

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

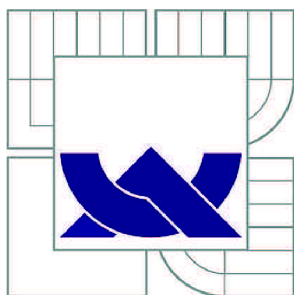
VÁPENATO-HLINITÉ FÁZE - HYDRATACE PŘI RŮZNÝCH  
POČÁTEČNÍCH PODMÍNKÁCH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

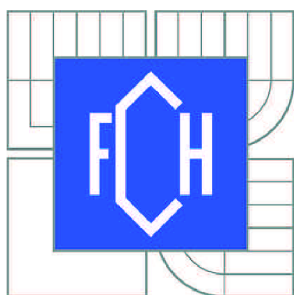
LIBOR TOMALA

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## VÁPENATO-HLINITÉ FÁZE - HYDRATACE PŘI RŮZNÝCH POČÁTEČNÍCH PODMÍNKÁCH

CALCIUM ALUMINATES - HYDRATION UNDER VARIOUS INITIAL CONDITIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

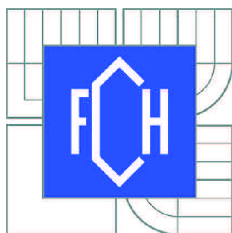
LIBOR TOMALA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JAN KOPLÍK, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0754/2012</b>	Akademický rok: <b>2012/2013</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Libor Tomala</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	<b>Ing. Jan Koplík, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název bakalářské práce:

Vápenato-hlinité fáze - hydratace při různých počátečních podmínkách

### Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše

Příprava čistých vápenato-hlinitých fází

Hydratace vápenato-hlinitých fází při různých teplotách

Sledování průběhu hydratace a produktů

### Termín odevzdání bakalářské práce: 10.5.2013

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Libor Tomala  
Student(ka)

-----  
Ing. Jan Koplík, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.2.2013

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou vápenato-hlinitých fází, konkrétně monokalciumaluminátu (CA), monokalciumdialuminátu (CA<sub>2</sub>) a dodekalciumheptaaluminátu (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) a jejich hydratací při teplotách 20, 30 a 60 °C. Příprava probíhala slinováním oxidu hlinitého a uhličitanu vápenatého ve správném molárním poměru při teplotě typické pro každou z připravovaných fází (1450, 1600 resp. 1360 °C) v superkantalové peci. Výpaly byly prováděny opakovaně, dokud nebylo dosaženo jejich dostatečné čistoty, která byla zjišťována pomocí rentgenové strukturní analýzy na difraktometru Empyrean od firmy PANalytical. Čisté vápenato-hlinité fáze byly následně podrobeny hydrataci při již zmíněných teplotách a její průběh byl sledován na izotermálním kalorimetru TAM Air od firmy TA Instruments. Vzniklé hydratační produkty byly identifikovány opět pomocí metody XRD.

## **ABSTRACT**

This thesis deals with the preparation of calcium aluminate phases, namely monocalcium aluminate (CA), monocalcium dialuminate (CA<sub>2</sub>) and dodecalcium heptaaluminate (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) and their hydration at temperatures of 20, 30 and 60 °C. Preparation was carried out by sintering aluminium oxide and calcium carbonate in the correct molar ratio at a temperature typical for each of the phase preparation (1450, 1600 respectively 1360 °C) in superkanthal furnace. Firings were conducted repeatedly until reaching the sufficient purity, which was determined by X-ray diffraction analysis on the diffractometer Empyrean from the PANalytical company. The pure calcium aluminate phases were subsequently hydrated in the already mentioned temperatures and progress was monitored on TAM Air isothermal calorimeter made by TA Instruments. The resulting hydrated products were identified again by using XRD.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

vápenato-hlinité fáze, hlinitanový cement, hydratace, izotermální kalorimetrie, XRD

## **KEYWORDS**

calcium aluminate phases, alumina cement, hydration, isothermal calorimetry, XRD

TOMALA, L. *Vápenato-hlinité fáze - hydratace při různých počátečních podmínkách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 54 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Koplík, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....  
podpis studenta

### *Poděkování:*

*V těchto pár řádcích bych rád poděkoval Ing. Radoslavovi Novotnému za účelnou pomoc při všech kalorimetrických měřeních, za jejich vyhodnocení a za zajímavé poznatky z této problematiky, dále pak Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za proměření veškerých vzorků pomocí XRD analýzy a za velmi podnětnou přednášku o této velmi zajímavé analytické technice a hlavně svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Janu Koplíkovi Ph.D., za jeho čas, trpělivost, ale hlavně za jeho odborný dohled nad touto prací, bez kterého by mohla jen těžko vzniknout.*

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>CÍL PRÁCE</b> .....	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>3.1</b>	<b>Hlinitanový cement (CAC)</b> .....	<b>9</b>
3.1.1	Historie .....	9
3.1.2	Výroba .....	9
3.1.3	Složení .....	10
3.1.4	Hydratace hlinitanového cementu .....	11
3.1.5	Chemické, fyzikální a technologické vlastnosti CAC .....	12
<b>3.2</b>	<b>Fáze hlinitanového cementu (CA, CA<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>)</b> .....	<b>14</b>
3.2.1	Monokalciumaluminát – CA – CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14
3.2.2	Monokalciumdialuminát – CA <sub>2</sub> (CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	15
3.2.3	Dodekalkalciumheptaaluminát – C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	16
<b>3.3</b>	<b>Produkty hydratace CAC</b> .....	<b>17</b>
3.3.1	Kalciumaluminát dekahydrát CAH <sub>10</sub> .....	17
3.3.2	Dikalciumaluminát oktahydrát - C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> .....	17
3.3.3	Trialkalciumaluminát hexahydrát – C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> .....	17
3.3.4	Další produkty hydratace CAC fází .....	18
<b>3.4</b>	<b>Izotermální kalorimetrie</b> .....	<b>18</b>
<b>3.5</b>	<b>Rentgenová difrakční analýza (XRD)</b> .....	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>22</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiály</b> .....	<b>22</b>
<b>4.2</b>	<b>Použité přístroje</b> .....	<b>22</b>
<b>4.3</b>	<b>Výpal jednotlivých fází hlinitanového cementu</b> .....	<b>24</b>
4.3.1	Obecné rysy pro výpaly všech fází .....	24
4.3.2	Výpal monokalcium aluminátu (CA) .....	26
4.3.3	Výpal monokalciumdialuminátu (CA <sub>2</sub> ) .....	26
4.3.4	Výpal dodekalkalciumheptaaluminátu (C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> ) .....	27
4.3.5	Význam následných výpalů .....	28
<b>4.4</b>	<b>Hydratace jednotlivých fází hlinitanového cementu</b> .....	<b>29</b>
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE</b> .....	<b>31</b>
<b>5.1</b>	<b>Kalorimetrie – tepelné pochody hydratačních reakcí fází CAC</b> .....	<b>31</b>
5.1.1	Porovnání hydratace jednotlivých fází CAC při různých teplotách .....	31
5.1.1.1	Hydratace monokalciumaluminátu (CA) .....	31
5.1.1.2	Hydratace monokalciumdialuminátu (CA <sub>2</sub> ) .....	33
5.1.1.3	Hydratace dodekalkalciumheptaaluminátu (C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> ) .....	34
5.1.2	Porovnání hydratace všech fází CAC při jednotlivých teplotách .....	36
5.1.2.1	Hydratace CAC fází při teplotě 20 °C .....	36
5.1.2.2	Hydratace CAC fází při teplotě 30 °C .....	37
5.1.2.3	Hydratace CAC fází při teplotě 60 °C .....	39
<b>5.2</b>	<b>Stanovení hydratačních produktů CAC fází metodou XRD</b> .....	<b>40</b>
5.2.1	Hydratační produkty monokalciumaluminátu (CA) .....	40
5.2.1.1	Hydratační produkty CA při 20 °C .....	40
5.2.1.2	Hydratační produkty CA při 30 °C .....	41
5.2.1.3	Hydratační produkty CA při 60 °C .....	42

5.2.2	Hydratační produkty monokalciumdialuminátu ( $CA_2$ ).....	44
5.2.2.1	Hydratační produkty $CA_2$ při 20 °C .....	44
5.2.2.2	Hydratační produkty $CA_2$ při 30 °C .....	45
5.2.2.3	Hydratační produkty $CA_2$ při 60 °C .....	46
5.2.3	Hydratační produkty dodekalkciumheptaaluminátu ( $C_{12}A_7$ ) .....	47
5.2.3.1	Hydratační produkty $C_{12}A_7$ při 20 °C .....	47
5.2.3.2	Hydratační produkty $C_{12}A_7$ při 30 °C .....	48
5.2.3.3	Hydratační produkty $C_{12}A_7$ při 60 °C .....	50
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>51</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>52</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>54</b>

# 1 ÚVOD

Problematika hydratace vápenato-hlinitých fází trápí vědce už po několik desetiletí a i v dnešní době je asi jen tak brzo trápit nepřestane. Tyto fáze, které jsou základní složkou v minulosti několikrát opěvovaného a taktéž zatracovaného hlinitanového cementu, totiž ve svých hydratačních procesech a také ve stálosti jeho samotných hydrátů ukrývají jistá specifika, jejichž nepochopení v minulosti vedlo k mnoha závažným problémům. Hlinitanový cement byl vyvinut na začátku 20. století, jako alternativa k cementu portlandskému a to zejména kvůli jeho ochranným účinkům proti síranovým vodám. Později se však ukázalo, že má hlinitanový cement další specifické vlastnosti, díky kterým ho dodnes řadíme do role hydraulického pojiva pro speciální využití. Jedná se zejména o jeho žáruvzdorné a rychletuhnoucí vlastnosti, které jsou v dnešní době využívány v mnoha průmyslových odvětvích. Jeho nejzkoumanějším specifikem je však to, že oproti cementu portlandskému utváří při hydrataci (resp. při tuhnutí a tvrdnutí) produkty, jejichž vznik závisí na podmínkách, při kterých hydratace probíhá, zejména tedy na teplotě. Rovněž stabilita hydratačních produktů není s časem v důsledku jejich konverze vůbec stálá. Proto se vědci po celém světě snaží přijít na kloub hydratačním procesům fází hlinitanového cementu a postupnými krůčky ucelovat informace o této problematice. Napomáhá tomu i stále větší rozvoj vyspělé laboratorní techniky, bez kterých by se moderní laboratoře zkoumající hydratační procesy neobešly. Jedná se konkrétně o izotermální kalorimetrii, detailně zkoumající tepelné pochody při hydratačních procesech cementových fází, a metoda rentgenové difrakční analýzy (XRD), analyzující vzniklé hydratační produkty, které ve své podstatě determinují vlastnosti vytvrzeného betonu či malty s použitím hlinitanového cementů a cementu obecně. Tato bakalářská práce, se proto snaží rozšířit základní vědomosti o této ne zcela probádané problematice a přispět svou troškou do mlýna k objasnění záhady hydratací hlinitanových cementů. K úplnému objasnění však vede ještě dlouhá a ne zcela bezproblémová cesta.



## 2 CÍL PRÁCE

Cílem této práce bylo připravit čisté vápenato-hlinité fáze hlinitanového cementu, konkrétně monokalciomaluminát, monokalciumdialuminát a dodekakalciumheptaaluminát suchou cestou, tedy výpalem vstupních surovin. Následně sledovat průběh hydratace těchto fází za 3 různých teplot a identifikovat hydratační produkty jednotlivých fází, které za těchto teplot vznikají.

## 3 TEORETICKÁ ČÁST

### 3.1 Hlinitanový cement (CAC)

Hlinitanový cement je hydraulické pojivo tj. jemně mletá anorganická látka (resp. homogenní směs) bílého až tmavě šedého zbarvení, která po smísení s vodou tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních procesů a která v průběhu hydratace a po konverzi vytváří stabilní produkty zachovávající si svoji pevnost a stálost. Tento typ cementu byl vyvinut koncem 19. století jako alternativa k nejrozšířenějšímu cementu křemičitanovému (známému spíše pod pojmenováním portlandský) pro účely ochrany stavebních prvků proti závažnému působení síranů. Mimo tuto odolnost se vyznačuje také mimořádnou rychlostí tuhnutí a velkou odolností vůči vysokým teplotám. Jeho rychlé tuhnutí vedlo k širšímu obecnému použití, převážně v prefabrikaci. [1]

#### 3.1.1 Historie

Jeho historické milníky sahají až do roku 1846, kdy francouzský inženýr Louis Vicat obohatil portlandský cement o oxid hlinitý, čímž zvýšil jeho odolnost proti síranům. První zmínky o izolovaných vápenato-hlinitanových látkách jsou však datovány až o 2 roky později do roku 1848, kdy nechal Ebelman zreagoval oxid hlinitý s mramorem. V roce 1908 za pomoci obou patentů vynalezl ředitel výzkumu firmy Lafarge Jules Bied hlinitanový cement odolný vůči vysokým teplotám a působení síranům nazvaný Ciment Fondu Lafarge, který nechal vypálit ze směsi vápence a bauxitu v kupolové peci. V roce 1915 byl Rankinem a Wrightem prezentován jeho fázový diagram ukazující 5 vápenato-hlinitanových sloučenin  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $CA$ ,  $CA_2$  a  $CA_6$ . [17]

V současné době se hlinitanový cement se v ČR nevyrábí, je sem pouze dovážen a následně distribuován. Největšími světovými dodavateli jsou nizozemská firma Alcoa, vyrábějící vysocehlinitanový cement, dále pak francouzská firma Lafarge vyrábějící všechny typy hlinitanového cementu. Menšími evropskými výrobci jsou pak Istra Cement (Heidelberg) v Chorvatsku, který vyrábí hlinitanový a nízko hlinitanový cement a španělský Cementos Molins vyrábějící u Barcelony vyrábějící nízkohlinitanový cement. Lokálními dodavateli jsou firmy z Japonska, Číny, Brazílie, Severní Koreje, Indie a nám nejbližší polská firma Gorka. [30]

#### 3.1.2 Výroba

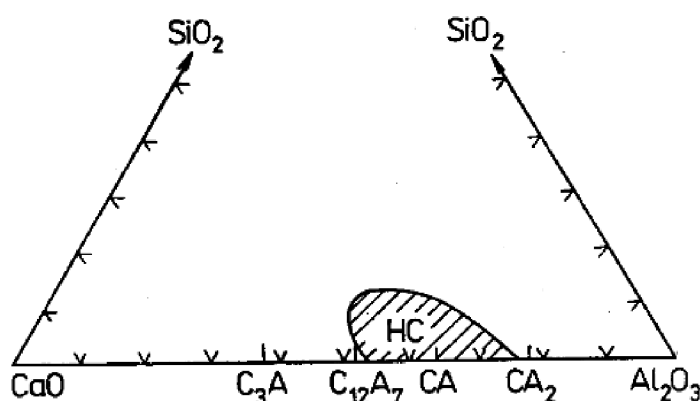
Výchozími surovinami pro jeho výrobu je vápenec a bauxit, které se mísí zhruba v poměru 1:1. Bauxit je v přírodě se vyskytující minerál složený primárně z různých hydroxidů hliníku jakými jsou gibbsite ( $Al(OH)_3$ ) a polymorfní bohmit a diaspor (oba  $AlO(OH)$ ) a dále z různých směsí ostatních oxidů jako  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  atd. Vápenec je sedimentovaná hornina složená hlavně z uhličitanu vápenatého ( $CaCO_3$ ). [2, 15]

Suroviny by měly obsahovat malý podíl  $SiO_2$  a ostatních oxidů, které jsou pro výrobu tohoto typu cementu nežádoucí. Jsou používány 2 základní metody při výrobě hlinitanového cementu – tavení a slinování. Při procesu tavení je obvykle využíváno naftou nebo elektricky vytápěné pece v kombinaci s vertikální šachtou, ve které proces tavení probíhá při cca 1600 °C. Zatímco rotační pec je využívána k výpalu základních surovin při slinovacím procesu, kdy dochází ke slinování briket nebo granulí, zhotovených z jemně mleté směsi surovin, při cca 1250 °C. Použitá metoda výroby cementu determinuje, jaký typ bauxitu se

bude v daném případě používat. V případě použití rotační pece se výchozí bauxit mele a míchá společně s vápencem před slinovacím procesem, přičemž požadavky na velikost jeho částic zde mají menší význam. Obě suroviny vstupují do procesu o velké čistotě za vzniku velmi čistého vysokohlinitanového cementu. Tavení naopak zahrnuje vsádku hrubého, hrudkovitého monohydrátu bauxitu společně s vápencem, přičemž stoupající těkavé látky vzniklé při tavicím procesu přehřívají další vsádku sestupujících surovin. Roztavený produkt je následně vlit do slítků a poté rozemlet na jemnost cementu. Technologii tavení se získává cement o menší čistotě. Méně hydratovaný bauxit (s větším obsahem boehmitu, diasporu) o průměru 50-100 mm je v tomto případě využíván také proto, že má menší úroveň rozkladu oproti bauxitu s velkým podílem gibbsitu, kdy rozklad negativně ovlivňuje průtok plynu skrz vstupující suroviny a jeho použití je energeticky resp. ekonomicky náročnější. Aby vzniklo požadované mineralogické složení, musí se produkt na rozdíl od portlandského cementu ochlazovat pomalu, dalším rozdílem jsou benevolentnější požadavky na jemnost mletí výsledného slínku, které jsou stejné nebo mírnější vzhledem k vyšší reaktivnosti hlinitanového cementu s vodou oproti portlandskému. [2, 15, 18]

### 3.1.3 Složení

Hlavní složkou cementu jsou tedy hlinitany vápenaté CA ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Mineralogické složení primární krystalizace cementu potom odvozujeme z fázového diagramu soustavy  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (viz Obrázek č. 1). [2]



Obrázek č. 1: Fázový diagram soustavy  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [2]

**Hlavní fáze:** CA – monokalciumpuluminát – základní složka, až 65% zastoupení, z hlediska hydratace velmi aktivní

**Vedlejší fáze:**  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  – dodekakalciumpuluminát (mayenit) – velmi aktivní

CA<sub>2</sub> – kalciumpuluminát (grossit) – středně aktivní

C<sub>2</sub>AS – gehlenit - krystalický neaktivní, aktivní jako gehlenitové sklo

C<sub>4</sub>AF (C<sub>6</sub>A<sub>2</sub>F-C<sub>2</sub>F) – brownmillerit – aktivní

C<sub>2</sub>S – dikalciumpuluminát - málo aktivní

**Ostatní fáze:** C<sub>2</sub>(F,M)S, C<sub>6</sub>A<sub>4</sub>(F, M)S, CaS, CF<sub>2</sub>, CF, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CT [4]

Chemické složení hlinitanového cementu nám ukazuje *Tabulka č. 1*, ve které je uvedeno procentuální zastoupení jednotlivých oxidů u různých typů hlinitanového cementu.

*Tabulka č. 1: Chemické složení hlinitanového cementu [9]*

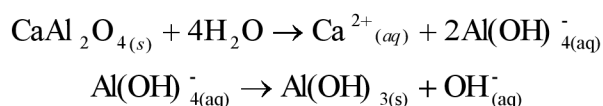
stupeň	barva	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
nízkohlinitanový	šedý	36-42	36-42	3-8	12-20	<0,2	~1	~0,1	~0.15
nízkohlinitanový s nízkým obsahem železa	šedo- bílý	48-60	36-42	3-8	1-3	<0,2	~0.1	~0,1	~0.05
hlinitanový	bílý	65-75	25-35	<0,5	<0,5	<0,05	~0.1	<0,3	~0.05
vysocehlinitanový	bílý	80	<20	<0,2	<0,2	<0,05	<0.1	<0,2	~0.05

### 3.1.4 Hydratace hlinitanového cementu

Proces hydratace hlinitanového cementu se výrazně liší od hydratace cementu portlandského, protože vznik hydrátů hlinitanů vápenatých závisí na teplotě, při které hydratace probíhá. [1]

Celkové hydratační teplo vyvinuté hlinitanovým cementem se pohybuje mezi 325-400 kJ·kg<sup>-1</sup>, což je sice v porovnání s portlandským cementem méně, ale dokáže ho vyvolat během jediného dne. [10]

Mechanismus hydratační reakce hlinitanového cementu resp. monokalciualuminátu (CA) jako hlavní složky, ostatně jako všech vápenato-hlinitých fází může být chápán jako třístupňový proces. Po styku bezvodého zrna fáze s vodou dochází okamžitě k rozpouštěcím procesům a tuto fázi můžeme nazvat jako iniciační. Rozpuštěním (hydrolyzou) vznikají vápenaté a hlinitanové ionty. Taktéž dochází k vysrážení malého množství gelu oxidu hlinitého z roztoku.



V důsledku toho dochází k růstu vodivosti a pH dokud nedojde k přesycení. Hydratační reakce je exotermická a uvolněné teplo lze snadno změřit kalorimetrickými metodami. Jakmile nastane přesycení, dochází k druhé fázi, tzv. fázi latentní neboli nukleační. V této druhé fázi zůstává roztok přesycen ionty a k rozpouštění nebo vzniku hydrátu dochází jen velmi pomalu, což zajišťuje stále velkou koncentraci Ca<sup>2+</sup> a Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> iontů. Důkazem toho je i konstantní hodnota vodivosti a pH. Poté nastává třetí a zároveň finální fáze, kdy dochází k masivnímu srážení iontů za vzniku hydratačních produktů a v daném místě se masivně snižuje přítomnost rozptýlených iontů. Nachází-li v tomto místě nerozpuštěná molekula, opět dojde k její hydrolyze za opětovného vzniku přesyceného roztoku. To však výrazně urychlí další srážení iontů za vzniku dalších hydratačních produktů. Hydrolyza a srážené poté běží simultánně, a jak podíl CA klesá, rychlost hydratační reakce bude nakonec nekonečně velká. Klesá taktéž vodivost odpovídající poklesu iontů v roztoku. Fáze je doprovázena velkým exotermem, který může být snadno kalorimetricky zaznamenán, abychom určili konec vytvrzovací reakce. Vzniklé hydratační produkty jsou zpočátku semikrystalického charakteru, až poté dochází k jejich vzájemnému srůstání. [16, 29]



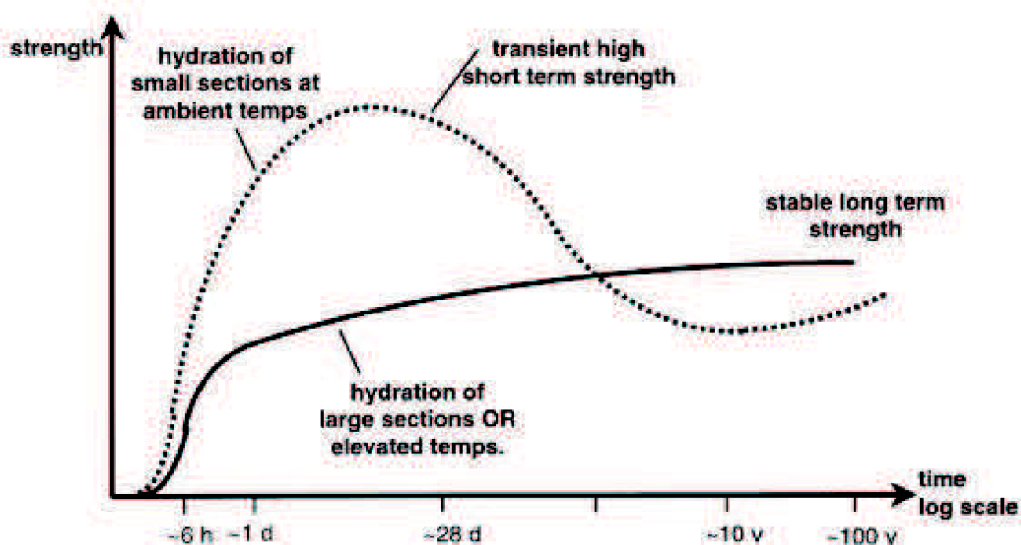
pečlivé dodatečné zvlhčování. Při teplotách nad 25 °C je však dodatečné zvlhčování velmi obtížné, vzniká vodní deficit a tedy málo pevný trikalciualuminát hexahdrát ( $C_3AH_6$ ).

CAC neobsahuje hydroxid vápenatý, proto je odolnější vůči chemicky agresivnímu prostředí než portlandský cement. Je odolný vůči uhličitým a síranovým vodám, zejména vodě mořské, díky ochrannému účinku  $Al(OH)_3$  gelu, který vytváří tenký film na částech cementu. Odolává taktěž  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$  včetně roztoků slabých organických kyselin. Alkalickým roztokům a amonným solím však neodolává. Často je využíván na stavbu nádrží pro síranové a minerální vody. Chemická odolnost je tím nižší, čím vyšší je pórovitost betonu vzniklá konverzí a vodním součinitelem. Vodní součinitel (poměr hmotnosti účinné vody k hmotnosti cementu) by měl být v ideálním případě roven 0,40. [1, 2, 3, 7]

Betony z hlinitanového cementu se vyznačují vyšším stupněm mrazuvzdornosti oproti betonům na bázi portlandského cementu v důsledku nižší pórovitosti.

Vzhledem k jeho specifickým vlastnostem je CAC produkován výhradně pro speciální využití. Jeho objem výroby je tedy malý. Jednou z jeho největších devíz je odolnost proti vysokým teplotám, což tento cement staví do role pojiva, které se využívá pro výrobu žárobetonů (směs hlinitanového cementu se žáruvzdornou výplní). Odolnost je tím větší, čím větší je podíl  $Al_2O_3$  a menší  $SiO_2$ . Pro výrobu cementu do žáruvzdorných betonů se často, namísto bauxitu, používá technický oxid hlinitý, který se pak spolu s vápencem pálí při teplotě cca 1500 °C na vysokohlinitanový cement, který je žáruvzdorný až do 1750 °C. Portlandský cement je žáruvzdorný pouze do teploty 900 °C. Velkého významu tedy nabyl při aplikaci ve slévárenském průmyslu pro monolitické vyzdívky pecí a opravy pecí bez přerušení jejich provozu. [2, 3, 10]

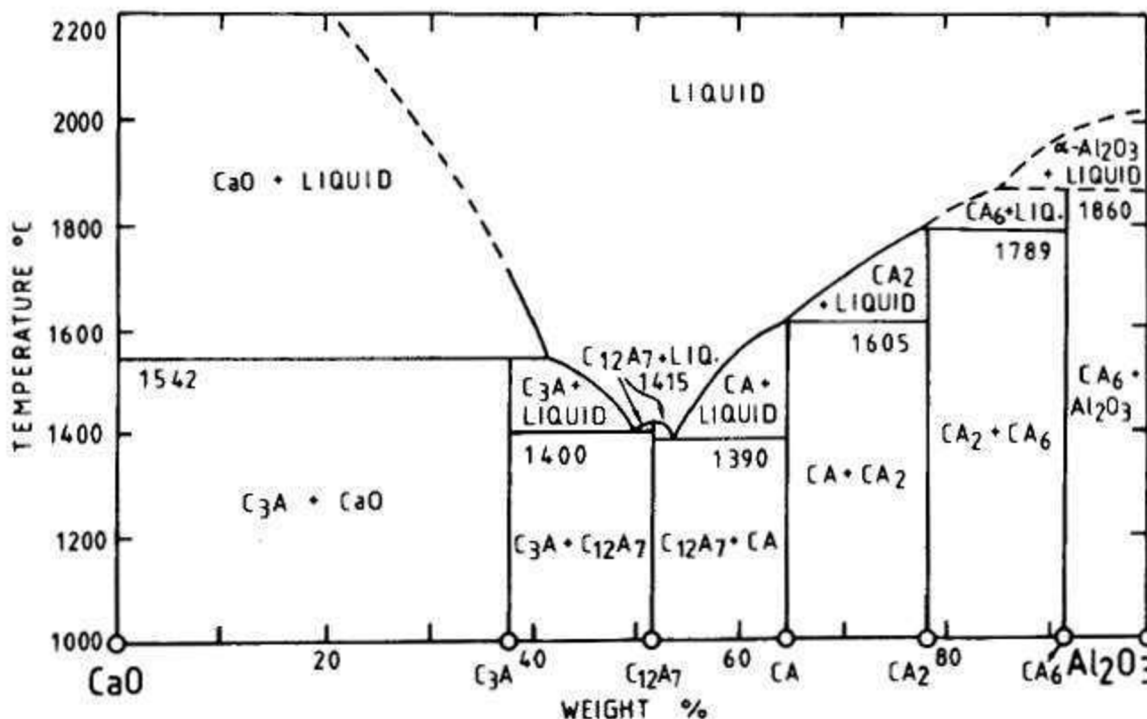
Hlinitanový cement dosahuje 70 % své maximální pevnosti za dobu 12-24. Jeho tuhnutí je podobné tuhnutí portlandského cementu, ale ve směsi s ním, sám nebo spolu s hašeným vápnem či sádroou, tvoří rychle tuhnoucí směsi, čehož se hojně využívá pro injektáže, těsnění trhlin v izolaci proti podzemní vodě nebo při havarijních opravách betonových konstrukcí. Dosahuje maximální tvrdosti 60-100 MPa, avšak jeho pevnost po čase klesá vlivem konverze na minimální mez (viz kapitola 2.1.2.). Vývoj jeho pevnosti nám ukazuje *Obrázek č. 2*. [1, 2, 3, 29]



*Obrázek č. 2: Závislost pevnosti hydratovaného CAC na čase [9]*

### 3.2 Fáze hlinitanového cementu (CA, CA<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>)

Fázové složení soustavy CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nám demonstruje její fázový diagram (viz Obrázek č. 3):



Obrázek č. 3: Fázový diagram soustavy CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifikový o malé množství vody a kyslíku představující její chování na vzduchu o běžné vlhkosti [10]

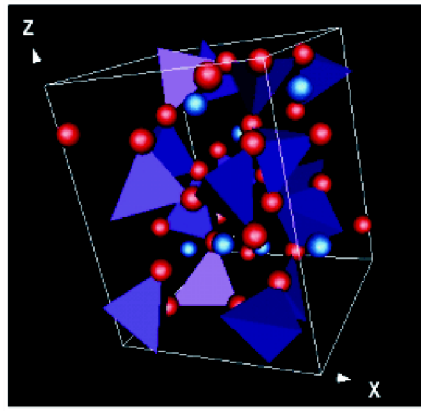
Je známo celkem 5 vápenato-hlinitanových sloučenin C<sub>3</sub>A, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CA, CA<sub>2</sub> a CA<sub>6</sub>. Z hlediska reaktivity je nejvíce aktivní fáze s největším podílem CaO tedy C<sub>3</sub>A, nejméně pak CA<sub>6</sub>, u které jsou namísto hydratačních předpokladů důležitější žáruvzdorná vlastnost, způsobená naopak větším podílem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Konkrétně v případě hlinitanového cementu mají největší hydraulickou aktivitu fáze CA a C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, které zajišťují rychlé počáteční tuhnutí a tvrdnutí. Takřka hydraulicky inertní fáze CA<sub>2</sub> k počátečním pevnostem nepřispívá, přispívá k ní až v případě vytvrzené cementové matrice. [17, 29] Uvedeme si přehled pouze nejběžnějších fází CAC tedy CA, CA<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>.

#### 3.2.1 Monokalciualuminát – CA – CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

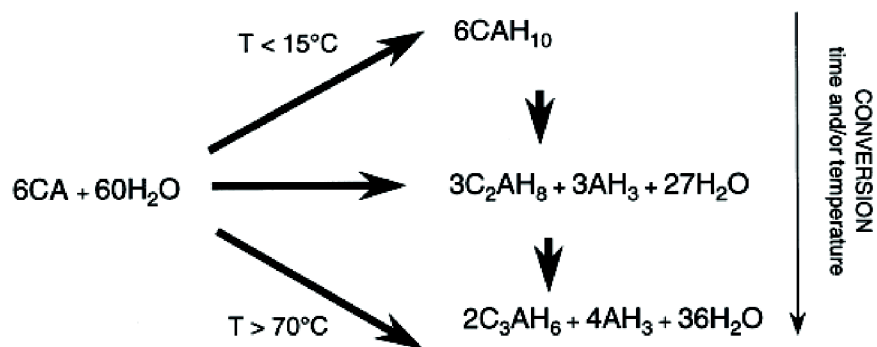
Krystalizuje v soustavě monoklinické. Reakcí v pevné fázi vznikají nejčastěji krátce prismatické krystaly, které jsou v řezech s bazální plochou cyklicky zdvojitěné, průřezy mají hexagonální. Krystalizací z eutektické taveniny vzniká jemnozrný CA. Je obvykle omezený krystalovými plochami, někdy se ovšem vyskytuje jako xenomorfní (neomezený k. p.). Mívá rozštěpené okraje krystalů. [4]

Podrobný popis krystalu: a = 0,8700 nm, b = 0,8092 nm, c = 1,5191 nm, β = 90,3°, Z = 12, D<sub>x</sub> = 2 945 kg·m<sup>-3</sup>, Ca<sup>2+</sup> ionty jsou obklopeny prostorovou sítí AlO<sub>4</sub> tetraedrů, sdílejících vrcholy. [10]

Jedná se o velmi aktivní minerál a v hlinitanovém cementu, který reaguje s vodou velmi rychle. Jeho obsah v CAC se pohybuje mezi 4-65 %, nejčastěji se však pohybuje mezi 25-40 obj. %. [4, 10]



Obrázek č. 4: Krystalová struktura CA [11]



Obrázek č. 5: Hydratační reakce monokalciium aluminátu [9]

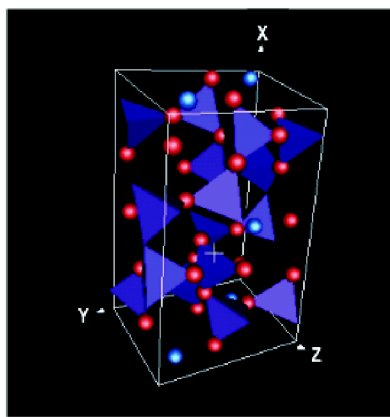
### 3.2.2 Monokalciumdialuminát – $\text{CA}_2$ ( $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Vyskytuje se velmi vzácně, převážně jen v hlinitanovém cementu. Má dlouhé prizmatické až jehlicovité krystaly s monoklinickou nebo tetragonální symetrií, které se neštěpí. [4]

Podrobný popis krystalu:  $a = 1,2840 \text{ nm}$ ,  $b = 0,8862 \text{ nm}$ ,  $c = 0,5431 \text{ nm}$ ,  $\beta = 106,8^{\circ}$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , prostorová síť tetraedrů, ve které některé atomy kyslíku sdílí 2 a některé 3 tetraedry  $\text{AlO}_4$ . [10]

S vodou reaguje jen velmi pomalu a to při vyšších teplotách oproti fázi CA, po 24h vykazuje oproti ní nižší pevnost, nicméně je více žáruvzdorná. [11]





Obrázek č. 6: Krystalová struktura  $CA_2$  [11]

### 3.2.3 Dodekalkalciumheptaaluminát – $C_{12}A_7$ ( $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ )

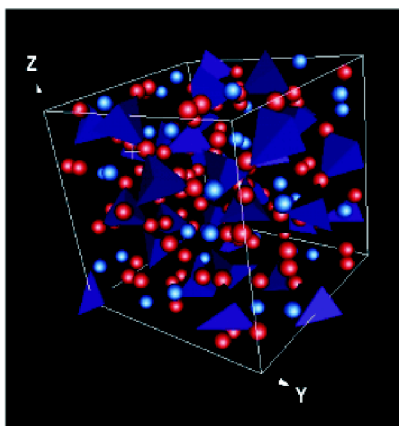
Jeho obsah v CAC bývá v porovnání s CA nižší a má nežádoucí vliv na tuhnutí cementu tím, že jej urychluje. Je však nejreaktivnější fází CAC a proto musí být jeho množství v cementu pečlivě regulováno výrobcem.

Vyskytuje se ve 2 modifikacích, na jejichž vznik má vliv oxidační či redukční atmosféra:

**$\alpha$  – modifikace:** Za normální teploty stabilní modifikace. Krystalizuje v kubické symetrii při výrobě cementu v redukčním ovzduší. Má intenzivně zelenou barvu, následným zahřátím na vzduchu zbarvení mizí. Je okrouhlá nebo tvoří xenomorfní dokonale izotropní zrna. Neštěpí se.

**$\alpha'$  – modifikace:** Za normální teploty nestabilní modifikace. Krystalizuje v romboické symetrii v oxidační atmosféře. Krystaly tvoří jehlicovité, dlouze sloupcovité nebo tabulkovité, které se snopkovitě nebo sféroliticky seskupují. Vyznačuje se pleochroismem - změna barvy krystalu podle různých os (ve směru X modrozelený, ve směru Z olivově šedý). Přítomností Mg se barva mění ze světlé až na tmavě fialovou. [4]

Podrobný popis krystalu ( $\alpha$  – modifikace):  $a = 1,1983$  nm,  $Z = 2$ , krystal tvořen opět volnými kationty  $Ca^{2+}$ , rámcem tvořeným vrcholy sdílejícími tetraedry  $AlO_4$  s empirickou skladbou  $Al_7O_{16}^{11-}$ . V každé základní buňce je jeden anion  $O^{2-}$  statisticky rozmístěn mezi 12 míst, to povyšuje 2 skupiny  $AlO_4$  na  $AlO_5$ . [10, 11]



Obrázek č. 7: Krystalová struktura  $C_{12}A_7$  [11]

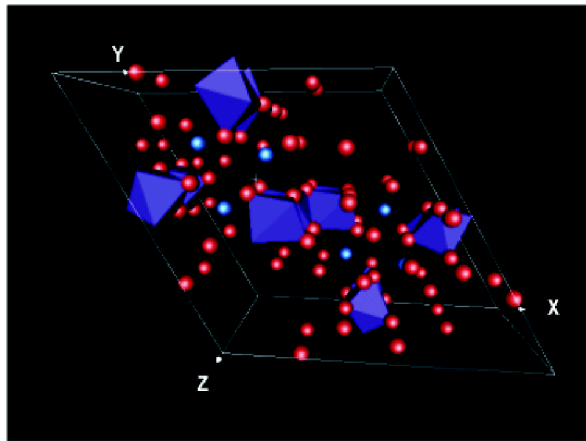
### 3.3 Produkty hydratace CAC

Při hydrataci CAC dochází ke vzniku 3 hlavních produktů: 2 metastabilní produkty  $\text{CAH}_{10}$  a  $\text{C}_2\text{AH}_8$  a stabilní  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Vznik a množství těchto a dalších hydrátů je velmi složitá otázka a závisí na koncentraci  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  iontů v kapalně fázi, na molárním poměru C:A a na dalších faktorech v čele s teplotou. [10, 29]

#### 3.3.1 Kalciumaluminát dekahydrát $\text{CAH}_{10}$

Monokalciumaluminát dekahydrát je metastabilní produkt hydratace CAC za teplot nižších než  $20^\circ\text{C}$  a je nositelem jeho počátečních pevností (viz kapitola 2.1.4.). Dehydratuje v oblasti teplot  $120\text{-}130^\circ\text{C}$ . Struktura krystalu je pravděpodobně hexagonální, kdy  $a = 1,644 \text{ nm}$ ,  $c = 0,831 \text{ nm}$ ,  $Z = 6$  [ $\text{CAH}_{10}$ ],

$D_x = 1\,730 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , iontové uspořádání je pravděpodobně  $\text{Ca}_3[\text{Al}_6(\text{OH})_{24}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  s prstencem šesti oktaedrů sdílející hrany. Základní buňka krystalu je deformovaně ortorombická. [10, 12]



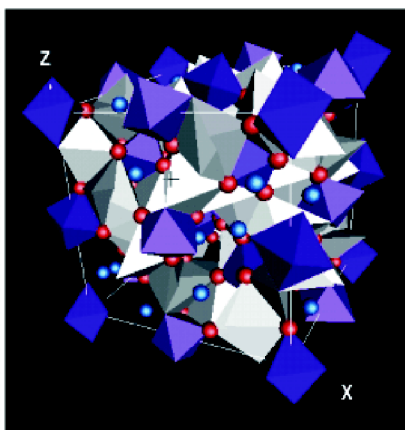
Obrázek č. 8: Krystalová struktura  $\text{CAH}_{10}$  [12]

#### 3.3.2 Dikalciumaluminát oktahydrát - $\text{C}_2\text{AH}_8$

Dikalciumaluminát heptahydrát je dalším metastabilním produktem hydratace fází CAC, který vzniká při teplotě hydratace v rozmezí  $20\text{-}30^\circ\text{C}$ . Dehydratuje v rozmezí teplot  $210\text{-}230^\circ\text{C}$ . Z roztoku se vysráží v podobě tenké hexagonální destičky podobné  $\text{CAH}_{10}$ . [12]

#### 3.3.3 Trikalciumaluminát hexahydrát – $\text{C}_3\text{AH}_6$

Jedná se o nejstabilnější produkt hydratace CAC, vznikající při okolní teplotě vyšší než  $30^\circ\text{C}$ . Nepodléhá transformaci na jiné již zmíněné produkty hydratace. Základní buňka jeho krystalu je kubická. K jeho úplné dehydrataci dochází cca při  $500^\circ\text{C}$ . [12]



Obrázek č. 9: Krystalová struktura  $C_3AH_6$  [12]

### 3.3.4 Další produkty hydratace CAC fází

Dalším z hydratačních produktů je bezesporu polymorfní hydroxid hlinitý  $Al(OH)_3$ . [9] Polymorfismus je vlastnost jedné látky utvářen více krystalových struktur. V případě  $Al(OH)_3$  se jedná o 4 krystalové struktury:

- gibbsit -  $\alpha-Al(OH)_3$  - nejstálější a nejběžnější krystalová struktura, hojně se vyskytuje ve velmi zvětralých zeminách
- bayerit -  $\beta-Al(OH)_3$  – vzácný, vysráží se z vysoce aluminátových roztoků při  $pH > 5,8$
- nordstrandit -  $Al(OH)_3$  – vzácný, produkt zvětralých bauxitových půd odvozených od vápence
- doyleit -  $Al(OH)_3$  – vzácný [19]

Dalšími možnými hydráty jsou  $C_4AH_{19}$ ,  $C_4AH_{13}$  a další nestechiometrické hydráty. [10, 29]

### 3.4 Izotermální kalorimetrie

Kalorimetrii můžeme obecně definovat jako měření tepelných pochodů při určité chemické reakci. Během reakce mezi cementovou nehydratovanou fází a vodou dochází k značnému vývinu reakčního tepla, které lze kalorimetricky velmi snadno zaznamenat. Získaná data tepelných toků (mW) v závislosti na čase nám potom pomáhají analyzovat hydratační chování betonů, cementů, či jeho fází. Celkově naměřené teplo zahrnuje tepla jednotlivých elementárních procesů, které se podílejí na celkové hydratační reakci, ať už je to smáčení, rozpuštění jednotlivých složek, srážení za vzniku hydratačních produktů atd., a proto je kalorimetrie z hlediska zkoumání chemického chování látek tak důležitá. [20, 21]

Je několik typů kalorimetrů, jejichž způsob měření se v mnoha ohledech liší. Pro tuto práci však byl používán izotermální neboli tepelně vodivostní kalorimetr, který udržuje reakční systém při konstantní teplotě, kterou si pro dané měření předem nastavíme. Pro měření je nezbytné vyrovnávání teplotního gradientu chlazením nebo zahříváním reakční ampule s umístěným vzorkem. Mezi ampulí a okolním systémem se většinou nachází pasivní Peltierův článek (Seebeckův teplotní senzor) měřící přenos tepla, který je rovněž v kontaktu s chladičem. Vytápění kalorimetru nejčastěji zajišťuje termostat nebo opět Peltierův článek,

tentokrát aktivní. Moderní přístroje obsahují dvouampulové uspořádání zahrnující reakční a srovnávací ampuli pro potlačení okolních vlivů. [20]

### 3.5 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

RTG difrakce je více než 100 let stará dáma. O její objev se zasloužili Němci Max von Laue, Walter Friedrich a Paul Knipping, kteří v roce 1912 ozářili krystal modré skalice RTG svazkem a zjistili, že rozptýlená energie se od krystalu šíří pouze v určitých směrech a v jiných zase vyhasíná. Tento objev nedestruktivní interakce RTG záření s krystalickou látkou vedl ke vzniku nové analytické metody zvané RTG strukturní krystalografie. Fakt, že je v rentgenovém difrakčním obrazu krystalu zakódována informace o jeho struktuře si poprvé uvědomil William L. Bragg, který pro rentgenové difrakce začal používat monochromatické RTG záření. Ten poté spolu se svým otcem v rozmezí let 1912-1922 jako první objasnil krystalické struktury prvků (diamant, grafit, měď), jednoduchých anorganických sloučenin a minerálů (chlorid sodný, chlorid draselný, sfalerit, fluorit, pyrit, kalcit, korun, spinel, led) a první organické látky (naftalen). [24]

Ideální krystal je na atomové úrovni uspořádán trojrozměrně periodicky, tak že se v něm opakuje určitý atomový motiv. Takovéto uspořádání se nazývá krystalová struktura. Aproximace atomového motivu bodem vede k pojmu prostorová mřížka. Díky ní lze v krystalové struktuře vymezit elementární buňky. Ty jsou v celém krystalu identické a to jak velikostně, tak do obsahu i orientace v prostoru. [24]

Pro stanovení ideální krystalové struktury musíme určit a upřesnit souřadnice a parametry teplotního pohybu všech atomů v elementární buňce. Konkrétně však jen v její asymetrické části, protože každá krystalová struktura je symetrická, jak popisuje její krystalová grupa, kterých je pouze omezený počet (230). To souvisí s faktem, že prostorová symetrie krystalů musí být konzistentní s její vnitřní periodicitou. Kromě atomových parametrů jsou dalšími nezbytnými parametry vyřešené krystalové struktury rozměry elementární buňky (mřížkové parametry) a prostorová grupa symetrie. [24]

K určení krystalové struktury je nutné získat její pozorovatelný difrakční obraz, a proto musíme krystal ozářit monochromatickým RTG svazkem. Rentgenové záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou přibližně 0,1 až 100 Å, tedy menší než má UV záření, částečně se pak překrývá s vlnovými délkami gama paprsků. Jeho nejčastějším zdrojem je rentgenka, která se skládá z katody a anody umístěné ve vakuové trubici. Interakcí rychle letícího elektronu z nažhavené katody s anodou vznikají různé druhy RTG záření. Spektrum výsledného RTG zdroje má potom 2 části: charakteristickou, jejíž vlnová délka závisí na materiálu anody a tzv. brzdné záření. [25]

Při interakci RTG záření s atomem látky můžou obecně nastat 3 procesy:

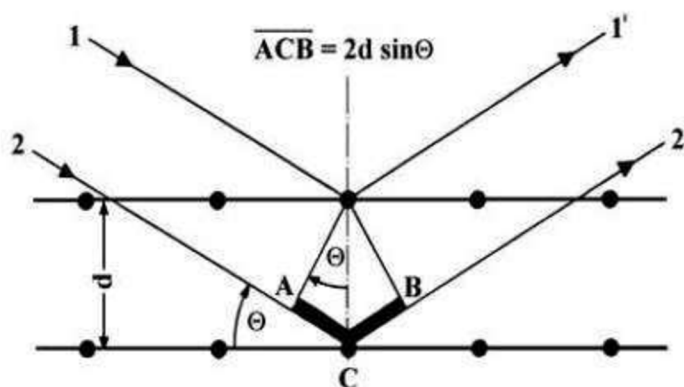
- 1) Rozptyl fotonů RTG záření na volných elektronech atomu, kdy dochází ke změně hybnosti těchto fotonů doprovázené snížením jejich energie.
- 2) Pohlcení fotonu atomem za současného předání jeho energie elektronu v hluboké slupce elektronového obalu. Elektron se uvolní a zvětší počet volných elektronů v atomu (tzv. fotovodivost). Volné místo, zaujme elektron z vyšší slupky a přebytek energie vyzáří v podobě RTG záření (tzv. RTG fluorescence).
- 3) Pružný rozptyl, kdy dopadající fotony rozkmitají elektrony ve vnějších slupkách elektronového obalu, které se stávají zdrojem elektromagnetického záření.

Pro RTG difrakci je důležitý právě poslední proces, tedy pružný rozptyl, kdy vlnová délka dopadajícího a rozptýleného záření je stejná. [25]

Podmínkou pro konstruktivní interferenci vln odražených od 2 různých rovin krystalové mřížky je splnění Braggova zákona, který nám říká, že dráhový rozdíl těchto vln musí být celočíselným násobkem jejich vlnové délky. [25]

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Kde  $d$  je mezirovinná vzdálenost dvou sousedních atomových rovin, ve své podstatě determinující strukturu daného krystalu,  $\theta$  je Braggův difrakční úhel (tj. úhel mezi difraktovaným svazkem a atomovou rovinou) a  $n$  je řád reflexe. Úhel  $2\theta$  je poté úhel mezi dopadající a difraktovaným RTG svazkem. Schéma Braggovy difrakce je pak uvedeno v *Obrázku č. 10*. Součet délek úseček AC a CB představuje dráhový rozdíl mezi paprsky 1' a 2' difraktovanými od dvou sousedních atomových rovin. [25]



*Obrázek č. 10: Schéma Braggovy difrakční podmínky [25]*

Výsledkem měření je potom závislost intenzity difraktovaného záření na difrakčním úhlu  $2\theta$ . Po analýze difrakčních linií a přepočtu na mezirovinné vzdálenosti pomocí Braggovy rovnice lze pomocí databáze PDF (Powder Diffraction Data) identifikovat neznámou krystalickou fázi vzorku. [26]

Nejrozšířenější metodou pro učený krystalické struktury látek je monokrystalická XRD analýza, kdy je zkoumaný vzorek ve formě jednoho krystalu o velikosti alespoň několik desetin mm přesně orientovaného vůči difraktometru, s co možná nejmenším množstvím poruch. V případě, kdy takový krystal nemáme k dispozici, je nutno provést analýzu polykrystalického vzorku, tedy provést strukturní analýzu práškových difrakčních dat. Výchozí vzorek je ve formě prášku s velikostí zrn  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  mm. Určení struktury neznámého vzorku z práškových dat je nesrovnatelně složitější oproti monokrystalické strukturní analýze, a proto se musíme potýkat s řadou problémů [27]:

- Práškový difraktogram vzniká současnou rentgenovou difrakcí na velké počtu krystalů. Orientace jednotlivých zrn vůči geometrii difraktometru není známá. Pro každou difrakční linii je k dispozici pouze jeden údaj a to je mezirovinná vzdálenost  $d$ . Dochází tedy k redukci informací sloužících k určení krystalové mřížky.
- Dochází k překryvu difrakcí s podobnou mezirovinnou vzdáleností  $d$ , protože difraktují ve stejné pozici, což výrazně ovlivňuje hodnoty intenzit difrakcí
- Malé krystaly obsahují většinou mnohem více poruch a větší pnutí než monokrystal. Tyto defekty rozšiřují difrakční linie a zkrusují jejich intenzity.

- Dalším problémem je přednostní orientace (textura) krystalů ve vzorku. Předpokládá se náhodná orientace všech krystalů, to však neplatí v případě například jehlicovitých krystalů, které jsou orientovány podle své přednosti orientace. Tím dochází k zesílení difrakcí od rovin, které leží ve směru osy prodloužení krystalů a tedy ke zkreslení intenzit.
- Nižší schopnost difrakce oproti monokrystalickému vzorku. Nízký počet difrakcí z práškového difrakčního záznamu pak neumožňuje použít standardní postupy pro vyřešení struktury ani standardní metody upřesňování strukturních parametrů. [27]

Pro vyřešení struktury proto musíme využívat speciálních softwarů, které dokážou pracovat i se zkreslenými intenzitami práškových difrakcí obsahující složité algoritmy, pracující třeba i na základě podobnosti s již známými látkami apod. Také je nutné využívat speciální instrumentaci přístroje určenou pro práškovou analýzu. [27]

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Materiály

$\text{CaCO}_3$  – uhličitan uhelnatý p.a.;  $M_r = 100,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – oxid hlinitý p.a.;  $M_r = 101,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Demineralizovaná voda

### 4.2 Použité přístroje

#### Superkantlová pec

- možnost nastavení rychlosti ohřevu 1-10 °C/min.
- maximální teplota 1600 °C
- objem 10 dm<sup>3</sup>



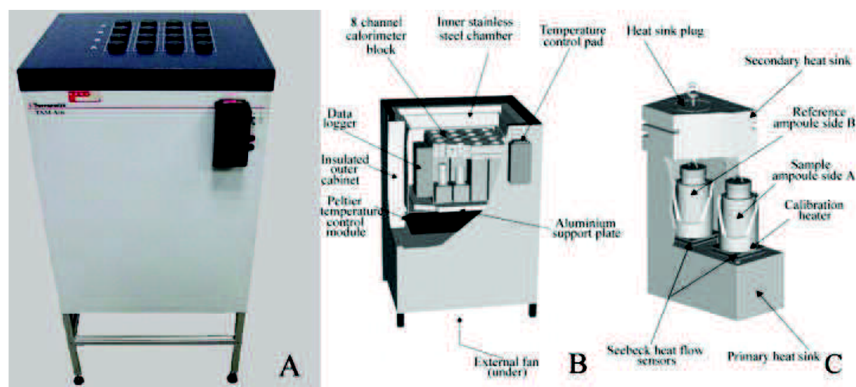
Obrázek č. 11: Superkantlová pec

#### Izotermální kalorimetr TAM air

Při měření hydratace CAC fázi byl použit mikrokcalorimetr TAM Air od firmy TA Instruments. Tento izotermický 8kanálový teplotně vodivostní kalorimetr pracuje v rozsahu miliwattů (mW). Všechny 8 kanálů je vedeno do jednoho bloku chladiče, umístěného do teplotně kontrolovaného vzduchového termostatu. Rozsah provozní teploty termostatu je 5-90 °C, při kolísání  $\pm 0,02$  °C. Odchylka měření se pohybuje na  $\pm 20 \mu\text{W}$  s detekčním limitem 4  $\mu\text{W}$ . Odchylka baseline je po 24 hodinách menší než  $\pm 10 \mu\text{W}$ . [22, 23]

Dojde-li v ampuli se vzorkem k uvolnění nebo spotřebování tepla, dochází na senzoru k teplotnímu gradientu, který vyvolá napětí a to je přístrojem následně měřeno. Toto napětí odpovídá tepelnému toku na senzoru a rychlosti procesu ve zkoumaném vzorku. Tento signál je nepřetržitě zaznamenáván v reálném čase. [22]

Pro každý vzorek je zde reference, která je umístěna na paralelním teplotním senzoru. Během probíhajícího měření budou mít nevyžádané teplotní vlivy vstupující do přístroje stejný vliv jak na vzorek, tak i na referenci. Tato architektura umožňuje velmi přesné stanovení reakčního tepla uvolněného nebo spotřebovaného samotným vzorkem, zatímco ostatní tepelné pochody mimo samotný vzorek jsou od výsledku efektivně odečteny. [22]



Obrázek č. 12: TAM Air kalorimetr (A) vzhled přístroje (B) systém přístroje v jeho řezu (C) řez jednoho z 8 kanálů, ukazujícího dvouampulovou konfiguraci [23]

### Difraktometr Empyrean

Pro účely měření vzorků v této bakalářské práci, byl používán difraktometr Empyrean od firmy PANalytical (Obrázek č. 17).



Obrázek č. 13: Difraktometr Empyrean od firmy PANalytical [28]

#### Podmínky měření

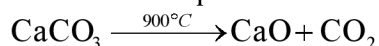
Scan Axis	Gonio
Start position [ $^{\circ}2\theta$ .]	5.0012
End position [ $^{\circ}2\theta$ .]	89.9822
Step Size [ $^{\circ}2\theta$ .]	0.0130
Scan Step Time [s]	95.8800
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [ $\text{\AA}$ ]	1.54060
K-Alpha2 [ $\text{\AA}$ ]	1.54443
Generator Settings	40 mA, 45 kV



### 4.3 Výpal jednotlivých fází hlinitanového cementu

#### 4.3.1 Obecné rysy pro výpaly všech fází

Před samotným pálením jednotlivých fází musely být smíchány vstupní suroviny ve správném  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  poměru tedy 1:1, 1:2 a 12:7. Při výpočtu navážek se v případě CA a  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  vycházelo z navážky 50 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a v případě  $\text{CA}_2$  z navážky 75 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Jelikož nebyl k dispozici oxid vápenatý, byla jako vstupní surovina použita uhličitán vápenatý, který se při teplotě cca 900 °C rozpadá na oxid uhličitý a námi požadovaný oxid vápenatý podle rovnice:



Výpočet tedy navážek vypadá následovně (příklad pro  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ):

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{50}{101,96} = 0,4904 \text{ mol Al}_2\text{O}_3$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 12}{7} \cdot M_{\text{CaCO}_3} = \frac{0,4908 \cdot 12}{7} \cdot 100,09 = \underline{\underline{84,14 \text{ g}}}$$

$$84,14 \text{ g CaCO}_3 + 50 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

Výpočet ostatních navážek probíhal analogicky:

$$\text{CA: } 49,08 \text{ g CaCO}_3 + 50 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{CA}_2: 36,81 \text{ g CaCO}_3 + 75 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

Správně navážené vstupní suroviny byly nasypány do čistých plastových prachovnic a před vlastním výpalem co nejdůkladněji zhomogenizovány.

Samotný výpal jednotlivých fází probíhal v platinových kelímcích v kantalové peci při různých podmínkách typických pro připravovanou fázi. Typickou podmínkou se rozumí zejména teplota slinování fáze, jelikož slinování jednotlivých fází neprobíhá při stejné teplotě, ale při teplotě odvozené z fázového diagramu soustavy  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pro jednotlivé fáze byly teploty uvedené v *Tabulce č. 2*:

*Tabulka č. 2: Slinovací teploty jednotlivých vápenato-hlinitých fází*

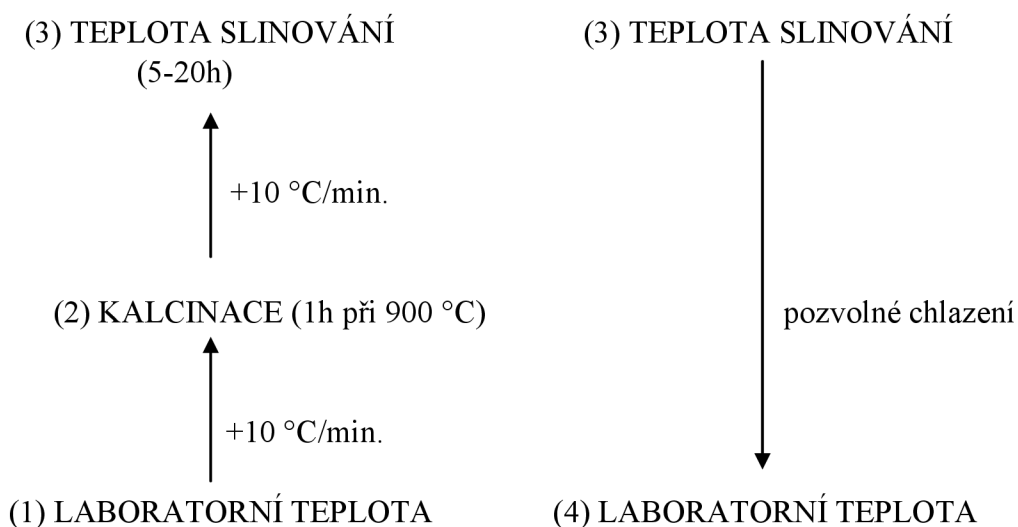
Fáze	CA	CA <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>
Teplota slinování (°C)	1450	1600	1360

Kromě teploty slinování se mohly jednotlivé výpaly lišit v době, při jaké docházelo ke slinování požadovaných fází a to zejména u některých pozdějších výpalů vzhledem k nedostatečné čistotě produktu (viz dále).

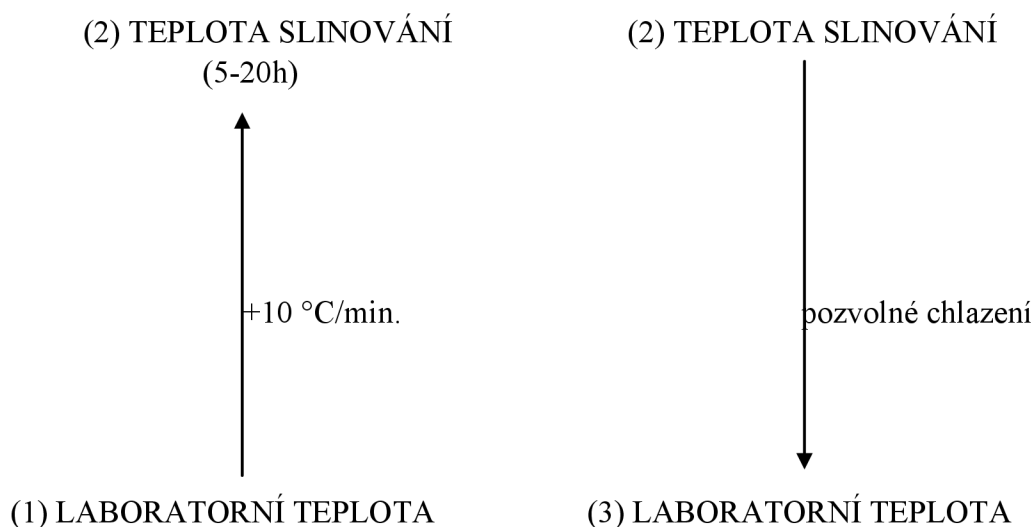
Program pece obsahoval minimálně 3 základní prvky, které musely být před každým výpalem nastaveny. Prvním z nich byl takzvaný „ramp“ neboli ohřev, tj. rychlost nárůstu teploty pece ze stávající teploty na teplotu námi požadovanou. Ten byl při všech výpalech nastaven na maximální hodnotu tedy 10 °C/min. Dalším prvkem byla teplota, závislá na typu fáze a číslu výpalu a samozřejmě posledním třetím prvkem doba, po jakou nám pec držela námi požadovanou teplotu.

Minimální počet tří prvků v programu je naprosto zjevný a to je v případě, že chceme dosáhnout jedné požadované teploty na požadovanou dobu. Vzhledem k tomu, že vstupní

surovinou není oxid vápenatý, ale jeho uhličitán, museli jsme do prvního výpalu zahrnout před teplotu slinování ještě teplotu kalcinace vápence, tedy již zmíněných 900 °C po dobu jedné hodiny. Prvků v programu bylo tedy 6. Od druhého výpalu byl tento krok samozřejmě vynecháván, jelikož byl vápenec již z prvního výpalu důkladně rozložen na oxid vápenatý a oxid uhličitý. Schéma prvního výpalu tedy vypadá takto:



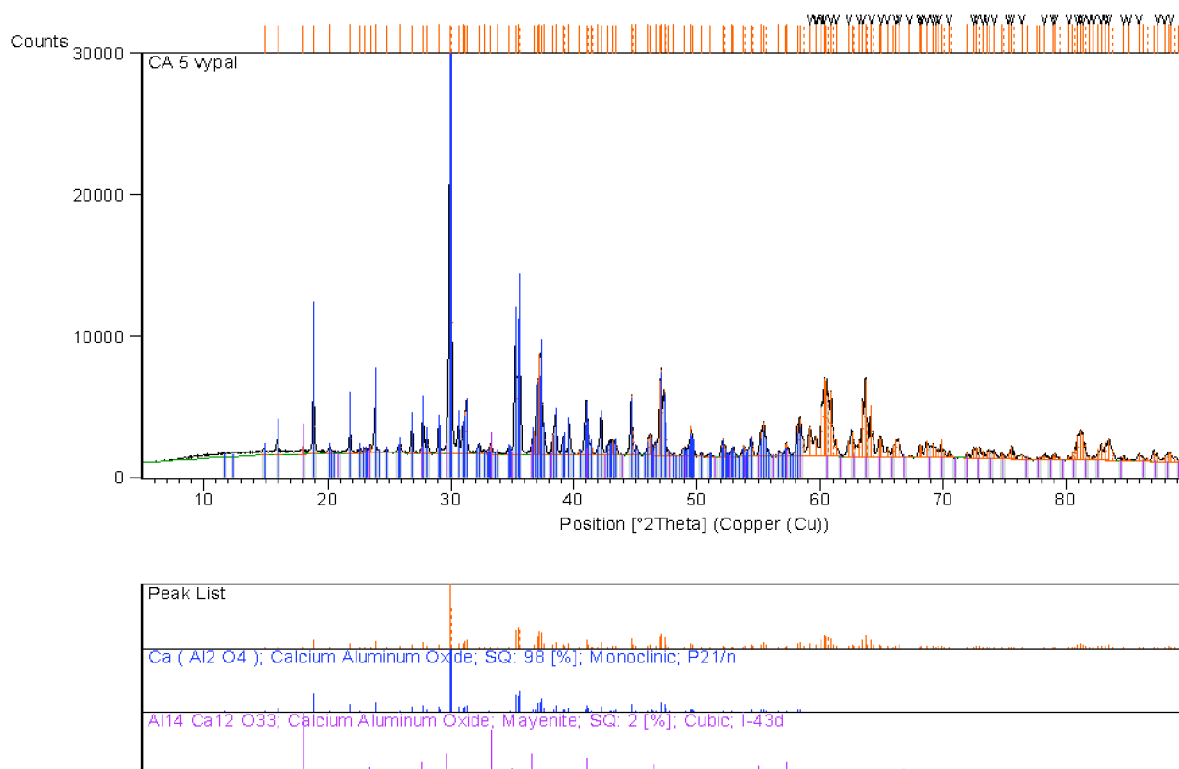
Další výpaly jednotlivých fází už neobsahují fázi kalcinace a jejich schéma je následující:



Slinek byl po výpalu rozemlet a vzorek fáze byl následně podroben rentgenové difrakční analýze (XRD) pro zjištění jejího složení resp. čistoty. Pokud nebyla čistota dostačující, fáze byla podrobena dalšímu výpalu při stejných podmínkách, následující výpal se mohl lišit jen v době, po kterou slinování probíhalo, teplota pro danou CA fázi zůstávala vždy stejná. Výpaly se tedy opakovaly, dokud nebyla čistota dostačující. Se všemi fázemi se muselo zacházet tak, aby nedocházelo k jejímu styku s vodou a následné hydrataci, která by byla při jejich přípravě nežádoucí.

### 4.3.2 Výpal monokalcium aluminátu (CA)

Výpal monokalcium aluminátu probíhal podle podmínek uvedených v kapitole 4.1.1., při teplotě slinování dané pro tuto fázi tedy  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pro dosažení požadované čistoty fáze musel být její výpal uskutečněn dohromady pětkrát, včetně prvního výpalu, obsahujícího i kalcinační rozklad vápence. Při prvních třech výpalech byla teplota slinování nastavena na dobu 5 hodin, při čtvrtém a pátém výpalu na dobu 10 resp. 20 hodin. Po 5 výpalech již fáze vykazovala dostatečnou čistotu, jakou můžeme vidět na XRD difraktogramu (Obrázek č. 14).

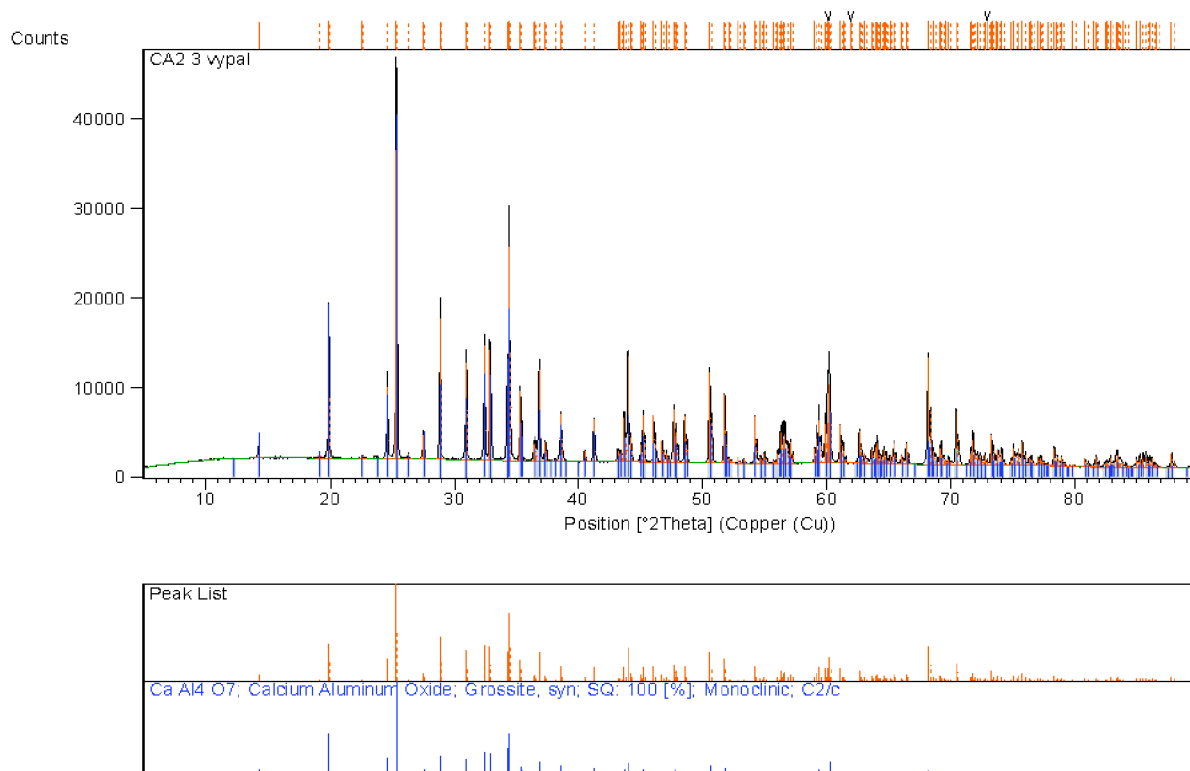


Obrázek č. 14: Difraktogram pátého výpalu CA fáze pomocí metody XRD a tabulka numerického vyjádření její čistoty

Metoda XRD ukázala že čistota CA fáze je již dostačující a pohybuje se na 98% hodnotě při mírném znečištění fází  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  v 2% zastoupení. Na analyzovaném difraktogramu lze vidět, že při jeho analýze nedošlo k vykrytí celého rozsahu jeho píků, což ale není pro jeho analýzu tak důležité, jelikož došlo k vykrytí všech hlavních píků při nižších hodnotách úhlu  $2\theta$ , které pro správnou analýzu vzorku stačí.

### 4.3.3 Výpal monokalciumdialuminátu (CA<sub>2</sub>)

Výpal monokalciumdialuminátu probíhal opět podle podmínek uvedených v kapitole 4.1.1., při teplotě slinování dané pro tuto fázi tedy  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pro dosažení požadované čistoty fáze musel být její výpal uskutečněn dohromady třikrát, včetně prvního výpalu, obsahujícího i kalcinační rozklad vápence. Při všech třech výpalech byla teplota slinování nastavena na dobu 5 hodin. Výpal této fáze byl, že všech 3 fází nejméně problematický, jelikož dostatečné čistoty fáze bylo dosaženo již po třech výpalech, jak nám ukazuje difraktogram jeho strukturní analýzy pomocí metody XRD (Obrázek č. 15).

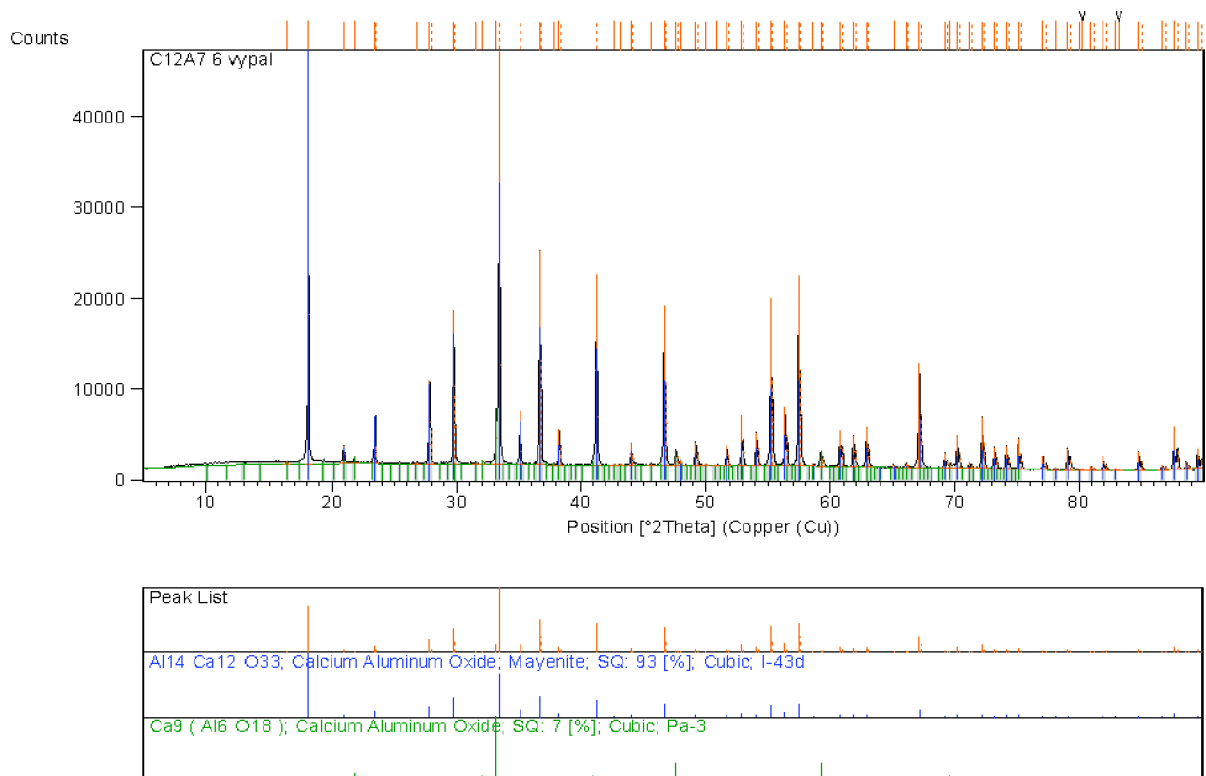


Obrázek č. 15: Difraktogram třetího výpalu  $CA_2$  fáze pomocí metody XRD a tabulka numerického vyjádření její čistoty.

Metoda XRD ukázala, že fáze  $CA_2$  vykazuje po třech výpalech již 100% čistotu.

#### 4.3.4 Výpal dodekalkciumheptaaluminátu ( $C_{12}A_7$ )

Výpal dodekalkciumheptaaluminátu probíhal opět podle podmínek uvedených v kapitole 4.1.1., při teplotě slinování dané pro tuto fázi tedy  $1360\text{ }^\circ\text{C}$ . Pro dosažení požadované čistoty fáze musel být její výpal uskutečněn dohromady šestkrát, včetně prvního výpalu, obsahujícího i kalcinační rozklad vápence. Při prvních čtyřech výpalech byla teplota slinování nastavena na dobu 5 hodin, při pátém a šestém výpalu na dobu 10 resp. 20 hodin. Výpal této fáze byl ze všech fází nejproblematictější, jelikož ani po šestém výpalu nebylo dosaženo 100% čistoty, avšak čistota již byla pro naše měření dostačující. Fázové složení nám opět demonstruje XRD difraktogram (viz Obrázek č. 16).

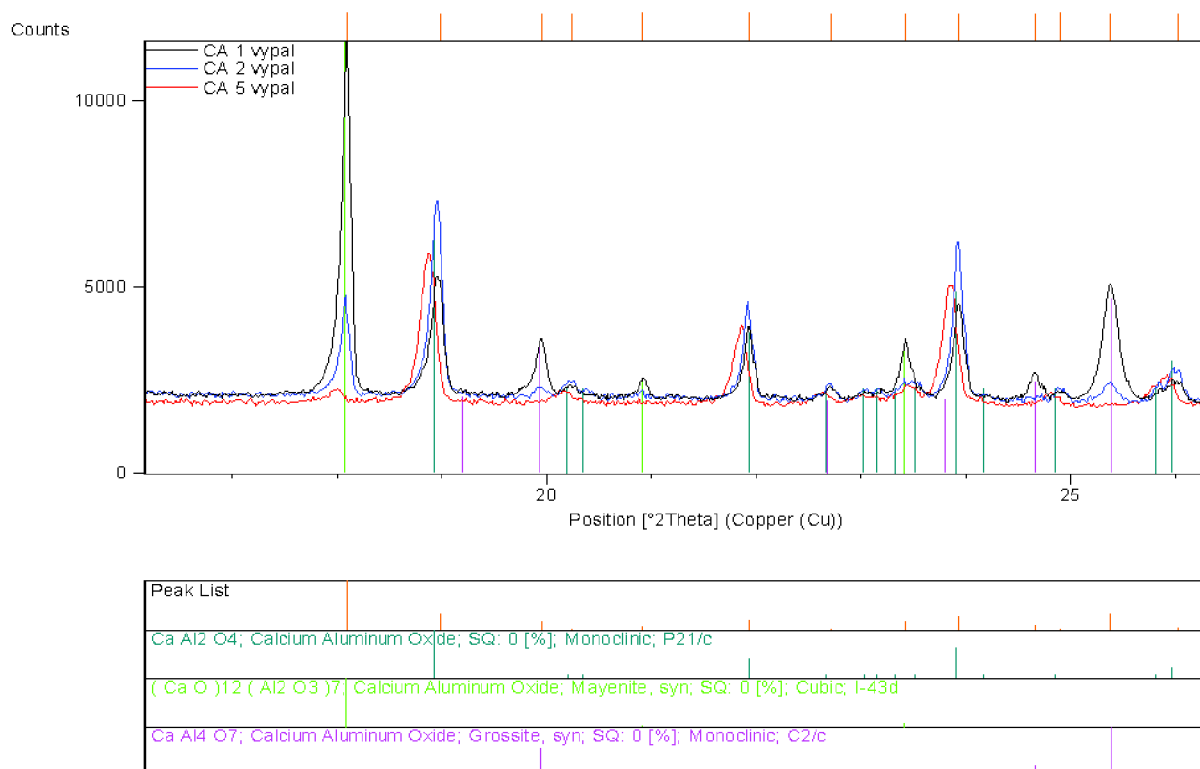


Obrázek č. 16: Difraktogram šestého výpalu  $C_{12}A_7$  fáze pomocí metody XRD a tabulka numerického vyjádření její čistoty

Metoda XRD ukázala, že čistota  $C_{12}A_7$  fáze je již dostačující a pohybuje se na 93% hodnotě při mírném znečištění fází  $C_3A$  v 7% zastoupení.

#### 4.3.5 Význam následných výpalů

Význam následných výpalů nám demonstruje následující difraktogram (Obrázek č. 17). Z něj je jasně patrné, jak s následnými výpaly klesá podíl nežádoucích složek a naopak roste podíl fáze námi požadované. Jedná se o difraktogram obsahující 3 výpaly monokalciualuminátu, konkrétně jeho první, druhý a pátý výpal vyznačený příslušnými barvami: černá, modrá a červená. Za vše hovoří například první zelený pík, představující obsah  $C_{12}A_7$  ve vzorku. Po prvním výpalu je jeho pík zdaleka největší, po pátém už docela zanedbatelný v porovnání s píkem námi požadované fáze, tedy monokalciualuminátem. Stejný progres můžeme pozorovat u i růžového píku, představující fázi  $CA_2$  jehož obsah s následnými výpaly klesá až na téměř nulovou hodnotu.



Obrázek č. 17: Progres čistoty fáze CA s jednotlivými výpaly

#### 4.4 Hydratace jednotlivých fází hlinitanového cementu

Jakmile byly připraveny dostatečně čisté fáze, mohlo začít hlavní měření této práce, kterým je jejich hydratace za různých počátečních podmínek. Jak už bylo zmíněno dříve, při hydrataci CAC vznikají při různých teplotách různé produkty, a proto byly vybrány 3 teploty, při kterých hydratace probíhala, konkrétně se jednalo o teploty 20, 30 a 60 °C. Jako hydratační činidlo, zde posloužila demineralizovaná voda, jejíž pH se mohlo během měření jednotlivých teplot měnit (rozestup několika týdnů), a proto bylo její pH před každým měřením zvláště znovu přeměřeno.

Tabulka č. 3: Přehled 9 hydratovaných vzorků za daných počátečních podmínek

Teplota (°C) pH <sub>v</sub>	CA	CA <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>
20 pH <sub>v</sub> = 5,88	CA + voda (20 °C)	CA <sub>2</sub> + voda (20 °C)	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> + voda (20 °C)
30 pH <sub>v</sub> = 5,96	CA + voda (30 °C)	CA <sub>2</sub> + voda (30 °C)	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> + voda (30 °C)
60 pH <sub>v</sub> = 5,95	CA + voda (60 °C)	CA <sub>2</sub> + voda (60 °C)	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> + voda (60 °C)

Před hydratací vzorků je žádoucí, aby měli hydratovaná zrna stejný povrch, a proto byly všechny 3 fáze dostatečně pomlety ve vibračním mlýnu a prosety přes síto s velikostí ok 0,063 mm. Takto bylo docíleno téměř monodisperzního vzorku se stejným povrchem zrn.

Samotná hydratace probíhala v izotermickém kalorimetru, který byl před každým měřením několik hodin temperován na námi požadovanou teplotu v pořadí 30, 20 a 60 °C.

Měření probíhalo tedy celkem třikrát v rozmezí 3 týdnů, vždy při příslušné teplotě a s celkem 3 vzorky v zastoupení všech 3 fází s hydratačním činidlem – vodou (viz *Tabulka č. 3*). Do 3 pečlivě označených skleněných ampulí bylo odváženo vždy 1,00 g příslušného vzorku. Všechny byly uzavřeny kovovými zátkami s teflonovým těsněním a do zátky byla vpravena injekční jehla pro nadcházející vstříknutí hydratačního činidla. Do další ampule byla nalita demineralizovaná voda určená pro hydrataci a byla rovněž zazátkována. Všechny 4 ampule byly poté umístěny do předem nateperovaného izotermického kalorimetru, kdy „pod“ každý ze 3 vzorků byly umístěny ještě 3 reference, konkrétně 15,5 g jemného písku opět v uzavřených skleněných lahvičkách. Po umístění ampulí se všemi vzorky, referencemi a hydratačním činidlem byl kalorimetr ponechán nějakou dobu nateperovat všechny vložené ampule, dále však také injekční stříkačku a jehlu pro odebrání a vstříkování hydratačního činidla. Jakmile bylo docíleno minimálně přípustné hodnoty baseline tepelného toku, mohlo být započato měření. Kalorimetrické měření trvalo při dané teplotě celkem 48 hodin. Po konci měření byla u vzorků ukončena hydratace jejich promytím 30 cm<sup>3</sup> acetonu. Vzorky byly nakonec umístěny do vakuovaného exsikátoru a sušeny při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny. Jakmile byly všechny hydratované vzorky důkladně vysušeny, mohly být podrobeny XRD analýze pro určení hydratačních produktů. Následující postup probíhal naprosto stejně jen s rozdílem v hydratační teplotě, jak už bylo zmíněno dříve.

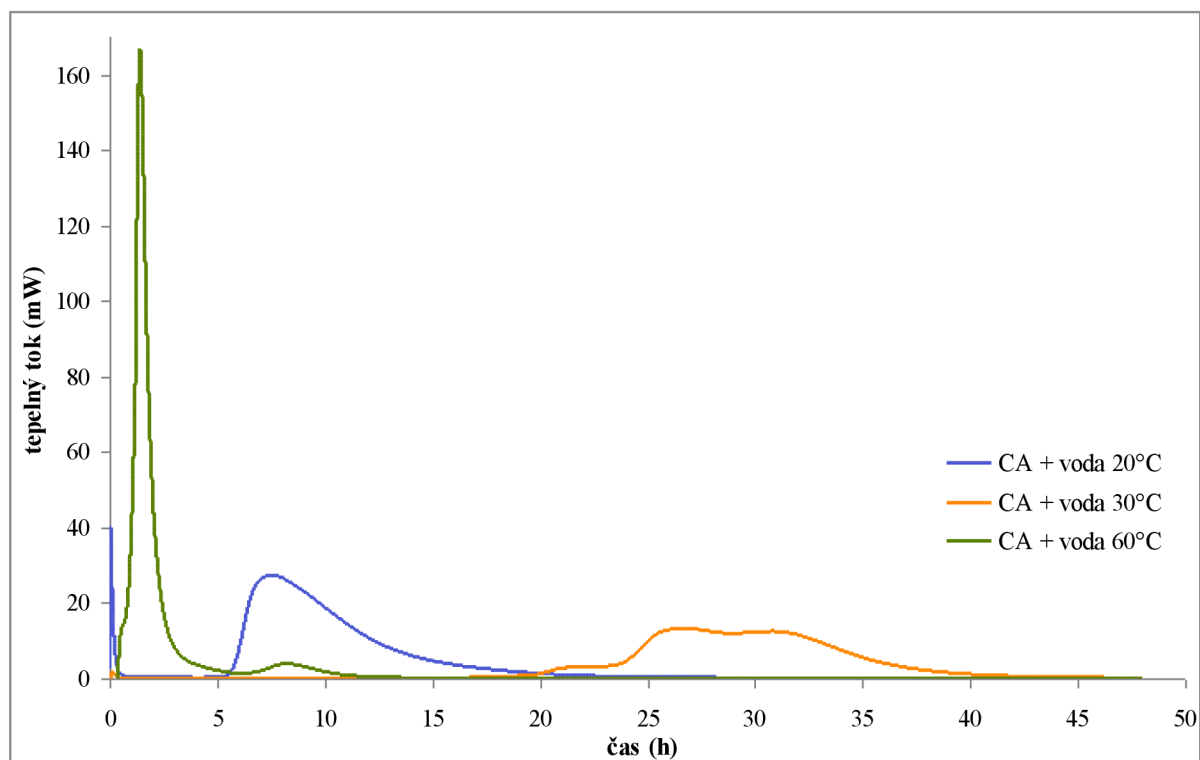
## 5 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 5.1 Kalorimetrie – tepelné pochody hydratačních reakcí fází CAC

Přípravou vzorků pro kalorimetrické měření jejich hydratace se zabývala kapitola 4.2. Tato část práce zahrnuje grafické znázornění průběhu hydratačních reakcí jednotlivých fází, konkrétně porovnání jednotlivých fází vůči teplotách při kterých hydratace probíhala a poté porovnání hydratace všech fází vůči jedné ze 3 teplot.

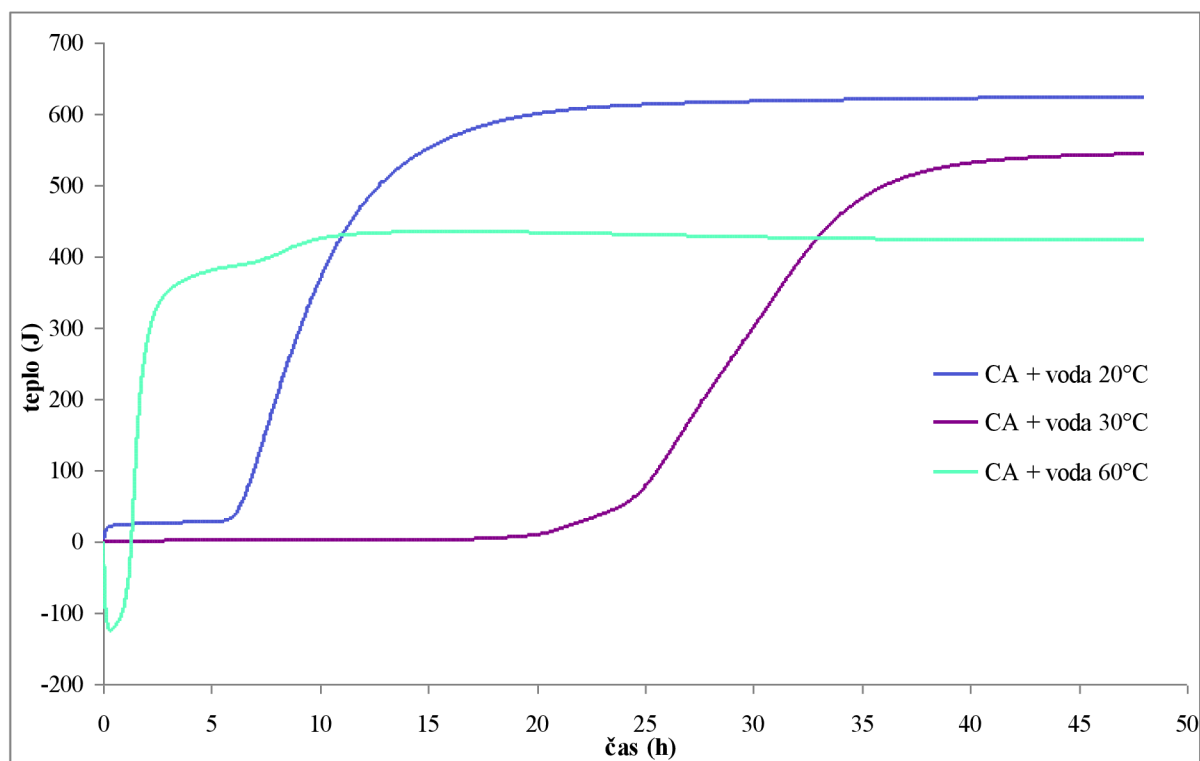
#### 5.1.1 Porovnání hydratace jednotlivých fází CAC při různých teplotách

##### 5.1.1.1 Hydratace monokalciomalumiátu (CA)



Graf č. 1: Časová závislost tepelného toku při hydrataci monokalciomaluminátu

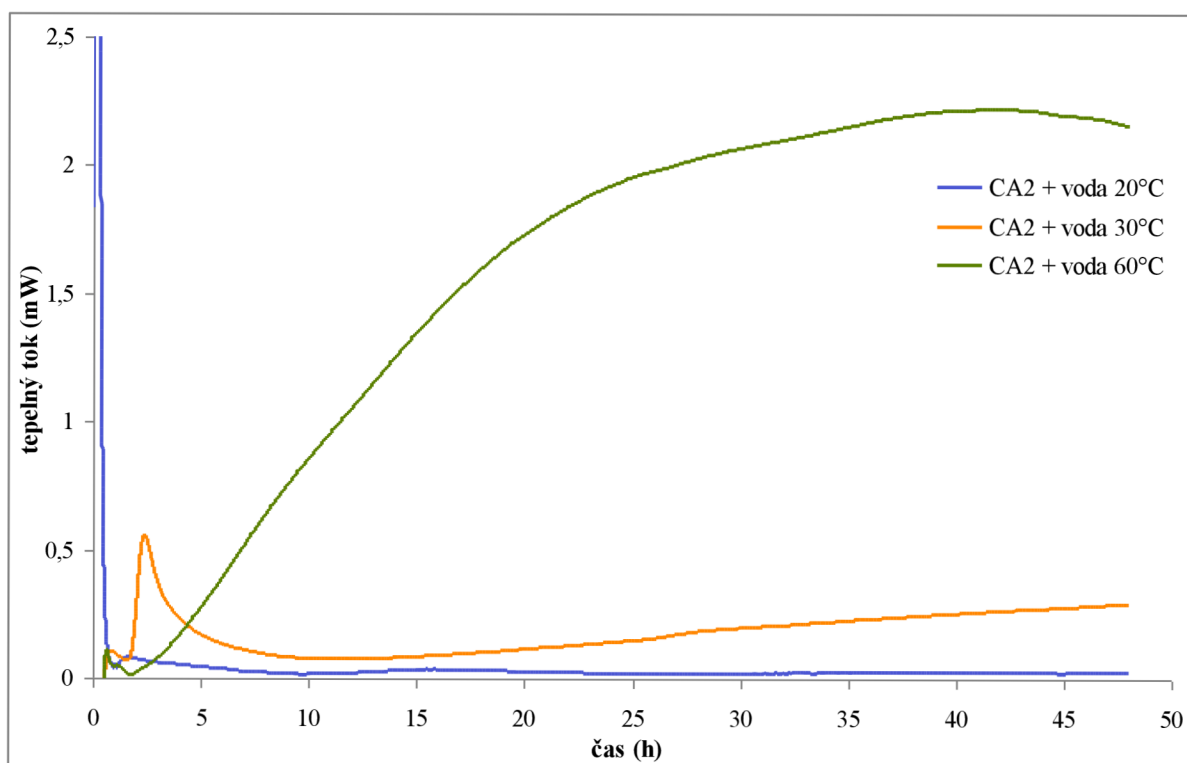




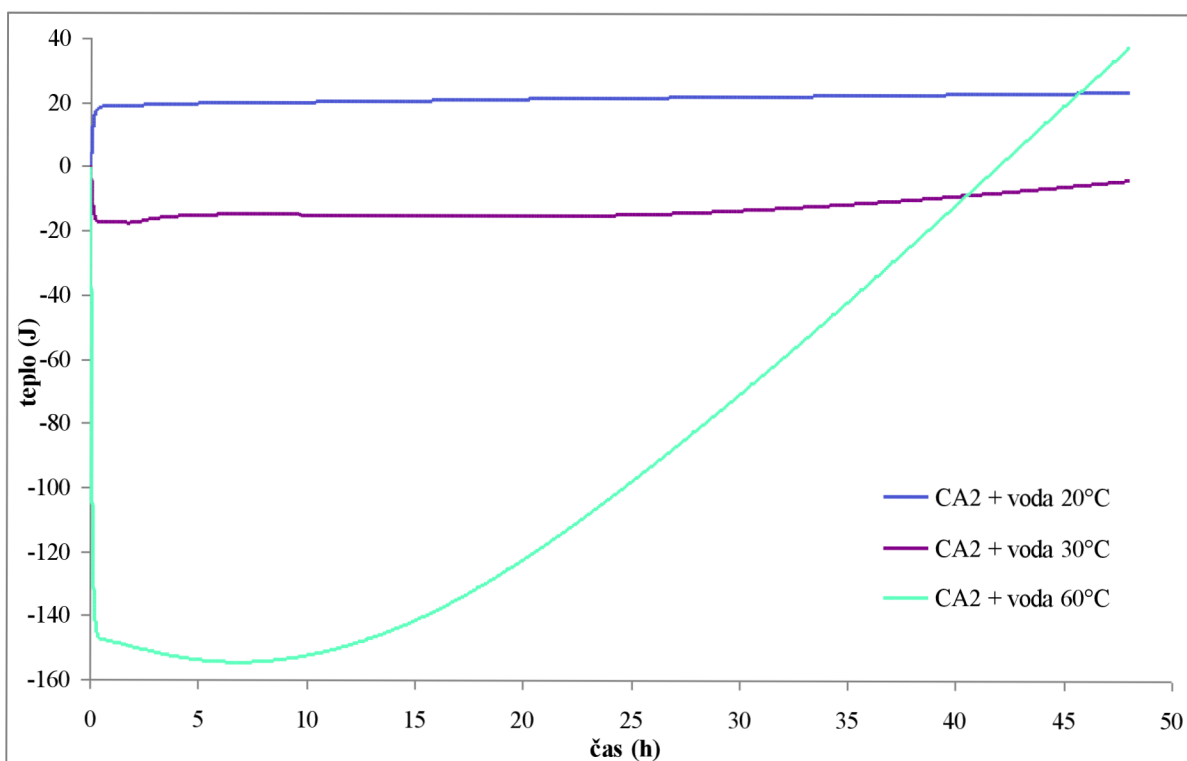
Graf č. 2: Časová závislost celkově uvolněného tepla při hydrataci monokalciumaluminátu

Z naměřených dat vyplývá, že při hydrataci monokalciumaluminátu při 20 °C dochází k hydrataci a vzniku hydratačních produktů po cca 5 hodinách od smíchání nehydratované fáze s vodou, reakce končí po cca 27 hodinách, přičemž celkové teplo uvolněné při hydrataci dosahuje ze všech 3 teplot největších hodnot přes 650 J na gram hydratované fáze. V případě hydratace této fáze při teplotě 30 °C, započala reakce po cca 20 hodinách a končila po cca 42 hodinách. Tato anomálie v průběhu hydratace (obecně platí, že s rostoucí teplotou roste i rychlost hydratace) odpovídá zjištěním již publikovaným v literatuře, kdy kolem teploty 25 °C dochází ke značnému zpomalení hydratace této fáze. [31] Uvolněné teplo při této reakci dosahovalo hodnot přes 570 J na gram hydratované fáze. Hydratace této fáze při 60 °C započala prakticky ihned a skončila asi po 12 hodinách, přičemž reakční teplo uvolněné při hydrataci dosahovalo ze všech 3 teplot nejnižších hodnot okolo 440 J na gram hydratované fáze. Počáteční píky v prakticky nulovém čase u hydratace některých fází za určitých teplot nejsou způsobeny hydratační reakcí, nýbrž otevřením natemperovaného kalorimetru pro smíchání hydratačního činidla s danou fází. Proto můžeme například v případě hydratace při 60 °C sledovat na začátku měření pokles tepelného toku, způsobený vnikem chladnějšího vzduchu o laboratorní teplotě do kalorimetru. To samé platí i u hydratace fází při 20 °C, kdy zase dochází k částečnému vzrůstu tepelného toku, z opačných důvodů než v případě 60 °C.

### 5.1.1.2 Hydratace monokalciumdialumiátu ( $CA_2$ )



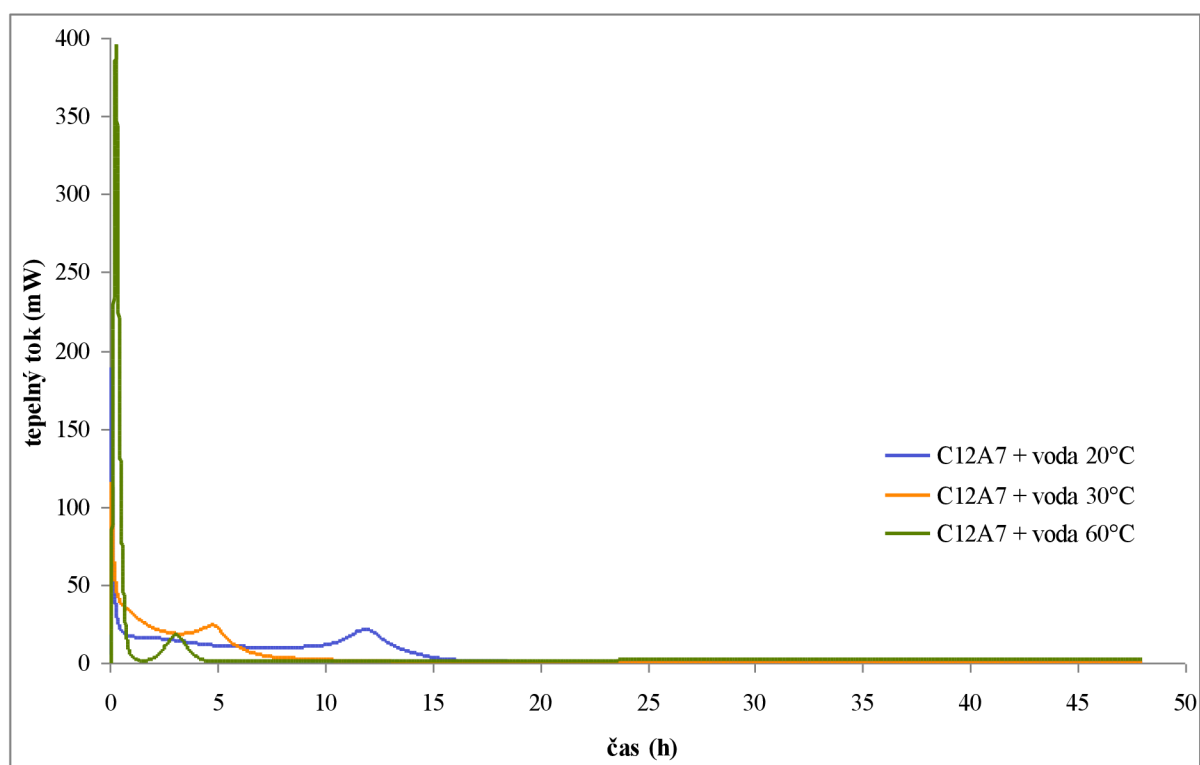
Graf č. 3: Časová závislost tepelného toku při hydrataci monokalciumdialuminátu



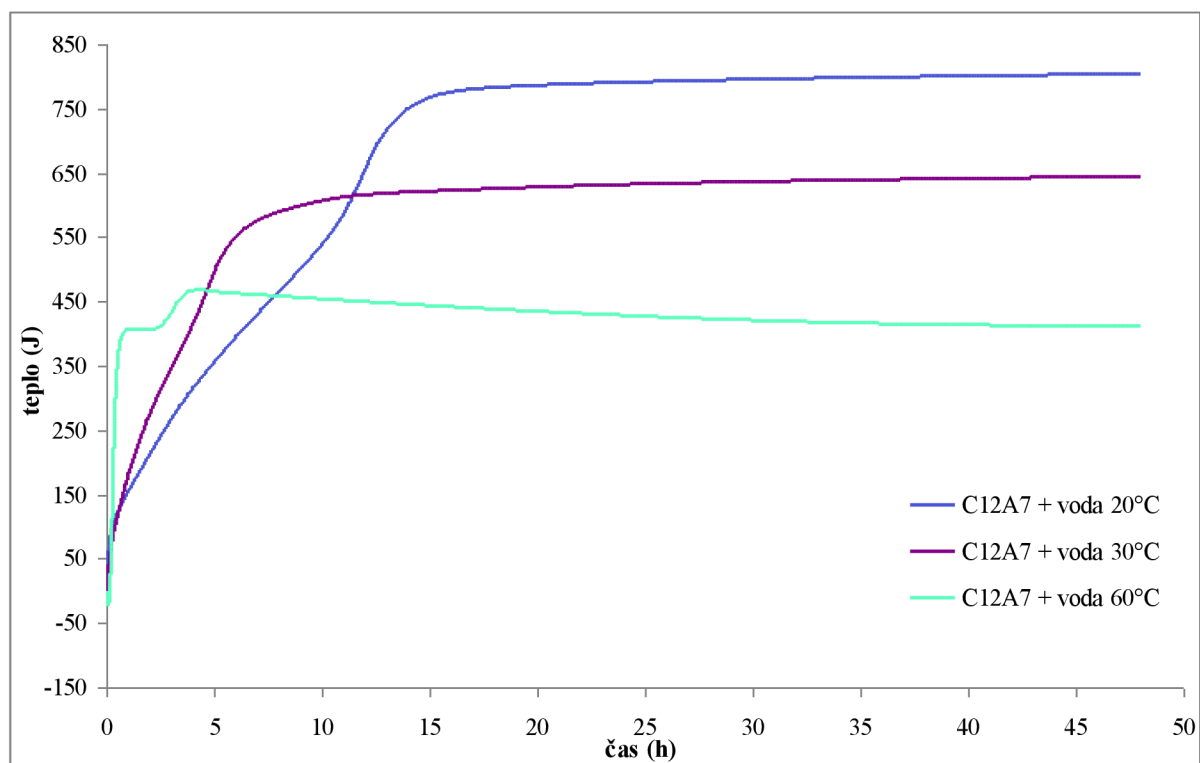
Graf č. 4: Časová závislost celkově uvolněného tepla při hydrataci monokalciumdialuminátu

U monokalciumdialuminátu dochází v případě hydratace při 20 a 30 °C k prakticky nulové či jen velmi zanedbatelné hydrataci, kdy jejich tepelné toky prakticky nepřesáhly 0,5 mW. Určitého stupně hydratace tato fáze dosahuje až v případě své hydratace při 60 °C, kdy začíná hydratovat během první hodiny měření. Reakce však není ukončena ani po 48 hodinách měření. Fáze CA<sub>2</sub> potvrzuje teorii, že patří mezi méně reaktivní fáze hlinitanového cementu. [29]

### 5.1.1.3 Hydratace dodekalkalciumheptaalumiátu (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>)



Graf č. 5: Časová závislost tepelného toku při hydrataci dodekalkalciumheptaaluminátu

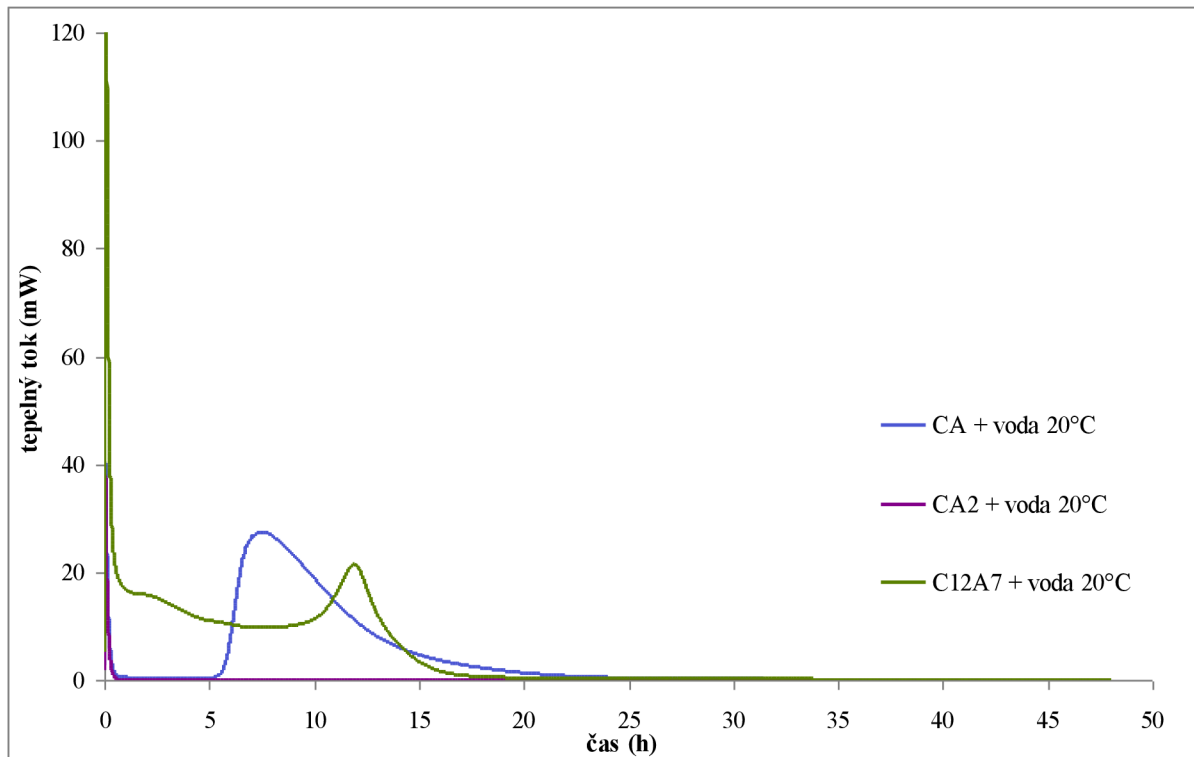


*Graf č. 6: Časová závislost celkově uvolněného tepla při hydrataci dodekakalciumheptaaluminátu*

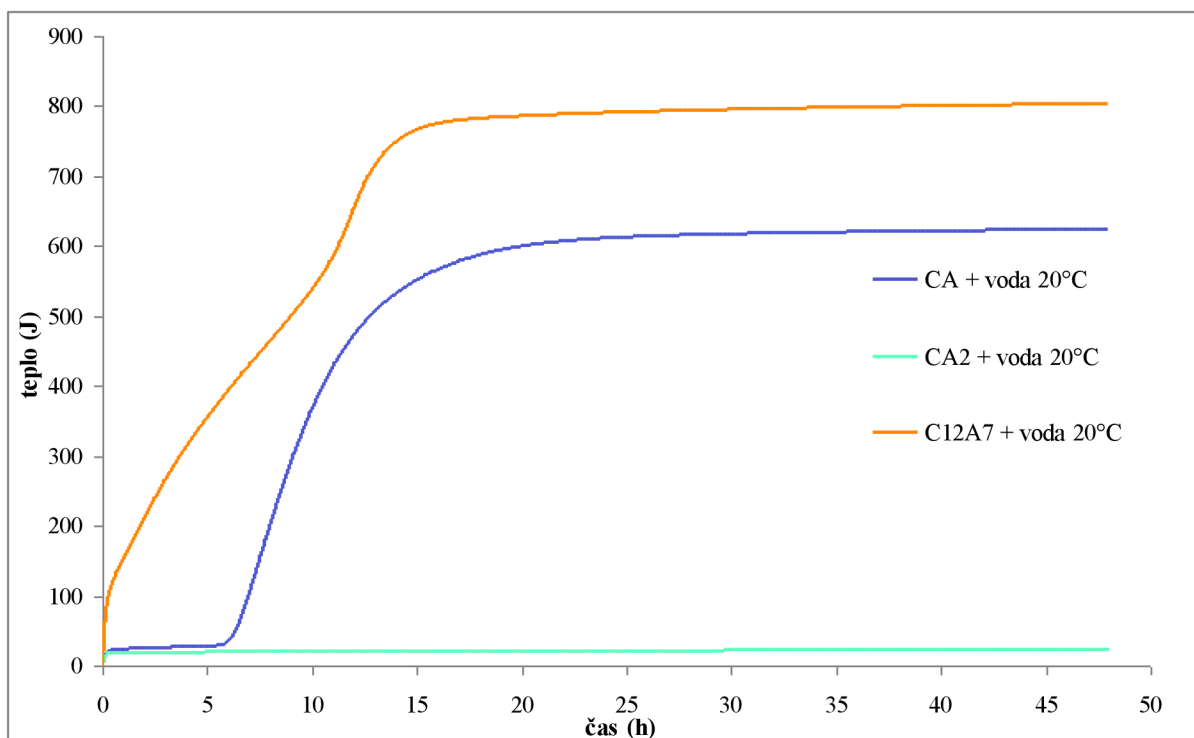
Kalorimetrická data ukazují, že k hydrataci mayenitu dochází prakticky ihned po jeho smísení s vodou, bez rozdílu teploty při jaké hydratace probíhá. Při 20 °C hydratace probíhá cca 16 hodin a dochází během ní k uvolnění největšího množství tepla ze všech tří teplot asi 780 J na gram hydratované fáze, což by mělo znamenat vznik méně stabilních hydrátů. Při 30 °C končí hlavní hydratace zhruba po 11 hodinách a je při ní uvolněno asi 640 J na gram hydratované fáze. Nejrychlejší hydratace je opět dosaženo v případě 60 °C, která hydratovala za cca 5 hodin za celkového uvolnění cca 470 J na gram hydratované fáze, což je ze všech 3 teplot zdaleka nejméně a znamenalo by to vznik stabilních hydratačních produktů. Mayenit potvrzuje pozici velmi reaktivní fáze hlinitanového cementu, přičemž jeho reaktivita s rostoucí teplotou rovněž roste. [29]

## 5.1.2 Porovnání hydratace všech fází CAC při jednotlivých teplotách

### 5.1.2.1 Hydratace CAC fází při teplotě 20 °C



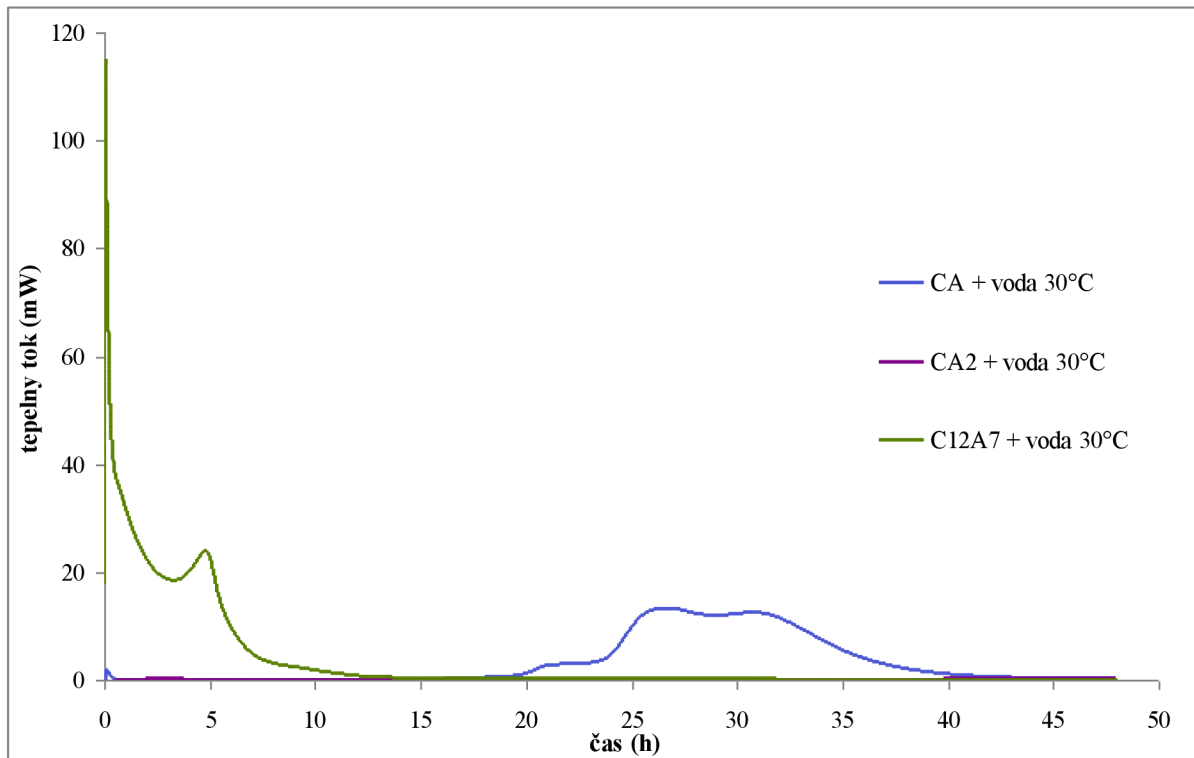
Graf č. 7: Porovnání časových závislostí tepelného toku hydratujících CAC fází při teplotě 20 °C



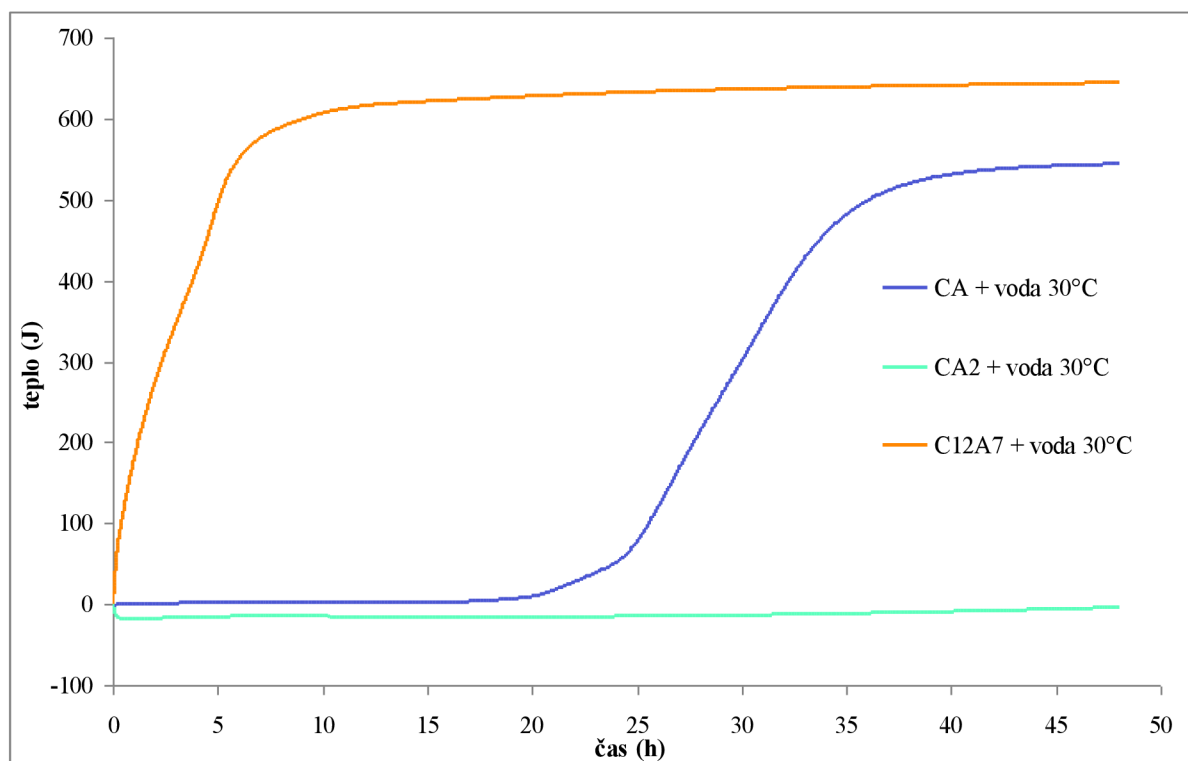
Graf č. 8: Porovnání časových závislostí celkově vyloučených tepel hydratujících CAC fází při teplotě 20 °C

Při hydrataci při 20 °C je nejreaktivnější fází CAC mayenit, který začíná hydratovat okamžitě, za ukončení hydratace po cca 20 hodinách za vývinu asi 750 J reakčního tepla na gram hydratované fáze. Za ním je monokalciumaluminát hydratující mezi 5. a 25. hodinou měření, který během této doby vyvíjí asi 600 J reakčního tepla. Grossit, tedy monokalciumdialuminát potvrzuje při této teplotě svoji takřka nulovou schopnost hydratace a je v porovnání s oběma fázemi nereaktivní.

### 5.1.2.2 Hydratace CAC fází při teplotě 30 °C



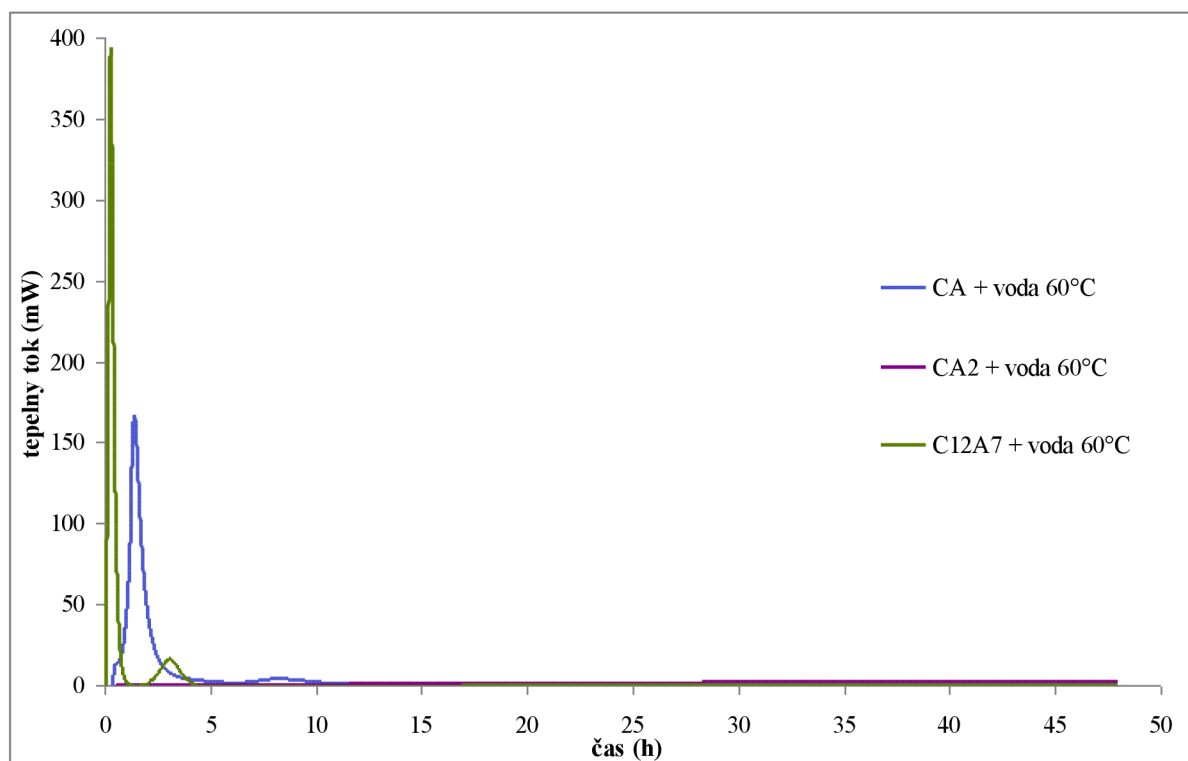
Graf č. 9: Porovnání časových závislostí tepelného toku hydratujících CAC fází při teplotě 30 °C



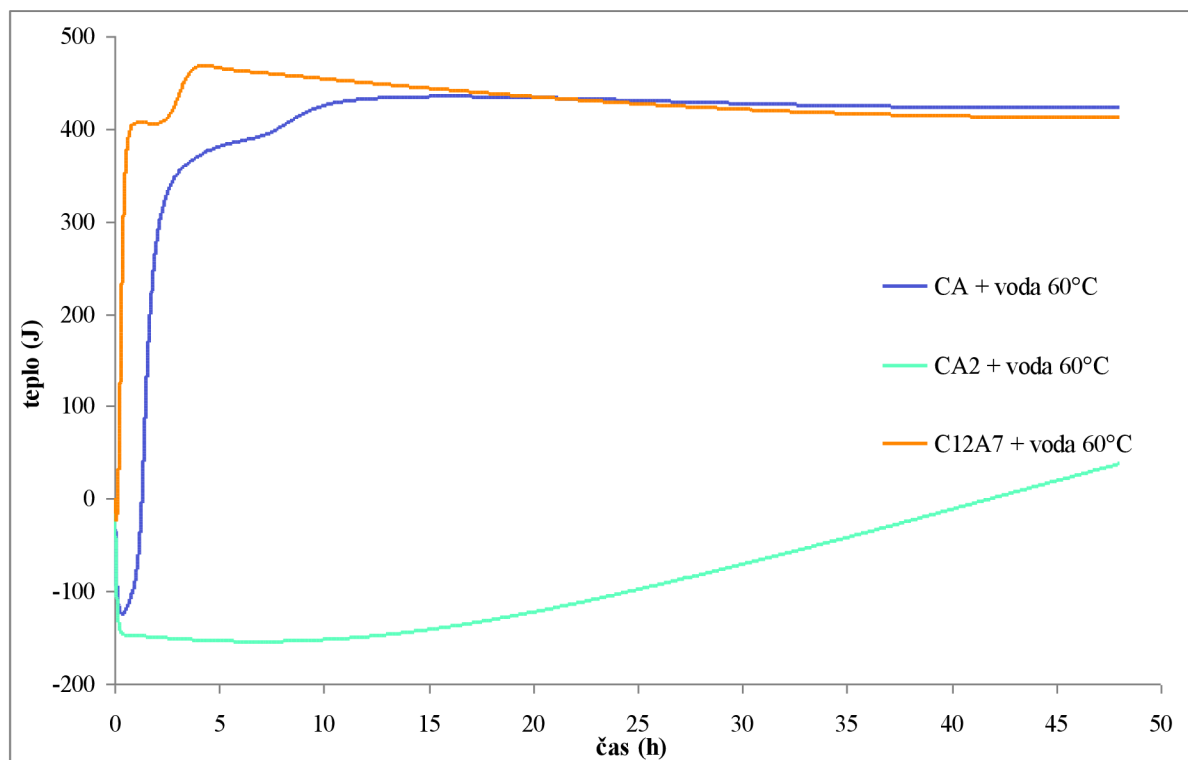
Graf č. 10: Porovnání časových závislostí celkově vyloučených tepel hydratujících CAC fází při teplotě 30 °C

Obdobný scénář jako u 20 °C nastává i u hydratace při 30 °C. Jako nejreaktivnější fází se jeví mayenit, který začíná reagovat prakticky okamžitě, přičemž hlavní hydratační reakce probíhá do cca 25. hodiny měření za vývinu cca 650 J reakčního tepla na gram hydratované fáze. Za ním je co do reaktivity opět monokalciumaluminát se svým zahájením hydratace kolem 20 hodin od začátku měření, s hlavní hydratační reakcí do cca 46. hodiny měření, jehož hydratace vyvinula asi 550 J reakčního tepla. Monokalciumdialuminát je opět v porovnání s ostatními fázemi při této teplotě nereaktivní.

### 5.1.2.3 Hydratace CAC fází při teplotě 60 °C



Graf č. 11: Porovnání časových závislostí tepelného toku hydratujících CAC fází při teplotě 60 °C



Graf č. 12: Porovnání časových závislostí celkově vyloučených tepel hydratujících CAC fází při teplotě 60 °C



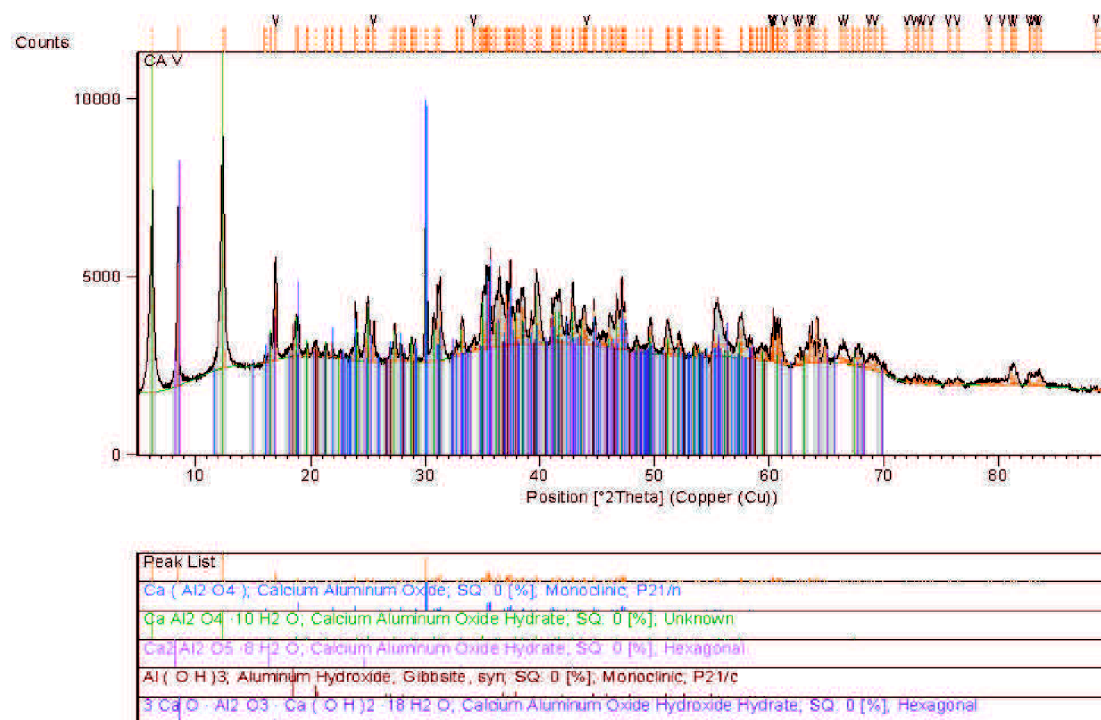
Při hydrataci CAC fází při 60 °C dochází k okamžité hydrataci všech 3 fází. Ano i fáze CA<sub>2</sub>, která při této teplotě částečně hydratuje za vývinu určitého množství reakčního tepla. Ale i v tomto případě jsou hydratačně aktivní hlavně 2 zbylé fáze, kdy hlavní část hydratace mayenitu probíhá zhruba 5 hodin za vývinu 470 J reakčního tepla na gram hydratované fáze. Hlavní část hydratace monokalciualuminátu probíhala cca 12 hodin za vývinu 440 J reakčního tepla na gram hydratované fáze.

## 5.2 Stanovení hydratačních produktů CAC fází metodou XRD

Hydratované hlinitanové fáze byly stejně jako fáze samotné opět podrobeny XRD analýze za účelem určení jejich složení a pokud to situace dovozovala i za účelem stanovení procentuálních zastoupení hydratačních produktů dané fáze při všech zkoumaných teplotách.

### 5.2.1 Hydratační produkty monokalciualuminátu (CA)

#### 5.2.1.1 Hydratační produkty CA při 20 °C

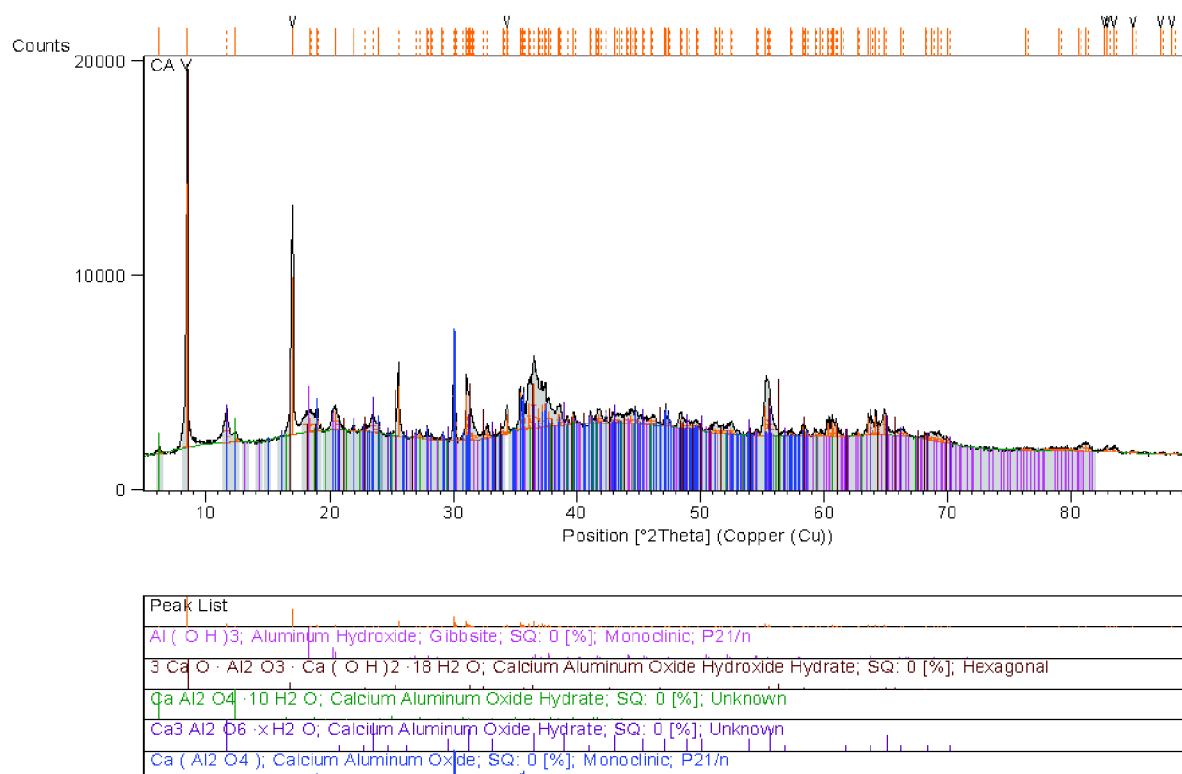


Obrázek č. 18: XRD difraktogram strukturní analýzy hydratované fáze CA při teplotě 20 °C a tabulka s jejími hydratačními produkty

Hlavním hydratačním produktem hydratace CA fáze při 20 °C je metastabilní CAH<sub>10</sub>. XRD analýza dále prokázala i přítomnost C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> jako další metastabilní produkt hydratace CAC fází při nižších teplotách. Vznikl i hydrát C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> a ve velmi malém množství také gibbsit. Jako poslední zde zůstala nezreagovaná původní fáze, tedy monokalciualuminát CA.

V tomto a několika dalších případech bohužel nebylo možné určit procentuální zastoupení jednotlivých produktů v hydratované fázi. To lze jen v takovém případě, pokud je u všech zjištěných produktů známo tzv. RIR číslo (korundové číslo). Pokud je tedy v analyzovaném vzorku alespoň jeden hydratační produkt, který toto číslo nemá, nemůžeme určit procentuální zastoupení zbylých produktů v tomto vzorku.

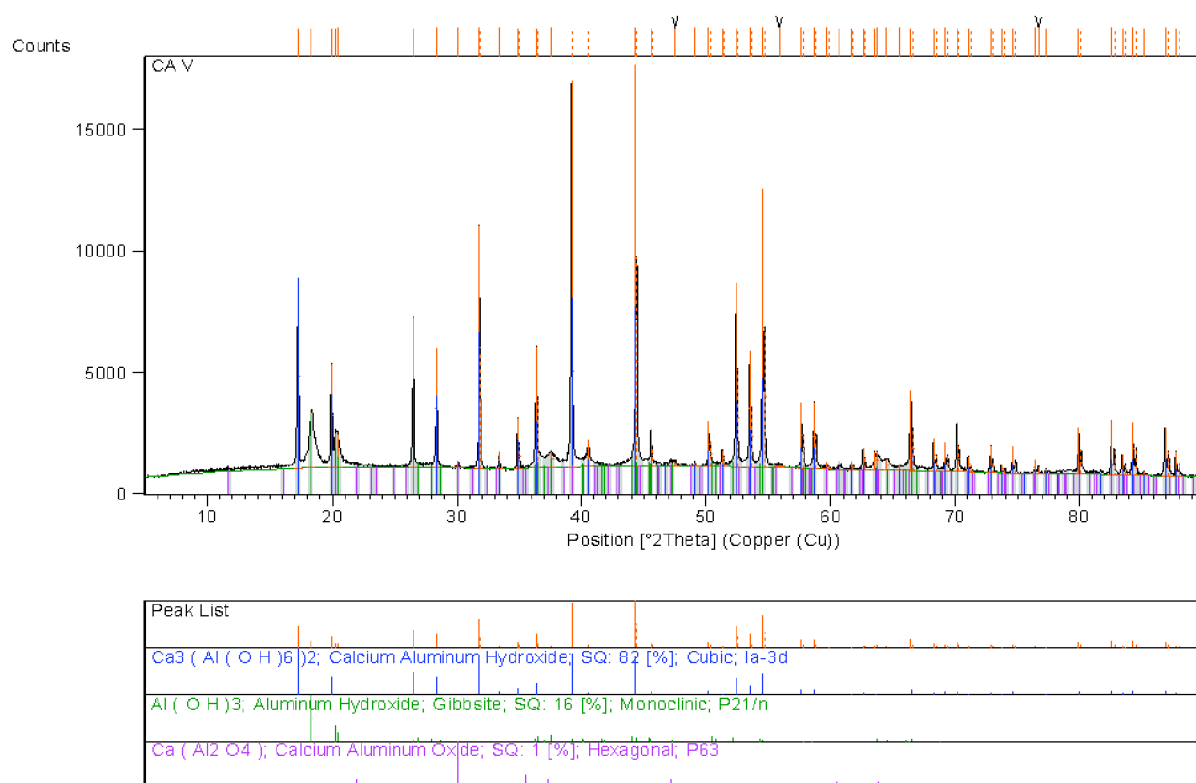
### 5.2.1.2 Hydratační produkty CA při 30 °C



Obrázek č. 19: XRD difraktogram strukturní analýzy hydratované fáze CA při teplotě 30 °C a tabulka s jejími hydratačními produkty

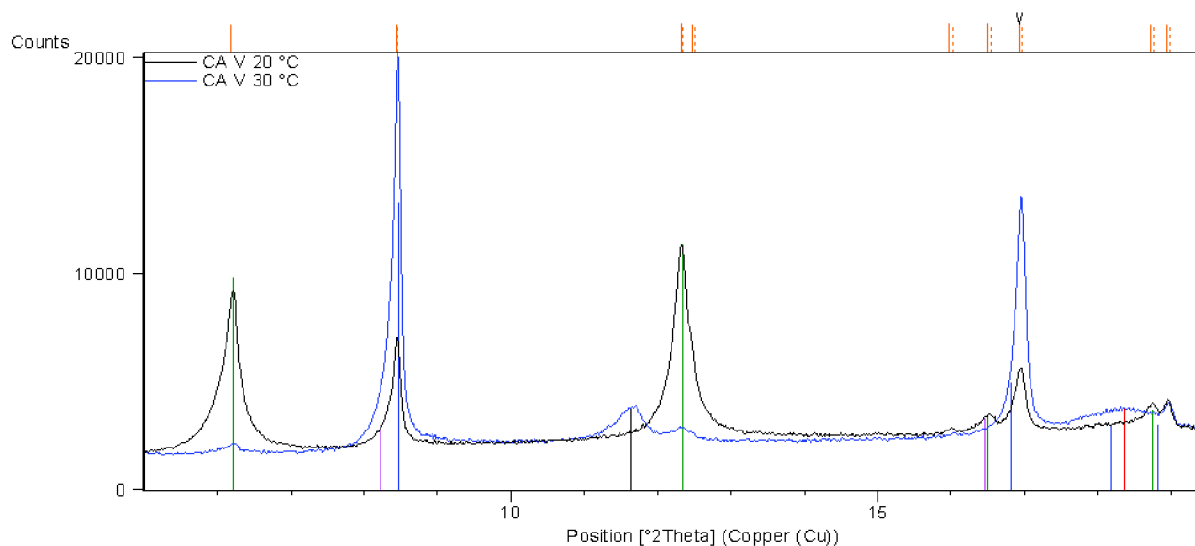
V případě této hydratace je hlavním produktem  $C_4AH_{19}$ .  $CAH_{10}$  je zde také přítomen, avšak již ve velmi malém množství oproti hydrataci této fáze při 20 °C. Další produktem je ovšem gibbsit tedy  $Al(OH)_3$ , který je jeden z nejběžnějších hydratačních produktů CAC fází. Je zde přítomen je určitý nestechiometrický a blíže neurčitelný hydrát CA fáze, tedy  $C_3AH_x$ . Poslední určenou látkou v daném vzorku byla nezreagovaná fáze tedy monokalciumpulminát

### 5.2.1.3 Hydratační produkty CA při 60 °C



Obrázek č. 20: XRD difraktogram strukturální analýzy hydratované fáze CA při teplotě 60 °C a tabulka s jejími hydratačními produkty

Hlavním produktem hydratace této fáze při 60 °C je termodynamicky nejstabilnější  $C_3AH_6$  v zastoupení 82 %. Dalším produktem je  $Al(OH)_3$  resp. jeho krystalická struktura gibbsit v zastoupení 16 %. Zbytek tvoří nezreagovaná fáze monokalciumaluminátu.



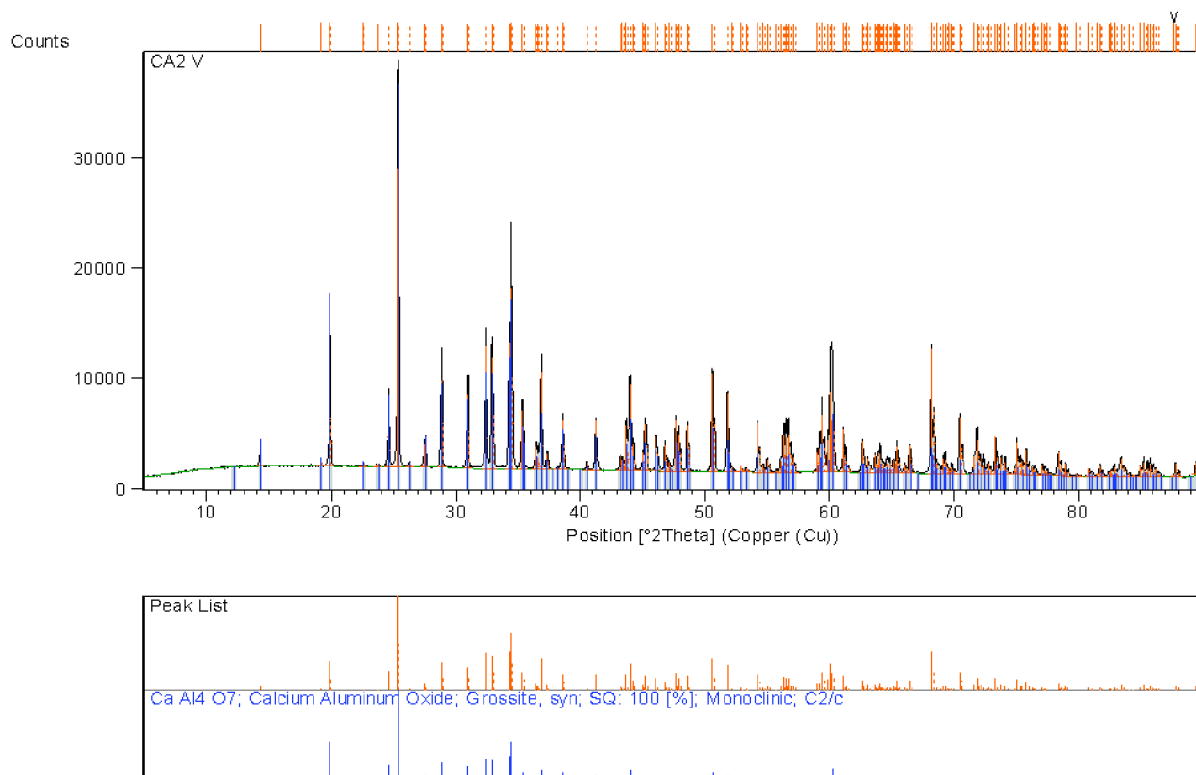
Peak List
Ca Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Unknown
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 8 H <sub>2</sub> O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Hexagonal
Al ( OH ) <sub>3</sub> ; Aluminum Hydroxide; Gibbsite, syn; SQ: 0 [%]; Monoclinic; P21/c
3 Ca O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Ca ( OH ) <sub>2</sub> · 18 H <sub>2</sub> O; Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Hexagonal
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · x H <sub>2</sub> O; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Unknown

Obrázek č. 21: XRD difraktogram porovnávající hydratační produkty CA fáze při 20 resp. 30°C

Obrázek č. 21 ukazuje, že zvýšením teploty hydratace z 20 na 30 °C výrazně ve výsledném vzorku ubývá metastabilního produktu CAH<sub>10</sub>, jak nám ukazuje zeleným pík v porovnání difraktogramů hydratačních produktů obou teplot. Zároveň nám vzniká gibbsit, který se v případě hydratace při 20 °C v hydratovaném vzorku téměř vůbec nenacházel (červený pík). Zvýšením teploty rovněž vzniká větší podíl C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> a taktéž vzniká blíže nespécifikovaný nestechiometrický hydrát monokalciumaluminátu C<sub>3</sub>AH<sub>x</sub>. (modrý resp. černý pík).

## 5.2.2 Hydratační produkty monokalciumpulialuminátu (CA<sub>2</sub>)

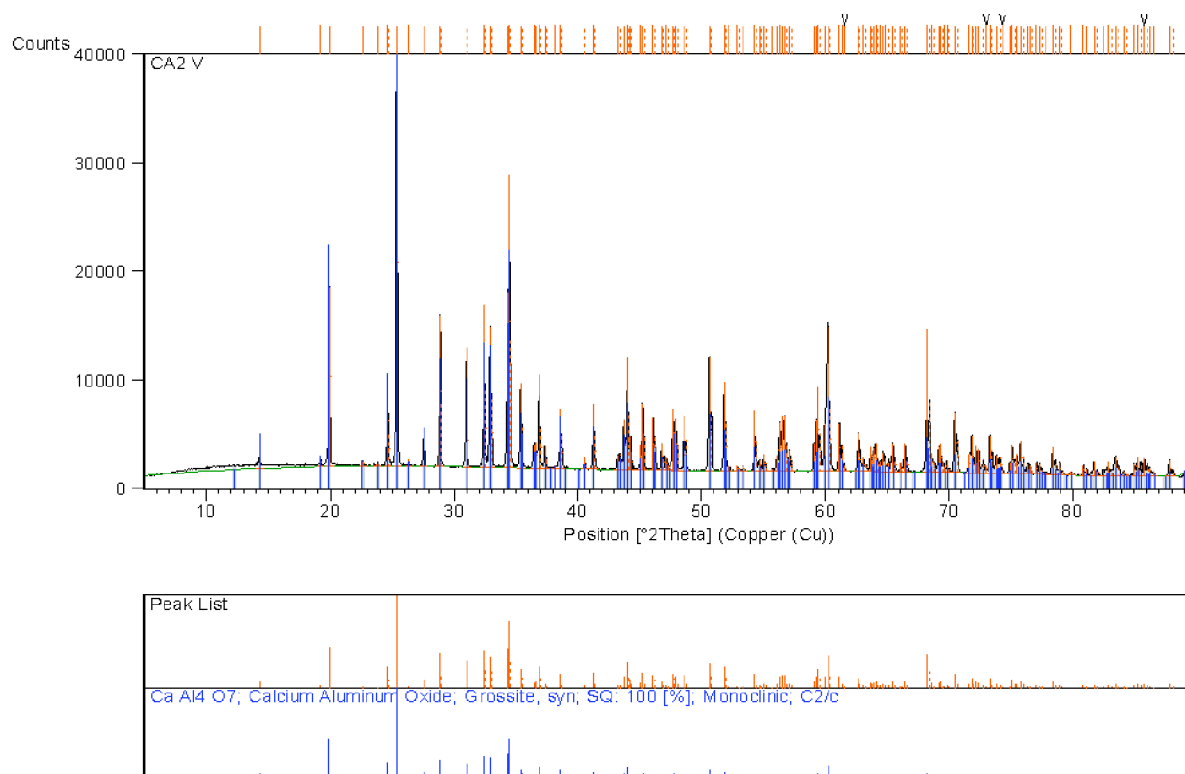
### 5.2.2.1 Hydratační produkty CA<sub>2</sub> při 20 °C



Obrázek č. 22: XRD difraktogram strukturální analýzy hydratované fáze CA<sub>2</sub> při teplotě 20 °C a tabulka s jejími hydratačními produkty

XRD analýza potvrdila kalorimetrická měření, že CA<sub>2</sub> při 20 °C vůbec nehydratuje a i po hydrataci je ve vzorku obsaženo 100 % nehydratované fáze CA<sub>2</sub>.

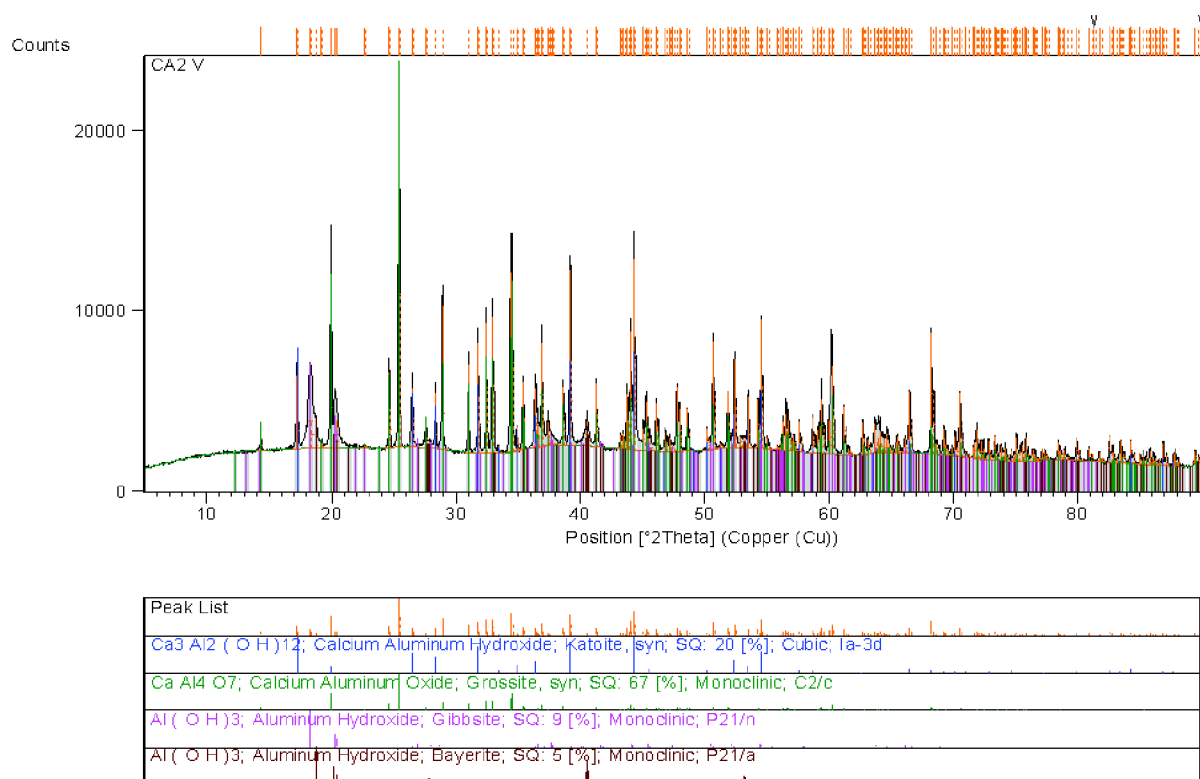
### 5.2.2.2 Hydratační produkty $CA_2$ při 30 °C



Obrázek č. 23: XRD difraktogram strukturální analýzy hydratované fáze  $CA_2$  při teplotě 30 °C a tabulka s jejími hydratačními produkty

Obdobný případ se stejným výsledkem, jako při hydrataci této fáze při 20 °C.  $CA_2$  fáze při 30 °C vůbec nehydratuje, což nám potvrdila i XRD analýza, která ve vzorku po hydrataci analyzovala 100% podíl původní nehydratované fáze  $CA_2$ .

### 5.2.2.3 Hydratační produkty $CA_2$ při $60\text{ }^\circ\text{C}$

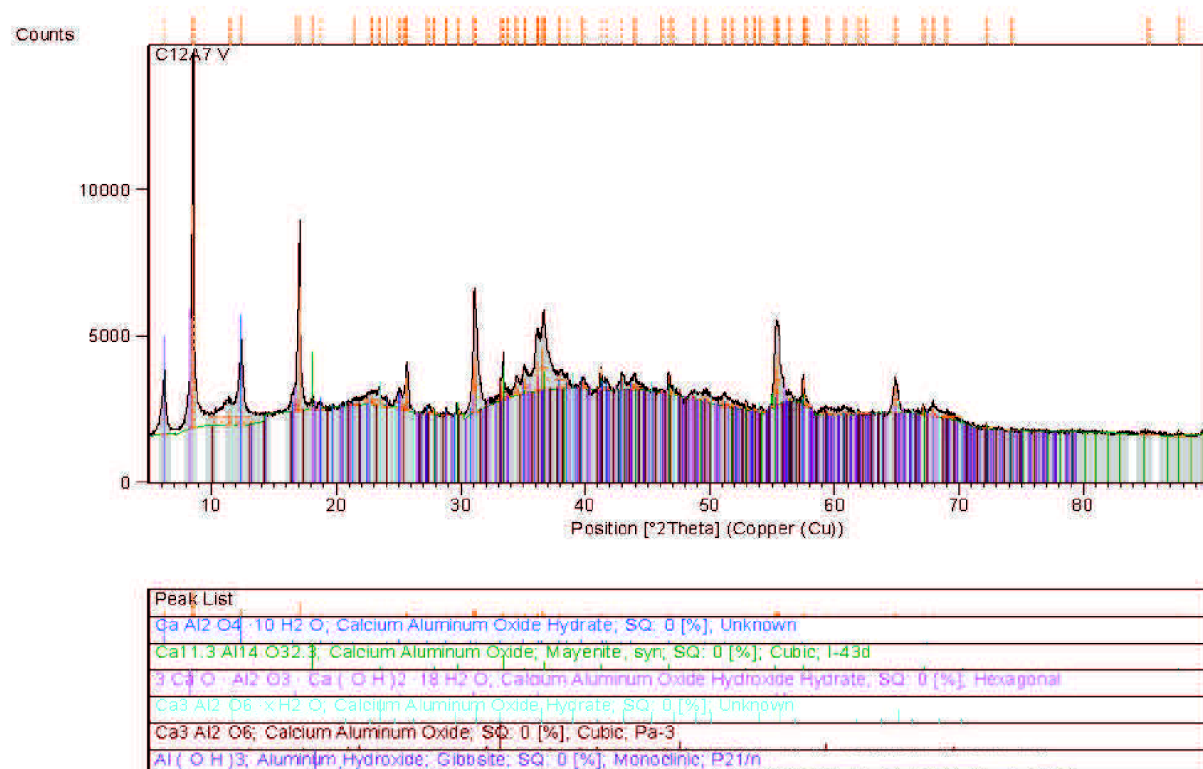


Obrázek č. 24: XRD difraktogram strukturální analýzy hydratované fáze  $CA_2$  při teplotě  $60\text{ }^\circ\text{C}$  a tabulka s jejími hydratačními produkty

Jak již ukázala kalorimetrická analýza tepelných toků, v případě hydratace  $CA_2$  při  $60\text{ }^\circ\text{C}$  již dochází k jeho částečné hydrataci za vzniku  $C_3AH_6$  v 20% zastoupení. Dále vznikají 2 krystalické struktury  $Al(OH)_3$  konkrétně gibbsit a bayerit v 9% resp. 5% zastoupení. Zbytek vzorku tvoří nezreagovaná fáze  $CA_2$  v zastoupení 67 %.

## 5.2.3 Hydratační produkty dodekakalciumheptaaluminátu ( $C_{12}A_7$ )

### 5.2.3.1 Hydratační produkty $C_{12}A_7$ při 20 °C

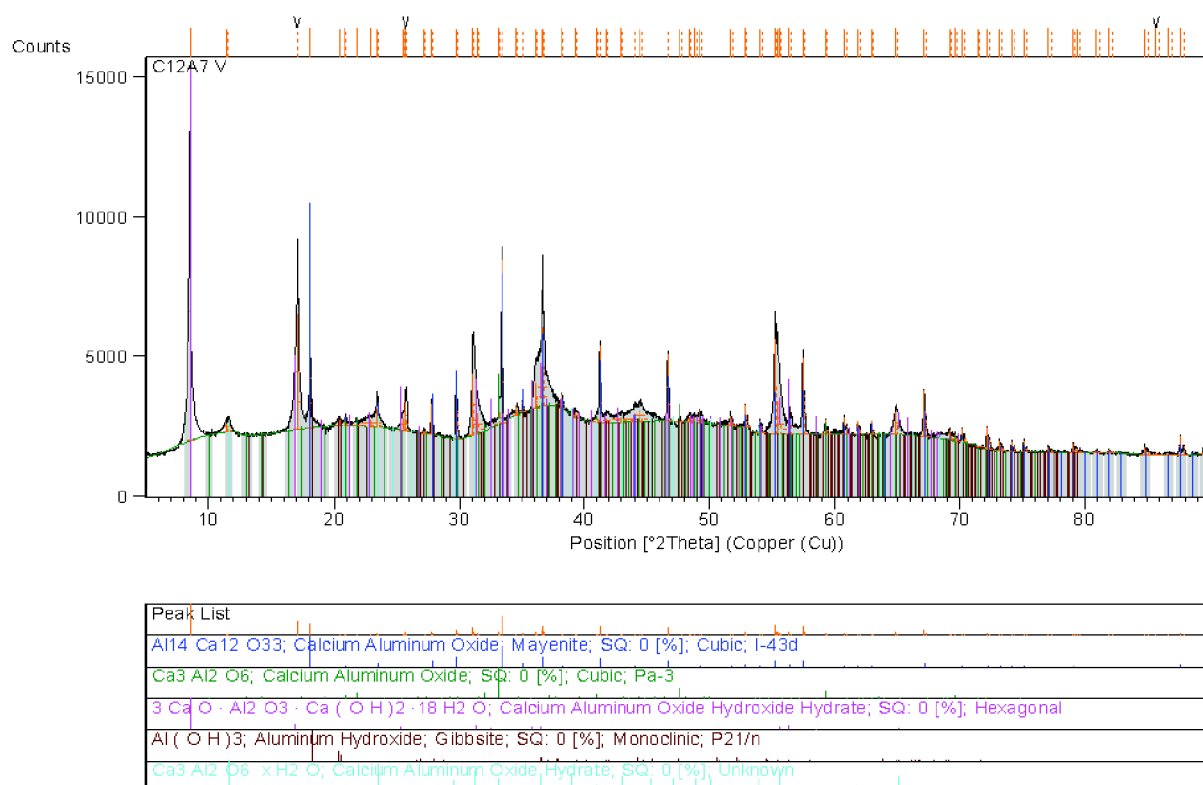


Obrázek č. 25: XRD difraktogram strukturální analýzy hydratované fáze  $C_{12}A_7$  při teplotě 20 °C a tabulka s jejími hydratačními produkty

V případě hydratace mayenitu při 20 °C XRD analýza prokázala opět přítomnost metastabilního hydrátu  $CAH_{10}$  a hydrátu  $C_4AH_{19}$ . Je zde přítomen také nestechiometrický hydrát  $C_3AH_x$  a vedlejší produkt hydratačních reakcí  $Al(OH)_3$  v krystalové struktuře gibbsitu.  $C_3A$  není hydratačním produktem, byl totiž již v mayenitu obsažen ze 7 % před začátkem hydratačních reakcí (viz kapitola 4.1.4) Vzorek obsahoval i jisté množství nezreagovaného mayenitu.

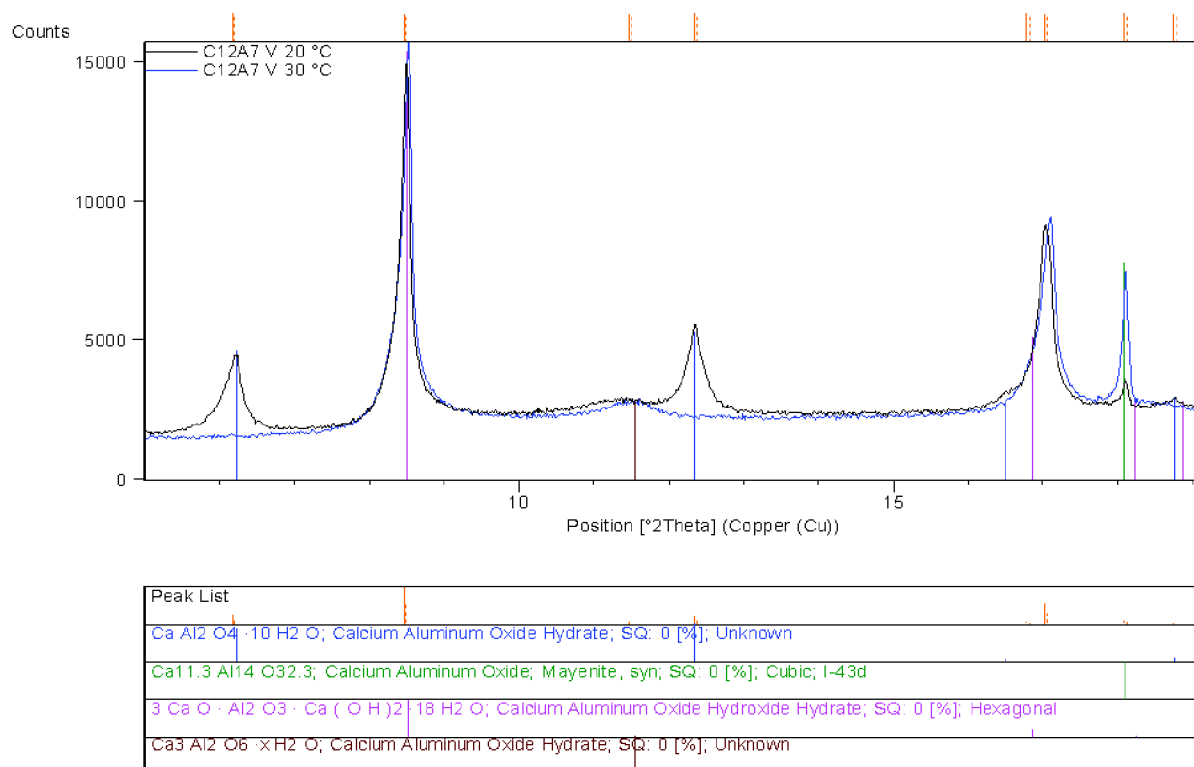


### 5.2.3.2 Hydratační produkty $C_{12}A_7$ při 30 °C



Obrázek č. 26: XRD difraktogram strukturální analýzy hydratované fáze  $C_{12}A_7$  při teplotě 30 °C a tabulka s jejími hydratačními produkty

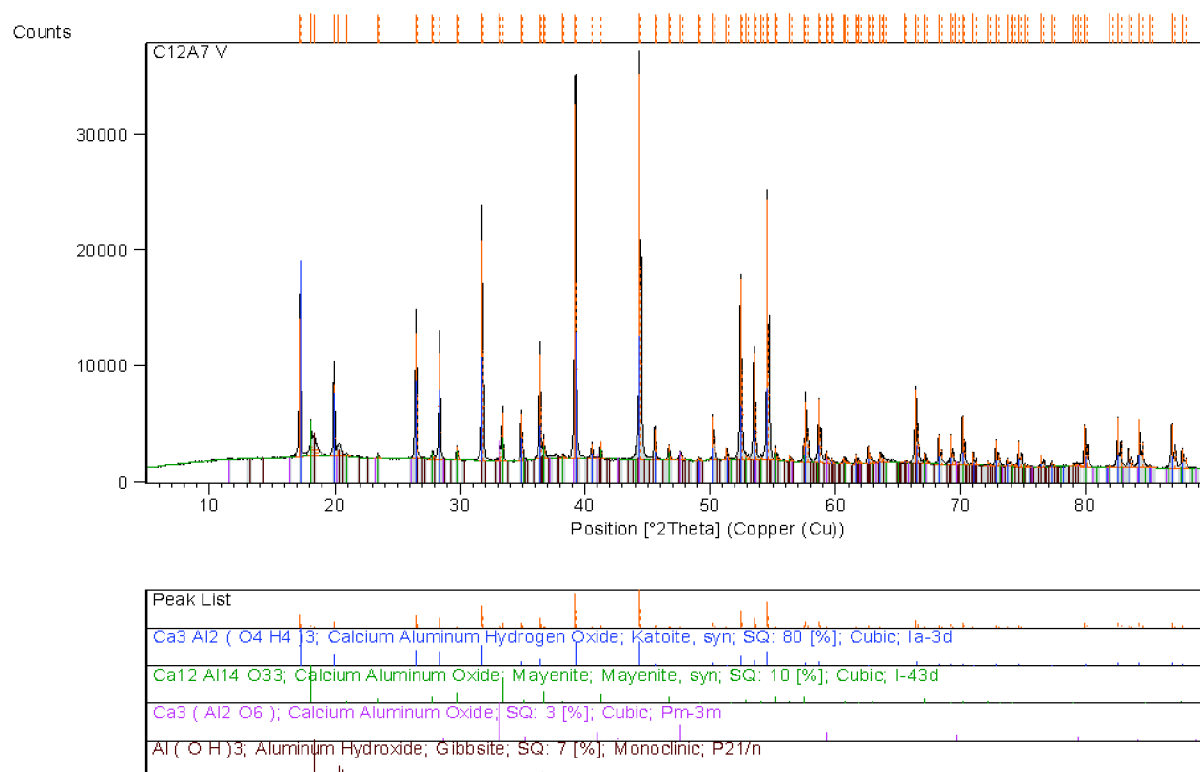
Při této teplotě hydratoval mayenit za vzniku  $C_4AH_{19}$ ,  $Al(OH)_3$  ve formě gibbsitu a opět za vzniku blíže nespecifikovaného nestechiometrického hydrátu  $C_3AH_x$ . Analyzovaný vzorek obsahoval rovněž určitý podíl nezreagovaného mayenitu a  $C_3A$ , který byl ve vzorku již před začátkem hydratační reakce.



Obrázek č. 27: XRD difraktogram porovnávající hydratační produkty  $C_{12}A_7$  fáze při 20 resp. 30 °C

Jako tomu bylo v případě monokalciualuminátu, i v případě hydrace mayenitu hraje rozdíl hydratačních teplot velmi významnou roli. Při teplotě 30 °C naprosto vymizí metastabilní produkt  $CAH_{10}$ . Naopak dochází k většímu vzniku hydrátu  $C_4AH_{19}$  a menšímu zreagování samotného mayenitu.

### 5.2.3.3 Hydratační produkty $C_{12}A_7$ při $60\text{ }^{\circ}\text{C}$



Obrázek č. 28: XRD difraktogram strukturální analýzy hydratované fáze  $C_{12}A_7$  při teplotě  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  a tabulka s jejími hydratačními produkty

Hydratace mayenitu při  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  opět znamenala vznik nejstabilnějšího hydrátu vápenato-hlinitých fází tedy  $\text{C}_3\text{AH}_6$  v 80% zastoupení. Jako vedlejší produkt zde opět vzniká  $\text{Al}(\text{OH})_3$  v krystalové struktuře gibbsitu v 7% zastoupení. Vzorek též obsahoval jako v předchozích případech nezreagovaný mayenit a  $\text{C}_3\text{A}$  v zastoupení 10 % resp. 3 %.

## 6 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce zabývající se problematikou hydratace vápenato-hlinitých fází při různých počátečních podmínkách začala samotnou přípravou těchto fází suchou cestou, výpalem vstupních surovin oxidu hlinitého a uhličitanu vápenatého smíchaných ve správném molárním poměru při teplotě slinování specifickou pro každou jednotlivou fázi. Konkrétně se jednalo o tři hlavní fáze, které jsou běžně obsaženy v hlinitanovém cementu, tedy monokalciualuminát (CA), monokalciumdialuminát (CA<sub>2</sub>, grossit) a dodekalkalciumheptaaluminát (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, mayenit). Nejproblematičtější byl výpal mayenitu, který musel být opakovan celkově šestkrát při celkové době slinování 60 hodin a teplotě 1360 °C, při konečné čistotě 93 % a s mírným znečištěním fází C<sub>3</sub>A. Monokalciualuminát musel být vypalován celkově pětkrát při celkové době slinování 55 hodin a při teplotě 1450 °C. Ani v tomto případě fáze nedosáhla úplné čistoty, ale se svou hodnotou 98 % byla stejně jako mayenit označena za dostatečně čistou pro podstoupení dalších laboratorních měření. Jako nejméně problematická se ukázala příprava grossitu, který po 3 výpalech a celkové době slinování při teplotě 1600 °C vykazoval již 100% čistotu.

Kalorimetrická měření hydratačních reakcí byla prováděna při teplotách 20, 30 a 60 °C a potvrdila obecný předpoklad, že se vzrůstající teplotou roste i rychlost hydratace. Byla taktéž potvrzena anomálie u hydratace fáze CA, kdy v případě hydratace této fáze dochází při teplotě 30 °C k výraznému zpomalení hydratační reakce a její rychlost je poté dokonce nižší než při její hydrataci při 20 °C.

Nejreaktivnější fází byl mayenit, který v případě všech teplot reagoval okamžitě po smísení s vodou za vývinu největšího množství tepla ze všech zkoumaných fází. Nejmenší reaktivitu prokázal grossit, jehož hydratace při 20 ani 30 °C prakticky vůbec neprobíhala. K určitému stupni hydratace této fáze došlo až při 60 °C, avšak v porovnání s ostatními fázemi byla jeho reaktivita (porovnáme-li tepelné toky) téměř nulová, respektive asi o 2 řády menší. Kalorimetrická měření také prokázala, že čím byla teplota hydratace nižší, tím docházelo k uvolnění většího množství reakčního tepla, což má souvislost se vznikem produktů, které při té dané teplotě vznikají. Výjimku tvořil grossit, který při této teplotě vůbec nereagoval.

Při teplotě 20 °C jsou hlavními produkty hydratace metastabilní CAH<sub>10</sub> (hlavně u CA, u C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> již méně) a C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> (CA). Další produkty jsou poté C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub>, nestechiometrický hydrát C<sub>3</sub>AH<sub>x</sub> a také Al(OH)<sub>3</sub> ve formě gibbsitu, především tedy v případě mayenitu.

Při teplotě 30 °C výrazně ubývá metastabilního produktu CAH<sub>10</sub>, který se vyskytuje pouze v nepatrném množství u hydratace fáze CA. U této fáze vzniká také jistý podíl nestechiometrického hydrátu C<sub>3</sub>AH<sub>x</sub>. Hlavním hydratačním produktem při této teplotě je však C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> který se hojně při této teplotě vyskytuje jak u mayenitu, tak i u monokalciualuminátu a také gibbsit.

Hydratace při 60 °C se nese v jasném duchu, kterým je vznik hlavního stabilního hydrátu tedy C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> a to v případě všech 3 fází. A to i včetně grossitu, který až při této teplotě zreagoval za vzniku 20% podílu tohoto hydrátu. Zbytek tvořil gibbsit v zastoupení 9 % a bayerit v zastoupení 5 %. V případě ostatních fází tvořil C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> podíl okolo 80 % a zbytek tvořil gibbsit v zastoupení 16 % u monokalciualuminátu a 7 % u mayenitu.

Pro další zkoumání v této problematice, bych navrhoval hydratovat tyto fáze, při dalších teplotách, zejména kolem 20 a 30 °C a za použití hydratačních činidel o různém pH.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ČSN EN 14647 *Hlinitanový cement – Složení, specifikace a kritéria shody*. Praha: Český normalizační institut, 2006. 28 s.
- [2] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1981. 516 s.
- [3] SVOBODA, L. *Stavební hmoty*. 2. přeprac. a dopl. vyd. Bratislava: Jaga, 2007. 400 s. ISBN 978-80-8076-057-1.
- [4] GREGEROVÁ, M. Hlinitanový cement. Technolitologie [online]. 2005. Dostupný z [www:<http://petrol.sci.muni.cz/Technolitologie/skripta/cesky/Technolitologieskripta.htm#\\_Toc93479483>](http://petrol.sci.muni.cz/Technolitologie/skripta/cesky/Technolitologieskripta.htm#_Toc93479483).
- [5] ADÁMEK, J., aj. *Stavební materiály*. Skripta VUT. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 1997. 205 s. ISBN 80-214-0631-3.
- [6] *Beton: Technologie, konstrukce, sanace* [online]. Praha: Česká betonářská společnost, 2007 [cit. 2013-02-19]. ISSN 1213-3116.  
Dostupné z: <http://www.betontks.cz/casopis/2007-3/48.pdf>.
- [7] TAHER, M. A., et al. Factors influencing consistency of strength of high alumina cement. *Construction and Building Materials*. 1996, roč. 10, č. 7, s. 491-500. DOI: 10.1016/0950-0618(96)00014-1.  
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0950061896000141>.
- [8] KLAUS, S.R., J. NEUBAUER a F. GOETZ-NEUNHOEFFER. Hydration kinetics of CA<sub>2</sub> and CA - Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research*. 2013, roč. 43, s. 62-69. ISSN 000888410.1016/j.cemconres.2012.09.005.  
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884612002062>.
- [9] SCRIVENER, K.L., CABIRON, J. L., LETOURNEUX, R. High performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*. 1999, roč. 29, č. 8, s. 1215-1223. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)001039.  
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699001039>.
- [10] TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry*. London: Academic Press, 1990. ISBN 01-268-3900-X
- [11] MYERS, P. *Calcium Aluminate Cements (CAC) - Phases and Structure of Calcium Aluminate Cements*. [online]. 2002, [cit. 2013-02-22]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1635>.
- [12] MYERS, P. *Calcium Aluminate Hydrates - Phases and Structure of Calcium Aluminate Hydrates*. [online]. 2002, [cit. 2013-02-23].  
Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1636>.
- [13] VOHLÍDAL, J. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada, 1999. 647 s. ISBN 80-7169-855-5.
- [14] Havárie v národním podniku MESIT. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2013-04-28]. Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Hav%C3%A1rie\\_v\\_n%C3%A1rodn%C3%ADm\\_podniku\\_MESIT](http://cs.wikipedia.org/wiki/Hav%C3%A1rie_v_n%C3%A1rodn%C3%ADm_podniku_MESIT).

- [15] KOGEL, J.E. *Industrial minerals: commodities, markets, and uses*. 7th ed. Littleton, Colo.: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006, 1548 p. ISBN 978-087-3352-338.
- [16] MYERS, P. *Calcium Aluminate Cements - Hydration of Calcium Aluminate Cements*. [online]. 2002, [cit. 2013-04-24].  
Dostupné z: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1646>>.
- [17] MYERS, P. *Calcium Aluminate Cements - History, Manufacture and Grades of Calcium Aluminate Cements*. [online]. 2002, [cit. 2013-04-24]. Dostupné z: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1634>>.
- [18] STINNESSEN, I., et al. High purity calcium aluminate cements, production and properties. In: Conference on Mineral Dalian. 2002.
- [19] KARAMALIDIS, A.K., DZOMBAK, D.A. *Surface complexation modeling: gibbsite*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010, 294 p. ISBN 978-047-0587-683.
- [20] HAINES, P. *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002, 220 s. ISBN 08-540-4610-0.
- [21] *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 2004. 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
- [22] TA INSTRUMENTS. TAM Air. 2011. Dostupné z: <<http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/TAM%20AIR%20brochure.pdf>>.
- [23] ZHANG, T., et al. Acute toxicity of chlorobenzenes in Tetrahymena: Estimated by microcalorimetry and mechanism. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2012, vol. 33, no. 3, pp. 377-385. DOI: 10.1016/j.etap.2012.01.009.
- [24] KRATOCHVÍL, B., et al. Co nabízí současná RTG strukturní analýza? *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2008, roč. 102, s. 889-901. ISSN 0009-2770.
- [25] VALVODA, V. *Základy strukturní analýzy*. 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, 1992. 489 s. ISBN 80-706-6648-X.
- [26] Databáze PDF. Dostupné z: <<http://www.icdd.com>>.
- [27] HUŠÁK, M. Řešení krystalové struktury z RTG práškových difrakčních dat – nesplnitelný sen nebo každodenní praxe?. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2007, roč. 101, s. 697-705. ISSN 0009-2770.  
Dostupné z: <[http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007\\_09\\_697-705.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_697-705.pdf)>.
- [28] Empyreal. [online]. [cit. 2013-04-30].  
Dostupné z: <<http://www.panalytical.com/Empyreal.htm>>.
- [29] ŠAUMAN, Z. *Maltoviny I*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1993. 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [30] HAVLÍČKOVÁ, J. *Pojiva na bázi hlinitanových cementů a jejich vlastnosti*: Bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 32 s. Vedoucí práce Ing. Klára Burianová.
- [31] RETTEL, A., et al. Investigations on the influence of alumina on the hydration of monocalcium aluminate at different temperatures. *Cement and Concrete Research*. 1993, vol. 23, no. 5, pp. 1056-1064. DOI: 10.1016/0008-8846(93)90165-6.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

CAC	hlinitanový cement
C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CA	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CA <sub>2</sub>	CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CA <sub>6</sub>	CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> AS	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub>
C <sub>4</sub> AF	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>6</sub> A <sub>2</sub> F-C <sub>2</sub> F	6CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> (F,M)S	2CaO·(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,MgO)·SiO <sub>2</sub>
C <sub>6</sub> A <sub>4</sub> (F,M)S	6CaO·4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,MgO)·SiO <sub>2</sub>
CF	CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CT	CaO·TiO <sub>2</sub>
CAH <sub>10</sub>	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
C <sub>3</sub> AH <sub>13</sub>	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·13H <sub>2</sub> O
C <sub>3</sub> AH <sub>19</sub>	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·19H <sub>2</sub> O
C <sub>3</sub> AH <sub>x</sub>	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O
AH <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
XRD	rentgenová difrakční analýza
RTG	rentgenové záření