

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA A PRŮBĚH HYDRATACE POJIVOVÉHO SYSTÉMU NA BÁZI  
STRONCIUM YTTRITÉHO CEMENTU

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. ONDŘEJ FLORIAN

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE

# PŘÍPRAVA A PRŮBĚH HYDRATACE POJIVOVÉHO SYSTÉMU NA BÁZI STRONCIUM YTTRITEHO CEMENTU

SYNTHESIS, PROPERTIES AND PRODUCT OF HYDRATION OF STRONCIUM YTTRITE CEMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. ONDŘEJ FLORIAN

VEDOUcí PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. PETR PTÁČEK, Ph. D.

BRNO 2015



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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0865/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Ondřej Florian</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Příprava a průběh hydratace pojivového systému na bázi stroncium yttritého cementu

### Zadání diplomové práce:

- 1) Příprava vzorku stroncium yttritého cementu.
- 2) Popis průběhu hydratace.
- 3) Vliv přísad na průběh hydratace.

### Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Ondřej Florian  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.  
Vedoucí práce

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

V Brně, dne 30.1.2015

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **Abstrakt**

Práce se zabývá studiem přípravy pojivového systému na bázi stroncium ytritého cementu a zkoumáním fyzikálně chemických vlastností takto připraveného systému. Průběh procesu byl vyhodnocen s použitím metod kalorimetrie, termické analýzy, rentgenové difrakce a elektronové mikroskopie.

## **Abstract**

The master thesis is focused on the preparing a binder system based on strontium ytrite cement and examining the physicochemical properties of the obtained system. The course of the process was evaluated using methods calorimetry, thermal analysis, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy.

## **Klíčová slova**

Stroncium ytritý cement, hydratace, termická analýza

## **Keywords**

Stroncium ytrite cement, hydration, thermal analysis



FLORIAN, O. *Příprava a průběh hydratace pojivového systému na bázi stroncium yttritého cementu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 83 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....  
podpis studenta

### **Poděkování:**

*Za cenné rady a všestrannou pomoc patří mé poděkování vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Ptáčkovi, Ph.D.*

# OBSAH

1. ÚVOD .....	7
2. TEORIE .....	8
2.1 Hydraulická pojiva .....	8
2.2 Cement.....	8
2.2.1 Výroba cementu.....	9
2.2.2 Vlastnosti cementu .....	9
2.2.2.1 Hydratace.....	9
2.2.2.2 Tuhnutí a tvrdnutí .....	11
2.2.2.3 Objemová stálost .....	11
2.2.2.4 Jemnost mletí.....	11
2.3 Portlandský slínek .....	12
2.3.1 Složení surovinové směsi pro výrobu portlandského slínku .....	12
2.3.2 Hydraulické moduly .....	12
2.3.3 Mineralogické složení portlandského slínku .....	14
2.3.2 Fyzikálně-chemické procesy při výpalu portlandského slínku .....	19
2.3.4 Hydratace portlandského slínku .....	20
2.4 Hlinitanový cement .....	22
2.4.1 Suroviny a výroba.....	22
2.4.2 Vápenato-hlinité fáze.....	23
2.4.3 Vápenato-hlinité hydratované fáze.....	24
2.4.3 Hydratace hlinitanového cementu .....	25
2.4.4 Vlastnosti hlinitanového cementu .....	26
2.4.4 Využití hlinitanového cementu.....	26
2.5 Pojivové systémy AEEAC .....	27
2.5.1 Stroncium-hlinitanový cement .....	27
2.5.2 Barium-hlinitanový cement.....	27
2.5.3 Systém AEEO – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	29
3.1 Příprava pojivového systému .....	29
3.2 Studium průběhu syntézy a hydratace.....	30
3.3 Experimentální techniky.....	30
3.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	31
3.3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD) .....	31
3.3.3 Simultánní TG-DTA a EGA.....	32
3.3.4 Žárová mikroskopie (ŽM) .....	32
3.3.5 Infračervená spektroskopie (IR).....	33
3.3.6 Laserová analýza velikosti částic .....	33
4. VÝSLEDKY A DISKUZE .....	34
4.1 Průběh syntézy.....	34

4.1.1 Skenovací elektronová mikroskopie.....	34
4.1.2 Rentgenová difrakční analýza .....	38
4.1.3 Simultánní TG-DTA a EGA.....	40
4.1.4 Žárová mikroskopie.....	42
4.1.5 Infračervená spektroskopie.....	43
4.1.6 Laserová analýza velikosti částic .....	46
4.2 Průběh hydratace .....	47
4.2.1 Kalorimetrické stanovení.....	47
4.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie.....	49
4.2.3 Rentgenová difrakční analýza .....	54
4.2.4 Infračervená spektroskopie.....	55
5. ZÁVĚR .....	57
6. LITERATURA.....	58
7. SEZNAM PŘÍLOH .....	64

# 1. ÚVOD

Mezi nejznámější anorganický pojivový systém současnosti patří bezesporu portlandský cement, který vzhledem k jeho vlastnostem a použití a s tím spojeným množstvím, které je každoročně vyprodukováno cementárnami, patří mezi světovou špičku velkoobjemových surovin používaných pro technické a konstrukční účely. Jedná se o ternární systém tvořený třemi základními hydraulickými oxidy, z kterých v kombinaci s určitým množstvím správných příměsí lze připravit slínek, který díky svému fázovému složení velice dobře reaguje s vodou za vzniku fází, které ve výsledku zaručují již zmíněné technické a konstrukční vlastnosti tohoto pojiva.

Existují však i jiné pojivové systémy, které sice nedosahují tak masivního použití jako portlandský cement a to především z důvodu, že nedají použít pro konstrukční účely, ovšem na druhou stranu nelze nahradit výhody, které vyplývají z jejich využití pro specifické aplikace. Takovým to příkladem je binární pojivový systém tvořený oxidem hliníku a vápníku nazývaný hlinitanový cement, který se vyznačuje zpětnou konverzí hlinitanových fází, kterou doprovází velmi výrazná ztráta celkové pevnosti tohoto materiálu, která jak bylo již v minulosti zjištěno, může vést až k úplnému rozpadu budov a konstrukcí z tohoto materiálu postavených. Na druhou stranu tento typ pojiva tvoří nedílnou součást například ve speciálních typech cementů a nenahraditelný je rovněž jako složka tzv. MDF kompozitů.

Mnoho zajímavých pojivových systémů bylo rovněž připraveno mísením těch stávajících nebo úpravami, které do jejich struktury umožnily dostat látky, které při dalším zkoumání dokázali vyvolat efekty, které původní systém nevykazoval nebo svoji přítomností jen pozměnily v určitých ohledech vlastností, někdy i strukturu původních systémů.

Takovým to příkladem je barium hlinitanový cement, který z obyčejného hlinitanového cementu používaného jako žáruvzdorný materiál dokázal vytvořit látku, u které je prokázáno, že je velmi dobře schopná absorbovat radioaktivní a rentgenové záření. V případě tzv. stroncium hlinitanových cementů se jednoduchou vysokoteplotní reakcí v pevném stavu bez přítomnosti taveniny podařilo syntetizovat látky, které následnou substitucí kationtů patřičných prvků do jejich krystalové mřížky začaly vykazovat určitou formu luminiscenčního záření, které je v současné době u těchto typů sloučenin poměrně intenzivně studováno na vědecké půdě.

Přípravou doposud nevytvořeného pojivového systému na bázi stroncium yttritického cementu se zabývá právě tato práce, která popisuje samotný průběh přípravy tohoto systému, analyzuje jeho strukturu a vlastnosti samotného systému, dále sleduje jeho chování během hydratace a zjišťuje vliv změn vzniklých během hydratace na strukturu a vlastnosti tohoto systému.

## 2. TEORIE

### 2.1 Hydraulická pojiva

Jako hydraulická pojiva nebo též někdy nazývané jako maltoviny označujeme anorganické látky, které se vyrábějí zpravidla tepelným zpracováním přírodních surovin vhodného složení. Po smíchání s potřebným množstvím vody vzniká dobře zpracovatelná hmota, která posléze tuhne a tvrdne. V průběhu tuhnutí a tvrdnutí probíhají často velmi složité reakce, které zahrnujeme do procesu nazývaný hydratace, tzn. reakce jednotlivých složek příslušné maltoviny s vodou, jejichž výsledkem je utuhnutí maltoviny v pevný celek. Maltoviny se rozdělují v podstatě do 3 skupin:

- Vzdušné
- Hydraulické
- Zvláštní (speciální)

Vzdušné maltoviny se vyznačují tím, že po jejich promíchání s vodou tuhnou a tvrdnou, ale jsou stále pouze na vzduchu. Při jejich uložení do vlhkého prostředí nebo ve vodě se jejich pevnost snižuje a často se rozpadají.

Mezi vzdušné maltoviny se zařazují sádrová pojiva, Sorelova hořečnatá maltovina, vzdušné vápno a některé speciální stavební hmoty.

Hydraulické maltoviny jsou charakteristické tím, že z nich připravené výrobky tvrdnou i pod vodou, jsou stále při uložení na vzduchu, ve vlhké atmosféře i ve vodě. Patří k nim hydraulické vápno, cementy a některé speciální maltoviny.

Speciální maltoviny se vyznačují některými zvláštními vlastnostmi, jako např. odolností vůči vysokým teplotám (hlinitanový cement), některým chemickým vlivům (síranovzdorný cement), jistými objemovými změnami (rozpínavý cement), odolností proti pronikání radioaktivního záření (barnatý cement) apod. [1].

### 2.2 Cement

Označení „cement“ pochází z latinského „*ceamenta*“, kterým Římané označovali zdivo z lomového kamene a pojiva. Počátkem 18. století bylo uvedené slovo přeloženo do francouzštiny jako „*ciment*“, kterým je posléze až dodnes nazývána maltovina tuhnoucí pod vodou [2].

Pod pojmem cement je reprezentováno hydraulické práškové anorganické pojivo (maltovina), které po smíchání s vodou vytváří kaši, která na vzduchu i ve vodě tuhne a tvrdne. Cement si po zatvrdnutí zachovává pevnost a stálost jak na vzduchu, tak ve vodě [1].

#### Podle chemického hlediska dělíme:

- cementy křemičitanové – (27 typů, liší se svým složením), portlandský cement
- cementy hlinitanové – hlinitany vápenaté
- cementy jiné – železitanový, chromitanový
- nízkoenergetické cementy [3]

#### Rozdělení cementů podle pevnostních tříd:

- a) 52,5 – po 28 dnech je pevnost cementu 52,5 MPa
- b) 42,5 – po 28 dnech je pevnost cementu 42,5 MPa
- c) 32,5 – po 28 dnech je pevnost cementu 32,5 MPa [4]

#### Rozdělení podle počáteční pevnosti:

- a) R – rychlý náběh pevnosti
- b) N – normální vývoj pevnosti [4]

Nejvýznamnějším zástupcem cementů je portlandský cement (CEM I), který se vyrábí jemným mletím portlandského slínku s kalcitem a malým množstvím regulátoru tuhnutí, kterým je obvykle sádrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Portlandský cement kromě portlandského slínku a regulátoru tuhnutí neobsahuje ve významném množství žádnou další látku [3].

## 2.2.1 Výroba cementu

Výroba cementu probíhá v několika po sobě jdoucích krocích.

### 1. Těžba, drcení a skladování surovin

Rozpojování horniny se provádí clonovými odstřely. Vysokokapacitními nakladači a automobily je hornina přepravována na drtírnu, ve které se kámen upravuje na potřebnou velikost. Z lomu je podrcená surovina dopravována pomocí pásového dopravníku do zastřešené surovinové skládky v závodě [5].

### 2. Výroba surovinové moučky

Ze skládky se dopravuje již podrcená surovina včetně potřebného množství korekční složky do oběhových surovinových mlýnů, kde je mleta a sušena. Rozemletá surovina postupuje přes homogenizační sila do zásobních sil. V průběhu celého výrobního postupu jsou prováděny zkoušky, na jejichž základě lze složení suroviny upravit [5].

### 3. Výpal portlandského slínku

Nejdůležitějším procesem výroby cementu je výpal slínku. Surovinová moučka prochází cyklonovým výměníkem, kde dochází k přehřátí suroviny na teplotu  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , do rotační pece. Ve výměníku dochází k využití tepla kouřových plynů a k dokonalému zachycení  $\text{SO}_3$ , který se přemění na neškodný energosádrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Pálením na mez slinutí (cca  $1\ 450\text{ }^\circ\text{C}$ ) se tvoří umělé, tzv. slínkové minerály, které se následným prudkým ochlazením v chladiči stabilizují a vzniká slínek, který je následně dopraven do slínkového sila [5].

### 4. Mletí slínku

Ze slínkového sila se slínek odebírá pro mletí v oběhových cementových mlýnech, kde se mele společně s regulátorem tuhnutí (sádrovec, chemosádrovec, energosádrovec), případně dalšími složkami (struskou, popílkem, odprašky apod.) na jemný prášek – cement. Hotový cement je skladován v cementových silech a po přezkoušení kvality se uvolňuje k expedici [5].

### 5. Expedice cementu

Cement se expeduje jako volně uložený v autocisternách, ve speciálních železničních vagónech tzv. „cibule“ anebo balený v papírových pytlích. Naplněné pytle postupují z baličky na paletizační linku, kde jsou ukládány na dřevěné palety [5].

## 2.2.2 Vlastnosti cementu

Mezi základní vlastnosti cementů patří hydratace, tuhnutí, tvrdnutí, objemová stálost a jemnost mletí.

### 2.2.2.1 Hydratace

Pod pojmem hydratace rozumíme chemický a fyzikální proces, při němž voda vstupuje do struktury sloučeniny a vznikající sloučeniny přecházejí v tuhou hmotu. Všechny slínkové minerály jsou bezvodé. Ve styku s vodou hydrolyzují a hydratují. Silikáty bohaté na oxid

vápenatý se hydrolyzou rozkládají na silikáty chudé na oxid vápenatý a hydroxid vápenatý. Celkový obsah aktivního oxidu vápenatého (CaO) a aktivního oxidu křemičitého (SiO<sub>2</sub>) musí být v cementu větší než 50 % hmotnosti cementu.

Při hydrataci vznikají sloučeniny s chemicky vázanou vodou. Vytvářejí se řady kalciumhydroaluminátů a kalciumhydrosilikátů s různým množstvím chemicky vázané vody. Vzhledem k tomu, že tyto hydráty jsou méně rozpustné, tvoří se přesycený roztok a hydráty se srážejí v drobné krystalky. Část vysrážených krystalků má vysokou kohezní a adhezní vlastnost. Kolem prvních krystalů jako jader se vytvářejí krystalky hydratovaných složek. Stále narůstají a prodlužují se. Vlivem molekulárních sil jsou krystaly přitahovány, stěrávají se navzájem, proplétají. Vzájemné proplétání vznikajících krystalů má velkou styčnou plochu a přispívá k pevnosti [6].

Rychlost hydratace jednotlivých slínekových minerálů (tab. 2 v části 2.3.3) klesá ve směru:

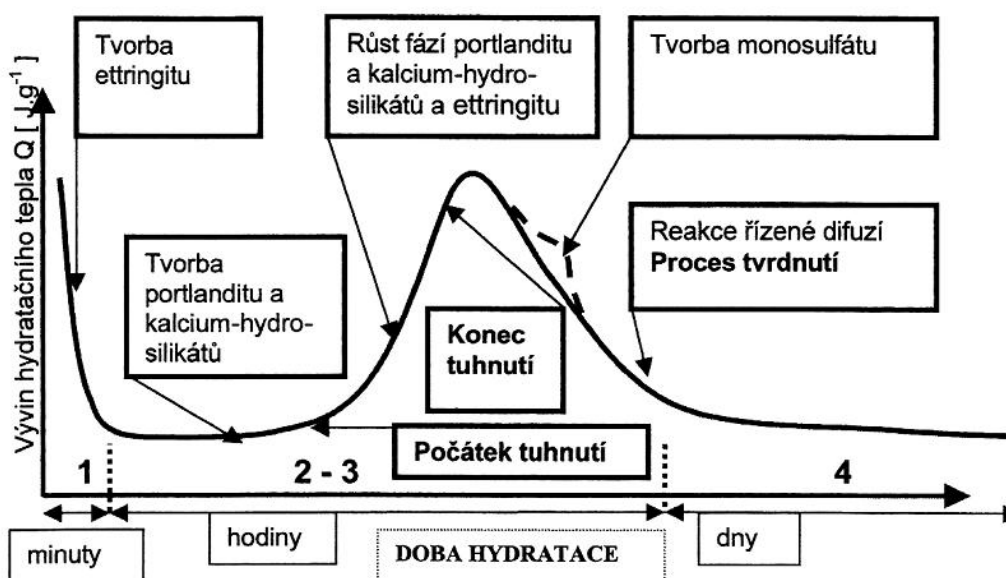


### Stádia hydratace:

**1. perioda (indukční)** - rozdělená na 2 období. Preindukční periodu charakterizují první reakce se slínekovými minerály a velké rychlosti uvolňování tepla. Dochází k rozpouštění aluminátů a síranů za vzniku Ca(OH)<sub>2</sub> a ettringitu. Druhé indukční období se projevuje pomalým uvolňováním tepla, nárůstem viskozity, úbytkem silikátů a tvorbou zárodků krystalů CSH a CH. Tvorba ettringitu stále pokračuje [7].

**2. perioda (přechod do tuhého skupenství)** - projevuje se rychlou reakcí C<sub>3</sub>S s vodou za vzniku dlouhovláknitého silikátu CSH a krystalů portlanditu. Zrna cementu se k sobě přibližují tím, že prorůstají krystaly hydratačních produktů [7].

**3. perioda (stupeň stabilní struktury)** - dochází ke vzniku drobnovláknitého CSH, ettringit postupně přechází na monosulfát AFm, nastává hydratace belitu, snižují se vývin tepla a hydratační reakce jsou řízené difuzí. Tuto periodu lze rozdělit na období klesající rychlosti hydratace (28 dnů) a na období dozrávání. V prostoru mezi zrny cementu nastává rekrystalizace fází [7].



Obr. 1: Křivka průběhu hydratace cementu [8].

Teplu, které vzniká při chemické reakci cementu s vodou, nazýváme hydratační teplo. Závisí na chemickém složení cementu, množství minerálů, a na jemnosti mletí. Čím je cement

jemněji mletý, tím má větší reakční povrch, který je smáčen vodou, a tím je intenzivnější hydrolyza, rychlejší počátek průběhu hydratace a s ním spojený vývin hydratačního tepla. Hydratace probíhá nerušeně při optimální teplotě 15 až 25 °C [7].

Hydratační teplo je možné stanovit různými kalorimetrickými metodami. Podle evropských standardů jsou přijatelné dvě metody stanovení hydratačního tepla. Jedna z nich je rozpouštěcí kalorimetrie, která je založena na měření hydratačního tepla ve směsi kyselin pro původní nehydratovaný cement a částečně hydratovaný cement. Rozdílem těchto hodnot je množství tepla, které se uvolnilo z částečně hydratovaného cementu. Nevýhodou této metody je nižší přesnost a použití spíše pro měření po delší dobu hydratace. Semiadiabatická metoda je založena na stanovení tepla měřením vývoje teploty v připraveném vzorku. Tato přímá metoda je oblíbenější, protože poskytuje křivky, které lépe odpovídají průběhu hydratace po smíchání složek [9, 10].

### 2.2.2.2 Tuhnutí a tvrdnutí

Tuhnutí je chemický a fyzikální pochod, při němž kašovitá směs cementu a vody tuhne v pevnou hmotu. Začátek tuhnutí je pro cementy obecného použití určen s ohledem na pevnostní třídu. Cementy pevnostní třídy 42,5 mají počátek tuhnutí stanoven nejdříve za hodinu, nejpozději do 12 hodin po smíchání cementu s vodou. U cementů pevnostní třídy 52,5 je počátek tuhnutí stanoven nejdříve za 45 minut. Začátek tuhnutí se oddaluje proto, aby se zajistila doba potřebná pro výrobu betonové směsi, její dopravu, uložení a zpracování. Regulace tuhnutí, stanovení počátku, se provádí přidáváním sádrovce, a to maximálně do 5 hm. % cementu nebo sádrových stěpů, které se přidávají s dalšími přísadami ke slínku při mletí cementu. Bez těchto přísad by přítomný minerál trikalciualuminát počal hydratovat již při smáčení vodou. Cementy se speciálními vlastnostmi mají začátek tuhnutí dříve, za 30 i méně minut, a konec tuhnutí za 6 hodin nebo dokonce za 8 minut. Takové cementy používáme pro urychlení betonáže při výrobě betonových dílců, při injektáži a nástřiku.

Tvrdnutí je chemický a fyzikální pochod, při němž se tuhá směs přeměňuje v tvrdou hmotu, která nabývá pokračující hydratací větší pevnosti. Rychlost tvrdnutí je dána chemickým složením a jemností cementu. Tvrdnutí probíhá zpočátku intenzivně, později se tvrdnutí zpomaluje, až se po několika letech ustálí. Největší přírůstek pevnosti nastává do 28 dnů. Tuto pevnost považujeme za základní, stoprocentní, a označujeme ji  $R_{c,28}$ .

Další nárůst pevnosti je velmi pomalý, velikost přírůstku pevnosti ovlivňuje prostředí a množství tetrakalciumaluminátferitu v cementu. Pevnost cementu a betonu zjišťujeme za 28 dní, ta je pro hodnocení rozhodující [6].

### 2.2.2.3 Objemová stálost

Hydratace, tuhnutí a tvrdnutí cementu jsou doprovázené určitými změnami objemu. Při tuhnutí a tvrdnutí na vzduchu dochází ke smršťování, při tvrdnutí pod vodou k zvětšování objemu. Po dobu tvrdnutí cementu mohou nastat i objemové změny, které by způsobily trhliny anebo úplný rozpad cementu (malt nebo betonu) [7].

### 2.2.2.4 Jemnost mletí

Jemnost mletí ovlivňuje více vlastností cementu. Čím je cement jemněji umletý, tím dříve nastává hydratace a nárůst pevností. Zlepšuje se plasticita a zpracovatelnost cementu. Kromě toho se zvyšuje trvanlivost a vodonepropustnost z něj vyrobených betonů. Jemnost mletí cementů má normou předepsané meze. Cementová zrna mají velikost od 2 do 200  $\mu\text{m}$  [7].



## 2.3 Portlandský slínek

Portlandský slínek je produkt pálení surovinové směsi, který má charakter tvrdých, spečených (slinutých) zrn s velikostí obvykle 10 - 60 mm. Zrna (granule) slínku tvoří směs několika krystalických fází a malého množství sklovité fáze. Slínek se vyrábí pálením připravené surovinové směsi při vysokých nadteplotu slinutí (1 450 °C).

### 2.3.1 Složení surovinové směsi pro výrobu portlandského slínku

Hydraulických vlastností portlandského cementu se dosahuje především přítomností trikalciumpilíkatu ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) a dikalciumsilikátu ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Vyrobit však slínek složený pouze z těchto dvou minerálů by znamenalo jako suroviny použít vysoce čistý vápenc a vysoce čistý křemičitý písek, tyto suroviny velice jemně pomlít a dosáhnout teploty výpalu podstatně nad 1 500 °C, jak je patrné z fázového diagramu CaO – SiO<sub>2</sub>.

Výroba takového cementu by byla výrazně ekonomicky náročnější a právě z tohoto důvodu jsou používány suroviny, které obsahují CaO, SiO<sub>2</sub>, ale i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, což zajišťuje vznik taveniny, jež podporuje vznik trikalciumpilíkatu při nižších teplotách a nemusí být použita velmi jemná granulometrie pro tíženou reaktivitu použitých surovin [11].

Základní chemické sloučeniny v portlandském slínku jsou uvedeny v tab. 1:

**Tab. 1:** Základní chemické sloučeniny v portlandském slínku [11].

Sloučenina	Průměrná koncentrace [hm. %]
CaO	66,5
SiO <sub>2</sub>	21,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	5,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5

Základními surovinami jsou tedy vápence a jíly nebo hlíny nejčastěji kaolinitické, které vnášejí do směsi SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nejvýhodnější surovinou je vápenc, který je v ložisku prostoupen těmito látkami. Nejsou-li složky v žádaném poměru je třeba složení korigovat, např. jemným křemenem (SiO<sub>2</sub>), bauxitem (vnesení Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nebo surovinami obsahující rudy železa (kyzové výpalky, Fe rudy).

Vsázka obsahuje 76 až 78 % CaCO<sub>3</sub>, je-li základní složkou vysokoprocenní vápenc, je nutno provádět korekci surovinou chudou na CaCO<sub>3</sub>, jež obsahuje pokud možno SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve vhodném poměru (hlína, zvětralé partie a skrývka z ložiska). Naopak jestliže základní surovinou je nízkoprocenní vápenc (pod 76 % CaCO<sub>3</sub>), složení se koriguje vysokoprocenním vápencem.

Přítomnost některých oxidů zhoršuje vlastnosti cementu, proto je stanovena jejich maximální koncentrace. Slínek nemá obsahovat více než 6 hmot. % MgO, neboť tato složka je příčinou rozpínání po ztuhnutí cementu a tím snížení pevnosti. Dále škodí přítomnost P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO, ZnO, těžkých kovů aj., při větším množství i alkalické oxidy a sírany.

Od základních surovin se požaduje, aby se daly dobře mlít, neboť surovinová směs musí být poměrně jemná a spotřeba energie na mletí je ve výrobě cementu nezanedbatelná položka. Jemnost mletí má být taková, aby více jak 80 % částic mělo velikost pod 90 μm [1, 3].

### 2.3.2 Hydraulické moduly

Dlouhodobým zkoumáním a empirickými zkušenostmi se dospělo k závěru, jaké je optimální složení směsi pro výrobu cementu s požadovanými vlastnostmi. Jednotlivé moduly pro výpočet složení jsou vždy uvedeny v určitém intervalu, jehož každá hodnota dává

optimální složení pro požadované vlastnosti a použití. Moduly pomáhají zajistit správné tuhnutí a tvrdnutí cementové pasty, požadované konečné pevnosti i odolnosti vůči chemickým vlivům [3].

Pro kalkulaci fázového složení je možné využít metody dle R.H. Bogue. Složení jednotlivých fází je zjednodušeno, veškerý obsah  $Fe_2O_3$  je přepočítán do kalciumaluminoferitu se vzorcem  $C_4AF$ , zbytek  $Al_2O_3$  je přítomen v  $C_3A$ . Zbylý  $SiO_2$  je přepočten nejdříve na  $C_2S$ ,  $C_3S$  je vypočteno z přebývajícího  $CaO$  spojením s odpovídajícím množstvím  $C_2S$ . Pokud je nízký obsah  $Al_2O_3$ , pravděpodobně se nebude ve slínku vyskytovat fáze  $C_3A$  a veškeré  $Al_2O_3$  bude přítomno v  $C_4AF$ . Přebývající  $Fe_2O_3$  pak bude tvořit novou fázi  $C_2F$ . V případě, že množství  $CaO$  je větší než pro kalkulaci i samotného  $C_3S$  (bez  $C_2S$ ), předpokládá se, že bude ve slínku přítomno  $CaO$  v podobě volného vápna [9].

Metoda dle Bogue popisuje daný problém, ale nedává odpovídající náhled na přebytek či nedostatek  $CaO$  ve slínku. V průmyslu jsou pro popis složení surovin a slínku používány moduly, jedná se o tzv. hydraulický modul, silikátový modul, hlinitanový modul a stupeň sycení vápnem [11].

### **Hydraulický modul**

Hydraulický modul je uveden v rovnici (2), koncentrace jednotlivých oxidů jsou uvedeny v hmotnostních procentech.

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2)$$

Jeho číselná hodnota se pohybuje v poměrně širokém rozmezí 1,7 až 2,4; častěji od 1,9 – 2,2. Cementy vykazující vyšší  $M_H$  než 2,4 se vyznačují vyšším obsahem  $C_3S$  a  $C_3A$ . Je nutno je vypalovat při vyšší teplotě, jsou typické výraznými počátečními pevnostmi, větším hydratačním teplem a sníženou odolností vůči agresivním látkám. Rovněž se u nich projevuje jistá objemová nestálost. Cementy s nižším  $M_H$  než 1,7 se vyznačují nižší pevností.

### **Silikátový modul:**

Silikátový modul je uveden v rovnici (3), koncentrace jednotlivých oxidů jsou uvedeny v hmotnostních procentech.

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (3)$$

Jeho hodnota kolísá od 1,7 do 2,7 – zpravidla v užším rozmezí 2,4 až 2,7. Se zvyšující se hodnotou  $M_S$  se zvyšuje teplota výpalu surovinové směsi, cementy pomaleji tuhnou, avšak vykazují při shodném  $M_H$  vyšší stupeň odolnosti vůči agresivním médiím.

### **Hlinitanový modul:**

Hlinitanový modul je uveden v rovnici (4), koncentrace jednotlivých oxidů jsou uvedeny v hmotnostních procentech.

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (4)$$

Číselný údaj kolísá v rozmezí 1,5 až 2,5 – u bílých cementů dosahuje podstatně vyšších hodnot ( $M_A > 8$ ). S růstem  $M_A$  se zvyšují počáteční pevnosti cementu a hydratační teplo, ale také smrštění. Současně se snižuje odolnost vůči chemickým vlivům.

### **Stupeň sycení vápnem:**

Stupeň sycení vápnem je poměr množství skutečně přítomného  $CaO$  k teoreticky potřebnému pro úplné zreagování  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  a  $Fe_2O_3$ .

Stupeň sycení vápnem uvádí rovnice (5).

$$S_s = \frac{CaO}{CaO_{MAX}} \quad (5)$$

Podle Lea – Parkera je  $CaO_{max}$  uvedeno v rovnici (6).

$$CaO = 2,80 SiO_2 + 1,18 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3 \quad (6)$$

Pro praxi bývá doporučen tzv. standard vápna, jenž je uveden v rovnici (7).

$$CaO = 2,80 SiO_2 + 1,1 Al_2O_3 + 0,7 Fe_2O_3 \quad (7)$$

Koncentrace jednotlivých oxidů jsou uvedeny ve všech rovnicích v hmotnostních procentech.

Číselný rozdíl mezi různými vyjádřeními stupně sycení vápnem není velký, neliší se většinou o více než čtyři jednotky. Stupni sycení 100 odpovídá zreagování veškerého CaO s příslušnými oxidy na dané minerály. Normální cementy mívají stupeň sycení vápnem v mezích 85 až 95, vyšší stupeň sycení vápnem (okolo 93 – 97) způsobuje vyšší obsah  $C_3S$  a  $C_3A$ , čímž cement získá vyšší počáteční pevnosti. Nižší hodnoty zajišťují, že se ve slínku nebude vyskytovat volné vápno, jež hydratuje za expanze až po zatvrdnutí cementu a snižuje tak pevnost [11].

### 2.3.3 Mineralogické složení portlandského slínku

Mineralogické složení slínku, tedy druh a složení jednotlivých minerálů (chemických sloučenin), které ho tvoří, patří mezi významné aspekty ovlivňující vlastnosti výsledného cementu, neboť dva cementy s přibližně stejným chemickým složením se mohou svými vlastnostmi v důsledku rozdílného mineralogického složení lišit.

Portlandský slínek se skládá ze čtyř základních fází: alit, belit, mezerní hmota tmavá a mezerní hmota světlá (obr. 2). Minoritními složkami jsou volné vápno, periklas či alkalické sírany ( $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ). Mineralogické složení, chemické vzorce, zkratky a podíly jednotlivých fází jsou uvedeny v tab.2. Výše zmíněné slínkové fáze vznikají reakcí surovinové moučky, která obsahuje hlavně CaO,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  a  $Fe_2O_3$ . Reakce vzniku slínkových minerálů probíhají při výpalu takto připravené surovinové moučky na teplotu slinování [1, 11].

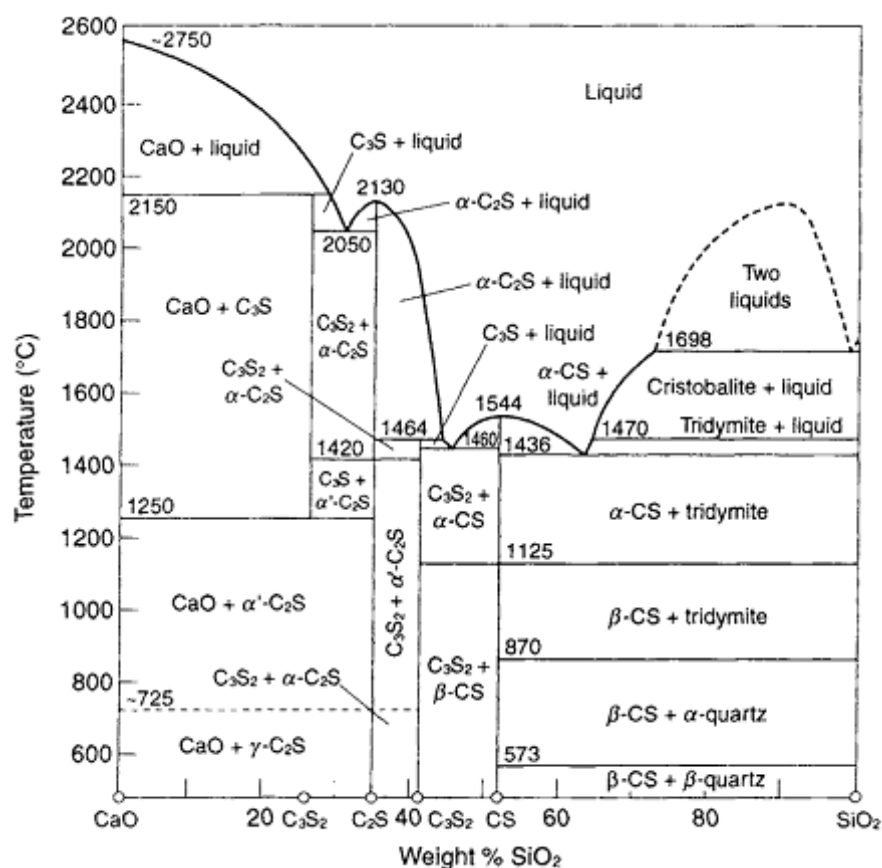


Obr. 2: Řez zrnem portlandského slínku [12].

**Tab. 2:** Složení portlandského slínku [11].

Slínková fáze	Chemický vzorec	zkratka	Průměrné množství [hm. %]
Trikalcium silikát (Alit)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	65,0
Dikalciium silikát (Belit)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	13,0
Trikalcium aluminát (mezerní hmota tmavá)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	8,0
Kalcium alumuminoferit (mezerní hmota světlá)	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	11,0
Volné vápno	$\text{CaO}$	$\text{CaO}$	1,2
Periklas	$\text{MgO}$	$\text{MgO}$	1,5

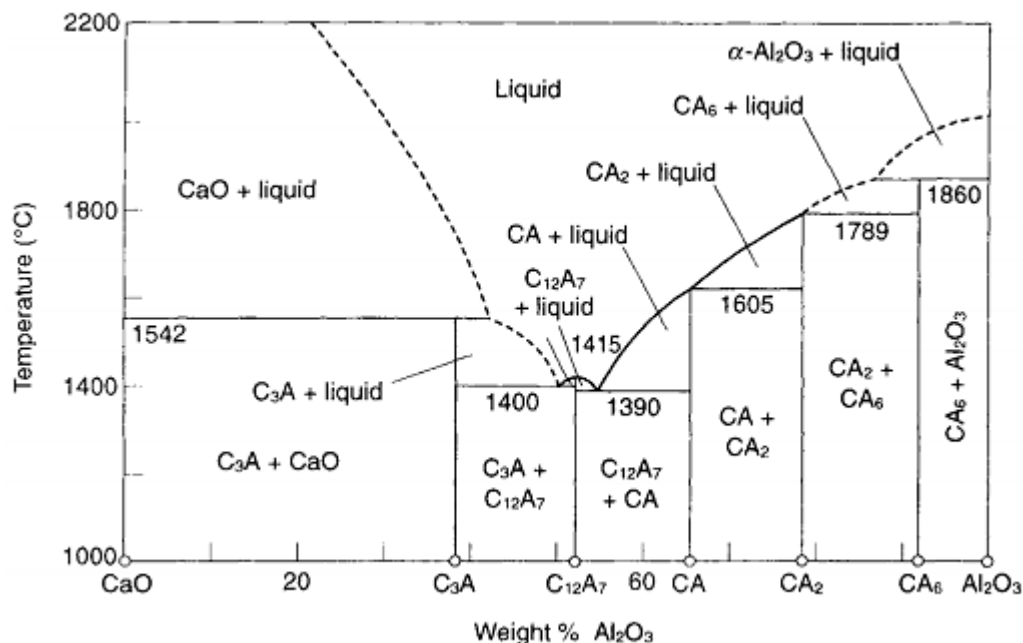
Jednou z velmi důležitých technologických operací při výrobě slínku je chlazení výpalem připraveného slínku, u kterého je hojně využíváno poznatků, které byly získány studiem rovnovážného binárního fázového systému  $\text{CaO-SiO}_2$ , který je zobrazen na obr. 3, ze kterého je patrné, za jakých teplot jsou jednotlivé fáze stabilní, kdy vznikají a kdy se rozkládají. Z diagramu lze vyčíst, že při pomalém chlazení dochází pod teplotu 1 250 °C k rozkladu  $\text{C}_3\text{S}$  na  $\text{C}_2\text{S}$  a volné vápno, této přeměně lze zabránit rychlým ochlazením. Stejně tak je nežádoucí reakce pod teplotou 730 °C, kde při pomalém chlazení dochází k nežádoucí modifikační přeměně  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$  (či  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ ) na  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  [11].



**Obr. 3:** Rovnovázný fázový diagram binárního systému  $\text{CaO-SiO}_2$  [11].

Rovnovázný diagram binárního systému  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  je zobrazen na obr. 2. Ve slínku portlandského cementu je z tohoto binárního systému nejhojněji zastoupena sloučenina

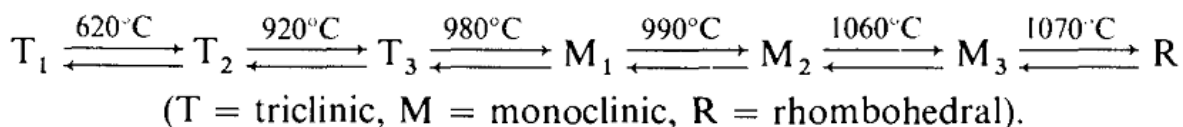
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Surovinová moučka je bohatá na CaO, proto v největším zastoupení vzniká právě tato sloučenina, v minoritním množství se může ve slínku objevit i  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Obr. 4:** Rovnovážný fázový diagram binárního systému  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [11].

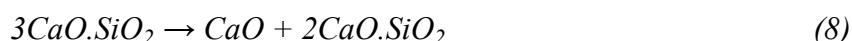
### Trikalcium silikát ( $\text{C}_3\text{S}$ )

Trikalcium silikát je základní složkou portlandského slínků. Jeho krystalická mřížka je tvořena  $\text{Ca}^{2+}$  kationty v kombinaci s  $\text{SO}_4^{4-}$  a  $\text{O}^{2-}$  anionty v poměru 3:1:1. Změnou teploty dochází k reverzibilním fázovým přechodům mezi jeho modifikacemi (obr. 5), která se projeví změnou krystalické struktury těchto fází na základě změny orientace tetraedrů  $\text{SiO}_4$  [1]. Rozlišujeme tedy sedm alotropických modifikací  $\text{C}_3\text{S}$ , to tři triklinické (T), tři monoklinické (M) a jednu romboedrickou (R) (obr. 5) [13].



**Obr. 5:** Schéma transformačních přeměn a modifikací  $\text{C}_3\text{S}$  [13].

Trikalcium silikát je termodynamicky stabilní pouze v teplotním rozmezí od  $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$  do  $2\,150\text{ }^\circ\text{C}$  (obr. 3). Při teplotě  $2\,150\text{ }^\circ\text{C}$  dochází k jeho inkongruentnímu tání na CaO a taveninu, pod teplotou  $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$  je nestabilní a rozkládá se CaO a dikalcium silikát podle rovnice (8).



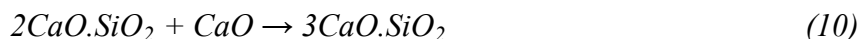
K tomuto nežádoucímu rozkladu dochází pouze při velice pomalém chlazení. S přítomností cizích iontů v krystalové mřížce klesá teplota rozkladu. Některé cizí ionty mohou rozklad zpomalit, jiné ji urychlit. Např. dvojmocné ionty  $\text{Fe}^{2+}$  rozklad  $\text{C}_3\text{S}$  výrazně urychlují, proto je třeba urychlenému rozkladu zabránit chlazením slínku v oxidační atmosféře, kde dvojmocné ionty železa přechází na trojmocné, které jsou součástí minerálu kalcium aluminoferitu.

Vysokých počátečních pevností při hydrataci cementu je dosahováno právě díky přítomnosti  $\text{C}_3\text{S}$ . Alit, neboli modifikace  $\text{C}_3\text{S}$  stabilizovaná různými cizími ionty [1], je

obecně více hydraulický než čistý  $C_3S$ , a proto nabývá vysokých pevností rychleji než čistý  $C_3S$ .  $C_3S$  se tvoří při vysokých teplotách chemickou reakcí v tuhém roztoku, jež je uvedena v rovnici (9).



Při výpalu slínku je však již v systému přítomen  $C_2S$ ,  $C_3S$  tedy přednostně vzniká reakcí (10).



$C_3S$  může být připraveno ze směsi čistého  $CaO$  a  $SiO_2$ , reakce by však potřebovala vysokou teplotu (obr. 1). V průmyslových slínkách alit vzniká rychleji mezi teplotami okolo  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  v přítomnosti taveniny, která se skládá přednostně z  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  a  $Fe_2O_3$  [9].

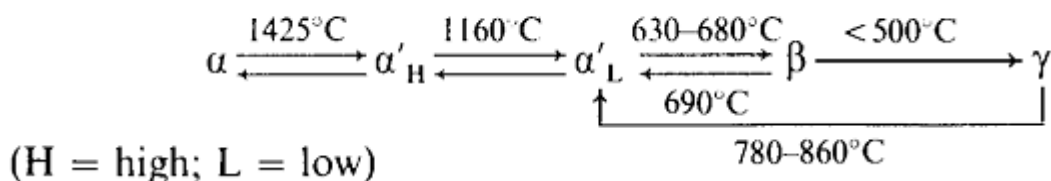
### Dikalciim silikát ( $C_2S$ )

Dikalciim silikát bývá zastoupen v portlandském slínku 20 – 30 hm. % [14]. Pro jeho vznik je důležité, aby slínek nebyl zcela nasycen  $CaO$ , neboť by došlo k zreagování veškerého oxidu ve prospěch vzniku  $C_3S$ .  $C_2S$  je stabilní sloučeninou tající kongruentně při teplotě  $2\ 130\text{ }^\circ\text{C}$ .

Existuje 5 polymorfních modifikací dikalciim silikátu, jejichž základní struktura je tvořena kombinací  $Ca^{2+}$  kationtů s  $SiO_4^{4-}$  anionty [2]. Pro praktické účely, je pro svoje hydraulické vlastnosti zajímavá pouze modifikace  $\beta$ - $C_2S$ . Naopak transformace do  $\gamma$  modifikace při nižších teplotách je doprovázena změnou v krystalové mřížce a nárůstem objemu (hustota se změní z asi  $2,94$  na  $3,20\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), což má za následek změnu stavu slínku, při poklesu pod  $500\text{ }^\circ\text{C}$  se v původním kompaktním materiálu vytvoří trhliny a slínek se poměrně rychle mění na prach [9].

Největším problémem  $\gamma$ - $C_2S$  je však její nehydrauličnost, kdy dochází k velmi pomalé reakci této modifikace s vodou a v porovnání s hydratací  $C_3S$  jsou reakce znatelně pomalejší.

Chlazení  $C_2S$  v portlandském slínku vychází z  $\alpha$  modifikace, prochází přes dvě modifikace  $\alpha'$ - $C_2S$  ( $\alpha_L$  a  $\alpha_H$ ), až se transformuje do modifikace  $\beta$ - $C_2S$  při  $630\text{ }^\circ\text{C}$  jak je vidět na obr. 6.



**Obr. 6:** Schéma pěti polymorfních modifikací  $C_2S$  [13].

Přechod z modifikace  $\beta$  na  $\gamma$  v průběhu chlazení je nevratný. Modifikaci  $\beta$  je možné stabilizovat rychlým přechlazením či vytvořením tuhého roztoku s větším množstvím cizích oxidů [14].

Stejně jako v případě trikalciim silikátu existuje také dikalciim silikát dopovaný (stabilizovaný) cizími ionty známý pod názvem Belit [2]. Cizími ionty bývají v případě průmyslových slínek vždy ionty  $Al$ , dále mohou být přítomny  $Na$ ,  $Mg$ ,  $P$ ,  $S$ ,  $K$ ,  $Ti$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$  a  $Fe$  [11].

Hydraulické vlastnosti belitu se mění s množstvím a povahou iontů přítomných v krystalové mřížce. V přítomnosti trikalciim aluminátu  $\beta$ - $C_2S$  hydratuje a nabývá pevností podstatně rychleji [9].

V přírodě se  $\beta$ - $C_2S$  vyskytuje ve formě tuhého roztoku jako larnit. Modifikace  $\alpha'$ - $C_2S$  je spojována s minerálem bredigít a  $\alpha$ - $C_2S$  je podobná minerálu nagelschmidtit [13].

### **Trikalcium aluminát (C<sub>3</sub>A)**

Trikalcium aluminát je sloučenina binárního systému CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (obr. 4), která je nejbohatší na obsah CaO. Inkongruentním táním se rozkládá při teplotě 1 542 °C za vzniku pevného CaO a taveniny chudší na CaO [13].

Struktura C<sub>3</sub>A je vystavena z řetízků obsahujících šest tetraedrů AlO<sub>4</sub> v kombinaci s ionty Ca<sup>2+</sup>. Trikalciium aluminát může existovat ve třech krystalografických modifikacích. Čistý se vyskytuje pouze v jedné krystalické modifikaci, a to v kubické. Obsahuje-li však surovinová směs zvýšené množství alkálií, může dojít inkorporací těchto alkálií ke změnám v krystalové mřížce z kubické přes orthorhombickou až k monoklinické [2, 13].

Reakce C<sub>3</sub>A s vodou probíhá velice rychle, ale hydraulické vlastnosti nejsou výrazné. Jeho reaktivita se však mění se zastoupením alkálií v krystalové mřížce. V případě orthorhombické nebo monoklinické fáze, které obsahují alkálie, jsou počáteční reakce mezi 5 min až 15 min znatelně větší než v případě kubické fáze. Avšak další reakce, které začínají za 2 až 4 hodiny, jsou alkáliemi silně potlačeny [11].

### **Kalcium aluminoforit (C<sub>4</sub>AF)**

Jedná se o fázi portlandského slínku o složení 4CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, která se mimo jiné vzácně vyskytuje i v přírodě ve formě minerálů známého pod názvem brownmillerit. C<sub>4</sub>AF je tuhý roztok dikalcium feritu (2CaO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a dikalcium aluminátu (2CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Železitá fáze může být mírně proměnlivého složení v závislosti na poměru C<sub>2</sub>F ku C<sub>2</sub>A [11].

V měřítku na úrovni nanometrů obsahuje struktura této fáze Ca<sup>2+</sup> ionty, které jsou v sousedství obklopeny sedmi kyslíky kombinovanými s Al<sup>3+</sup> a Fe<sup>3+</sup> ionty rozděleny mezi oktaedrickými a tetraedrickými stranami [2].

V průmyslových slínkách může feritová fáze obsahovat významné množství cizích iontů: Fe<sup>3+</sup> jsou částečně nahrazeny Mg<sup>2+</sup> a ve stejném množství Si<sup>4+</sup> a nebo Ti<sup>4+</sup> ionty [2].

Kalcium aluminoforit reaguje s vodou velice pomalu, což se projeví pomalejším růstem pevnosti a nižším vývinem hydratačního tepla. Jeho reaktivita klesá s vyšším množstvím Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11].

### **Volné vápno a volné MgO**

Volné vápno je produktem nezreagovaného CaO v surovinové směsi nebo vzniká rozkladem C<sub>3</sub>S dle rovnice (8). Volné MgO neboli periklas vzniklo z části MgO, které se nezačlenilo formou tuhého roztoku do slínkových minerálů.

Obě tyto fáze jsou nebezpečné pro svoji rozpínavost při reakci s vodou. MgO a CaO reagují s vodou výrazně později oproti slínkovým minerálům. Začínají reagovat až po prvním zpevnění cementové pasty a vlivem změn jejich krystalových struktur, které jsou doprovázeny výraznými objemovými změnami, způsobují praskání [2, 11].

### **Skelná fáze**

Skládá se převážně z CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a z menšího množství SiO<sub>2</sub>, MgO a alkálií. Většina skelné fáze krystalizuje na C<sub>3</sub>A nebo C<sub>4</sub>AF, část tuhne ve formě skelné fáze, záleží však na rychlosti chlazení. Trikalciium aluminát a kalcium aluminoforit z taveniny většinou krystalizují ve formě velmi malých krystalků, skelná fáze se pak nachází v oblastech mezi nimi. Její obsah ve slínku se pohybuje kolem 5-15 % podle podmínek a rychlosti chlazení [6, 11].

### **Alkálie, SO<sub>3</sub>, a další těkavé složky**

Portlandský slínek obsahuje okolo 2 hm. % alkálií (= součet hm. % Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O). Zdrojem alkálií jsou zejména jílové minerály a živce. Slínek portlandského cementu obsahuje také až 1,5 hm. % SO<sub>3</sub>. Oxid sírový pochází z oxidačního hoření sirnatých sloučenin, které jsou v jistém zastoupení přítomny v surovinové moučce nebo v palivu [11].

Alkálie preferují reakci s  $\text{SO}_3$ , ve slínku tedy vznikají sírany sodné a draselné sírany, které mohou mít vliv na počáteční i pozdější pevnost betonu [11].

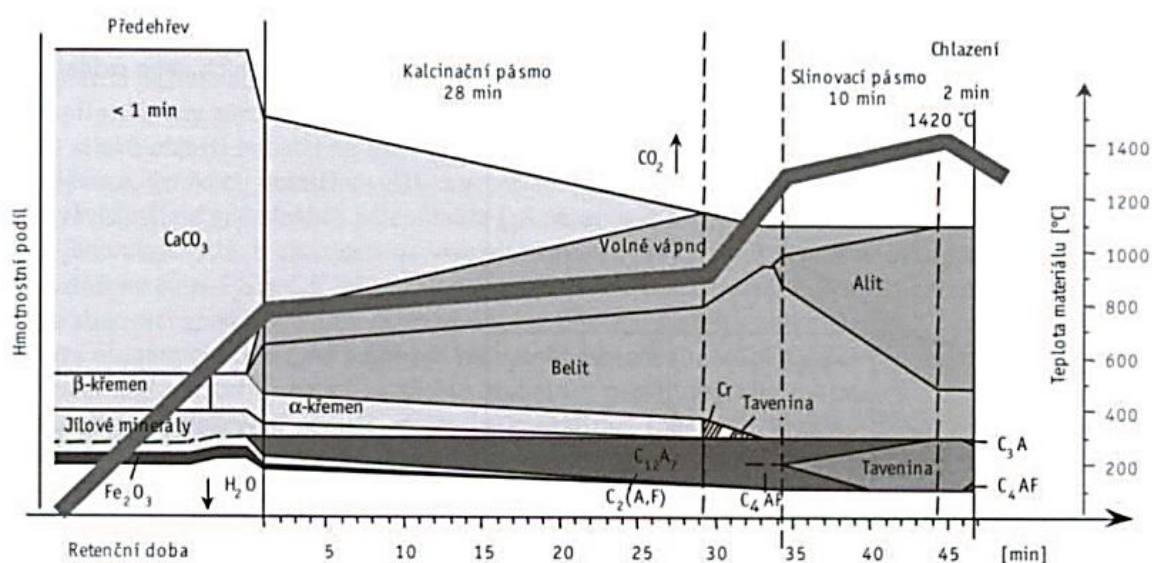
Maximální obsahy těkavých složek přítomných v surovinové moučce portlandského slínku jsou uvedeny v tab. 3.

**Tab. 3:** Obsah těkavých látek v průmyslových surovinových moučkách [1].

Sloučenina	Koncentrační rozsah [hm. %]	Medián obsahu [hm. %]
$\text{K}_2\text{O}$	0,30 – 4,00	1,00
$\text{SO}_3$	0,05 – 1,50	0,20
$\text{Na}_2\text{O}$	0,03 – 0,63	0,16
$\text{Cl}^-$	0,00 – 0,34	0,05
$\text{F}^-$	0,00 – 0,20	0,01

### 2.3.2 Fyzikálně-chemické procesy při výpalu portlandského slínku

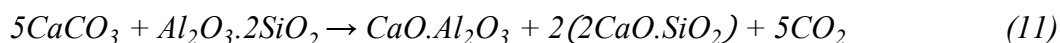
Surovinová směs je postupně zahřívána na teplotu  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ . S rostoucí teplotou dochází k různým fyzikálně-chemickým procesům vedoucím k získání portlandského slínku, přehled nejdůležitějších reakcí probíhajících během výpalu ilustruje obr. 7.



**Obr. 7:** Procesy a reakce při výpalu slínku [15].

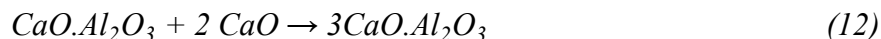
Nejprve dochází k odstranění fyzikálně vázané vody v teplotním rozmezí od  $100$  do  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . V případě surovinové směsi připravené suchým způsobem se jedná o  $2\%$ ,  $12 - 13\%$  u polosuchého způsobu a mu mokrého způsobu, který se dnes z ekonomického hlediska, kromě specifických výrob nepoužívá, by se jednalo o  $30$  až  $40\%$  [3].

Zvýšením teploty na  $500\text{ }^\circ\text{C}$  dochází k uvolňování chemicky vázané vody obsažené v žilových minerálech, především se jedná o dehydroxilaci kaolinu na velmi reaktivní metakaolin, který následně vstupuje do reakce s  $\text{CaO}$  respektive  $\text{CaCO}_3$ . Tato reakce probíhá přibližně od  $700\text{ }^\circ\text{C}$  dle následující rovnice (11).



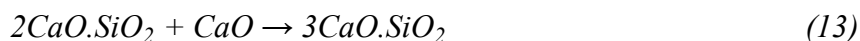


Dochází k vznikům prvních produktů reakcí v pevném stavu, kterými jsou C<sub>2</sub>S a CA. Kalcinace uhličitanu vápenatého probíhá za přítomnosti reakčních partnerů SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> již od teploty 550 °C. Rychleji však kalcinace probíhá od 700 °C. C<sub>2</sub>S se tvoří až do 1200 °C. Zároveň s CA se tvoří C<sub>2</sub>F, postupně i C<sub>2</sub>A, vzniká tedy fáze C<sub>4</sub>AF. Při vyšším množství CaO v důsledku rozkladu CaCO<sub>3</sub> vzniká C<sub>3</sub>A, reakce probíhá od teploty přibližně 900 °C a je uvedena v rovnici (12) [3, 11].



Do teploty asi 800 °C obsah volného vápna nepřevyšuje 2 hm. %. Nad teplotou 800 °C parciální tlak CO<sub>2</sub> dosáhne atmosférického tlaku a množství volného vápna stoupne na hodnotu 15 až 20 hm. %. Rozklad CaCO<sub>3</sub> pak totiž probíhá mnohem rychleji než tvorba nových vápenatých sloučenin [11].

Nad 1200 °C začne obsah volného vápna opět klesat díky tvorbě C<sub>3</sub>S z C<sub>2</sub>S a volného vápna (13), tato reakce je výrazně podporována taveninou, jež se objevuje od teploty 1250 °C, výrazněji pak od 1300 °C. Vznik taveniny je podporován přítomností Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alkálií, příp. dalších příměsí [11].

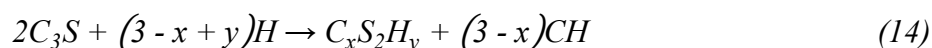


Při rychlém chlazení tavenina přechází na skelnou fázi, při pomalém C<sub>3</sub>A vykryštalizuje, navíc vykryštalizuje i MgO. V extrémně pomalém chlazení dochází ke zpětnému rozpuštění C<sub>3</sub>S za vzniku C<sub>2</sub>S a volného vápna. Dostatečně rychlé chlazení je třeba i pro zamezení přeměny β-C<sub>2</sub>S na γ-C<sub>2</sub>S [3].

### 2.3.4 Hydratace portlandského slínku

#### Hydratace trikalciumpilikátu – C<sub>3</sub>S

Existuje více formulací rovnice hydratace C<sub>3</sub>S, nicméně tyto formulace se vždy liší pouze v poměrech množství zreagované vody a vzniklých produktů. V obecném tvaru se tak dá zapsat pomocí parametrů „x“ a „y“:

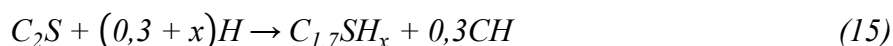


Produkty této hydratace jsou dva typy CSH gelu a Ca(OH)<sub>2</sub>. Typ vzniklého C-S-H gelu pak závisí na parametrech „x“ a „y“ dle takto: CSH (I), tj. destičkovité útvary, vzniká pokud se „x“ nachází v intervalu 0,5 až 1,5 a „y“ v intervalu 0,5 až 2,5. CSH (II), tj. vláknité struktury, vzniká, pokud se „x“ nachází v intervalu 1,5 až 2,0 a „y“ v intervalu 1,0 až 4,0.

C<sub>3</sub>S je díky svému největšímu objemovému zastoupení nejdůležitější složkou cementu, je nejvíce odpovědný za množství uvolněného hydratačního tepla, výsledné pevnosti cementu, jakož i dotvarování, smršťování a dalších vlastností cementu [2, 13, 16].

### Hydratace dikalciumsilikátu $\beta$ -C<sub>2</sub>S

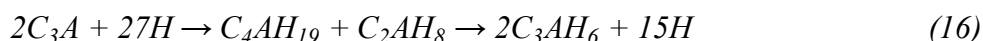
Stechiometricky se reakce hydratace  $\beta$ -C<sub>2</sub>S opět definuje nejlépe pomocí proměnné „x“:



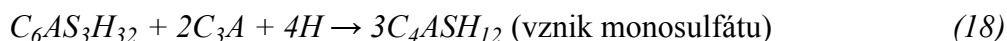
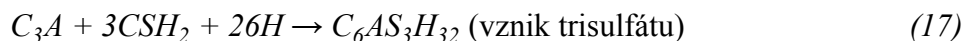
Výsledné produkty hydratace jsou obdobné jako u hydratace C<sub>3</sub>S, hodnota „x“ se pohybuje nejčastěji okolo 4, a proto je vzniklý CSH gel vždy spíše typem (II), tj. vláknité struktury. V porovnání s C<sub>3</sub>S probíhá tato reakce mnohem pomaleji a proto má mnohem nižší intenzitu uvolňování hydratačního tepla. Po C<sub>3</sub>S je C<sub>2</sub>S druhou nejobsáhlejší složkou, z toho důvodu je po C<sub>2</sub>S také druhý nejdůležitější z hlediska výsledné pevnosti, smršťování a dotvarování. Na rozdíl od C<sub>3</sub>S však přispívá díky své delší a pozdější hydrataci spíše do dlouhodobé pevnosti cementu [2, 13, 16].

### Hydratace trikalcialuminátu C<sub>3</sub>A

Reakce C<sub>3</sub>A je silně ovlivněna přítomností sádrovce. Při hydrataci cementu bez obsahu sádrovce reaguje C<sub>3</sub>A rychle a uvolňuje velmi mnoho hydratačního tepla. Hydratačními produkty jsou za teplot okolo 20 °C nestabilní C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> a C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, které se dále rozpadají a přeměňují se na C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> a vodu. Tyto produkty ve struktuře vytvářejí póry snižující výsledné mechanické vlastnosti cementu. Experimenty prokázaly, že při hydrataci kolem 80 °C již nedochází k vytváření meziproductů a C<sub>3</sub>A reaguje přímo na hydrogranát (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>) a vodu. Reakce bez přítomnosti sádrovce lze tedy popsat následovně:



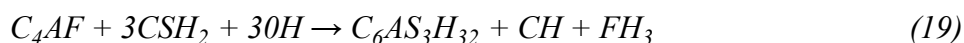
Při reakci cementu s obsahem sádrovce dochází ke vzniku ettringitu. V počátečních fázích reakce tak vzniká především trisulfát (C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub>H<sub>32</sub>) označovaný jako AFt ve tvaru hexagonálních prismať. Ten se pak při dostatku C<sub>3</sub>A přeměňuje v pozdní fázi hydratace na monosulfát (C<sub>4</sub>ASH<sub>12</sub>) označovaný jako AFm mající tvar pseudohexagonálních destiček. Formování ettringitu lze popsat následujícími reakcemi:



V případě nedostatku sádrovce v pozdějších fázích hydratace reaguje přebytečný C<sub>3</sub>A stejně jak bylo popsáno výše při hydrataci cementu bez obsahu sádrovce [2, 13, 16, 17].

### Hydratace tetrakalciumaluminátferitu C<sub>4</sub>AF

Reakce C<sub>4</sub>AF je mnohem pomalejší než reakce C<sub>3</sub>A a je výrazně ovlivněna množstvím železa. Podobně jako C<sub>3</sub>A vytváří i C<sub>4</sub>AF za přítomnosti sádrovce trisulfát, tuto reakci lze popsat následovně:



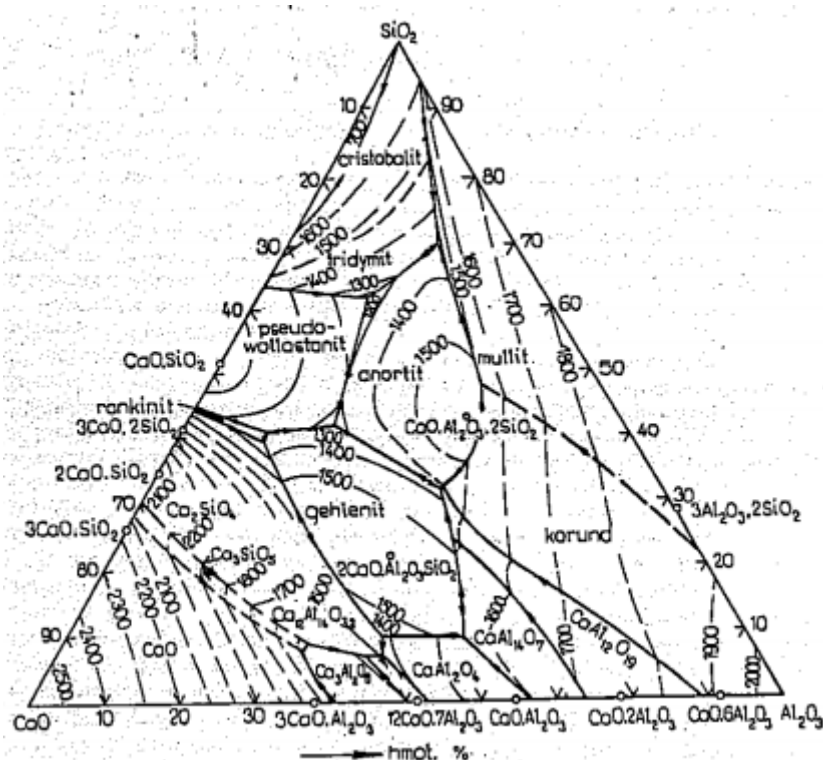
Tento vztah je platný pro pokojové teploty, při teplotě hydratace okolo 70 °C se C<sub>4</sub>AF přeměňuje spíše na monosulfát [13, 16, 17].

## 2.4 Hlinitanový cement

Hlinitanový cement, někdy též nazývaný jako vápenato-hlinitý cement nebo vysoce hlinitý cement zahrnuje řadu anorganických pojiv, vyznačující se přítomností hlavní účinné složky, kterou je v tomto případě monokalcium aluminát ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) [2].

Kromě této hlavní složky často obsahuje další kalciumalumináty jako  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  a v menší míře  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ . Vedle těchto fází může být ve velmi malém množství přítomen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (korund),  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (gehlenit),  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (belit), popřípadě další sloučeniny podle stupně znečištění výchozích surovin [1].

Přibližné zastoupení hlavních složek je 40 hmot. %  $\text{CaO}$ , 45 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 %  $\text{SiO}_2$  a 10 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Složení má být v oblasti primární krystalizace  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ve fázovém diagramu soustavy  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (obr. 8) [3].



Obr. 8: Fázový diagram soustavy  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [3].

### 2.4.1 Suroviny a výroba

Hlinitanový cement se vyrábí v podstatě dvěma postupy: pálením nebo tavením zhomogenizované surovinové směsi. Vlastní výpal se vede na mez slinutí. Volba postupu výroby závisí na bauxitu. Pokud obsahuje výraznější podíl železa, nastává tavení surovinové směsi již při nižší teplotě. K výrobě hlinitanového cementu se zpravidla užívá směs bauxitu a vápence.

Slinování je založeno na výpalu jednozrnné směsi vápence a bauxitu v přibližném hmotnostním poměru 1: 1 v rozmezí teplot 1 100 – 1 250 °C. V těchto podmínkách probíhají reakce v pevném stavu za vzniku velmi malého množství kapalné fáze. Jedním z požadavků, které jsou kladeny na surovinové složky, je podmínka, aby obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v bauxitu vykazoval maximálně 5 %. Rovněž je žádoucí, aby obsah dalších složek v obou surovinách byl nízký vzhledem ke skutečnosti, že přecházejí do vyrobeného cementu a zhoršují jeho kvalitu.

Jedna z možností výroby je zhotovení briket lisováním jemnozrnné směsi vápence a bauxitu. Zhotovené brikety se vypalují v cihlářské peci při max. teplotě 1 250 °C. Tento způsob výroby se i přes jeho nízkou energetickou náročnost, snadnou melitelnost slínku a

možnosti použití pecních agregátů různé konstrukce nerozšířil. Podstatně rozšířenější je způsob výroby tavením surovinové směsi. Technologii tavení lze rozdělit do dvou skupin na jednoduchý způsob tavení a redukční tavení.

Jednoduchý způsob tavení spočívá v tepelném zpracování surovin při teplotě 1 500 – 1 600 °C v oxidačním respektive, v mírně redukčním prostředí. Používá se zpravidla „červeného“ bauxitu, který obsahuje výraznější podíl Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V jisté míře přechází FeO, pokud je užito jako palivo práškové uhlí. V tomto případě je barva cementu tmavá, závisající na poměru Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> a to od žlutohnědé po tmavohnědou. Zbarvení však v žádném ohledu neovlivňuje hydraulické vlastnosti cementu. K výrobě je možné použít rotační, plamenné a elektrické obloukové pece nebo konvertory.

Tavení v redukčním prostředí se v současné době provádí výhradně ve vysokých nebo elektrických obloukových pecích.

Vysoké pece se podobají obdobným agregátům na výrobu surového železa. Surovinová směs se sestává ze železitého bauxitu, vápence, starého železa a koksu. Vznikají dvě vrstvy, v horní části pece při teplotě 1 600 – 1 700 °C vzniká hlinitanová tavenina a ve spodní části za teploty 1 450 – 1 550 °C surové železo. Tavenina se chladí do 1 400 °C velmi intenzivně, aby se předešlo vzniku krystalizaci hydraulicky nereaktivního gehlenitu. Od této teploty nastává zpomalené chlazení, neboť vzniklé kaciomalumináty v krystalickém stavu hydratují podstatně rychleji a jsou tedy vhodnější než identické složky v rentgenamorfním stavu.

Elektrická oblouková pec umožňuje tavení vsázky ve značně redukčním prostředí. Surovinová směs se sestává z vápna a předsušeného bauxitu a koksu, včetně odpadového železa případně železné rudy respektive litiny.

Pro uvedený technologický postup je možné použít bauxity s výrazným množstvím železa („červený bauxit“) i vyšším podílem SiO<sub>2</sub>, jehož redukce probíhá ve dvou stádiích.



Mechanismus redukce začíná při 1 200 °C a s rostoucí teplotou se zrychluje. K téměř dokonalé redukci křemíku dochází při dostatečném množství uhlíku až při teplotě kolem 1 800 °C. Jistý podíl křemíku (15-20 %) odchází v podobě úletu mimo pecní prostor, ostatní podíl se rozpouští v tavenině obsahující železo a vzniká nízko-křemičité ferosilicium. Tvoří se tak dvě taveniny, které se odděleně vypouštějí a zpracovávají. Vysoce hliníková tavenina vypouštěná při 1 680 °C se ochlazuje a posléze se pomele na potřebnou jemnost [1].

## 2.4.2 Vápenato-hlinité fáze

Existuje množství vápenato-hlinitých fází. Většina z nich vykazuje hydraulické vlastnosti a jsou důležité pro chemický průmysl.

**Kalcium hexaaminát** (CaO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je málo významný pro chemický průmysl, neboť nevykazuje hydraulické vlastnosti. Jeho struktura úzce souvisí se strukturou korundu.

**Kalcium dialuminát** (CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je složkou některých vysoce hlinitých cementů a vykazuje pomalé, ale zřetelné reakce s vodou. Vyskytuje se v monoklinické krystalografické soustavě.

**Monokalcium aluminát** (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je hlavní složkou všech typů kalcium aluminátových cementů, která je hlavně zodpovědná za vlastnosti těchto pojiv. V téměř čisté formě může být připraven zahříváním ekvimolární směsi CaO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> okolo 800 °C. Vzniká také jako meziprodukt při vytváření ostatních kalcium aluminátových fází a to zejména jako C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. CA je monoklinický a pseudo-hexagonální. Vykazuje zřetelné hydraulické vlastnosti a reaguje rychle s vodou.

**Pentakalcium trialuminát** (5CaO.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je pravděpodobně rovnovážná fáze přísně binárního systému CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Může být připraven reakcí v pevné fázi z CA a C<sub>3</sub>A v suchých podmínkách. Při normální vlhkosti vzduchu se rychle rozkládá na C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> a CA. Jako C<sub>5</sub>A<sub>3</sub> je

stabilní pouze při absenci vlhkosti a kyslíku. Nemá praktické využití, kromě toho, že může rychle reagovat s vodou.

**Dodeca-kalcium heptaaluminát** ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) je běžnou, ale ve většině případů pouze menší složkou kalcium aluminátového cementu. Má kubickou mřížku.  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  vyrobený na vzduchu s normální vlhkostí vždy obsahuje malé množství vody, která se do jeho struktury dostane nahrazením  $\text{OH}^-$  iontů za  $\text{O}^{2-}$  ionty v jeho krystalické mřížce. Toto malé množství je nezbytné pro vytvoření stabilní struktury. Při zahřívání, se množství takto vázané vody zvyšuje až do teploty  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , při dalším zahřívání dochází k ztrátě takto vázané vody a při teplotě  $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$  se materiál taví téměř bezvodý. Maximální množství vody, které může být vázáno v rámci struktury  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  je okolo 1,3 %.  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  reaguje rychle s vodou a vykazuje zřetelné hydraulické vlastnosti.

**Terakalcium triamluminát** ( $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) může být připraven tepelnou dehydratací sloučeniny  $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}$  hydrotermálním procesem. Není složkou kalcium aluminátových cementů.

**Dikalcium aluminát** ( $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) může být připraven pouze za vysokoteplotních podmínek, nemá praktické uplatnění pro chemický průmysl.

**Trikalcium aluminát** ( $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) jedná se o obvyklou složku portlandského cementu, která není přítomna v kalcium aluminátovém cementu [2].

### 2.4.3 Vápenato-hlinité hydratované fáze

Následující vápenato-hlinité hydratované fáze mohou být vytvořeny jako produkty hydratace vápenato-hlinitanů.

**Monokalcium aluminát hydrát** ( $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) je hexagonální fáze s pravděpodobnou iontovou strukturou  $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_4]_6\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Většina vody ve struktuře je pouze volně vázána a její ztráta může začít při 80% relativní vlhkosti. Sloučenina také ztrácí vodu na zahřívání, a tato ztráta je doprovázena zhoršením krystalinity. Při  $200\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$  se materiál stává amorfním a při  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  se přeměňuje na monokalcium aluminát. DTA křivky se vyznačují dvěma exotermi, prvním při  $130\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$  spojeným se ztrátou molekul vody a dalším při  $290\text{-}310\text{ }^\circ\text{C}$  kdy dochází k dehydroxilaci. V případě, že voda nemůže snadno uniknout, tepelný rozklad  $\text{CAH}_{10}$  postupuje za vzniku  $\text{C}_3\text{AH}_6$  a gibbsitu ( $\text{AH}_3$ ).  $\text{CAH}_{10}$  je termodynamicky nestabilní na rozdíl od  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .

**Dikalcium aluminát hydrát** ( $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) jedná se o hexagonální fázi patřící mezi AFm fáze. Má vrstevnatou strukturu, kterou lze popsat vzorcem  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\cdot [\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ . Při sušení nebo zahřívání materiálu dochází k přeměně na hydráty s nižším obsahem vody, včetně  $\text{C}_2\text{AH}_5$ .  $\text{C}_2\text{AH}_8$  není termodynamicky stabilní, na rozdíl od  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .

**Trikalcium aluminát hydrát** ( $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) je jediná fáze v systému  $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{H}_2\text{O}$ , která je termodynamicky stabilní při běžné teplotě. Všechny ostatní kalcium aluminát hydráty vytvořené při hydrataci kalcium aluminátového cementu se nakonec přemění na  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Patří do skupiny hydrogarnetových fází, jejichž složení se může měnit v kompoziční oblasti ohraničené  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_3\text{FH}_6$ ,  $\text{C}_3\text{AS}_3$  a  $\text{C}_3\text{FS}_3$ .  $\text{C}_3\text{AH}_6$  je kubický a jeho struktura může být vyjádřena vzorcem  $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ . Během zahřívání přechází prvně na  $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H} + \text{CH}$  (okolo  $200\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ ) a nakonec na  $\text{C}_3\text{A}$  (přibližně  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Tetrakalcium aluminát hydrát** ( $4\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) jedná se o fázi, která může obsahovat proměnlivé množství krystalické vody v závislosti na relativní vlhkosti a teplotě. Forma s největším množstvím vody  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  je stabilní pouze pod  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti větší než 88 %. Při sušení anebo temperování přechází prvně na  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  následně na  $\text{C}_4\text{AH}_{11}$  a dokonce i na  $\text{C}_4\text{AH}_7$ . Strukturu  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  lze popsat vzorcem  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot \text{OH}$ . Tetrakalcium aluminát hydrát nepatří mezi hydratované fáze vytvořené hydratací kalcium aluminátového cementu, ačkoliv může být vytvořen hydratací trikalciem aluminátu jako složky portlandského cementu.

Kromě již výše zmíněných hydrátů dochází při hydrataci některých kalcium aluminátů také ve vzniku krystalického hydroxidu hlinitého nazývaného gibbsit nebo amorfních aluminát hydrátů ( $\text{AH}_x$ ) [2].

### 2.4.3 Hydratace hlinitanového cementu

Hydratační reakce hlinitanového cementu nejsou příliš citlivé na snížení teploty, ale jsou citlivé na teploty vyšší. Hlinitanový cement potřebuje k dokonalé hydrataci velké množství vody a celkové teplo hydratace se pohybuje v rozmezí 450 – 500 J/g, z čehož během prvních 24 hodin dojde k uvolnění 70 až 90 % (při 20°C), což je důvod, proč musí být hlinitanový cement dodatečně provlhcován, a to jakmile začne tuhnout. Dále se vyznačuje poměrně velkým výsledným smrštěním, v průměru to bývá 10 – 12 ml na 100 g cementu.

Hydrataci hlinitanového cementu vznikají v závislosti na teplotě, molárním poměru CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a na koncentraci Ca<sup>2+</sup> a Al<sup>3+</sup> iontů v kapalně fázi, různé druhy hydratovaných hlinitanů vápenatých, nejdůležitější jsou ty, které vznikají hydratací monolakcium aluminátu.

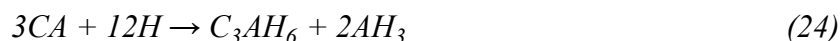
Při teplotách do 10 °C vzniká mechanismem přes roztok krystalický CAH<sub>10</sub> podle následující rovnice:



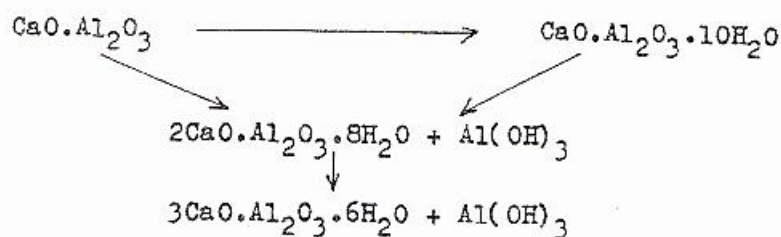
jehož tvorba je se vzrůstající teplotou potlačena na úkor vzniku C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> spolu s amorfním AH<sub>3</sub>,



tento proces probíhá přibližně do 27 °C. Vzniklé hydráty jsou ovšem metastabilní a proto se po určitém čase mechanismem tzv. *konverze* přeměňují na jediný termodynamicky stabilní produkt v systému CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, kterým je C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. Další možností vzniku C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> je hydratace s velkým množstvím vody při teplotách vyšších jak 30 °C.



Vznik C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> z CA vlivem konverzních reakcí ilustruje obr. 9.



**Obr. 9:** Mechanismus hydratace CA v hlinitanovém cementu [1].

Vzhledem k tomu, že nositelem vysokých počátečních pevností je CAH<sub>10</sub> dochází vlivem jeho konverze na stabilní C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> k poklesu pevnosti materiálu, což je z hlediska konstrukčních vlastností nežádoucí.

Jak již bylo řečeno na začátku, hlinitanový cement se vyznačuje velkým vývinem hydratačního tepla za velmi krátkou dobu, což sebou přináší úskalí související s možností zvýšení teploty betonu nad 25 - 30 °C, čímž dojde vlivem již zmiňované konverze k přeměně nestabilních hydrátů na stabilní C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> a AH<sub>3</sub>. Tato reakce je doprovázena velkými objemovými změnami, kdy se hexagonální CAH<sub>10</sub> (1,72 g/cm<sup>3</sup>) nebo C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> (1,72 g/cm<sup>3</sup>) transformuje na kubický C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (2,52 g/cm<sup>3</sup>) o menší hustotě, čímž dochází k menšímu vyplnění prostoru hydratačními produkty a ke vzniku pórů a trhlin.

Konverze je silně závislá na teplotě, při 5 °C může trvat několik let, zatímco nad asi 50 °C je tento proces prakticky okamžitý [1, 2, 3].

#### 2.4.4 Vlastnosti hlinitanového cementu

Charakteristické vlastnosti hlinitanového cementu lze shrnout následovně:

- Pomalé počáteční tuhnutí následované rychlým tvrdnutím. Hlinitanový cement po 12 až 24 hodinách získává pevnosti (50 MPa), kterých portlandský cement dosahuje až po 28 dnech. Po jednom dni dosahuje hlinitanový cement pevnosti v tlaku přibližně 60 – 80 MPa.
- Vysoké konečné pevnosti v tlaku, které dosahují 60 až 100 MPa. Pokles pevnosti zpravidla nastává po delší době.
- Rychlé uvolňování hydratačního tepla, které umožňuje pracovat i za mírného mrazu (použití do teploty  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ale může také vést k přehřátí masivních konstrukcí a tím k porušení hydratačního procesu a tuhnutí (vznik  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ).
- Odolnost vůči síranovým a uhličitým vodám, mořské vodě, díky ochrannému účinku gelu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Odolnost vůči alkalickým roztokům je nízká. V chemicky agresivním prostředí je odolnější než cement portlandský, jelikož neobsahuje složku  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- Odolnost ke zvýšeným a vysokým teplotám je tím vyšší, čím nižší je obsah  $\text{SiO}_2$  a vyšší obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (využívá se v žárobetonech).

Mezi nevýhody hlinitanového cementu patří vysoká cena a konverze hydratačních produktů na termodynamicky stálejší formy, které se vyznačují menším molárním objemem a právě kvůli zmenšení objemu se nesmí hlinitanový cement užívat na konstrukční účely [3, 18, 19].

#### 2.4.4 Využití hlinitanového cementu

Výroba hlinitanového cementu nedosahuje takového objemu jako u portlandského cementu, což je, jednak dáno jeho vyšší cenou, ale hlavně faktorem, že tento typ cementu se nesmí vzhledem k poklesu dlouhodobé pevnosti používat na velkoobjemové konstrukce. Díky svým specifickým vlastnostem se používá pouze pro speciální účely.

Hlinitanový cement je vhodný na havarijní opravy betonových konstrukcí a na nádrže síranové a minerální vody. Hlavní využití je na výrobu tzv. žárobetonů (směs hlinitanového cementu se žáruvzdornou výplní), které obsahují vyšší zastoupení  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tyto materiály jsou velmi významné, jelikož umožňují zhotovit monolitické vyzdívky pecí a opravu pecí bez přerušení provozu. Malé množství hlinitanového cementu (do obsahu 3 %) je možné použít jako urychlovač tuhnutí a tvrdnutí v portlandském cementu nebo pro přípravu speciálních rozpínavých cementů [1, 3, 19].

Stále vyšší nároky, které byly kladené na vlastnosti žárobetonů, vedly k vývoji speciálních cementů pouze pro tento účel. Příkladem takovýchto cementů jsou vysoce-hlinitanové cementy, které obsahují vysoký podíl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (70 - 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Hlavní složkou je monokalciium aluminát ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), monokalciium dialuminát ( $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) případně i  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Přičemž  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  zajišťuje počáteční pevnosti, zatímco  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  pevnosti konečné. Dalším typem hlinitanových cementů, jsou cementy s obsahem 6 - 13 hmot. %  $\text{MgO}$ . V takovémto systému vzniká 20 - 50 % spinelu  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , který nemá vlastnosti pojiva, ale umožňuje použití žárobetonu až do teploty  $1\ 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , jestliže je žáruvzdorná výplň rovněž dostatečně tepelně odolná (např. korund, spinel, periklas, chromit, apod.) [3].

Jednou z dalších aplikací je využití hlinitanového cementu v kompozitních systémech, jako jsou například MDF kompozity. V tomto případě se jedná se o anorganické cementové systémy se speciálními vlastnostmi, které mohou být získány kombinací hlinitanového cementu s jinými materiály. V takovýchto směsích hlinitanový cement, může buď tvořit hlavní složku, nebo může být přítomen jen v omezeném množství, za účelem úpravy vlastností daného pojiva. Takové systémy mohou být připraveny smícháním předem připravených suchých složek nebo přidáním složky do připravené mokré směsi [2].

## 2.5 Pojivové systémy AEEAC

Jedná se o pojivové systémy na bázi prvků alkalických zemin (AEEAC = Alkaline Earth Element Aluminate cement). Obecně lze tyto sloučeniny charakterizovat vzorcem  $MA_2O_4$ , kde  $M = Ca, Sr, a Ba$ . Strukturu tvoří trojrozměrná síť skládající se z tetraedrů  $AlO_4$  společně s dvojmocnými kationty prvků alkalických zemin. [20, 21]

### 2.5.1 Stroncium-hlinitanový cement

Jedná se o typ cementu, který lze připravit slinováním v pevné fázi při teplotě 1 500 °C. Jako vstupní surovina pro výrobu se využívá SrO nebo  $SrCO_3$ , který se mísí v určitém ekvimolárním poměru s  $Al_2O_3$ . Hlavními složkami toho cementu jsou monostroncium aluminát ( $SrO \cdot Al_2O_3$ ) a monostroncium hexaaluminát ( $SrO \cdot 6Al_2O_3$ ).

Hydratace probíhá relativně pomalu za vzniku  $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 7-10(H_2O)$ , které se v pozdější fázi přeměňují na produkty, kterými jsou  $6SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  a hydroxid hlinitý, tato transformace je doprovázena značnou ztrátou pevnosti. Jako nejlepší aplikační potenciál tohoto materiálu vzhledem k jeho složení a vlastnostem se jeví jeho použití do žáruvzdorných betonu použitelných při teplotě okolo 2000 °C [2, 22].

### 2.5.2 Barium-hlinitanový cement

Tento cement lze připravit slinováním v pevné fázi v teplotním rozmezí 1 400 - 1 500 °C. Základní surovinou pro výrobu je  $BaCO_3$ , který se mísí v určitém ekvimolárním poměru s  $Al_2O_3$ . Teplotu slinování lze snížit přidáním mineralizátoru, např. MgO. Hlavními složkami toho cementu je barium aluminát ( $BaO \cdot Al_2O_3$ ), v malém množství obsahuje také tribarium aluminát ( $3BaO \cdot Al_2O_3$ ) a barium hexaaluminát ( $BaO \cdot 6Al_2O_3$ ).

Hydratace probíhá velmi rychle, její rychlost a typ vznikajících produktů lze ovlivnit vodním součinitelem, nízký součinitel ( $w/c = 0,35$ ) poskytuje  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7(H_2O)$ , v případě vyššího obsahu vody vznikají  $3BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6(H_2O)$  s hydratovanými oxidy hliníku. Tento cement lze použít do žárohmot použitelných do teplot okolo 2000 °C. Ovšem jako nejužitečnější se jeví jeho použití jako absorbér radioaktivního a rentgenového záření [2, 22].

### 2.5.3 Systém AEEO – $Y_2O_3$ – $Al_2O_3$

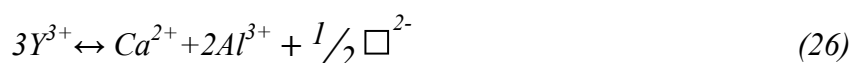
Fázové rovnováhy v soustavě  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$  studoval Richter a Göbbles [23] s využitím rovnovážného fázového digramu (Obr. 10) podle Udalov [24].

V binárním systému  $Y_2O_3-Al_2O_3$  jsou tři termodynamicky stabilní binární fáze: YAM ( $Y_4Al_2O_9$ ), YAP ( $YAlO_3$ ) a YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ). YAM fáze s CaO tvoří tuhé roztoky jejichž složení může být vyjádřeno vzorcem:



kde  $0 \leq x \leq 0,14$  (1 400 °C a 1 500 °C)

Mechanismus kompenzace náboje v průběhu substituce Y za Ca a Al lze vyjádřit vztahem:



V případě YAP je substituční mechanismus následující:



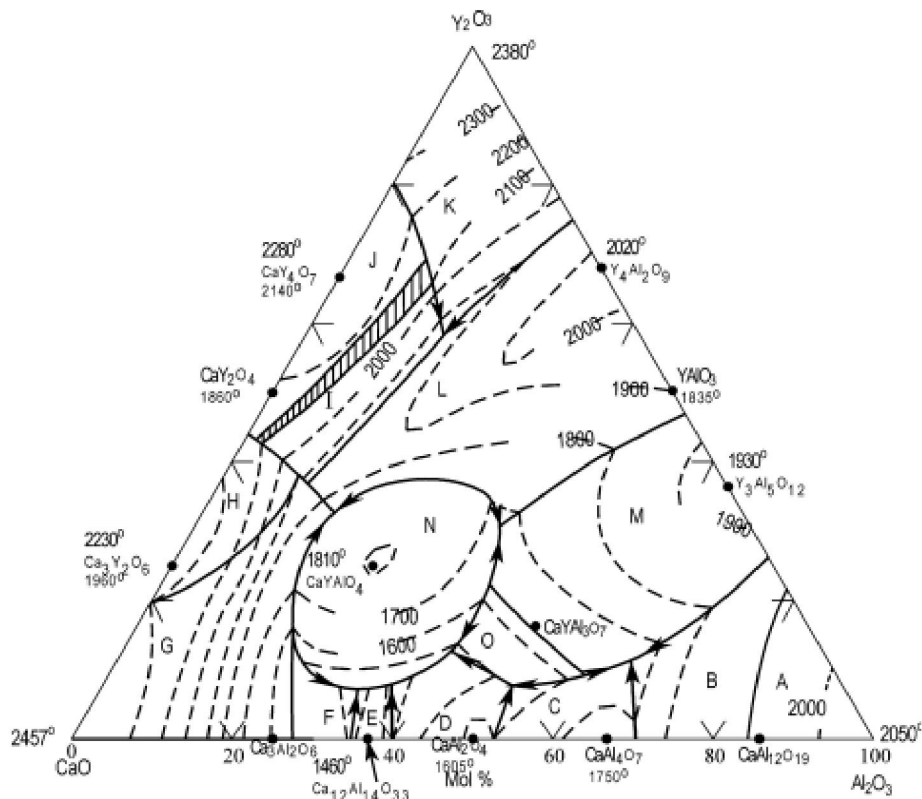
kde  $0 \leq x \leq 0,07$  (1 400 °C a 1 500 °C)

V obou případech (rov. 25-27) platí následující obecné substituční schéma:

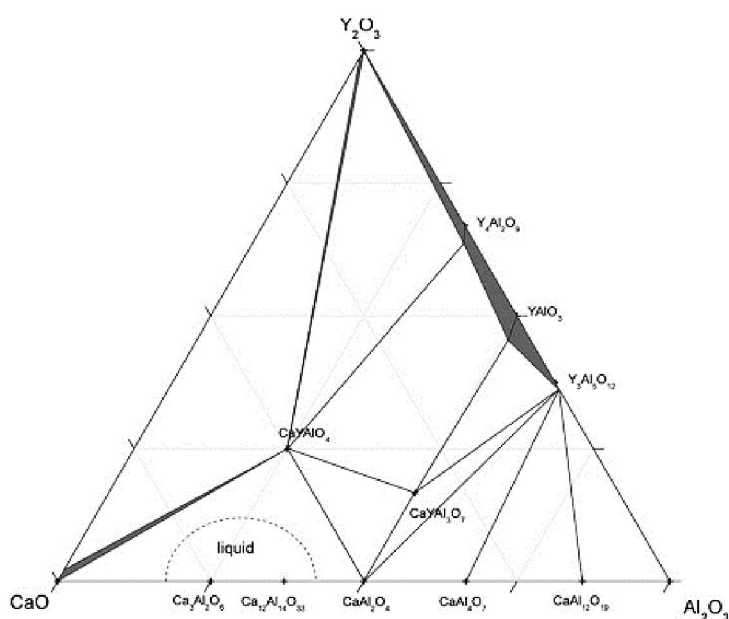




Stejným způsobem lze pak provést substituce Y za Al podle:  $Y^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$ . Přestože je tedy výměna  $Al^{3+}$  za  $Y^{3+}$  ve struktuře  $CaAl_2O_4$  možná, výpočet TD složení soustavy  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$  [23] v rozmezí 1 400 – 1 500 °C (obr. 10) není fáze  $CaY_2O_4$  stabilní. Z obr. 11 plyne, že v systému  $CaO-CaYAlO_4-Y_2O_3$  dochází pouze k tvorbě ternární fázi  $CaYAlO_4$ .



**Obr. 10:** Fázový diagram systému  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$  [24].



**Obr. 11:** Fázový diagram systému  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$  [23].

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této části diplomové práce je popsána příprava samotného pojivového systému a následné zkoušky a analýzy, které na něm byly provedeny.

#### 3.1 Příprava pojivového systému

Smísením jednotlivých složek v ekvimolárním poměru byly připraveny tři směsi vzorků (tab. 4). Každá směs byla zhomogenizována pomletím v kulovém mlýně s železnými mlecími tělesy tvaru koulí a poté vypálena v korundovém kelímku v superkantolové peci Clasic s řízenou atmosférou (Thermo Scientific), při teplotě 1350 °C v oxidační atmosféře (vzduch 10 L×min<sup>-1</sup>) po dobu 60 min s rychlostí ohřevu 2 °C×min<sup>-1</sup>.

**Tab. 4:** Složení vzorků pro přípravu pojivového systému.

Vzorek	Použité chemikálie			
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [g]	CaCO <sub>3</sub> [g]	SrCO <sub>3</sub> [g]	BaCO <sub>3</sub> [g]
CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	142,88	63,33	-	-
SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	109,84	-	71,81	-
BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	88,45	-	-	77,30

Takto vypálené vzorky byly ponechány vychladnout a pro účely dalších zkoušek a analýz pomlety na vibračním mlýnku HK 40 (Laboratory Equipment).

Výše popsaným způsobem se podařilo připravit pouze vzorky s označením SrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ale nebylo bohužel možné takto syntetizovat vzorek CaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Proto byla v případě tohoto vzorku provedena série výpalů při změnách podmínek, které ukazuje tab. 5.

**Tab. 5:** Podmínky jednotlivých výpalů vzorku CaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Číslo výpalu	Teplota	Čas	Mineralizátor
1	1 450 °C	60 min	-
2	1 350 °C	20 h	-
3	1 450 °C	20 h	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>

Bohužel ani změna podmínek nevedla s vzniku potřebné binární fáze CaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, protože jak bylo posléze zjištěno na základě článku, který uveřejnili Richter a Göbbles [23], tato fáze skutečně existuje, ovšem není možné ji syntetizovat, kvůli její termodynamické nestabilitě a jedinou stabilní fází v systému CaO-CaYAlO<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je CaYAlO<sub>4</sub> (obr. 11).

Na základě těchto informací bylo provedeno ověření existence fáze CaYAlO<sub>4</sub>, která byla připravena výpalem surovinové směsi obsahující Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Takto připravená směs byla pálena při teplotě 1 500 °C po dobu 24 hodin, přesné složení uvádí tab. 6.

**Tab. 6:** Složení surovinové směsi pro přípravu fáze CaYAlO<sub>4</sub>.

Chemikálie	Množství [g]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,31
CaCO <sub>3</sub>	32,12
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,13

### 3.2 Studium průběhu syntézy a hydratace

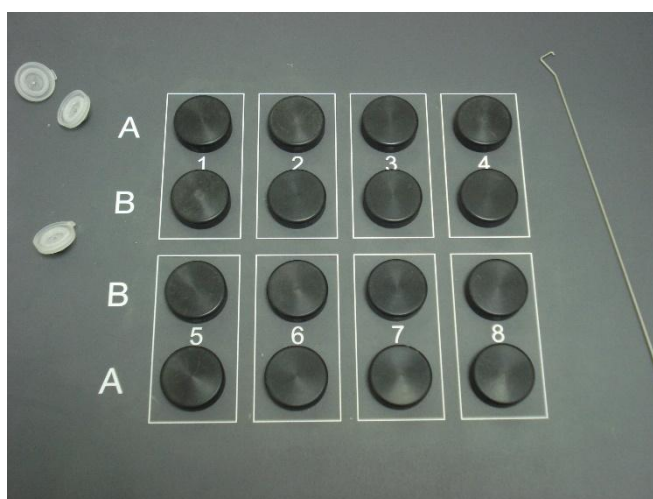
Pro měření průběhu hydratace jednotlivých vzorků (vzorky vypálené při teplotě 1 350 °C po dobu 60 min) a vzorku  $\text{CaYAlO}_4$  byl využit osmikanálový izotermální mikrokalorimetr TAM Air (TA Instruments). K vzorku o hmotnosti 2 g umístěného ve skleněné ampuli byl přidán  $1 \text{ cm}^{-3}$  destilované vody a takto připravená směs byla ponechána hydratovat při teplotě 25 °C. Složení jednotlivých vzorků připravených mísením směsí  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  a  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  zobrazuje tab. 7.

**Tab. 7:** Složení vzorků pro kalorimetrické stanovení.

Označení vzorku	Použité směsi	
	$\text{SrY}_2\text{O}_4$ [g]	$\text{BaY}_2\text{O}_4$ [g]
1	2,00	-
2	-	2,00
3	1,00	1,00
4	1,50	0,50
5	0,50	1,50



a)



b)

**Obr. 12:** Osmikanálový izotermální mikrokalorimetr TAM Air (a) a pohled na horní kryt s označením jednotlivých komor pro vzorky (b).

### 3.3 Experimentální techniky

Vlastnosti pojivového systému byly vyhodnoceny s použitím skenovací elektronové mikroskopie (SEM), kvantitativní práškové rentgenové difrakční analýzy (XRD), termické analýzy (simultánní TG-DTA a EGA), žárově mikroskopického stanovení (ŽM) a infračervené spektroskopie (IR).

### 3.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Studium struktury povrchu jednotlivých vzorků bylo mapováno s použitím skenovacího elektronového mikroskopu EVO LS 10 (ZEISS).



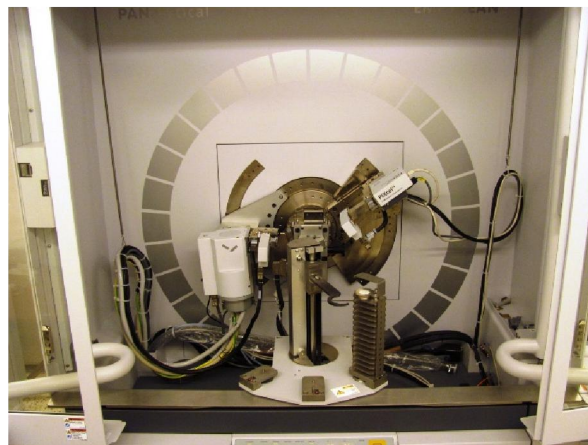
*Obr. 13: Skenovací elektronový mikroskop EVO LS 10 (ZEISS).*

### 3.3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Stanovení kvantitativního fázového složení jednotlivých vzorků bylo provedeno s použitím práškové rentgenové difrakční analýzy (X'pertEmpyrean, PANalytical) s  $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$  katodou s použitím budícího napětí 40 kV a proudu 40 mA.



*a)*



*b)*

*Obr. 14: Přístroj X'pertEmpyrean použitý pro stanovení fázové složení vzorků (a) a pohled na goniometr se zásobníkem vzorků (b).*

### 3.3.3 Simultánní TG-DTA a EGA

Termické stanovení, které zahrnuje termogravimetrickou analýzu (TGA), diferenční termickou analýzu (DTA) a termickou analýzu s detekcí uvolněných plynů (EGA) bylo provedeno s použitím termického analyzátoru SDT Q600 (TA Instruments), který propojuje vyhřívanou kapilárou (200 °C) s měřicí celou IR spektrometru (iS10, Thermo Scientific).

50 mg vzorku bylo naváženo do Pt kelímku, který byl zahříván rychlostí  $10\text{ °C}\times\text{min}^{-1}$  v oxidační atmosféře (vzduch bez  $\text{CO}_2$  bez a vodní páry, 100 ml/min). Plynné produkty rozkladu jsou vyhřívanou kapilárou unášeny do měřicí cely IČ spektrometru, kde bylo analyzováno jeho složení.

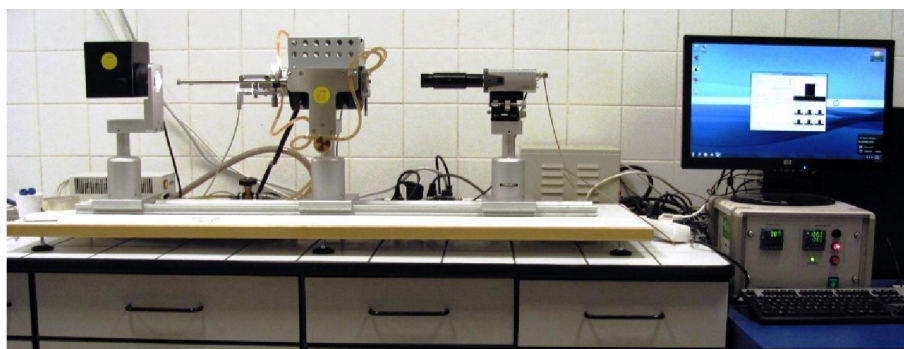


- 1) IR spektrometr (iS10)
  - 2) Vyhřívaná měřicí cela
  - 3) Vyhřívaná kapilára
  - 4) TG-DTA (SDT Q600)
  - 5) Pec
  - 6) Váhy (horizontální)
- Regulace průtoků:
- 7) Vzduch - proplach IR
  - 8) Vzduch - chlazení DTA
  - 9) Argon - proplach DTA
  - 10) Vzduch - proplach DTA

**Obr. 15:** IR spektrometr iS10 (Thermo Scientific) a TG-DTA SDT Q600 (TA Instruments).

### 3.3.4 Žárová mikroskopie (ŽM)

Pomocí ručního lisu bylo vytvarováno zkušební tělíčko ve tvaru válečku o výšce 3 mm a průměru podstavy 1 mm, které bylo umístěno na korundový substrát a po vložení do žárového mikroskopu EM201 (Leitz) zahříváno rychlostí  $5\text{ °C}\times\text{min}^{-1}$  na teplotu 1 600 °C ve statické atmosféře.



**Obr. 16:** Žárový mikroskop EM201 (Leitz)

Na základě fotografického záznamu jsou pak vyhodnocovány definované teplotní body:

- 1) Bod sintrace (slnutí) – dochází ke smrštění, aniž se zaoblí hrany zkušebního tělíška.
- 2) Bod měknutí – zaoblují se hrany zkušebního tělíška nebo dochází k puknutí.
- 3) Bod polokoule – tvar kapky, nyní vzorek zaujme tvar polokoule.
- 4) Bod tečení – teplota, při které výška zkušebního tělíška poklesne na jednu třetinu původní výšky.



K těmto bodům se někdy přidává i tzv. bod koule, který je charakterizován zaoblením profilu zkušebního tělíska.

Závislost relativní změny výšky ( $\Delta h$ ) na teplotě (rovnice 25) se označuje jako křivka žárové mikroskopická (ŽMK).

$$\Delta h = \frac{h_i - h_0}{h_0} \cdot 100\% \quad (25)$$

Proložením lineárních úseků se získají jednotlivé teploty. (počátku smršťování, počátku slinování, konce slinování a počátku deformace).

### 3.3.5 Infračervená spektroskopie (IR)

Na analytických vahách bylo naváženo 500 mg bromidu draselného a 5 mg vzorku. Směs byla rozetřena a zhomogenizována v achátové třecí misce. Dále bylo odebráno 120 mg směsi, ze které byla připravena tableta lisováním na ručním lisu při tlaku 40 kN a poté 80 kN po dobu 1 minuty.

Takto vytvořené tablety byly zanalyzovány pomocí infračerveného spektrometru iS10 (Thermo Scientific) za použití metody FTIR, při počtu 128 skenů s rozlišením  $8 \text{ cm}^{-1}$  v atmosféře vzduchu bez vodních par a oxidu uhličitého.



*Obr. 17: IR spektrometr iS10 (Thermo Scientific).*

### 3.3.6 Laserová analýza velikosti částic

Pro účely stanovení velikosti částic vzorků směsí připravených výpalem při teplotě  $1350 \text{ °C}$  po dobu 20 h byl využit laserový difrakční analyzátor velikosti částic HELOS KR (SYMPATEC).



*Obr. 18: Laserový difrakční analyzátor HELOS KR (SYMPATEC).*

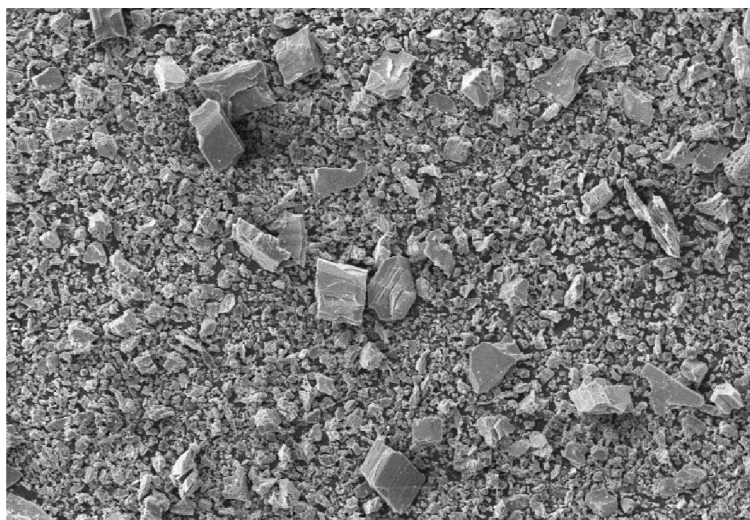
## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Průběh syntézy

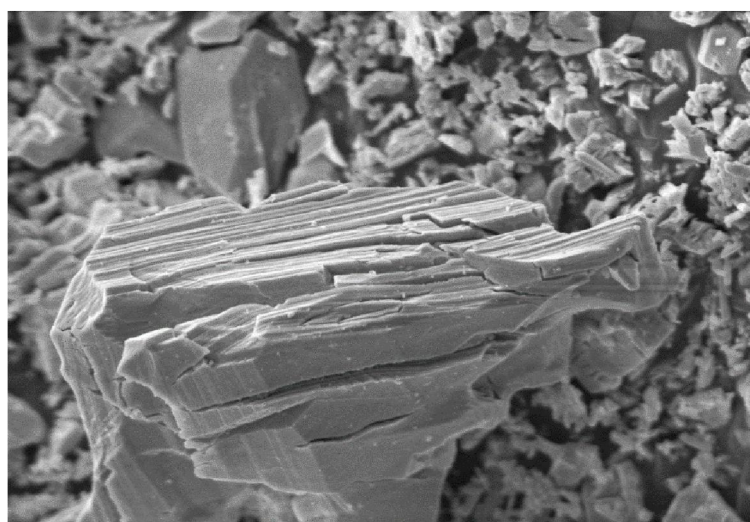
Textura povrchu jednotlivých vzorků byla mapována za pomoci metody skenovací elektronové mikroskopie (SEM), kvantitativní fázové složení vypálených směsí bylo stanoveno s použitím práškové rentgenové difrakční analýzy (XRD), termické chování surových směsí bylo zjištěno metodami termické analýzy (simultánní TG-DTA a EGA) a metodou žárové mikroskopie (ŽM), pro strukturní identifikaci jednotlivých vzorků byla také použita metoda infračervené spektroskopie (IR).

#### 4.1.1 Skenovací elektronová mikroskopie

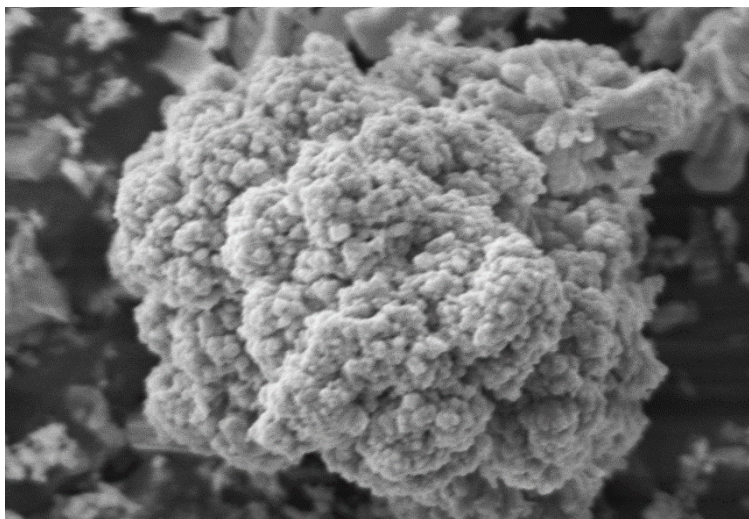
Ze získaných snímků je patrné, že ve všech nepálených vzorcích se i po rozemletí vyskytují relativně velké hranaté částice  $Y_2O_3$  (obr. 19) vyznačující se charakteristickou skladbou jednotlivých vrstev (obr. 20), které doplňují nepravidelné částice vzniklého  $MY_2O_4$  (kde  $M = Ca, Sr$  a  $Ba$ ), jak můžeme vidět například na obr. 19 a v detailu na obr. 21.



**Obr. 19:** Vzorek  $CaY_2O_4$  před výpalem při zvětšení 1 000x krát.

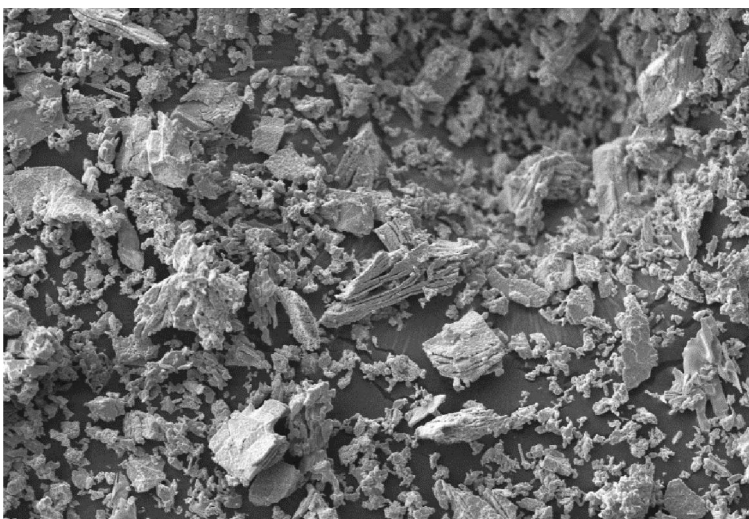


**Obr. 20:** Částice  $Y_2O_3$  v nevypálené směsi  $BaY_2O_4$  při zvětšení 5 000x krát.

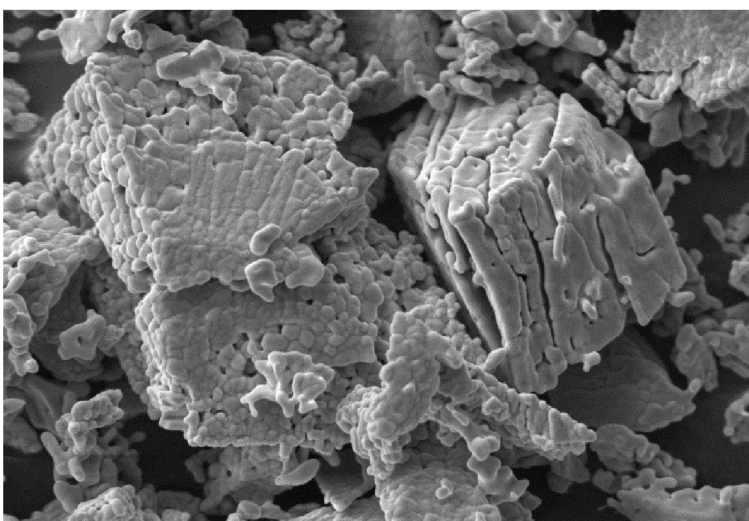


**Obr. 21:** Částice  $SrY_2O_4$  při zvětšení 10 000x krát.

Pokud porovnáme vzorky vypálené při teplotách 1 350 a 1 450 °C, zjistíme, že společným rysem je vznik velkého množství  $MY_2O_4$ , jak dokládají výsledky rentgenové difrakční analýzy (Tab. 8 a 9), který vzniká reakcí v pevné fázi mezi příslušným uhličitanem a  $Y_2O_3$ , jak můžeme vidět na obr. 22,24 a v detailu na obr. 23,25. Tvar částic odpovídá pseudomorfózám po oxidu yttritím, přičemž v textuře jejich povrchu jsou rozlišitelná zrna nově tvořeného  $MY_2O_4$ .

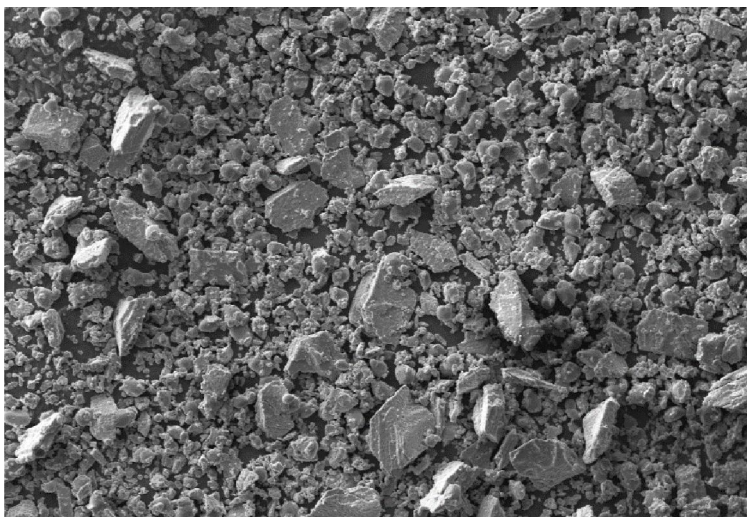


**Obr. 22:** Vzorek  $BaY_2O_4$  pálený na teplotu 1 350 °C při zvětšení 1 000x krát.

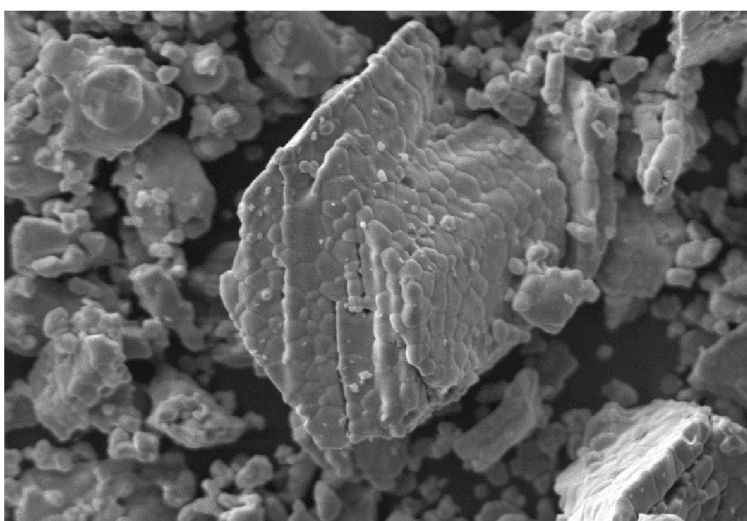


**Obr. 23:** Vzorek  $SrY_2O_4$  pálený na teplotu 1 350 °C při zvětšení 5 000x krát.



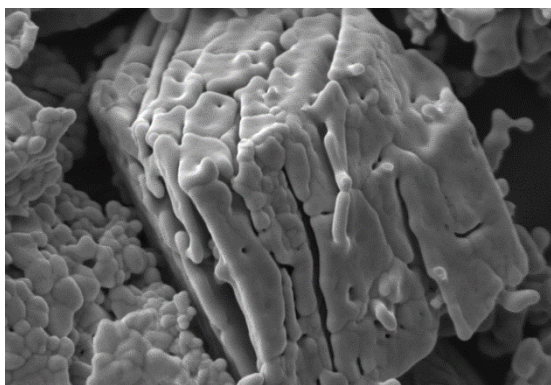


**Obr. 24:** Vzorek  $\text{CaY}_2\text{O}_4$  pálený na teplotu  $1\ 450\ ^\circ\text{C}$  při zvětšení  $1\ 000\times$  krát.

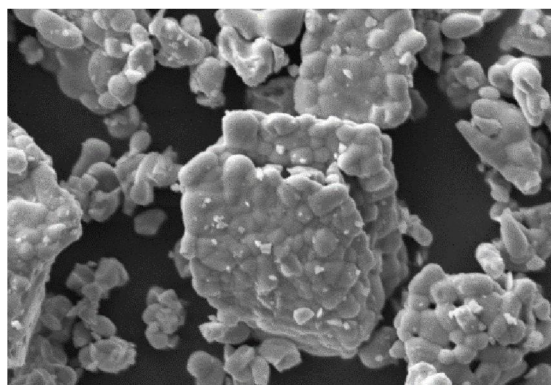


**Obr. 25:** Vzorek  $\text{CaY}_2\text{O}_4$  pálený na teplotu  $1\ 450\ ^\circ\text{C}$  při zvětšení  $5\ 000\times$  krát.

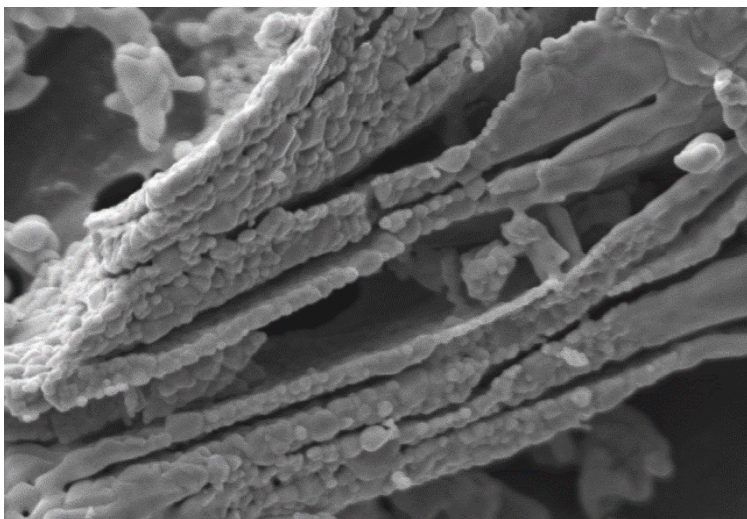
Vzorky pálené při teplotě  $1\ 350\ ^\circ\text{C}$  se od vzorků vypálených při  $1\ 450\ ^\circ\text{C}$  odlišují strukturou zbylého  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , u kterého při teplotě  $1\ 350\ ^\circ\text{C}$  dochází vlivem objemových změn k výrazné delaminaci za vzniku oddělených vrstev (obr. 28), zatímco při vyšší teplotě se slinováním vytváří kompaktní uzavřené útvary (obr. 29). Rozdílná je také velikost vznikajících částic  $\text{MY}_2\text{O}_4$  na povrchu  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , která se s vyšší teplotou výpalu zvětšuje, pro  $1\ 350\ ^\circ\text{C}$  dosahuje přibližně velikosti  $1\ \mu\text{m}$  (obr. 26) a  $2\ \mu\text{m}$  při teplotě  $1\ 450\ ^\circ\text{C}$  (obr. 27).



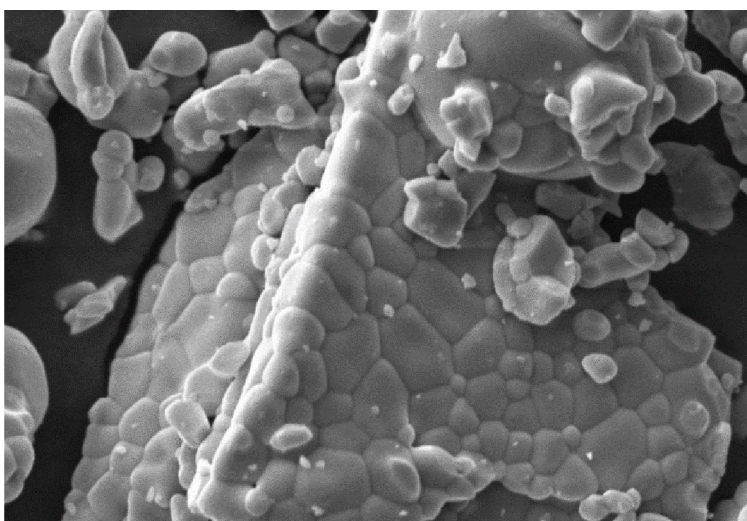
**Obr. 26:** Detail částic  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  na povrchu  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , výpal při  $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ , zvětšeno  $10\ 000\times$  krát.



**Obr. 27:** Detail částic  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  na povrchu  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , výpal při  $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ , zvětšeno  $10\ 000\times$  krát.

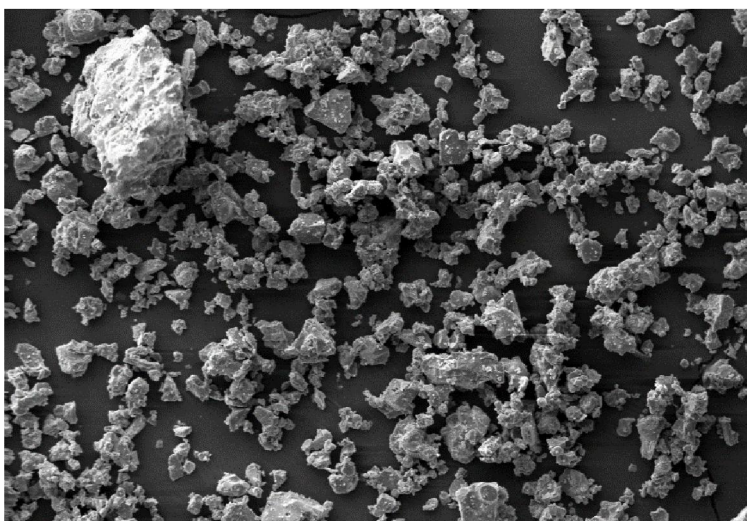


**Obr. 28:** Detail částice  $Y_2O_3$  ve vzorku  $BaY_2O_4$  vypáleného při teplotě  $1\ 350\ ^\circ C$ , zvětšeno  $10\ 000x$  krát.



**Obr. 29:** Detail částice  $Y_2O_3$  ve vzorku  $CaY_2O_4$  vypáleného při teplotě  $1\ 450\ ^\circ C$ , zvětšeno  $10\ 000x$  krát.

Textura povrchu vzorku  $CaYAlO_4$  je zobrazena na obr. 30, ze snímku je patrné, že se zde vyskytuje velké rozpětí velikosti částic, a to od jednotek až po stovky  $\mu m$ , mnohem lépe je tento velikostní rozdíl patrný při menším zvětšení na obr. 31.



**Obr. 30:** Snímek povrchu vzorku  $CaYAlO_4$ , zvětšeno  $1\ 000x$  krát.

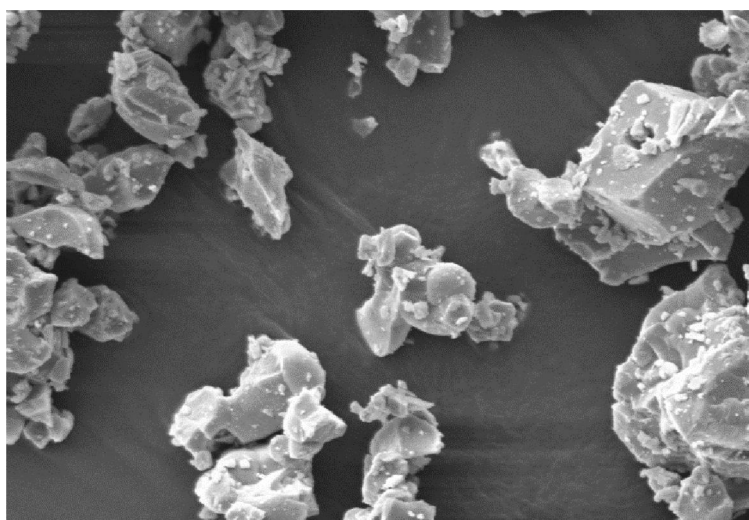
Kromě velkého množství aglomerátů vzniklých výpalem surovinové složky reakcí v pevné fázi se zde stejně jako v případě  $Y_2O_3$  u vzorků  $SrY_2O_4$  a  $BaY_2O_4$  nachází prostorově



uspořádané částice, které v tomto případě vytvářejí krychlové útvary (obr. 32), které by mohli na základě výsledků XRD příslušet fázi  $\text{CaYAlO}_4$  nebo  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$ .



**Obr. 31:** Snímek povrchu vzorku  $\text{CaYAlO}_4$ , zvětšeno 100x krát.



**Obr. 32:** Snímek povrchu vzorku  $\text{CaYAlO}_4$ , zvětšeno 10 000x krát.

#### 4.1.2 Rentgenová difrakční analýza

Z výsledků rentgenové difrakční analýzy vzorků pálených na teplotu 1 350 °C (tab. 8) vyplývá, nejlepšími hodnotami bylo dosaženo při výpalu vzorku skládajícího ho se z ekvimolární směsi  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $\text{SrCO}_3$  (tab. 4), u kterého došlo k úplné přeměně na produkt  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ .

Opačná situace nastává u vzorku složeného z  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $\text{CaCO}_3$ , kde je patrné, že doba výpalu je nedostačující k vzniku produktu  $\text{CaY}_2\text{O}_4$ , neboť výsledkem reakcí, které zde za dobu 60 min proběhnou je přítomnost majoritního množství  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a minoritního  $\text{CaO}$  vzniklého z tepelného rozkladu uhličitanu vápenatého (obr. 33), proto bylo vyzkoušeno přepálit tento vzorek při stejné teplotě po dobu 20 hodin.

V případě směsi tvořené  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $\text{BaCO}_3$  dochází vlivem výpalu k vzniku majoritní fáze  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ , minoritními fázemi, které ji doplňují, jsou  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  a zbytkový nezreagovaný  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

**Tab. 8:** Výsledky XRD analýzy vzorků pálených při teplotě 1 350 °C po dobu 60 min.

Fáze	Chemické složení [%]	Vzorek		
		$\text{CaY}_2\text{O}_4$	$\text{SrY}_2\text{O}_4$	$\text{BaY}_2\text{O}_4$

Oxid yttritý	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	-	3
Oxid vápenatý	CaO	20	-	-
SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	100	-
BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	95
Ba <sub>3</sub> Y <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Ba <sub>3</sub> Y <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	-	-	2

V případě vzorků vypálených za teploty 1 450 °C (tab. 9) je situace velice podobná jako při výpalu při teplotě o 100 °C nižší, opět zde vznikají v majoritních množstvích SrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, nedochází k vzniku CaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, místo kterého dochází k výskytu nezreagovaného Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a CaO z rozkladu CaCO<sub>3</sub> (Obr. 33). Navíc si lze povšimnout, že teplota výpalu 1 450 °C negativně ovlivňuje množství vznikajících majoritních fází směrem k nižším hodnotám.

**Tab. 9:** Výsledky XRD analýzy vzorků pálených při teplotě 1 450 °C po dobu 60 min.

Fáze	Chemické složení [%]	Vzorek		
		CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Oxid yttritý	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77	3	3
Oxid vápenatý	CaO	23	-	-
SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	97	-
BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	69
Ba <sub>3</sub> Y <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Ba <sub>3</sub> Y <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	-	-	18

Jak již bylo zmíněno výše, z důvodu špatné reaktivity složek směsi CaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> byly provedeny další výpaly jednotlivých vzorků při podmínkách 1 350 °C po dobu 20 hodin a v druhém případě při teplotě 1 450 °C, době 20h a použití 1 hm. % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> jako mineralizátoru.

Získané výsledky shrnuje tab. 10, ze které je patrné, že ani delší doba výpalu nemá pozitivní vliv na reaktivitu jednotlivých složek vzorků CaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a CaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - směs (tvořená smísením vzorků CaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vypálených při teplotách 1 350 a 1 450 °C po shodnou dobu 60 min) a výslednými produkty v těchto případech jsou opět CaO a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tab. 10:** Výsledky XRD analýzy vzorků pálených při teplotě 1 350 °C po dobu 20 hodin a při teplotě 1 450 °C po dobu 20 h s obsahem 1 hm. % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Fáze	Chemické složení [%]	Vzorek			
		CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (směs)	CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (směs)
Oxid yttritý	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76	77	75	73
Oxid vápenatý	CaO	24	23	25	27

Vysvětlivky: Data uvedená kurzívou přísluší výpalu při teplotě 1 450 °C po dobu 20 h s příměsí 1 hm. % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Výsledky rentgenové difrakční analýzy přípravy fáze CaYAlO<sub>4</sub> zobrazuje tab. 11, ze které je vidět, že tuto fázi lze skutečně na základě informací čerpaných z odborných zdrojů připravit [23].

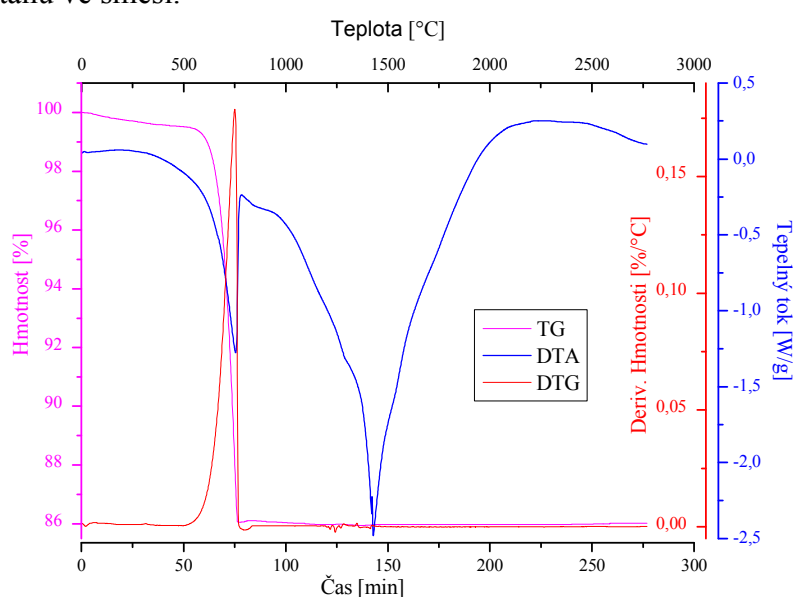
Kromě této fáze, která vzniká, jako majoritní produkt se zde objevují tři další minoritní produkty, z nichž nejvýznamnější zastoupení má nově vzniklá fáze CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> a zbytkový nezreagovaný Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z původní surovinové směsi.

**Tab. 11:** Výsledky XRD analýzy přípravy fáze CaYAlO<sub>4</sub>.

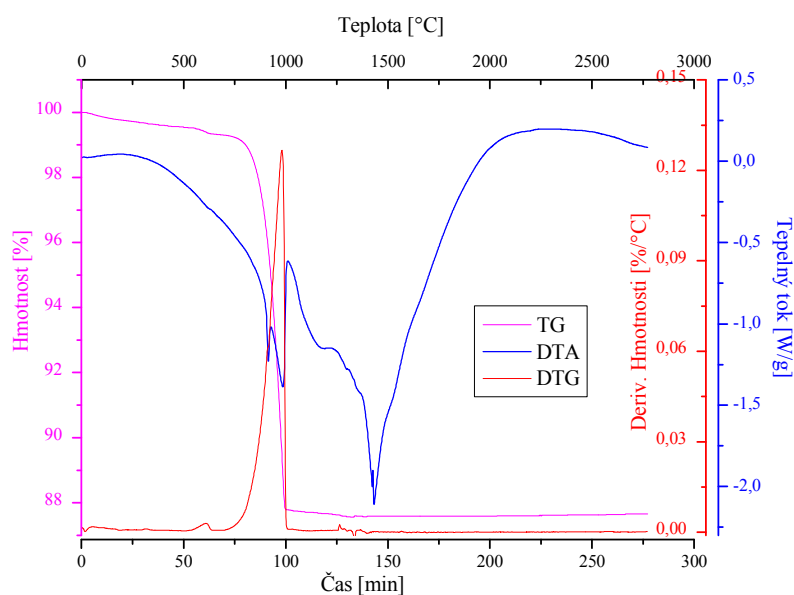
Fáze	Chemické složení	[%]
CaYAlO <sub>4</sub>	CaYAlO <sub>4</sub>	64
Oxid vápenatý	CaO	7
Oxid yttritý	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
CaYAl <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	CaYAl <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	15

#### 4.1.3 Simultánní TG-DTA a EGA

U všech tří vzorků docházelo k intenzivnímu vývoji CO<sub>2</sub>, který byl iniciován rozkladem příslušného uhličitanu ve směsi.

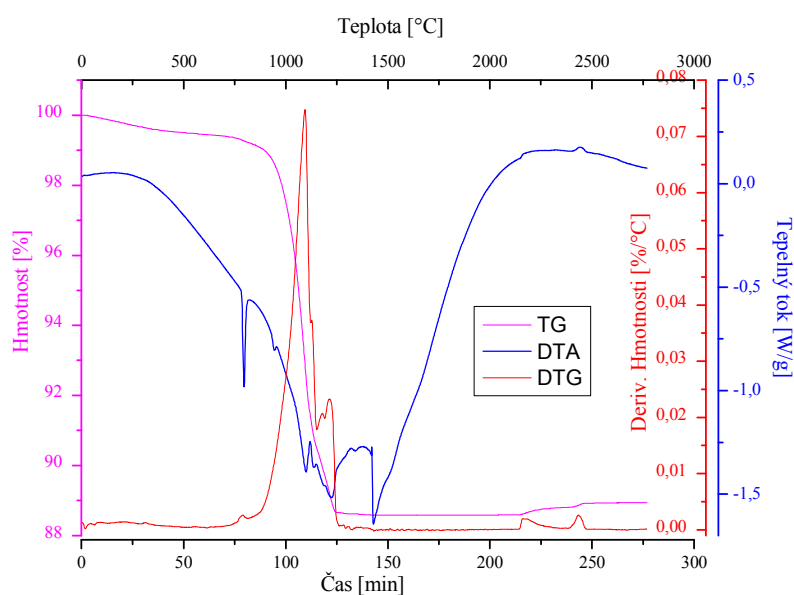
**Obr. 33:** Křivka záznamu TG-DTA vzorku CaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

V případě vzorku CaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dochází k tomuto rozkladu v teplotním rozmezí od 707 °C do 782 °C (obr. 33), což potvrzuje rovněž záznam z EGA (obr. 36), na kterém se v této teplotní oblasti objevuje výrazný exotermický pík příslušící již zmíněnému uvolňujícímu se oxidu uhličitému s maximem dosahujícím při teplotě 771 °C. Pokles hmotnosti pozorovatelný na TG křivce spojený s rozkladem CaCO<sub>3</sub> činil 13,86 %.



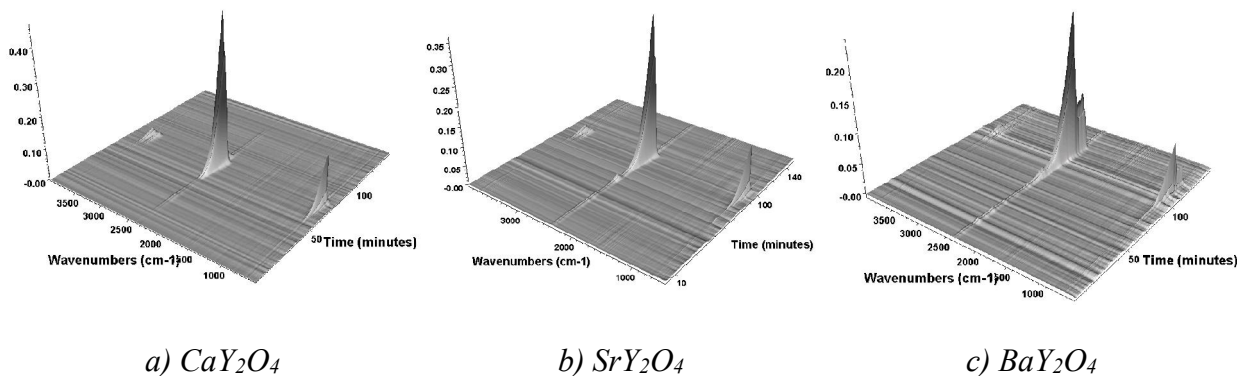
**Obr. 34:** Křivka záznamu TG-DTA vzorku  $SrY_2O_4$ .

Vzorek  $SrY_2O_4$  (obr. 34) se vyznačoval, kromě již zmíněného rozkladu uhličitanu, který nastává v teplotním rozmezí od 863 °C do 1017 °C a s ním spojeným vývojem  $CO_2$  s maximem koncentrace tohoto vznikajícího plynu při teplotě 998 °C, transformační přeměnou z modifikace  $\alpha$  na  $\beta$  při teplotě 932 °C. Pokles hmotnosti viditelný na TG křivce spojený s rozkladem  $SrCO_3$  činil v tomto případě 11,59 %.



**Obr. 35:** Křivka záznamu TG-DTA vzorku  $BaY_2O_4$ .

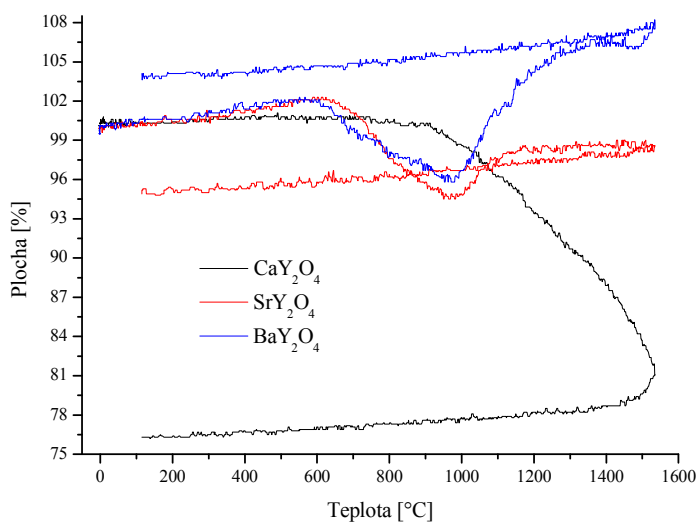
U vzorku  $BaY_2O_4$  (obr. 35) docházelo k rozkladu uhličitanu v rozmezí teplot od 756 °C do 1 139 °C s maximální koncentrací vznikajícího  $CO_2$  při 1 123 °C, dále se zde stejně jako u  $SrY_2O_4$  vyskytly transformační přeměny. První modifikační přeměna byla zaznamenána při teplotě 817 °C, při přechodu z  $\alpha$  na  $\beta$  modifikaci, která se následně při 976 °C transformovala na  $\gamma$  modifikaci. Pokles hmotnosti, který je na TG křivce spojený s rozkladem  $BaCO_3$  dosáhl hodnoty 11,26 %.



**Obr. 36:** EGA záznamy jednotlivých vzorků.

#### 4.1.4 Žárová mikroskopie

Z průběhu žárově-mikroskopické zkoušky provedené do teploty 1 600 °C (obr. 37) je patrné, že u vzorků  $SrY_2O_4$  a  $BaY_2O_4$  dochází k rozkladu uhličitanu spojeného s kontrakcí zkušebního tělíska, který probíhá na intervalu teplot od 600 °C do 1 000 °C. Vznikající  $M_3Y$  a následně  $MY$  (kde  $M = SrO_2$  a  $BaO_2$ ;  $Y = Y_2O_3$ ) je doprovázený expanzí, která je vyšší u  $BaY_2O_4$ . Tato expanze probíhá do teploty 1 100 °C ( $SrY_2O_4$ ) a 1 250 °C ( $BaY_2O_4$ ). Vzorek  $BaY_2O_4$  má po výpalu větší plochu (expanduje) než před výpalem.



**Obr. 37:** Žárově mikroskopické křivky jednotlivých vzorků.

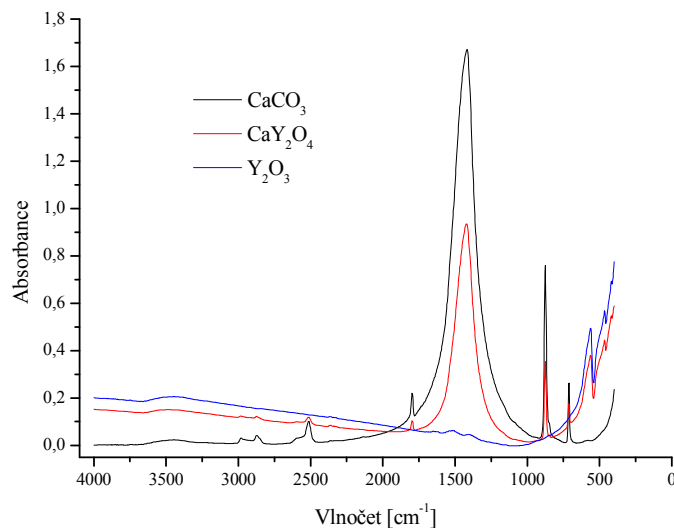
Plocha zkušebního tělíska vyrobeného ze směsi přípravu  $CaY_2O_4$  začíná klesat od 700 °C rozkladem uhličitanu na  $CaO$  a  $CO_2$ .

Porovnáním jednotlivých žárově-mikroskopických křivek zjistíme, že, největší smrštění vykazuje surovina pro přípravu  $CaY_2O_4$ . Podle této změny je možné vzorky seřadit následovně:  $CaY_2O_4$  (22 %) >  $SrY_2O_4$  (8 %) >>  $BaY_2O_4$  (6 %).

Při opětovném poklesu teploty se všechny připravené vzorky chovají tak, že jejich plocha klesá lineárně s teplotou. Přičemž nejvíce je tento jev patrný u vzorku  $BaY_2O_4$  a nejméně u  $SrY_2O_4$ .

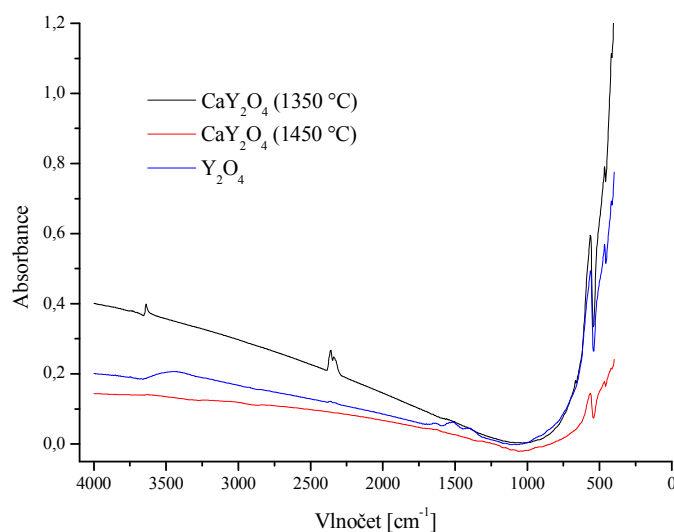
#### 4.1.5 Infračervená spektroskopie

V získaných infračervených spektrech všech vzorků je patrný rozdíl mezi surovými (nevypálenými) směsí a směsí, které prošly výpalem. Spektra nevypálených vzorků obsahují charakteristické pásy v oblastech okolo vlnočtů  $1\,415$ ,  $1\,063$ ,  $880$  a  $680\text{ cm}^{-1}$  patřící  $\text{CO}_3^{2-}$  iontům příslušných uhličitánů [27]. Dále se ve většině spekter vyskytuje nepatrné množství vody v okolí  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  a  $\text{CO}_2$  v oblasti kolem  $2\,500$  recipročných centimetrů, které se do vzorků dostali během měření z okolního prostředí.



**Obr. 38:** IR spektra surové směsi  $\text{CaY}_2\text{O}_4$  a jejích základních složek.

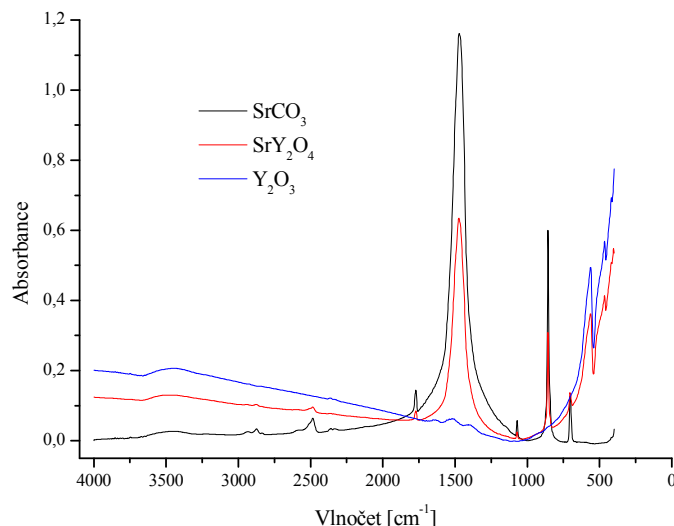
Srovnáním spektra surové směsi vzorku  $\text{CaY}_2\text{O}_4$  s jeho základními komponentami (Obr. 38), vidíme, že spektru jednoznačně dominuje série pásů patřící uhličitánu vápenatému při hodnotách  $1\,798$ ,  $1\,420$ ,  $874$  a  $711\text{ cm}^{-1}$ . Dále si zde můžeme povšimnout přítomnosti  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , který reprezentuje dvojice pásů v oblasti okolo  $500$  recipročných centimetrů, konkrétně se jedná o hodnoty  $562$  a  $465\text{ cm}^{-1}$ .



**Obr. 39:** IR spektrum vzorku  $\text{CaY}_2\text{O}_4$  páleného při různých teplotách a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

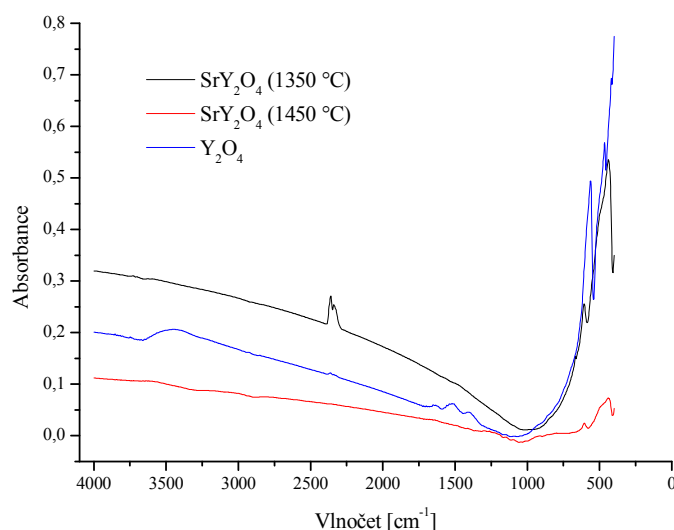


Spektra pálených vzorků  $\text{CaY}_2\text{O}_4$  zobrazuje obr. 39, z kterého je patrné, že rozdílná teplota výpalu nemá žádný vliv na výsledné IR spektrum páleného vzorku, neboť k rozkladu  $\text{CaCO}_3$  přítomného v surové směsi dochází při výrazně nižší teplotě (obr. 33) než je právě zvolená maximální teplota výpalu. Jedinou komponentou, která se ve spektru vzorku vyskytuje i po výpalu je nepatrné množství čistého  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , zaznamenaného při hodnotách  $563$  a  $463\text{ cm}^{-1}$ .



**Obr. 40:** IR spektra surové směsi  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  a jejich základních složek.

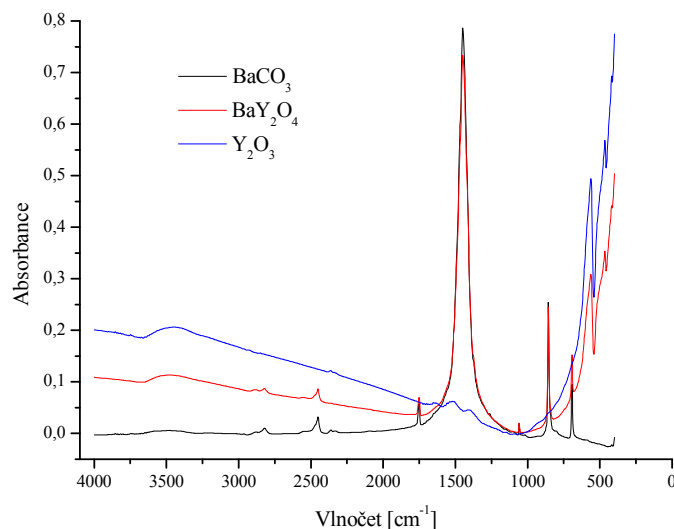
U nepálené směsi vzorku  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  (Obr. 40), stejně jako v případě  $\text{CaY}_2\text{O}_4$ , má v získaném spektru dominantní pozici zaznamenaná série pásů patřící příslušnému uhličitanu a to v tomto případě  $\text{SrCO}_3$  konkrétně při hodnotách  $1\,770$ ,  $1\,472$ ,  $1\,070$ ,  $856$  a  $703$  recipročných centimetrů. Rovněž se zde také vyskytuje druhá základní komponenta směsi, kterou je  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , kterou reprezentuje dvojice pásů na hodnotách  $561$  a  $465\text{ cm}^{-1}$ .



**Obr. 41:** IR spektrum vzorku  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  páleného při různých teplotách a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

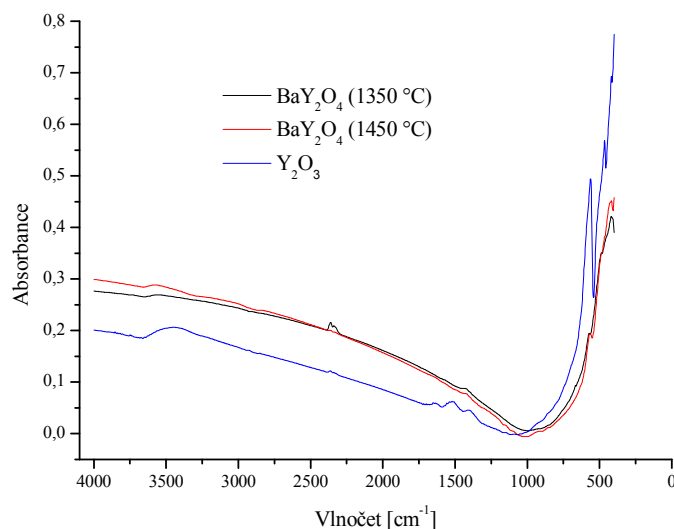
U vzorků  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ , které prošli výpalem (Obr. 41) je situace stejná jako v případě  $\text{CaY}_2\text{O}_4$ , tzn., že teplota výpalu nemá vliv na výsledné IR spektrum, není zde přítomen konkrétní uhličitan, který se vlivem výpalu rozkládá (Obr. 34) a jedinou základní

komponentou, která se zde vyskytuje je ve zbytkovém množství  $Y_2O_3$ , zaznamenaný při 606 a 437 reciprokých centimetrech.



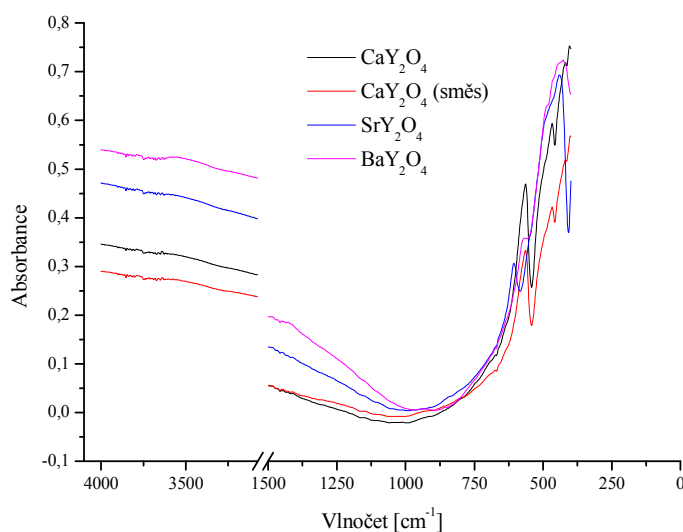
**Obr. 42:** IR spektra surové směsi  $BaY_2O_4$  a jejich základních složek.

Spektrum nepálené směsi  $BaY_2O_4$  (Obr. 42) se stejně jako v předchozích dvou případech vyznačuje majoritní přítomností sérií pásů patřící, v tomto případě uhličitanu barnatému a to při hodnotách 1 750, 1 448, 1 058, 854 a 692  $cm^{-1}$  dále se tu rovněž nachází  $Y_2O_3$ , charakterizován dvojicí při 562 a 465 reciprokých centimetrech.



**Obr. 43:** IR spektrum vzorku  $BaY_2O_4$  páleného při různých teplotách a  $Y_2O_3$ .

U pálených vzorků  $BaY_2O_4$  (Obr. 43) je situace velice podobná jako v předchozích dvou případech. Vlivem výpalu se rozkládá BaCO<sub>3</sub> (Obr. 35) a jedinou komponentou, která ve zbytkovém množství zůstává přítomna i po výpalu je  $Y_2O_3$  zaznamenaný ve spektru pásem při 420 reciprokých centimetrech.



**Obr. 44:** IR spektrum vzorků pálených při teplotě 1 350 °C po dobu 20 hodin.

Z důvodu pomalé reaktivity jednotlivých složek směsi vzorku  $\text{CaY}_2\text{O}_4$  (tab. 8,9) byl proveden nový výpal jednotlivých vzorků po dobu 20 h při teplotě 1 350 °C.

Ze změřených spekter (Obr. 44) opět jako v předchozích případech, kdy byly vzorky páleny na teploty 1 350 °C a 1 450 °C po dobu 60 min, vyplývá, že dochází k rozkladům patřičných uhličitánů a ve zbytkovém množství zůstává přítomen původní  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , který charakterizují pásy v oblasti okolo 500 recipročných centimetrů.

#### 4.1.6 Laserová analýza velikosti částic

Výsledky laserové difrakční analýzy velikosti částic jednotlivých vzorků surových směsí zobrazuje tab. 12.

**Tab. 12:** Analýza velikosti částic surových směsí.

vzorek	x50 [ $\mu\text{m}$ ]	x90 [ $\mu\text{m}$ ]
$\text{CaY}_2\text{O}_4$	11,88	413,93
	12,27	435,56
	<b>12,08</b>	<b>424,75</b>
$\text{SrY}_2\text{O}_4$	8,09	27,67
	8,07	26,88
	8,23	27,44
	<b>8,13</b>	<b>27,33</b>
$\text{BaY}_2\text{O}_4$	9,51	33,22
	9,60	33,24
	9,63	33,34
	<b>9,58</b>	<b>33,27</b>

Vysvětlivky: Tučně jsou zobrazené průměrné hodnoty.

Největší částice byly zaznamenány ve směsi  $\text{CaY}_2\text{O}_4$ , nejmenší naopak obsahoval vzorek  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ .

Porovnáním jednotlivých velikostních frakcí zjistíme, že ve všech směsích byly majoritně zastoupeny částice o přibližné velikosti okolo  $10\ \mu\text{m}$ , konkrétně  $12,08\ \mu\text{m}$  v případě  $\text{CaY}_2\text{O}_4$ ,  $8,13\ \mu\text{m}$  u  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  a  $9,58\ \mu\text{m}$  pro  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ .

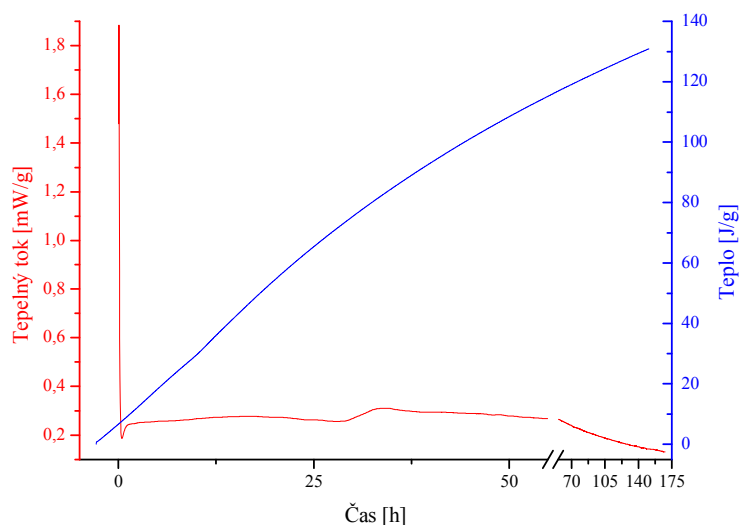
## 4.2 Průběh hydratace

Průběh hydratace byl stanoven za pomoci metody izotermální kalorimetrie. Textura povrchu hydratovaných vzorků byla mapována za pomoci metody skenovací elektronové mikroskopie, kvantitativní fázové složení bylo stanoveno s použitím práškové rentgenové difrakční analýzy a pro strukturní identifikaci jednotlivých vzorků byla také použita metoda infračervené spektroskopie.

Samotná hydratace byla provedena s vzorky obsahující čisté složky  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  a  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  a dále se směsmi připravenými v binárním systému těchto fází. Vzorky s obsahem  $\text{CaY}_2\text{O}_4$  analyzovány nebyly, neboť se je nepodařilo připravit. Dále byl podroben hydrataci vzorek  $\text{CaYAlO}_4$ .

### 4.2.1 Kalorimetrické stanovení

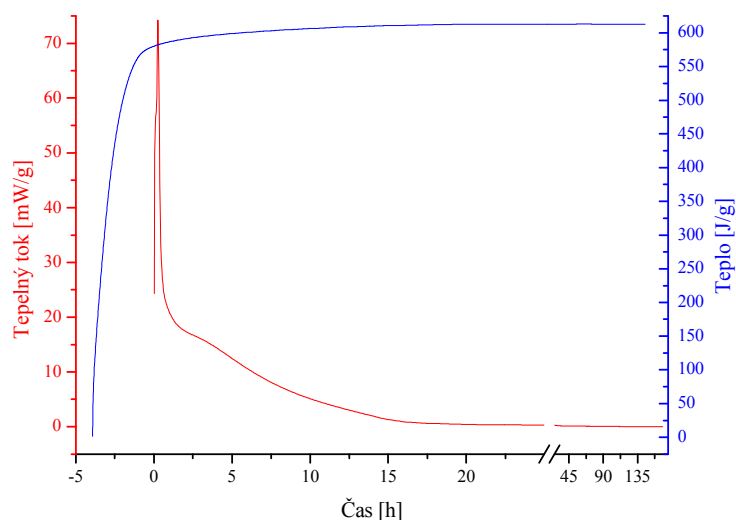
Společným rysem všech analyzovaných vzorků je velmi rychlý průběh hydratace, který se na jednotlivých kalorimetrických křivkách projeví nepřítomností indukční periody a vysokým vývojem hydratačního tepla.



**Obr. 45:** Průběh hydratace vzorku  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ .

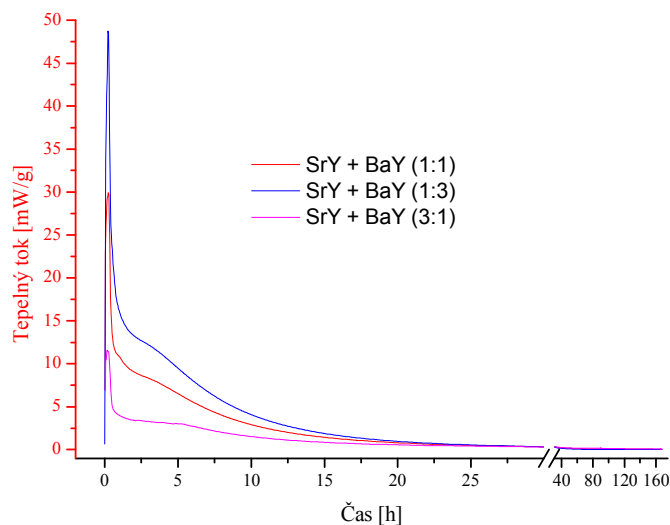
Porovnáním čistých směsí  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  (obr. 45) a  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  (obr. 46) si lze povšimnout, že v prvním případě dochází k pozvolnému růstu hydratačního tepla, kdy maxima je dosaženo po uplynutí 7 dní, zatímco v druhém případě byl indikován maximální nárůst již po několika hodinách.

Výrazně se také liší množství uvolněného tepla, které v případě  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  je přibližně 5x krát vyšší než v případě čistého  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ .



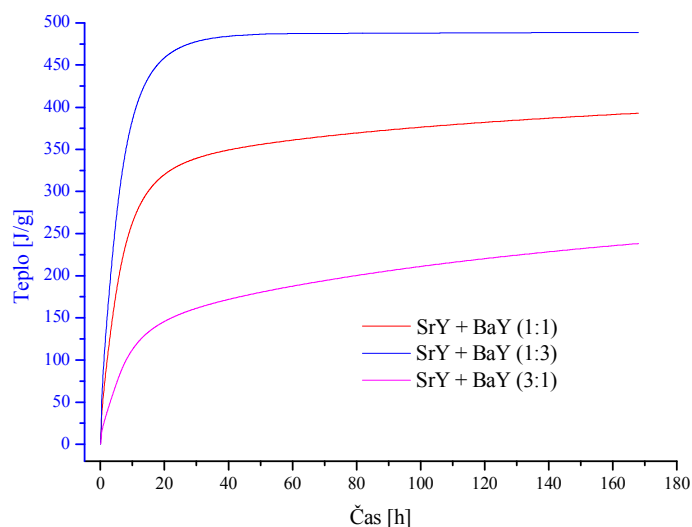
**Obr. 46:** Průběh hydratace vzorku  $BaY_2O_4$ .

V případě vzorků připravených smísením složek  $SrY_2O_4$  a  $BaY_2O_4$  v daných poměrech (obr. 47), můžeme vidět, že všechny vzorky mají podobný průběh hydratace, ale odlišují se v intenzitě vývoje a celkové hodnotě vzniklého hydratačního tepla.



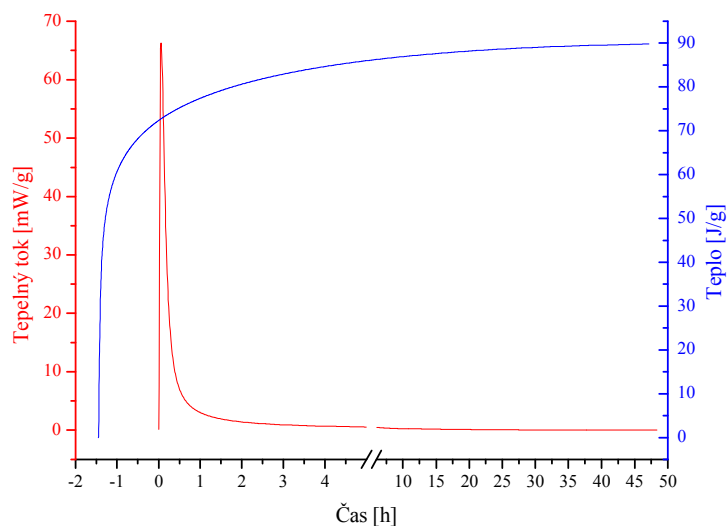
**Obr. 47:** Průběh hydratace vzorků vzniklých smísením  $SrY_2O_4$  a  $BaY_2O_4$  v daných poměrech.

S narůstajícím podílem složky  $BaY_2O_4$  dochází k intenzivnějšímu vývoji vznikajícího hydratačního tepla (obr. 48), přičemž nejvyšších hodnot bylo dosaženo při směsi obsahující  $SrY_2O_4$  a  $BaY_2O_4$  v poměru 1:3. Naopak při použití těchto složek v opačném poměru, tedy 3:1 byla zjištěná hodnota hydratačního tepla nejnižší ze všech poměrů a přibližně o polovinu menší než v poměru 1:3.



**Obr. 48:** Průběh vývoje hydratačních tepel vzorků vzniklých smísením  $SrY_2O_4$  a  $BaY_2O_4$  v daných poměrech.

Vzorek  $CaYAlO_4$  (obr. 49) se stejně jako čisté vzorky  $SrY_2O_4$  a  $BaY_2O_4$  vyznačuje velmi rychlým průběhem hydratace bez přítomnosti indukční periody. Stejně jako v případě  $BaY_2O_4$  intenzita vývoje tepla spojeného s hydratací dosahuje maxima již po několika hodinách. Od ostatních vzorků ( $SrY_2O_4$ ,  $BaY_2O_4$  a jejich směsi) se naopak odlišuje velmi nízkou hodnotou celkového hydratačního tepla, které je vůbec nejnižší ze všech hydratovaných vzorků.

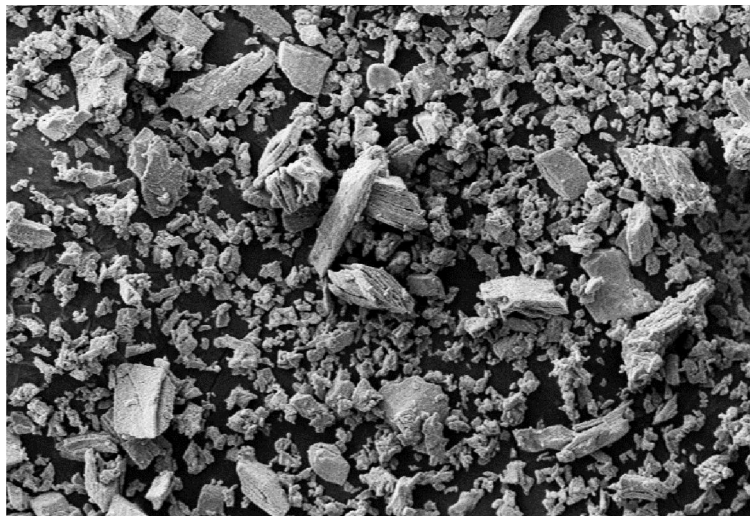


**Obr. 49:** Průběh hydratace vzorku  $CaYAlO_4$ .

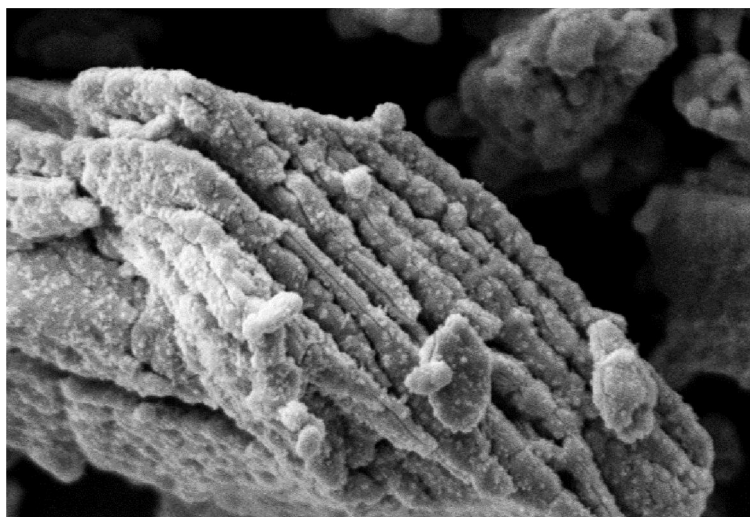
#### 4.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Na získaných snímcích je vidět, že textura povrchu jednotlivých částic je odlišná podle použitého množství  $SrY_2O_4$  a  $BaY_2O_4$  v jednotlivých vzorcích.

V případě čistého  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  vznikají téměř všechny hydratační produkty, vzhledem k zjištěnému fázovému složení (tab. 13), na povrchu hranatých částic  $\text{Y}_2\text{O}_3$  jak je vidět na obr. 50 a v detailu na obr. 51.



**Obr. 50:** Hydratovaný vzorek  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ , zvětšeno 1 000x krát.

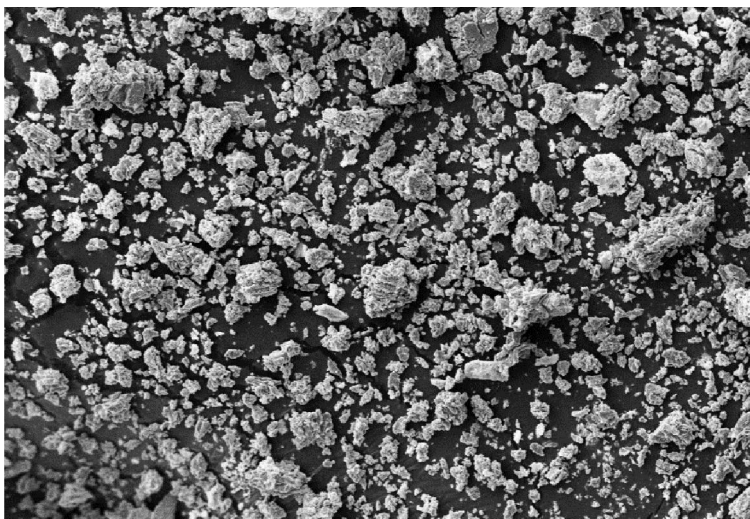


**Obr. 51:** Detail částice  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ve vzorku  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  obsahující na povrchu hydratační produkty, zvětšeno 10 000x krát.

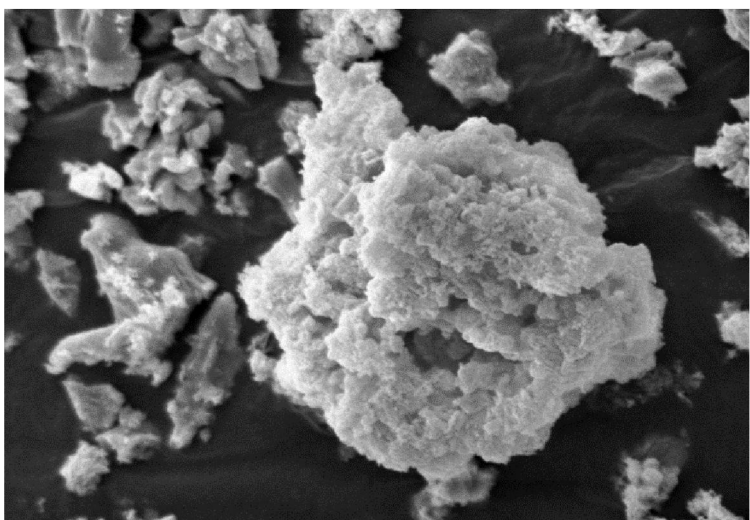
Odlišná situace nastává v případě čistého vzorku  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ , kde dochází vlivem hydratace k rozkladu nejvíce zastoupené fáze  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  (tab. 8) na různé produkty (tab. 13 a obr. 52), z kterých má největší zastoupení, v porovnání s nehydratovaným vzorkem (tab. 8), nově vznikající  $\text{BaCO}_3$  (obr. 53).

Velká část hydratačních produktů stejně jako v předchozím případě vzniká rovněž na povrchu přítomného  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ale na rozdíl od vzorku  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  způsobuje výraznou změnu celkové textury těchto částic (obr. 54), mnohem lépe je tento jev patrný při porovnání s čistou nehydratovanou směsí (obr. 20).

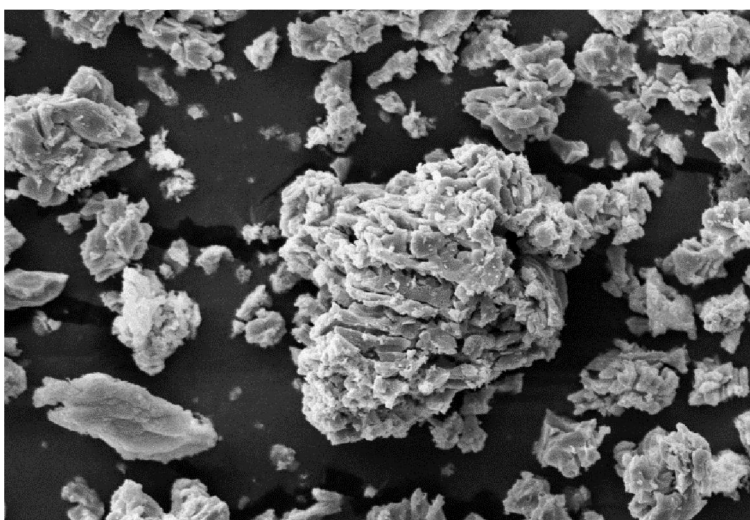




**Obr. 52:** Hydratovaný vzorek  $BaY_2O_4$ , zvětšeno 1 000x krát.



**Obr. 53:** Detail částice  $BaCO_3$  v hydratované směsi  $BaY_2O_4$ , zvětšeno 10 000x krát.

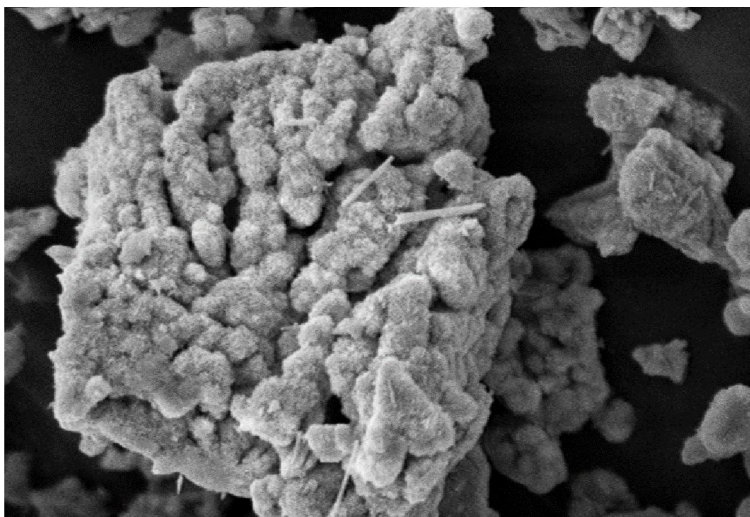


**Obr. 54:** Detail částice  $Y_2O_3$  v hydratované směsi  $BaY_2O_4$ , zvětšeno 5 000x krát.

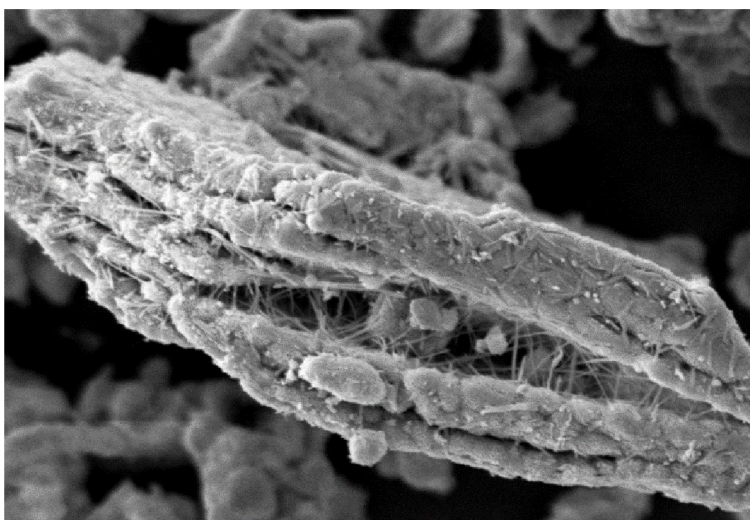
V případě hydratovaných směsí připravených smísením vzorku  $SrY_2O_4$  a  $BaY_2O_4$  v daných poměrech, je vidět, textura vzniklých hydratovaných částic koresponduje dle zvoleného poměru jednotlivých složek.

Vyšší podíl  $SrY_2O_4$  je doprovázen vznikem hydratačních produktů především na povrchu  $Y_2O_3$  (obr. 55) a v prostorách (obr. 56) vzniklých jeho delaminací během výpalu surovinové složky.



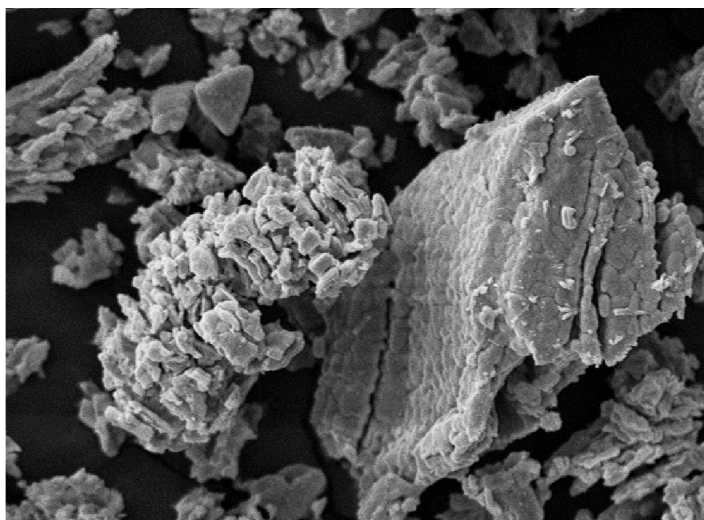


**Obr. 55:** Detail povrchu částice  $Y_2O_3$  v hydratované směsi  $SrY_2O_4 : BaY_2O_4$  (3:1), zvětšeno 10 000x krát.

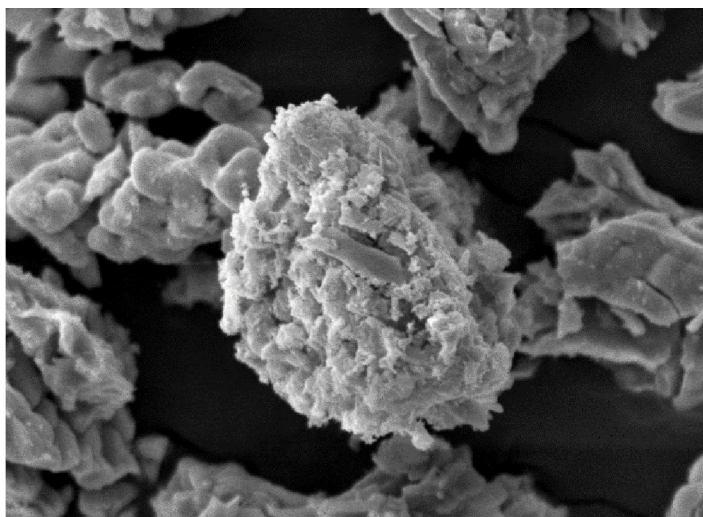


**Obr. 56:** Detail částice  $Y_2O_3$  v hydratované směsi  $SrY_2O_4 : BaY_2O_4$  (3:1), zvětšeno 10 000x krát.

Naopak pokud směs obsahovala větší množství  $BaY_2O_4$  docházelo vlivem hydratace stejně, jako u čisté hydratované směsi  $BaY_2O_4$  k tvorbě produktů, jejichž vznik výrazně změnil texturu částic oxidu yttria (obr. 57), na kterých se tyto produkty vytvářely. Dále zde rovněž byly pozorovány částice tvořené vznikajícím uhlíčanem barnatým (obr. 58).

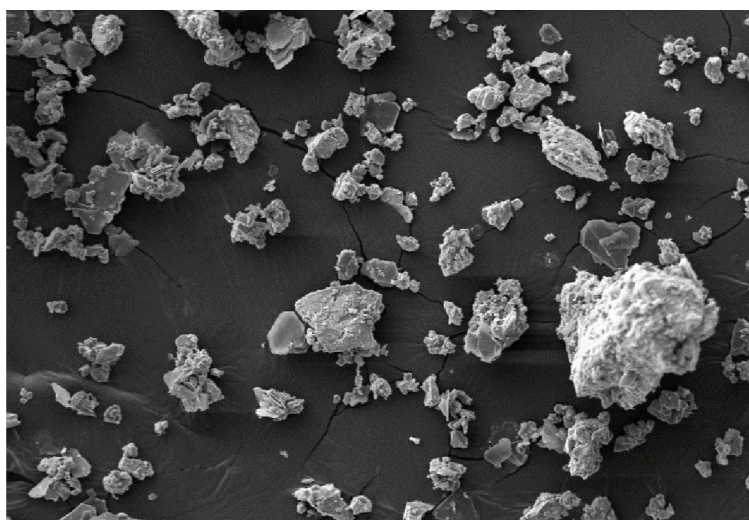


**Obr. 57:** Detail povrchu pozměněné a nezměněné částice  $Y_2O_3$  v hydratované směsi  $SrY_2O_4 : BaY_2O_4$  (1:3), zvětšeno 5 000x krát.

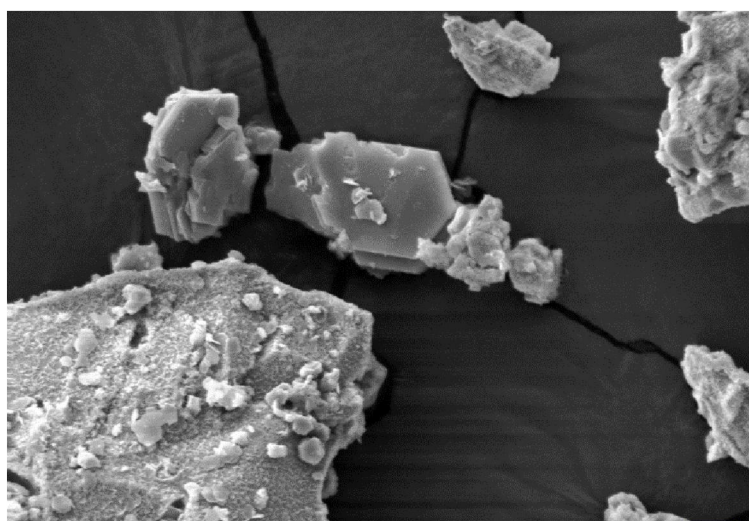


**Obr. 58:** Detail částice  $BaCO_3$  v hydratované směsi  $SrY_2O_4 : BaY_2O_4$  (1:3), zvětšeno 10 000x krát.

Textura povrchu hydratovaného vzorku  $CaYAlO_4$  (obr. 59) se vlivem vysoké stability jednotlivých fází výrazně nemění od textury nehydratovaného vzorku (obr. 30), jedinou změnou, která zde nastává je vznik destičkovitých částic portlanditu z původního zbytkového CaO, které lze v detailu vidět na obr. 60.



**Obr. 59:** Hydratovaný vzorek  $CaYAlO_4$ , zvětšeno 1 000x krát.



**Obr. 60:** Detail částice portlanditu v hydratovaném vzorku  $CaYAlO_4$ , zvětšeno 5 000x krát.

### 4.2.3 Rentgenová difrakční analýza

Výsledky rentgenové difrakční analýzy hydratovaných vzorků zobrazuje tab. 13. V případě vzorku obsahující pouze čistý  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  nedochází k téměř žádným změnám fázového složení této směsi, dominantní fázi zde zůstává  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  a v téměř nepatrném množství dochází k vzniku  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $\text{SrCO}_3$ .

Opačná situace nastává v případě vzorku  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ , kde se majoritní produkt  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  nacházející se v nehydratované směsi (tab. 8) přeměňuje z velké části na  $\text{BaCO}_3$ , který byl identifikován jako nejvíce zastoupená fáze v hydratovaném vzorku a na  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ .

U vzorků připravených smísením  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  a  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  v odpovídajících poměrech se projevuje podobný trend jako v předchozích dvou případech čistých směsí. Se zvyšujícím se množstvím použitého  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  ve směsích dochází k snížení reaktivity s vodou a vzniku dominantní stabilní fáze  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ . Naopak pokud směs obsahovala vyšší množství  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  docházelo k rozkladu této fáze ve prospěch ostatních vznikajících produktů, jak lze vidět na příkladu směsi obsahující  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  a  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  v poměru 1:3.

**Tab. 13:** Výsledky XRD analýzy vzorků podrobených hydrataci.

Fáze	Chemické složení [%]	Vzorek				
		SrY	BaY	SrY + BaY (1:1)	SrY + BaY (1:3)	SrY + BaY (3:1)
Oxid yttritý	$\text{Y}_2\text{O}_3$	1	19	6	7	2
$\text{SrY}_2\text{O}_4$	$\text{SrY}_2\text{O}_4$	98	-	85	63	96
Uhličitan strontnatý	$\text{SrCO}_3$	1	-	-	-	-
$\text{BaY}_2\text{O}_4$	$\text{BaY}_2\text{O}_4$	-	14	1	2	-
$\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$	$\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$	-	6	1	2	-
Uhličitan barnatý	$\text{BaCO}_3$	-	61	7	26	2

Vysvětlivky: SrY =  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ ; BaY =  $\text{BaY}_2\text{O}_4$

Výsledky XRD analýzy hydratovaného vzorku  $\text{CaYAlO}_4$  ukazuje tab. 14, ze které je patrné, že dochází k velmi mírnému úbytku majoritní fáze  $\text{CaYAlO}_4$  ve prospěch ostatních produktů hydratace, což vypovídá o vysoké stabilitě této fáze.

Jediným nově vznikajícím produktem je portlandit, vytvořený hydratační přeměnou zbytkového  $\text{CaO}$  v nehydratovaném vzorku (tab. 11).

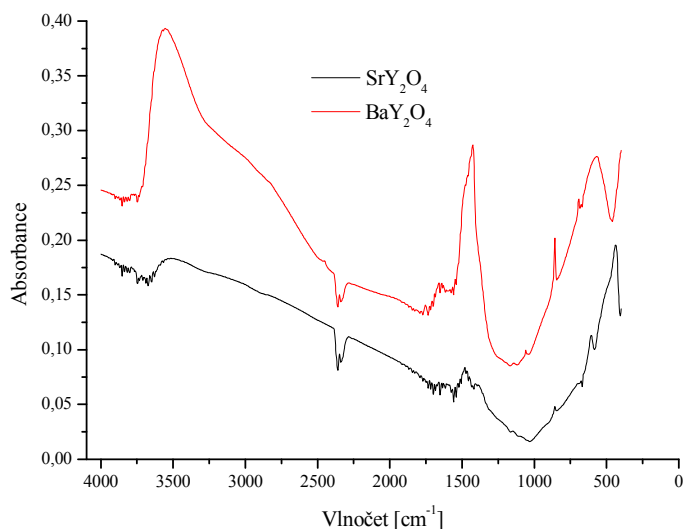
**Tab. 14:** Výsledky XRD analýzy hydratovaného vzorku  $\text{CaYAlO}_4$ .

Fáze	Chemické složení	[%]
$\text{CaYAlO}_4$	$\text{CaYAlO}_4$	60
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	9
Oxid yttritý	$\text{Y}_2\text{O}_3$	13
$\text{CaYAl}_3\text{O}_7$	$\text{CaYAl}_3\text{O}_7$	17

## 4.2.4 Infračervená spektroskopie

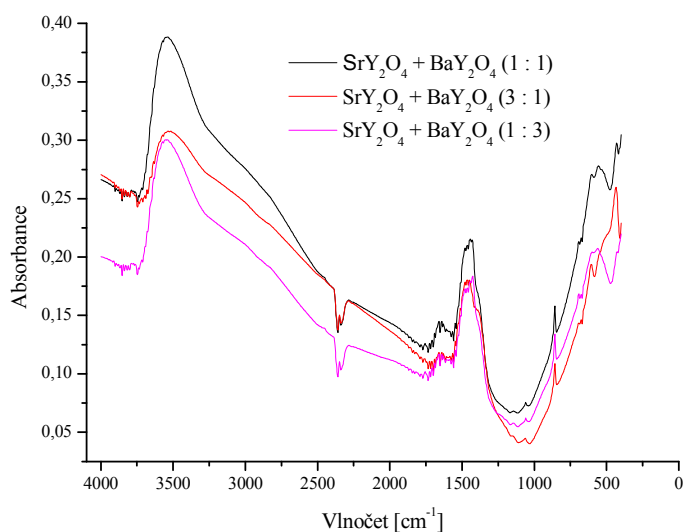
Získaná infračervená spektra hydratovaných směsí doplňují informace zjištěné pomocí ostatních experimentálních metod.

Z charakteru spektra hydratované čisté směsi  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  (obr. 61) lze vyčíst, že ve struktuře se nachází  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , který lze identifikovat dvojicí pásů v oblasti okolo  $500\text{ cm}^{-1}$  a to konkrétně při  $606$  a  $438$  reciprokých centimetrech. Vzorek také obsahuje  $\text{SrCO}_3$ , který charakterizují vibrace v oblasti kolem  $1\ 500\text{ cm}^{-1}$  (konkrétně  $1\ 483\text{ cm}^{-1}$ ).



**Obr. 61:** IR spektrum hydratovaných vzorků  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  a  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ .

V případě hydratovaného vzorku  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  (obr. 61) má spektrum podobný tvar jako  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ , s tím rozdílem, že se v něm vyskytuje značné množství vody ( $3356\text{ cm}^{-1}$ ), která je s největší pravděpodobností, vzhledem k charakteru difraktogramů z XRD (příloha 8 v oddíle 7) vázána v amorfni fázi. Další produkty hydratace vzniklé rozkladem  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  charakterizují pásy patřící  $\text{BaCO}_3$  ( $1\ 658$ ,  $1\ 425$ ,  $857$  a  $695\text{ cm}^{-1}$ ) a  $\text{Y}_2\text{O}_3$  při hodnotě  $567$  reciprokých centimetrů.



**Obr. 62:** IR spektrum hydratovaných směsí vzorků.

Spektra hydratovaných vzorků, které byly připraveny smísením čistých směsí  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  a  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  v daných poměrech zobrazuje obr. 62., ze kterého je vidět, že ve všech spektrech se byla zaznamenána přítomnost vody (oblast okolo  $3\,500\text{ cm}^{-1}$ ), příslušných uhličitánů (oblasti kolem  $1\,500\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ ) a oxidu yttria (vlnočty kolem  $500\text{ cm}^{-1}$ ).

Dále si lze povšimnout, že s rostoucím množstvím  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  klesá intenzita vznikající vody, tento pokles se dá vysvětlit vysokou stabilitou fáze  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  během hydratace, zatímco v případě  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  dochází při styku s vodou k procesům, které způsobují rozklad této fáze ve prospěch vznikajících produktů, kterými jsou v tomto případě především  $\text{BaCO}_3$  a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



## 5. ZÁVĚR

Pro přípravu pojivového systému na bázi stroncium yttritího cementu byly navrženy tři strukturně podobné binární fáze připravené smísením ekvimolárních směsí tvořených příslušnými uhličitany (vápenatý, strontnatý a barnatý) s oxidem yttritým.

Takto připravené surovinové směsi byly následně vypáleny za daných podmínek (teplota a doba výpalu) v peci s řízenou atmosférou.

Pro studium teplotního chování surovinových směsí a vlivu změn, které u nich probíhají výpalem nastávají, byly použity metody skenovací elektronové mikroskopie, práškové rentgenové difrakční analýzy, metody termické analýzy, žárová mikroskopie a infračervená spektroskopie.

Ze snímků pořízených pomocí metody skenovací elektronové mikroskopie je vidět výrazná změna textury částic jednotlivých vzorků. Nejvíce je tento jev patrný na částicích oxidu yttritího, na jehož povrchu dochází vlivem výpalu k vzniku značného množství příslušné fáze daného binárního systému. Velice dobře je na částicích tohoto oxidu také patrný vliv různých podmínek výpalu.

Z difraktogramů získaných pomocí metody práškové rentgenové difrakční analýzy vyplývá, že za zvolených podmínek lze reakci v pevném stavu připravit pouze fáze z binárních systémů  $\text{SrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  a  $\text{BaO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . V případě systému  $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3$  není možné připravit danou binární fázi z důvodu její termodynamické nestability.

Teplotní chování jednotlivých směsí během výpalu zaznamenané metodami termické analýzy ukazuje, že ve všech vzorcích dochází vlivem vysoké teploty k rozkladu patričních uhličitánů a s tím spojeným vývojem plynného oxidu uhličitého, který souvisí s hmotnostním poklesem indikovaným na TG křivkách. V případě vzorků označených  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  a  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  byla navíc zaznamenána na křivkách DTA a DTG přítomnost transformačních přeměn.

Z grafických záznamů žárové mikroskopie lze určit, že k největším plošným změnám dochází u tělíška vylisovaného ze surovinové směsi označené jako  $\text{CaY}_2\text{O}_4$ , která má rovněž nejnižší teplotní stabilitu. Naopak nejlépe si vedl vzorek označený jako  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ .

Pořízená infračervená spektra dokreslují a rovněž potvrzují informace o daných vzorcích surovinových směsí, které byly získány za pomoci výše zmíněných metod.

Výše připravené vzorky obsahující binární fáze systémů  $\text{SrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  a  $\text{BaO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  byly smíseny v daných poměrech a podrobeny hydrataci.

Průběh hydratace byl zaznamenán metodou izotermální kalorimetrie a výsledné produkty byly analyzovány pomocí metod skenovací elektronové mikroskopie, práškové rentgenové difrakční analýzy a infračervené spektroskopie.

Všechny hydratované vzorky se vyznačovali velmi rychlým průběhem hydratace a vysokými hodnotami celkového hydratačního tepla. Rychlost vývinu tepla spojeného s hydratací vzrůstá s přibývajícím množstvím binární fáze  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ . V případě vyššího obsahu fáze  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  je vlivem vysoké stability této fáze růst tepla a jeho maximální hodnota vývoje výrazně nižší.

Na snímcích z elektronové mikroskopie je patrné, že tvorba hydratačních produktů je silně závislá na stabilitě jednotlivých částic během reakcí s vodou. V případě, že vzorek obsahoval fázi  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  probíhala hydratace ve velké míře na povrchu částic  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obsaženého v této fázi a docházelo k výrazným změnám textury povrchu tohoto oxidu. Naopak fáze  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  hydratuje minimálně a zachovává si velmi vysokou stabilitu.

Výsledky rentgenové difrakce korespondují s výsledky z kalorimetrie a elektronové mikroskopie a dále upřesňují přeměny, které probíhají u fáze  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  vlivem hydratace. Dochází zde k rozkladu této fáze ve prospěch nově vznikajících produktů, především uhličitane barnatého.

Kromě již zjištěných informací z výše zmíněných metod, bylo pomocí infračervené spektroskopie zjištěno, že vlivem hydratace dochází k tvorbě určitého množství amorfni fáze.

## 6. LITERATURA

- [1] ŠAUMAN Z. *Maltoviny I*. 1. vyd. Brno: VUT Brno, 1993. ISBN 80-214-0509-0
- [2] ODLER. I.: *Special Inorganic Cements*. 1. vyd. Londýn: E & FN Spon, 2000. 395 s. ISBN 0-419-22790-3
- [3] HLAVÁČ, J.: *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. upravené Praha: SNTL, 1988. 520 s. ISBN 04-816-88
- [4] SVOBODA, L., *Stavební hmoty*. 1vyd. Bratislava: Jaga group, s.r.o. 20004. ISBN 80-8076-007-1
- [5] Masarykova univerzita. TARABA, J. *Výroba cementu* [online]. 2007 [cit. 2014-11-23]. Dostupné z: [is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps07/taraba/pdf/cementarna.pdf](http://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps07/taraba/pdf/cementarna.pdf)
- [6] Pozemní stavitelství. *Betonové konstrukce - Technologie betonu* [online]. 2004 [cit. 2014-10-23]. Dostupné z: <http://www.pozemni-stavitelstvi.wz.cz/bek06.php>
- [7] ŠKVÁRA, F.: *Technologie anorganických pojiv I. Část 1: Hydraulické maltoviny, cementy*. Ustav skla a keramiky VŠCHT, Praha 1994
- [8] TEGEL, M. *Slévarenské formovací směsi s cementovými pojivy*. 1. vyd. Brno: VUT v Brně, 2001, 26 s. ISBN 80-214-2040-5
- [9] ŠILER, P., KRÁTKY, J., KOLAŘOVA, I. Calorimetric determination of the effect of additives on cement 46 hydration process. *Chemical Papers*. 2013, **67**, 213 - 220, DOI: 10.2478/s11696-012-0256-x
- [10] ŠILER, P., KRÁTKY, J., BELIE, N. Isothermal and solution calorimetry to assess the effect of superplasticizers and mineral admixtures on cement hydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012, **107**, 313 - 320, DOI: 10.1007/s10973-011-1479-8
- [11] LOCHER, F.W. *Cement: Principles of production and use*. Düsseldorf: Bau Technik, 2006, 535 s. ISBN 37-640-0420-7
- [12] STUTZMAN, P., Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement & Concrete Composites*. 2004, **26**, 957 -966, DOI: 10.1016/j.cemcomp.2004.02.043
- [13] TAYLOR H.F.W. *Cement chemistry*, New York, Academic Press 1990. ISBN 0-12-683900-X
- [14] *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier Science & Technology Books, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5
- [15] AĚTCIN, P-C. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9
- [16] HANSEN T. C., RADJY F., SELLEVOLD E. J., *Cement paste and concrete*, Annual Reviews Material Science, 1973, 233-268
- [17] PYTLÍK, P. *Technologie betonu*. VUT v Brně, Vutium. 2. vydání. 2000. ISBN 80-214-1647-5

- [18] LUBOŠ, S. *Stavební hmoty*. Bratislava: FAGA GROUP, s.r.o. 2007. ISBN 978-80-8076-057-1
- [19] ROVNANÍKOVÁ, P. P. BAYER a L. VÍTEK. Hlinitanový cement jako pojivo konstrukčního betonu - Stav betonu z konstrukce mostu po padesáti .... *Věda a výzkum* [online]. 2007 [cit. 2014-11-16]. Dostupné z: <http://www.betontks.cz/casopis/2007-3/48.pdf>
- [20] RAVICHANDRAN, D., JOHNSON, S.T., ERDEI, S. Crystal chemistry and luminescence of the  $\text{Eu}^{2+}$  - activated alkaline earth aluminate phosphors. *Displays*. 1999, **19**, 197 - 203, PII: S0141-9382(98)00050-X
- [21] ROPP, R.C. 2012. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds* [online]. Googlebooks [cit. 7.2.2015]. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=yZ786vEild0C&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.cz/books?id=yZ786vEild0C&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
- [22] CHATTERJEE, A.K. Re-examining the prospects of aluminous cements based on alkali-earth and rare-earth oxides. *Cement and Concrete Research*. 2009, **39**, 981 - 988, DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.07.027
- [23] RICHTER, A., GÖBBLES, M. Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ . *Journal of phase Equilibria and Diffusion*, 2010, **31**, 157 – 163
- [24] UDALOV, P.Y., APPEN, S.Z., PARSHINA, V.V. The  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Y}_2\text{O}_3$  System, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1979, **24**, 1549 – 1553, English Translation
- [25] PTÁČEK, P., BARTONÍČKOVÁ, E., ŠVEC, J., et. all. The kinetics and mechanism of thermal decomposition of  $\text{SrCO}_3$  polymorphs. *Ceramics International*. 2015, **41**, 115 - 126, DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.08.043
- [26] Pasierb, P., Gajersky, R., Rokita, M. Studies on the binary systém  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ . *Physica B*, 2001, **304**, 463–476, PII: S 0921-4526(01)00502-6
- [27] HORÁK, M., PAPOUŠEK, D. *Infračervená spektra a struktura molekul: Použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul*. 1. vyd. Praha: Academia, 1976. 840 s.
- [28] PTÁČEK, P., ŠOUKAL, F., OPRAVIL, T., et. all. Synthesis, hydration and thermal stability of hydrates in strontium-aluminate cement. *Ceramics International*. 2014, **40**, 9971 - 9979, DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.02.095
- [29] BAQUERIZO, G.L., MATSCHEI, T., SCRIVENER, L.K., et. all. Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates. *Cement and Concrete Research*. 2014, **65**, 85 - 95, DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.07.009
- [30] HONG, H., FU, Z., MIN, X. Effect of cooling performance on the mineralogical character of Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*. 2001, **31**, 287 - 290, PII: S0008-8846(00)00445-2
- [31] BARBARULO, R., PEYCELON, H., LECLERCQ, S. Chemical equilibria between C–S–H and ettringite, at 20 and 85 °C. *Cement and Concrete Research*. 2007, **37**, 1176 - 1181, DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.04.013
- [32] BRUNI, Y.L., GARRIDO, L.B., AGLIETTI, E.F. Reaction and phases from monoclinic zirconia and calcium aluminate cement at high temperatures. *Ceramics International*. 2012, **38**, 4237 - 4244, DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.01.082



- [33] KACIMI, L., SIMON-MASSERON, A., SALEM, S., et. all. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. *Cement and Concrete Research*. 2009, **39**, s. 559 - 565, DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.02.004
- [34] ZAWRAH, F.M., SHEHATA, B.A., KISHAR, A.E. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications. *Comptes Rendus Chimie*. 2011, **14**, 611 - 618, DOI: 10.1016/j.crci.2010.11.004
- [35] KLAUS, S.R., NEUBAUER, J., GOETZ-NEUNHOEFFER, F. Hydration kinetics of CA<sub>2</sub> and CA - Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research*. 2012, **43**, 62 - 69, DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.09.005
- [36] TANG, S.W., ZHU, G.H., LI, Z.J. Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age. *Construction and Building Materials*. 2015, **75**, 11 - 18, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.11.006
- [37] LOTHENBACH, B., PELLETIER-CHAIGNAT, L., WINNEFELD, F. Stability in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research*. 2012, **46**, 1621 - 1634, DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.09.002
- [38] TORRES, T.J., ALMANZA, R.J., FLORES, V.A., et. all. Thermal behavior of SrSO<sub>4</sub>-SrCO<sub>3</sub> and SrSO<sub>4</sub>-SrCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures. *Materials Characterization*. 2007, **58**, 859 - 863, DOI: 10.1016/j.matchar.2006.08.005
- [39] DAMIDOT, D., LOTHENBACH, B., HERFORT, D. Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research*. 2011, **41**, 679 - 695, DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.03.018
- [40] UKRAINCZYK, N., MATUSINOVIĆ, T. Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2010, **40**, 128 - 136, DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.09.005
- [41] GARCÉS, P., ALCOCEL, L.G., CHINCHÓN, S. Effect of curing temperature in some hydration characteristics of calcium aluminate cement compared with those of portland cement. *Cement and Concrete Research*. 1997, **27**, 1343 - 1355, PII: S0008(97)00136-1
- [42] FAMY, C., BROUGH, A.R., TAYLOR, H.F.W. The C-S-H gel of Portland cement mortars: Part I. The interpretation of energy-dispersive X-ray microanalyses from scanning electron microscopy, with some observations on C-S-H, AFm and AFt phase compositions. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**, 1389 - 1398, DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00064-4
- [43] ANDERSEN, D.M., JAKOBSEN, J.H., SKIBSTED, J. A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*. 2006, **36**, 3-17, DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.04.010
- [44] SOIN, V.A., CATALAN, J.J.L., KINRADE, D.S. A combined QXRD/TG method to quantify the phase composition of hydrated Portland cements. *Cement and Concrete Research*. 2013, **48**, 17 - 24, DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.02.007
- [45] SZCZERBA, J., MADEJ, D., PROROK, R. The application of DTA and TG methods to investigate the non-crystalline hydration products of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ca<sub>7</sub>ZrAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub> compounds. *Thermochimica Acta*. 2013, **567**, 40- 45, DOI: 10.1016/j.tca.2013.01.031

- [46] GINEYS, N., AOUAD, G., SORRENTINO, F. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn. *Cement and Concrete Research*. 2011, **41**, 1177 - 1184, DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.07.006
- [47] TORRÉNS-MARTÍN, D., FERNÁNDEZ-CARRASCO, L., MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy. *Cement and Concrete Research*. 2013, **47**, 43 - 50, DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.01.015
- [48] ROTHSTEIN, D., THOMAS, J.J., CHRISTENSEN, J.B. Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time. *Cement and Concrete Research*. 2002, **32**, 1663 - 1671, PII: S0008-8846(02)00855-4
- [49] QUENNOZ, A., SCRIVENER, L.K. Hydration of C3A–gypsum systems. *Cement and Concrete Research*. 2012, **42**, 1032 - 1041, DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.04.005
- [50] ZHANG, Q., YE, G., KOENDERS, E. Investigation of the structure of heated Portland cement paste by using various techniques. *Construction and Building Materials*. 2013, **38**, 1040 - 1050, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.09.071
- [51] LOTHENBACH, B., WINNEFELD, F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2006. **36**, 209 - 226, DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.03.001
- [52] LE SAOÛT, G., LOTHENBACH, B., HORI, A. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates. *Cement and Concrete Research*. 2013, **43**, 81 - 94, DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.10.011
- [53] LI, X., ZHANG, Y., SHEN, X., Kinetics of calcium sulfoaluminate formation from tricalcium aluminate, calcium sulfate and calcium oxide. *Cement and Concrete Research*. 2014, **55**, 79 - 87, DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.10.006
- [54] MERCURY, R., TURRILLAS, X., DE AZA, A.H. Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO<sub>2</sub> at temperatures below 90 °C. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006, **179**, 2988 - 2997, DOI: 10.1016/j.jssc.2006.05.017
- [55] MOHAMED, B.M., SHARP, J.H. Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Thermochimica Acta*. 2002, **288**, 105 - 114, PII: S0040-6031(02)00035-7
- [56] TELESCA, A., MARROCCOLI, M., PACE, M.L. A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements. *Cement & Concrete Composites*. 2014, **53**, 224 - 232, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.002
- [57] ALI, M.M., GOPAL, S., HANDOO, S.K. Studies on the formation kinetics of calcium sulfoaluminate. *Cement and Concrete Research*. 1994, **24**, 715 - 720, DOI: 10.1016/0008-8846(94)90196-1
- [58] KLAUS, S.R., NEUBAUER, J., GOETZ-NEUNHOEFFER, F. How to increase the hydration degree of CA - The influence of CA particle fineness. *Cement and Concrete Research*. 2015, **67**, 11 - 20, DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.08.001

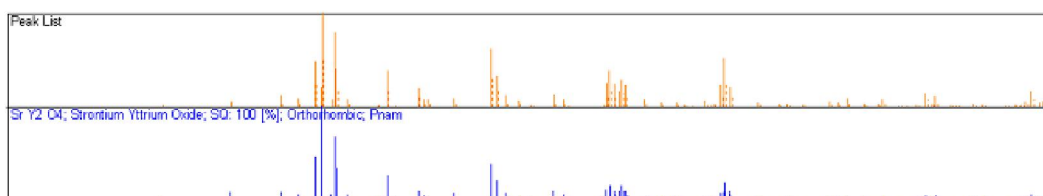
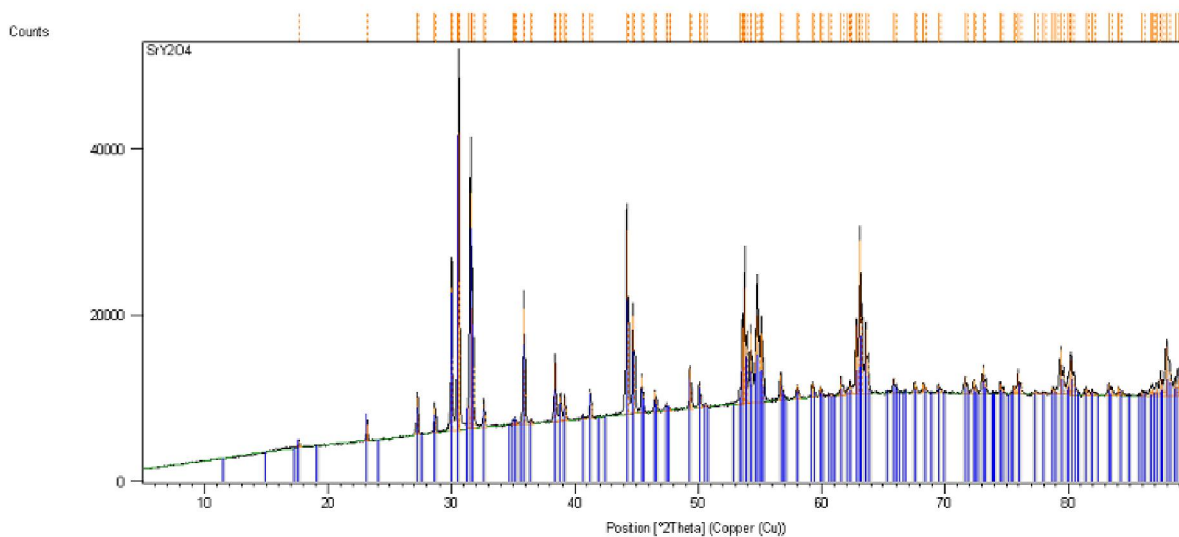
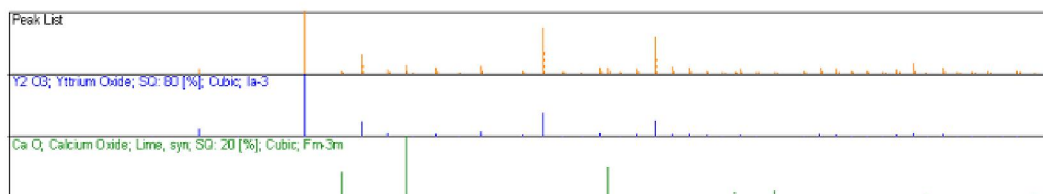
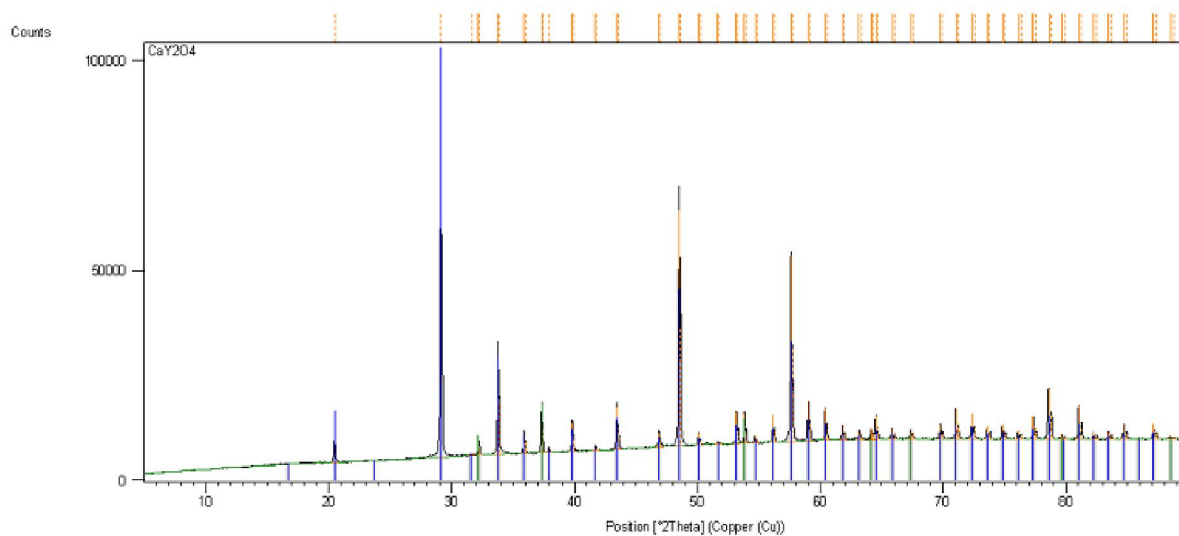
- [59] SILVA, A.P., SEGADÃES, A.M., PINTO, D.G. Effect of particle size distribution and calcium aluminate cement on the rheological behaviour of all-alumina refractory castables. *Powder Technology*. 2012, **226**, 107 - 113, DOI: 10.1016/j.powtec.2012.04.028
- [60] BLACK, L., GARBEV, K., STEMMERMANN, P. Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**, 899 - 911, DOI: 10.1016/S0008-8846(02)01089-X
- [61] MAITRA, S., BOSE, S., BANDYOPADHYAY, N. Dehydration kinetics of calcium aluminate cement hydrate under non-isothermal conditions. *Ceramics International*. 2005, **31**, 371 - 374, DOI: 10.1016/j.ceramint.2004.06.002
- [62] IFTEKHAR, S., GRINS, J., SVENSSON, G. Phase formation of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  from  $\text{CaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  powder mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, **28**, 747 - 756, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.012
- [63] LI, X., XU, W., WANG, S. Effect of  $\text{SO}_3$  and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism. *Construction and Building Materials*. 2014, **58**, 182 - 192, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.02.029
- [64] SKIBSTED, J., HALL, CH. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale. *Cement and Concrete Research*. 2008, **38**, 205 - 225, DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.09.010
- [65] CHEN, X., WU, S. Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar. *Construction and Building Materials*. 2013, **38**, 804 - 812, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.09.058
- [66] QIAO, X.C., POON, C.S., CHEESEMAN, C.R. Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, **B139**, 238 - 243, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.009
- [67] NIELSEN, P.E., HERFORT, D., GEIKER, R.M. Phase equilibria of hydrated Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2005, vyd. **35**, s. 109 - 115, DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.05.025
- [68] MATSCHEI, T., LOTHENBACH, B., GLASSER, P.F. The AFm phase in Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2007, **37**, 118 - 130, DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.10.010
- [69] ERDOĞAN, T.S. Effect of clinker phase distribution within cement particles on properties of a hydrating cement paste. *Construction and Building Materials*. 2013, **38**, 941 - 949, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.09.051
- [70] ANTONOVIĆ, V., KERIENÉ, J., BORIS, R. The Effect of Temperature on the Formation of the Hydrated Calcium Aluminate Cement Structure. *Procedia Engineering*. 2013, **57**, 99 - 106, DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.015
- [71] THOMAS, J.J., ROTHSTEIN, D., JENNINGS, M.H. Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**, 2037 - 2047, DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00224-2

- [72] XU, L., WANG, P., ZHANG, G. Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures. *Construction and Building Materials*. 2012, **31**, 347 - 352, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.078
- [73] GUIRADO, F., GALÍ, S., CHINCHÓN, S. Quantitative Rietveld analysis of aluminous cement clinker phases. *Cement and Concrete Research*, 2000, **30**, 1023 - 1029, PII: S0008-8846(00)00289-1
- [74] SNELLINGS, R., BAZZONI, A., SCRIVENER, K. The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis. *Cement and Concrete Research*. 2014, **59**, 139 - 143, DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.03.002
- [75] WESSELSKY, A., JENSEN, O.M. Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and Concrete Research*. 2009, **39**, 973 - 980, DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.07.013
- [76] NIELSEN, P.E., HERFORT, D., GEIKER, R.M. Phase equilibria of hydrated Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**, 109 - 115, DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.05.025
- [77] BULLARD, W.J., JENNINGS, M.H., LIVINGSTON, A.R., et. all. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011, vyd. **41**, s. 1208 - 1223, DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011
- [78] PTAČEK, P., OPRAVIL, T., ŠOUKAL, F.: *Strontium Aluminate – cement fundamentals, manufacturing, hydration, setting behaviour and applications*. 1. vyd. Croatia: InTech, 2014. 342 s. ISBN 978-953-51-1591-3
- [79] CHRISTENSEN, N.A., JENSEN, R.T., HANSON, C.J. Formation of ettringite,  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , AFt, and monosulfate,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide - calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004, **177**, 1944 - 1951, DOI: 10.1016/j.jssc.2003.12.030
- [80] SCRIVENER, L.K., NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*. 2011, **41**, 651 - 665, DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.03.026

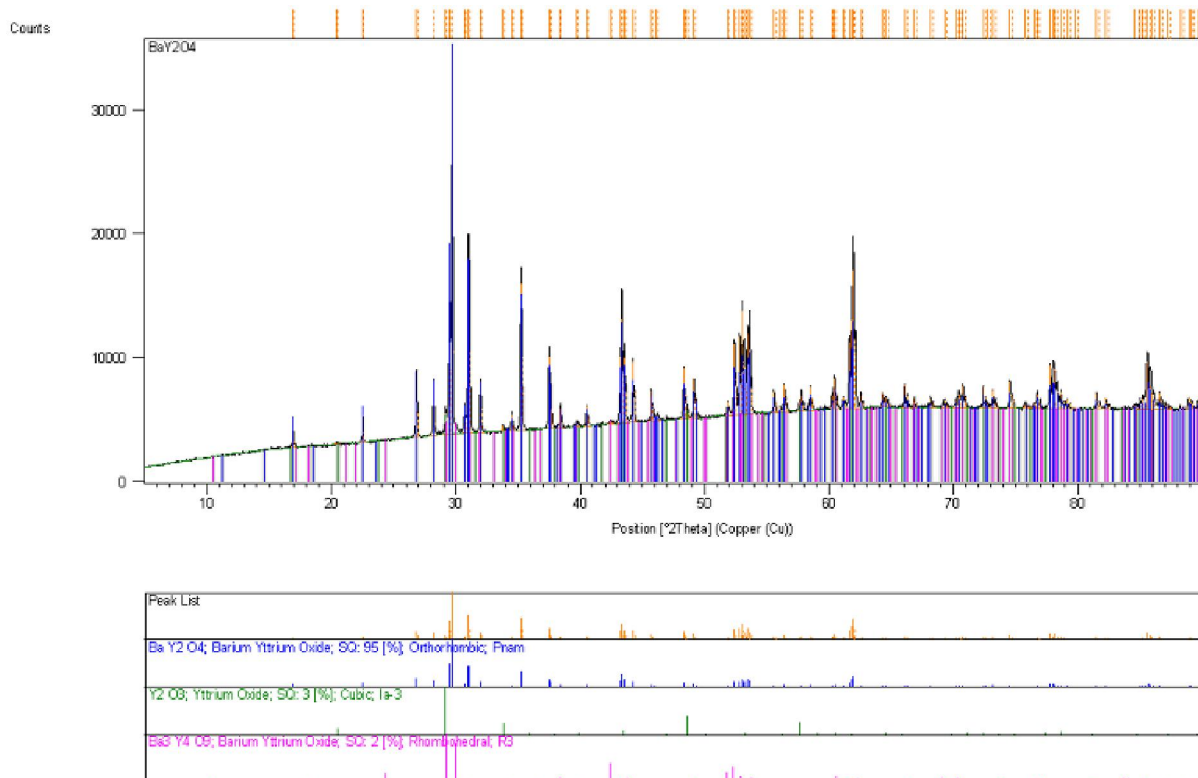
## 7. SEZNAM PŘÍLOH

- 1) Difraktogramy vzorků pálených při teplotě 1 350 °C po dobu 60 min.
- 2) Difraktogramy vzorků pálených při teplotě 1 450 °C po dobu 60 min.
- 3) Difraktogramy vzorků pálených při teplotě 1 350 °C po dobu 20 hodin.
- 4) Obrazový záznam žárově-mikroskopického stanovení vzorku  $\text{CaY}_2\text{O}_4$ .
- 5) Obrazový záznam žárově-mikroskopického stanovení vzorku  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ .
- 6) Obrazový záznam žárově-mikroskopického stanovení vzorku  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ .
- 7) Grafický záznam analýzy velikosti částic jednotlivých surových směsí.
- 8) Difraktogramy hydratovaných vzorků.
- 9) Difraktogram přípravy fáze  $\text{CaYAlO}_4$ .
- 10) Difraktogram hydratovaného vzorku  $\text{CaYAlO}_4$ .

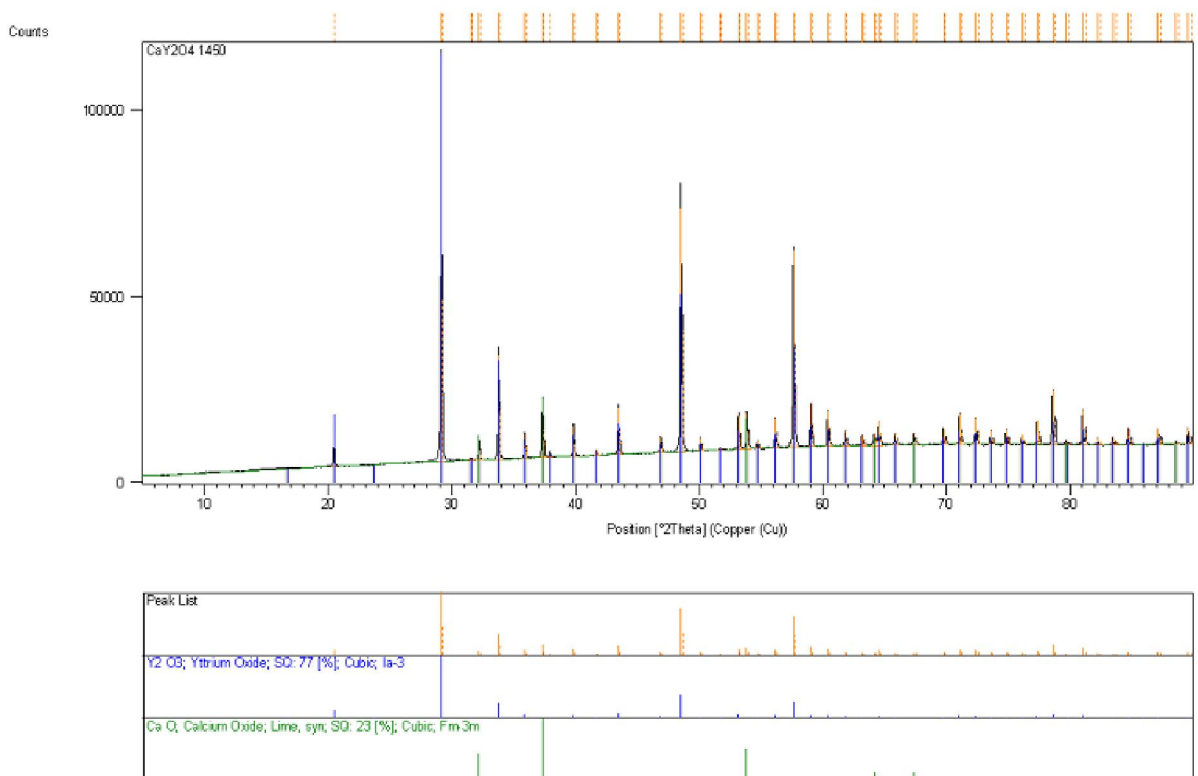
# 1) Difraktogramy vzorků pálených při teplotě 1 350 °C po dobu 60 min.

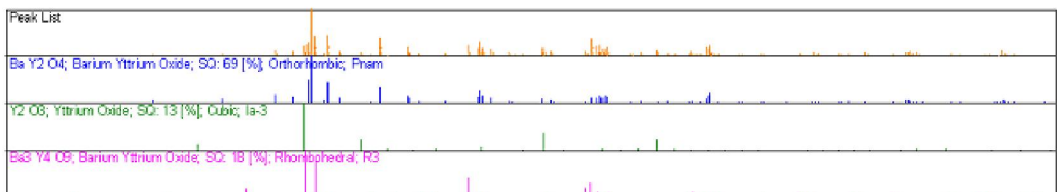
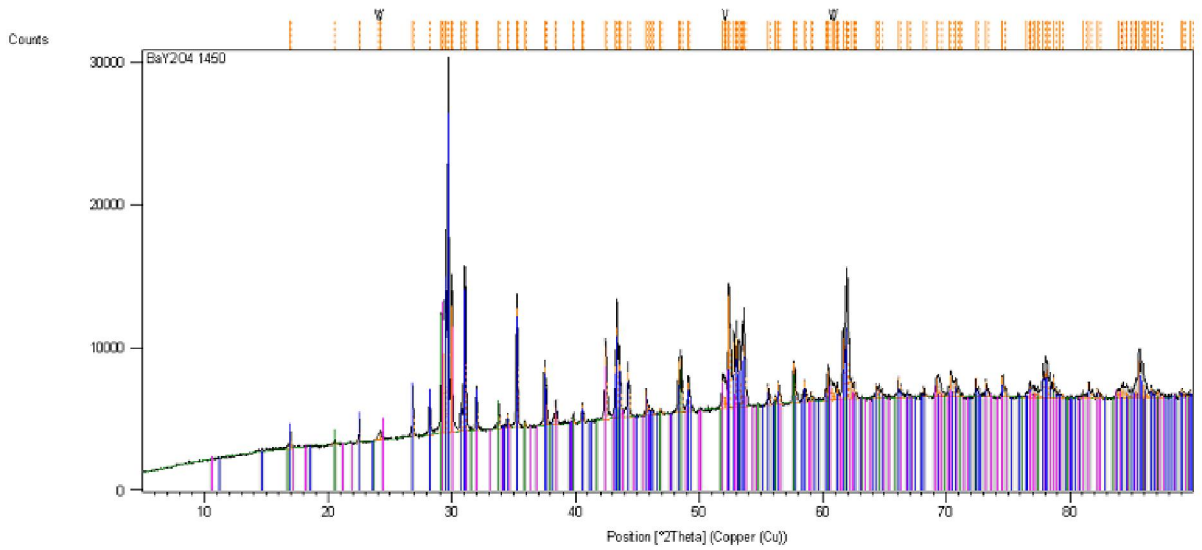
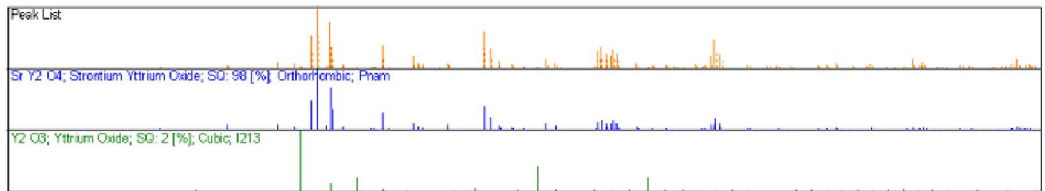
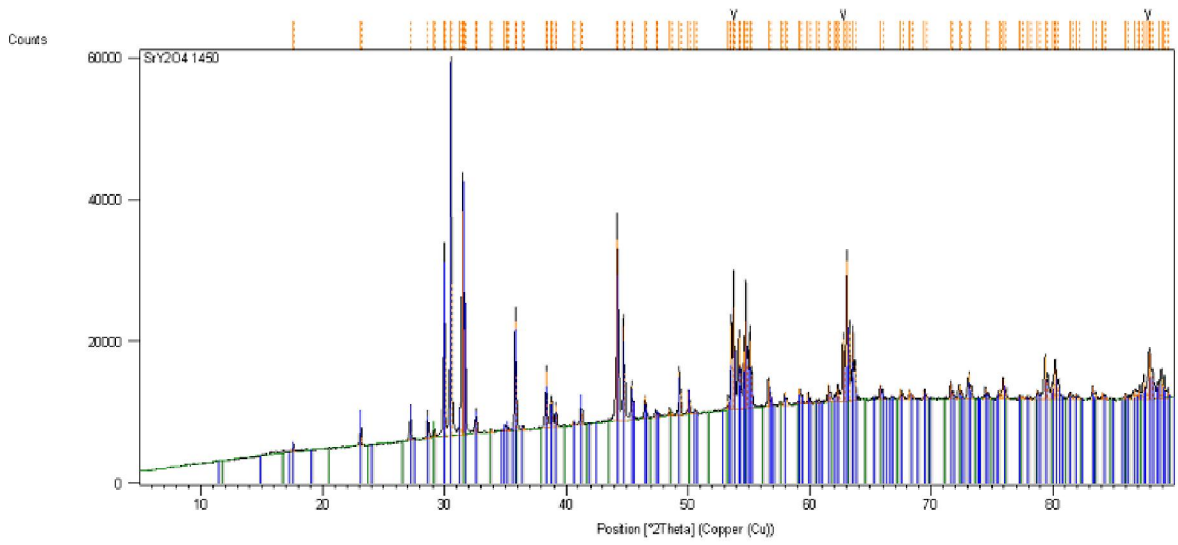




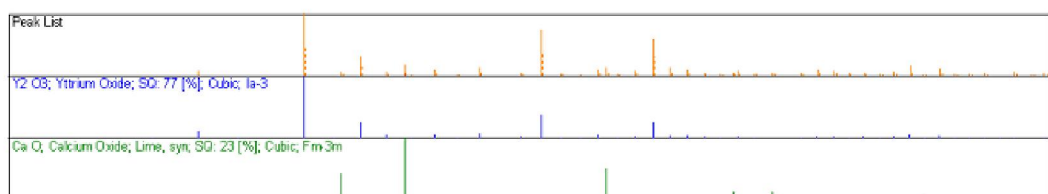
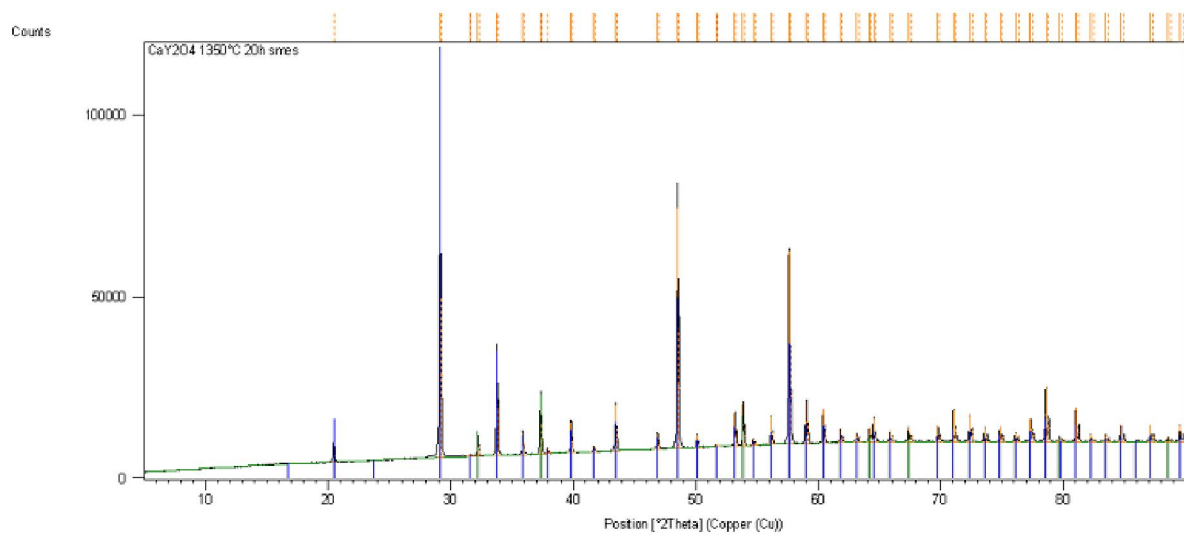
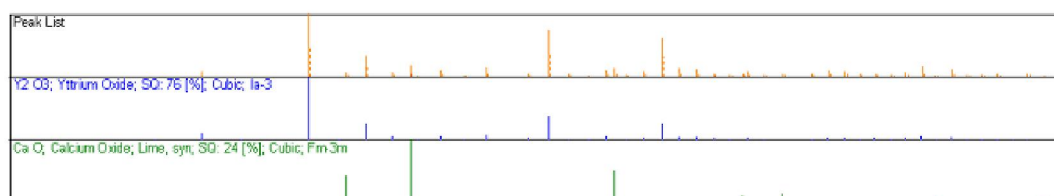
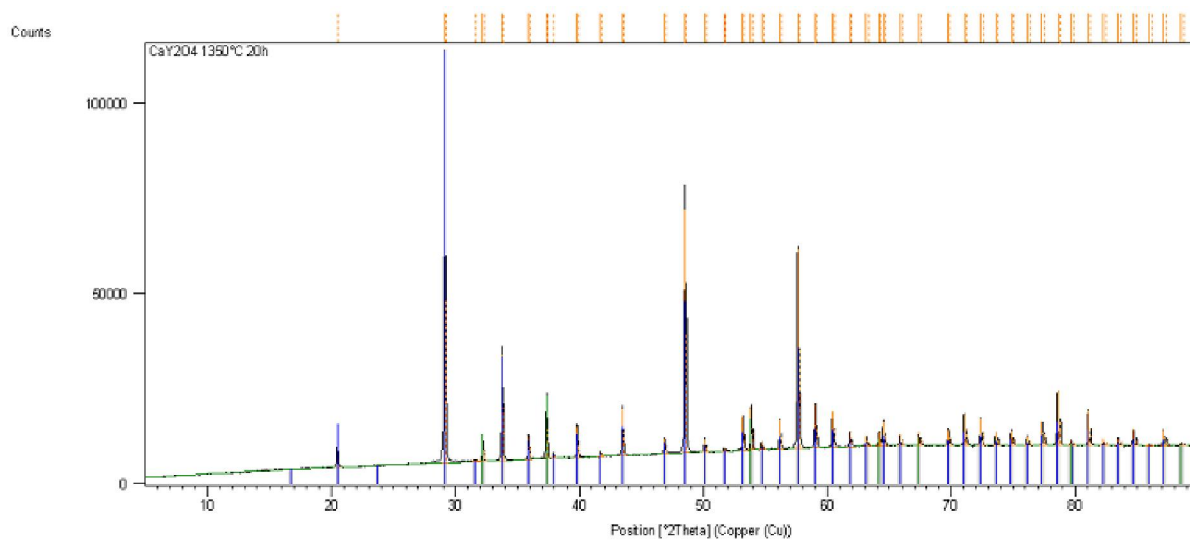


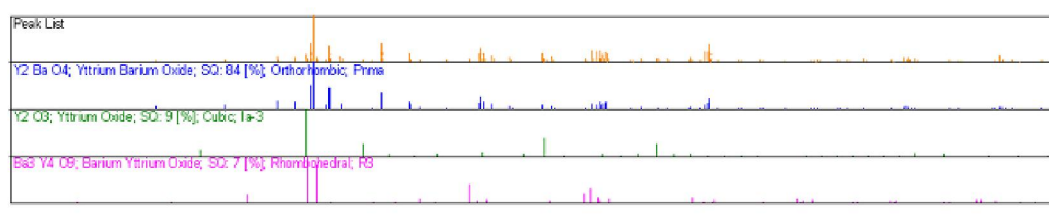
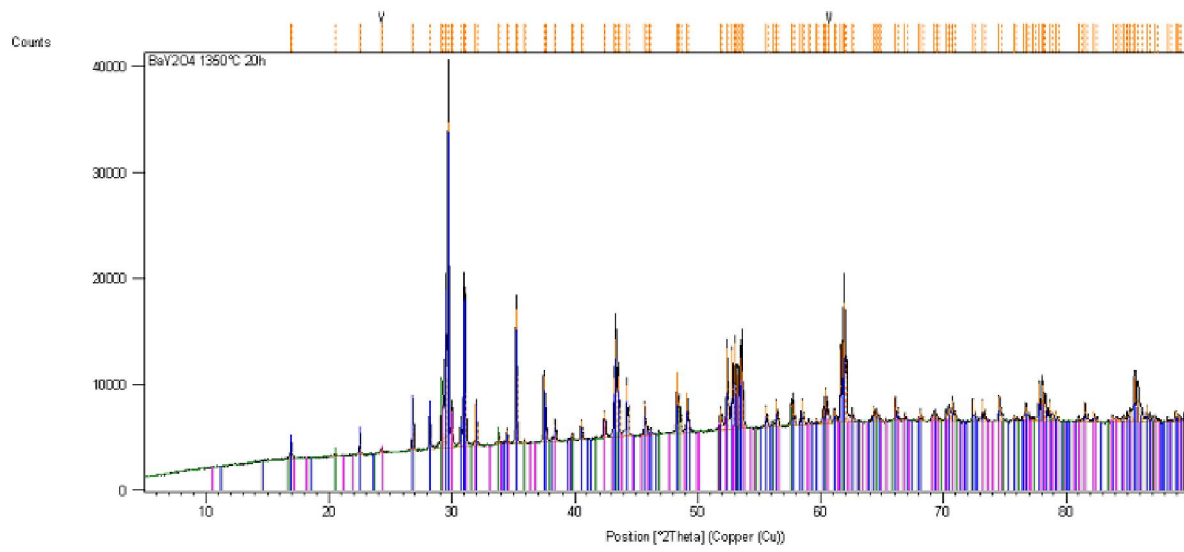
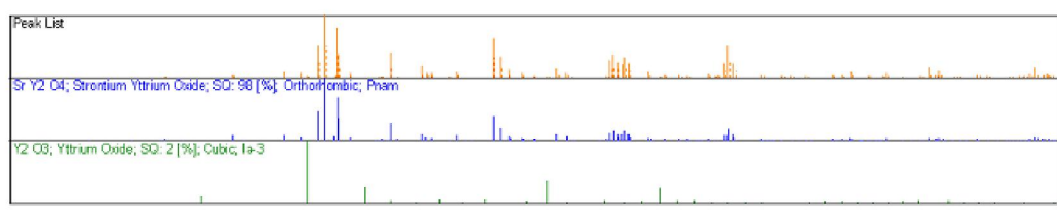
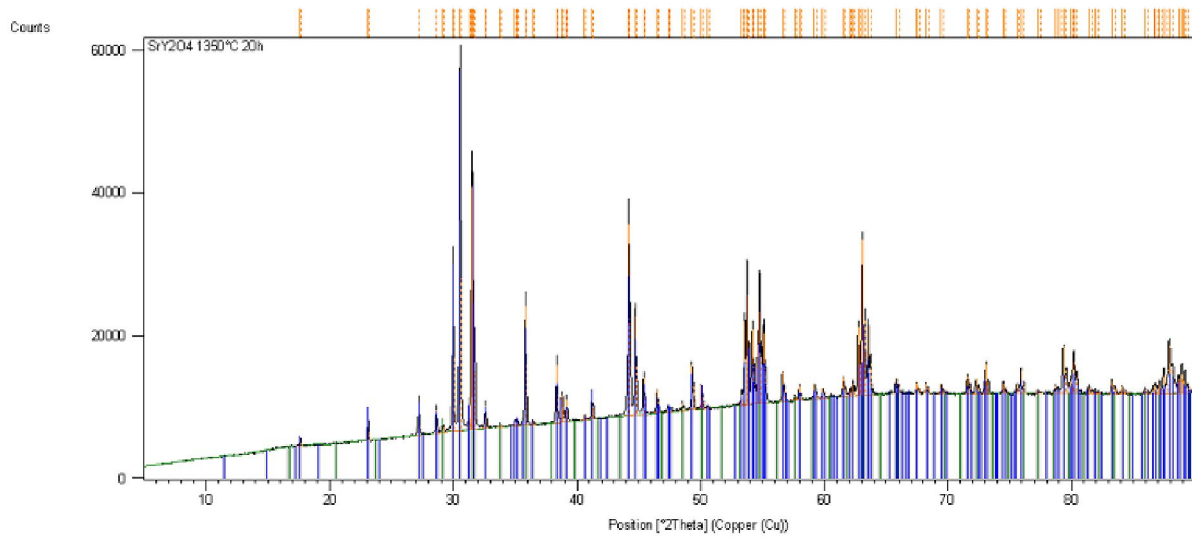
## 2) Difraktogramy vzorků pálených při teplotě 1 450 °C po dobu 60 min.



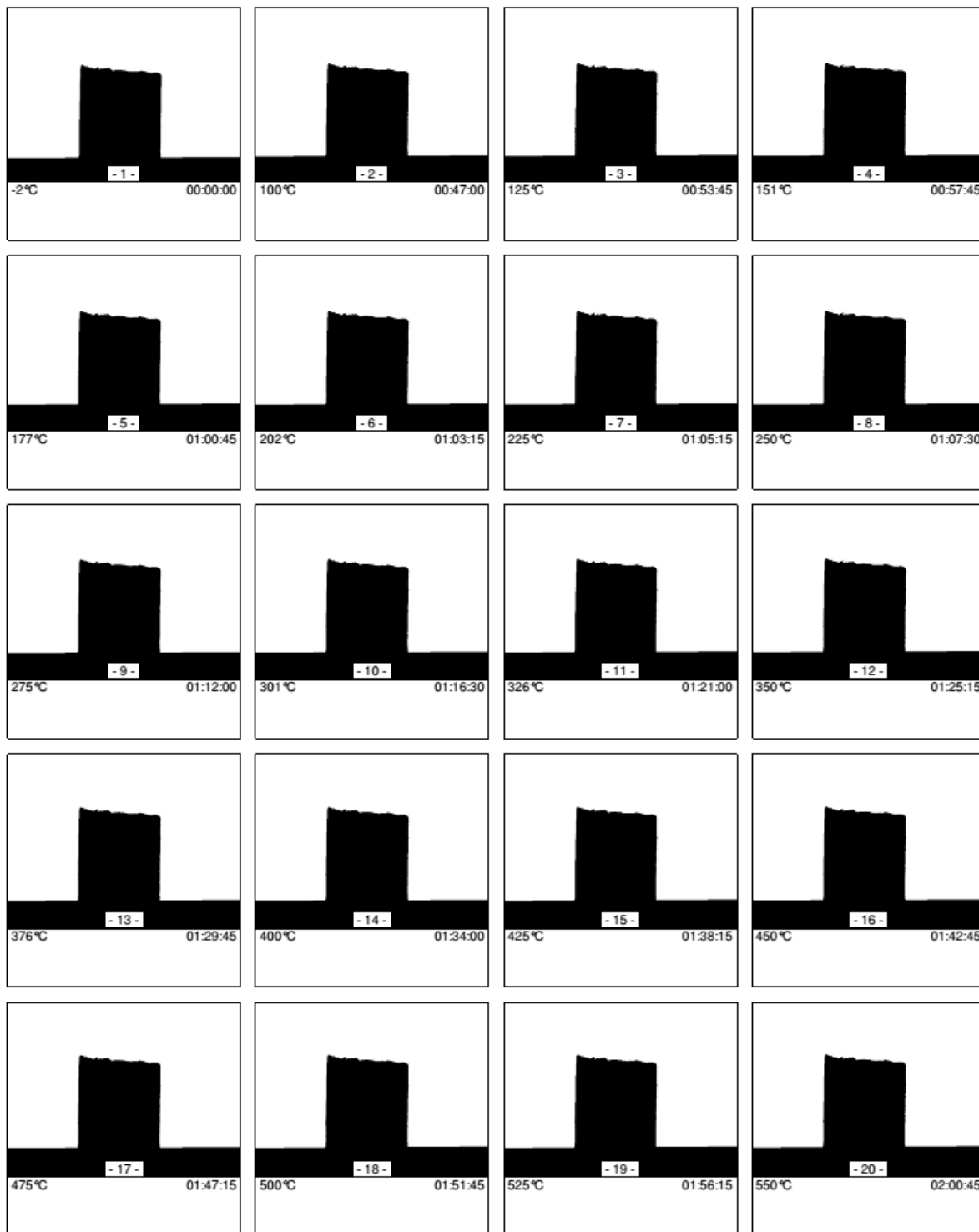


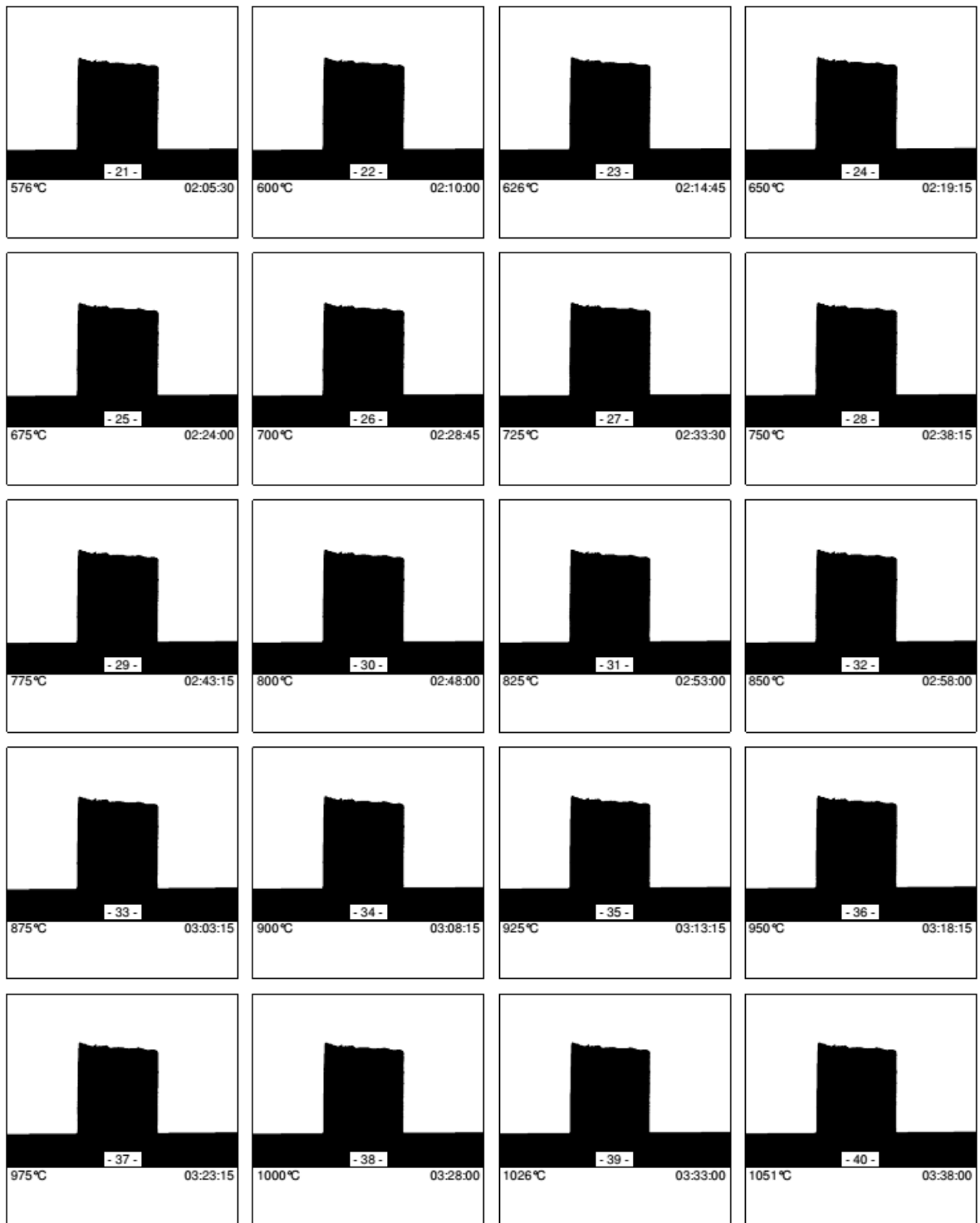
### 3) Difraktogramy vzorků pálených při teplotě 1 350 °C po dobu 20 hodin.



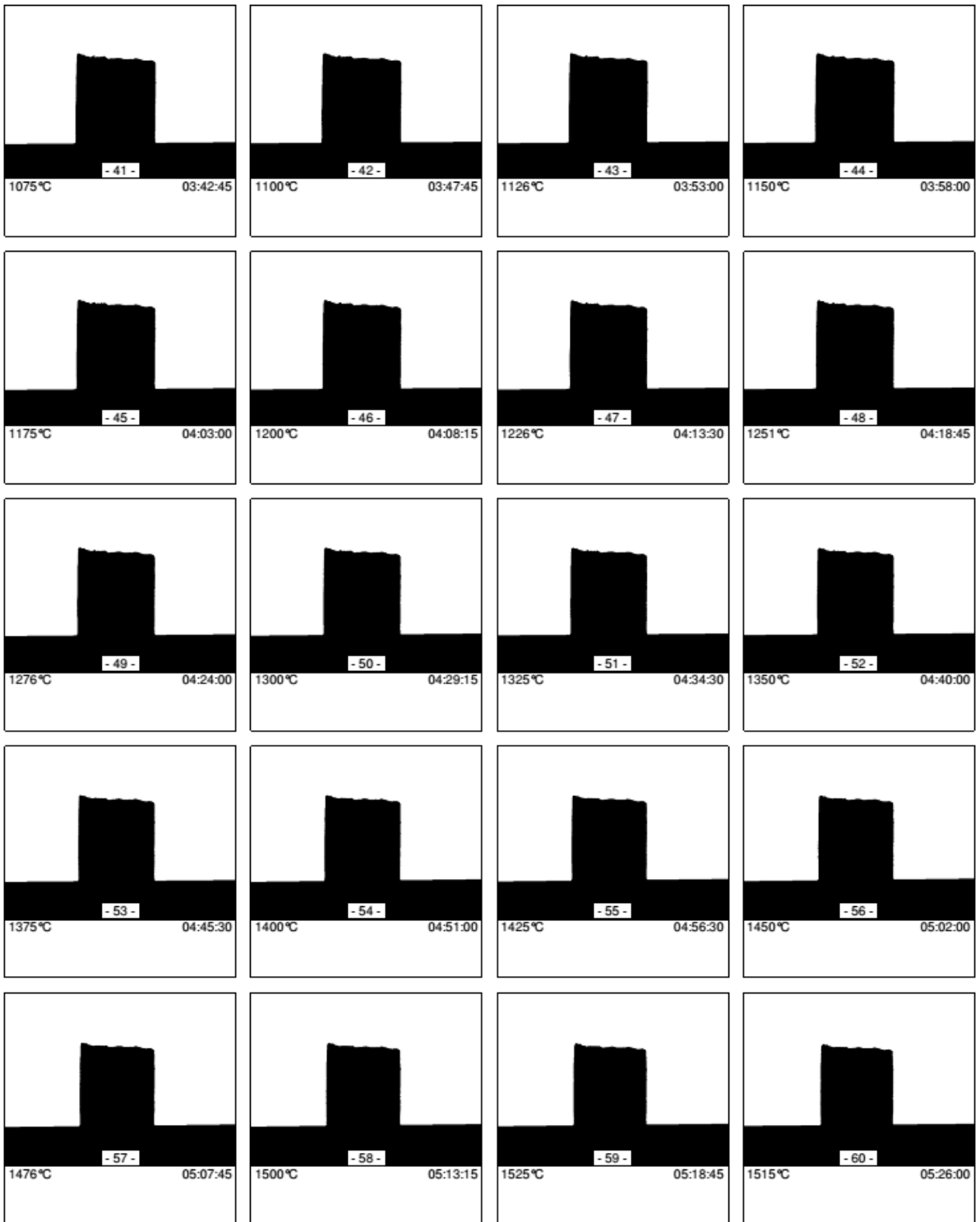


4) Obrazový záznam žárově-mikroskopického stanovení vzorku  $\text{CaY}_2\text{O}_4$ .

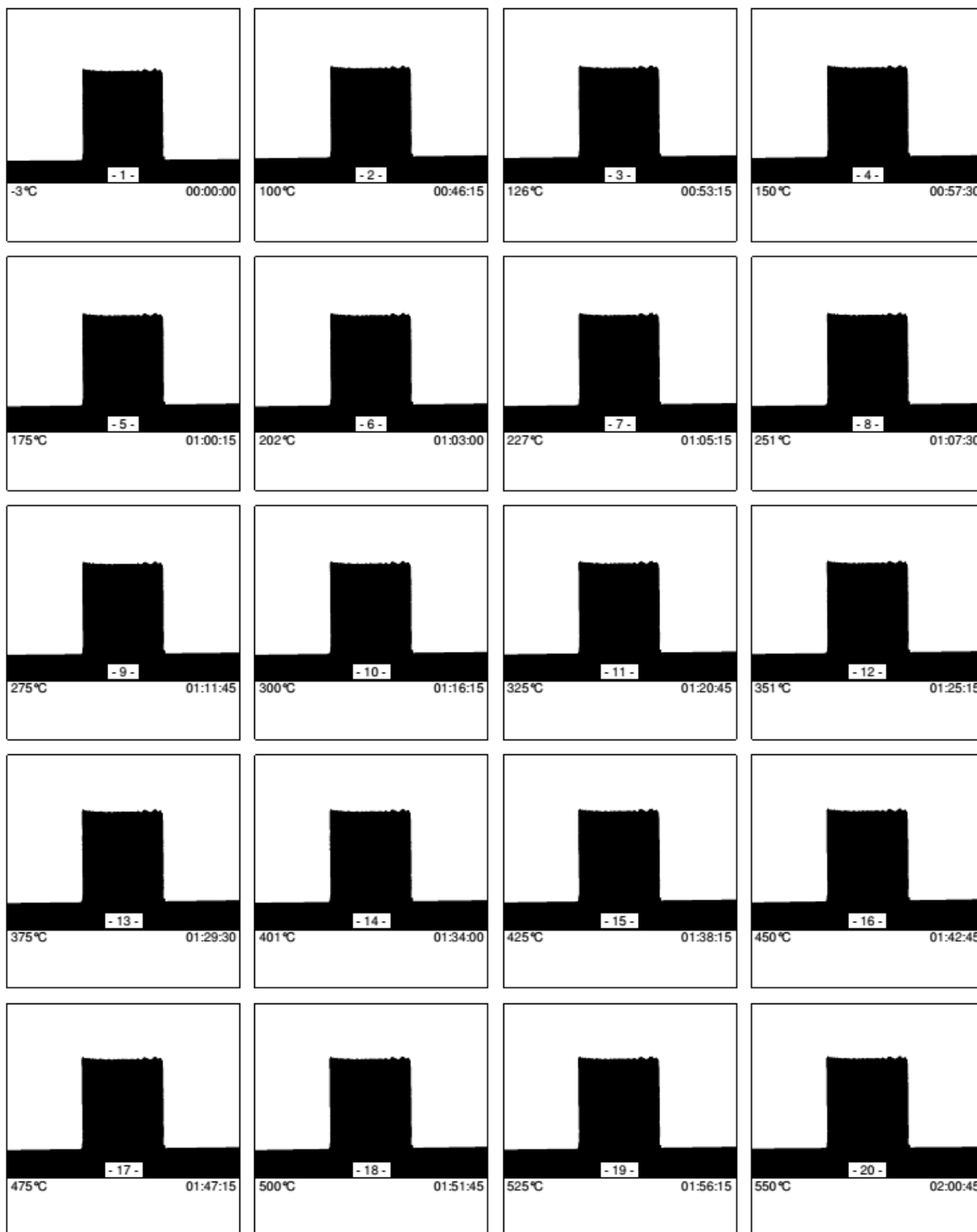


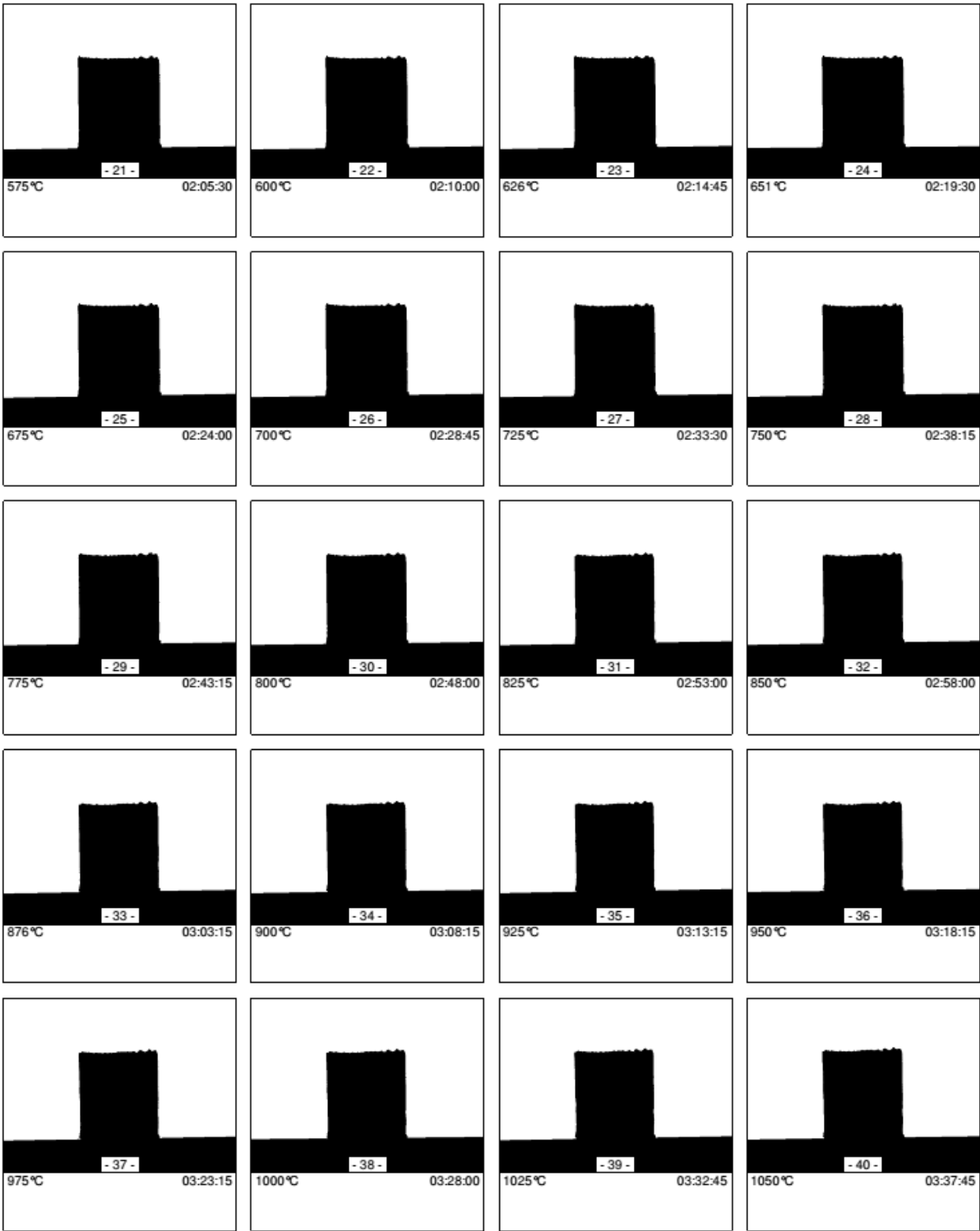


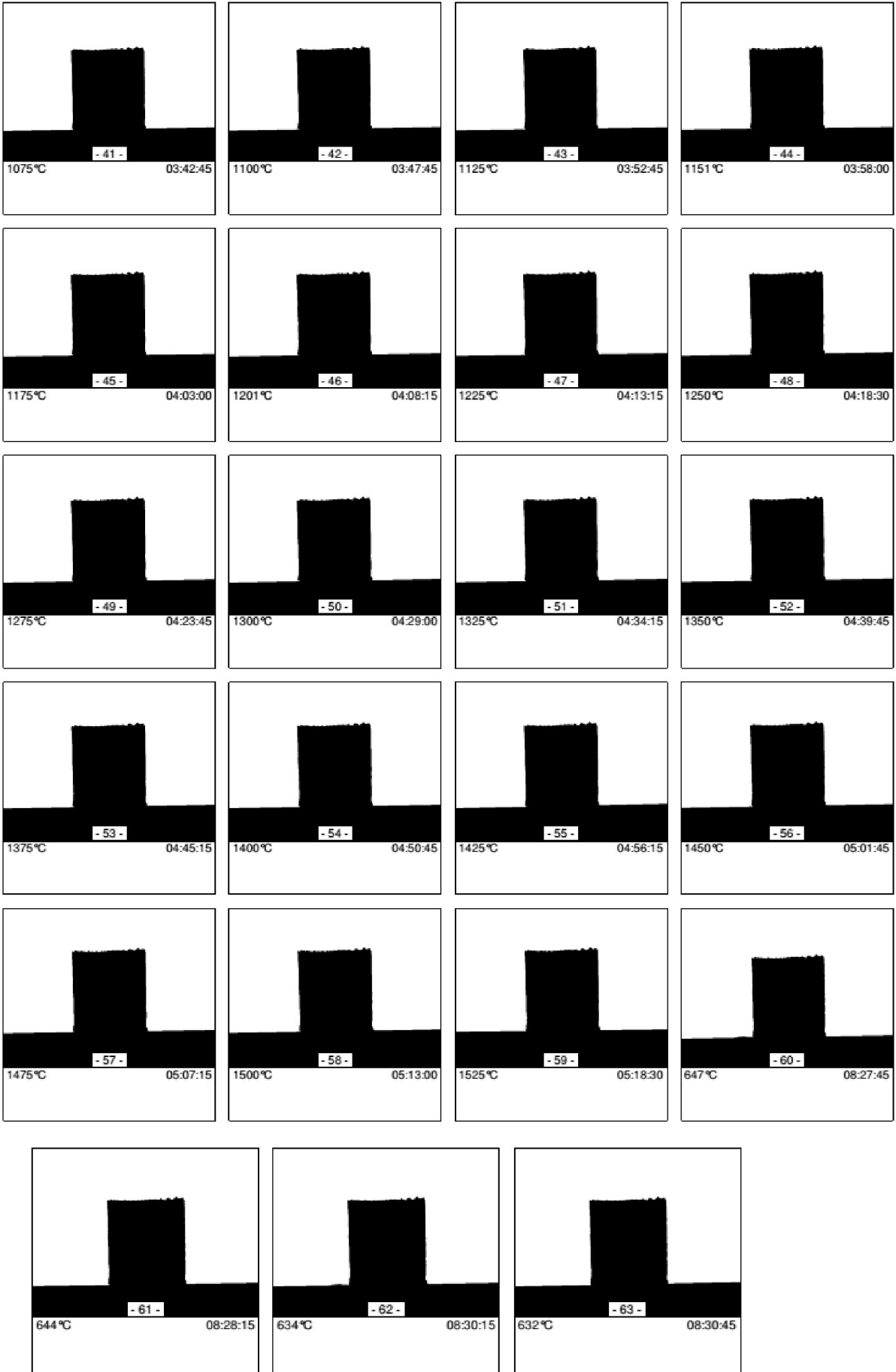




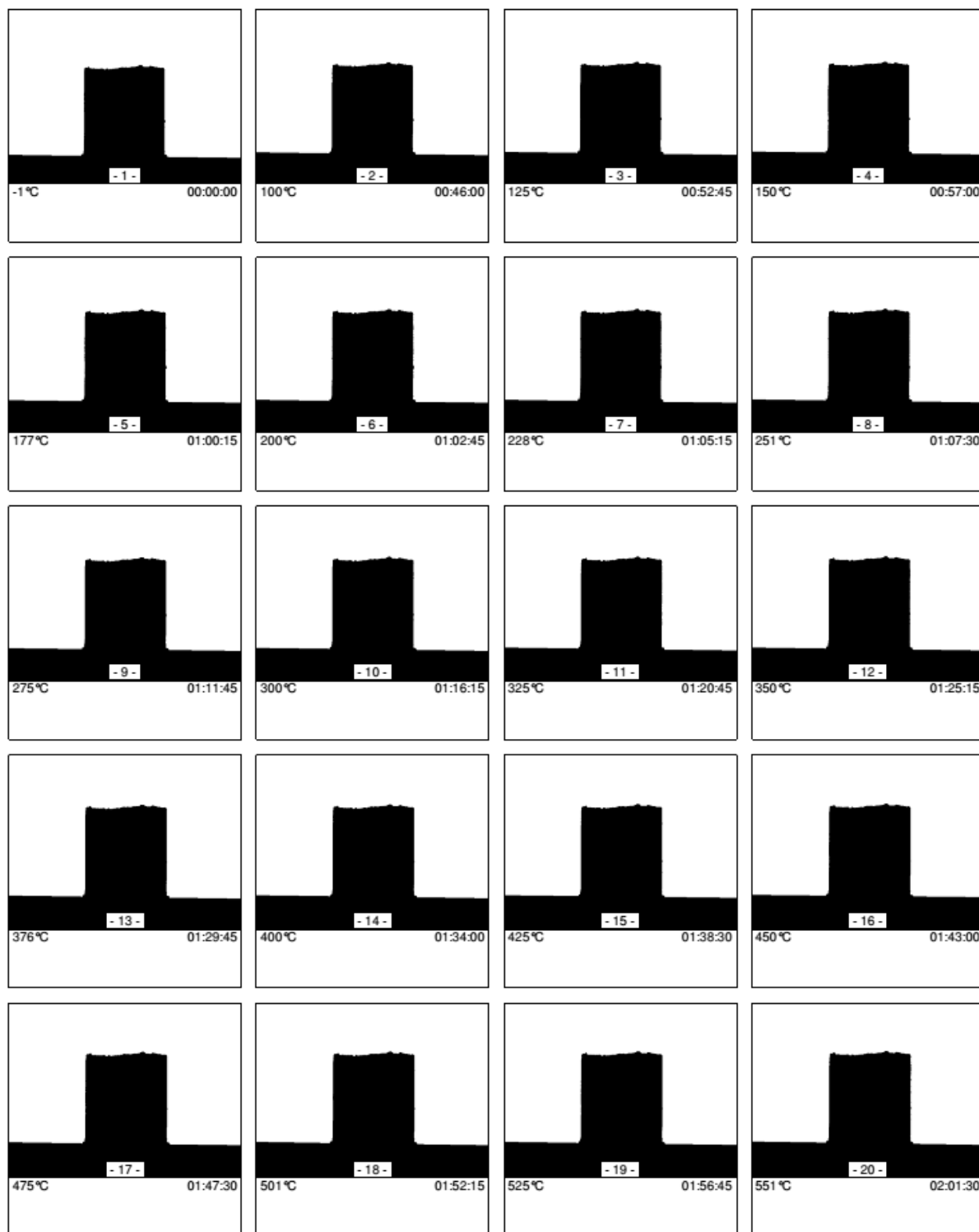
5) Obrazový záznam žárově-mikroskopického stanovení vzorku SrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

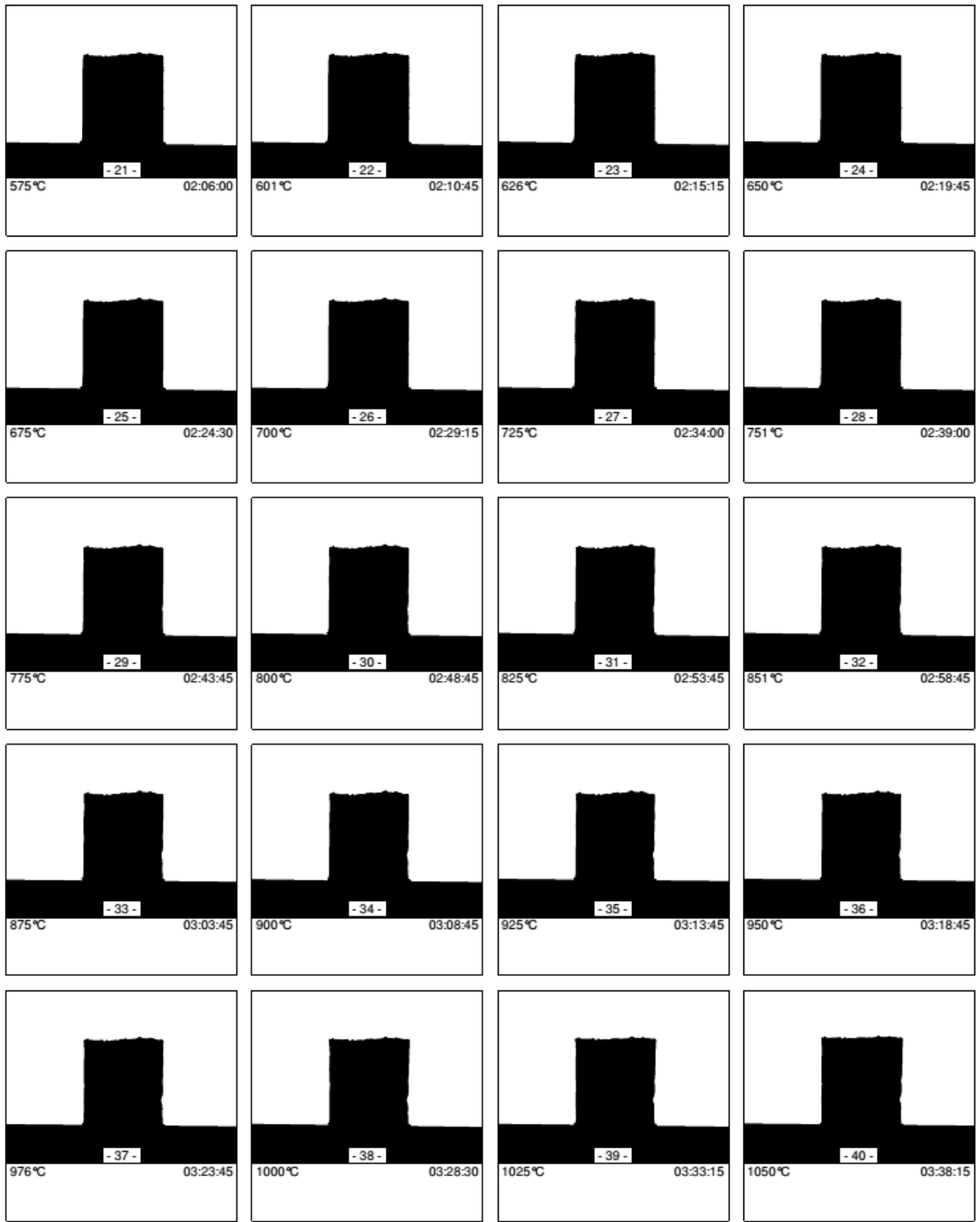




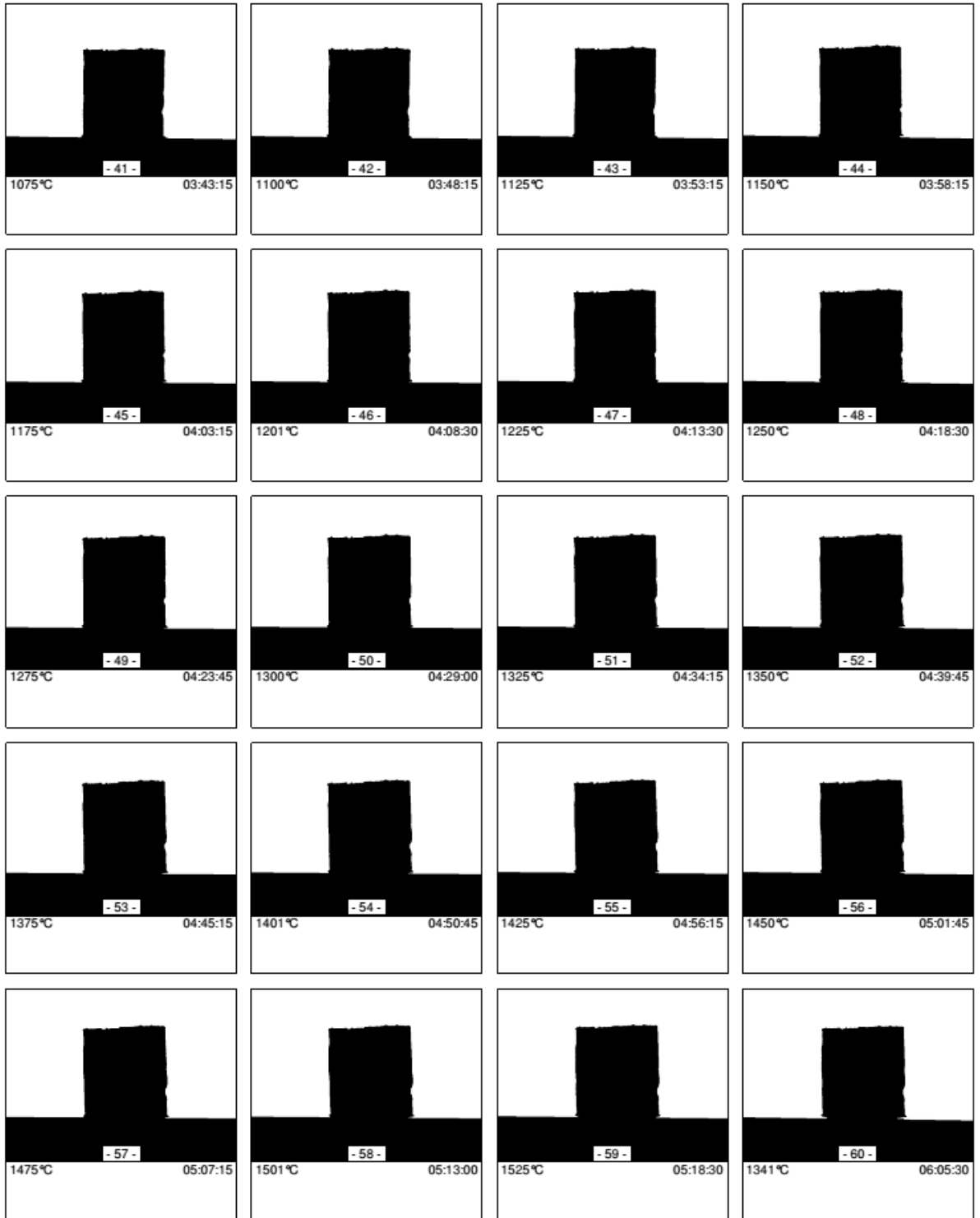


6) Obrazový záznam žárově-mikroskopického stanovení vzorku BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

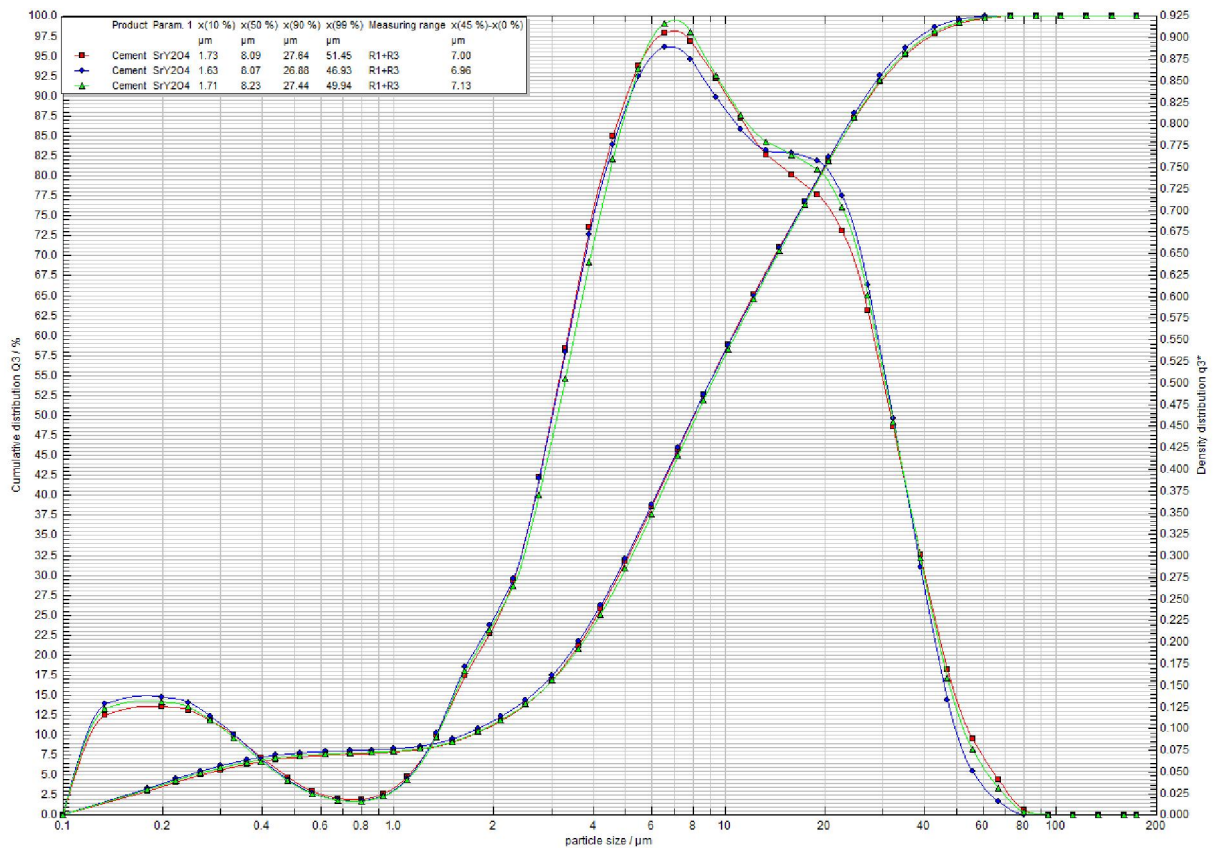
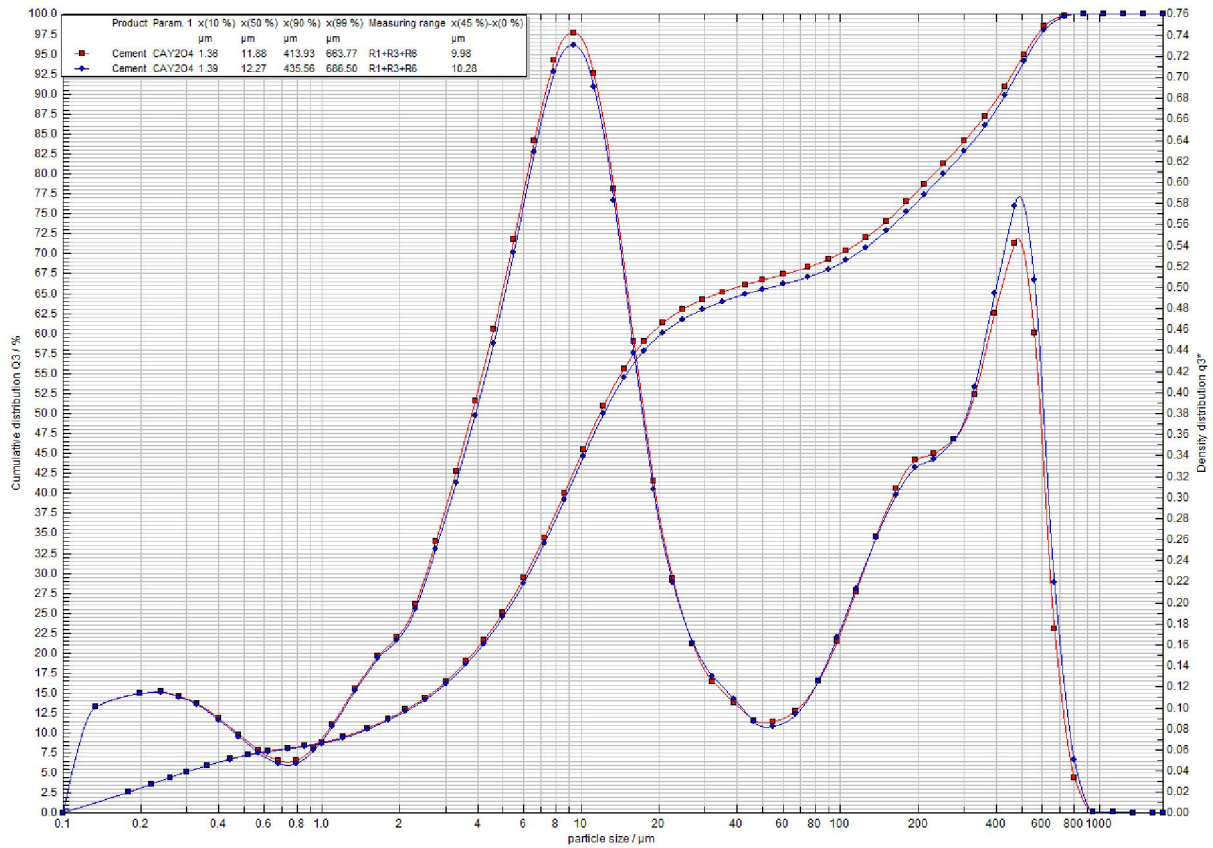


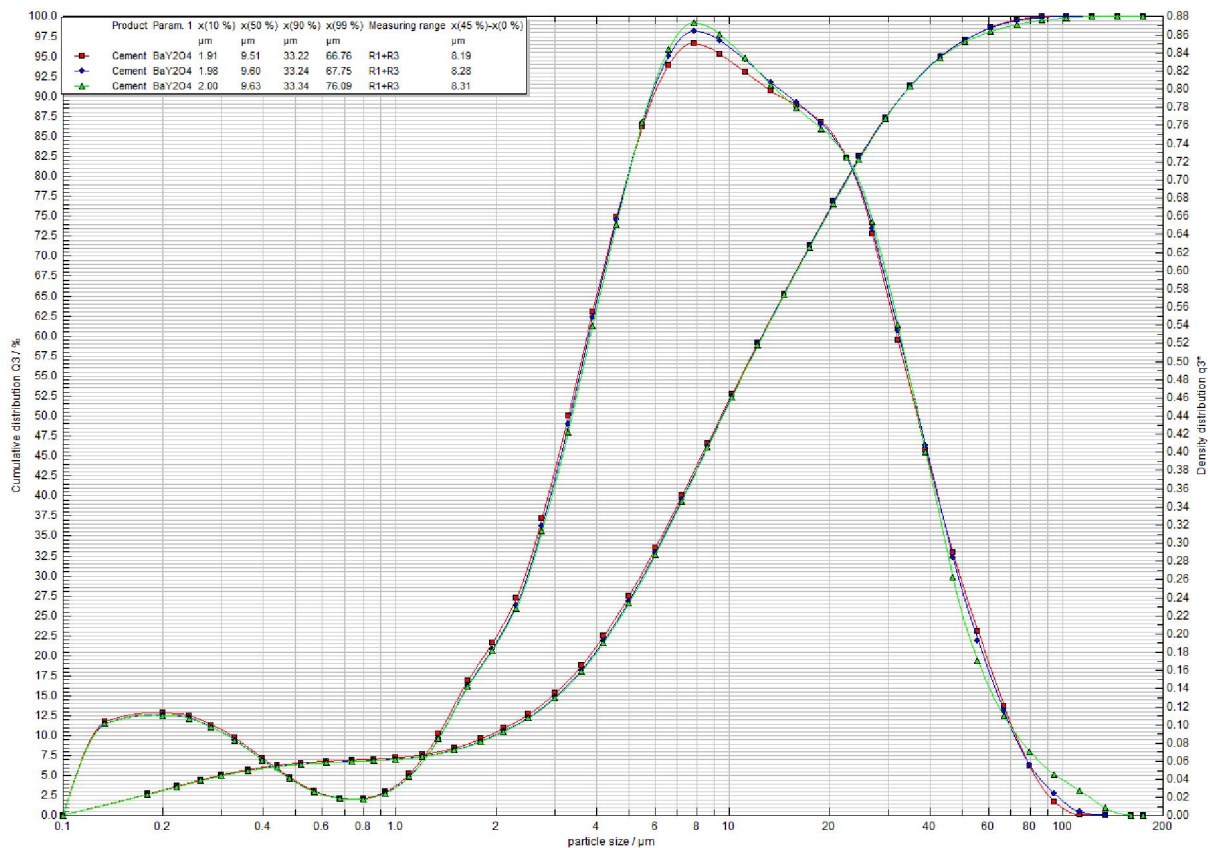




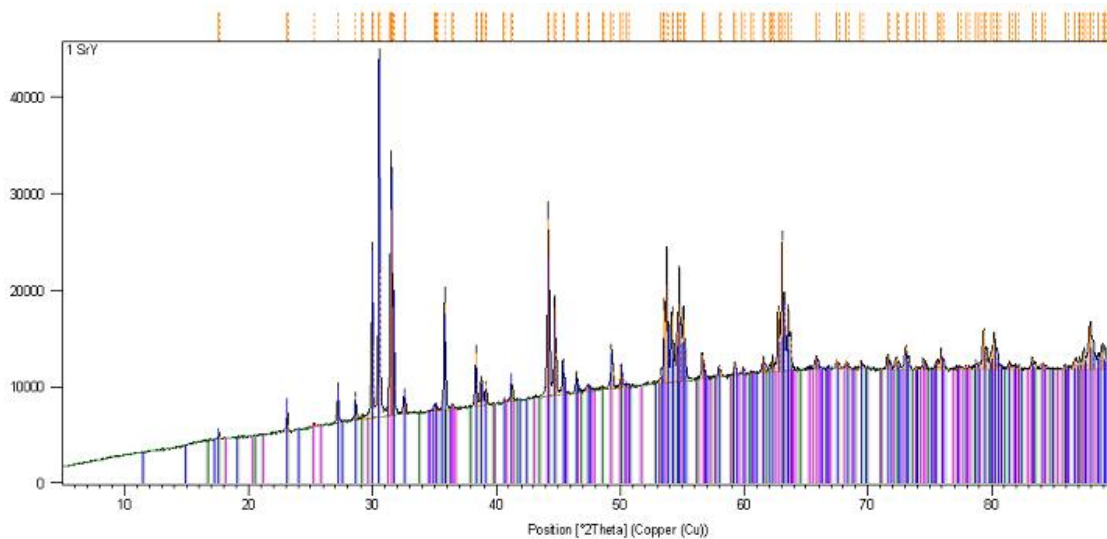


## 7) Grafický záznam analýzy velikosti částic jednotlivých surových směsí.

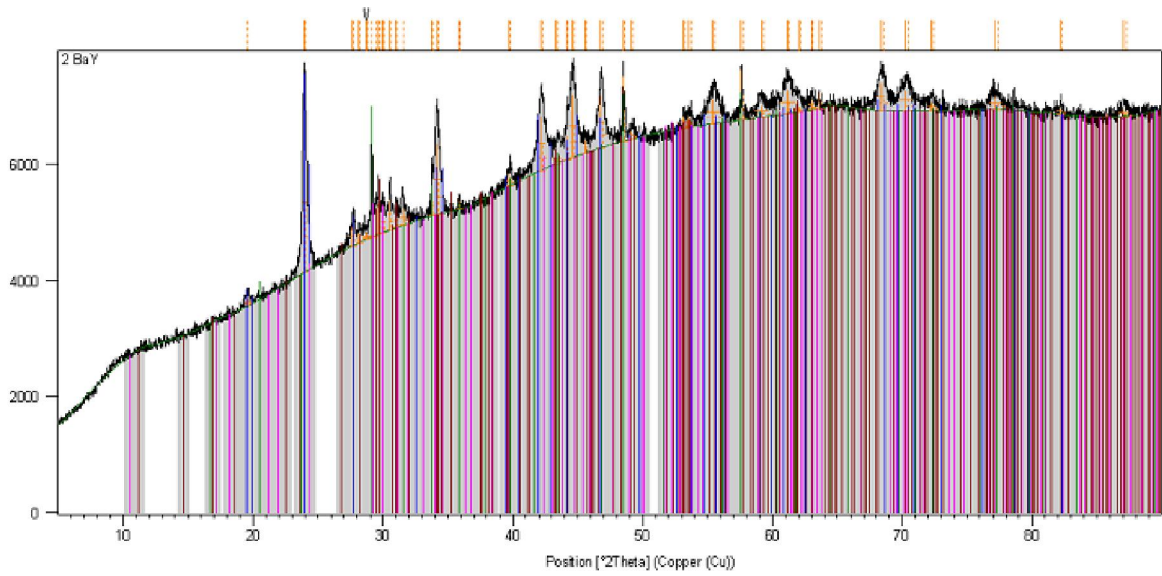




## 8) Difraktogramy hydratovaných vzorků.

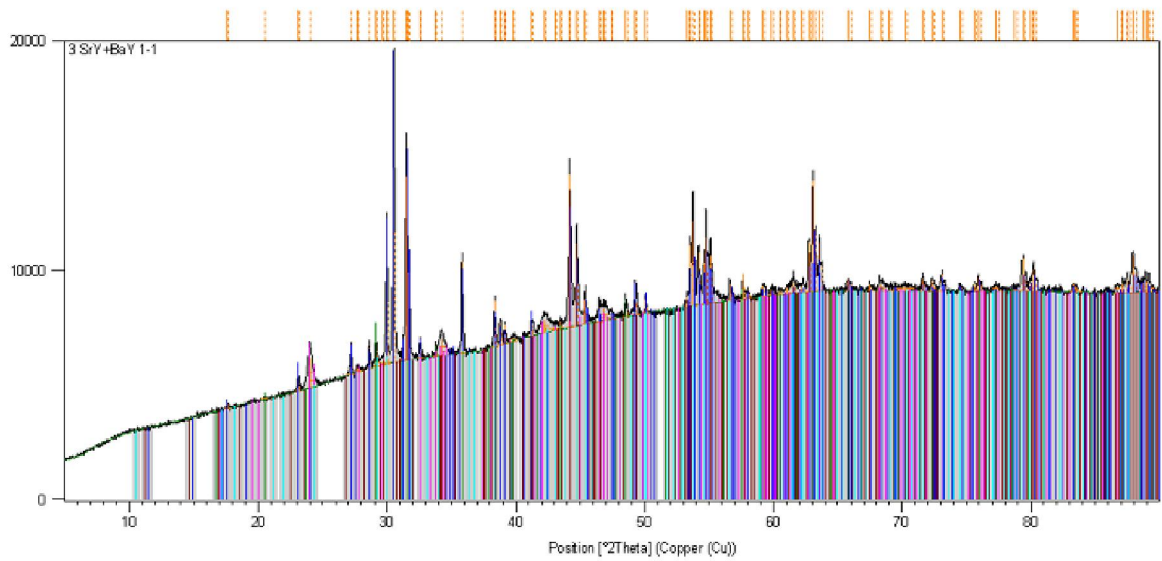


Phase	Formula	SO	Phase Name
Sr Y2 O4	Strontium Yttrium Oxide	99 [%]	Orthorhombic; Pnam
Y2 O3	Yttrium Oxide	1 [%]	Cubic; Ia-3
Sr CO3	Strontium Carbonate, Strontianite	1 [%]	Orthorhombic; Pnca



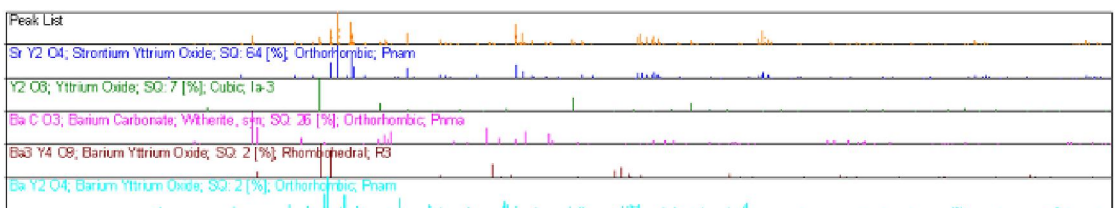
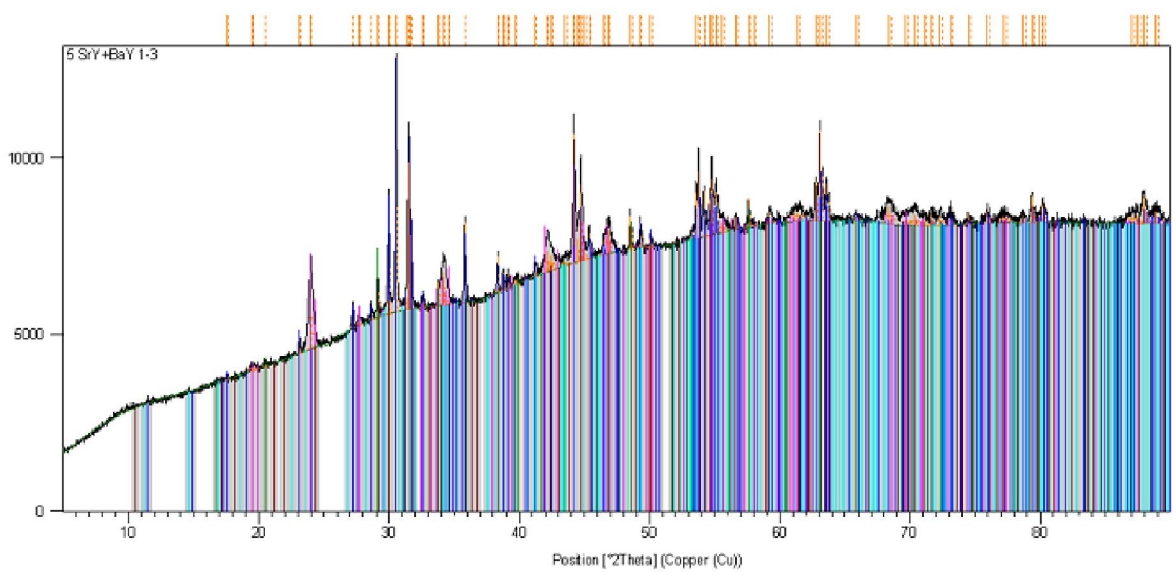
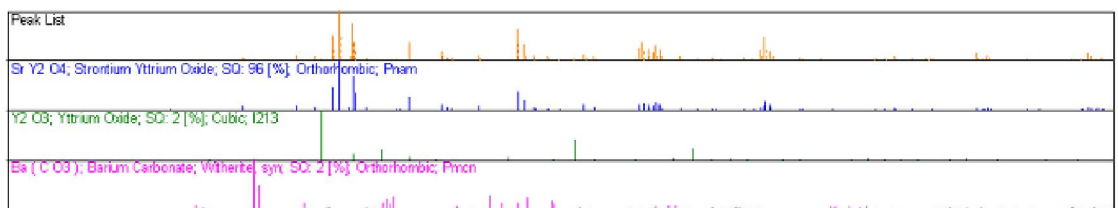
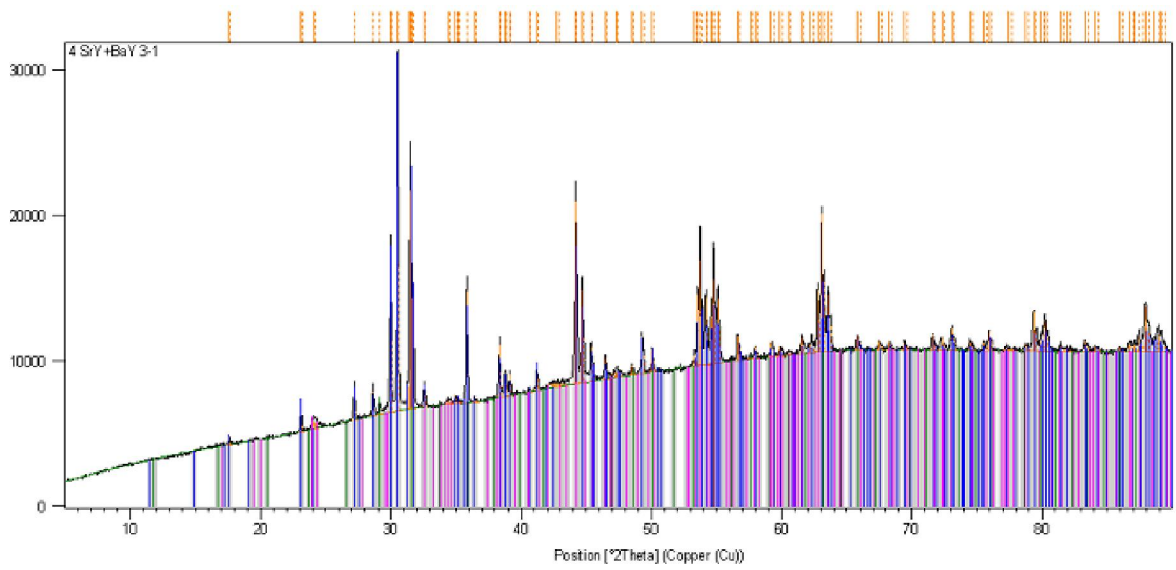
Peak List

Ba C O3; Barium Carbonate; Witherte; sfn; SQ: 61 [%]; Orthorhombic; Pmcn
Y2 O3; Yttrium Oxide; SQ: 19 [%]; Cubic; Ia-3
Ba3 Y4 O9; Barium Yttrium Oxide; SQ: 6 [%]; Rhombohedral; R3
Ba Y2 O4; Barium Yttrium Oxide; SQ: 15 [%]; Orthorhombic; Pnam



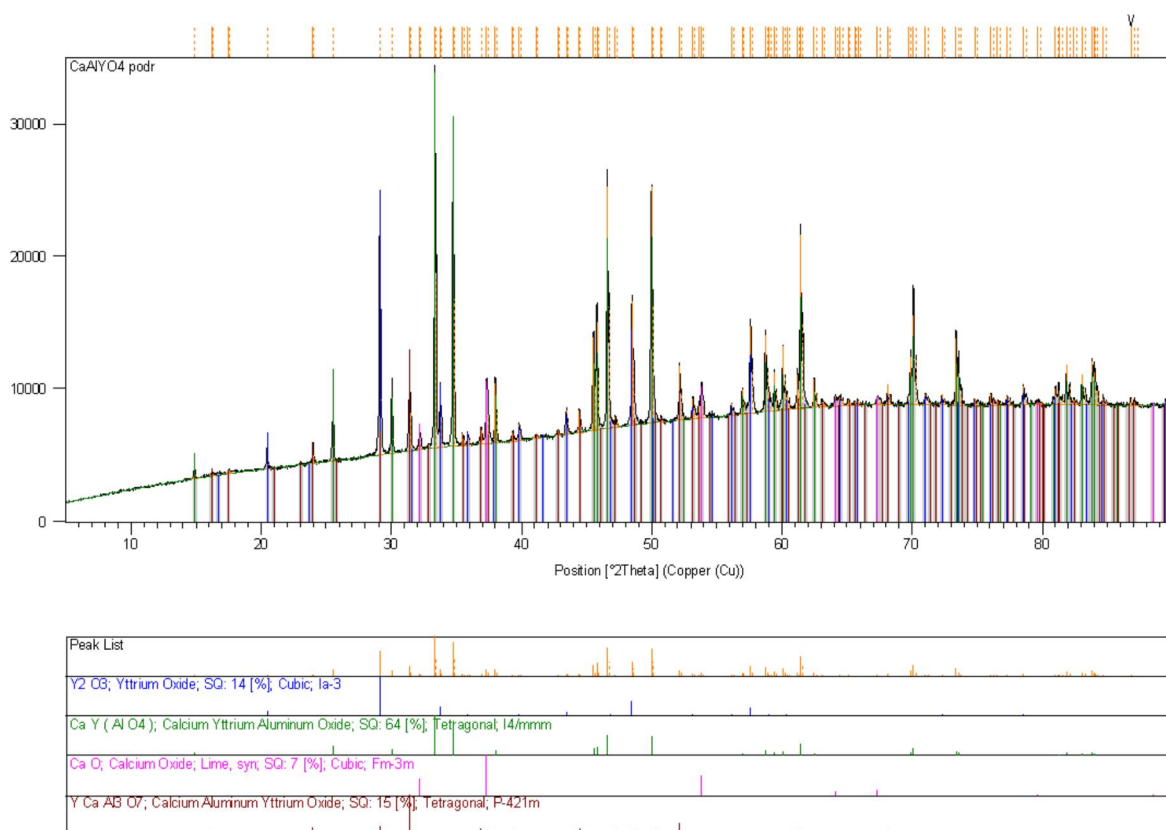
Peak List

Sr Y2 O4; Strontium Yttrium Oxide; SQ: 85 [%]; Orthorhombic; Pnam
Y2 O3; Yttrium Oxide; SQ: 5 [%]; Cubic; Ia-3
Ba ( C O3); Barium Carbonate; Witherte; SQ: 7 [%]; Orthorhombic; Pmcn
Ba Y2 O4; Barium Yttrium Oxide; SQ: 1 [%]; Orthorhombic; Pnam
Ba3 Y4 O9; Barium Yttrium Oxide; SQ: 1 [%]; Rhombohedral; R3





### 9) Difraktogram přípravy fáze $\text{CaYAlO}_4$ .



### 10) Difraktogram hydratovaného vzorku $\text{CaYAlO}_4$ .

