vzorku 1s66 a nejméně u 5s66 jak je patrné i z obr. 19. Přestože byl obsah sádrovce spočítán na vznik čistého ettringitu, u všech vzorků byl jeho zbytek detekován v malém množství. U všech vzorků byl přítomen i uhlíčen vápenatý, ať již v podobě vateritu (1s66, 2s66) či jeho kombinaci s kalcitem (3s66, 4s66, 5s66). V malém množství se vyskytovaly i zbytky nezreagovaných fází.

Tab. 14: Hydratační produkty pro jednotlivé fáze C₃A v přítomnosti 66 hm.% sádrovce

Vzorek	1s66	2s66	3s66	4s66	5s66
C ₆ A $\bar{3}$ H ₃₂ [hm. %]	93	92	90	85	82
CaSO ₄ .2H ₂ O [hm. %]	4	4	1	7	6
C ₃ A [hm. %]	2	–	–	–	–
CaCO ₃ (kal., vat.) [hm. %]	1	1	3	3	5
C ₃ A-Na ₂ O kub. [hm. %]	–	3	2	–	–
C ₃ A-Na ₂ O ort. [hm. %]	–	–	4	5	3
C ₃ A-Na ₂ O mon. [hm. %]	–	–	–	–	4

*vzhledem k nedostupnosti strukturálních dat, byla procenta určena jen přibližně semikvantitativní metodou



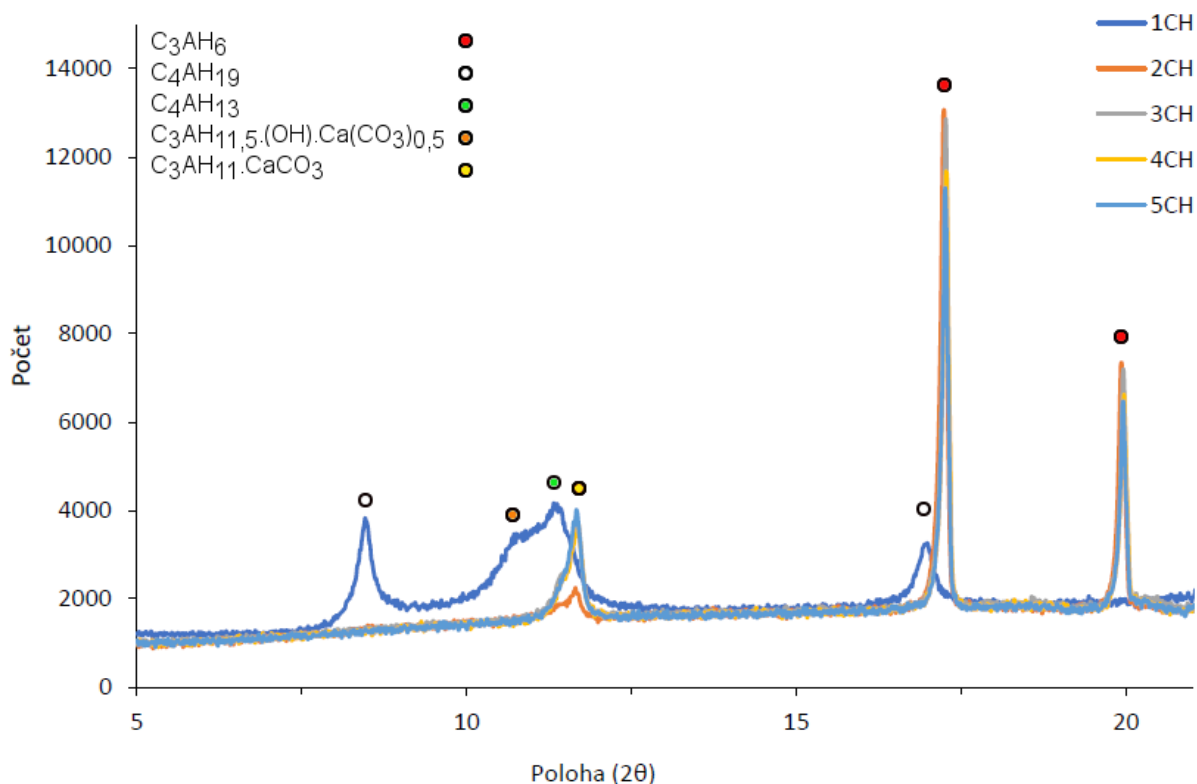
Obr. 19: Výřez z difraktogramů hydratačních produktů jednotlivých fází C₃A v přítomnosti 66 hm.% sádrovce

Hlavním hydratačním produktem v přítomnosti nasyceného roztoku portlanditu byl pro vzorek 1CH hydrát C₄AH₁₃. V poměrně větším množství vznikal i hydrát C₄AH₁₉ a produkt C₃AH_{11,5}·(OH)·Ca(CO₃)_{0,5} ale pouze pro vzorek 1CH jak je patrné i z obr. 20. U ostatních vzorků byl nejvíce zastoupen vysokoteplotní hydrát C₃AH₆ viz tab. 15, největší množství bylo detekováno u vzorku 2CH. V menším množství se vyskytoval i C₃AH₁₁·CaCO₃, C₄AH₁₃, Na₂Ca(CO₃)₂·5H₂O (2CH) a bayerit (3CH, 4CH, 5CH).

Tab. 15: Hydratační produkty pro jednotlivé fáze C₃A v přítomnosti nasyceného roztoku portlanditu

Vzorek	1CH	2CH	3CH	4CH	5CH
C ₃ AH ₆ [hm. %]	–	88	86	80	80
C ₃ AH _{11,5} ·(OH)·Ca(CO ₃) _{0,5} [hm. %]	18	–	–	–	–
C ₃ AH ₁₁ ·CaCO ₃ [hm. %]	–	2	6	7	8
C ₄ AH ₁₃ [hm. %]	48	1	3	3	3
C ₃ A-Na ₂ O kub. [hm. %]	–	6	2	–	–
C ₄ AH ₁₉ [hm. %]	30	–	–	–	–
Al(OH) ₃ (bayerit) [hm. %]	–	–	1	1	1
C ₃ A-Na ₂ O ort. [hm. %]	–	–	2	9	3
C ₃ A [hm. %]	4	–	–	–	–
C ₃ A-Na ₂ O mon. [hm. %]	–	–	–	–	5
Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ ·5H ₂ O [hm. %]	–	3	–	–	–

*vzhledem k nedostupnosti strukturních dat, byla procenta určena jen přibližně semikvantitativní metodou



Obr. 20: Výřez z difraktogramů hydratačních produktů jednotlivých fází C_3A v přítomnosti nasyceného roztoku portlanditu

4.3 Izotermická kalorimetrie

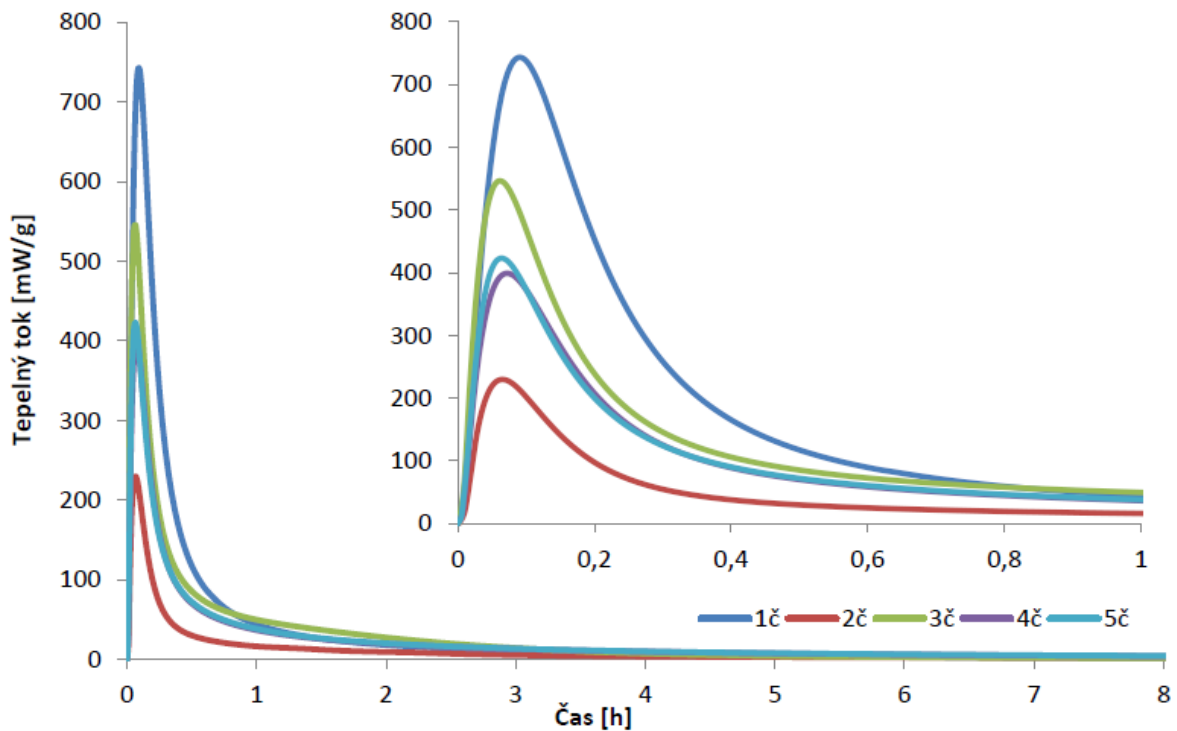
Všechny sady vzorků byly měřeny stejnou dobu. Z důvodu přehlednosti byla však celková doba 40 hod u závislosti tepelného toku na čase upravena na 8 hod. Ke každému z těchto grafů byl také přidán výřez zobrazující první hodinu hydratace neboli počátek tuhnutí.

Hydratace samostatných fází

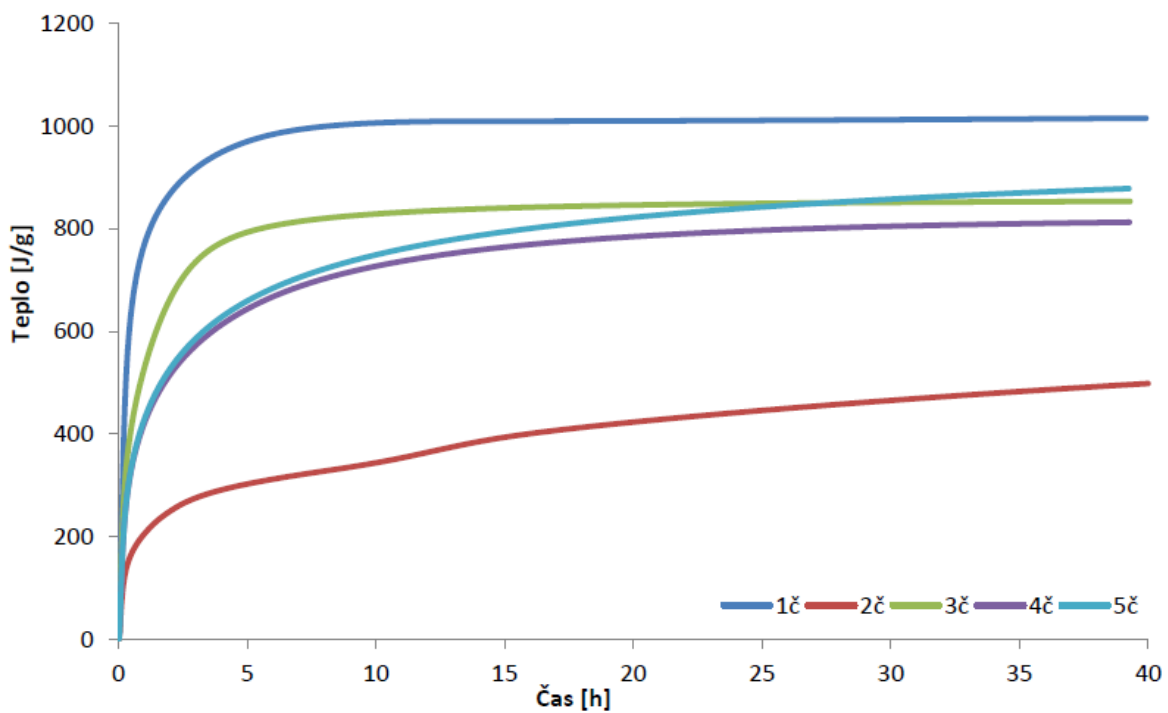
Na obr. 21 jsou znázorněny kalorimetrické křivky pro čisté vzorky C_3A . Je patrné, že hydratace nastala téměř hned po smíchání vzorků s vodou a maxima tepelného toku bylo dosaženo přibližně po 10 min. U vzorku 1č byl vývin maxima tepelného toku mírně opožděn, což může být dáno vyrovnáváním tepelného rozdílu v kalorimetru, jak zmiňuje studie od Wadsa [58]. Kdy u vzorku 1č došlo k vývinu velkého množství tepla, a tudíž vyrovnání tepelného rozdílu trvá delší dobu a způsobuje zaznamenání maxima tepelného toku později. Poté nastal pokles, jenž byl způsoben vznikem nepropustné vrstvy z hexagonálních hydrátů na povrchu zrn C_3A . Nejvyšší tepelný tok byl naměřen u vzorku 1č, následoval 3č, vzorek 5č mírně předběhl 4č a nejnižší tepelný tok vykazoval vzorek 2č. Nižší reaktivita vzorku 2č mohla být způsobena jeho větším slinutím, protože byl pálen na vyšší teplotou oproti ostatním modifikovaným fázím. Což ostatně potvrzuje i jeho distribuce velikosti částic viz obr. 14. Pokud nebudeme brát tento vzorek v potaz, pak relativně platí trend, že se zvyšujícím se obsahem sodných iontů se snižuje maximální tepelný tok.

Množství uvolněného hydratačního tepla viz obr. 22 koresponduje s informacemi poskytnutými závislostí tepelného toku na čase. Nejvíce tepla vyvinul vzorek 1č a nejméně 2č. U vzorku 1č a 3č je po cca 8 hod patrná stejná směrnice, reakce byla tedy ukončena. Naopak u zbylých lze pozorovat, že dochází stále k uvolňování tepla a hydratace tak pokračuje i po 40 hod. Výsledky byly téměř shodné se studií od Stephana a Wistuby [15], která také odpovídá článku od Boikové a spol [54]. Studie popisují, že k retardaci způsobené

určitým množstvím oxidu sodného dochází vlivem obsazení děr v C_3A struktuře za pomoci Na^+ iontů z důvodu kompenzace náboje. Obsazení děr ve středu $(Al_6O_{18})^{18-}$ kruhů způsobuje interakci s vodou obtížnější, a proto zpomaluje hydrataci během prvních hodin. Zmiňují také, že po 3 dnech hydratace je již vliv Na_2O na celkové uvolněné hydratační teplo zanedbatelný.



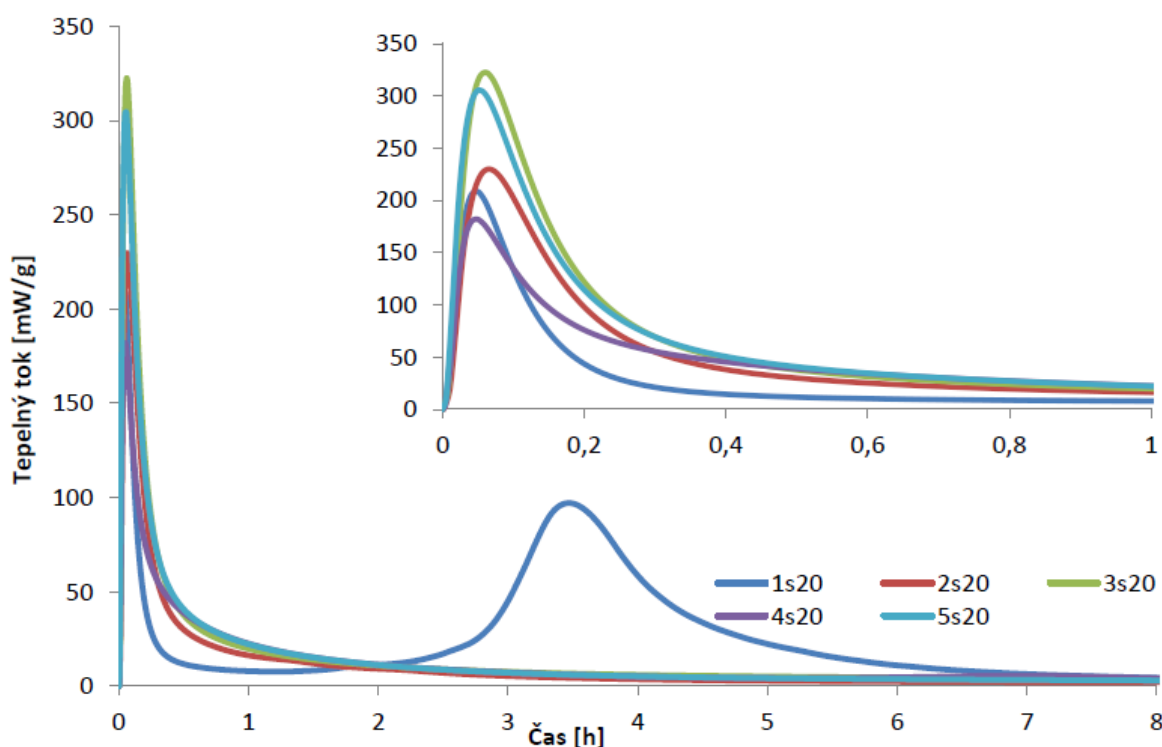
Obr. 21: Závislost tepelného toku na čase pro čisté fáze C_3A



Obr. 22: Závislost uvolněného tepla na čase pro čisté fáze C_3A

Hydratace C_3A fází s 20 hm.% sádrovce

Obr. 23 popisuje průběh hydratace jednotlivých fází v přítomnosti 20 hm.% sádrovce. Oproti čistým fázím došlo k výraznému poklesu maxima tepelného toku, zejména u vzorku 1s20 ve srovnání s 1č. To může být způsobeno nejen přidavkem sádrovce, ale také distribucí částic jednotlivých vzorků. Kdy studie od Josepha a spol. a také od Quennoz a Scrivener popisují, že hrubší částice vedou oproti jemnějším k nižším a širším píkům při stejném obsahu sádrovce [34, 42]. Naopak průběh hydratace u vzorku 2s20 je téměř totožný jako u 2č. Výsledky jsou podobné jako u studie od Stephana a Wistuby [15], kde s rostoucím obsahem Na_2O dochází k větší aktivaci první periody hydratace v přítomnosti sádrovce. Je zde zmíněno také, že vysoké množství Na_2O začleněné do krystalické struktury C_3A má negativní efekt na trvanlivost ochranné vrstvy, jenž se formuje na povrchu zrn trikalciom aluminátu. Morfologické změny v ochranné vrstvě způsobené oxidem sodným vedou k jejímu snížení a usnadní difúzi vody. Následkem je rychlé popraskání dané vrstvy a obnovení hydratace.

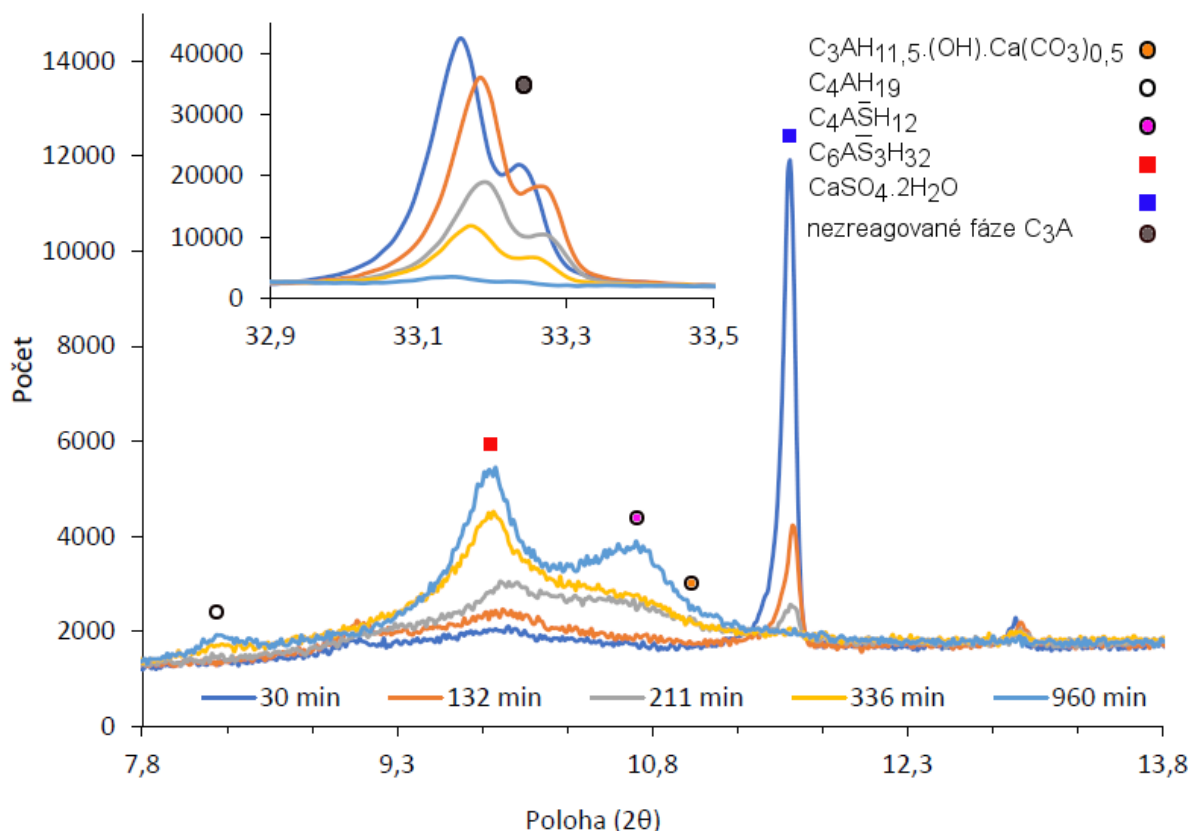


Obr. 23: Závislost tepelného toku na čase pro jednotlivé fáze C_3A v přítomnosti 20 hm.% sádrovce

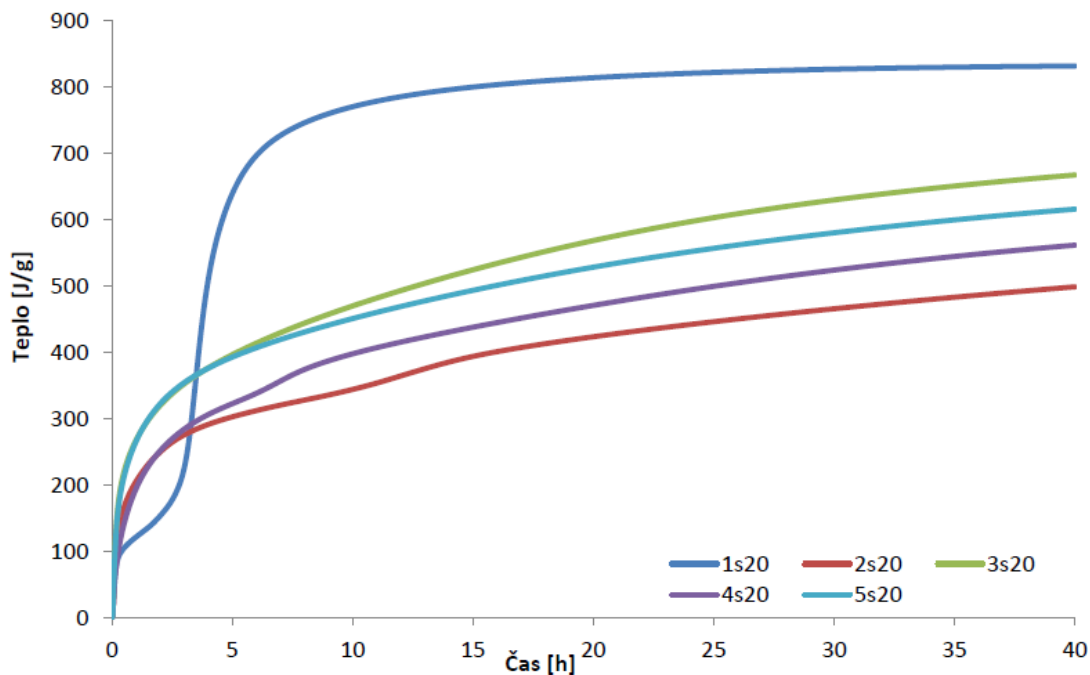
V přítomnosti sádrovce dochází nejprve na povrchu zrn ke vzniku ettringitu, který vytvoří nepropustnou bariéru, což je spojeno s uvolněním velkého množství hydratačního tepla následovaného značným snížením rychlosti hydratace. Vznik ettringitu je spojen s reakcí síranových iontů s gelovými hydráty, které vznikají na povrchu C_3A částic téměř okamžitě po styku s vodou. Při poklesu obsahu Ca^{2+} a SO_4^{2-} iontů v systému praskne vrstva ettringitu, obnoví se hydratace a dojde k přeměně AFt na AFm. To potvrzují i výsledky při zastavování hydratace vzorku 1s20 viz obr. 24, ze kterého je patrné, že druhý pík (cca 3,5 hod) u vzorku 1s20 viz obr. 23 je spojen s tvorbou monosulfátu. Při zastavování hydratace postupem času také docházelo ke snižování množství sádrovce a zbytků nezreagované fáze. Po 336 min nastalo vyčerpání sádrovce a započala tvorba hexagonálního hydrátu C_4AH_{19} . Jeho vznik byl ještě výraznější po 960 min, kdy proběhlo i vyčerpání zbytku kubického C_3A . Bohužel i přes

vlhkostní komoru nebylo možné zrealizovat stejné podmínky jako v kalorimetru, proto mohly nastat mírné odlišnosti v průběhu hydratace.

Množství uvolněného hydratačního tepla viz obr. 25 koresponduje s informacemi poskytnutými závislostí tepelného toku na čase. Hydratace vzorku 1s20 je zpočátku zabrzděna, ale později dochází k jejímu obnovení. Výsledné teplo je nejvyšší u vzorku 1s20, což je dáno jeho distribucí velikosti částic, kdy jemnější částice reagují více než hrubší. Navíc jak je patrné z obr. 17 a tab. 12 u tohoto vzorku zreagovalo největší množství připravené fáze. U ostatních vzorků lze z obr. 25 vyčíst, že jejich hydratace není po 40 hod ještě zcela ukončena.



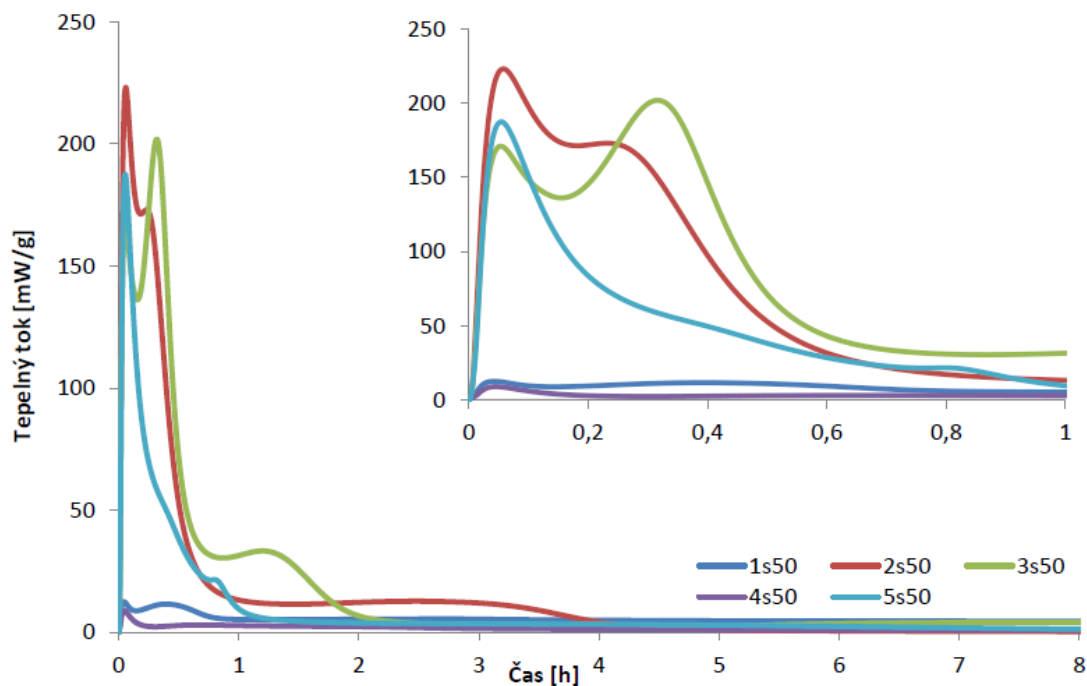
Obr. 24: Výřezy z difraktogramů produktů zastavených hydratací u vzorku 1s20



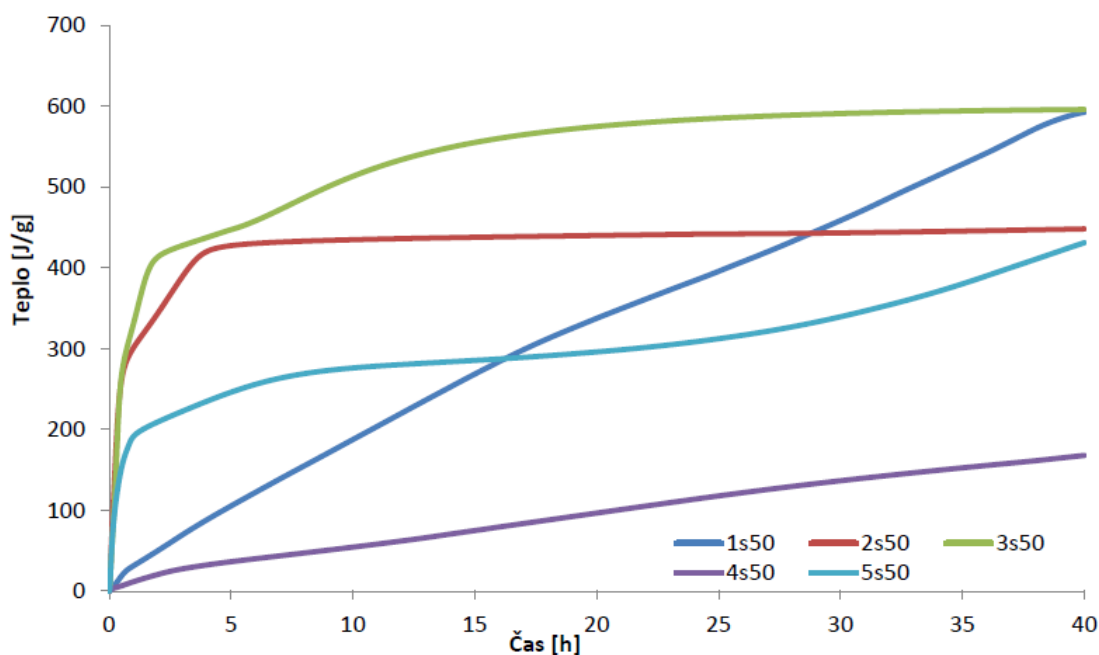
Obr. 25: Závislost uvolněného tepla na čase pro jednotlivé fáze C₃A v přítomnosti 20 hm.% sádrovce

Hydratace C₃A fází s 50 hm.% sádrovce

Na obr. 26 jsou znázorněny kalorimetrické křivky pro jednotlivé fáze v přítomnosti 50 hm.% sádrovce. Oproti hydrataci fází v přítomnosti 20 hm.% sádrovce došlo opět k poklesu maxima tepelného toku, kromě vzorku 2s50 ve srovnání s 2s20 a 2č. Pokles maxima se zvyšujícím se obsahem sádrovce v původní směsi a se současným prodloužením indukční periody viz obr. 10 uvádí i studie od Quennoz a Scrivener [34]. U vzorku 1s50 a 4s50 došlo pravděpodobně ke změně mechanismu, který byl nejspíše difúzního charakteru, jak je patrné ze strmosti závislostí uvolnění hydratačního tepla na čase u daných vzorků viz obr. 27. To může být také dáno obsahem produktu NaCa₄Al₂O₆(SO₄)_{1,5}·15H₂O, který u vzorku 1s50 nevznikl vůbec a u 4s50 jen v malém množství. U ostatních vzorků byl detekován v poměrně velkém zastoupení a tvořil tak jeden z hlavních produktů viz tab. 13. U vzorku 2s50 a 4s50 navíc zbylo větší množství nezreagovaných fází. Na obr. 27 lze vidět, že hydratace vzorků 1s50, 4s50 a 5s50 není zcela ukončena ani po 40 hod. Naopak u vzorku 2s50 nastalo ukončení po cca 5 hod hydratace a u vzorku 3s50 po cca 25 hod. Výsledné teplo je nejvyšší u vzorku 3s50, u nějž zreagovalo největší množství připravené fáze viz tab. 13.



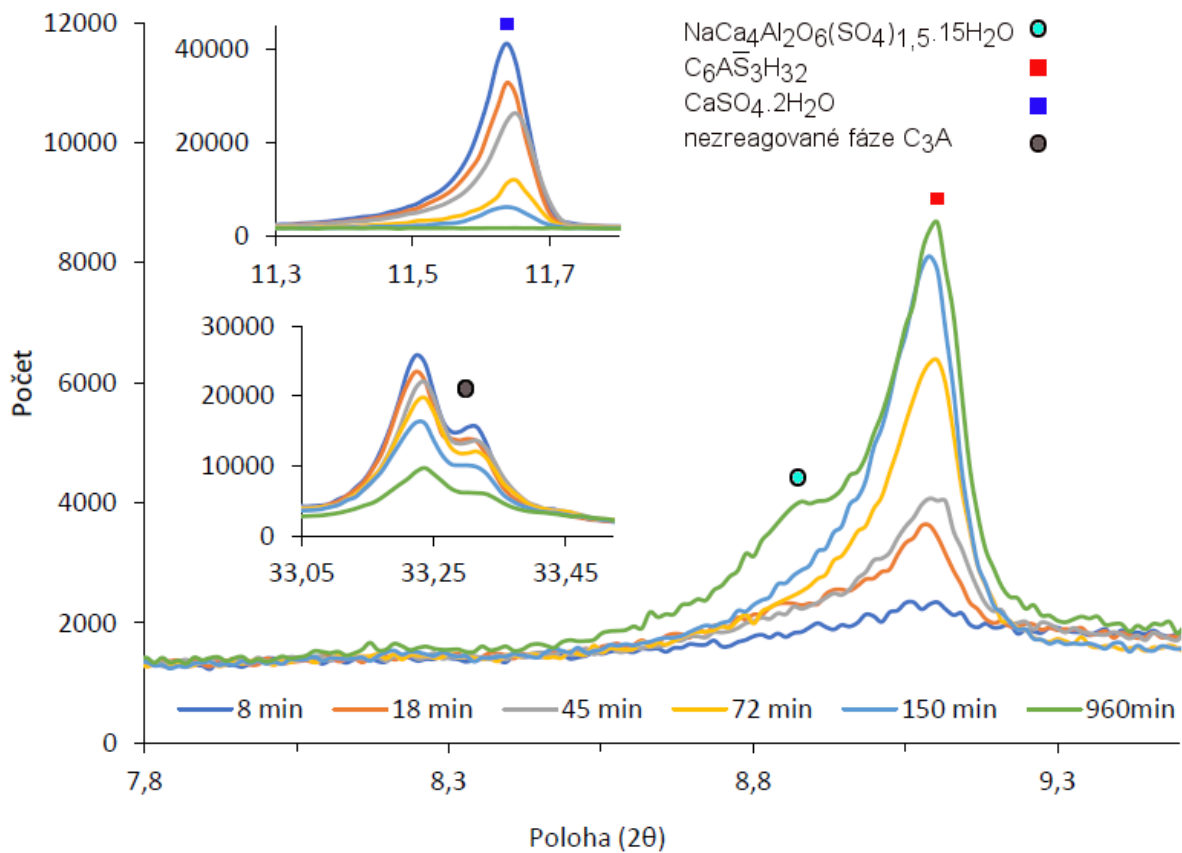
Obr. 26: Závislost tepelného toku na čase pro jednotlivé fáze C₃A v přítomnosti 50 hm.% sádrovce



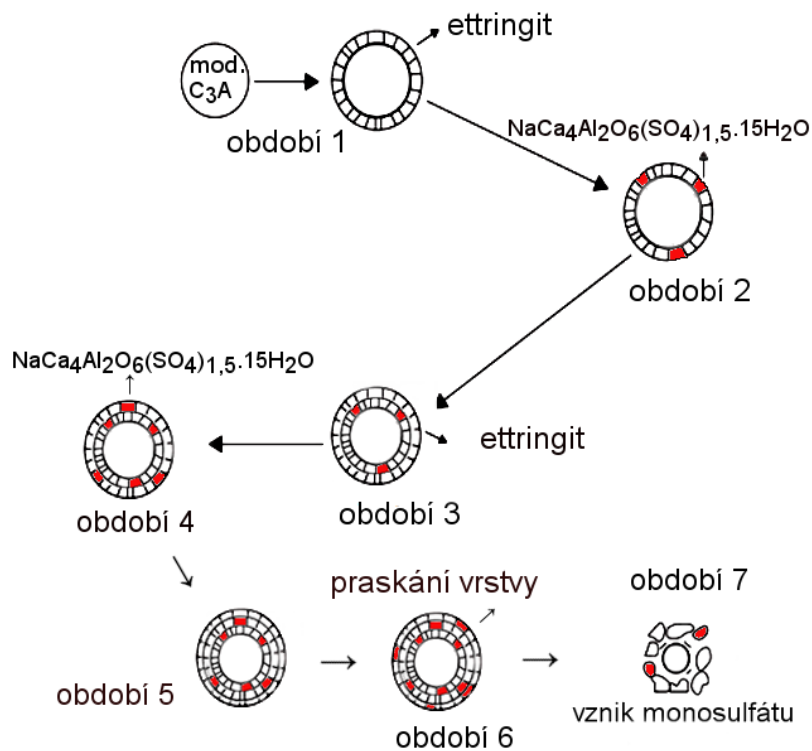
Obr. 27: Závislost uvolněného tepla na čase pro jednotlivé fáze C₃A v přítomnosti 50 hm.% sádrovce

Pro lepší pochopení průběhu hydratace bylo u vzorku 3s50 provedeno zastavení hydratace viz obr. 28. Po 8 min vznikl pouze ettringit. V 18 min byl kromě něj patrný i produkt $\text{NaCa}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, jenž se vytvářel na úkor ettringitu. Po 45 min opět došlo k tvorbě daného produktu, ale množství AFt bylo větší než v 18 min. V 72 min narostl pouze podíl trisulfátu, ale od 150 min se opět produkoval i $\text{NaCa}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ a v 960 min bylo jeho množství stejné v porovnání s trisulfátem. Při zastavování hydratace postupem času proběhlo vyčerpání sádrovce a nastal pokles množství zbytku nezreagované fáze. Po 960 min byl veškerý sádrovec vyčerpán, ale frakce nezreagované fáze stále zůstala. Možný

mechanismus průběhu hydratace vzorku 3s50 je znázorněn na obr. 29. Kdy pravděpodobně bude docházet po částečném rozpuštění modifikovaného zrna C_3A během prvního období (maximum 1. píku viz obr. 26) k tvorbě ettringitu. Následně se do jeho struktury zabudují sodné ionty a vznikne $NaCa_4Al_2O_6(SO_4)_{1,5} \cdot 15H_2O$ (období 2, za maximum prvního píku). Poté se vytvoří další vrstva ettringitu (období 3, maximum 2. píku) a proces se dvakrát zopakuje až do období 6. Období 5 tedy připadá maximum 3. píku. Na závěr všeho by mělo dojít k popraskání vrstvy a tvorbě monosulfátu, což u našeho experimentu neproběhlo vzhledem ke zvolenému krátkému času zkoumání hydratace. Malé množství monosulfátu bylo ovšem detekováno u vzorku 3s50 při původním měření průběhu hydratace za využití kalorimetru viz tab. 13. Je tedy patrné, že vznikající fáze $NaCa_4Al_2O_6(SO_4)_{1,5} \cdot 15H_2O$ bude mít velký vliv na průběh hydratace C_3A fáze. A to jak na modifikaci vznikajícího ettringitu, tak i na retardaci samotné reakce.

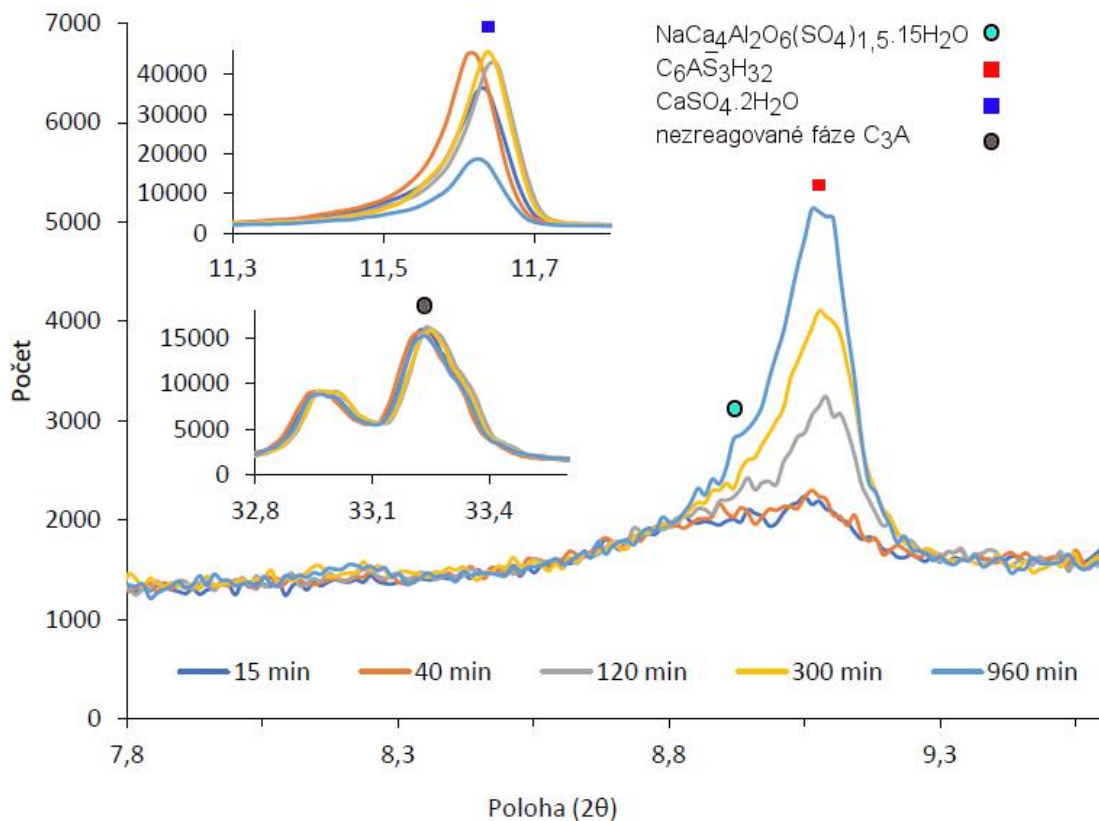


Obr. 28: Výřezy z difraktogramů produktů zastavených hydratací u vzorku 3s50

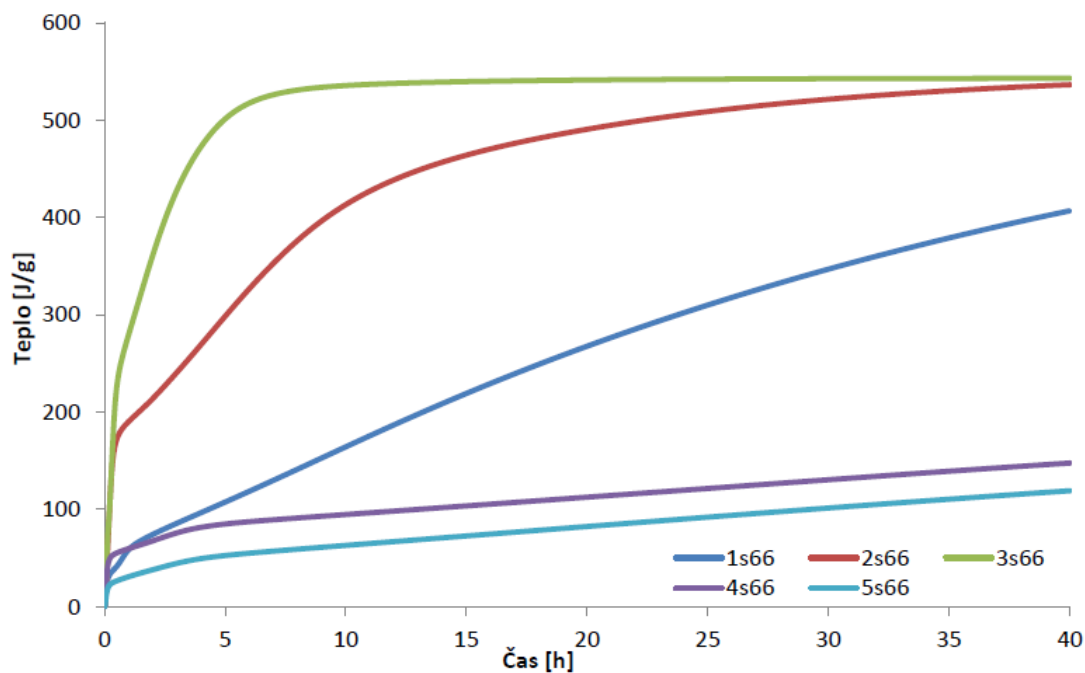


Obr. 29: Pravděpodobný mechanismus průběhu hydratace u vzorku 3s50

Provedeno bylo i zastavení hydratace u vzorku 4s50 viz obr. 30, kdy produkty byly shodné se vzorkem 3s50, ale vzhledem k malému množství produktu $\text{NaCa}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ probíhala reakce s vodou jiným mechanismem. Zbylo také poměrně velké množství nezreagované fáze a sádrovec byl přítomen i po 960 min.



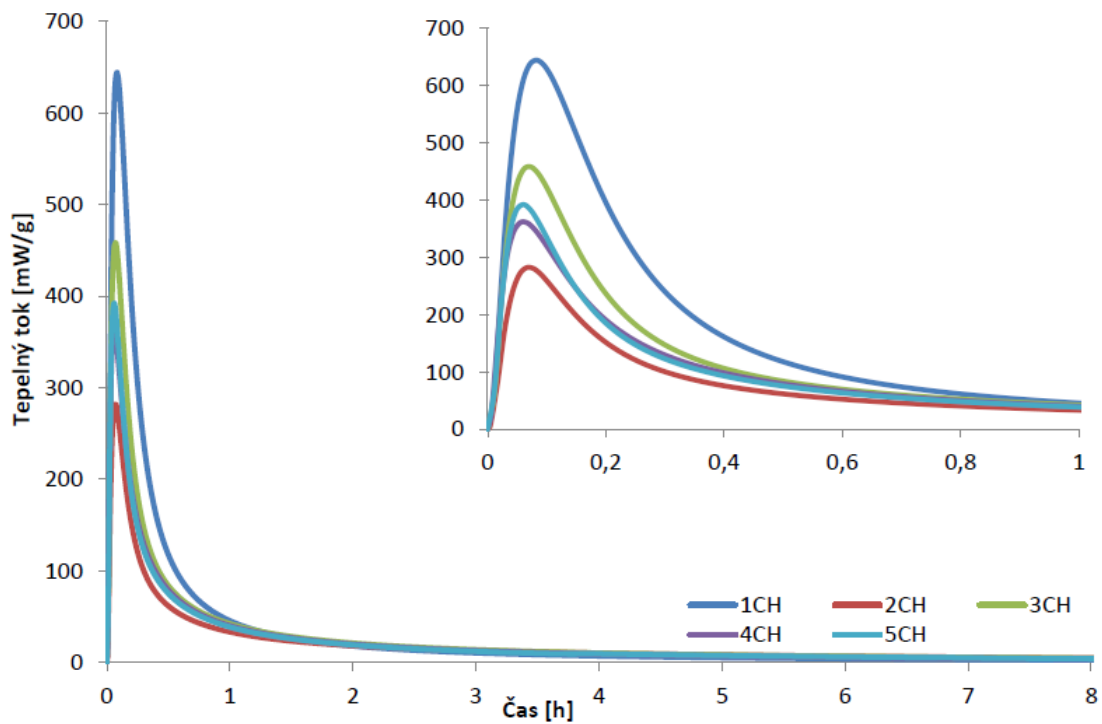
Obr. 30: Výřezy z difraktogramů produktů zastavených hydratací u vzorku 4s50



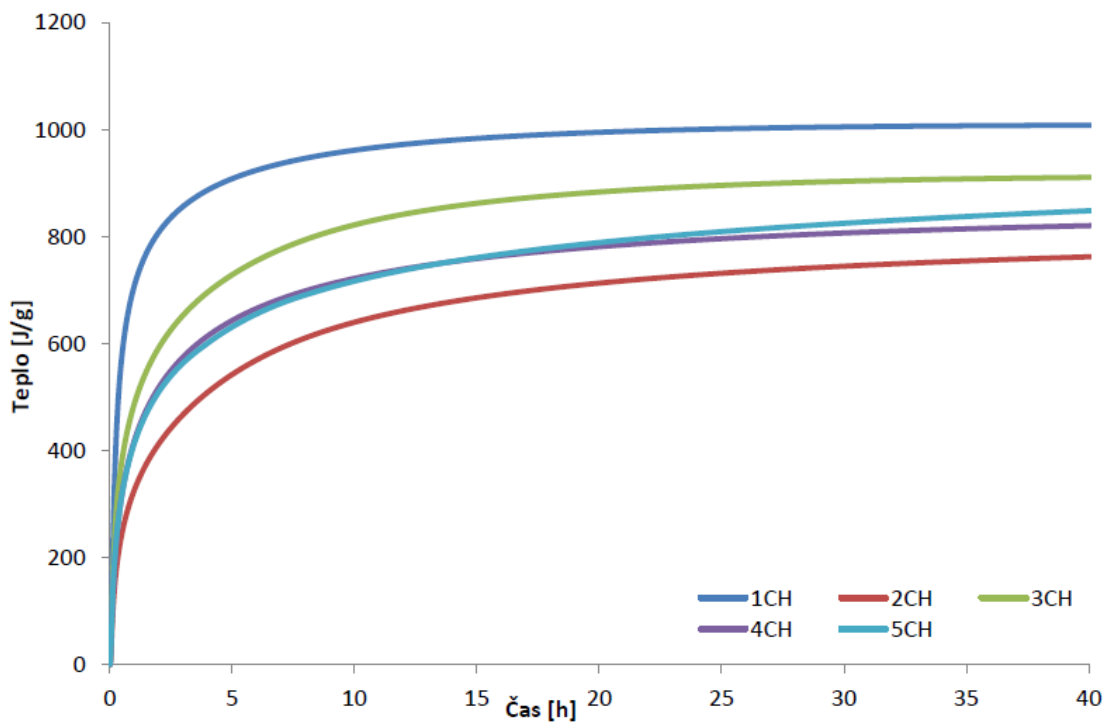
Obr. 32: Závislost uvolněného tepla na čase pro jednotlivé fáze C_3A v přítomnosti 66 hm.% sádrovce

Hydratace C_3A fází s nasyceným roztokem portlanditu

Obr. 33 popisuje průběh hydratace jednotlivých fází v přítomnosti nasyceného roztoku portlanditu. Průběh je velmi podobný jako u hydratace čistých fází, došlo ovšem k menšímu snížení maxima tepelného toku kromě vzorku 2CH. U vzorku 1CH vznikly jako hlavní produkty hexagonální hydráty C_4AH_{19} a C_4AH_{13} viz tab. 15, kdežto u zbytku vzorků byl hlavním produktem kubický hydrát C_3AH_6 a minoritně vznikal i hexagonální C_4AH_{13} , jak je tomu i v případě reakce čistých fází s vodou. Z obr. 34 je patrné, že u vzorků 1CH, 3CH a 4CH je po 40 hod již hydratace ukončena, kdežto u vzorků 2CH a 5CH stále probíhá, což je také dáno částečně distribucí velikostí částic. Největší množství uvolněného tepla bylo u vzorku 1CH, který je nejjemněji pomletý. Společně se vzorkem 3CH vykazoval také nejvíce zreagovaného množství původní fáze C_3A .



Obr. 33: Závislost tepelného toku na čase pro jednotlivé fáze C_3A v přítomnosti nasyceného roztoku portlanditu



Obr. 34: Závislost uvolněného tepla na čase pro jednotlivé fáze C_3A v přítomnosti nasyceného roztoku portlanditu

5 ZÁVĚR

Hlavní náplní práce byla příprava modifikovaných trikalciium aluminátových fází za využití sodných iontů a studium jejich hydratačních procesů a produktů. Při přípravě fází vysokoteplotní metodou docházelo k odpaření Na^+ iontů do pecní atmosféry. Obsah sodných iontů tedy nebyl shodný s navážkami, bylo ovšem dosaženo požadovaných modifikací C_3A . Výsledných pět fází tvořil čistý kubický trikalciium aluminát bez přídavku sodných iontů, kubický C_3A se sodnými ionty, kubicko-ortorombický polymorf, čistě ortorombická a nakonec ortorombicko-monoklinická modifikace. Při stanovení distribuce velikosti částic jednotlivých fází bylo zjištěno, že nejjemněji byl namletý kubický C_3A bez sodných iontů. Kubická modifikace se sodnými ionty byla vypálena na vyšší teplotu než zbylé vzorky, a proto obsahovala poměrně velké množství hrubých částic. Kubicko-ortorombický polymorf byl podobný čistě kubickému C_3A bez přídavku sodných iontů, obsahoval však i menší množství hrubších částic. Ortorombická a ortorombicko-monoklinická modifikace byly z hlediska velikosti částic totožné, obsahovaly však trochu více hrubších částic než kubicko-ortorombický polymorf.

Dále byl zkoumán hydratační průběh jednotlivých připravených fází a výsledné produkty. Nejprve byly fáze hydratovány samostatně, poté v přítomnosti 20 hm.%, 50 hm.% a 66 hm.% sádrovce, a nakonec v přítomnosti nasyceného roztoku portlanditu. Velký vliv na průběh hydratace měla distribuce velikosti částic, kdy jemnější částice reagovaly více a dříve než částice hrubé. Při hydrataci samotných fází byl hlavním produktem hydrát C_3AH_6 a minoritně vznikal i hydrát C_4AH_{13} . Bylo pozorováno, že se zvyšujícím se obsahem sodných iontů docházelo ke snižování maxima tepelného toku. Hydratace v přítomnosti nasyceného roztoku portlanditu byla velmi podobná, došlo ovšem k menšímu snížení maxima tepelného toku. U kubické fáze bez sodných iontů vznikly jako hlavní produkty hexagonální hydráty C_4AH_{19} a C_4AH_{13} , kdežto u zbytku fází byl hlavním produktem kubický hydrát C_3AH_6 a minoritně vznikal i hexagonální C_4AH_{13} , jak je tomu i v případě reakce samotných fází s vodou. Přídavkem sádrovce docházelo ve většině případů ke zbrzdění hydratace a snížení maxima tepelného toku jednotlivých fází. Při 20 hm.% sádrovce vznikal jako hlavní produkt po 40 hod hydratace monosulfát, v menší míře hexagonální hydráty, u některých vzorků i menší množství C_3AH_6 a zaznamenána byla i tvorba produktu $\text{NaCa}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Ten vznikal v poměrně velkém obsahu společně s ettringitem při reakci modifikovaných C_3A fází s vodou v přítomnosti 50 hm.% sádrovce a pravděpodobně značně ovlivňoval průběh hydratace. Hlavním produktem hydratace v přítomnosti 66 hm.% sádrovce byl poté ettringit. Jeho vznik byl předpokládán vzhledem k tomu, že přidávaný obsah sádrovce byl napočítán na vznik čistého ettringitu. Hydratace byla u některých vzorků zastavena v určitých časech, z důvodu lepšího pochopení jejího průběhu. Časy zastavení byly voleny na základě kalorimetrických křivek. Množství zreagované fáze C_3A u jednotlivých vzorků bylo z hlediska průběhu hydratace a tvorby výsledných produktů také velmi důležité.

Při porovnání dosažených výsledků je jasné, že vliv sodných iontů ve struktuře trikalciium aluminátu je značný. Ať už jde o změnu struktury samotné C_3A fáze, nebo o průběh hydratace v daném prostředí či tvorbu rozdílných hydratačních produktů. Velmi zajímavým výsledkem je pozorování tvorby krystalického produktu $\text{NaCa}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ a jeho vliv na průběh hydratace dopovaných C_3A fází. Cílem této práce byla snaha objasnit chování modifikovaných C_3A fází v čistém systému, popřípadě s přídavkem sádrovce či portlanditu. Pro komplexnější porozumění vlivu sodných iontů na průběh hydratace trikalciium aluminátu a výsledné produkty by bylo vhodné realizovat další experimenty. Například by bylo zapotřebí zjistit vliv teploty a pH na průběh hydratace, případně určit efekt modifikovaného C_3A slinutého společně s dalšími slínkovými fázemi, aby bylo možné objasnit reálné chování momentálně vyráběných portlandských cementů.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- [2] ŠKVÁRA, František. *Technologie anorganických pojiv II: užití maltovin. Koroze cementu*. Praha: VŠCHT, 1995, 184 s. ISBN 8070802251
- [3] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 8021405090
- [4] JOULAZADEH, M. a F. JOULAZADEH. *Slag; Value Added Steel Industry Byproducts*. Archives of Metallurgy and Materials [online]. 2010, 55(4) [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.2478/v10172-010-0017-1. ISSN 1733-3490. Dostupné z: <http://content.sciendo.com/view/journals/amm/55/4/article-p1137.xml>
- [5] SZKLORZOVÁ, Halina a Staněk THEODOR. *Vlastnosti směsi portlandského a hlinitanového cementu*. In: www.vustah.cz [online]. 2007 [cit. 2019-03-18]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/2319424/>
- [6] HEWLETT a John BENSTED. *Lea's chemistry of cement and concrete* [online]. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 2004, 1057 s. [cit. 2019-04-06]. ISBN 07-506- 6256-5
- [7] POPOVICS, SANDOR, *Concrete materials – Properties, Specificatoins and testing / by Sandor Popovics*. 2st ed. Park Ridge, New Jersey: Noyes Publicatons (1992); p. 12, 15, 158–165. ISBN: 0-8155-1308-9
- [8] NEWMAN J., CHOO B.S., *Advanced Concrete Technology – Constituent Materials*. Eltevick, Oxford (2003); p. 2/1–2/21. ISBN 0-7506-5103-2
- [9] MANGABHAI R.J., *Calcium Aluminate cements*. First edition (1990), 452 p., ISBN 0-4191-5200-8
- [10] SINGH, Akhilesh Kumar. *Study on The Effect of Different Sols on High Alumina Castable Refractory*. Indie, 2017. Disertační práce. National Institute of Technology, Rourkela.
- [11] *Hlinitanový cement jako pojivo konstrukčního betonu*. [online] 2007 [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: <http://www.betontks.cz/casopis/20073/48.pdf>
- [12] *Advanced Concrete Technology 1*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003. ISBN 0080489982
- [13] MÁSILKO, J. *Syntéza vysokopevnostních kompozitů na bázi anorganického cementu a polymeru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 102 s.
- [14] SVOBODA, L. a kol. *Stavební hmoty*. 3. vyd. elektronické Praha: Luboš Svoboda, 2013. 950 s. ISBN 978-80-260-4972-2
- [15] STEPHAN, Dietmar a Sebastian WISTUBA. *Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate*. Cement and Concrete Research [online]. 2006, 36(11), 2011-2020 [cit. 2019-03-27]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.06.001. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884606001669>

- [16] PARK, C.-K. *Characteristics and hydration of C12-x A7.x (CaF₂) (x = 0-1,5) minerals*. Cement and concrete research [online]. 1998, vol. 1998, no. 28 [cit. 2019-04-02]
- [17] DEL CURA G., GARCÉS P., GARCÍA ALCOCEL E. *Petrographical analysis of calcium aluminate cement mortars: Scanning electron microscopy and transmitted light microscopy*. Cement Concrete Res, 29 (1999), pp. 1881-1885
- [18] MALÁŠEK, Jiří. *By-pass rotační cementářské pece* [online]. 2007 [cit. 2019-03-18]. Dostupné z: <http://stavebni-technika.cz/clanky/by-pass-rotacni-cementarske-pece>
- [19] JIRÁSEK, J., VAVRO, M.: *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3
- [20] BARTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961
- [21] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s.: il. ISBN: 8086769399
- [22] VŠIANSKÝ, Dalibor. *Minerální složení pojiva a degradačních produktů historických i recentních betonů* [online]. Brno, 2012 [cit. 2019-03-18]. Dostupné z: <http://is.muni.cz/th/43632/prif_d/>. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Miroslava Gregerová
- [23] LOCHER, Friedrich W. *Cement: Principles of production and use*. Düsseldorf: BauTechnik, 2006, 535 s. ISBN 37-640-0420-7
- [24] ODLER, I. *Special inorganic cements*. New York: Taylor and Francis, 2000
- [25] *Analýza přechodu komunálního odpadu na palivo z odpadu*. Ministerstvo životního prostředí. [online], 2015. [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/projekty_po8_opzp_2007_2013/\\$FILE/OODP-4_6_MZP_FIN-20160810.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/projekty_po8_opzp_2007_2013/$FILE/OODP-4_6_MZP_FIN-20160810.pdf)
- [26] GEMRICH J. *Historie a budoucnost alternativních paliv a materiálů*. VÚ maltovin Praha, s.r.o., Dostupné z: <https://s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads.mangoweb.org/shared-prod/svcement.cz/uploads/2016/07/prednaska-ing-gemrich.pdf>
- [27] *By pass system in the dry process*. Infinity for cement equipment [online], [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: <https://www.cementequipment.org/production-engineering/pass-system-dry-process/>
- [28] SAITO, Shinichiro, Naoki UENO, Hiroshi HARADA, Soichiro OKAMURA a Takayuki SUZUKI, 2011. *CEMENT KILN CHILORINE/SULFUR BYPASS SYSTEM*. USA. US 7,947,242 B2. Uděleno 24. 6. 2004. Zapsáno 24. 5. 2011
- [29] BARNES, P a J BENSTED. *Structure and performance of cements*. London: Spon Press, 2002. ISBN 0-203-47778-2
- [30] KOHLHAAS, B. a Otto. LABAHN. *Cement engineers' handbook*. 4th English ed. Wiesbaden: Bauverlag, 1983. ISBN 37-625-0975-1

- [31] FUKUDA K., INOUE S. a YOSHIDA H. *Substitution of Sodium and Silicon in Tricalcium Aluminate*. Journal of the American Ceramic Society [online]. 2003, 86: 112-114. [cit. 2019-03-28]. Doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03286.x. Dostupné z: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03286.x>
- [32] OSTROWSKI, C. a ŽELAZNY, J. *Solid Solutions of Calcium Aluminates C3A, C12A7 and CA with Sodium Oxide*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2004) 75:867. [cit. 2019-04-01]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000027182.40442.fe>
- [33] SPIRATOS, N. *Superplasticizers for concrete: fundamentals, technology, and practice*. 2006. Ottawa: Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, 2003, xiii, 322 s.: il. ISBN 0-9731507-1-8
- [34] QUENNOZ, Alexandra a Karen L. SCRIVENER. *Hydration of C3A–gypsum systems*. Cement and Concrete Research. 2012, 42(7), 1032-1041. DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.04.005. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884612000920>
- [35] RAMACHANDRAN, V.S. *Concrete Admixtures Handbook Properties, Science and Technology*. 2nd ed. Burlington: Elsevier, 1996. ISBN 0815516541
- [36] FRANUS W., PANEK R., WADOWIN M. *SEM Investigation of Microstructures in Hydration Products of Portland Cement*. In: Polychroniadis E., Oral A., Ozer M. (eds) 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress. 2015 Springer Proceedings in Physics, vol 164. Springer, Cham
- [37] KIRCHHEIM, A.P., FERNÁNDEZ-ALTABLE, V., MONTEIRO, P.J.M. et al. *Analysis of cubic and orthorhombic C3A hydration in presence of gypsum and lime*. J Mater Sci (2009) 44: 2038. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3292-3>
- [38] KURDOWSKI, Wiesław. *Hydration of Clinker Phases*. In: Cement and Concrete Chemistry Dordrecht: Springer, 2014. ISBN 978-94-007-7944-0
- [39] RHEINHEIMER, Vanessa. *SULPHATE ATTACK AND THE ROLE OF THAUMASITE IN HISTORICAL CONSTRUCTIONS*. Praha, 2008. Disertační práce. ČVUT
- [40] NEVILLE, A.M. *Properties of Concrete. 4th edition*. London. 1995. 844 s. ISBN 0-582-23070-5
- [41] KIRCHHEIM, Ana, Erich RODRÍGUEZ, Rupert MYERS, Luciano A. GOBBO, Paulo M. MONTEIRO, Denise C. C. DAL MOLIN, Rui DE SOUZA a Maria CINCOTTO. *Effect of Gypsum on the Early Hydration of Cubic and Na-Doped Orthorhombic Tricalcium Aluminate*. Materials [online]. 2018, 11(4) [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.3390/ma11040568. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/4/568>
- [42] JOSEPH, Shiju, Özlem CIZER a Jørgen SKIBSTED. *A quantitative study of the C3A hydration*. Cement and Concrete Research [online]. 2019, (115), 145-159 [cit. 2019-04-09]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.017>

- [43] RHEINHEIMER, Vanessa, Sejung CHAE, Erich RODRÍGUEZ, Guoqing GENG, Ana KIRCHHEIM a Paulo MONTEIRO. *A Scanning Transmission X-ray Microscopy Study of Cubic and Orthorhombic C3A and Their Hydration Products in the Presence of Gypsum*. Materials [online]. 2016, 9(9) [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.3390/ma9090745. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/9/745>
- [44] TAM Air. TA Instruments [online]. New Castle, [cit. 2019-04-14]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/new-tam-air/>
- [45] ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ a Halina SZKLORZOVÁ. *Instrumentation in Material Engineering*. Brno, 2015
- [46] WADSO L.: *Study of cement hydration by isothermal calorimetry*. Building Materials, 2007, 1-3
- [47] ŠMEJKAL, Zdeněk. *Anorganické experimentální metody: Určeno pro posl. VŠCHT v Pardubicích*. 1. vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991, 276 s. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-85113-32-5
- [48] *Příručka pro práci v laboratořích technologie silikátů*. 4. přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 1987, 176 s.
- [49] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. I. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003, xii, 516 s.: il. ISBN 8072042831
- [50] KOT, Malgorzata. *In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO₂-based RRAM*. Německo, 2014. Disertační práce. Brandenburg University of Technology Cottbus. Vedoucí práce Thomas Schröder
- [51] ŠIMEK, Michal, Veronika GRÜNVALDOVÁ a Bohumil KRATOCHVÍL. *SOUČASNÉ METODY MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC FARMACEUTICKÝCH LÁTEK A JEJICH OMEZENÍ*. Chem. Listy [online]. 2014, (108), 50-55 [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: http://www.w.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_50-55.pdf
- [52] *LASER DIFFRACTION TESTING*. In: *Particle technology labs* [online]. USA, 2019 [cit. 2019-04-23]. Dostupné z: <https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/particle-size-distribution-analyses/laser-diffraction>
- [53] CHAUHAN, Ankur. *Deformation and damage mechanisms of ODS steels under high-temperature cyclic loading*. Německo, 2018. Disertační práce. Karlsruhe Institute of Technology
- [54] BOIKOVA, A.I., A.I. DOMANSKY, V.A. PARAMONOVA, G.P. STAVITSKAJA a V.M. NIKUSHCHENKO. *The influence of Na₂O on the structure and properties of 3CaO.A/2O₃*. Cement and Concrete Research [online]. 1977, 7(5), 483-492 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/0008-8846(77)90110-7. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884677901107>
- [55] MEDVEŠČEK, Simona, Roman GABROVŠEK, Venčeslav KAUČIČ a Anton MEDEN. *Hydration Products in Water Suspension of Portland Cement Containing Carbonates of Various Solubility*. Acta Chimica Slovenica [online]. 2006, (53), 172-179 [cit. 2019-05-06]. Dostupné z: <http://acta-arhiv.chem-soc.si/53/53-2-172.pdf>

- [56] GARCÍA-LODEIRO, I., A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a A. PALOMO. *Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker*. Revista ALCONPAT [online]. 2015, 5(1), 1-17 [cit. 2019-05-06]. DOI: 10.21041/ra.v5i1.73. ISSN 2007-6835. Dostupné z: <http://revistaalconpat.org/index.php/RA/article/view/73>
- [57] OCCHIPINTI, Roberta. *Valorization of secondary raw materials through alkali activation: study of binders based on sulfate-bearing clay and Pietra Serena sewage sludge*. Itálie, 2017. Disertační práce. Università degli Studi di Pavia.
- [58] WADSÖ, Lars. *Operational issues in isothermal calorimetry*. Cement and Concrete Research [online]. 2010, 40(7), 1129-1137 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.017. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610000864>

7 POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

AH ₃	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O
C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃ , trikalcium aluminát
Ca(OH) ₂	portlandit, CH
CaSO ₄ ·2H ₂ O	sádrovec
CA	CaO·Al ₂ O ₃ , monokalcium aluminát
CA ₂	CaO·2Al ₂ O ₃ , kalcium dialuminát
C ₁₂ A ₇	12CaO·7Al ₂ O ₃ , mayenit
C ₆ AF ₂	6CaO·Al ₂ O ₃ ·2Fe ₂ O ₃
C ₄ AF	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ , brownmillerit
CAH ₁₀	CaO·Al ₂ O ₃ ·10H ₂ O
C ₂ AH ₈	2CaO·Al ₂ O ₃ ·8H ₂ O
C ₃ AH ₆	3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O, hydrogranát
C ₄ AH ₁₃	4CaO·Al ₂ O ₃ ·13H ₂ O
C ₄ AH ₁₉	4CaO·Al ₂ O ₃ ·19H ₂ O
C ₃ AH ₁₁ ·CaCO ₃	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O
C ₃ AH _{11,5} ·(OH)·Ca(CO ₃) _{0,5}	3CaO·Al ₂ O ₃ ·Ca(CO ₃) _{0,5} ·(OH)·11,5H ₂ O
C ₃ AH ₁₄ ·CaSO ₄	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·14H ₂ O
C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	6CaO·Al ₂ O ₃ ·3SO ₃ ·32H ₂ O, ettringit, trisulfát, AFt
C ₄ A \bar{S} H ₁₂	4CaO·Al ₂ O ₃ ·SO ₃ ·12H ₂ O, monosulfát, AFm
C ₄ FH ₁₄	4CaO·Fe ₂ O ₃ ·14H ₂ O
C ₃ FH ₆	3CaO·Fe ₂ O ₃ ·6H ₂ O
C ₂ S	2CaO·SiO ₂ , belit
C ₃ S	3CaO·SiO ₂ , alit
C ₃ S ₂ H ₃	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O, afwillit
C ₅ S ₆ H ₅	5CaO·6SiO ₂ ·5H ₂ O, tobermorit
C ₆ S ₆ H	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O, xonotlit
C ₂ SH	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O, hillebrandit
EDS	energodisperzní analýza
HAC	CAC, hlinitanový cement
H	H ₂ O

hm.	hmotnostní
kal.	kalcit
kub.	Kubický
mon.	monoklinický
ort.	ortorombický
PC	portlandský cement
rtg.	rentgenové
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SKO	směsný komunální odpad
TAP	tuhá alternativní paliva
vat.	vaterit
XRD	rentgenová difrakční analýza