



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV BARYA A JEHO SLOUČENIN NA TVORBU  
A VLASTNOSTI PORTLANDSKÉHO SLÍNKU**

THE INFLUENCE OF BARIUM AND ITS COMPOUNDS ON THE FORMATION AND  
PROPERTIES OF PORTLAND CLINKER

**DIZERTAČNÍ PRÁCE**

DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Ing. Anežka Zezulová

**ŠKOLITEL**

SUPERVISOR

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

BRNO 2022

## Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů Akademický rok: 2021/22  
Studentka: **Ing. Anežka Zezulová**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.**

### Název dizertační práce:

Vliv barya a jeho sloučenin na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku

### Zadání dizertační práce:

Cílem dizertační práce je vývoj barnatého cementu a studium vlivu barya na chemické procesy při tvorbě slínku. Začleněním barya do slínkových fází se předpokládá, že cement připravený z tohoto slínku bude mít schopnost odstínit různé typy ionizujícího záření.

### Termín odevzdání dizertační práce: 3.1.2022:

-----

Ing. Anežka Zezulová  
studentka

-----

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.  
vedoucí práce

-----

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

-----

V Brně dne 1.9.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Disertační práce se zabývá studiem barnatého cementu. Barnaté cementy slouží k přípravě betonů, jež chrání před ionizujícím zářením. Do klasického cementového slínku se baryum může dostat i jako nečistota z alternativních paliv či surovin, jež se stále častěji pro výrobu slínku používají, a změnit tak strukturu a vlastnosti produktu.

V rámci práce byly studovány různé metody přípravy tohoto cementu. Barnaté cementy byly připravovány ze surovinových mouček různého složení, ale vždy se stejným postupem a teplotou výpalu. Pomocí vhodných analytických metod je v práci popsán vliv jednotlivých přísad surovinové moučky na fázové složení výsledného slínku. Dále se práce zabývá sledováním formy a umístění barya v připravených slíncích.

Několik experimentů je věnováno studiu hydratace připravených barnatých slínek, kdy je fázová transformace sledována pomocí metody RTG a doplněna o analýzy hydratačních produktů. Tímto způsobem bylo možné získat data potřebná pro popsání přípravy, výpalu a hydratace barnatých cementů s různým složením.

Práce se rovněž podrobně zabývá reálným použitím barnatých cementů. Experimentálně byly odzkoušeny a popsány schopnosti past a malt z připravených barnatých cementů odstínit různé druhy ionizujícího záření. Výsledky jsou v práci uvedeny v porovnání s referenčními vzorky, které byly připraveny z běžně používaného portlandského cementu.

## **ABSTRACT**

The work deals with the study of barium cement. Barium cements are used to prepare concrete that protects against ionizing radiation. Barium can be also present in a conventional Portland cement clinker as an impurity from alternative fuels or raw materials, which are increasingly used for clinker production, and thus change the structure and properties of the product.

Various methods of preparation of this cement were studied in this work. Barium cements were prepared from raw meals of different composition, but always with the same procedure and burning temperature. Using suitable analytical methods, the work describes the influence of individual admixtures of raw meal on the phase composition of the resulting clinker. Furthermore, the work deals with monitoring the form and location of barium in the prepared clinker.

Several experiments are focused on the study of hydration of prepared barium cements, the phase transformation is monitored by XRD and supplemented by analyses of hydration products. In this way, it was possible to obtain the data needed to describe the preparation, burning, and hydration of barium cements with different compositions.

The work also deals in detail with the real use of barium cements. The ability of pastes and mortars from prepared barium cements to shield various types of ionizing radiation was tested and described experimentally. The results are presented in comparison with reference samples, which were prepared from commonly used Portland cement.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Cement, portlandský slínek, alit, belit, baryum, surovinová moučka, ionizační záření, stínění záření, uhličitan barnatý, síran barnatý.

## **KEYWORDS**

Cement, Portland clinker, alite, belite, barium, raw meal, ionizing radiation, radiation shielding, barium carbonate, barium sulphate.

## Citace

ZEZULOVÁ, Anežka. *Vliv barya a jeho sloučenin na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku*. Brno, 2022. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Ptáček.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto dizertační práci vypracovala samostatně pod vedením prof. Ing. Petra Ptáčka, Ph.D. a školitele specialisty doc. Ing. Tomáše Opravila, Ph.D. a že jsem všechny použité literární zdroje správně a úplně citovala. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
Ing. Anežka Zezulová

## Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu dizertační práce prof. Ing. Petru Ptáčkoví, Ph.D. a školiteli specialistovi doc. Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za odborné rady, pomoc a trpělivost při zpracování dizertační práce. Dále bych ráda poděkovala RNDr. Theodoru Staňkovi, Ph.D. za předání zkušeností a pomoc s přípravou speciálních slínků a cementů a prof. Dr. Ing. Martinu T. Palou za konzultace vybraných výsledků.

V neposlední řadě patří velký dík prof. MUDr. Pavlu Šlampovi, CSc., Ing. Tomáši Procházkovi z Masarykova onkologického ústavu a Mgr. Vítu Ladányi z firmy Georadis s.r.o. za poskytnutí přístrojového vybavení a odbornou pomoc s měřením ionizujícího záření.

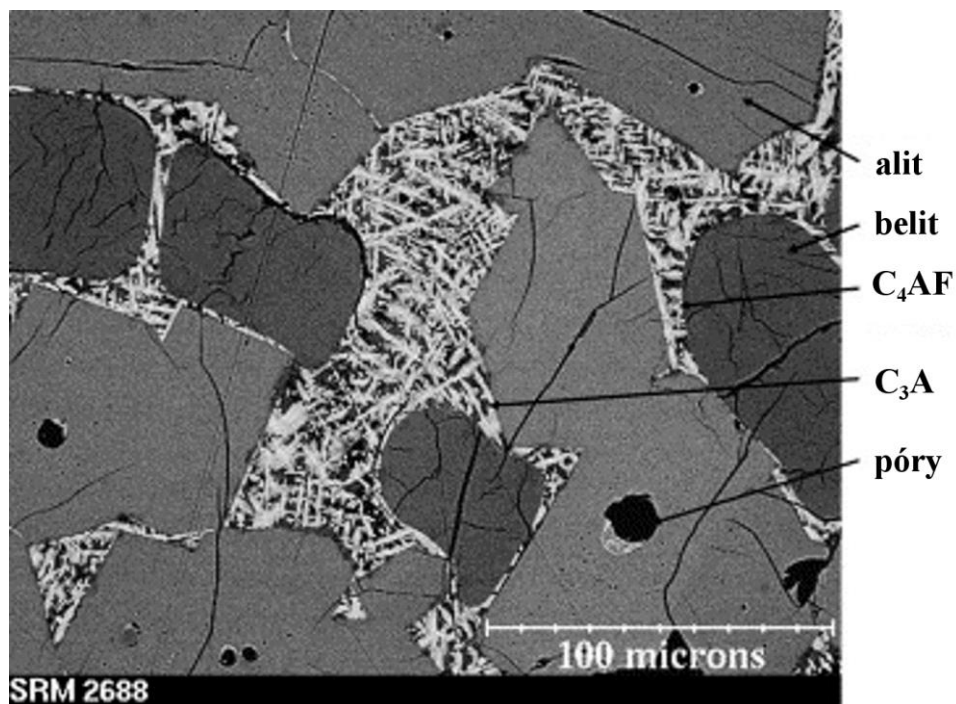
# OBSAH

1 ÚVOD.....	7
2 CÍLE PRÁCE .....	9
3 TEORETICKÁ ČÁST .....	10
3.1 Chemické a fyzikální procesy při tvorbě slínku .....	10
3.2 Vliv stopových prvků na tvorbu slínkových minerálů.....	11
3.2.1 Vliv oxidu barnatého na tvorbu slínkových minerálů.....	11
3.2.2 Vliv oxidu barnatého na tvorbu alitu.....	14
3.2.3 Vliv oxidu barnatého na tvorbu belitu.....	15
3.2.4 Nečistoty v aluminátové fázi.....	15
3.2.5 Nečistoty ve feritové fázi.....	16
3.2.6 Mikrostruktura slínku s baryem.....	16
3.3 Vliv síranů na vlastnosti portlandského slínku a cementu.....	18
3.3.1 Vliv síranů a $BaCO_3$ na odolnost vůči síranovým vodám .....	19
3.4 Hydratace cementu s baryem .....	20
3.5 Požadavky na tuhá alternativní paliva .....	21
3.5.1 Baryum v tuhých alternativních palivech .....	23
3.6 Alternativní suroviny a možný výskyt barya.....	24
3.7 Baryum a jeho toxicita.....	25
3.8 Ionizující záření a ochrana před ním.....	26
3.8.1 Radioaktivita prvků.....	26
3.8.2 Jaderné záření a jeho vlastnosti .....	27
3.8.3 Ochrana před zevním zářením.....	29
3.8.4 Stínění gama záření stavebními konstrukcemi.....	31
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	34
4.1 Použité suroviny .....	34
4.2 Základní postup přípravy vzorků .....	34
4.3 Příprava vzorků pro analýzu vlivu síranů na tvorbu slínkových fází .....	36
4.4 Příprava cementů s baryem.....	37
4.5 Analýza vlivu barya na hydrataci cementů.....	37
4.5.1 Hydratace barnatých cementů in-situ analyzována RTG difrakční analýzou.....	38
4.5.2 Vývoj hydratačních produktů dle RTG a TG-DTA s FT-IR zastavením hydratace.....	38
4.6 Metoda rovnovážného výpalu.....	38
4.7 Analýzy připravených vzorků.....	41
4.7.1 Stanovení fázového složení slínků metodou mikroskopické bodové integrace .....	41
4.7.2 Stanovení fázového složení RTG Rietveldovou analýzou .....	41
4.7.3 Chemická analýza.....	42
4.7.4 Rastrovací elektronový mikroskop.....	42
4.7.5 Termogravimetrická a diferenční termická analýza s analýzou odchozích plynů.....	45
4.7.6 Izotermická kalorimetrie.....	45

4.7.7 Stanovení základních vlastností cementů .....	46
4.8 Zkouška odstínění různých typů ionizujícího záření .....	46
4.8.1 Příprava testovacích tělísek pro zkoušku odstínění záření.....	47
4.8.2 Objemová hmotnost a efektivní protonové číslo.....	48
4.8.3 Měření odstínění ionizujícího záření .....	48
5 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	52
5.1 Slínky vypálené metodou rovnovážného výpalu .....	52
5.2 Výpal slínek s baryem .....	54
5.3 Slínky 0B, 4C, 4S pro přípravu cementů .....	56
5.3.1 Stanovení fázového složení slínek.....	57
5.3.2 Chemická analýza slínek a základní surovinové moučky.....	59
5.4 Analýza vlivu síranů na tvorbu slínkových fází .....	60
5.5 Vlastnosti cementů.....	65
5.5.1 Stanovení měrné hmotnosti, povrchu, normální konzistence, tuhnutí a objemové stálosti dle normy.....	65
5.5.2 Stanovení pevností.....	65
5.6 Hydratace slínek, cementů a malt.....	66
5.6.1 Hydratace slínku a cementu s baryem ve formě BaSO <sub>4</sub> .....	66
5.6.2 Složení cementových past a maltovinových těles.....	75
5.7 Přítomnost barya ve slínkových fázích a hydratovaných cementech (EDS).....	76
5.7.1 Slínek bez barya 0B .....	76
5.7.2 Barnatý slínek 4C .....	78
5.7.3 Barnatý slínek 4S.....	83
5.7.4 Cementová pasta bez barya P-CEM I .....	85
5.7.5 Cementová pasta s baryem P-4C.....	87
5.7.6 Cementová pasta s baryem P-4S .....	89
5.8 Zkouška odstínění záření .....	91
5.8.1 Etapa I.....	91
5.8.2 Etapa II.....	93
6 ZÁVĚR.....	98
7 CITOVANÁ LITERATURA .....	100
POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY .....	109

# 1 ÚVOD

Portlandský cement je nejrozšířenějším hydraulickým pojivem na světě. Hlavní složkou cementu je slínek, jenž se skládá ze čtyř hlavních technických fází, kterými jsou alit ( $C_3S$ ), belit ( $\beta$ - $C_2S$ ) a mezerní hmoty tmavé ( $C_3A$ ) a světlé ( $C_4AF$ ). Na Obr. 1 jsou tyto fáze pro názornost zobrazeny na slínkovém nábrusu pomocí zpětně odražených elektronů rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM). Portlandský cement smícháním s vodou hydratuje, produkty hydratačních reakcí vytvářejí stále hustší a pevnější síť, cementová pasta tuhne, tvrdne, až získá vysoké pevnosti a dlouhou objemovou stabilitu po vytvrnutí. Zásadní dopad na tyto vlastnosti má právě fázové složení, nikoliv chemické. Distribuce, množství jednotlivých fází, velikosti zrn a reaktivita jsou ovlivněny jak režimem výpalu a chlazení, tak vstupními surovinami, zejména pak chemickým a mineralogickým složením, distribucí velikosti částic a homogenizací. Ke změně fázového složení může dojít i přítomností nepatrného množství cizího prvku. Například obsah  $P_2O_5$  vyšší než 0,2 % způsobuje pokles krystalizace alitu a nad 2,5 % zvyšuje i přítomnost volného vápna. [1]



**Obr. 1**

*Slínkové fáze zobrazené zpětně odraženými elektrony na rastrovacím elektronovém mikroskopu [2]*

Dle požadované aplikace jsou připravovány cementy se speciálními vlastnostmi. Mezi nejznámější patří cement silniční s limitovaným obsahem  $C_3A$  ve slínku (pod 8 %) a s pevností v tahu za ohybu minimálně 6,5 MPa. Hlinitanový cement byl dříve používán ke konstrukčním účelům pro jeho rychlý nárůst pevností. Díky konverzi hydrohlinitanů vápenatých však dochází ke změně struktury, jež se stává poréznější a ztrácí pevnost. Nyní je tedy využíván jen pro výrobu žabetonu nebo jako přísada do některých suchých maltových směsí



pro urychlení nástupu tuhnutí. [3] Dalšími speciálními cementy jsou síranovzdorný, rozpínavý, bílý, cement s nízkým obsahem alkálií či další cementy upravené přísadami.

Tato práce se zabývá přípravou speciálního cementu – barnatého. Sledován je vliv barnatých sloučenin na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku, potažmo cementu, jež jsou k surovinové moučce přidávány v odstupňovaném množství. Dříve se baryum v průmyslovém slínku prakticky vůbec nevyskytovalo. V dnešní době však stoupá podíl tuhých alternativních paliv v cementářských pecích [4] a stále více je ve výzkumu kladen důraz na náhradu klasických surovin pro výrobu slínku za jejich alternativy. [5] Existují přísná pravidla pro použití alternativních paliv i surovin, avšak i malé množství nežádoucí sloučeniny může inkorporovat do slínkových fází a ovlivnit vlastnosti výsledného produktu, zvláště pokud je jeho množství koncentrováno v části materiálu. Jedním z příkladů může být síran barnatý, jenž je jako pigment a optický zjasňovač používán hojně v barvách a papírnictví, baryum se však může vyskytovat i v PVC v množství až tisíců ppm ve formě stabilizátorů jako stearát či laureát barnatý. [6] Studium vlivu barya na portlandský slínek by mělo pomoci při řešení problematického použití alternativních paliv, jež ovlivňuje kvalitu slínku, respektive cementu.

Cement s obsahem barya je také možné využít jako pojivo odolávající různým typům záření. [7] Výzkum v oblasti nukleární chemie je neustále rozvíjeným a diskutovaným tématem, a proto by i možnosti, jak odstínit ionizační záření, měly být z hlediska ochrany obyvatelstva studovány. Dosavadní výzkum se v oblasti maltovin převážně věnoval barytovým omítkám či barytovým betonům, kde se baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) používá jako kamenivo v betonu. [8] Řešením by však mohly být i cementy s baryem zabudovaným přímo v krystalických mřížkách slínkových minerálů. Lze předpokládat, že se tím dosáhne rovnoměrnějšího rozložení barya v betonu, a tedy i efektivnějšího stínění při nižší koncentraci barya. Nevýhodou oproti použití barytu jako kameniva do betonu však může být negativní ovlivnění tvorby hlavní slínkové fáze – alitu. [9]

## 2 CÍLE PRÁCE

Cílem dizertační práce je vývoj barnatého cementu a studium vlivu barya na chemické procesy při tvorbě slínku. Začleněním barya do slínkových fází se předpokládá, že cement připravený z tohoto slínku bude mít schopnost odstínit různé typy ionizujícího záření. Konkrétními cíli dizertační práce jsou:

- 1) Literární rešerše – zabývající se zjištěním současného stavu výzkumu v oblasti vlivu sloučenin barya na portlandský slínek, zejména však na tvorbu základní fáze – alitu. Dále jsou pak sledovány změny ve vlastnostech cementu i betonu připraveného ze slínku s obsahem barya. Popsán je i vliv síranů, jelikož je k přípravě surovinové moučky použit i síran barnatý.
- 2) Příprava slínků s odstupňovaným množstvím barya ve formě uhličitanu a síranu barnatého – receptury jsou vybrány na základě výsledků z diplomové práce, kde byly připraveny koncentrační řady do 5 hm. % BaO ve slínku.
- 3) Sledování vlivu barya a jeho sloučenin (uhličitanu a síranu) – jakým způsobem baryum ovlivňuje vznik slínku, zda dochází ke změně fázového složení, jak je ovlivněna reaktivita surovinové moučky. Zejména je sledován vliv na tvorbu základní fáze – alitu. Dále je sledováno, k jakým změnám dochází v závislosti na použitém zdroji barya a v té souvislosti ovlivnění vzniku slínkových fází sírany.
- 4) Příprava cementů z vybraných slínků s baryem a sledování jejich technologických vlastností dle ČSN 196 pro následné určení možností aplikace. Dále pak sledování hydratačních vlastností těchto barnatých slínků a cementů.
- 5) Testování materiálu na odstínění různých typů ionizujícího záření – příprava zkušebních vzorků z cementové pasty použitím připravených cementů s obsahem barya. Proověření a porovnání schopností odstínit různé typy ionizujícího záření. Hledání a ověřování možností uplatnění dosažených znalostí v praktickém použití.

Při řešení těchto cílů jsou využívány poznatky z diplomové práce [10] s názvem *Vliv oxidu barnatého na vlastnosti portlandského slínku*. Práce vznikla v roce 2014 a obsahuje základní poznatky vlivu oxidu barnatého na portlandský slínek.

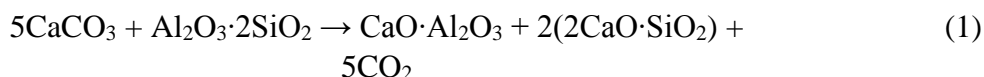
### 3 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část práce je rozdělena do čtyř částí. První část je věnována současným poznatkům týkajících se vlivu oxidu barnatého na tvorbu slínkových minerálů. Druhá část se zabývá působením síranů na vlastnosti portlandského slínku a cementu. V třetí části je zkoumána hydratace cementu s baryem. Čtvrtá část je zaměřena na základní informace týkající se ionizujícího záření, ochrany před zářením a dosavadního výzkumu stínících materiálů, zejména pak stavebních.

#### 3.1 Chemické a fyzikální procesy při tvorbě slínku

Výpal slínku probíhá tepelným zpracováním surovinové moučky při stoupající teplotě až k1450 °C. Při postupně rostoucí teplotě dochází k různým typům fyzikálních a chemických procesů, jež vedou až k tvorbě slínkových minerálů. Obr. 2 zobrazuje reakce probíhající v průběhu výpalu. Ztráta žíháním v průběhu výpalu je dána zejména odcházejícím oxidem uhličitým z rozkladu vápence, dále pak dehydroxylací jílových minerálů.

K odpaření vody dochází při 100 °C a trvá do asi 200 °C, při suchém procesu se množství vody pohybuje okolo 1 hm. %. [11] Chemicky vázaná voda v jílových minerálech a hydroxylové anionty odchází mezi 500 °C a 700 °C. Rozpadem krystalové mřížky jílových minerálů se zbylé složky stávají obzvláště reaktivní. Ztrátou chemicky vázané vody v kaolinitu je získán metakaolin, jenž je velice reaktivní a vstupuje do reakce s CaO, resp. CaCO<sub>3</sub>. Reakce probíhá od asi 700 °C a je uvedena v rovnici (1).



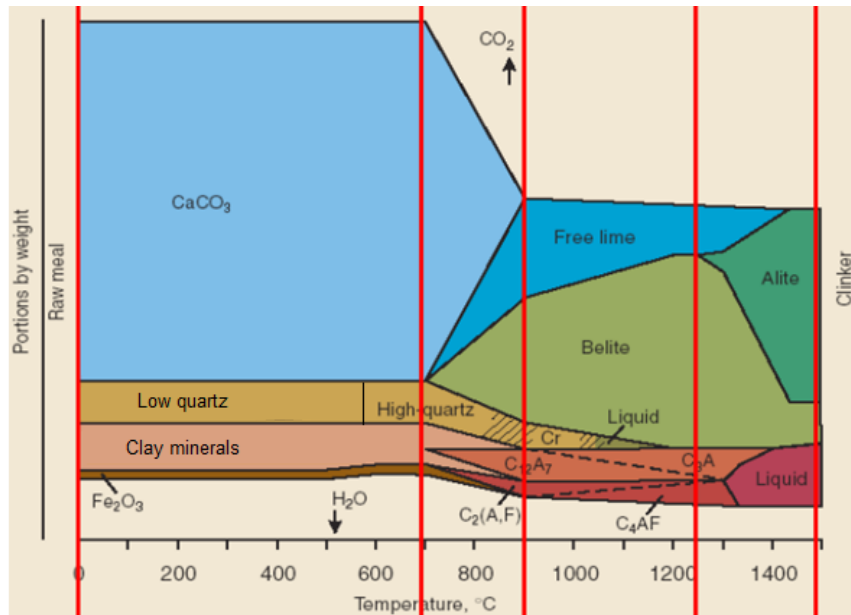
Prvními produkty reakcí v pevném stavu jsou tedy C<sub>2</sub>S a CA. Kalcinace neboli rozklad uhličitánu vápenatého probíhá za přítomnosti reakčních partnerů SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> již od asi 550 °C. Rychleji však kalcinace probíhá od 700 °C. Další reakcí CA s volným CaO může vznikat metastabilní C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (mayerit), jenž nad teplotou 900 °C zpravidla přechází na C<sub>3</sub>A. [12] C<sub>2</sub>S se tvoří až do 1200 °C. Zároveň s CA se tvoří C<sub>2</sub>F, postupně i C<sub>2</sub>A, vzniká tedy fáze C<sub>4</sub>AF. Při vyšším množství CaO v důsledku rozkladu CaCO<sub>3</sub> vzniká C<sub>3</sub>A, reakce probíhá od asi 900 °C a je uvedena v rovnici (2). [11], [13], [14]



Do teploty asi 800 °C obsah volného vápna nepřevyšuje 2 hm. %. Nad teplotou 800 °C parciální tlak CO<sub>2</sub> dosáhne atmosférického tlaku a množství volného vápna stoupne na hodnotu 15 až 20 hm. %. Rozklad CaCO<sub>3</sub> probíhá mnohem rychleji než tvorba nových vápenatých sloučenin. Nad 1200 °C začne obsah volného vápna opět klesat díky tvorbě C<sub>3</sub>S z C<sub>2</sub>S a volného vápna, viz rovnice (3), tato reakce je výrazně podporována taveninou, jež se objevuje od 1250 °C, výrazněji pak od 1300 °C. Vznik taveniny je podporován přítomností Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alkáliemi, příp. dalšími příměsemi. [11]



Při rychlém chlazení přechází tavenina na skelnou fázi, při pomalém  $C_3A$  vykrytalizuje, navíc vykrytalizuje i  $MgO$ , jenž pak pomalu hydratuje, rozpíná se a způsobuje popraskání zatuhlého cementu (hořečnaté rozpínání cementu). V extrémně pomalém chlazení dochází ke zpětnému rozpuštění  $C_3S$  za vzniku  $C_2S$  a volného vápna. Dostatečně rychlé chlazení je třeba i pro zamezení přeměny  $\beta-C_2S$  na  $\gamma-C_2S$ , který nemá hydraulické vlastnosti. [13] Alkalické sírany, pokud jsou přítomny, kondenzují odděleně v průběhu chlazení. [1]



**Obr. 2**

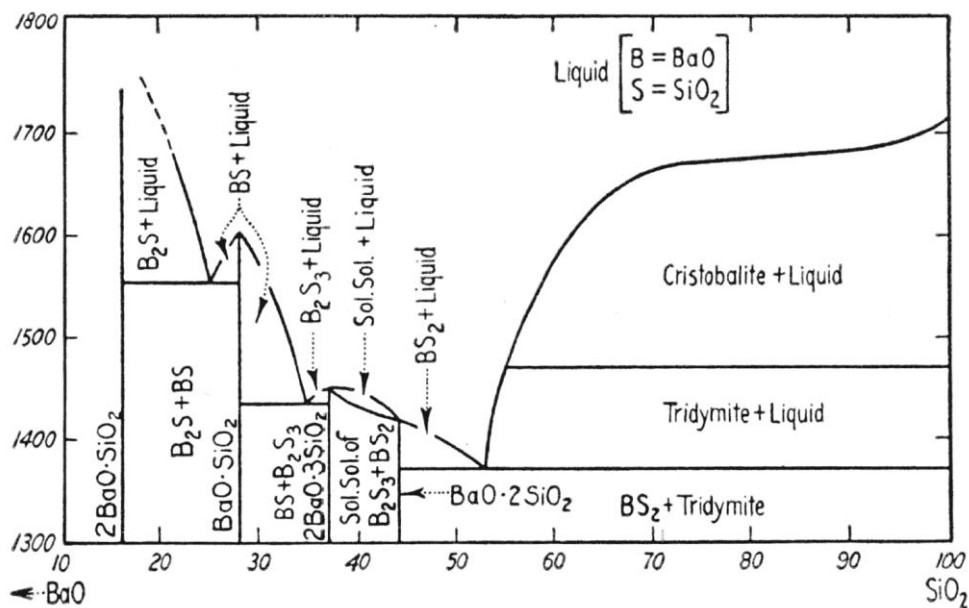
*Reakce v průběhu výpalu surovinové moučky až do vzniku slínku [7]*

### 3.2 Vliv stopových prvků na tvorbu slínkových minerálů

Tvorba slínkových minerálů může být ovlivněna přítomností stopových prvků. Tyto prvky jsou rozděleny podle jejich výskytu v Portlandském slínku a ve filtru pevných částic. Prvky jako arsen, cín, kadmium, olovo a thalium se hromadí na filtru pevných částic a jen těžko se včleňují do slínkových fází. Stejně tak i většina rtuti opouští surovinovou moučku v průběhu výpalu. Naopak prvky jako baryum, chrom, měď, nikl, molybden, antimon, zinek, telur, beryllium, kobalt a vanad zůstávají ve slínku. Z toho však maximální množství molybdenu, antimonu, teluru a beryllia nepřesáhne 1 % ve slínku, maximální obsah ostatních prvků může být vyšší. [15]

#### 3.2.1 Vliv oxidu barnatého na tvorbu slínkových minerálů

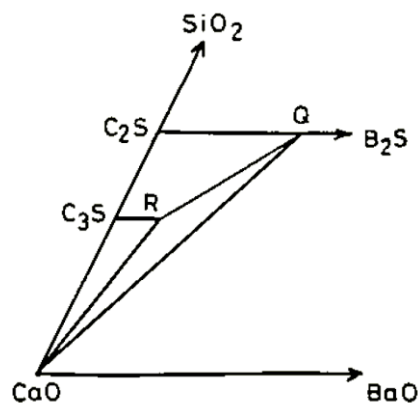
Sloučeniny, jež mohou vzniknout v systému  $BaO$  a  $SiO_2$  uvádí binární fázový diagram na Obr. 3. V případě přítomnosti pouze  $BaO$  a  $SiO_2$  je možný vznik dohromady čtyř sloučenin, a to  $BaO \cdot 2SiO_2$ ,  $2BaO \cdot 3SiO_2$ ,  $BaO \cdot SiO_2$  a  $2BaO \cdot SiO_2$ . [16] Další autoři [17] doplňují ještě dvě sloučeniny:  $3BaO \cdot 5SiO_2$ ,  $5BaO \cdot 8SiO_2$ . Ve slínkách by však  $BaO$  muselo být v dostatečně vysokém množství pro vznik dané fáze nebo by muselo docházet k lokální koncentraci  $BaO$ .



**Obr. 3**  
Fázový diagram  $BaO-SiO_2$  [16]

V systému s CaO však mohou vznikat jiné sloučeniny. Při vyšším množství než stopovém baryum ovlivňuje chování slínkové taveniny, tedy i krystalizaci a poměr základních slínkových fází. Barnaté ionty nahrazují ionty vápenaté (o iontovém poloměru 1,35 a 1,00 Å, resp. [18]) ve všech slínkových minerálech kromě aluminoferitu [2], [19], [20]. Baryum snižuje teplotu slinutí a zvyšuje pevnosti cementu. [19] Brisi [21] sestavil část fázového diagramu systému  $CaO-BaO-SiO_2$  (viz Obr. 4). Bucchi [22] upřesňuje, že následující fázová uskupení mohou existovat v rovnováze:

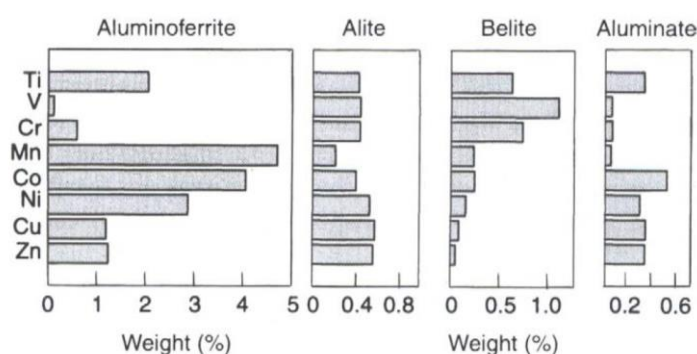
- ve dvoufázovém poli  $C_3S-C_2S-Q-R$ : tuhý roztok  $(C,B)_2S$  a tuhý roztok  $(C,B)_3S$ ,
- ve dvoufázovém poli  $C_3S-R-CaO$ : tuhý roztok  $(C,B)_3S$  a  $CaO$ ,
- ve třífázovém poli  $CaO-R-Q$ : tuhý roztok  $(C,B)_2S$  o složení Q a tuhý roztok  $(C,B)_3S$  o složení R a  $CaO$ ,
- napravo od  $Q-CaO$  linie: tuhý roztok  $(C,B)_2S$  a  $CaO$ .



**Obr. 4**  
Základní části systému  $CaO-BaO-SiO_2$  podle Brisiho [21], diagram není v měřítku

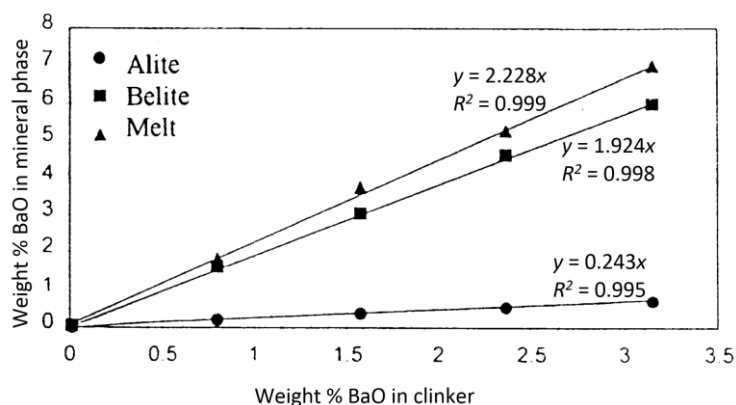
Tuhý roztok R o složení BaO v C<sub>3</sub>S obsahuje maximálně 1 mol. % BaO (tj. 1,99 hm. %) při teplotě 1450 °C nebo 1,5 mol. % BaO (2,96 hm. %) při teplotě 1600 °C. Stabilní forma C<sub>3</sub>S je triklinická T<sub>2</sub>. Tuhý roztok Q o složení BaO v C<sub>2</sub>S v rovnováze s R a CaO obsahuje 11,55 hm. % BaO při 1350 °C. Stabilní forma C<sub>2</sub>S je v tomto případě α'. (citováno v [20])

Rozdílná struktura krystalových mřížek hlavních slínekových minerálů způsobuje rozdílné schopnosti přijímat objemné barnaté ionty. Krystalová mřížka belitu je schopna pojmout větší množství cizích iontů než alit zejména díky rozdílnému mechanismu vzniku obou minerálů, belit je tvořen za mnohem nižších teplot v podstatě ještě v pevném stavu, alit krystalizuje až z taveniny za teplot vyšších než asi 1300 °C (viz rovnice (3)). Alit není schopen při krystalizaci pojmout takové množství cizích iontů jako belit. Poměr BaO v alitu k BaO v belitu však zůstává stále velice podobný. [23] Množství vybraných minoritních prvků, jež jsou schopny slínekové fáze pojmout, zobrazuje Obr. 5.



**Obr. 5**

*Procentuální rozpětí substituce zvolených minoritních prvků ve slínekových minerálech [7]*



**Obr. 6**

*Distribuce BaO mezi slínekovými minerály – závislost množství BaO v dané slínekové fázi na množství celkového množství BaO ve slínku [23]*

Juel a Jons [23] zjistili, že přípravou slíneků s odstupňovaným obsahem BaO množství tohoto oxidu vzrůstá ve všech slínekových minerálech lineárně (s koeficientem determinace  $R^2 > 0,995$ ), viz Obr. 6. Největší množství BaO se nachází v mezerní hmotě, která nebyla rozlišována na světlou a tmavou, v belitu je zastoupeno také v poměrně hojném množství, v alitu se však nachází pouze stopová množství. Přídavek MgO neovlivňuje zastoupení BaO



pevnosti cementu připraveného z tohoto slínku po 28 dnech. Podle [7] naroste přídávkem 0,3 % BaO pevnost o 20 %, 0,5 % způsobí pevnost o 10 % vyšší a 0,7 % BaO již na pevnost nijak nepůsobí.

Oxid barnatý kladně přispívá k reaktivitě surovinové moučky. Vhodný přírůstek oxidu barnatého snižuje viskozitu taveniny, zvyšuje množství taveniny, urychluje vznik alitu, zvyšuje stupeň konverze volného vápna. Tento pozitivní efekt však nastává pouze při velice nízkém přírůstku oxidu barnatého (do 0,5 %). [9], [28]

Nedávná studie zabývající se přípravou a vlastnostmi belit-ye'elimit-alitového cementu [27] však tvrdí, že tento pozitivní efekt na tvorbu alitu nastává i při vyšším přírůstku oxidu barnatého, ve studii byly přidány 4 % BaO na surovinovou moučku. Baryum přidané před výpalem tohoto speciálního cementu se pravděpodobně rozpouštělo ve fázi brownmilleritu, a tím snižovalo teplotu tvorby taveniny a poskytovalo lepší podmínky pro vznik alitu.

### 3.2.3 Vliv oxidu barnatého na tvorbu belitu

Belit se nachází v pěti polymorfních modifikacích  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  a dvou  $\alpha'$  ( $\alpha'_L$  a  $\alpha'_H$ ), z nichž hydraulicky významným je  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Chlazení C<sub>2</sub>S v portlandském slínku vychází z  $\alpha$  modifikace, prochází přes dvě modifikace  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S, až se transformuje do modifikace  $\beta$ -C<sub>2</sub>S při 630 °C, ve které zůstane díky rychlému přechlazení slínku či vytvoření tuhého roztoku s větším množstvím cizích oxidů. [7]

Belit je schopen pojmout okolo 4–6 hm. % cizích iontů. [1] Cizími ionty bývají v případě průmyslového slínku vždy ionty Al, dále mohou být přítomny Na, Mg, P, S, K, Ti, V, Cr, Mn a Fe. Absorpční kapacita cizích iontů je nejvyšší v případě metastabilní  $\beta$ -modifikace. Vysokoteplotní modifikace mohou být stabilizovány cizími ionty. V závislosti na povaze a koncentraci jednotlivých iontů je možné připravit některé modifikace odděleně. Stabilizátory pak mohou být ze sloučenin např. Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, BaO, K<sub>2</sub>O a kombinace Na<sub>2</sub>O a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [11]  $\beta$ -C<sub>2</sub>S se ve formě tuhého roztoku nachází v přírodě jako larnit. Modifikace  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S je spojována s minerálem bredigitem a  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S je podobná minerálu nagelschmidtitu. [1] Pokud je  $\beta$  modifikace belitu chlazená pomalu, dochází k nežádoucí transformaci  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S.

Nahrazením CaO za BaO lze složení tuhého roztoku belitu vyjádřit jako (Ca<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>)SiO<sub>4</sub>. Udagava a kol. [29] zjistili, že při  $x < 0,03$  je stabilní modifikace  $\gamma$ ; pokud se  $x$  nachází mezi 0,05 a 0,10, je stabilní  $\alpha'$  modifikace a při  $0,20 < x < 0,30$  je stabilní modifikace  $\alpha$ . Pro  $x > 0,30$  nebyl dle dostupných informací proveden žádný výzkum.  $\beta$  forma je pravděpodobně stabilní mezi 0,03 a 0,05, avšak Udagava a kol. se o  $\beta$  formě nezmiňuje. Lea ve své knize [7] uvádí, že inkluze barya, hořčíku, manganistanu či oxidů boru zapříčiní stabilizaci  $\alpha'_L$  formy belitu.

### 3.2.4 Nečistoty v aluminátové fázi

V krystalové mřížce C<sub>3</sub>A dochází zejména k substituci iontů vápenatých za sodné, a to až do 1 % Na<sub>2</sub>O beze změn v krystalové mřížce. Při vyšším zastoupení Na<sub>2</sub>O v aluminátové fázi dojde ke změnám krystalové mřížky, obecný vzorec pevného roztoku je Na<sub>2x</sub>Ca<sub>3-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Při absenci ostatních substituentů je horní limit substituce Na<sub>2</sub>O až 5,7 %. Dalšími ionty, jež nejčastěji substituují ionty vápenaté v C<sub>3</sub>A, jsou zejména ionty Fe<sup>3+</sup> a Si<sup>4+</sup>. Limity substituce jsou při rovnovážném stavu asi 2 % SiO<sub>2</sub> a 3–4 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, při nerovnovážných podmínkách jako



krystalizace z podchlazené taveniny mohou být limity vyšší. Obecně se množství cizích iontů v  $C_3A$  pohybuje okolo 13 % v kubické modifikaci a okolo 20 % v orthorombické. K substituci dochází jak u  $Ca^{2+}$ , tak u  $Al^{3+}$ . [1] Vzhledem ke struktuře krystalových mřížek orthorombické i kubické modifikace  $C_3A$ , jež jsou schopny pojmout velké množství cizích iontů, bude zřejmě možné do určité míry začlenit i ionty barnaté.

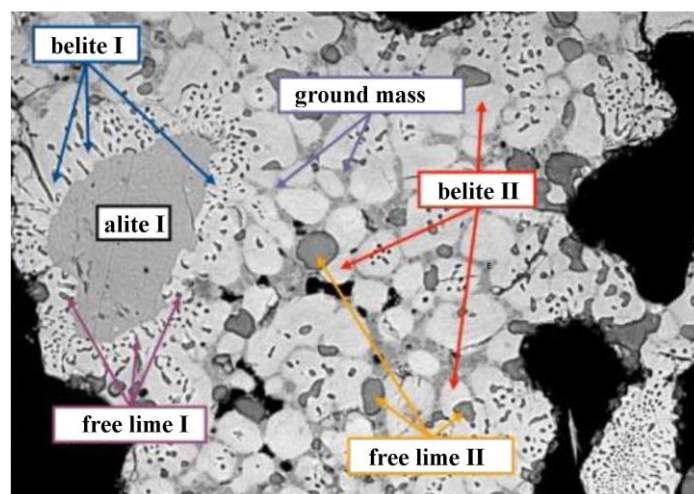
### 3.2.5 Nečistoty ve feritové fázi

Feritová fáze může být připravena ve větším rozpětí složení pevného roztoku:  $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ , kde  $0 < x < 0,7$ , složení  $C_4AF$  je tedy jen jeden bod z celé série. Typické složení je poměrně hodně rozdílné od  $C_4AF$  (46,1 %  $CaO$ , 21,0 %  $Al_2O_3$ , 32,9 %  $Fe_2O_3$ ) a obsahuje asi 10 % cizích oxidů. Nečistotami jsou často ionty  $Mg^{2+}$ ,  $Si^{4+}$  a  $Ti^{4+}$ . [1] Procentuální zastoupení cizích iontů ve feritové fázi není tak velké jako ve fázi aluminátové, oproti jiným fázím je však stále vysoké a případné začlenění barnatých iontů lze očekávat.

### 3.2.6 Mikrostruktura slínku s baryem

Kvantitativní fázové složení slínku se nejčastěji určuje RTG Rietveldovou analýzou či XRF (X-ray Fluorescence). Mikroskopie však poskytuje informaci i o rozložení fází a podmínkách jejich vzniku. Mikroskopie je tedy důležitá pro zkoumání rozdílného vlivu základních surovin a zejména pro posouzení pozitivního či negativního vlivu alternativních paliv či alternativních surovin a parametrů procesu výpalu.

Böhm a kol. [30] zkoumali vliv barya přítomného ve vstupních surovinách či v alternativních palivech na mikrostrukturu slínku. Vzorek slínku byl odebrán v cementárně, jejíž používaný vápenec pravděpodobně obsahoval menší množství barytu ( $BaSO_4$ ). Slínková zrna o velikosti 2–4 mm byla zalita do epoxidové pryskyřice a byla připravena tableta vhodná pro mikroskopii. Leptáním vyleštěného povrchu 10% roztokem  $KOH$  byl zajištěn barevný rozdíl jednotlivých fází. Takto připravená plocha byla prověřena na optickém mikroskopu pod odraženým světlem.



**Obr. 7**

*SEM snímek slínku s obsahem barya, alit je obklopen symplektity belitu a volného vápna („belite I“ a „free lime I“), jež jsou orientovány směrem k alitu. Tato oblast je obklopena směsicí hrubších zrn volného vápna a belitu („free lime II“ a „belite II“) [30]*

Na nábrusu tablety (viz Obr. 7) se nacházelo jediné zrno slínku, jež jevílo známky možné přítomnosti barya. Struktura se skládala převážně z belitu, volného vápna a mezerní hmoty s nízkým obsahem krystalů alitu. Krystaly alitu byly obklopeny symplektity (vzájemně se prorůstajícími fázemi) belitu a jemnozrnného volného vápna. Krystaly volného vápna byly často orientovány směrem ke krystalům alitu. Symplektity tvořily vrstvu širokou až 20  $\mu\text{m}$ . Mnoho ze symplektitů neobsahovala alitická jádra. Kromě těchto symplektitů s a bez jader alitu obsahoval slínek také směs hrubších zrn belitu a volného vápna. [30]

V klasickém slínku se kontakt belitu a volného vápna vyskytne buď při vyšším obsahu fosforu, kdy dochází k rozkladu alitu na belit a volné vápno již od 0,22 hm. %  $\text{P}_2\text{O}_5$  [7], [30], nebo v důsledku rozkladu alitu díky redukčním podmínkám výpalu [1], [30], nebo v nedostatečně vypáleném slínku. Nedostatečné pálení vede ke krystalům o velikosti nižší než 10  $\mu\text{m}$  a k vysoké porozitě [30], [31], ani jedno však nebylo v tomto slínku prokázáno. Navíc velké krystaly alitu dokazují správně nastavené podmínky pro vznik alitu. Fosfor stabilizuje belit, zabraňuje vzniku alitu a vede ke směsi hrubých zrn belitu a volného vápna [7], [30]. V tomto slínku se však vyskytovaly symplektity belitu a volného vápna, což vylučuje přítomnost fosforu. Symplektity belitu a volného vápna obklopující krystaly alitu a orientace prodloužených krystalů volného vápna ukazující na krystaly alitu svědčí o (částečném) rozkladu alitu. K rozkladu alitu v portlandském slínku většinou dochází v přítomnosti lokálních redukčních podmínek v peci, jež jsou způsobeny přítomností částic alternativních paliv či surovin [30], [32]. Pomocí SEM s EDS bylo zjištěno, že v alitu je přítomno asi 1,3 % Ba, v belitu se baryum naopak vyskytuje v množství asi 7 % v případě symplektitů a okolo 10 % v belitu, který je namixován s hrubšími zrny volného vápna.

Rozdílná přítomnost barya a mikrostrukturální rysy vedou k následující interpretaci:

- Vysoká přítomnost barya v belitu společně s hrubšími zrny volného vápna zabraňuje vzniku alitu a způsobuje vznik mikrostruktury podobné jako v přítomnosti fosforu,
- menší množství alitu, které vzniklo, neobsahovalo dostatečné množství barya, které by způsobilo rozpad alitu na belit a volné vápno,
- v některých krystalech alitu bylo množství barya dostatečně nízké pro vznik alitu při výpalu, ale dostatečně vysoké na destabilizaci struktury krystalu vedoucí k rozpadu v průběhu chlazení a k tvorbě symplektitů belitu a volného vápna. Tento proces rozkládá buď celý krystal alitu, nebo pouze jeho vnější okraj v závislosti na koncentraci barya a velikosti zrna alitu. [30]

Nerovnoměrnost rozmístění barya může být způsobena nehomogenním rozmístěním prvku v jeho zdroji. Jiné vysvětlení může spočívat v závislosti včlenění cizích iontů do krystalové mřížky na vzrůstající teplotě. Množství barya přítomného v alitu pravděpodobně roste s rostoucí teplotou. [20], [30] Při nižších teplotách vzniku alitu krystaly inkorporují menší množství barya. Vnější zóny krystalu alitu se vytváří při vyšších teplotách, množství barya se v nich tedy může zvýšit a okraje jsou pak náchylnější na rozpad.

Pravděpodobný zdroj barya v tomto konkrétním slínku je baryt ( $\text{BaSO}_4$ ), který byl nalezen ve vápencovitých útvarech používaných v cementárně. Průměrné množství barya v cementech je 280 mg/kg. [30] Použitím alternativních paliv či alternativních surovin se však může ještě zvýšit a více ovlivnit strukturu slínku.

### 3.3 Vliv síranů na vlastnosti portlandského slínku a cementu

Ze sedmi polymorfních modifikací alitu se v průmyslovém portlandském slínku nachází alit ve dvou formách – nízkoteplotní monoklinické  $M_1$  a stabilizované vysokoteplotní monoklinické  $M_3$ . [1] Fázové složení alitu nezávisí jen na chemickém složení surovinové moučky, ale také na kinetice krystalizace z taveniny. Z taveniny s vysokým stupněm sycení vápnem krystalizuje alit velice rychle, obsahuje větší množství cizích iontů a při pokojové teplotě se nachází v modifikaci  $M_3$ . Při krystalizaci z taveniny s nízkým sycením vápnem je sklon k utvoření  $M_1$  modifikace. [33] Transformace  $M_3$  modifikace na  $M_1$  je také ovlivněna rychlostí chlazení, pomalé chlazení upřednostňuje modifikaci  $M_1$ . Monoklinická modifikace  $M_2$  ani triklinické formy  $T_1$  a  $T_3$  se v průmyslovém slínku nenachází, zřídka může být přítomna modifikace  $T_2$ . Vysokoteplotní modifikaci R je možné stabilizovat např. stronciem. [1]

Dále je pak modifikace alitu ovlivněna přítomností MgO a sírany. Slínky s obsahem MgO menším než 0,8 hm. % obsahují alit pouze v modifikaci  $M_1$ . Se vzrůstajícím množstvím MgO v  $C_3S$  roste i poměr modifikací  $M_3 / M_1$ .  $C_3S$  se však nikdy nevyskytuje pouze v modifikaci  $M_3$ , krystalová mřížka  $C_3S$  není totiž schopna pojmout větší množství MgO než 2,0 hm. %. Modifikace  $M_1$  je naopak stabilizována přítomností síranů, nad hranicí 1,2–2,4 hm. % obsahu síranů se ve slínku nachází  $C_3S$  pouze v modifikaci  $M_1$ . Tedy se vzrůstajícím množstvím síranů je pro stabilizaci modifikace  $M_3$  třeba vyšší obsah MgO, viz rovnice (4). [1], [23], [11], [34], [35]

Přítomnost síranů ovlivňuje modifikaci, ale i množství  $C_3S$ . Sírany ve slínku podstatně snižují viskozitu taveniny, velikost krystalů alitu se zvětšuje, klesá však jeho množství s odpovídajícím vzrůstem množství belitu [1], [23], [34], [35], [33], [36] zároveň klesá množství fáze  $C_3A$ . [1]

Pokles viskozity pozoroval např. Maki a kol. [33]. Viskozita při 1450 °C dosahovala hodnoty 0,16 Pa·s, přítomnost 2,5 % síranů pak způsobila, že bylo stejné viskozity dosaženo již při 1410 °C. Tvorba alitu může tedy teoreticky díky přítomnosti síranů nastat i při nižších teplotách. Na druhou stranu však snížení viskozity a povrchového napětí slínkové taveniny způsobuje, že transportní podmínky v tavenině se zlepší, ale klesá rozpustnost volného vápna. CaO se pomalu rozpouští a ihned je transportováno od shluků volného vápna, nevytvoří se proto potřebné přesycení taveniny volným vápnem pro vznik alitu. K růstu alitu začne docházet až při dostatečně vysoké koncentraci CaO v širší oblasti shluků a díky nízké viskozitě krystaly alitu začnou narůstat rychle, do značných velikostí, a to směrem do belitu i do shluků volného vápna. [34], [37] Opoždění tvorby alitu v přítomnosti síranů bylo potvrzeno i termickou analýzou, stejně tak došlo k posunu exotermie charakteristické pro tvorbu belitu, a to rovněž k vyšším teplotám. [35]

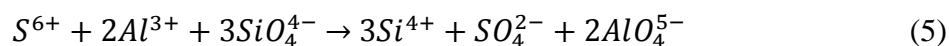
Přítomnost síranů lze kompenzovat přidávkem oxidu  $K_2O$ , MgO či  $Na_2O$ .  $K_2O$  totiž zvyšuje viskozitu taveniny, čímž se zmenší rozdíl mezi rychlostí rozpouštění a rychlostí transportu CaO. MgO zvyšuje viskozitu méně, ale působí na vzrůst povrchového napětí taveniny, což zvýší rozpustnost CaO. [33], [34]

Výpalem zkušebních tablet s různým obsahem síranů bylo zjištěno, že belit zůstává během výpalu neustále v rovnováze s volným vápnem, alit přitom vzniká pouze v okrajových vrstvách slínkové tablety, kde došlo vlivem tékání k rychlému snížení koncentrace síranů. Zárodky krystalů alitu se netvoří vůbec nebo se zpožděním. Zárodků se pak vytvoří jen malé množství,

z nichž alit roste rychle do velkých rozměrů. Přídavkem 5 hm. % síranů k surovinové moučce alit nevzniká uvnitř pálené tablety ani po čtyřech hodinách výpalu. [34]

Belit je navíc stabilizován díky začlenění síry, reakce CaO s belitem, která má dát za vznik alitu, je potlačena. Herfort a kol. [38] zjistili, že inkorporací  $S^{6+}$  a  $P^{5+}$  může vzrůst množství belitu na úkor alitu až o 10 až 15 %. Oba prvky mají vliv na pokles poměru  $C_3S / C_2S$ . Tento nižší poměr navíc vede k prodloužení doby mletí slínku (belit je hůře melitelný než alit). [39]

Množství  $C_3A$  dle některých autorů [40] stoupá při zvyšujícím se přídavku síranů. Jiní autoři však uvádí, že složení mezerní hmoty nezávisí na množství síranů ve slínku. [41], [42], [43] V belitu dochází snadněji k substituci  $SiO_4^{4-}$  za  $AlO_4^{5-}$  a  $SO_4^{2-}$  než v alitu. Koncentrace síranů je v belitu 4krát až pětkrát vyšší než v alitu. Herfort a kol. [44] zjistili, že nahrazení  $S^{6+}$  za  $Si^{4+}$  je doprovázeno substitucí dvou  $Al^{3+}$ , schéma substituce je zobrazeno v rovnici (5). S vyšším množstvím síranů roste zastoupení belitu, a tudíž dochází k vyšší inkorporaci  $Al^{3+}$  iontů do této fáze. Tento proces redukuje  $Al_2O_3$  v tavenině, což vede k nižšímu množství  $C_3A$ . Dále bylo zjištěno, že sírany neovlivňují množství aluminoferitu ve slínku. [44] Jiní autoři [35] uvádí, že se vzrůstajícím zastoupením síranů stoupá množství  $C_4AF$ .



Celkové množství síranů zahrnuje sírany již obsažené ve slínku a množství přidané v průběhu mletí. V klasickém portlandském slínku bývá obsah síranů pod 1 %. V posledních letech je však množství síranů v cementářské peci ovlivněno zpracováváním průmyslových odpadů, pneumatik, rozpouštědel a paliv s vysokým obsahem síry. Tyto změny způsobují nárůst hladiny síranů v portlandském slínku, což ovlivňuje chemické, mineralogické, fyzikální a mechanické vlastnosti slínku, potažmo cementu.

Při vyšším množství síry ve slínku dochází k široké distribuci velikostí krystalů alitu. Campbell [31] zjistil, že velikosti krystalů alitu jsou závislé na hmotnostním obsahu síranů podle rovnice (6).

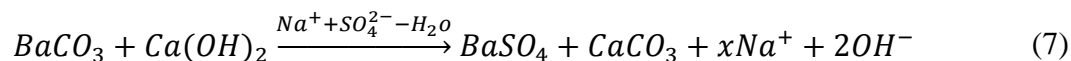
$$\text{medián nejdelšího rozměru alitu} = 45 \cdot SO_3 + 20 \text{ [}\mu\text{m]} \quad (6)$$

Avšak jeho závěry byly založeny na klasickém slínku o obsahu síranů mezi 0,09 a 1,1 %. Strunge a kol. [43] zjistili, že zvýšením zastoupení síranů vzroste velikost krystalu alitu z 0,05 mm na 0,150 mm.

### 3.3.1 Vliv síranů a $BaCO_3$ na odolnost vůči síranovým vodám

Horkoss a kol. [39] zkoumali vliv síranů na vývoj pevností cementu a míru odolnosti síranovým vodám. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se množstvím síranů ve slínku a zároveň při malém zastoupení alkálií dochází k redukcí procentuálního zastoupení trikalciium aluminátu a alitu, tedy i snižování poměru alit / belit. Změna zastoupení jednotlivých minerálů logicky vede k modifikaci kvality cementu, zejména k pomalejšímu narůstání pevností. Pevnosti cementů, připravených ze slínku s vysokým obsahem síranů a nízkým obsahem alkálií, vzrůstají tedy pomaleji, mají však vysokou odolnost vůči síranovým vodám [1], [39].

Carmona-Quiroga a kol. [45] zkoumali působení uhličitanu barnatého na odolnost cementu síranovým vodám a zjistili, že přídavek  $BaCO_3$  ke slínku imobilizuje sírany tím, že při jejich kontaktu vznikne sírany nerozpustný  $BaSO_4$ , jehož součin rozpustnosti je  $1,096 \cdot 10^{-10}$ . [46] Chemická reakce probíhá podle rovnice (7).



Bílý slínek (s vyšším obsahem  $C_3A$  a bez  $C_4AF$ ) byl smíchán s 10 a 15 hm. %  $BaCO_3$ . Cementy byly v určitém poměru smíchány s vodou a pískem pro přípravu zkušebních vzorků (trámečků). Vzorky byly uloženy pod vodou po 28 dní při 21 °C. Po dalších pět měsíců byly některé vzorky ponořeny v koncentrovaném roztoku  $Na_2SO_4$  (40 g/l) při 21 °C, ostatní zůstaly pod vodou. Na vzorcích byla pozorována jejich odolnost vůči síranům, jejich mineralogické složení a mikrostruktura.

Vzorek s 15 %  $BaCO_3$  zůstal nedotknutý po 5 měsících vystavení síranům. Vzorek bez přídavku  $BaCO_3$  již po 5 týdnech vykazoval velké zhoršení. Sírany způsobují srážení solí jako je ettringit či thaumasit, jež vede ke zhoršení vlastností portlandského slínku.  $BaCO_3$  však sírany fixuje ve slínku ve formě  $BaSO_4$ , a tím omezuje tvorbu primárního ettringitu při síranovém napadení nebo destabilizuje tuto sůl a zabraňuje ettringitovému expanzivnímu srážení. [45]

Produkty reakce  $BaCO_3$  se sírany a portlanditem mají asi o 11 % větší objem než látky výchozí. To vede k redukci porozity, a tím je zabráněno vniku agresivních látek. Takto připravené maltoviny jsou chráněny od síranů.  $BaCO_3$  zároveň snižuje rychlost hydratace cementu, zpomaluje  $C_3A$  hydrataci, podporuje srážení mono-karboaluminátu ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ ). [45]

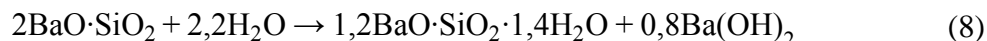
### 3.4 Hydratace cementu s baryem

Hydratace cementu s baryem byla zatím studována pouze okrajově. Výzkum hydratačních vlastností barya byl prováděn povětšinou na jiných typech cementu, než je běžný portlandský, jednalo se např. o fosforohlinitanový cement s přídavkem  $BaO$  [47], [48], cementy na bázi  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$  [49], belitický baryum kalcium sulfoaluminátový cement [50] atd.

Tashiro a kol. [51] se zaměřili na hydrataci minerálu  $2BaO \cdot SiO_2$ , jenž se svojí strukturou podobá belitu a kde baryum plně nahrazuje vápník. Zjistili, že hydratace této fáze je zcela odlišná od hydratačních procesů křemičitanů vápenatých. Hydratace je mechanicky podobná aluminátové fázi. Procesem určujícím rychlost reakce je nukleace a růst krystalů v tavenině. Barnaté ionty v cementové suspenzi pravděpodobně reagují s ionty  $SO_4^{2-}$ , pokud jsou přítomny, za vzniku  $BaSO_4$ . Tento efekt byl zkoumán hydratací  $2BaO \cdot SiO_2$  s přídavkem  $Na_2SO_4$ . Přídavek způsobil velice intenzivní uvolňování tepla v počáteční fázi hydratace pravděpodobně díky reakci barya se síranovými ionty, následná hydratace pak byla potlačena.

Stechiometrií hydratace  $2BaO \cdot SiO_2$  se zabýval Hanna a kol. [52]. Hydratací cementové pasty vzniká hydrát křemičitanu barnatého a hydroxid barnatý, před vysušením ve formě oktahydrátu. Složení hydrátu křemičitanu barnatého lze vyjádřit jako  $xBaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$ , kde  $x$  a  $y$  reprezentují poměr  $BaO / SiO_2$ , resp.  $H_2O / SiO_2$ . Hydratací cementové pasty s vodním součinitelem

$w_c = 0,8$  reprezentuje rovnice (8). Difrakční linie o nejvyšší intenzitě hydrátu křemičitanu barnatého nastávají přibližně při  $23,5^\circ$  a  $24,2^\circ 2\theta$ .



Jiná studie [53] se zaměřila na tvorbu ettringitu v přítomnosti BaO. Barnaté ionty mají tendenci reagovat se sírany během hydratace a koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  klesá. Pravděpodobnost tvorby ettringitu je tedy nižší. Ettringit může stále vznikat i při velmi nízké koncentraci síranových iontů, ale po krátké době se rozkládá – okolo 35 hodin v systému s  $\text{C}_3\text{A}$ , 3 dny v systému s CA ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a 7 dní s  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  ( $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3$ ).

Přítomnost CaO snižuje rozpustnost barya v tavenině, jelikož má CaO vyšší rozpustnost než  $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Hydratace  $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$  je tedy potlačena přítomností CaO. Bez přídavku CaO produkuje hydratace  $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$  velké množství hydratačního tepla během počáteční fáze, což je připisováno poměrně vysoké povrchové bazicitě ( $8,6\cdot 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>), jež je nižší než u CaO, avšak o dost vyšší než  $\text{C}_3\text{S}$  ( $1,9\cdot 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>). [51]

Při vývoji nových typů kompozitních materiálů byl zjištěn pozitivní efekt hydrokřemičitanů barnatých v nano měřítku (o složení  $\text{BaO}\cdot 26,47\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). [54] Použití této nano přísady umožní efektivní kontrolu složení a vlastností hydratovaného cementu. Díky přísadě se sníží množství portlanditu, a naopak zvýší zastoupení CSH (I), CSH (II), v menší míře i riversideitu a xonotlitu. Poměry těchto hydratačních produktů se ovlivňují různým dávkováním.

Nedávný výzkum [55] se zaměřil na vliv barya na karbonatační chování  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ . Tato fáze nedisponuje hydraulickými vlastnostmi. Bylo však zjištěno, že tato slínková fáze dosahuje určitých pevností pomocí karbonatace. Autoři zkoumali vliv barya na změnu fázového složení  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  a na karbonatační vlastnosti. Přítomnost barya zachovává hlavní krystalovou strukturu  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  za výskytu stopového množství  $\text{Ba}_x\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_4$  ( $0 < x < 2$ ), jež bylo detekováno při vysokém přídavku barya. Baryum má pouze malý vliv na formu  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , avšak podstatně mění morfologii vzorků a vytváří zvrásnění povrchu. Během karbonatace maltových směsí  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  dochází k potlačení maximální teploty a ke zpoždění v počátečních fázích karbonatace. Vzorky s baryem mají v počátečních fázích hydratace pevnosti nižší, v pozdější fázi však dosahují hodnot vyšších než vzorky bez barya. Nárůst pevností je zřejmě způsoben zvrásněním povrchu,  $\text{CO}_2$  pak skrz nerovnosti může penetrovat hlouběji do vzorku a prohloubit jeho karbonataci. S nižším zastoupením barya vzniká karbonatací metastabilní  $\text{CaCO}_3$  aragonit, při vyšším množství barya je jako hlavní forma  $\text{CaCO}_3$  detekován vaterit. Strukturální rozdíl mezi kalcitem, aragonitem a vateritem vede zřejmě k jejich odlišnosti ve stabilitě se začleněným baryem.

### 3.5 Požadavky na tuhá alternativní paliva

V angličtině je tento materiál nazýván SRF – solid recovered fuel, někdy rovněž jako RDF – refuse derived fuels, v němčině pak EBS – Ersatzbrennstoffe. Tuhé alternativní (směsné) palivo (TAP) na plastopapírové bázi je materiál vzniklý separací a následnou úpravou odpadních materiálů na bázi plastů, papíru, textilu, pryže a jiných spalitelných látek. Je to drcená směs látek obsahující spalitelný průmyslový a tříděný komunální odpad

s minimalizovaným obsahem nebezpečného odpadu a odpadu znečištěného nebezpečnými látkami.

Pro výrobu tuhého směsného paliva TAP na plastopapírové bázi jsou rozhodující fyzikální a chemické vlastnosti vstupních surovin. Nasazení tuhého směsného paliva je limitováno požadavky na nepřekročení obsahu obecně známých cementářských škodlivin a dále neovlivnění emisí. Palivo rovněž nesmí ovlivnit provoz pece a kvalitu produktu a samozřejmě musí mít vhodné palivářské parametry a cenovou výhodnost.

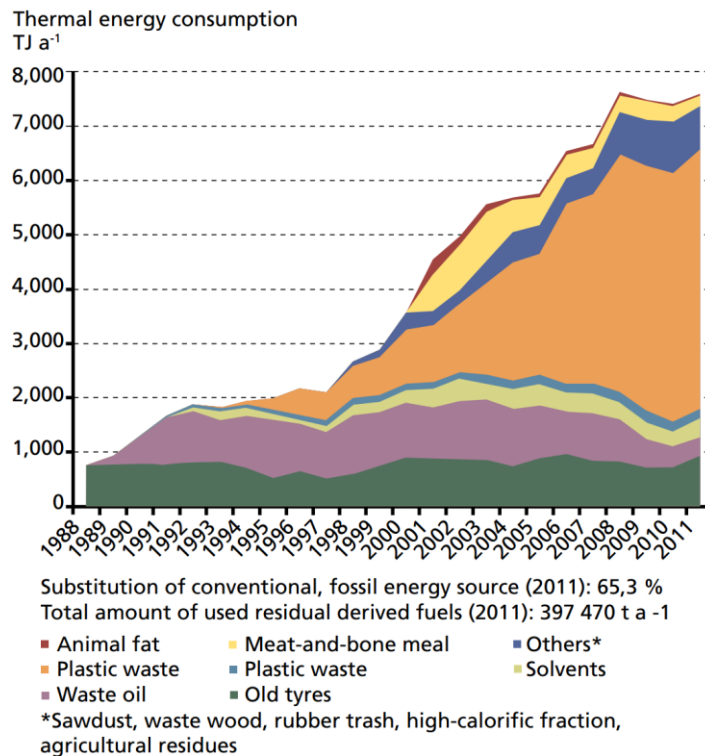
Obecné požadavky na TAP [32]:

- zrnitost – granulometrický rozměr drtě vhodný pro manipulaci a dávkování, tj. sypká, nelepivá, biologicky stabilizovaná hmota, prostá zápachu, manipulovatelná s vhodnou měrnou hmotností (min. 200 kg/m<sup>3</sup>),
- obsah vody max. 20 %, předpoklad 0–16 %, obsah popela max. 22 %, předpoklad 0–10 %,
- výhřevnost min. 15 MJ/kg, předpoklad 23–32 MJ/kg,
- obsah chloridů Cl max. 1 % předpoklad do 0,5 %, síranů max. 8 % předpoklad 0–3 %, alkalický ekvivalent 0,658 K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O max. 1,2 předpoklad menší než 1,
- chemické složení popela: obsah těžkých kovů a dalších znečišťujících látek PCB max. 30 ppm (četnost stanovení 4× ročně), Tl max. 10 ppm, Hg max. 2 ppm, Pb max. 0,2 %, Zn max. 1 %.

Dále je třeba znát míru vlhkosti, biomasy (pro zaznamenání vlivu na množství odchozího CO<sub>2</sub>), množství hořčíku, titanu, flóru, fosfátů – pokud množství P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> překročí asi 0,6 %, dochází ke značnému ovlivnění tvorby alitu. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> je ve větší míře přítomno např. ve zvířecím mase nebo vysušených kalech. Kontrolovány jsou některé stopové prvky [32]:

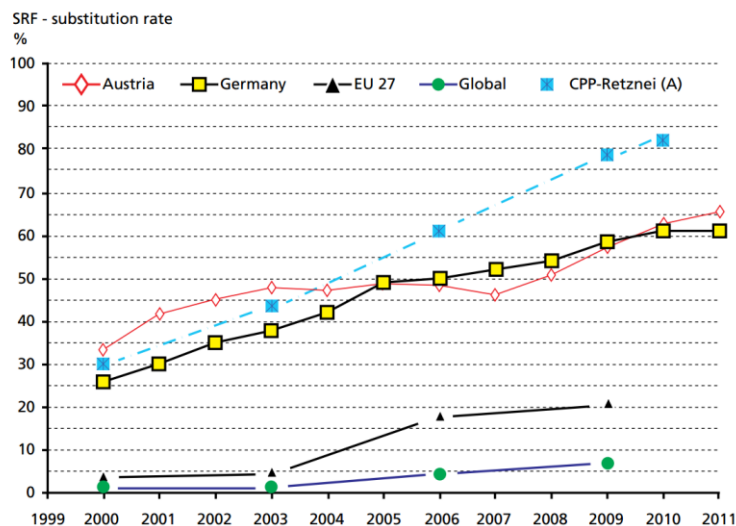
- rtuť – vysoký vliv na emise těžkých kovů do ovzduší,
- kadmium, thalium – malé procento je emitováno společně s ostatními plyny do ovzduší, okolo 97 % však zůstává zabudováno ve slínku,
- chrom – může docházet k oxidaci na šestimocný chrom,
- baryum, stroncium, molybden – mohou být součástí sloučenin rozpustných ve vodě, jež se při loužení betonu uvolňují,
- bór – i při koncentracích jako 400 ppm má B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veliký vliv na reaktivitu a počáteční pevnosti cementové pasty,
- bróm – pokud dojde k transformaci na CaBr<sub>2</sub>, má bróm pozitivní efekt na krátkodobé pevnosti. Může však dojít i k transformaci na Br<sub>2</sub>, jenž je plynný a způsobuje emise. Bróm bývá obsažen v některých elektronických součástkách.

Složení TAP se mění dle odpadu. Průběh vývoje složení a množství použitých TAP v rakouských cementárnách mezi lety 1988 a 2011 je zobrazen na Obr. 8. Používání TAP jako palivo v cementárnách má tendenci se stále zvyšovat, viz Obr. 9.



**Obr. 8**

Použití TAP (RDF) v rakouských cementárnách v letech 1988 až 2011 a jejich složení [56]



**Obr. 9**

Použití TAP (SDF) ve světě. (CPP-Retznei – cementárna v Retznei Rakousko) [4]

### 3.5.1 Baryum v tuhých alternativních palivech

Maximální množství barya akceptovatelné v TAP je pro USA stanoveno 1000 ppm, tj. 0,1 %. [57] Dle evropské legislativy [58] se povinně sledovat nemusí. V této práci jsou uváděny



přidávky barya k surovinové moučce v procentech oxidu barnatého, přepočtené akceptovatelné množství BaO v TAP je 1117 ppm.

Identifikace zdrojů barya v TAP bývá velice komplikovaná. Baryum se může vyskytovat v PVC v množství až tisíců ppm ve formě stabilizátorů jako stearat či laureát barnatý. Ve smíšeném odpadu okolo stovek ppm. Síran barnatý je používán v barvách a papírnictví. Baryt je dále používán pro kaučuky odolné kyselinám a jako těžké plnidlo. Dále je využíván jako bílé bočnice pneumatik, v PVC a polyuretanových pěnových podkladních vrstvách pro koberce. Baryum tvoří husté nátěry díky jeho vysoké měrné hmotnosti a schopnosti použití při vyšších tlacích. Aplikace v papírnictví zahrnuje těžké tiskařské papíry a např. hrací karty. [6]

Baryum se dále může vyskytovat v pyrotechnice – zbarvuje plamen do zelena. Zde se nachází zejména ve formě dusičnanu a chlorečnanu barnatého. [59]

Síran barnatý se dříve využíval ke studiu trávicího traktu rentgenovým zářením. [60] Dále se využívá při výrobě barev, je obsažen v permanentním bílém fixu. Bílý pigment Litopon je jemně dispergovaná směs sulfidu zinečnatého ZnS a síranu barnatého BaSO<sub>4</sub>. Má vysokou bělost a kryvost, je odolný proti zásadám, ve srovnání s titanovou bělobou a dalšími bílými pigmenty je nepoměrně levnější. Používá se jako pigment v průmyslu nátěrových hmot, při výrobě produktů z pryže, papíru, plastu, keramiky a tmelových a těsnících směsí. [59] Baryum a jeho sloučeniny se dále využívají v ropných a plynových vrtech, stabilizátorech při výrobě plastů, dlaždicích cihlách, mazacích olejích, tryskových palivech a v různých druzích pesticidů. [61]

Uhličitan barnatý se používá pro výrobu jedu na krysy. [59] Největší využití BaCO<sub>3</sub> se nachází ve výrobě televizního skla. BaCO<sub>3</sub> je efektivní zdroj oxidu barnatého ve skle, jenž dodává sklu mnoho výhod jako větší životnost (vyšší odolnost škrábnutí a namáhání), vyšší lesk a index lomu a lepší tažnost v roztavené fázi.

BaCO<sub>3</sub> je dále využíván k výrobě magneticky tvrdých feritů. Oxidy železa jsou sintrovány s BaCO<sub>3</sub> pro získání maximální hustoty permanentního magnetu. Částice BaCO<sub>3</sub> by měly být co nejmenší pro zajištění hutné struktury magnetu po vypálení. Výroba magnetů však nyní upouští od využívání BaCO<sub>3</sub> a nahrazuje jej SrCO<sub>3</sub>, který je považován za méně nebezpečný než BaCO<sub>3</sub>.

Oproti tomu využití BaCO<sub>3</sub> pro aplikace s titanem stále roste. Materiál vyrobený reakcí BaCO<sub>3</sub> s TiO<sub>2</sub> disponuje dielektrickými i piezoelektrickými a feroelektrickými vlastnostmi. Požadavek na přesné tvary částic je vysoký, jen malá nepřesnost může způsobit elektrické chování titaničitanu barnatého. Sférické částice BaCO<sub>3</sub> zajistí požadované vlastnosti. [62]

### 3.6 Alternativní suroviny a možný výskyt barya

Pro výrobu Portlandského slínku se využívají různé druhy alternativních paliv, ale i alternativních surovin. Základní suroviny pro výrobu Portlandského slínku jsou vybírány výhradně z lokálních surovin. V některých případech může dojít ke znečištění těchto surovin nežádoucími prvky, jimiž je i baryum.

Základní suroviny pro výrobu slínku a jejich zhodnocení z hlediska přítomnosti barya:

- vápenaté – vápence, jílovité vápence, slínovce, krystalické vápence (mramory) – v minerálu kalcitu o chemickém složení CaCO<sub>3</sub> může docházet k minoritní substituci vápenatých iontů za barnaté, [63]

- jílovité – hlíny, jíly, slíny, jílovce, jílovité břidlice, tyto složky se přidávají do surovinové moučky, pokud je vápenec příliš vysokoprocenní – *k výskytu barnatých silikátů dochází velice zřídka, jednou z výjimek je např. Zambie, kde lze těžít muskovit a živce s nahrazeným draslíkem za baryum, nejvyšší naměřené množství BaO v muskovitu bylo 7,7 % BaO. Barnaté ionty v muskovitu nahrazují převážně ionty draselné, dále pak v menší míře hlinité.* [64]

Korigující (vedlejší) suroviny [3] – pro korekci některého hydraulického oxidu se přidávají např. loužence, tzv. kyzové výpražky, ocelárenské kaly (korekce Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), bauxit (korekce Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), křemičitý písek, křemelina (korekce SiO<sub>2</sub>). *Tyto látky pravděpodobně neobsahují výraznější množství barya.*

Pomocné suroviny [3] – suroviny o nízkoprocenním obsahu, jež jsou přidány pro korekci vlastností surovinové směsi, např. při mletí či výpalu. Jsou to např.

- intenzifikátory pro výpal slínku: snižují viskozitu kapalné fáze – fluoridy CaF<sub>2</sub> a Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,
- intenzifikátory pro mletí slínku: zkracují dobu mletí,
- mineralizátory: ovlivňují tvorbu některých slínkových minerálů,
- regulátory tuhnutí: sádrovec.

Přísady pro výrobu směsných cementů [3]

- latentně hydraulické látky: jemně mletá vysokopecní granulovaná struska,
- pucolány: pucolán přírodní, vysokoteplotní suché elektrárenské popílky (křemičitý a vápenatý popílek), metakaolin, křemičitý úlet, kalcinovaná břidlice.

Baryum se přirozeně v přírodě vyskytuje díky zvětrávání hornin a minerálů, antropogenní uvolňování je zejména spojeno s průmyslovými procesy. Výskyt barya v atmosféře je pravděpodobně ve formě částic, přítomnost ve vodních médiích je zřejmě způsobena vysrážením z roztoku ve formě nerozpustné soli. Ve většině půdních systémů není baryum příliš mobilní díky tvorbě ve vodě nerozpustných solí. V živé přírodě se baryum koncentruje u mořských živočichů a rostlin i u některých suchozemských rostlin jako jsou luštěniny, píce, ořechy a houby. [61]

Průměrné hodnoty barya v přírodě obecně jsou následující: [61]

- Koncentrace barya v okolním vzduchu se odhaduje na méně než 0,05 µg/m<sup>3</sup>.
- Ve většině půd se baryum vyskytuje v koncentracích 15 až 3500 ppm, průměrné hodnoty jsou však nižší – 265 až 835 ppm v závislosti na typu půdy.
- Koncentrace barya v pitné vodě je průměrně 30 µg/l, může však dosáhnout až 302 µg/l.

V případě vyššího množství barnatých iontů v odpadní vodě je jednou z možností zafixování těchto iontů v hydratovaném cementu. Tufy s vyšším obsahem zeolitu phillipsitu (konkrétně phillipsit-Na, K, Ca) zajistí kationtovou výměnu a vytvoří kal (phillipsit-Ba, harmotom [65]), jenž je následně stabilizován v cementové matici. [66]

### 3.7 Baryum a jeho toxicita

Historie prvku barya sahá do dálného středověku. Ve snaze získat zlato našel roku 1602 italský alchymista Casciarolo zvláštní kámen, ze kterého bylo o půl století později

syntetizováno baryum. Vzorek těžkého kamene pražil společně s dřevěným uhlím, vychladlý vzorek pak zářil ve tmě červeným světlem. Kámen byl podle místa nálezů nazýván boloňský kámen, boloňský drahokam či sluneční kámen. Roku 1774 provedl švédský chemik Scheele mnoho experimentů na boloňském kameni. Zjistil, že kámen obsahuje zvláštní „těžkou zemi“, proto jej nazval barot, později baryt (z řeckého „baros“, což znamená „těžký“). Kov, který tuto „těžkou zemi“ tvořil, nazval „baryum“.

Roku 1808 Angličan Sir Humphry Davy baryum elektrolyticky syntetizoval, přičemž zjistil, že se jedná o poměrně lehký kov (o hustotě asi  $3,7 \text{ g/cm}^3$ ). Podle moderního zařazení je baryum nejtěžší ze skupiny lehkých kovů.

Dnes se kovové baryum (lehký bílý kov) získává vakuovou redukcí oxidu barnatého s hliníkem při  $1100\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při redukcii je baryum destilováno a kondenzuje v čisté formě. Chemicky je baryum velice aktivním prvkem, po zahřátí nebo po nárazu se snadno vznítí, reaguje rychle s dusíkem, vodíkem, vodou i kyslíkem – baryum se okamžitě pokrývá vrstvou oxidu, proto musí být uchováváno pod vrstvou petroleje. Díky tomu je čisté baryum využíváno velice málo, např. jako absorbent zbytkových plynů při vysokém vakuu, v malém množství v metalurgii mědi a olova pomáhá deoxidaci a k eliminaci síry a plynů. [67]

Toxicita kovů se obecně často zjednodušuje na hodnocení čistých kovů, více důrazu by však mělo být kladeno na jejich sloučeniny, jež se svojí toxicitou mohou významně lišit. Toxicita barya a jeho solí se odvíjí od rozpustnosti. Síran barnatý (baryt) je dobrým příkladem důležitosti znalosti konkrétní sloučeniny při hodnocení expozice, účinků a rizik. [68]

Síran barnatý se využíval ke studiu trávicího traktu rentgenovým zářením, jelikož barnaté ionty jsou pro rentgenové záření neprůhledné kontrastní medium, a zároveň jsou barnaté ionty ze síranu nerozpustné. Někdy však docházelo k náhodné kontaminaci rozpustnými barnatými ionty, což způsobovalo otravu organismu. Barnaté ionty způsobují otravu trávicího systému, srdeční a kosterní stimulaci s následným ochrnutím. V případě požití rozpustných barnatých iontů může pomoci okamžité podání rozpustných síranů, které s baryem vytvoří nerozpustnou sraženinu. Barnaté ionty se v těle většinou absorbují a usazují se v kostře. Jedna z barnatých sloučenin – sulfan barnatý – se však neabsorbuje, není u něho pravděpodobný výskyt toxických účinků a také se využívá často k lékařským účelům. [60]

Populace obecně přijde do styku s baryem a jeho sloučeninami v pitné vodě a v potravinách (brazílské ořechy, mořské řasy, ryby a některé rostliny), jeho koncentrace je však v naprosté většině případů velice zanedbatelná. Při výkonu povolání přijdou do styku s baryem pracovníci těžebního nebo zpracovatelského průmyslu. Ve Spojených státech je geometrický průměr koncentrace barya v moči přibližně  $1,5 \text{ } \mu\text{g/l}$ . [61]

Toxický efekt anorganických sloučenin barya, jež jsou obsaženy ve zhydratovaném cementu, je očekávatelný pouze v případě, kdy by pH kleslo pod hodnotu 1,2. Takto nízká hodnota pH je však vysoce nepravděpodobná v přírodních podmínkách. [15]

## **3.8 Ionizující záření a ochrana před ním**

### **3.8.1 Radioaktivita prvků**

Nestabilita atomového jádra je vyvolána uměle (obvykle jadernou reakcí) nebo k ní dochází přirozeně. Jádra lehčích prvků jsou stabilní, protonů v jádrech není mnoho, tudíž nevzniká větší

odpuzování. Prvky s protonovým číslem vyšším než asi 10 obsahují pro vyrovnání elektrostatických odpudivých sil protonů větší množství neutronů. Hraničním prvkem, jenž dokáže udržet stabilitu jádra, je izotop bismutu  $^{209}_{83}\text{Bi}$  [69], [70]. Všechny ostatní těžší jádra jsou nestabilní a samovolně podléhají rozpadu na jádra lehčí, která jsou stabilní nebo ke stabilní konfiguraci jádra vedou, tj. přirozená radioaktivita.

Umělá radioaktivita se řídí stejnými zákonitostmi jako přirozená radioaktivita. Nestabilita atomového jádra je vyvolána uměle, např. ozařováním stabilních nuklidů neutrony v jaderném reaktoru, nebo rychlými nabitými částicemi na urychlovačích. [69]

### 3.8.2 Jaderné záření a jeho vlastnosti

#### 3.8.2.1 Záření ALFA

Záření alfa bývá označováno  $\alpha$  nebo  $\text{He}^{2+}$ , záření je tvořeno jádry helia (2 protony a 2 neutrony), jež mohou dosahovat počáteční rychlosti řádově  $10^7$  m/s s energií 4 až 9 MeV. [69], [70] Jedná se o čarové spektrum, tj. daný radionuklid emituje částice alfa pouze o určitých energiích, které jsou pro radioaktivní přeměnu charakteristické. [70] Proud částic alfa je nazýváno zářením, nejde však o fotony, nýbrž o částice s klidovou hmotností  $6,656 \cdot 10^{-27}$  kg. Záření tedy nemůže dosahovat rychlosti světla. Rovnice (9) je rovnicí přeměny. [69], [70], [71]



Alfa částice jsou poměrně pomalé a mají nízkou pronikavost, zato mají ale silné ionizační účinky. Při průchodu hmotným prostředím dochází k ionizaci, při srážkách s atomy dochází k vyražení elektronu z elektronového obalu a jsou vytvářeny kladné a záporné ionty. Alfa částice ztrácejí ionizací svoji energii, vytvořením jednoho páru iontů ve vzduchu ztratí 32,5 eV. Na celé dráze vytvoří tedy  $10^5$  párů iontů, dráha je nazývána doletem. Dolet alfa částic je velmi malý, v plynech to je několik centimetrů, v kapalinách a pevných látkách zlomky milimetrů. Ochrana před tímto zářením nepředstavuje tedy velký problém. [69] Alfa zářiče mohou být např.  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  a  $^{241}\text{Am}$ . [69], [70]

#### 3.8.2.2 Záření BETA

Záření beta má spojité energetické spektrum, tzn. skládá se z proudu elektronů nebo pozitronů od nuly až po určitou maximální energii charakteristickou pro daný nuklid. [69], [70] Částice se mohou pohybovat velmi rychle, nesou kladný nebo záporný náboj, tudíž mohou být ovlivněny elektrickým polem. K emisi částic dochází při samovolné přeměně neutronu v jádře na proton, elektron a antineutrino. Beta zářiče disponují energiemi od desítek keV až po jednotky MeV. Rovnice (10) je rovnicí přeměny. [69]



Průchodem beta částic hmotným prostředím dochází k těmto jevům:

- *Elastický (pružný) rozptyl*

Dochází pouze ke změně směru pohybu beta částic díky nízké rychlosti (a energii) elektronů. Rozptyl vzniká na elektronech v obalu i na atomových jádrech. Dolet beta částic je asi čtyřikrát menší než jejich skutečná dráha prostředím. [69]

- *Ionizace*

Při průchodu hmotným prostředím záporně nabitá beta částice působí elektrickými odpudivými silami na elektrony, které vyráží z atomového obalu, a tím atomy ionizuje a sama ztrácí energii. Ionizace je hlavní příčinou ztrát energie beta částic. Jejich hmotnost je velice nízká, při každé ionizaci dochází tedy k prudké změně směru beta částice. Odpudivými silami se odrazí od dalšího atomu, mění tedy velice často směr a dráha je značně klikatá. [71]

- *Brzdné záření*

Průchodem elektronů elektrickým polem jádra dochází k zabrzdění pohybujících se elektronů, vznikne brzdné rentgenovo záření se spojitým spektrem – elektromagnetické vlnění – v původním směru pohybu elektronu. Brzdné záření má mnohem vyšší pronikavost než původní beta záření a je přímo úměrné energii elektronu a protonovému číslu absorbující látky. Pro odstínění záření beta jsou tedy vhodnější látky obsahující lehké prvky, např. plexisklo. [69], [71]

Beta částice jsou velmi malé a lehké, lehčí než alfa částice, při stejné energii se mohou pohybovat podstatně rychleji, řádově  $10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  a daleko méně ionizují. [69] Nedochozí k velkým ztrátám energie při rozptylu a dráha částice může být tedy dlouhá a klikatá napříč prostředím. Nejčastěji používané beta zářiče jsou např.  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{147}\text{Pm}$  nebo  $^{63}\text{Ni}$ . [69]

Při záření  $\beta^+$  pozitron postupně ztrácí energii, až se pak spojí s elektronem a dojde k vyzáření dvou fotonů gama záření o energii 511 keV, tzv. anihilační záření [71]. Při ochraně před pozitronovým zářením je třeba brát tedy v úvahu pozitronový zářič s obalem i okolním materiálem jako současný zdroj pronikavého fotonového anihilačního záření.

### 3.8.2.3 *Záření GAMA*

Záření gama je druh ionizujícího záření, je vysoce energetické elektromagnetické záření s velmi krátkou vlnovou délkou řádu  $10^{-11}$  až  $10^{-13}$ , frekvence je vyšší než  $10^{18}$  Hz, tedy energie nad 10 keV [69]. Záření vzniká při radioaktivních a jiných jaderných reakcích. Radioaktivním rozpadem dochází k přechodu jádra z vyššího do nižšího energetického stavu, přičemž je excitována energie. Záření je většinou doprovázeno alfa nebo beta zářením.

Energie fotonů gama záření je dána vztahem, viz rovnice (11).

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (11)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta  $6,64 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ,  $c$  je rychlost elektromagnetického záření ve vakuu  $3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\lambda$  je vlnová délka záření [69], [70], [71].

Záření gama nemá spojitě spektrum ale čárové, daný radionuklid emituje pouze fotony o určitých energiích, jež jsou pro jeho přeměnu charakteristické. Nejčastěji používané zdroje gama záření jsou  $^{60}\text{Co}$  a  $^{137}\text{Cs}$ , záření většinou dosahuje energie desítek keV až jednotek MeV. [69]

Gama záření ionizuje prostředí nepřímo. Při průchodu fotony uvolňují elektricky nabitě částice a předávají jim energii dostatečnou k ionizaci a excitaci prostředí. Gama záření může s hmotou reagovat těmito třemi způsoby:

- *Fotoefekt*

Foton gama záření interaguje s pevně vázaným elektronem v atomovém obalu, předá mu veškerou svou energii a zanikne. Absorbovaná energie se spotřebuje na uvolnění elektronu z atomového obalu. Uvolněný elektron má energii původního fotonu sniženou o energii potřebnou k uvolnění tohoto elektronu. Pokud se elektron vyskytoval ve vnitřní vrstvě obalu, prázdné místo zaplní elektron z vyššího orbitu a přebytek energie se vyzáří ve formě fotonu. Tato energie je však tak malá, že je ihned pohlcena okolním materiálem. Fotoefekt je tedy považován za prakticky úplnou absorpci gama záření. [69], [71]

Fotoefekt nastává převážně u látek s vysokým atomovým číslem a u fotonů s nižší energií (jen několik keV). Při rostoucí energii či nižším atomovém čísle pravděpodobnost tohoto efektu klesá. [71]

- *Comptonův rozptyl*

Foton gama záření interaguje se slabě vázaným elektronem ve vnějším elektronovém obalu, předá mu část své energie, čímž jej uvede do pohybu. Foton sám pokračuje v letu, avšak s nižší energií a změnou směru pohybu. Uvolněný elektron poté může interagovat s prostředím stejně jako fotoelektron. Tento rozptyl převládá zejména při interakcích gama záření středních energií s látkami s malým atomovým číslem. [69], [70]

- *Tvorba párů elektron – pozitron*

V případě gama záření o vyšší energii, než je energie dvou klidových hmotností elektronu, tedy 1,022 MeV [71], dochází k pohlcení fotonu záření v elektrickém poli za vzniku dvojice elektron – pozitron. Přebytek energie vytváří kinetickou energii vzniklého páru.

### **3.8.3 Ochrana před zevním zářením**

Radiace je obecně nebezpečná pro živé buňky, vysokoenergetické záření totiž způsobuje vyražení elektronů, jež posléze vede k různým chemickým reakcím a poškození buněk nebo změn DNA. Proto musí být nějakým způsobem zabráněno jejímu pronikání. K tomu může dojít třemi metodami: časem, vzdáleností a stíněním. Běžně se používá kombinace těchto tří způsobů ochrany, někdy však dojde k nevyhnutelným situacím, kdy nelze všechny tyto způsoby realizovat. [69], [72]

#### **3.8.3.1 Ochrana vzdáleností**

Síla záření klesá s druhou mocninou vzdálenosti od zdroje. V největší blízkosti zdroje však tento vztah neplatí, až od vzdálenosti pěti až deseti násobné než rozměry zářiče. Při práci se zdrojem ionizujícího záření je tedy třeba používat pomůcek, jako jsou manipulátory, pinzety a chemické kleště, abychom se zdroji zbytečně nevystavovali. Ochrana vzdáleností je využívána i při skladování či transportu zářiče. Obaly, ve kterých je zářič uložen, bývají dostatečně velké, aby zvýšily minimální možnou vzdálenost mezi zářičem a člověkem. [69]

#### **3.8.3.2 Ochrana časem**

Radiační zátěž pracovníka roste s dobou pobytu v prostoru, v němž se vyskytuje ionizující záření. Pracovník se tedy musí snažit o co nejkratší dobu práce se zářičem nebo práce v jeho

okolí. Jedná se zejména o pracovníky ve zdravotnických pracovištích, kdy lékař musí pracovat přímo pod svazkem rentgenového záření.

### 3.8.3.3 Ochrana stíněním

Mezi pracovníka a zdroj záření se umístí absorpční materiál, jehož tloušťka se volí podle druhu záření a podle jeho energie. Výběr stínění záleží na druhu záření, které je potřeba odstínit. Čím je absorpční schopnost materiálu vyšší, tím nižší tloušťky materiálu je potřeba.

- *Odstínění záření alfa*

Záření alfa má malou pronikavost částic, proto postačuje např. tenká vrstva lehkého materiálu, např. plastu, plexiskla či list papíru, často stačí pouze absorpce záření ve vzduchu, dosah je několik centimetrů. [71]

- *Odstínění záření beta*

Vznik brzdného záření je podstatně méně pravděpodobný v látkách s nízkou hustotou. Tloušťka vrstvy záleží na materiálu, např. záření beta  $^{32}\text{P}$  s energií 1,71 MeV se odstíní vrstvou plexiskla o tloušťce asi 6,5 mm nebo hliníkovým plechem o tloušťce 3 mm. Brzdné záření však může vznikat i v materiálech obklopujících zdroj záření. Brzdné záření je stejně jako záření gama nebo charakteristické záření tvořeno fotony, může se tedy odstínit dodatečnou vrstvou těžkého materiálu, např. olova. Často se tedy použijí kombinovaná stínění z lehkého i těžkého materiálu. [69]

- *Odstínění gama a rentgenového záření*

Při těchto druzích záření může docházet při průchodu prostředím k fotoefektu, Comptonovu jevu a tvoření párů elektron-pozitron. Pravděpodobnost fotoefektu se zvyšuje s rostoucím protonovým číslem materiálu. Nejvyšší ochranou před těmito druhy záření je tedy vrstva těžkého materiálu.

S rostoucí hustotou materiálu stoupá účinnost odstínění, u materiálů tedy stoupá v tomto pořadí: cihly, beton, barytový beton, olovo, wolfram, uran [69]. Často je však efektivnější použít tlustší vrstvu z levnějšího materiálu či s lepší zpracovatelností. Nejběžnějším materiálem pro stínění rentgenova a gama záření je olovo.

Množství pohlceného a prošlého záření závisí na tloušťce materiálu exponenciálně dle následující rovnice (12). [71]

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d}, \quad (12)$$

kde  $I$  je intenzita prošlého záření,  $I_0$  je výchozí intenzita záření,  $d$  je tloušťka vrstvy a  $\mu$  je lineární součinitel zeslabení, jehož hodnota závisí na hustotě a protonovém čísle absorbujícího materiálu. Lineární součinitel je vyšší s vyšší hustotou a vyšším protonovým číslem dané látky. [71]

Pro stanovení tloušťky stínící vrstvy se používá termín polotloušťka, který značí zeslabení dávky či dávkového příkonu na polovinu původní hodnoty. Dvě polotloušťky snižují příkon na čtvrtinu, tři pak na osminu. V případě úzkého svazku se polotloušťka vypočte dle rovnice (13). [69]

$$d_{0,5} = \frac{\ln 2}{\mu}, \quad (13)$$

kde  $\mu$  je lineární součinitel zeslabení záření gama v materiálu. Z polotoušťky pak lze vypočítat zeslabení dávky či dávkového příkonu, viz rovnice (14). [69]

$$Z = 2^{-d/d_{0,5}}, \quad (14)$$

kde  $d$  je tloušťka vrstvy a  $d_{0,5}$  je polotloušťka. Obvykle se volí jako optimální tloušťka stínění rovna 7 polotloušťkám. Dostaneme se tedy ke snížení příkonu na přibližně 1 %. Použitím 10 polotlouštěk až pod 0,1 %. [69]

Pro přesnější porovnání schopnosti stínění dvou různých materiálů je třeba zahrnout i hustotu látky, resp. objemovou hmotnost v případě stavebních materiálů. Lineární součinitel zeslabení se na hmotnostní součinitel zeslabení přepočte dle rovnice (15). [73]

$$\mu = \rho \cdot \mu_m, \quad (15)$$

kde  $\mu$  je lineární součinitel zeslabení záření gama v materiálu,  $\rho$  je hustota, resp. objemová hmotnost materiálu a  $\mu_m$  hmotnostní lineární součinitel zeslabení.

- *Efektivní protonové číslo*

Stavební materiály jsou složeny z velkého množství různých prvků. Pro určení průměrného protonového čísla materiálu se využívá tzv. efektivní protonové číslo, jež zahrnuje protonové číslo daného prvku a jeho procentuální zastoupení v materiálu. Pomocí tohoto parametru lze s poměrně velkou přesností určit, jak bude heterogenní materiál záření odstínovat. [74] Výpočet se provádí dle rovnice (16). [75]

$$Z_{eff}^{2,94} = \sum \alpha_i Z_i^{2,94} \quad (16)$$

kde  $\alpha_i$  je procentuální zastoupení prvku,  $Z_i$  je protonové číslo.

- *Odstínění neutronů*

Je třeba se zaměřit na snížení jejich energie, tedy rychlosti, poté jednodušeji dojde k pohlcení vhodným absorbátorem. Pomalé neutrony disponují již výrazně nižším radiačním váhovým faktorem. Ke zpomalení neutronů může dojít např. v prostředí bohatém na vodík, neutrony zde ztrácejí energii při pružném rozptylu na jádrech atomu vodíku. Pro absorpci zpomalených neutronů se pak používá záchyt vhodnými jádry atomů, např. kadmia, bóru či india. Absorpce neutronů v jádrech kadmia nebo boru je doprovázena emisí záření gama, jež je třeba také zachytit, a to těžkým materiálem, např. olovem. Stínící materiály by se tedy měly skládat z kombinace tří vrstev pro odstínění všech typů záření: vrstva lehkého materiálu bohatého na vodík (např. polyetylén), vrstva kadmia nebo bóru, a nakonec vrstva olova. [71]

### 3.8.4 Stínění gama záření stavebními konstrukcemi

Betony, klasické i speciální typy, jsou nejvíce používaným stínícím materiálem díky jejich efektivnosti, univerzálnosti a ekonomice. Míra odstínění gama záření závisí na složení betonu – tedy typu pojiva a kameniva, přičemž gama záření je lépe odstínováno těžšími typy betonu se speciálním kamenivem. Použitím méně vhodných materiálů k odstínění záření je třeba počítat



s větší tloušťkou stínící vrstvy. Schopnost odstínění záření je nejčastěji vyjadřována lineárním součinitelem zeslabení záření  $\mu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Zřejmě nejrozšířenějším kamenivem používaným v betonu pro efektivnější odstínění záření je baryt. Jeho stínící vlastnosti byly zkoumány v mnoha publikacích [72], [76], [77], [78], [79] a porovnávány s jiným kamenivem či přímo s olovem, jenž gama záření odstiňuje nejlépe. Pro odstínění 99,999 % záření o intenzitě 1332 keV je třeba přibližně 40 cm tlustá vrstva barytového betonu, 35 cm čistého barytu nebo asi 10 cm olova. [72] Přestože je olovo ideálním stínícím materiálem, čistý baryt či baryt použitý v betonu jako kamenivo může být alternativou stínících materiálů pro použití ve stavebních konstrukcích.

Jedním z problémů řešených při použití barytového kameniva je hledání ideálního poměru barytového kameniva a cementu v betonu pro odstínění gama záření. [80] Nevýhody v použití barytu do betonu spočívají zejména ve zhoršení mechanických vlastností betonů. [81] Touto otázkou se zabýval Saidani a kol. [82], jenž nahrazuje barytové kamenivo jemnozrnným barytem (0–100  $\mu\text{m}$ ).

Významnou roli hraje kromě typu kameniva i složení pojiva. Jeho prvkové složení určuje míru odstínění gama záření. Vyšší poměr hlavních prvků Ca / Si obsažených v pojivu či celkově v betonové směsi pozitivně ovlivňuje schopnost stínění gama záření. [83] Tedy např. belitické cementy, jež mají tento poměr nízký, nejsou vhodným kandidátem pro stínění gama záření.

Při výběru materiálu, jenž bude sloužit k odstínění gama záření, je třeba zvážit i odstínění jiného druhu záření – neutronů. Neutron je mezi zářeními nejnebezpečnější částicí pro lidské zdraví. Nejúčinnějším materiálem pro odstínění zároveň neutronů i gama záření je použití materiálů s přítomností lehkých prvků, jako je vodík, a zároveň i těžkých prvků. Neelastický rozptyl těžkými prvky a pružný rozptyl vodíkem jsou poměrně účinné pro zpomalení rychlých a středně energetických neutronů, tyto materiály zároveň mohou snížit sekundární paprsky i tepelné neutrony. Vhodnými materiály mohou být právě materiály stavební, jež v cementové matici obsahují vodík a jako kamenivo jsou přidány těžké prvky, např. zmiňovaný baryt. Pro odstínění gama záření s neutrony je třeba najít vhodný poměr těžkého kameniva a cementové matrice, jež je zdrojem lehkých prvků. Problémem se zabývá např. relativně nedávná studie [84], dle experimentálních dat i teoretických výpočtů je ideální přídavek barytu asi 54 %, experimenty byly provedeny při 8 MeV, jelikož neutrony produkované při této energii záření penetrují s největší pravděpodobností.

Pro zvýšení kvality betonu i úsporu materiálu a energie se při výrobě betonu používají nejrůznější příměsi a přísady. Jejich vliv na odstínění neutronů i gama záření zkoumalo více studií [85], [86]. Gama záření je nejlépe odstíněno betony s obsahem vápence. Příměsi jako je popílek, mikrosilika, mramor, klasické sklo či cihla míru odstínění gama záření buď neovlivňují téměř vůbec, či jen nepatrně. Vysokopecní granulovaná struska však schopnost odstínění gama záření podstatně zhoršuje z důvodu její velké poréznosti. Vždy je však třeba zvážit konkrétní aplikace, v některých případech je vhodnější použít danou příměs, ale zároveň pak počítat s větší šířkou stínící vrstvy.

Barnaté kamenivo nemusí být tvořeno nutně jen barytem ( $\text{BaSO}_4$ ), jinou možností je witherit, chemickým složením  $\text{BaCO}_3$ . Porovnáním vzorků betonu s přídavkem jemné i hrubší frakce barytu a witheritu [87] nebyly pozorovány větší rozdíly ve schopnosti odstínit záření

o různých energiích (0,37; 0,662 a 1,25 MeV). Přídavkem 20 % barnaté sloučeniny se zvýšil lineární součinitel zeslabení o 3–7 % oproti betonu bez použití barnatých sloučenin. Zároveň dochází ke snižování tohoto součinitele při zvyšující se energii gama záření u všech typů betonu.

Alternativou barnatých kameniv může být tzv. ferrophosphorous, jenž obsahuje zejména fosfidy diželeza a triželeza. V porovnání s referenčním betonem dosahují vzorky s jemnozrnným i hrubozrnným přídavkem tohoto kameniva mnohem lepších stínících schopností (testováním při energiích gama záření: 0,662; 1,170 a 1,330 MeV). [81]

Nadějně poznatky v oblasti stínících schopností stavebních materiálů vytvořil Gülbiçim a kol. [73], jenž se zabýval vlastnostmi vermikulitu, jakožto alternativního materiálu pro stínění gama záření. Výsledky experimentálního měření při různých energiích gama záření i teoretických kalkulací ukázaly dobré stínící vlastnosti vermikulitu. Díky jeho nízké objemové hmotnosti je třeba použít pro odstínění stejné dávky záření silnější vrstvu materiálu oproti používanému olovu, jeho cena a vlastnosti pro stavebnictví jsou však mnohem příznivější.

Mezi další materiály, jež zlepšují odstínění gama záření, se řadí např. vysokohodnotný beton s přídavkem magnetitu v jemné frakci [88] či beton s magnetitem v kombinaci s oxidem olovnatým. [79] Podobně tak i hematit, jenž odstiňuje dobře gama záření i neutrony. [89] Podle jiné studie [90] k lepšímu odstínění neutronů nepřispívá, vykazuje však velmi dobrou adhezi k cementové pastě a zvyšuje mechanické pevnosti připravených betonů z hematitového kameniva. Výhodou hematitového kameniva je mj. i jeho odolnost vůči vysokým teplotám.

Jednou z možností zvýšení schopnosti odstiňovat gama záření je i použití jílu, jenž byl dopován železem. Se zvyšujícím se zastoupením železa ve vzorku dochází k lepšímu stínění gama záření o energii 662 keV. [91]

Minerály datolit  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  a diopsid  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  disponují dobrými vlastnostmi pro stínění gama záření. [92] Tyto materiály mohou být použity přímo nebo jako kamenivo do betonu. Využití pak najdou v oblasti nukleárních zařízení, radiologických laboratořích i medicíny.

Pro speciální žáruvzdorné aplikace se někdy využívá baryum aluminát, jenž disponuje podobnými hydraulickými vlastnostmi jako aluminátový cement. Jeho odolnost vysokým teplotám je však větší – přes 1850 °C, díky nižšímu koeficientu tepelné roztažnosti lépe odolává tepelným šokům. Mezi další významné vlastnosti patří mj. tepelná a chemická stabilita, rychlé tuhnutí a tvrdnutí, odolnost vůči vyšším teplotám v průběhu tuhnutí. Díky přítomnosti barya a vyšší měrné hmotnosti tyto materiály dobře chrání proti gama a RTG záření. [93] Do systému  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$  je možné přidat aditiva pro vylepšení určitých vlastností, přídavkem  $\text{SiO}_2$  vznikají různé živce, jedním z nejvýznamnějších je barnatý živec zvaný celsian s chemickým vzorcem  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Celsian disponuje velice dobrými žáruvzdornými vlastnostmi, chemickou a mechanickou stabilitou, nízkým koeficientem tepelné roztažnosti, díky čemuž nachází široké uplatnění. Jednou z možností jeho využití by mohla být i ochrana proti stínění gama a RTG záření. [94] Do skupiny barnatých živců se dále řadí hyalofán  $(\text{K,Ba})[\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8]$ .

Testovány byly i materiály, jež v konečném důsledku nezvýšily lineární součinitel zeslabení, nejsou tedy vhodnými pro použití k odstínění gama záření. Mezi nevhodné materiály se řadí např. přírodní zeolit vulkanického původu – klinoptilolit [95]. Tento název označuje řadu, jejímiž krajními členy jsou klinoptilolit -Na, -K a -Ca.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Kapitola Experimentální část představuje použité metody pro přípravu a testování vzorků s obsahem barnatých iontů. Experimenty navazují na předchozí výzkum v rámci diplomové práce s názvem *Vliv oxidu barnatého na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku* [10].

### 4.1 Použité suroviny

Hlavní složkou pro přípravu experimentálních surovinových mouček byl vápenec Čertovy schody. Kusový vápenec byl podrcen v laboratorním čelistovém drtiči na velikost pod 5 mm. Mletí pak proběhlo na kulovém laboratorním mlýnu s použitím koulí a mlecích válečků na jemnost charakterizovanou zbytkem cca 15 % na sítu s velikostí oka 0,090 mm. Čistota vápence byla zkontrolována pomocí RTG Rietveldovou bezstandardovou analýzou, vápenec obsahoval 99,6 % kalcitu ( $\text{CaCO}_3$ ), 0,4 % křemene ( $\text{SiO}_2$ ).

Jako zdroj oxidu křemičitého byl použit normový písek, který byl pomlet v kulovém mlýně. Zbytek na síte 0,090 mm nepřesáhl 10 %. Čistota oxidu křemičitého byla zkontrolována pomocí RTG difrakční analýzy, dle které nebyla v oxidu křemičitém nalezena žádná nečistota.

Dalšími složkami pro přípravu surovinové moučky byly tyto chemikálie:

- hydroxid hlinitý, p.a.,  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$  (gibbsit), Lachema, CAS 30329-0499,
- oxid železitý, čistý,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Penta, CAS 1309-37-1,
- síran barnatý, p.a.,  $\text{BaSO}_4$ , Lachner, CAS 7727-433-7,
- uhličitan barnatý, čistý,  $\text{BaCO}_3$ , Penta, CAS 56-003-00-2,
- uhličitan sodný bezvodý, čistý,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Penta, CAS 497-19-8,
- uhličitan draselný bezvodý, čistý,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Penta, CAS 584-08-7.

### 4.2 Základní postup přípravy vzorků

Skladba základní surovinové moučky byla zvolena tak, aby výsledný srovnávací slínek bez přídavku BaO měl 60-65 hm. % alitu a přibližně 20 hm. % taveniny, v níž by mírně převažoval  $\text{C}_4\text{AF}$  nad  $\text{C}_3\text{A}$ .

Skladba základní surovinové moučky je uvedena v Tab. 1, je zde také uveden přepočet na oxidy, kde je započtena i nečistota v podobě  $\text{SiO}_2$  ve vápenci. V tabulce jsou dále uvedeny výpočetní moduly počítané z navážek jednotlivých složek. [13], [96], [97]

**Tab. 1**

Složení základní surovinové moučky v hmotnostních procentech, přepočet na oxidy a na moduly

Složka	Obsah složky (hm. %)	Oxidy	Obsah složky (hm. %)	Moduly	hodnota
Vápenec	77,53	CaO	43,44	$S_{LP}$	94,63
$\text{SiO}_2$	14,21	$\text{SiO}_2$	14,21	$M_H$	2,14
$\text{Al(OH)}_3$	6,16	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,03	$M_S$	2,32
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,10	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,10	$M_A$	1,92

$S_{LP}$  – stupeň sycení vápnem,  $M_H$  – hydraulický modul,  $M_S$  – silikátový modul,  $M_A$  – aluminátový modul

Do surovinové moučky byly přidány alkálie v podobě uhličitanů, a to v množství 0,3 hm. % Na<sub>2</sub>O a 1,5 hm. % K<sub>2</sub>O přepočteno na nulovou ztrátu žíháním. Toto množství alkálií odpovídá v našich podmínkách přibližně reálnému obsahu alkálií v cementářských surovinových moučkách na vstupu do rotační pece.

Vhodnost skladby podle zadaných parametrů fázového složení byla ověřována kontrolním rovnovážným výpalem (viz 4.6 *Metoda rovnovážného výpalu*). Podstata tohoto postupu spočívá v tom, že vznikne slínek, ve kterém zcela doreaguje volné CaO (u přesycených mouček doreaguje belit) a vytvoří se struktura s rovnoměrně rozmístěnými fázemi napříč slínkem, ze které lze zhodnotit vhodnost navržené receptury. Následně bylo stanoveno fázové složení vzniklého slínku RTG Rietveldovou analýzou.

Na základě výsledků diplomové práce [10] bylo vybráno 5 vzorků slínku pro další výzkum. Z připravené základní surovinové moučky bylo připraveno těchto 5 mouček v množství 100 g s odstupňovaným obsahem BaO. Jako nositelé BaO byly použity sloučeniny BaSO<sub>4</sub> a BaCO<sub>3</sub>. Seznam vzorků je zobrazen v Tab. 2, tučně zvýrazněny jsou slínky, jež byly vybrány pro přípravu cementů.

Vzorek 4C a 5C v diplomové práci [10] díky vyššímu přídavku BaO neobsahoval již žádný alit, pouze belit, mezerní hmotu a volné vápno. Vzorek byl vybrán za účelem přípravy belitického slínku. S<sub>LP</sub> byl tedy snížen tak, aby nevzniklo více než asi 2 hm. % volného vápna. S<sub>LP</sub> pro vzorek 4C byl stanoven na 70,0, množství CaO bylo sníženo o 11,31 hm. %.

S<sub>LP</sub> pro vzorek 4S byl také snížen, aby nevzniklo více než asi 2 hm. % volného vápna. Obsah CaO byl snížen o 1 hm. %, S<sub>LP</sub> 92,5. S<sub>LP</sub> zde nepřičítá BaO k CaO (v čitateli výpočtu), jelikož dle výsledků z diplomové práce [10] zřejmě nedochází k přesnému nahrazení BaO za CaO ve slínkových minerálech, dle SEM BaO tvoří i shluky v mezerních oblastech. Teoretický S<sub>LP</sub> se započtením BaO je však uveden v Tab. 2. Homogenizace mouček probíhala v zařízení Turbula po jednu hodinu.

**Tab. 2**

Připravené vzorky, jejich obsah BaO, stupeň sycení vápnem (S<sub>LP</sub>) a teoretický stupeň sycení s přičtením BaO k CaO

Název vzorku	Obsah BaO (hm. %)	Sycení vápnem S <sub>LP</sub>	S <sub>LP</sub> se započtením BaO	Zdroj BaO
<b>0B</b>	<b>0,0</b>	<b>94,6</b>	<b>94,6</b>	–
1C	1,0	94,6	96,1	BaCO <sub>3</sub>
2C	2,0	94,6	97,5	BaCO <sub>3</sub>
<b>4C</b>	<b>4,0</b>	<b>70,0</b>	<b>74,9</b>	<b>BaCO<sub>3</sub></b>
2S	2,0	94,6	97,5	BaSO <sub>4</sub>
<b>4S</b>	<b>4,0</b>	<b>92,5</b>	<b>98,3</b>	<b>BaSO<sub>4</sub></b>
4C (–6 % CaO) <sup>*)</sup>	4,0	82,2	87,6	BaCO <sub>3</sub>

<sup>\*)</sup> surovinová moučka byla vypálena pouze druhým typem výpalu – na 1450 °C, s nárůstem 10 °C/min a výdrží 2 hod.

Prvních šest surovinových mouček (viz Tab. 2) bylo vypáleno na slínek nejprve metodou rovnovážného výpalu. Po zhodnocení vzniklé struktury byly surovinové moučky o stejném složení vypáleny na 1450 °C s nárůstem 10 °C/min a výdrží 2 hod.

Společně s šesti moučkami byla pokusně vypálena ještě sedmá s názvem 4C (–6 % CaO), k sérii vzorků byla však přidána až při druhém typu výpalu na 1450 °C. Moučka byla připravena za účelem hledání nevhodnějšího  $S_{LP}$  pro vznik belitického slínku bez vol. CaO. Vzorek 4C (–6 % CaO) byl připraven tak, aby byl  $S_{LP}$  snížen oproti základní moučce pouze o 6 hm. % CaO. Toto složení však nevyhovovalo, dále tedy již nebylo uvažováno.

### 4.3 Příprava vzorků pro analýzu vlivu síranů na tvorbu slínkových fází

Jak již bylo zjištěno v předchozích fázích řešení problematiky barnatých slínek, např. [10], uhličitán a síran barnatý se při výpalu surovinové moučky chovají zcela odlišně. Pro zjištění příčiny tohoto chování bylo sledováno, zda k podobným změnám dochází i při použití BaO a síranů odděleně – ve formě jiných sloučenin než BaSO<sub>4</sub>.

Byly tedy připraveny moučky 1CS, 3CS a 5CS, jež obsahovaly 1, 3 a 5 % BaO ve formě BaCO<sub>3</sub>, k němuž bylo přidáno ekvivalentní množství CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (řada CS). Postup přípravy mouček a výpal slínek probíhal stejným způsobem jako v předchozím řešení, viz kapitola 4.2. Pro přesnější porovnání vzorků řady CS se vzorky, jež obsahují BaO ve formě BaCO<sub>3</sub> (řada C) a BaO se síranu ve formě BaSO<sub>4</sub> (řada S), byly všechny vzorky pro porovnání (s obsahem 1, 3 a 5 % BaO v různých formách) připraveny znovu a vypáleny společně v peci. Tím byl eliminován vliv výkyvů pece a případných jiných vedlejších vlivů. Přehled této série vzorků pro analýzu vlivu síranů na tvorbu slínkových fází je uveden v Tab. 3.

**Tab. 3**

Příprava vzorků použitím BaSO<sub>4</sub> – řada „S“, BaCO<sub>3</sub> s CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – řada „CS“ a pro porovnání i vzorky s BaCO<sub>3</sub> (tedy bez síranů) – řada „C“

Název vzorku	Obsah BaO (hm. %)	Zdroj BaO	Zdroj síranů
0B	–	–	–
1S	1,0	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>
1CS	1,0	BaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
1C	1,0	BaCO <sub>3</sub>	–
3S	3,0	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>
3CS	3,0	BaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
3C	3,0	BaCO <sub>3</sub>	–
5S	5,0	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>
5CS	5,0	BaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
5C	5,0	BaCO <sub>3</sub>	–

Stanovení fázového složení vzorků bylo provedeno RTG difrakční analýzou, kvantitativní fázová analýza byla provedena Rietveldovou bezstandardovou metodou. Pro přesné porovnání množství slínkových fází mezi vzorky se stejným množstvím síranů bylo složení těchto vzorků (tedy řady S a CS) ověřeno i mikroskopickou bodovou integrací.

Dále byla provedena TG-DTA (termogravimetrická a diferenční termická analýza) vzorků s nejvyšším obsahem cizích iontů (5C, 5S, 5CS) a vzorku referenčního (0B) pro zjištění rozdílů v použitém BaSO<sub>4</sub>, dále pak byly analyzovány čisté sloučeniny BaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub> a CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, jež byly použity k přípravě surovinové moučky.

#### 4.4 Příprava cementů s baryem

Slínky určené pro přípravu cementů, tedy 0B, 4S a 4C (viz Tab. 2), byly podrceny v čelistovém drtiči a byly z nich odebrány reprezentativní vzorky pro mikroskopii, chemickou analýzu a RTG difrakční analýzu. Slínky byly pomlety na měrný povrch 400 m<sup>2</sup>/kg v laboratorním kulovém mlýnu s použitím koulí a mlecích válečků, část byla mleta společně s 5 hm. % sádrovce, část bez sádrovce. Slínky bez sádrovce jsou nadále značeny jako 0B, 4S a 4C, cementy se sádrovcem jako CEM-0B, CEM-4S a CEM-4C (dle použitého slínku). Na cementech se sádrovcem byly provedeny následující zkoušky, jež jsou popsány v kapitole 0:

- stanovení měrné hmotnosti a povrchu,
- normální konzistence (na Vicatově přístroji),
- počátek a doba tuhnutí (na automatickém Vicatově přístroji),
- pevnosti v tlaku a tahu za ohybu po 2, 7, 28 dnech a dlouhodobé po 90 dnech,
- objemová stálost pomocí Le Chatelierových objímek.

#### 4.5 Analýza vlivu barya na hydrataci cementů

Ke stanovení vlivu barya na hydrataci cementu byl použit pomletý slínek 4S bez sádrovce 4S a se sádrovcem (CEM-4S) a pomletý základní slínek bez sádrovce 0B a se sádrovcem (CEM-0B). Slínek 4S vyhovuje požadavku na vyšší zastoupení barya bez markantní změny fázového složení, ve slínku 4C dochází k inhibici tvorby alitu za vzniku belitického slínku, tento slínek tedy nebyl testován.

Přehled použitých slínek a cementů pro následující zkoušky je uveden v Tab. 4. Tyto vzorky byly následně hydratovány, průběh hydratace byl monitorován pomocí RTG semi-kontinuálním měření, izotermickou kalorimetrií. Vývoj hydratačních produktů byl sledován TG-DTA s analýzou odchozích plynů FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) a RTG difrakcí vzorků se zastavenou hydratací.

**Tab. 4**

Přehled cementů pro zkoušky hydratace a kalorimetrie

Název vzorku	Obsah BaO ve slínku (hm. %)	Obsah sádrovce v cementu (hm. %)	Zdroj BaO
0B	–	0	–
CEM-0B	–	5	–
4S	4	0	BaSO <sub>4</sub>
CEM-4S	4	5	BaSO <sub>4</sub>

#### 4.5.1 Hydratace barnatých cementů in-situ analyzována RTG difrakční analýzou

Hydratace cementu in-situ spočívá v semi-kontinuální analýze produktů hydratace. Vzorek cementové pasty se vloží do nosiče pro měření na RTG a zakryje bezreflexní folií Kapton. RTG difrakční analýza probíhá každých 20 min po požadovanou dobu, jež činila cca 5 dní. Stanovení fázového složení vzorku v průběhu hydratace bylo provedeno RTG difrakční analýzou s parametry měření, viz kapitola 4.7.2. Fázové složení hydratovaných cementů bylo dáno do závislosti na čase hydratace a zobrazeno pomocí 3D grafu.

#### 4.5.2 Vývoj hydratačních produktů dle RTG a TG-DTA s FT-IR zastavením hydratace

Analýza TG-DTA a RTG difrakční analýza byla provedena na hydratovaných vzorcích cementů a pomletých slínek. Vzorky byly hydratovány po dobu, jež byla určena dle výsledků izotermické kalorimetrie – na konci indukční periody, před a po konverzi ettringitu na monosulfát (Aft na Afm). Přesné časy zastavení hydratace uvádí Tab. 5. Hydratace vzorků byla zastavena dvojnásobným prolitím isopropanolem a jednorázovým prolitím acetonem. [98] Společně s TG-DTA měřením byly analyzovány odchozí plyny pro přesnější kvalitativní analýzu.

**Tab. 5**

Časové úseky, po které byly jednotlivé vzorky hydratovány

Název vzorku	Na konci indukční periody (min)	Po hlavním hydratačním píku (hod)	
		Před konverzí	Po konverzi
0B	120	35	50
CEM-0B	120	30	48
4S	60	17	35
CEM-4S	60	20	50

#### 4.6 Metoda rovnovážného výpalu

Pro přesnější zhodnocení vhodnosti navržené receptury barnatého cementu a jednoduché a přesné stanovení kvantitativního fázového složení metodou mikroskopické bodové integrace (viz 4.7.1) byla použita metoda tzv. rovnovážného výpalu. Výpal probíhá ve dvou krocích pro zreagování všech složek a vznik homogenní struktury. [99]

Ze surovinové moučky se vylisuje tableta o průměru 4 cm a hmotnosti 50 až 100 g. Tableta se vypalí v programovatelné superkantalové peci s následujícím režimem výpalu:

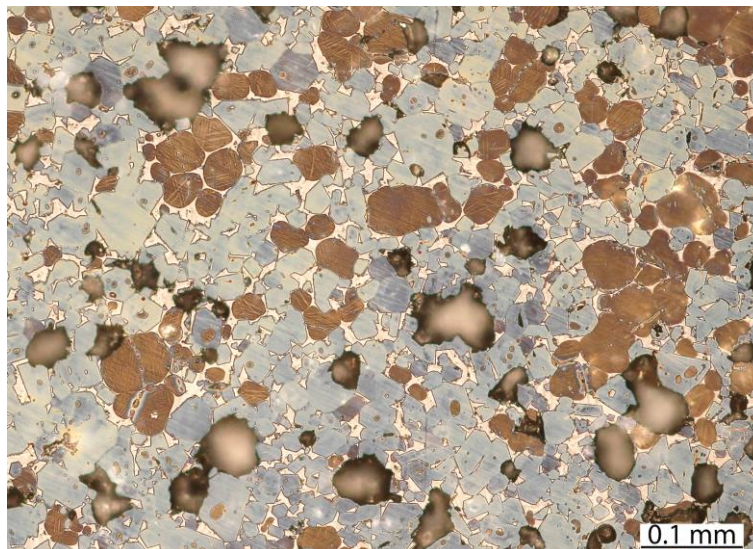
- První výpal: nárůst teploty 10 °C/min, konečná teplota 1100 °C, izotermní výdrž 4 hod, kalcinovaná tableta se pomele na jemnost pod 0,09 mm a vylisuje se nová tableta.
- Druhý výpal: nárůst teploty 10 °C/min, konečná teplota 1450 °C a izotermní výdrž 4 hod, pomalé chlazení v peci do 1200 °C.

Pohled do pece s tabletami před koncem prvního výpalu zobrazuje Obr. 10.



**Obr. 10**  
*Superkantolová pec s vylisovanými slínkovými tabletami*

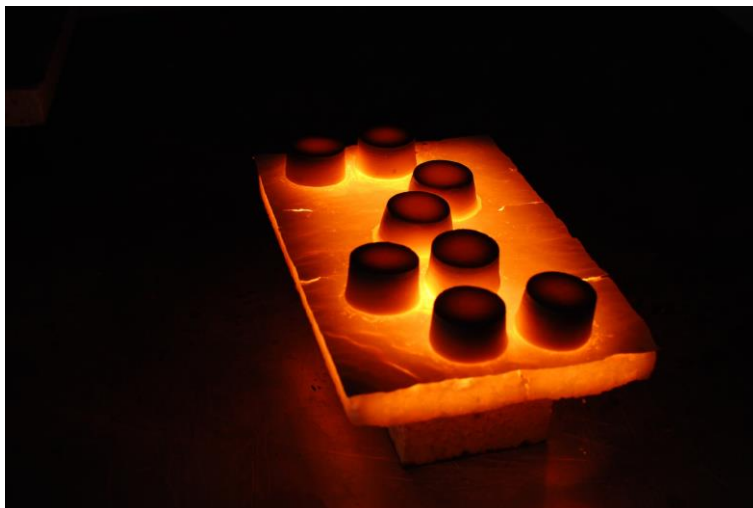
Takto provedeným výpalem vznikne struktura s rovnoměrněji rozmístěnými fázemi napříč slínkem, než je to v případě jednoho výpalu. Pomalé chlazení způsobí dokonalé a oddělené vykrytalování složek slínkové taveniny  $C_3A$  a  $C_4AF$ . Pro pozorování v odraženém světle petrografického mikroskopu je vhodné slínkovou tabletu vybrousit, vyleštit a povrch naleptat v parách kyseliny octové, což zajistí charakteristické zbarvení slínkových fází a jejich jednodušší rozlišení, viz příklad na Obr. 11. Plocha pro broušení by měl být průřez tabletou kolmý ke směru stlačování tablety. Vhodnější je však připravit nábrus ze slínkové drti, viz postup v 4.7.1.



**Obr. 11**  
*Příklad mikrostruktury rovnovážně vypáleného slínku: modré krystaly – alit ( $C_3S$ ), hnědá zrna – belit ( $C_2S$ ), světlé plošky mezi krystaly a zrny – slínková mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch leptán parami kyseliny octové*

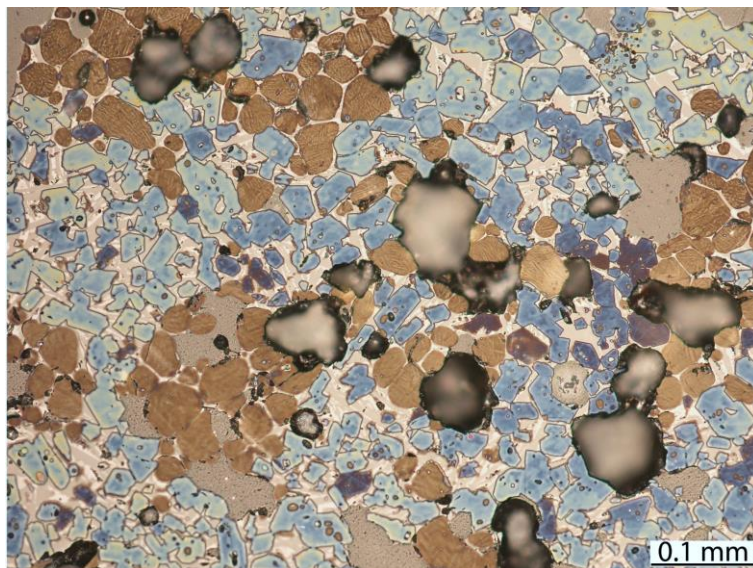


Pokud je struktura slínku připraveného rovnovážným výpalem vyhovující, je surovinová moučka vypálena postupem, jenž lépe simuluje výpal v rotační peci – s jedním nárůstem do dané teploty, s požadovanou výdrží a rychlým chlazením na vzduchu. Pro následující experimenty byla rychlost nárůstu teploty zvolena 10 °C/min, konečná teplota 1450 °C a izotermní výdrž 2 hod. Tablety byly po ukončení izotermní výdrže vytaženy ihned z pece, čímž bylo zajištěno jejich rychlé chlazení. Slínkové tablety po výpalu zobrazuje Obr. 12.



**Obr. 12**

*Slínkové tablety chlazené na vzduchu na platinové podložce po výpalu na 1450 °C*



**Obr. 13**

*Příklad mikrostruktury nerovnovážně vypáleného slínku: modré krystaly – alit ( $C_3S$ ), hnědá zrna – belit ( $C_2S$ ), světlé plošky mezi krystaly a zrny – slínková mezerní hmota, tmavé difúzní oblasti – otevřené póry. Odražené světlo, povrch leptán parami kyseliny octové*

Takto vypálený slínek se svým fázovým složením a vlastnostmi blíží produktu výpalu v průmyslové rotační peci. Rozmístění fází není tolik rovnoměrné jako u rovnovážného výpalu,

jednotlivé fáze tvoří shluky a slínek může obsahovat malý podíl nezreagovaného volného vápna. Příklad slínku vypáleného nerovnovázným výpalem, viz Obr. 13.

## 4.7 Analýzy připravených vzorků

### 4.7.1 Stanovení fázového složení slínek metodou mikroskopické bodové integrace

Přesnější stanovení fázového složení než RTG Rietveldovou analýzou lze provést tzv. metodou mikroskopické bodové integrace. Pro toto stanovení je z vypálených vzorků slínku připravena frakce 0,045–1 mm, jež je zalita do epoxidové pryskyřice. Epoxidové tablety jsou poté vertikálně rozřezány, zbrušeny, naleštěny a na povrchu naleptány v parách kyseliny octové pro dokonalé odlišení jednotlivých slínkových fází. [100], [101] Nábrusy jsou poté pozorovány v odraženém světle petrografického polarizačního mikroskopu.

Na nábrusech je analyzováno vždy asi dva tisíce rovnoměrně rozmístěných bodů. Kvantitativní fázové složení je tímto postupem stanoveno v objemových procentech. Pro přepočítání na procenta hmotnostní se používají následující specifické hmotnosti slínkových fází:  $C_3S - 3,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $C_2S - 3,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $C_3A - 3,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $C_4AF - 3,77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a volné vápno  $3,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . [100], [101] Při integraci se zpravidla vynechávají okrajové části tablet (asi 2 mm), které díky úniku těkavých složek mohou vykazovat odlišné fázové složení než vnitřní části tablet. Přesnost této metody se hodnotí jako směrodatná odchylka pro každou hodnotu podle [102].

### 4.7.2 Stanovení fázového složení RTG Rietveldovou analýzou

Rentgenová difrakční prášková analýza je technika založena na interferenci, jež vzniká při interakci rentgenového záření s krystalickou látkou. K difrakci sekundárního svazku monochromatického rentgenového záření dopadajícího na krystal dochází pouze tehdy, je-li splněna Braggova podmínka, viz rovnice (17).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (17)$$

kde  $d$  je mezivzrostová vzdálenost,  $\theta$  je úhel dopadu rentgenového svazku,  $n$  je celé číslo charakteristické pro řád difrakce a  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření vycházejícího z rentgenky.

Po rozptýlení a následné interferenci rentgenového záření dochází ke vzniku difrakčních maxim, jejich poloha, intenzita a tvar závisí na druhu a uspořádání atomů v prostoru. Každá krystalická látka má tedy rozdílný sobě vlastní difraktogram.

Metodou práškové difrakční analýzy je měřena jemně pomletá krystalická látka umístěna do nosiče. Roviny krystalů dané látky jsou natočeny ve všech směrech vzhledem k dopadajícímu záření, čímž je zajištěno rychlé proměření ve všech směrech.

Měření bylo prováděno na aparatuře Bruker D8 Advance s Cu anodou ( $\lambda K_\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$ ) a variabilními divergenčními clonami při  $\theta$ - $\theta$  reflexní Bragg-Brentano parafokusační geometrii. Kvantitativní fázová analýza byla stanovena Rietveldovou analýzou, pro stanovení amorfního podílu byl přidán vnitřní standard  $\text{CaF}_2$  v přesném množství 20 %.

Rietveldova metoda, jež slouží k vyhodnocení difrakčního záznamu polykrystalických materiálů, je z matematického pohledu metodou nejmenších čtverců, naměřený difraktogram se co nejlépe nafituje difraktogramem z databáze (PDF-2). Parametry, které jsou upřesňovány, bývají parametry reálné struktury jednotlivých fází (mřížkové parametry, frakční souřadnice atomů, obsazení jednotlivých atomových poloh, teplotní parametry), parametry pozadí a škálové faktory pro jednotlivé fáze. [103], [104]

#### 4.7.3 Chemická analýza

Stanovení chemického rozboru bylo provedeno dle zkušebních postupů, jež jsou vhodné pro stanovení určité sloučeniny či vlastnosti daného vzorku. Jednotlivé zkoušky s danými normami jsou uvedeny v Tab. 6.

**Tab. 6**

Zkušební postupy pro stanovení chemického rozboru

Analýza	Zkušební postup	ČSN norma zkoušky
SiO <sub>2</sub>	Gravimetricky	ČSN 72 0105-1
TiO <sub>2</sub>	Fotometricky s peroxidem vodíku	ČSN 72 0112-1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	fotometricky jako	ČSN 72 0116-1
	fosfomolybdenovanadiový komplex	
Oxidy	Stanovení oxidů Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, MgO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> metodou F-AAS	ČSN 72 0119-2 <sup>*)</sup> , ČSN 72 0114-3 <sup>*)</sup>
CaO	Komplexometricky po odstranění rušivých prvků	ČSN 72 0113-2
Ztr. žih.	Gravimetricky	ČSN 72 0103
SO <sub>3</sub> celk.	Stanovení celkové síry vyjádřené jako oxid sírový gravimetricky	ČSN 72 0118
SO <sub>3</sub> sír.	Stanovení síranové síry vyjádřené jako oxid sírový gravimetricky	ČSN 72 0117
Kovy v suš.	Stanovení prvků Ba a Si vyjádřené jako SiO <sub>2</sub> v sušině metodou ICP-OES	ČSN EN ISO 11 885
Ztr. suš.	ztráty sušením a hmotnostní vlhkosti gravimetricky	ČSN 72 0102

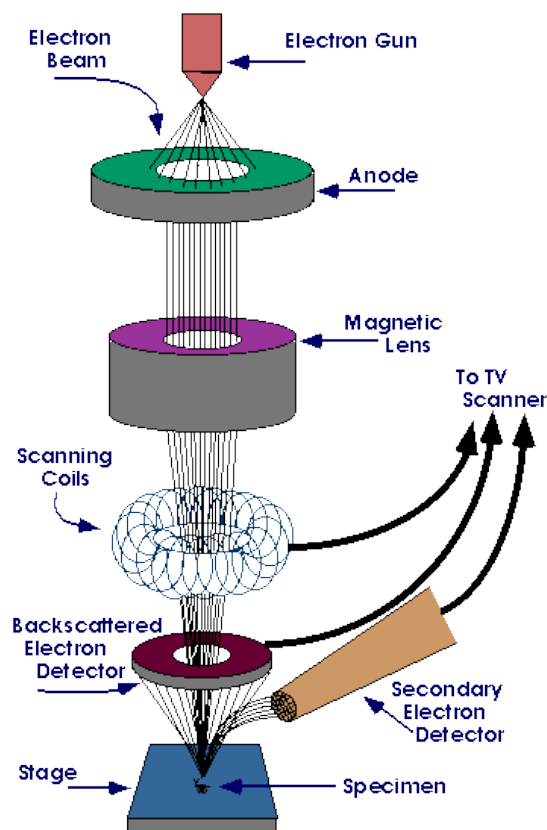
*Vysvětlivky: F-AAS – plamenová atomová absorpční spektrometrie, ICP-OES – optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, <sup>\*)</sup> neplatná norma*

#### 4.7.4 Rastrovací elektronový mikroskop

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) je technika disponující jedinečnými možnostmi v analýze povrchů. Na rozdíl od optického mikroskopu, který vytváří obraz odrazem světla z povrchu vzorku, SEM využívá elektronů s vysokou energií k detekci různých druhů signálu z povrchu vzorku. Elektronové paprsky mají menší vlnovou délku než fotony, proto je možné dosáhnout lepších rozlišovacích schopností, běžně se dosahuje zvětšení okolo 30 000×.

Signály, které pocházejí z interakce mezi elektrony a vzorkem, poskytují informaci o vzorku zahrnující morfologii povrchu, chemické složení, krystalovou strukturu a orientaci materiálů, které tvoří vzorek. Nejčastěji je analyzována určitá plocha povrchu vzorku, která je zobrazena

ve dvou-dimensionálním obrázku, jenž zobrazuje požadované vlastnosti. SEM je také schopno provést analýzu prvkového složení, jež se provádí zejména při kvalitativním či semi-kvantitativním určení chemického složení za použití energiově dispersního detektoru (EDS). [105]



**Obr. 14**

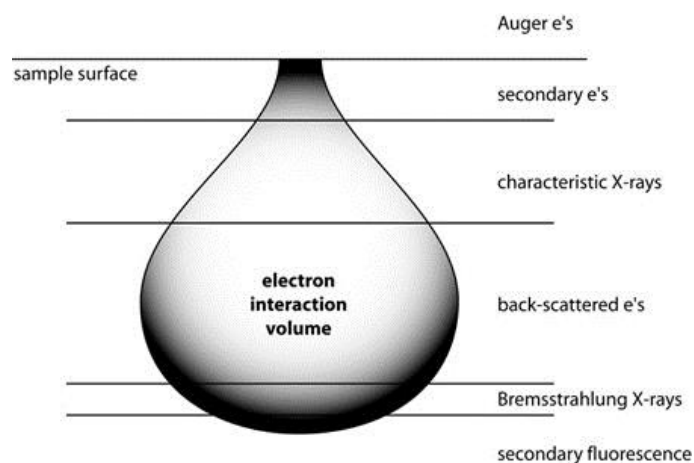
*Základní princip rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) [106]*

Hlavními komponentami SEM mikroskopu jsou elektronové dělo, systém několika magnetických čoček, skenovací cívka, detektor zpětně odražených elektronů a detektor sekundárních elektronů (viz Obr. 14). Urychlené elektrony nesou značné množství kinetické energie, která se rozptýlí ve formě různých signálů po interakci se vzorkem. Tyto signály zahrnují sekundární elektrony (zkratka SE z anglického *Secondary Electrons*) zobrazující topografii a morfologii povrchu, zpětně odražené elektrony (zkratka BSE z anglického *Backscattered Electrons*) dávající informaci o chemickém složení, charakteristické rentgenové záření, viditelné světlo (katodo-luminiscenci) a teplo.

Srážky primárního záření elektronů s atomy vzorku bývají zpravidla dvojího druhu – elastické (elektron – jádro) a neelastické (elektron – elektron). Elastické srážky vedou ke vzniku BSE. Čím větší počet elektronů, tím větší počet BSE, tedy i vyšší protonové číslo, a tím světlejší plochy. Neelastické srážky dodávají energii elektronům uvnitř vzorku, jež opouštějí atom jako SE s mnohem nižší energií než elektrony primárního svazku. Vakance jsou následně kaskádovitě zaplněny elektrony z vyšších hladin za vyzáření charakteristického RTG záření, jehož intenzita je vztažena k rozdílu energetických hladin elektronů. [105], [107]

V místě, kde elektronový paprsek naráží na vzorek, dochází k interakci s určitým objemem vzorku, jenž závisí na několika faktorech (Obr. 15):

- Energie dopadajícího paprsku zvyšuje objem interakce, ale snižuje pružný rozptyl (např. BSE),
- interakční objem klesá v závislosti na střední atomové hmotnosti,
- u vzorků, jejichž povrch je nakloněn vzhledem k dopadajícímu elektronovému paprsku, je zahrnut menší asymetrický objem interakce. [107]



**Obr. 15**

*Signály zachytitelné pomocí SEM díky interakci se svazkem elektronů [107]*

Každý ze signálů použitých pro zobrazování nebo generování rentgenových paprsků pochází z různého interakčního objemu a každý ze signálů má jiné zobrazovací nebo analytické rozlišení. Auger a sekundární elektrony mají nejlepší obrazové rozlišení, jsou generovány v nejmenším objemu blízko povrchu vzorku. BSE jsou generovány na větším objemu, což vede k obrazům se středním rozlišením.

Mezi detektory, které jsou k analýze emisí vč. RTG záření použity, patří EDS. Detektor je schopen oddělit charakteristické RTG záření různých prvků do spekter a software pro EDS rozezná, o jaký prvek se jedná a v jakém množství se ve vzorku vyskytuje. EDS tedy zjišťuje prvkové složení daného bodu, jenž může být velikosti od několika mikrometrů až po prvkovou mapu větší části vzorku (tzv. *Element Composition Map*).

EDS detektor se skládá z krystalu, jenž absorbuje energii přicházejícího RTG záření, krystal uvolní elektrony, které se stanou vodivými. Absorpcí RTG záření je převedena energie individuálních RTG paprsků na elektrický náboj odpovídající velikosti. Elektrické pulzy korespondují s charakteristickým RTG zářením určitého prvku. [108]

Vzorky pro SEM byly vybroušeny pod isopropanolem, naleštěny s použitím diamantové pasty a očištěny etanolem. Dále byly vzorky pozlaceny v přístroji Polaron Range SC7640 auto/manual high resolution sputter coater, zlacení proběhlo v manuálním režimu kombinací zlata a paladia, doba zlacení 10 s, s napětím 1,5 kV, proudem 14 mA, tlakem 5 Pa v inertním plynu Argonu. Analýza byla provedena pomocí mikroskopu JEOL JSM-7600F s energiově disperzním analyzátozem Oxford Ultim Max 100 a na mikroskopu ZEISS EVO LS10 s energiově disperzním analyzátozem Oxford X-Max 80 mm<sup>2</sup>.

#### **4.7.5 Termogravimetrická a diferenční termická analýza s analýzou odchozích plynů**

Diferenční termická analýza se řadí mezi dynamické metody. Jsou sledovány děje, při kterých dochází k fyzikálním či chemickým změnám ve vzorku. Zaznamenány jsou exotermické či endotermické děje v porovnání s referenčním vzorem, jenž nepodléhá v podstatě žádným změnám. Společně s DTA je sledován i hmotnostní úbytek vzorku při plynulém zahřívání. Změny hmotnosti jsou vyjádřeny v závislosti na teplotě.

Analýza TG-DTA byla provedena na aparatuře Perseus STA 449 F3 (Netzsch) v dynamické atmosféře syntetického vzduchu (80 % N<sub>2</sub>, 20 % O<sub>2</sub>) v teplotní oblasti 35–1500 °C při nárůstu teploty 10 °C/min.

Simultánně s TG-DTA měřeními byly v některých případech analyzovány i odchozí plyny pomocí FT-IR Alpha I od firmy Bruker. Absorpční spektrum odchozích plynů je v krátkých intervalech zaznamenáváno po celou dobu měření TG-DTA. Simultánní analýza odchozích plynů slouží především ke kvalitativní analýze plynu, jenž ze vzorku odchází při zaznamenaném hmotnostním úbytku. Dle povahy vzorku lze předpokládat, o jakou reakci se při dané teplotě jedná, a tedy jaký plyn odchází, FT-IR kvalitativní analýza plynu tyto předpoklady potvrzuje, příp. vyvrací.

#### **4.7.6 Izotermická kalorimetrie**

Izotermická kalorimetrie je využívána k monitorování termální aktivity nebo toku tepla při chemických, fyzikálních a biologických procesech. Při analýze je sledováno spotřebované či produkované teplo. Tvar křivky toku tepla charakterizuje proces hydratace cementu a fáze přítomné v komplexu. Metoda slouží k analýze hydratace, jejího absolutního počátku, indukční periody a vlivu příměsí. Mikrokalorimetrem je měřeno několik vzorků současně za izotermických podmínek po dobu několika dní až týdnů. Do jednotlivých kanálů je vložen vzorek, k němuž je paralelně zapojen vzorek referenční, čímž se eliminují vnější faktory a je snímána pouze teplota reakcí.

Měření probíhalo na osmikanálovém izotermickém mikrokalorimetru TAM Air firmy TA Instruments, který je navržen pro studium tuhnutí hydraulických pojiv. Měření byly vzorky 0B, CEM-0B, 4S, CEM-4S, viz kapitola 4.5. Měřeno bylo ve 20 ml uzavřených plastových ampulích (u ampulí bylo zbroušené dno pro zajištění lepšího přenosu tepla). Do ampulí bylo naváženo po 5 g suchého cementu, záměsová voda byla v oddělené nádobě. Měření bylo prováděno proti referenci, kterou byla destilovaná voda o množství odpovídající tepelné kapacitě vzorku. Ampule s naváženým cementem, voda v nádobě a reference byly přes noc temperovány. Destilovaná voda byla po temperaci stříkačkou nadávkována do lahvičky. Směs byla v lahvičce po dobu jedné minuty míchána pomocí železného drátu. Část drátu, na kterém ulpělo pojivo, byla odštipnuta kleštěmi a vhozena k pojivu (eliminace ztráty pojiva na míchadle). Následovalo vložení nejprve reference, poté vzorku do kalorimetru. Měření probíhalo při teplotě 25 °C.

#### **4.7.7 Stanovení základních vlastností cementů**

Na připravených cementech (CEM-0B, CEM-4S a CEM-4C) byly provedeny následující zkoušky.

##### ***Stanovení měrné hmotnosti a povrchu***

Měrná hmotnost pomletých cementů byla stanovena pyknometricky podle ČSN 72 2113, analyzuje se přírůstek objemu a hmotnosti v pyknometrech s lakovaným benzínem, z čehož je následně vypočtena měrná hmotnost vzorku. Měrný povrch cementů byl stanoven permeabilní metodou Lea-Nurse podle britské normy B. S. 12:1958. Při metodě je zjišťován pneumatický odpor vrstvy práškového materiálu během prosávání vrstvy vzduchem.

##### ***Stanovení normální konzistence a tuhnutí podle normy***

Stanovení normální konzistence bylo provedeno podle ČSN EN 196-3 na Vicatově přístroji. Cementová kaše normální konzistence projevuje určitý odpor proti vnikání normalizovaného penetračního válečku. Množství vody, potřebné pro takovou kaši, se stanovuje pokusným vnikáním penetračního válečku do kaši s různým obsahem vody.

Stanovení počátku a doby tuhnutí bylo provedeno podle ČSN EN 196-3 na automatickém Vicatově přístroji. Tuhnutí se sleduje vnikáním jehly do cementové kaše s normální konzistencí.

##### ***Stanovení pevností***

Stanovení pevností cementů bylo provedeno na standardních cementových maltách podle ČSN EN 196-1 v tlaku i tahu za ohybu po 2, 7, 28 a 90 dnech hydratace. Pevnosti po jednom dni nebyly stanoveny zejména díky nízké počáteční soudržnosti některých vzorků.

##### ***Stanovení objemové stálosti***

Stanovení objemové stálosti cementů bylo provedeno podle ČSN EN 196-3 pomocí Le Chatelierových objímek. Zkouška posuzuje možné nebezpečí pozdějšího rozpínání zatvrdlého cementu v důsledku hydratace volného oxidu vápenatého nebo horečnatého.

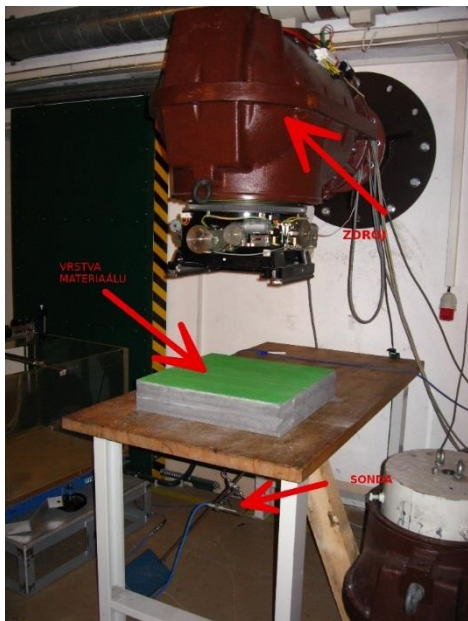
#### **4.8 Zkouška odstínění různých typů ionizujícího záření**

První část zkoušek byla provedena na Masarykově onkologickém ústavu, jenž disponuje vhodnými zářiči. Experiment byl však také konzultován s pracovníky UJP PRAHA a.s., kteří mají zkušenosti s podobnými zkouškami. Vhodné schéma měření těžších vzorků znázorňuje Obr. 16 a Obr. 17. V případě lehčích vzorků je vhodnější umístění do držáku pod hlavici se zdrojem.

Uspořádání měření je obecně následující: zářič – stínící materiál – detektor. Na základě domluvy s Masarykovým onkologickým ústavem a konzultacemi s UJP PRAHA a.s. byly stanoveny rozměry a množství připravovaných vzorků (série I).

V další fázi zkoušení odstínění ionizujícího záření barnatými cementy byla navázána spolupráce s firmou Georadis s.r.o., která disponuje vhodnými zdroji záření. Vzorky cementových past a malt byly připraveny znovu (série II), důraz byl kladen zejména na přípravu

lépe porovnatelných vzorků pro zjištění vlivu barya ve slínku na schopnost stínění záření o zvolených energiích.



**Obr. 16**  
*Uspořádání přístrojů pro experiment odstínění záření*



**Obr. 17**  
*Uspořádání přístrojů pro experiment odstínění záření – detail*

#### 4.8.1 Příprava testovacích tělísek pro zkoušku odstínění záření

##### *Série I*

Pro přípravu první série vzorků cementových malt s následným testováním v Masarykově onkologickém ústavu byly použity cementy CEM I 42,5 R, CEM-4C a CEM-4S, normový písek CEN a voda. Vzorky cementových malt byly nazvány dle použitých slínek M-CEM I (referenční cement), M-4C, M-4S. Na jeden hmotnostní díl cementu byly přidány 3 hmotnostní díly normalizovaného písku CEN, vodní součinitel 0,50. Cement CEM-4C však tuhne příliš rychle, počátek tuhnutí je již po 20 minutách, pro lepší zpracovatelnost byla voda přidána ve větším množství s vodním součinitelem 0,58. Postup zhotovení zkušebních tělísek odpovídá postupu pro Stanovení pevnosti cementu dle ČSN EN 196-1. Výsledná cementová malta byla naplněna do forem o rozměrech  $10 \times 10 \times 10$  cm. Vzorky byly po jednom dni odformovány a přesunuty do mokrého uložení na 28 dní. Poté byly rozřezány na tloušťky 1, 2, 5 a 8 cm. Před zkouškou odstínění záření byly vzorky vysušeny. Při zkouškách stínění záření o různých energiích byly zejména porovnávány vzorky s baryem a referenčním vzorkem bez barya.

##### *Série II*

Další série vzorků byla připravena s nižším obsahem písku a s přidavkem plastifikátoru pro eliminaci bublinek. Pro přípravu vzorků byly použity stejné cementy s baryem (CEM-4C a CEM-4S), jako referenční byl použit CEM I 42,5 R. Byly připraveny vzorky cementových past s  $w_c = 0,28$ , 1,00 % plastifikátoru s označením hydratovaných cementů jako P-4C, P-4S a P-CEM I; a vzorky cementových malt v poměru cement : písek 1 : 2 s  $w_c = 0,35$ , 0,75 %



plastifikátoru s označením malt M2-4C, M2-4S a M2-CEM I. Vzorky byly připraveny o velikostech  $15 \times 15$  cm s tloušťkou v případě cementových past asi 0,5; 1,0 a 2,0 cm, cementové malty s tloušťkou asi 0,3; 0,5 a 1,0 cm. Přesné tloušťky vzorků byly následně změřeny s přesností na 0,1 mm. Cementové pasty i malty byly po 28 dní ve vlhkém uložení. Před zkouškou odstínění záření byly vzorky vysušeny.

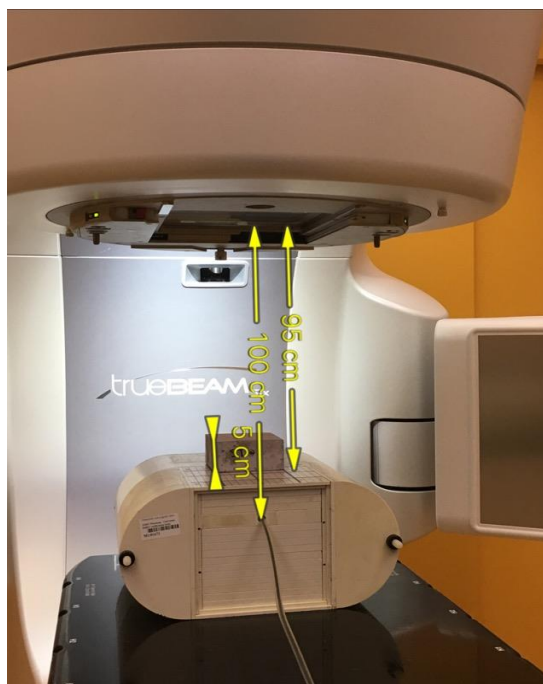
#### **4.8.2 Objemová hmotnost a efektivní protonové číslo**

U obou sérií vzorků byla zjištěna objemová hmotnost, jež byla stanovena hydrostaticky dle ČSN EN 12390-7. Dále bylo pro použité vzorky vypočteno tzv. efektivní protonové číslo dle rovnice (16), jež vyjadřuje schopnost stínění daného materiálu dle jeho atomového složení. Zastoupení jednotlivých prvků v materiálu bylo přesně zjištěno chemickou analýzou připravených slínek (viz 5.3.2) přepočítaných na cementy (tj. připočteno 5 % přidaného  $\text{CaSO}_4$ ) případně na malty (tj. připočteno procentuální zastoupení písku jako  $\text{SiO}_2$ ). Prvkové složení zjištěné chemickou analýzou je uváděno ve formě oxidů, množství přítomného kyslíku ve vzorcích nemusí zcela přesně odpovídat, avšak pro porovnání rozdílů mezi vzorky je dostačující. Ztráta žíháním byla počítána jako množství zbytkového  $\text{CO}_2$ , je však možné, že byla menší část tvořena i  $\text{SO}_3$  či  $\text{H}_2\text{O}$ , mohla zde tedy vzniknout určitá odchylka. Prvkové složení CEM I uvádí jeho technický list. [109]

#### **4.8.3 Měření odstínění ionizujícího záření**

##### ***Série I***

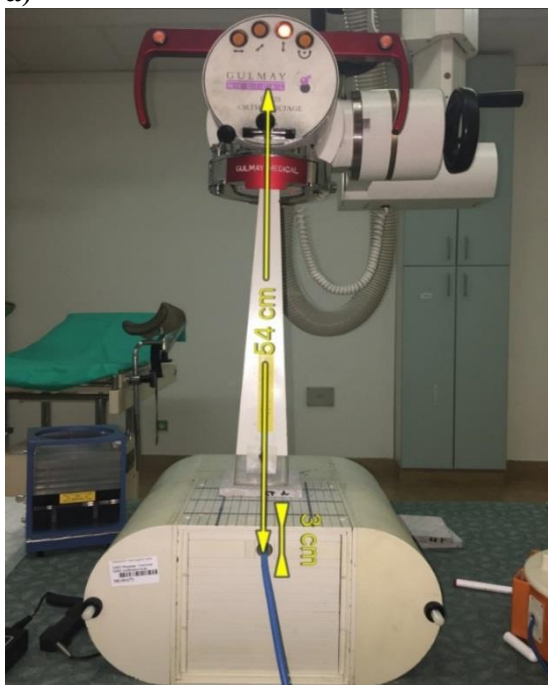
První série zkoušek odstínění ionizujícího záření byla provedena v Masarykově onkologickém ústavu. Zkoušky probíhaly na elektronovém urychlovači částic TrueBeam STX, pole  $3 \times 3$  cm s IMRT fantomem, komorou CC01 s použitím pěti-centimetrových vzorků, vzdálenost zdroj záření – detektor 100 cm, použité energie 6 a 10 MeV s i bez filtru FFF (*flattening filter free*, tj. svazek bez homogenizačního filtru, svazek FFF má vyšší podíl nízkoenergetických složek). Uspořádání měření viz Obr. 18. Měřeno bylo dále na rentgenovém přístroji RTG gulmay s použitím jedno-centimetrových vzorků, instalován byl tubus o průměru 3 cm pro energii 50 keV, vzdálenost zdroje záření od detektoru činila 21 cm. Dále pak s tubusem  $6 \times 6$  cm pro energie 100 a 200 keV se vzdáleností zdroj záření – detektor 54 cm. Uspořádání měření je znázorněno na Obr. 19.



**Obr. 18**

*TrueBeam STX, pole  $3 \times 3$  cm s IMRT fantomem, komorou CC01 v hloubce 5 cm, měření probíhalo při energiích 6 a 10 MeV s i bez FFF*

a)



b)



**Obr. 19**

*RTG gulmay s tubusem a)  $6 \times 6$  cm při energiích 100 a 200 keV a b) o průměru 3 cm pro energii 50 keV*

## Série II

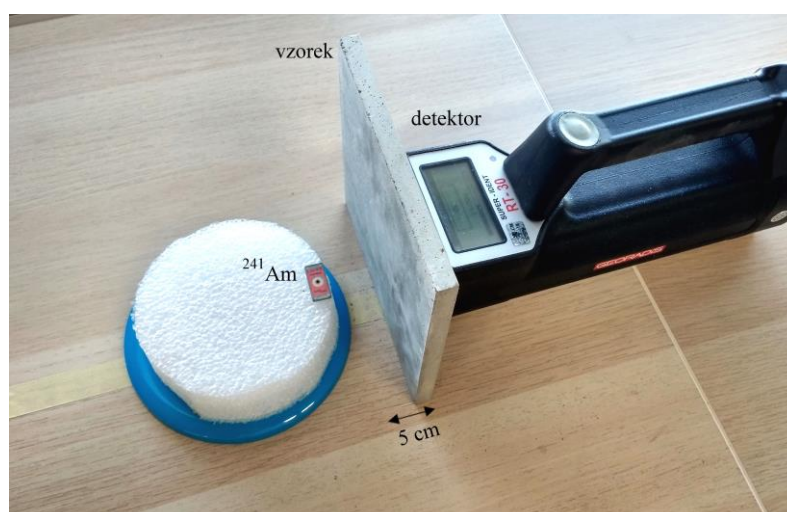
Měření druhé série probíhalo v laboratořích firmy Georadis s.r.o. Měřeno bylo dle schémat na Obr. 20 a Obr. 21. Jako zářič byl použit  $^{137}\text{Cs}$  s energií  $\gamma$  záření 0,66 MeV a  $^{241}\text{Am}$  s energiemi 26,3 a 59,5 keV, pro potřeby měření byl však použit pouze fotopík 59,5 keV.

Zářič  $^{137}\text{Cs}$  byl umístěn do vzdálenosti 1 010 mm od měřeného vzorku, za ním se nacházel detektor – vždy ve vzdálenosti 1 043 mm od zdroje. Rozdíl 33 mm byl dostačující pro umístění vzorků o požadovaných tloušťkách. Zářič  $^{241}\text{Am}$  byl umístěn do vzdálenosti 5,0 cm od detektoru, vzorky byly mezi zářič a detektor vkládány tak, že se zadní část vzorku dotýkala detektoru. Měřen byl počet impulsů, jenž není odstíněn daným vzorkem o přesné tloušťce. Měření probíhalo vždy 30 sekund pro nastavenou oblast fotopíku daného zářiče. Dále bylo několikrát změřeno pozadí v místnosti a nezeslabený svazek záření.



**Obr. 20**

*Schéma měření se zdrojem záření  $^{137}\text{Cs}$  s energií 0,66 MeV*



**Obr. 21**

*Schéma měření se zdrojem záření  $^{241}\text{Am}$  s energií 59,5 keV*

Měřen byl počet impulsů, jenž není odstíněn daným vzorkem o přesné tloušťce. Analyzovány byly různé kombinace tloušťek testovaného materiálu vždy tak, aby bylo pro každý materiál vybráno alespoň 5 různých tloušťek. Každé měření bylo opakováno alespoň třikrát. Z výsledných hodnot závislosti počtu detekovaných impulsů na tloušťce stínícího vzorku byl pro dané zářiče vypočítán součinitel zeslabení a tloušťka polovičního zeslabení, tj. polotloušťka pro daný vzorek dle rovnic (12) a (13).

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato kapitola popisuje a diskutuje výsledky ovlivnění slínku a cementu sloučeniny barya. Sledován je vliv na fázové složení slínků, vlastnosti cementů vč. hydratace. V neposlední řadě se zabývá schopností past a malt připravených z těchto cementů odstiňovat ionizující záření o různých energiích.

### 5.1 Slínky vypálené metodou rovnovážného výpalu

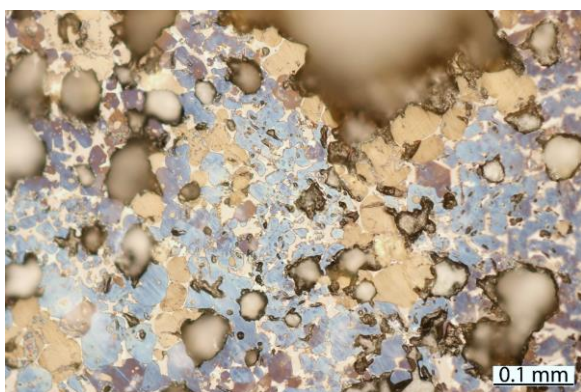
Metodou rovnovážného výpalu bylo vypáleno šest slínků s různým obsahem barya (viz Tab. 2). Metoda slouží pro vznik homogenní struktury, ze které lze jednoduše vyhodnotit vhodnost navržené receptury. Nábrusy slínků leptané v parách kyseliny octové byly pozorovány v odraženém světle petrografického polarizačního mikroskopu a zastoupení jednotlivých fází bylo ověřeno RTG difrakční analýzou kvantitativní Rietveldovou metodou, viz Tab. 7. Ve slíncích nebyly analyzovány žádné barnaté fáze.

**Tab. 7**

Kvantitativní fázové složení slínků stanovené Rietveldovou analýzou v hm. %

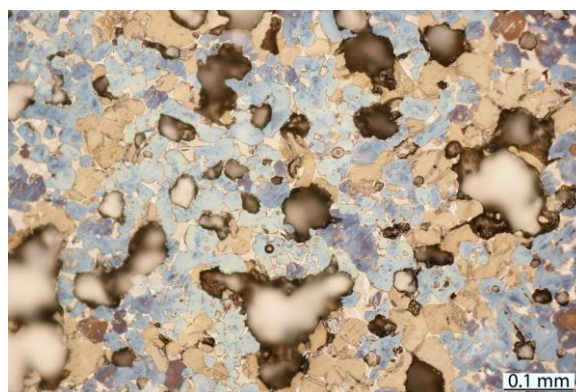
Číslo vzorku:	0B	1C	2C	4C	2S	4S
C <sub>3</sub> S	62,6	66,6	67,3	0	67,3	64,4
β-C <sub>2</sub> S	20,9	15,2	10,4	41	11,6	14,1
α <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> S	–	–	6,6	28,5	8,4	7,3
C <sub>4</sub> AF	5,9	3,2	2,2	8,3	3,9	0,7
C <sub>3</sub> A <sub>kub.</sub>	10,5	9,7	7,5	3,5	5,6	5,8
C <sub>3</sub> A <sub>ort.</sub>	0,1	5,3	5,9	18,7	3,2	7
C <sub>vol</sub>	–	–	0,1	–	–	0,7

Všech šest vzorků vykazovalo vhodné mineralogické složení, rovnoměrně rozmístěné fáze napříč vzorkem a neobsahovaly větší množství volného vápna. Rozložení fází napříč jednotlivými slínky je zobrazeno na Obr. 26 až Obr. 27.



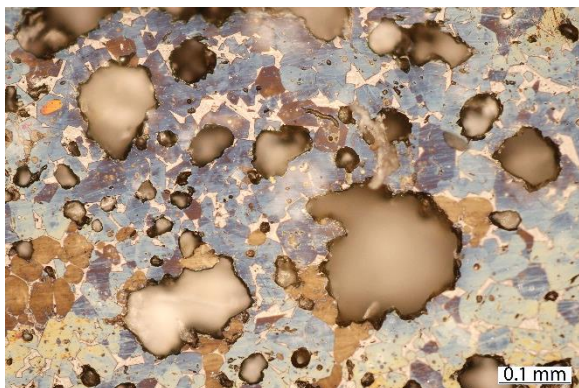
**Obr. 22**

*Slínek 0B, modré krystaly (místně do tm. hněda) – alit, světle hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*

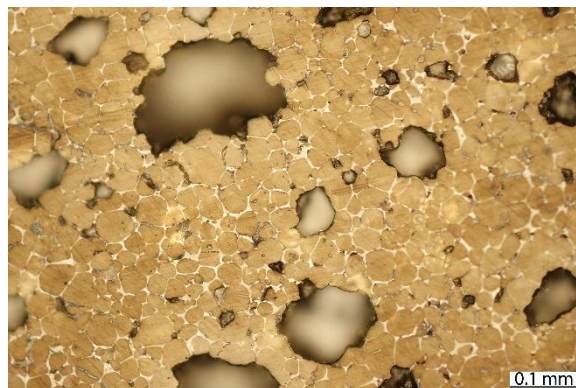


**Obr. 23**

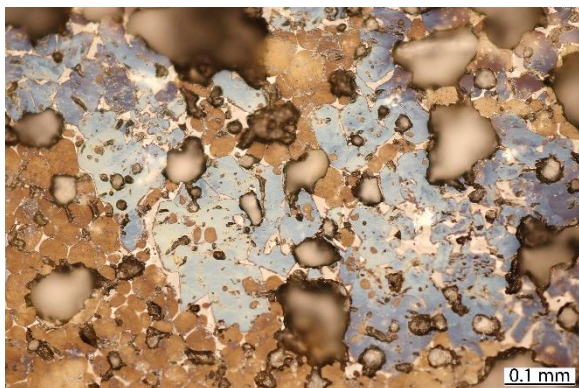
*Slínek 1C, modré krystaly (místně do tm. hněda) – alit, světle hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*



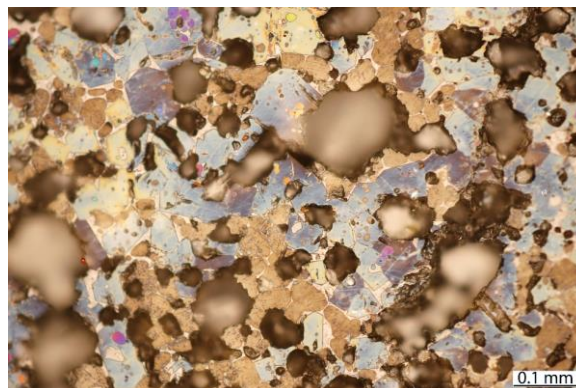
**Obr. 24**  
*Slínek 2C, světle žluté, modré až tm. hnědé krystaly – alit, hnědá zrna – belit, oranžové zrno – volné vápno, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*



**Obr. 25**  
*Slínek 4C, hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*



**Obr. 26**  
*Slínek 2S, modré krystaly – alit, hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*



**Obr. 27**  
*Slínek 4S, modré krystaly (místně do tm. hněda) – alit, světlé hnědá zrna – belit, malá pestrobarevná zrna v krystalech alitu – volné vápno, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*

Volné vápno bylo přítomno jen ve vzorku 4S a vzorku 2C, dle RTG je však toto množství minimální. V obou vzorcích volné vápno tvořilo shluky, jež byly uprostřed oblastí s belitem.

S vyšší přítomností síranů vzrůstá velikost zrn alitu (viz obr. 10), jak se předpokládalo. Stoupající zastoupení BaO způsobuje obzvláště ve vzorcích s BaCO<sub>3</sub> zvyšování poměru belit / alit. Vzorek 4C v diplomové práci [10] obsahoval pouze belit, volné vápno a mezerní hmota. V této práci byl pro stejný vzorek snížen stupeň sycení vápnem pro eliminaci volného vápna a přípravu belitického slínku, vzorek 4C (4 hm. % BaO, zdroj BaCO<sub>3</sub>, S<sub>LP</sub> snížen na 70,0) obsahoval tedy pouze belit a mezerní hmota. Byl tedy připraven belitický slínek. Teoreticky by belitický slínek bez vol. CaO mohl vzniknout i za vyššího S<sub>LP</sub>, hranice zatím nebyla známa, proto byl při dalším výpalu přidán další zkušební slínek 4C (-6 % CaO) (4 hm. % BaO, zdroj BaCO<sub>3</sub>, S<sub>LP</sub> = 82,2).

S vyšší přítomností BaO stoupá množství  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S oproti  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, jak se dle literatury předpokládalo [7], [11], [29] baryum tedy stabilizuje vysokoteplotní modifikaci belitu. Zároveň se zvyšujícím se BaO stoupá i zastoupení C<sub>3</sub>A<sub>ort.</sub> na úkor C<sub>3</sub>A<sub>kub.</sub>. Oba tyto efekty nastávají silněji přítomností BaCO<sub>3</sub> než BaSO<sub>4</sub>. Rozklad BaSO<sub>4</sub> nastává později, neovlivňuje tedy vznik fází v takové míře jako BaCO<sub>3</sub>. Dle chemické analýzy, viz 5.3.2 (*Chemická analýza slínek a surovinové moučky*), ve slínku zůstane asi polovina síranů.

Poměr C<sub>3</sub>S k sumě C<sub>3</sub>A<sub>kub.</sub> a C<sub>3</sub>A<sub>ort.</sub> se s přidavkem BaCO<sub>3</sub> i BaSO<sub>4</sub> také mění, s klesajícím množstvím C<sub>3</sub>S stoupá zastoupení C<sub>3</sub>A. V případě přítomnosti síranů je literatura nejednotná, podle různých zdrojů z literatury [41], [42], [43] by nemělo k ovlivnění vůbec docházet. Jiné zdroje [44] uvádí, že by naopak mohlo klesat a někteří [40] toto tvrzení popírají a tvrdí, že množství C<sub>3</sub>A stoupá při zvyšujícím se přidavku síranů. K většímu ovlivnění zde ale dochází i přítomností BaCO<sub>3</sub>, změna poměru C<sub>3</sub>S ku C<sub>3</sub>A bude tedy zřejmě záviset především na BaO.

## 5.2 Výpal slínek s baryem

K šesti surovinovým moučkám ověřených metodou rovnovážného výpalu byla přidána zkušební surovinová moučka 4C(-6 % CaO), viz Tab. 2. Sedm mouček bylo vypáleno při teplotě 1450 °C po dobu 2 hodin a opět byla pozorována jejich struktura na leštěném nábrusu leptaném v parách kyseliny octové v odraženém světle petrografického polarizačního mikroskopu (viz Obr. 28 až Obr. 34) a zastoupení jednotlivých fází bylo ověřeno RTG difrakční analýzou kvantitativní Rietveldovou metodou, viz Tab. 8.

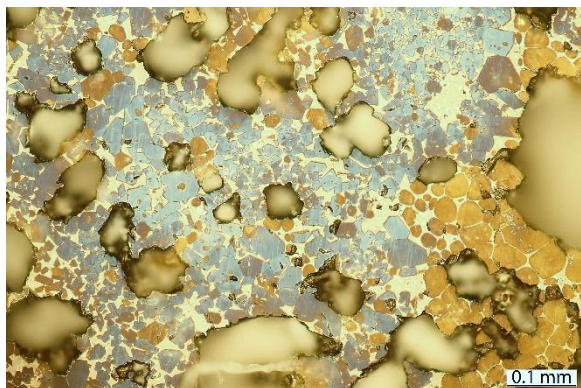
**Tab. 8**

Kvantitativní fázové složení slínek stanovené Rietveldovou analýzou v hm. %

Číslo vzorku:	0B	1C	2C	4C	4C(-6 % CaO)	2S	4S
C <sub>3</sub> S	67,4	72,3	70,2	–	26,3	70,2	55,2
$\beta$ -C <sub>2</sub> S	14,2	11,1	6,5	48,6	32,6	6,4	13,8
$\alpha'$ -C <sub>2</sub> S	–	–	10,3	34,2	19	10,2	14,1
C <sub>4</sub> AF	5,6	2	1,2	5,5	0,8	3,4	0,7
C <sub>3</sub> A <sub>kub.</sub>	9,5	11,2	10,4	3	5,6	8,8	9,7
C <sub>3</sub> A <sub>ort.</sub>	3,3	3,4	1,1	8,7	12,5	0,4	4,2
C <sub>vol</sub>	–	–	0,3	–	3,2	0,6	2,3

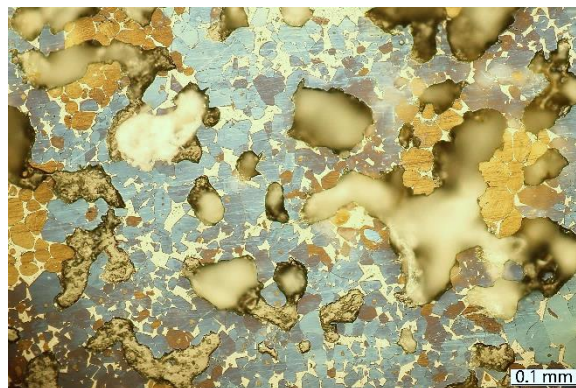
Některé vzorky obsahovaly o něco více volného vápna, než se předpokládalo. Základní slínek 0B neobsahoval žádné vol. CaO. Se stoupajícím množstvím BaO stoupá i zastoupení vol. CaO, snížením S<sub>LP</sub> je toto množství sníženo. Vzorek 4C se S<sub>LP</sub> = 70,0 neobsahoval ani při tomto vypalovacím režimu žádné volné vápno. Vzorek 4S mírně přesáhl 2 hm. % vol. CaO, nepřesnost Rietveldovy analýzy je však větší, hodnota bude znovu stanovena při dalším výpalu přesnější metodou mikroskopické bodové integrace. Ve zkušebním vzorku 4C (-6 % CaO) (4 hm. % BaO, zdroj BaCO<sub>3</sub>, S<sub>LP</sub> = 82,2) se nacházelo větší množství vol. CaO, což způsobilo zvýšení S<sub>LP</sub> oproti vzorku 4C se S<sub>LP</sub> = 70,0. Struktura vzorku 4C (-6 % CaO) je patrná na Obr. 32. Tento vzorek je tedy nevyhovující a v dalších zkouškách se pokračuje pouze se vzorkem 4C se S<sub>LP</sub> = 70,0. Klasický výpal způsobil i přítomnost většího množství pórů, jež jsou

patrné z obrázků slínkových nábrusů (viz Obr. 28 až Obr. 34), tyto póry však na vlastnosti případných cementů připravených z těchto slínek nemají vliv.



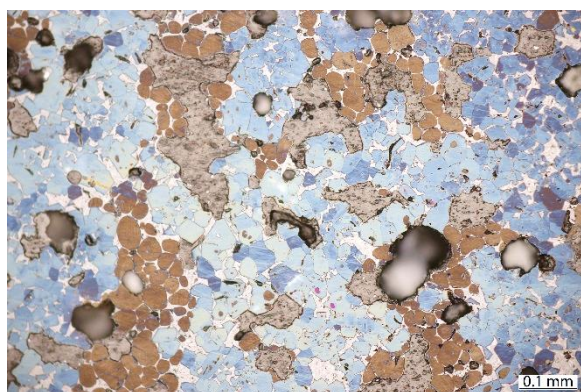
**Obr. 28**

*Slínek 0B, modré až tm. hnědé krystaly – alit, hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*



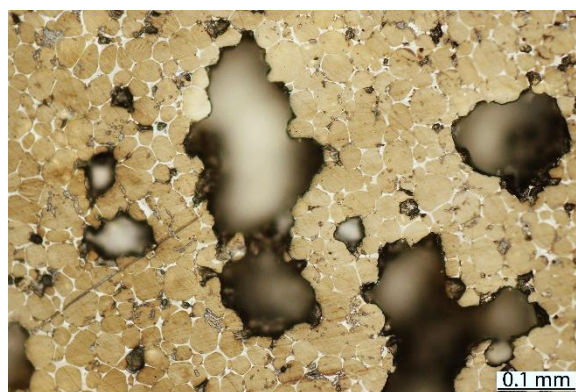
**Obr. 29**

*Slínek 1C, modré až tm. hnědé krystaly – alit, hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*



**Obr. 30**

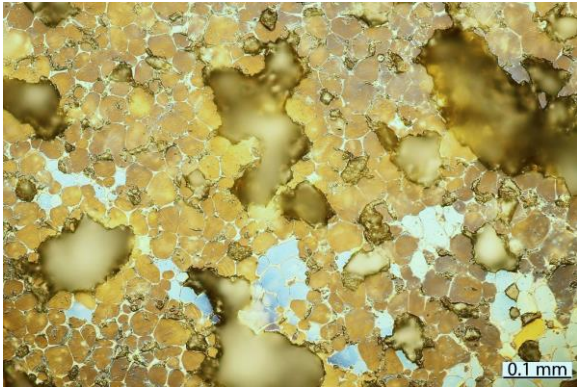
*Slínek 2C, modré krystaly – alit, hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*



**Obr. 31**

*Slínek 4C, hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*

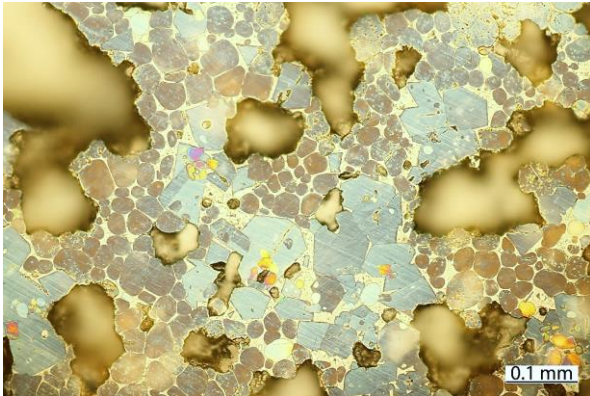




**Obr. 32**  
*Slínek 4C (-6 % CaO), hnědá zrna – belit, oválná sv. modrá zářivá zrna – vol. CaO, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*



**Obr. 33**  
*Slínek 2S, modré krystaly – alit, hnědá – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*



**Obr. 34**  
*Slínek 4S, sv. modré krystaly – alit, tm. hnědá až tm. modrá zrna – belit, oválná různobarevná zrna (bledě modrá, žlutá, oranžová a fialová) – vol. CaO, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry*

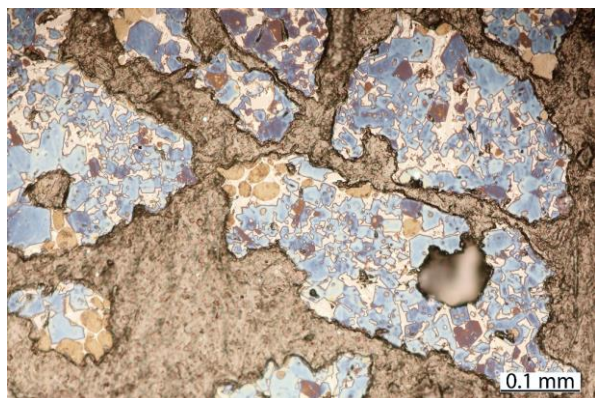
Struktura slínek zůstala poměrně homogenní i při běžném režimu výpalu. Při vyšším obsahu síranů vzrostla velikost zrn alitu. Volné vápno je v tomto slínku přítomno nejčastěji u velkých krystalů alitu, viz Obr. 34. Krystaly alitu totiž rostou rychle směrem do belitu i do shluků volného vápna, viz kapitola 3.3, a proto je volné vápno přítomno někdy i ve středu krystalu, alit nestihl dostatečně vykristalovat.

### 5.3 Slínky 0B, 4C, 4S pro přípravu cementů

Vybrané slínky pro přípravu cementů – 0B, 4C a 4S byly opět vypáleny, nyní ve větším množství. Režim výpalu odpovídal předchozím zkouškám. Naleštěné epoxidové nábrusy reprezentativních vzorků všech tří slínek byly leptány parami kyseliny octové a pozorovány

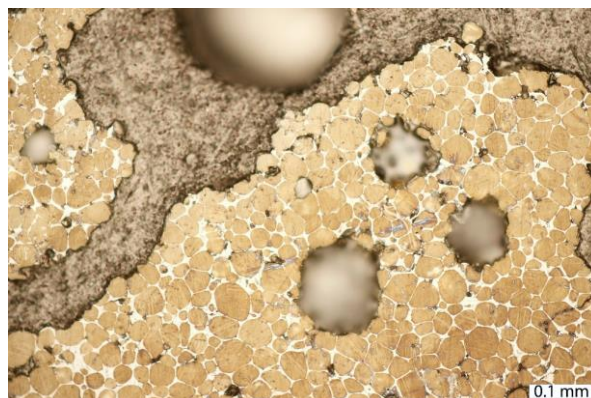
v odraženém světle optického mikroskopu. Slínky byly dále analyzovány RTG difraktometrií a byla provedena chemická analýza.

V základním slínku 0B se místně vyskytovaly menší oblasti s volným vápnem, jeho obsah je však jen okolo 0,4 hm. %. Struktura slínku je zobrazena na Obr. 35. Struktura slínku 4C zůstala stejná jako při předchozích výpalech. Slínek obsahoval pouze belit a mezerní hmotu. Struktura slínku je patrná na Obr. 36. Slínek 4S obsahoval opět oblasti s vol. CaO. Jejich množství nebylo však vysoké. Struktura slínku je zobrazena na Obr. 37.



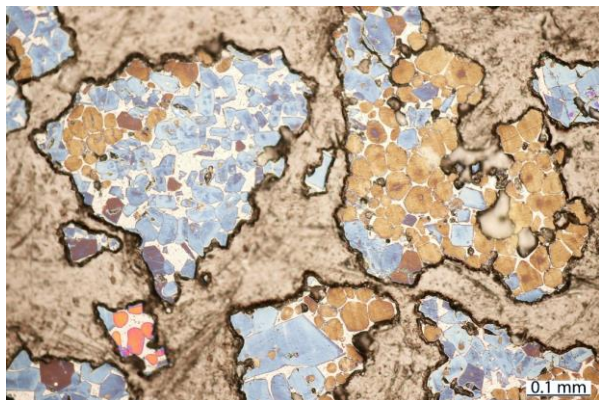
**Obr. 35**

*Slínek 0B, modré krystaly – alit, světle hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Šedá oblast – epoxid*



**Obr. 36**

*Slínek 4C, hnědá zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Šedá oblast – epoxid*



**Obr. 37**

*Slínek 4S, modré krystaly – alit, hnědá zrna – belit, oválná červená zrna – vol. CaO, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry. Šedá oblast – epoxid*

### 5.3.1 Stanovení fázového složení slínek

Každý vzorek byl podroben rentgenové difrakční analýze a výsledek vyhodnocen Rietveldovou kvantitativní metodou. Bylo zkoumáno množství jednotlivých fází, jež se měnilo z důvodu přítomnosti BaO i síranů. V Tab. 9 je uvedeno fázové složení slíneků připravených

ve větším množství. Zároveň byla provedena mikroskopická bodová integrace všech tří slínek, výsledky jsou uvedeny v Tab. 10 a názorně zobrazeny na Obr. 37.

**Tab. 9**

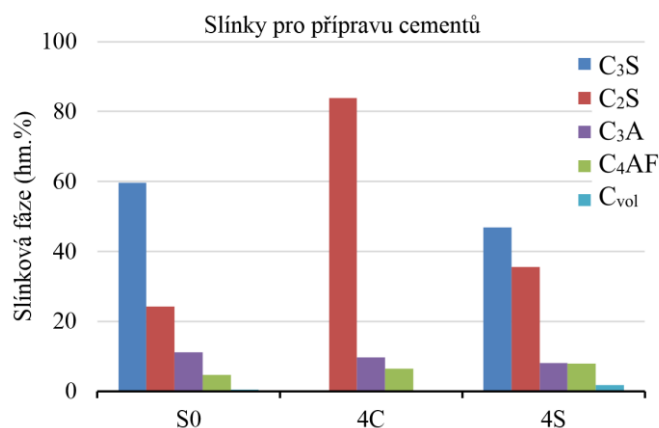
Kvantitativní fázové složení slínek stanovené Rietveldovou analýzou v hm. %

Číslo vzorku:	0B	4C	4S
C <sub>3</sub> S	60,1	–	54,5
β-C <sub>2</sub> S	14,1	55,2	14,5
α'-C <sub>2</sub> S	–	13,6	14,1
C <sub>4</sub> AF	5,7	8,4	1,7
C <sub>3</sub> A <sub>kub.</sub>	4,0	13,0	12
C <sub>3</sub> A <sub>ort.</sub>	15,7	9,8	2,6
C <sub>vol</sub>	0,4	–	0,6

**Tab. 10**

Kvantitativní fázové složení slínek stanovené mikroskopickou fázovou integrací v hm. %

Číslo vzorku:	0B	4C	4S
C <sub>3</sub> S	59,6	–	46,8
C <sub>2</sub> S	24,2	83,9	35,5
C <sub>4</sub> AF	4,7	6,5	7,9
C <sub>3</sub> A	11,1	9,6	8,1
C <sub>vol</sub>	0,4	–	1,7



**Obr. 38**

Grafické zobrazení kvantitativního fázového složení slínek pro přípravu cementů stanovené mikroskopickou fázovou integrací v hm. %

Při pozorování fázového složení slínek v odraženém světle optického mikroskopu a při jeho kvantitativním vyhodnocení mikroskopicky je poměr fází slínek odlišný od vyhodnocení Rietveldovou metodou. Problém ve vyhodnocování difraktogramu a počítání poměru fází Rietveldovou metodou může nastat v případě deformace krystalové mřížky minerálu. Baryum přítomné ve slínkách se včleňuje do krystalových mřížek některých minerálů a deformuje je,

do některých snadněji, do jiných hůře. Program pro Rietveldovu metodu přesně porovnává ideální strukturu s měřeným vzorkem. Rietveldova metoda je z matematického pohledu metodou nejmenších čtverců, naměřený difraktogram je co nejlépe fitován difraktogramem počítaným. Pokud jsou tedy krystalové parametry pozmeněny inkluzí barya, difraktogram se nepodobá ideálnímu minerálu, nebo jen málo, a program pro Rietveldovu metodu není schopen správně určit zastoupení některých minerálů.

Jako přesnější je v tomto případě možné považovat metodu mikroskopické bodové integrace, jež spočívá v analýze asi 2000 bodů pravidelně rozmístěných na ploše nábrusu slínku pomocí petrografického polarizačního mikroskopu. Další možností by mohl být přepoččet parametrů krystalické mřížky ovlivněných přítomností barya.

### 5.3.2 Chemická analýza slíneků a základní surovinové moučky

Shrnutí stanovení chemického rozboru slíneků a surovinové moučky je kompletně uvedeno v Tab. 11.

**Tab. 11**

Chemický rozbor základní surovinové moučky a slíneků pro přípravu cementů v hm. %

Analýza	SM0	0B	4C	4S	<i>u</i>
CaO	41,98	64,93	56,79	61,66	± 0,25
SiO <sub>2</sub>	13,84	22,45	26,53	20,90	± 0,18
	± 0,10				
BaO	1,20·10 <sup>-3</sup>	2,43·10 <sup>-3</sup>	4,10	3,75	
	± 3,01·10 <sup>-4</sup>	± 6,14·10 <sup>-4</sup>	± 0,617	± 0,616	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,44	3,86	3,78	3,73	± 0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,26	5,84	5,91	5,81	± 0,08
K <sub>2</sub> O	1,02	0,95	1,12	1,07	± 0,09
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,31	0,28	0,25	± 0,03
MgO	0,30	0,44	0,33	0,42	± 0,04
MnO	< 0,028	< 0,028	< 0,028	< 0,028	
SO <sub>3</sub> celk.	< 0,03	0,03	0,06	1,44	
		± 0,02	± 0,02	± 0,05	
SO <sub>3</sub> sír.	< 0,03	< 0,03	0,04	1,09	
			± 0,02	± 0,05	
TiO <sub>2</sub>	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
Ztr. suš.	0,39	0,12	0,30	0,07	± 0,02
Ztr. žih.	35,79	1,07	0,96	0,75	
	± 0,25	± 0,08	± 0,04	± 0,04	

Vysvětlivky: „*u*“ – kombinovaná rozšířená nejistota vypočtená s použitím koeficientu rozšíření 2, který odpovídá intervalu spolehlivosti 95 %. Uvedená nejistota nezahrnuje nejistoty vzniklé vzorkováním ani homogenitou materiálu. Pokud se tato hodnota liší pro některý ze vzorků, je uvedena přímo u hmotnostního procenta.

Ve vzorcích bez barya bylo naměřeno stopové množství tohoto prvku, jež mohlo být přítomno ve vápenci, množství je to však zanedbatelné. Dalším důležitým obsahem jsou sírany. Ve vzorcích bez přidaného síranu se jeho množství pohybuje okolo meze stanovitelnosti. V případě přídavku 4 hm. % BaO ve formě BaSO<sub>4</sub> je přidáno asi 2,09 hm. % SO<sub>3</sub>, tedy síranů. Z výsledků chemické analýzy je patrné, že určitý podíl síranů ve vzorku zůstal, v plynné fázi odešla asi polovina. Výsledky chemické analýzy vypálených slínek jsou dále použity ve výpočtu efektivního protonového čísla připravených cementových past a malt, viz kapitola 5.8.

#### 5.4 Analýza vlivu síranů na tvorbu slínkových fází

Uhlíčitan a síran barnatý se při výpalu surovinové moučky chovají zcela odlišně, obě sloučeniny inhibují tvorbu alitu, síran barnatý však až při vyšším zastoupení BaO ve slínku. Navíc způsobuje nárůst krystalů alitu. Není zcela zřejmé, zda změny způsobuje sloučenina BaSO<sub>4</sub> jako celek, či zda sírany a barnaté ionty ovlivňují vznik slínkových fází odděleně. Bylo tedy sledováno, zda k podobným změnám dochází i při použití BaO a síranů odděleně – ve formě jiných sloučenin než BaSO<sub>4</sub>. Složení slínek, které byly společně vypáleny, je uvedeno v Tab. 12.

Mikroskopickou bodovou integrací byly analyzovány vzorky řady „S“, řady „CS“ a referenční vzorek pro přesnější porovnání vlivu síranů v různých sloučeninách. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 13 a na Obr. 39.

Zastoupení jednotlivých fází není zcela shodné s předchozími výpaly surovinových mouček o stejném složení (řada S a C). Důvodem je nové namíchání mouček, konečné složení je ovlivněno zejména výpalem, drobné výkyvy mohou způsobit rozdílné složení. Trend probíhajících změn ve fázovém složení se zvyšujícím se přídavkem BaO v různých sloučeninách však zůstal stejný. Ve vzorku 5S byl Rietveldovou analýzou identifikován i baryt v zanedbatelném procentu, což pravděpodobně způsobila nedostatečná homogenizace či špatně rozetřený BaSO<sub>4</sub> před přídavkem k surovinové moučce.

**Tab. 12**

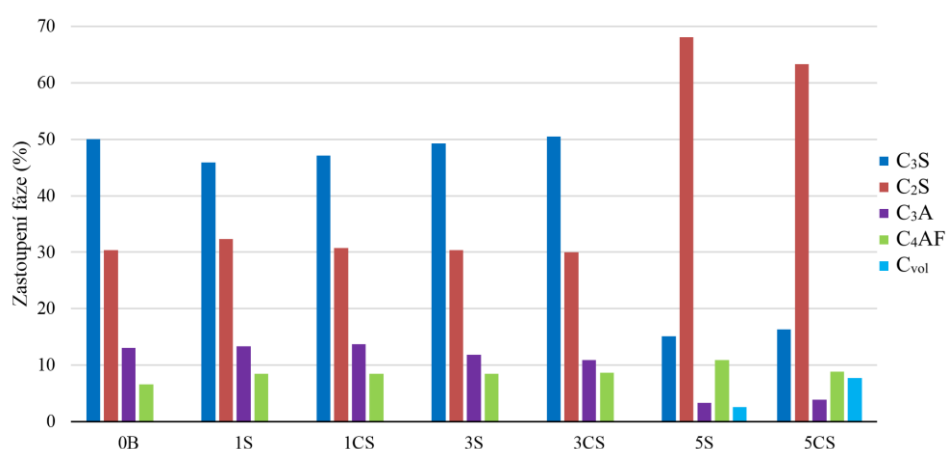
Kvantitativní fázové složení slínek připravených použitím BaSO<sub>4</sub> (řada „S“) a odděleně BaO se sírany (řada „CS“) stanovené Rietveldovou analýzou v hm. %

Číslo vzorku:	0B	1S	1CS	1C	3S	3CS	3C	5S	5CS	5C
BaO (hm.%):	0	1	1	1	3	3	3	5	5	5
C <sub>3</sub> S	50,0	45,4	46,7	51,5	45,4	49,2	27,9	12,4	14,0	
β-C <sub>2</sub> S	25,2	2,7	9,7	29,4	2,2	1,8	8,6	6,3	3,2	5,1
α'-C <sub>2</sub> S	–	26,3	27,6	0,0	34,2	30,1	35,9	63,8	54,8	50,8
C <sub>4</sub> AF	11,9	10,1	8,8	5,0	7,3	7,3	9,0	3,3	4,0	7,9
C <sub>3</sub> A <sub>kub.</sub>	6,9	8,1	1,7	8,5	10,9	10,9	9,7	9,0	7,2	7,2
C <sub>3</sub> A <sub>ort.</sub>	6,0	7,4	5,5	5,6	0,0	0,7	8,9	1,7	2,0	15,7
C <sub>vol</sub>	–	–	–	–	–	–	–	2,6	14,8	13,3
Baryt	–	–	–	–	–	–	–	0,9	–	–

**Tab. 13**

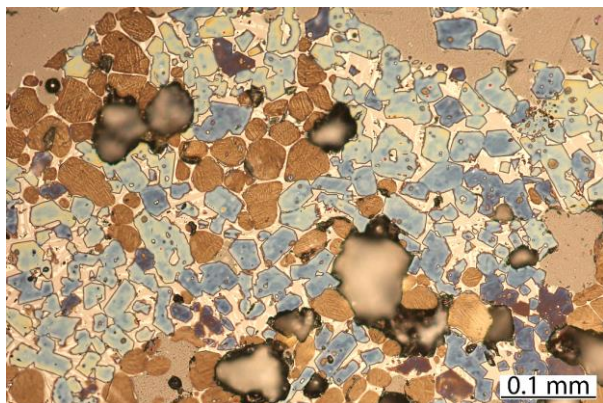
Kvantitativní fázové složení slínek připravených použitím  $\text{BaSO}_4$  (řada „S“) a odděleně  $\text{BaO}$  se sírany (řada „CS“) stanovené mikroskopickou bodovou integrací, uvedeno v hm. %

Číslo vzorku:	0B	1S	1CS	3S	3CS	5S	5CS
BaO (hm.%):	0	1	1	3	3	5	5
$\text{C}_3\text{S}$	50,0	45,9	47,1	49,3	50,5	15,1	16,3
$\text{C}_2\text{S}$	30,4	32,3	30,7	30,4	30,0	68,1	63,3
$\text{C}_4\text{AF}$	6,6	8,5	8,5	8,5	8,6	10,9	8,8
$\text{C}_3\text{A}$	13,0	13,3	13,7	11,8	10,9	3,3	3,9
$\text{C}_{\text{vol}}$	–	–	–	–	–	2,6	7,7

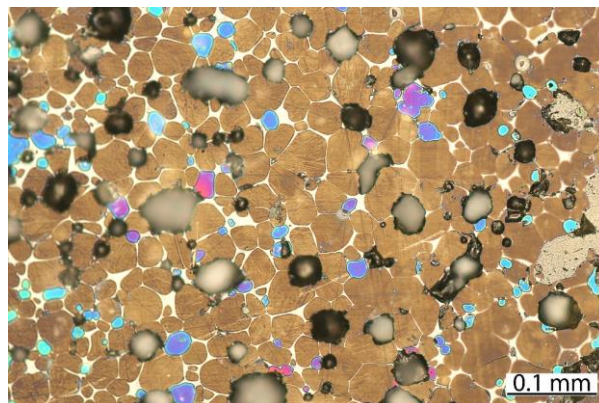
**Obr. 39**

Kvantitativní fázové složení slínek připravených použitím  $\text{BaSO}_4$  (řada S) a odděleně  $\text{BaO}$  se sírany (řada CS) stanovené mikroskopickou bodovou integrací, uvedeno v hm. %

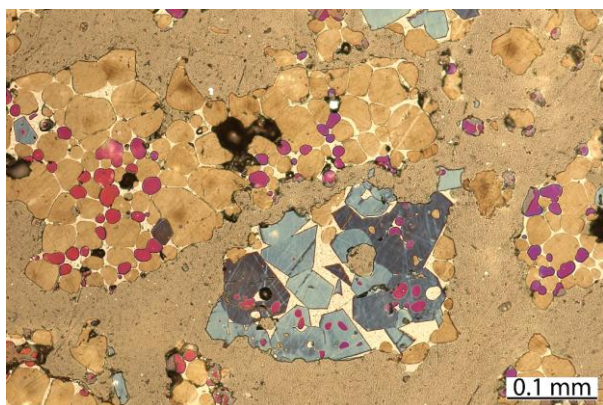
Výpal vzorků řady S a CS ukázal, že sloučenina  $\text{BaSO}_4$  přidaná do surovinové moučky jako celek ovlivňuje tvorbu slínekových fází téměř stejně jako  $\text{BaO}$  se sírany přidaný ve formě různých sloučenin. Vzorky s nižším přídatkem síranů a barnatých iontů nevykazují téměř žádnou rozdílnost ve fázovém složení (1S, 1CS, 3S, 3CS), ať už se jedná o řadu S či CS. Stejný trend nastal i při minulých výpalech řady S. S vyšším přídatkem cizích iontů (5S a 5CS) klesá obsah alitu ve prospěch belitu a volného vápna, složení vzorků 5S a 5CS je však téměř stejné. Rozdíl v použitém zdroji síranů a  $\text{BaO}$  tedy nenastal. Struktura vypálených slínek – referenčního 0B a slínek s nejvyšším podílem cizích iontů – je uvedena na Obr. 40 až Obr. 43.



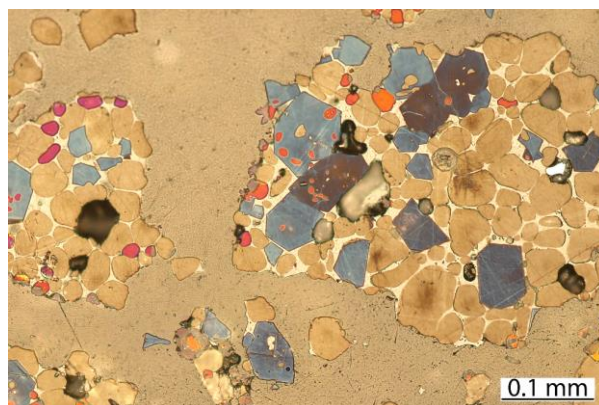
**Obr. 40**  
*Slínek 0B, modré krystaly – alit, hnědá zaoblená zrna – belit, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry, šedé oblasti – epoxidová pryskyřice*



**Obr. 41**  
*Slínek 5C, hnědá zaoblená zrna – belit, menší zaoblená modrá až fialová zrna – volné vápno, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry, šedé oblasti – epoxidová pryskyřice*



**Obr. 42**  
*Slínek 5S, modré krystaly – alit, hnědá zaoblená zrna – belit, malá zaoblená růžová a fialová zrna – volné vápno, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry, šedé oblasti – epoxidová pryskyřice*



**Obr. 43**  
*Slínek 5CS, modré krystaly – alit, hnědá zaoblená zrna – belit, malá zaoblená růžová a oranžová zrna – volné vápno, světlé plošky mezi zrny – mezerní hmota, černé difúzní oblasti – otevřené póry, šedé oblasti – epoxidová pryskyřice*

TG-DTA analýzou byly pozorovány rozdíly v použití  $\text{BaSO}_4$ . Grafické záznamy TG-DTA analýzy některých sloučenin použitých pro přípravu surových mouček ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$  a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) jsou uvedeny na Obr. 44 až Obr. 46.

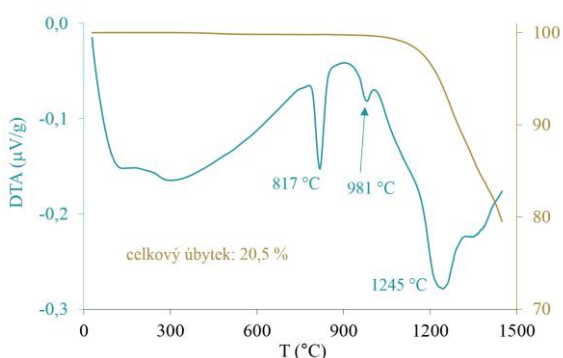
Během výpalu  $\text{BaCO}_3$  dochází okolo  $810\text{ }^\circ\text{C}$  k polymorfní transformaci  $\gamma\text{-BaCO}_3$  (witherit) na hexagonální  $\beta$ -formu a při  $980\text{ }^\circ\text{C}$  k transformaci z hexagonální na kubickou  $\alpha$ -formu. [110], [111] Dle literatury není zcela jasné, při které teplotě se  $\text{BaCO}_3$  přesně rozkládá, podle [110] při asi  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ . Pasierb et al. [111] zjistili, že k rozkladu  $\text{BaCO}_3$  dochází mezi  $877$  a  $1240\text{ }^\circ\text{C}$ , nejstrmější pokles hmotnosti vzorku nastal mezi  $1000$  a  $1240\text{ }^\circ\text{C}$ , což přibližně odpovídá vlastnímu měření na Obr. 44. Avšak i malý přídavek různých sloučenin může změnit chování vzorku při tepelném namáhání. Tentýž autor [111] studoval systém  $\text{BaCO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  a zjistil, že

i malý přídavek  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  k  $\text{BaCO}_3$  výrazně změní teplotu tání, eutektikum tohoto systému se pak nachází při  $609\text{ }^\circ\text{C}$  s  $55\text{ mol.}\%$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , přičemž čistý  $\text{BaCO}_3$  má teplotu tání okolo  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ .

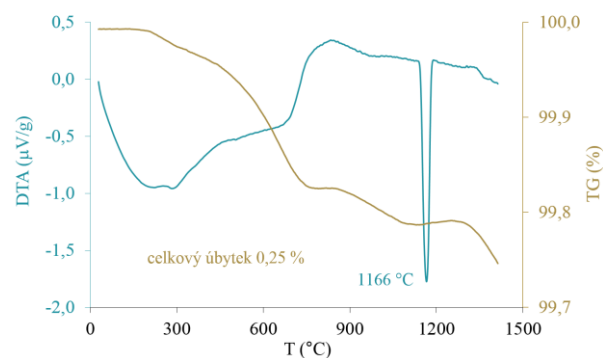
Čistý  $\text{BaCO}_3$  teoreticky obsahuje  $22,3\%$   $\text{CO}_2$ . Dle TG na Obr. 44 je ztráta žháním do  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  až  $20,5\%$ , většina  $\text{BaCO}_3$  se tedy rozložila na  $\text{BaO}$  a  $\text{CO}_2$ . Tvorba nových fází by měla být z tohoto důvodu ovlivněna převážně  $\text{BaO}$ . Výpal surovinové moučky je však velmi složitý proces a rozklad tedy může být ovlivněn mnoha faktory.

Na rozdíl od  $\text{BaCO}_3$  se  $\text{BaSO}_4$  v průběhu měření nerozkládá, celková ztráta žháním je jen asi  $0,15\%$  (viz Obr. 45). Během procesu výpalu dochází k přeměně krystalové modifikace  $\beta$  na  $\gamma$  při  $1166\text{ }^\circ\text{C}$ . [112] Rozklad sloučeniny probíhá při teplotách vyšších, než je maximální teplota měření TG-DTA. Teplota tání  $\text{BaSO}_4$  by se měla objevit při  $1580\text{ }^\circ\text{C}$  [113] a rozklad sloučeniny při  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . [114]

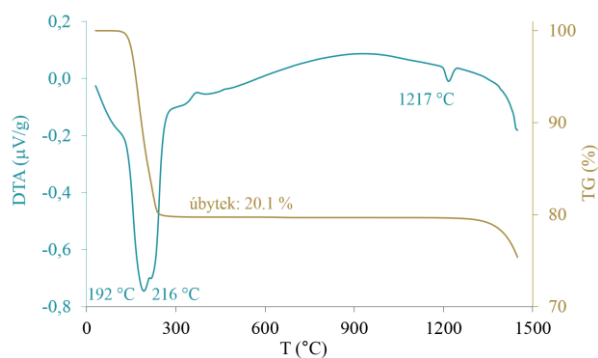
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se dle očekávání v průběhu analýzy částečně rozkládá (viz Obr. 46), jako první vzniká hemihydrát, následuje bezvodý anhydrit. Úbytek hmotnosti odpovídá množství  $\text{H}_2\text{O}$  v čisté sloučenině  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Menší exoterma při  $372\text{ }^\circ\text{C}$  značí přeuspořádání v bezvodém  $\text{CaSO}_4$  z hemihydrátu na anhydritovou strukturu. Endotermní reakce přeměny fázové modifikace  $\beta$  na  $\alpha$  má minimum při  $1217\text{ }^\circ\text{C}$ . [110] Při teplotách nad  $250\text{ }^\circ\text{C}$  až do přibližně  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  nedochází ke ztrátě hmotnosti. Při vyšší teplotě začíná strmější pokles, jehož začátek se pravděpodobně objevuje také na TG křivce  $\text{BaSO}_4$ . Tento pokles indikuje rozklad anhydritu nad měřeným teplotním rozsahem. K rozkladu by mělo dojít při  $1560\text{ }^\circ\text{C}$ . [115]



**Obr. 44**  
Grafický záznam TG-DTA analýzy  $\text{BaCO}_3$



**Obr. 45**  
Grafický záznam TG-DTA analýzy  $\text{BaSO}_4$

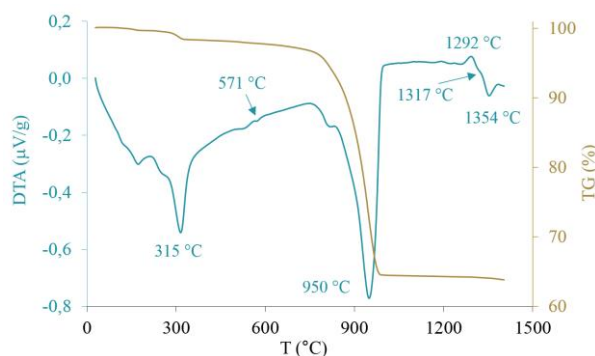


**Obr. 46**  
Grafický záznam TG-DTA analýzy  
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

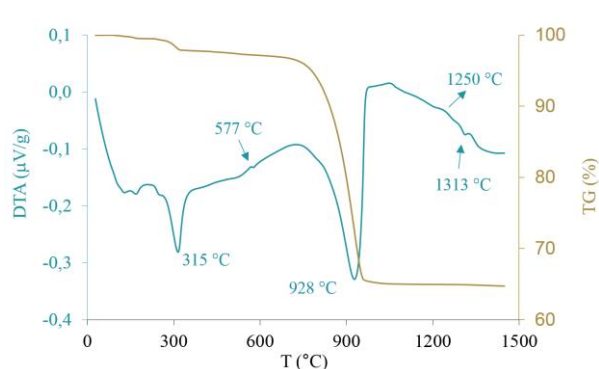


Grafické záznamy TG-DTA analýzy surovinové moučky bez BaO (0B) a s 5 % BaO (5C, 5S a 5CS) jsou uvedeny na Obr. 47 až Obr. 50. Endotermy při nižších teplotách patří ztrátě vlhkosti a hydrátové vody, hydrátová voda z  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  odchází postupně při asi 127 a 165 °C za vzniku hemihydrátu, resp. anhydritu. Dehydroxylaci  $\text{Al}(\text{OH})_3$  značí endoterma s teplotou minima při asi 310 °C, k rozkladu  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dochází za tvorby  $\alpha$ -korundu. Transformaci křemene z  $\alpha$  na  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  značí malá endoterma při asi 573 °C. Následuje výrazná endoterma dekarbonatace kalcitu s teplotou minima při asi 920 °C.

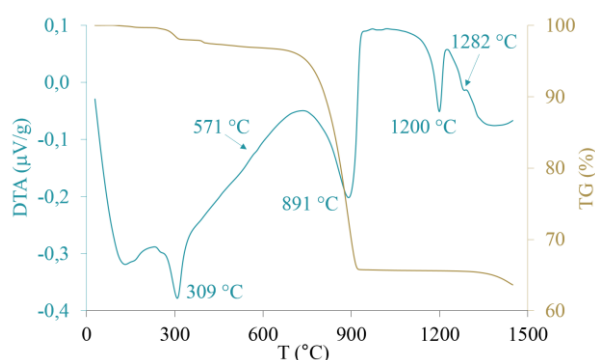
Ve vzorku 0B (Obr. 47) dochází k exotermní tvorbě belitu s vrcholem při 1292 °C. U teploty 1317 °C nastává endotermní reakce vzniku taveniny, která má minimum při 1354 °C. Vzhledem k mineralizačnímu účinku přidaných solí není exotermní reakce vzniku belitu u ostatních vzorků jasně viditelná. Ve vzorku 5S dochází navíc k transformaci krystalové modifikace  $\beta$  na  $\gamma$ - $\text{BaSO}_4$  při 1200 °C, endoterma s minimem při 1282 °C v tomto vzorku značí tvorbu taveniny. Dle naměřené DTA křivky vzorku 5CS dochází při 1213 °C k transformaci fázové modifikace  $\beta$  na  $\alpha$  anhydrit. Endotermní reakce vzniku taveniny má v tomto vzorku minimum při 1317 °C.



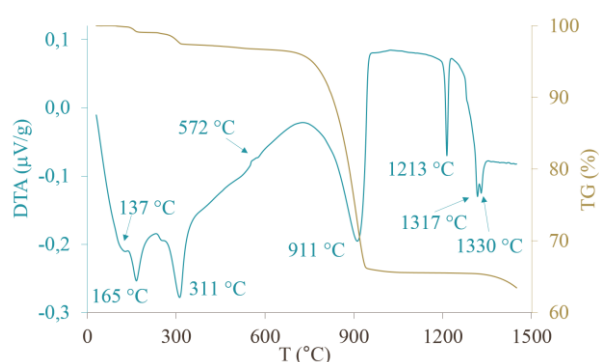
**Obr. 47**  
Grafický záznam TG-DTA analýzy vzorku 0B



**Obr. 48**  
Grafický záznam TG-DTA analýzy vzorku 5C



**Obr. 49**  
Grafický záznam TG-DTA analýzy vzorku 5S



**Obr. 50**  
Grafický záznam TG-DTA analýzy vzorku 5CS

Grafické záznamy TG-DTA analýzy surovinových mouček s BaO a sírany jsou podobné. I když se  $\text{BaSO}_4$  ani  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  během měření zcela nerozloží, tvorba slinkových fází je ovlivněna oběma faktory (BaO a sírany) téměř bez rozdílu v použití různých sloučenin.

## 5.5 Vlastnosti cementů

### 5.5.1 Stanovení měrné hmotnosti, povrchu, normální konzistence, tuhnutí a objemové stálosti dle normy

Skladba cementů a jejich základní fyzikální parametry jsou uvedeny v Tab. 14 včetně počátku a konce tuhnutí, normální konzistence a objemové stálosti cementové pasty z laboratorně připravených cementů.

**Tab. 14**

Skladba v hm. % a základní fyzikální parametry cementů

<b>Cement</b>	<b>CEM-0B</b>	<b>CEM-4C</b>	<b>C-4S</b>
Slínek	95,0	95,0	95,0
Sádrovec	5,0	5,0	5,0
Měrná hmotnost (kg/m <sup>3</sup> )	3131	3286	3226
Měrný povrch (m <sup>2</sup> /kg)	403	399	394
Normální konzistence (%)	28,3	29,3	28,3
Počátek tuhnutí (h : min)	2:00	0:20	2:40
Konec tuhnutí (h : min)	3:30	0:40	3:50
Objemová stálost (mm)	1,0	3,7	0,7

Základní testování cementů ukázalo, že baryum ovlivňuje měrnou hmotnost cementu, barnaté ionty jsou těžší, proto je i měrná hmotnost celého vzorku vyšší. Normální konzistence zůstává přibližně stejná, jelikož byly cementy mlety na přibližně stejný měrný povrch. Výsledky stanovení objemové stálosti splňují požadavky normy ČSN EN 197-1 pro CEM I.

Počátek tuhnutí podle normy ČSN EN 197-1 má být pro cementy s nejvyšší pevnostní třídou minimálně 45 minut. Cementy ze slínek 0B a 4S tento požadavek splňují, ale belitický cement ze slínku 4C tuhne příliš rychle.

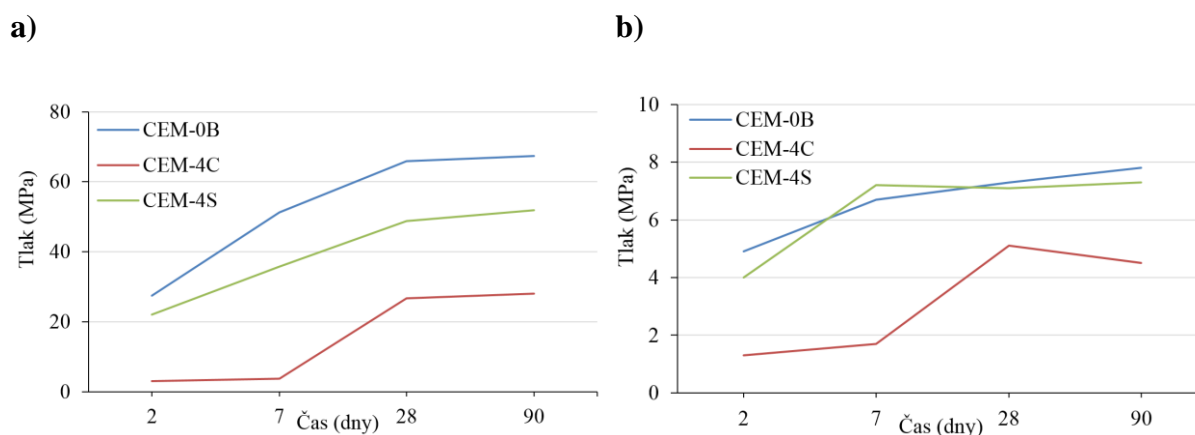
### 5.5.2 Stanovení pevností

Výsledky stanovení normových pevností v tlaku a v tahu za ohybu laboratorně připravených cementů po 2, 7, 28 a 90 dnech hydratace jsou uvedeny v Tab. 15 a graficky zobrazeny na Obr. 51.

**Tab. 15**

Pevnosti cementů stanovených podle ČSN EN 196-1 v MPa

<b>Cement</b>	<b>2 dny</b>		<b>7 dní</b>		<b>28 dní</b>		<b>90 dní</b>	
	<b>Ohyb</b>	<b>Tlak</b>	<b>Ohyb</b>	<b>Tlak</b>	<b>Ohyb</b>	<b>Tlak</b>	<b>Ohyb</b>	<b>Tlak</b>
<b>CEM-0B</b>	4,9	27,5	6,7	51,3	7,3	65,9	7,8	67,4
<b>CEM-4C</b>	1,3	3,1	1,7	3,8	5,1	26,7	4,5	28,1
<b>CEM-4S</b>	4,0	22,0	7,2	35,8	7,1	48,8	7,3	51,9



**Obr. 51**

*Vývoj pevností připravených cementů po 2, 7, 28 a 90 dnech: a) pevnosti v tlaku, b) pevnosti v tahu za ohybu*

Pevnosti cementu připraveného ze slínku 4C jsou několikanásobně nižší, alespoň co se týče pevností počátečních. Slínek 4C se skládá pouze z belitu a mezerní hmoty, alit se zde vůbec nevyskytuje, pevnosti připraveného cementu by tedy měly narůst později, ovšem ani po 90 dnech nedosahují pevností klasického cementu. Slínek 4S obsahuje menší množství alitu než 0B, tedy i pevnosti z něho připraveného cementu jsou z počátku nižší, požadavek normy ČSN EN 197-1 na pevnostní třídu cementů 42,5 R cementy CEM-0B a CEM-4S splňují.

Dle literatury [7] by menší množství oxidu barnatého v krystalové mřížce belitu (do 0,7 % BaO) mělo zvýšit reaktivitu belitu, a tedy i navýšit pevnosti připravených cementů po 28 dnech. Tyto slínky však obsahují vyšší množství BaO, k nárůstu pevností tedy nedochází.

## 5.6 Hydratace slínek, cementů a malt

Hydratace pomletého barnatého slínku 4S a jeho cementu CEM-4S byla analyzována několika metodami v porovnání se slínkem a cementem bez barya – 0B, CEM-0B, viz Tab. 4. Dále byly v rámci této kapitoly stanoveny hydratační produkty cementových past a malt připravených z cementů CEM-4S i CEM-4C a srovnávány s referenčním cementem bez barya CEM I 42,5 R.

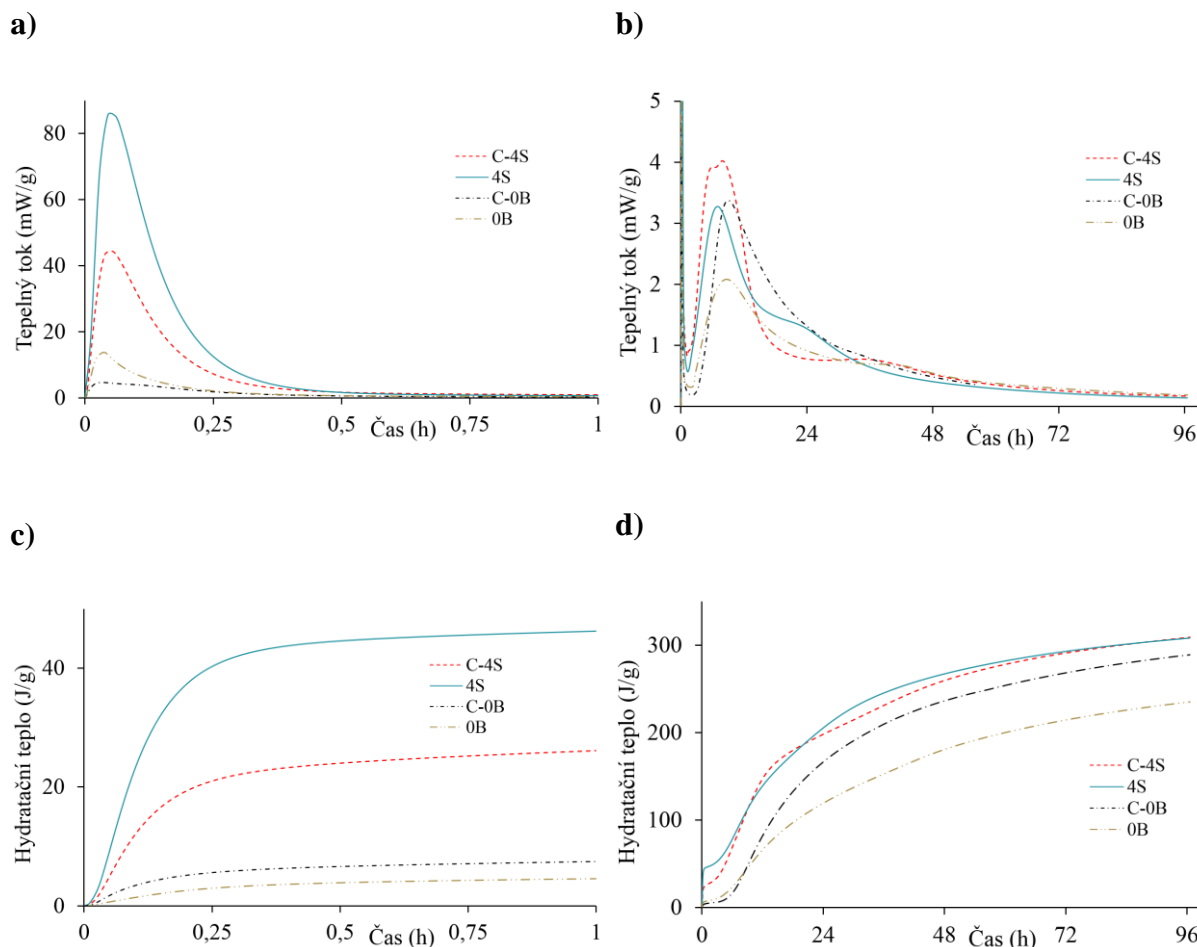
### 5.6.1 Hydratace slínku a cementu s baryem ve formě BaSO<sub>4</sub>

Hydratace mletého barnatého slínku a cementu a základního slínku a cementu byla analyzována RTG in-situ hydratací a izotermickou kalorimetrií. Hydratační produkty byly stanoveny TG-DTA, FT-IR a RTG difrakční analýzou. Pro přípravu cementu a mletého slínku s baryem byl použit slínek 4S, tedy s přidavkem BaSO<sub>4</sub> před výpalem surovinové moučky.

#### 5.6.1.1 Izotermická kalorimetrie slínek a cementů s baryem

Kalorimetrické křivky jsou graficky vyobrazeny na Obr. 52, detail počáteční hydratace je znázorněn zvlášť, aby byly jasně patrné změny v indukční periodě. Porovnáním vzorků s BaO a bez BaO je tepelný tok vzorků s BaO (4S) vyšší než bez BaO. Přidavkem sádrovce se tepelný

tok snižuje (CEM-4S), ale stále nedosahuje tak nízkých hodnot jako u vzorků bez BaO (0B, CEM-0B).



**Obr. 52**

*Kalorimetrie slínek a cementů s baryem (4S, CEM-4S) a bez barya (0B, CEM-0B) a) tepelný tok v indukční periodě, b) tepelný tok v průběhu celého měření (100 hodin), c) kumulativní hydratační teplo v indukční periodě, d) kumulativní hydratační teplo v průběhu celého měření*

Počátek tuhnutí je ve vzorcích s BaO urychlen, vysrážení portlanditu z roztoku začíná přibližně půl hodiny nebo hodinu před počátkem tuhnutí referenčního slínku i referenčního cementu. Ve vzorcích se sádrovcem a v 4S, který obsahuje také ettringit dle RTG (v malém množství), se objevuje nízký široký pík konverze AFt na AFm. Ke konverzi dojde přibližně po 23 h (4S), 35,5 h (CEM-4S) a 36,5 (CEM-0B). Celkově uvolňují vzorky s BaO během celého měření (100 hodin) více hydratačního tepla než vzorky bez BaO. Například po 50 hodinách je celkové hydratační teplo vzorků 0B: 239 J/g, CEM-0B: 184 J/g, 4S: 270 J/g a CEM-4S: 263 J/g.

Ve vzorku CEM-4S je po hlavním silikátovém píku přítomen boční pík, který by mohl odpovídat vyčerpání sádrovce, kdy hydratace aluminátové fáze značně zrychluje. Ettringit je zde pravděpodobně stále hlavním produktem hydratace aluminátu, vzniká však ze sulfátu, který se dříve absorboval do C-S-H. [116]

Rozdíly v hydratačním teple a tepelném toku mezi vzorky s baryem a bez barya mohou být způsobeny jak přítomností barya, tak i změnou ve fázovém složení. Vzorek 4S obsahuje přibližně o 1,3 % více volného CaO a má mírně nižší poměr hlavních slínkových fází, alitu ku belitu. CaO reaguje velmi rychle s vodou při uvolnění většího množství energie, čímž může i tak malé množství CaO ovlivnit tepelný tok v indukční periodě. Barnaté ionty se však začleňují převážně do belitu, kde nahrazují ionty vápenaté. [23], [117] Někteří autoři [51] studovali hydrataci fáze  $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ , jež se svojí strukturou podobá belitu a kde baryum plně nahrazuje vápník, a zjistili, že bez vol. CaO hydratace  $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$  uvolňuje velké množství hydratačního tepla během počáteční fáze. Hydrataci  $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$  však potlačuje přítomnost volného CaO, což snižuje rozpustnost barya.

Tato perioda může být ovlivněna nejen volným CaO, ale také malým, ale nezanedbatelným rozdílem v obsahu  $\text{C}_3\text{A}$ . Vzorky s baryem mohou také obsahovat určité množství síranů, jež ve vzorku zůstalo po  $\text{BaSO}_4$ . Síraný začleněné do slínkových fází mohou hydrataci ovlivňovat mírně odlišně oproti sádrovci.

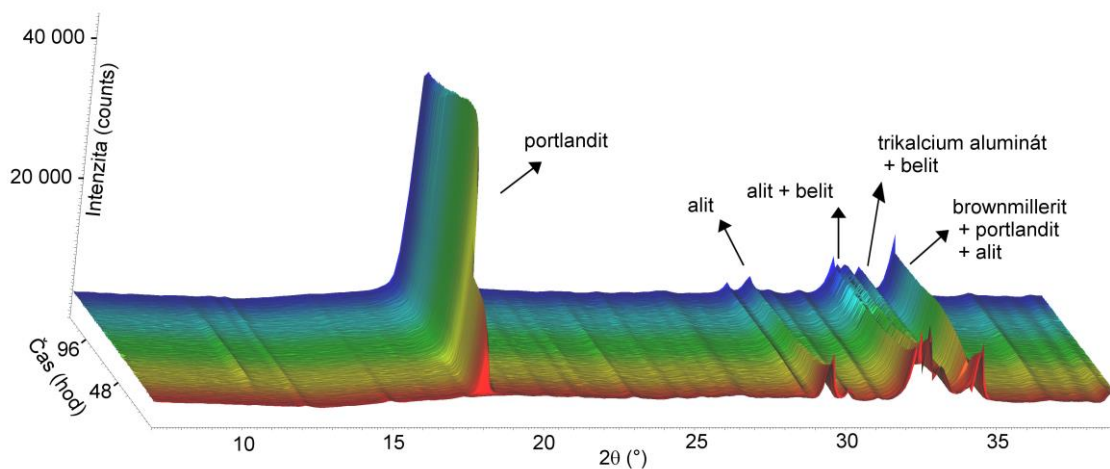
Rozdílný proces hydratace vzorků s BaO může být způsoben i rozdílnou rozpustností barnatých a vápenatých iontů, jež jsou včleněny ve slínkových fázích. Část fází, ve kterých baryum nahradilo vápník, se může rozpustit po delší době než slínková fáze bez barya.

Určité množství oxidu barnatého však může také zůstat přítomno v rámci sloučeniny  $\text{BaSO}_4$  a z důvodu její nerozpustnosti neovlivňovat hydrataci vůbec. Hlavním řídicím faktorem hydratace je pak obsah  $\text{C}_3\text{A}$  a CaO.

Proces hydratace je tedy výsledkem působení mnoha faktorů a jen těžko lze určit, jaký je podíl jednotlivých faktorů na hydrataci.

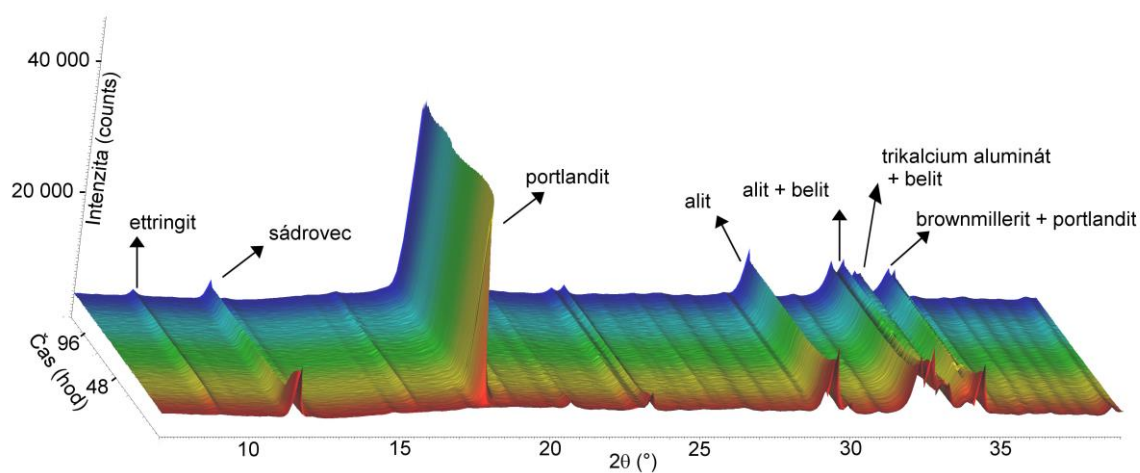
### 5.6.1.2 *In-situ hydratace barnatých slínků a cementů analyzovaných RTG difrakcí*

Hydratace provedená semi-kontinuálním měřením na RTG analyzovala vývoj hydratace jednotlivých slínkových fází a nárůst krystalických hydratačních produktů. Měřeny byly všechny čtyři vzorky, 3D grafy vývoje krystalických fází jsou znázorněny na Obr. 53 až Obr. 56.



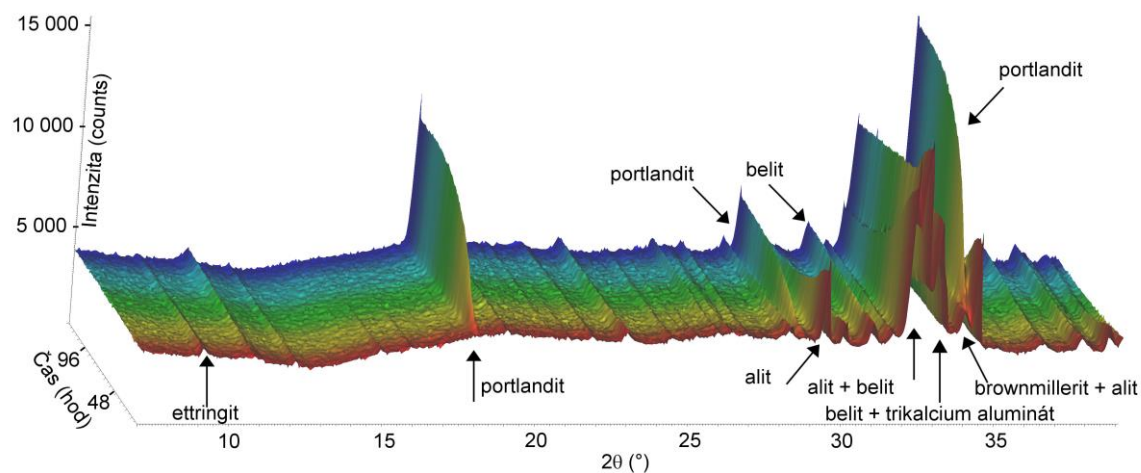
**Obr. 53**

*In-situ hydratace vzorku 0B, měřeno RTG difrakční analýzou*



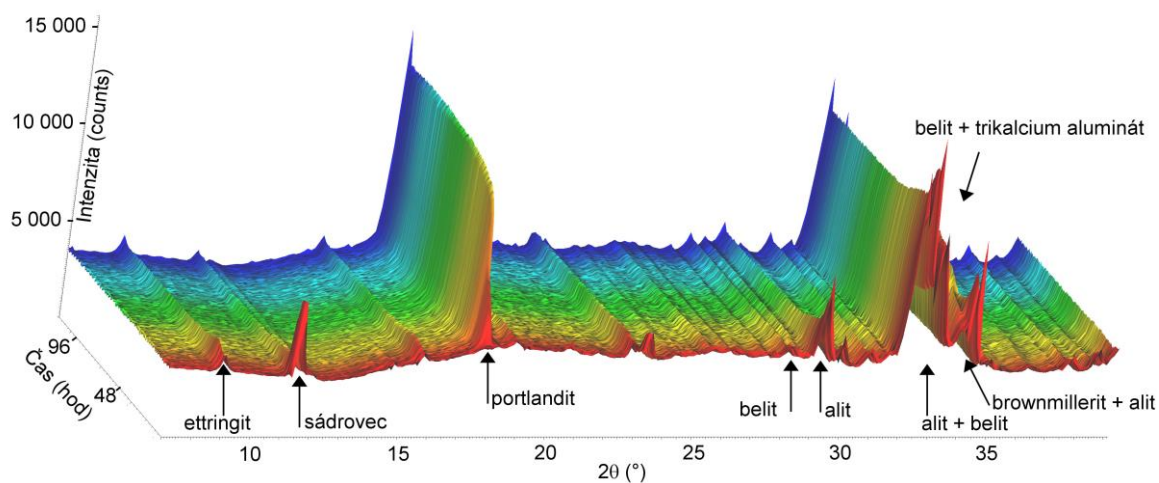
**Obr. 54**

*In-situ hydratace vzorku CEM-0B, měřeno RTG difrakční analýzou*



**Obr. 55**

*In-situ hydratace vzorku 4S, měřeno RTG difrakční analýzou*



**Obr. 56**

*In-situ hydratace vzorku CEM-4S, měřeno RTG difrakční analýzou*

Všechny vzorky obsahují portlandit, jenž začíná narůstat po 2 až 3 hodinách hydratace, ve vzorcích bez barya intenzita portlanditu stoupá rychleji. Ettringit se v referenčním vzorku se sádrovcem (CEM-0B) objeví po asi 5 hodinách a jeho množství pomalu roste spolu s poklesem sádrovce.

Vzorky 4S a CEM-4S obsahují určité množství síranů, jež umožňuje tvorbu ettringitu i bez přídavku sádrovce. Oba vzorky obsahují ettringit od začátku hydratačního procesu měřeného RTG, množství ettringitu ve vzorku 4S je poměrně malé a po 15 hodinách téměř zmizí, ettringit v C-4S stoupá spolu se snižováním sádrovce, později pomalu klesá. Slínková fáze o nejvyšším zastoupení – alit – na začátku rychle hydratuje, po 26 h (CEM-0B, CEM-4S), 40 h (0B) a 36 h (4S) se rychlost hydratace zpomaluje.

Jak se očekávalo, hydratace belitu není patrná během tak krátkého časového úseku jako 120 hodin, v každém vzorku je vidět pouze malý pokles jeho obsahu. Píky slínkových fází C<sub>3</sub>A a C<sub>4</sub>AF jsou zakryty za píky alitu a belitu, hydratace těchto fází není rozlišitelná.

Dle literatury [53] by barnaté ionty měly reagovat s SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a bránit síranovým iontům tvořit ettringit, resp. ettringit se může stále tvořit, ale po krátké době se rozkládá – přibližně 35 hodin v systému s C<sub>3</sub>A. In-situ hydratace vzorků s baryem ukázala tendenci ettringitu obdobnou – ettringit vznikne, po krátkém čase jeho množství klesá, ve vzorku 4S začíná klesat rychle po 15 hodinách, v CEM-4S se množství jen mírně snižuje, ettringit je zde přítomen až do konce měření (asi 120 hodin). Vzorky bez barya obsahují ettringit během celého měření a jeho intenzita zůstává stejná.

### **5.6.1.3 Vývoj hydratačních produktů dle TG-DTA a RTG zastavením hydratace**

Vzorky cementů a pomletých slínek byly hydratovány dle časového intervalu určeného z vývoje kalorimetrické křivky – na konci indukční periody, před a po vyčerpání síranů, viz Tab. 16. Hydratační produkty byly analyzovány převážně pomocí TG-DTA, některé z nich i RTG difrakční analýzou, grafy TG, DTA a DTG (první derivace křivky TG) jsou uvedeny na Obr. 57 pro cement CEM-0B a slínek 0B a na Obr. 58 pro cement CEM-4S a slínek 4S. Odečty hmotnostních úbytků a jejich přepočty na danou složku je uveden v Tab. 16.

Při počátečních teplotách (do 200 °C) obsahují všechny vzorky jednu či dvě endotermy, jež značí uvolňování vody z fází C-S-H, ettringitu nebo sádrovce. [118] Endoterma s minimem kolem 300 °C patří rozkladu produktů C-A-H. Dehydratace portlanditu probíhá při teplotě okolo 500 °C a dekarbonace kalcitu mezi 735 a 820 °C. Hydratovaný vzorek CEM-0B 30 h a s mírným náznakem i CEM-0B 48 h obsahují zřejmě i jinou formu CaCO<sub>3</sub> či jinak vykrystalizovaný kalcit, což značí dvojitá endoterma při rozkladu CaCO<sub>3</sub>.

Pro přesnější identifikaci produktů hydratace byly vybrány vzorky analyzovány i RTG difrakční analýzou. Některé hydratační produkty jsou však amorfní nebo se špatnou krystalinitou, a proto nejsou RTG difrakcí identifikovatelné. [119] Po 60 a 120 minutách je přítomen sádrovec ve vzorcích s jeho obsahem, během hydratace jeho množství klesá, což odpovídá in-situ měření hydratace. Vzorek 0B obsahuje dle RTG zkarbonatovanou formu AFm rozpoznatelnou pouze ve vzorcích se zastavenou hydratací (nikoli in-situ). Přítomnost ettringitu byla RTG identifikována ve velmi malém množství až po delší době hydratace (45 nebo 50 h) a jen ve vzorcích se sádrovcem. In-situ měření hydratace však detekovalo ettringit ve větším množství, navíc i ve vzorku 4S, jenž je bez sádrovce a se sírany přítomnými pouze ve slínku.

Dvojitá endoterma na křivce DTA u hydratovaných vzorků 4S by mohla také značit přítomnost ettringitu vzhledem k absenci sádrovce.

Díky různým podmínkám hydratace je kalcit přítomen jen ve vzorcích se zastavenou hydratací a je analyzován oběma metodami, TG-DTA a RTG. Při in-situ hydrataci není kalcit detekován v žádném vzorku. Vzorky určené k zastavení hydratace hydratují na vzduchu nasyceném vodní parou, cementy a slínky pro in-situ hydrataci jsou naopak po smíchání s vodou ihned zakryty polyimidovou fólií Kapton, jež zabraňuje vysušování a případné další hydrataci či karbonataci vzorku.

Kvantitativní výpočet odchozí vody uvolněné při rozkladu portlanditu ukazuje přibližně podobný nárůst množství portlanditu během hydratace v každém vzorku, a to i když se k obsahu portlanditu připočte kalcit (tj. zkarbonatovaný portlandit) přepočtený zpět na portlandit. Zároveň se množství portlanditu jeví vyšší u cementu i slínku bez barya. U in-situ hydratace se zastoupení portlanditu ve vzorcích jeví odlišné. Intenzita hlavního píku portlanditu u vzorků s baryem je výrazně nižší, to však může být dáno přednostní orientací portlanditu či jeho lepším vykrystalizováním.

U vzorků bez barya je celková ztráta hmotnosti měřená pomocí TG-DTA vyšší se sádrovcem (CEM-0B). V případě vzorků dotovaných baryem je rozdíl méně patrný. Obsah C-A-H lze určit jen obtížně, pravděpodobně však roste s dobou hydratace. Podle TG-DTA je C-A-H přítomen pouze ve vzorcích bez barya a ve vzorku 4S po 60 minutách hydratace. Dle odchozí vody z hydratačních produktů, jež se rozkládají při nižších teplotách, je množství těchto produktů vyšší v cementech se sádrovcem.

**Tab. 16**

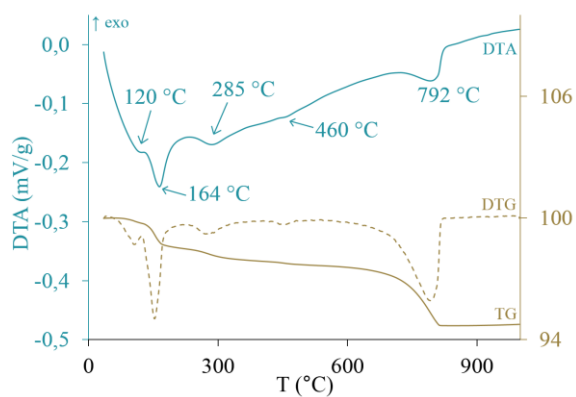
Obsah vybraných složek dle odečtu z TG křivky v hm. %

Vzorek	Voda z C-S-H, ettringitu, sádrovce	Portlandit	Kalcit	Teoretický portlandit <sup>*)</sup>
0B 120 min	0,5	0,5	2,7	2,5
0B 35 h	5,9	12,1	4,8	15,6
0B 50 h	6,0	10,0	10,8	18,0
CEM-0B 120 min	1,5	0,6	6,7	5,5
CEM-0B 30 h	7,7	10,1	9,9	17,4
CEM-0B 48 h	8,6	9,7	12,8	19,2
4S 60 min	2,3	1,4	2,5	3,2
4S 17 h	4,8	7,6	5,3	11,5
4S 35 h	7,0	10,2	8,6	16,5
CEM-4S 60 min	3,3	0,9	2,0	2,4
CEM-4S 20 h	8,2	8,5	4,1	11,6
CEM-4S 50 h	9,5	11,4	4,8	14,9

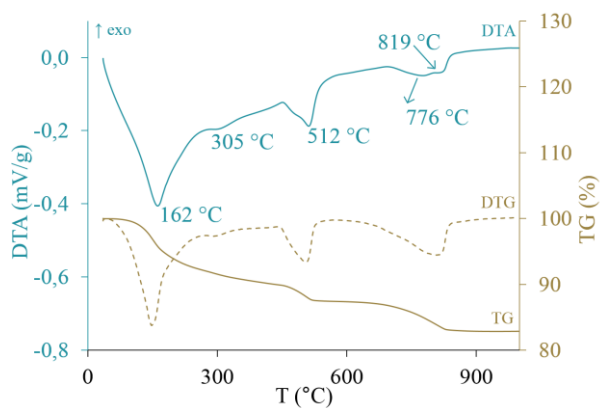
<sup>\*)</sup> Obsah kalcitu (tj. zkarbonatovaného portlanditu) přepočteného na portlandit v součtu s naměřeným obsahem portlanditu



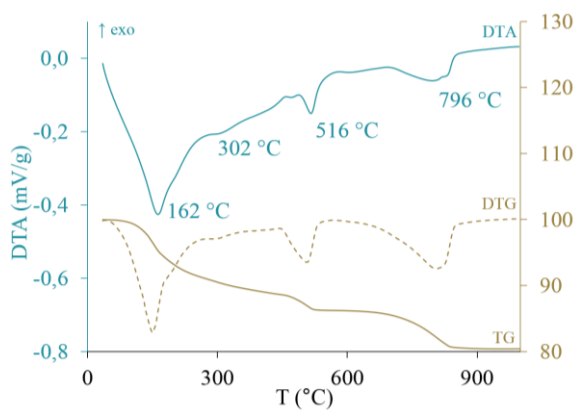
**a) CEM-0B 120 min**



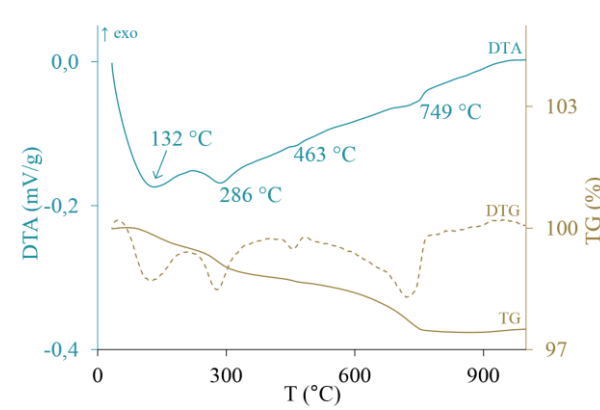
**b) CEM-0B 30 h**



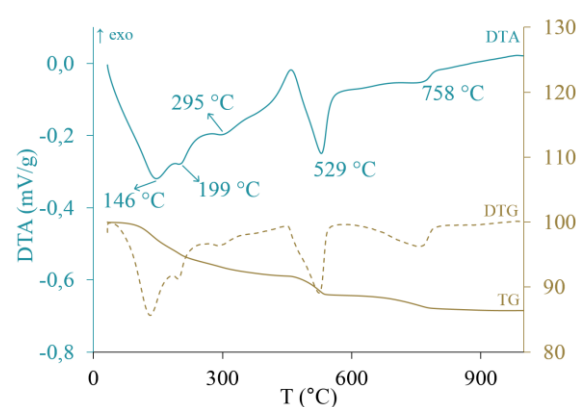
**c) CEM-0B 48 h**



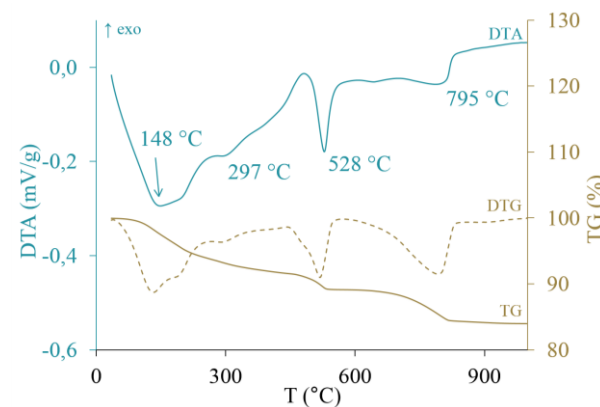
**d) 0B 120 min**



**c) 0B 35 h**



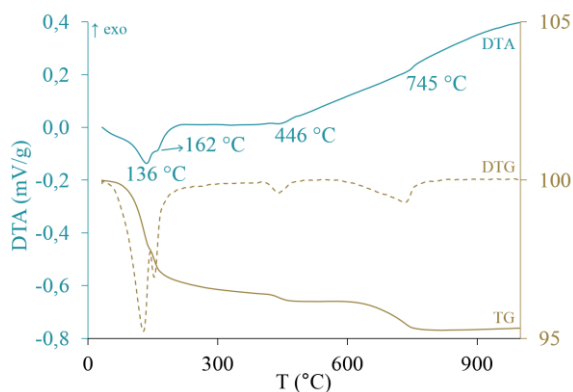
**d) 0B 50 h**



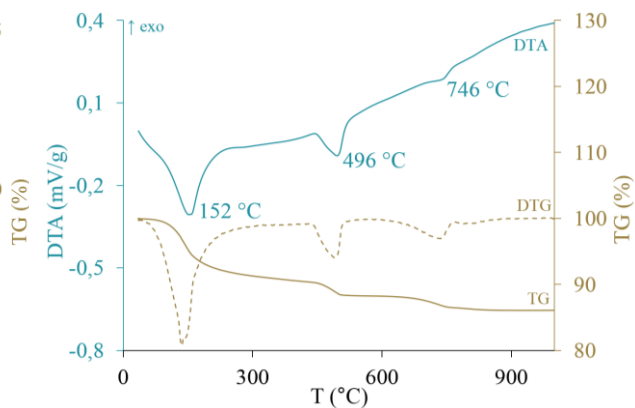
**Obr. 57**

*TG, DTG a DTA cementu CEM-0B a slinku 0B se zastavenou hydrataci*

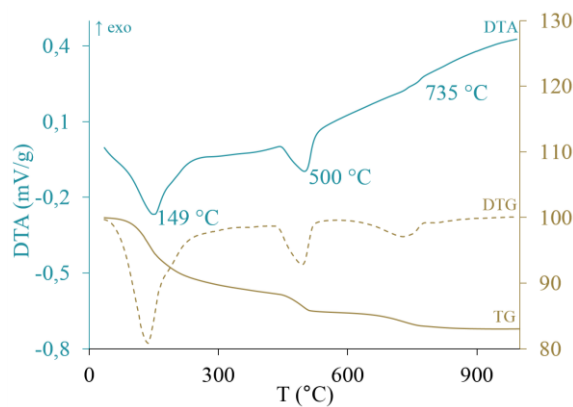
**a) CEM-4S 60 min**



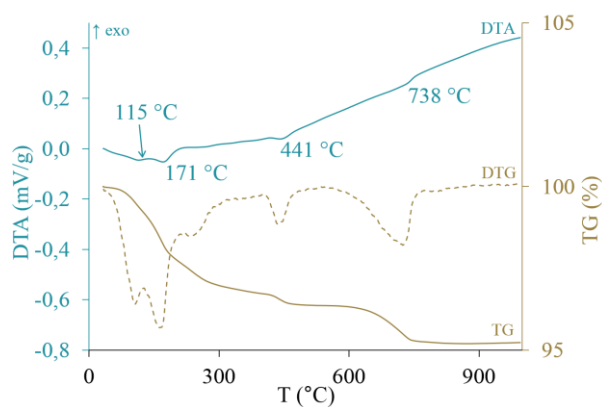
**b) CEM-4S 20 h**



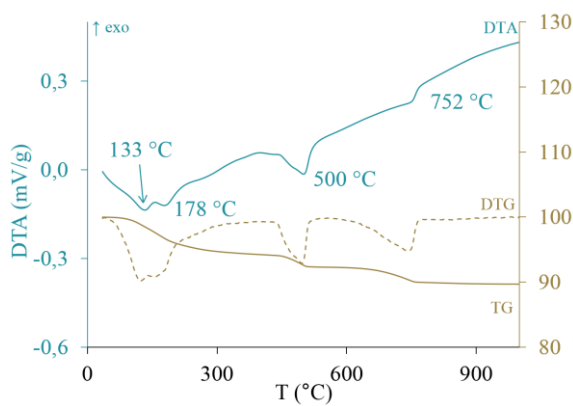
**c) CEM-4S 50 h**



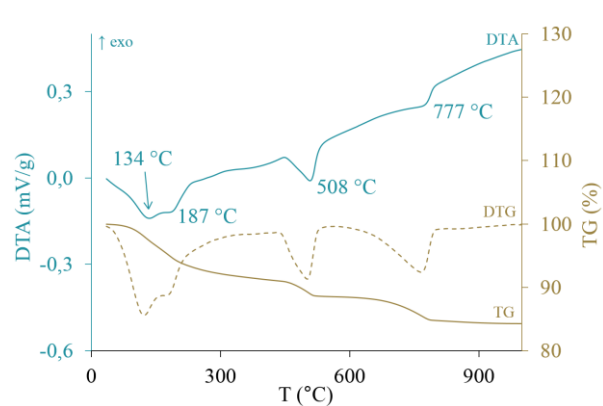
**d) 4S 60 min**



**c) 4S 17 h**



**d) 4S 35 h**



**Obr. 58**

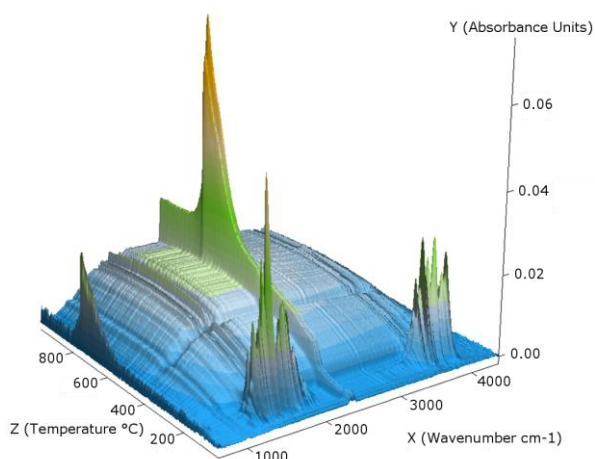
*TG, DTG a DTA cementu CEM-4S a slinku 4S se zastavenou hydrataci*

#### 5.6.1.4 FT-IR analýza odchozích plynů

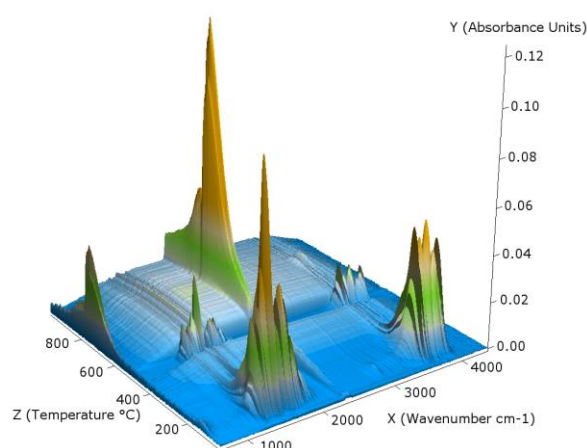
Souběžně s TG-DTA analýzou byla měřena i analýza odchozích plynů pomocí FT-IR. Analýza potvrdila přítomnost předpokládaných plynů při různých teplotách. Obr. 59 zobrazuje příklad dvou 3D grafů spekter odchozích plynů při vzrůstající teplotě vzorků hydratovaných cementů: CEM-4S po 60 min hydratace a CEM-4S po 50 h hydratace.

Spektrum plynu okolo 150 °C odpovídá spektru vody (s hlavními píky okolo 3700  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$ , 500  $\text{cm}^{-1}$ ). V případě druhého ze vzorků je odchozí voda přítomna i při asi 450 °C, tento únik odpovídá přítomnosti portlanditu, jenž se okolo této teploty rozkládá. První ze vzorků portlandit neobsahuje. Vzrůstající množství odcházejícího  $\text{CO}_2$  dokládá hlavní pík při asi 2300  $\text{cm}^{-1}$ , vedlejší píky  $\text{CO}_2$  pak leží při 700  $\text{cm}^{-1}$  a 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Vzrůst  $\text{CO}_2$  začíná již při poměrně nízkých teplotách, zasahuje i do  $\text{H}_2\text{O}$  z portlanditu. Díky překryvu tedy nelze množství těchto plynů přesně určit, hranici mezi nimi lze jen odhadnout. Při vyšších teplotách je na pozadí patrné spektrum vodní páry, jež je dáno povahou přístroje a nelze jej zcela eliminovat. Žádný další plyn neuniká.

a)



b)



**Obr. 59**

*Analýza odchozích plynů změřena FT-IR: a) CEM-4S po 60 min, b) CEM-4S po 50 h hydratace*

#### 5.6.1.5 Porovnání výsledků hydratace slínek a cementů analyzované různými metodami

Hydratace cementů s baryem byla analyzována různými metodami – kalorimetrie, in-situ hydratace měřená na RTG, analýza produktů zastavené hydratace pomocí TG-DTA, FT-IR a RTG. Porovnáním výsledků všech metod lze pozorovat rozdíly v hydrataci vzorků s baryem i bez něj. Kalorimetrie ukazuje, že tepelný tok hydratace vzorků s BaO je během téměř celého měření vyšší, dokonce ani sádrovec nesnižuje tepelný tok na hodnoty referenčního vzorku. Hydratační teplo je ovlivněno např. vyšším obsahem volného CaO a  $\text{C}_3\text{A}$ . Slínkové fáze se začleněnými barnatými ionty a sírany, které zůstaly ve slínku po výpalu, také hydratují odlišně. Malé množství síranů je pravděpodobně přítomno i jako původní sloučenina  $\text{BaSO}_4$  a neovlivňuje hydrataci vůbec.

Produkty hydratace cementu mohou být částečně rentgenově amorfní, proto bylo provedeno srovnání s TG-DTA. Díky zbytkovým síranům byl ettringit analyzován i ve vzorku bez sádrovce. Na rozdíl od ettringitu vytvořeného ze sádrovce se ettringit ze zbytků síranů vytvořil na samém začátku hydratace a rozložil se poměrně rychle, po přibližně 15 hodinách byla jeho přítomnost téměř nerozpoznatelná.

Množství portlanditu (a kalcitu přepočteného zpět na portlandit) je dle TG-DTA přibližně stejné, jen mírně vyšší ve vzorcích bez BaO. Intenzita hlavního píku portlanditu je u in-situ hydratace mnohem výraznější při hydrataci cementů bez BaO. Vysoká intenzita však nemusí být dána pouze zastoupením dané složky, portlandit mohl ve vzorku bez BaO lépe vykristalizovat nebo se přednostně orientuje.

Fáze C-A-H se pravděpodobně tvoří pouze ve vzorcích bez barya. Baryum je začleněno převážně do slínkové taveniny a belitu, teplota rozkladu C-A-H mohla být snížena přítomností barya, a proto nemusela být rozeznatelná od rozkladu jiných složek.

Přídavek BaSO<sub>4</sub> před výpalem slínku jasně ovlivňuje hydrataci cementu. Výsledky hydratace jsou důležité pro výzkum vlivu BaSO<sub>4</sub> na vlastnosti cementu.

### 5.6.2 Složení cementových past a maltovinových těles

Hydratace barnatých cementů byla analyzována i na vzorcích cementových past a malt, jež byly připraveny pro zkoušku odstínění záření. Cementové pasty a malty byly připraveny z cementů CEM-4C a CEM-4S, normového písku a vody, srovnávací vzorek byl připraven z CEM I 42,5 R z cementárny Mokrá. Vzorky série I (M-CEM I, M-4C a M-4S) obsahují písek v poměru k cementu 3:1. V rámci série II byly připraveny cementové pasty (P-CEM I, P-4C a P-4S) a opět cementové malty (M2-CEM I, M2-4C a M2-4S), nyní v poměru písek : cement 2 : 1. Postup přípravy všech vzorků je uveden v kapitole 4.8.1. Připravené vzorky byly použity pro zkoušku odstínění záření (výsledky viz kapitola 5.8), jejich složení bylo analyzováno RTG difrakční analýzou, viz Tab. 17.

Ve vzorcích s obsahem písku má samozřejmě nejvyšší zastoupení křemen. Mezi hydratační produkty patří portlandit, jenž z větší části zkarbonatoval za tvorby kalcitu případně vateritu. Všechny vzorky obsahují velké množství amorfní fáze, jež značí hydratované nekystalické produkty, jako jsou např. různé formy C-S-H gelu. Dále jsou přítomny nezreagované slínkové fáze.

Ve vzorcích s baryem se vyskytuje baryt, jenž vznikl reakcí barnatých a síranových iontů (ze sádrovce). Baryum z uhličitanu, jenž se snadněji rozkládá při výpalu oproti síranu, je zřejmě v cementové pastě reaktivnější se sádrovcem, vzniká tedy v těchto vzorcích větší množství barytu.

Vaterit je přítomen jen v několika vzorcích, a to ve velmi malém množství. Mu a kol. [55] se zabývali karbonatací  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S při vyšším zastoupení barnatých iontů. Strukturální rozdíl mezi kalcitem a vateritem vede zřejmě k jejich odlišnosti ve stabilitě se začleněným baryem. Obdobný trend se předpokládal i při karbonataci jiných slínkových fází (zejména  $\beta$  a  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S), v případě tohoto měření to však potvrzeno nebylo, vaterit vzniká zejména ve vzorcích bez barya a ve velmi omezeném množství.

Ettringit se zřejmě nevyskytuje v žádném vzorku. Ve vzorcích s baryem mohou barnaté ionty bránit síranovým iontům tvořit ettringit, resp. ettringit se může tvořit, ale po krátké době

se rozpadá. [53] Dle in-situ hydratace se ve vzorku M-4S ettringit vytvořil, ale jeho množství rychle kleslo, byl však přítomen po celou dobu měření in-situ hydratace (120 hodin). RTG difrakcí ettringit detekován nebyl, což je pravděpodobně způsobeno také delší dobou mezi počátkem hydratace vzorku a RTG měřením.

Ve vzorcích s baryem nebyla objevena žádná hydratovaná fáze s baryem. Dle [15] ani žádná taková krystalická fáze nevzniká.

**Tab. 17**

Kvantitativní fázové složení vzorků cementových past a malt stanovené Rietveldovou analýzou (hm. %)

Číslo vzorku:	Série I			Série II					
	M-CEM I	M-4C	M-4S	P-CEM I	P-4C	P-4S	M2-CEM I	M2-4C	M2-4S
Křemen	42,4	54,4	66,9	7,3	3,6	0,6	45,0	52,9	45,1
Portlandit	0,8	0,1	0,4	2,0	–	1,6	0,9	0,1	0,4
Kalcit	2,3	1,7	3,0	17,9	8,0	2,9	7,1	3,2	1,1
Vaterit	0,7	0,5	–	–	–	–	0,4	–	–
C <sub>3</sub> S	3,3	–	0,6	25,3	–	10,1	7,0	–	5,7
β-C <sub>2</sub> S	0,5	0,3	0,6	2,6	13,8	1,4	0,5	2,9	0,7
α'-C <sub>2</sub> S	–	0,1	1,1	–	11,1	13,1	–	6,7	7,4
C <sub>3</sub> A <sub>kub.</sub>	–	–	–	3,3	2,4	3,8	–	0,2	0,7
C <sub>3</sub> A <sub>ort.</sub>	1,4	2,7	1,3	3,4	1,9	2,1	2,4	0,6	2,3
C <sub>4</sub> AF	0,9	0,4	1,5	11,2	6,1	1,6	4,2	3,4	0,7
Baryt	–	1,1	1,4	–	4,1	2,6	–	1,8	0,7
Amorfní fáze	47,7	38,7	23,2	27,0	49,0	60,2	32,5	28,2	35,2

## 5.7 Přítomnost barya ve slínkových fázích a hydratovaných cementech (EDS)

Vzorky připravených slínek s baryem (4C a 4S) a bez barya (0B) a vzorky hydratovaných cementových past s baryem (P-4C, P-4S) a bez barya (P-CEM I) byly pozorovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu a pomocí energiově dispersního detektoru bylo analyzováno zastoupení jednotlivých prvků, především barya, ve slínkových minerálech a v hydratačních produktech.

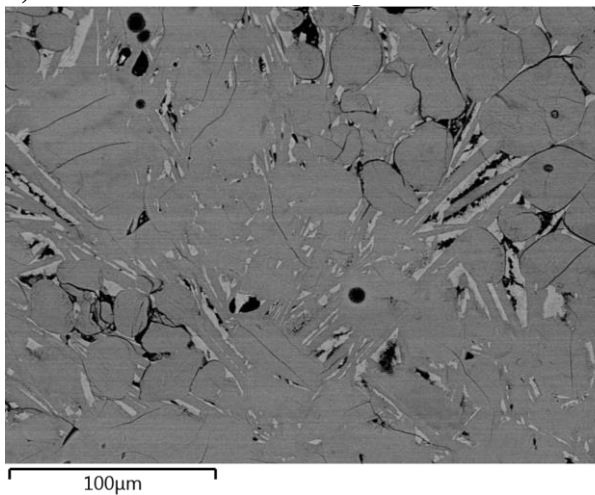
### 5.7.1 Slínek bez barya 0B

Referenční slínek připravený bez barya byl analyzován pomocí SEM. Snímky zpětně odražených elektronů BSE a prvkové mapy měřeny EDS jsou uvedeny na Obr. 60.

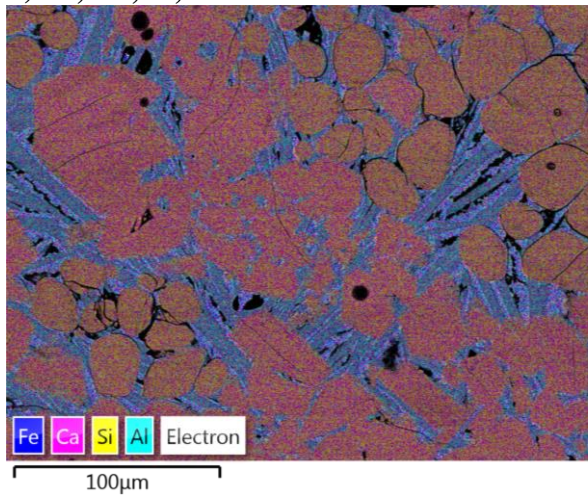
Dle prvkových map lze jasněji analyzovat, o které slínkové fáze se na snímku jedná. Oválná zrna belitu (do oranžova na souhrnné prvkové mapě) a krystaly alitu (do růžova) jsou lemovány mezerní hmotou. Přesnější odlišení alitu a belitu lze vidět na prvkové mapě Si. Mezerní hmota je tvořena lamelami C<sub>4</sub>AF a taveninou s C<sub>3</sub>A. Prvková mapa Al jasně zobrazuje, kde se mezerní

hmota nachází. Rozlišení světlé a tmavé mezní hmoty je dle Fe mapy složitější, jelikož se mezní hmoty prolínají, jasnější rozdělení je možné pozorovat na souhrnné prvkové mapě BSE. Na snímcích jsou patrné i černé póry.

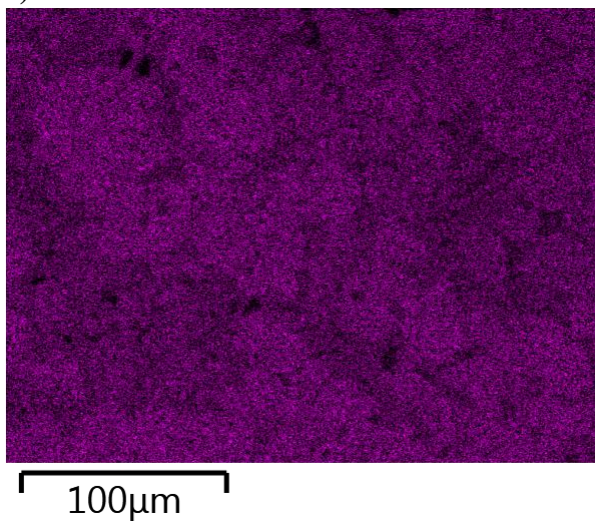
**a) BSE**



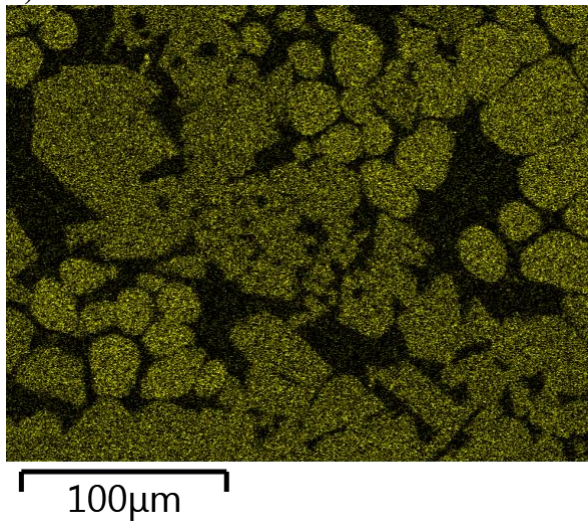
**b) Fe, Ca, Si, Al**



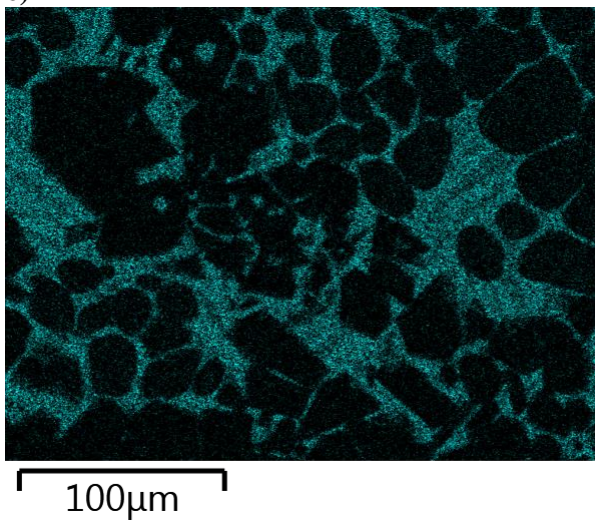
**c) Ca**



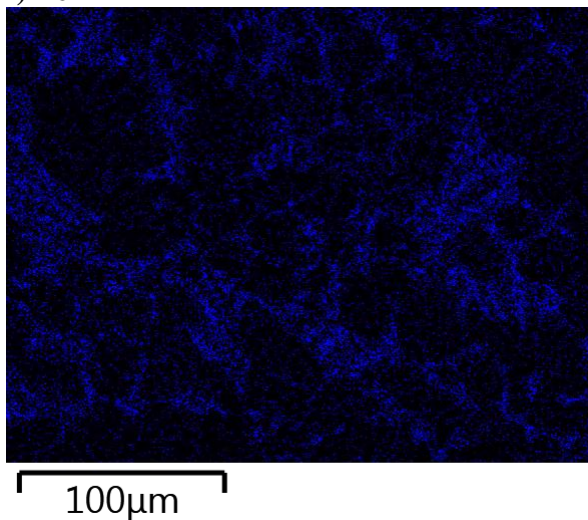
**d) Si**



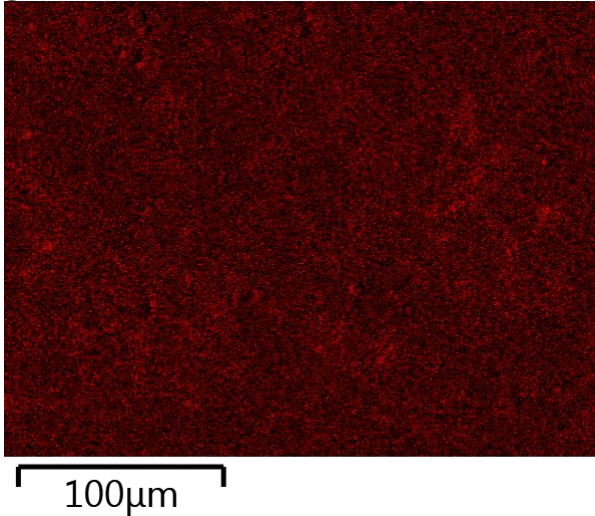
**e) Al**



**f) Fe**



g) O



**Obr. 60**

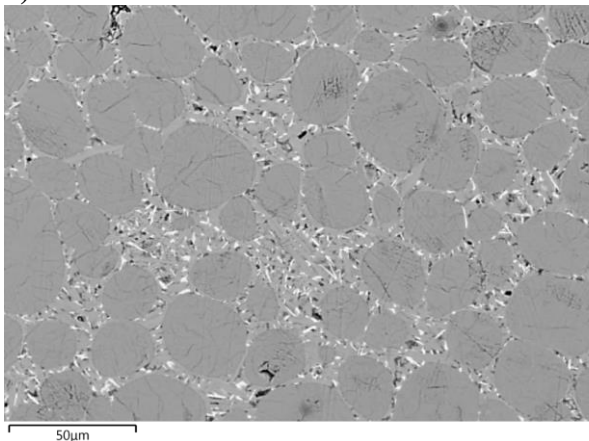
SEM referenčního slínku 0B a) BSE dané oblasti, b) analýza vybraných prvků – Fe, Ca, Si, Al; jednotlivé prvkové analýzy: c) Ca, d) Si, e) Al, f) Fe, g) O

### 5.7.2 Barnatý slínek 4C

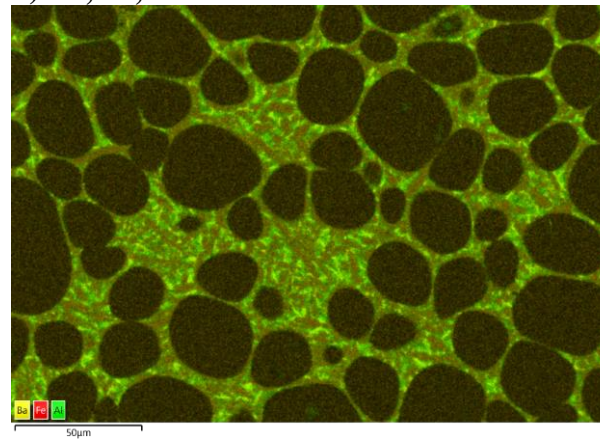
Dále byl analyzován belitický slínek 4C, tj. se 4 % BaO,  $S_{LP}$  70, zdroj BaO je BaCO<sub>3</sub>. Zpětně odražené elektrony a prvková analýza vybraných prvků jsou zobrazeny na Obr. 61, detail mezerní fáze pak na Obr. 62, Obr. 63 a Obr. 64, kde jsou vyznačeny i oblasti analyzované bodově, jejich atomové zastoupení je uvedeno v Tab. 18.

Dle prvkových map i tvaru zrn je patrné, že se jedná o čistě belitický slínek bez obsahu alitu – zrna jsou nejpřesněji vykreslena na prvkové mapě Si. Zároveň je také potvrzena nepřítomnost prvků Al a Fe v belitu a je zde patrna nižší koncentrace Ba. Baryum je ve slínku přítomno z naprosté většiny v mezerní fázi, v belitu je pouze malý výskyt. Z detailních obrázků je patrná přítomnost barya v tmavé mezerní hmotě, není zde však distribuována rovnoměrně, ale ve formě nepravidelných jehličkových útvarů. Oproti tomu v belitu je přítomnost barya zcela rovnoměrná, i když poměrně nízká. Díky analýze jednotlivých bodů na slínkovém nábrusu bylo zjištěno, jaké zastoupení má baryum v jednotlivých fázích, případně v jaké míře a který atom substituuje. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 18.

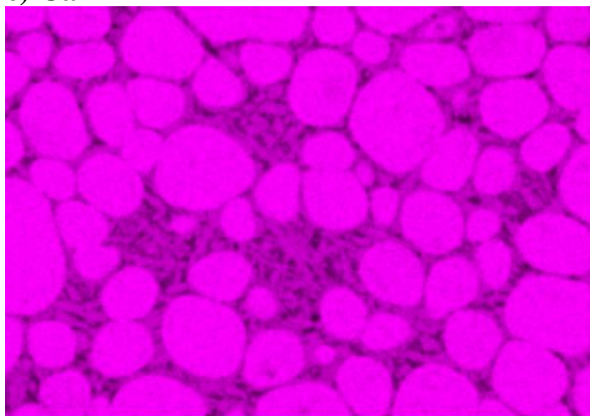
a) BSE



b) Ba, Fe, Al

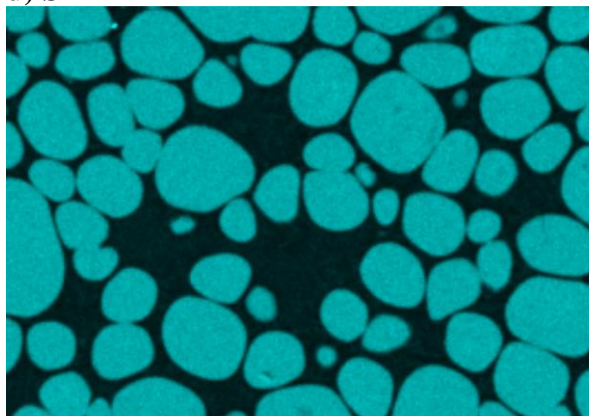


c) Ca



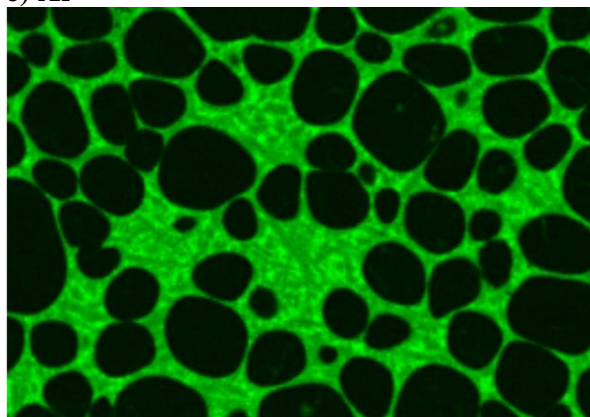
50µm

d) Si



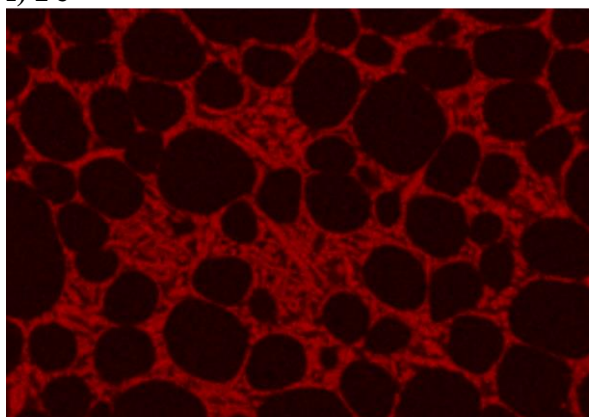
50µm

e) Al



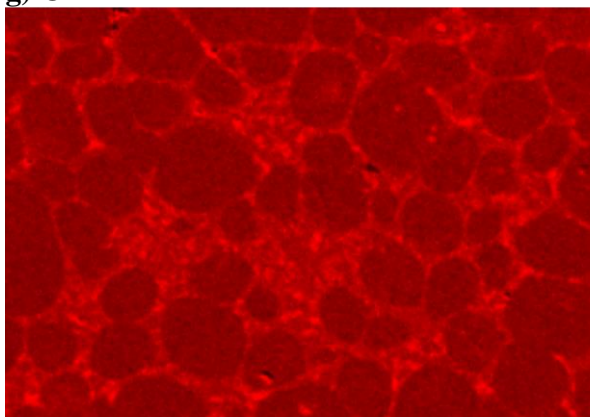
50µm

f) Fe



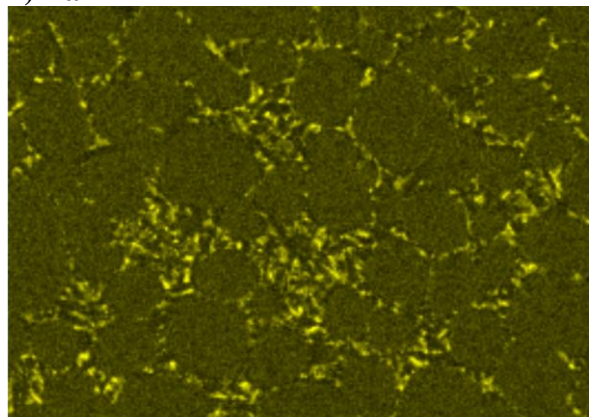
50µm

g) O



50µm

h) Ba



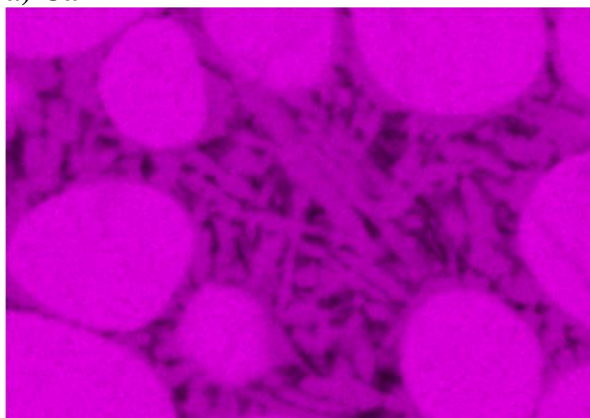
50µm

**Obr. 61**

*SEM slínek 4C a) BSE dané oblasti, b) analýza vybraných prvků – Ba, Fe, Al; jednotlivé prvkové analýzy: c) Ca, d) Si, e) Al, f) Fe, g) O, h) Ba*

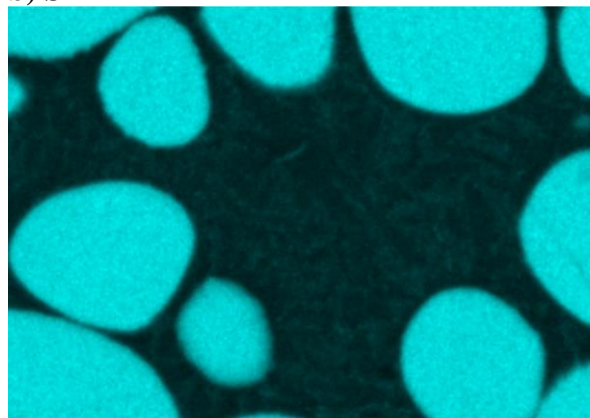


a) Ca



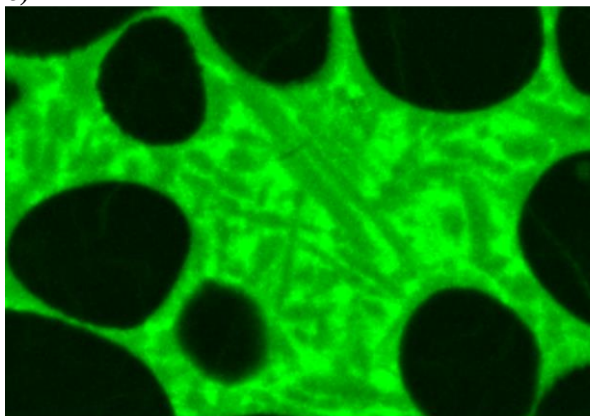
50µm

b) Si



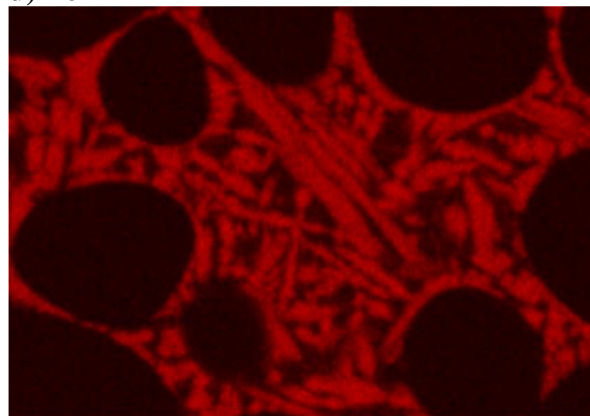
50µm

c) Al



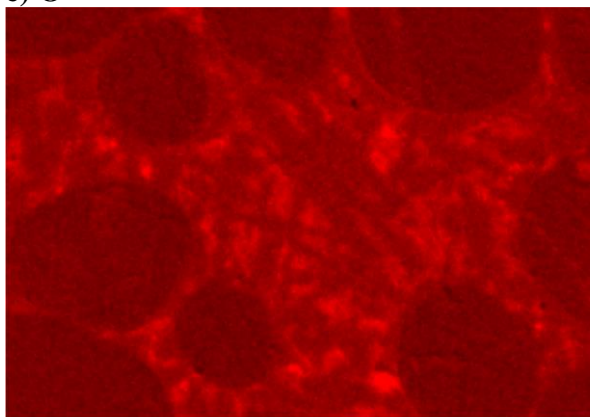
50µm

d) Fe



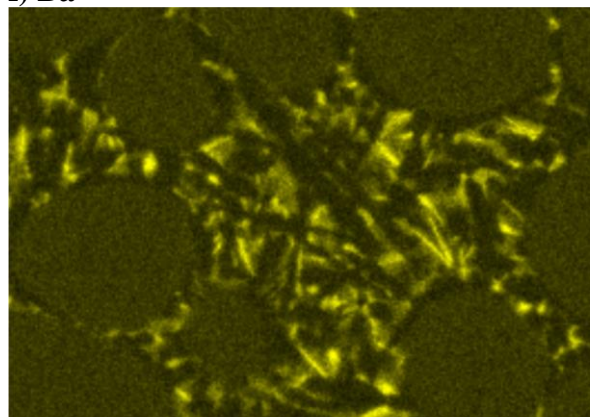
50µm

e) O



50µm

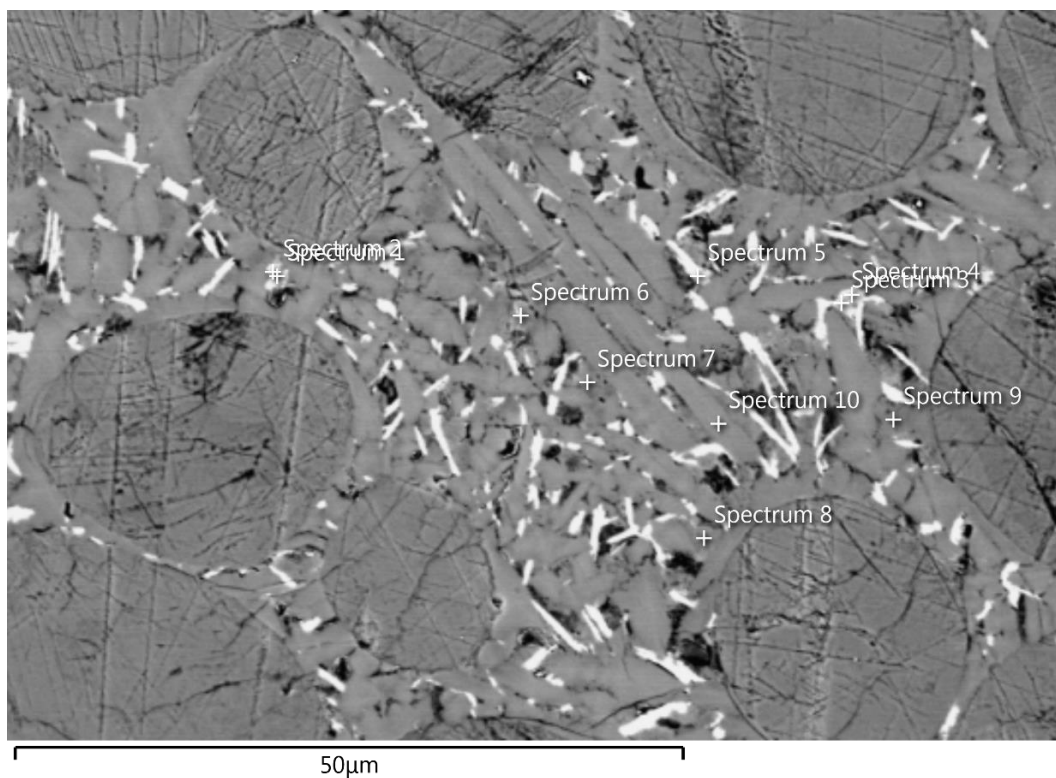
f) Ba



50µm

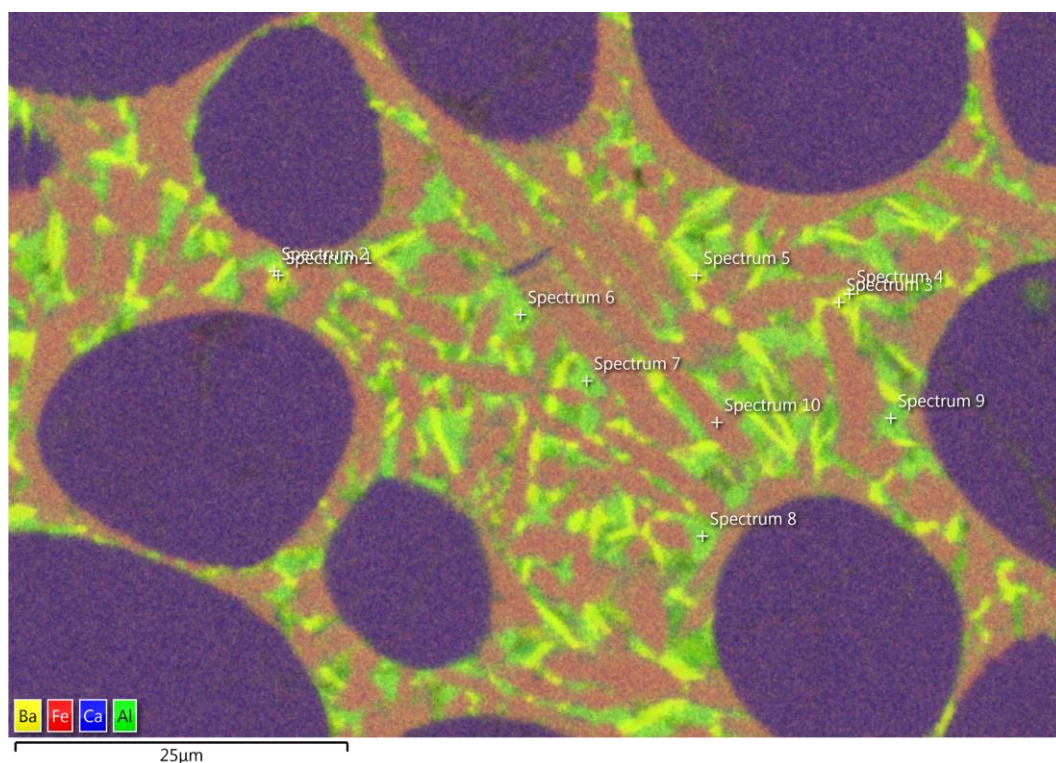
**Obr. 62**

*SEM slínek 4C – detail mezerní fáze – jednotlivé prvkové analýzy: a) Ca, b) Si, c) Al, d) Fe, e) O, f) Ba*



**Obr. 63**

*SEM slínek 4C – detail mezerní fáze: BSE s vyznačenými body pro prvkovou analýzu*



**Obr. 64**

*SEM slínek 4C – detail mezerní fáze: analýza vybraných prvků – Ba, Fe, Al s vyznačenými body pro prvkovou analýzu*

**Tab. 18**

Prvková analýza vybraných bodů v atomových procentech ve struktuře slínku 4C, umístění bodů viz Obr. 63 a Obr. 64

Prvek	Bod 1	Bod 2	Bod 3	Bod 4	Bod 5	Bod 6	Bod 7	Bod 8	Bod 9	Bod 10
O	53,38	56,46	54,39	53,80	55,32	55,51	60,79	60,03	60,05	53,36
Ca	8,04	10,31	8,17	9,53	8,14	12,58	15,06	15,37	15,41	21,37
Si	2,99	2,98	2,16	3,18	3,33	2,35	2,78	2,54	2,54	1,65
Al	22,54	21,57	23,67	21,75	21,43	23,34	21,37	21,76	21,72	10,72
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,03	0,00	0,00	0,00	12,05
Na	0,69	0,00	0,00	0,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,65	0,62	0,67	0,74	0,91	0,42	0,00	0,30	0,28	0,00
Ba	11,71	7,53	10,94	10,19	10,87	4,78	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85

Dle prvkové analýzy vybraných bodů ve slínku 4C (viz Tab. 18) lze přibližně určit, o jakou fázi se v daném bodě jedná a jaké zastoupení v ní má baryum. Analyzována byla mezerní hmota dle bodů vyznačených na Obr. 63 a Obr. 64. Jak bylo zmíněno v kapitolách 3.2.4 a 3.2.5, jež se zabývají cizími ionty v aluminátové a feritové fázi, začlenění či substituce v těchto fázích hraje poměrně velkou roli. Krystalická mřížka  $C_3A$  je schopna pojmout až 13 % cizích iontů v případě kubické fáze a 20 % v případě fáze orthorombické. Poměr prvků ve feritové fázi je různý, ale průměrné množství cizích iontů je 10 %, z čehož nejčastější zastoupení má  $Mg^{2+}$  a  $Si^{4+}$ . [1] V případě barnatých iontů bude množství substituovaných či včleněných iontů pravděpodobně nižší z důvodů velké velikosti atomu barya (1,43 Å). [25]

Z analyzovaných bodů lze nejpřesněji identifikovat bod 10 – poměr přítomných atomů dá téměř přesně složení  $C_4AF$ . Feritová fáze většinou není složena z přesného poměru těchto oxidů, jak je uvedeno v kapitole 3.2.5. I v tomto bodě se nachází nepatrně více železa. Obsah hořčíku je nižší, než je pro tuto fázi běžné – průměrně se ve slincích nachází asi 3,9 % MgO [7], pro přípravu slínků byl však použit vysoce čistý vápenec, množství MgO by tedy mělo být velice nízké, v přepočtu na oxidy je v bodě 10 asi 1,1 hm.% MgO. Dalším prvkem, jenž není primárně ve složení  $C_4AF$ , je křemík. Obsah  $SiO_2$  ve feritové fázi se pohybuje v rozpětí 1,8 až 5,5 %, [7] přepočtem na oxid je v tomto bodě asi 1,9 %  $SiO_2$ . EDS analýza určitého bodu však nezabírá pouze viditelný bod na povrchu nábrusu, zasahuje z části i pod povrch (viz Obr. 15), kde může být přítomna jiná fáze. Stejně tak je tomu i u jiných bodů.

Ve všech deseti zvolených bodech se křemík nachází v zastoupení od 1,6 do asi 3,3 at.%. Pokud se jedná o analýzu jiných fází než fází s křemíkem (alit a belit), je možné, že je společně s danou fází analyzována i fáze sousedící. Určitý obsah křemíku však může být přítomen nejen ve feritové části, nýbrž ve větším zastoupení i ve fázi  $C_3A$ , jež má zřejmě majoritní podíl v ostatních analyzovaných bodech. Vápenaté ionty ve struktuře  $C_3A$  bývají z největší části substituovány ionty  $Na^+$ , dále pak  $Fe^{3+}$  a  $Si^{4+}$ . [1] Dalšími minoritními prvky přítomnými ve zvolených bodech je K a Mg. Jak již bylo zmíněno výše, Mg se z důvodu použití čistého vápence nachází jen ve velmi malém množství. Draselné ionty obecně nejvíce vstupují do belitu a  $C_3A$ , za určitých podmínek jsou schopny tvořit i draselné alumináty. [1]

Body 1 až 5 jsou velice podobné. Dle zastoupení jednotlivých prvků by se mohlo jednat o mezerní fázi  $C_3A$ . V této struktuře by měl být poměr Ca a Al 3:2, je zde však o 68 až 77 at.% Ca méně, jež je zřejmě substituováno baryem. Naměřený poměr jednotlivých prvků však neodpovídá nahrazení Ca za Ba v poměru 1:1, spíše se jeví jako 2,4:1 (2,4 je průměr z bodů 1–5). Baryum dosahuje sice velkých rozměrů oproti atomu vápníku (1,43, resp. 1,06 Å [25]), příprava sloučeniny s podobným poměrem prvků však zatím v literatuře nebyla popsána, takže přítomnost sloučeniny o takovémto složení je značně nejasná.

Podobné složení má i bod 6, jenž navíc obsahuje menší podíl železa. Tento bod může být přiblížen feritové fázi a do prvkového složení byla zahrnuta částečně i tato fáze. Nebo se železo nachází pouze ve struktuře  $C_3A$ , jež je schopna pojmout 3 až 4 %  $Fe_2O_3$ , v přepočtu na železo 2,1 až 2,8 at.% Fe. [1] Pokud se tedy pomine přítomnost Fe či pokud se odečte přibližný podíl Ca a Al, jež jsou zastoupeny v  $C_4AF$ , dostane se složení, jež se vzdáleně blíží  $C_3A$ . Baryum je zde rovněž přítomno, jako tomu je u bodů 1–5, množství Ca chybějící do struktury  $C_3A$  je podobné, asi 69 %, avšak zastoupení Ba, jež by teoreticky substituovalo Ca, se zde nachází v mnohem nižším zastoupení, jen asi 5 at.%.

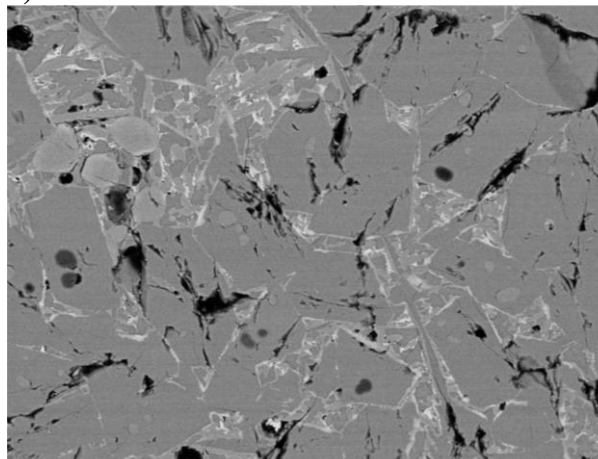
Body 7–9 jsou téměř totožné, oproti bodům 1–5 obsahují vyšší zastoupení vápníku, což by mohlo naznačovat teoretickou přítomnost  $C_{12}A_7$ . Tato fáze však nebyla RTG analýzou zjištěna. Body 7–9 zároveň neobsahují žádný podíl barya.

### 5.7.3 Barnatý slínek 4S

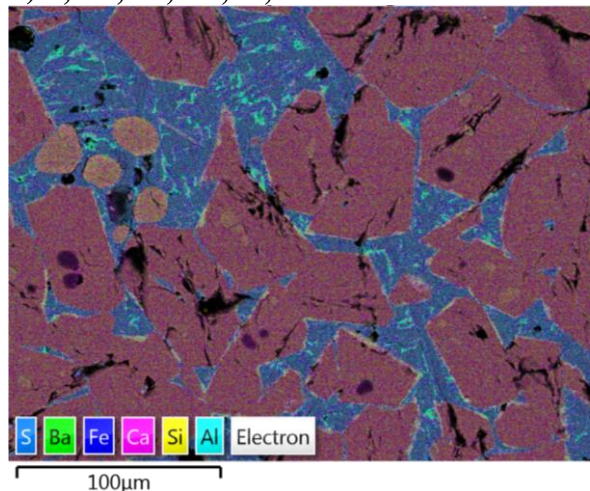
Slínek se 4 % BaO, S<sub>LP</sub> 70, zdroj BaO je  $BaSO_4$  byl analyzován pomocí SEM s EDS. Snímky zpětně odražených elektronů BSE a prvkové mapy měřeny EDS jsou uvedeny na Obr. 65.

Dle prvkových map i tvaru zrn je možné rozlišit jednotlivé fáze slínku, ve kterém převažuje zastoupení alitu. Oválná zrna belitu se nachází zejména v levé horní části snímku na Obr. 65, menší belitická jsou uzavřena v krystalech alitu. V mezerní hmotě jsou přítomny zejména prvky Fe, Al, O, Ca, jež značí výskyt mezerních fází  $C_3A$  a  $C_4AF$ . Baryum se koncentruje zvláště v mezerních fázích, dále se vyskytuje i v belitu, v alitu se téměř nenachází. Obsah síry je velice malý, jak již bylo zmíněno, velká část síranů odešla v průběhu výpalu ve formě  $SO_2$ . V několika místech slínku se síra společně s baryem koncentruje, jedná se zřejmě o nerozložené zbytky  $BaSO_4$ , jež byl přidán do surovinové moučky.

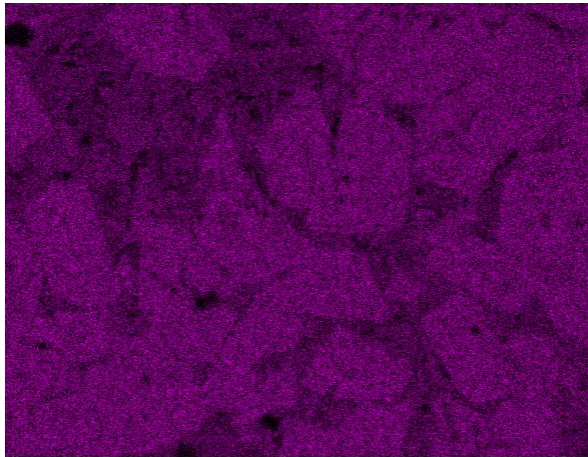
a) BSE



b) S, Ba, Fe, Ca, Si, Al

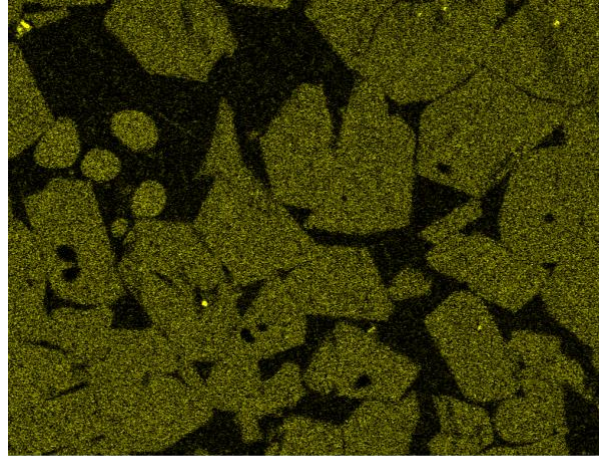


c) Ca



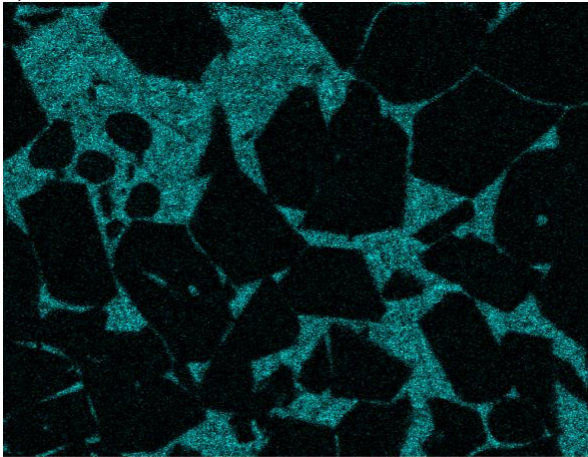
100µm

d) Si



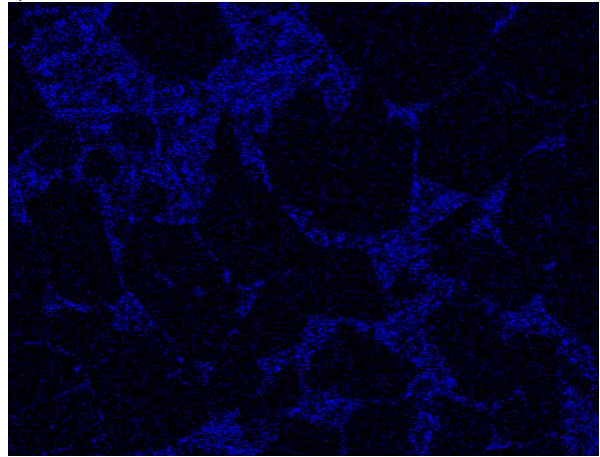
100µm

e) Al



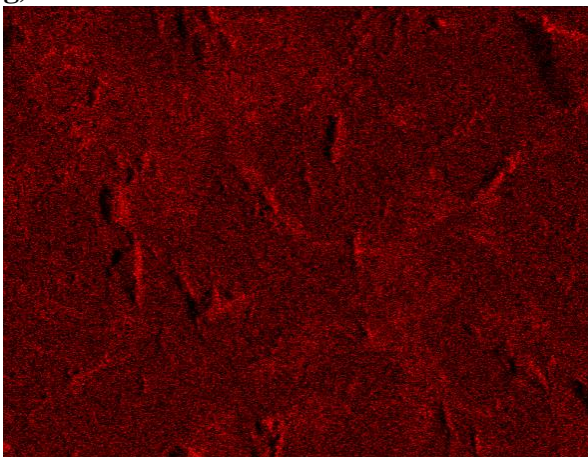
100µm

f) Fe



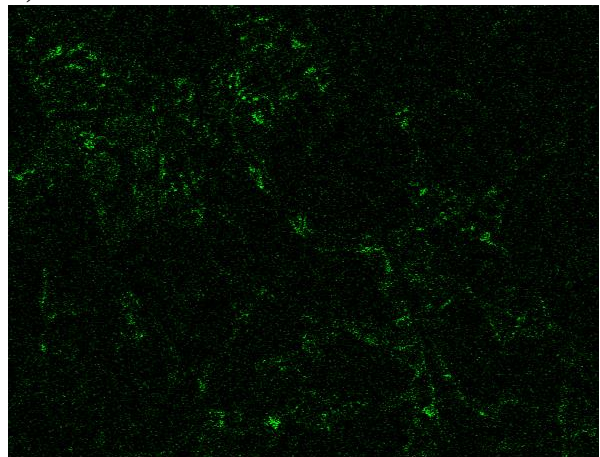
100µm

g) O



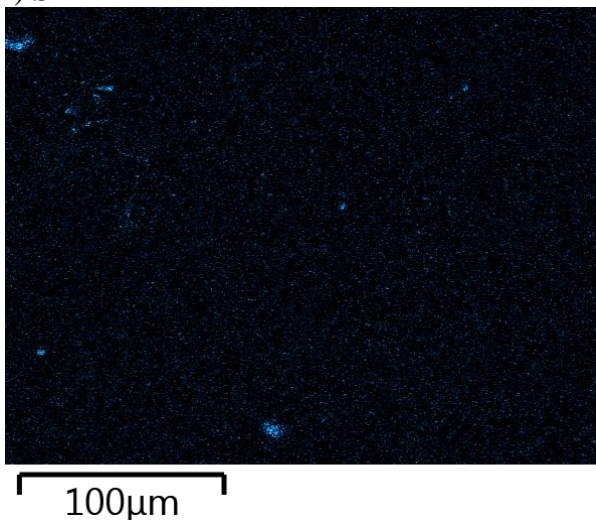
100µm

h) Ba



100µm

i) S



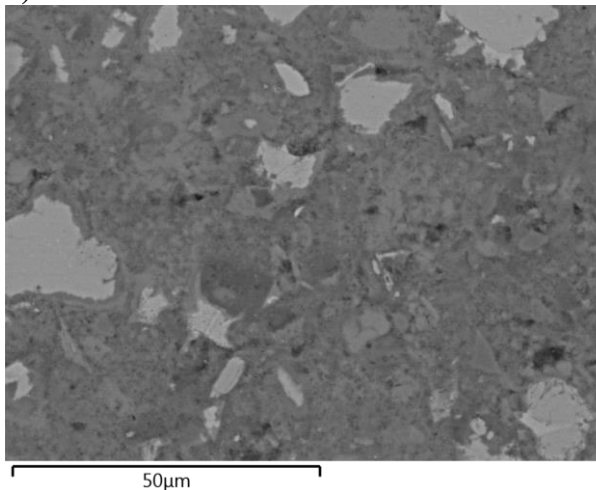
**Obr. 65**

SEM slínku 4S a) BSE, b) analýza vybraných prvků – Ba, Fe, S, Al, Ca, Si; jednotlivé prvkové analýzy: c) Ca, d) Si, e) Al, f) Fe, g) O, h) Ba, i) S

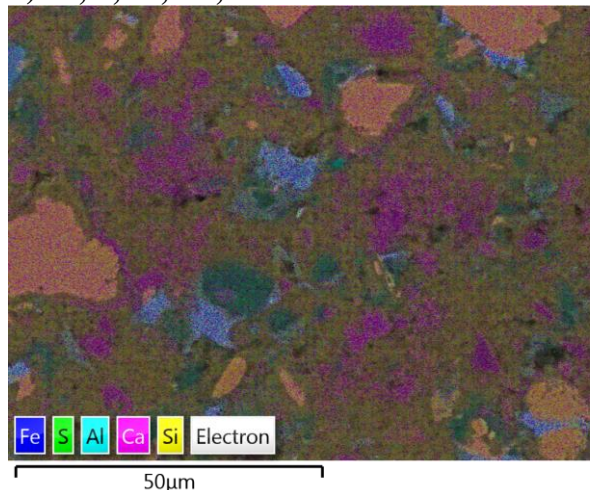
#### 5.7.4 Cementová pasta bez barya P-CEM I

Hydratovaný cement CEM I po více jak 28 dnech byl analyzován pomocí SEM. Snímky zpětně odražených elektronů BSE a prvkové mapy měřeny EDS jsou uvedeny na Obr. 66. Snímek BSE i souhrnná prvková mapa ukazuje nezreagovaná zrna cementu, jejichž okraje jsou povětšinou nahydratované. Zrna jsou tvořena alitem, belitem i samotnou mezerou hmotou. Mezi nedoreagovanými zrny cementu je souvislejší oblast hydratačních produktů cementu, jedná se zejména o C-S-H gel a portlandit. Síra se v cementu nacházela ve formě sádrovce, ve zhydratovaném cementu se mimo nezhydratovaná zrna nachází poměrně rovnoměrně.

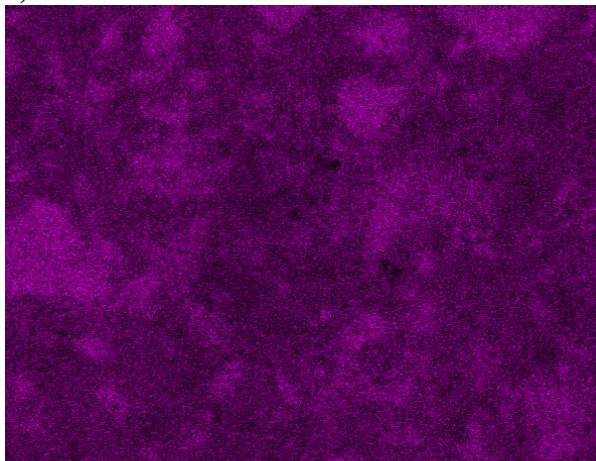
a) BSE



b) Fe, S, Al, Ca, Si

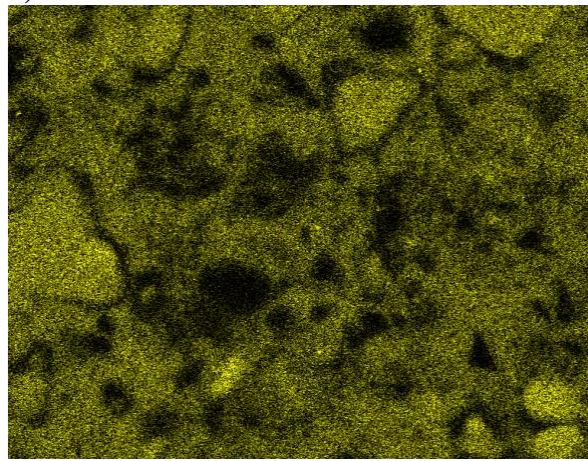


c) Ca



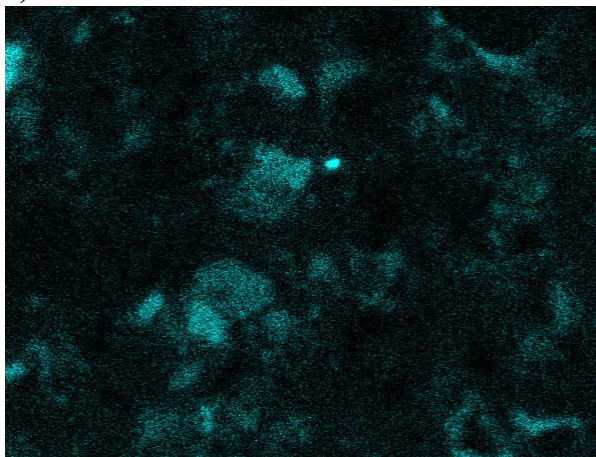
50µm

d) Si



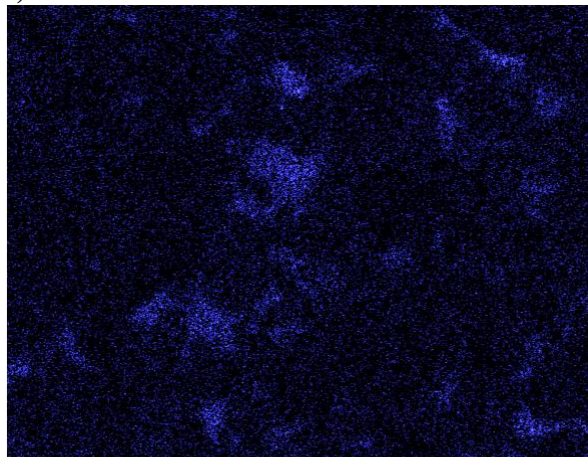
50µm

e) Al



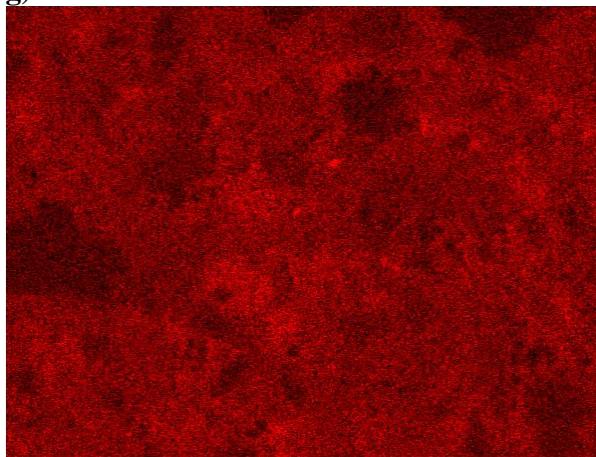
50µm

f) Fe



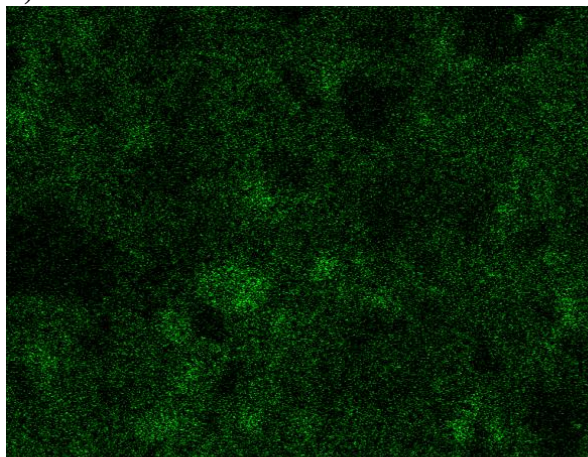
50µm

g) O



50µm

h) S



50µm

**Obr. 66**

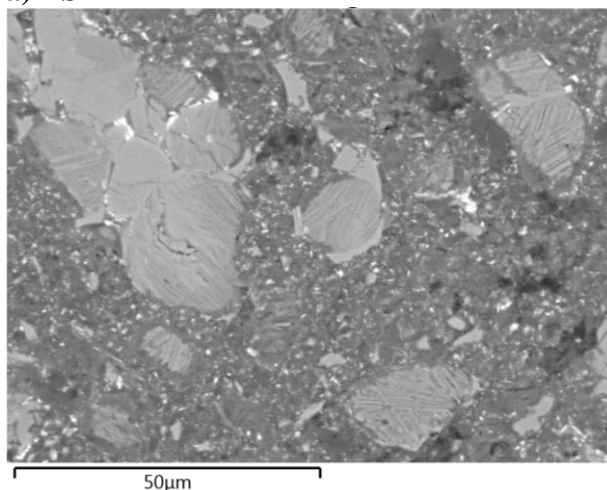
*SEM pasta P-CEM I a) BSE, b) analýza vybraných prvků – Fe, S, Al, Ca, Si; jednotlivé prvkové analýzy: c) Ca, d) Si, e) Al, f) Fe, g) O, h) S*

### 5.7.5 Cementová pasta s baryem P-4C

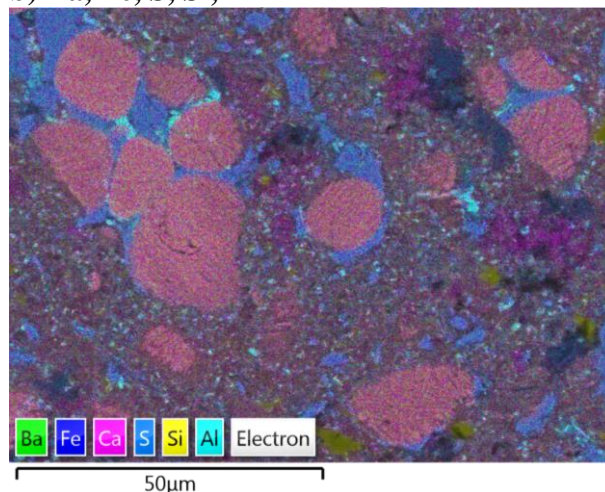
Hydratovaný cement CEM-4C po více jak 28 dnech byl analyzován pomocí SEM, snímky zpětně odražených elektronů BSE a prvkové mapy měřeny EDS jsou uvedeny na Obr. 67.

Dle prvkových map a tvarů zrn lze pozorovat neztvrdlý cement, jsou patrná větší zrna belitu a mezerní hmoty či menší části mezerní hmoty či samotného belitu po okrajích nareagované. Mezi zrny cementu se rozprostírají hydratační produkty cementu – především C-S-H gel a portlandit. Na prvkové mapě Si je možné pozorovat koncentrované  $\text{SiO}_2$ , jedná se zřejmě o znečištění připravovaného vzorku (při mletí) či o nedoreagovaný písek z výpalu slínku. Baryum je až na několik míst s vyšší koncentrací rovnoměrně distribuováno ve zhydratované pastě. Dle EDS analýzy samotného slínku 4C baryum substituuje vápník zejména v trikalcium aluminátu, zřejmě tedy hydratuje podobným způsobem jak tato slínková fáze. V místech s vyšší koncentrací barya se zároveň nachází i vyšší koncentrace síry. Barnaté ionty zřejmě zreagovaly se sírany, jež jsou ve vzorku přítomny díky přidavku sádrovce, za vzniku  $\text{BaSO}_4$ . Případně mohl vzniknout  $\text{BaCO}_3$  karbonatací vzdušným  $\text{CO}_2$ , v přítomnosti sádrovce pak zreagovat s portlanditem dle rovnice (7).

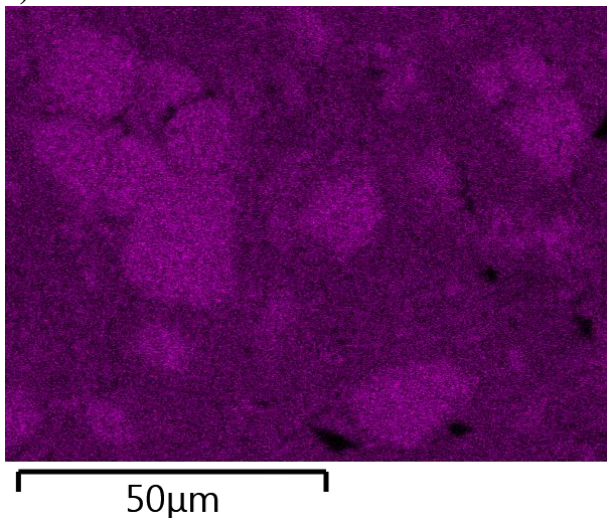
a) BSE



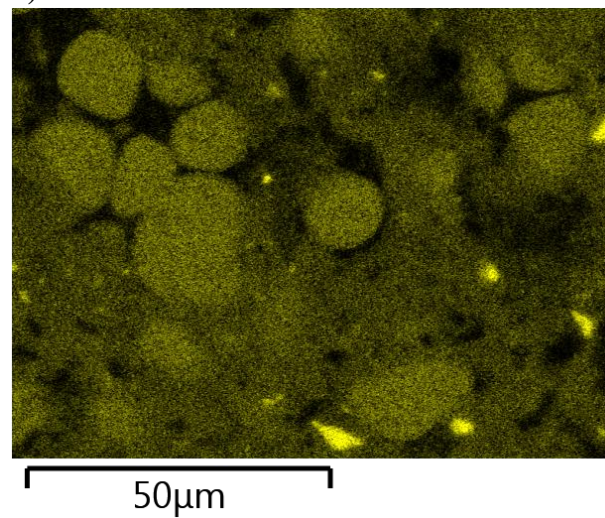
b) Ba, Fe, S, Si, Al



c) Ca

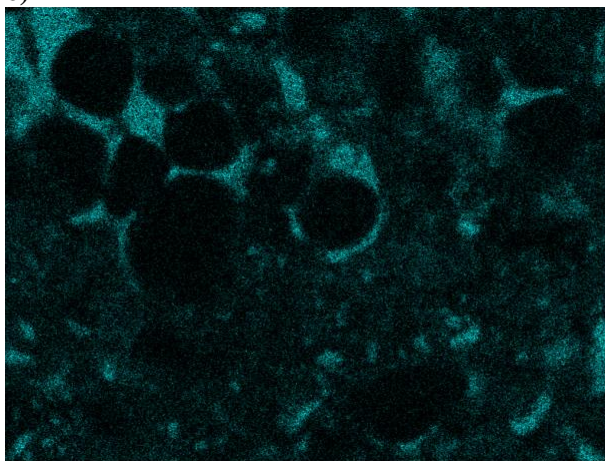


d) Si



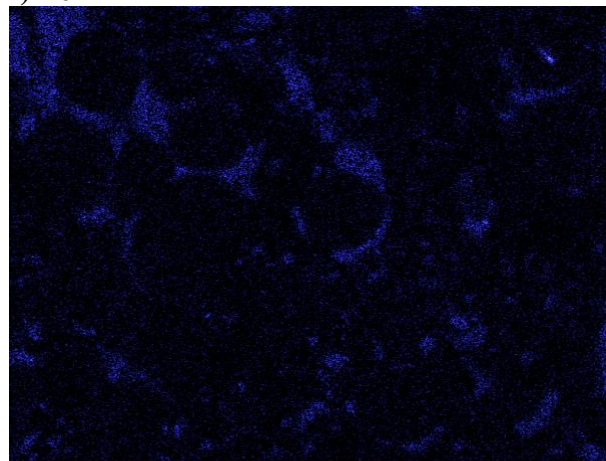


e) Al



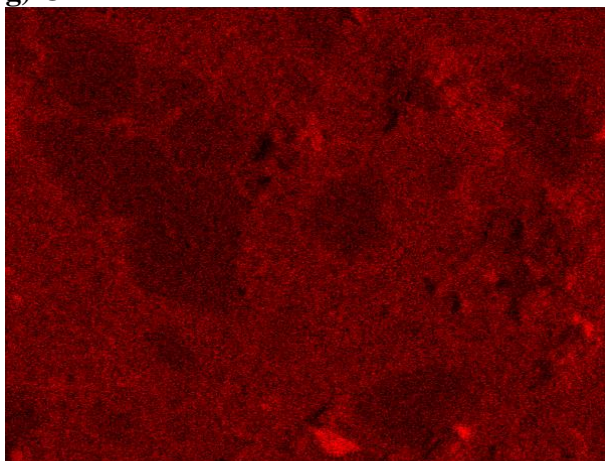
50µm

f) Fe



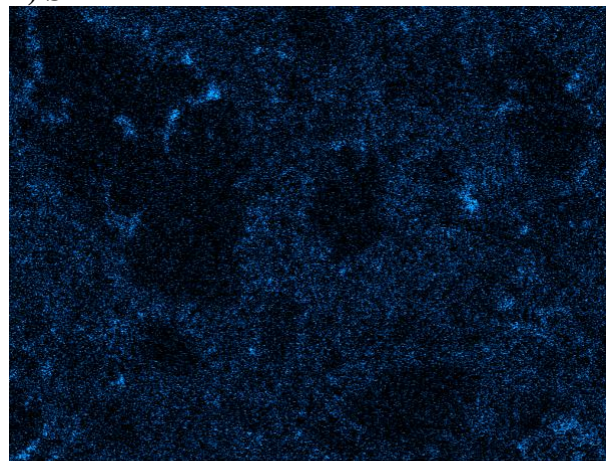
50µm

g) O



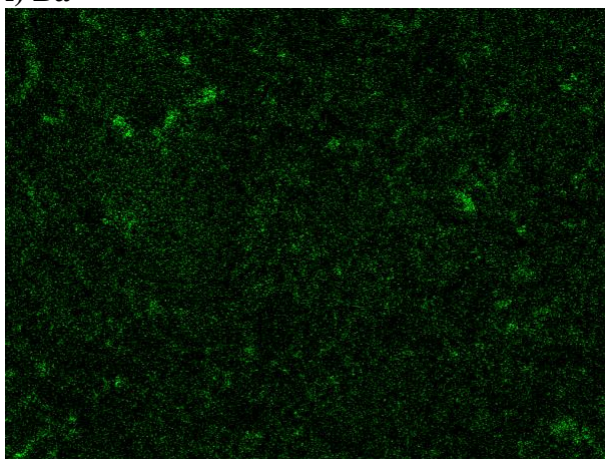
50µm

h) S



50µm

i) Ba



50µm

**Obr. 67**

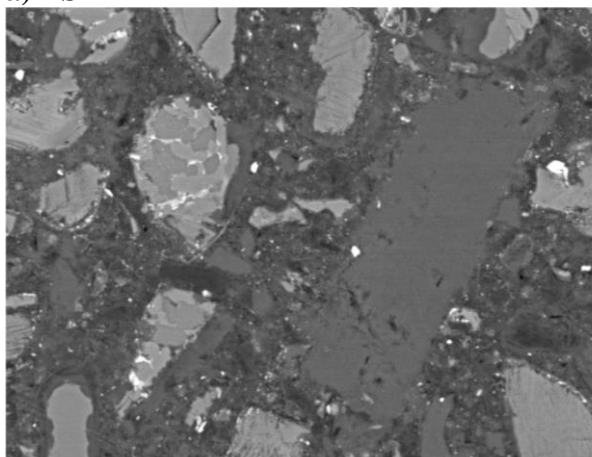
*SEM pasta P-4C a) BSE, b) analýza vybraných prvků – Ba, Fe, S, Si, Al; jednotlivé prvkové analýzy: c) Ca, d) Si, e) Al, f) Fe, g) O, h) S, i) Ba*

### 5.7.6 Cementová pasta s baryem P-4S

Hydratovaný cement CEM-4S byl po více jak 28 dnech analyzován pomocí SEM. Snímky zpětně odražených elektronů BSE a prvkové mapy měřeny EDS jsou uvedeny na Obr. 68.

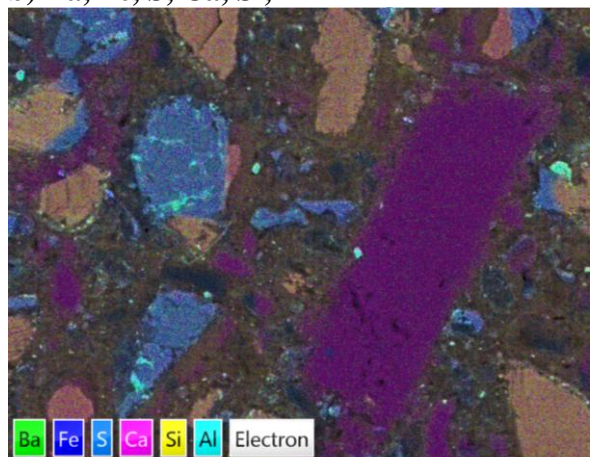
Stejně jako u předchozích vzorků cementových past i zde se nachází nezreagovaná zrna cementu spojená hydratačními produkty. Analyzována je oblast o vyšší koncentraci Ca, v pravé části snímků na Obr. 68 se dle tvaru krystalu pravděpodobně nachází větší krystal portlanditu – vyšší koncentrace Ca, bez obsahu Si, Al, Fe, zřejmě i bez S či Ba. Baryum se zde opět koncentruje v mezerní hmotě a dále pak doprovází síru. Síran barnatý se však na rozdíl od uhličitanu hůře rozkládá v průběhu výpalu, asi polovina množství se při výpalu nerozloží. Ve vzorku cementových past je zřejmě přítomen částečně jako nerozložený baryt, částečně jako baryt vzniklý po reakci barnatých iontů se sírany ze sádrovce.

a) BSE



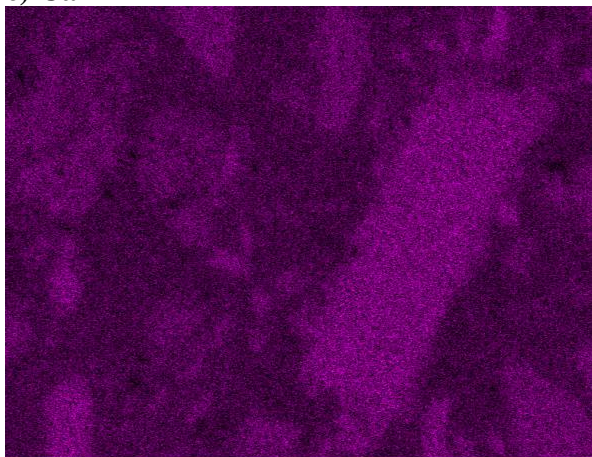
50µm

b) Ba, Fe, S, Ca, Si, Al



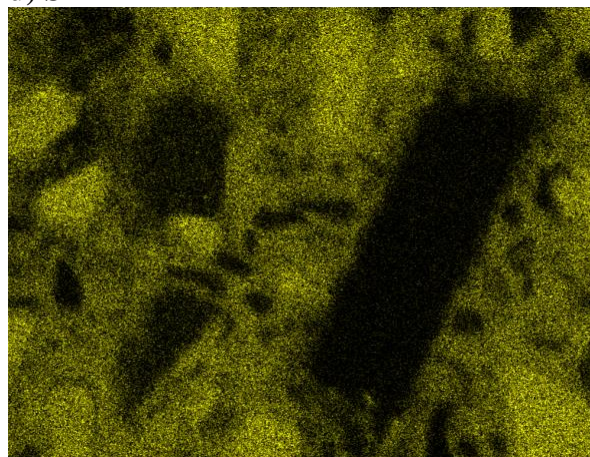
50µm

c) Ca



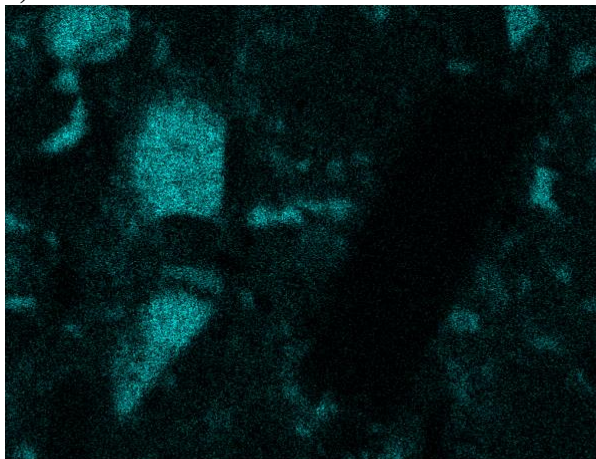
50µm

d) Si



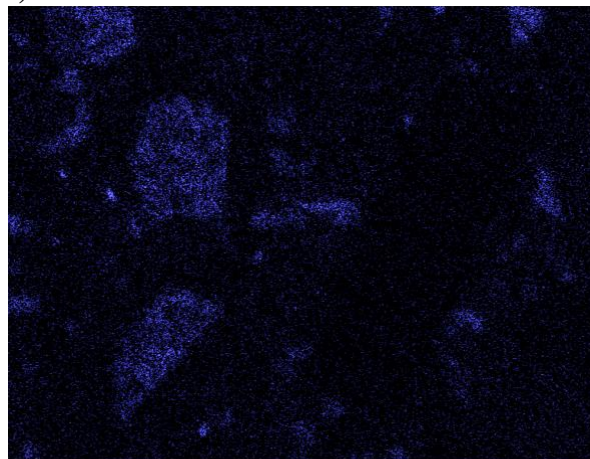
50µm

e) Al



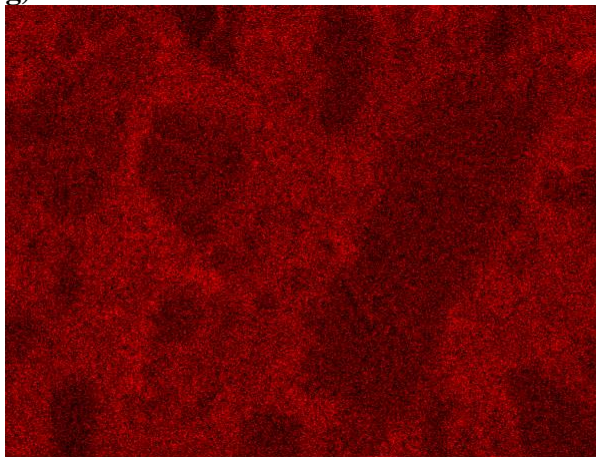
50μm

f) Fe



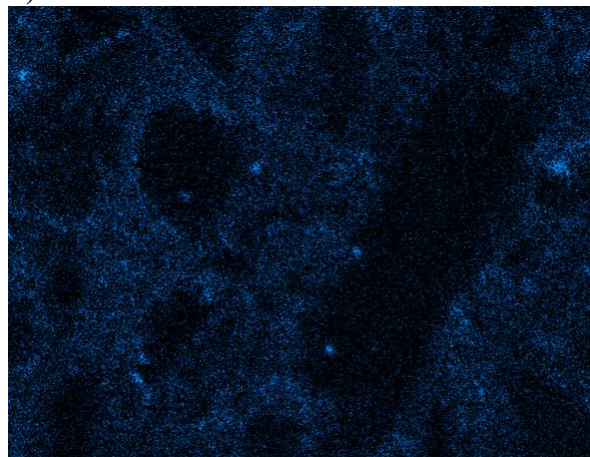
50μm

g) O



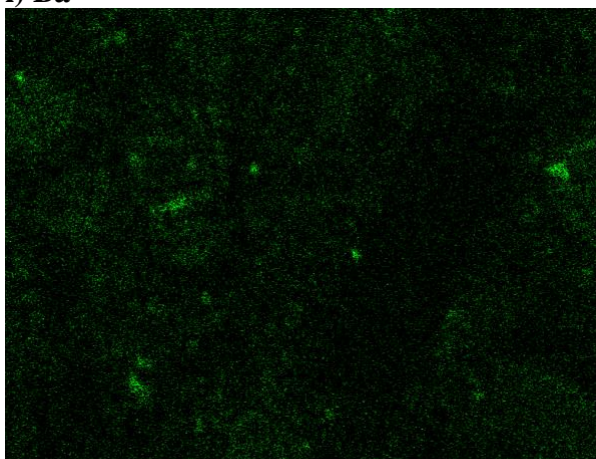
50μm

h) S



50μm

i) Ba



50μm

**Obr. 68**

*SEM pasta P-4S a) BSE, b) analýza vybraných prvků – Ba, Fe, S, Ca, Si, Al; jednotlivé prvkové analýzy: c) Ca, d) Si, e) Al, f) Fe, g) O, h) S, i) Ba*

## 5.8 Zkouška odstínění záření

Schopnost odstínění různých druhů ionizujícího záření byla testována na cementových pastách a maltách, jež byly připraveny z barnatých cementů CEM-4C, CEM-4S a referenčního CEM I 42,5 R. Testování probíhalo ve dvou etapách.

### 5.8.1 Etapa I

Na připravených vzorcích byla nejprve změřena objemová hmotnost hydrostaticky. I když byly malty tří různých cementů připravovány stejným způsobem, každý z cementů reaguje po smíchání s vodou a při tuhnutí a tvrdnutí jinak. Vzniklé vzorky pak mohou dosahovat jiných objemových hmotností, jež ovlivňují schopnost stínění – hutnější vzorek obsahuje více cementu a písku, méně vzduchových bublinek, odstiňuje tedy lépe. Vzhledem k tomuto faktu byly změřeny objemové hmotnosti připravených vzorků hydrostaticky. Výsledky objemových hmotností vzorků a jejich nasákavost i se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v Tab. 19

**Tab. 19**

Objemová hmotnost a nasákavost vzorků M-CEM I, M-4C a M-4S měřeno hydrostaticky

Vzorek	Objemová hmotnost hydrostaticky (kg/m <sup>3</sup> )	Nasákavost (%)
M-CEM I	2 162 ± 34	7,0 ± 0,4
M-4C	1 965 ± 3	11,1 ± 0,6
M-4S	2 219 ± 6	6,2 ± 0,1

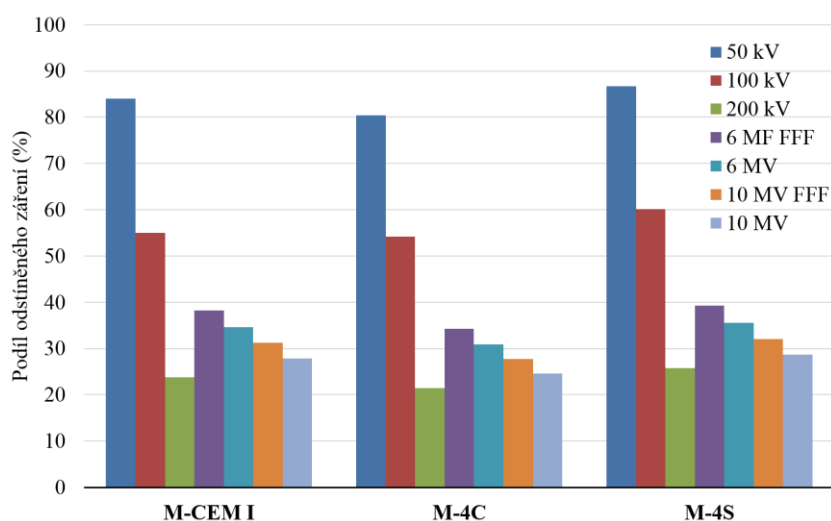
Zkouška odstínění záření těchto vzorků byla změřena ve spolupráci s Masarykovým onkologickým ústavem, měřeno bylo při různých energiích urychlených elektronů. Výsledky stínících schopností jsou uvedeny v procentech odstínění procházejícího záření, viz Tab. 20 a názorné zobrazení výsledků viz Obr. 69 a Obr. 70.

**Tab. 20**

Stínící schopnosti vzorků s baryem (M-4C, M-4S) a bez barya (M-CEM I) v procentech odstínění procházejícího záření o dané energii

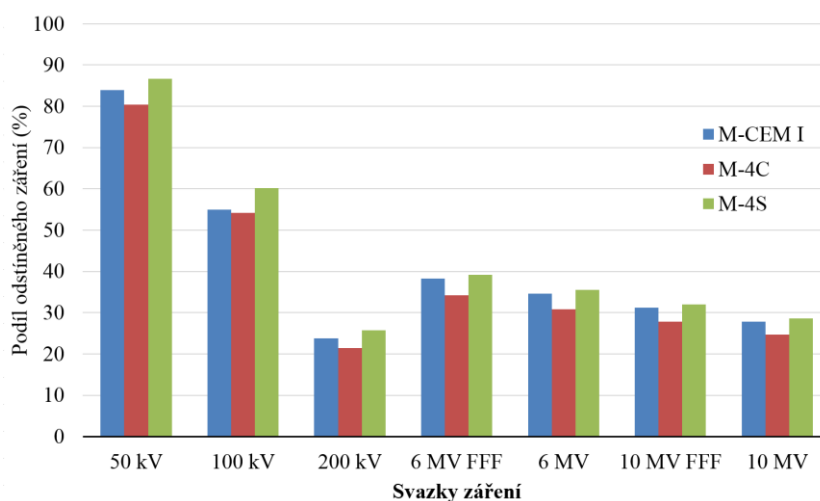
Svazek	Vzorek			Tloušťka vzorku (cm)	Pole (cm)	Vzdálenost zdroj – detektor (cm)	Přístroj
	M-CEM I	M-4C	M-4S				
<b>50 keV</b>	83,97	80,36	86,64	1	φ 3	21	RTG gulmay
<b>100 keV</b>	54,97	54,21	60,13	1	6 × 6	54	
<b>200 keV</b>	23,80	21,49	25,74	1	6 × 6	54	
<b>6 MeV FFF*)</b>	38,21	34,25	39,23	5	3 × 3	100	TrueBeam STX s
<b>6 MeV</b>	34,67	30,89	35,57	5	3 × 3	100	IMRT
<b>10 MeV FFF*)</b>	31,23	27,79	32,03	5	3 × 3	100	fantomem, komorou
<b>10 MeV</b>	27,83	24,64	28,62	5	3 × 3	100	CC01

\*) FFF – flattening filter free, tj. svazek bez homogenizačního filtru, svazek FFF má vyšší podíl nízkoenergetických složek



**Obr. 69**

*Stínící schopnosti vzorků s baryem (M-4C, M-4S) a bez barya (M-CEM I) v procentech odstínění procházejícího záření o dané energii*



**Obr. 70**

*Stínící schopnosti vzorků s baryem (M-4C, M-4S) a bez barya (M-CEM I) v procentech odstínění procházejícího záření o dané energii*

Výsledky zkoušky ukazují schopnost připravených vzorků cementových malt odstínit záření o různých energiích. Z Obr. 69 a Obr. 70 je znatelný vliv energie na schopnost stínit záření, čím vyšší energie (tvrdší svazek), tím menší účinnost stínění. Všechny vzorky tedy lépe odstíní záření o nižší energii.

Porovnáním vzorků mezi sebou jsou patrné menší rozdíly. Podle podílu odstíněného záření při různých energiích se jeví jako nejschopnější vzorek M-4S, poté vzorek referenční M-CEM I a dále M-4C s mírně horšími výsledky. Schopnost stínit různé druhy záření závisí mj. na hustotě vzorků, v tomto případě na objemové hmotnosti, kterou vzorky nemají stejnou. Rozdíly mezi objemovými hmotnostmi poměrně dobře odráží rozdílné schopnosti vzorků stínit záření

o různých energiích. Rozdíly mezi vzorky budou tedy zřejmě dány pouze rozdíly v jejich objemových hmotnostech. Použité energie záření jsou zřejmě příliš vysoké na to, aby byly patrné rozdíly ve složení vzorků.

### 5.8.2 Etapa II

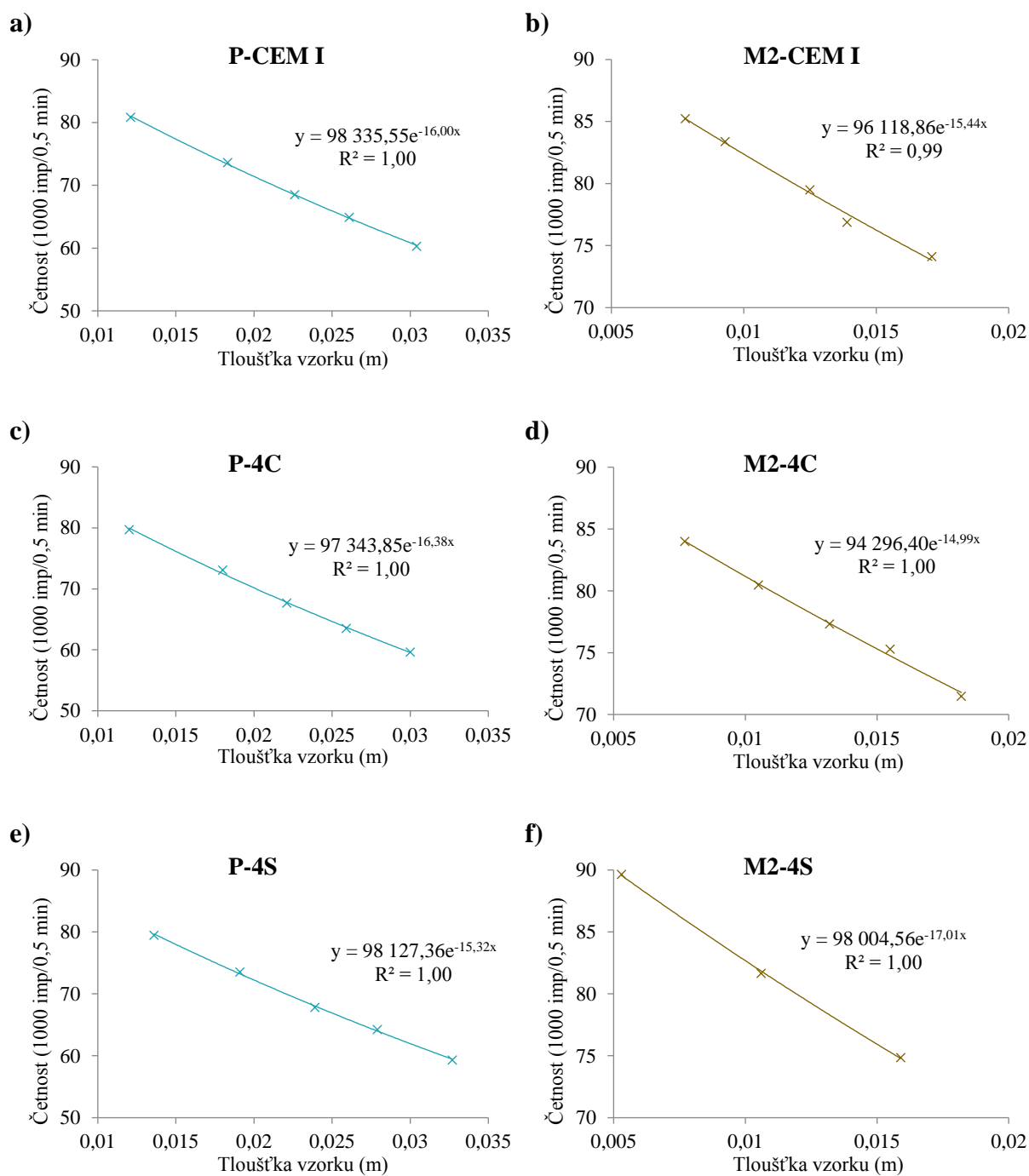
U druhé série vzorků byl kladen vyšší důraz na snížení porozity, byl tedy použit plastifikátor. Objemové hmotnosti a nasákavosti připravených vzorků cementových past a cementových malt s nižším obsahem písku než předchozí malty jsou i se směrodatnými odchylkami uvedeny v Tab. 21.

**Tab. 21**

Objemová hmotnost a nasákavost vzorků M-CEM I, M-4C a M-4S měřeno hydrostaticky

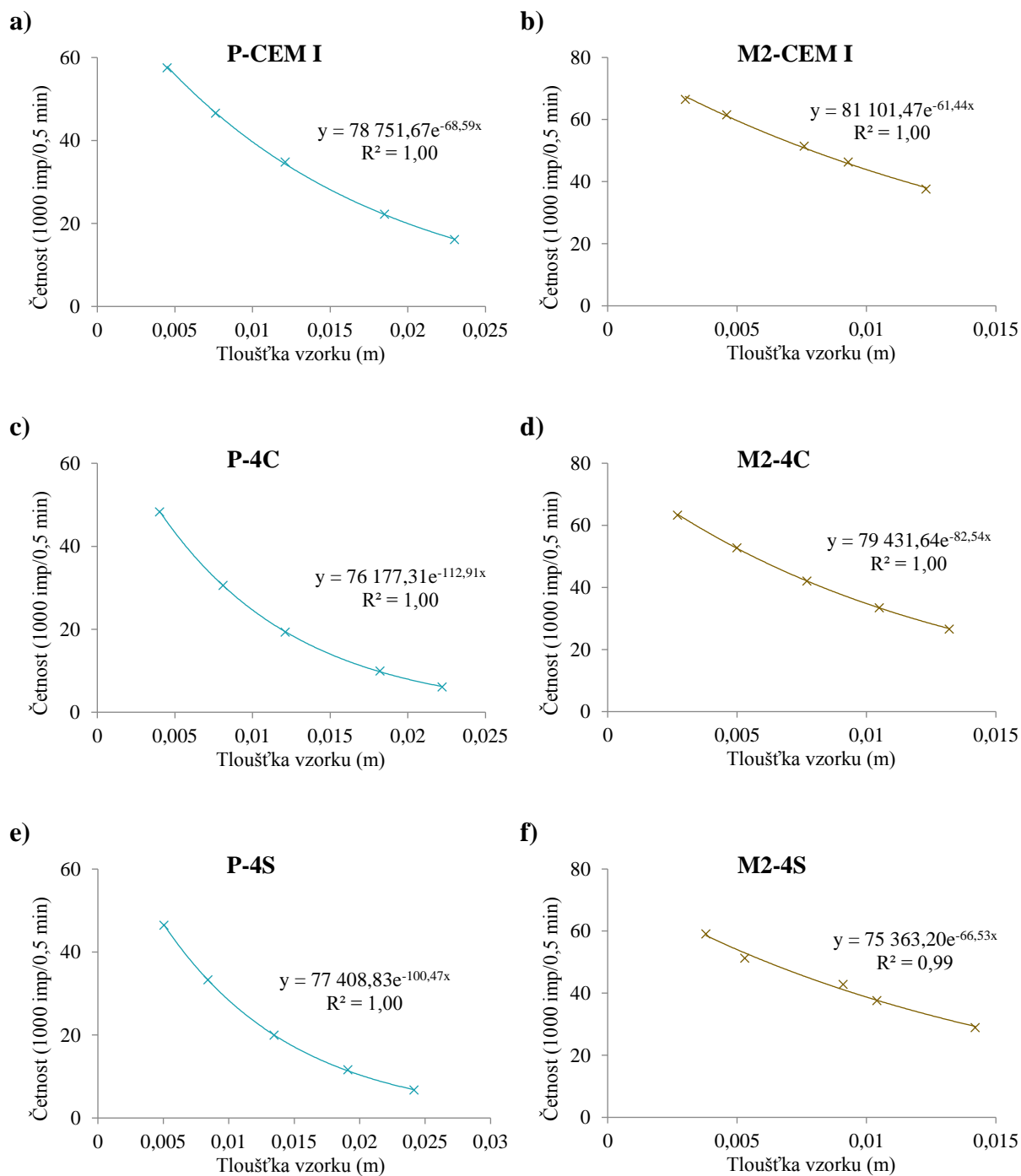
Vzorek	Objemová hmotnost hydrostaticky (kg/m <sup>3</sup> )	Nasákavost (%)
P-CEM I	1 855 ± 19	16,3 ± 0,6
P-4C	1 868 ± 35	18,2 ± 0,7
P-4S	1 794 ± 58	17,1 ± 0,5
M2-CEM I	2 077 ± 10	10,4 ± 0,2
M2-4C	2 104 ± 23	11,0 ± 0,5
M2-4S	1 807 ± 22	11,4 ± 0,1

Odstínění záření této série vzorků bylo měřeno ve spolupráci s firmou Georadis s.r.o. s použitím dvou různých zdrojů gama záření – <sup>137</sup>Cs a <sup>241</sup>Am s energiemi  $\gamma$  záření 0,66 MeV a 59,5 keV (s eliminací fotopíku <sup>241</sup>Am 26,3 keV). Zprůměrované hodnoty počtu detekovaných impulsů (neodstíněných daným vzorkem) byly vyneseny do grafu v závislosti na tloušťce měřeného vzorku, viz Obr. 71 pro zdroj záření <sup>137</sup>Cs a Obr. 72 pro zdroj <sup>241</sup>Am. Z rovnic exponenciálních závislostí byl následně podle rovnice (12) vypočten součinitel zeslabení  $\mu$  a tloušťka polovičního zeslabení neboli polotloušťka podle rovnice (13). Výsledné hodnoty součinitelů zeslabení  $\mu$  a polotlouštěk  $d_{0,5}$  jsou uvedeny v Tab. 22 pro zdroj záření <sup>137</sup>Cs a Tab. 23 pro zdroj <sup>241</sup>Am. V tabulkách jsou rovněž uvedeny: vypočtená efektivní protonová čísla, objemové hmotnosti stanovené hydrostaticky a z nich vypočítaný hmotnostní koeficient zeslabení dle rovnice (15), jenž zohledňuje hustotu, resp. objemovou hmotnost měřených vzorků. Rozdílné schopnosti stínění vzorků je nejvhodnější srovnávat pomocí hmotnostních koeficientů zeslabení. Teoretické srovnání vzorků je možné pomocí efektivního protonového čísla, čím je vyšší protonové číslo, tím by měla schopnost odstínění gama záření být vyšší.



**Obr. 71**

Zdroj záření  $^{137}\text{Cs}$ : grafy závislosti počtu detekovaných impulsů na tloušťce vzorku, vzorky cementových past a, c, e a cementových malt b, d, f



**Obr. 72**

Zdroj záření  $^{241}\text{Am}$ : grafy závislosti počtu detekovaných impulsů na tloušťce vzorku, vzorky cementových past a, c, e a cementových malt b, d, f.



**Tab. 22**

Pro zdroj záření  $^{137}\text{Cs}$ : součinitel zeslabení  $\mu$ , polotloušťka  $d_{0,5}$ , objemová hmotnost hydrostaticky, hmotnostní součinitel zeslabení  $\mu_m$  a efektivní protonové číslo  $Z_{eff}$  vzorků cementových past a cementových malt

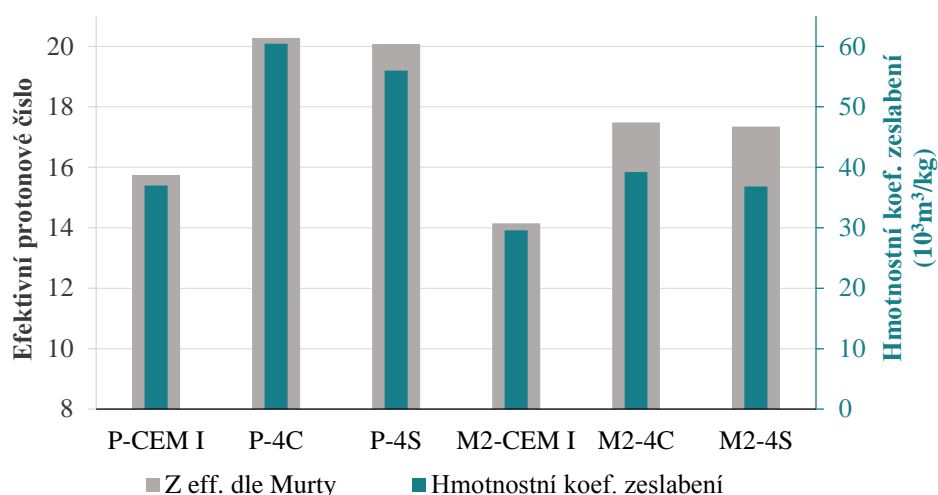
Vzorek	$\mu$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$d_{0,5}$ (mm)	Obj. hm. hyd. ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$Z_{eff}$	$\mu_m$ ( $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ )
P-CEM I	16,0	43,3	1855	15,75	8,6
P-4C	16,4	42,3	1868	20,28	8,8
P-4S	15,3	45,2	1794	20,08	8,5
M2-CEM I	15,4	44,9	2077	14,14	7,4
M2-4C	15,0	46,2	2104	17,49	7,1
M2-4S	17,0	40,8	1807	17,34	9,4

Zdroj záření  $^{137}\text{Cs}$  disponuje poměrně vysokou energií záření, grafy exponenciálních funkcí v daném intervalu tloušťky připomínají grafy lineárních funkcí, viz Obr. 71. Výsledné hodnoty hmotnostního koeficientu zeslabení se mezi vzorky past příliš neliší, z výsledků tedy nelze jasně určit různou schopnost stínění. M2-4S dosáhl mírně vyšší hodnoty  $\mu_m$ , tato hodnota je však zřejmě zkreslena menším množstvím testovaných vzorků (jeden z tenčích vzorků byl shledán nevhodným), a tedy zatížena statistickou chybou. Pro porovnání připravených cementů se jeví vhodnější použít slabší zdroj záření, ve kterém rozdíly mezi cementy lépe vyniknou.

**Tab. 23**

Pro zdroj záření  $^{241}\text{Am}$ : součinitel zeslabení  $\mu$ , polotloušťka  $d_{0,5}$ , objemová hmotnost hydrostaticky, hmotnostní součinitel zeslabení  $\mu_m$  a efektivní protonové číslo  $Z_{eff}$  vzorků cementových past a cementových malt

Vzorek	$\mu$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$d_{0,5}$ (mm)	Obj. hm. hyd. ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$Z_{eff}$	$\mu_m$ ( $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ )
P-CEM I	68,6	10,1	1855	15,75	37,0
P-4C	112,9	6,1	1868	20,28	60,5
P-4S	100,5	6,9	1794	20,08	56,0
M2-CEM I	61,4	11,3	2077	14,14	29,6
M2-4C	82,5	8,4	2104	17,49	39,2
M2-4S	66,5	10,4	1807	17,34	36,8



**Obr. 73**

*Zdroj záření <sup>241</sup>Am: porovnání efektivních protonových čísel, jež odráží složení vzorků, a hmotnostních koeficientů zeslabení vypočtených z neodstíněného záření vzorkem*

Díky slabší energii gama záření zdroje <sup>241</sup>Am je možné pozorovat větší rozdíly mezi vzorky. Naměřené hodnoty odpovídají exponenciální závislosti, ze které je vypočten lineární koeficient zeslabení. Přepočtem na hmotnostní koeficient zeslabení lze pozorovat rozdílné schopnosti vzorků odstínit tuto intenzitu záření. Porovnáním rozdílných  $Z_{eff}$  měřených vzorků a  $\mu_m$  (viz Obr. 73), tedy teoretické a praktické schopnosti stínění, poměrné rozdíly jsou téměř totožné. Naměřené hodnoty tedy odrážejí teoretický předpoklad schopnosti stínění, jež je vyvozena z poměrného zastoupení jednotlivých prvků a jejich protonových čísel.

Ukázalo se tedy, že vzorky s baryem odstiňují gama záření lépe než vzorky bez barya, zřetelnější rozdíly však nastávají pouze použitím slabších zdrojů záření, rozdíly navíc nejsou nijak zásadní. Malý vliv barnatých sloučenin, jež byly přidány do surovinové moučky, je dán i příliš malým množstvím, které bylo možné ve slínku vypálit. Vyšší množství BaO ve slínku, než jsou použita 4 %, způsobuje markantní změny v zastoupení slínkových fází – zabraňuje vzniku alitu za vyšší tvorby belitu a volného vápna. Při vyšším přídávku barya by se tedy mělo snížit sycení vápnem, tím však dojde k ovlivnění jednak hydratačních vlastností cementu, a zároveň ke snížení schopnosti stínění záření. Protonové číslo Ca je vyšší než Si (20, resp. 14), tedy snížením poměru Ca / Si se zároveň snižují stínící vlastnosti materiálu.

## 6 ZÁVĚR

Práce se zabývá vlivem barya a jeho sloučenin na tvorbu a vlastnosti portlandského cementu. Experimenty navazují na předchozí výsledky z diplomové práce, jež doplňují a rozvíjí. V barnatých slíncích, připravených přísávkem uhličitanu a síranu barnatého do surovinové moučky, došlo k ovlivnění poměru slínekových fází, potlačení krystalizace alitu se vzrůstem belitu a volného vápna, v případě uhličitanu tento jev nastal silněji. Ve slíncích s baryem dochází k upřednostňování  $\alpha'$  modifikace belitu před  $\beta$  a  $C_3A_{ort.}$  před  $C_3A_{kub.}$ . Pro další analýzy byly použity již jen barnaté slínky se 4 hm. % BaO se sníženým stupněm sycení vápnem – pro síran 93, v případě uhličitanu se jednalo o belitický slínek se stupněm sycení vápnem 70.

V barnatých slíncích s uhličitanem i síranem se nejvyšší množství barya nacházelo v mezerní fázi. Menší množství barya bylo rovnoměrněji rozloženo v belitu, v alitu se baryum téměř nevyskytovalo. Podrobnější analýzou mezerní fáze byla zjištěna přítomnost barya téměř výhradně ve spojitosti s  $C_3A$  za současného snížení množství Ca, ve fázi  $C_4AF$  se baryum v podstatě nenacházelo. Baryum tedy nahrazuje vápník v nejvyšší míře ve slínekovém minerálu  $C_3A$ .

Po výpalu surovinové moučky s  $BaSO_4$  zůstává asi polovina síranů ve vzorku zřejmě ve formě nerozložené sloučeniny  $BaSO_4$ , druhá polovina odešla v průběhu výpalu.  $BaSO_4$  přidaný do surovinové moučky ovlivňuje tvorbu slínekových fází téměř totožně jako BaO se síranu přidaný ve formě rozdílných sloučenin.

Cementy připravené ze slíneků s BaO měly díky těžkému prvku baryu vyšší měrnou hmotnost než CEM I, přísávkem  $BaCO_3$  asi o  $150 \text{ kg/m}^3$ , přísávkem  $BaSO_4$  asi o  $100 \text{ kg/m}^3$ , normální konzistence zůstává přibližně stejná a cementy vyhovují požadavkům normy na objemovou stálost cementů dle normy ČSN EN 197-1 pro CEM I. Počátek doby tuhnutí splňuje pouze cement s použitím síranu barnatého, belitický cement s uhličitanem barnatým tuhne příliš rychle s počátkem tuhnutí již při 20 minutách a koncem při 40 minutách. Pevnosti cementů se odvíjí zejména od různého poměru alitu ku belitu. Oba slínky však ani po 90 dnech nedosahují stejných pevností jako referenční cement bez barya. Pravděpodobně tedy dochází i díky baryu k potlačení nárůstu pevností.

Při hydrataci cementů s BaO ve formě  $BaSO_4$  docházelo ke zvyšování tepelného toku hydratace téměř během celého měření. Ettringit se díky zbytkovým síranům tvořil i ve vzorku bez sádrovce, oproti ettringitu vytvořeného ze sádrovce se tento ettringit rozložil poměrně rychle, po asi 15 hodinách. Množství portlanditu (a kalcitu přepočteného zpět na portlandit) nebylo oxidem barnatým ovlivněno.

Pro zkoušku odstínění ionizujícího záření byly cementy s BaO v podobě uhličitanu i síranu srovnávány s referenčním vzorkem CEM I. Při nižších energiích záření (59,5 keV) lze pozorovat rozdíly mezi vzorky, jež téměř přesně kopírují rozdíly stanovené teoreticky, tedy výpočtem efektivního protonového čísla vzorků. Vzorky s baryem v podobě síranu i uhličitanu odstiňují danou energii záření o něco lépe než vzorek referenční, mezi vzorky s baryem se schopnost stínění téměř neliší. Při vyšších energiích nejsou již rozdíly mezi vzorky téměř žádné.

Práce podává ucelenou informaci o barnatých slíncích, jakým způsobem jsou jejich vlastnosti i struktura ovlivněny, jak se mění hydratační schopnosti cementů s baryem. Analýzou stínících vlastností barnatých past a malt bylo zjištěno jen mírné zvýšení schopnosti stínění, a to pouze při nízkých energiích záření. Naopak vlastnosti slínku, potažmo cementu jsou

přítomností barya ovlivněny do velké míry. Použití barnatých cementů jakožto stínících materiálů je tedy jen v případě nízkých energií gama záření vhodnější než CEM I, při vyšších energiích již barnaté cementy efektivnější nejsou. Stavební konstrukce určené pro stínění ionizujícího záření by měly odstiňovat širší škálu ionizující energie, barnaté cementy tedy nejsou ideální cestou, jak zefektivnit míru odstínění záření.

## 7 CITOVANÁ LITERATURA

- [1] TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry*. London: Academic Press, 1990. ISBN 01-268-3900-X.
- [2] STUTZMAN, Paul. Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement and Concrete Composites*. 2004, 26(8), 957-966.
- [3] JIRÁSEK, Jakub a Martin VAVRO. *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2008, 1 CD-ROM. ISBN 978-80-248-1378-3.
- [4] POMBERGER, R. a A. CURTIS. Neue Entwicklungen bei der Produktion und Verwertung von Ersatzbrennstoffen in Österreich. *Energie aus Abfall 2012: Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Energy from Waste* (eds. K.J. Thomé-Kozmiensky, et al.). Germany, 2012, 721-739.
- [5] TREZZA, M.A. a A.N. SCIAN. Burning wastes as an industrial resource. *Cement and Concrete Research*. 2000, 30(1), 137-144. ISSN 00088846.
- [6] VAINIKKA, P., D. LINDBERG, A. MOILANEN, H. OLLILA, M. TIAINEN, J. SILVENNOINEN a M. HUPA. Trace elements found in the fuel and in-furnace fine particles collected from 80MW BFB combusting solid recovered fuel. *Fuel Processing Technology*. 2013, 105, 202-211. ISSN 03783820.
- [7] *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4<sup>th</sup> ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier Science & Technology Books, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
- [8] HELA, Rudolf. *Technologie betonu II*. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2007.
- [9] KATYALA, N.K., S.C. AHLUWALIA a R. PARKASH. Effect of barium on the formation of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*. 1999, (29), 1857-1862.
- [10] BROTHÁNKOVÁ, Anežka. *Vliv oxidu barnatého na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku*. Brno, 2014. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [11] LOCHER, Friedrich W. *Cement: Principles of production and use*. Düsseldorf: Bau Technik, 2006, 535 s. ISBN 37-640-0420-7.
- [12] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [13] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Bratislava: SNTL, 1988, 520 s.
- [14] FUKUDA, Koichiro, Tomoyuki IWATA a Hideto YOSHIDA. Melt differentiation and crystallization of clinker minerals in a CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pseudoquaternary system. *Cement and Concrete Research*. 2010, 40(1), 167-170. ISSN 00088846.

- [15] ACHTERNBOSCH, M. *Heavy Metals in Cement and Concrete Resulting from the Co-incineration of Wastes in Cement Kilns with Regard to the Legitimacy of Waste Utilization*. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2003. ISSN 0947-8620.
- [16] LEVIN, E.M. a G.M. UGRINIC. The system barium oxide-boric oxide-silica. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1953, 51(1), 37-56. ISSN 0091-0635.
- [17] ROTH, R.S. a E.M. LEVIN. Phase equilibria in the subsystem barium disilicate - dibarium trisilicate. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1959, 62(5), 193-200. ISSN 0091-0635.
- [18] RICHTERA, Lukáš. *Periodický systém prvků*. 1. Praha: VŠCHT Praha, 2013. ISBN 978-80-7080-860-3.
- [19] BHATTY, J.I. Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use. *PCA Research and Development Bulletin RD109T*. Skopie: Portland Cement Association (PCA), 1995, 3.
- [20] GHOSH, S. N. *Advances in cement technology: critical reviews and case studies on manufacturing, quality control, optimization and use*. 1st ed. New York: Pergamon Press, 1983. ISBN 00-802-8670-4.
- [21] BRISI, C. a P. ROLANDO. *Ann.Chim.* Rome, 1967, 55(11), 1304-1315.
- [22] BUCCHI, R. *VII. ICCO*. Paris, 1980, (-13).
- [23] JUEL, Iver a Ebbe JONS. The influence of earth alkalis on the mineralogy in a mineralized Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*. 2001, (31), 893-897.
- [24] DE NOIRFONTAINE, Marie-Noëlle, Mireille COURTIAL, Frédéric DUNSTETTER, Gilles GASECKI a Marcel SIGNES-FREHEL. Tricalcium silicate Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> superstructure analysis: A route towards the structure of the M1 polymorph. *Zeitschrift für Kristallographie*. 2012, 227(2), 102-112. ISSN 0044-2968.
- [25] KURDOWSKI, W. a R. WOLLAST. Solid solution of BaO in tricalcium silicate. *Silicate Industriels*. 1970, (35), 153-159.
- [26] APPENDINO, P. a M. MONTORSI. The influence of Sr, Ba, and Mg on the polymorphous transformations of tricalcium silicate, II. *Cemento*. 1971, (68), 89-98.
- [27] LU, Xiaolei, Zhengmao YE, Shuxian WANG, Peng DU, Chuanhai LI a Xin CHENG. Study on the preparation and properties of belite-ye'elimite-alite cement. *Construction and Building Materials*. 2018, 182, 399-405. ISSN 09500618.
- [28] CHEN, Lin, Xiaodong SHEN, Suhua MA, Yeping HUANG a Baiqian ZHONG. Effect of barium oxide on the formation and coexistence of tricalcium silicate and calcium sulphoaluminate. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2009, 24(3), 457-461. ISSN 1000-2413.

- [29] UDAGAVA, S., K. URABE a T. YANO. Stabilization mechanism and polymorphism of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . In: *Review of the 34th General Meeting*. Tokyo: Cement Association of Japan, 1980, s. 37-39.
- [30] BÖHM a Klaus LIPUS. Evaluation of portland cement clinker with optical microscopy - case studies III. In: *Proceedings of the 15th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials: 15<sup>th</sup> EMABM*. Delft, The Netherlands: Delft University of Technology, Faculty of Civil Engineering and Geosciences Section Materials & Environment, 2015, s. 33-37. ISBN 978-94-6186-480-2.
- [31] CAMPBELL, Donald H. *Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker. 2*. Skokie: Skokie, Ill.: Construction Technology Laboratories, 1999. ISBN 08-931-2084-7.
- [32] GEMRICH, J. Historie a budoucnost alternativních paliv a materiálů. In: *Svaz výrobců cementu ČR* [online]. [cit. 2016-10-29]. Dostupné z: [www.svcement.cz](http://www.svcement.cz)
- [33] MAKI, I. a K. GOTO. Factors Influencing the Phase Constitution of Alite in Portland Cement Clinker. *Cement and Concrete Research*. USA, 1982, 12, 301-308.
- [34] STANĚK, T. Vliv  $\text{SO}_3$  a  $\text{MgO}$  na tvorbu portlandského slínku. *Sborník Cement 93*. Stará Lesná, 1993, 203-208.
- [35] LI, Xuerun, Hong HUANG, Jie XU, Suhua MA a Xiaodong SHEN. Statistical research on phase formation and modification of alite polymorphs in cement clinker with  $\text{SO}_3$  and  $\text{MgO}$ . *Construction and Building Materials*. 2012, 37, 548-555. ISSN 09500618.
- [36] LI, Xuerun, Wenlong XU, Shaopeng WANG, Mingliang TANG a Xiaodong SHEN. Effect of  $\text{SO}_3$  and  $\text{MgO}$  on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism. *Construction and Building Materials*. 2014, 58, 182-192. ISSN 09500618.
- [37] STANĚK, Theodor a Petr SULOVSÝ. The Impact of Basic Minor Oxides on the Clinker Formation. *Materials Science Forum*. 2017, 908, 3-9. ISSN 1662-9752.
- [38] HERFORT, D., G.K. MOIR, V. JOHANSEN, F. SORRENTINO a H. Bolio ARCEO. The chemistry of Portland cement clinker. *Advances in Cement Research*. 2010, 22(4), 187-194. ISSN 0951-7197.
- [39] HORKOSS, Sayed, Roger LTEIF a Toufic RIZK. Influence of the clinker  $\text{SO}_3$  on the cement characteristics. *Cement and Concrete Research*. 2011, 41(8), 913-919. ISSN 00088846.
- [40] HAMOU-TAGNIT, A. a S. SARKAR. The influence of varying sulfur content on the microstructure of commercial clinkers and the properties of cement. *World Cement*. 1990, 389-393.
- [41] GIES, A. a D. KNÖFEL. Influence of sulfur on the composition of belite-rich clinkers and the technological properties of the resulting cements. *Cement and Concrete Research*. 1987, 17(2), 317-328. ISSN 00088846.

- [42] KNÖFEL, D. a E. SPOHN. Fluence of sulfur on the composition of belite-rich clinkers and the technological properties of the resulting cements. *Zement-Kalk-Gips*. 1969, 10, 471-476.
- [43] STRUNGE, J., D. KNÖFEL a I. DREIZLER. Influence of alkalis and sulfur on the properties of cement. *Zement-Kalk-Gips*. 1985, 3, 150-158.
- [44] HERFORT, D., J. SOERENSEN a E. COULTHARD. Mineralogy of Sulfate Rich Clinker and the Potential for Internal Sulfate Attack. *World Cement*. 1997, 77-85.
- [45] CARMONA-QUIROGA, P.M. a M.T. BLANCO-VARELA. Use of barium carbonate to inhibit sulfate attack in cements. *Cement and Concrete Research*. 2015, 69, 96-104. ISSN 00088846.
- [46] VOHLÍDAL, Jiří a Karel ŠTULÍK. *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada, 1999. ISBN 80-716-9855-5.
- [47] ZHANG, Pengyu, Shuxin ZHANG, Shoude WANG, Hao LIU, Lingchao LU a Xin CHENG. Effect of BaO on mineral structure and hydration behavior of phosphoaluminate cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, 136(6), 2319-2326. ISSN 1388-6150.
- [48] ZHANG, Wenlong, Shoude WANG, Shusen LI, Lingchao LU a Xin CHENG. Effect of BaO on the calcination and hydration characteristic of CA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, 136(4), 1481-1488. ISSN 1388-6150.
- [49] MADEJ, Dominika a Renata BORIS. Synthesis, characterization and hydration analysis of Ba<sup>2+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>- or Bi<sup>3+</sup>-doped CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>-based cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, 138(6), 4331-4340. ISSN 1388-6150.
- [50] WANG, Shoude, Bo LIU, Piqi ZHAO, Lingchao LU a Xin CHENG. Effect of early-strength-enhancing agents on setting time and early mechanical strength of belite–barium calcium sulfoaluminate cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018, 131(3), 2337-2343. ISSN 1388-6150.
- [51] TASHIRO, C., H. YAMADA, T. AKIBA a S. NAWATA. Study on the hydration of 2BaO·SiO<sub>2</sub>. *Cement and Concrete Research*. 1976, 6(5), 633-640. ISSN 00088846.
- [52] HANNA, K. M., R. L. COOK a D. L. KANTRO. Hydration of dibarium silicate I. Stoichiometry of hydration. *Journal of Applied Chemistry*. 1970, 20(11), 334-340. ISSN 00218871.
- [53] SHIZONG, Long, Wu YANRONG a Liu CHEN. Investigation on the formation of ettringite in the presence of BaO. *Cement and Concrete Research*. 1995, 25(7), 1417-1422. ISSN 00088846.
- [54] GRISHINA, Anna Nikolaevna a Evgeniy Valerjevich KOROLEV. Influence of Nanoscale Barium Hydrosilicates on Composition of Cement Stone. *Key Engineering Materials*. 2016, 683, 90-94. ISSN 1662-9795.
- [55] MU, Yuandong, Zhichao LIU, Fazhou WANG a Xiao HUANG. Effect of barium doping on carbonation behavior of  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2018, 27, 405-413. ISSN 22129820.



- [56] MAUSCHITZ, Gerd. *Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie: Berichtsjahr 2011*. Wien, Austria: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, 2012, 28.
- [57] FYFFE, J. R., A. C. BRECKEL, A. K. TOWNSEND a M. E. WEBBER. *Residue-Derived Solid Recovered Fuel for Use in Cement Kilns*. 1. Texas: The University of Texas at Austin, 2012.
- [58] *CEN/TC 343: Solid Recovered Fuels*. European Commission and EFTA: EcoStandards, 2017.
- [59] KOLEY, T.K., A.K. GOYAL a M.D. GUPTA. Barium carbonate poisoning mimicking Guillain-Barre syndrome. *J Assoc Physicians*. India: Pub Med, 2001, 49, 656-657.
- [60] OSKARSSON, Agneta. Barium. *Handbook on the Toxicology of Metals: Volume II: Specific Metals*. 4. Academic Press, 2015, s. 625-634. ISBN 9780444594532.
- [61] U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES PUBLIC HEALTH SERVICE AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. *ToxGuide for Barium: Ba CAS# 7440-39-3*. 1. Atlanta, Ga: Agency for toxic substances and disease registry, 2007.
- [62] GUTMANN, Benjamin a Alan CHALUP. Barium Carbonate. SIMPSON, J. *The American ceramic society bulletin*. Columbus, Ohio: Pergamon Press, 2000, 76(8), 63-65. ISBN 0080359434.
- [63] Barite Speciment Localities. *Barite Speciment Localities* [online]. 2016 [cit. 2016-08-30]. Dostupné z: [www.baritespecimenlocalities.org](http://www.baritespecimenlocalities.org)
- [64] CHABU, M. a J. BOULEGUE. Barian Feldspar and Muscovite from the Kipushi Zn-Pb-Cu Deposit, Shaba Zaire. *Canadian Mineralogist*. 1992, 30, 1143-1152.
- [65] RINALDI, R., J. J. PLUTH a J. V. SMITH. Zeolites of the phillipsite family. Refinement of the crystal structures of phillipsite and harmotome. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1974, 30(10), 2426-2433. ISSN 05677408.
- [66] IUCOLANO, F., D. CAPUTO a C. COLELLA. Permanent and safe storage of Ba<sub>2</sub> in hardened phillipsite-rich tuff/cement pastes. *Applied Clay Science*. 2005, 28(1-4), 167-173. ISSN 01691317.
- [67] VENETSKII, S. Barium. *Metallurgist*. 1975, 19(3), 218-221. ISSN 0026-0894.
- [68] MENZIE, Charles A., Barbara SOUTHWORTH, Gladys STEPHENSON a Natalie FEISTHAUER. The Importance of Understanding the Chemical Form of a Metal in the Environment: The Case of Barium Sulfate (Barite). *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. 2008, 14(5), 974-991. ISSN 1080-7039.
- [69] *Ochrana při práci se zdroji ionizujícího záření: sborník učebních textů*. První. Ostrava: Dům techniky Ostrava, spol s r.o., 1995. ISBN 80-020-1230-5.

- [70] ŠVEC, Jiří. *Radioaktivita a ionizující záření: doplňující učební text pro předměty Bakalářská fyzika, Aplikovaná fyzika, Ochrana před zářením*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2005. ISBN 80-866-3462-0.
- [71] ULLMANN, Vojtěch. Jaderná a radiační fyzika: Ionizující záření. In: *Systém AstroNuklFyzika* [online]. [cit. 2016-10-29]. Dostupné z: <http://astronuklfyzika.cz/>
- [72] AKKURT, I., H. AKYILDIRIM, B. MAVI, S. KILINCARSLAN a C. BASYIGIT. Gamma-ray shielding properties of concrete including barite at different energies. *Progress in Nuclear Energy*. 2010, (52), 620-623.
- [73] GÜLBIÇİM, Hasan, M. Çağatay TUFAN a M. Nureddin TÜRKAN. The investigation of vermiculite as an alternating shielding material for gamma rays. *Radiation Physics and Chemistry*. 2017, 130, 112-117. ISSN 0969-806X.
- [74] LATHA, P., A.M. VINODKUMAR, K.M. VARIER, B.R.S. BABU, Antony JOSEPH, K.K. ABDULLAH a M.P. UNNIKISHNAN. Effective atomic numbers for gamma ray interaction at 59.54keV in heterogeneous layers of materials using <sup>241</sup>Am gamma rays. *Radiation Physics and Chemistry*. 2012, 81(12), 1817-1822. ISSN 0969806X.
- [75] MURTY, R. C. Effective Atomic Numbers of Heterogeneous Materials. *Nature*. 1965, 207(4995), 398-399. ISSN 0028-0836.
- [76] AKKURT, I., C. BASYIGIT, S. KILINCARSLAN a B. MAVI. The shielding of  $\gamma$ -rays by concretes produced with barite. *Progress in Nuclear Energy*. 2005, 46(1), 1-11. ISSN 01491970.
- [77] OTO, Berna, Aycan GÜR, Mustafa Recep KAÇAL, Bekir DOĞAN a Ali ARASOĞLU. Photon attenuation properties of some concretes containing barite and colemanite in different rates. *Annals of Nuclear Energy*. 2013, 51, 120-124. ISSN 03064549.
- [78] AKKURT, I., H. AKYILDIRIM, B. MAVI, S. KILINCARSLAN a C. BASYIGIT. Photon attenuation coefficients of concrete includes barite in different rate. *Annals of Nuclear Energy*. 2010, 37(7), 910-914. ISSN 03064549.
- [79] WALY, El-Sayed A. a Mohamed A. BOURHAM. Comparative study of different concrete composition as gamma-ray shielding materials. *Annals of Nuclear Energy*. 2015, 85, 306-310. ISSN 03064549.
- [80] KILINCARSLAN, S., I. AKKURT a C. BASYIGIT. The effect of barite rate on some physical and mechanical properties of concrete. *Materials Science and Engineering: A*. 2006, 424(1-2), 83-86. ISSN 09215093.
- [81] JULPHUNTHONG, Phongthorn a Panuwat JOYKLAD. Investigation of Gamma Ray Shielding and Compressive Strength of Concrete Containing Barite and Ferrophosphorous. *Key Engineering Materials*. 2018, 775, 618-623. ISSN 1662-9795.
- [82] SAIDANI, Khaled, Lasaad AJAM a Mongi BEN OUEZDOU. Barite powder as sand substitution in concrete: Effect on some mechanical properties. *Construction and Building Materials*. 2015, 95, 287-295. ISSN 09500618.

- [83] EL-KHAYATT, A.M. Radiation shielding of concretes containing different lime/silica ratios. *Annals of Nuclear Energy*. 2010, 37(7), 991-995. ISSN 03064549.
- [84] AKKURT, I. a A.M. EL-KHAYATT. The effect of barite proportion on neutron and gamma-ray shielding. *Annals of Nuclear Energy*. 2013, 51, 5-9. ISSN 0306-4549.
- [85] YILMAZ, E., H. BALTAS, E. KIRIS, İ. USTABAS, U. CEVIK a A.M. EL-KHAYATT. Gamma ray and neutron shielding properties of some concrete materials. *Annals of Nuclear Energy* [online]. 2011, 38(10), 2204-2212 [cit. 2021-01-22]. ISSN 03064549.
- [86] SINGH, Vishwanath P., N.M. BADIGER a A.M. EL-KHAYATT. Study on  $\gamma$ -ray exposure buildup factors and fast neutron-shielding properties of some building materials. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2014, 169(6), 547-559. ISSN 1042-0150.
- [87] FUGARU, V., S. BERCEA, C. POSTOLACHE, S. MANEA, A. MOANTA, I. PETRE a M. GHEORGHE. Gamma Ray Shielding Properties of Some Concrete Materials. *Acta Physica Polonica A* [online]. 2015, 127(4), 1427-1429 [cit. 2021-01-22]. ISSN 0587-4246.
- [88] OUDA, Ahmed S. Development of high-performance heavy density concrete using different aggregates for gamma-ray shielding. *Progress in Nuclear Energy*. 2015, 79, 48-55. ISSN 01491970.
- [89] KHARITA, M.H., M. TAKEYEDDIN, M. ALNASSAR a S. YOUSEF. Development of special radiation shielding concretes using natural local materials and evaluation of their shielding characteristics. *Progress in Nuclear Energy*. 2008, 50(1), 33-36. ISSN 01491970.
- [90] GENCEL, Osman, Ahmet BOZKURT, Erol KAM a Turgay KORKUT. Determination and calculation of gamma and neutron shielding characteristics of concretes containing different hematite proportions. *Annals of Nuclear Energy*. 2011, 38(12), 2719-2723. ISSN 03064549.
- [91] AKKURT, I., B. MAVI, K. GUNOGLU, H. AKYILDİRİM a H. CANAKCI. Photon Attenuation Coefficients of Iron Doped Clay at 662 keV. *Acta Physica Polonica A*. 2013, 123(2), 343-344. ISSN 0587-4246.
- [92] MANN, Kulwinder Singh a Gurdeep S. SIDHU. Verification of some low-Z silicates as gamma-ray shielding materials. *Annals of Nuclear Energy* [online]. 2012, 40(1), 241-252 [cit. 2015-12-11]. ISSN 03064549.
- [93] EL-HEMALY, S. A. S., N. M. KHALIL a L. G. GIRGIS. Refractory castables based on barium aluminate cements. *British Ceramic Transactions*. 2013, 102(4), 169-174. ISSN 0967-9782.
- [94] REZAIIE, Mohammad Reza, Hamid Reza REZAIIE a Rahim NAGHIZADEH. The effect of SiO<sub>2</sub> additions on barium aluminate cement formation and properties. *Ceramics International*. 2009, 35(6), 2235-2240. ISSN 02728842.

- [95] AKKURT, I., H. AKYILDİRİM, B. MAVI, S. KILINCARSLAN a C. BASYIGIT. Radiation shielding of concrete containing zeolite. *Radiation Measurements*. 2010, 45(7), 827-830. ISSN 13504487.
- [96] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [97] NEVILLE, A.M. *Properties of concrete*. 3rd ed. Harlow: Longman Scientific, 1986. ISBN 05-824-0626-9.
- [98] MITCHELL, L. D. a J. C. MARGESON. The effects of solvents on C–S–H as determined by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006, 86(3), 591-594. ISSN 1388-6150.
- [99] STANĚK, T. a P. SULOVSÝ. The Influence of Phosphorous Pentoxide on the Phase Composition and Formation of Portland Clinker. *Materials Characterization*. 2009, 60(7), 749-755. ISSN 10445803.
- [100] C 1356. *Standard Test Method for Quantitative Determination of Phases in Portland Cement Clinker by Microscopical Point-Count Procedure*. United States: ASTM International, 2007.
- [101] CHROMÝ, S. Anfärben des freiem CaO und Silikate in anschliffen von Portlandklinker. *Zement-Kalk-Gips*. 1974, 27, 79-84.
- [102] CHROMÝ, S. Accuracy and precision of microscopic quantitative phase analysis of Portland clinkers. *Silikáty*. 1978, 22, 215-226.
- [103] LANGFORD, J Ian a Daniel LOUËR. Powder diffraction. *Reports on Progress in Physics*. 1996, 59(2), 131-234. ISSN 0034-4885.
- [104] ROBLEDO-GUTIÉRREZ, Miriam, María Teresa BLANCO-VARELA, Paula María CARMONA-QUIROGA a C. JANTZEN. Mineralogical Composition of Clinker as an Indicator of Sulfate Resistance: A Rietveld XRD/Takashima Approach. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013, 96(11), 3637-3642. ISSN 00027820.
- [105] SWAPP, Susan. Scanning Electron Microscopy (SEM). *Geochemical Instrumentation and Analysis* [online]. 2013 [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)
- [106] Scanning Electron Microscope. SCHWEITZER, Jim. *Purdue University* [online]. [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
- [107] HENRY, Darrell. Electron-Sample Interactions. *Geochemical Instrumentation and Analysis* [online]. 2012 [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/electroninteractions.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/electroninteractions.html)
- [108] GOODGE, John. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). In: *Geochemical Instrumentation and Analysis* [online]. 2013, 2013-12-14 [cit. 2014-04-06]. Dostupné z: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/eds.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html)
- [109] *Technický list CEM I 42,5 R: Portlandský cement dle EN 197-1*. Závod Mokrý. Výrobce: Českomoravský cement, a.s., 2020.

- [110] MACKENZIE, R. C. *Differential Thermal Analysis. Volume 1: Fundamental Aspects*. 1. London and New York: Academic Press inc., 1970. ISBN 12-464401-5.
- [111] PASIERB, P, R GAJERSKI, M ROKITA a M REKAS. Studies on the binary system  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--BaCO}_3$ . *Physica B: Condensed Matter*. 2001, 304(1-4), 463-476. ISSN 09214526.
- [112] BALINTOVA, Magdalena, Stefan DEMCAK, Adriana ESTOKOVA, Marian HOLUB a Petra PAVLIKOVA. Study of Thermal Reduction of Barium Sulphate for Barium Sulphide Preparation. *Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference "Environmental Engineering"*. VGTU Technika, 2017. ISBN 978-609-476-044-0.
- [113] HAYNES, William M. a David R. LIDE, ed. *CRC handbook of chemistry and physics: Ready-reference book of chemical and physical data*. 88. Boca Raton: CRC Press, 2007-2008. ISBN 978-1-4398-5511-9.
- [114] Barium sulfate. *The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)* [online]. [cit. 2019-01-09]. Dostupné z: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0047.html>
- [115] Calcium sulfate. *The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)* [online]. USA [cit. 2019-01-09]. Dostupné z: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0095.html>
- [116] GALLUCCI, E., P. MATHUR a K. SCRIVENER. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. *Cement and Concrete Research*. 2010, 40(1), 4-13. ISSN 00088846.
- [117] ZEZULOVA, Anezka. Influence of Barium Oxide Additions on Portland Clinker. *Ceramics - Silikaty* [online]. 2017, 61(1), 20-25 [cit. 2021-01-25]. ISSN 1804-5847.
- [118] PALOU, Martin T., Eva KUZIELOVÁ, Radoslav NOVOTNÝ, František ŠOUKAL a Matúš ŽEMLIČKA. Blended cements consisting of Portland cement–slag–silica fume–metakaolin system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, 125(3), 1025-1034. ISSN 1388-6150.
- [119] SHOUBE, Wang, Chen CHENG, Lu LINGCHAO a Cheng XIN. Effects of slag and limestone powder on the hydration and hardening process of alite-barium calcium sulphotoaluminate cement. *Construction and Building Materials*. 2012, 35, 227-231. ISSN 09500618.

## POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

BSE	- Zpětně odražené elektrony ( <i>Backscattered Electrons</i> )
c	- Rychlost elektromagnetického záření ve vakuu $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
C <sub>2</sub> A	- 2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dikalcium aluminát
C <sub>2</sub> F	- 2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dikalcium ferit
C <sub>2</sub> S	- 2CaO·SiO <sub>2</sub> dikalcium silikát
C <sub>3</sub> A	- 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> trikalcium aluminát
C <sub>3</sub> A <sub>kub.</sub>	- Kubická modifikace 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> trikalcium aluminátu
C <sub>3</sub> A <sub>ort.</sub>	- Orthorombická modifikace 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> trikalcium aluminátu
C <sub>3</sub> S	- 3CaO·SiO <sub>2</sub> trikalcium silikát
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> Ŝ	- 3CaO·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaSO <sub>4</sub> kalcium sulfoaluminát
C <sub>4</sub> AF	- 4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tetrakalcium aluminoferit
CAS	- registrační číslo chemické látky ( <i>Chemical Abstracts Service</i> )
CEM I	- Portlandský cement
C <sub>vol.</sub> , vol. CaO	- Volné vápno
d	- Mezirovinná vzdálenost / tloušťka vrstvy
d <sub>0,5</sub>	- Polotloušťka, jež zeslabí dávku či dávkový příkon na polovinu původní hodnoty
DTA	- Diferenční termická analýza
DTG	- Diferenční termogravimetrie
e	- Elektron
E	- Energie záření
EBS	- Německá zkratka pro tuhá alternativní paliva ( <i>Ersatzbrennstoffe</i> )
EDS	- Energiově dispersní spektroskopie ( <i>Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
F-AAS	- Plamenová atomová absorpční spektrometrie
FFF	- Flattening filter free
FT-IR	- Fourier transformation infrared spectroscopy
h	- Planckova konstanta $6,64 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
hm. %	- Hmotnostní procenta
I	- Intenzita prošlého záření
I <sub>0</sub>	- Výchozí intenzita záření
ICP	- Indukčně vázané plazma
M <sub>A</sub>	- Aluminátový modul
M <sub>H</sub>	- Hydraulický modul
M <sub>S</sub>	- Silikátový modul
n	- Celé číslo charakteristické pro řád difrakce
n	- Neutron
OES	- Optická emisní spektrometrie
p	- Proton
p.a.	- Pro analýzu, tj. označení čistoty chemikálií ( <i>pro analysi</i> )
RDF	- Anglická zkratka pro tuhá alternativní paliva ( <i>Refuse derived fuels</i> )
RTG	- Rentgenové záření

SE	- Sekundární elektrony ( <i>Secondary Electrons</i> )
SEM	- Rastrovací elektronový mikroskop ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )
S <sub>LP</sub>	- Stupeň sycení vápnem
SRF	- Anglická zkratka pro tuhá alternativní paliva ( <i>Solid recovered fuel</i> )
STA	- Simultánní termická analýza
TAP	- Tuhá alternativní paliva
TG-DTA	- Termogravimetrická a diferenční termická analýza\
TGA	- Termogravimetrická analýza ( <i>Termogravimetric Analysis</i> )
UJP PRAHA a.s.	- Ústav jaderných paliv v Praze
v	- Antineutrino
XRF	- Rentgenová fluorescence ( <i>X-ray Fluorescence</i> )
Z	- Zeslabení dávky záření či dávkového příkonu
Z <sub>eff.</sub>	- Efektivní protonové číslo
Z <sub>i</sub>	- Protonové číslo
Ztr. žih.	- Ztráta žiháním
Ztr. suš.	- Ztráta sušením
$\alpha_i$	- Procentuální zastoupení prvku
$\theta$	- Úhel dopadu rentgenového svazku
$\lambda$	- Vlnová délka rentgenového záření vycházejícího z rentgenky
$\mu$	- Lineární součinitel zeslabení
$\mu_m$	- Hmotnostní lineární součinitel zeslabení
$\rho$	- Hustota