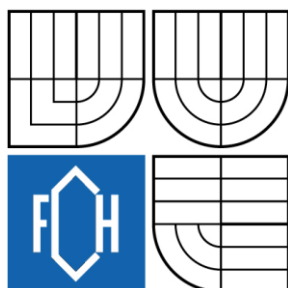


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS CHEMISTRY

APLIKACE METODY SOL-GEL NA SYNTÉZU DIKALCIUMSILIKÁTU A JEHO TUHÝCH ROZTOKŮ

UTILIZATION OF SOL-GEL METHOD FOR PREPARATION OF DICALCIUM SILICATE
AND ITS SOLID SOLUTIONS

DOKTORSKÁ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. JAN BARÁČEK

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

Prof. Ing. MARTIN T. PALOU, Ph.D.

BRNO 2014

ABSTRAKT

Předmětem této disertační práce bylo objasnění reakčního mechanismu, vedoucího k tvorbě dikalciumsilikátu (C_2S), jeho tuhých roztoků a dalších kalcium-fosfát-silikátových fází, při jejich přípravě metodou sol-gel. Jako výchozí látky pro syntézu vzorků byly použity: koloidní SiO_2 (Tosil A), CaO (tetrahydrát dusičnanu vápenatého) a H_3PO_4 (jako zdroj P_2O_5). Byly připraveny série vzorků s různým obsahem P_2O_5 . Pro analýzu Tosilu A a vzorků byly použity metody: DTA/TGA kombinovaná s EGA, XRD a EDS se skenovací elektronovou mikroskopií (SEM).

Je prokázáno, že oxid fosforečný může vstupovat do struktury C_2S a má schopnost tvořit tuhé roztoky a různé kalcium-fosfát-silikátové fáze v soustavě C_2S-C_3P . V závislosti na koncentraci P_2O_5 v reakčních soustavách se formují: larnit ($2CaO \cdot SiO_2$), $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$ a $5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$, jak bylo zjištěno pomocí XRD analýzy. Prvková mikroanalýza prokázala přítomnost epicenter fosforečnanu vápenatého (C_3P) obsahujících SiO_2 , oblastí dikalciumsilikátu (C_2S) s nízkým obsahem P_2O_5 a přechodných oblastí různých kalcium-fosfát-silikátových fází. K tvorbě dvou odlišných epicenter C_2S a C_3P dochází kvůli různé afinitě kyselých oxidů (SiO_2 , P_2O_5) k oxidu bazickému (CaO) během procesu sol-gel. Formování různých kalcium-fosfát-silikátových fází je pak důsledkem difúze P_2O_5 do fáze C_2S a SiO_2 do fáze C_3P .

ABSTRACT

The subject of this doctoral thesis was to elucidate the mechanism of reaction leading to the formation of dicalcium silicate (C_2S), its solid solutions and other phosphatic calcium silicate phases using the sol-gel method of synthesis. SiO_2 (Tosil A), CaO (calcium nitrate tetrahydrate) and H_3PO_4 (as a source of P_2O_5) were used as starting materials. Series of samples with different content of P_2O_5 were synthesized. The characterization of Tosil A and samples was based on the following methods: DTA/TGA and EGA, XRD and SEM and EDS analyses.

It is known, that phosphorous oxide can enter the structure of C_2S and possibly form solid solutions and different phosphatic calcium silicate phases in C_2S-C_3P system. Depending on the P_2O_5 concentration in mixtures, three distinct phases are formed: larnite ($2CaO \cdot SiO_2$), $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$ and $5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$, as detected by XRD. Local microanalysis demonstrated the presence of calcium phosphate epicenters (C_3P) containing SiO_2 , calcium silicate (C_2S) zones with minimum content of P_2O_5 and intermediary areas of various phosphatic calcium silicates. The formation of two distinct islets of C_2S and C_3P is due the affinity of acid oxides (SiO_2 , P_2O_5) towards the basic one (CaO) during the sol-gel process. Then, the formation of various phosphatic calcium silicates results from the diffusion of P_2O_5 and SiO_2 towards calcium silicate and calcium phosphate, respectively.

KLÍČOVÁ SLOVA

masokostní moučka, metoda sol-gel, dikalciumsilikát, tuhý roztok C_2S-C_3P

KEYWORDS

meatbone meal, sol-gel method, dicalcium silicate, solid solution C_2S-C_3P

BARÁČEK, J.: *Aplikace metody sol-gel na syntézu dikalciumsilikátu a jeho tuhých roztoků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 123 s. Vedoucí disertační práce: prof. Ing. Martin T. Palou, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování

Chtěl bych touto cestou poděkovat vedoucímu své disertační práce prof. Ing. Martinu T. Palou, Ph.D. a také prof. Ing. Jaromíru Havlicovi, DrSc. za vedení, inspiraci a cenné rady a doc. Ing. Petru Ptáčkovi, Ph.D. a Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za vstřícnost a přínosné konzultace.

Dále bych rád poděkoval Centru materiálového výzkumu za poskytnutí přístrojového vybavení a v neposlední řadě svým nejbližším za materiální podporu a bezbřehou trpělivost během celého mého studia.

OBSAH

1 ÚVOD	8
1.1 Předmluva.....	8
2 CÍLE PRÁCE.....	9
3 TEORETICKÁ ČÁST	10
3.1 Portlandský slínek	10
3.1.1 Portlandský slínek a slínkové minerály.....	10
3.1.2 Výroba slínku	12
3.1.2.1 Mineralogické složení slínku	14
3.1.3 Paliva používaná při výrobě portlandského slínku.....	16
3.1.3.1 Pevná paliva – uhlí.....	16
3.1.3.2 Kapalná paliva – mazut.....	16
3.1.3.3 Plynná paliva – zemní plyn.....	17
3.1.3.4 Alternativní paliva	17
3.2 Masokostní moučka.....	19
3.2.1 „Šílená“ masokostní moučka.....	19
3.2.2 Masokostní moučka a způsoby jejího využití	20
3.2.2.1 Spalování masokostní moučky	21
3.2.3 Vliv P_2O_5 na formování slínkových minerálů.....	22
3.2.4 Vliv P_2O_5 na vlastnosti portlandského cementu.....	23
3.3 Metoda sol-gel.....	24
3.3.1 Klíčové pojmy z koloidní chemie	24
3.3.1.1 Právý roztok.....	24
3.3.1.2 Koloidní roztok.....	24
3.3.1.3 Sol.....	25
3.3.1.4 Stabilizace koloidních částic.....	25
3.3.1.5 Gel.....	25
3.3.1.6 Xerogel.....	26
3.3.2 Definice metody sol-gel	26
3.3.2.1 Postupy vycházející z alkoxidů.....	26
3.3.2.2 Postupy využívající stabilizovaných solů	28
3.3.3 Výchozí látky pro metodu sol-gel	29
3.3.3.1 Alkoxidy	29
3.3.3.2 Stabilizované soly	29
3.3.3.3 Rozpouštědla a jiné chemikálie	30
3.4 Základy metody sol-gel	30
3.4.1 Příprava solů.....	30
3.4.2 Transformace solu v gel	31
3.4.3 Vysušení gelu na xerogel	32
3.4.4 Tepelné zpracování xerogelu.....	33
3.4.5 Výhody metody sol-gel	33
3.4.6 Nevýhody metody sol-gel	34
3.4.7 Výroba materiálů metodou sol-gel v současnosti.....	34

3.5	Dikalciumsilikát	36
3.5.1	Larnit	37
3.5.2	Syntéza larnitu	38
3.5.3	Syntéza larnitu metodou sol-gel	38
3.5.3.1	Výhody a nevýhody syntézy larnitu metodou sol-gel	39
3.5.4	Tosil – prekurzor pro syntézu larnitu metodou sol-gel	39
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	41
4.1	Vhodné instrumentální metody	41
4.1.1	Diferenční termická analýza (DTA)	41
4.1.2	Termogravimetrická analýza (TGA)	41
4.1.3	Infračervená spektrometrie (FTIR)	42
4.1.4	Prášková rentgenová difrakční analýza (XRD)	44
4.1.4.1	Rietveldova metoda vypřesňování strukturního modelu	47
4.1.5	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	47
4.1.5.1	Energodisperzní analýza (EDS)	49
4.2	Analýza použitého solu	50
4.2.1	Termické analýzy Tosilu A	50
4.3	Chemické složení syntetizovaných vzorků	53
4.4	Syntéza čistého β -C ₂ S metodou sol-gel	55
4.5	Syntéza C ₂ S substituovaného P ₂ O ₅ metodou sol-gel	55
4.6	Syntéza tuhých roztoků C ₂ S–C ₃ P metodou sol-gel	57
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	59
5.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD) vzorků čistého β -C ₂ S	59
5.1.1	Vliv zvýšené teploty při přípravě gelu	60
5.1.2	Vliv teploty termické úpravy xerogelu	60
5.1.3	Zdroj volného vápna	63
5.2	Rentgenová difrakční analýza (XRD) vzorků C ₂ S substituovaného P ₂ O ₅	65
5.2.1	Vliv substituce 0–10 hmot. % SiO ₂ v C ₂ S a možnost eliminace nežádoucích fází následnou termickou úpravou	65
5.2.2	Vliv teploty termické úpravy xerogelu C ₂ S substituovaného P ₂ O ₅	70
5.2.3	Vliv 10 % nadbytku Tosilu A na soustavu C ₂ S substituovaného P ₂ O ₅	71
5.2.4	Vliv substituce 10–20 hmot. % SiO ₂ v C ₂ S	74
5.2.5	Vliv použitého rozpouštědla na složení produktu	77
5.3	Rentgenová difrakční analýza (XRD) tuhých roztoků C ₂ S–C ₃ P	80
5.4	Kvantitativní XRD analýza pomocí Rietveldovy metody	83
5.5	Studium topografie povrchu a prvkové mapování	86
5.5.1	Vzorek 0, $x = 0,00$	89
5.5.2	Vzorek 1, $x = 0,10$	90
5.5.3	Vzorek 2, $x = 0,15$	94
5.5.4	Vzorek 3, $x = 0,20$	96
5.5.5	Vzorek 4, $x = 0,25$	100
5.5.6	Vzorek 5, $x = 0,30$	103
5.5.7	Vzorek 6, $x = 0,40$	106

6 ZÁVĚR	112
7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	115
8 SEZNAM NÁZVŮ MINERÁLŮ.....	117
9 SEZNAM POUŽITÝCH PRAMENŮ	118

1 ÚVOD

1.1 Předmluva

Fosfor mě fascinoval už od mých středoškolských studií. Nejen pro své „zrození“ v alchymistické dílně, kde poprvé spatřil světlo světa v elementární podobě a pro tajemné světélkování ve tmě si vysloužil jméno phosphorus („světloňoš“)¹. Fosfor je totiž ve formě biogenních sloučenin nedílnou součástí těl všech živých organismů na této planetě a bez mnohých jeho průmyslově vyráběných sloučenin si náš život už snad ani nedokážeme představit. Jako biogenní prvek je obsažen v klíčových makromolekulách (DNA, RNA) a buněčných strukturách, ve formě makroergických sloučenin (ATP, GTP, fosfoenolpyruvát) zajišťuje fungování metabolických drah, jeho anorganické sloučeniny tvoří minerální složku našich kostí (hydroxylapatit, dahllit) a zubní skloviny (fluorapatit)...

Samotná šíře záběru chemie vázaného fosforu je pozoruhodná. Zahrnuje tak rozdílné produkty jako jsou detergenty a čisticí prostředky, tavicí soli a přísady pro potravinářský a kosmetický průmysl, průmyslová hnojiva, technické kyseliny a jejich soli, pesticidy i extrémně toxické sloučeniny zneužitelné jako bojové chemické látky.

S fosforem a jeho sloučeninami se sekáváme i v tak zdánlivě nesouvisející oblasti, jakou je produkce portlandského slínku. Jemně mletý portlandský slínek spolu s regulátorem tuhnutí tvoří portlandský cement, nepostradatelnou složku nejužívanějšího anorganického konstrukčního materiálu – betonu. Oxid fosforečný (P_2O_5) objevující se ve slínku byl po léta cementáři považován za nevídaného „vetřelce“, kterého je třeba držet v určitých mezích, ale dále mu není nutné věnovat větší pozornost. Změna tohoto postoje nastala až s rozšiřujícím se spalováním masokostní moučky v cementářských pecích, kdy se zvýšený obsah P_2O_5 pocházející z popela tohoto alternativního paliva promítá do složení a vlastností vystupujícího portlandského slínku.

Pohled na P_2O_5 jako na „vetřelce“ ovlivňujícího formování slínkových minerálů (zvláště pak alitu a belitu) je jen jedním, omezujícím pohledem na problematiku P_2O_5 v portlandském slínku. V obecné rovině se při vstupování P_2O_5 do belitu dostáváme na pole tuhých roztoků na bázi C_2S-C_3P . Co se z pohledu cementářů jeví jako nežádoucí produkty substituce části SiO_2 v belitu oxidem fosforečným, může být zajímavými produkty pro obor biokeramiky. Význam materiálů na bázi substituovaného hydroxylapatitu a obdobných materiálů v současnosti vzrůstá, akcelerován poptávkou medicíny po vhodných biokompatibilních materiálech.

At' už se přikloníme na stranu cementářů nebo vědců, zabývajících se syntézou biokeramických materiálů, je zřejmé, že oblast tuhých roztoků na bázi C_2S-C_3P je vysoce zajímavá. Její zkoumání a obecně porozumění procesům, které se uplatňují při formování těchto materiálů, ruku v ruce se schopností je syntetizovat, má velký potenciál a praktický význam.

2 CÍLE PRÁCE

Tato disertační práce je zaměřena na studium mechanismu tvorby dikalciumsilikátu (C_2S) a jeho tuhých roztoků v přítomnosti P_2O_5 připravených metodou sol-gel. Pro práci byly vytyčeny následující cíle:

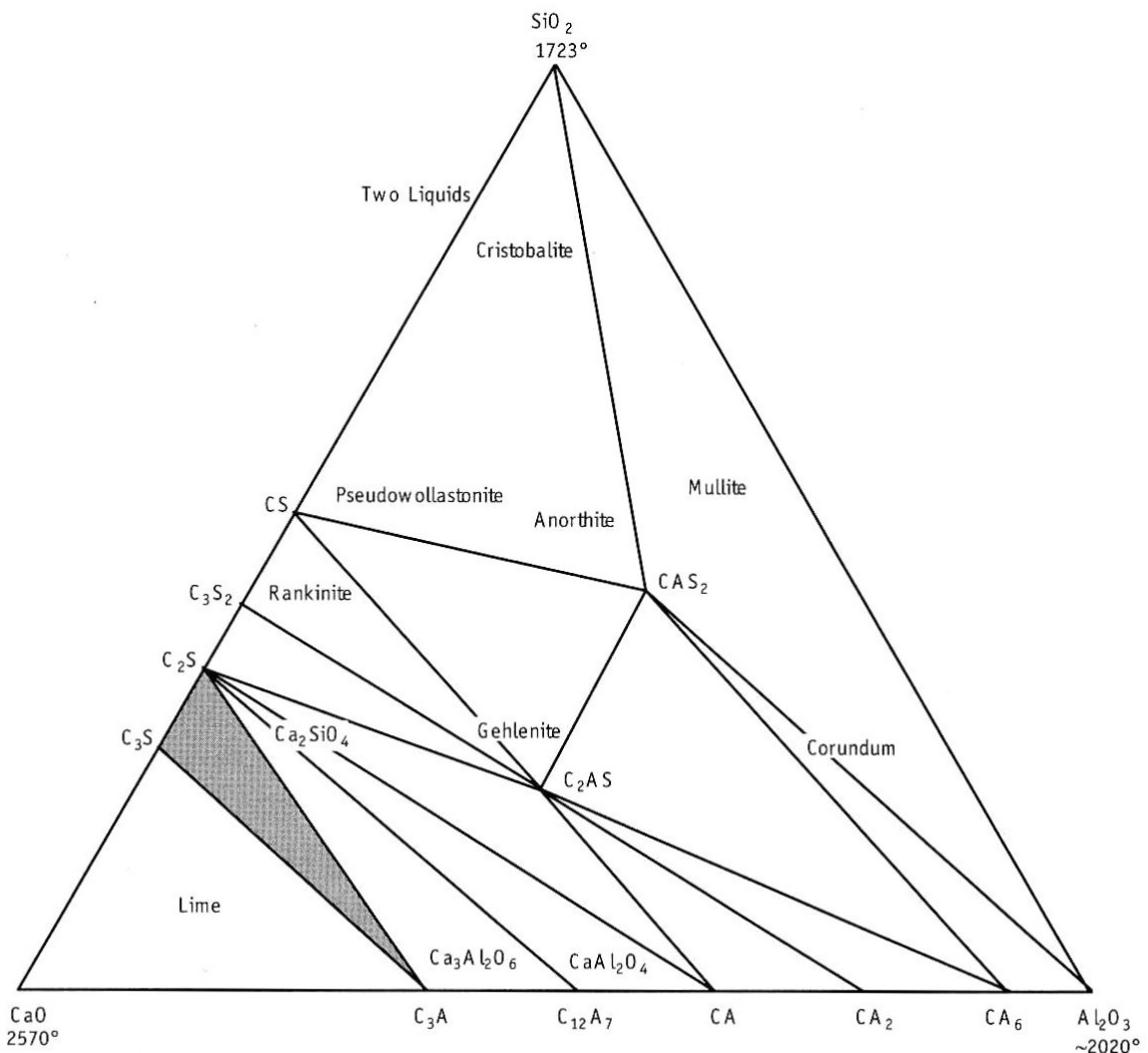
- optimalizace metody sol-gel za účelem syntézy C_2S a jeho tuhých roztoků
- studium reaktivity C_2S v přítomnosti P_2O_5
- studium tuhých roztoků v soustavě C_2S-C_3P s možností identifikace nových fází

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Portlandský slínek

3.1.1 Portlandský slínek a slínkové minerály

Portlandský slínek, jedna ze dvou hlavních složek portlandského cementu, je produktem výpalu surovinové moučky, obsahující vhodný poměr čtyř hlavních oxidů – CaO, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. Druhou složkou je síran vápenatý ve formě sádrovce (CaSO₄·2H₂O), hemihydrátu (CaSO₄·1/2H₂O), anhydritu (CaSO₄) nebo jejich směsi.²



Obr. 1: Oblast koexistence C₃S–C₂S–C₃A v ternárním fázovém diagramu SiO₂–CaO–Al₂O₃³

Surovinová moučka se může skládat z vápence, který do směsi vnáší CaO, z jílu nebo lupku, které vnášejí SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃, a případných korekčních přísad pro dosažení správných poměrů oxidů. Některé přírodní křemičité vápence obsahují SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ v takovém poměru, že je možné z nich portlandský slínek pálit pouze po drobných korekcích. V takovém případě se jako korekčních přísad používá písku (SiO₂), bauxitu (zdroj Al₂O₃) nebo oxidu železitého (Fe₂O₃). Po optimalizaci poměru čtyř hlavních oxidů se ještě výrobci portlandského cementu musejí vyrovnat s příměsemi a nečistotami v surovinách, vedoucích v průběhu výpalu k tvorbě více či méně žádaných fází, které mohou v některých případech ovlivnit hydratační vlastnosti vyráběného portlandského slínku.²

Slínek portlandského cementu se vyznačuje poměrně variabilním chemickým i fázovým složením. Obsah hlavních oxidů (CaO, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃) dosahuje 87–97 hmot. %. Další, již minoritní oxidy, jsou zastoupeny podle druhu použitých surovinových složek. Chemické složení portlandského slínku se pohybuje v následujících mezích:^{4, 5}

Tab. 1:

Chemické složení portlandského slínku [hmot. %]	
složka	obsah
CaO	61,0–68,0
SiO ₂	20,0–24,0
Al ₂ O ₃	4,0–8,0
Fe ₂ O ₃	2,0–4,0
MgO	0,5–4,5
Na ₂ O, K ₂ O	0,8–1,5
SO ₃	0,2–1,0
TiO ₂	0,1–0,5
P ₂ O ₅	0,1–0,3

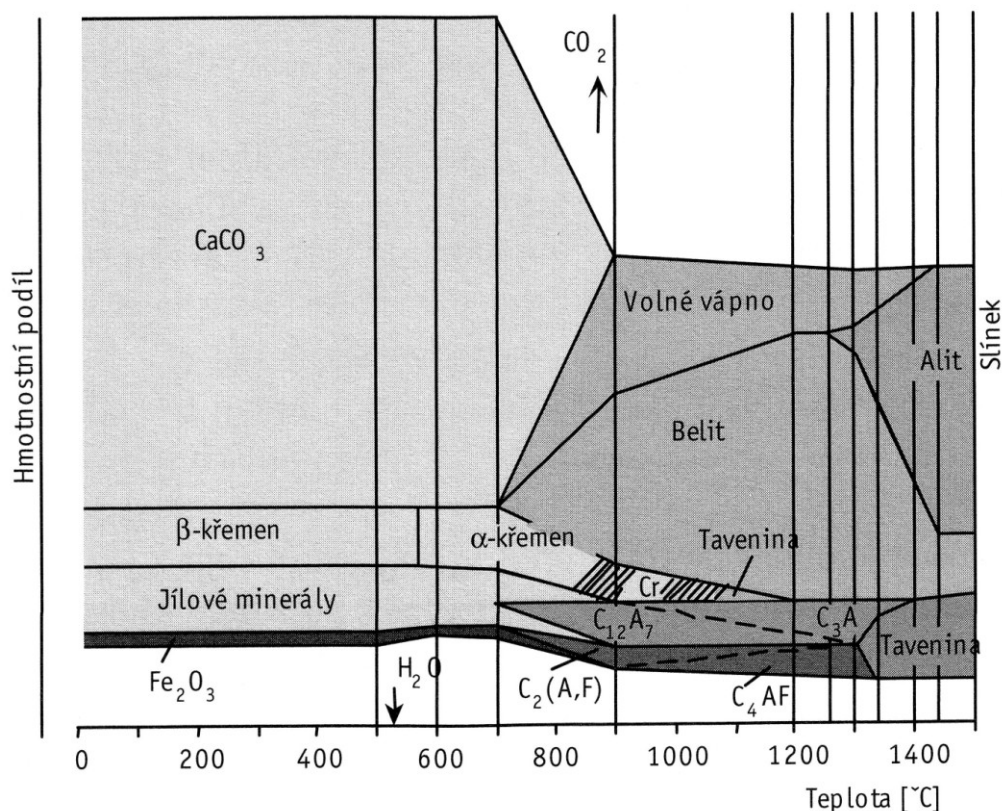
3.1.2 Výroba slínku

Portlandský slínek je výsledným produktem komplexní technologie, která převádí výpalem směs surovin na kalcium-silikátové a kalcium-aluminátové/ferritové fáze. Palivo použité při výpalu v cementářské peci, resp. v palivu přítomné nečistoty, je také třeba vzít v úvahu. Jedná se především o obsah síry a popelovin. Zejména síra může tvořit snadno rozpustné sloučeniny s alkáliemi.

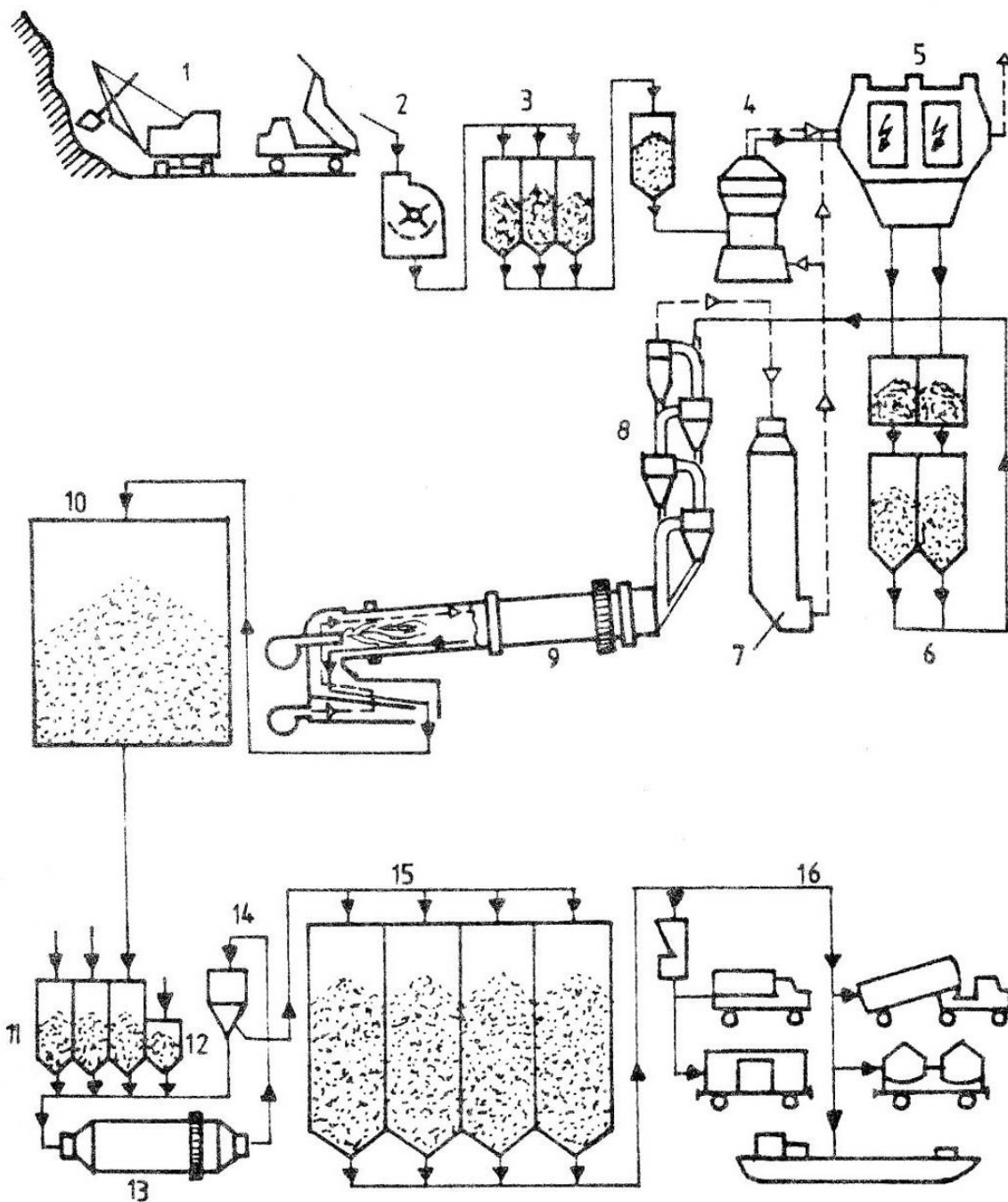
Z hlediska složení je výsledný portlandský slínek, který vychází z rotační pece, směsí dvou krystalických silikátových fází, C_3S a C_2S , intersticiální, do jisté míry též krystalické fáze, obsahující především C_3A a C_4AF a nečistot jako je periklas (MgO), mrtvě pálené vápno (CaO) a sírany alkalických kovů.²

Aby došlo ke stabilizaci silikátových fází v jejich reaktivních formách, je třeba slínek po výpalu ve slinovací zóně rotační pece velmi rychle ochladit, a tak zafixovat fáze v jejich vysokoteplotní formě. Významný vliv na hydraulické vlastnosti slínku má jeho mikrostruktura po ochlazení.

Role přítomnosti Al_2O_3 a Fe_2O_3 spočívá ve snížení teplot nutných pro výpal portlandského slínku. Aluminátové a ferritové fáze se v průběhu slinování taví a přítomnost této tekuté fáze značně snižuje teplotu tvorby C_3S ; umožňuje iontům Ca^{2+} rychleji difundovat do vznikající fáze C_2S .



Obr. 2: Vznik hlavních složek slínku v závislosti na teplotě výpalu⁶



Obr. 3: Schéma výroby slínku suchou technologií:⁷

1 – těžba surovin, 2 – drtič, 3 – zásobník, 4 – oběhová surovin. mlýnice, 5 – třídič, 6 – homogenizační sila, 7 – kondenz. systém spalných plynů, 8 – systém disperz. výměníků, 9 – rotační pec, 10 – sklad slínku, 11 – sila pro přísady ke slínku (granulovaná struska, el. popílek, tras), 12 – silo pro sádrovec, 13 – oběhová mlýnice, 14 – třídič, 15 – expedice cementu.

3.1.2.1 Mineralogické složení slínku

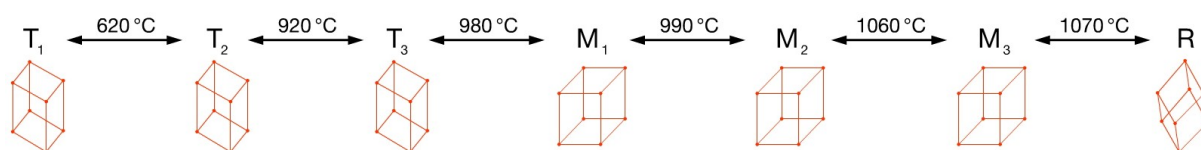
Portlandský slínek je komplexní vícefázový materiál a jeho vlastnosti nezávisí pouze na chemickém složení výchozí surovinové moučky, ale také na technologii slinování. Dva slínky mající stejné chemické složení mohou mít značně odlišnou mikrostrukturu. Jejich hydraulické vlastnosti ovlivňuje kromě fázového složení také velikost krystalů.

Portlandský slínek je hydraulická látka, která musí sestávat nejméně ze dvou třetin hmotnosti z křemičitanů vápenatých ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ a $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Ve zbytku jsou pak obsaženy slínkové fáze obsahující hliník a železo a jiné sloučeniny. Hmotnostní podíl CaO/SiO_2 nesmí být menší než 2,0. Obsah oxidu hořečnatého (MgO) nesmí být větší než 5 % hmotnosti.⁸

Hlavní složkou portlandského slínku je alit, který tvoří zpravidla více než 60 % jeho hmotnosti. Je to v podstatě trikalciumsilikát (C_3S) s určitým podílem Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 a dalších složek ve formě tuhých roztoků v jeho struktuře.

C_3S je stabilní sloučeninou v rozmezí teplot 1 250–1 900 °C. Přes tuto skutečnost může být i za normální teploty stabilní sloučeninou, jako je tomu ve slínku, v důsledku přítomnosti cizích iontů (Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) a při velmi nízkém obsahu K^+ a Na^+ v jeho struktuře.⁴

Alit se vyznačuje výraznou polymorfií. Dosud bylo prokázáno sedm alotropických modifikací (forem) alitu, z toho tři monoklinické, tři triklinické a jedna trigonální. Přeměnu jednotlivých modifikací (forem) C_3S v závislosti na teplotě lze znázornit následujícím schématem:^{9, 10}



V průmyslově vyráběných slínkách je alit přítomen zpravidla ve formě M_1 a M_3 , výjimečně i jako T_3 .¹¹ Pro stabilizaci jednotlivých modifikací alitu je rozhodující vzájemný poměr procesů nukleace a krystalizace C_3S a obsah minoritních oxidů v tavenině.^{12, 13}

Druhým z dvojice kalciumsilikátů portlandského slínku je belit. Dosud bylo identifikováno pět krystalových modifikací (forem) belitu: α (hexagonální), α'_H (ortorombická), α'_L (ortorombická), β (monoklinická) a γ (ortorombická).¹⁴ V průmyslově vyráběném slínku je možný výskyt všech těchto forem, zpravidla však dominuje $\beta\text{-C}_2\text{S}$, obsahující ve formě tuhého roztoku další složky (především Fe_2O_3). Při stabilizaci jednotlivých modifikací hraje roli druh a množství vedlejších oxidů, teplota výpalu a rychlost chlazení.

$\beta\text{-C}_2\text{S}$ je metastabilní a v běžném portlandském slínku je proti transformaci na nežádoucí γ modifikaci stabilizován tuhými roztoky.¹⁵

C_3A fáze se může v závislosti na množství obsažených nečistot ve formě Na^+ a K^+ iontů vyskytovat v různých polymorfních modifikacích. Obecně je C_3A obsažený v portlandském slínku považován za směs kubické a ortorombické formy. Ať už je forma C_3A v portlandském slínku kubická, ortorombická nebo se jedná o směs obou, je obsah této fáze důležitým faktorem, který ovlivňuje reologii cementové pasty v průběhu hydratace, zvláště u směsi s nízkým vodním součinitelem v přítomnosti superplastifikátorů.

Další z aluminátových fází portlandského slínku, C_4AF , je ve skutečnosti tuhý roztok fází C_2A a C_2F , ve kterém je molární poměr A/F ve většině případů blízko 1. V některých případech však může být v C_4AF vyšší obsah C_2A nebo C_2F , případně může obsahovat krystaly C_6A_2F . Všechny tyto případy mohou ovlivňovat průběh hydratace cementu.²

Tab. 2:

Obsah hlavních minerálů v portlandském slínku ⁵				
složka	zkrácené označení	obsah [hmot. %]		
		minimální	střední hodnota	maximální
trikalciumsilikát (alit)	C_3S	45,0	63,0	80,0
dikalciumsilikát (belit)	C_2S	5,0	20,0	32,0
trikalciumaluminát	C_3A	4,0	8,0	16,0
kalciumaluminátferit	$C_2(A,F)$	3,0	7,0	12,0
volný CaO	C_V	0,1	1,0	3,0
volný MgO (periklas)	M_V	0,5	1,5	4,5

3.1.3 Paliva používaná při výrobě portlandského slínku

Celosvětová roční produkce cementu v současnosti představuje více než 1,1 miliardy tun. Na výrobu jedné tuny portlandského cementu typu I se spotřebuje přibližně 1 600 kg vápence, 270 kg dalších korekčních surovin, 60 kg sádrovce, 4 226 GJ tepelné energie a 318 MJ elektrické energie. Přitom se do ovzduší uvolní 355 kg CO₂.¹⁶

Průmyslová výroba cementu spotřebuje značné množství elektrické energie i výrazné objemy paliva. Palivo je spotřebovááno převážně k výpalu surovinové směsi, ale také k sušení suroviny, uhlí, předehřívání mazutu a k dalším procesům. Pro dosažení vysokých teplot, potřebných k výpalu surovinové směsi, se palivo spaluje přímo v pecích, do kterých se současně přivádí vzduch nezbytný k hoření.

Používaná paliva můžeme rozdělit do tří skupin podle skupenství.

3.1.3.1 Pevná paliva – uhlí

Pevná paliva dosud používaná pro výpal surovinové moučky v rotačních pecích jsou zpravidla směsi hnědého a černého uhlí. Měrná výhřevnost této směsi má být vyšší než 21 MJ·kg⁻¹ paliva, obsah popelovin do 15 % a obsah těkavých látek v rozmezí 20–30 %.

Pevná paliva je nutné před vlastním spalováním vysušit, aby vlhkost u černého uhlí dosahovala max. 2 % a u hnědého byla do 10 %. Směs obou paliv musí být také pomleta na požadovanou velikost částic.

3.1.3.2 Kapalná paliva – mazut

Hlavním zástupcem kapalných paliv je mazut, který se získává destilací ropy. Měrná výhřevnost mazutu se pohybuje v rozmezí 40–42 MJ·kg⁻¹.

V porovnání s tuhými palivy přináší použití mazutu pro výpal slínku tyto výhody:

- nepotřebuje zvláštní skladovací plochy – do cementárny je dopravován v cisternách a tam je přečerpáván do velkoobjemových zásobníků
- doprava v areálu provozu je jednoduchá a čistá – pomocí potrubí
- regulace procesu výpalu je snazší – umožňuje vyšší mechanizaci a snižuje nároky na pracovní sílu
- při spalování mazutu vzniká jen nepatrné množství popela (asi 0,5 hmot. %)

Použití mazutu je však spojeno i s určitými nevýhodami:

- obsahuje uhlovodíky, které jsou za běžných teplot pevné – proto se přečerpává a rozvádí při 50–70 °C a před spalováním se ohřívá na cca 140 °C, což zvyšuje nároky na tepelnou energii asi o 10 %
- obsahuje síru (do 4 hmot. %) – společně s alkáliemi omezuje životnost vyzdívky a dalších komponent výrobního zařízení
- nižší rychlost spalování a sálavost plamene v porovnání s pevnými palivy – proto je spotřeba tepla až o 10 % vyšší
- vyšší cena v porovnání s pevnými palivy – důraz na ekonomické vedení spalovacího procesu

3.1.3.3 Plyná paliva – zemní plyn

Typickým představitelem plyných paliv je zemní plyn. Jeho hlavní složkou je metan, který spolu s dalšími uhlovodíky tvoří až 98 % zemního plynu. Měrná výhřevnost kolísá zpravidla v rozmezí 33–38 MJ·Nm⁻³.

V porovnání s ostatními palivy se zemní plyn vyznačuje těmito výhodami:

- nevyžaduje zvláštní úpravu před spalováním, což snižuje investiční a výrobní náklady
- zjednodušuje řízení technologického procesu a tím usnadňuje automatizaci rotační pece
- umožňuje produkci kvalitního slínku stejnoměrného mineralogického složení
- při použití zemního plynu se měrná spotřeba tepla a elektrické energie na výrobu 1 tuny cementu sníží o 7–10 % v porovnání s tuhým palivem, protože odpadají nároky na sušení a mletí tuhého paliva nebo předehřívání mazutu, včetně ztrát při přepravě a skladování paliva

3.1.3.4 Alternativní paliva

Cementářský průmysl je nezanedbatelným přirozeným zpracovatelem odpadů. Tyto odpady, resp. druhotné suroviny se v cementářském průmyslu využívají v zásadě trojím způsobem. Některé odpadní produkty je možné použít jako výchozí suroviny nebo korekční složky pro výrobu slínku (slévárenský písek, vysokoteplotní popílek, fluidní popílký, ocelárenská a vysokopeční struska, energosádovec). Nejrůznější druhotné suroviny mohou být využity také jako příměsi při výrobě směsných cementů. A do třetice je možné používat spalitelné odpady (papír, komunální odpad, pneumatiky nebo masokostní moučku) jako alternativní palivo.¹⁷

V současnosti se v cementářském průmyslu nahrazuje asi 8 % fosilních paliv palivy alternativními. Cementářská rotační pec s disperzními výměníky tepla představuje vysoce účinný a spolehlivý systém pro zachycení emisí plyných i tuhých škodlivin, které jsou součástí kouřových plynů při zpracování a spalování nejrůznějších materiálů. Přesto je při výběru alternativních paliv nezbytné se vyhnout organickým materiálům obsahujícím pesticidy, biologicky aktivním nebo radioaktivním materiálům a chemikáliím (např. chlorovaným uhlovodíkům).

Výhody spalování alternativních paliv v rotačních cementářských pecích:¹⁶

- vysoká spalovací teplota, dostatečná doba prodlevy materiálu a oxidační atmosféra je zárukou dokonalého rozkladu organických látek na vodní páru a oxid uhličitý
- nevratná fixace kovových prvků do krystalické struktury portlandského slínku
- nevznikají žádné kapalně ani tuhé produkty (odpady z odpadů)
- spaliny se promísí s velmi jemně mletou surovinovou moučkou a tím dochází k zachycení oxidů síry a k jejich přeměně na neškodný síran vápenatý
- ušetří se neobnovitelné zdroje fosilních paliv
- snižují se náklady na stavbu spaloven a zabezpečených skládek

V českých a moravských cementárnách se zatím úspěšně ve větší míře spalují: ¹⁸

- použité pneumatiky
- upotřebené oleje a kapalná paliva
- kapalně odpady ze zpracování ropy a uhlí
- odpady ze zpracování dřeva, celulózy a papíru
- textilní odpady a odpady z kožedělného průmyslu
- odpadní plasty, obaly, filtrační materiály
- kaly z čistíren odpadních vod
- vytríděné spalitelné složky komunálního odpadu
- masokostní moučka (MKM)
- tuhé alternativní palivo (TAP)
- odpady z organických a anorganických chemických procesů
- odpady ze zemědělství, zahradnictví, lesnictví, zpracování potravin
- palivo KORMUL – hnědouhelné multiprachy a kaly z rafinace ropy
- palivo PALOZO – dřevo, plasty, textil, papír, drcené pneumatiky, pryž

Tab. 3:

Příklady použití alternativních paliv ve vybraných cementárnách v České republice ¹⁹		
cementárna	lokace	spalovaný odpad
Českomoravský cement, a. s.	Radotín	MKM, TAP, vlastní odpady (mazací tuky, řezné emulze, filtrační textilie, izolační a teplonosné oleje), zemina kontaminovaná ropnými látkami
Českomoravský cement, a. s.	Mokrá	hořlavé kapalně odpady, pneumatiky, TAP, regenerované aditivní oleje, tuhá paliva z destilace ropy
Lafarge Cement, a. s.	Čížkovice	MKM, kafilerní tuk, TAP, topná tuhá směs (dřevo, plasty, textil, papír, pryž), pneumatiky, lipix, upotřebené oleje s PCB, KORMUL, vlastní odpady
Českomoravské vápno, s. r. o.	Mokrá	regenerované aditivní oleje, TAP
Cement Hranice, a. s.	Hranice	PALOZO (dřevo, plasty, textil, papír, pryž, pneumatiky)
Holcim (Česko), a. s.	Prachovice	TAP

3.2 Masokostní moučka

3.2.1 „Šílená“ masokostní moučka

Na počátku devadesátých let propukla v Evropě nevídaná hysterie. Její příčinou byla medializace prudkého nárůstu potvrzených případů onemocnění BSE u skotu, prezentovaného jako „nemoc šílených krav“ a zvláště pak (často zveličovaná) rizika vyplývající z konzumace masa nakažených zvířat pro člověka.

V důsledku této mediální kampaně se evropské hovězí maso stalo načas prakticky neprodejným. Otazník visel i nad dalšími potravinářskými produkty obsahujícími hovězí tkáň. Odpovědná místa Evropské unie zareagovala na problém „nemoci šílených krav“ s trestuhodným zpožděním (ve Velké Británii epidemie BSE propukla již v polovině 80. let). Byla aplikována drastická veterinárně hygienická opatření, spočívající v plošném vybíjení stád skotu, byť jen při podezření na toto onemocnění. Těla usmrcených zvířat byla likvidována jako zvláště nebezpečný odpad.

Za původce celého problému byla označena masokostní moučka, resp. její plošné zkrmování skotu. Jakkoli nepřírozené a morálně pochybené se nám s odstupem času krmení skotu bílkovinným materiálem z těl přežvýkavců jeví, v zemích EU šlo o zavedenou praxi. Zmíněná praxe spolu s nedostatečnou tepelně tlakovou úpravou jatečných odpadů a kadaverů, obsahujících pravděpodobně priony ovčí klusavky, stála u zrodu celé epidemie. Přestože byly popsány případy, kdy došlo k propuknutí BSE u zvířat, která nebyla s masokostní moučkou v kontaktu, je dnes priony kontaminovaná masokostní moučka obecně považována za příčinu takto masivního rozšíření této nebezpečné choroby ohrožující i člověka.

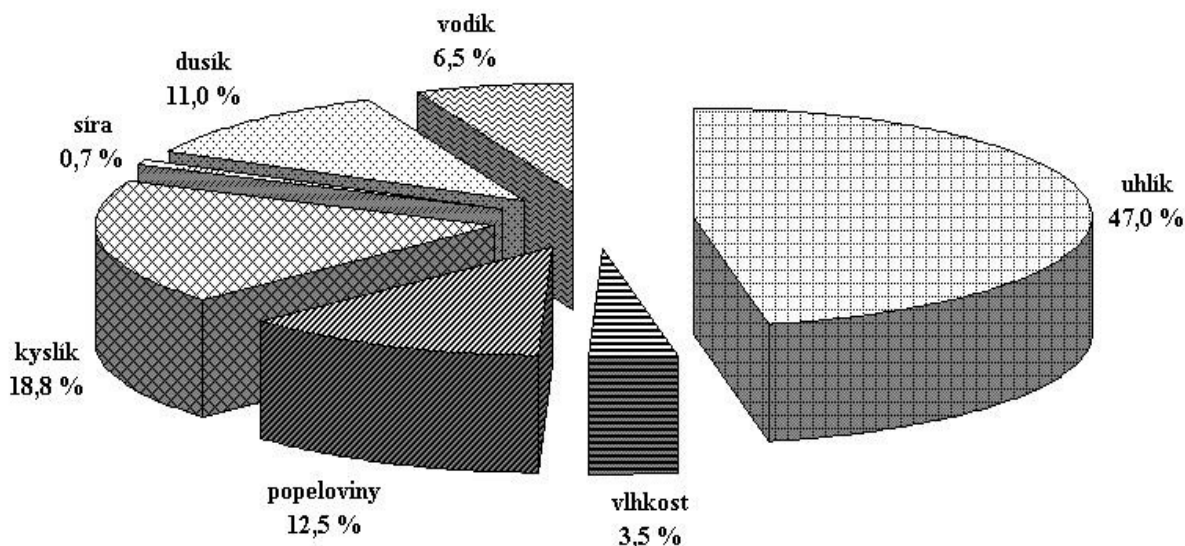
Masokostní moučka byla sérií závazných právních předpisů postupně v celé Evropské unii zcela vyřazena z krmivářského využití při výživě hospodářských zvířat.^{20, 21} Také bylo zásadně omezeno její použití ke hnojení a kompostování. Z donedávna ceněné suroviny se tak stal problematický odpad. Kafilerní a veterinárně sanační provozy EU přitom každý rok vychrlí kolem 3 000 000 tun tohoto materiálu.²² Bylo třeba hledat nová, bezpečná a ekologická využití této sekundární suroviny, která by smysluplným (ekonomicky zajímavým) způsobem zhodnotila její potenciál.

3.2.2 Masokostní moučka a způsoby jejího využití

Podstatou kafilerního zpracování živočišného konfiskátu je tepelně tlaková sterilizace (likvidace sporogenních původců nákaz), vysušení vzniklého materiálu odpařením vody, oddělení tukové a proteinové fáze lisováním, extrakcí, popř. jiným způsobem a úprava vzniklých produktů.²³

Vyrobený sypký proteinový koncentrát – masokostní moučka – byl určen k využití ve výživě masožravých a všežravých zvířat jako přírodní zdroj bílkovin a minerálů, vyrobený tuk k technickému zpracování (výroba mýdla apod.).

Složení masokostní moučky kolísá podle podílu svalových částí a jiných složek (tuku a kostí) v počáteční surovině (Obr. 4). Z živin moučka obsahuje především kvalitní, dobře stravitelné bílkoviny (48–62 hmot. %). Tepelným zpracováním však dochází k rozkladu některých aminokyselin, hlavně lysinu. Masokostní moučka obsahuje také 8–18 hmot. % tuku. Čím méně tuku, tím je moučka trvanlivější.



Obr. 4: Složení masokostní moučky ze směsného veterinárně sanačního odpadu

Se vstupem do EU pro nás začalo platit v plné šíři také nařízení Evropského parlamentu a Rady evropského společenství č. 1774/2002, kterým se stanoví hygienická pravidla týkající se vedlejších živočišných produktů, které nejsou určeny k lidské spotřebě. V souladu s tímto nařízením se vedlejší živočišné produkty dělí do tří kategorií podle nebezpečnosti (1. = určeno k likvidaci, 2. = neurčeno k výživě zvířat, 3. = neurčeno k lidské spotřebě).

V závislosti na této klasifikaci je masokostní moučka, pocházející z materiálů 1. kategorie, určena k likvidaci spaláním nebo ke skládkování. Masokostní moučky vzniklé zpracováním materiálů 2. nebo 3. kategorie je možné využívat jako organická hnojiva nebo prostředky pro zlepšení půdy a na výrobu kompostu, bioplynu a zbytků rozkladu s následným možným využitím k aplikaci do půdy.

3.2.2.1 Spalování masokostní moučky

Masokostní moučku je nejvhodnější spalovat spolu s dalšími materiály při produkci elektřiny nebo při výrobě cementu.

Spalovací procesy bezpečně zajistí destrukci jakýchkoli nositelů nákazy, proto je spalování vhodné i pro likvidaci masokostní moučky z asanačních provozů se zvláštním režimem, kde jsou zpracovávány odpady podezřelé z přítomnosti infekčních chorob nebo původců BSE.

Spalování v cementářských pecích se v současné době jeví jako optimální způsob využívání a zároveň zneškodňování uvedených produktů.²⁴

Výhřevnost masokostní moučky se pohybuje mezi 15 a 25 MJ·kg⁻¹. Palivovými vlastnostmi je masokostní moučka srovnatelná s hnědým uhlím. Má však vyšší obsah fosforu, dusíku a chloru.

Obsah stopových prvků v masokostní moučce je srovnatelný s obsahem těchto prvků v uhlí nebo i nižší. Z toho je možné usuzovat, že se emise stopových prvků vznikající při spoluspalování masokostní moučky v cementářských pecích výrazněji nezmění.

Zaznívají však i opačné názory, poukazující na vysoké obsahy organicky vázaného dusíku v masokostních moučkách, nejvíce v podobě aminoskupin na bílkovinných substrátech. Aminový dusík je při zahřívání primárně uvolňován jako amoniak, který však může být ve spalovacích zařízeních ve větší míře oxidován až na NO_x. Pokud je spalovací proces veden jako spoluspalování, např. v cementářské peci, může být vlivem vysoké teploty i podíl vzniklých NO_x relativně vysoký.

Minerální složka masokostní moučky je tvořena převážně fosforečnanem vápenatým (hydroxylapatitem) a je jen otázkou poměrného zastoupení masokostní moučky v palivu, nakolik může tato komponenta ovlivnit kvalitu produkovaného slínku. V každém případě je však tento biologicky cenný fosfor ztracen pro aktivní zemědělské využití.²⁵

3.2.3 Vliv P_2O_5 na formování slínkových minerálů

Vliv P_2O_5 nebo fosforečnanu vápenatého ($Ca_3(PO_4)_2$) na reaktivitu a palitelnost cementářské surovinové moučky byl v uplynulých deseti letech intenzivně zkoumán.^{26, 27, 28, 29} Hlavním impulzem, který podnítl zájem cementářského průmyslu i akademických institucí o tuto oblast, byla problematika využívání masokostní moučky jako alternativního paliva. Spoluspalování masokostní moučky při výrobě portlandského slínku je nepochybně atraktivní koncept, protože využívá jak organickou složku této sekundární suroviny (jako zdroj energie), tak složku anorganickou (slouží jako surovina pro tvorbu slínkových minerálů). Zásadní překážkou masového využití masokostní moučky je však relativně vysoký obsah P_2O_5 , který je v popelu masokostní moučky přítomen ve formě C_3P nebo hydroxylapatitových sloučenin.^{30, 31}

Popel z masokostní moučky obsahuje nezanedbatelné množství P_2O_5 a CaO i určité množství alkálií. Přídavek masokostní moučky zvyšuje obsah CaO v surovinové moučce, a tím také její sycení vápnem. Současně však dochází vlivem P_2O_5 k poklesu zastoupení alitu a ke vzrůstu obsahu belitu ve výsledném slínku.

Popel z masokostní moučky je zdrojem CaO (slínkotvorného oxidu), který vnáší do surovinové moučky a snižuje tak nároky na vápenec při produkci slínku. Negativně však působí tím, že ve slínku zvyšuje obsah belitu na úkor alitu. Protože popel z masokostní moučky zvyšuje sycení surovinové moučky vápnem, je jeho negativní dopad na tvorbu alitu při nízkých koncentracích P_2O_5 ve slínku zanedbatelný.

Se vzrůstajícím obsahem P_2O_5 ve slínku vzrůstá jeho obsah v alitu i belitu. P_2O_5 však vstupuje ve větší míře do struktury belitu. V belitu navíc dochází i ke zvyšování obsahu alkálií a SO_3 při současném snižování obsahu CaO a SiO_2 .

P_2O_5 mění vlastnosti slínkové taveniny (klesá zvláště obsah C_4AF), vstupuje do slínkových minerálů a ovlivňuje fázové složení slínku. Bylo prokázáno, že se P_2O_5 ve slínku chová podobně jako SO_3 ³², který při příliš vysokém obsahu může výrazně snížit podíl alitu ve slínku, případně jeho tvorbu úplně zablokovat.

P_2O_5 také snižuje reaktivitu surovinové směsi, což nepřímo potvrzuje změna obsahu volného vápna. Protože volné vápno reaguje s dikalciumsilikátem za tvorby trikalciumsilikátu při teplotách vyšších než 1 250 °C, nárůst obsahu volného vápna při těchto teplotách signalizuje pokles tvorby trikalciumsilikátu. Množství volného vápna závisí na obsahu P_2O_5 při 1 350 °C a 1 450 °C. S rostoucím zastoupením P_2O_5 roste i obsah volného vápna.

P_2O_5 způsobuje změny při formování slínkových minerálů. Bylo prokázáno, že substituce iontů SiO_4^{4-} za ionty PO_4^{3-} stabilizuje vysokoteplotní formy α a α'_L - C_2S a že nárůst viskozity kapalně fáze působením P_2O_5 vede ke snížení rychlosti rozpouštění a difúze CaO v této fázi a v souvislosti s tím klesá obsah C_3S ve slínku.

Malé množství fosforu ve formě P_2O_5 podporuje reakce kyselých oxidů s CaO v s-fázi a krystalizaci slínkových minerálů ze slínkové taveniny. Přítomnost více než 2,5 hmot. % P_2O_5 potlačuje tvorbu alitu a obsah 4,5 hmot. % P_2O_5 ve slínku formování alitu zcela blokuje.³³ V přítomnosti P_2O_5 se krystaly alitu zmenšují.

3.2.4 Vliv P_2O_5 na vlastnosti portlandského cementu

P_2O_5 stabilizuje α modifikaci belitu při pokojové teplotě a zvyšuje jeho hydratační reaktivitu, hydratační reaktivitu alitu naproti tomu snižuje. Slínek modifikovaný P_2O_5 se rozpouští pomalu a následkem toho má menší vliv na počáteční hydrataci. Je-li fosfor přítomen ve formě rozpustné ve vodě, např. jako fosfosádrovec, reaguje během hydratace s vápenatými ionty, které jsou rozpuštěny v záměsové vodě, za tvorby hydrátů fosfoapatitu vápenatého. V důsledku toho je potlačeno zvyšování koncentrace vápenatých iontů v kapalně fázi, a tím též tvorba kalcium-silikát-hydrátů (CSH).

P_2O_5 obsažený ve slínku tvoří tuhé roztoky v soustavě C_2S-C_3P a rozpouští se během hydratace tak pomalu, že na dobu tuhnutí má jen minimální vliv. Obecně P_2O_5 snižuje jednodenní pevnosti, ale na pozdější pevnosti má relativně malý dopad.

Pevnost ztvrdlé cementové pasty je vyšší, pokud obsah P_2O_5 ve slínku je 0,5 hmot. % bez ohledu na dobu tuhnutí. Pokud jeho obsah 0,5 hmot. % překročí, pak pevnost klesá s rostoucím obsahem P_2O_5 . Obsah P_2O_5 nemá vliv na trvanlivost.³⁴

Pokud obsah fosforu ve formě fosfátů ve slínku nepřekročí 0,6 hmot. %, pak je jeho vliv na vlastnosti cementu zanedbatelný.³²

3.3 Metoda sol-gel

3.3.1 Klíčové pojmy z koloidní chemie

3.3.1.1 Pravý roztok

Pravý roztok je termodynamicky stabilní systém, ve kterém neexistuje mezifázové rozhraní. V pravém roztoku jsou částice disperzního podílu (rozpuštěné látky ve formě molekul či iontů) a disperzního prostředí (rozpouštědla ve formě molekul) prostoupeny na molekulární úrovni. Velikost částic v takovém roztoku je zpravidla pod 1 nm.

3.3.1.2 Koloidní roztok

O koloidním roztoku mluvíme, pokud částice disperzního podílu přesáhnou velikost 1 nm. Horní hranice velikosti částic v koloidních roztocích není jednoznačně stanovena. Většinou se udává v rozpětí 300–500 nm. Pokud jsou částice disperzního podílu větší, hovoříme už o hrubých disperzích.

V koloidních soustavách jsou částice disperzního podílu většinou tvořeny nepravidelnými shluky (asociáty, aglomeráty) základních stavebních částic, mezi nimiž působí významné soudržné síly.

Od pravých roztoků se ty koloidní liší řadou vlastností. Nejvýznamnější z nich jsou rozptyl světla (Tyndallův efekt), schopnost vylučování disperzního podílu v podobě sraženiny působením vnějších vlivů (koagulace) a sedimentace disperzního podílu. Intenzita těchto jevů se odvíjí od koncentrace disperzního podílu a velikosti jeho částic. Další charakteristickou vlastností je polydisperzita systému (disperzní podíl tvoří částice různých velikostí).

Koloidní roztok můžeme připravit dispergací částic disperzního podílu (mícháním, třepáním, ultrazvukem) v disperzním prostředí nebo mohou částice vznikat chemickými nebo fyzikálními procesy přímo v roztoku (vznik částic hydroxidů úpravou pH, vznik částic koloidního zlata redukcí rozpuštěných solí zlata, polymerace nebo polykondenzace monomerů).³⁵

3.3.1.3 Sol

Pro koloidní soustavy je charakteristická jejich nestálost, a pokud chceme, aby si dlouhodobě zachovávaly své vlastnosti, musíme je stabilizovat. Zředěný koloidní roztok, který je za daných podmínek relativně stabilní, nazýváme sol.

3.3.1.4 Stabilizace koloidních částic

Pokud částice disperzního podílu přesáhnou svými rozměry 1 nm, začnou se u nich projevovat typické vlastnosti koloidních roztoků, mezi které patří i vznik elektrické dvojvrstvy a solvatace povrchu.

Elektrická dvojvrstva vzniká v důsledku adsorpce kladně či záporně nabitých iontů přítomných v rozpouštědle na povrch koloidní částice a soustředěním opačně nabitých iontů v blízkosti nabitého povrchu. Pokud se k sobě dvě koloidní částice přiblíží, začne mezi nimi působit odpudivá síla shodně nabitých povrchů, která zabrání jejich dalšímu přiblížení a vzájemnému spojení za vzniku větší částice.

Solvatace povrchu koloidních částic je důsledkem působení van der Waalsových sil, případně vodíkových můstků mezi polárními částmi koloidních částic a polárními částmi molekul rozpouštědla. Proto jsou koloidní částice obaleny poměrně silně vázanou vrstvou molekul rozpouštědla, která znesnadňuje přístup jiných koloidních částic k povrchu, a tím je stabilizuje proti další vzájemné interakci.

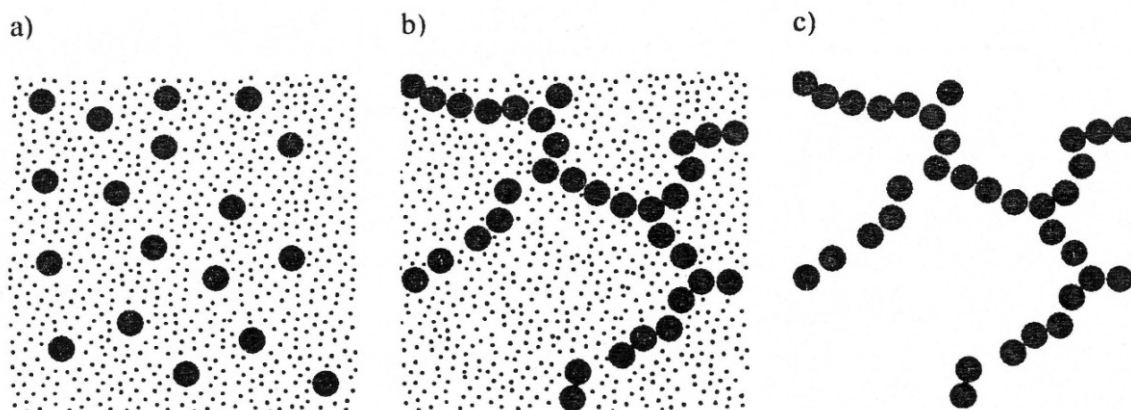
Na stabilizaci solů se podílejí oba zmíněné efekty, silně však záleží na konkrétních podmínkách v solu, především na přítomnosti iontů (včetně iontů H_3O^+ a OH^- , tedy na pH prostředí) a přítomnosti povrchově aktivních látek, jak se stabilizace projeví. Bez stabilizace solu dojde k reakcím mezi koloidními částicemi a ke vzniku gelu. Sol je schematicky znázorněn na *Obr. 5a*).

3.3.1.5 Gel

V závislosti na změně podmínek (nebo i samovolně) dochází k vzájemným interakcím mezi částicemi disperzního podílu, které vedou k jejich prostorovému propojení. Zmíněný proces se nazývá gelace a projevuje se nárůstem viskozity, dokud sol prakticky neztuhne. Výsledným produktem je gel. Struktura gelu je tvořena prostorovou, silně porézní sítí, jejíž póry vyplňuje rozpouštědlo. Vlastností charakteristickou pro většinu gelů je schopnost opakovaně se obnovit po rozrušení zesítené struktury (thixotropie). Gely připravené metodou sol-gel však tento jev nevykazují a mechanické porušení jejich zesítené struktury vede k nevratným změnám. Strukturu gelu schematicky znázorňuje *Obr. 5b*).

3.3.1.6 Xerogel

Pokud z gelu opatrným odpařením odstraníme rozpouštědlo, dojde ke zpevnění jeho struktury a rozpouštědlo v pórech nahradí vzduch. Takový materiál se nazývá xerogel a vyznačuje se vysoce porézní strukturou a velkým měrným povrchem. Velikost pórů (a tím i měrný povrch) závisí na podmínkách přípravy. Strukturu xerogelu schematicky znázorňuje Obr. 5c).



Obr. 5: Schematické znázornění struktury solu a), gelu b) a xerogelu c)

(Použité symboly: \cdots – rozpouštědlo, \bullet – částice disperzního podílu)³⁶

3.3.2 Definice metody sol-gel

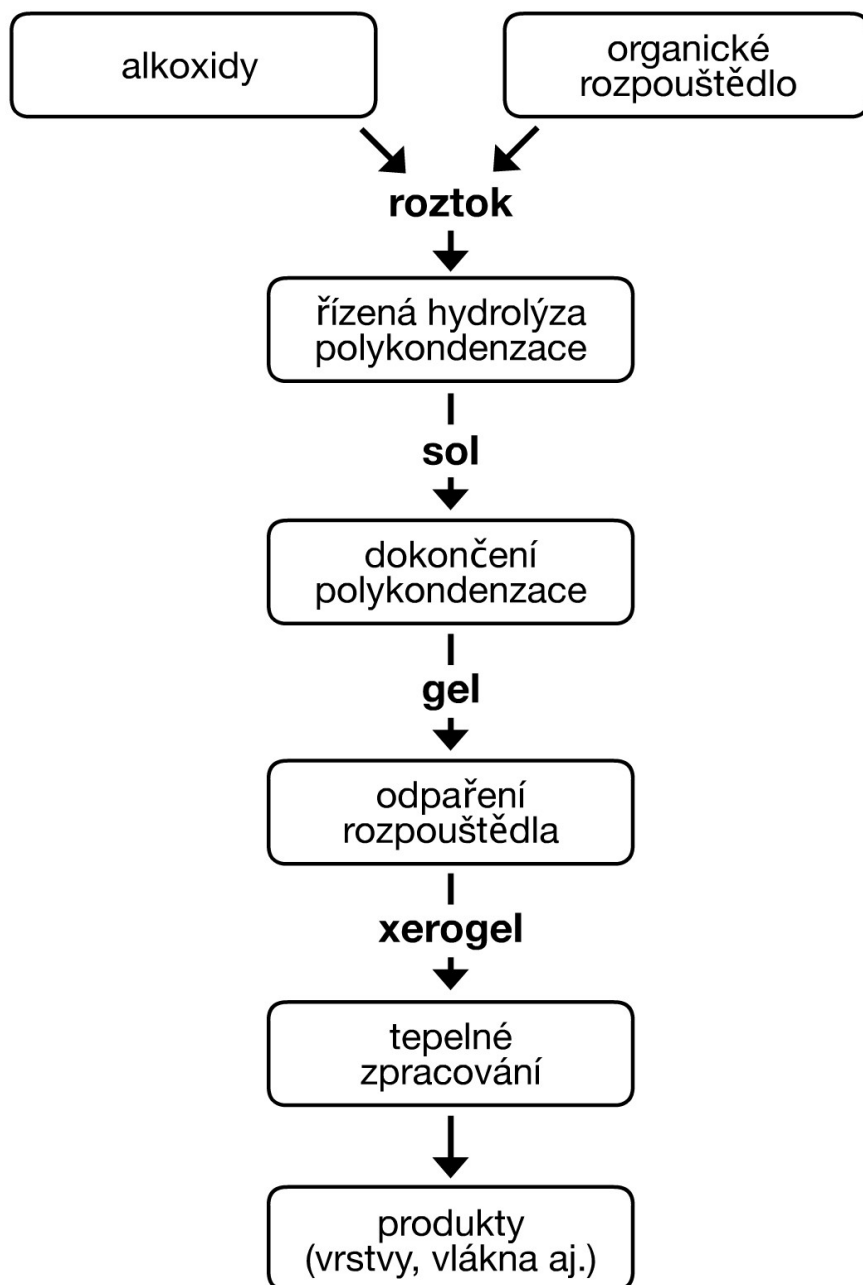
Pod pojmem „metoda sol-gel“ rozumíme skupinu postupů přípravy oxidických a příbuzných materiálů, jejichž společnými znaky jsou homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, jejich převod na sol a následně na gel při zachování jejich homogenity.³⁷ Běžně se však tento termín používá v širokém slova smyslu i pro označení všech příbuzných postupů, které jsou charakterizované homogenizací výchozích složek v roztoku bez ohledu na přítomnost fáze gelu.³⁸

Na základě výchozích surovin můžeme postupy přípravy metodou sol-gel rozdělit do dvou velkých skupin. První skupinu tvoří postupy vycházející z alkoxidů (Obr. 6) a druhou postupy využívající stabilizovaných vodných solů (např. solu SiO_2) (Obr. 7). Obě skupiny se liší výchozími surovinami i probíhajícími reakcemi.³⁷

3.3.2.1 Postupy vycházející z alkoxidů

Primárním krokem je příprava pravého roztoku rozpuštěním alkoxidů požadovaných prvků v bezvodém organickém rozpouštědle. Přídavkem vypočítaného množství vody a katalyzátoru (kyseliny či zásady) je řízenou hydrolyzou a souběžnou polykondenzací připraven sol. Pokud je výsledkem příprava vrstev, je sol vhodnou technikou nanesen na substrát a převeden na gel dokončením polykondenzace (vyvolaném působením okolní vlhkosti a částečným odpařením rozpouštědla). Poté následuje celkové odpaření rozpouštědla a vzniklý xerogel je transformován během tepelném zpracování (při teplotách zpravidla mírně nad transformační teplotou t_g odpovídajícího skla nebo při teplotě krystalizace) na finální produkt. Je-li cílem příprava vlá-

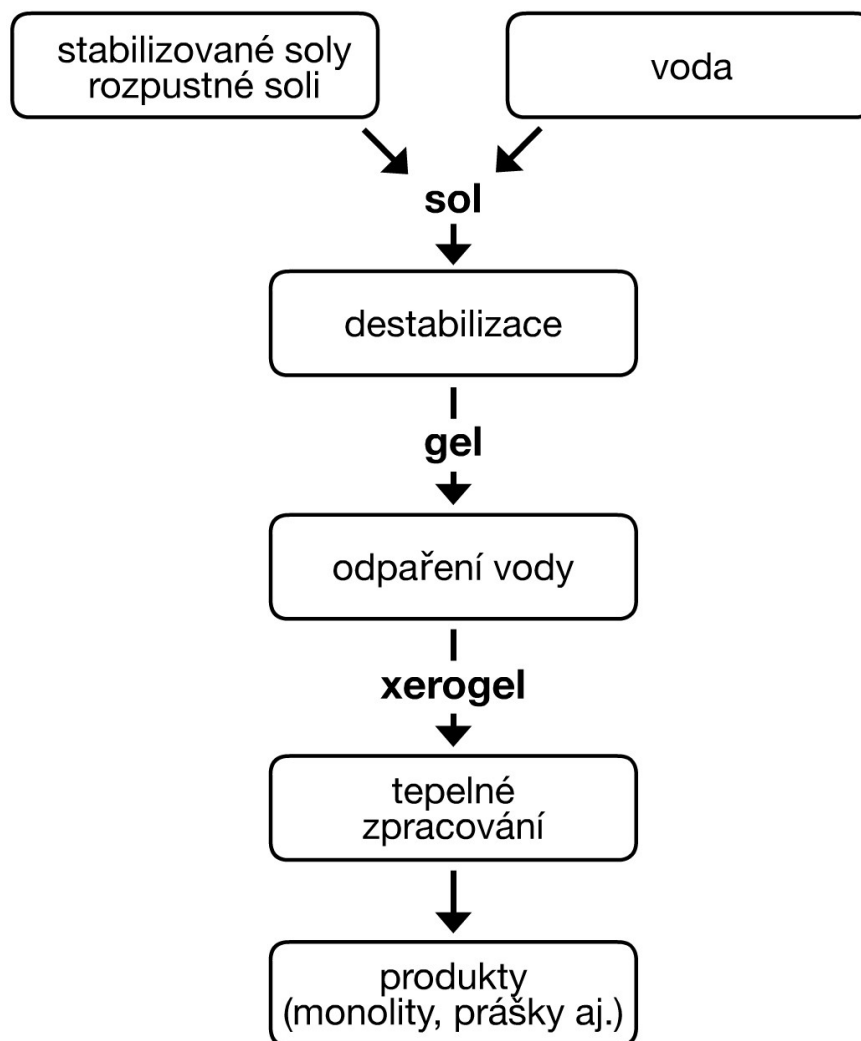
ken, je sol při zvlákňování převáděn na gel a následně na xerogel a výsledné vlákno rychlým odpařením rozpouštědla během tepelného zpracování. Příprava monolitických vzorků je založena na použití formy odpovídajícího tvaru, která se naplní solem, a po transformaci na gel a částečném vysušení je z ní vzorek opatrně vyňat a pozvolným vysoušením převeden na xerogel. Finální kompaktace vyžaduje pečlivé dodržování optimálního postupu tepelného zpracování, jinak může dojít k prasknutí vzorku. Práškové materiály se většinou připravují rychlým usušením rozprášeného solu.



Obr. 6: Schéma přípravy materiálů metodou sol-gel vycházející z alkoxydů

3.3.2.2 Postupy využívající stabilizovaných solí

Tyto postupy vycházejí z předem připraveného vodného solu příslušného oxidu a případné další složky jsou do solu přidávány ve formě rozpustných solí. Změnou podmínek, především změnou pH, je sol destabilizována a vzniká gel, který je dále vysušením převeden na xerogel a výsledný produkt je získán tepelným zpracováním při teplotách zpravidla o něco vyšších než v případě prvního postupu vycházejícího z alkoxidů.



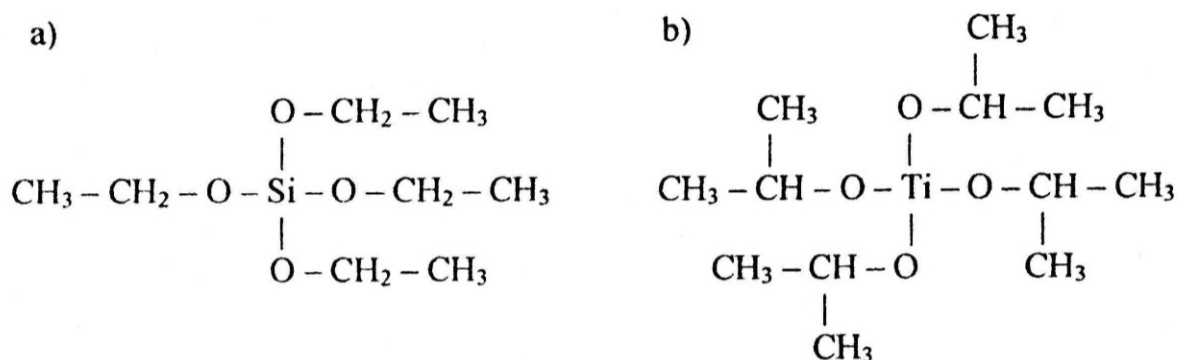
Obr. 7: Schéma přípravy materiálů metodou sol-gel využívající stabilizovaných solí

3.3.3 Výchozí látky pro metodu sol-gel

3.3.3.1 Alkoxidy

Nejvýznamnějšími výchozími látkami pro přípravu speciálních materiálů metodou sol-gel jsou alkoxidy. Jedná se o sloučeniny odvozené od alkoholů náhradou slabě kyselého vodíku ve skupině C–O–H atomem kovu (Si, Ti, Al, Zr, Na aj.), případně i nekovu (B, P aj.). Pro metodu sol-gel je zásadní právě vazba C–O–(Si, Ti, Al, P), protože její hydrolyzou startují reakce vedoucí k tvorbě solů.

Alkoxidy jsou relativně tepelně stabilní kapaliny nebo pevné látky, které lze v některých případech i destilovat nebo sublimovat, ale velmi ochotně reagují i se stopami vody. Proto je při práci s nimi nutné se vyvarovat kontaktu s jakoukoliv (i vzdušnou) vlhkostí. Většina alkoxidů je poměrně dobře rozpustná v bezvodých organických rozpouštědlech, zvláště alkoholech. Vznik pravého roztoku umožňuje homogenizaci složek ve vícesložkových soustavách na molekulární úrovni. Ukázky jednoduchých alkoxidů uvádí Obr. 8.



Obr. 8: Struktura molekul tetraethoxysilanu a) a tetraisopropyltitanátu b)

3.3.3.2 Stabilizované soly

Druhým typem výchozích látek pro metodu sol-gel jsou stabilizované soly. Nejznámějším solem tohoto typu je roztok vodního skla, vzniklý rozpuštěním skla o složení $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,5 \text{SiO}_2$ ve vodě. Výsledný roztok má hodnotu $\text{pH} \div 11$ a obsahuje polymerní částice vzniklé polykondenzací kyseliny tetrahydrogenkřemičité, která byla uvolněna hydrolyzou skla, a hydroxid sodný. Při práci s vodním sklem se mnohdy využívá principů metody sol-gel. Například použití vodního skla jako lepidla je založeno na destabilizaci solů současnou dehydratací a působením atmosférického oxidu uhličitého (změna pH roztoku) za vzniku gelu.³⁵

Komerčně je dostupný i stabilizovaný sol SiO_2 pod obchodním označením Tosil. I jeho využití je často založeno na destabilizaci solů a vzniku gelu změnou pH nebo odpařením vody.

3.3.3 Rozpouštědla a jiné chemikálie

Nejčastěji používanými rozpouštědly jsou ethanol a isopropylalkohol (propan-2-ol) a pro stabilizované soly voda. Jiná rozpouštědla se uplatňují jen omezeně. V případě použití alkoxydů pro přípravu solů musejí být rozpouštědla bezvodá.

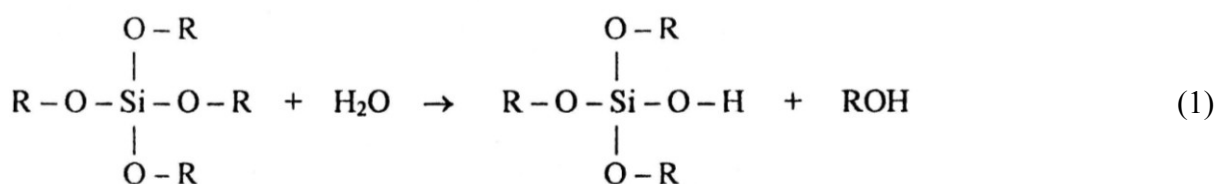
Mezi jiné chemikálie řadíme například kyseliny (především kyselinu chlorovodíkovou, dusičnou a octovou) pro kyselou katalýzu nebo amoniak pro katalýzu zásaditou. Při některých přípravách solů se používají i speciálních komplexotvorná činidla pro zvýšení stability solu a zvýšení rozpustnosti některých solí kovů.

3.4 Základy metody sol-gel

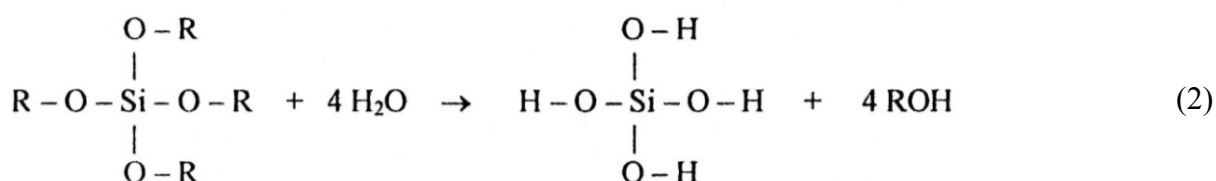
3.4.1 Příprava solů

Pro přípravu solů z alkoxydů je zásadní v počáteční fázi přípravy zamezit přístupu vlhkosti do systému a neřízené hydrolyze alkoxydů. Použité rozpouštědlo musí být samozřejmě bezvodé. Další část rozpouštědla spolu s vypočteným množstvím vody a kyselým (nebo zásaditým) katalyzátorem můžeme opatrně a za intenzivního míchání přidávat až po rozpuštění alkoxydů na pravý roztok. Pokud připravujeme materiál z několika různých alkoxydů s rozdílnou reaktivitou, používá se komplikovanější postup. Nejprve se nechá částečně zreagovat nejpomaleji reagující alkoxyd a až poté se přidává roztok dalšího alkoxydu. S prvním přídatkem katalyzátoru a vody začne v roztoku probíhat řízená hydrolyza alkoxydů a následná polykondenzace. Základní rovnice obou zmíněných reakcí jsou pro všechny alkoxydy analogické a můžeme je demonstrovat na příkladu obecného tetraalkoxyasilanu v ethanolu.

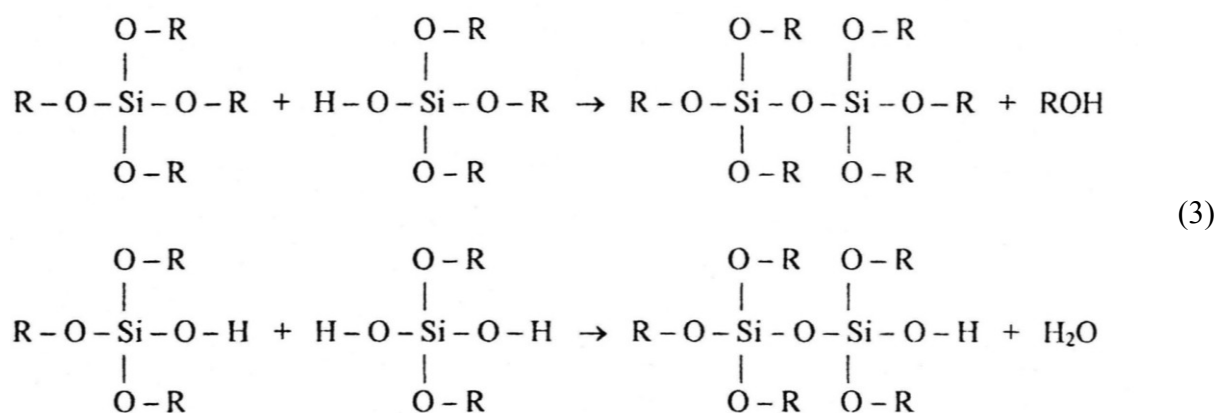
Pro hydrolyzu je zásadní molární poměr vody a alkoxydu $k = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR})_4]$. Tetraalkoxyasilan má na Si vázány čtyři skupiny $-\text{O}-\text{R}$, které jsou schopné hydrolytického štěpení. Molekula vody reaguje s jednou skupinou $-\text{O}-\text{R}$ vázanou na křemíku za vzniku vazby $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ a molekuly alkoholu ROH (1).



Je-li molární poměr $k = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR})_4]$ roven 1, budou přednostně vznikat monohydroxyderiváty. Při molárním poměru k vyšším než 1 dojde k hydrolyze dalších skupin $-\text{O}-\text{R}$, a pokud hodnota k bude vyšší než 4, podlehnou hydrolyze všechny čtyři vazby a z molekuly alkoxydu vznikne molekula kyseliny tetrahydrogenkřemičité (H_4SiO_4) (2).



Molekuly částečně hydrolyzovaných alkoksidů i kyseliny tetrahydrogenkřemičité podléhají následným polykondenzačním reakcím, při kterých vznikají z monomerních jednotek makromolekuly i nízkomolekulární vedlejší produkty (alkohol nebo voda) (3).



Voda vzniklá jako nízkomolekulární vedlejší produkt polykondenzační reakce hydrolyzuje další vazbu –O–R, a tím na makromolekule vytváří místo pro další polykondenzační reakci.

Kombinací hydrolytických a polykondenzačních reakcí různých hydroxyderivátů výchozího alkoksidu v systému alkoksid – voda prudce stoupá počet typů přítomných molekul, a tím i škála možných reakcí. Které reakce a na jakých místech rostoucích polymerních molekul budou přednostně probíhat, záleží na řadě faktorů (druhu alkoksidu a skupině R, molárním poměru $k = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR})_4]$, rozpouštědle, teplotě a zvláště na druhu a koncentraci katalyzátoru). Chemickým složením reakční směsi a změnou podmínek je možné cíleně ovlivňovat velikost a tvar vznikajících makromolekul a v důsledku i vlastnosti solu a výsledného produktu. Uvedené reakce však v připraveném solu probíhají i necíleně a konečným výsledkem úplné polykondenzace je gel. Proto mají soly obecně omezenou životnost (podle systému a podmínek se jedná o hodiny až roky).³⁵

3.4.2 Transformace solu v gel

Polykondenzační reakce probíhající v solu se po počáteční intenzivní fázi nezastaví a průměrná molekulová hmotnost polymerních částic s časem postupně narůstá. Jak rychle polymerní částice rostou a kdy dosáhnou stavu, že se navzájem propojí a vznikne prostorový gel, závisí na celé řadě faktorů (druhu alkoksidu a přes kyslík vázané organické skupiny, molárním poměru $k = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR})_4]$, chemickém složení reakční soustavy, teplotě apod.). Popisovaný děj se projevuje postupným nárůstem viskozity, která se ve finální fázi (při prostorovém propojování částic) skokově zvýší a systém přejde v gel. Tento okamžik se nazývá bod gelace.

Vodné soly jsou na gel transformovány většinou změnou pH vodného prostředí. Tuto změnu může vyvolat přidavek kyseliny či zásady do solu nebo působení plynných složek (amoniaku, oxidu uhličitého) na sol. Většina solů přechází při neutralizaci na gely nebo koaguluje.

Při dosažení bodu gelace vznikne propojením makromolekul přítomných v solu jediná obrovská makromolekula. Mezi částmi této makromolekuly tvořícími základní skelet se nacházejí póry vyplněné rozpouštědlem, ve kterém jsou přítomny nezreagované zbytky monomeru

a menší polymerní částice. Je-li gel ponechán v klidu, nastává stárnutí gelu, při kterém se mění jeho vlastnosti. Dále probíhají polykondenzační reakce volných částic v rozpouštědle, až do jejich kompletního navázání na základní skelet. Současně spolu reagují i jednotlivé části skeletu. Přitom se skelet zpevňuje a utváří se mezifázové rozhraní.

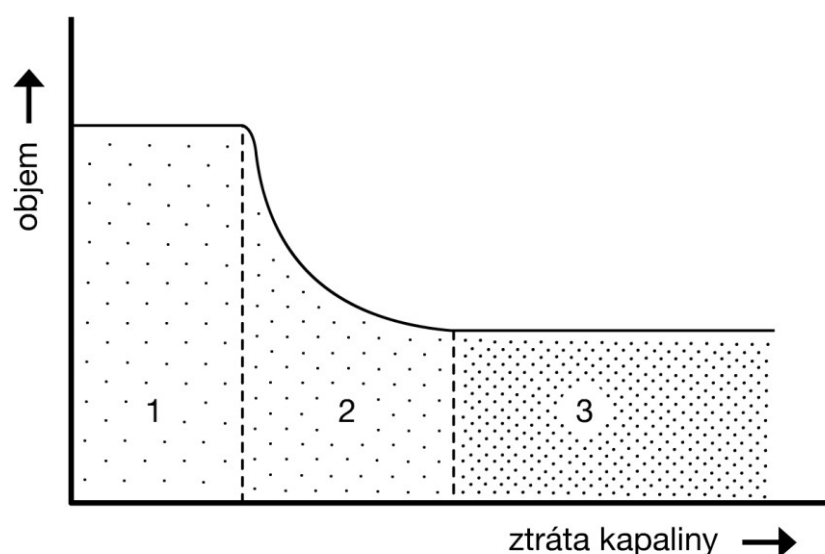
Stárnutí gelů připravených metodou sol-gel z alkoxidů je akcelerováno přísunem vlhkosti z okolí. Tato vlhkost zajistí dokončení hydrolyzy všech vazeb $-O-R$ a jejich transformaci na skupiny $-OH$, které dílem podléhají polykondenzaci a dílem (zvláště na povrchu skeletu) zůstanou volné. Gel si tak můžeme představit jako vysoce porézní pevnou fázi, jejíž póry vyplňuje rozpouštědlo.

Při stárnutí gelů dochází navíc k synerezi – samovolnému zmenšování objemu gelu provázenému vytlačováním kapaliny z něj. Gel si při ní zachovává tvar, pouze rozměry se ve všech třech směrech zkracují. Je-li gel fixován na pevné podložce, může synereze u příliš silné vrstvy způsobit její popraskání už ve fázi gelu.

3.4.3 Vysušení gelu na xerogel

Porézní pevná fáze gelu se vyznačuje poměrně nízkou pevností a určitou pružností. Jakmile začneme gel vysoušet, odchází v první fázi kapalina vytlačená na povrch vzorku synerezí. V této etapě nedochází k významnějším změnám rozměrů ani vlastností vzorku (*Obr. 9 – etapa 1*). V další fázi se kapalina odpařuje ze zaplněných pórů. Protože je v nich kapalina držena relativně silnými kapilárními silami, působí při jejím odpařování na stěny pórů značné tahové napětí, které způsobí smrštění struktury gelu (*Obr. 9 – etapa 2*). Je-li tahové napětí vyvolané v povrchové vrstvě gelu větší než pevnost gelu, dojde ke vzniku trhlin.

V závěrečné fázi sušení (*Obr. 9 – etapa 3*) už kapalina póry souvisle nevyplňuje a dochází výlučně k odstraňování molekul adsorbovaných na stěnách pórů. Další smršťování nenastává, protože už nepůsobí kapilární síly. Jak sušení postupuje, gel postupně ztrácí pružnost, tvrdne a přechází na xerogel.



Obr. 9: Smrštění gelu během jeho sušení a převodu na xerogel (číslíčky 1 až 3 označují etapu sušení)

3.4.4 Tepelné zpracování xerogelu

Xerogel je vysoce porézní materiál, který je zpravidla dále zhutňován na neporézní skelný, skelně krystalický nebo krystalický produkt. Toto zpracování je spojeno s rozkladem organických zbytků v materiálu, eliminací otevřených pórů slinováním a značnými změnami vnějších rozměrů. Změna povrchové energie při tomto procesu, spojeném s výrazným zmenšením měrného povrchu, způsobuje snížení teplot zmíněných dějů až o několik set stupňů Celsia.

Podmínky tepelného zpracování závisejí jak na chemickém složení xerogelu, tak na požadované formě produktu. Je-li cílem příprava neporézního skelného materiálu, teplota tepelného zpracování musí odpovídat přibližně transformační teplotě t_g příslušného skla. Při vyšších teplotách už mnohdy nastává krystalizace. Pokud je požadován dokonale krystalický produkt, je nutné experimentálně stanovit optimální krystalizační podmínky.³⁵

Tepelné zpracování vrstev, vláken a práškových materiálů je relativně jednoduché. Složitější je v případě monolitických vzorků, kdy je nezbytné tepelné zpracování provádět pomalu a za přísně dodržovaných podmínek.

3.4.5 Výhody metody sol-gel

Mezi hlavní výhody metody sol-gel (v porovnání s běžnými výrobními postupy) patří:³⁵

- *vysoká homogenita připravených materiálů* – výchozí soustavou je roztok, proto k promísení jednotlivých složek dochází na molekulární úrovni.
- *vysoká čistota a definované složení materiálů* – čistota připraveného materiálu je dána čistotou vstupních surovin. Komerčně dodávané alkokidy a rozpouštědla jsou většinou výrazně čistší než běžné suroviny pro výrobu skla a keramiky.
- *možnost přípravy nových typů materiálů* – metoda sol-gel umožňuje přípravu materiálů téměř nepřipravitelných běžnými postupy (tavením skel nebo standardní výrobou keramiky). První skupinu tvoří materiály z těžkovitých oxidů a jejich směsí (vlákna a vrstvy z čistých oxidů TiO_2 , ZrO_2 a Al_2O_3 nebo binárních systémů $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ a $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$). Druhou skupinou jsou rentgenograficky amorfní materiály, které prakticky nelze připravit tavením a ochlazením (vrstvy amorfního TiO_2 nebo skla systémů CaO--SiO_2 nebo $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$).
- *možnost přímé přípravy vrstev a vláken* – relativně snadná příprava vrstev přímo na substrátu představuje jednu z největších výhod metody sol-gel.
- *možnost přípravy speciálních kompozitních materiálů* – metoda sol-gel je ideální pro přípravu kompozitů; umožňuje přidávat částice nebo vlákna přímo do solu, případně impregnovat vhodný materiál solem a následně jej tepelně zpracovat na kompozit.
- *malá investiční a energetická náročnost* – v porovnání s metodami používajícími tavení či slinování za vysokých teplot (tavení skel, standardní výroba keramiky) nebo vakuové procesy (naprašování, napařování) je investiční náročnost metody sol-gel minimální. I energetická náročnost je řádově menší.

3.4.6 Nevýhody metody sol-gel

Mezi hlavní nevýhody metody sol-gel (proti běžným výrobním procesům) patří:³⁵

- *vysoká cena vstupních surovin* – v porovnání s běžnými sklářskými a keramickými surovinami jsou vstupní suroviny pro metodu sol-gel o několik řádů dražší. Proto metoda sol-gel nemůže konkurovat běžným sklářským nebo keramickým výrobám. V případě speciálních materiálů pro mikroelektroniku je však cena materiálů připravených metodou sol-gel srovnatelná s jinými metodami a v konkrétních případech, jako jsou některé speciální vrstvy, je použití metody sol-gel cenově jednoznačně nejvýhodnější.
- *vyšší technologická náročnost* – úroveň technologické náročnosti odpovídá jiným hi-tech technologiím. Protože metoda sol-gel využívá koloidních procesů, u kterých je značný stupeň nejistoty, je nezbytné mít know-how a důsledně ho dodržovat.
- *přítomnost zbytkového uhlíku a OH skupin* – v materiálech připravených metodou sol-gel bývá přítomen zbytkový uhlík pocházející z rozkladu alkoxidů a především je v nich vysoký obsah OH skupin, které lze jen komplikovaně odstranit. To může představovat problém zvláště při aplikacích v optice a optoelektronice.

3.4.7 Výroba materiálů metodou sol-gel v současnosti

Metodou sol-gel je možné vyrábět dvě skupiny materiálů. První skupinu představují materiály, které je možné připravit i jinými metodami, druhou pak tvoří materiály, které nelze připravit jiným způsobem. Rozhodování, jaký způsob výroby materiálů z první skupiny zvolit, je založen na ekonomické bilanci, na porovnání finanční náročnosti metody sol-gel a alternativní metody. V případě materiálů druhé skupiny cena nehraje roli. Proto je mnoho aplikací metody sol-gel soustředěno především ve vojenské technice a kosmonautice.³⁹

Metoda sol-gel je průmyslově využívána už několik desítek let. Mezi průkopníky této metody patří firmy Schott Mainz (SRN) a 3M (USA). V současnosti existuje nejméně 40 výrobních firem specializovaných na technologie založené na metodě sol-gel.³⁵

Nejnámějšími produkty vyrobenými metodou sol-gel jsou reflexní vrstvy na ploché sklo o rozměrech několika metrů čtverečních firem Schott Mainz, SRN (Calorex) a Denglax, USA. Mnoho moderních budov je zaskleno těmito skly, která výrazně zlepšují mikroklima v budovách i energetickou bilanci vytápění a chlazení budov. Protože reflexní skla fungují jako UV a IR zrcadla, zabraňují v létě průniku infračerveného záření do budov a v zimě výrazně omezují ztráty tepla sáláním.³⁵

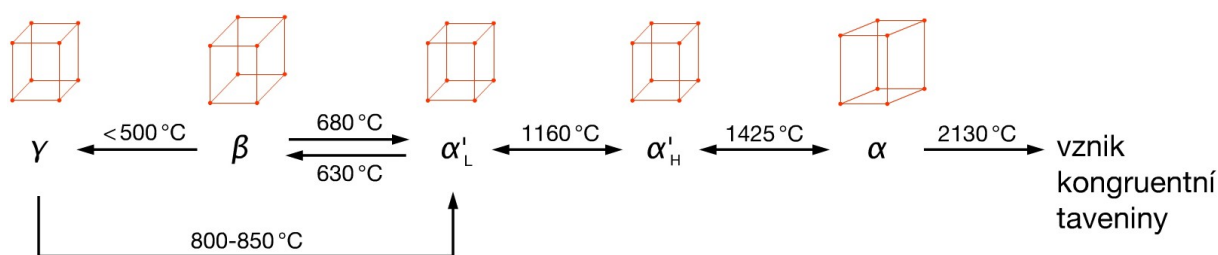
Méně známou, přesto poměrně rozšířenou skupinou výrobků jsou ochranné antikorozní a oděruvzdorné vrstvy na různé kovové i nekovové materiály. Do této skupiny patří i konzervační vrstvy typu ORMOCER na historické sklo a sochy nebo historicky cenné stavby. Podobné vrstvy, vyznačující se ochranou proti UV záření a zvýšenou odolností proti poškrábání, jsou používány i na plastová dioptrická skla a nově i na plastová autoskla.³⁵

Produkty vyrobené metodou sol-gel nacházejí využití i v oblasti optiky a optoelektroniky. Už několik let jsou komerčně dostupné interferenční filtry založené na střídajících se vrstvách SiO_2 a TiO_2 s přesnými tloušťkami a indexy lomu vyrobené metodou sol-gel. Běžně jsou touto metodou připravovány i vrstvy pro lineární a nelineární vláknovou optiku.

Po vrstvách jsou druhou nejrozšířenější komoditou vlákna. Již zmíněná firma 3M už mnoho let dodává speciálně tepelně a chemicky odolná nekonečná vlákna vyráběná metodou sol-gel. Vlákna s obchodním názvem Nextel se vyznačují vysokým obsahem Al_2O_3 a jsou určena pro extrémní podmínky s využitím v letectví, kosmonautice, automobilovém a elektrotechnickém průmyslu.⁴⁰ Používají se jako textilie nebo ve formě kompozitů. Dlouhodobě snášejí teploty až 1 370 °C (krátkodobě až 1 650 °C). Přednostně jsou určena k tepelné izolaci a ochraně satelitů. Metoda sol-gel se využívá i při výrobě tepelně odolných destiček raketoplánů.

3.5 Dikalciumsilikát

Dikalciumsilikát (C_2S) je jednou z hlavních krystalických fází, která tvoří 20–32 hmot. % běžného portlandského slínku⁴¹ a je zodpovědná za vývoj pozdějších pevností. Existuje v pěti alotropických modifikacích – α , α'_H , α'_L , β a γ .^{42, 43} γ - C_2S je jediná forma čistého dikalciumsilikátu, která je stabilní při pokojové teplotě. Ostatní formy musí být při pokojové teplotě stabilizovány rychlým ochlazením nebo chemickou substitucí (začleněním cizích iontů do jejich struktury^{44, 45, 46}), případně kombinací obojího.^{47, 48} Jednotlivé vysokoteplotní modifikace mohou být syntetizovány tak, že je jejich struktura stabilizována oxidy prvků, běžně obsaženými v surovinové moučce (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O). Příklady takto připravených modifikací a jim odpovídající obsahy stabilizujících oxidů uvádí Tab. 4. Přechod jednotlivých modifikací čistého dikalciumsilikátu v závislosti na teplotě vystihuje následující schéma:⁴



γ - C_2S je termodynamicky nejstabilnější modifikací, která však zcela postrádá hydraulické vlastnosti. β - C_2S je při teplotách nižších než 500 °C metastabilní, ale je hydraulicky aktivní.⁴⁹ V průmyslově produkovaných slínkách se vyskytuje téměř výhradně β - C_2S , α - C_2S byl zaznamenán pouze sporadicky. Obsah α - C_2S v částicích belitu je závislý na způsobu chlazení slínku. Pokud je průmyslově vyráběný slínek rychle chlazený (a vhodně substituovaný), obsahuje určitý podíl α - C_2S a vyznačuje se výraznými pevnostmi.⁴ Bylo zjištěno, že α - C_2S poskytuje ve srovnání s β - C_2S přibližně dvakrát (po 28 dnech) až třikrát (po 91 dnech) vyšší pevnosti v tlaku.⁴

Při přeměně β - C_2S na γ - C_2S klesá hustota z 3,27 $g \cdot cm^{-3}$ na 2,97 $g \cdot cm^{-3}$, a tím vzrůstá objem asi o 10 %. Následkem je rozpadání („prášení“) slínku. Tomu lze předcházet malým přídatkem B_2O_3 nebo Cr_2O_3 , hlavně však prudkým ochlazením. Také 0,5 molu P_2O_3 , As_2O_3 , V_2O_5 , ale i $MgSiF_6$ zabraňuje konverzi a stabilizuje β - C_2S při pokojové teplotě. Jako stabilizátor belitu se uplatňují i alkálie, ale jen ve větším množství.⁵⁰

Vlivem cizích iontů na stabilizaci a hydraulickou aktivitu vysokoteplotních forem C_2S se zabývala řada autorů. Gharpurey a Pai zkoumali účinky náhrady části iontů Si^{4+} v β - C_2S ionty Al^{3+} na jeho hydraulickou aktivitu.⁵¹ Vliv krystalových defektů, které vznikají zabudováním iontů Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} aj. do mřížky C_2S , na hydraulickou aktivitu popsali Regourdová a Guinier.⁵²

Účinky všech substituentů (většinou oxidů) na volnou energii krystalové mřížky (a tím i na hydraulicitu C_2S) lze rozdělit do dvou kategorií.⁵³ Buď tyto vedlejší oxidy precipitují ve formě samostatné fáze, a tím v krystalové mřížce vytvářejí napětí, nebo mohou být SiO_4^{4-} ionty v mřížce C_2S nahrazeny ionty jinými za vzniku aniontových nebo kationtových vakancí (kvůli zachování elektroneutality).⁵⁴

Pro chemickou stabilizaci vysokoteplotních forem C_2S se nejčastěji používají K_2O , Na_2O , SO_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 a BaO . I když Fe_2O_3 , Cr_2O_3 a BaO vykazují určité zajímavé výsledky^{55, 56, 57}, převažuje používání K_2O , Na_2O a SO_3 .^{58, 59, 60}

Při zkoumání negativního účinku fosfátů obsažených v sekundárních surovinách, využívaných při výrobě portlandského slínku, na formování C_3S , byl studován také vliv P_2O_5 na C_2S . Bylo zjištěno, že tvorba tuhých roztoků C_3P v C_2S vede ke stabilizaci vysokoteplotní modifikace α - C_2S , ovšem na úkor tvorby C_3S .⁶¹ Dále bylo prokázáno, že C_2S může obsahovat nejvýše 35 hmot. % C_3P . Vznikající tuhé roztoky tvoří β , α' a α - C_2S , podle podmínek tepelného zpracování a koncentrace P_2O_5 . Příklad 4,26 hmot. % P_2O_5 způsobuje stabilizaci β a α' formy C_2S .⁶²

Připravujeme-li v laboratorních podmínkách β - C_2S syntézou v s-fázi (výpalem surovinové směsi), napodobujeme proces formování β - C_2S , probíhající během pálení portlandského slínku, a musíme tedy produkt stabilizovat přidávkem vhodného oxidu (nebo jejich kombinací) a rychlým ochlazením, jako je tomu při výrobě portlandského slínku v provozním měřítku.

Tab. 4:

Příklady vysokoteplotních modifikací C_2S stabilizovaných běžnými oxidy ⁴							
modifikace	obsah oxidů [hmot. %]						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
α - C_2S	30,4	2,4	2,5	59,1	–	–	5,8
α' - C_2S	33,8	–	–	60,0	2,3	3,8	–
β - C_2S	31,4	2,5	2,5	63,1	–	–	0,5

3.5.1 Larnit

β - C_2S je v cementářské praxi často ztotožňován s belitem, jednou z hlavních krystalických fází tvořících portlandský slínek. Z předchozí kapitoly je patrné, že belit může, v závislosti na podmínkách přípravy (rychlosti chlazení, druhu a množství stabilizujících příměsí), obsahovat více vysokoteplotních modifikací C_2S . Proto je pro čistý β - C_2S vhodnější používat jeho mineralogický název – larnit.

Přírodní larnit je poměrně vzácně se vyskytující monoklinický minerál chemického složení Ca_2SiO_4 . Vyznačuje se světle hnědou až šedou barvou, na výbrusu je bezbarvý. Dosahuje tvrdosti ortoklasu (6. stupeň tvrdosti podle Mohse). Vyskytuje se v kontaktně metamorfovaných vápencích.

V chemicko-technologické praxi se s ním vedle portlandského slínku můžeme setkat též ve struskách.

3.5.2 Syntéza larnitu

Syntetický larnit (čistý β -C₂S) je možné připravit více způsoby. Tradiční cestou je syntéza v s-fázi (výpalem surovinové směsi).⁶³ Další možností je využití metody sol-gel.^{64, 65, 66, 67, 68} V obou případech se jedná se o přímou syntézu z oxidů (molární poměr CaO/SiO₂ = 2) (4), případně jejich prekurzorů (CaCO₃, Ca(NO₃)₂ · 4H₂O).



Běžnější (a chemicko-technologické praxi bližší) je příprava larnitu syntézou v s-fázi, tedy výpalem směsi surovin. Jako vstupní suroviny se obvykle používá vysoce čistý, jemně mletý křemen (velikost částic pod 2 μm) nebo amorfní křemenný prášek a čistý CaCO₃.⁶⁹ Poměr obou složek se volí tak, aby molární poměr CaO/SiO₂ byl roven 2 s tím, že CaCO₃ se záměrně dávkuje v mírném (přesně definovaném) nadbytku, aby během procesu výpalu nedocházelo k nedostatečnému sycení vápnem. Do reakční soustavy jsou dále v množství 0,5 hmot. % vnášeny příměsi (Fe₂O₃, Al₂O₃, B₂O₃, alkálie), jejichž úkolem je stabilizovat požadovanou modifikaci. Následuje výpal při teplotě 1 100 °C trvajícím 2–3 hodiny a mletí a tabletace získaného materiálu. Připravené tablety jsou následně páleny při teplotě 1 400 °C po dobu 4 hodin. Výsledný produkt je nutné velmi rychle ochladit, aby se předešlo vzniku γ -C₂S. I přesto je tento produkt nezřídka směsí α' , β a γ formy, kterou je nezbytné dodatečně žíhat při 650–670 °C, aby bylo dosaženo relativně čistého β -C₂S.⁶²

3.5.3 Syntéza larnitu metodou sol-gel

Alternativou výše uvedeného postupu je využití metody sol-gel.^{70, 71} Proces sol-gel umožňuje vyjít z několika komerčně dostupných prekurzorů, například z vodného solu SiO₂ a ve vodě rozpustných vápenatých solí.⁷² Často se používá dobře rozpustný Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, dostupný v čistotě p. a.^{66, 67}

Vlastní syntéza může být založena na pozvolném přikapávání malých přídavek koloidního SiO₂ do roztoku Ca(NO₃)₂ za intenzivního promíchávání reakční soustavy a udržování hodnoty pH na úrovni optimální pro nukleaci larnitu (2,3–2,5). Toho je dosahováno titrací zředěnou HNO₃, jejíž přídávky kompenzují posun pH směrem do zásadité oblasti vlivem přídavek solu SiO₂. Takto připravená soustava v důsledku destabilizace solu změnou pH začíná ztvrdnout. Po zgelování následuje zdlouhavý proces dehydratace gelu, který lze urychlit použitím infralampy nebo opatrným vysoušením v laboratorní sušárně. Výsledný xerogel se po přenesení na platinovou misku a odkouření oxidů dusíku tepelně zpracovává (žíhá) v muflové nebo kanthalové peci.

Při syntéze čistého β -C₂S metodou sol-gel hraje významnou roli tepelné zpracování (žíhání) xerogelu. Při optimální tepelné úpravě zárodky (nuklea) β -C₂S, které se zformovaly v koloidním roztoku, dále rostou jen omezeně, takže vznikající krystalky svými rozměry zůstávají v koloidní oblasti. Produktem je čistý β -C₂S, jehož krystalky nedorostly rozměrů, které by jim umožnily rozsáhlejší přeměnu na γ -C₂S.

3.5.3.1 Výhody a nevýhody syntézy larnitu metodou sol-gel

Ve prospěch metody sol-gel hovoří její nízká energetická náročnost, výrazně nižší nároky na technické zázemí, příprava vysoce čistého larnitu, prostého stabilizujících přísad, a možnost dopovat vznikající larnit oxidem fosforečným přímo v roztoku pomocí H_3PO_4 nebo jejich rozpustných solí.

Velkou výhodou této metody je také rovnoměrná distribuce PO_4^{3-} , která je zajišťována intenzivním mícháním reakční soustavy ve formě solu. Při syntéze larnitu z pevných prekurzorů (práškového CaCO_3 a SiO_2) reakcí v s-fázi je prakticky nemožné dosáhnout srovnatelně rovnoměrné distribuce jakékoliv složky (i přes opakovanou mechanickou homogenizaci a intenzivní kompaktaci prášku).

Určitými nevýhodami metody sol-gel jsou její nároky na precizní provedení, použití čistých (dražších) chemikálií a značná časová náročnost (především fáze dehydratace gelu a přípravy vysušeného xerogelu).

Z uvedených skutečností vyplývá, že pro přípravu vzorků čistého larnitu a studium substituce části iontů SiO_4^{4-} ionty PO_4^{3-} v krystalové mřížce larnitu je v laboratorních podmínkách výhodnější metoda sol-gel, třebaže příprava larnitu syntézou v s-fázi je podstatně bližší podmínkám výpalu směsi minerálních surovin v cementářské peci, kde $\beta\text{-C}_2\text{S}$ vzniká při výrobě portlandského slínku.

3.5.4 Tosil – prekurzor pro syntézu larnitu metodou sol-gel

V současné době je na tuzemském trhu dostupných několik produktů na bázi stabilizovaného vodného solu SiO_2 (koloidního roztoku SiO_2 ve vodě). Pod označením Bindzil a Tosil je nabízena skupina alkalicky stabilizovaných solů, lišících se jakostními parametry deklarovanými výrobcem (Tab. 5). Vedle alkalicky stabilizovaných solů jsou nabízeny i produkty stabilizované amonnými ionty (Tosil A, Tosil 4A) (Tab. 6).⁷³

Tosil A je slabě opalizující až mléčně zbarvený koloidní roztok SiO_2 ve vodě, neobsahující alkalický stabilizátor, jehož částice nesou na svém povrchu záporný náboj. Představuje ideální stabilizovaný sol pro přípravu čistých produktů metodou sol-gel.

Produkty na bázi stabilizovaných vodných solů SiO_2 se používají jako pojiva při výrobě žáruvzdorných keramických materiálů, k povrchovým úpravám textilních vláken, papíru, lepenky nebo celofánu za účelem zvýšení koeficientu tření, jako ochranné nástřiky do slévárenských forem pro zvýšení jejich životnosti a zlepšení povrchu odlitku. Slouží jako prostředky k odstraňování zákalu vín a ovocných šťáv, jako přísada do tmelů, nátěrových hmot, podlahových vosků a leštidel ke snížení jejich kluzkosti a zvýšení přilnavosti, jako plnivo při výrobě katalyzátorů, v petrochemickém průmyslu a při výrobě plastických hmot.⁷³

Chemické a fyzikální vlastnosti Tosilu se odvíjejí od jeho koloidní povahy. Určitou představou o struktuře částice solu SiO_2 si můžeme vytvořit na základě následujícího modelu. Jádro každé částice je tvořeno velkým počtem molekul SiO_2 . Povrch jádra reaguje s okolní vodou a vytváří tak molekuly kyseliny křemičité (H_4SiO_4). Prakticky všechny aniony této kyseliny a všechny nedisociované molekuly jsou adsorbovány na povrchu jádra částice a tvoří s ním granuli, zatímco ionty H^+ zůstávají v okolním roztoku a koncentrují se kolem ní. Můžeme předpokládat, že naprostá většina molekul H_4SiO_4 je disociována na ionty a všechny ionty

SiO_4^{4-} jsou adsorbovány na povrchu jádra a že jistá část H^+ iontů vstupuje do adsorpční soustavy a je tedy též součástí granule, i když se neváže s konkrétními ionty. Ionty SiO_4^{4-} a H^+ obsažené v adsorpční vrstvě jsou v prostoru pravidelně uspořádány a tvoří elektrickou dvojvrstvu.⁷⁴

Tab. 5:

Jakostní ukazatele	Bindzil 1 430 MS	Bindzil 1 430 MSLV	Bindzil 1 430	Bindzil 1 440
SiO_2 [hmot. %]	29,4–31,5	30,0	28,9–30,8	39,4–41,5
Na_2O [hmot. %]	0,15–0,25	max. 0,20	0,33–0,47	0,48–0,58
hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1 200–1 280	1 203–1 211	1 200–1 216	1 295–1 305
pH	8,8–10,2	8,0–9,5	9,6–11,0	10,2–10,5
viskozita [$\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$]	6,0	max. 5,0	max. 12,0	15,0
velikost částic [nm]	max. 12,0	14,0	–	7,0–12,0

Tab. 6:

Jakostní ukazatele	Tosil A	Tosil 4A
SiO_2 [hmot. %]	min. 29,0	3,0–5,0
NH_3 [hmot. %]	max. 0,25	max. 0,25
hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	min. 1 200	1,010–1,030
pH	9,0–10,0	8,5–10,5
viskozita [$\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$]	5,0	–
velikost částic [nm]	12–17	–

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Vhodné instrumentální metody

4.1.1 Diferenční termická analýza (DTA)

Při diferenční termické analýze (DTA) se měří teplotní rozdíl mezi vzorkem a srovnávacím materiálem jako funkce teploty při zahřívání (nebo ochlazování) materiálu. Teplotní rozdíly mezi sledovanými látkami se objevují v důsledku tepelně zabarvených fyzikálních nebo chemických dějů.⁷⁵ DTA křivka vyjadřuje závislost teplotního rozdílu na teplotě (čase).⁷⁶

Ve srovnávacím vzorku během teplotních změn nedochází k žádným fyzikálním ani chemickým přeměnám. Jestliže ve zkoumaném vzorku nastane při určité teplotě exotermní pochod, projeví se to zvýšením teploty proti srovnávacímu materiálu a na grafické závislosti se objeví maximum. Naopak, při endotermickém ději se na křivce objeví minimum. Jestliže je za tento děj zodpovědná určitá složka vzorku, příslušná kladná nebo záporná odchylka – pík, je tím větší, čím je složky ve vzorku více. Plocha píku odpovídá vybavenému nebo spotřebovanému teplu tepelně zabarveného děje. Druh složky souvisí s polohou píku na vodorovné ose teplot.⁷⁷

Základem zařízení pro diferenční termickou analýzu je válcová pícka. V její ose je situována dvojice malých (korundových nebo platinových) kelímků spojených s termočlánky pro vzorek a srovnávací látku. Ohřev je elektrický, případné chlazení se provádí stlačeným vzduchem. Atmosféra kolem kelímků bývá zpravidla inertní (dusíková nebo argonová), zvláště při práci při vysokých teplotách (až 1 600 °C).

Metoda se používá zvláště pro studium chování různých hlín, minerálů, kovů, keramiky a tepelného chování plastů.

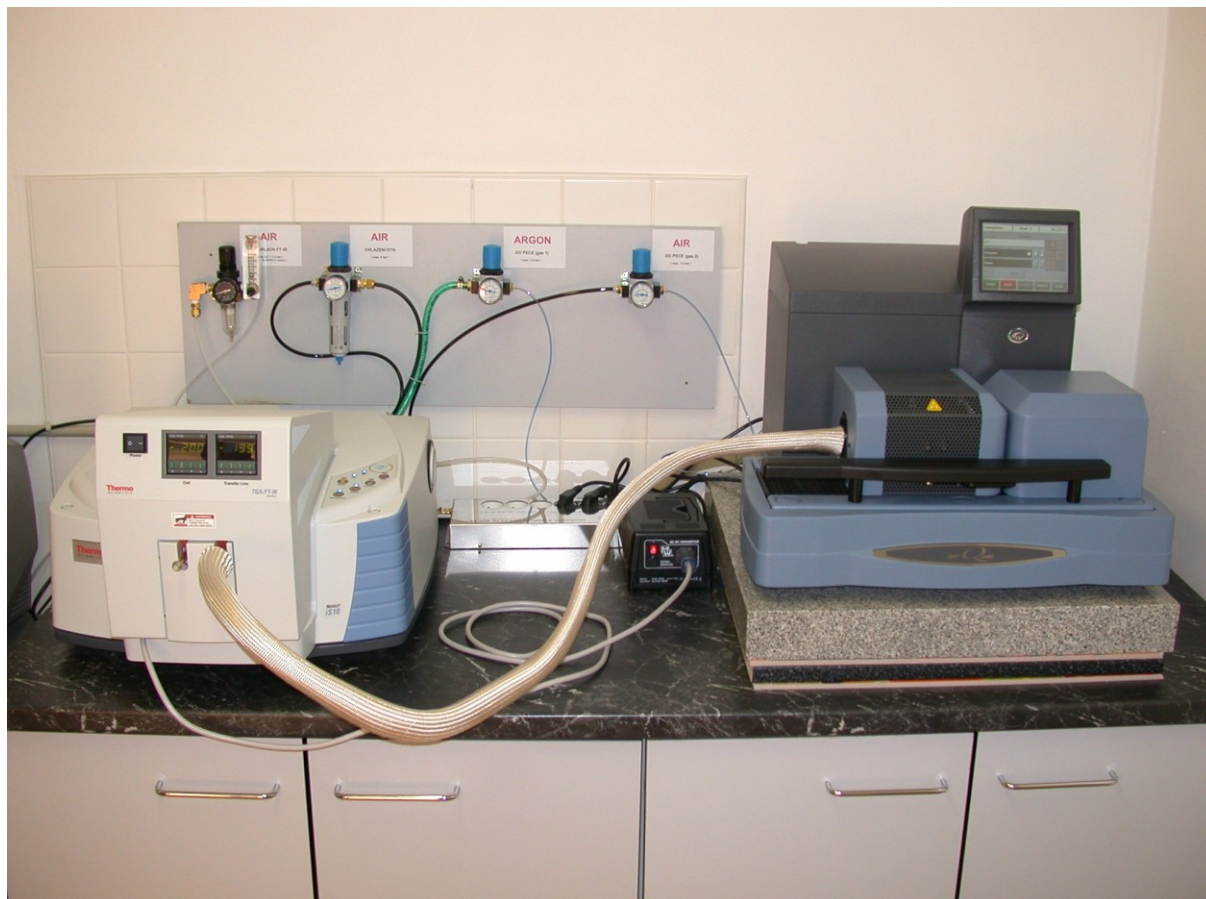
4.1.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza (TGA) je založena na měření změn hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Pokud se složení vzorku nemění, je závislostí vodorovná přímka. Jakmile nastane úbytek hmotnosti, na křivce se objevuje sestupný schod. Teploty, při kterých tyto změny nastávají, souvisejí se složením vzorku a velikost těchto změn s obsahem složky zodpovědné za úbytek hmotnosti vzorku.⁷⁷ Kvůli přesnějšímu určení teplot, při nichž dochází k hmotnostním změnám analyzovaného vzorku, je často souběžně zaznamenávána první derivace termogravimetrické křivky podle teploty (křivka dTG). Lokální maxima na dTG křivce odpovídají inflexním bodům na TG křivce a označují teploty, při kterých došlo k nejvýraznějším změnám hmotnosti vzorku.

Zařízení pro TGA, podobně jako u DTA, vyžaduje elektricky vyhřívanou pícku, ve které je kelímk se vzorkem napojený na citlivé váhy. Zařízení označujeme jako termováhy. Atmosféra kolem kelímku bývá inertní.

Metoda TGA je v moderních přístrojích výhodně kombinována s DTA. Při tepelných rozkladech vzorku je možné analyzovat také unikající plyny infračervenou spektroskopií (FTIR) nebo hmotnostní spektroskopií (MS).

TGA má obdobné využití jako DTA.



Obr. 10: Simultánní zapojení DTA/TGA analyzátoru s FTIR spektrometrem

4.1.3 Infračervená spektrometrie (FTIR)

Infračervená spektrometrie je založena na absorpci infračerveného záření molekulami látek. Infračervené záření pokrývá část elektromagnetického spektra v intervalu 0,78–1 000 μm . V infračervené spektrometrii se místo vlnové délky běžně užívá vlnočet. Nejvýznamnější oblastí pro infračervenou spektrometrii je 4 000–670 cm^{-1} (spadající do střední infračervené oblasti).

Energie infračerveného záření je nedostačující pro změny elektronových stavů, způsobuje pouze změny vibračních a rotačních stavů molekul. Proto jsou infračervená absorpční spektra spektry vibračně-rotačními.^{78, 79} V infračervených spektrech sledujeme závislost transmitance nebo absorbance na vlnočtu absorbovaného záření. Infračervené spektrum je pásové a pásy v něm odpovídají různým typům vibračních přechodů. Změny vibračních stavů jsou provázány i změnami rotačních stavů, protože energetické hladiny rotačních stavů jsou si podstatně blíže než energetické hladiny stavů vibračních. Rotační přechody mají malý význam, protože v kapalinách a tuhých látkách splývají v kontinuum v důsledku srážek molekul a dalších in-

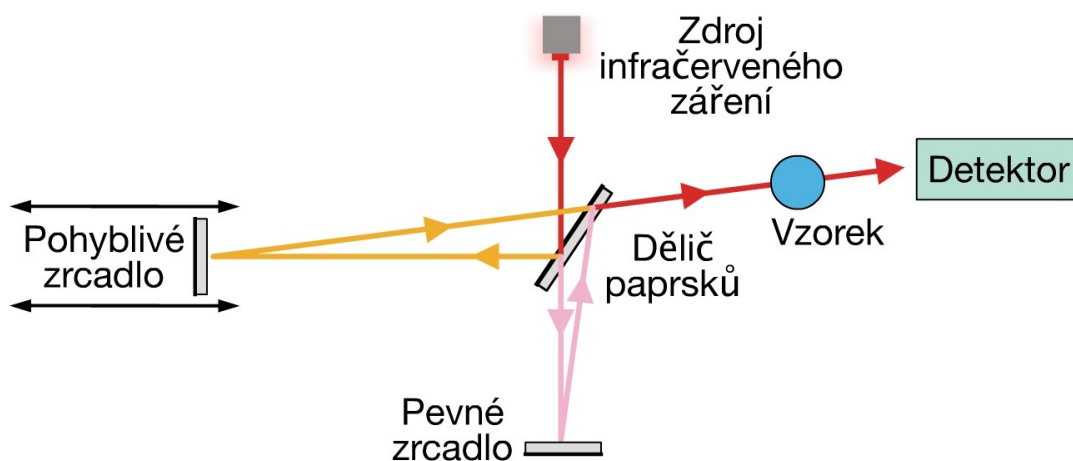
terakcí. Vibrace, při kterých se mění délka vazby (pomyslná vazebná pružina se napíná nebo smršťuje), se nazývají valenční vibrace (označují se ν). Vibrace, při kterých se mění vazebný úhel (pomyslná vazebná pružina se ohýbá, deformuje), se nazývají deformační vibrace (označují se řeckými písmeny podle druhu vibrace).⁷⁹

Absorbovat se může jen záření, jehož energie odpovídá příslušným vibračním a rotačním přechodům. Tyto přechody jsou u různých skupin atomů různé, takže z vlnočtu absorbovaného záření získáváme informace pro kvalitativní analýzu.

Infračervené spektrum rozdělujeme na dvě oblasti: oblast skupinových (charakteristických) vibrací ($4\,000\text{--}1\,500\text{ cm}^{-1}$) a oblast otisku prstů ($1\,500\text{--}670\text{ cm}^{-1}$). V oblasti skupinových vibrací nacházíme absorpční pásy vibrací různých funkčních skupin, proto tuto oblast využíváme pro identifikaci těchto skupin v molekule látky. V oblasti otisku prstů nacházíme pásy deformačních vibrací skupin, které jsou výrazně ovlivněny okolními vazbami a celkovou strukturou molekuly. Protože jsou tyto vibrace určeny vibračním chováním celého skeletu molekuly, nenajdeme dvě látky, které by měly svá spektra v oblasti otisku prstů shodná.

Infračervená spektra se měří spektrometry. Dnes jsou používány téměř výhradně infračervené spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR). Spektrometry FTIR používají místo monochromátoru Michelsonova interferometru, který na principu interference zesiluje (nebo zeslabuje) záření z polychromatického zdroje. Interferencí se zesilují paprsky, které se setkávají ve fázi. Postupnou změnou vzdálenosti pohyblivého zrcadla interferometru se mění i vlnové délky zesíleného záření. Signál vystupující z detektoru počítač zpracuje matematickým postupem, který je označován jako Fourierova transformace (odtud FT ve zkratce FTIR) na absorpční infračervené spektrum⁷⁷ (Obr. 11).

Infračervená spektrometrie se používá v kvalitativní i kvantitativní analýze. Nejvýznamnější je její použití ve strukturní analýze a identifikaci organických i anorganických sloučenin. Prakticky lze pracovat se vzorky všech skupenství.



Obr. 11: Schéma FTIR spektrometru využívajícího Michelsonova interferometru

4.1.4 Prášková rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenové záření je krátkovlnný, vysoce energetický svazek elektromagnetického záření. Za rentgenovou oblast je v elektromagnetickém spektru považována ta část, která leží mezi vlnovými délkami 0,1 a 100 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m).

Při studiu krystalových struktur je předmětem našeho zájmu difraktované rentgenové záření.⁸⁰ Při difrakci dopadá rentgenové záření na krystal a dochází k jeho koherentnímu (pružnému) rozptylu. To znamená, že elektrony v krystalu se rozkmitají se stejnou frekvencí, jakou má primární rentgenový svazek. Rozkmitané elektrony vysílají sekundární záření stejné vlnové délky, jako má záření primární. Výsledkem interference sekundárních vln je rozptyl rentgenového záření na atomu.⁸¹

Difrakce rentgenového záření je fyzikální jev, který si můžeme představit jako konstruktivní interferenci rentgenových vln po ohybu primárního rentgenového záření na elektronech difrakujícího atomu a dochází k němu pouze při splnění přesně definovaných podmínek.

Pokud má nastat konstruktivní interference při difrakci rentgenového záření, musí být současně splněny všechny tři Laueho podmínky, vyjádřitelné rovnicemi:

$$\begin{aligned}a(\cos \alpha_n - \cos \alpha_0) &= n_x \lambda \\ b(\cos \beta_n - \cos \beta_0) &= n_y \lambda \\ c(\cos \gamma_n - \cos \gamma_0) &= n_z \lambda\end{aligned}$$

kde a, b, c jsou periody identity ve směru osy (x, y, z), $\alpha_n, \alpha_0, \beta_n, \beta_0, \gamma_n, \gamma_0$ jsou úhly mezi difraktovaným, resp. dopadajícím rentgenovým svazkem a osou x, y, z. λ je vlnová délka rentgenového záření a n_x, n_y, n_z celá čísla označovaná jako řád difrakce.⁸⁰

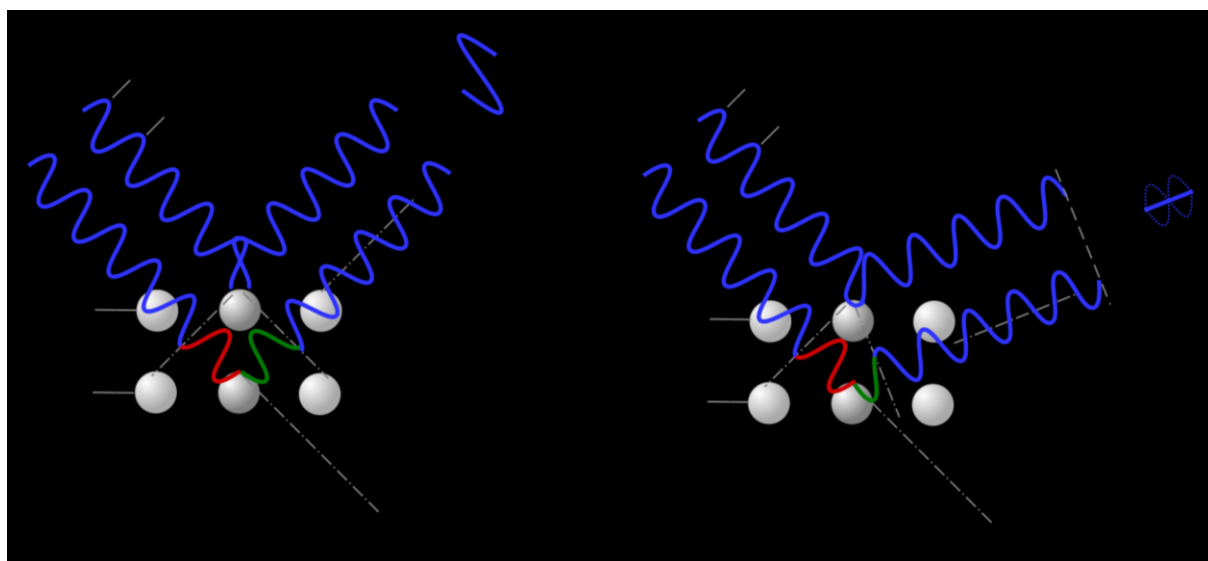
Difraktované záření pro každou řadu atomů ve směru os x, y, z leží na povrchu difrakčního kuželu, takže směr výsledného difraktovaného záření odpovídá průsečíku těchto kuželů a je při daném úhlu dopadu a dané vlnové délce přesně definován.

Laueho analýza chování difraktovaného rentgenového paprsku má velkou nevýhodu v tom, že pokud chceme stanovit směr difraktovaného paprsku, musíme určit šest úhlů ($\alpha_n, \alpha_0, \beta_n, \beta_0, \gamma_n, \gamma_0$), tři periody identity (a, b, c) a tři celá čísla (n_x, n_y, n_z). W. L. Bragg pojal difrakci jako odraz na strukturální rovině a celou situaci výrazně zjednodušil a vyřešil rovnicí:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta,$$

kde n je řád difrakce, λ vlnová délka rentgenového záření, d_{hkl} meziorovinná vzdálenost a θ úhel, který svírá paprsek s rovinou krystalu (Braggův úhel).

Braggova podmínka (zákon) praví, že aby nastala konstruktivní interference, musí být dráhový rozdíl mezi vlnami rozptýlených atomy sousedních mřížkových rovin (hkl) roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého rentgenového záření.



Obr. 12: Dva případy interakce svazku rentgenového záření a krystalové mřížky: vlevo je splněna Braggova podmínka – vzniká difrakční maximum, vpravo Braggova podmínka splněna není – dochází k destruktivní interferenci.

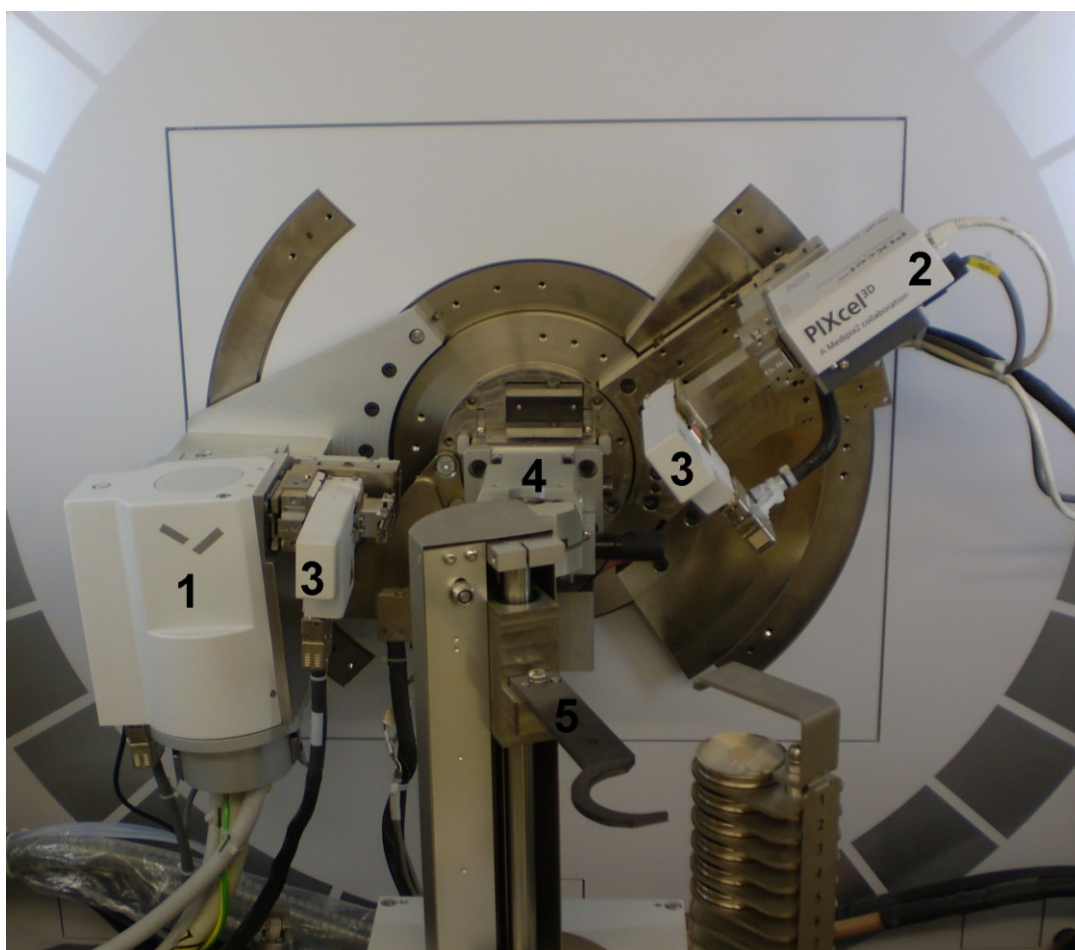
Metod práškové rentgenové difrakce existuje celá řada. Jejich společným rysem je použití vzorku ve formě prášku, který se složen z obrovského množství náhodně orientovaných krystalků. Při ozařování rentgenovým svazkem je pak větší pravděpodobnost, že část krystalků bude v příznivé orientaci, kdy některá ze strukturních rovin splní Braggovu podmínku a dojde k zesílení difraktovaného záření a jeho detekci.

Při měření strukturních dat práškovou difrakcí je více možností, jak experiment uspořádat. V současnosti je vyráběna řada typů rentgenových přístrojů, které jsou označovány jako rentgenové práškové difraktometry a můžeme se u nich setkat s různými typy uspořádání. Obecné uspořádání experimentu může být následující. Zdrojem rentgenového záření je rentgenka, ze které vychází primární paprsek rentgenového záření, který může, ale nemusí být upraven na monochromátoru. Primární rentgenové záření dopadá na práškový vzorek umístěný ve středu goniometru a tento vzorek se otáčí konstantní úhlovou rychlostí. Rentgenový svazek dopadá pod určitým úhlem θ a má definovanou vlnovou délku λ , takže najde-li se ve struktuře vzorku strukturní rovina s takovou mezivoučinnou vzdáleností d , která splní Braggovu podmínku, dojde ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření, které je zaznamenáno detektorem. Detektor se pohybuje kolem analyzovaného vzorku dvojnásobnou úhlovou rychlostí a registruje úhel θ difraktovaného záření. Poloha detektoru a detekovaná intenzita záření se zaznamenává a grafickým vynesemím této závislosti je difrakční záznam (difraktogram).

Difraktogram znázorňuje závislost intenzit difraktovaného záření na orientaci vzorku, resp. poloze detektoru. Na ose x je obvykle vynesena poloha detektoru ve stupních 2θ a na ose y intenzita difraktovaného svazku, jak ji zaznamenal detektor. Intenzita se obvykle vyjadřuje počtem pulsů za sekundu nebo absolutním počtem pulsů.

Jednotlivá difrakční maxima na záznamu odpovídají difrakci na určitých strukturních rovinách. Známe-li úhel θ a vlnovou délku λ rentgenového záření, dokážeme pro dané difrakční maximum spočítat hodnotu mezirovinné vzdálenosti d , která odpovídá difraktujícímu systému strukturních rovin při daném úhlu. Soubor difrakčních maxim v celém záznamu představuje soubor d hodnot a jim odpovídajících intenzit. Tato data jsou pro každou fázi jedinečná, proto na jejich základě můžeme fáze identifikovat porovnáním s kartami standardů.

Poloha difrakčních maxim závisí na celkové symetrii struktury a jejích periodách identity. Intenzita difrakčních maxim pak závisí na typech prvků, které obsazují jednotlivé strukturní pozice, protože každý prvek rozptyluje rentgenové záření jiným způsobem. Ze získaného souboru dat lze dále získat informace o parametrech základní buňky, o počtu vzorcových jednotek na základní buňku a prostorové grupě studované struktury.⁸⁰



Obr. 13: Detail rentgenového difraktometru X-RAY DIFRACTOMETER EMPYREAN (1 – rentgenka, 2 – detektor rtg. záření, 3 – fokusační optika primárního a sekundárního rtg. svazku, 4 – držák vzorku, 5 – podavač vzorku)

4.1.4.1 Rietveldova metoda vypřesňování strukturního modelu

Když v roce 1967 publikoval H. M. Rietveld matematický postup, jak z práškových (polykrystalových) difrakčních dat získaných neutronovou difrakcí extrahovat informace o struktuře látky, významným způsobem ovlivnil i rentgenovou strukturní analýzu.⁸² V současné době je jeho metoda jednou z nejpoužívanějších metod studia reálné krystalové struktury v práškové strukturní analýze.

Známe-li vztah mezi strukturou a intenzitou difraktovaného záření, můžeme pomocí metody nejmenších čtverců (nebo jiné minimalizační metody) nalézt takovou strukturu látky, která se nejlépe shoduje s naměřeným difrakčním záznamem.⁸³

Informace o krystalové struktuře jsou obsaženy jak v polohách linií (mřížkové parametry, centrování mřížky), tak i prostřednictvím strukturních faktorů v jejich intenzitách. Výslednou intenzitu ovšem ovlivňují i absorpce a přednostní orientace krystalů a další faktory (rozlišení použitého difraktometru, vlnová délka rentgenového záření, geometrie experimentu apod.).

Rietveldova metoda neumožňuje vyřešit strukturu látky bez potřebných informací. Je třeba zadat tzv. strukturní model, který obsahuje mřížkové parametry (a , b , c , α , β , γ), prostorovou grupu, polohu atomů v mřížce, vlnovou délku a typ použitého záření a parametry experimentu (např. použití monochromátoru). Rietveldova metoda slouží k „vypřesnění“ zvoleného strukturního modelu, nikoli k určení struktury dané látky.⁸⁴

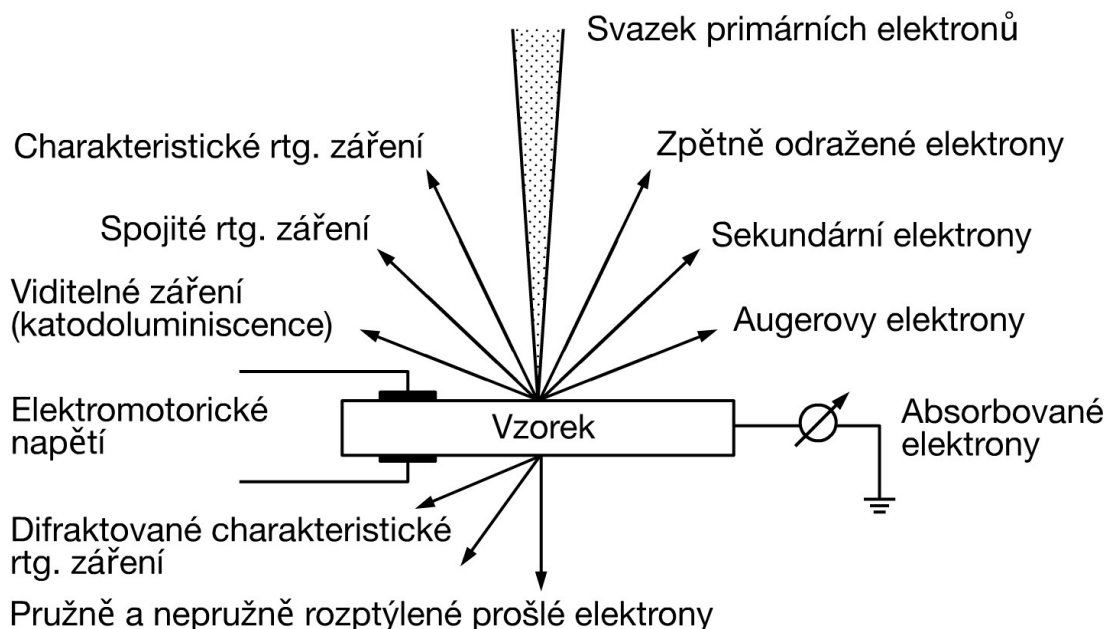
4.1.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie patří do skupiny metod elektronové mikroskopie, využívajících k získání strukturních a materiálových dat interakce elektronového svazku s hmotou studovaného vzorku. V současnosti je nejrozšířenějším typem elektronového mikroskopu skenovací elektronový mikroskop. Primárně je určen k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Pozorovaný obraz je vytvářen, na rozdíl od světelného mikroskopu, pomocí sekundárního signálu – odražených nebo sekundárních elektronů. Pro jejich detekci jsou mikroskopy vybavené různými typy detektorů. Předností SEM je velké dosahované zvětšení (řádově statisícinásobné), vysoká rozlišovací schopnost (až 1 nm) a mimořádná hloubka ostrosti, umožňující vnímat trojrozměrný aspekt snímku.⁸⁵

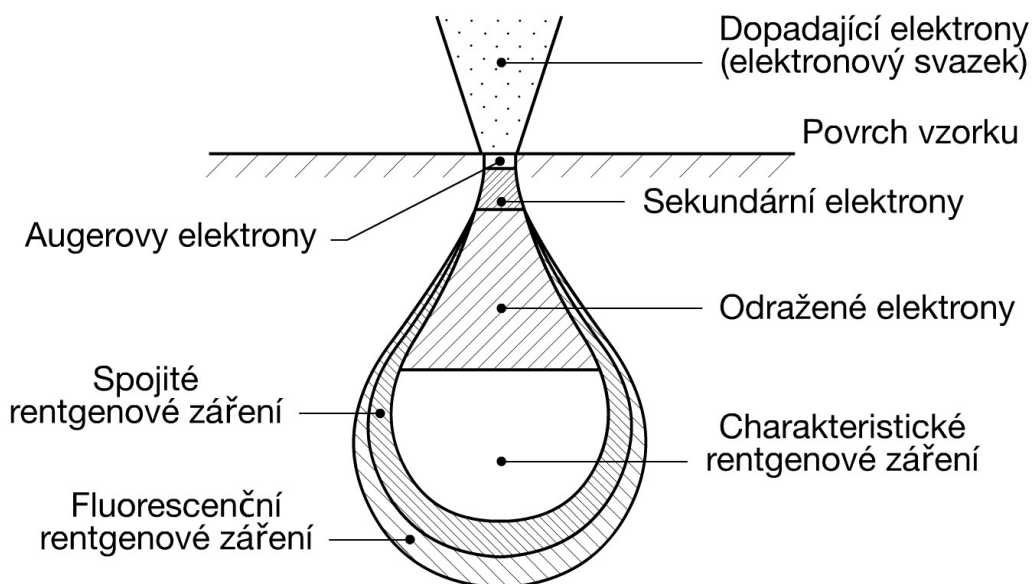
Ve skenovacím elektronovém mikroskopu na vzorek dopadá úzký svazek elektronů. Soustava vychylovacích cívek zajistí, že elektronový svazek postupně dopadne na všechna místa povrchu vzorku. Odtud i název skenovací (nebo též rastrovací) mikroskop, protože se elektronový svazek po vzorku pohybuje řádek po řádku v jakémsi neviditelném rastru a obraz preparátu vytvářejí na monitoru odražené elektrony.

Dopadá-li primární svazek elektronů na povrch tuhé látky, část elektronů se pružně odráží a zbytek proniká do látky. Primární elektrony vstupující do látky ztrácejí částečně nebo zcela svoji energii excitací elektronů v elektronových obalech atomů. Finálním výsledkem všech interakcí, ke kterým dochází při dopadu elektronového svazku na povrch látky, je řada signálů (*Obr. 14*), které lze detekovat a využít.

Primární elektrony, které proniknou do látky, v ní způsobují řadu srážek s elektrony a ionty materiálu, čímž se rozptýlí do určitého tzv. interakčního objemu. Rozměry a tvar interakčního objemu závisí na energii dopadajícího svazku a na protonovém čísle materiálu. Interakční objem roste s rostoucí energií dopadajících elektronů a zmenšuje se s rostoucím protonovým číslem materiálu. Řádově se jedná o $1 \mu\text{m}^3$ (Obr. 15).⁸⁶



Obr. 14: Signály vznikající při dopadu elektronového svazku na povrch tuhé látky



Obr. 15: Tvar interakčního objemu a oblasti, ze kterých se jednotlivé signály uvolňují

4.1.5.1 Energodisperzní analýza (EDS)

Energodisperzní spektroskopie (nebo též analýza) je sofistikovanou mikroanalytickou metodou, doplňující skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) o prvkovou analýzu preparátu. Metoda je založena na detekci rentgenového záření, které vzniká interakcí urychlených primárních elektronů s atomy vzorku, přesněji s jejich elektronovými obaly.⁸⁷

Emitované rentgenové záření je tvořeno spojitou a charakteristickou složkou. Spojité rentgenové záření vzniká brzděním urychlených elektronů v elektrostatickém poli jádra atomového. Charakteristické rentgenové záření, které přináší informaci o chemickém složení analyzované hmoty, vzniká následkem ionizace některé z vnitřních elektronových hladin atomového obalu, při přeskoku elektronu z vyšší energetické hladiny.

Spojité spektrum tvoří pozadí, ze kterého vystupují úzká maxima – charakteristické čáry, které tvoří charakteristické spektrum. Vlnové délky těchto maxim jsou vlnovými délkami fotonů, emitovaných při elektronových přeskocích v obalech ionizovaných atomů konkrétního prvku. Vlnové délky vyzářených fotonů závisí na elektronové konfiguraci jednotlivých prvků, jsou pro ně charakteristické a jejich změření umožňuje identifikaci prvků, které je vyzářily.

Elektronová mikroanalýza získává informace o koncentracích jednotlivých prvků ve vzorku na základě srovnání intenzit jejich spektrálních čar v rentgenové oblasti s intenzitami stejných čar v příslušných standardech. Svazek primárních elektronů budících rentgenové záření je velmi úzký (1–2 μm), proto toto záření vzniká ve velmi malém objemu studovaného vzorku. Tato skutečnost umožňuje chemicky analyzovat vzorek v mikroměřítku.



Obr. 16: Skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F

4.2 Analýza použitého solu

V současné době je na tuzemském trhu dostupných několik produktů na bázi stabilizovaného vodného solu SiO_2 . Pod označením Tosil A je nabízen koloidní roztok SiO_2 stabilizovaný amonnými ionty, který je vhodný pro přípravu čistých produktů metodou sol-gel.

Kvůli výpočtům množství Tosilu A potřebného pro syntézu $\beta\text{-C}_2\text{S}$ nebo jeho tuhých roztoků bylo nutné nejprve určit přesný obsah koloidního SiO_2 v dodaném solu. Obsah SiO_2 v používaném Tosilu A byl stanoven jako průměrná hodnota 10 stanovení neodpařitelného podílu solu při teplotě $105\text{ }^\circ\text{C}$ pomocí sušících vah. Pro potřeby výpočtů navážek potřebných reaktantů bylo nadále uvažováno, že dodaný Tosil A obsahuje 30,68 hmot. % SiO_2 .

4.2.1 Termické analýzy Tosilu A

Pro ověření složení a termické odbouratelnosti stabilizátoru dodaného koloidního solu Tosil A byla použita diferenciální termická analýza (DTA) v kombinaci s termogravimetrickou analýzou (TGA). Diagram na *Obr. 17* zachycuje výslednou DTA a TG křivku naměřenou na přístroji SDT Q600 (firmy TA Instruments), který byl propojen s měřicí celou FTIR spektrometru Nicolet iS10 (firmy Thermo Scientific) vyhřívanou kapilárou za účelem analýzy plyných produktů (EGA). Vzorek Tosilu A byl zahříván rychlostí $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. na teplotu $1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ v atmosféře vzduchu zbaveného vodní páry a CO_2 o průtoku $100\text{ ml}/\text{min}$.

Pro lepší přehled o dějích probíhajících během ohřevu vzorku byl společný DTA/TG graf doplněn další křivkou dTG, která představuje derivaci TG křivky podle teploty a umožňuje lépe postihnout jednotlivé kroky úbytku hmotnosti vzorku.

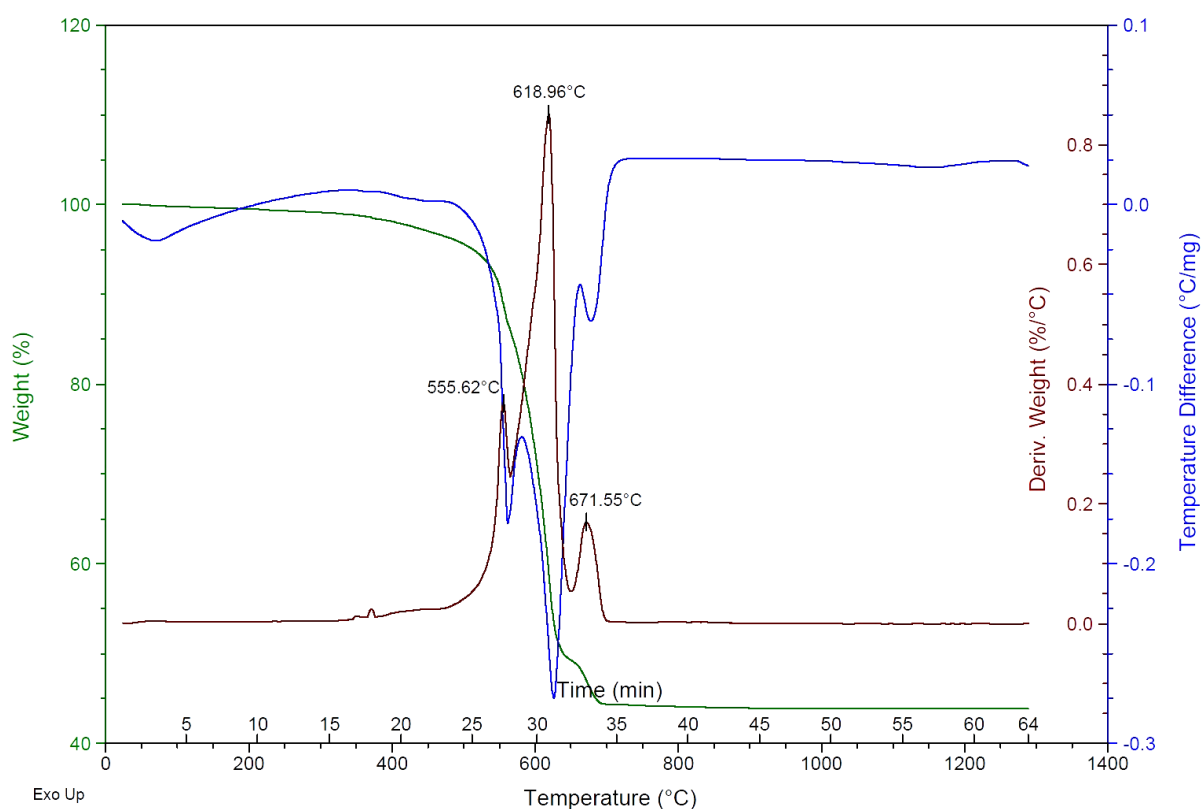
Obrázek *Obr. 17* zachycuje výsledky DTA/TG analýzy vzorku Tosilu A, které jsou na obrázcích *Obr. 18* a *Obr. 19* doplněny výsledky EGA analýzy. Hmotnost vzorku Tosilu A činila $54,88\text{ mg}$. Na dTG křivce (vynesena hnědou barvou) jsou patrné čtyři efekty, představující čtyři hmotnostní úbytky; jeden (nevýrazný) při teplotě $375\text{ }^\circ\text{C}$ a tři výrazná maxima při teplotách: $556\text{ }^\circ\text{C}$, $619\text{ }^\circ\text{C}$ a $672\text{ }^\circ\text{C}$.

První nevýrazný efekt (úbytek hmotnosti) na dTG křivce nastávající při teplotě $375\text{ }^\circ\text{C}$ odpovídá patrně sublimaci NH_4Cl . Tuto hypotézu potvrzují výsledky EGA analýzy, kde v infračerveném spektru můžeme (od 15. minuty) pozorovat charakteristický vibrační pás molekuly NH_4Cl v oblasti $1\ 650\text{--}1\ 520\text{ cm}^{-1}$. Maximum, objevující se na dTG křivce při teplotě $556\text{ }^\circ\text{C}$, odpovídá termickému rozkladu NH_4Cl za vzniku plyných produktů (NH_3 a HCl) detekovaných EGA a prvnímu minimu (endotermu) na křivce DTA. Amoniak v infračerveném spektru patří pásy deformačních vibrací v oblastech $1\ 970\text{--}1\ 770\text{ cm}^{-1}$ a $870\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ a valenčních vibrací v oblasti $3\ 780\text{--}3\ 730\text{ cm}^{-1}$. Pásky valenčních vibrací HCl nalezneme v oblasti $2\ 940\text{--}2\ 840\text{ cm}^{-1}$. Nejvýraznější hmotnostní úbytek vzorku, projevující se na dTG křivce nejvyšším maximem při $619\text{ }^\circ\text{C}$ a největším endotermem na DTA křivce, představuje termický rozklad $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, při kterém se uvolňuje plyný NH_3 a vzniká NH_4HSO_4 . Hydrogensíran amonný, generovaný rozkladem síranu amonného, se následně při teplotě $672\text{ }^\circ\text{C}$ sám rozkládá (čemuž odpovídá třetí maximum na dTG křivce a v pořadí třetí, nejmenší endoterm na DTA křivce) a vzniká disíran amonný a vodní pára, jejíž vibrační ($3\ 760\text{--}3\ 720\text{ cm}^{-1}$) a deformační ($1\ 440\text{--}1\ 340\text{ cm}^{-1}$) pásy můžeme ve spektru najít v uvedených oblastech. Rozklad $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ následně generuje SO_2 , který difunduje ze vzorku a ve výsledcích EGA analýzy se projevuje

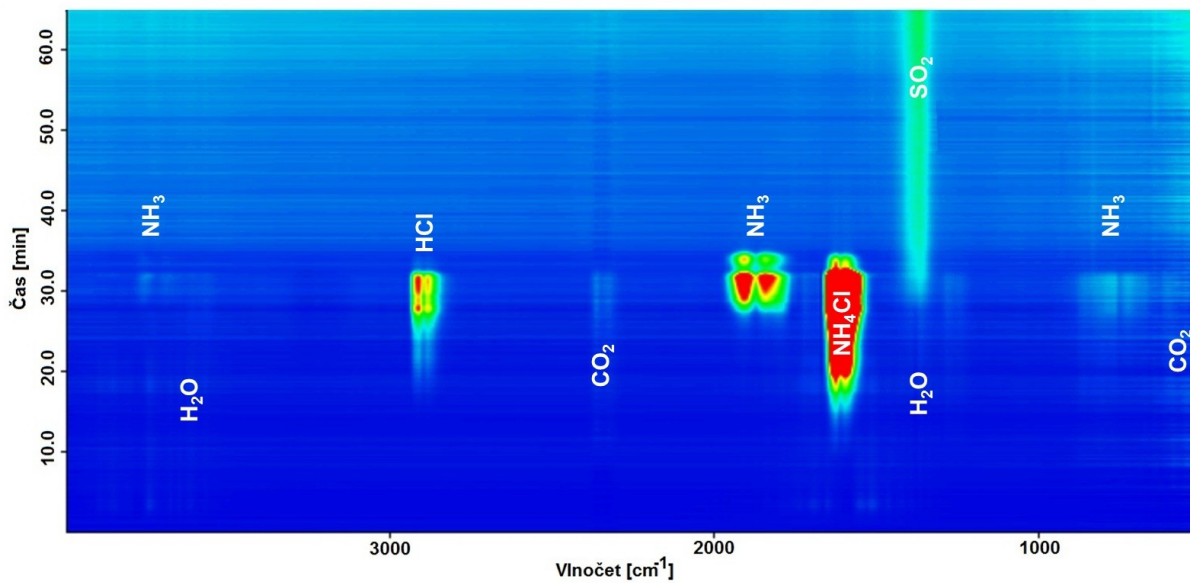
charakteristickým pásem antisymetrických valenčních vibrací v oblasti $1\,440\text{--}1\,340\text{ cm}^{-1}$. Popsané děje shrnuje a chemickými rovnicemi charakterizuje *Tab. 7*.

V infračerveném spektru plynných produktů uvolňovaných při ohřevu vzorkem nalezneme i pásy ν_3 (CO_2) vibrací v oblasti $2\,380\text{--}2\,300\text{ cm}^{-1}$ a pásy deformačních vibrací v oblasti $620\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ odpovídající oxidu uhličitému, který může pocházet z termického rozkladu malého množství $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ nebo být součástí plynů uzavřených v inkluzích. Obecně jsou chemické reakce ve vzorku znatelně posunuty k vyšším teplotám. To lze vysvětlit uzavíráním látek do inkluzí v koloidních částicích SiO_2 , což vytváří difúzní bariéry, které tento posun k vyšším teplotám způsobují.

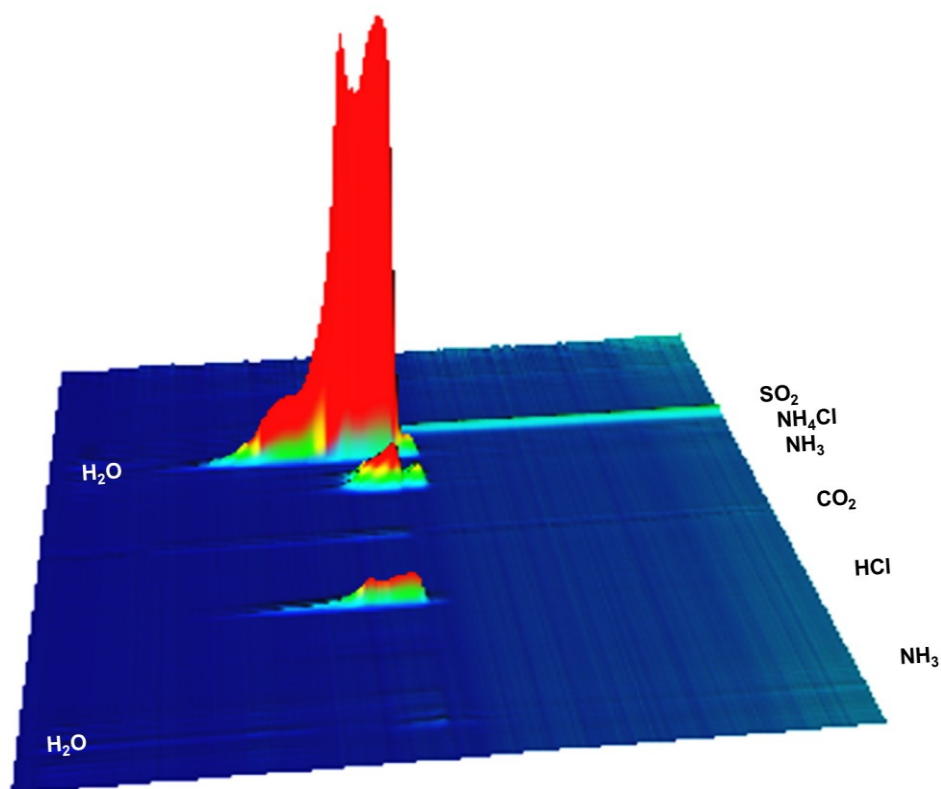
Výsledky DTA/TG analýzy kombinované s analýzou plynných produktů uvolňovaných zahříváním vzorkem (EGA) ukazují, že Tosil A obsahuje určité množství amonných solí (prokazatelně NH_4Cl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), které plní úlohu stabilizátoru solu. Zároveň dokazují, že tyto stabilizující přísady podléhají v průběhu zahřívání na finální teplotu termické úpravy připravovaných xerogelů termickým rozkladům a odcházejí ze vzorků v podobě plynných produktů. Proto můžeme Tosil A považovat za ideální výchozí látku pro syntézu čistého $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a jeho tuhých roztoků.



Obr. 17: DTA–TG–dTG křivky Tosilu A



Obr. 18: EGA Tosilu A (dvojrozměrný výstup)



Obr. 19: EGA Tosilu A (trojrozměrný náhled)

Tab. 7:

Přehled dějů probíhajících ve vzorku Tosilu A během DTA/TG analýzy	
probíhající děj	chemická rovnice
sublimace NH_4Cl	$\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(g)$
rozklad NH_4Cl	$\text{NH}_4\text{Cl}(g) \rightarrow \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$
rozklad $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_3(g) + \text{NH}_4\text{HSO}_4$
rozklad NH_4HSO_4	$2 \text{NH}_4\text{HSO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}(g)$
rozklad $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$	$3 (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow 2 \text{NH}_3(g) + 6 \text{SO}_2(g) + 2 \text{N}_2(g) + 9 \text{H}_2\text{O}(g)$

4.3 Chemické složení syntetizovaných vzorků

Všechny vzorky, které byly v této práci použity ke studiu substituce SiO_2 v dikalciumsilikátu (C_2S) oxidem fosforečným (P_2O_5), byly syntetizovány metodou sol-gel za použití minimálního počtu výchozích látek (reaktantů). Byly jimi tetrahydrát dusičnanu vápenatého (zdroj CaO), vodný sol Tosil A (zdroj SiO_2) a kyselina fosforečná (zdroj P_2O_5) – u vzorků substituovaných P_2O_5 . Pro úpravu pH na hodnotu optimální pro nukleaci larnitu ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) byla používána kyselina dusičná (u vzorků nesubstituovaného $\beta\text{-C}_2\text{S}$) nebo kyselina fosforečná (u vzorků substituovaných P_2O_5) a roztok hydroxidu amonného (pro zvýšení pH v reakčních soustavách, kde přídavky H_3PO_4 vedly k poklesu pH pod optimální hodnotu). Všechny uvedené chemikálie byly voleny tak, aby po termické úpravě připravených xerogelů obsahovala finální soustava po chemické stránce CaO , SiO_2 a P_2O_5 , v případě přípravy čistého $\beta\text{-C}_2\text{S}$ pak pouze CaO a SiO_2 .

Chemické (oxidové) složení všech typů syntetizovaných vzorků přehledně shrnuje připojená tabulka (Tab. 8). Symbol x ve druhém sloupci této tabulky udává, jaký hmotnostní zlomek SiO_2 v soustavě $\beta\text{-C}_2\text{S}$ byl nahrazen oxidem fosforečným.

Rovnovážný ternární fázový diagram soustavy $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ (Obr. 20) ukazuje chemické složení typů vzorků (v diagramu označených body 1–11). Všechny body leží na jedné straně (konjugační přímce) trojúhelníku $\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P-C}$, který je součástí trojúhelníku $\text{CS-C}_2\text{P-C}$, se kterým sdílí společný vrchol C. Protože se tyto body nacházejí právě na této přímce, je obtížné na základě vyobrazeného diagramu jednoznačně predikovat fázové složení produktů syntéz. Použitý ternární fázový diagram soustavy $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ je diagramem rovnovážným, podmínky tepelné úpravy vzorků xerogelů však neumožňovaly přípravu produktů rovnovážného složení.

Poloha bodů na přímce $\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ naznačuje, že i v rovnovážném stavu by v syntetizovaných vzorcích mohlo být obsaženo volné vápno nebo pseudowollastonit ($(\text{CS})_3$).

Tab. 8:

Zastoupení oxidů v syntetizovaných vzorcích [hmot. %]				
bod*	x	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅
1	0,00	65,12	34,88	0,00
2	0,02	64,92	34,25	0,83
3	0,06	64,52	32,99	2,49
4	0,10	64,13	31,71	4,16
5	0,12	63,93	31,07	5,00
6	0,15	63,62	30,10	6,27
7	0,18	63,32	29,13	7,55
8	0,20	63,12	28,47	8,41
9	0,25	62,60	26,83	10,56
10	0,30	62,09	25,17	12,74
11	0,40	61,04	21,80	17,17

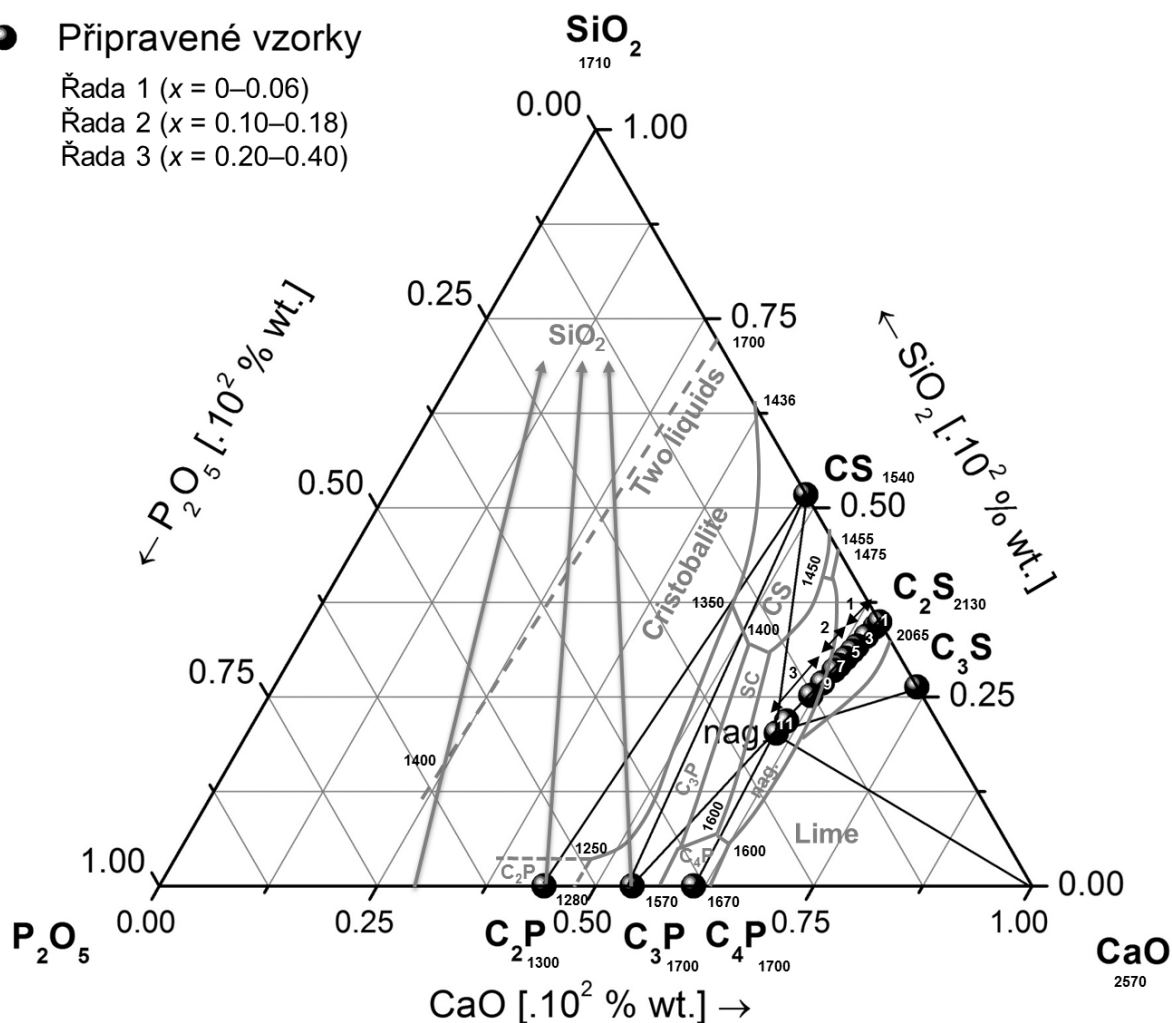
* Pro lepší přehlednost jsou v ternárním fázovém diagramu soustavy CaO–SiO₂–P₂O₅ číslovány pouze liché (v tabulce tučně zvýrazněné) body.

● Připravené vzorky

Řada 1 (x = 0–0.06)

Řada 2 (x = 0.10–0.18)

Řada 3 (x = 0.20–0.40)



Obr. 20: Rovnovážný ternární fázový diagram soustavy CaO–SiO₂–P₂O₅

4.4 Syntéza čistého β -C₂S metodou sol-gel

Pro přípravu čistého β -C₂S metodou sol-gel byly používány následující výchozí látky:

- stabilizovaný vodný sol SiO₂ – Tosil A
- tetrahydrát dusičnanu vápenatého p. a. (Ca(NO₃)₂ · 4H₂O)
- kyselina dusičná p. a. (HNO₃)

Koloidní SiO₂ (Tosil A) a tetrahydrát dusičnanu vápenatého byly navažovány a odměřovány tak, aby molární poměr CaO/SiO₂ byl roven 2, čímž byla splněna základní podmínka přípravy C₂S vyplývající z rovnice (5).



Výchozí látky byly záměrně voleny tak, aby do soustavy nevnašely žádné stabilizující přísady, které by nebylo možné ze soustavy odstranit v rámci termické úpravy xerogelu.

Před přípravou vzorků bylo množství Tosilu A potřebné k syntéze (po intenzivním protřepání zásobního kanystru) odlito do skleněné kádinky a na dobu 3 minut vloženo do ultrazvukové lázně, aby bylo zajištěno rozrušení případných agregátů v solu.

Gel β -C₂S byl připravován pozvolným přidáváním odváženého Tosilu A do vodného roztoku Ca(NO₃)₂ za intenzivního míchání na magnetické míchačce. Později za účelem rychlejšího dosažení bodu gelace byla reakční soustava na magnetické míchačce zahřívána na teplotu 65 °C. pH soustavy bylo udržováno na hodnotě 2,5 (optimální pro nukleaci β -C₂S) titrací soustavy roztokem HNO₃.

Po smíchání výchozích látek za uvedených podmínek byla soustava dále míchána po dobu 2 hodin a poté převedena na Petriho misku, dokud při laboratorní teplotě nezgelovala. Takto připravený gel byl transformován na xerogel vysušením při teplotě 105 °C a následně byl tepleně upraven v muflové peci Clasic řízeným ohřevem rychlostí 10 °C/min. na finální teplotu (zpravidla) 1 250 °C s výdrží 1 hodinu na této teplotě.

Připravovaný β -C₂S nebyl chemicky stabilizován. Nežádoucí transformaci β -C₂S na γ modifikaci bránila pouze přirozená stabilita zárodků (nukleí) β -C₂S, kterým v průběhu termické úpravy xerogelu nebyly vytvořeny podmínky pro významnější růst a následnou transformaci. Připravený produkt byl rozetřen v achátové misce a pro potřeby analýz uchováván v exsikátoru.

4.5 Syntéza C₂S substituovaného P₂O₅ metodou sol-gel

Pro studium C₂S substituovaného oxidem fosforečným (P₂O₅) byly provedeny syntézy několika řad vzorků, ve kterých byl β -C₂S formující se v reakční soustavě (koloidním roztoku) cíleně substituován P₂O₅, jehož zdrojem byla H₃PO₄.

Pro přípravu β -C₂S substituovaného P₂O₅ metodou sol-gel byly používány následující výchozí látky:

- stabilizovaný vodný sol SiO₂ – Tosil A
- tetrahydrát dusičnanu vápenatého p. a. (Ca(NO₃)₂ · 4H₂O)
- kyselina fosforečná p. a. (H₃PO₄)
- kyselina dusičná p. a. (HNO₃)

Koloidní SiO₂ (Tosil A), tetrahydrát dusičnanu vápenatého a kyselina fosforečná byly navazovány a odměřovány tak, aby respektovaly složení cílového tuhého roztoku.

Při výpočtu množství reaktantů pro substituci larnitu P₂O₅ byl použit vzorec (6). Uvedený vzorec je obdobou vzorce, který ve svých pracích pro výpočet složení směsí výchozích látek pro syntézu tuhých roztoků na bázi CaO–SiO₂–Fe₂O₃–P₂O₅ použili Benarchid a kol.^{88, 89, 90}

$$\left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} V_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \quad (6)$$

V ve vzorci představuje vakanci, která na výpočet nemá vliv. Vakance vzniká v důsledku potřeby zachování elektroneutality během náhrady SiO₄⁴⁻ iontů ionty PO₄³⁻.^{91, 92}

Uvedený vzorec zohledňuje nutnost snížit obsah Ca²⁺ v systému o poměrnou část tak, aby při náhradě dvou ekvivalentů SiO₄⁴⁻ dvěma ekvivalenty PO₄³⁻ byla zachována nábojová rovnováha (7).



Vzorec umožňuje jednoduchým výpočtem stanovit vzájemný poměr tří oxidů (CaO, SiO₂, P₂O₅), tvořících složky tuhého roztoku na bázi C₂S–C₃P při zvolené hodnotě *x*. Volená hodnota *x* udává, jaký hmotnostní zlomek iontů SiO₄⁴⁻ (ve vzorci vyjádřených jako SiO₂) byl ve struktuře C₂S nahrazen ionty PO₄³⁻ (odpovídající podíl P₂O₅ ve vzorci).

Gel β-C₂S substituovaného P₂O₅ byl připraven pozvolným přikapáváním odváženého Tosilu A do vodného roztoku Ca(NO₃)₂ za intenzivního míchání a zahřívání reakční soustavy na teplotu 65 °C na magnetické míchače. Zvyšování pH soustavy (vlivem přísadků bazického Tosilu A) bylo kompenzováno titrací roztokem H₃PO₄ na hodnotu 2,5 (optimální pro nukleaci β-C₂S). Při přidávání určeného množství H₃PO₄ bylo pH reakční soustavy korigováno titrací zředěnými roztoky HNO₃ (pro snížení pH) nebo NH₄OH (pro zvýšení pH). Po smíchání výchozích látek za uvedených podmínek byla soustava míchána po dobu 2 hodin a poté převedena na Petriho misku, kde při laboratorní teplotě zgelovala. Takto vzniklý gel byl převeden na xerogel vysušením při teplotě 105 °C v laboratorní sušárně. Xerogel byl tepelně upraven v muflové peci definovaným ohřevem na teplotu 1 250 °C s výdrží 1 hodinu na této teplotě a rychlostí ohřevu 10 °C/min.

Stabilizaci C₂S substituovaného P₂O₅ během termického zpracování (žihání) xerogelu zajišťoval přidaný P₂O₅, který sehrával roli stabilizující přísady. Po tepelné úpravě byl výsledný produkt rozetřen v achátové misce a pro potřeby analýz uchováván v exsikátoru.

4.6 Syntéza tuhých roztoků C₂S–C₃P metodou sol-gel

My. Y. Benarchid, A. Diouri, A. Boukhari a kol., autoři, zabývající se ve svých vědeckých pracích^{41, 49} zevrubně tuhými roztoky C₂S a jejich přípravou, založenou na definované substituci části SiO₂ oxidem fosforečným (zpravidla v kombinaci s oxidem železitým), se při svých experimentech se substitucí SiO₂ v C₂S pohybovali v rozmezí 0–20 hmot. % ($x = 0,00–0,20$), pokud na množství P₂O₅ vneseného do teoretického dikalciumsilikátu aplikujeme výpočtový

$$\text{vzorec} \left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} \text{V}_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5 \left(\frac{x}{2}\right) \right).$$

Studiem tuhých roztoků v soustavě C₂S–C₃P se zabývaly i jiné vědecké týmy, ale převážně okrajově nebo s náhradou SiO₂ v dikalciumsilikátu srovnatelným nebo nižším. Někteří autoři v produktech svých syntéz identifikovali některé z uvedených kalcium-fosfát-silikátových fází: 2CaO·SiO₂·0,05(3CaO·P₂O₅), 15CaO·6SiO₂·P₂O₅ nebo 5CaO·SiO₂·P₂O₅. Jiní se omezili jen na nespecifikované konstatování o oblasti tuhých roztoků na bázi C₂S–C₃P. Tuhými roztoky v soustavě C₂S–C₃P, ovšem vycházejícími z C₃P a limitovanými substitucí pouze malého množství P₂O₅ oxidem křemičitým, se zabýval i J. W. Reid a kol.⁹³

Proto byl další experiment zaměřen na studium produktů substituce SiO₂ oxidem fosforečným v teoretickém C₂S v rozpětí 0–40 hmot. %. Množství výchozích látek (tetrahydrátu dusičnanu vápenatého, Tosilu A a kyseliny fosforečné) bylo i v tomto případě vypočítáno podle

$$\text{obecného substitučního vzorce} \left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} \text{V}_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5 \left(\frac{x}{2}\right) \right).$$

Byla připravena série 7 vzorků. Vzorek 0 (kontrolní, $x = 0,00$) byl připraven pozvolným přidáváním odváženého solu SiO₂ (Tosilu A) do roztoku Ca(NO₃)₂ za intenzivního míchání a zahřívání reakční soustavy na teplotu 65 °C na magnetické míchačce. pH soustavy bylo upravováno na hodnotu 2,5 titrací roztokem HNO₃. Sol SiO₂ a tetrahydrát dusičnanu vápenatého byly navažovány tak, aby molární poměr CaO/SiO₂ byl roven 2. Po smíchání výchozích látek za uvedených podmínek byla reakční soustava dále míchána při teplotě 65 °C po dobu 2 hodin. Zahuštěný, silně viskózní sol byl převeden na Petriho misku, na níž při laboratorní teplotě zgeloval. Připravený gel byl transformován na xerogel vysušením při teplotě 105 °C a následně byl termicky upraven žíháním v muflové peci na teplotu 1 250 °C s výdrží 1 hodinu a rychlostí ohřevu 10 °C/min.

Vzorky 1–6 byly připraveny analogickým způsobem, ovšem s tím rozdílem, že pH reakční soustavy bylo na hodnotě 2,5 udržováno titrací roztoky H₃PO₄ (do vyčerpání přesně odměřeného objemu) a NH₄OH (pro korekci pH u vzorků s nejvyššími objemy přidané H₃PO₄). Tyto vzorky představovaly řadu tuhých roztoků C₂S, ve kterém P₂O₅ (jehož zdrojem byla H₃PO₄) postupně nahradil 10–40 hmot. % SiO₂.

Osazení vzorků spolu s hmotnostním zlomkem substituovaného SiO₂ a množstvím výchozích látek použitých na jejich syntézu uvádí tabulka *Tab. 9*. Následující tabulka (*Tab. 10*) uvádí složení jednotlivých vzorků přepočtené na množství CaO, SiO₂ a P₂O₅. Navíc udává i hmotnostní zlomek vakancí (defektů), které teoreticky vznikají při ve struktuře C₂S při náhradě SiO₂ oxidem fosforečným v důsledku zachování nábojové neutrality nově vznikajícího tuhého roztoku.

Tab. 9:

Množství výchozích látek pro přípravu 25 g P_2O_5 substituovaného C_2S				
vzorek	x	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [g]	Tosil A [g]	H_3PO_4 [ml]
Vzorek 0	0,00	68,55	28,41	0,00
Vzorek 1	0,10	67,51	25,82	0,42
Vzorek 2	0,15	66,98	24,51	0,64
Vzorek 3	0,20	66,45	23,19	0,85
Vzorek 4	0,25	65,91	21,85	1,07
Vzorek 5	0,30	65,36	20,50	1,29
Vzorek 6	0,40	64,26	17,75	1,74

Tab. 10:

Množství dílčích oxidů tvořících 25 g C_2S substituovaného P_2O_5					
vzorek	x	CaO [g]	SiO_2 [g]	P_2O_5 [g]	vakance
Vzorek 0	0,00	16,28	8,72	0,00	0,000
Vzorek 1	0,10	16,03	7,93	1,04	0,050
Vzorek 2	0,15	15,91	7,53	1,57	0,075
Vzorek 3	0,20	15,78	7,12	2,10	0,100
Vzorek 4	0,25	15,65	6,71	2,64	0,125
Vzorek 5	0,30	15,52	6,29	3,19	0,150
Vzorek 6	0,40	15,26	5,45	4,29	0,200

Z této řady vzorků (Vzorek 0–6) byly připraveny preparáty, které byly studovány také pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) jak z topografického hlediska, tak z hlediska prvkové mikroanalýzy vybraných oblastí preparátů. Komentáře topografických snímků ze SEM a výsledků lokálních prvkových mikroanalýz (prvkových map) tvoří s výsledky XRD kvantitativní analýzy využívající Rietveldovy metody organický celek, proto jsou výstupy ze SEM a XRD kvantitativní analýzy Vzorků 0–6 komentovány společně v kapitole 5.5 Studium topografie povrchu a prvkové mapování a v následujících podkapitolách.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD) vzorků čistého β -C₂S

Jednou z možností, jak získat informace o fázovém složení (nejen) vzorků silikátů, je využít práškovou rentgenovou difrakční analýzu. XRD analýza vzorků čistého β -C₂S probíhala na přístroji Siemens D5005, který umožňoval výhradně fázovou analýzu vzorků. Proto byly naměřené difraktogramy až dodatečně jednotně vyhodnoceny pomocí softwaru HighScore Plus později instalovaného difraktometru X-RAY DIFRACTOMETER EMPYREAN (firmy PANalytical). Kromě identifikace přítomných fází byly vzorky podrobeny i semikvantitativní analýze.

Semikvantitativní analýza vychází z principu určení poměru mezi nejintenzivnějším píkem korundu a analyzované (srovnávané) fáze, která má své identické korundové číslo (RIR faktor). Na přesnost výsledku fázové analýzy má vliv především překryv difrakcí analyzovaných fází a přednostní orientace difrakčujících krystalů ve vzorku. Proto se objektivní obsah analyzované fáze může od hodnoty poskytnuté semikvantitativní analýzou lišit až o desítky % této hodnoty. XRD semikvantitativní analýzu tedy nelze považovat za plnohodnotnou kvantitativní analýzu. Umožňuje však určit fázi dominantní a rozlišit fáze významně zastoupené od marginálních. S výhodou ji lze použít také pro sledování trendů projevujících se v řadách vzorků.

Vedle identifikace fází přítomných ve vzorcích syntetizovaného β -C₂S byl v rámci této kapitoly studován: možný vliv zvýšené teploty při přípravě gelu na složení produktů, vliv finální teploty termické úpravy (žihání) na skladbu produktů a také byl hledán zdroj volného vápna, vyskytujícího se v syntetizovaných vzorcích (viz následující podkapitoly).

Parametry měření na přístroji Siemens D5005 byly následující:

- Scan Axis Gonio
- Start Position [$^{\circ}$ 2Th.] 5,000
- End Position [$^{\circ}$ 2Th.] 90,000
- Step Size [$^{\circ}$ 2Th.] 0,050
- Scan Step Time [s] 10,000
- Anode Material Cu
- K-Alpha1 [Å] 1,540 598 0
- K-Alpha2 [Å] 1,544 426 0
- Generator Settings 30 mA, 40 kV

5.1.1 Vliv zvýšené teploty při přípravě gelu

Při přípravě vzorků xerogelů, které byly následně tepelně zpracovávány (žháný) na finální produkt, bylo zjištěno, že časově nejnáročnější fází syntézy je gelace reakční soustavy (přeměna solu na gel). I když je $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozpuštěn v minimálním množství vody, jisté množství destilované vody se do soustavy dostává při omytí odměrného skla po přidání Tosilu A a také při úpravě pH roztokem HNO_3 . Tosil A obsahuje 30,68 hmot. % koloidního SiO_2 , zbytek tvoří voda. Proto i při narušení stability solu snížením pH (na hodnotu 2,3–2,5 – oblast optimální pro nukleaci larnitu) vzniká jen mírně viskózní roztok, který při laboratorní teplotě dosáhne potřebné konzistence až po několika desítkách hodin. Až poté je vzniklý gel možné dále vysoušet infralampou nebo vložím do laboratorní sušárny vyhřáté (maximálně) na teplotu 105 °C.

Za účelem zkrácení této fáze přípravy vzorků a urychlení celého procesu bylo navrženo a úspěšně používáno mírné zahřívání reakční soustavy (roztoku dusičnanu vápenatého titrovaného solem SiO_2 a HNO_3 nebo H_3PO_4) za stálého míchání na magnetické míchačce. Smíchání a následná intenzivní homogenizace výchozích látek (reaktantů) tak probíhaly za kontrolovaného ohřevu na teplotu 55–65 °C, aby pozvolným odpařováním vody docházelo k postupnému zahušťování gelujícího roztoku. Zahuštěný roztok sirupovité konzistence, převedený na Petriho misku, pak zgeloval v řádu jednotek hodin.

5.1.2 Vliv teploty termické úpravy xerogelu

Při studiu vlivu termické úpravy xerogelu byly porovnávány difraktogramy produktů získaných pozvolným ohřevem vysušeného a oxidů dusíku zbaveného xerogelu z teploty laboratoře na teploty: 800 °C, 1 250 °C a 1 400 °C. Jeden připravený vzorek xerogelu byl rozdělen na 3 části, které byly převedeny na platinové misky a vloženy do elektricky vyhříváných pecí.

Podmínky experimentu byly následující: rychlost ohřevu 10 °C/min., výdrž na maximální nastavené teplotě 1 hodinu, pozvolné chladnutí v oxidační atmosféře pece až na laboratorní teplotu a následné rozetření produktu v achátové misce.

Ve všech difrakčních záznamech byl nalezen larnit ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) a volné vápno (CaO) (Tab. 11). Vzorek xerogelu tepelně zpracovaného při teplotě 800 °C neobsahoval žádnou další krystalickou fázi ($\beta\text{-C}_2\text{S}$: 89 hmot. %, CaO : 11 hmot. %). Nepřítomnost $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ podporuje předpoklad, že zárodky $\beta\text{-C}_2\text{S}$ vzniklé už v reakční soustavě solu jsou dostatečně stabilní a v průběhu tepelného zpracování xerogelu rostou jen omezeně. Vznikající krystalky $\beta\text{-C}_2\text{S}$ svými rozměry zůstávají v koloidní oblasti a nepodléhají transformaci na γ modifikaci. Absence pseudowollastonitu ($(\text{CS})_3$) ve výsledném produktu dokládá, že pseudowollastonit nenukleuje narozdíl od $\beta\text{-C}_2\text{S}$ v reakční soustavě solu, ale vzniká až během tepelné úpravy xerogelu reakcí v s-fázi mezi volným CaO (z termicky rozloženého nezreagovaného dusičnanu vápenatého) a nezreagovaným SiO_2 . Tato reakce probíhá při teplotách nad 900 °C, kterých při této tepelné úpravě nebylo dosaženo.

Ve vzorku žíhaném na teplotu 1 250 °C výrazně poklesl obsah β -C₂S (67 hmot. %), nově se objevil γ -C₂S (9 hmot. %). Přítomnost γ -C₂S naznačuje, že podmínky vytvořené během této tepelné úpravy umožnily významnější růst nukleí β -C₂S a takto vzniklé krystaly β -C₂S poté podlehly přeměně na γ -C₂S. Volného vápna ve vzorku mírně ubylo (8 hmot. %), což patrně souvisí s tvorbou pseudowollastonitu (16 hmot. %). Ten ve vzorku, zdá se, vzniká reakcemi v s-fázi mezi volným vápnem a nezreagovaným SiO₂ a mezi nestabilizovaným β -C₂S a SiO₂, což vysvětluje i úbytek β -C₂S ve výsledném produktu.

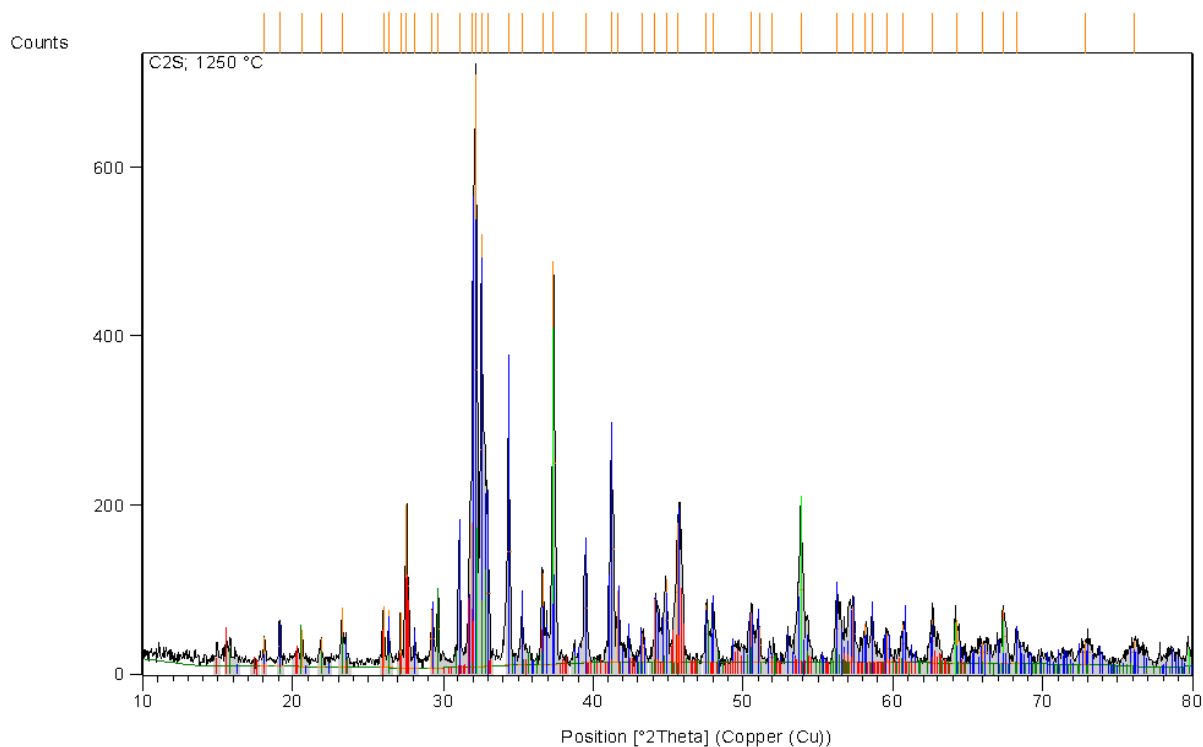
Složení vzorku žíhaného na nejvyšší teplotu (1 400 °C) podporuje uvedené hypotézy. Také v něm pokračuje pokles obsahu β -C₂S (54 hmot. %) a volného vápna (1 hmot. %). V reakční soustavě (koloidním roztoku) vzniklý β -C₂S v důsledku růstu nukleí podléhá zčásti transformaci na γ -C₂S (7 hmot. %), zčásti slouží jako reaktant pro reakce v s-fázi, ke kterým dochází během termické úpravy xerogelu. Spolu s volným vápnem reaguje s nezreagovaným SiO₂ za vzniku pseudowollastonitu (7 hmot. %), který může opětovně vstupovat do reakce s β -C₂S za produkce rankinitu (C₃S₂) (10 hmot. %). Přítomnost 22 hmot. % hatruritu (C₃S) je pak výsledkem reakce v s-fázi mezi β -C₂S a volným vápnem, ke které u nestabilizovaného β -C₂S už při této teplotě může docházet. Tato reakce je podstatou tvorby C₃S při výrobě portlandského slínku.

Rozdílné tepelné úpravy téhož vysušeného xerogelu tedy vedly k produktu odlišného složení. Jako nejvýhodnější se jeví žíhání xerogelu při teplotě 800 °C. Takto získaný produkt obsahoval nejnižší počet fází. Při jeho roztírání v achátové misce však byly nalezeny sklovité hrudky hnědé barvy, svědčící o nedokonalé termické transformaci xerogelu. Z tohoto důvodu byla teplota žíhání 800 °C shledána nedostatečnou.

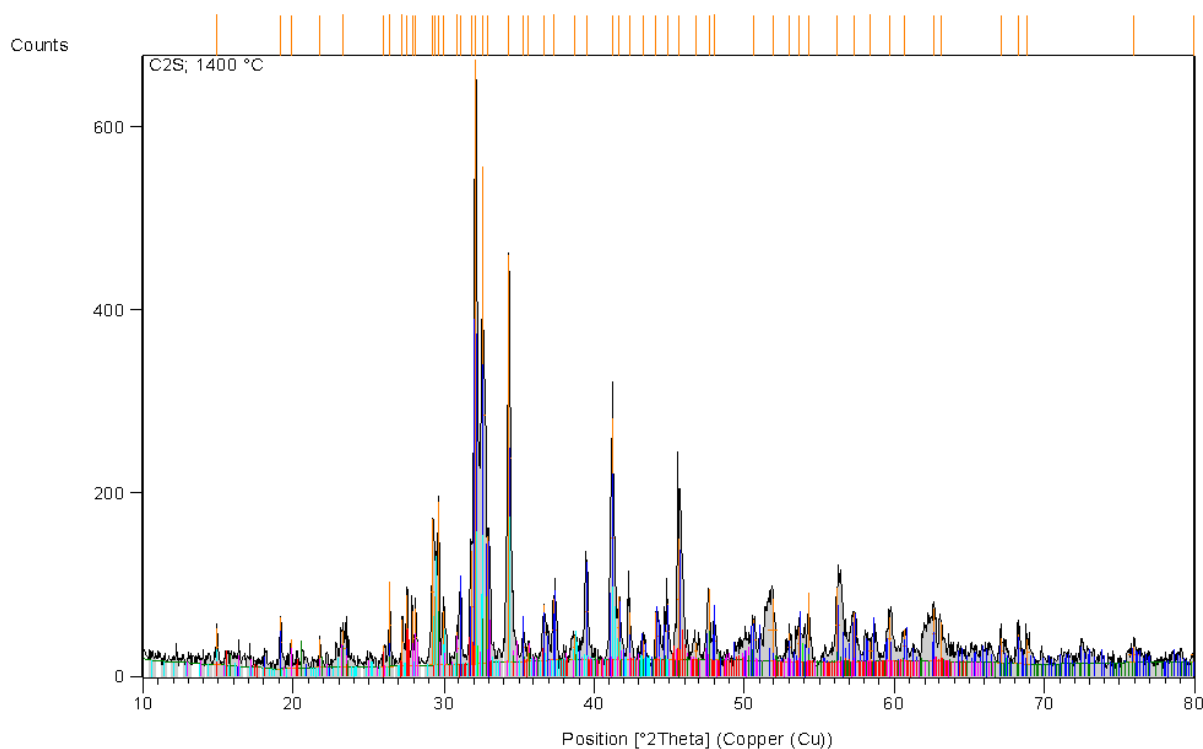
Při teplotě 1 400 °C z produktu sice prakticky vymizelo volné vápno, ovšem na úkor nově se objevujících fází včetně hatruritu (C₃S). Proto byla pro další vzorky a jejich řady zvolena jednotná teplota tepelné úpravy 1 250 °C. Tyto závěry byly učiněny na základě několika nezávisle provedených experimentů a dokumentují je *Obr. 21* a *Obr. 22*.

Tab. 11:

Složení produktů termické úpravy xerogelu C ₂ S [hmot. %]						
teplota	β -C ₂ S	γ -C ₂ S	vol. C	(CS) ₃	C ₃ S ₂	C ₃ S
800 °C	89	–	11	–	–	–
1 250 °C	67	9	8	16	–	–
1 400 °C	54	7	1	7	10	22



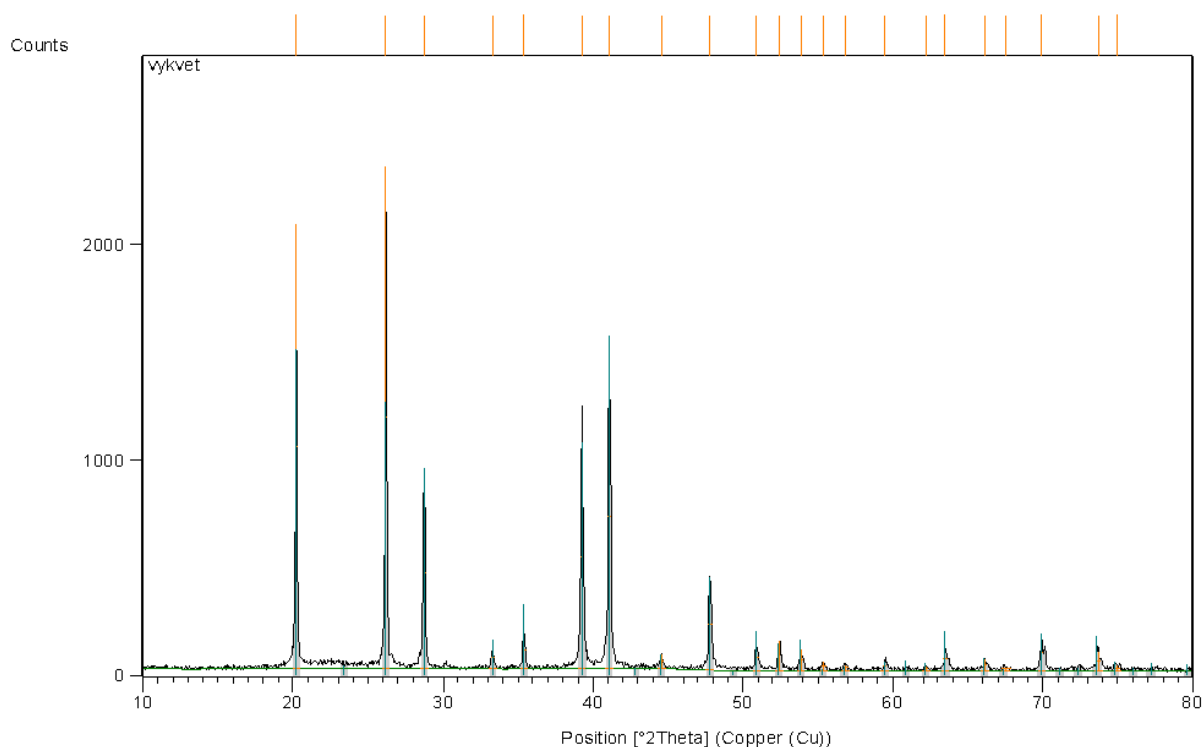
*Obr. 21: Fázové složení produktu po termické úpravě při 1 250 °C
(modrá – larnit, červená – pseudowollastonit, tm. zelená – γ -C₂S, sv. zelená – volné vápno)*



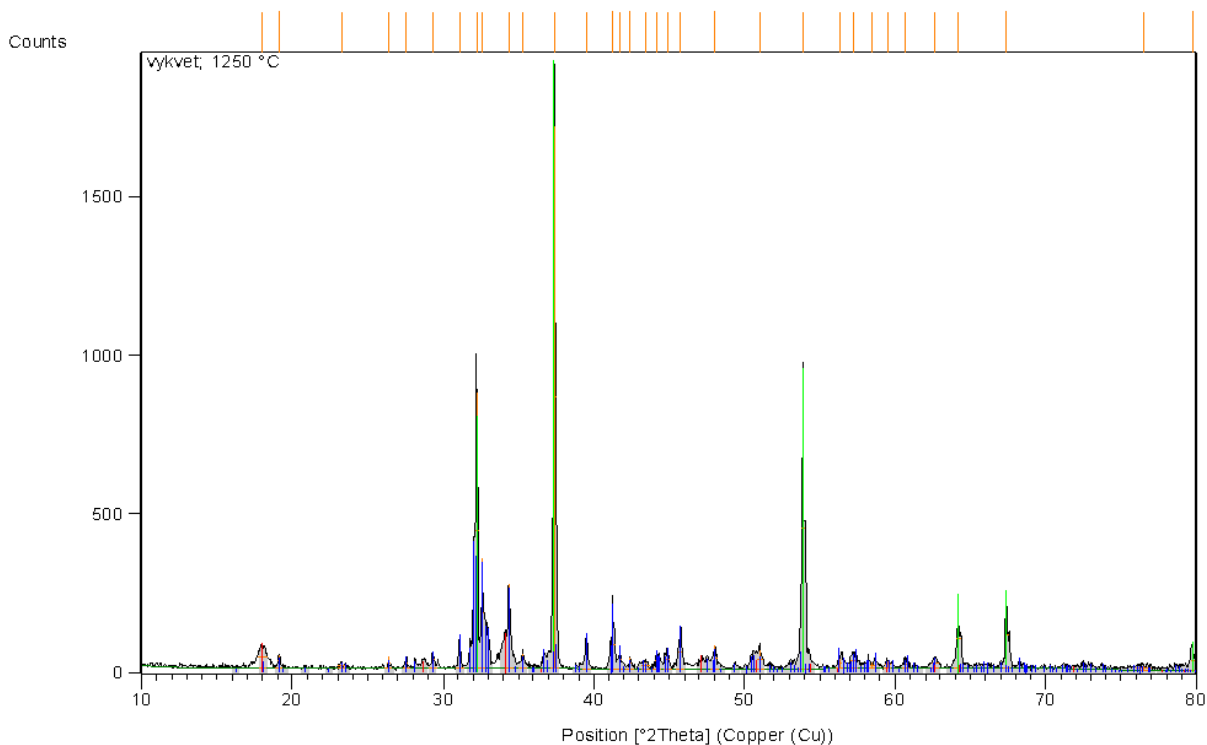
*Obr. 22: Fázové složení produktu po termické úpravě při 1 400 °C
(modrá – larnit, akvamarínová – hatrurit, růžová – rankinit, červená – pseudowollastonit,
tm. zelená – γ -C₂S, sv. zelená – volné vápno)*

5.1.3 Zdroj volného vápna

Před termickou úpravou xerogelu bylo u části vzorků pozorováno, že se po jejich obvodu, v místech kontaktu xerogelu a zvýšeného okraje Petriho misek, v průběhu vysoušení gelu formují malé ohraničené oblasti jemných jehlicovitých krystalků, které nekorespondují s amorfni povahou gelu. Tento materiál (bez termické úpravy) byl analyzován práškovou difrakční analýzou, která prokázala přítomnost jediné krystalické fáze: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Po termické úpravě odebraného materiálu při teplotě 1 250 °C v něm byly identifikovány fáze: larnit (53 hmot. %), volné vápno (43 hmot. %) a portlandit (3 hmot. %). Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) je patrně důsledkem interakce volného CaO ve vzorku se vzdušnou vlhkostí před XRD analýzou. Přítomnost krystalů dusičnanu vápenatého v xerogelu signalizuje, že určité množství této výchozí látky v reakční soustavě ve fázi solu nezreagovalo s odpovídajícím množstvím SiO_2 . Rozklad $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ během termické úpravy xerogelu je následně jedním ze zdrojů volného vápna v produktu. Toto zjištění dokládají *Obr. 23* a *Obr. 24*.



Obr. 23: Složení krystalické fáze izolované z okrajů xerogelu (šedomodrá – dusičnan vápenatý)



Obr. 24: Izolovaná krystalická fáze po termické úpravě
(modrá – larnit, sv. zelená – volné vápno, červená – portlandit)

Je evidentní, že určitá (malá) část $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nevstupuje do reakce s koloidním SiO_2 . Tato skutečnost může být zapříčiněna několika faktory. U drtivé většiny chemických reakcí nelze předpokládat stoprocentní konverzi reaktantů. V tomto případě může navíc hrát negativní roli také velikost a koloidní charakter částic solů SiO_2 . Je zřejmé, že se interakce mezi částicemi SiO_2 a řádově menšími ionty Ca^{2+} odehrává na povrchu částic solů. Jistá část SiO_2 uvnitř objemu částice solů tak může zůstat pro Ca^{2+} ionty nedostupná. Podobně negativní vliv může mít i koloidní charakter částic SiO_2 , jejichž záporně nabitý povrch kompenzuje difúzní vrstva opačně nabitých iontů, které mohou představovat nábojovou překážku efektivní difúzi iontů Ca^{2+} k povrchu částic solů. Uvažované vlivy pak mají za následek, že v systému gelu se zárodky $\beta\text{-C}_2\text{S}$ zůstává určitá část nezreagovaných prekurzorů, tj. nedostupného SiO_2 a nezreagovaného $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Tuto hypotézu podporuje i rentgenová difrakční analýza krystalické fáze izolované z dehydratovaného gelu, která prokázala přítomnost $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Při termické úpravě xerogelu na finální produkt pak dochází k rozkladu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ za vzniku plynných produktů (NO a NO_2) a volného vápna^{94, 95}, které se tak stává součástí vzorku a figuruje v jeho difraktogramu. Difrakční píky volného vápna jsou (na rozdíl od rentgenamorfního SiO_2) v difrakčním záznamu nepřehlédnutelné.

5.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD) vzorků C₂S substituovaného P₂O₅

Rentgenová difrakční analýza vzorků C₂S substituovaného P₂O₅ byla realizována na přístroji Siemens D5005, který umožňoval výlučně identifikaci krystalických fází přítomných ve vzorcích a neposkytoval informace o obsahu (kvantitě) těchto fází. Z tohoto důvodu byla naměřená spektra následně vyhodnocena pomocí softwaru HighScore Plus novějšího rentgenového difraktometru X-RAY DIFRACTOMETER EMPYREAN firmy PANalytical. Společně s fázovou analýzou (identifikací fází) tak byly vzorky podrobeny i semikvantitativní analýze.

V rámci této kapitoly byl XRD analýzou studován: vliv substituce části SiO₂ v C₂S na fázové složení produktů syntéz a možnost eliminace nežádoucích fází 2. tepelnou úpravou produktů, vliv maximální teploty termické úpravy xerogelu C₂S substituovaného P₂O₅ na složení produktů, vliv 10 % nadbytku Tosilu A na soustavu C₂S substituovaného P₂O₅, vliv substituce většího rozsahu (10–20 hmot. % SiO₂ v C₂S nahrazeno P₂O₅) na skladbu produktů a též možnost použití ethanolu jako rozpouštědla pro syntézu tuhých roztoků C₂S (viz následující podkapitoly).

Parametry měření na přístroji Siemens D5005 byly následující:

- Scan Axis Gonio
- Start Position [°2Th.] 5,000
- End Position [°2Th.] 90,000
- Step Size [°2Th.] 0,050
- Scan Step Time [s] 10,000
- Anode Material Cu
- K-Alpha1 [Å] 1,540 598 0
- K-Alpha2 [Å] 1,544 426 0
- Generator Settings 30 mA, 40 kV

5.2.1 Vliv substituce 0–10 hmot. % SiO₂ v C₂S a možnost eliminace nežádoucích fází následnou termickou úpravou

Byla připravena řada 4 vzorků xerogelů, lišících se obsahem P₂O₅ vneseného do soustavy. Množství výchozích látek (reaktantů) pro přípravu xerogelů bylo vypočteno pomocí vzorce

$$\left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} V_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right), \text{ kde } x = 0,00; 0,02; 0,06 \text{ a } 0,10 \text{ (Tab. 12)}. \text{ Po termické}$$

úpravě, spočívající v postupném ohřevu rychlostí 10 °C/min. až na teplotu 1 250 °C, hodinové výdrži na této teplotě a následném pozvolném chlazení, byly získány produkty, které byly analyzovány XRD. Fázové složení včetně výsledků semikvantitativní analýzy uvádí Tab. 13. Z tabulky je zřejmé, že dominantní fází byl ve všech vzorcích larnit (β -C₂S) (65–79 hmot. %). Ve všech analyzovaných vzorcích bylo také nalezeno volné vápno (8–11 hmot. %) a pseudowollastonit (6–10 hmot. %). Ve vzorku, ve kterém byla P₂O₅ nahrazena 2 hmot. % SiO₂ ($x = 0,02$), byl navíc identifikován γ -C₂S (6 hmot. %), dokládající přeměnu jisté části nedostatečně stabilizovaného β -C₂S během termického zpracování xerogelu. Ve vzorku čistého larnitu ($x = 0,00$) však ke srovnatelné fázové transformaci nedošlo, i když nebyl proti této nežádoucí přeměně chemicky stabilizován. Stabilita čistého C₂S se odvíjí od přirozené stability nukleí C₂S.

Pokud jim nejsou během termické úpravy vytvořeny podmínky pro významnější růst, zůstávají stabilní a odolávají fázové přeměně na γ modifikaci. Jako zajímavé zjištění se jeví postupný nárůst obsahu C_2S (68–79 hmot. %) provázený mírným úbytkem pseudowollastonitu ($(CS)_3$) (10–6 hmot. %) a výraznějším úbytkem rankinitu (C_3S_2) (14–0 hmot. %) ve vzorcích, který zjevně koresponduje s množstvím SiO_2 nahrazeného P_2O_5 ($x = 0,00–0,10$). Tento trend podporuje teorii o stabilizujícím účinku i nízkého přídavku P_2O_5 na C_2S . Poslední ze série vzorků ($x = 0,10$) vybočuje pouze tím, že v něm byla identifikována samostatná krystalická fáze obsahující fosfor $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$ (ref. kód: 01–083–1494)⁹⁶, jejíž strukturu poprvé popsali H. Saalfeld a K. H. Klaska. Vzájemným poměrem zastoupených iontů je tato fáze blízká fázi $Ca_{15}(PO_4)_2(SiO_4)_6$ (ref. kód: 00–050–0905), která odpovídá α - C_2S substituovanému P_2O_5 , o kterém poprvé referovali W. Mumme a kol.⁹⁷

Ve vzorku s nejvyšším podílem SiO_2 nahrazeného P_2O_5 ($x = 0,10$) v rámci této série byla XRD identifikována fáze $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$, jejíž vzorec je však z prostorových důvodů v záhlaví tabulek a pod obrázky uváděn ve zkráceném tvaru jako $C_{15}S_6P$. V žádném z uvedených případů se nejedná o fázi $Ca_{15}(PO_4)_2(SiO_4)_6$, ale pouze o zkrácený zápis vzorce kalcium-fosfát-silikátové fáze popsané autory H. Saalfeldem a K. H. Klaskou. Uvedená fáze se formuje částečně na úkor β - C_2S , což naznačuje mírný pokles obsahu β - C_2S (na 76 hmot. %).

S cílem připravit vzorky s minimálním počtem fází (kvůli zamýšlené kvantitativní analýze Rietveldovou metodou) byla část již termicky upravených vzorků série $x = 0,00–0,10$ použita k následujícímu experimentu. Po precizním rozetření v achátové misce byly ze vzorků pomocí ručního lisu vylišovány kompaktní tablety, které byly umístěny na platinové misky a podrobeny druhé termické úpravě. Ta spočívala v řízeném ohřevu tablet (vylišovaných z produktů první termické úpravy) v muflové peci rychlostí 10 °C/min. z laboratorní teploty až na teplotu 1 400 °C s hodinovou výdrží.

Za těchto podmínek byly očekávány vzájemné reakce původních fází v s-fázi. Fázové složení a výsledky semikvantitativní analýzy takto připravených produktů shrnuje *Tab. 14*. Experiment ukázal, že v produktu první tepelné úpravy xerogelu je stále přítomno malé množství amorfního SiO_2 , který je schopen (při vyšší teplotě druhé termické úpravy) reagovat v s-fázi s volným vápnem za vzniku dalšího C_2S , což potvrzuje mírný nárůst obsahu C_2S ve vzorcích. Vymizení volného vápna ze vzorků může souviset jak se syntézou dalšího β - C_2S , tak v menší míře i se vznikem dalšího pseudowollastonitu rovněž reakcí v s-fázi.

Během druhé termické úpravy vzorků vzrůstá (v důsledku vytvoření podmínek vhodných pro růst původních nukleí a malých krystalků) riziko přeměny části β - C_2S na nežádoucí γ modifikaci, a to zvláště u vzorků nesubstituovaných (nestabilizovaných) P_2O_5 nebo vzorků s nižším obsahem P_2O_5 . Extrémním případem je přeměna většiny β - C_2S ve vzorku se 2 hmot. % SiO_2 nahrazenými P_2O_5 (*Obr. 26*). V tomto případě se na výsledku podepsal výpadek proudu v laboratoři, který zapříčinil kritické přerušení nadefinovaného programu tepelné úpravy, který po jisté časové prodlevě pokračoval a poskytl tak doposud stabilním nukleím a krystalkům ideální podmínky pro růst a následnou fázovou přeměnu.

Produkty druhé tepelné úpravy vzorků s vyšším obsahem P_2O_5 ($x = 0,06$ a $0,10$) mají podobné zastoupení β - C_2S a pseudowollastonitu. U vzorku s nejvyšším obsahem P_2O_5 ($x = 0,10$) je patrný mírný pokles obsahu rankinitu na úkor $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_2)_{5,65}$ (*Obr. 27*).

Tab. 12:

Množství výchozích látek pro přípravu 25 g P ₂ O ₅ substituovaného C ₂ S				
<i>x</i>	pH	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O [g]	Tosil A [g]	H ₃ PO ₄ [ml]
0,00	2,3	68,55	28,41	0,00
0,02	2,5	68,35	27,89	0,08
0,06	2,5	67,93	26,86	0,25
0,10	2,5	67,51	25,82	0,42

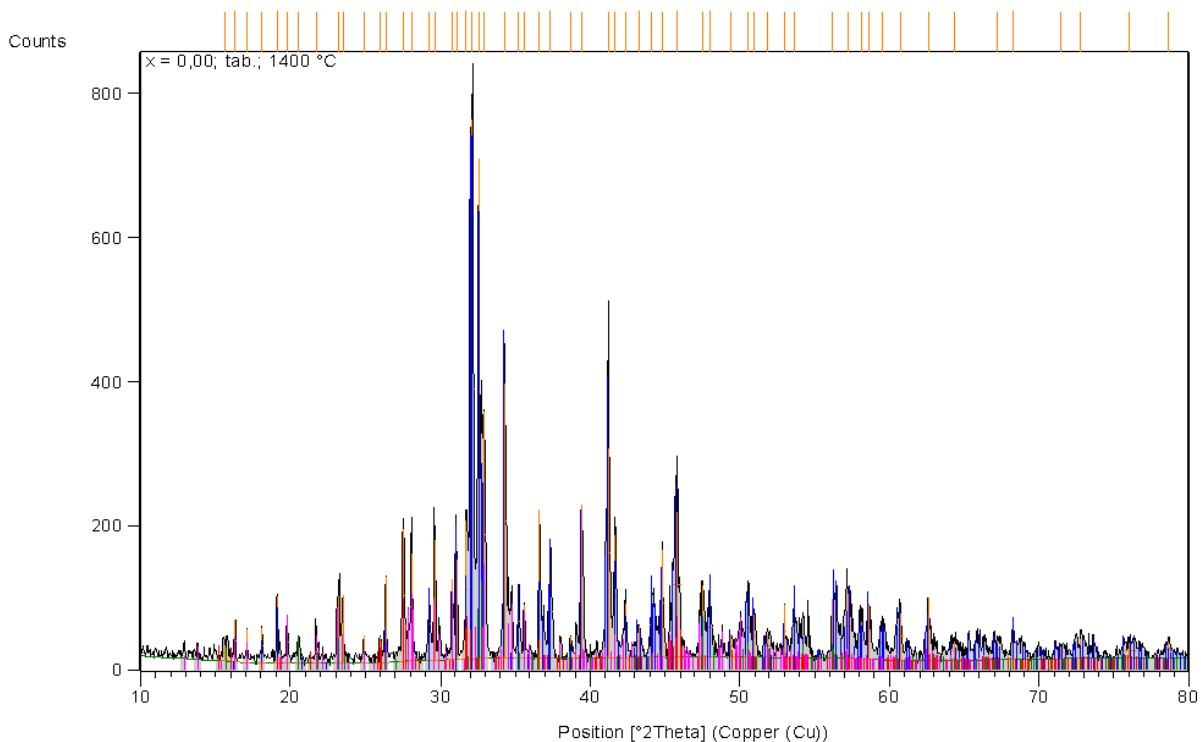
Tab. 13:

Výsledky fázové a semikvantitativní XRD analýzy [hmot. %]							
<i>x</i>	β-C ₂ S	γ-C ₂ S	vol. C	(CS) ₃	C ₃ S ₂	C ₁₅ S ₆ P	C ₅ SP
0,00	68	–	8	10	14	–	–
0,02	65	6	9	8	12	–	–
0,06	79	–	11	7	3	–	–
0,10	76	–	10	6	–	8	–

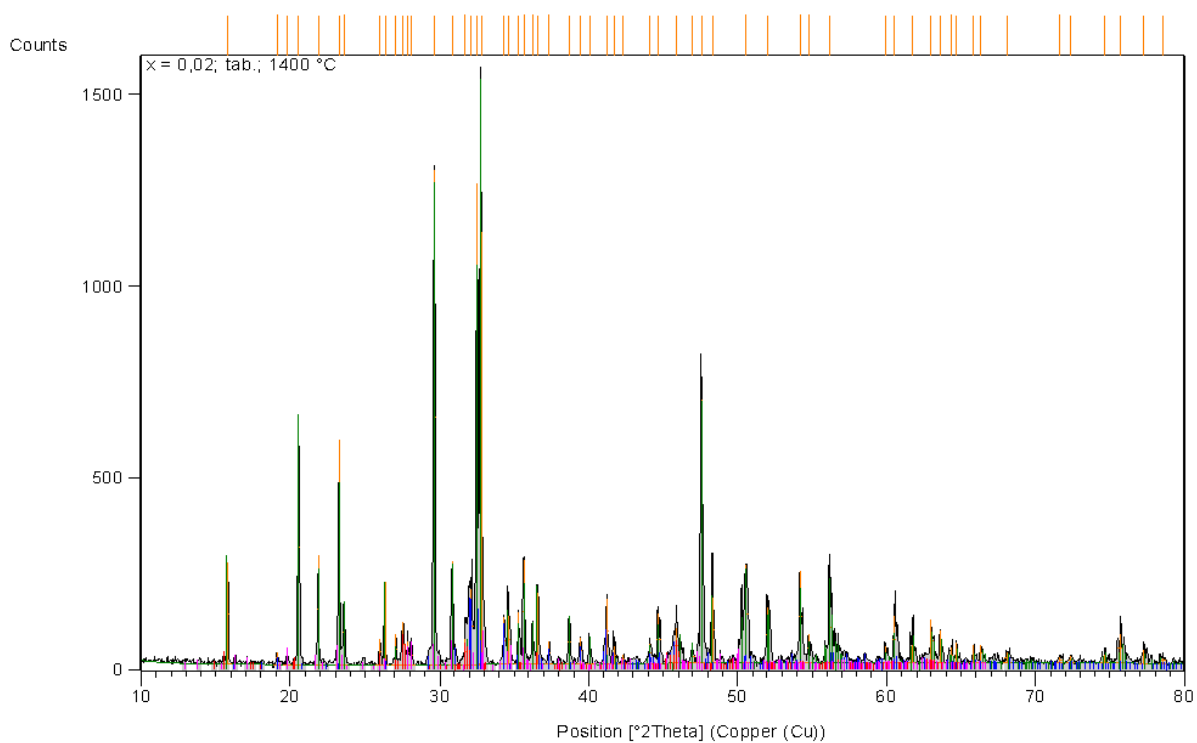
Tab. 14:

Výsledky fázové a semikvantitativní XRD analýzy po tabletaci a 2. termické úpravě [hmot. %]							
<i>x</i>	β-C ₂ S	γ-C ₂ S	vol. C	(CS) ₃	C ₃ S ₂	C ₁₅ S ₆ P	C ₅ SP
0,00	68	6	–	9	17	–	–
0,02	12*	72*	–	6	9	–	–
0,06	88	–	–	12	–	–	–
0,10	83	–	–	11	–	5	–

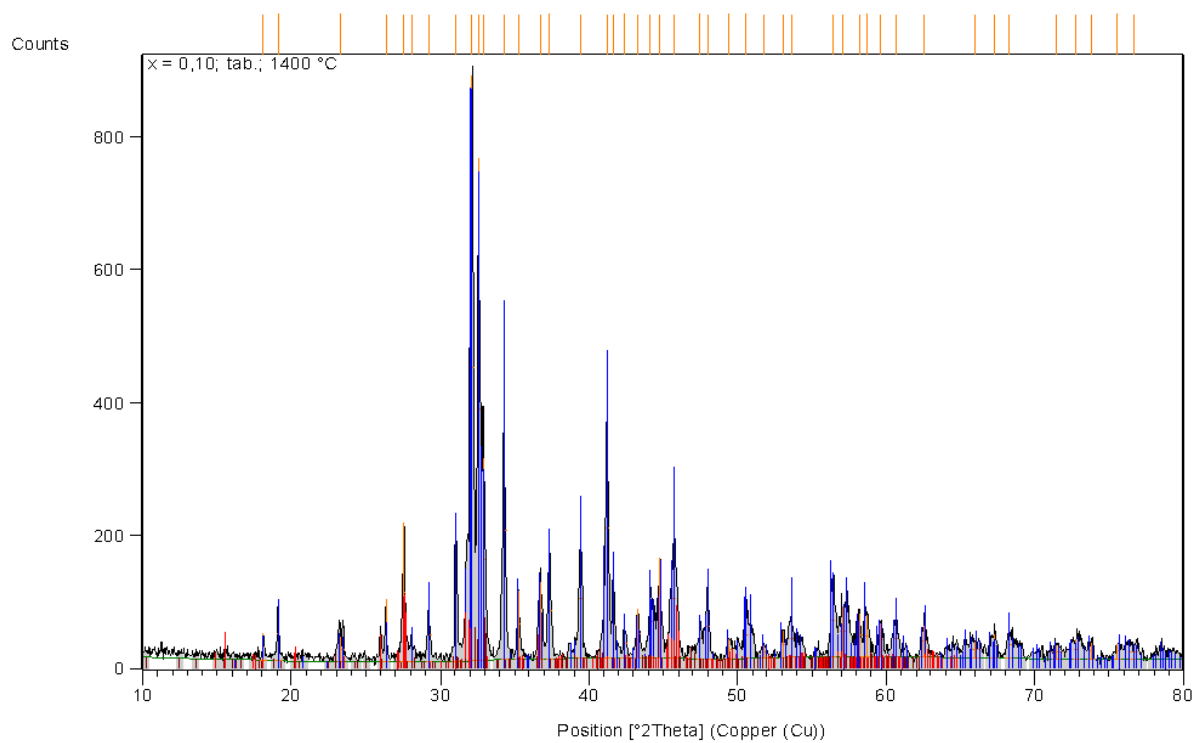
* Označené hodnoty byly zásadním způsobem ovlivněny nestandardní délkou programu tepelné úpravy vzorku způsobenou výpadkem proudu v laboratoři.



Obr. 25: Složení produktu po 2. termické úpravě – $x(P_2O_5) = 0,00$ (kontrolní vzorek)
 (modrá – larnit, růžová – rankinit, červená – pseudowollastonit, tm. zelená – $\gamma-C_2S$)



Obr. 26: Složení produktu po 2. termické úpravě – $x(P_2O_5) = 0,02$ (konverze $\beta-C_2S$ na $\gamma-C_2S$)
 (tm. zelená – $\gamma-C_2S$, modrá – larnit, růžová – rankinit, červená – pseudowollastonit)



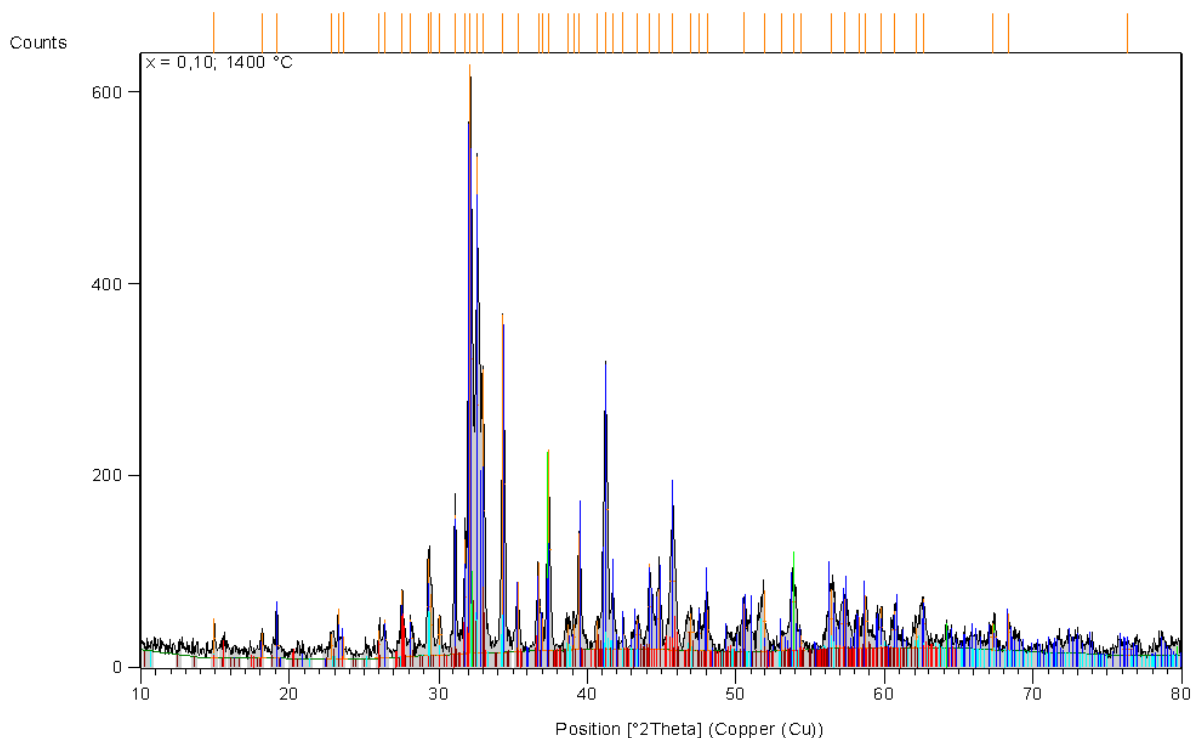
*Obr. 27: Složení produktu po 2. termické úpravě – $x(\text{P}_2\text{O}_5) = 0,10$
(modrá – larnit, červená – pseudowollastonit, hnědá – $\text{C}_{15}\text{S}_6\text{P}$)*

5.2.2 Vliv teploty termické úpravy xerogelu C₂S substituovaného P₂O₅

Pro studium vlivu tepelné úpravy xerogelu C₂S substituovaného P₂O₅ byl připraven vzorek xerogelu, představujícího tuhý roztok, ve kterém bylo 10 hmot. % SiO₂ nahrazeno P₂O₅ ($x = 0,10$). Tento vzorek byl rozdělen na dvě části a každá polovina prošla jinou tepelnou úpravou. V obou případech byly vzorky xerogelu zahřívány rychlostí 10 °C/min. až do dosažení maximální teploty, na které setrvaly po dobu 1 hodiny, poté následovalo pozvolné chladnutí v peci. Maximální teplotu termické úpravy představovaly teploty 1 250 °C a 1 400 °C. V připravených produktech byly identifikovány krystalické fáze a byla provedena XRD semikvantitativní analýza. Z výsledků (shrnutých v *Tab. 15*) je patrné, že maximální teplota termické úpravy xerogelu na složení produktů určitý vliv má. V obou produktech tvořil dominantní fázi larnit (β -C₂S). Vyšší obsah larnitu (75 hmot. %) byl nalezen v části xerogelu upravovaného při teplotě 1 400 °C. To je patrně důsledek tvorby β -C₂S z volného vápna a amorfního SiO₂ reakcí v s-fázi a odpovídá tomu i úbytek volného vápna v produktu. Při teplotě 1 400 °C však paralelně probíhá i reakce v s-fázi mezi β -C₂S a volným vápnem vedoucí k tvorbě hatruritu (C₃S). V obou případech byla v produktu nalezena fáze Ca_{14,92}(PO₄)_{2,35}(SiO₂)_{5,65} obsažená prakticky v identickém množství (8 a 9 hmot. %). Přítomný β -C₂S je tedy P₂O₅ nejen dostatečně stabilizován, což signalizuje absence γ -C₂S, ale je ho v soustavě tolik, že se vedle defektního β -C₂S formuje i samostatná kalcium-fosfát-silikátová fáze.

Tab. 15:

Výsledky fázové a semikvantitativní XRD analýzy: $x = 0,10$ [hmot. %]							
teplota	β -C ₂ S	γ -C ₂ S	vol. C	(CS) ₃	C ₃ S	C ₁₅ S ₆ P	C ₅ SP
1 250 °C	69	–	13	9	–	9	–
1 400 °C	75	–	5	7	5	8	–



Obr. 28: Složení produktu po termické úpravě na 1 400 °C: $x = 0,10$
(modrá – larnit, hnědá – $C_{15}S_6P$, červená – pseudowollastonit, akvamarínová – hatrurit,
sv. zelená – volné vápno)

5.2.3 Vliv 10 % nadbytku Tosilu A na soustavu C_2S substituovaného P_2O_5

Se záměrem významně omezit (případně eliminovat) množství volného vápna v syntetizovaných produktech byl navržen následující experiment. Pomocí vzorce pro výpočet poměrného zastoupení CaO , SiO_2 a P_2O_5 v uvažovaném tuhém roztoku C_2S byly vypočteny navážky a objemy výchozích látek – tetrahydrátu dusičnanu vápenatého, Tosilu A a kyseliny fosforečné. Navážky Tosilu A byly oproti vypočtenému množství navýšeny o 10 hmot. %. Byly připraveny 4 xerogely s odstupňovaným obsahem P_2O_5 ($x = 0,00$; $0,02$; $0,06$ a $0,10$) a uvedeným přebytkem Tosilu A. Množství výchozích látek použitých pro přípravu vzorků uvádí Tab. 16.

Ve vzorcích připravených na základě vzájemného poměru CaO , SiO_2 a P_2O_5 , vypočteného

pomocí vzorce $\left(CaO_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} V_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(SiO_{2(1-x)} P_2O_{5\left(\frac{x}{2}\right)} \right)$, určitý podíl volného SiO_2 zůstal, což

dokládají reakce v s-fázi vedoucí při teplotě 1 400 °C k dodatečné tvorbě β - C_2S , ale též pseudowollastonitu a rankinitu. Vzhledem k jeho amorfní povaze nebyl SiO_2 při XRD analýzách ve vzorcích identifikován a kvantifikován. Je evidentní, že jistá část SiO_2 z Tosilu A v reakční soustavě (solu) s dusičnanem vápenatým nezreagovala. Příčinou může být vedle neúplné konverze výchozích látek i nedostupnost části koloidního SiO_2 pro Ca^{2+} ionty. Lze uvažovat vliv elektrické dvojrůžky stabilizující částice solu i nepoměr rozměrů agregátů SiO_2 a Ca^{2+} iontů, vedoucí k vzájemné reakci na povrchu koloidních částic, jejichž jádro se do reakce nezapojilo. Zvýšení koncentrace koloidního SiO_2 v soustavě by mohlo minimálně část uvažovaných faktorů eliminovat.

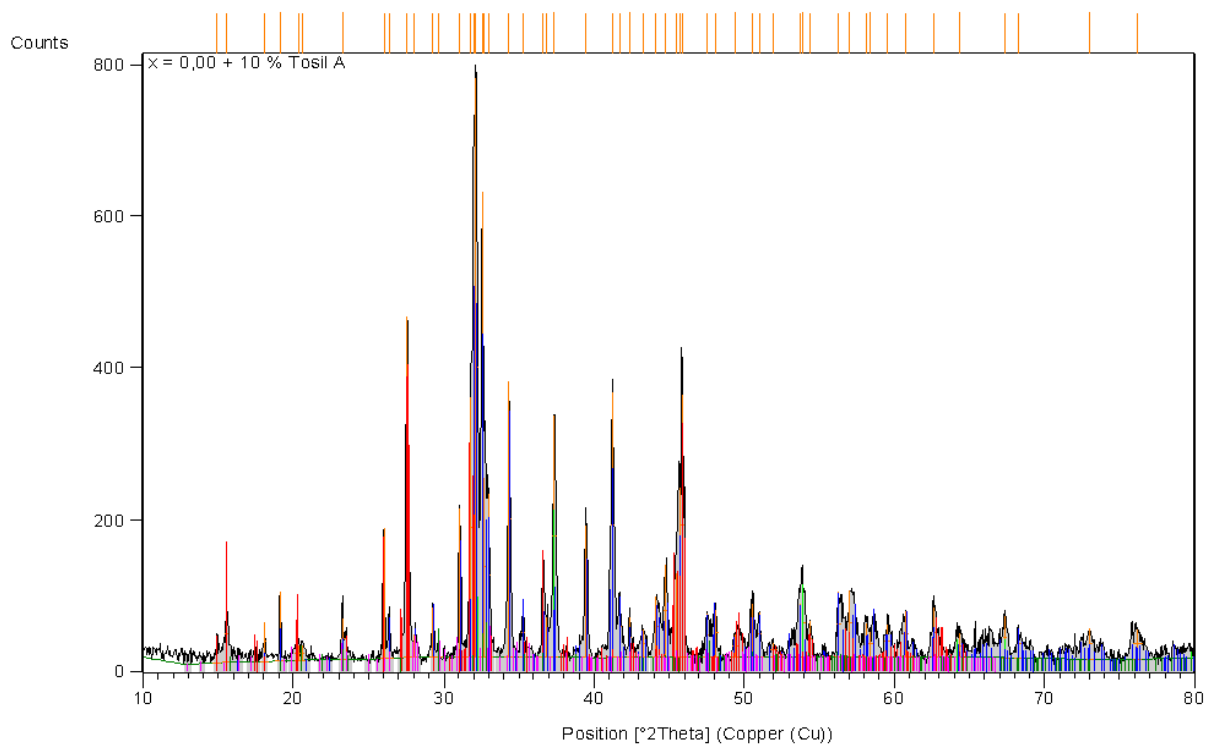
Vysušené xerogely vzorků byly termicky upraveny řízeným ohřevem rychlostí 10 °C/min. na finální teplotu 1 250 °C s hodinovou výdrží na této teplotě a následným pomalým chladnutím v prostředí muflové pece. Fázové složení vyžíhaných vzorků a výsledky semikvantitativní XRD analýzy uvádí *Tab. 17*. Z výsledků XRD analýzy vyplývá, že nadbytek SiO₂ v reakční soustavě vede sice k mírnému snížení obsahu volného vápna ve vzorcích (3–7 hmot. %), toto snížení je však způsobeno masivní produkcí pseudowollastonitu ((CS)₃) (28–43 hmot. %) reakcí v s-fázi, nikoliv tvorbou β-C₂S. Srovnáme-li obsah β-C₂S kvantifikovaný XRD analýzou v těchto vzorcích s výsledky semikvantitativní analýzy vzorků s odpovídajícím obsahem P₂O₅ (ovšem bez nadbytku SiO₂ v soustavě) (srov. *Tab. 13*), je patrný podprůměrný obsah C₂S ve vzorcích s nadbytkem SiO₂ (49–57 hmot. % oproti 68–79 hmot. %). Tento nepoměr v obsahu β-C₂S v obou řadách vzorků (s nadbytkem a bez nadbytku SiO₂) naznačuje, že určitá část primárně vytvořeného β-C₂S podléhá při tepelné úpravě xerogelu reakci v s-fázi s nadbytečným SiO₂ za vzniku pseudowollastonitu. To také vysvětluje prudký nárůst obsahu pseudowollastonitu ve vzorcích (28–43 hmot. %) v porovnání se srovnatelnými vzorky neovlivněnými nadbytkem SiO₂ (6–10 hmot. %). Z tabulky (*Tab. 17*) je též patrný stabilizující vliv i nejnižšího přídatku P₂O₅ ($x = 0,02$) na β-C₂S. V kontrolním vzorku bez přídatku P₂O₅ ($x = 0,00$) je poměr mezi β-C₂S a pseudowollastonitem nejméně příznivý, navíc v něm bylo potvrzeno i určité množství γ-C₂S (3 hmot. %) a rankinitu (C₃S₂) (5 hmot. %). Ve vzorku s nejvyšším obsahem P₂O₅ ($x = 0,10$) je rovněž patrný nižší obsah β-C₂S, v tomto případě ovšem na úkor nové fáze Ca_{14,92}(PO₄)_{2,35}(SiO₄)_{5,65} (15 hmot. %). Řadu vzorků ilustrují *Obr. 29–31*.

Tab. 16:

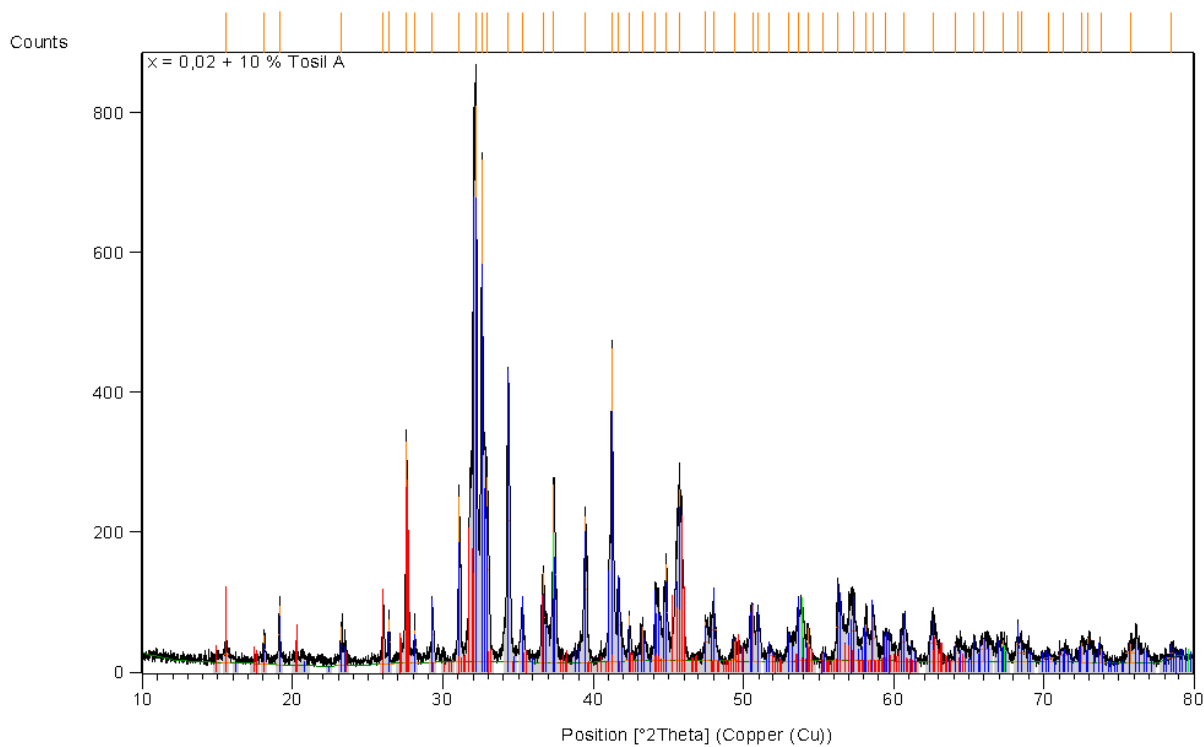
Množství výchozích látek pro přípravu 25 g P₂O₅ substituovaného C₂S + 10 % Tosilu A				
<i>x</i>	pH	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O [g]	Tosil A [g]	H ₃ PO ₄ [ml]
0,00	2,3	68,55	31,27	0,00
0,02	2,3	68,35	30,70	0,08
0,06	2,3	67,93	29,57	0,25
0,10	2,3	67,51	28,42	0,42

Tab. 17:

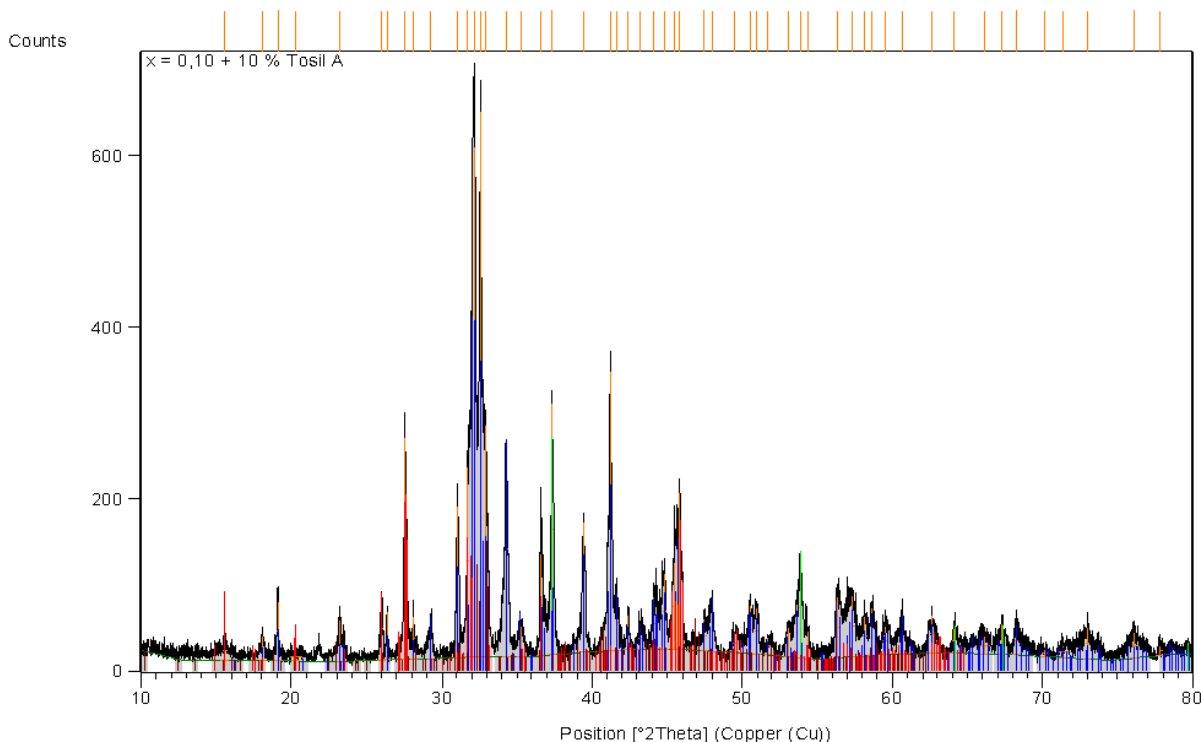
Výsledky fázové a semikvantitativní XRD analýzy: $x = 0,00–0,10$ 10 % nadbytek Tosilu A [hmot. %]							
<i>x</i>	β-C ₂ S	γ-C ₂ S	vol. C	(CS) ₃	C ₃ S ₂	C ₁₅ S ₆ P	C ₅ SP
0,00	46	3	3	43	5	–	–
0,02	67	–	3	30	–	–	–
0,06	61	–	7	28	4	–	–
0,10	50	–	6	29	–	15	–



Obr. 29: Složení produktu – 10 % nadbytek Tosilu A – $x(P_2O_5) = 0,00$ (kontrolní vzorek)
 (modrá – larnit, červená – pseudowollastonit, růžová – rankinit, sv. zelená – volné vápno,
 tm. zelená – γ - C_2S)



Obr. 30: Složení produktu – 10 % nadbytek Tosilu A – $x(P_2O_5) = 0,02$
 (modrá – larnit, červená – pseudowollastonit, sv. zelená – volné vápno)



Obr. 31: Složení produktu – 10 % nadbytek Tosilu A – $x(P_2O_5) = 0,10$
(modrá – larnit, červená – pseudowollastonit, hnědá – $C_{15}S_6P$, sv. zelená – volné vápno)

5.2.4 Vliv substituce 10–20 hmot. % SiO_2 v C_2S

Pro studium vlivu vyššího přídavku P_2O_5 na složení výsledného tuhého roztoku navrženého na základě vzorce $\left(CaO_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} V_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(SiO_{2(1-x)} P_2O_5_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right)$, kde $x = 0,10-0,20$, byla připravena řada 5 xerogelů s odstupňovaným obsahem P_2O_5 . V teoretickém C_2S tak bylo nahrazeno až 20 hmot. % SiO_2 oxidem fosforečným. Hmotnostní zlomky nahrazeného SiO_2 a odpovídající množství výchozích látek použitých pro syntézu vzorků uvádí Tab. 18. Všechny xerogely byly termicky upraveny jednotným způsobem – řízeným ohřevem rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. a po dosažení $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$ a hodinové výdrži na této teplotě pozvolným chladnutím v muflové peci. Výsledky fázové a semikvantitativní XRD analýzy shrnuje Tab. 19. Ze zjištěných údajů vyplývá, že s rostoucím obsahem P_2O_5 , postupně nahrazujícím 10–20 hmot. % SiO_2 ve struktuře C_2S , dochází k formování jak defektního $\beta\text{-}C_2S$, tak samostatné fáze $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$. Z tabulky (Tab. 19) je patrné, jak se s rostoucím obsahem P_2O_5 v soustavě postupně zvyšuje obsah $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$ v produktu a prakticky úměrně tomu klesá množství $\beta\text{-}C_2S$. To dokládá, že tato kalcium-fosfát-silikátová fáze vzniká na úkor $\beta\text{-}C_2S$. Vyšší obsah P_2O_5 v soustavě chemicky stabilizuje $\beta\text{-}C_2S$, což potvrzuje absence $\gamma\text{-}C_2S$ v produktech tepelné úpravy xerogelů. Jednotlivé vzorky série vykazují vyrovnaný obsah volného vápna (8–12 hmot. %) a rankinitu (4–7 hmot. %). Zajímavé zjištění představuje identifikace další fáze obsahující fosfor – $5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ (C_5SP) (silikokarnotitu) ve vzorku, kde náhrada SiO_2 oxidem fosforečným činí 20 hmot. % ($x = 0,20$) (Obr. 32). To signalizuje, že při tomto složení tuhého roztoku

již vedle P_2O_5 substituovaného β - C_2S (25 hmot. %) a $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$ (44 hmot. %) může v soustavě existovat i třetí kalcium-fosfát-silikátová fáze – silikokarnotit (3 hmot. %).

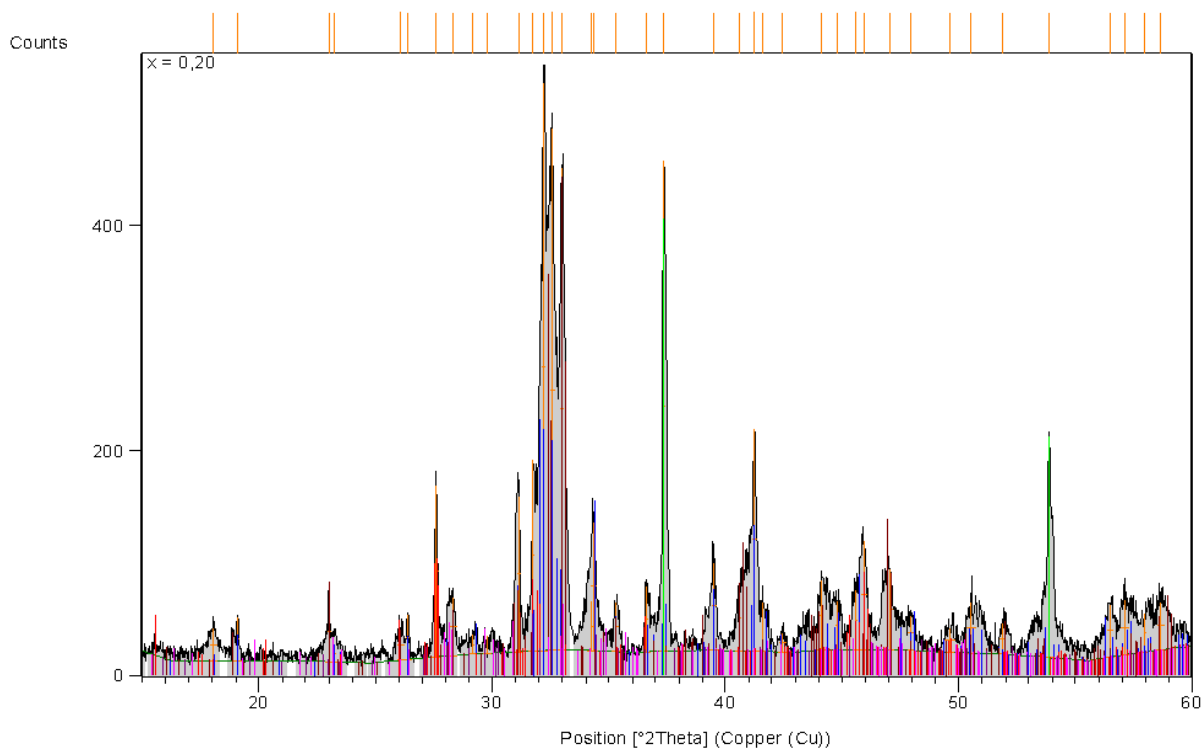
Při zkoumání difrakčních záznamů vzorků této série ($x = 0,10$ – $0,20$), zvláště ve srovnání s analogicky připraveným kontrolním vzorkem ($x = 0,00$) (červená křivka) je patrné, jak stoupající obsah P_2O_5 v soustavě ovlivňuje výslednou podobu difrakčního záznamu analyzovaného produktu. Obrázky kumulující vybrané části spekter jednotlivých vzorků série (*Obr. 33 a 34*) názorně ukazují, jak s rostoucím obsahem P_2O_5 mění difrakční křivky v místech charakteristických difrakcí ubývajícího larnitu (svislé modré čáry) svůj průběh na úkor silících difrakcí fáze $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$ (svislé hnědé čáry). V detailu na *Obr. 34* je možné pozorovat, jak se s rozsahem náhrady (substituce) SiO_2 oxidem fosforečným ve vzorcích této série vyvíjí jejich difrakční záznam – konkrétní píky larnitu se posouvají a deformují, jiné se snižují nebo zcela zanikají, píky patřící fázi $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$ se nově objevují nebo narůstají.

Tab. 18:

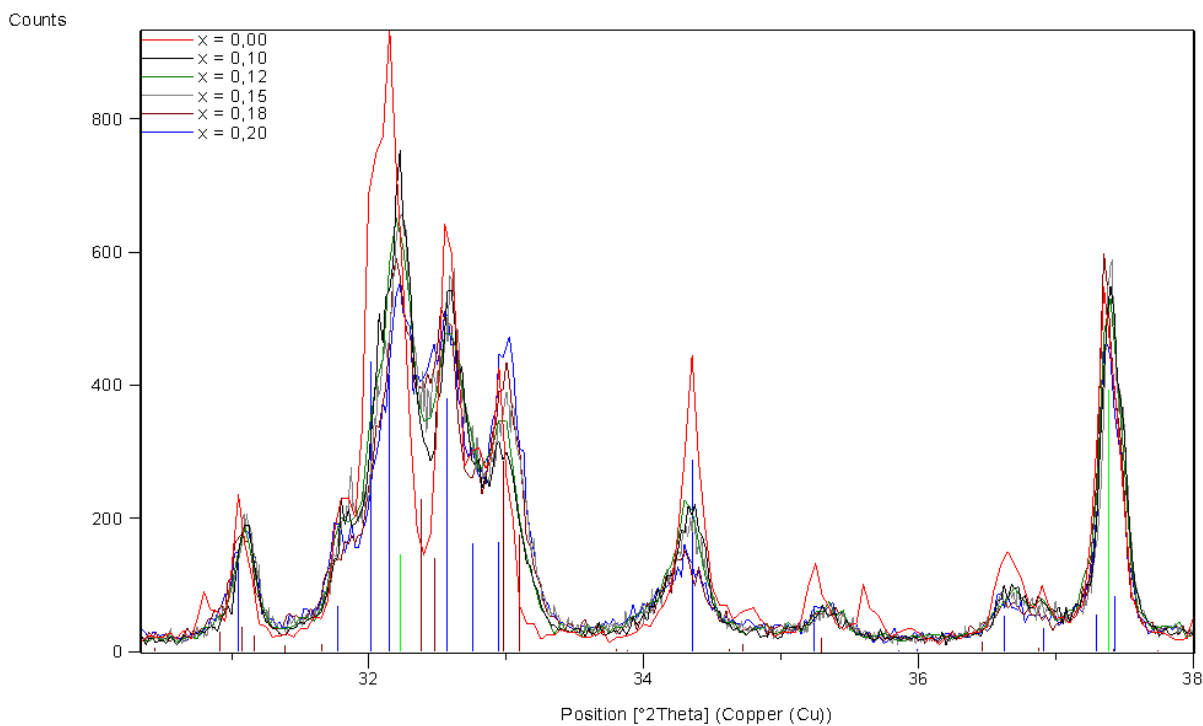
Množství výchozích látek pro přípravu 25 g P_2O_5 substituovaného C_2S: $x = 0,10$–$0,20$				
x	pH	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [g]	Tosil A [g]	H_3PO_4 [ml]
0,10	2,5	67,51	25,82	0,42
0,12	2,5	67,30	25,30	0,51
0,15	2,5	66,98	24,51	0,64
0,18	2,5	66,66	23,72	0,77
0,20	2,5	66,45	23,19	0,85

Tab. 19:

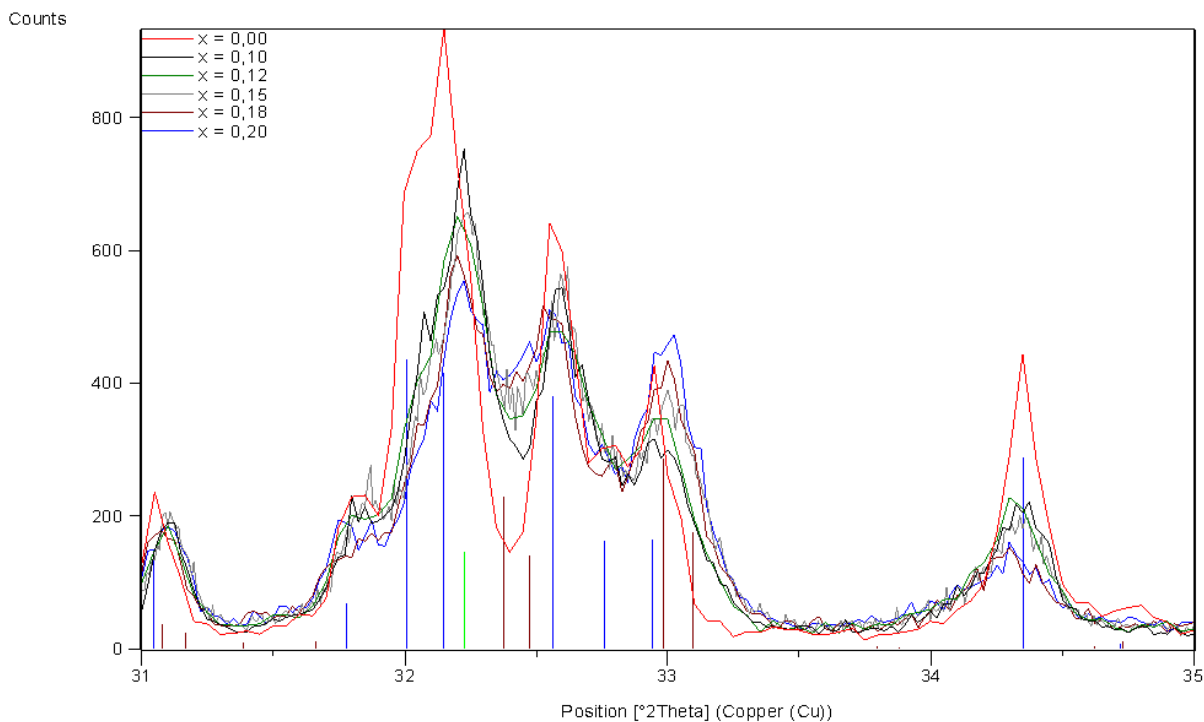
Výsledky fázové a semikvantitativní XRD analýzy vzorků: $x = 0,10$–$0,20$ [hmot. %]							
x	β-C_2S	γ-C_2S	vol. C	$(CS)_3$	C_3S_2	$C_{15}S_6P$	C_5SP
0,10	50	–	11	20	5	14	–
0,12	47	–	10	16	4	23	–
0,15	38	–	10	13	5	35	–
0,18	30	–	12	13	5	40	–
0,20	25	–	8	13	7	44	3



Obr. 32: Složení produktu – $x(P_2O_5) = 0,20$
 (hnědá – $C_{15}S_6P$, modrá – larnit, červená – pseudowollastonit, růžová – rankinit,
 sv. zelená – volné vápno, tm. fialová – C_5SP)



Obr. 33: Kumulované difraktogramy části spektra vzorků série $x = 0,00-0,20$
 (svislé čáry: modrá – larnit, hnědá – $C_{15}S_6P$, sv. zelená – volné vápno)



Obr. 34: Kumulované difraktogramy části spektra vzorků série $x = 0,00-0,20$ (detail) (svislé čáry: modrá – larnit, hnědá – $C_{15}S_6P$, sv. zelená – volné vápno)

5.2.5 Vliv použitého rozpouštědla na složení produktu

Za účelem zrychlení přípravy xerogelů vzorků byla okrajově zkoumána i možnost použití alternativního rozpouštědla – ethanolu. Použití těžkavějšího rozpouštědla by teoreticky umožnilo zkrátit dobu potřebnou ke zgelování vzorků a urychlilo by i vysoušení takto připraveného gelu. Jako vhodné rozpouštědlo byl vybrán ethanol, který je dostupný v potřebné čistotě a ve kterém je výchozí látka (tetrahydrát dusičnanu vápenatého) poměrně dobře rozpustná. Experiment byl založen na paralelní přípravě dvou xerogelů identickým složením. Množství výchozích

látek bylo určeno pomocí vzorce $\left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} \text{V}_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5 \left(\frac{x}{2}\right) \right)$ tak, aby ve výsledném

tuhém roztoku C_2S bylo P_2O_5 nahrazeno 20 hmot. % SiO_2 ($x = 0,20$). Pro přípravu jednoho xerogelu byla jako rozpouštědlo použita destilovaná voda, pro přípravu druhého čistý ethanol. Vedle časové náročnosti syntézy bylo klíčovým kritériem složení finálního produktu, na které nesmělo mít použité rozpouštědlo negativní vliv. Z obou těchto xerogelů byly paralelní termickou úpravou (rychlost ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$, maximální teplota $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 hodina setrvání na maximální teplotě a následné pomalé chladnutí v muflové peci) připraveny cílové produkty. Jejich fázové složení a výsledky semikvantitativní XRD analýzy jsou uvedeny v Tab. 20. Z výsledků je zřejmé, že použití ethanolu místo destilované vody nemá na výsledný produkt významnější vliv. Srovnání vyznívá lépe ve prospěch destilované vody kvůli vyššímu obsahu larnitu a mírně nižšímu obsahu volného vápna a rankinitu. V obou produktech byly identifikovány identické fáze, včetně obou kalcium-fosfát-silikátových fází: $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_4)_{5,65}$ (46–47 hmot. %) a $5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (C_5SP) (6 hmot. %) v prakticky totožném zastoupení.

Použití ethanolu jako rozpouštědla při přípravě xerogelů pro studium tuhých roztoků na bázi P_2O_5 substituovaného C_2S přináší následující výhody:

- při opatrném zahřívání (do 50 °C) a intenzivním míchání reakční soustavy lze dosáhnout zgelování vzorku v řádu minut až desítek minut (podle objemu přidaného ethanolu)
- vysoušení gelu za použití infralampy probíhá (v porovnání s vysoušením gelu obsahujícího vodu) výrazně rychleji (řádově hodiny)

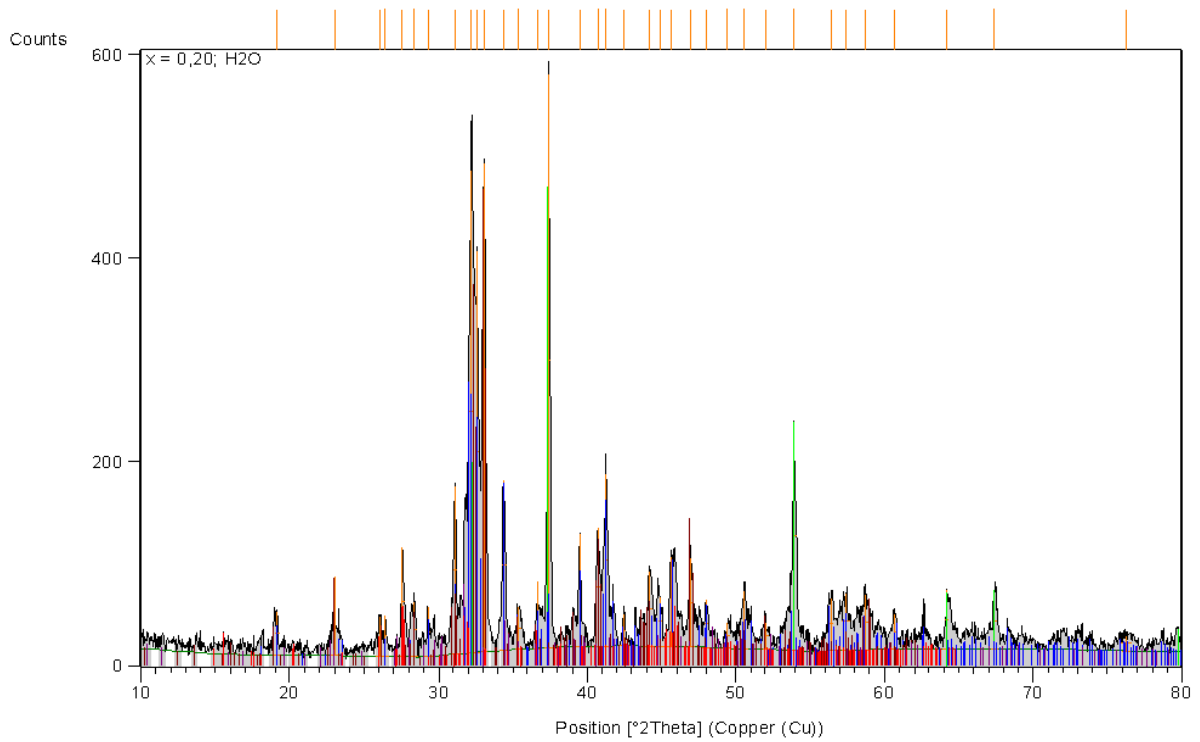
Použití ethanolu namísto destilované vody je však spojeno i s určitými problémy a omezeními:

- kvůli nižší rozpustnosti tetrahydrátu dusičnanu vápenatého v ethanolu je třeba předem počítat s mírně vyšším objemem spotřebovaného rozpouštědla
- kvůli těkavosti a hořlavosti ethanolu je třeba celou syntézu situovat do digestoře a důsledně kontrolovat teplotu, na kterou magnetická míchačka s ohřevem reakční soustavu zahřívá
- připravený gel nelze kvůli výparům ethanolu vysoušet v laboratorní sušárně

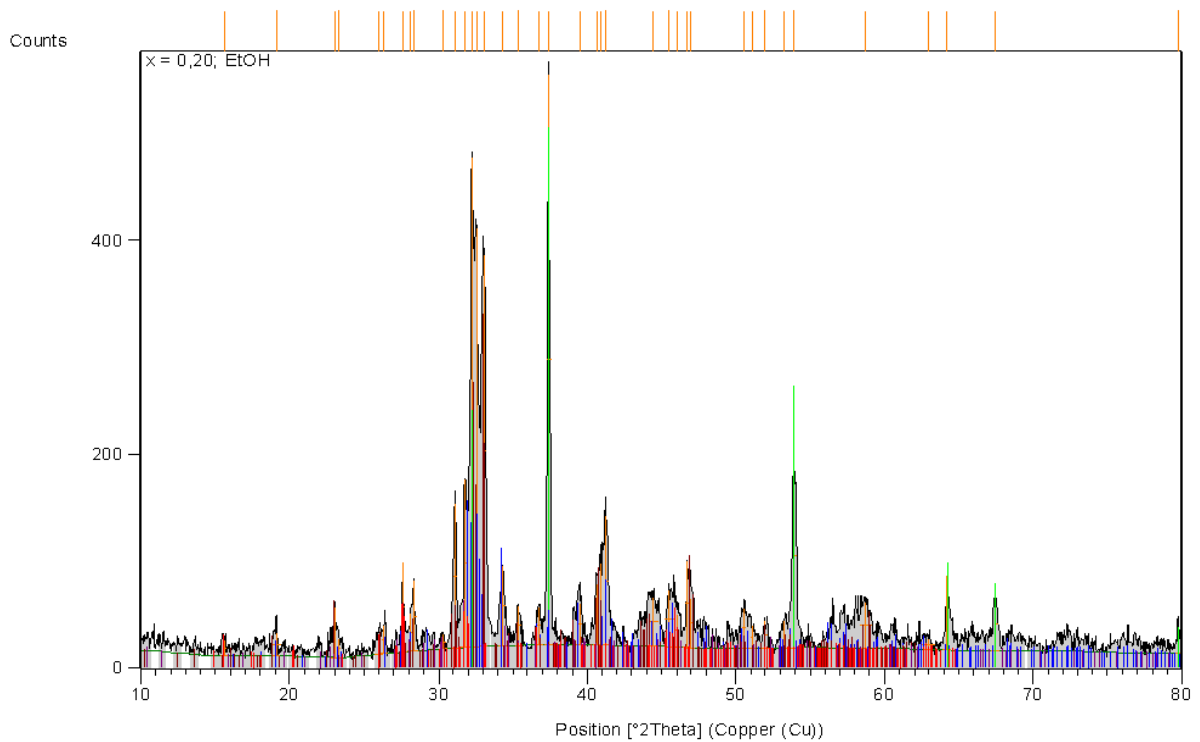
Po zvážení výše uvedených výhod a problémů, které náhrada destilované vody ethanolem při přípravě xerogelů přináší, bylo od dalších experimentů s ethanolem upuštěno. Fázové složení obou syntetizovaných vzorků dokumentují *Obr. 35* a *36*.

Tab. 20:

Výsledky fázové a semikvantitativní XRD analýzy vzorku: $x = 0,20$ [hmot. %]							
rozp.	β-C_2S	γ-C_2S	vol. C	$(CS)_3$	C_3S_2	$C_{15}S_6P$	C_5SP
voda	32	–	9	7	–	46	6
ethanol	24	–	14	10	–	47	6



*Obr. 35: Složení produktu – $x = 0,20$, rozpouštědlo: destilovaná voda
(hnědá – $C_{15}S_6P$, modrá – larnit, sv. zelená – volné vápno, červená – pseudowollastonit,
tm. fialová – C_5SP)*



*Obr. 36: Složení produktu – $x = 0,20$, rozpouštědlo: ethanol
(hnědá – $C_{15}S_6P$, modrá – larnit, sv. zelená – volné vápno, červená – pseudowollastonit,
tm. fialová – C_5SP)*

5.3 Rentgenová difrakční analýza (XRD) tuhých roztoků C₂S–C₃P

Fázová i semikvantitativní XRD analýza vzorků připravených v rámci kapitoly 4.6 Syntéza roztoků C₂S–C₃P metodou sol-gel byla provedena na přístroji X-RAY DIFRACTOMETER EMPYREAN firmy PANalytical.

Parametry měření na přístroji X-RAY DIFRACTOMETER EMPYREAN byly následující:

- Scan Axis Gonio
- Start Position [°2Th.] 5,001 2
- End Position [°2Th.] 89,982 2
- Step Size [°2Th.] 0,013 0
- Scan Step Time [s] 95,880 0
- Anode Material Cu
- K-Alpha1 [Å] 1,540 60
- K-Alpha2 [Å] 1,544 43
- Generator Settings 40 mA, 45 kV

V této kapitole byla fázové a semikvantitativní analýze podrobena série sedmi vzorků (dále označovaných jako Vzorek 0–6) s odstupňovaným obsahem P₂O₅, který v cíleném tuhém roztoku C₂S postupně nahradil 0–40 hmot. % SiO₂. Popis přípravy těchto vzorků a tabulky, uvádějící množství výchozích látek použitých pro jejich syntézu (*Tab. 9*) a jejich oxidové složení (*Tab. 10*), jsou obsaženy v kapitole 4.6 Syntéza tuhých roztoků C₂S–C₃P metodou sol-gel.

Výsledky fázové a semikvantitativní analýzy Vzorků 0–6 jsou přehledně uspořádány v tabulkách (*Tab. 21* a *Tab. 22*). V *Tab. 22* jsou β-C₂S a γ-C₂S zahrnuty do jedné množiny C₂S a portlandit (CH), nalezený v malém množství ve Vzorcích 0–2, je přepočítán na volné vápno, ze kterého přijetím vzdušné vlhkosti vznikl. *Tab. 22* byla rovněž použita jako soubor zdrojových dat pro níže uvedený sloupcový graf (*Obr. 37*), který vizualizuje výsledky fázové a semikvantitativní analýzy Vzorků 0–6 a umožňuje si vytvořit představu o fázích nalezených ve vzorcích, jejich obsahu a trendech platných pro tuto sérii vzorků.

Jak ukazuje *Tab. 21*, Vzorky 0–6, představující metodou sol-gel syntetizované tuhé roztoky C₂S, obsahují fáze: larnit (β-C₂S), volné vápno, pseudowollastonit a v závislosti na obsahu P₂O₅ i jednu nebo dvě fáze obsahující fosfor (Ca_{14,92}(PO₄)_{2,35}(SiO₄)_{5,65}, 5CaO·SiO₂·P₂O₅). Ve Vzorku 0 bylo navíc nalezeno menší množství γ-C₂S. Portlandit, přítomný v malém množství ve Vzorcích 0–3, je důsledkem nechtěné hydratace části volného vápna v těchto vzorcích působením vzdušné vlhkosti a nepatří mezi původní produkty syntéz.

Z výsledků semikvantitativní analýzy je zřejmé, že s rostoucím množstvím P₂O₅ ve Vzorcích 0–6 postupně klesá obsah C₂S (80–9 hmot. %), patrně na úkor kalcium-fosfát-silikátové fáze Ca_{14,92}(PO₄)_{2,35}(SiO₄)_{5,65} (0–55 hmot. %), která se ve vzorcích této série objevuje od náhrady 10 hmot. % SiO₂ v soustavě C₂S oxidem fosforečným. Ve Vzorku 3, ve kterém je P₂O₅ substituováno již 20 hmot. % SiO₂, byla identifikována druhá kalcium-fosfát-silikátová fáze: 5CaO·SiO₂·P₂O₅ (silikokarnotit), které s rostoucím obsahem P₂O₅ ve vzorcích rovněž zvolna přibývá (5–10 hmot. %).

Jako zajímavý se jeví vývoj obsahu volného vápna. Ve Vzorcích 0–2 se množství volného vápna pohybuje v mezích 6–10 hmot. %, ale ve Vzorcích 3–6 dochází k postupně se zrychlujícímu nárůstu jeho obsahu až na hodnotu více než dvojnásobnou (24 hmot. % ve Vzorku 6). Jistý obsah volného vápna ve vzorcích β -C₂S a jeho tuhých roztoků, připravených z Tosilu A metodou sol-gel, pochází z termického rozkladu nezreagovaného Ca(NO₃)₂, ke kterému dochází během tepelné úpravy xerogelu. Příčinou takto dynamického zvyšování obsahu volného vápna ve Vzorcích 3–6 je však patrně další zdroj CaO. Z obou tabulek (Tab. 21 a 22) je zřejmé, že spolu s tímto zvyšováním koncentrace volného vápna dochází k precipitaci další fáze obsahující fosfor – 5CaO·SiO₂·P₂O₅ (silikokarnotitu). A protože model, na kterém je založen

výpočtový vzorec $\left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} V_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5 \left(\frac{x}{2}\right) \right)$, uvažuje pouze vznik fosforem mo-

difikovaného C₂S, může být formování dalších samostatných kalcium-fosfát-silikátových fází, které mají rozdílné nároky na CaO, zdrojem volného vápna, se kterým tento model nepočítá. Přítomnost malého množství portlanditu (CH) (do 3 hmot. %) ve Vzorcích 0–3 je důsledkem interakce části volného vápna v těchto vzorcích se vzdušnou vlhkostí.

Pseudowollastonit nalezený ve Vzorcích 1–6 je produktem reakce v s-fázi mezi β -C₂S a amorfním SiO₂, který v reakční soustavě solu nezreagoval s Ca(NO₃)₂, při teplotě nad 900 °C v průběhu termické úpravy xerogelu. Ve Vzorku 0 je jeho obsah nejvyšší (14 hmot. %) patrně proto, že 73 hmot. % tohoto vzorku tvoří chemicky nestabilizovaný β -C₂S, který za podmínek termické úpravy může vstupovat do reakce s SiO₂.

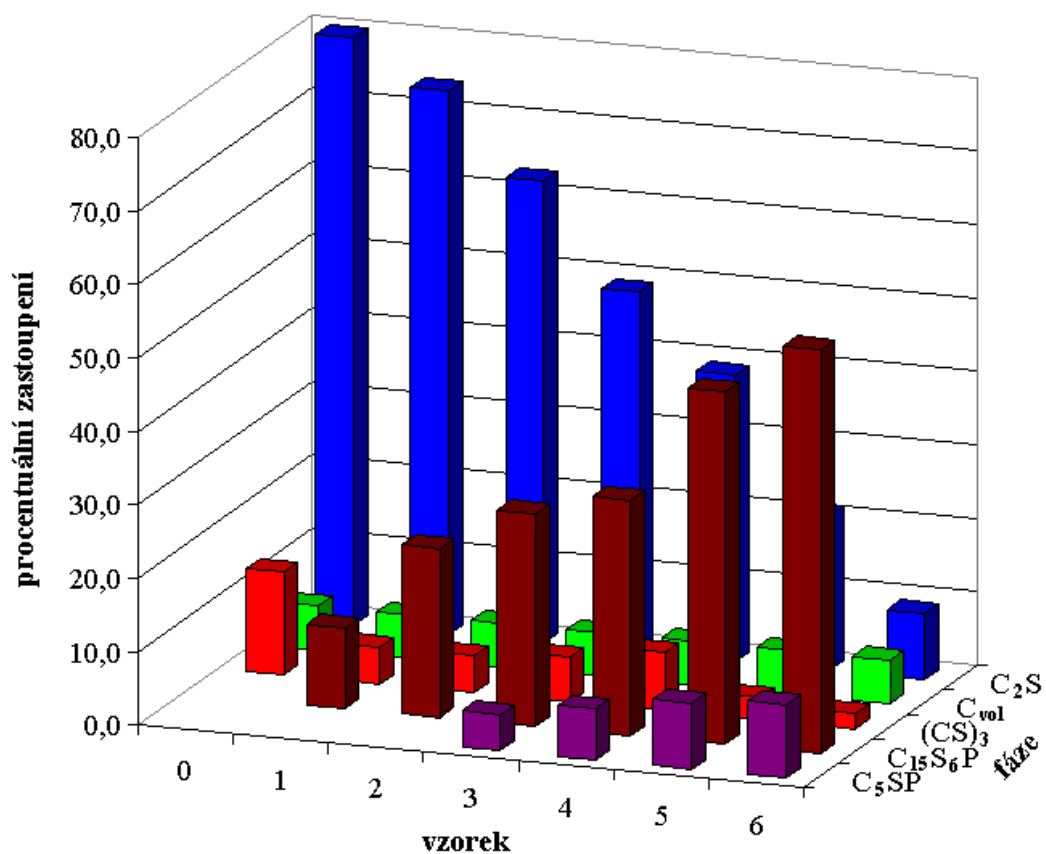
Ze série Vzorků 0–6 vybočuje kontrolní vzorek 0, ve kterém byl nalezen γ -C₂S. Přítomnost této modifikace C₂S svědčí o vytvoření vhodných podmínek pro růst nukleí během termického zpracování xerogelů. Vzorek 0 jako jediný neobsahoval P₂O₅, který právě tvorbou tuhých roztoků β -C₂S chemicky stabilizuje. V případě tohoto vzorku se stabilita metodou sol-gel připraveného β -C₂S odvíjí od stability jeho nukleí. Pokud dojde během termické úpravy k jejich významnějšímu růstu, přestávají být stabilní a může dojít k nežádoucí fázové přeměně, která ve Vzorku 0 částečně nastala.

Tab. 21:

Výsledky fázové a semikvantitativní XRD analýzy vzorků: $x = 0,00-0,40$ [hmot. %]							
x	β -C ₂ S	γ -C ₂ S	vol. C	CH	(CS) ₃	C ₁₅ S ₆ P	C ₅ SP
0,00	73	7	5	2	14	–	–
0,10	74	–	8	3	5	11	–
0,15	63	–	7	2	5	23	–
0,20	49	–	12	–	6	29	5
0,25	39	–	14	–	8	32	7
0,30	21	–	19	–	3	48	9
0,40	9	–	24	–	2	55	10

Tab. 22:

Výsledky fázové a semikvantitativní XRD analýzy vzorků: $x = 0,00-0,40$ (γ -C ₂ S zahrnutý do C ₂ S, CH přepočítaný na vol. C) [hmot. %]						
vzorek	x	C ₂ S	vol. C	(CS) ₃	C ₁₅ S ₆ P	C ₅ SP
0	0,00	80	6	14	–	–
1	0,10	74	10	5	11	–
2	0,15	63	9	5	23	–
3	0,20	49	12	6	29	5
4	0,25	39	14	8	32	7
5	0,30	21	19	3	48	9
6	0,40	9	24	2	55	10



Obr. 37: Graf znázorňující výsledky fázové a semikvantitativní analýzy vzorků: $x = 0,00-0,40$

5.4 Kvantitativní XRD analýza pomocí Rietveldovy metody

U Vzorků 0–6, připravených v rámci kapitoly 4.6 Syntéza tuhých roztoků C_2S-C_3P metodou sol-gel, byla provedena kvantitativní XRD analýza využívající Rietveldovu metodu vy-přesňování strukturního modelu. Měření i matematické zpracování naměřených spekter bylo realizováno na přístroji X-RAY DIFRACTOMETER EMPYREAN firmy PANalytical pomocí softwaru HighScore Plus. Parametry měření na rentgenovém difraktometru odpovídaly po-řízení standardního difrakčního záznamu, pouze clony vymezující svazek rentgenového záření dopadajícího na vzorek byly nastaveny tak, aby v průběhu celého měření byl ozařován kon-stantní objem vzorku.

Výsledky kvantitativní XRD analýzy využívající Rietveldovu metodu shrnují připojené ta-bulky (*Tab. 23* a *Tab. 24*) a ilustrují vyhodnocené difraktogramy na *Obr. 38* a *39*. V *Tab. 24* jsou $\beta-C_2S$ a $\gamma-C_2S$ uvedeny ve společné kategorii C_2S a portlandit (CH), objevující se v ma-lém množství ve Vzorcích 0–3, je přepočítán na původní volné vápno, ze kterého interakcí se vzdušnou vlhkostí vznikl. *Tab. 24* byla použita jako soubor zdrojových dat pro sloupcový graf na *Obr. 40*, který vizualizuje výsledky kvantitativní XRD analýzy série Vzorků 0–6 a umož-ňuje si vytvořit představu o fázích nalezených ve vzorcích, jejich obsahu a trendech platných pro tuto řadu vzorků.

Jak je patrné ze zmíněných tabulek (*Tab. 23* a *Tab. 24*) a *Obr. 40*, výsledky kvantitativní XRD analýzy ve většině trendů prakticky kopírují výsledky fázové a semikvantitativní analý-zy Vzorků 0–6 (viz kapitola 5.3 Rentgenová difrakční analýza (XRD) tuhých roztoků C_2S-C_3P). Přínos kvantitativní analýzy pomocí Rietveldovy metody spočívá v potvrzení uplatňují-cích se trendů a významně vyšší míře spolehlivosti výsledných dat.

V případě kvantitativní analýzy byly ve Vzorcích 0–6 kvantifikovány následující fáze: lar-nit ($\beta-C_2S$), volné vápno, pseudowollastonit, a podle obsahu P_2O_5 ve vzorku i jedna nebo dvě kalcium-fosfát-silikátové fáze ($Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}, 5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$). Ve Vzorku 0 bylo nalezeno navíc 8,5 hmot. % $\gamma-C_2S$ (důsledek fázové přeměny části $\beta-C_2S$). Vzorky 0–3 obsa-hovaly i 1,0–6,7 hmot. % portlanditu (CH), který vznikl až následnou hydratací volného váp-na ve vzorcích a není tedy primárním produktem syntéz. Proto je portlandit jak v *Tab. 24*, tak i v komentářích výsledků XRD kvantitativní analýzy, topografických snímků ze SEM a vý-stupů lokálních prvkových mikroanalýz (v kapitole 5.5 Studium topografie povrchu a prvkové mapování a v navazujících podkapitolách) přepočítán na volné vápno.

Zcela analogicky jako případě semikvantitativní analýzy můžeme i ve výsledcích kvantita-tivní analýzy pozorovat postupný úbytek C_2S (z 79,5 hmot. % až na 8,2 hmot %), provázený nárůstem obsahu kalcium-fosfát-silikátové fáze $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$ (0,0–69,1 hmot. %).

Ve vývoji obsahu volného vápna v této sérii vzorků můžeme sledovat postupné zvyšování obsahu CaO, patrně související s tvorbou kalcium-fosfát-silikátových fází. Formování samo-statných fází obsahujících fosfor, které mají na CaO jiné nároky než C_2S , je pravděpodobně dalším zdrojem volného vápna, se kterým model prosté substituce SiO_2 oxidem fosforečným v C_2S nepočítá.

Zvýšený obsah volného vápna však nevede k vyšší produkci pseudowollastonitu. Naopak se ve Vzorcích 5–6 dostává pod hranici 1,0 hmot. %. To je patrně způsobeno mimořádně nízkým obsahem C₂S (23,7–8,2 hmot. %), který slouží jako reaktant pro reakci v s-fázi s volným amorfním SiO₂ právě při tvorbě pseudowollastonitu.

Přítomnost γ -C₂S (8,5 hmot. %) ve Vzorku 0 je způsobena fázovou přeměnou β -C₂S, jehož původně stabilním nukleím byly během termické úpravy xerogelu vytvořeny podmínky, které umožnily jejich rozsáhlejší krystalový růst a následnou fázovou transformaci.

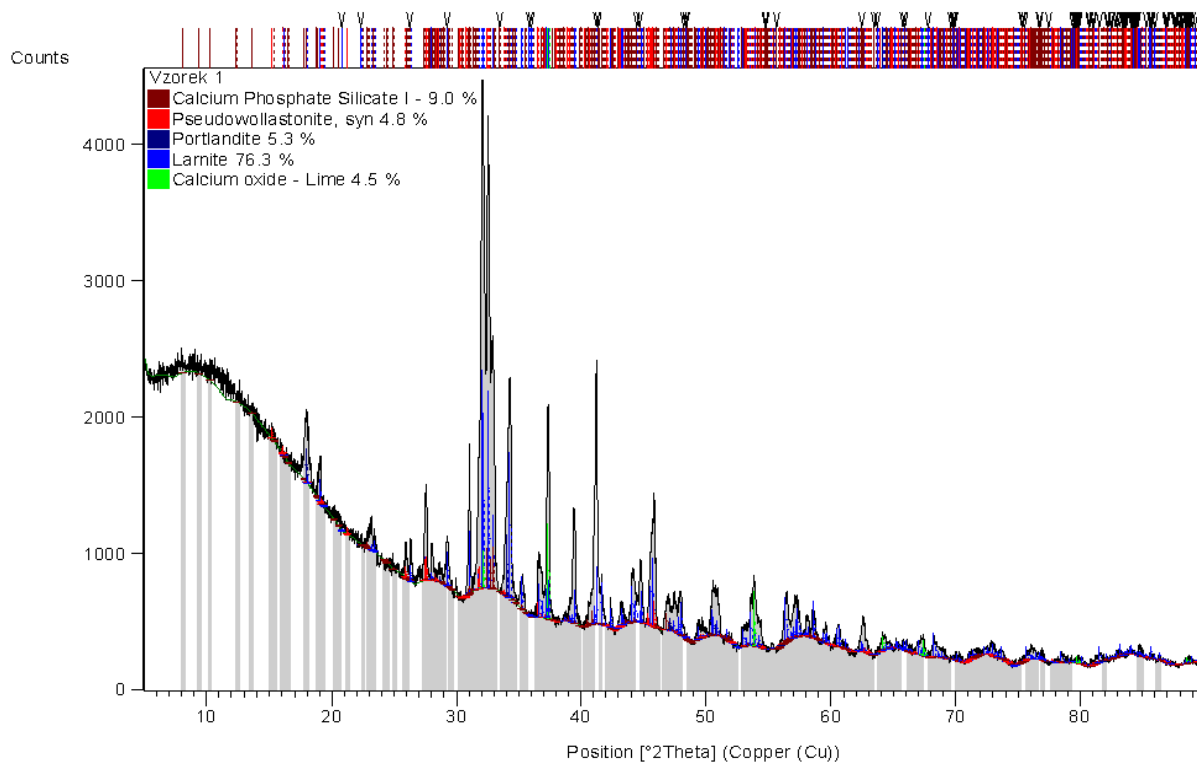
Ve vyhodnocených difrakčních záznamech Vzorku 1 a Vzorku 6 (Obr. 38 a 39) jsou v legendách kvantifikované kalcium-fosfát-silikátové fáze rozlišeny pomocí římských číslic I a II (I odpovídá fázi Ca_{14,92}(PO₄)_{2,35}(SiO₄)_{5,65} a II fázi 5CaO·SiO₂·P₂O₅).

Tab. 23:

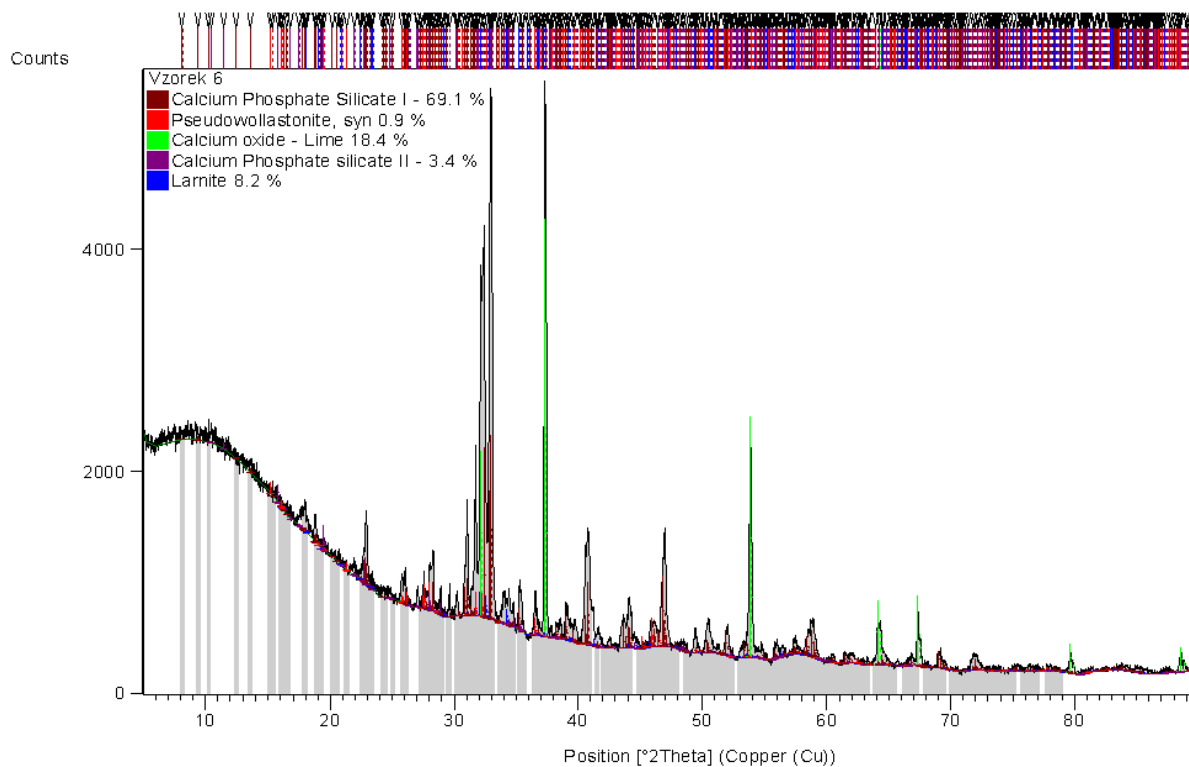
Výsledky kvantitativní XRD analýzy: $x = 0,00-0,40$ [hmot. %]							
x	β -C ₂ S	γ -C ₂ S	vol. C	CH	(CS) ₃	C ₁₅ S ₆ P	C ₅ SP
0,00	71,0	8,5	2,5	5,9	12,1	–	–
0,10	76,3	–	4,5	5,3	4,8	9,0	–
0,15	68,2	–	4,7	6,7	3,7	16,6	–
0,20	55,0	–	13,1	1,0	5,9	25,0	0,1
0,25	46,5	–	15,7	–	1,0	35,7	1,0
0,30	23,7	–	15,9	–	0,1	58,7	1,7
0,40	8,2	–	18,4	–	0,9	69,1	3,4

Tab. 24:

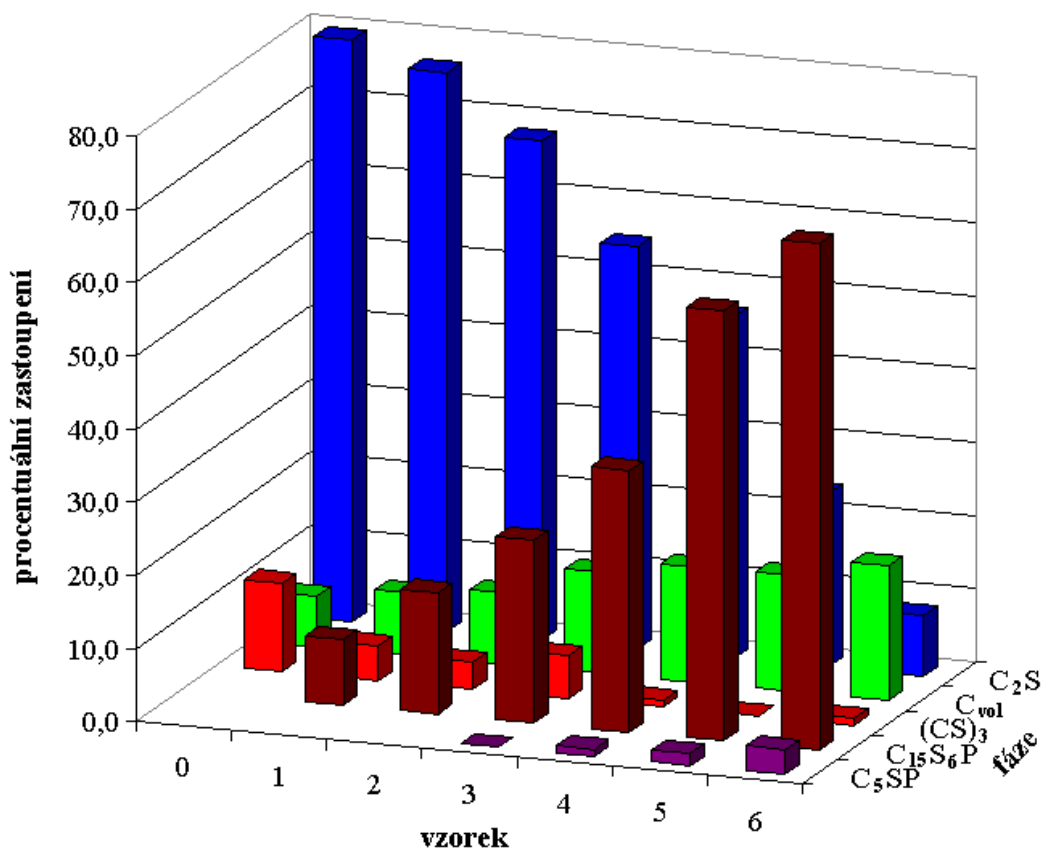
Výsledky kvantitativní XRD analýzy vzorků: $x = 0,00-0,40$ (γ -C ₂ S zahrnutý do C ₂ S, CH přepočítaný na vol. C) [hmot. %]						
vzorek	x	C ₂ S	vol. C	(CS) ₃	C ₁₅ S ₆ P	C ₅ SP
0	0,00	79,5	7,0	12,1	–	–
1	0,10	76,3	8,5	4,8	9,0	–
2	0,15	68,2	9,8	3,7	16,6	–
3	0,20	55,0	13,9	5,9	25,0	0,1
4	0,25	46,5	15,7	1,0	35,7	1,0
5	0,30	23,7	15,9	0,1	58,7	1,7
6	0,40	8,2	18,4	0,9	69,1	3,4



Obr. 38: Složení Vzorku 1 (kvantitativní XRD analýza pomocí Rietveldovy metody)



Obr. 39: Složení Vzorku 6 (kvantitativní XRD analýza pomocí Rietveldovy metody)



Obr. 40: Graf znázorňující výsledky kvantitativní analýzy vzorků: $x = 0,00-0,40$

5.5 Studium topografie povrchu a prvkové mapování

Skenovací elektronový mikroskop vybavený energodisperzním analyzátozem rentgenového záření umožňuje propojit studium topografie povrchu vzorku s jeho lokální plošnou prvkovou mikroanalýzou (mappingem).

Pozorování topografie povrchu vzorků bylo realizováno na skenovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7600F (JEOL) s maximálním rozlišením 0,8 nm a až 1 000 000násobným zvětšením, vybaveným detektorem sekundárních i zpětně odražených elektronů. Pro vytvoření topografických snímků uvedených v této práci byl použit detektor sekundárních elektronů. Urychlovací napětí při pozorování povrchu a analýze vzorků činilo 15 kV. Plošná EDS analýza byla prováděna pomocí detektoru X-Max 20 s aktivní plochou 20 mm² a detekované signály byly vyhodnocovány pomocí softwaru Oxford Instruments INCA.

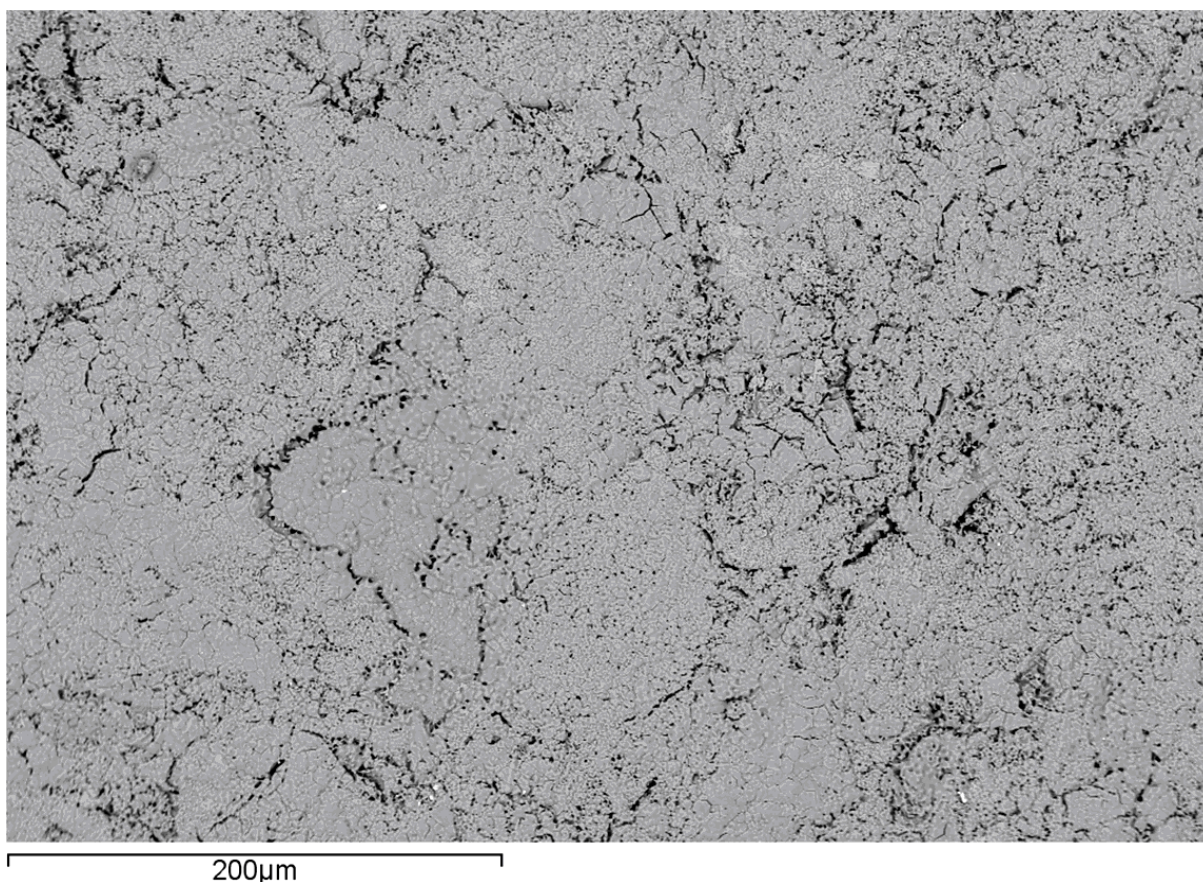
Příprava preparátů (vhodných pro skenovací elektronovou mikroskopii) spočívala v kompaktaci (slisování) původně práškových vzorků do podoby tablet o průměru 32 mm na laboratorním lisu BSL 2 firmy BRIO Hranice tlakem 20 MPa.

Ukázalo se, že vlivem ohřevu povrchu tablet elektronovým svazkem dochází k oddělování a driftování svrchní vrstvy, což znemožňovalo pořízení kvalitních snímků. Proto musely být tablety vzorků před pouhličením a pozorováním elektronovým mikroskopem vhodně tepelně upraveny. Tato úprava spočívala v částečném slinutí tablet řízeným ohřevem v muflové peci. Tablety byly zahřívány rychlostí 10 °C/min. na teplotu 1 400 °C s hodinovou výdrží na této teplotě. Je pravděpodobné, že během této nezbytné termické úpravy vzorků došlo k růstu vět-

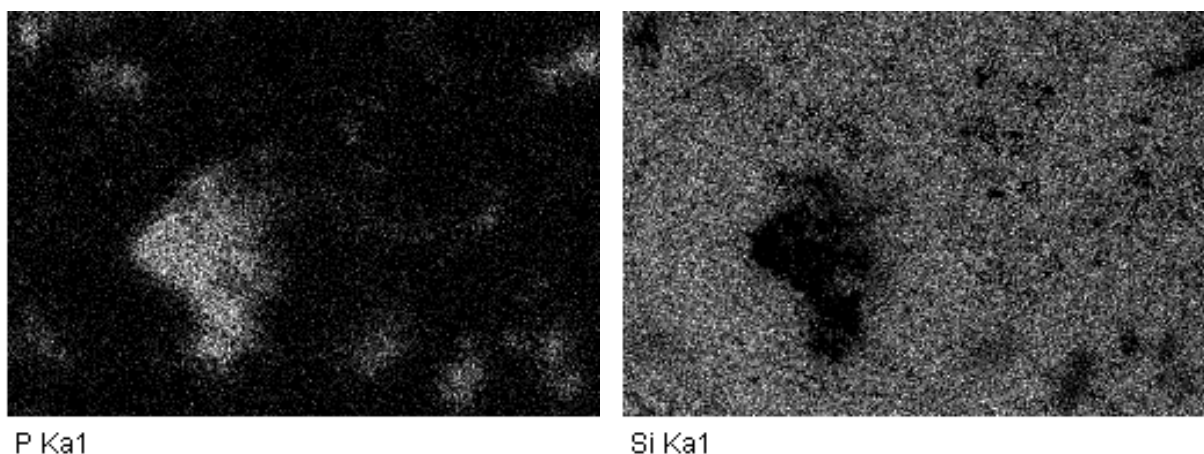
ších částic na úkor částic menších a k nepominutelným topografickým změnám. Ve Vzorku 0 (nestabilizovaném P_2O_5) je třeba předpokládat rozsáhlou konverzi β - C_2S na γ - C_2S . Obecně lze očekávat významnější uplatnění reakcí v s-fázi ve všech Vzorcích (formování dalšího pseudowollastonitu, případně i C_2S nebo rankinitu (C_3S_2) na úkor původních produktů). Také můžeme očekávat termický rozklad dodatečnou hydratací vytvořeného portlanditu (CH).

Takto upravené tablety byly pouhličený (kvůli vodivosti povrchu vzorku) a studovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM-7600F. Pořízené topografické snímky sloužily především jako vodítka pro výběr vhodných mikrooblastí pro plošnou prvkovou mikroanalýzu (mapping), protože byly ovlivněny dodatečnou tepelnou úpravou tablet.

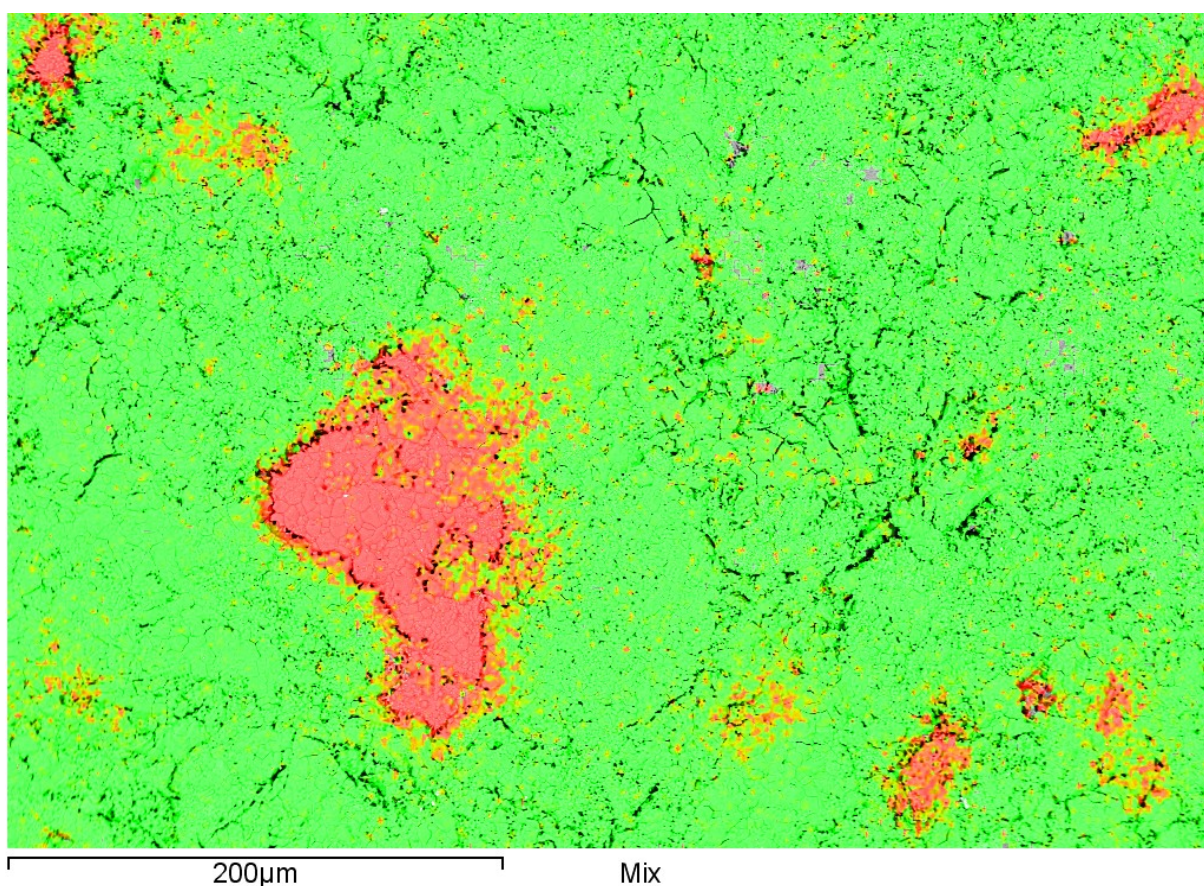
Postup při výběru mikrooblastí pro prvkovou mikroanalýzu byl následující. Na úvod byl pořízen orientační topografický snímek rozsáhlejší oblasti povrchu tablety s nižším rozlišením (Obr. 41). V dalším kroku byla vybrána oblast nebo oblasti potenciálně bohaté na fosfor. Bylo pozorováno, že takové oblasti vykazují podobné znaky: na topografických snímcích se jeví jako výrazněji slinuté útvary tvořené velkými částicemi nepravidelného tvaru, často ohraničené sérií výraznějších poruch (trhlin). Tyto útvary byly cíleně vyhledávány. Po orientační plošné prvkové analýze (mappingu) vybraného útvaru a jeho okolí (a vytvoření prvkových map – Obr. 42 a 43) byly v rámci topografického snímku takto zúžené oblasti vytyčeny 2–3 mikrooblasti (na snímcích označované jako Spektrum 1–3), které byly podrobeny prvkové mikroanalýze.



Obr. 41: Topografický snímek rozsáhlejší oblasti povrchu tablety (SEM)



Obr. 42: Vytváření prvkové mapy – mapping vybrané oblasti (EDS)

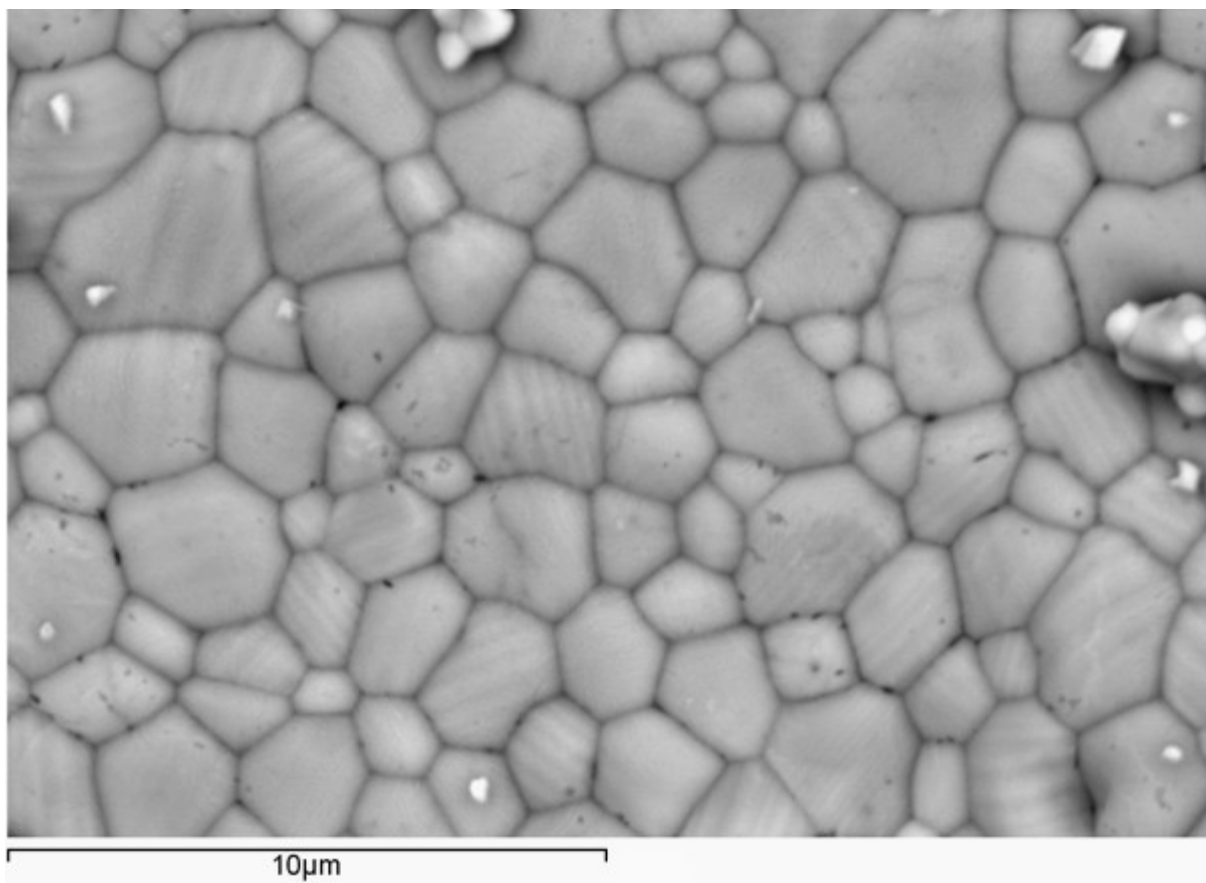


Obr. 43: Výsledná kombinovaná prvková mapa – kombinace dílčích prvkových map
(význam barev: zelená – Si, červená – P, šedá – pouze Ca a O)

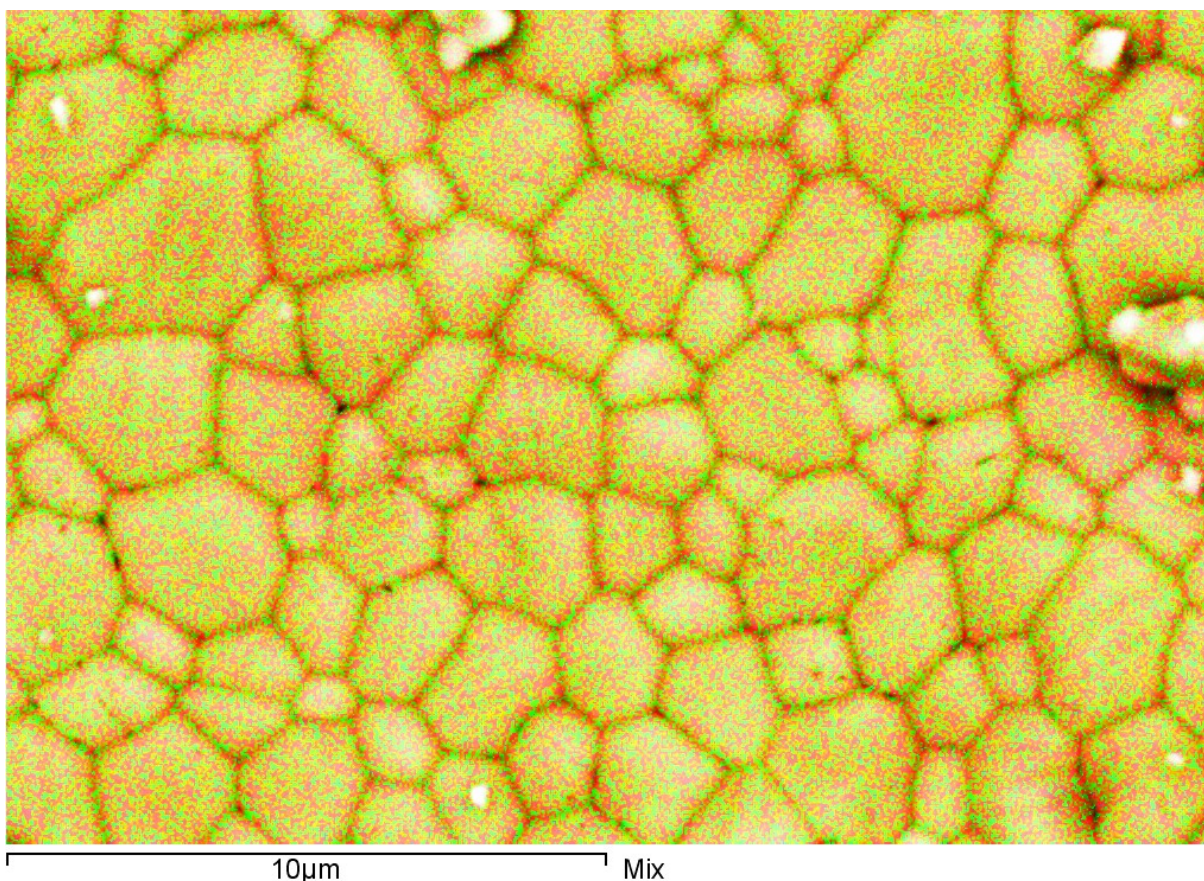
Následující podkapitoly (5.5.1 Vzorek 0, $x = 0,00$ až 5.5.7 Vzorek 6, $x = 0,40$) vycházejí ze syntézy informací z fázové a kvantitativní XRD analýzy Vzorků 0–6 (uvedených a komentovaných v kapitole 5.4 Kvantitativní XRD analýza pomocí Rietveldovy metody) a topografických snímků, lokálních prvkových mikroanalýz a poměrných spekter těchto vzorků (ze SEM a EDS) a komentují distribuci prvků ve vybraných mikrooblastech Vzorků 0–6 s přihlédnutím ke koncentraci P_2O_5 .

5.5.1 Vzorek 0, $x = 0,00$

Topografický snímek povrchu tablety Vzorku 0 (Obr. 44) ukazuje různě velké polygonální částice kalcium-silikátových fází. Distribuce atomů Ca a Si byla v rámci studované oblasti vzorku rovnoměrná (Obr. 45) Vzhledem k této (prvkové) homogenitě a nepřítomnosti fosforu ve vzorku nebyly vybírány mikrooblasti a studováno rozložení prvků v nich. XRD kvantitativní analýza kvantifikovala jako dominantní fázi β -C₂S (71,0 hmot. %), který doplňují minoritní fáze: pseudowollastonit (12,1 hmot. %), γ -C₂S (8,5 hmot. %) a volné CaO (2,5 hmot. %). Přítomnost γ -C₂S svědčí o fázové transformaci chemicky nestabilizovaného β -C₂S, umožněné významnějším růstem nukleí β -C₂S během tepelné úpravy xerogelu. Volné vápno dokládá, že před gelací vzorku nezreagoval všechno Ca(NO₃)₂ (přítomný v reakční soustavě) s koloidním SiO₂. Rozkladem nezreagovaného Ca(NO₃)₂ v průběhu termické úpravy xerogelu poté došlo ke vzniku volného vápna. Jeho část následně reakcí v s-fázi zreagovala s nevyužitým amorfním SiO₂ za tvorby pseudowollastonitu.



Obr. 44: Vzorek 0 – topografický snímek (SEM)



Obr. 45: Vzorek 0 – výsledná prvková mapa (zelená – Ca, červená – Si)

5.5.2 Vzorek 1, $x = 0,10$

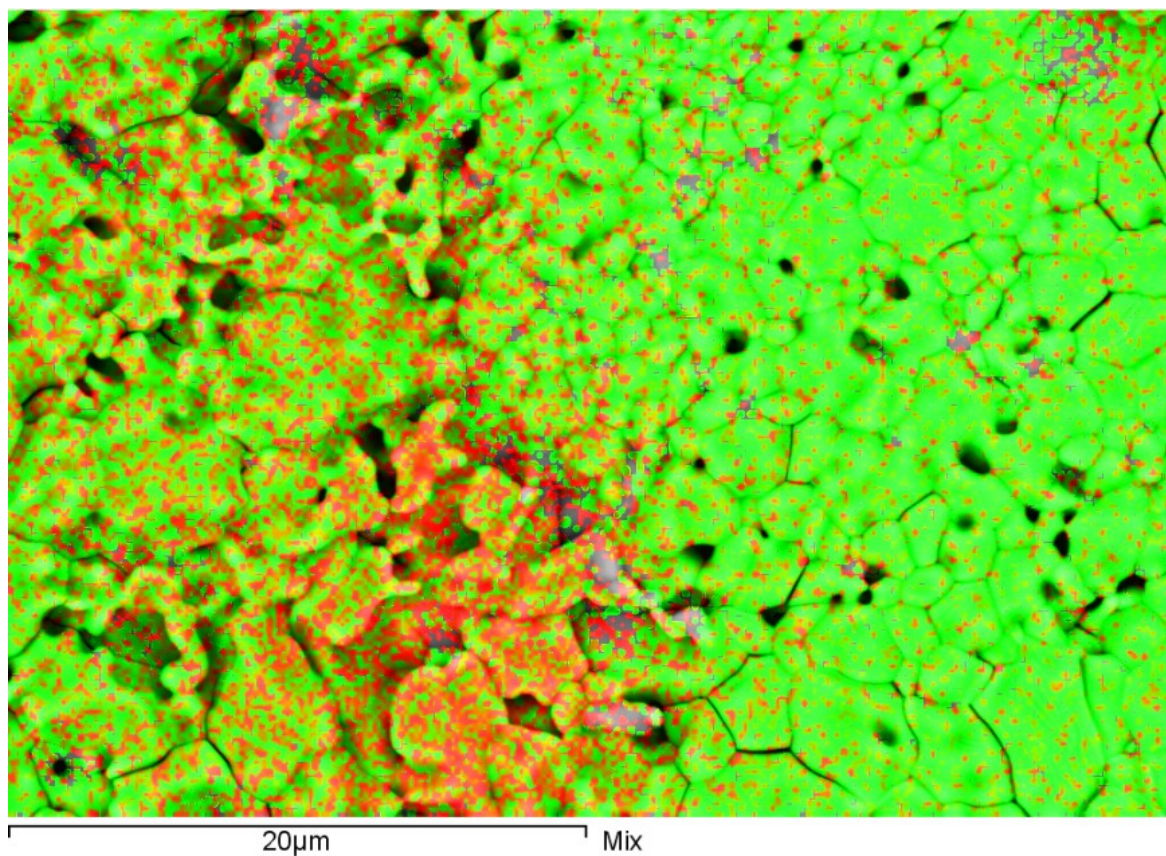
Vzorek 1 byl syntetizován z takové směsi výchozích látek, aby výsledný tuhý roztok svým složením odpovídal vzorcí $\left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} \text{V}_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5 \left(\frac{x}{2}\right) \right)$, ve kterém $x = 0,10$. Vybraný mikrostrukturní snímek povrchu tablety (Obr. 47) odhaluje oblast, která sestává z formace tvořené velkými, členitými a defektními částicemi ztuhlých roztavených fází (zájmová mikrooblast označená a analyzovaná jako Spektrum 1), a oblast větších a středních, převážně polygonálních, částic doplněnou pásem malých, nepravidelných částic (Spektrum 2). Barevná prvková mapa oblasti (Obr. 46) ukazuje, že Spektrum 1 představuje mikrooblast výrazně bohatší na fosfor (reprezentovaný červenou barvou) a Spektrum 2 zastupuje mikrooblast bohatou na křemík (značený zelenou barvou) s viditelně nižší koncentrací fosforu. Kromě červené barvy atomů fosforu a zelené představující křemík je zastoupena i barva šedá, která odpovídá Ca a O, tedy volnému vápnu. Je zřejmé, že atomy P a Ca nejsou ve vzorku distribuovány rovnoměrně. Fosfor tvoří neohrazené epicentrum, ze kterého jsou atomy P rozptýleny do objemu vzorku. Složení produktů ve Vzorku 1 (charakterizovaných různými barvami) je možné vysvětlit reakcemi mezi CaO a SiO₂ na jedné straně a CaO a P₂O₅ na straně druhé. Chemicky jsou SiO₂ a P₂O₅ kyselé oxidy, které vykazují afinitu k reakci s CaO. Bylo zjištěno, že P₂O₅ je kyselější než SiO₂.⁹⁸ Vyšší afinita P₂O₅ k CaO potom v závislosti na složení reakční soustavy

umožňuje precipitaci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (C_3P). To vysvětluje přítomnost částic, které svým prvkovým složením odpovídají C_3P substituovanému atomy Si (epicentrum fosforu).

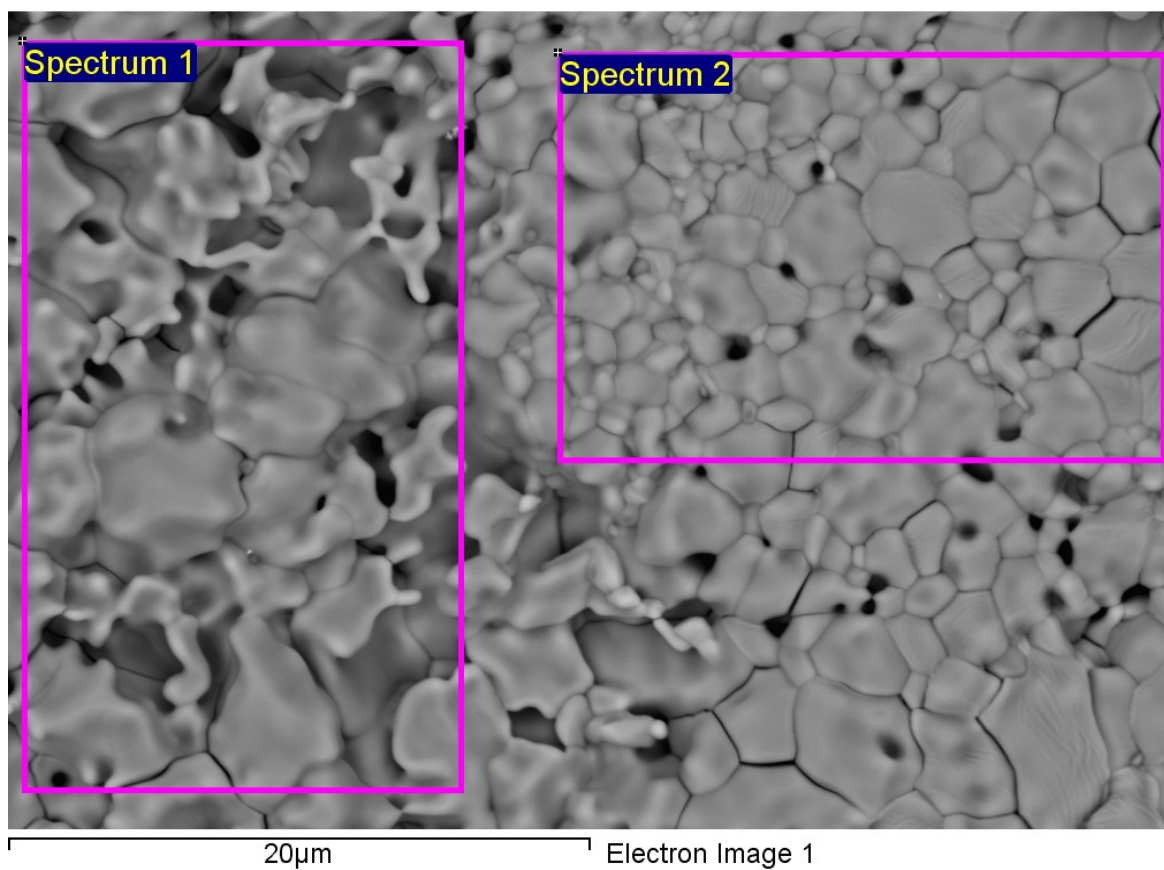
Z výsledků prvkové mikroanalýzy Spekter 1 a 2 (Obr. 48, Tab. 25) je patrné, že vzájemný poměr Si a P (1,78 : 1) se ve Spektu 1 blíží poměru 2,17 : 1, což odpovídá poměrnému zastoupení těchto prvků v $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_2)_{5,65}$, zatímco Spektrum 2 je zastoupením Ca a Si (2,43 : 1) bližší prvkovému složení C_2S (2,85 : 1), ovšem substituovanému P (2,68 hmot. %).

Prvkové mapování odhalilo na mikroúrovni přítomnost epicenter obsahujících C_3P a atomy Si, třebaže XRD analýza ve vzorku C_3P nepotvrdila. Je pravděpodobné, že už při nukleaci $\beta\text{-C}_2\text{S}$ v roztoku dochází v malé míře k nukleaci C_3P , který je podstatou formování epicenter, kolem kterých se následně formují tuhé roztoky P substituovaného C_2S . XRD analýza vzorku ukázala pokles obsahu C_2S (76,3 hmot. % oproti 79,5 hmot. % C_2S ve Vzorku 0), který lze vysvětlit tvorbou kalcium-fosfát-silikátové fáze $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_2)_{5,65}$ (9,0 hmot. %) blízké fázi $15\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Tuto fázi připravili a XRD analýzou identifikovali ve své práci zabývající soustavou $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{CaF}_2$ Diao J. a kol.⁹⁹ Podle W. Fixe a kol. může čistý $\beta\text{-C}_2\text{S}$ v omezeném koncentračním rozpětí tvořit tuhé roztoky s C_3P ¹⁰⁰ a podle fázového diagramu soustavy $\text{C}_2\text{S}\text{--}\text{C}_3\text{P}$ vede pokles obsahu C_3P ke vzniku $15\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{P}_2\text{O}_5$, pokud C_3P dosáhne koncentrace 12 mol. %. Tím lze vysvětlit precipitaci $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_2)_{5,65}$.

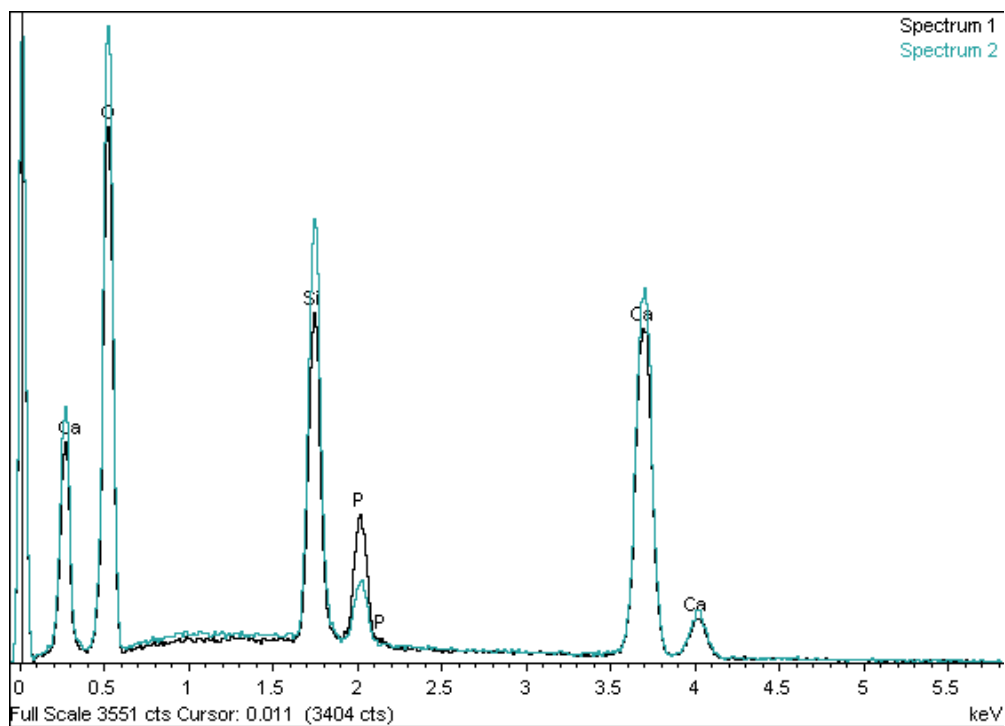
Kvantitativní XRD analýza Vzorku 1 odhalila také mírný nárůst množství volného vápna (8,5 hmot. %) a výrazné snížení obsahu pseudowollastonitu (4,8 hmot. % oproti 12,1 hmot. % ve Vzorku 0), které spolu s nepřítomností $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ svědčí o chemické stabilizaci $\beta\text{-C}_2\text{S}$ substitucí 10 hmot. % SiO_2 oxidem fosforečným a snížené ochotě takto stabilizovaného $\beta\text{-C}_2\text{S}$ k dalším reakcím v s-fázi.



Obr. 46: Vzorek 1 – výsledná prvková mapa (zelená – Si, červená – P, šedá – pouze Ca a O)



Obr. 47: Vzorek 1 – topografický snímek s vytyčenými analyzovanými mikrooblastmi



Obr. 48: Vzorek 1 – výsledky prvkové analýzy mikrooblastí (EDS)

Tab. 25:

Výsledky prvkové mikroanalýzy [hmot. %]				
spektrum	Ca	Si	P	O
Spectrum 1	37,21	10,82	6,09	45,87
Spectrum 2	36,85	12,50	2,68	47,98

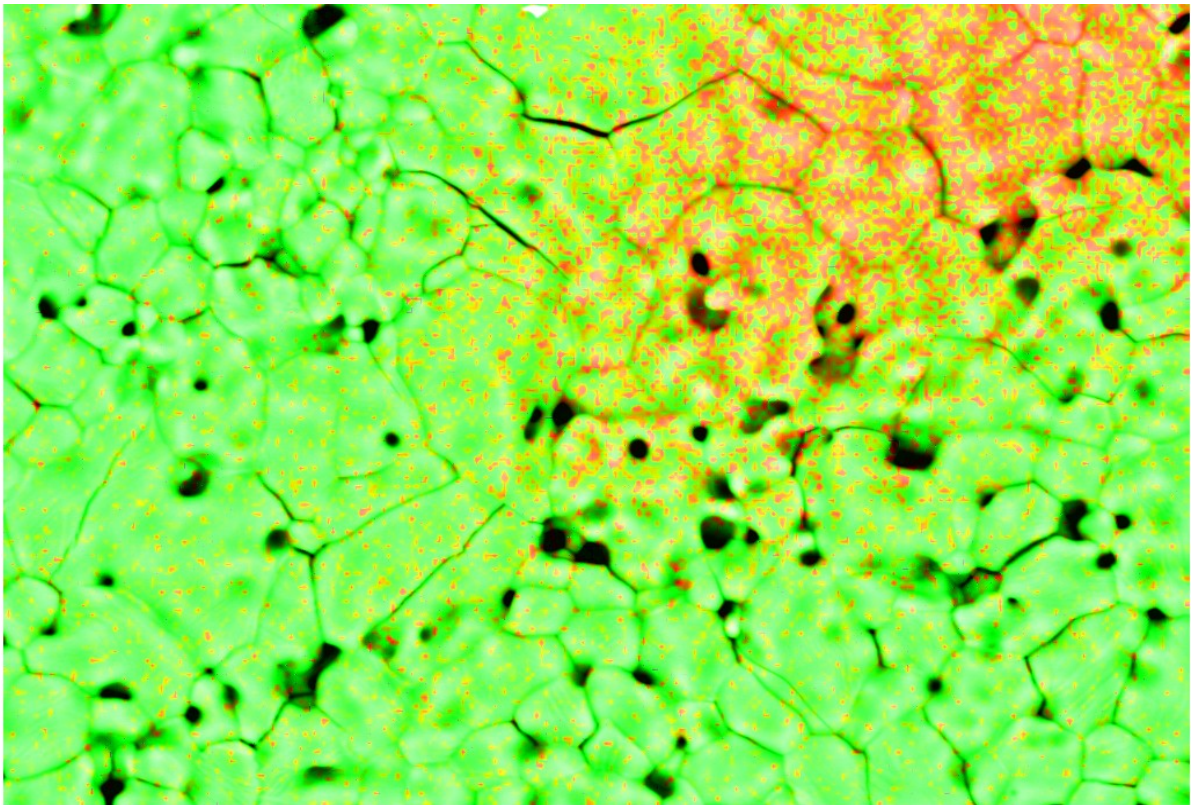
5.5.3 Vzorek 2, $x = 0,15$

Vzorek 2 byl připraven z tetrahydrátu dusičnanu vápenatého, Tosilu A a kyseliny fosforečné, jejichž množství bylo určeno na základě vzorce $\left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} \text{V}_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right)$,

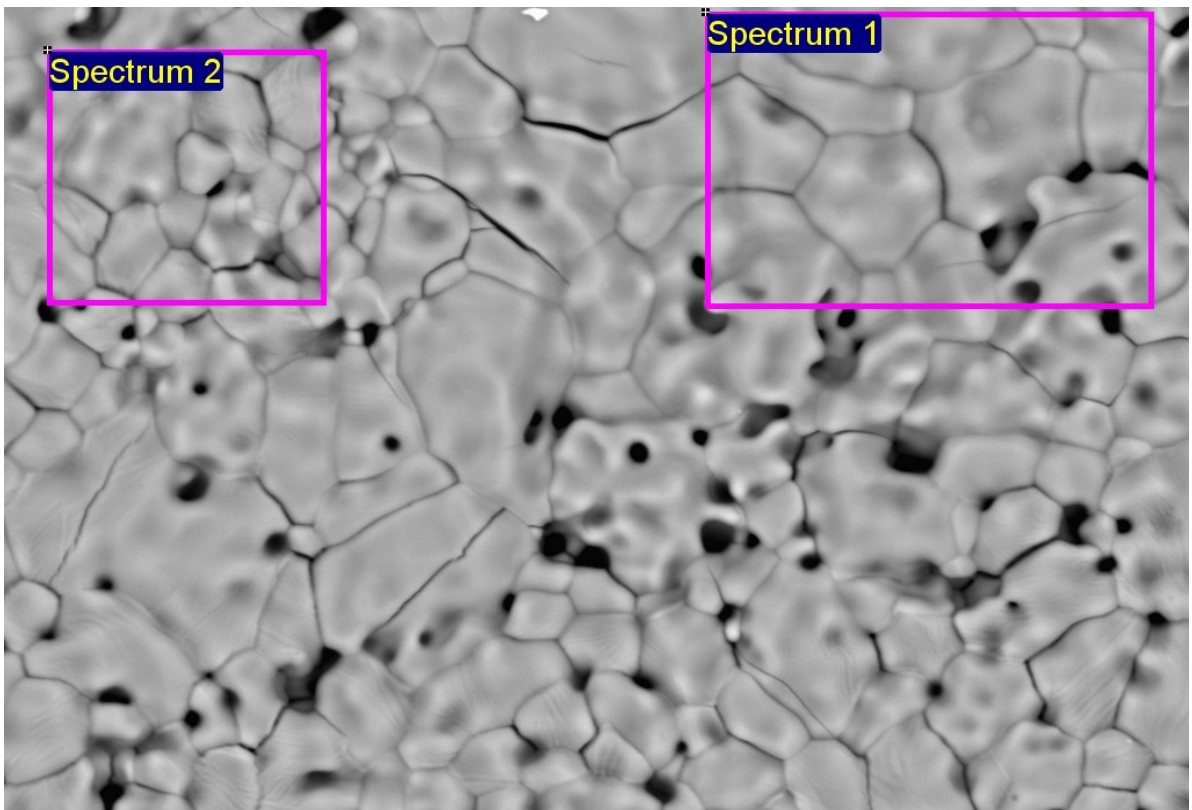
kde $x = 0,15$. Topografický snímek ukazuje převážně rozměrné částice nepravidelného tvaru a defektní částice ztuhlých roztavených fází (Obr. 50). Prvkovou mikroanalýzou byly podrobně studovány dvě mikrooblasti (Spektrum 1 a 2), lišící se koncentrací a rozložením prvků. Rozdíl mezi oběma mikrooblastmi spočívá v koncentraci P (červeně) a Si (zeleně) (Obr. 49). Spektrum 1 představuje mikrooblast kalcium-fosfát-silikátové fáze s atomy Si ve struktuře, Spektrum 2 reprezentuje C_2S substituovaný atomy P. Distribuce obou prvků (Si, P) v oblasti mezi těmito spektry (v přechodné oblasti) závisí, zdá se, na vzdálenosti od epicenter obou fází.

Výsledky prvkové mikroanalýzy Spekter 1 a 2 (Obr. 51, Tab. 26) naznačují, že mikrooblast Spektrum 1 se vzájemným poměrem Si a P (1,21 : 1) řadí mezi fosforem silně substituovaný C_2S a kalcium-fosfát-silikátovou fází $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_2)_{5,65}$. Spektrum 2 je poměrným zastoupením Ca a Si (2,40 : 1) nejbližší prvkovému složení C_2S (2,85 : 1), ovšem i v tomto případě obsahujícím atomy P (1,78 hmot. %).

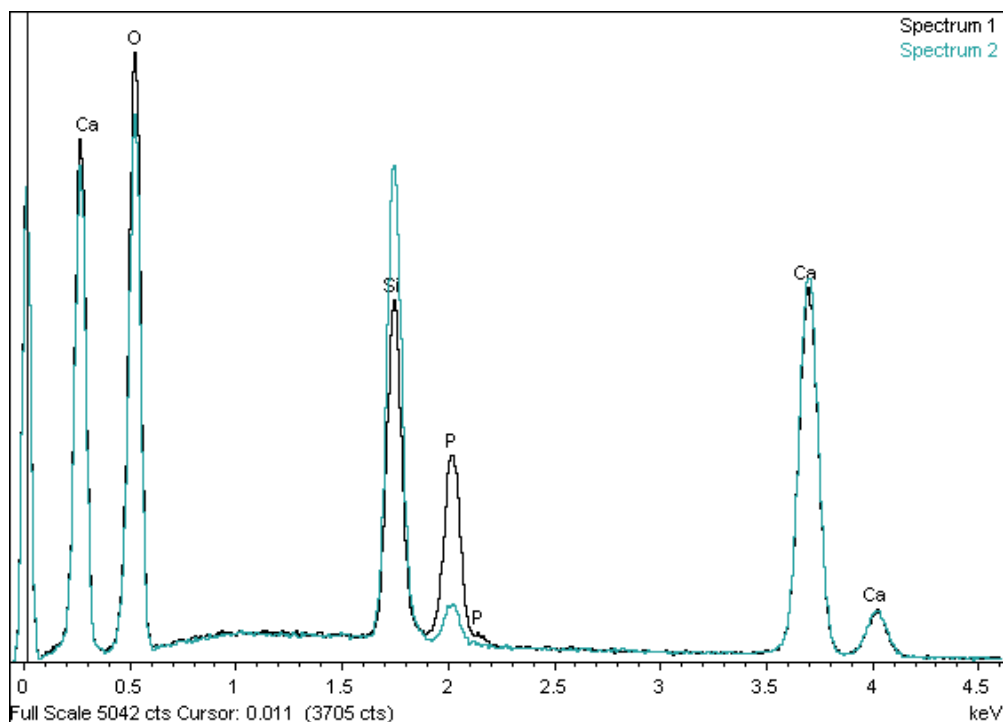
Kvantitativní XRD analýza udává 9,8 hmot. % volného vápna. Přítomnost volného vápna ve vzorku lze vysvětlit termickým rozkladem nezreagovaného dusičnanu vápenatého v průběhu tepelné úpravy xerogelu. Skutečnost, že Spektrum 1 s výrazně vyšší koncentrací P obsahuje i atomy Si a Spektrum 2 s vyšším obsahem Si obsahuje také atomy P, naznačuje, že reakce na fázovém rozhraní je zřejmě řízena difúzí. Z okolí epicentra kalcium-fosfát-silikátové fáze mají atomy P tendenci difundovat do fáze C_2S chudé na fosfor, zatímco atomy Si směřují do oblastí na fosfor bohatších. Kvantitativní XRD analýza potvrzuje též snižování obsahu larnitu ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) (68,2 hmot. %) na úkor $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_2)_{5,65}$ (16,6 hmot. %).



Obr. 49: Vzorek 2 – výsledná prvková mapa (zelená – Si, červená – P)



Obr. 50: Vzorek 2 – topografický snímek s vytyčenými analyzovanými mikrooblastmi



Obr. 51: Vzorek 2 – výsledky prvkové analýzy mikrooblastí (EDS)

Tab. 26:

Výsledky prvkové mikroanalýzy [hmot. %]				
spektrum	Ca	Si	P	O
Spectrum 1	36,15	9,71	8,03	46,10
Spectrum 2	39,21	14,57	1,78	44,44

5.5.4 Vzorek 3, $x = 0,20$

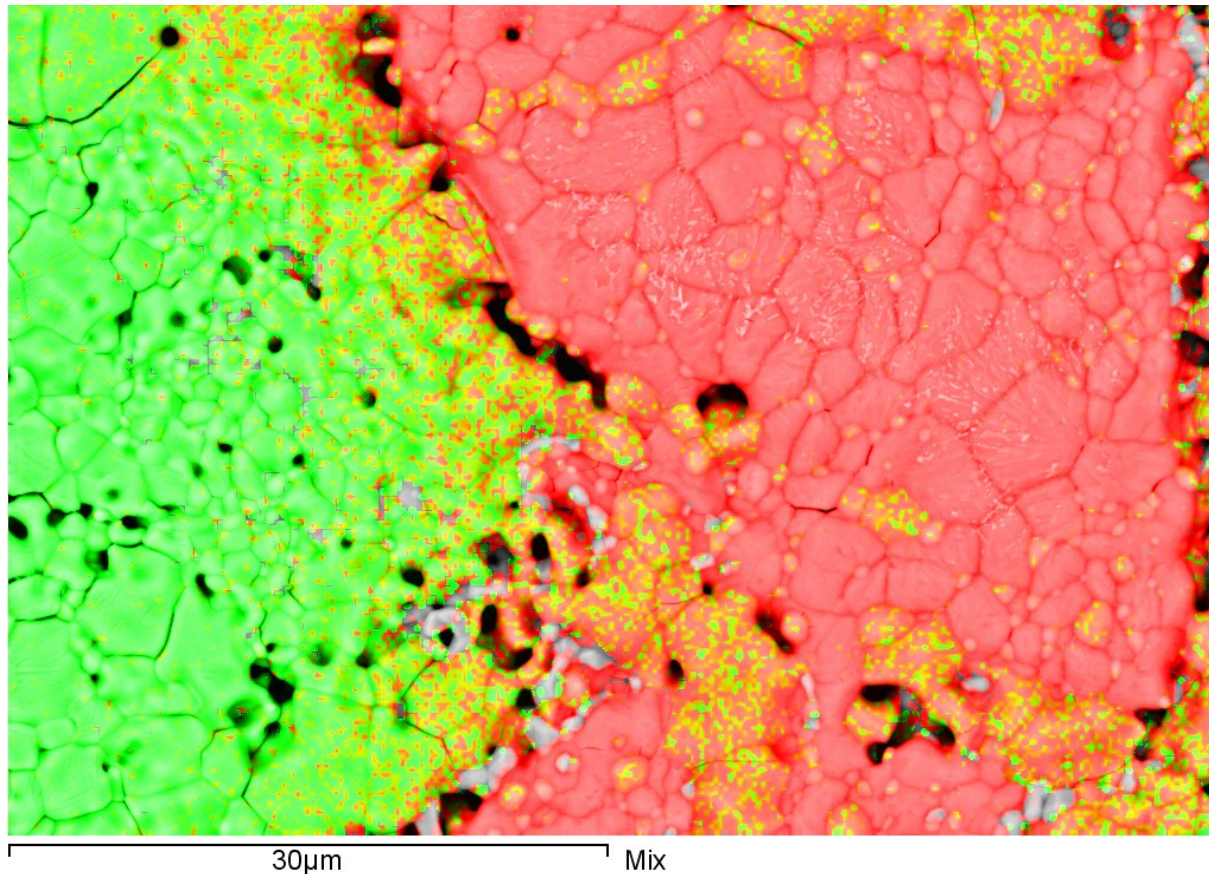
Teoretické složení cílového tuhého roztoku bylo vypočítáno na základě obecného vzorce $\left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} \text{V}_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5 \left(\frac{x}{2}\right) \right)$, kde $x = 0,20$. Vybraný topografický snímek zachycuje rozměrný útvar (mikroostrůvek) tvořený velkými nepravidelnými částicemi, po obvodu ohraničený výraznými poruchami. Za hranicí poruch se nachází pás velikých nepravidelných částic ztuhlé roztavené fáze a za ním oblast tvořená menšími, různě deformovanými částicemi a částicemi drobnými. Výrazné soustředění částic bohatých na fosfor a chudých na křemík (nebo zcela prostých Si) na barevné prvkové mapě vytváří mohutné epicentrum (mikroostrůvek) fáze C_3P . Tato formace je lemována difúzním pásem atomů fosforu, kterých se vzdáleností od epicentra viditelně ubývá. Za hranicí poruch po obvodu epicentra C_3P se ve větší míře soustřeďují částice volného vápna (šedobílá barva) (Obr. 52). Tato kumulace částic volného CaO spolu s jejich soustředěním v oblasti drobných částic je zvláště dobře patrná na barevné prvkové mapě, kde atomy Ca znázorňuje modrá barva (Obr. 53). Barevné mapy prvkového rozložení naznačují, že rozsah nukleace C_3P a v důsledku též podoba jeho epicenter závisejí na koncentraci P_2O_5 . Podrobně byly analyzovány tři mikrooblasti (označené jako Spektrum 1–3).

Spektrum 1 reprezentuje fázi C_2S s jen minimálním zastoupením atomů P, Spektrum 2 difúzní pás mezi oblastmi bohatými na C_3P a C_2S a Spektrum 3 představuje C_3P z jeho epicentra minimálně substituovaný Si (Obr. 54).

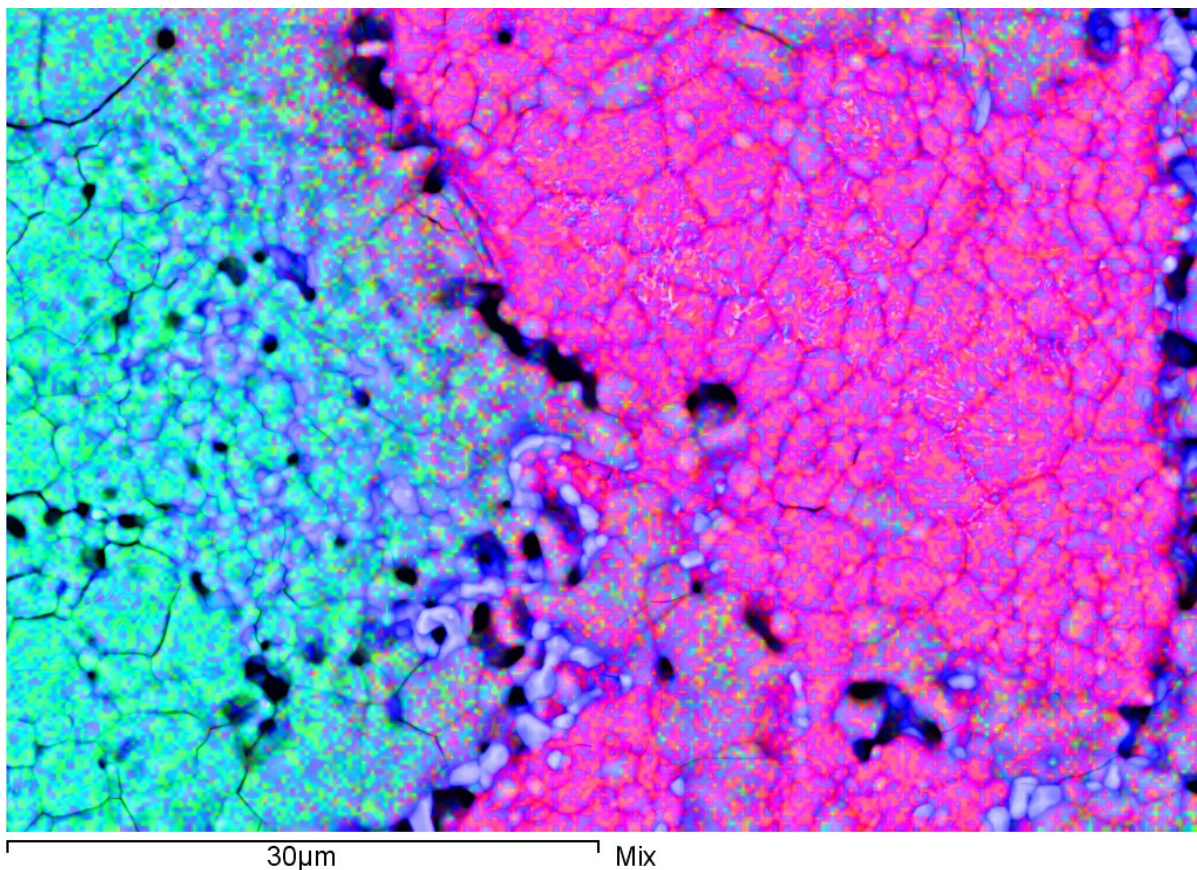
O výsledcích prvkového složení uvedených mikrooblastí informují Obr. 55 a Tab. 27. Mikrooblast Spektrum 1 se zastoupením Ca a Si (2,49 : 1) blíží C_2S (2,85 : 1) substituovanému P (2,75 hmot. %), Spektrum 2 se poměrem Si a P (1 : 1,28) nachází v oblasti kalcium-fosfát-silikátových fází $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_2)_{5,65}$ a $5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$, zatímco Spektrum 3 vzájemným poměrem Ca a P (2,28 : 1) již odpovídá fázi C_3P (1,94 : 1), jen minimálně substituované Si (0,32 hmot. %).

Na základě těchto informací se jeví jako pravděpodobné, že již ve fázi gelace nukleoval ve vzorku vedle C_2S i C_3P . Během této periody mohlo dojít k tvorbě tuhého roztoku C_3P začleňováním atomů Si do struktury formujícího se $Ca_3(PO_4)_2$. Zdá se, že zatímco se formuje fáze C_2S a C_3P , dochází k vzájemné difúzi atomů Si a P skrze rozhraní. Atomy P jsou patrně pohyblivější a přesouvají se snáze do C_2S v porovnání s atomy Si difundujícími do C_3P . Výsledky kvantitativní XRD analýzy ukazují, že zatímco obsah larnitu (β - C_2S) ve vzorku významně poklesl (55,0 hmot. % oproti 68,2 hmot. % ve Vzorku 2), obsah kalcium-fosfát-silikátové fáze $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_2)_{5,65}$ se výrazně zvýšil (25,0 hmot. %). Došlo i k mírnému navýšení obsahu volného vápna (z 9,8 hmot. % na 13,9 hmot. %). Nově se v minimálním množství objevila další kalcium-fosfát-silikátová fáze – silikokarnotit ($5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$) (0,1 hmot. %).

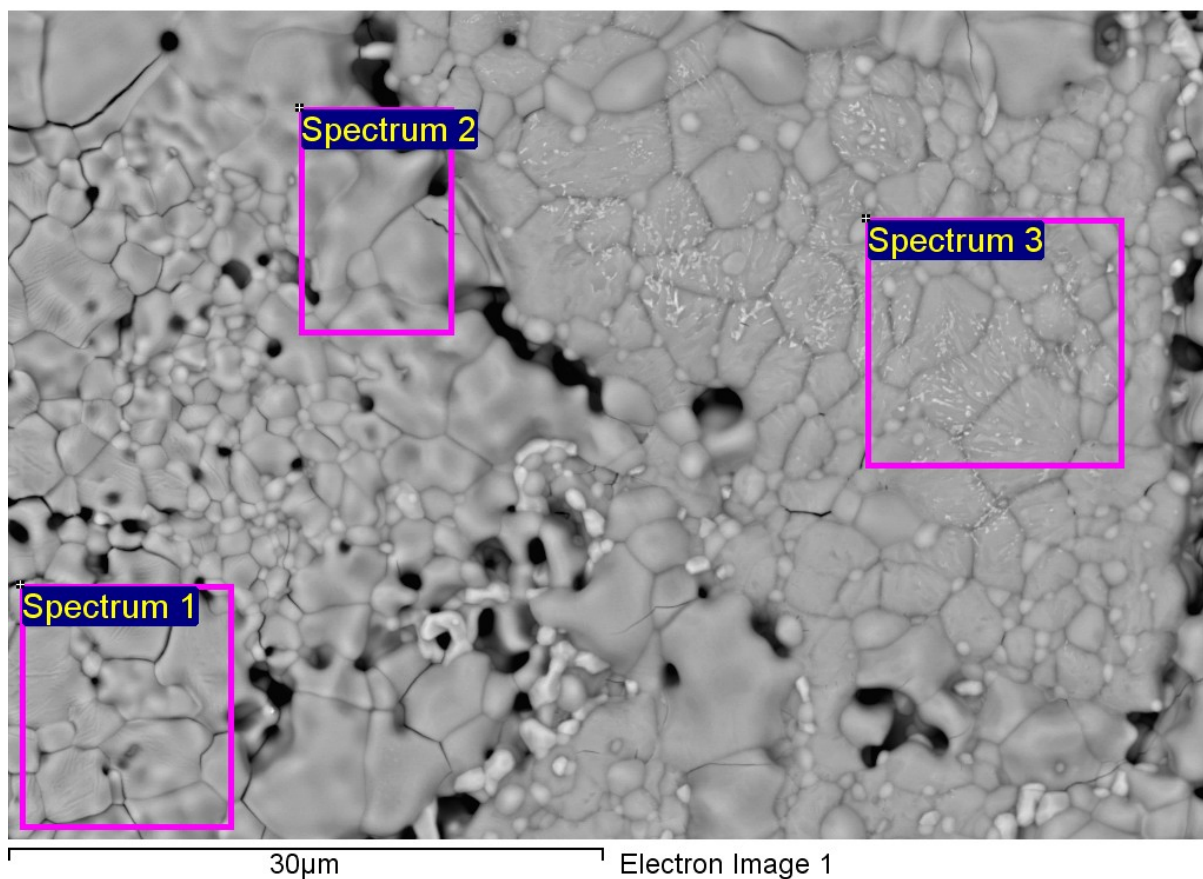
Je zřejmé, že substituce atomů Si atomy P v C_2S ve větším rozsahu může iniciovat formování dvou odlišných kalcium-fosfát-silikátových fází.



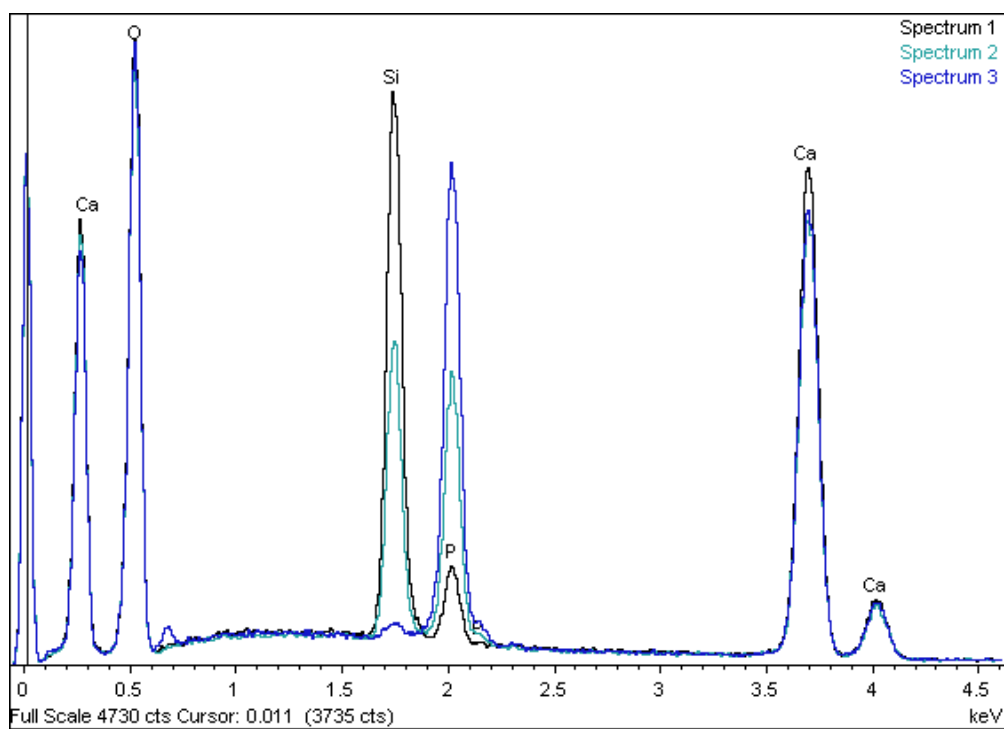
Obr. 52: Vzorek 3 – výsledná prvková mapa (zelená – Si, červená – P, šedá pouze Ca a O)



Obr. 53: Vzorek 3 – výsledná prvková mapa (zelená – Si, červená – P, modrá – Ca, modrobílá – částice volného CaO)



Obr. 54: Vzorek 3 – topografický snímek s vytyčenými analyzovanými mikrooblastmi



Obr. 55: Vzorek 3 – výsledky prvkové analýzy mikrooblastí (EDS)

Tab. 27:

Výsledky prvkové mikroanalýzy [hmot. %]				
spektrum	Ca	Si	P	O
Spectrum 1	40,81	13,62	2,75	42,82
Spectrum 2	38,88	7,81	10,00	43,31
Spectrum 3	39,11	0,32	16,85	43,72

5.5.5 Vzorek 4, $x = 0,25$

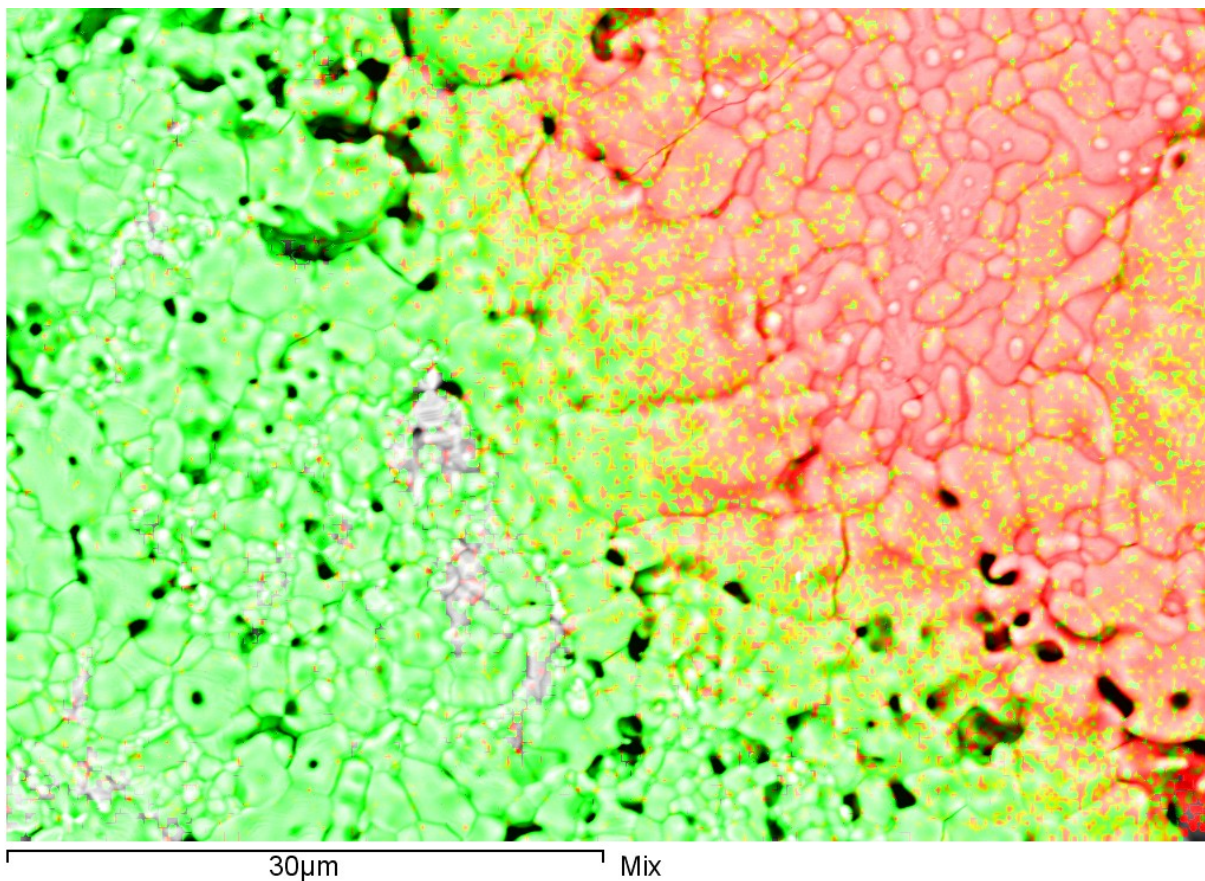
Množství reaktantů použité pro syntézu Vzorku 4 bylo určeno na základě obecného vzorce $\left(\text{CaO} \left(\frac{2-x}{2} \right) V \left(\frac{x}{2} \right) \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5 \left(\frac{x}{2} \right) \right)$ tak, aby ve výsledném tuhém roztoku P_2O_5 nahradil

25 hmot. % SiO_2 . Topografický snímek (Obr. 58) zachycuje část rozsáhlého soustředění (epicentra) nepravidelných, tvarem a rozměry rozmanitých částic, lemovaného pásem velikých, téměř slinutých částic. Tento útvar je opět částečně ohraničen množstvím výrazných poruch a za nimi se v několika menších shlucích soustřeďují drobné částice, které svým tvarem a velikostí nekorespondují s částicemi okolní fáze. Při prvkové mikroanalýze vzorku byla pozornost soustředěna na tři mikrooblasti (Spektra 1–3) výrazně se lišící jak svojí topografií, tak koncentrací sledovaných prvků. Spektru 1 dominují atomy fosforu, hlavní fází je patrně C_3P (mikrooblast zahrnuje část mohutného epicentra). Spektrum 2 reprezentuje přechodnou oblast (difúzní pás) navazující na epicentrum, která má téměř shodné zastoupení Si (9,3 hmot. %) a P (9,4 hmot. %) a tvoří ji trojice velikých částic. Spektrum 3 pak představuje mikrooblast tvořenou převážně C_2S (větší částice) a volným vápnem (drobné částice). Barevná prvková mapa s modře zbarvenými atomy Ca (Obr. 57) shluky částic volného CaO názorně ukazuje.

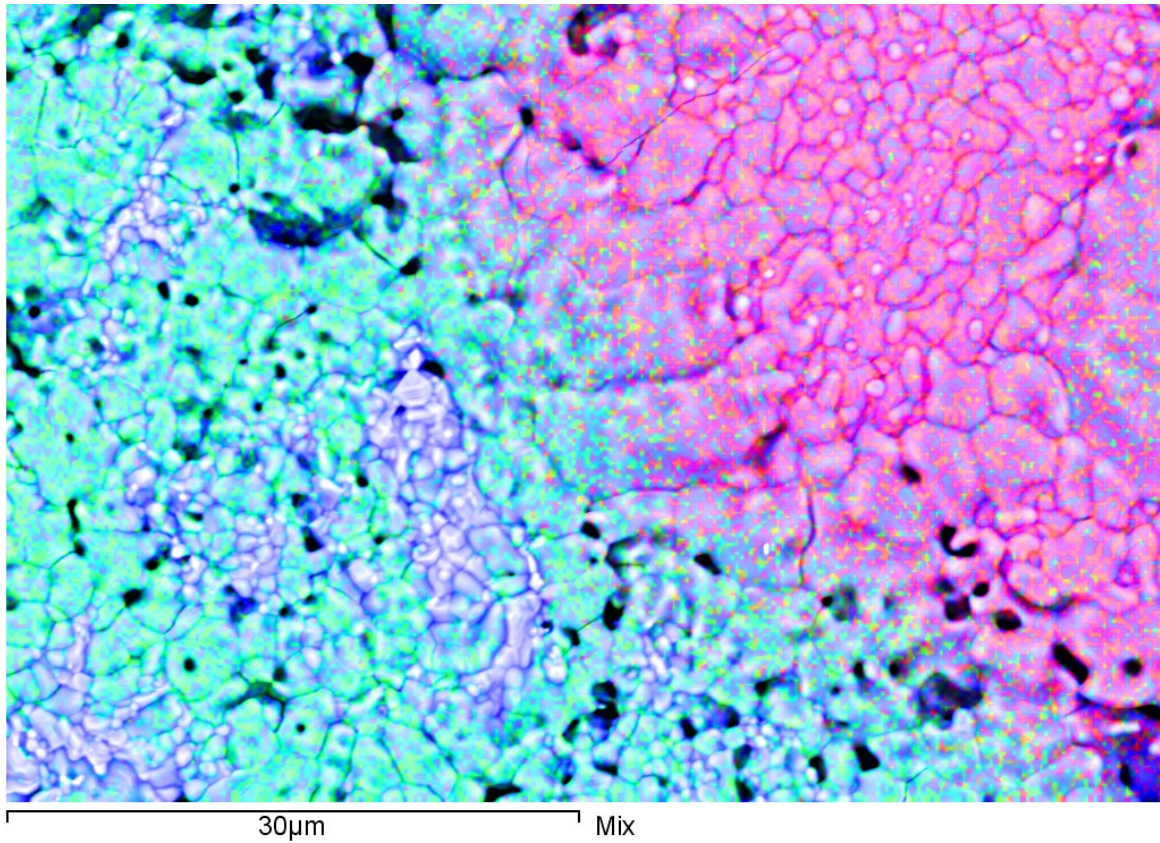
Z výsledků prvkové mikroanalýzy Spekter 1, 2 a 3 (Obr. 59, Tab. 28) je zřejmé, že vzájemný poměr Ca a P (2,12 : 1) ve Spektru 1 odpovídá poměrnému zastoupení těchto prvků ve fázi C_3P (1,94 : 1), ovšem substituované Si (2,89 hmot. %). Spektrum 2 se zastoupením Si : P (1 : 1,47) nachází v oblasti kalcium-fosfát-silikátových fází $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_2)_{5,65}$ a silikokarnotitu ($5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$), zatímco Spektrum 3 je poměrem Ca a Si (2,79 : 1) nejbližší složení C_2S (2,85 : 1) substituovanému P (1,00 hmot. %).

Kvantitativní XRD analýza ve vzorku kvantifikovala dvě samostatné fáze obsahující fosfor: $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_2)_{5,65}$ (35,7 hmot. %) a $5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (1,0 hmot. %). K formování $5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (silikokarnotitu) dochází patrně v důsledku rostoucí koncentrace P_2O_5 v systému. Obsah $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ve srovnání se Vzorkem 3 opět významně poklesl (46,5 hmot. %) a obsah fáze $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_2)_{5,65}$ se prakticky úměrně tomu zvýšil, k úbytku larnitu ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) tedy dochází na úkor této kalcium-fosfát-silikátové fáze. Bylo zjištěno i zvýšení obsahu silikokarnotitu (1,0 hmot. %) a volného vápna (15,7 hmot. %).

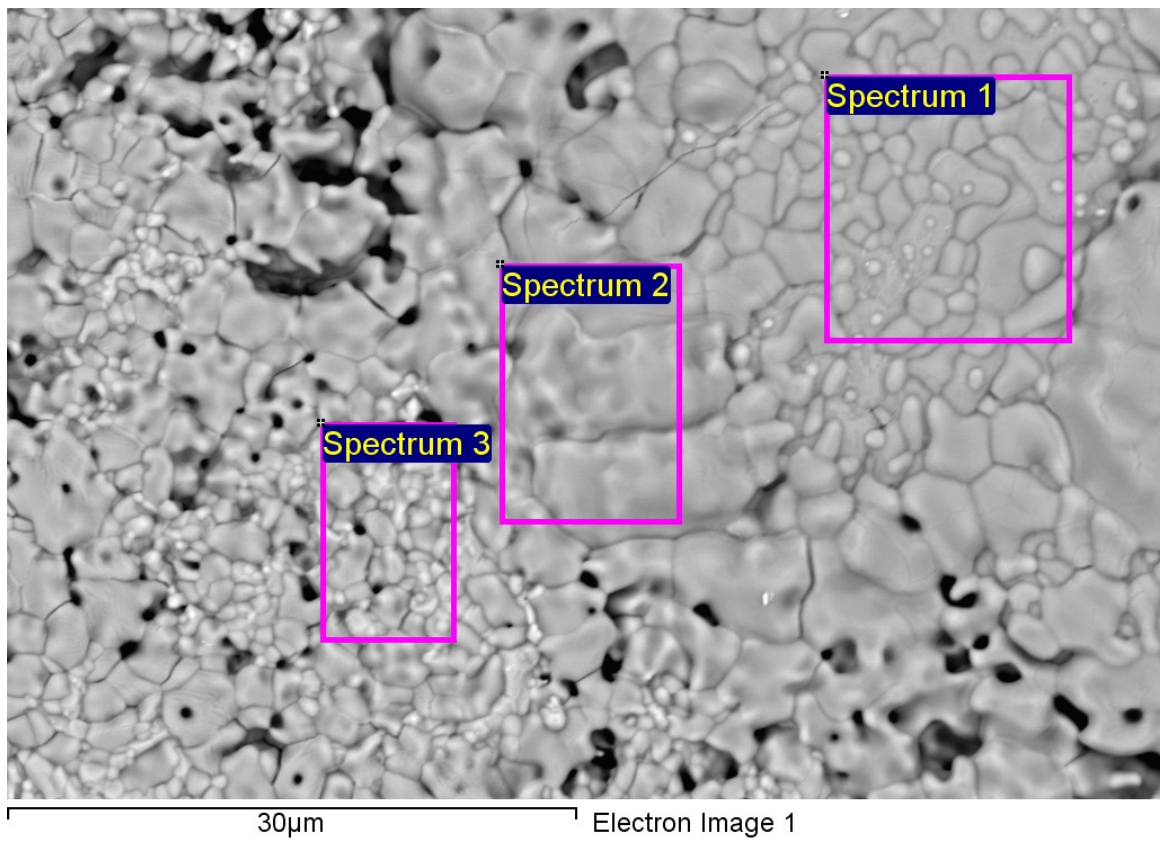
Vzhledem ke koncentraci P_2O_5 v soustavě je pravděpodobná nukleace a precipitace C_3S současně s C_2S . Atomy Si a P se pak mohou začleňovat do struktury jedné nebo druhé fáze v závislosti na jejich koncentraci a afinitě.



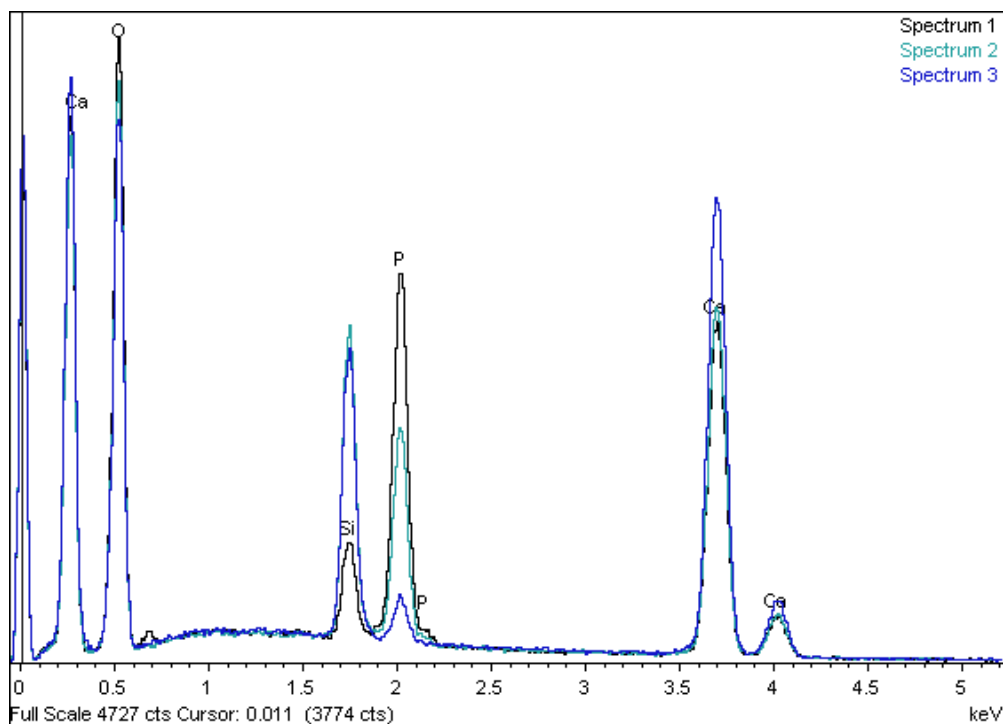
Obr. 56: Vzorek 4 – výsledná prvková mapa (zelená – Si, červená – P, šedá pouze Ca a O)



Obr. 57: Vzorek 4 – výsledná prvková mapa (zelená – Si, červená – P, modrá – Ca, modrobílá – částice volného CaO)



Obr. 58: Vzorek 4 – topografický snímek s vytyčenými analyzovanými mikrooblastmi



Obr. 59: Vzorek 4 – výsledky prvkové analýzy mikrooblastí (EDS)

Tab. 28:

Výsledky prvkové mikroanalýzy [hmot. %]				
spektrum	Ca	Si	P	O
Spectrum 1	34,08	2,89	15,53	47,49
Spectrum 2	36,13	9,31	9,39	45,17
Spectrum 3	44,63	8,43	1,83	45,11

5.5.6 Vzorek 5, $x = 0,30$

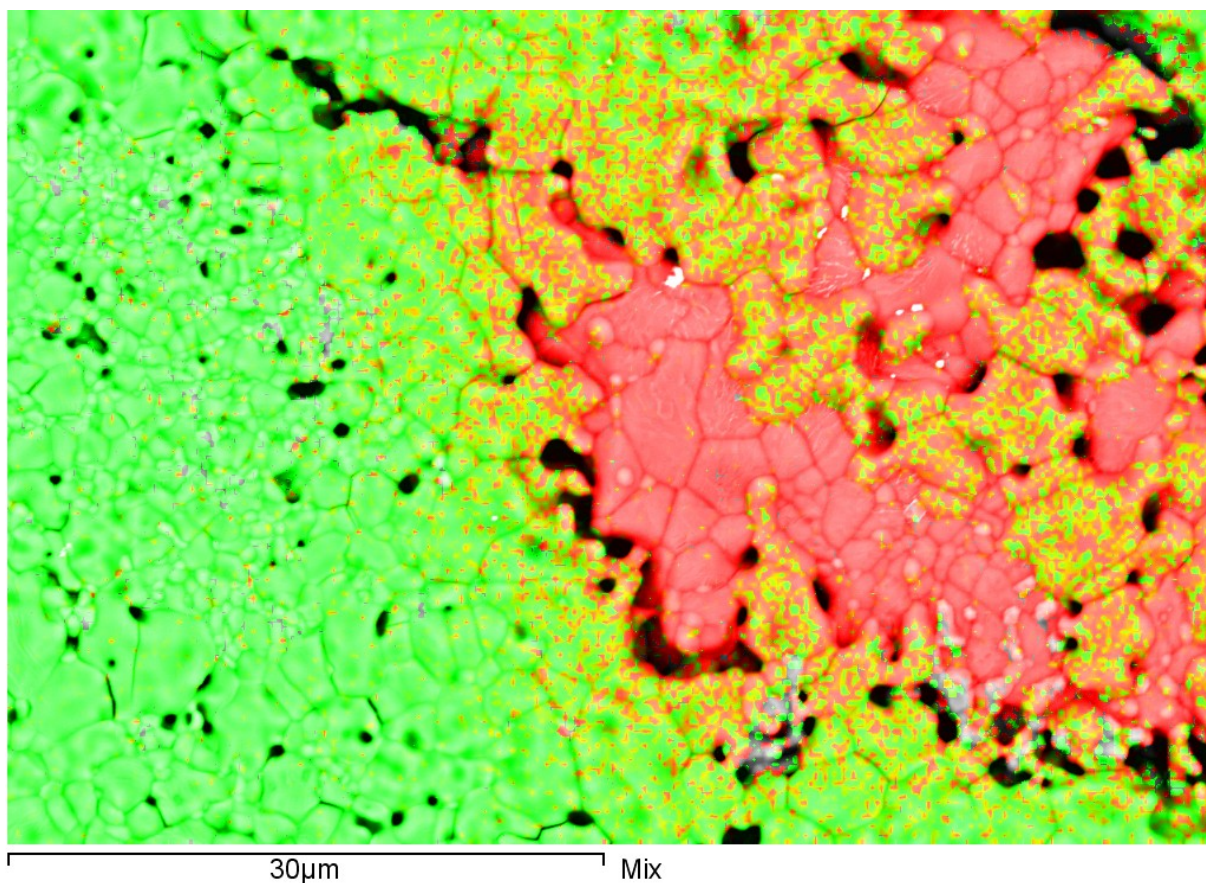
Při syntéze Vzorku 5 bylo množství výchozích látek navrženo tak, aby ve výsledném produktu – tuhém roztoku obecného vzorce $\left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} \text{V}_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5 \left(\frac{x}{2}\right) \right)$ bylo nahrazeno

30 % hmot. SiO_2 oxidem fosforečným. Topografický snímek (Obr. 62) se podobá topografickému snímku Vzorku 4. I v tomto případě byly pro prvkovou mikroanalýzu vybrány tři mikrooblasti. Ve Spektru 1 jsou při minimálním obsahu atomů Si koncentrovány atomy Ca a P. Spektrum 2 reprezentuje přechodnou zónu a Spektrum 3 představuje mikrooblast s nejvyšším zastoupením atomů Si a Ca (C_2S a volné vápno) (Obr. 60 a 61). Pro Vzorek 5 je charakteristická přítomnost četných epicenter C_3P obklopených defekty a přechodnou difúzní zónou.

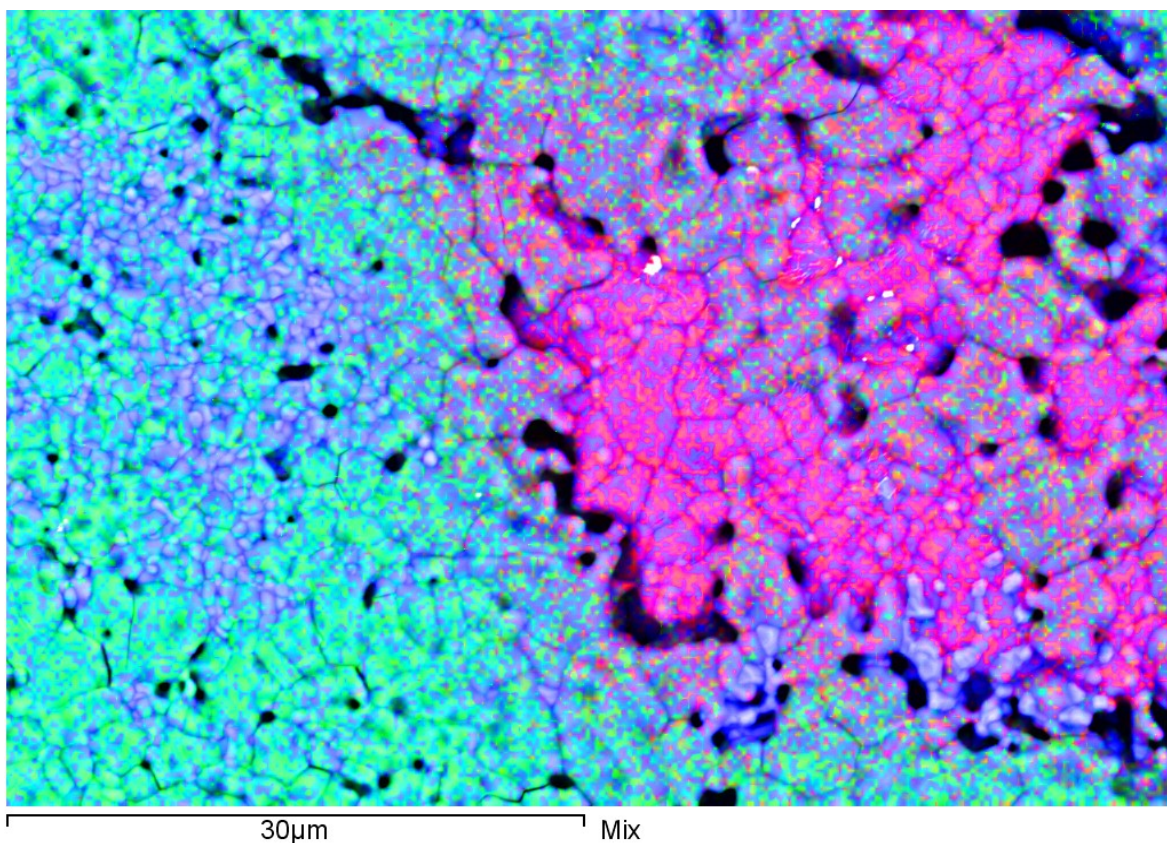
Prvková analýza mikrooblastí (Spekter 1–3) (Obr. 63, Tab. 29) ukazuje, že vzájemný poměr Ca a P (2,12 : 1) ve Spektru 1 ukazuje na C_3P (1,94 : 1) substituovaný Si (1,14 hmot. %). Obsah Ca ve Spektru 1 ještě navyšuje přítomnost volného vápna. Spektrum 2 svojí prvkovou skladbou spadá do oblasti kalcium-fosfát-silikátových fází $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_2)_{5,65}$ a siliko-

karnotitu ($5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) ($\text{Si} : \text{P} \approx 1 : 1,47$), zatímco Spektrum 3 vzájemným poměrem Ca a Si ($2,79 : 1$) odpovídá poměru Ca : Si v C_2S ($2,85 : 1$) substituovanému P ($2,34$ hmot. %). Také ve Spektru 3 je významněji zastoupeno volné vápno.

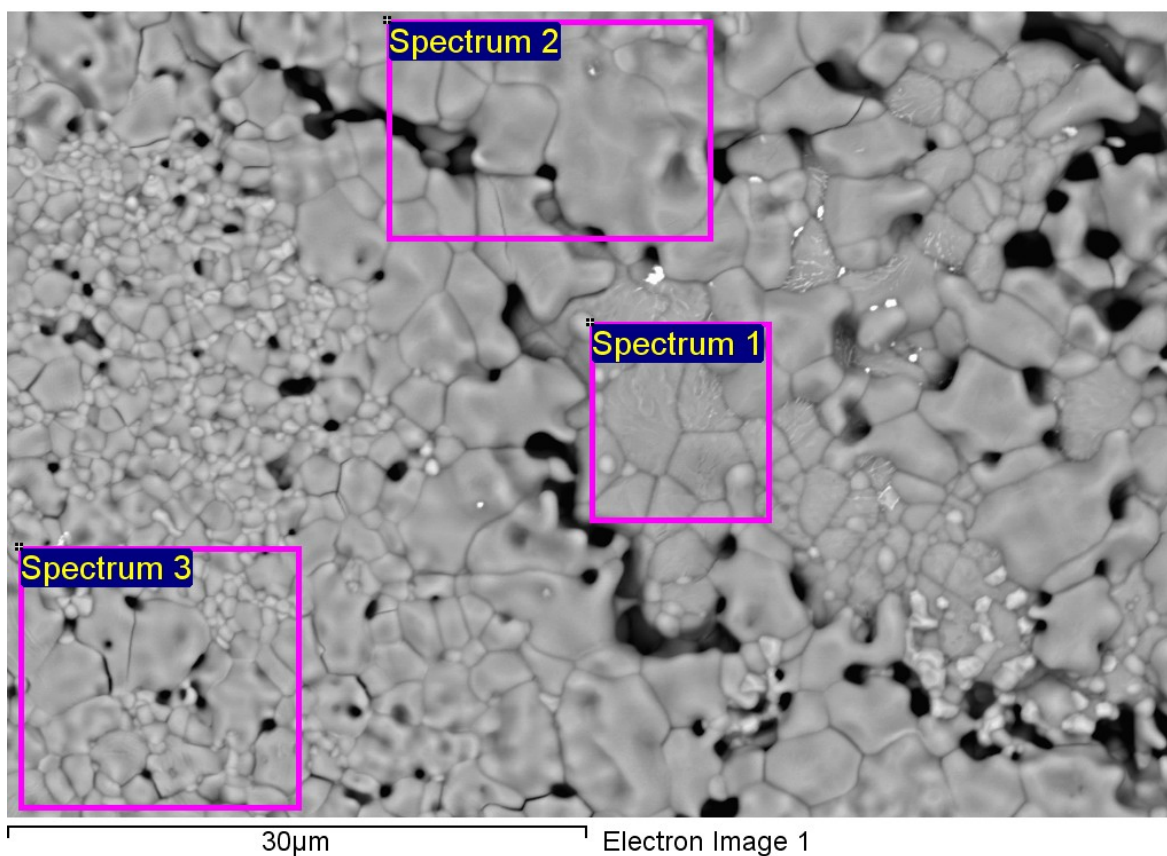
Kvantitativní XRD analýza ukázala výrazné zvýšení obsahu kalcium-fosfát-silikátové fáze $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_2)_{5,65}$ ($58,7$ hmot. %), která se tak stává fází dominantní. Ke zmíněné změně v pořadí obsahu fází ve vzorku dochází na úkor larnitu ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) ($23,7$ hmot. %). Silikokarnotitu ($5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) přibýlo jen mírně ($1,7$ hmot. %) a obsah volného vápna minimálně vzrostl ($15,9$ hmot. %).



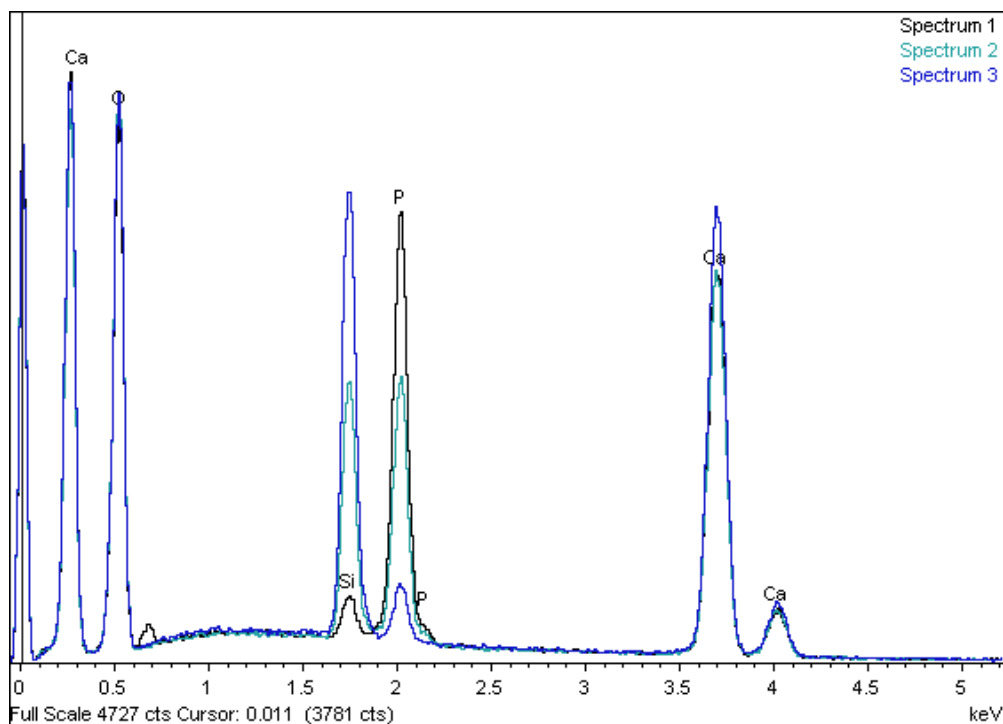
Obr. 60: Vzorek 5 – výsledná prvková mapa (zelená – Si, červená – P, šedá pouze Ca a O)



Obr. 61: Vzorek 4 – výsledná prvková mapa (zelená – Si, červená – P, modrá – Ca, modrobílá – částice volného CaO)



Obr. 62: Vzorek 5 – topografický snímek s vytyčenými analyzovanými mikrooblastmi



Obr. 63: Vzorek 5 – výsledky prvkové analýzy mikrooblastí (EDS)

Tab. 29:

Výsledky prvkové mikroanalýzy [hmot. %]				
spektrum	Ca	Si	P	O
Spectrum 1	38,36	1,14	16,93	43,57
Spectrum 2	37,51	7,44	10,95	44,11
Spectrum 3	41,66	12,59	2,34	43,41

5.5.7 Vzorek 6, $x = 0,40$

Pro přípravu Vzorku 6 bylo množství výchozích látek zvoleno tak, aby v tuhém roztoku obecného vzorce $\left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} \text{V}_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5 \left(\frac{x}{2}\right) \right)$ došlo k náhradě 40 hmot. % SiO_2 oxidem fosforečným. Z topografického snímku (Obr. 66) je patrný zásadní rozdíl ve velikostech částic tvořících mikrooblast bohatou na C_2S a volné CaO (Spektrum 2) a částic fáze C_3P substituovaného atomy Si (Spektrum 1). Tabulka (Tab. 30), která shrnuje výsledky prvkové mikroanalýzy, uvádí srovnatelné poměrné zastoupení Si a P v obou mikrooblastech. Epicentrum C_3P je plošně a rovnoměrně prostoupeno (substituováno) atomy Si a fáze C_2S je homogenně substituována P do té míry, že je obtížné definovat přechodnou zónu, což dokládají Obr. 64 a 65. Po obvodu epicentra C_3P se podobně jako v předchozích případech soustřeďují defekty a shluky částic volného vápna.

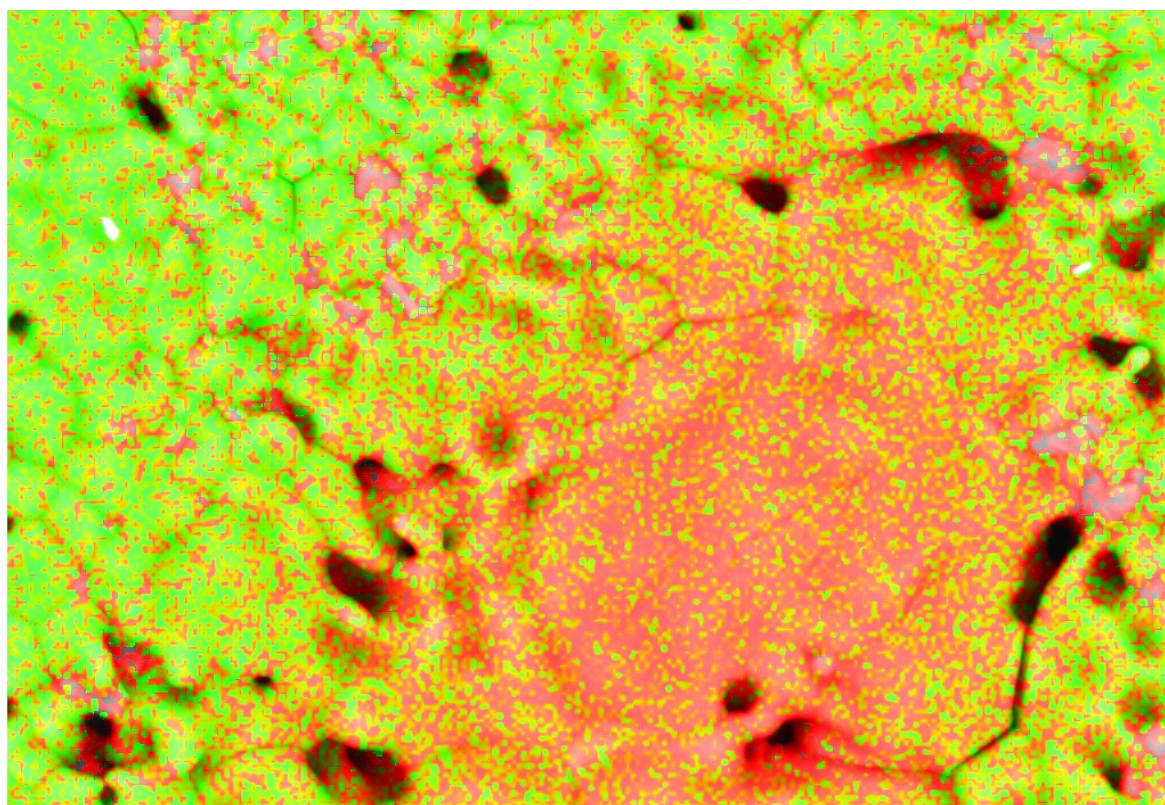
Z výsledků prvkové mikroanalýzy Spekter 1 a 2 (*Obr. 67, Tab. 30*) vyplývá, že vzájemný poměr Ca a P (1,82 : 1) ve Spektu 1 nejvíce odpovídá poměrnému zastoupení Ca a P v C_3P , ovšem výrazně substituovanému Si (7,16 hmot. %). Spektrum 2 vzájemným poměrem Si : P (2,19 : 1) plně vyhovuje fázi $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_2)_{5,65}$ (2,17 : 1). V této mikrooblasti je také významně soustředěno volné vápno.

Podle výsledků kvantitativní XRD analýzy obsah larnitu ve vzorku opět výrazně poklesl (8,2 hmot. %), zatímco obsah fází $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_2)_{5,65}$ (69,1 hmot. %) a $5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ (3,4 hmot. %) se úměrně tomu zvýšil. Množství volného vápna (18,4 hmot. %) se také mírně zvýšilo.

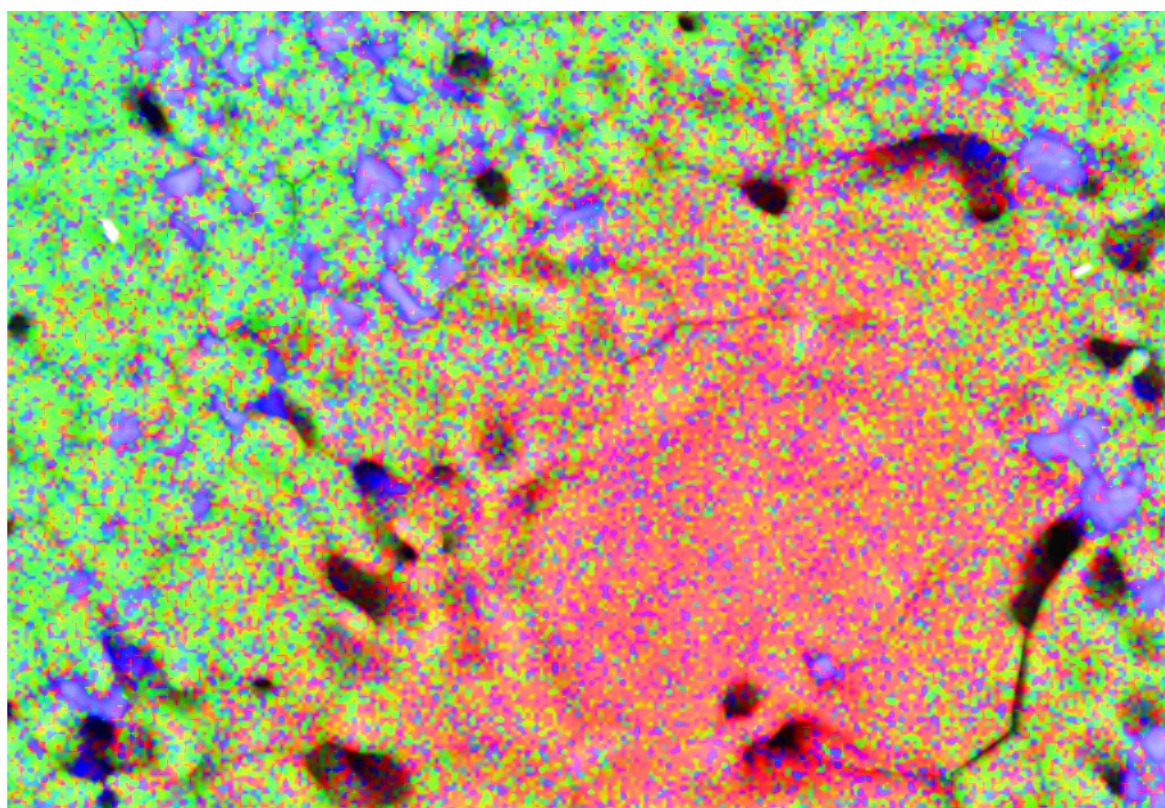
Zdá se, že rostoucí obsah P_2O_5 v soustavě podporuje tvorbu $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_2)_{5,65}$ na úkor $\beta-C_2S$ a při vyšších koncentracích (náhrada 20 a více hmot. % SiO_2) i $5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$. Precipitace kalcium-fosfát-silikátových fází je (podle dostupných výsledků) provázána zvýšením obsahu volného vápna ve vzorcích. Vývoj obsahu volného vápna svědčí o komplexnosti formování tuhého roztoku C_2S a samostatných kalcium-fosfát-silikátových fází v přítomnosti P_2O_5 . Zdrojem volného CaO je patrně jak malé množství $Ca(NO_3)_2$ nezreagovaného před fází gelace a následně termicky rozloženého během tepelného zpracování vzorku, tak i formování samostatných fází obsahujících fosfor. Je třeba vzít v úvahu, že veškeré výpočty množství vý-

chozích látek vycházející z obecného vzorce $\left(CaO_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} V_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(SiO_{2(1-x)} P_2O_5_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right)$ sice kalku-

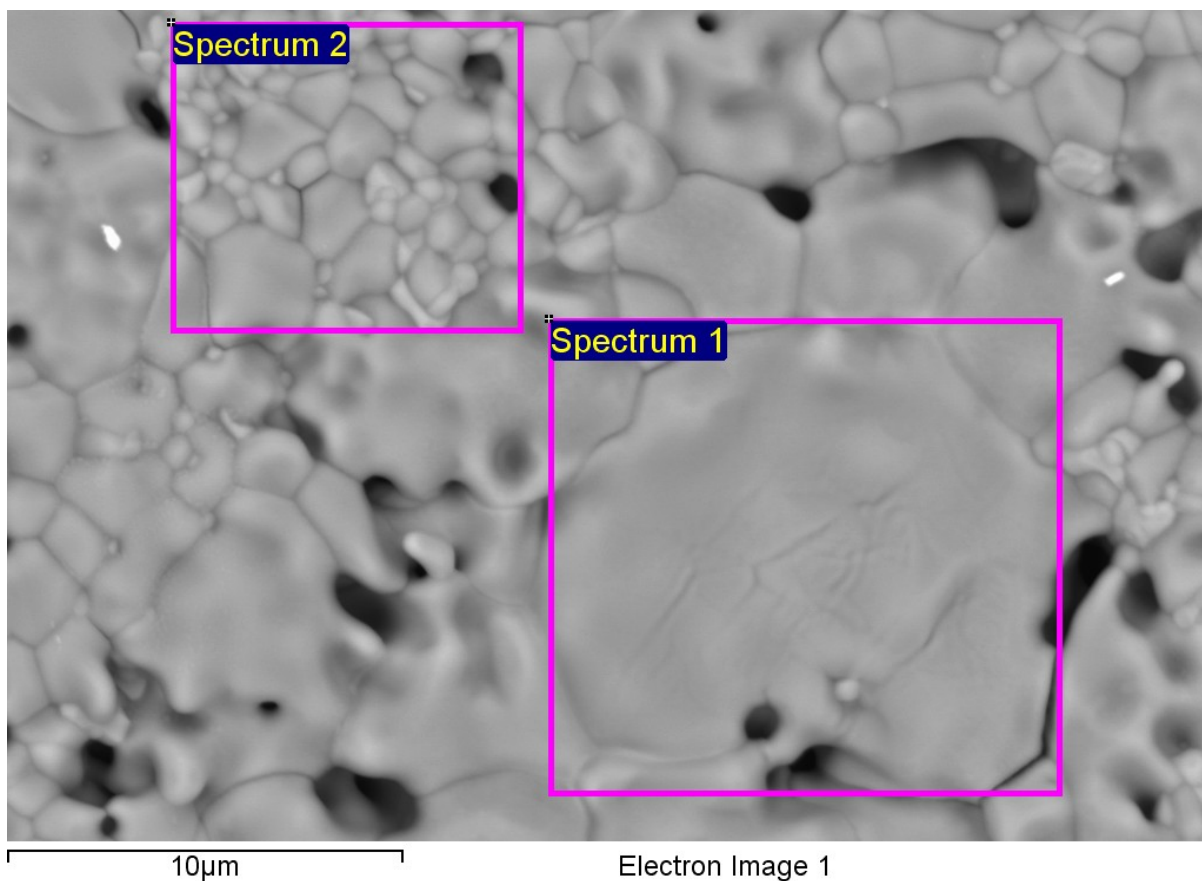
lují se snížením obsahu CaO, úměrným velikosti substituce kvůli zachování elektroneutality, předpokládají však formování jediné fáze – C_2S substituovaného P_2O_5 . Pouze pro tuto fázi je počítáno snížení obsahu CaO promítnuté do navážek výchozích látek. A protože obecný vzorec tuhého roztoku nezohledňuje formování dalších samostatných fází, které mají patrně jiné nároky na CaO, může být jejich přítomnost v produktu provázána i změnami v obsahu volného vápna.



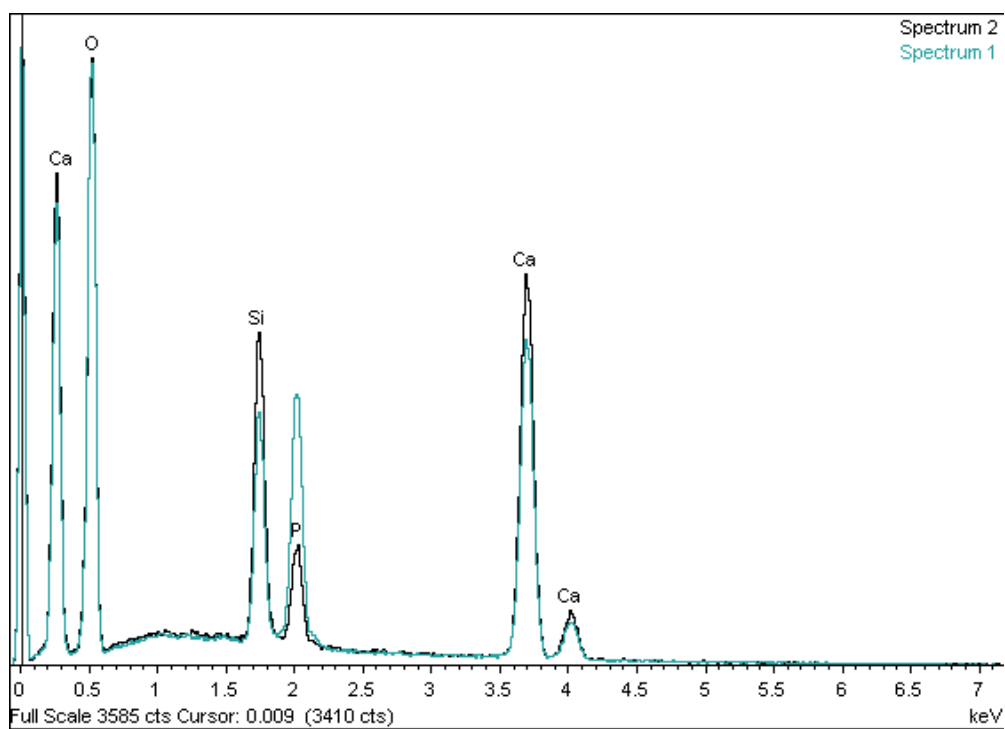
Obr. 64: Vzorek 6 – výsledná prvková mapa (zelená – Si, červená – P, šedá pouze Ca a O)



Obr. 65: Vzorek 6 – výsledná prvková mapa (zelená – Si, červená – P, modrá – Ca, modrobílá – částice volného CaO)



Obr. 66: Vzorek 6 – topografický snímek s vytyčenými analyzovanými mikrooblastmi



Obr. 67: Vzorek 6 – výsledky prvkové analýzy mikrooblastí (EDS)

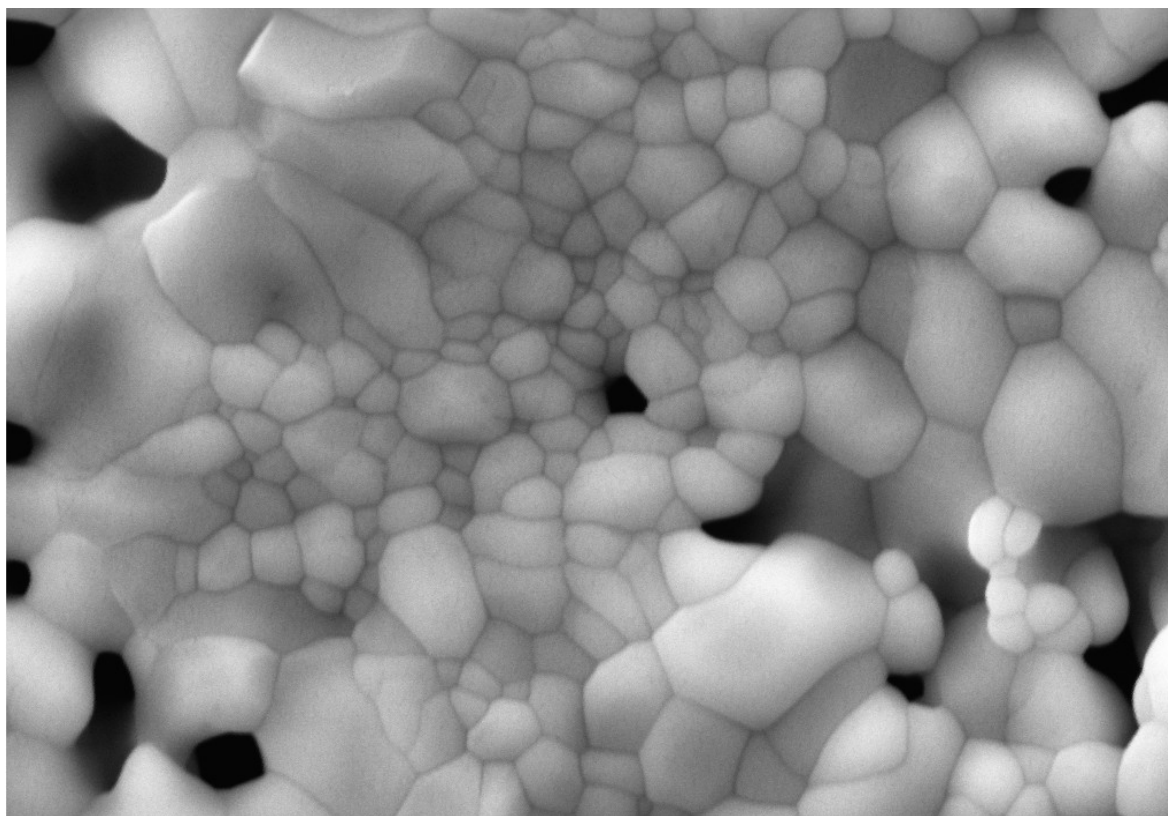
Tab. 30:

Výsledky prvkové mikroanalýzy [hmot. %]				
spektrum	Ca	Si	P	O
Spectrum 1	33,80	7,16	11,38	47,67
Spectrum 2	38,78	9,34	4,26	47,62

Určitou představu o topografii povrchu a tvaru a velikosti částic v původním (nekompatovaném a neslinovaném) Vzorku 6 si můžeme vytvořit na základě *Obr. 68* (topografického snímku pořízeného SEM), který zobrazuje detail části povrchu mikroskopické hrudky práškového vzorku. Velkou část snímku zaujímá široký, vertikálně orientovaný pás drobných, nepravidelných částic, který odděluje dvě oblasti velikých, tvarem mírně odlišných částic (v levé a pravé části snímku). *Obr. 69* pak představuje kombinovanou prvkovou mapu této mikrooblasti. Z rozložení barev na mapě (červená barva reprezentuje P, zelená Si) je zřejmé, že veliké, spíše oblé částice seskupené v levé části mapy tvoří C_3P substituovaný Si. Protější stranu prvkové mapy zaujímají veliké, spíše ploché částice patrně C_2S s atomy P ve struktuře. Vertikální pás drobných částic s určitým přesahem do obou barevně odlišených fází (C_2S , C_3P) představuje přechodnou oblast tvořenou patrně kalcium-fosfát-silikátovými fázemi.

Na základě informací z prvkové mapy na *Obr. 69* můžeme usuzovat, že při přípravě tohoto vzorku už v reakční soustavě (koloidním roztoku) ještě před fází gelace vznikaly lokálně vedle nukleí C_2S i nuklea C_3P , kolem kterých se následně zformovala pole jejich tuhých roztoků. Charakter přechodného pásu a přítomnost atomů P ve fázi C_2S a atomů Si v částicích epicentra fáze C_3P svědčí o difúzním pronikání atomů P a Si z jejich epicenter do fáze chudé na jeden nebo druhý prvek. Obě epicentra jsou na prvkové mapě sice rozeznatelná, přesto se na ní nevyskytuje jediná částice C_2S nebo C_3P , která by nebyla alespoň minimálně ovlivněna atomy pocházejícími z konkurenční fáze.

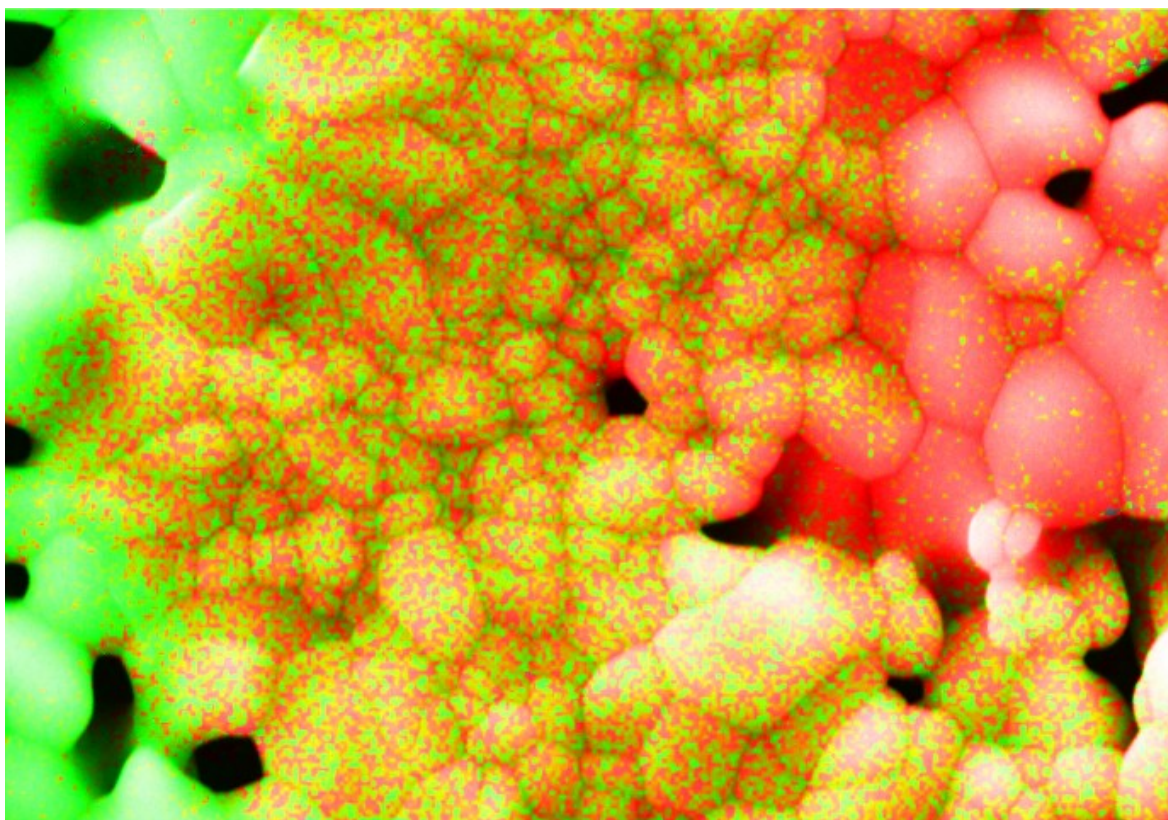
Kvůli technickým obtížím, spojeným s pořizováním snímků srovnatelné kvality (s *Obr. 68* a *69*), byly ze Vzorků 0–6 vylisovány a slinovány tablety, které představovaly bezproblémové preparáty, ale řada informací o tvaru a velikosti částic i rozsahu difúzních procesů nebo reakcí v s-fázi během syntézy tuhých roztoků byla v důsledku slinování (dodatečné termické úpravy) nenávratně ztracena.



4μm

Electron Image 1

Obr. 68: Vzorek 6 – topografický snímek práškového (neslinutého) vzorku



4μm

Mix

Obr. 69: Vzorek 6 – výsledná prvková mapa (zelená – Si, červená – P) práškového vzorku

6 ZÁVĚR

Tato disertační práce byla zaměřena na studium mechanismu syntézy dikalciumsilikátu a jeho tuhých roztoků v přítomnosti P_2O_5 připravovaných metodou sol-gel. Hlavním cílem bylo mapovat složení produktů, připravených cílenou a definovanou substitucí části SiO_2 ve struktuře C_2S oxidem fosforečným, a tyto produkty, běžně označované jako tuhé roztoky, studovat po stránce kvalitativní i kvantitativní a případně též identifikovat samostatné kalcium-fosfát-silikátové fáze. Důležitou součástí tohoto studia bylo hledání a nalézání souvislostí mezi chemickým složením a způsobem přípravy tuhého roztoku a jeho složením fázovým (a případně i mikrostrukturou).

Studium tuhých roztoků C_2S je do určité míry výzvou už kvůli nesnadnosti přípravy vysoce čistého C_2S . Proto byla pro přípravu analyzovaných vzorků použita méně tradiční metoda sol-gel. Tato metoda umožňuje syntézu β - C_2S (vysokoteplotní formy C_2S) bez stabilizujících přísad, a je proto vhodná pro jeho studium a studium tuhých roztoků C_2S - C_3P v laboratorním měřítku. Principem metody je homogenizace reaktantů na molekulární úrovni ve fázi koloidního roztoku, který je poté destabilizován (například změnou pH) a převeden na gel. Vysušením gelu získaný xerogel je poté pouze termicky upraven.

Pro syntézu β - C_2S a jeho tuhých roztoků touto cestou byl použit stabilizovaný vodný sol Tosil A (zdroj SiO_2) a ve vodě dobře rozpustný $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (zdroj CaO). Zdrojem P_2O_5 byla H_3PO_4 .

Pro přípravu larnitu (čistého β - C_2S) byl koloidní SiO_2 (Tosil A) a $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dávkován tak, aby výsledný molární poměr CaO/SiO_2 byl roven 2,0. pH reakční soustavy bylo na hodnotě optimální pro nukleaci larnitu (2,3–2,5) udržováno titrací zředěnou HNO_3 . Smísením alkalického solu (Tosilu A) s roztokem $Ca(NO_3)_2$ v silně kyselém prostředí byl koloidní systém solu destabilizován a zahájen proces gelace. Bylo zjištěno, že tento časově nejnáročnější úsek přípravy vzorků je možné výrazně zkrátit citlivým zahříváním reakční soustavy na teplotu 55–65 °C za intenzivního míchání na magnetické míchačce. Výsledkem procesu gelace byl čirý gel, který byl vysoušen v laboratorní sušárně při teplotě 105 °C. Získaný xerogel byl následně upraven vyzkoušenou tepelnou úpravou, která spočívala v ohřevu vysušeného xerogelu v muflové peci rychlostí 10 °C/min. na cílovou teplotu, při které vzorky v peci setrvaly 1 hodinu, poté následovalo pomalé chladnutí v prostředí pece. Jako maximální (cílová) teplota tepelné úpravy se osvědčila teplota 1 250 °C, při které docházelo k úplné transformaci xerogelu, ale současně nedocházelo k nežádoucí reakci v s-fázi mezi syntetizovaným larnitem a volným vápnem za vzniku hatruritu (C_3S).

K fázové a semikvantitativní analýze vzorků byla používána prášková difrakční rentgenová analýza (XRD). Touto metodou bylo zjištěno, že syntetizované vzorky larnitu obsahují vedle β - C_2S , též volné vápno, pseudowollastonit ($(CS)_3$) a v některých případech i γ - C_2S .

Menší množství γ - C_2S lze vysvětlit významnějším růstem zárodků (nukleí) β - C_2S v průběhu termické úpravy, které se po překonání určité velikosti (během růstu krystalů) stávají náchylnými k této fázové transformaci.

Přítomnost volného vápna je patrně důsledkem neúplné konverze výchozích látek (reaktantů). Tak se nezregovaný $Ca(NO_3)_2$ a SiO_2 stávají součástí gelu a při termické úpravě xerogelu dochází k rozkladu přítomného $Ca(NO_3)_2$ za vzniku volného CaO . Amorfní SiO_2 na rozdíl od volného vápna XRD analýza nedetekuje. Volné vápno může následně během termické úpravy

reagovat s volným SiO_2 za produkce pseudowollastonitu (nad $900\text{ }^\circ\text{C}$) nebo s $\beta\text{-C}_2\text{S}$ za vzniku hatruritu (C_3S) (při teplotách nad $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$). Pseudowollastonit může dále reagovat s $\beta\text{-C}_2\text{S}$ za produkce rankinitu (C_3S_2) nebo přispět k tvorbě C_2S reakcí s volným vápnem.

Teorie syntézy tuhých roztoků na bázi P_2O_5 substituovaného $\beta\text{-C}_2\text{S}$ vychází z modelu C_2S , ve kterém jsou úměrně míře substituce nahrazovány ionty SiO_4^{4-} ionty PO_4^{3-} . Tato záměna je spojena s nábojovou nerovnováhou, která je kompenzována odchodem odpovídajícího množství vápenatých iontů ze struktury a vznikem vakancí. Z tohoto modelu vychází také obecný

vzorec $\left(\text{CaO}_{\left(2-\frac{x}{2}\right)} \text{V}_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right) \cdot \left(\text{SiO}_{2(1-x)} \text{P}_2\text{O}_5_{\left(\frac{x}{2}\right)} \right)$ používaný pro výpočet množství reaktantů po-

třebných pro syntézu cílového tuhého roztoku. Proměnná x ve vzorci udává hmotnostní zlomek SiO_2 nahrazeného oxidem fosforečným.

V rámci studia tuhých roztoků C_2S bylo připraveno několik řad vzorků lišících se množstvím substituovaného SiO_2 . Bylo zjištěno, že substituce 2–6 hmot. % SiO_2 oxidem fosforečným má pozitivní vliv na stabilitu $\beta\text{-C}_2\text{S}$: nedochází k nežádoucí transformaci $\beta\text{-C}_2\text{S}$ na $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, v produktech syntéz mírně ubývá pseudowollastonitu a rankinitu. Nahrazení 10 hmot. % SiO_2 (a více) oxidem fosforečným je již spojeno s formováním samostatné kalcium-fosfát-silikátové fáze – $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_4)_{5,65}$, která vzniká na úkor $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a přibývá jí úměrně množství P_2O_5 dodaného do soustavy. Při náhradě 20 a více hmot. % SiO_2 byla ve vzorcích v nevelkém množství nalezena další kalcium-fosfát-silikátová fáze – silikokarnotit ($5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Její obsah v rámci studovaného rozsahu substituce (20–40 hmot. % SiO_2 nahrazených P_2O_5) roste v porovnání s $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_4)_{5,65}$ výrazně pomaleji. Formování kalcium-fosfát-silikátových fází je provázáno zvýšením obsahu volného vápna v produktu.

Byl studován i vliv následné (druhé) tepelné úpravy tuhých roztoků C_2S a nadbytku SiO_2 v soustavě na jejich složení. Cílem bylo zapojit do reakce volné vápno, optimálně ve prospěch tvorby $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Výsledky ukázaly, že následná tepelná úprava sice volné vápno eliminuje, částečně i ve prospěch $\beta\text{-C}_2\text{S}$, vzrůstá však při ní riziko transformace $\beta\text{-C}_2\text{S}$ na $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (v důsledku rozsáhlého růstu nukleí $\beta\text{-C}_2\text{S}$). Nadbytek SiO_2 v soustavě vede k masivní tvorbě pseudowollastonitu a určitá část volného vápna ve výsledném produktu přesto zůstává. Jako atraktivní možnost, jak urychlit zdlouhavou přípravu xerogelů, se jevila náhrada destilované vody (rozpuštědla pro přípravu roztoku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ethanolom. Tato alternativa představuje nespornou časovou úsporu, kterou však více než vyvažují nevýhody a omezení, která přináší.

Studium série tuhých roztoků (substituce 0–40 hmot. % SiO_2 oxidem fosforečným) pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) s energiově disperzním analyzátozem rentgenového záření (EDS), umožňujícího prvkové mapování, ukázalo, že fázové složení syntetizovaných tuhých roztoků je oproti očekávání ještě pestřejší. Ve vzorcích byla lokálně nalezena epicentra fosforečnanu vápenatého (C_3P), který XRD fázová analýza neidentifikovala. Ukázalo se, že patrně už v reakční soustavě (koloidním roztoku) při mísení reaktantů dochází v malém měřítku k nukleaci C_3P , který následně tvoří tato epicentra. Epicentra C_3P byla nalezena ve všech vzorcích připravených tuhých roztoků C_2S . Se stoupajícím obsahem P_2O_5 jsou epicentra fáze C_3P četnější a rozsáhlejší. Fáze C_3P je však substituována atomy Si a mezi epicentry C_3P a oblastmi chudšími na fosfor se nacházejí přechodné pásy atomů P, kterých v pásu ubývá úměrně vzdálenosti od epicentra. Tyto pásy se s rostoucím obsahem P_2O_5 v soustavě rozšiřují směrem do fáze C_2S . Podoba pásů svědčí o jejich difúzním charakteru.

System tuhého roztoku si lze představit jako atomy P substituovanou fází C_2S s lokálně se vyskytujícími ostrůvky fáze C_3P lemovanými přechodným (difúzním) pásem. Po obvodu epicenter C_3P se ve zvýšené míře vyskytují defekty a defektní částice, také se v jejich blízkosti a v blízkosti difúzního pásu soustřeďují částice volného vápna.

Studium vlivu P_2O_5 na formování tuhých roztoků C_2S připravených metodou sol-gel ukázalo, že reakce SiO_2 (Tosil A) a $Ca(NO_3)_2$ v přítomnosti H_3PO_4 (jako zdroje P_2O_5) je komplexní proces, který vede k formování různých kalcium-fosfát-silikátových fází, C_2S s atomy P a lokálně i C_3P obsahujícího atomy Si. V závislosti na obsahu P_2O_5 v systému se formují tři odlišné fáze: C_2S substituovaný P_2O_5 , $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$ a $5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ (silikokarnotit). Formování souboru C_2S substituovaného P_2O_5 , kalcium-fosfát-silikátových fází a lokálně i C_3P může mít vliv i na obsah volného vápna ve vzorcích.

Tato práce ukázala, jak lze efektivně využít metody sol-gel ke studiu procesu tvorby C_2S a jeho tuhých roztoků v přítomnosti P_2O_5 . Využití práškové XRD analýzy a skenovací elektronové mikroskopie s EDS pak umožnilo komplexní chemický, fázový a mikrostrukturní pohled na tuto zajímavou oblast silikátové chemie. Jsem přesvědčen, že lepší porozumění formování C_2S a jeho tuhých roztoků v soustavě C_2S-C_3P má svoji vědeckou hodnotu a může být přínosem nejen pro odvětví silikátové chemie, ale i pro silikátový průmysl.

7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

ATP	adenosintrifosfát
BSE	bovinní spongiformní encefalopatie
C	CaO
C ₂ A	2CaO·Al ₂ O ₃
C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃
C ₁₂ A ₇	12CaO·7Al ₂ O ₃
C ₂ (A,F)	2CaO·(Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃)
C ₄ AF	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃
C ₆ A ₂ F	6CaO·2Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃
C ₂ F	2CaO·Fe ₂ O ₃
CH	Ca(OH) ₂
C ₂ P	2CaO·P ₂ O ₅
C ₃ P	3CaO·P ₂ O ₅
C ₄ P	4CaO·P ₂ O ₅
CS	CaO·SiO ₂
(CS) ₃	3CaO·3SiO ₂
C ₂ S	2CaO·SiO ₂
<i>α</i> -C ₂ S	<i>α</i> -2CaO·SiO ₂
<i>α'</i> _H -C ₂ S	<i>α'</i> _H -2CaO·SiO ₂
<i>α'</i> _L -C ₂ S	<i>α'</i> _L -2CaO·SiO ₂
<i>β</i> -C ₂ S	<i>β</i> -2CaO·SiO ₂
<i>γ</i> -C ₂ S	<i>γ</i> -2CaO·SiO ₂
C ₃ S	3CaO·SiO ₂
C ₃ S ₂	3CaO·2SiO ₂
CSH	kalcium-silikát-hydráty
C ₅ SP	5CaO·SiO ₂ ·P ₂ O ₅
C ₁₅ S ₆ P	zkrácená forma zápisu fáze Ca _{14,92} (PO ₄) _{2,35} (SiO ₄) _{5,65}
C _V	volné vápno (CaO)
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DTA	diferenční termická analýza
DTA/TG	diferenční termická analýza s termogravimetrickou analýzou
dTG křivka	termogravimetrická křivka derivovaná podle teploty
EDS	energiodisperzní analýza rentgenového záření
EGA	efluenční plynová analýza
FTIR	infračervená spektrometrie využívající Fourierovy transformace
(g)	gaseus, plynné skupenství
GTP	guanintrifosfát
<i>k</i>	poměr vody a alkoxidu ([H ₂ O]/[Si(OH) ₄])
M ₁₋₃	monoklinické formy (modifikace) alitu
MKM	masokostní moučka
MS	hmotnostní spektrometrie

M _v	volný MgO
NO _x	oxidy dusíku
PCB	polychlorované bifenyly
R	trigonální forma (modifikace) alitu
reakce v s-fázi	reakce ve fázi solidus
RNA	ribonukleová kyselina
S	SiO ₂
(s)	solidus, pevné skupenství
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
T ₁₋₃	triklinické formy (modifikace) alitu
TAP	tuhé alternativní palivo
TGA	termogravimetrická analýza
V	vakance
x	hmotnostní zlomek SiO ₂ nahrazeného v dikalciumsilikátu P ₂ O ₅
XRD	rentgenová difrakční analýza

8 SEZNAM NÁZVŮ MINERÁLŮ

alit, hatrurit, trikalciumsilikát	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S)
anhydrit	CaSO_4
bauxit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
belit, dikalciumsilikát	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S)
dahlit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{OH}$
fluorapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
fosfosádrovec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obsahující v H_2O rozp. slouč. P
hemihydrát	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
hydroxylapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
korund	Al_2O_3
křemen	SiO_2
larnit	$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$)
periklas	MgO
portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH)
pseudowollastonit	$3\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ((CS) ₃)
rankinit	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (C_3S_2)
sádrovec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
silikokarnotit	$5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (C_5SP)
tetrakalciumaluminátferit	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF)
trikalciumaluminát	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)
vápenec	CaCO_3
volné vápno	CaO

9 SEZNAM POUŽITÝCH PRAMENŮ

- ¹ Greenwood, N. N., Earnshaw, A.: *Chemie prvků*. (Svazek I) 1. české vydání. Praha: Informatorium, 1993. 793 s. ISBN 80-85427-38-9.
- ² Aitcin, P.-C.: *Vysokohodnotný beton*. 1. české vydání. Praha: IC ČKAIT, 2005. 320 s. ISBN 80-86769-39-9.
- ³ Aitcin, P.-C.: *Vysokohodnotný beton*. 1. české vydání. Praha: IC ČKAIT, 2005. 320 s. ISBN 80-86769-39-9.
- ⁴ Šauman, Z.: *Maltoviny I*. 1. vydání. Brno: PC-DIR, 1993. 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- ⁵ Pytlík, P.: *Technologie betonu*. 2. vydání. Brno: VUTIUM, 2000. 390 s. ISBN 80-214-1647-5.
- ⁶ Aitcin, P.-C.: *Vysokohodnotný beton*. 1. české vydání. Praha: IC ČKAIT, 2005. 320 s. ISBN 80-86769-39-9.
- ⁷ Šauman, Z.: *Maltoviny I*. 1. vydání. Brno: PC-DIR, 1993. 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- ⁸ ČSN EN 197-1 ed. 2: 2012. Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012. 36 s.
- ⁹ Dunstetter, F., de Noirfontaine, M.-N., Courtial, M.: Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker, 1. Structural data: review and unified analysis. *Cement and Concrete Research*, 2006, vol. 36, pp. 39–53.
- ¹⁰ Bigare, M. et al.: Polymorphism of tricalcium silicate and its solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 1967, vol. 50, no. 11, pp. 609–619.
- ¹¹ Maki, I., Chromý, S.: Characterization on the alite phase in Portland cement clinker by microscopy. *Il Cemento*, 1978, vol. 75, pp. 247–252.
- ¹² Maki, I., Goto, K.: Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, 1982, vol. 12, no. 3, pp. 301–308.
- ¹³ Staněk, T., Sulovský, P.: The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 2002, vol. 32, pp. 1169–1175.
- ¹⁴ Chatterjee, A.: High Belite Cements – Present Status and Future Technological Options: Part I. *Cement and Concrete Research*, 1996, vol. 26, no. 8, pp. 1213–1225.
- ¹⁵ Staněk, T.: *Vztah parametrů přípravy belitického cementu a jeho hydraulických vlastností*. Brno, 2009. 85 s. Dizertační práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie materiálů. Školitel dizertační práce: doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- ¹⁶ Havlica, J.: *Výzkum nových cementových pojiv s optimalizovaným obsahem netradičních surovin*. Dílčí zpráva řešení projektu MPO, 2004.
- ¹⁷ Gemrich, J., Jungmann, J.: Současná paliva v cementářském průmyslu. Mimořádná příloha časopisu *Odpadové fórum* [online]. 2009, únor, [cit. 26. 5. 2014] Dostupné z: <http://www.sv-cement.cz/includes/dokumenty/pdf/soucasna-paliva.pdf>.
- ¹⁸ Tomancová, L.: Využití odpadů a druhotných materiálů jako alternativních surovin a paliv v cementářské výrobě. In *12th INTERNATIONAL CONFERENCE Ecology and new building materials and products. Telč, 3–5 June, 2008* [online]. [cit. 20. 5. 2014]. Dostupné na [www](http://www.vustah.cz/wp-content/uploads/vysledky_vezpom/2008_Tomancova.pdf): http://www.vustah.cz/wp-content/uploads/vysledky_vezpom/2008_Tomancova.pdf.

-
- ¹⁹ Tomancová, L.: Utilization of wastes and secondary materials as alternative raw materials in cement industry. In *12th INTERNATIONAL CONFERENCE Ecology and new building materials and products*. Telč, 3–5 June, 2008. Ed. J. Ledererová et al. Brno: Research Institute of Building Materials, JSC, 2008, p. 110–113. ISBN 978-80-254-2029-4.
- ²⁰ European Commission Decision 94/381/EC of 27 June 1994 concerning certain protection measures with regard to bovine spongiform encephalopathy and the feeding of mammalian derived protein, Official Journal of European Union, L 172 (1994) 23–24, 07/07/1994 [online]. Dostupné z: <http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexeapi!prod!CELEXnumdoc&lg=EN&numdoc=31994D0381&model=guicheti>.
- ²¹ European Council Decision 2000/766/EC of 4 December 2000 concerning certain protection measures with regard to bovine spongiform encephalopathy and the feeding of mammalian derived protein, Official Journal of European Union, L 306, vol. 43, 07/12/2000 (2000) 32–33 [online]. Dostupné z: <http://europa.eu.int/eur-lex/en/archive/2000/l_30620001207en.html>.
- ²² Byrne, D.: Official Journal of European Union, C192E 46 (2003) 188, 14/08/2003 [online]. Dostupné z: <<http://europa.eu.int/eur-lex/en/archive/2003/ce19220030814en.html>>.
- ²³ Cyr, M., Ludmann, Ch.: Low risk meat and bone meal (MBM) bottom ash in mortars as sand replacement. *Cement and Concrete Research*, 2006, vol. 36, pp. 469–480.
- ²⁴ Gemrich, J.: Historie a budoucnost alternativních paliv a materiálů. (text přednášky) [online]. [cit. 2010-07-21]. Dostupné z: <http://www.google.cz/search?hl=cs&q=jan+gemrich&lr=&aq=0&aqi=g1&aql=&oq=Jan+Gemrich&gs_rfai=>>.
- ²⁵ Straka, F., Jeníček, P., Zábranská, J., Dohanyos, M.: Praktické zkušenosti z provozu BPS v ČR. In *Právní požadavky využívání vedlejších živočišných produktů v podmínkách bioplynových stanic, kompostáren a asanačních podniků: sborník konference a odborného semináře*, Brno 7.–8. 6. 2007, s. 19–20. ISBN: 978-80-7375-072-5.
- ²⁶ Puntke, S.: *Auswirkungen des Phosphateintrages in Drehofenanlagen der Zementindustrie auf Klinkermineralogie und Zementeigenschaften*. Dissertation, Clausthal: TU Clausthal, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, 2004, 97 S.
- ²⁷ Staněk, T., Sulovský, P.: The influence of phosphorous pentoxide on the phase composition and formation of Portland clinker, *Materials Characterization*, 2009, vol. 60, no. 7, pp. 749–755.
- ²⁸ Ifka, T., Palou, M. T., Bazelová, Z.: The influence of CaO and P₂O₅ of bone ash upon the reactivity and the burnability of cement raw mixtures. *Ceramics–Silikáty*, 2012, vol. 56, no. 1, pp. 76–84.
- ²⁹ Nurse, R. W.: The effect of phosphate on the constitution and hardening of Portland cement. *Journal of Applied Chemistry*, 1952, vol. 2, no. 12, pp. 708–716.
- ³⁰ Gutt, W.: *Manufacture of Portland cement from phosphatic raw materials*. 1st ed. Garston, Watford (GB): Building Research Station, 1968, 22 p.
- ³¹ Diouri, A. et al.: Formation d'hydroxyapatite Ca₅(PO₄)₃OH en milieu silicate. *Materiales de Construcción*, 1994, vol. 236, no. 5, pp. 5–13. ISSN 0465-2746.

-
- ³² Kwon, W.-T. et al.: Effect of P₂O₅ and Chloride on Clinkering Reaction. [online]. 2005-09-23 [cit. 2010-07-21]. Dostupné z: <<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=3023>>.
- ³³ Staněk, T., Sulovský, P., Tomancová, L.: The changes in clinker phase composition caused by P₂O₅. In *12th INTERNATIONAL CONFERENCE Ecology and new building materials and products. Telč, 3–5 June, 2008*. Ed. J. Ledererová et al. Brno: Research Institute of Building Materials, JSC, 2008, p. 123–126. ISBN 978-80-254-2029-4.
- ³⁴ Interim Report: Assessment of Potential Phosphate Ion-Concrete Interactions. [online]. 2005-08-26 [cit. 2010-07-21]. Dostupné z: <<http://www.lesdole.com/PhosphateInterimReport.pdf>>.
- ³⁵ Exnar, P.: *Metoda sol-gel*. 1. vydání. Liberec: TUL, 2006. 61 s. ISBN 80-7372-063-9.
- ³⁶ Exnar, P.: *Metoda sol-gel*. 1. vydání. Liberec: TUL, 2006. 61 s. ISBN 80-7372-063-9.
- ³⁷ Plško, A., Exnar, P.: Použitie metódy sól-gél pre prípravu špeciálnych materialov, najmä skiel. *Silikáty*, 1989, 33, s. 69–84.
- ³⁸ Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol-gel Science*. San Diego (USA): Academic Press, 1990. 908 p. ISBN 0-12-134970-5.
- ³⁹ Jesenák, K.: *Sól-gélové metódy*. Bratislava: UK Bratislava, 2005. 92 s. ISBN 80-223-2071-4.
- ⁴⁰ Šesták, J., Strnad, Z., Tříška, A. a kol.: *Speciální technologie a materiály*. 1. vydání. Praha: Academia, 1993. 611 s. ISBN 80-200-0148-4.
- ⁴¹ Benarchid, My. Y. et al.: Hydration of iron–phosphorus doped dicalcium silicate phase. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, vol. 94, pp. 190–194.
- ⁴² Lai, G.-C., Nojiri, T., Nakano, K.: Studies of the stability β-Ca₂SiO₄ doped by minor ions. *Cement and Concrete Research*, 1992, vol. 22, p. 743–754.
- ⁴³ Taylor, H. F. W.: *Cement Chemistry*. 2nd ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997.
- ⁴⁴ Nurse, R. W., Welch, J. H., Gutt, W.: High-temperature phase equilibria in the system dicalcium silicate–tricalcium phosphate. *Journal of the Chemical Society*, 1959, pp. 1077–1083.
- ⁴⁵ Pritts, I. M., Daugherty, K. E.: The effect of stabilizing agents on the hydration rate of β-C₂S. *Cement and Concrete Research*, 1976, vol. 6, no. 6, pp. 783–795.
- ⁴⁶ Fukuda, K., Taguchi, H., Fukuda, T.: Effect of Substituent Ions on Martensitic Transformation Temperatures in Dicalcium Silicate Solid Solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, vol. 85, no. 7, pp. 1804–1806.
- ⁴⁷ Trettin, R. et al.: Very early hydration of dicalcium silicate-polymorphs. *Cement and Concrete Research*, 1991, vol. 21, no. 5, pp. 757–764.
- ⁴⁸ Rajczyk, K.: Hydraulic activity of low temperature dicalcium orthosilicate modified by BaO addition. In *Proceedings 10th ICCO*. Göteborg (Sweden), paper 2ii045.
- ⁴⁹ Benarchid, My. Y., et al.: Elaboration and thermal study of iron–phosphorus-substituted dicalcium silicate phase. *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 34, pp. 1873–1879.
- ⁵⁰ Bárta, R.: *Chemie a technologie cementu*. 1. vydání. Praha: Nakladatelství ČSAV, 1961, 1108 s.

-
- ⁵¹ Gharpurey, M. K., Pai, V. N.: *Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*. Tokyo, 1968, vol.1, p. 289.
- ⁵² Regourd, M., Guinier, A.: *Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement*. Moscow, 1974, supplement paper.
- ⁵³ Maycock, J. N., McCarty, M.: Crystal lattice defect in di-calcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 1973, vol. 3, no. 6, pp. 701–713.
- ⁵⁴ Kornev, I. V.: *Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement*. Moscow, 1974, supplement paper.
- ⁵⁵ Prakash, R., Ahluwalia, S. C., Sharma, J. M.: Microstructural studies on pure and iron doped unhydrated dicalcium silicate phase. In *Proceedings 9th ICCC*. New Delhi (India), 1992, vol. IV, pp. 397–403.
- ⁵⁶ Subba Rao, V. V., Narang, K. C.: Potentials of making active belite cements with chromium oxide as modifier. *Zement-Kalk-Gips*, 1987, vol. 40, no. 8, pp. 434–437.
- ⁵⁷ Rajczyk, K., Nocun-Wczelik, W.: Studies of belite cement from barium containing by-products. In *Proceedings 9th ICCC*. New Delhi (India), 1992, vol. I, pp. 250–254.
- ⁵⁸ Gies, A., Knöfel, D.: Influence of alkalis on the composition of belite-rich cement clinkers and the technological properties of the resulting cement. *Cement and Concrete Research*, 1986, vol. 16, no. 3, pp. 411–422.
- ⁵⁹ Jost, K. H. et al.: Relationship between phase-composition, cooling rate and Na₂O content in belite clinkers. *Zement-Kalk-Gips*, 1988, vol. 41, pp. 162–165.
- ⁶⁰ Gies, A., Knöfel, D.: Influence of sulfur on the composition of belite-rich clinkers and the technological properties of the resulting cement. *Cement and Concrete Research*, 1987, vol. 17, no. 2, pp. 317–328.
- ⁶¹ Diouri, A. et al.: Stable Ca₃SiO₅ solid solution containing manganese and phosphorus. *Cement and Concrete Research*, 1997, vol. 27, no. 8, pp. 1203–1212.
- ⁶² Wesselsky, A., Jensen, O. M.: Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and Concrete Research*, 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.07.013.
- ⁶³ Black, L. et al.: X-ray photoelectron spectroscopy of the cement clinker phases tricalcium silicate and β-dicalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 2003, vol. 33, pp. 1561–1565.
- ⁶⁴ Santos, A. et al.: Larnite powders and larnite/silica aerogel as effective agents for CO₂ sequestration by carbonation. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 168, pp. 1397–1403.
- ⁶⁵ Huang, X.-H., Chang, J.: Low-temperature synthesis of nanocrystalline β-dicalcium silicate with high specific surface area. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, vol. 7, pp. 1195–1200.
- ⁶⁶ Dovál, M., Palou, M., Majling, J.: Upgrade of hydraulicity of some cement phases synthesised by sol-gel method. *Advances in Applied Ceramics*, 2006, vol. 105, no. 4, pp. 197–200.
- ⁶⁷ Dovál, M., Palou, M., Kovár, V.: Hydration and microstructure of binder compounds containing C₂AS and C₂S synthesized by sol-gel method. *Ceramics – Silikáty*, 2006, vol. 50, no. 1, pp. 22–30.

-
- ⁶⁸ Chrystafi, R. et al.: Sol-gel preparation of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, pp. 1707–1710.
- ⁶⁹ Yanagisawa, K. et al.: Hydration of β -dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research*, 2006, vol. 36, pp. 810–816.
- ⁷⁰ Shibata, S., Koshi, K., Asaga, K., Daimon, M.: Preparation and hydration of beta- C_2S without stabilizer. *Cement and Concrete Research*, 1984, vol. 14, pp. 323–328.
- ⁷¹ Chrysafi, R., Perraki, Th., Kakali, G.: Sol-gel preparation of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, no. 2–3, pp. 1707–1710.
- ⁷² Pach, L. et al.: Preparation and thermal behavior of $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposite. *Materials Research Bulletin*, 1998, vol. 33, no. 11, pp. 1653–1660.
- ⁷³ Produktový (informační) list s r. o. KOMA. Ústí nad Labem (CZ): KOMA, 2007. Dostupné z: <<http://www.koma.cz/files/3TL.pdf>>.
- ⁷⁴ Brandštetr, J., Šauman, Z.: *Teorie struktury stavebních látek*. 2. přepracované vydání. Brno: VUT v Brně, 1979. 258 s.
- ⁷⁵ Pinkas, J., Losos, Z.: *Úloha 8. Termická analýza* [online]. [cit. 10. 2. 2011]. Dostupné z: <http://sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha8_Termanal.pdf>.
- ⁷⁶ Vaníček, J.: *Metody termické analýzy* [online]. 2006, poslední revize 6. 1. 2006 [cit. 10. 2. 2011]. Dostupné z: <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska4.pdf>>.
- ⁷⁷ Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. 2. upravené a doplněné vydání. Ostrava: Nakladatelství Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- ⁷⁸ Brandštetr, J., Šauman, Z.: *Fyzikální chemie: Fyzikální a fyzikálně chemické metody silikátového průmyslu*. 1. vydání. Praha: SNTL, 1970. 260 s.
- ⁷⁹ Kania, P.: *Infračervená spektrometrie* [online]. [cit. 10. 2. 2011]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf>.
- ⁸⁰ Vávra, V., Losos, Z.: *Učebnice mineralogie pro bakalářské studium na PŘF* [online]. 2008, poslední revize 14. 10. 2008 [cit. 10. 2. 2011]. Dostupné z: <http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_5_2_metody_strukt/kap_5_2_metody_strukt.htm>.
- ⁸¹ Šmejkal, Z.: *Anorganické experimentální metody I*. 1. vydání. Pardubice: VŠCHT Pardubice, 1991. 276 s. ISBN 80-85113-32-5.
- ⁸² Loub, J.: *Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce*. 1. vydání. Praha: SPN Praha, 1987. 142 s.
- ⁸³ *Určení struktury krystalické látky z práškového rtg. difrakčního záznamu* (výukový text) [online]. [cit. 10. 2. 2011], Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_422.pdf>.
- ⁸⁴ Daniš, S.: *Programy na rietveldovskou analýzu. Fullprof a GSAS* [online]. [cit. 10. 2. 2011] Dostupné z: <<http://www.xray.cz/xray/csca/kol2003/danis.htm>>.
- ⁸⁵ Krištín, J., Bobák, M.: *Elektrónovo optické metody*. 1. vydanie. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2005. 206 s. ISBN: 80-223-1996-1.
- ⁸⁶ Fiedler, R.: *Metody analýzy a kontroly materiálů*. 2. vydání. Praha: SNTL, 1986. 138 s.
- ⁸⁷ Goldstein, J. I. et al.: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3rd ed. New York (USA): Springer Science + Business Media, LLC, 2003. 690 p. ISBN 978-0-306-47292-3.

-
- ⁸⁸ Benarchid, My. Y. et al.: Elaboration and thermal study of iron–phosphorus-substituted dicalcium silicate phase, *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 34, pp. 1873–1879.
- ⁸⁹ Benarchid, My. Y. et al.: Hydration of iron–phosphorus doped dicalcium silicate phase, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, vol. 94, pp. 190–194.
- ⁹⁰ Gutt, W.: High temperature phase equilibria in the system $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$. *Nature*, 1963, 197, pp. 142–149.
- ⁹¹ Matkovich, B., Young, J. F.: Dicalcium silicates doped with phosphates. In *8th ICCC. Rio de Janeiro (Brazil), 1986*. Ed. Finep. Rio de Janeiro, 1986, pp. 276–281.
- ⁹² Saalfeld, H., Klaska, K. H.: The crystal structure of $6\text{Ca}_2\text{SiO}_2\cdot 1\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 1981, 155, no. 1–2, pp. 65–73.
- ⁹³ Reid, J. W. et al.: Synthesis and characterization of single-phase silicon-substituted α -tricalcium phosphate. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, pp. 2916–2925.
- ⁹⁴ Brockner, W. et al.: Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica Acta*, 2007, vol. 456, pp. 64–68.
- ⁹⁵ Ettarh, C., Galway, A. K.: A kinetic and mechanistic study of the thermal decomposition of calcium nitrate. *Thermochimica Acta*, 1996, vol. 288, pp. 203–219.
- ⁹⁶ *International Centre for Diffraction Data database* [database PDF-2]. ICDD, PA (U.S.A.): ICDD, 2010. [cit. 2011-05-31] Available from URL: <<http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>>.
- ⁹⁷ Mumme, W. G., Hill, R. J., Bushnell-Wye, G., Segnit, E. R.: Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, 1995, vol. 169, no. 1, pp. 35–68.
- ⁹⁸ Duffy, J. A., Ingram, M. D.: An interpretation of glass chemistry in term of the optical basicity concept, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1976, vol. 21, no. 3, pp. 373–410.
- ⁹⁹ Diao, J. et al.: Effect of Fluorine on the Minerals Phase and Citric Acid Solubility of $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{CaF}_2$ System, *ISIJ International*, 2010, vol. 50, no. 5, pp. 768–770.
- ¹⁰⁰ Fix, W., Heymann, H., Heinke, R.: Subsolidus Relations in the System $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, *Journal of the American Ceramic Society*, 1969, vol. 52, no. 6, pp. 346–347.