



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE VÁPENATO-HLINITÝCH
HYDRÁTŮ

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM ALUMINATE HYDRATES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Václav Hubáček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Koplík, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1808/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Václav Hubáček**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Jan Koplík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava a charakterizace vápenato–hlinitých hydrátů

Zadání diplomové práce:

1. Vypracování literární rešerše zaměřené na různé typy příprav vápenato–hlinitých fází a vliv podmínek, zejména teploty, na vznik vápenato–hlinitých hydrátů.
2. Příprava čistých vápenato–hlinitých fází pomocí různých metod.
3. Syntéza jednotlivých hydrátů s využitím různých hydratačních podmínek
4. Charakterizace připravených hydrátů pomocí vhodných analytických metod.

Termín odevzdání diplomové práce: 15.5.2023:

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

Bc. Václav Hubáček
student

Ing. Jan Koplík, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá přípravou čistých vápenato-hlinitých fází (CA, CA₂, C₃A a C₁₂A₇) dvěma různými metodami: vysokoteplotní syntézou a metodou amorfních komplexů kyseliny citronové. Dále byla studována hydratace těchto fází při různých teplotách. Pomocí vhodných analytických metod byl u připravených hydrátů pozorován vliv použité metody přípravy fází a současně vliv teploty. Charakterizace a identifikace připravených fází a jejich hydrátů byla studována pomocí rentgenové difrakční analýzy, infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, rastrovacího elektronového mikroskopu a simultánní termogravimetrické a diferenční termické analýzy. Připravené hydratační produkty byly většinou identifikovány v souladu s poznatky z literatury. TGA/DTA připravených hydrátů pomohla objasnit některé rozkladné procesy hydrátů, a to zejména u hexagonálního hydrátu CAH₁₀ a kubického hydrátu C₃AH₆, které se podařilo připravit v dostatečně čisté formě vhodnou pro analýzu.

Abstract

This thesis deals with the preparation of pure calcium aluminate phases, specifically CA, CA₂, C₃A and C₁₂A₇ by two different methods - the solid state synthesis and the amorphous citrate method. The hydration of these phases at different temperatures was also studied. The effect of the phase preparation method used and the simultaneous effect of temperature were observed on the prepared hydrates, using suitable analytical methods. The characterization and identification of the prepared phases and their hydrates were studied by X-ray diffraction analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and simultaneous thermogravimetric and differential thermal analysis. The prepared hydration products were mostly identified in accordance with the literature data. TGA/DTA of the prepared hydrates helped to clarify some of the hydrate decomposition processes, especially for the hexagonal hydrate CAH₁₀ and the cubic hydrate C₃AH₆, which were prepared in a sufficiently pure form suitable for analysis.

Klíčová slova

vápenato-hlinité fáze, hydratace, vápenato-hlinité hydráty, vysokoteplotní metoda, metoda amorfních komplexů kyseliny citronové, XRD, TGA/DTA

Keywords

calcium aluminate phases, hydration, calcium aluminate hydrates, solid state synthesis, amorphous citrate method, XRD, TGA/DTA

Citace

HUBÁČEK, Václav. *Příprava a charakterizace vápenato-hlinitých hydrátů*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/147949> Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jan Koplík.

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

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu Ing. Janu Koplíkovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu, trpělivost a rady při zpracování této diplomové práce. Také děkuji Centru materiálového výzkumu za poskytnutí potřebného materiálu a přístrojového vybavení.

OBSAH

Obsah	6
Úvod	9
1. Cíle práce	10
2. Teoretická část	11
2.1 Binární systém oxidů CaO – Al ₂ O ₃	11
2.2 Monokalcium aluminát (CA)	12
2.2.1 Hydratace CA	13
2.2.1.1 Mechanismus hydratace CA	14
2.3 Kalcium dialuminát (CA ₂)	14
2.3.1 Hydratace CA ₂	15
2.4 Trikalcium aluminát (C ₃ A)	16
2.4.1 Hydratace C ₃ A	17
2.4.1.1 V přítomnosti sádrovce CaSO ₄	17
2.4.1.2 Při absenci sádrovce CaSO ₄	18
2.5 Dodekalkcium heptaaluminát (C ₁₂ A ₇)	19
2.5.1 Hydratace C ₁₂ A ₇	21
2.6 Ostatní vápenato-hlinité fáze	21
2.7 Metody přípravy vápenato-hlinitých fází	21
2.7.1 Vysokoteplotní syntéza	22
2.7.2 Metoda amorfních komplexů kyseliny citronové	22
2.8 Vápenato-hlinité hydráty	24
2.8.1 Kalcium aluminát dekahydrát (CAH ₁₀)	24
2.8.2 Dikalcium aluminát oktahydrát (C ₂ AH ₈)	24
2.8.3 Trikalcium aluminát hexahydrát (C ₃ AH ₆)	25
2.8.4 Tetrakalcium aluminát nonadekahydrát a tridekahydrát (C ₄ AH ₁₉ /C ₄ AH ₁₃)	25
2.9 Zastavení hydratace	25
2.9.1 Výměna rozpouštědel	26
3. Experimentální část	29
3.1 Použité suroviny	29
3.2 Příprava vápenato-hlinitých fází	29
3.2.1 Příprava fází vysokoteplotní metodou	29

3.2.2	Příprava fází metodou amorfních komplexů kyseliny citronové.....	32
3.3	Hydratační experiment	34
3.3.1	Příprava prášků pro hydrataci	34
3.3.2	Hydratace	34
3.3.3	Zastavení hydratace.....	35
3.4	Analytické metody	35
3.4.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	35
3.4.2	Termogravimetrická analýza (TGA) a diferenční termická analýza (DTA)	36
3.4.3	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	37
3.4.4	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM).....	38
4.	Výsledky a diskuze.....	40
4.1	Příprava vápenato-hlinitých fází VT metodou.....	40
4.1.1	Optimalizace výpalu.....	40
4.1.2	Stabilita fází připravených VT metodou	40
4.1.3	XRD fází VT metody	41
4.2	Příprava vápenato-hlinitých fází SG metodou.....	41
4.3	Porovnání fází připravených oběma metodami	42
4.3.1	XRD.....	42
4.3.2	FTIR	43
4.3.3	SEM.....	43
4.4	Hydratace fází	46
4.4.1	Optimalizace hydratačního experimentu	46
4.4.2	XRD hydratovaných fází	47
4.4.3	SEM hydratovaných fází	49
4.4.4	FTIR hydratovaných fází.....	51
4.4.5	TGA/DTA hydratovaných fází	54
4.4.5.1	TGA/DTA C ₃ A	54
4.4.5.2	TGA/DTA CA	55
4.4.5.3	TGA/DTA CA ₂	57
4.4.5.4	TGA/DTA C ₁₂ A ₇	60
4.4.5.5	Shrnutí poznatků z TGA/DTA.....	62
	Závěr.....	63

ÚVOD

Vápenato-hlinité fáze jsou sloučeniny důležité zejména pro průmysl anorganických pojiv, jelikož některé jsou součástí jak portlandského, tak zejména hlinitanového cementu, přičemž oba cementy spadají do skupiny hydraulických pojiv. Hydratace cementů je studována kvůli hlubšímu porozumění souvislosti mezi složením a vlastnostmi, které může vést k lepšímu aplikačnímu využití těchto pojivových systémů.

Samotná hydratace cementů je pak souhrnným procesem zahrnující mnoho dílčích reakcí jednotlivých komponent v cementu obsažených. Pro pochopení souhrnných procesů je proto vhodnější identifikovat a charakterizovat jednotlivé hydratační reakce a procesy těchto komponent. Studium hydratace vápenato-hlinitých fází je tak možné hlouběji porozumět různým dalším souvislostem mezi složením pojiv a jejich vlastnostmi. Ačkoliv se může tato problematika zdát jako dostatečně prozkoumaná, je stále mnoho oblastí, které je zapotřebí prozkoumávat.

Na hydrataci vápenato-hlinitých fází má vliv mnoho dílčích vlivů, jakými jsou například velikost částic, pH, přítomnost nečistot v podobě cizorodých iontů, vodní součinitel apod. Velmi důležitým faktorem je však teplota, a právě její vliv na brzká stadia hydratace (48 h) je studován v této diplomové práci. Vliv na hydrataci může mít i způsob přípravy vápenato-hlinitých fází. Jelikož různými metodami může být dosaženo různého tvaru částic. V rámci této práce byly fáze připraveny vysokoteplotní metodou a metodou amorfních komplexů kyseliny citronové.

V této práci byly připraveny CA, C₂A, C₃A a C₁₂A₇ pomocí obou výše zmíněných metod. Následně byly hydratovány při různých teplotách po dobu 48 hodin, přičemž následně byla zastavena jejich hydratace pomocí metody výměny rozpouštědel. Připravené hydratační produkty byly poté studovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, rastrovací elektronovou mikroskopií a simultánní termogravimetrickou a diferenční termickou analýzou.

1. CÍLE PRÁCE

Tato diplomová práce má čtyři hlavní cíle:

- 1) Vypracovat literární rešerši zaměřenou na různé typy příprava vápenato-hlinitých fází a vliv podmínek, zejména teploty, na vznik vápenato-hlinitých hydrátů.
- 2) Připravit v rámci experimentální části čisté vápenato-hlinité fáze pomocí různých metod.
- 3) Provést syntézu jednotlivých hydrátů s využitím různých hydratačních podmínek.
- 4) Charakterizovat připravené hydráty pomocí vhodných analytických metod.

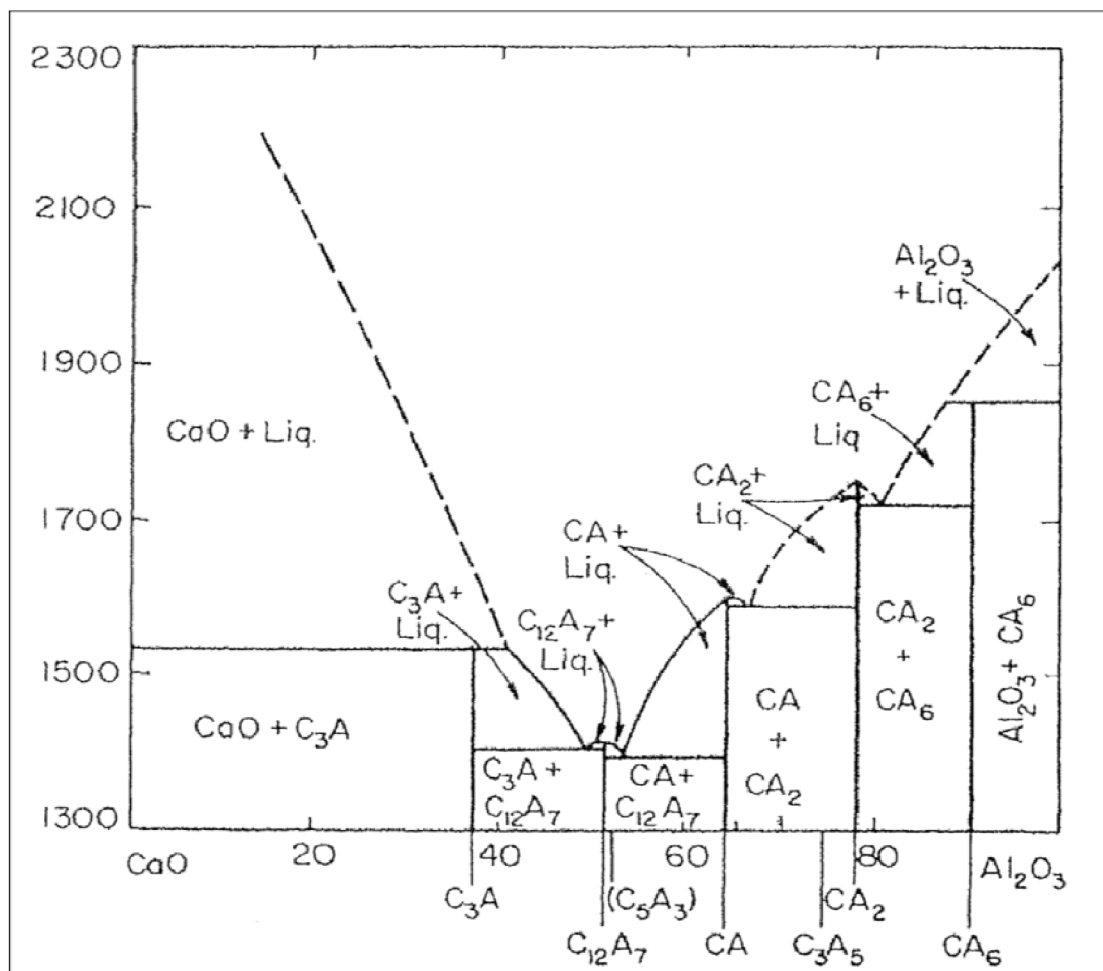
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Binární systém oxidů CaO – Al₂O₃

Binární sloučeniny systému CaO-Al₂O₃ hrají důležitou roli v řadě aplikací v cementářském, keramickém a metalurgickém průmyslu. Vápenato-hlinité fáze jsou zajímavé zejména z hlediska technologie hlinitanového cementu, který nachází využití pro své jedinečné žárovzdorné vlastnosti, dále pro svoji odolnost zejména vůči mořské vodě nebo pro své rychlé tuhnutí (např. opravy havárií).

Mezi technicky nejvýznamnější sloučeniny v tomto systému patří monokalcium aluminát (CA), kalcium dialuminát (CA₂), trikalcium aluminát (C₃A) a dodekakalcium heptaaluminát (C₁₂A₇), a kalcium hexaaluminát (CA₆), přičemž většina z nich je zastoupena v hlinitanovém cementu (CAC) a v případě C₃A i v portlandském cementu (PC). Na levé straně fázového diagramu se nachází čistý CaO, který taje při teplotě 2570 °C a na pravé straně se naopak nachází čistý Al₂O₃, který má teplotu tání kolem 2070 °C.

Čím vyšší obsah CaO má daná fáze, tím je reaktivnější. Naopak čím vyšší podíl Al₂O₃ fáze má, tím lepší žárovzdorné vlastnosti bude mít. Ve fázovém diagramu nejprve s rostoucím obsahem Al₂O₃ teplota vzniku taveniny klesá až do eutektika v 1400 °C. Poté teplota vzniku taveniny vzrůstá až do čistého oxidu hlinitého. V různých vyobrazeních fázového diagramu CaO-Al₂O₃ mohou být rozdíly, ty lze vysvětlit různými podmínkami a předpoklady při jejich konstrukci (různá atmosféra, případně rozdílná vlhkost apod.) [1, 2, 3].



Obrázek 1: binární fázový diagram soustavy CaO-Al₂O₃ [4]

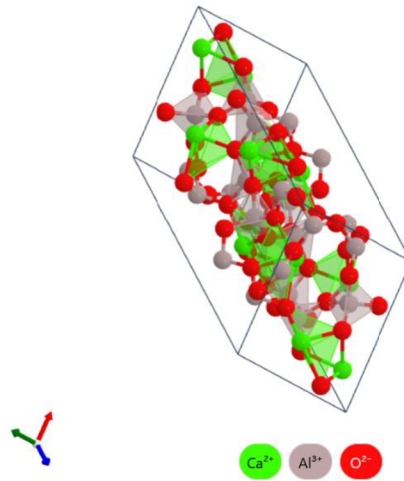
2.2 Monokalciium aluminát (CA)

CA má molekulovou hmotnost $158,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. V pevném skupenství se jedná o bílý prášek s monoklinickou krystalickou mřížkou. Má hustotu $2,98 \text{ g/cm}^3$ a jeho teplota tání je 1605 °C . CA se v přírodě prakticky nenachází, pouze velmi vzácně ve dvou polymorfních modifikacích známých jako krotit a dmitryivanovit, přičemž oba pocházejí z meteoritických nálezů [6]. CA je také hlavní hydraulickou fází nacházející se v hlinitanovém cementu. Hydratační produkty CA významně přispívají k počátečním pevnostem tohoto systému. [11, 14]

CA by se dále mohl uplatnit ve světélkujících nátěrech (po nadopování ionty lanthanoidů nebo aktinoidů vykazuje trvalou luminiscenci), teplotních senzorech nebo v detektorech záření [7, 8]. Další potenciální využití by také mohl nalézt jako prekurzor v biokeramických aplikacích, jelikož byla prokázána jeho dobrá biokompatibilita s hydroxyapatitem v kostech [9, 10].

Struktura CA (obrázek 2) může připomínat strukturu β -tridymitu tím, že se jedná o nekonečnou 3D síť AlO_4^{5-} tetraedrů sdílejících vrcholy. Má monoklinickou nebo

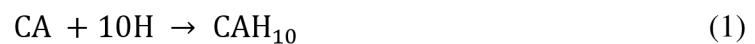
pseudohexagonální mřížku, což v praxi znamená, že krystal zaujímá hexagonální tvar, ačkoliv se nejedná o hexagonální krystalickou soustavu. Tridymitová síť je však pozměněna oproti β -tridymitu kvůli velkému iontovému poloměru Ca^{2+} iontů, kdy část vápníkových atomů obsahuje nepravidelnou koordinaci s kyslíkem [11, 14].



Obrázek 2: struktura CA [5]

2.2.1 Hydratace CA

CA velmi ochotně reaguje s vodou za vzniku metastabilního hydrátu CAH_{10} , případně za vzniku směsi C_2AH_8 , C_3AH_6 a AH_3 . Pod teplotou přibližně $15\text{ }^\circ\text{C}$ je počátečním hydratačním produktem CAH_{10} :



Nad teplotou $15\text{ }^\circ\text{C}$ pak vzniká kromě CAH_{10} jako další hydratační produkt C_2AH_8 , jehož obsah se zvyšuje se zvyšující se teplotou hydratace až přibližně do teploty $25\text{ }^\circ\text{C}$. C_2AH_8 je hlavním hydratačním produktem při hydrataci hlinitanového cementu. Dále vzniká i amorfni hlinitanový gel, který potom přechází na krystalický hexagonální gibbsit (AH_3). Tato hydratační reakce probíhá podle rovnice:



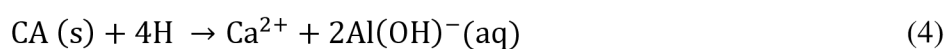
Nad teplotou $60\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká z počátku hydratace kubický hydrát C_3AH_6 (katoit), opět společně s amorfni hlinitanovým gelem poté přecházejícím na gibbsit.

Někdy také během hydratace CA v hlinitanovém cementu při běžných teplotách vzniká hexagonální hydrát C_4AH_{13} . Tento hydrát je charakteristický svými hexagonálními destičkami [11, 12, 13].



2.2.1.1 *Mechanismus hydratace CA*

Bezvodá zrna ihned reagují po přidání do vody, kde dochází k jejich kongruentnímu rozpouštění za vzniku vápenatých a hlinitých iontů. Následkem tohoto rozpouštění dojde ke zvýšení pH až do dosáhnutí bodu přesycení. Proces se často označuje za kongruentní, navzdory tomu, že se v roztoku objevuje více oxidu vápenatého než oxidu hlinitého:



Patrně proto, že zároveň vzniká velmi nepatrné množství hlinitanového amorfního gelu z roztoku během hydratace:



Počáteční stadium hydratace je exotermní a uvolněné teplo lze detekovat kalorimetrickými metodami. Po dosažení bodu přesycení pak nastává klidová fáze před fází nukleační.

Při nukleaci zůstává roztok přesycen ionty. Rozpouštění i samotná hydratace probíhají velmi pomalu a pH i vodivost zůstávají konstantní. Na konci nukleační fáze dochází k velké precipitaci a růstu krystalických hydrátů, což vede ke snížení obsahu iontů přítomných v roztoku a také každý další přítomný zbytkový CA se hned znovu rozpustí a dojde k přesycení roztoku, nicméně tentokrát rovnou vznikají hydráty bez mezikroku popsaného výše. Tyto procesy se opakují, dokud není veškerý nezreagovaný CA spotřebován. Poté dojde k významnému poklesu vodivosti kvůli vymizení vodivých iontů z roztoku. Celé srážení je doprovázeno uvolněním tepla, které lze využít pro stanovení konce doby tuhnutí [11, 14].

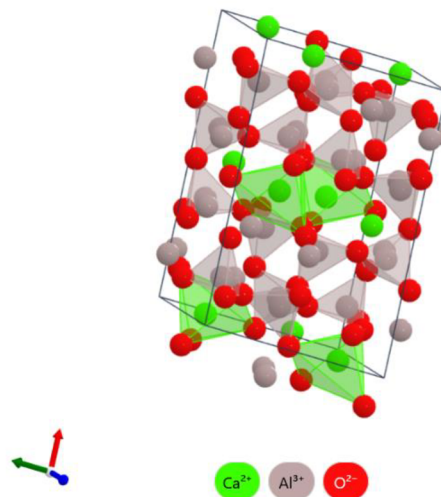
2.3 **Kalcium dialuminát (CA_2)**

Kalcium dialuminát lze nalézt v přírodě jako minerál grossit. Za normálních podmínek má hustotu $2,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a má molekulovou hmotnost $260,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Má monoklinickou strukturu složenou z AlO_4^{5-} tetraedrů, kdy některé atomy kyslíku jsou sdíleny dvěma tetraedry a některé jsou sdíleny třemi tetraedry. Vykytuje se tam tzv. „tricluster“ kyslíkový atom. CA_2 vykazuje lepší žárovzdorné vlastnosti než CA, nicméně je méně hydraulicky reaktivní. Pokud by byl CA_2 hydratován samostatně, tak bude vykazovat nižší pevnosti po 24 hodinách než čistý CA. Hydratace CA_2 je urychlena vyššími teplotami a také přítomností CA [11, 14].

Grossit taje přibližně při teplotě 1765 °C. Je běžnou součástí hlinitanových cementů s vysokým obsahem Al_2O_3 . To v praxi znamená takový hlinitanový cement, který obsahuje nejméně 80 % oxidu hlinitého. Dalo by se tvrdit, že co se vývoje hydratace týče, tak je jakýmsi analogem k belitu (C_2S) u portlandského cementu.

CA_2 má nízký koeficient tepelné roztažnosti, to znamená, že je odolný vůči náhlým teplotním rázům. Toho je využíváno v materiálech pro žárovzdorné aplikace se zvýšenou odolností vůči náhlým změnám teploty.

Podobně jako bylo zmíněno již u monokalciium aluminátu, může i CA_2 vykazovat luminiscentní vlastnosti, pokud bude nadopován vhodnými atomy prvků (např. lanthanoidy či aktinoidy). Takovéto materiály by mohly nacházet využití pro svou dobrou optickou propustnost, mechanické vlastnosti a stabilitu [7, 10, 11].



Obrázek 3: struktura CA_2 [5]

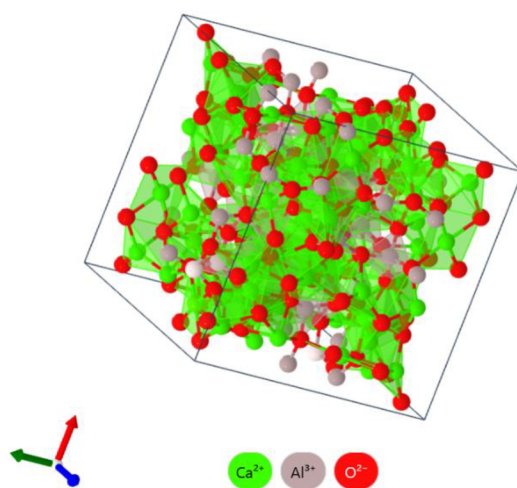
2.3.1 Hydratace CA_2

Hydratace grossitu probíhá oproti CA výrazně pomaleji. Dříve dokonce vědci pracovali s hypotézou, že je CA_2 zcela inertní. K pomalé hydrataci přispívá i skutečnost, že CA_2 je velice málo rozpustný ve vodě. Kalcium dialuminát hydratuje ochotněji, pokud je přítomen ve směsi společně s CA. Hydratačními produkty této fáze jsou při běžných teplotách C_2AH_8 a AH_3 [15, 16].



2.4 Trikalcium aluminát (C₃A)

C₃A je nejtypičtějším zástupcem vápenato-hlinitých fází, a ačkoliv se nevyskytuje v přírodě, tak je i přesto důležitou minerální fází v portlandském cementu, nikoli však v hlinitanovém cementu. Trikalcium aluminát vzniká tavením vhodných surovin ve správném poměru nad teplotou 1300 °C. Teplota tání je pak 1542 °C. Jeho hustota je 3,06 g·cm⁻¹ a jeho molekulová hmotnost je 270,19 g·mol⁻¹. Za běžných podmínek se jedná o bílou práškovitou látku. V čisté formě má C₃A kubickou krystalickou mřížku. Elementární buňka obsahuje osm cyklických Al₆O₁₈¹⁸⁻ aniontů, které sestávají ze šesti tetraedrů AlO₄⁵⁻, které sdílejí vrcholy [11, 14, 17]



Obrázek 4: struktura C₃A [5]

V portlandském slínku se C₃A vyskytuje jako intersticiální fáze krystalizující z taveniny. Ve slínku slouží k tomu, aby bylo možné získat taveninu při nejvyšší teplotě zpracování v peci (1400 až 1450 °C), což poté usnadňuje tvorbu požadovaných látek silikátových fází. Kromě této funkce jsou poté spíše jeho účinky na vlastnosti cementu nežádoucí. Má totiž tendenci pak tvořit znečištěné tuhé roztoky, kde jsou atomy hliníku nahrazeny atomy křemíku a železa a současně dochází k nahrazení vápníkových atomů za různé atomy alkalických kovů (v závislosti na množství alkalických oxidů přítomných v tavenině). Tato znečištěná forma C₃A má alespoň čtyři polymorfni modifikace, jejichž složení a struktura se odlišují množstvím nečistot. Dvě polymorfni modifikace jsou kubické, jedna je orthorombická a jedna je monoklinická.

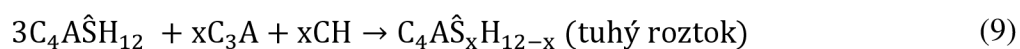
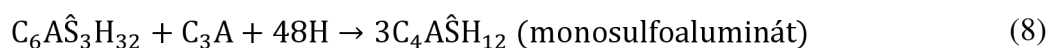
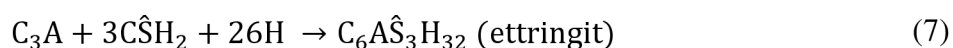
Vzhledem k vysoké bazicitě trikalciium aluminátu je jeho reaktivita s vodou nejvyšší ze všech vápenato-hlinitých fází, také je současně nejreaktivnější fází přítomnou v portlandském slínku. Jeho rychlá hydratace vede k tzv. bleskovému tuhnutí. To se projevuje rapidním zvýšením tuhosti cementové směsi a k uvolnění velkého množství tepla. Aby se tomuto jevu předcházelo, je do PC přidáváno malé množství sádrovce, který tuto reakci zpomaluje. Vzniká pak ettringit (AFt, nebo $C_6A\hat{S}_3H_{32}$), respektive později monosulfát (AFm, nebo $C_4A\hat{S}H_{12}$) [11, 12, 14].

2.4.1 Hydratace C_3A

V závislosti na teplotě, vodním součiniteli, specifickém povrchu částic, způsobu míchání, velikosti hydratovaného vzorku a (ne)přítomnosti sádrovce pak probíhá hydratace C_3A odlišnými způsoby [12].

2.4.1.1 V přítomnosti sádrovce $CaSO_4$

Sádrovec je do cementu přidáván pro regulaci tuhnutí. Reakce probíhají v ideálním případě následovně:



Ettringit je prvním stabilním produktem a jeho vznik probíhá, dokud je v roztoku dostatek síranových iontů pro reakci. Jakmile jejich koncentrace klesne pod kritickou mez, tak je veškerý sádrovec spotřebován, a ettringit se stane nestabilním, dojde k porušení amorfnní vrstvy a další hydratací pak vzniká stabilní hydrát monosulfoaluminátu. Pokud by došlo k vyčerpání sádrovce dříve než k vyčerpání C_3A , tak by došlo ke vzniku tuhého roztoku v rovnici 9, kde x nabývá hodnot 0,4 až 1,0. Podle iontů obsažených v mezivrstvách a také podle toho, jaké další anionty jsou přítomny ve směsi, tak může docházet k různým substitucím a k různému skládání struktury, a proto se v literatuře objevují jak označení AFm (monosulfát) tak AFt (trisulfát) [12].

Mechanismus by se tedy dal popsat následovně:

- 1) Nejprve dochází k rychlému rozpouštění C_3A .
- 2) Nastává téměř okamžitá precipitace ochranné vrstvy amorfnního hlinitanového gelu. Ten obsahuje patrně značné množství hlinitanových aniontů.
- 3) Nukleace krystalických produktů z amorfnní vrstvy gelu – vznik AFm nebo AFt fáze podle okolností. Minoritní komponenty jako např. alkálie, chloridy a příměsi mohou

proniknout do vrstvy gelu a mít tak vliv na růst krystalů tím, že dojde k náhodné substituci v mřížce hydrátů.

- 4) Vzniklý gel z bodu 2) pak zabraňuje difúzi vápenatých, síranových a hydroxylových iontů a je tak zpomalovaná reakce. Začíná tak indukční perioda, která je prodlužována, pokud je přítomno větší množství sádrovce [12].

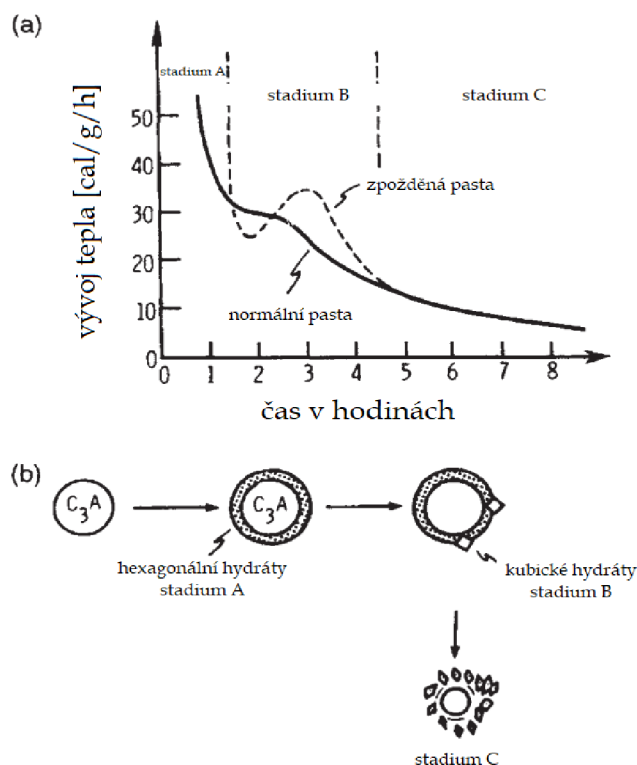
2.4.1.2 Při absenci sádrovce CaSO_4

Z hlediska zaměření této diplomové práce je tento způsob hydratace C_3A důležitější. Nejprve tedy dochází ke vzniku gelovitěho prekurzoru, ze kterého poté vznikají hexagonální hydráty. Ty nejprve rostou pouze neochotně v podobě tenkých krystalických nepravidelných vloček. Později tyto vločky rostou do lépe vykrystalizovaných hexagonálních destiček o složení C_2AH_8 a C_4AH_{19} . Tyto krystaly mají velice navzájem podobnou vrstevnatou strukturu sestávající z negativně nabitých vrstev $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ nebo OH^- umístěných v mezivrstvě, které tak vyrovnávají pozitivní náboj vrstvy (způsobené Ca^{2+} ionty) společně s další H_2O . Jak už bylo řečeno v předchozích podkapitolách, tyto hexagonální hydráty jsou nestabilní a přechází na stabilní kubický hydrát C_3AH_6 . Rovnice popisující jak vznik hexagonálních hydrátů, tak i kubického jsou:



C_4AH_{19} ztrácí část svojí mezivrstvy za vzniku C_4AH_{13} při relativní vlhkosti prostředí pod 88 %. To znamená, že zpravidla XRD analýza detekuje právě spíše druhý z těchto hydrátů. Dále může díky přítomnosti atmosférického oxidu uhličitého (CO_2) vznikat karboaluminát $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Přechod hexagonálních hydrátů na kubické silně závisí na podmínkách reakce, lze ho také urychlit přidávkem nukleí C_3AH_6 . Velké množství uvolněného tepla během vzniku hexagonálních hydrátů zvyšuje i okolní teplotu a může tedy také urychlovat přeměnu. Nad teplotu 30°C je konverze už velmi rychlá, ale pokud už byl C_3AH_6 přítomen pod touto teplotou, tak krystalizace bude probíhat rychleji i pod 30°C . Nad 80°C probíhá vznik C_3AH_6 z C_3A přímo (bez hexagonálních meziproductů) a může tak vzniknout silná matrice. Konverze hydrátů je doprovázena zvýšením porozity a zároveň vznikem mikrotrhlin, které vedou ke snížení pevnosti [12, 17].



Obrázek 5: znázornění mechanismu hydratace C_3A bez přítomnosti sádrovce [12]

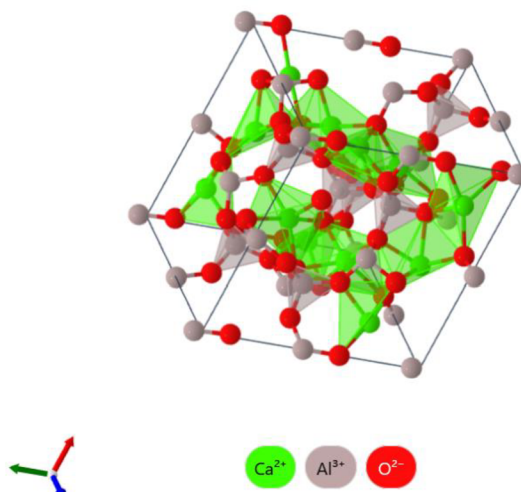
Po prvotní vysoké reaktivitě nastává perioda nízké reaktivity, která je vysvětlována právě vznikem prvních hydratačních produktů (C_4AH_{19} a C_2AH_8), které vznikají jako ochranná vrstva okolo zrn trikalciium aluminátu. Tato vrstva je bohatá na hlinitanové anionty, nicméně doposud není zcela objasněno, jakým způsobem tato samotná vrstva vzniká – zda precipitací hydroxidu hlinitého nebo koprecipitací hydroxidů hlinitého a vápenatého. Také není objasněna přesná role této vrstvy v průběhu hydratace C_3A . Následná konverze hexagonálních hydrátů na kubické hydráty (C_3AH_6 , AH_3) však tuto vrstvu poruší a hydratace tak opět zrychluje a dochází k vývoji tepla. [12, 17]

2.5 Dodekalkalcium heptaaluminát ($C_{12}A_7$)

$C_{12}A_7$ se vzácně vyskytuje v přírodě jako minerál mayenit, zejména v pyrometamorfických nalezištích. Krystalická mřížka je kubická. Struktura je tvořena ionty Ca^{2+} , které jsou v nepravidelné koordinaci s kyslíkem, ten je součástí 3D sítě AlO_4^{5-} tetraedrů, které ale nejsou zcela úplné, a tak lze jejich empirické složení popsat jako $Al_7O_{16}^{11-}$. V každé buňce jsou ionty kyslíku rozděleny náhodně mezi 12 různých pozic, což má za následek rozšíření dvou AlO_4^{5-} skupin na AlO_5 skupiny. Ionty vápníku v mayenitu jsou obklopeny rovnovážným obalem atomů kyslíku, které zaujímají tvar polokoule. Tyto koordinační polokoule se vyskytují v párech podél

os krystalové symetrie, což vytváří rovinné plochy definované vakancemi mezi těmito dvanácti polohami.

$C_{12}A_7$ má hustotu $2,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a jeho molekulová hmotnost je $1386,68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Teplota tání je přibližně $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Mayenit je nejreaktivnější vápenato-hlinitou fází vyskytující se ve vysoce hlinitanových cementech, a na rozdíl od monokalciurního aluminátu hydratuje velmi rychle. Proto je jeho obsah v hlinitanovém cementu výrobcem regulován. Také se vyskytuje jako meziprodukt při výrobě portlandského cementu, kdy poté přechází na C_3A . U rychlovazných cementů se lze setkat s analogickou látkou $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, která vzniká tím, že se do směsi surovin přidá určité množství CaF_2 a zároveň když se nepřekročí teplota $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ při výpalu. Tento derivát mayenitu je hydraulicky aktivní a jeho hydratace je analogická s hydratací $C_{12}A_7$ [11, 12, 14, 18, 21].



Obrázek 6: struktura $C_{12}A_7$ [5]

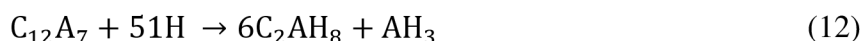
Mayenit má ze všech vápenato-hlinitých fází největší aplikační potenciál. Jeho různé deriváty jsou poměrně obsáhle v posledních letech studovány, a mohly by najít potenciální využití jako katalyzátory, sorbenty oxidu uhličitého apod. Mezi další zajímavost lze zahrnout také to, že mayenit může být za určitých podmínek elektridem, což jsou látky, v jejichž krystalové mřížce se elektrony chovají jako aniony, tudíž se jedná o materiál s přebytečnými elektrony, které nenáleží žádnému specifickému atomu nebo iontu a namísto toho obsazují intersticiální mezery v mřížce. To pak vede k vysoké elektronové mobilitě a vysoké vodivosti. K tomuto jevu dochází, jakmile dojde k uzavření elektronů ve vnitřní struktuře mayenitu. Progresivní elektridy z $C_{12}A_7$ jsou fotoindukovatelnými vodiči, to znamená, že působením UV zářením vedou

elektrický proud, jinak jsou izolanty. Tato skutečnost činí $C_{12}A_7$ potenciálním materiálem zajímavým pro fotovoltaiku, $C_{12}A_7$ byl také zkoumán jakožto potenciální materiál pro ukládání vodíku [18, 19, 20, 21, 22].

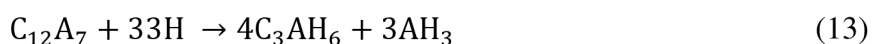
2.5.1 Hydratace $C_{12}A_7$

Mayenit hydratuje velice rychle s vodou a produkty jeho hydratace jsou velmi podobné těm, které vznikají při hydrataci CA. Zejména se jedná o hexagonální hydrát C_2AH_8 (před konverzí) (mezi teplotami 20 až 28 °C) a také o hlinitanový gel, který poté přechází na gibbsit AH_3 .

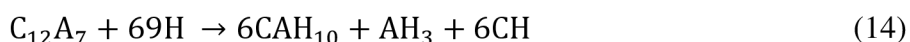
Rovnice popisující tuto hydrataci:



Při zvýšených teplotách, zejména nad 60 °C, pak vzniká rovnou kubický C_3AH_6 :



Za běžných teplot (do cca 20 °C) také může v menším měřítku vznikat CAH_{10} :



Přechodně vzniklý CH může reagovat s oběma hexagonálními hydráty za vzniku většího množství těchto hydrátů a také následného vzniku C_3AH_6 [11, 12, 13].

2.6 Ostatní vápenato-hlinité fáze

Výše popsané vápenato-hlinité fáze nejsou jedinými sloučeninami z této skupiny binárních oxidů, nicméně patří mezi ty technicky a technologicky významné. Pro úplnost zde budou uvedeny další, méně důležité fáze. Patří mezi ně kalcium hexaaluminát (CA_6) vznikající při slinování CA_2 . Nemá hydraulické vlastnosti a taje při teplotě 1870 °C. Vzniká při zahřívání žárovzdorných litých výrobků. Další fází je dikalcium aluminát (C_2A), který má orthorombickou krystalovou mřížku a strukturou připomíná brownmillerit. Dále pentakalcium trialuminát (C_5A_3), který vzniká pouze v atmosféře bez vlhkosti a bez kyslíku, má rovněž orthorombickou mřížku a velice prudce reaguje s vodou. Tetrakalcium trialuminát (C_4A_3) je metastabilní fází vznikající dehydratací hydrátu ($C_4A_3H_3$) [11].

2.7 Metody přípravy vápenato-hlinitých fází

Vápenato-hlinité fáze lze laboratorně a experimentálně připravit širokou škálou metod. Jako jsou například vysokoteplotní syntéza, sol-gel metoda a její modifikace (Pechiniho metoda), metoda srážení z roztoku, spalovací syntéza, metoda využití mikrovláknového záření, mechanochemická syntéza. Každá z těchto metod má určité výhody a úskalí. Vzhledem

k zaměření diplomové práce bude v následujících podkapitolách popsána pouze vysokoteplotní syntéza a sol-gel metoda (včetně metody amorfních komplexů kyseliny citronové) [23, 24].

2.7.1 Vysokoteplotní syntéza

Nejběžnější a nejstarší metodou laboratorní přípravy vápenato-hlinitých fází je vysokoteplotní syntéza, kdy reagují jednotlivé reaktanty v pevném skupenství za vysokých teplot (1300–1500 °C). Výchozími látkami jsou obvykle oxid hlinitý (Al_2O_3) a uhličitan vápenatý (CaCO_3), případně přímo oxid vápenatý (CaO). Suroviny je nutné smíchat v požadovaném molárním poměru $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ podle toho, kterou fázi je potřeba syntetizovat. Důležitým krokem je homogenizace, kterou lze provést různorodými způsoby. Nedostatečná homogenizace může vést ke znečištění připravované fáze nezreagovanými reaktanty. Často se v produktech vyskytují i nežádoucí fáze právě kvůli lokálním nehomogenitám a neúplnému průběhu reakce. Jejich vzniku lze do jisté míry předcházet zvýšením doby a teploty výpalu nebo provedením výpalu v několika cyklech mezi kterými bude produkt znovu pomlet a homogenizován. Pro vyšší účinnost výpalu je také možné reagující látky slisovat do tablet.

V případě použití uhličitanu vápenatého jako suroviny, je nezbytné nejprve provést jeho rozklad na CaO , tudíž pak i samotný výpal fáze je dvoustupňový. Při samotném výpalu pak nejdříve dochází k vrstevnaté distribuci oxidu vápenatého a oxidu hlinitého, přičemž ten se nachází pouze v jádře, do kterého difunduje oxid vápenatý. Molární poměr na počátku reakce nemá vliv na to, jaké fáze vzniknou v počátku výpalu, vždy totiž nejprve vznikají fáze C_3A a C_5A_3 . Až posléze vznikají všechny stabilní vápenato-hlinité fáze jako meziprodukty, kdy fáze s vysokým podílem oxidu hlinitého jsou blíže jádru zrna. Poté dojde k ustanovení rovnováhy a k přeměně na tu fázi určenou molárním poměrem $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Rychlost celé reakce je závislá na teplotě a čím vyšší tato teplota je, tím rychleji reakce probíhá. Produkty připravené touto metodou mají obvykle malý měrný povrch, částice bývají nepravidelné a snadno aglomerují [10, 11, 23, 24].

2.7.2 Metoda amorfních komplexů kyseliny citronové

Tato metoda patří mezi sol-gel metody pro přípravu anorganických sloučenin. Při sol-gel metodě se používají alkoxidy a alkoholy, kdy se skrze řízenou hydrolyzu a kondenzaci prekurzorů a jejich následnou úpravou připravují různé keramické materiály.

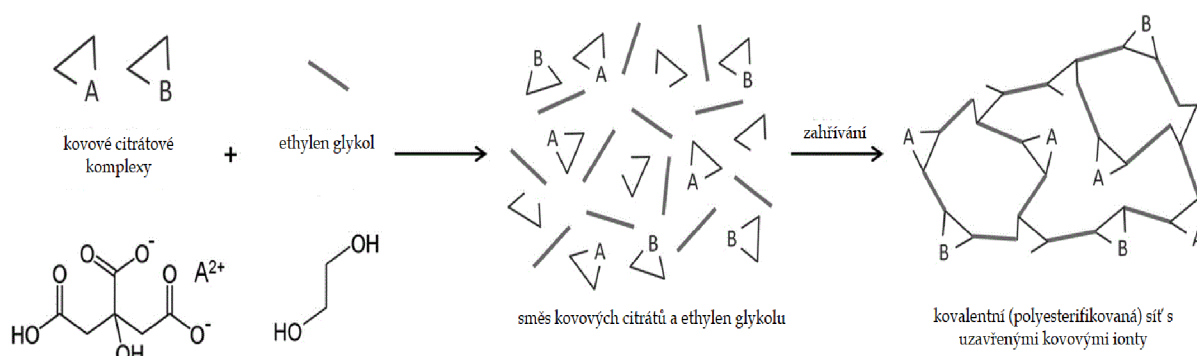
Sol-gel metodu lze obecně popsat těmito kroky:

- 1) syntéza solu hydrolyzou a částečnou kondenzací alkoxidů
- 2) formace gelu kondenzací za vzniku vazeb M-O-M nebo M-OH, kde M je kov
- 3) pokračování kondenzace v gelové síti, následné smrštění a vyloučení rozpouštědla
- 4) sušení gelu na xerogel nebo aerogel doprovázené deformací sítě
- 5) odstranění M-OH (M je kov) skupin z povrchu pomocí kalcinace (nad 800 °C)

Pro vápenato-hlinité fáze je čistá sol-gel metoda docela složitá, a to kvůli tomu, že alkoxidy obsahující hliník nejsou pro syntézu vhodné, protože ochotně reagují s vodou, a tak rychle hydrolyzují, což je nežádoucí.

Mezi výhody sol-gel metod obecně patří: široké použití, vysoká homogenita produktu a jeho čistota, nízké teploty potřebné pro přípravu, nízká hustota produktu a určitá možnost řízení složení a tím pádem vlastností. Nevýhodami jsou pak drahé výchozí látky, jejich častá toxicita, odlišnost technologie od běžné keramické produkce (problematický scale-up), velká objemová kontrakce při sušení a kalcinaci produktů a také poměrně velká citlivost na podmínky přípravy.

Existují různé druhy sol-gel metod, jako je například Pechiniho metoda a její další modifikace. Tyto další metody se odlišují hlavně použitými prekurzory, např. při Pechiniho metodě se namísto alkoxidů používají soli kovů, glykol a komplexotvorná činidla (např. kyselina citronová) [27, 28].



Obrázek 7: schématické znázornění Pechiniho syntézy [28]

Modifikací Pechiniho syntézy je pak metoda amorfních komplexů kyseliny citronové, která z ní vychází. Organické komplexy ochotně tvoří amorfní produkty během odpařování rozpouštědla a kyselina citronová je ve vodném roztoku schopná vázat kovové ionty. Po odpaření rozpouštědla (vody) pak vzniká gelovitý materiál, který se následným sušením a kalcinací převede na keramický prášek. Výhodou této metody je nevyužívání glykolu při procesu, tudíž nevzniká polymer s vysokým polymeračním stupněm (přesto dochází k jisté polymeraci kvůli reakci karboxylových a hydroxylových skupin kyseliny citronové). Dalším

přínosem této metody je její cena, která je oproti klasickým sol-gel procesům nižší. Jako nevýhodu lze pak označit nižší homogenitu připravených látek a také nižší stabilitu některých komplexů [25, 26, 27, 28].

2.8 Vápenato-hlinité hydráty

Ačkoli byly již hydráty zmíněny jakožto produkty hydratací jednotlivých fází, v této podkapitole budou stručně uvedeny jednotlivě pro vytvoření ucelenějšího obrazu.

Hydráty CAH_{10} , C_2AH_8 a C_4AH_{13-19} jsou metastabilní hexagonální hydráty, které se časem a působením vnějších podmínek přeměňují na více stabilní kubický hydrát C_3AH_6 . Tyto konverze lze popsat následujícími rovnicemi:



Kubické hydráty mají sice vyšší porozitu a permeabilitu, ale nižší pevnost. To je způsobeno tím, že vznikem hustého kubického C_3AH_6 dojde ke smrštění a uvolnění vody vedoucích ke vzniku mikrotrhlin a následnému porušení, které má velmi nepříznivý vliv na aplikační využití v konstrukcích z hlinitanového cementu (který obsahuje především fázi CA). Rychlost této konverze se zvyšuje s rostoucí teplotou [11].

2.8.1 Kalcium aluminát dekahydrát (CAH_{10})

Metastabilní hydrát, typicky vznikající reakcí vápenato-hlinitých fází s vodou při teplotách pod 20 °C. Je tvořen hexagonálními destičkami, které však špatně krystalizují, což může být na obtíž při jejich charakterizaci pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD). Při zahřívání mezi 120 až 130 °C bude CAH_{10} dehydratovat, což lze ověřit pomocí diferenční termické analýzy (DTA), přičemž se jedná se o endotermickou reakci [11].

2.8.2 Dikalcium aluminát oktahydrát (C_2AH_8)

Další metastabilní hydrát, který má velmi podobné hexagonální krystalky jako dekahydrát, což může vést k překryvu během XRD, tento překryv může ovšem nastat i s C_4AH_{19} . Zpravidla vzniká při teplotách mezi 21 až 30 °C. Dehydratuje endotermicky kolem teplot 210 až 230 °C. Teprve v nedávné době byly objeveny jeho dvě modifikace alfa a beta, které se v zásadě odlišuje jen velikostí prostorové mřížky, kdy modifikace alfa je o něco stabilnější než modifikace beta. Nejčastěji se objevují okolo 25 °C. Také byly připraveny nestechiometrické

varianty tohoto hydrátu (7,5 nebo 5 nebo 4 H₂O). Ty se mezi sebou liší vzdáleností atomů v mřížce [11].

2.8.3 Trikalcium aluminát hexahydrát (C₃AH₆)

Tento nejstabilnější vápenato-hlinitý hydrát se někdy též nazývá hydrogranát nebo katoit. Má kubickou mřížku. Na rozdíl od hexagonálních hydrátů nepodléhá konverzi, naopak ostatní hydráty konvertují právě na katoit. Dehydratuje částečně při teplotách 300 až 350 °C za vzniku C₃AH_{1,5} a poté dehydratuje zcela kolem teploty přibližně 500 °C [11].

2.8.4 Tetrakalcium aluminát nonadekahydrát a tridekahydrát (C₄AH₁₉/C₄AH₁₃)

C₄AH₁₉ je další hexagonální metastabilní hydrát, který poměrně snadno dehydratuje na směs alfa a beta hydrátů C₄AH₁₃, které se odlišují jen délkou mezi dvěma pozicemi atomů v mřížce, přičemž tento rozdíl nemá vliv na stabilitu hydrátu a jejich vznik je spíše dílem náhody uspořádání a množství při hydrataci. Dále existují další nestechiometrické metastabilní hydráty s obsahem 11 nebo 7 H₂O [11].

2.9 Zastavení hydratace

K pozorování, identifikaci a charakterizaci složení a mikrostruktury připravených hydrátů anorganických pojiv (nebo příbuzných látek) v brzkém stadiu hydratace je zapotřebí určitým způsobem ukončit hydratační reakci, čehož lze docílit několika různými metodami, která přinášejí různá pozitiva a nebo úskalí. Většina charakterizačních technik běžně využívaných v tomto odvětví jako jsou např. rentgenová difrakční analýza (XRD), infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), termogravimetrická analýza (TGA) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM) vyžadují, aby byl měřený vzorek suchý. Proto je potřeba hydrataci určitým způsobem zastavit, a posléze vzorek dosušit, pomlít a připravit pro analytická měření.

Voda ve vzorku pojiva se může vyskytovat v mnoha podobách; krystalová voda, gelová voda a kapilární voda. Krystalická voda se zpravidla dá odstranit pouze rozkladem vzorku (nejčastěji tepelným). Gelová voda je v případě PC držena kapilárním napětím a silnými vodíkovými vazbami k povrchu C-S-H gelu, který je hlavním hydratačním produktem u PC. Tuto vodu lze odstranit odpařováním nebo sušením za sníženého tlaku nebo při zvýšené teplotě. Kapilární voda je pak vlastně volnou vodou nacházející se v pórech, která je ve vzorku zdrojem pro další hydratační reakce. Zastavování hydratace by mělo cílit zejména na odstranění této kapilární vody, protože odstraněním prvních dvou typů vod ze vzorku by mohlo dojít

k nežádoucím změnám chemického složení nebo mikrostruktury vzorku, a tudíž by došlo i k ovlivnění výsledků poskytnutých analytickými metodami. Toto se týká zejména vody krystalické.

Při zastavování hydratace je zapotřebí uvažovat několik klíčových faktorů. Desaturace, reakce mezi hydratačními produkty a rozpouštědly, desorpce a dehydratace během sušení se mohou projevit vznikem mikrotrhlin, kolapsem gelových pórů a mineralogické transformaci. Odstraňování vody ze vzorku je velmi náročná disciplína a je často nemožné tento proces provést bez alespoň částečného poškození mikrostruktury nebo změny složení, nicméně se s tím pracuje jako s předpokladem, aby bylo možné alespoň něco analyzovat.

V zásadě existují dvě hlavní metody k zastavování hydratace a odstranění volné vody ze vzorků anorganických pojiv. První metodou je přímé sušení, které využívá odpařování nebo sublimaci). Druhá metoda využívá výměnu rozpouštědel. Obě metody mají své výhody a nevýhody, nicméně vzhledem k tomu, že během experimentální této části diplomové práce bylo přistoupeno k metodě výměny rozpouštědel, bude se další podkapitola zaměřovat právě na ni [29, 30, 31].

2.9.1 Výměna rozpouštědel

Tato metoda je založena na smíšení vody s rozpouštědlem a následném odstranění přebytečné vody ze vzorku. Přičemž velmi záleží na některých vlastnostech těchto rozpouštědel, jako jsou teplota varu, rozpustnost ve vodě, povrchové napětí, tlak par atd. Tento přehled pro některá běžná rozpouštědla je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: přehled rozpouštědel a jejich vlastností [30]

látka	vzorec	T _v [°C]	rozpustnost			
			ve vodě při 25 °C	D · 10 ⁵ [cm ³ /s]	γLV [mN/m]	pV [kPa]
voda	H ₂ O	100	-	1,28	71,99	3,17
aceton	(CH ₃) ₂ CO	57	mísitelný	1,24	23,46	30,80
ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	78	mísitelný	2,02	21,97	7,87
isopropanol	(CH ₃) ₂ CHOH	82	mísitelný	1,28	20,93	6,02
methanol	CH ₃ OH	65	mísitelný	1,02	22,07	16,90
benzen	C ₆ H ₆	80	0,8 g/L	-	28,22	12,70
cyklohexan	C ₆ H ₁₂	81	nemísitelný	-	24,65	13,00
diethylether	(C ₂ H ₅) ₂ O	35	69 g/L (20 °C)	-	72,80	53,30 (18 °C)
hexan	C ₆ H ₁₄	69	nemísitelný	-	17,89	20,20
pentan	C ₅ H ₁₂	36	0,1 g/L (20 °C)	-	15,49	68,30
toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	111	0,47 g/L	-	27,93	3,79
ideální rozp.	-	nízká	mísitelný	rychle	nízký	nízký

D · 10⁵ – difúzní koeficient ve vodě; γLV – povrchové napětí při 25 °C; pV – tenze par při 25 °C

Ideální rozpouštědlo pro účel zastavování hydratace by tedy mělo mít malé molekuly (pro lepší penetraci i do nejmenších pórů), nízkou teplotu varu nebo vyšší tenzi par (aby nebylo nutné další zahřívání, které by mohlo vést k nežádoucím změnám složení nebo mikrostruktury). Rozpouštědlo by dále mělo být mísitelné s vodou (aby mohlo dojít k jejich záměně). Rychlost difúze by taktéž měla být vysoká, aby k zastavení hydratace došlo co nejdříve. Samotné podmínky provedení výměny rozpouštědel ve vzorku se mohou lišit a jsou předmětem dalšího studia. Obecně se má vzato, že sušení provedené po této metodě je méně invazivní než přímé sušení.

Mezi největší výhody metody patří: jednoduchost provedení, zachování chemicky vázané vody v hydratovaných fázích (záleží na použitém rozpouštědle), zachování mikrostruktury, odstranění přebytečných rozpustných iontů z pórového roztoku. Mezi nevýhody lze pak řadit: potenciální nebezpečí alterace hydratačních produktů kvůli interakci s některými organickými rozpouštědly (např. s methanolem), riziko neúplného odstranění rozpouštědla dodatečným sušením (např. při použití acetonu). Předpokládaná aplikace metody je pak při potřebě zastavit hydrataci vzorků pro měření na XRD, SEM, nukleární magnetické rezonanci (NMR) a dalších analýzách. To se zpravidla provádí pomocí isopropanolu, kdy se

pak vzorek suší při teplotě přibližně 40 °C po několik minut pro odstranění rozpouštědla. Pro měření na TGA se ještě isopropanol promývá diethyletherem a poté nastává sušení při 40 °C, dokud vzorek není zcela suchý. Poté se dále doporučuje vzorky se zastavenou hydratací skladovat v prostředí s nízkou relativní vlhkostí, aby nedocházelo k dodatečné hydrataci nebo karbonataci [29, 30, 31].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této části diplomové práce bude popsán výčet chemikálií, příprava vzorků, jejich hydratace a také výčet použitých analytických metod pro charakterizaci hydrátů.

3.1 Použité suroviny

Všechny níže uvedené chemikálie v tabulce 2 byly použity během přípravy čistých vápenato-hlinitých fází nebo během jejich hydratace. Molekulové hmotnosti v tabulce jsou ty, které deklaruje výrobce chemikálie (krom demineralizované vody).

Tabulka 2: výčet použitých chemikálií

název a výrobce	vzorec	molekulová hmotnost [g·mol ⁻¹]
oxid hlinitý NABALOX NO 625-30, Nabaltec GmbH	Al ₂ O ₃	101,96
uhličitan vápenatý, p. a., Lachner, s. r. o.	CaCO ₃	100,09
nonahdrát dusičnanu hlinitého, p. a., Lachner, s. r. o.	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	375,13
tetrahydrát dusičnanu vápenatého, 98 %, Penta, s. r. o.	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	236,15
kyselina citronová bezvodá, p. a., Penta, s. r. o.	C ₆ H ₈ O ₇	192,13
isopropylalkohol, čistý, Penta, s. r. o.	(CH ₃) ₂ CHOH	60,10
diethylether, Lachner, s. r. o.	(C ₂ H ₅) ₂ O	74,12
demineralizovaná voda	H ₂ O	18,02

3.2 Příprava vápenato-hlinitých fází

3.2.1 Příprava fází vysokoteplotní metodou

Fáze CA, CA₂, C₃A a C₁₂A₇ byly připravovány vysokoteplotní metodou (dále VT) z uhličitanu vápenatého a oxidu hlinitého dvoustupňovým výpalem. Po navážení příslušných navážek obou surovin byly oba prášky zhomogenizovány na vibračním mlýně po dobu 15 s, následně byla

homogenizovaná směs převedena do platinových misek určených pro výpal směsi a ty následně byly umístěny do muflové pece, kde probíhal první výpal za účelem rozkladu vápence při teplotě 900 °C na oxid vápenatý a oxid uhličitý. Rychlost ohřevu byla 10 °C/min do dosažení teploty 900 °C. Výdrž teploty byla nastavena na 1,5 hod. Rozklad probíhá podle rovnice 18 níže:



Poté byla směs znovu homogenizována na vibračním mlýně po dobu 15 s. Po opětovném převedení do platinových misek byla umístěna do superkanthalové pece, kde proběhl výpal za účelem vzniku požadované fáze (dle navážky surovin). Po uběhnutí doby výpalu a vychladnutí pece byla směs znovu pomleta na vibračním mlýně. Cyklus ohřívání v superkanthalové směsi měl stejnou rychlost ohřevu jako v muflové peci (10 °C/min) do dosažení požadované teploty. Čas výpalu se mezi fázemi lišil (minimálně probíhal alespoň 8 hodin). Poté probíhalo chlazení rychlostí 5 °C/min na teplotu 700 °C. Následovalo volné vychladnutí pece na laboratorní teplotu. Vzniklá fáze byla znovu pomleta na jemný prášek a byl odebrán vzorek pro ověření čistoty na XRD. Celková doba a teplota výpalu se lišila dle připravované fáze (viz tabulka 3).

Výpal probíhal pro fáze CA₂ a C₃A 8 hodin. Pro fázi C₁₂A₇ byly pro dosažení požadované čistoty potřeba dva cykly výpalu (celkem 16 hodin) a pro fázi CA dokonce tři cykly (24 hodin). Po každém cyklu docházelo k rozemletí a další homogenizaci připravené fáze na vibračním mlýně po dobu 15 s. Příprava fází vycházela z optimalizace v diplomové práci [41], nicméně bylo zapotřebí další optimalizaci pro dosažení potřebné čistoty fází. Více o optimalizaci v kapitole 4.1.1.

Tabulka 3: přehled podmínek pro výpal fází VT metodou

fáze	CA	CA ₂	C ₃ A	C ₁₂ A ₇
teplota výpalu [°C]	1450	1550	1450	1350
celkový čas výpalu [hod]	24	8	8	16

Navážky byly vypočteny takovým způsobem, aby vždy vznikalo stejné celkové množství fáze. Zároveň byly navážky počítány stechiometricky pro CaO, jelikož fáze vznikají až z něj, nikoliv z CaCO₃. Navážky jsou uvedeny v tabulce 4:

Tabulka 4: navážky surovin pro výpal jednotlivých fází

fáze	CaCO ₃ [g]	CaO [g]	Al ₂ O ₃ [g]	Σ CaO+Al ₂ O ₃ [g]
CA	13,43	7,52	13,68	21,20
CA ₂	8,16	4,57	16,63	21,20
C ₃ A	23,56	13,20	8,00	21,20
C ₁₂ A ₇	18,36	10,29	10,91	21,20

Příklad výpočtu navážky surovin pro fázi C₃A:

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \mathbf{8,00 \text{ g Al}_2\text{O}_3}$$

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

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{8,00}{101,96} = 0,0785 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CaO}} = 3 \cdot n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3 \cdot 0,0785 = 0,2355 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CaO}} = M_{\text{CaO}} \cdot n_{\text{CaO}} = 56,08 \cdot 0,2355 = \mathbf{13,20 \text{ g CaO}}$$

$$n_{\text{CaO}} = n_{\text{CaCO}_3} = 0,2355 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = M_{\text{CaCO}_3} \cdot n_{\text{CaCO}_3} = 100,09 \cdot 0,2355 = \mathbf{23,56 \text{ g CaCO}_3}$$

$$\Sigma m_{\text{CaO}} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 13,20 + 8,00 = \mathbf{21,20 \text{ g}}$$



Obrázek 8: superkanthalová pec (vlevo) a muflová pec (vpravo)

3.2.2 Příprava fází metodou amorfních komplexů kyseliny citronové

Všechny čtyři fáze byly rovněž připraveny i metodou amorfních komplexů kyseliny citronové (dále jako SG, neboť metoda je odvozena od sol-gel metod). Výchozími surovinami pro syntézu vápenato-hlinitých fází byly tetrahydrát dusičnanu vápenatého, nonahdrát dusičnanu hlinitého, kyselina citronové bezvodá a demineralizovaná voda. Na začátek je také potřeba uvést, že tento proces byl do značné míry optimalizován v diplomové práci Ing. Ohaňky [41] a jediné co bylo potřeba vyřešit byl přepočítání navážek některých surovin.

Po navážení příslušných navážek obou dusičnanů byly oba prášky převedeny do 600 ml kádinky na magnetické míchače obsahující přibližně 200 ml demineralizované vody, ve které bylo umístěné magnetické míchadlo. Směs byla míchána do rozpuštění obou komponent, poté do kádinky byla převedena navážka anhydridu kyseliny citronové. Směs se poté nechala reagovat za neustálého míchání do rozpuštění a pak dalších 15 minut kvůli proběhnutí dostatečné chelatace hlinitých a vápenatých iontů. Po uplynutí tohoto času byla kapalná směs převedena do dvou skleněných odpařovacích misek, které byly umístěny na odpařovací desce v digestoři. Ta byla vyhřívána na teplotu přibližně 150 °C. Po odpaření většiny rozpouštědla přešla směs v nažloutlý vysoce viskózní gel. V tu chvíli bylo zahřívání desky vypnuto a odpařovací misky byly umístěny do předehřáté sušárny s odtahem na 200 °C, kde pak byly uloženy po dobu 24 hodin. Po této době byly misky vyjmuty, kdy během sušení vznikl nadutý a objemný xerogel (viz obrázek 9 níže), který byl následně rozemlet pomocí vibračního mlýnu na jemnější částice žlutého amorfního prášku.

Pro získání samotné fáze pak následoval dvoustupňový výpal v muflové peci. První výpal měl následující podmínky; rychlost ohřevu 10 °C/min na teplotu 400 °C s výdrží na 2 hodiny. Druhý výpal pak probíhal při vyšších teplotách (v závislosti na připravované fázi) stejnou rychlostí po dobu 3 hodin. Mezi výpaly byl prášek rozmělněn a homogenizován pomocí vibračního mlýnu po dobu 15 s. Stejně tak i po posledním výpalu. Následně byl odebrán vzorek pro XRD analýzu pro identifikaci krystalické struktury a čistoty připravené fáze. Přehled teplot a časů nutných pro druhý výpal nabízí tabulka 5:

Tabulka 5: teploty a čas výpalu fází připravovaných SG metodou

fáze	CA	CA ₂	C ₃ A	C ₁₂ A ₇
teplota výpalu [°C]	900	900	1200	1200
celkový čas výpalu [hod]	3	3	3	3

Všechny navážky v tabulce 6 byly počítány pro celkové množství připravené fáze 20,00 g. Výpočet uvažoval nutný stechiometrický poměr mezi anhydridem kyseliny citronové a součtem všech kovových iontů tak, aby byl 1:1.

Tabulka 6: navážky pro přípravu fází SG metodou

fáze	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O [g]	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O [g]	C ₆ H ₈ O ₇ [g]	Σ [g]
CA	29,88	94,95	72,95	20,00
CA ₂	18,17	115,42	73,90	20,00
C ₃ A	52,44	55,53	71,11	20,00
C ₁₂ A ₇	40,87	75,75	72,05	20,00

Příklad výpočtu navážek pro fázi CA:

$$n_{CA} = \frac{m_{CA}}{M_{CA}} = \frac{20,00}{158,04} = 0,1266 \text{ mol}$$

$$m_{Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O} = n_{CA} \cdot M_{Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O} = 0,1266 \cdot 236,15 = \mathbf{29,88 \text{ g tetrahydrátu}}$$

$$m_{Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = 2 \cdot n_{CA} \cdot M_{Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = 2 \cdot 0,1266 \cdot 375,13 = \mathbf{94,95 \text{ g nonahydrátu}}$$

$$m_{C_6H_8O_7} = 3 \cdot n_{CA} \cdot M_{C_6H_8O_7} = 3 \cdot 0,1266 \cdot 192,13 = \mathbf{72,95 \text{ g kyseliny citronové}}$$



Obrázek 9: patrný rozdíl mezi amorfním gelem po odpaření a vznikajícím xerogelem (vzadu)



Obrázek 10: vypálená fáze VT metodou v platinové misce před rozemletím

3.3 Hydratační experiment

Všechny fáze připravené oběma metodami byly podrobeny hydrataci s použitým vodním součinitelem 2 pro všechny vzorky. Vždy byl hydratován 1 g fáze a 2 h vody. Hydratace byla provedena při devíti různých teplotách: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 a 60 °C po dobu 48 hodin.

3.3.1 Příprava prášků pro hydrataci

Po přípravě fází VT metodou a ověření jejich čistoty pomocí XRD následovala jejich předúprava pro samotnou hydrataci. Ta spočívala v dalším mletí na vibračním mlýně v několika dalších 15 s cyklech a následném prosytí na vibračním sítu na frakci 0,063 mm. V případě, že výtěžek frakce byl nízký, tak byl zbytek na sítu znovu rozmělněn na vibračním mlýně, dokud nebyl výtěžek dostačující pro potřeby hydratačních experimentů. U fází připravených SG metodou se pouze ověřila čistota, neboť částice fází připravených touto metodou byly velmi jemné a disperzní, což je pro prášky připravovaných sol-gel metodami typické a pokusy o jakékoliv prosytí na sítu skončily neúspěchem, neboť prášek snadno ulpívá na jakémkoliv povrchu.

3.3.2 Hydratace

Hydratace probíhala v plastových uzavíratelných nádobkách se šroubovacím uzávěrem o přibližném objemu 25 ml. Voda byla navážena a v nádobkách byla vytemperována na příslušnou teplotu v sušárně, termostatické lázni nebo v lednici. Poté byl do předehřáté (nebo předchlazené) kapaliny v nádobce umístěn 1 g fáze a směs byla promíchána kovovou špachtličkou. Poté byla plastická nádobka uzavřena a kolem uzávěru byla ještě pro dodatečné

těsnění umístěna vrstva parafilmu. Takto uzavřená nádobka s hydratovanou fází byla umístěna zpět do prostředí s požadovanou teplotou, kde byla ponechána hydrataci na 48 hodin.

3.3.3 Zastavení hydratace

Po uplynutí 48 hodin byly nádobky s hydratujícími fázemi vyjmuty z místa s příslušnou teplotou pro hydrataci. Přebytečná voda ze vzorku byla opatrně odlita a místo ní bylo k hydrátu přidáno 15 ml isopropanolu, který byl důkladně promíchán s obsahem plastových nádobek. Potom se obsah nádobky přefiltroval za sníženého tlaku (filtr měl průměr 70 mm a plošnou hmotnost $84 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$). Filtrační koláč byl poté znovu promyt 15 ml isopropanolu. Poté byl vzorek na filtru dvakrát promyt 10 ml diethyletheru. Po ukončení filtrace byl filtrační papír i s promytou hydratovanou fází převeden na Petriho misku. Ta byla umístěna na 30 min do sušárny vyhřáté na $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Pak byl suchý prášek z filtru a Petriho misky převeden do achátové misky, kde byl rozmělněn pomocí tloučku na velmi jemný prášek. Ten byl pak skladován v uzavíratelných plastových sáčkách, které byly předány na další analýzy.

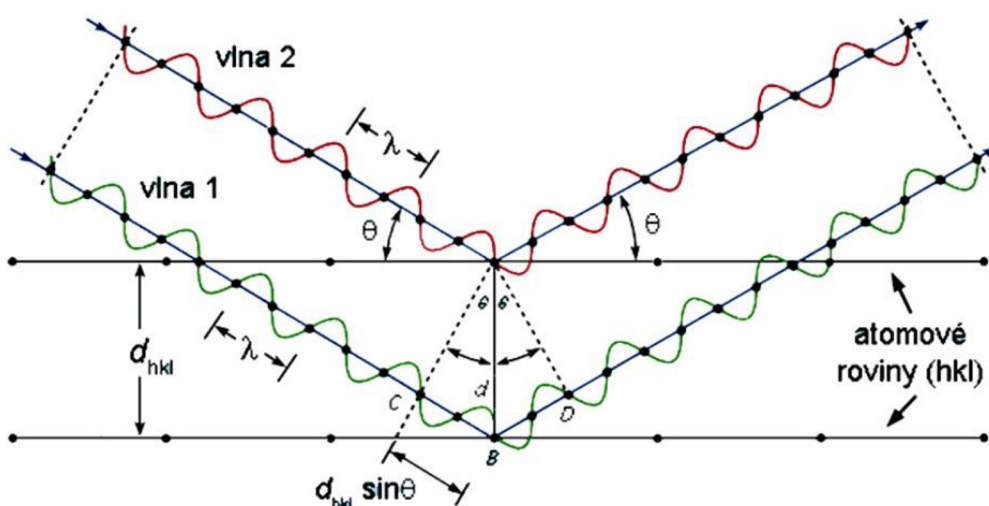
3.4 Analytické metody

3.4.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Metoda je založena na pružném ohybu (difrakci) rentgenového paprsku, který vychází z rentgenové výbojky při průchodu měřenou látkou, která je umístěna v držáku. Difrakce je interferenčním jevem vznikajícím při dopadu vln záření na krystalovou mřížku vzorku. Každý atom pak tedy slouží jako sekundární zdroj vlnění. Vlnění interferuje a vznikají pak interferenční minima a maxima. Přístroj vyhodnocuje závislost intenzity difrakčních paprsků na úhlu mezi primárním a odraženým paprskem. Látky s uspořádanou krystalickou strukturou tvoří charakteristické spektrum, které je možné porovnat s existujícími spektry v atlasu spekter. Během měření se skládají odražené paprsky a amorfni látky tak pouze zvyšují pozadí, zatímco krystalické zvyšují intenzitu pod specifickými úhly. Tímto způsobem se hledají rovnoběžné roviny, které splňují Braggův zákon:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (19)$$

Kde n je difrakční řád, který nabývá hodnot celých čísel, λ je vlnová délka záření, d je vzdálenost mezi atomovými rovinami v krystalu a θ je úhel dopadajícího záření na vzorek.



Obrázek 11: schématické znázornění Braggova zákona [33]

XRD je schopno identifikovat pouze krystalické fáze a jejich kvantitu, takže výstupem je tak procentuální zastoupení jednotlivých krystalických složek vůči součtu všech krystalických látek (nikoliv vůči sumě všech látek přítomných ve vzorku) [32].

Vzorky pro XRD byly získány buď pomletím 15 s ve vibračním mlýně v případě čistých fází. V případě hydrátů po zastavení hydratace byly získány rozetřením na velmi jemný prášek v achátové misce. XRD bylo měřeno na dvou různých místech (kvůli poruše XRD na CMV FCH VUT). Přístroj na FCH byl EMPYREAN od výrobce Panalytical. Anodovým materiálem byla měď s $k_1\alpha = 1,540598 \text{ \AA}$. Monochromátor použit nebyl, mód měření byl gonio, kdy měření bylo provedeno v úhlu 2θ od $4,5$ do $90,0^\circ$. Proud byl nastaven na 30 mA a napětí na 40 kV . Krok měření byl $95,88 \text{ s}$. Druhým přístrojem byl na VUSH stroj D8 Advance od firmy Bruker, kde anodový materiál a jeho parametry byly stejné, rovněž nebyl použit monochromátor, mód měření byl gonio a proud a napětí mělo stejné hodnoty. Rozmezí měřených úhlů 2θ bylo od $5,00$ do $79,48^\circ$. Krok měření byl $188,01 \text{ s}$.

3.4.2 Termogravimetrická analýza (TGA) a diferenční termická analýza (DTA)

TGA je analýza pro stanovení termické stability materiálů a případně stanovení těkavých frakcí. Je založena na sledování úbytku hmotnosti vzorku při jeho ohřevu, tento úbytek lze tedy pak sledovat v závislosti na zvyšující se teplotě nebo uběhlém času. Změna hmotnosti nastává při nějakém rozkladném procesu nebo nějaké jiné chemické reakci. Analýza je tak vhodná pro identifikaci rozkladných procesů během zahřívání. Měření TGA lze provést buď v oxidační (O_2 , vzduch) nebo v inertní atmosféře (Ar , N_2 , He). Přístroj, ve kterém se provádí TGA se nazývá termogravimetr nebo termováha. Při analýze je pevný vzorek umístěn do nosiče vzorku

(tvar pánvičky). Výstupem z TGA je termogravimetrická křivka, což je tedy závislost změny hmotnosti na čase nebo na teplotě, přičemž její přesný tvar je určen typem procesů, které během zahřívání probíhaly, na jejich počtu apod.

Pokud se jedná o proces s vícenásobnými rozklady, tak je vhodnější využít DTA, přičemž DTA křivka je vlastně matematická derivace TGA křivky a umožňuje oddělit dva po sobě jdoucí rozkladné kroky. DTA je založeno na měření rozdílu teplot zkoumaného vzorku vůči vzorku srovnávacímu (etalonu). Etalon musí být inertní, stabilní v intervalu měřených teplot a zároveň by měl mít co nejpodobnější tepelnou kapacitu a tepelnou vodivost a velikost částic s měřeným vzorkem. Rozdíly teplot se pak zaznamenávají současně s teplotou etalonu. Výsledky z DTA jsou mnohem citlivější vůči probíhajícím fázovým přeměnám a umožňují tak jejich studium. Na základě uvolněného (či spotřebovaného) tepla lze pak provádět i kvantifikaci měřených výsledků [30, 34, 35].

Měření bylo provedeno na přístroji SDT Q650 od TA Instruments v korundovém kelímku v atmosféře vymrazovaného tlakového vzruchu ($100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) při rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ do teploty $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Jedná se o nedestruktivní analytickou metodu určenou jak pro kvalitativní, tak i pro kvantitativní analýzu vzorku. Touto metodou lze identifikovat a strukturně zkoumat širokou škálu materiálů v plynném, kapalném i pevném skupenství. Infračervené (IČ) záření je součástí elektromagnetického záření v oblasti vlnových délek od 12500 do 20 cm^{-1} . Tato oblast se pak dále dělí na dalekou, střední a blízkou.

Absorpcí IČ záření dochází ke změně vibračně-rotačního stavu molekul, který zahrnuje délku vazby a vazebný úhel. Aby se změna tohoto stavu projevila na spektru, je potřeba aby došlo ke změně dipólového momentu (symetrické molekuly jej nemají a nejsou tak viditelné). Takže při průchodu IČ záření vzorkem dochází k absorpci energie, která se rovná rozdílu energií dvou vibračně-rotačních stavů v rámci jednoho elektronového stavu. Typů vibrací a vibračních pohybů je několik druhů, ale podstatné je to, že se vibrační energie skládá jak z kinetické, tak i z potenciální energie (pohyb atomů, resp. natahování vazeb) a že tyto dva druhy energie se při vibračních pohybech navzájem přeměňují.

Výstupem měření FTIR je IČ spektrum, což je zpravidla závislost absorbance na vlnové délce nebo vlnočtu. Neexistují dvě sloučeniny se stejným IČ spektrem, ačkoliv se funkční skupiny ve spektrech projevují podobně. Šířka intervalu vlnočtů je závislá na ovlivnění vibrace dané funkční skupiny zbytkem molekuly. Aby se dala funkční skupina ve vzorku prokázat,

musí být detekovány všechny její charakteristické absorpční pásy včetně korespondující intenzity.

U FTIR se pak používá Michelsenův interferometr, jehož vznikající interferogram je pak pomocí Fourierovy transformace převede na klasický spektrální záznam. Mezi výhody FT patří současný záznam celého spektra (umožňuje měřit všechny vlnové délky současně), dále disponuje vyšší citlivostí a stabilitou měření, vyšším rozlišením a širším použitím (pro všechny IČ oblasti). Zdroj emituje IR záření, jenž prochází kolimátorem, který zužuje procházející svazek. Paprsek dopadá na dělič paprsků, kde je rozdělen na dva optické paprsky. Jeden paprsek se odráží od plochého nepohyblivého zrcadla a další paprsek se odráží od plochého zrcadla, které se pohybuje na krátkou vzdálenost (obvykle několik milimetrů). Na děliči paprsků jsou odražené paprsky zkombinovány a dochází k interferenci. Vzorek absorbuje pro něho specifické energie a prošlý paprsek dopadá na detektor, kde dochází k vyhodnocení. Interferogram je počítačem převeden na spektrální záznam [36, 37, 38].

FTIR-ATR bylo měřeno na přístroji Nicolet IS 10 s diamantovým ATR nástavcem s počtem skenů 128 při rozlišení 1 (resolution 1).

3.4.4 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Princip rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) s detekcí charakteristického rentgenového záření (EDS) spočívá v zaměřování každého místa vzorku proudem elektronů, které mohou interagovat se vzorkem pružnou nebo nepružnou srážkou. Vzorek se nachází ve vakuu, aby byl paprsek neustále zaměřený a neinteragoval s částicemi ve vzduchu. Primární elektrony vznikají na katodě, která je tvořena wolframovým vláknem, zatímco prstenec anody je vyroben z mědi. Proud elektronů je zaměřen a urychlen pomocí cívek.

Dle toho, k jaké dojde srážce elektronů, lze získat záznam dvěma způsoby. Během pružné srážky nedojde k žádné výměně energie, a elektrony se tak vrací do polovodičového detektoru přímo, kde generují odražené elektrony (pár díra – elektron) a lze je rozdělit předtím, než dojde k jejich rekombinaci, a tak generovat měřitelný proud, který pak podá obraz s informacemi o složení vzorku. Atomy s vyšším prvkovým číslem se na mikrofotografii zobrazují jako světlejší. Při nepružné srážce si elektrony předají část své energie a vyrážejí z nižších vrstev atomu sekundární elektrony, čímž vznikne obraz na základě povrchové topografie.

V detektoru EDS se zpracovává současně vznikající rentgenové záření, díky kterému se pak zjistí informace o chemickém složení vzorku i o dalších vlastnostech pozorovatelných z mikrofotografií SEM [39, 40].

Vzorky na SEM analýzu byly připraveny v případě čistých fází tak, že byly 15 s pomlety na vibračním mlýnu. V případě hydrátů byly připraveny důkladným rozmělněním na jemný prášek pomocí tloučku v achátové misce. Před začátkem analýzy byly pozlaceny po dobu 60 s. Analýza byla provedena na přístroji ZEISS EVO LS 10 s EDS detektorem od firmy Carl Zeiss. Urychlovací napětí bylo 15 kV a pracovní vzdálenost byla 12 mm. Měření bylo v módu sekundárních elektronů i v módu zpětně odražených elektronů.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

V této části práce budou popsány a diskutovány výsledky přípravy čistých fází, jejich měření pomocí analytických metod. Dále v této kapitole budou popsány hydratační produkty a jejich charakterizace.

4.1 Příprava vápenato-hlinitých fází VT metodou

4.1.1 Optimalizace výpalu

Všechny čtyři fáze (CA, CA₂, C₃A a C₁₂A₇) byly úspěšně připraveny vysokoteplotní metodou. Ačkoliv proces přípravy do značné míry vycházel z [41], bylo nutné provést optimalizaci. Zejména se jednalo o snížení některých teplot výpalu oproti těm uvedených v [41]. Konkrétně o 50 °C v případě CA₂ a C₁₂A₇. Dokud teplota výpalu nebyla snížena, tak v platinové misce vznikala během výpalu nežádoucí tavenina. Po snížení teploty výpalu však k tomuto nežádoucímu jevu už nedocházelo. Dále bylo nutné prodloužit dobu výpalu u CA o jeden cyklus, tedy o dalších 8 hodin, aby bylo dosaženo požadované čistoty fáze pro hydrataci, celkem byl tedy vypalován 24 hodin. Tabulka 7 ukazuje o kolik se s dalším výpalem zvýšila čistota CA. Čistotou se rozumí semi-kvantita změřená pomocí XRD. Také k porovnání jako Přílohy 1-2.

Tabulka 7: čistota výpalů CA

	2. výpal	3. výpal
čistota [%]	89	99

4.1.2 Stabilita fází připravených VT metodou

Dále byla ověřena dlouhodobá stálost připravených fází z důvodu jejich použití za delší časový úsek (např. za několik a více měsíců). Tento experiment byl proveden tak, že připravená fáze CA vysokoteplotní metodou, která obsahovala nepatrné množství nečistoty v podobě SiO₂, byla umístěna na Petriho misku, která byla volně zakrytá filtračním papírem s několika dírami pro průchod vzduchu a tato miska byla pak umístěna do laboratoře na stůl. Současně byla fáze uzavřena do plastového sáčku, který byl umístěn do uzavíratelné misky, tak aby byl zamezen přístup vzduchu, a tedy jakéhokoliv vázání vlhkosti ze vzduchu. Zhruba po třech měsících byla fáze z obou uložení znovu proměřena na XRD pro ověření semi-kvantitativní čistoty a bylo

prokázáno, že fáze se v měřeném časovém úseku jakkoli neměnila ve svém složení. Výsledky tohoto experimentu shrnuje tabulka 8, a také Přílohy 6-8.

Tabulka 8: časový experiment pro ověření stálosti fázi

	CA [%]	CA ₂ [%]	SiO ₂ [%]
původní CA fáze	94	5	1
CA v laboratoři (3 měsíce)	94	5	1
CA bez přístupu vzduchu (3 měsíce)	94	5	1

4.1.3 XRD fází VT metody

Čistota fází byla ověřována semi-kvantitativně pomocí XRD na přesnost jednotek procent. Viz tabulka 9 níže. Vzniklé fáze byly znečištěny zpravidla tou fází, s jejíž krystalizační oblastí ve fázovém diagramu sousedí, toto znečištění však nepřekročilo 3 % [4]. Výjimkou byl CA₂, se kterým současně vznikl C₃A, který ale při vysokoteplotní syntéze ustanovuje fázovou rovnováhu jako první bez ohledu na poměr reaktantů [10]. Přehled nabízí tabulka 9, případně difraktogramy z XRD v přílohách 2-5. Níže uvedené fáze s deklarovanými obsahy krystalického podílu byly posléze použity pro hydrataci.

Tabulka 9: přehled připravených fází VT metodou

připravovaná fáze	hlavní fáze [%]	hlavní nečistota
CA	99	CA ₂
CA ₂	97	C ₃ A
C ₃ A	98	C ₁₂ A ₇
C ₁₂ A ₇	97	CA

4.2 Příprava vápenato-hlinitých fází SG metodou

Všechny fáze byly rovněž připraveny i metodou amorfních komplexů kyseliny citronové. Optimalizace procesu z [41] nebyla téměř nutná, jen došlo k úpravě navážek kvůli použití anhydridu kyseliny citronové namísto monohydrátu. Dobu a teplotu výpalu též nebylo nutné pozměňovat, jelikož připravené fáze vykazovaly požadovanou čistotu hned po prvních syntézách. Patrná byla značná objemová kontrakce s každým stupněm kalcinace, která je však pro tyto metody typická. Experiment stability v čase též nebyl pro tuto metodu proveden, jelikož už byl ověřen u VT metody a bylo předpokládáno, že lze jeho závěr aplikovat i pro tuto metodu. Čistota byla ověřena semi-kvantitativně pomocí XRD. Přehled fází připravené SG metodou poskytuje tabulka 10, případně Přílohy 9-12.

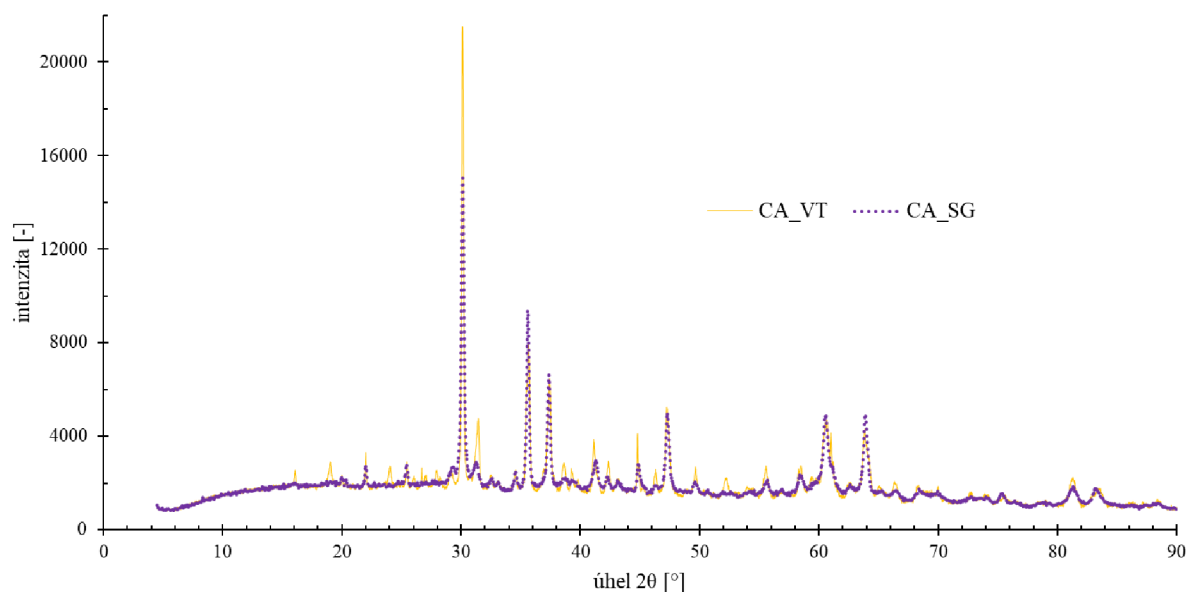
Tabulka 10: fáze připravené SG metodou

připravovaná fáze	hlavní fáze [%]	hlavní nečistota
CA	97	CA ₂
CA ₂	100	-
C ₃ A	100	-
C ₁₂ A ₇	96	CA

4.3 Porovnání fází připravených oběma metodami

4.3.1 XRD

Čistota fází připravených oběma metodami je srovnatelná (tabulky 9 a 10), přičemž CA₂ a C₃A připravené SG metodou vykazovaly 100 % čistotu bez přítomnosti vedlejších fází. Při pohledu na difraktogramy v přílohách 1-4 a 8-11 lze pozorovat, že fáze připravené VT metodou vykazují o něco vyšší intenzitu na charakteristických úhlech odrazu rentgenových paprsků

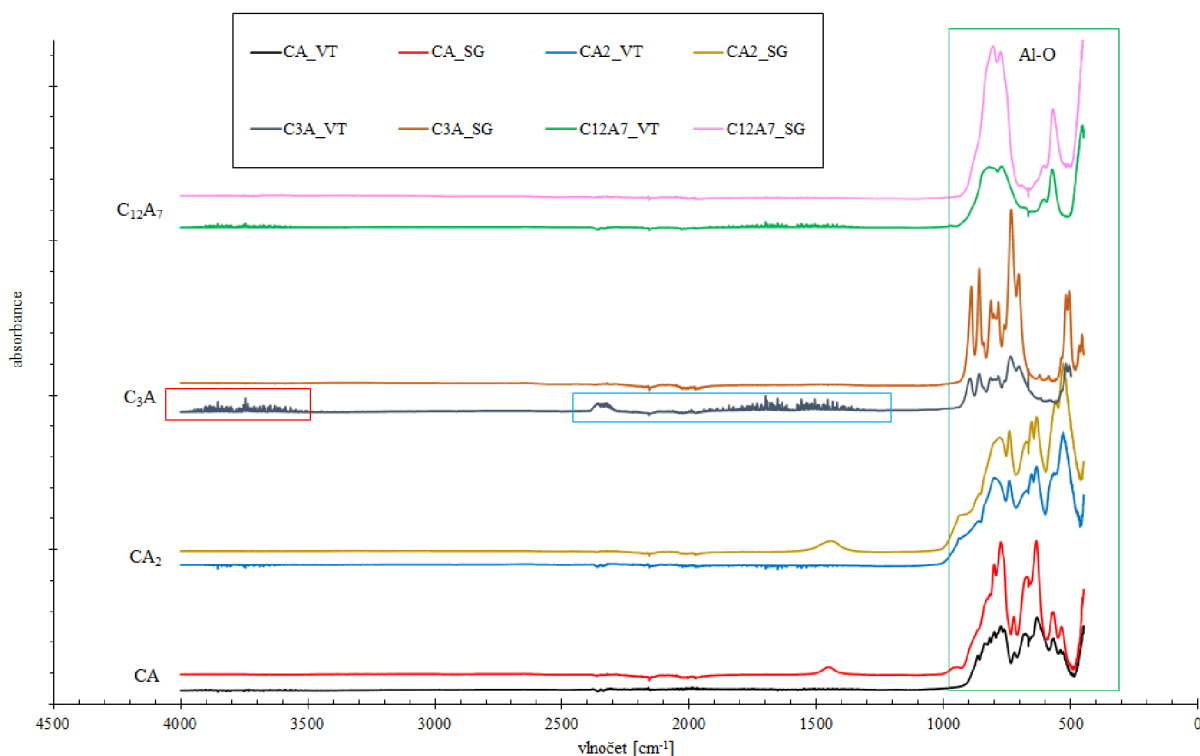


Obrázek 12: porovnání výstupů XRD pro CA_VT

Na obrázku 12 lze tvrzení výše pozorovat, poněvadž vzorek CA_VT má obecně vyšší intenzitu, která je nejlépe pozorovatelná na úhlu 2θ 30 °, která je charakteristická pro CA. Vyšší intenzita znamená vyšší krystalinitu částic ve vzorku.

4.3.2 FTIR

Fáze byly také změřeny pomocí FTIR. Tato měření byla provedena zejména kvůli pozdějšímu porovnávání se spektry připravených hydrátů. Obrázek 14 poskytuje porovnání všech fází. Přičemž pole s velmi mírnou intenzitou okolo vlnočtu 4000 až 3500 cm^{-1} (červený rámeček) by mohlo náležet hydroxylovým skupinám (OH) z důvodu adsorpce na povrchu částic, nicméně se patrně jedná pouze o „šum“ měřeného pozadí. Dále je u všech 8 vzorků pozorovatelný „šum“ okolo vlnočtu 2300-1500 cm^{-1} (modrý rámeček), který je patrně způsoben změnou atmosféry během měření. Menší píky pozorovatelné zejména u SG fází okolo zmíněných vlnočtů by šly také přiřadit karboxylovým skupinám (CO_3^{2-}). Ty se tam mohou vyskytovat kvůli adsorpci CO_2 na povrchu. Nejvyšší intenzita byla zaznamenána u píků s vlnočty v rozmezí od 1000 do 450 cm^{-1} (zelený rámeček), které náleží vazbám Al-O, a to přímo AlO_4^{5-} tetraedrům, nebo skupinám AlO_6 přítomných ve struktuře fází [42, 43, 44, 49]. Tato intenzita je nejvyšší u fáze CA_2 , jelikož poměrově obsahuje nejvíce Al_2O_3 oproti ostatním fázím. Dále je na obrázku 13 vidět, že všechny fáze připravené SG metodou vykazují vyšší absorbanci na charakteristických vlnočtech oproti VT fázím.



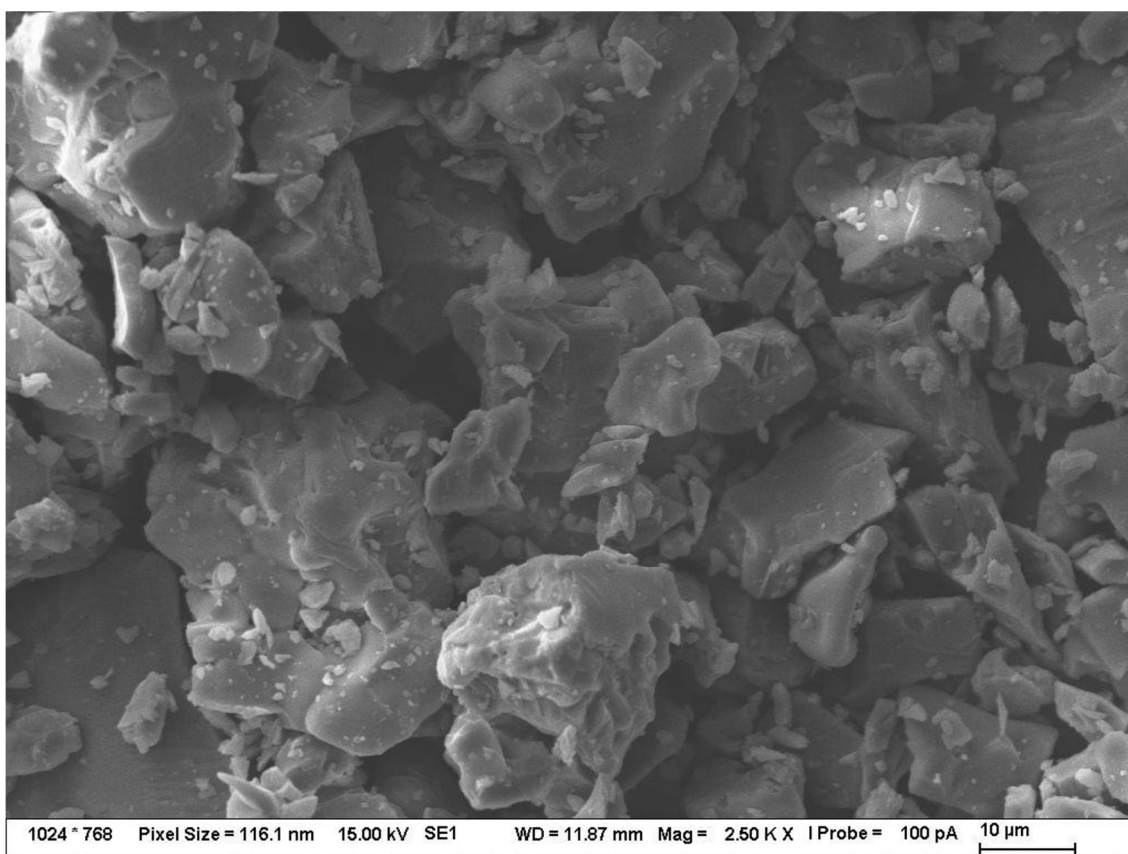
Obrázek 13: FTIR spektra čistých fází

4.3.3 SEM

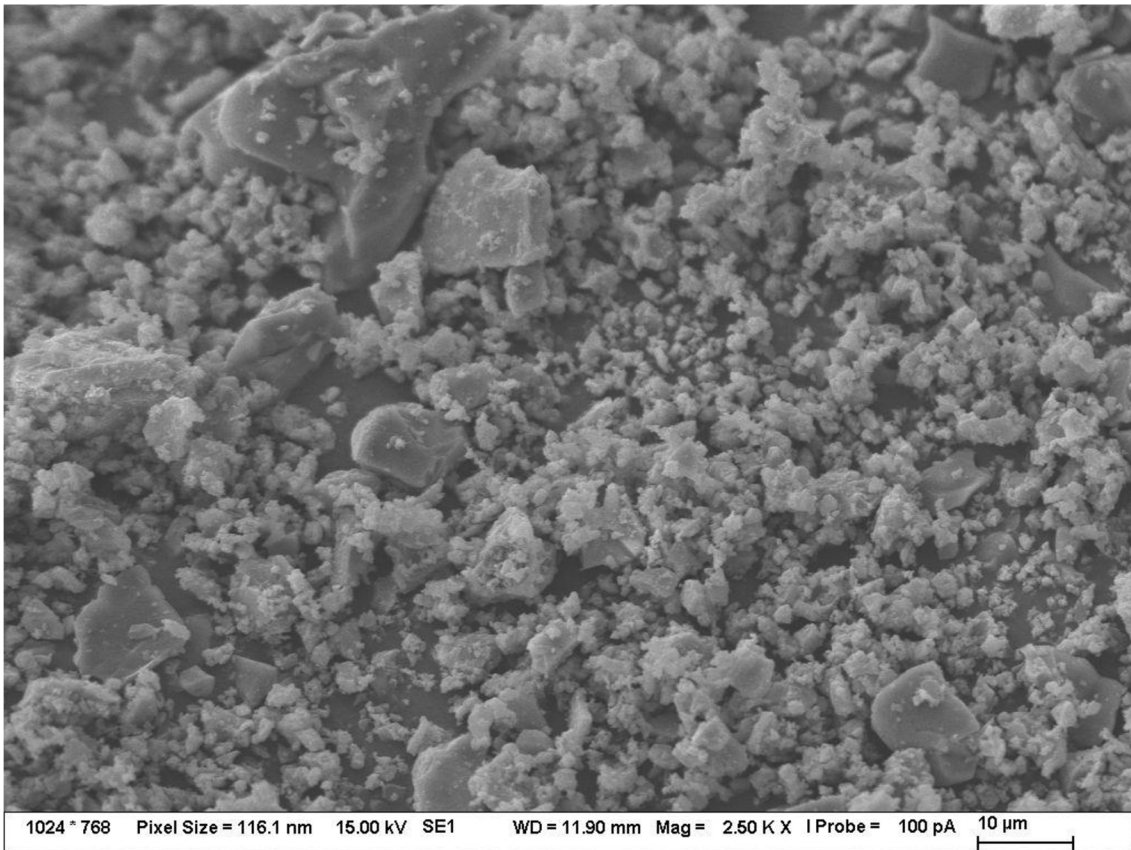
Na obrázcích 14-17 lze dobře pozorovat rozdíl velikosti a tvaru částic fází připravených VT a SG metodou. Obrázky 14 a 15 ukazují stejnou fázi vyfotografovanou při

stejném módu měření a při stejném přiblížení. Na první pohled je vidět značný rozdíl mezi velikostí částic, zatímco CA_VT (obr. 15) obsahuje větší částice o velikosti přibližně 20 až 30 mikrometrů. U CA_SG (obr. 16) je patrné, že částice jsou mnohem menší a jsou velice jemně disperzní. Příprava vzorků před měřením na SEM probíhala tak, že připravená fáze byla pomleta 15 s na vibračním mlýně.

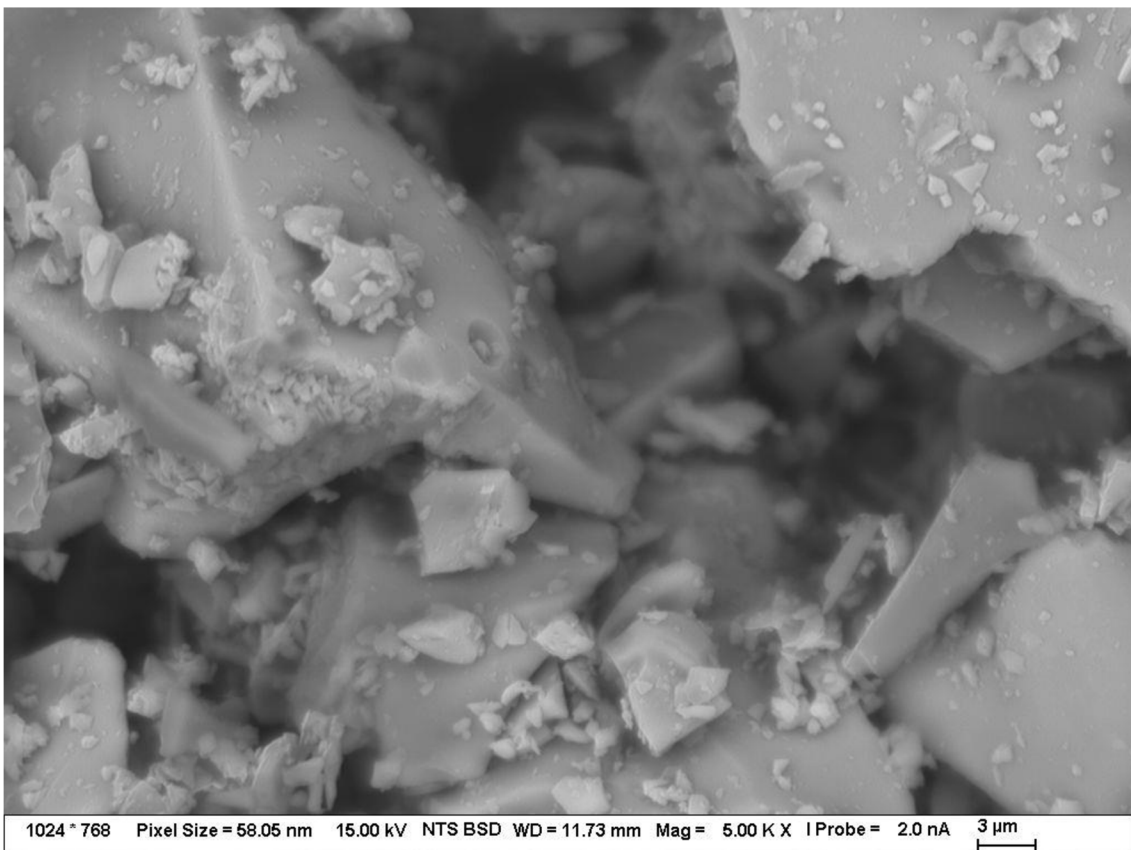
Analogicky lze podobné rozdíly pozorovat i na obrázcích 16 a 17, kde jsou snímky mayenitu v módu BSE pořízené při zvětšení 5000×. Snímek fáze připravené vysokoteplotní syntézou zobrazuje mnohonásobně větší částice oproti těm připravených sol-gel metodou. Tyto rozdíly lze vysvětlit různými mechanismy a podmínkami při obou typech syntézy. Při VT metodě se pracuje s pomletými prekurzory, které se následně vypalují za vyšších teplot oproti těm v SG metodě, a tak dochází během výpalu k růstu částic a jejich agregaci. Ty jsou pak následně znovu pomlety, a to má také vliv na tvar. Během SG metody nastává naopak množství mezikroků jako rozpouštění, vznik sítě, odpařování, sušení a kalcinace, a to vše může vést ke tvorbě částic s mnohem větším měrným povrchem [45].



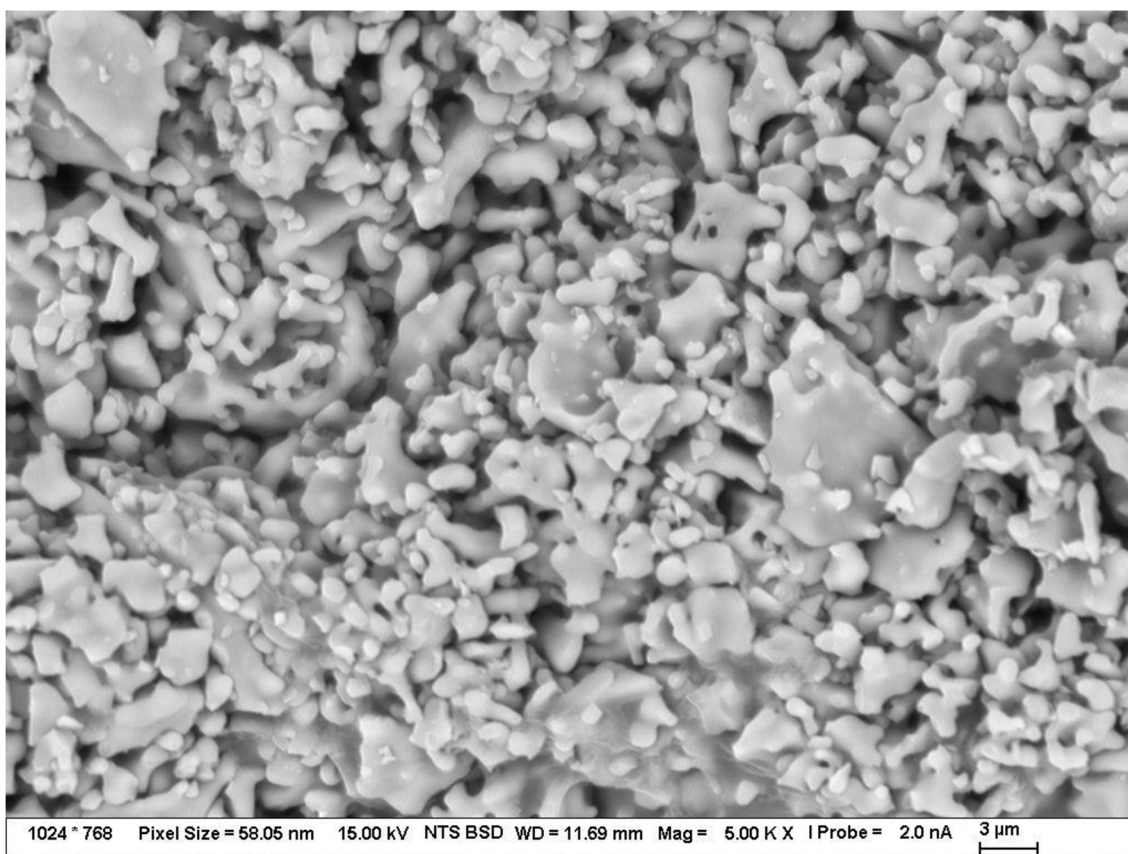
Obrázek 14: snímek CA_VT v módu SE, zvětšení 2500×



Obrázek 15: snímek CA_SG v módu SE, zvětšení 2500×



Obrázek 16: snímek C₁₂A₇_VT v módu BSE, zvětšení 5000×



Obrázek 17: snímek $C_{12}A_7_SG$ v módu BSE, zvětšení 5000×

4.4 Hydratace fází

4.4.1 Optimalizace hydratačního experimentu

Optimalizace hydratačního experimentu zahrnovala ověření toho, zdali má množství hydratované fáze vliv na vznikající hydratační produkty a také vliv použitého rozpouštědla. Optimalizace byla provedena na C_3A připraveného VT metodou.

Porovnání vlivu množství hydratované fáze na množství nebo druh hydratačních produktů nabízí tabulka 11. Vysvětlení značení: např. $C_3A_{2,5}$, kdy číslo značí navážku fáze (2,5 g a tedy k tomu 5,0 g vody, u všech hydratovaných fází byl stejný vodní součinitel: 2). Zbytek krystalického podílu ve vzorku tvořily nezreagované fáze. Hydratace těchto vzorků probíhala za laboratorní teploty. Pro porovnání také Přílohy 13-14.

Tabulka 11: porovnání vlivu materiálu nádoby a navážky fáze na hydrataci (XRD)

hydratovaná fáze a podmínky	hlavní hydratační produkt – C_3AH_6 [%]
$C_3A_{2,5}$	35
$C_3A_{3,5}$	34

Jak z přehledu v tabulce 11 vyplývá, množství navážky nehrálo žádnou roli v tom, jaký hydratační produkt vzniká nebo v jakém množství. Takže nakonec byla zvolena navážka 1,0 g fáze z důvodu šetření materiálem.

Vliv použitého rozpouštědla při zastavování hydratace na hydratační produkty ukazuje tabulka 12 níže. Značení vzorků je následující: fáze_ teplota hydratace_ použité rozpouštědlo (ip – isopropanol, et – ethanol). Majoritní fáze (+++) a minoritní fáze (+) byly stanoveny pomocí porovnání intenzit píků na difrakčních spektrech. K nahlédnutí též jako Přílohy 15-18. Tabulka 12: vliv rozpouštědla na hydrataci (XRD)

hydratační produkt	C ₃ A_15_ip	C ₃ A_15_et	C ₃ A_40_ip	C ₃ A_40_et
C ₃ AH ₆	+++	+++	+++	+++
Ca ₂ Al(OH) ₃ ·H ₂ O	+	+	-	-
C ₄ AH ₁₉	+	+	-	-
C ₄ A \bar{C} H ₁₁	+	+	-	-

Ca₂Al(OH)₃·H₂O je hydrokalumit (monoklinický) a C₄A \bar{C} H₁₁ (Ca₄Al₂O₆CO₃·11H₂O) je monokarboaluminát (hexagonální). Na základě tohoto ověřovacího experimentu bylo usouzeno, že vliv rozpouštědla na typ hydratačních produktů je minimální, a tak bylo přistoupeno k isopropanolu, poněvadž jej pro tento typ experimentů se zastavováním hydratace v kombinaci s diethyletherem doporučuje i literatura [30].

4.4.2 XRD hydratovaných fází

Rentgenová difrakční analýza poskytla důležité informace potřebné pro identifikaci hydratačních produktů. Bohužel v případě většiny hydratovaných fází nebylo možné vyhodnotit semi-kvantitu krystalického podílu kvůli tomu, že některé krystalické hydráty nemají v databázi spekter korundové číslo (reference intensity ratio). Vyhodnocení tedy bylo provedeno porovnáním intenzit charakteristických píků pro dané krystalické produkty. V tabulkách je pak množství označeno symbolem „+“, kdy 3 plusy jsou významná majorita, 2 plusy mírná majorita a 1 plus je minoritní složka. Přehled hydratovaných fází poskytují následující tabulky 13-16. Příslušné difraktogramy jsou součástí Příloh 19-37. Značení vzorků je následující: fáze_ metoda přípravy_ teplota hydratace.

Také je zapotřebí podotknout, že hexagonální hydráty C₄AH₁₉ a C₂AH₈ mají podobnou krystalickou strukturu a při detekci na XRD může docházet k překryvům [11, 12], takže během stanovení záleží mimo jiné i na zkušenostech osoby, která difrakční spektra vyhodnocuje. Během měření experimentální části DP byly však produkty

identifikovány jako C_4AH_{19} , jelikož fitování výsledků ve vyhodnocovacím softwaru odpovídalo více právě jemu.

Tabulka 13: přehled hydratace C_3A

	$C_3A_VT_20$	$C_3A_SG_20$	$C_3A_VT_30$	$C_3A_VT_50$	$C_3A_SG_60$
C_3AH_6	+++	+++	+++	+++	+++
C_4AH_{19}	+	-	+	-	-
$Ca_2Al(OH)_3 \cdot H_2O$	+	-	-	-	-

Při hydrataci za teploty 20 °C vznikaly u C_3A dva hexagonální hydráty C_4AH_{19} a $C_4A\bar{C}H_{11}$. $C_4A\bar{C}H_{11}$ se u některých fází během hydratace vyskytl pravděpodobně v důsledku částečné karbonatace vlivem CO_2 . Dále také byl identifikován kubický C_3AH_6 . U C_3A byl při všech teplotách nehladě na formu přípravy majoritním hydratačním produktem kubický katoit. Tato pozorování korespondují s poznatky v literatuře [12, 17].

Tabulka 14: přehled hydratace CA

	CA_VT_5	CA_VT_10	CA_VT_20	CA_SG_20	CA_VT_50
C_3AH_6	-	-	-	+	++
C_4AH_{19}	+	-	+	-	-
AH_3	-	-	-	+	+
CAH_{10}	++	++	+	++	-
$C_4A\bar{C}H_{11}$	-	-	-	+	-

U hydratace CA vznikal hexagonální CAH_{10} při teplotách 5–20 °C. To koresponduje s doposud známými poznatky z literatury [11, 12, 13], kdy CAH_{10} je uváděn jako primární hydratační produkt při nižších teplotách. Rovněž uvádí C_3AH_6 a AH_3 jako hydratační produkty u vyšších teplot, což bylo potvrzeno při teplotě 50 °C. Při běžných laboratorních teplotách by měl také vznikat C_4AH_{19} , a ten byl identifikován při všech teplotách kromě teploty 10 °C. Při této teplotě byl na XRD detekován pouze hexagonální CAH_{10} . U vzorku CA_SG_20 byl detekován oproti CA_VT_20 ještě $C_4A\bar{C}H_{11}$, C_3AH_6 , AH_3 , a naopak nebyl vůbec detekován C_4AH_{19} .

Tabulka 15: přehled hydratace CA_2

	$CA_2_VT_20$	$CA_2_SG_20$	$CA_2_VT_40$	$CA_2_VT_50$
C_3AH_6	-	-	+	++
C_4AH_{19}	+	+	++	+
AH_3	+	++	+	++
$C_4A\bar{C}H_{11}$	-	+++	-	+

Z tabulky 15 vyplývá, že se zvyšující se teplotou se u hydratace CA_2_VT fází objevovalo více hydratačních produktů. Při 20 °C byl detekován pouze hexagonální C_4AH_{19} a kubický AH_3 . U hydrátu z SG fáze při stejné teplotě byl ještě navíc identifikován gibbsit a $C_4A\bar{C}H_{11}$. Při 40 °C pak i kubický katoit a při nejvyšší teplotě vznikl i hexagonální $C_4A\bar{C}H_{11}$. Při teplotě 50 °C pak vznikl v majoritním množství katoit, gibbsit a poté v menší míře i C_4AH_{19} a $C_4A\bar{C}H_{11}$.

Tabulka 16: přehled hydratace $C_{12}A_7$

	$C_{12}A_7_VT_10$	$C_{12}A_7_VT_20$	$C_{12}A_7_SG_20$	$C_{12}A_7_VT_50$	$C_{12}A_7_SG_50$
C_3AH_6	++	++	+	+++	+++
C_4AH_{19}	++	+	++	+	-
CAH_{10}	++	+	+	-	-
AH_3	-	-	-	+*	+

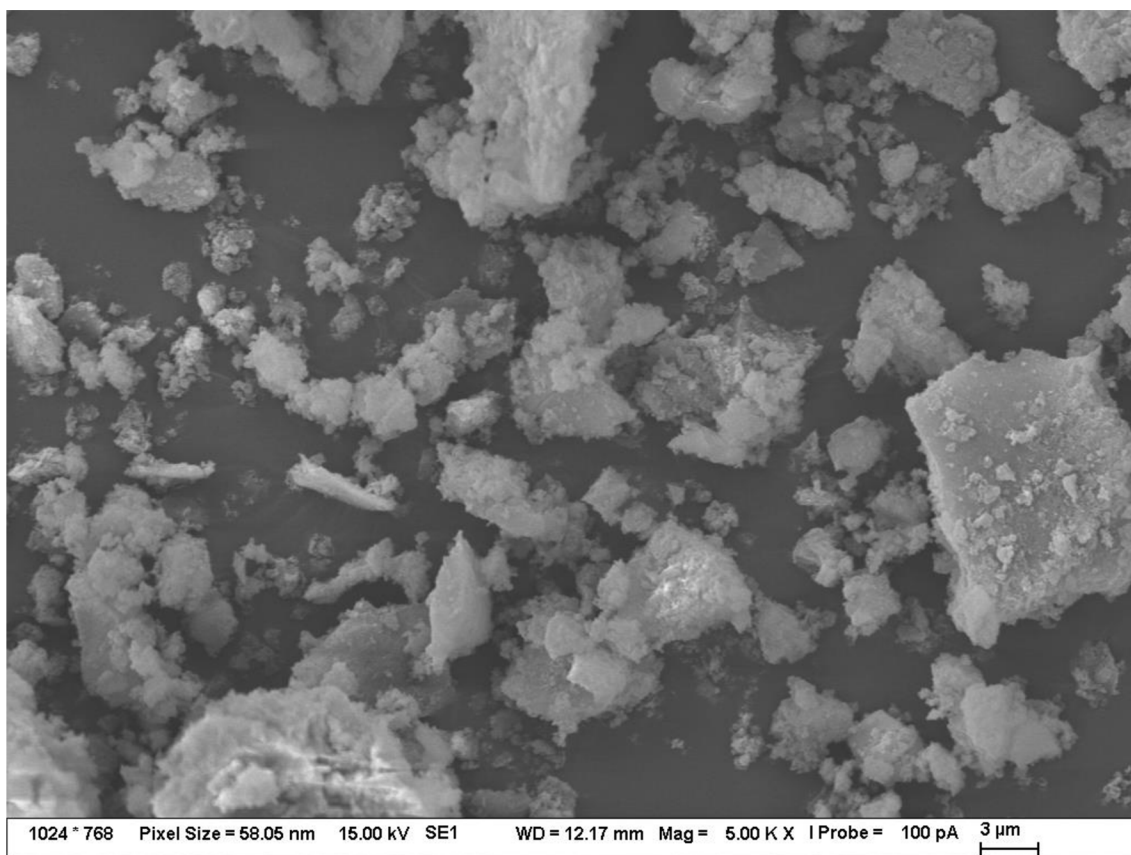
Detekované hydratační produkty mayenitu korespondují s poznatky z literatury [11, 12, 13]. Ačkoliv literatura uvádí i hexagonální C_2AH_8 [11, 12], tak na XRD nebyl vůbec identifikován (možnost překryvu s C_4AH_{19}). Při teplotě 50 °C vznikalo u $C_{12}A_7_SG_50$ majoritní množství kubického C_3AH_6 a také vznikalo minoritní množství AH_3 . U jeho VT analogu při stejné teplotě byl detekován ještě hexagonální C_4AH_{19} . Zajímavostí (*) je, že XRD identifikovalo AH_3 jak ve formě gibbsitu, tak ve formě bayeritu.

4.4.3 SEM hydratovaných fází

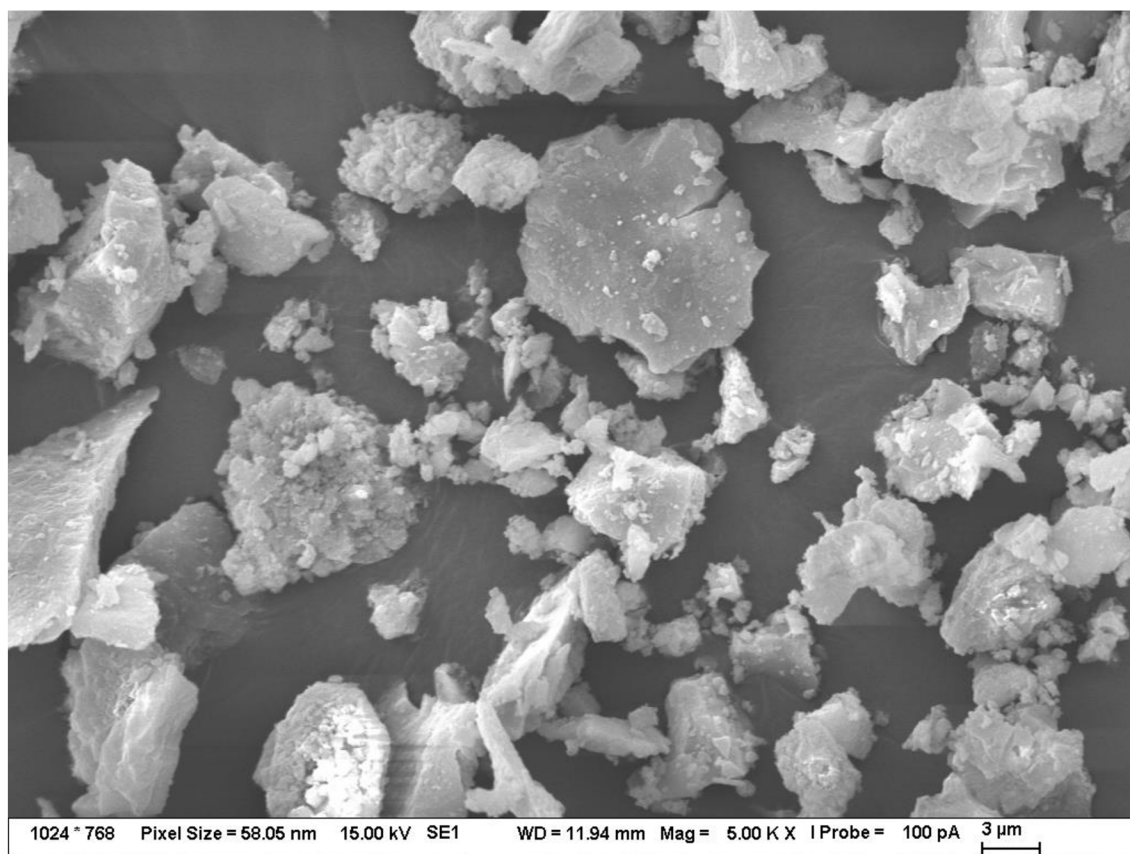
Hydratované fáze byly vyfotografovány pomocí SEM. Charakter původních částic (rozdíl mezi VT a SG metodou) byl zachován jen částečně a u některých vzorků dokonce nebyl znatelný vůbec. Na částicích většiny vzorků bylo možné pozorovat přítomnost uspořádaných nehomogenit na jejich povrchu, které poukazují na přítomnost hydratačních produktů.

Na obrázcích 18 a 19 níže jsou CA_VT_20 a CA_SG_20 a lze vidět, že původní charakter částic CA_SG (viz obrázek 15 v kapitole 4.3.3) se do jisté míry změnil, protože došlo k tvorbě hydratačních produktů na povrchu. Ačkoliv oba vzorky obsahují různé hydratační produkty

(viz tabulka 14 v kapitole 4.4.2), tak na základě těchto obrázků je nelze rozeznat a jsou si velmi podobné. U ostatních hydratovaných fází také nebyly zřejmé významné rozdíly mezi jednotlivými vzorky.



Obrázek 18: CA_VT_20 v módu SE, zvětšení 5000×



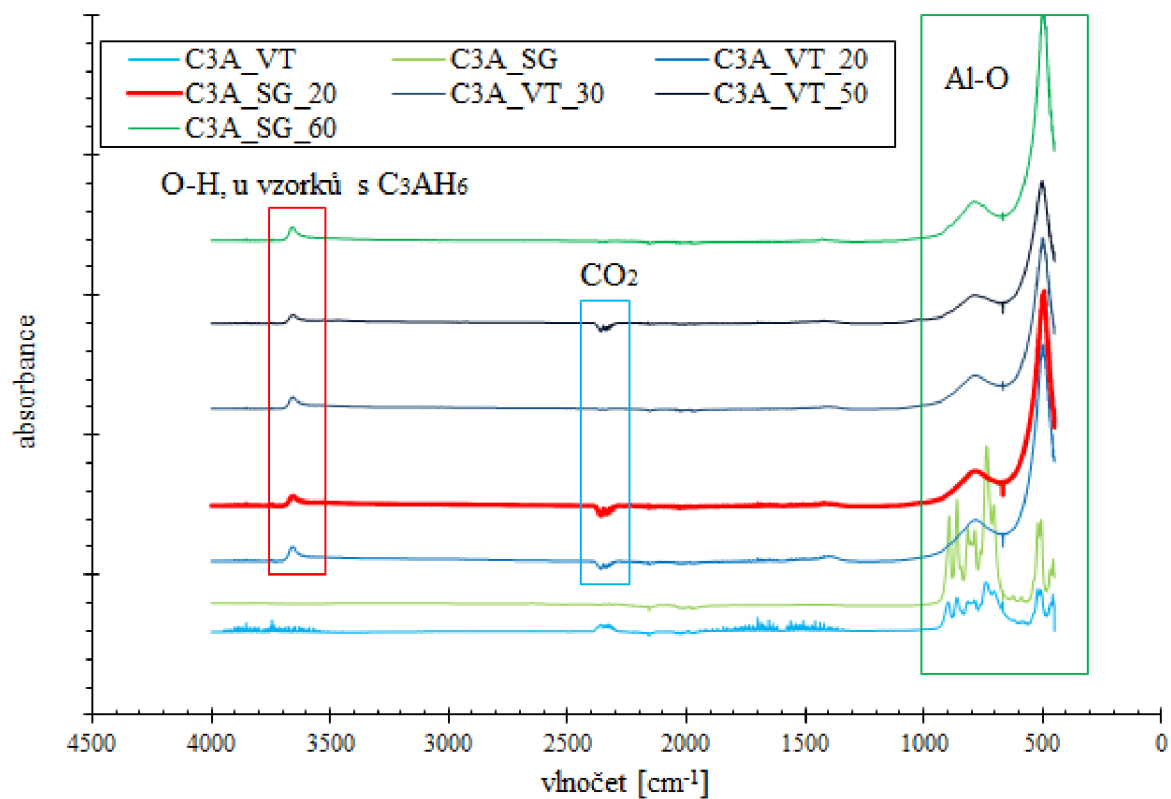
Obrázek 19: CA_SG_20 v módu SE, zvětšení 5000×

4.4.4 FTIR hydratovaných fází

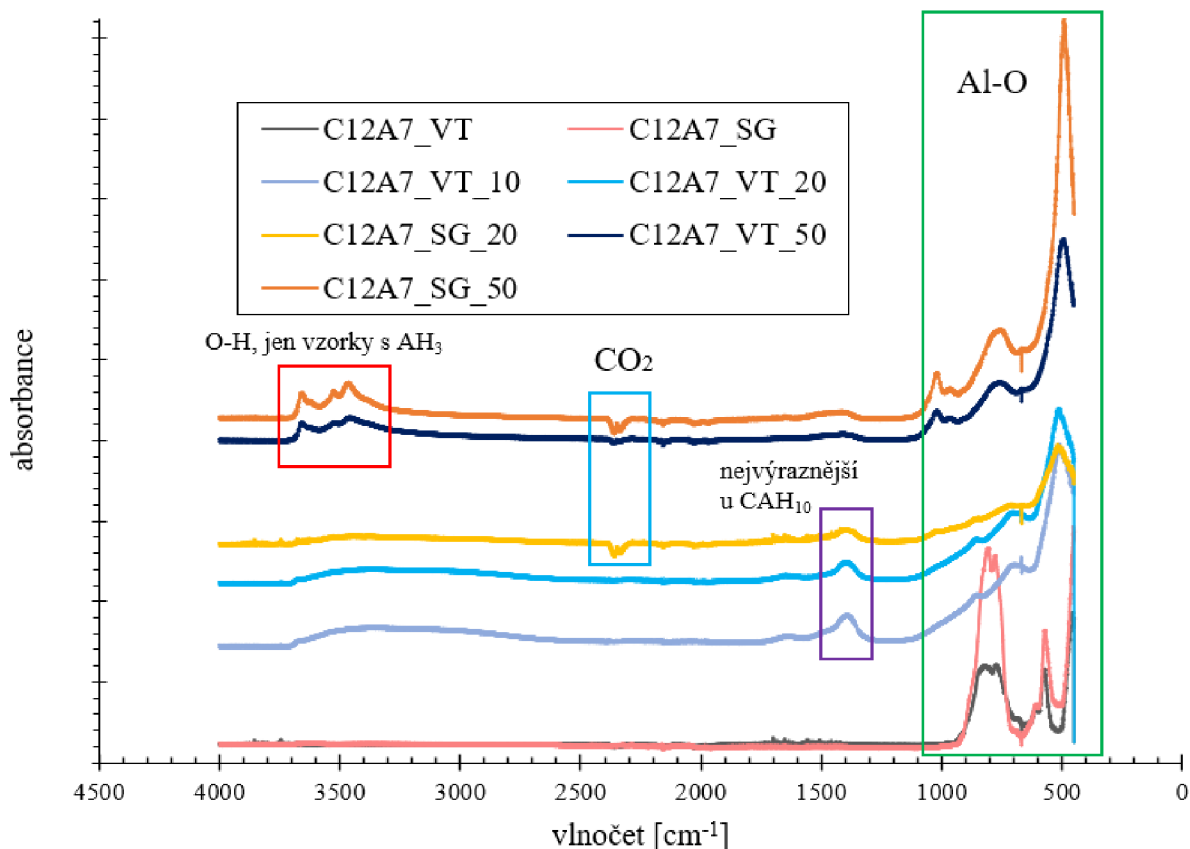
Rovněž byly změřeny FTIR spektra pro všechny hydratované fáze uvedené v kapitole 4.4.2. Hydráty pocházející z SG fází měly intenzivnější píky v okolí charakteristických vlnočtů kolem 500 cm^{-1} náležící vibracím Al-O vazeb (zelený rámeček) [46, 47, 49]. To odpovídá tomu, že čisté SG fáze měly rovněž intenzivnější píky oproti čistým VT fázím. Píky přítomné v původních fázích okolo vlnočtů 1000 cm^{-1} a méně jsou stále přítomné, nicméně jsou méně intenzivní a mají jiný tvar.

Pro bližší ilustraci těchto jevů byl vybrán přehled FTIR spekter pro C_3A (obrázek 20). Mírný pokles absorbance okolo hodnot 2300 cm^{-1} a 600 cm^{-1} (tzv. „zub“) by šel přisoudit vibracím CO_2 [48], nicméně je však možné, že to je jen odezva přístroje při změně atmosféry během měření stejně jako v případě měření čistých fází. V červeném rámečku jsou zvýrazněny vibrace OH skupin, jejichž pík je charakteristický pro C_3AH_6 , jednak protože červená křivka na obrázku níže je FTIR spektrum velmi čistého katoitu (99 % dle XRD) a jednak jelikož k podobnému závěru došli v [48, 49]. Lze tedy usuzovat, že se jedná o charakteristický pík pro tuto sloučeninu. Další přehledy FTIR spekter jsou v Přílohách 38 a 39.

Na obrázku 20 níže je přehled FTIR spekter pro hydratovaný C₃A. V červeném rámečku jsou zvýrazněny vibrace OH skupin, jejichž pík je charakteristický pro C₃AH₆.



Obrázek 20: přehled FTIR spekter pro C₃A s vyznačenými oblastmi charakteristických píků



Obrázek 21: přehled FTIR spekter pro $C_{12}A_7$ s vyznačenými oblastmi charakteristických píků

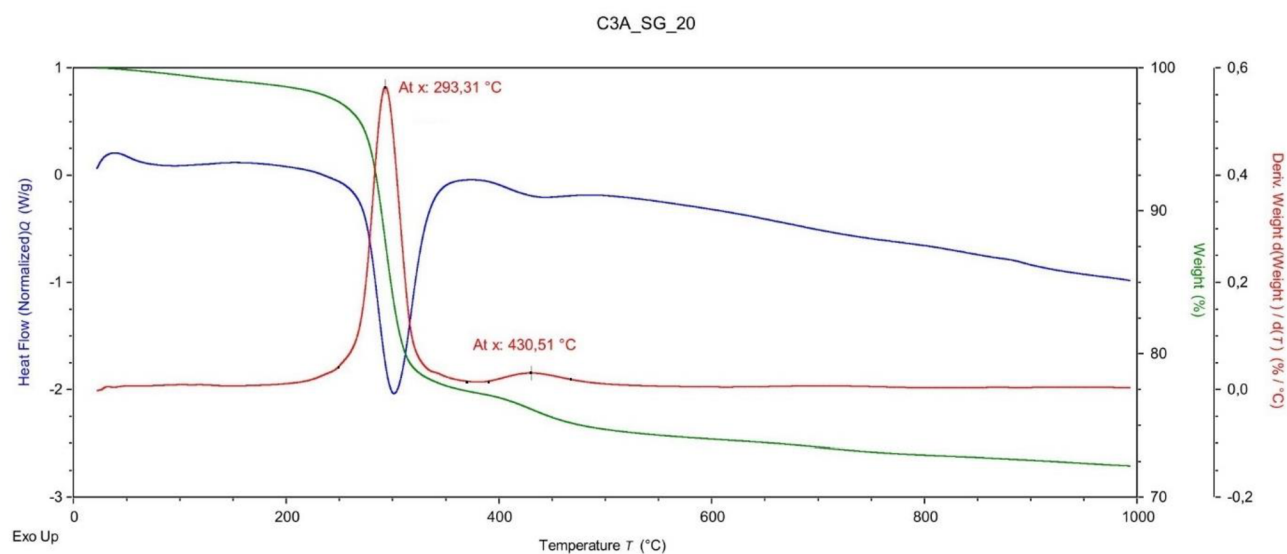
Na obrázku 21 je přehled FTIR spekter hydratačních produktů $C_{12}A_7$. U vzorků hydratovaných při nejvyšší teplotě je pozorovatelná skupina píků náležící vibracím O-H skupin v rozmezí vlnočtů 3650 až 3400 cm^{-1} (červený rámeček). Ty byly přítomné i u C_3A , nicméně u těchto vzorků mají jiný tvar. Oba tyto vzorky obsahovaly dle XRD analýzy na rozdíl od ostatních vzorků mayenitu kubický hydrát AH_3 , takže je možné, že jeho přítomnost způsobila na FTIR tento typ odezvy. Oba vzorky rovněž obsahovaly i C_3AH_6 , ale jeho charakteristický pík je tím pádem patrně zahrnutý v této skupině píků pro AH_3 . Stejný trend je vidět i na FTIR spektrech hydratovaného CA_2 (Příloha 39).

Dále se oproti C_3A spektrům objevuje u vzorků $C_{12}A_7_VT_{10}$, $C_{12}A_7_VT_{20}$ a $C_{12}A_7_SG_{20}$ méně intenzivní pík okolo vlnočtu 1415 cm^{-1} (fialový rámeček). Tyto tři vzorky měly společné to, že všechny obsahovaly hexagonální hydrát CAH_{10} , a je tedy možné, že se jedná o odezvu charakteristickou pro něj, nicméně toto nelze potvrdit literaturou. Ostatní detekované píky (zelený rámeček) náleží zejména vibracím Al-O skupin [46, 47, 49]. Stejně jako u spekter hydratovaného C_3A , i zde spektra hydrátů připravených z SG fází měly vyšší intenzitu než spektra hydrátů VT fází.

4.4.5 TGA/DTA hydratovaných fází

4.4.5.1 TGA/DTA C₃A

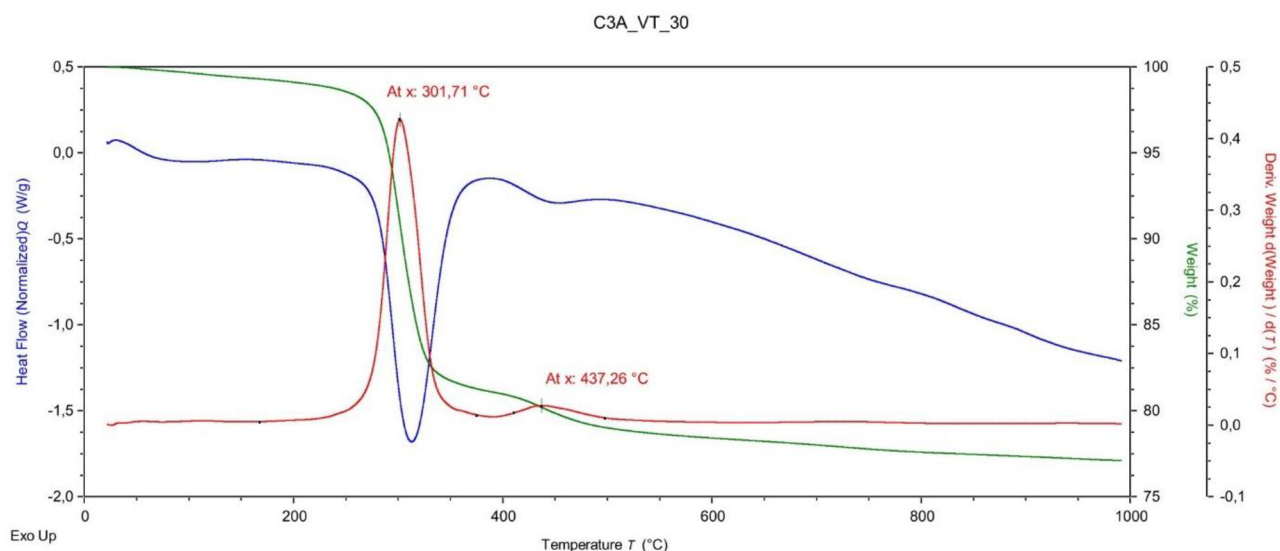
Na obrázku 22 níže je záznam z měření TGA/DTA pro vzorek C₃A_SG_20, který dle XRD analýzy obsahoval 99 % C₃AH₆, a proto lze výsledky jeho rozkladu brát jako směrodatné pro další vzorky obsahující katoit. Na obrázku jsou pozorovatelné dva endotermní píky, první výrazný při teplotě 293 °C a druhý méně výrazný při teplotě 431 °C. Literatura [51, 52, 53] uvádí různé teploty rozkladu C₃AH₆, ale víceméně se shoduje, že jeho největší rozklad nastává při teplotě 280 až 370 °C v závislosti na podmínkách měření. Některé práce [50, 52] uvádí i druhý stupeň rozkladu pro C₃AH většinou v rozmezí 400-450 °C.



Obrázek 22: záznam TGA/DTA pro C₃A_SG_20

Na obrázku 23 je záznam TGA/DTA pro C₃A_VT_30, který dle XRD krom katoitu obsahoval jako velmi minoritní složku C₄AH₁₉. Ze záznamu je patrné, že obsahuje prakticky oba stejné rozklady jako v případě C₃A_SG_20. Rozdíly naměřených teplot jsou ovlivněny velikostí částic ve vzorku odebraných pro měření. Na základě těchto výsledků nelze tedy určit teplotu rozkladu pro C₄AH₁₉ a je tedy možné předpokládat, že jeho teplota rozkladu je někde v rozmezí prvního endotermního píku pro C₃AH₆ a že se tedy rozložil společně s ním.

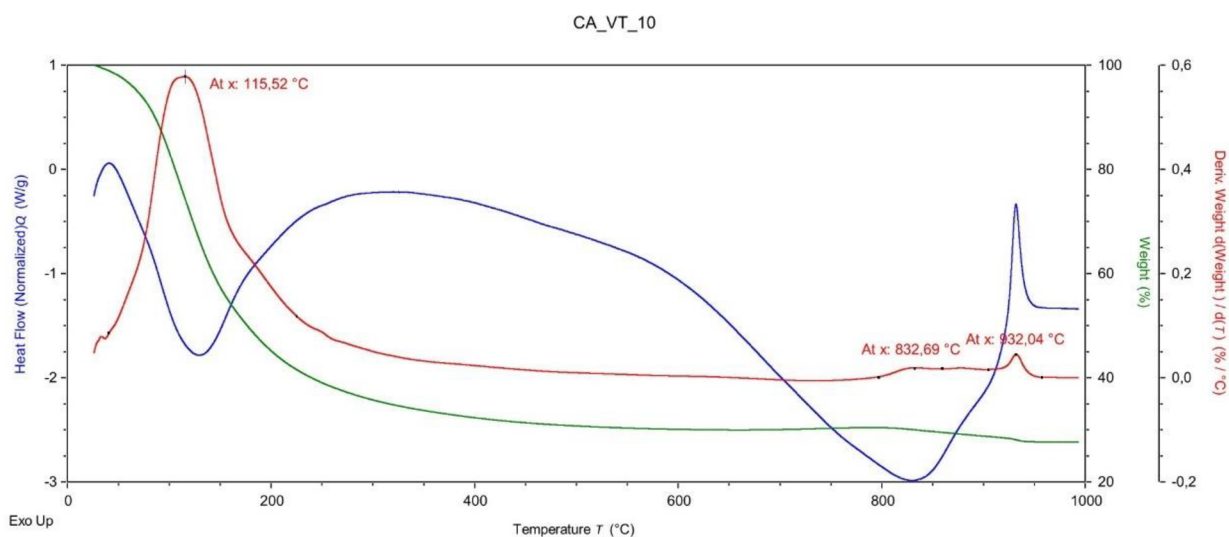
Zbylé TGA/DTA pro C₃A neukázali žádné další nové rozklady kromě stávajících a také nebyl zjištěn vliv metody přípravy na rozklad. Jsou součástí Příloh 40-42.



Obrázek 23: záznam TGA/DTA $C_3A_VT_30$

4.4.5.2 TGA/DTA CA

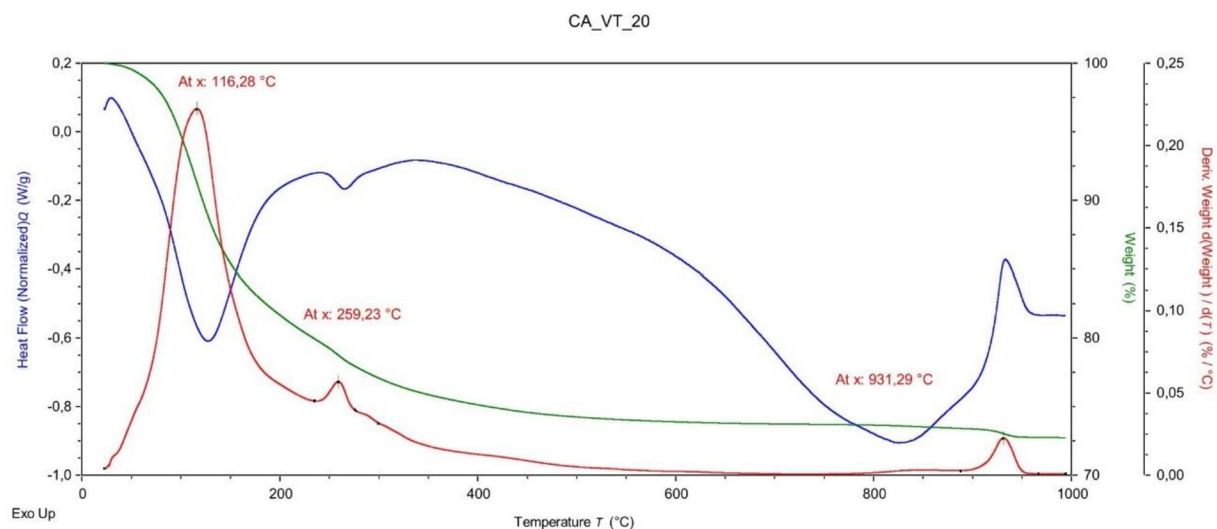
Na obrázku 24 je záznam termického rozkladu CA_VT_10 , který by podle XRD analýzy (kapitola 4.4.2) měl obsahovat pouze hexagonální hydrát CAH_{10} . Z obrázku je patrné, že obsahuje jeden endotermní rozklad při teplotě 115 °C, který lze tedy přisoudit tomuto hydrátu. Tento poznatek potvrzuje i literatura [51, 52, 53]. Dále lze pozorovat jeden exotermní pík, může se jednat o dokrystalizaci nezhydratované fáze [52].



Obrázek 24: záznam TGA/DTA pro CA_VT_10

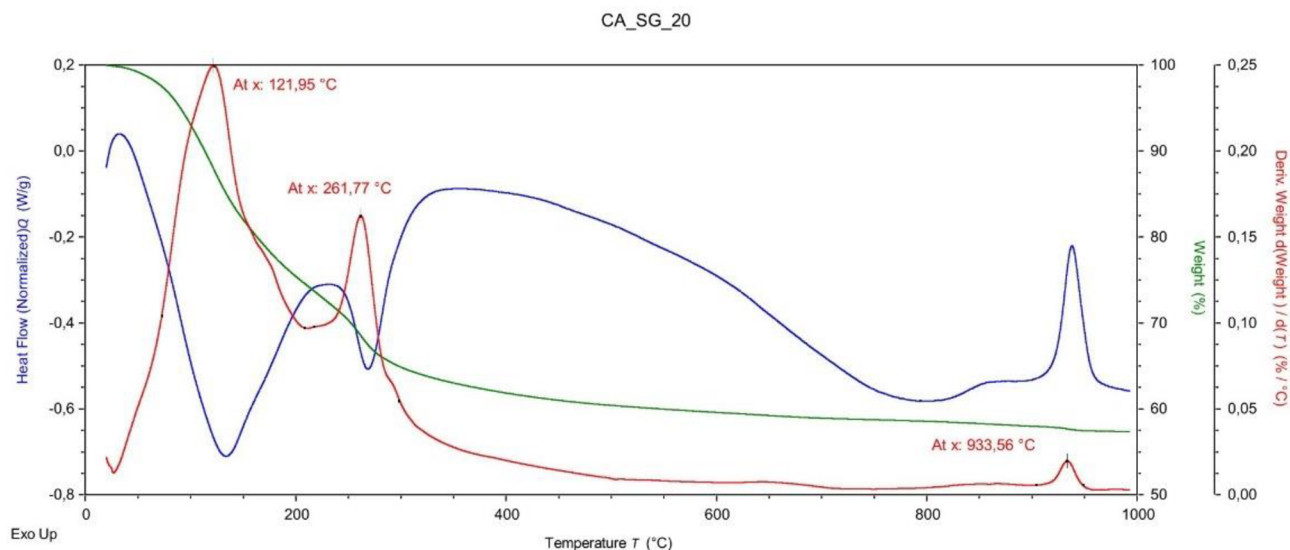
CA_VT_20 obsahoval CAH_{10} a C_4AH_{19} . Na obrázku 25 jsou vidět dva endotermní píky, první při teplotě 116 °C lze na základě předchozího záznamu přiřadit právě CAH_{10} a druhý při 259 °C lze pak tedy nejspíše přiřadit k C_4AH_{19} , o němž se literatura příliš nezmiňuje. Je tedy možné, že v předchozím případě u C_3A , kde byl přítomen v minoritním množství, by jeho rozklad

splyval s prvním píkem pro C_3AH_6 . Exopík při 931 °C bude pak mít stejné vysvětlení jako v předchozím případě.



Obrázek 25: záznam TGA/DTA pro CA_VT_20

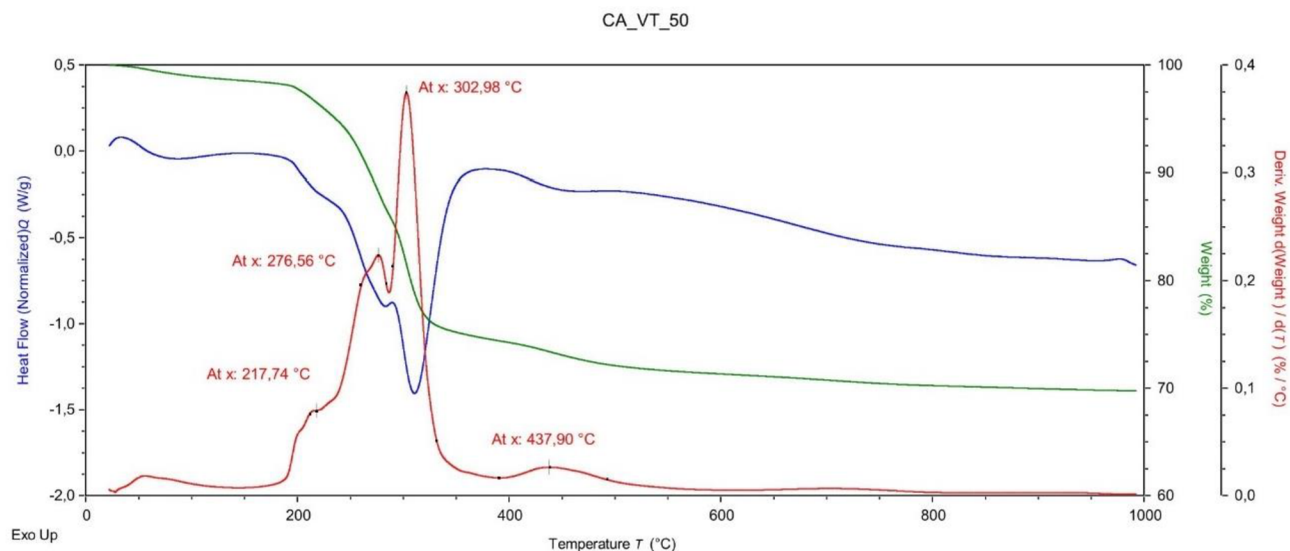
Sol-gel analog CA při 20 °C obsahoval dle XRD C_3AH_6 , AH_3 , CAH_{10} a $C_4A\bar{C}H_{11}$. Endotermní pík při 122 °C lze přiřadit CAH_{10} , viz výše. Pík při 262 °C pak nejpravděpodobněji na základě poznatků v [51, 52] lze přiřadit kubickému AH_3 . Naopak zde chybí rozklady charakteristické pro C_3AH_6 a pro $C_4A\bar{C}H_{11}$, nutno podotknout, že oba byly přítomny ve vzorku jen v minoritním množství. Při 933 °C je poté vidět exotermní pík, který lze opět vysvětlit rekrystalizací fáze.



Obrázek 26: záznam TGA/DTA pro CA_SG_20

CA_VT_50, jehož záznam TGA/DTA je níže na obrázku 27, obsahoval kubické hydráty C_3AH_6 a AH_3 . První dva endopíky (218 a 277 °C) lze tak přiřadit kubickému AH_3 , což je i v souladu

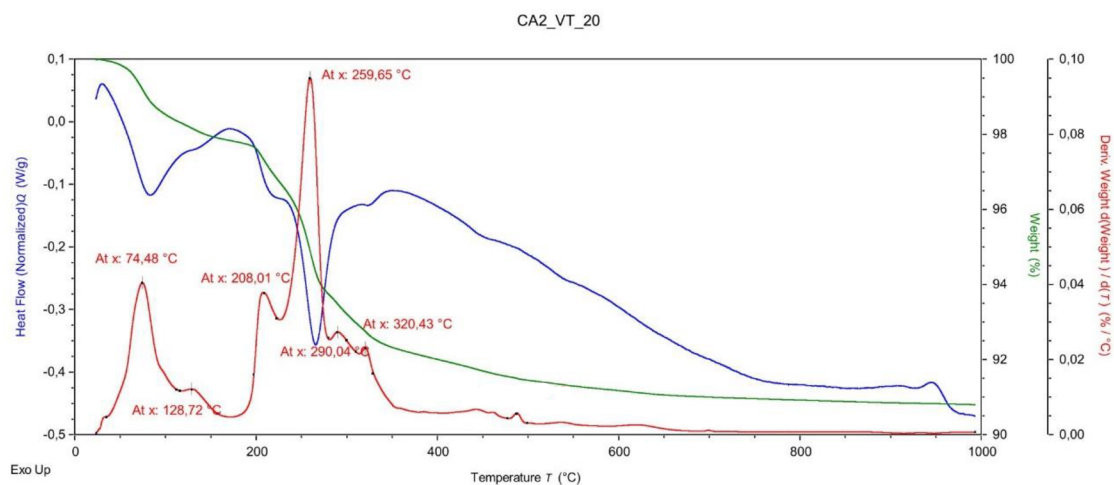
se závěry v literatuře [51, 52]. Někdy se rozklad AH_3 uvádí jako třístupňový, přičemž třetí stupeň je kolem teploty $300\text{ }^\circ\text{C}$ a v tomto případě by tak splýval s prvním píkem pro C_3AH_6 . Tomu pak náleží i menší pík při $438\text{ }^\circ\text{C}$ podobně jako tomu bylo u vzorků obsahujících pouze katoit.



Obrázek 27: záznam TGA/DTA pro CA_VT_50

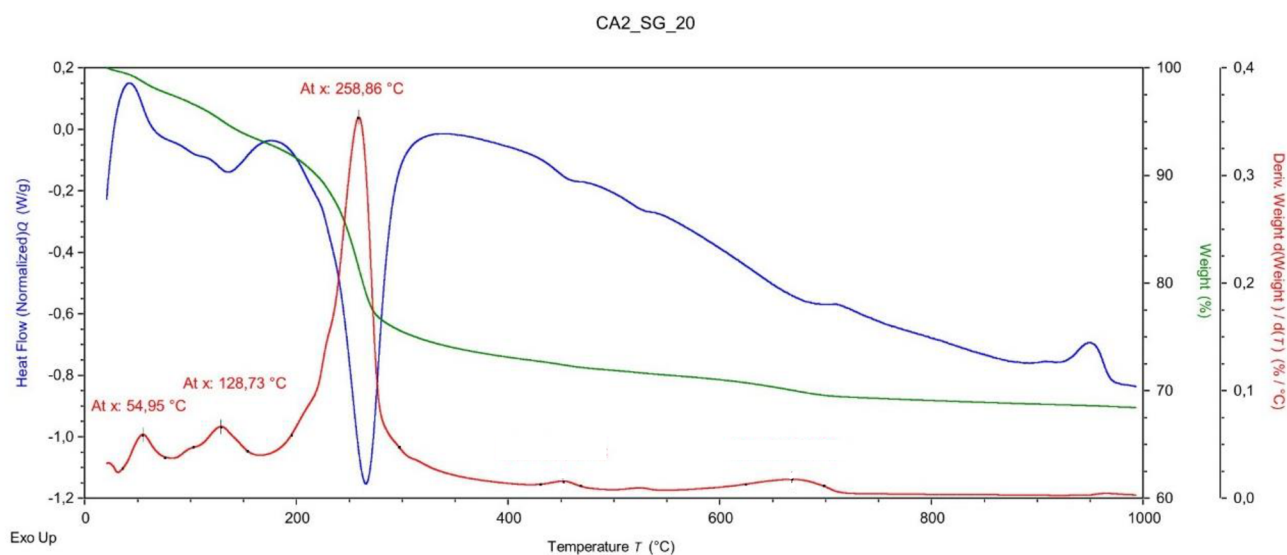
4.4.5.3 TGA/DTA CA_2

CA_2VT_20 obsahoval dle XRD analýzy v minoritním množství hexagonální hydrát C_4AH_{19} a kubický AH_3 . Na obrázku 28 níže lze pozorovat několik endotermních píků. První dva píky (74 a $129\text{ }^\circ\text{C}$) lze přiřadit amorfnímu hlinitanovému gelu, který vzniká v ranných stádiích hydratace a nelze jej detekovat pomocí XRD. Ostatní píky lze přisoudit kubickému AH_3 , který má široký rozptyl teplot rozkladu [51, 52, 53]. Na základě předchozích poznatků by se měl teoreticky C_4AH_{19} rozkládat při cca $260\text{ }^\circ\text{C}$, nicméně při této teplotě se rozkládá i gibbsit a tak nelze jednoznačně tento rozklad vyhodnotit.



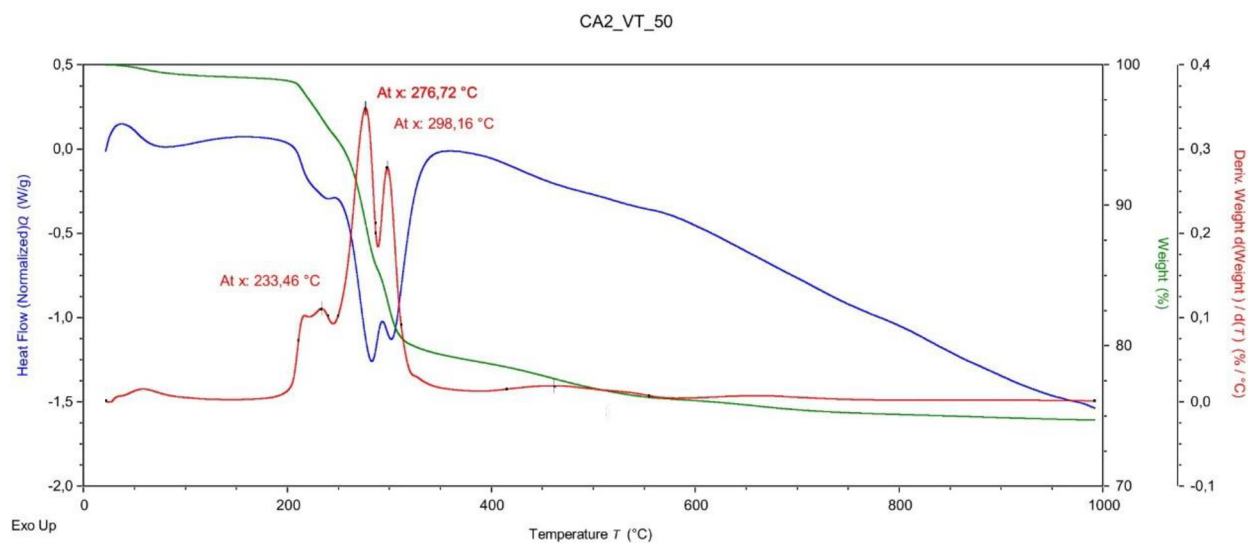
Obrázek 28: záznam TGA/DTA CA₂_VT_20

CA₂_SG_20 obsahoval hexagonální C₄AH₁₉, kubický AH₃ a hexagonální C₄A \bar{C} H₁₁. Soudě dle záznamu TGA/DTA křivky na obrázku 29, která má v základu podobný tvar, můžeme usuzovat, že první dva píky náležejí opět amorfnímu hlinitanovému gelu, pík při 259 °C opět pravděpodobně kubickému AH₃. Také by teoreticky mohl náležet C₄AH₁₉ (viz předchozí diskuse). C₄A \bar{C} H₁₁ by se dle [52] měl rozkládat přibližně při cca 200-220 °C, tudíž v tomto záznamu nelze jeho rozklad rozeznat a zůstává tak skrytý v hlavním píku anebo je jeho teplota rozkladu vyšší a náležejí mu pík při 260 °C.



Obrázek 29: záznam TGA/DTA pro CA₂_SG_20

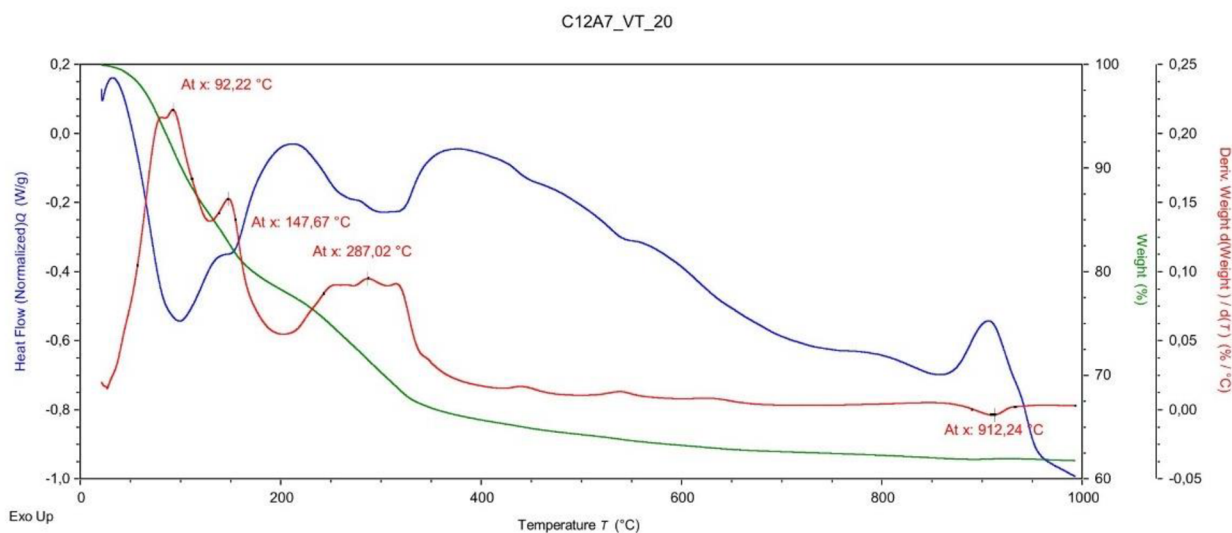
CA₂_VT_50, jehož TGA/DTA záznam je na obrázku 30 obsahoval C₃AH₆, C₄AH₁₉, AH₃ a C₄A \bar{C} H₁₁. Je zřejmé, že při této teplotě hydratace (50 °C) již po 48 h hydratace nebyl přítomen amorfni hlinitanový gel. První dva píky tedy nejspíše budou náležet gibbsitu a následné dva píky pak budou patřit katoitu. Ostatní hydráty jsou pak přítomné pouze minoritně a je tedy možné, že jejich rozklad je buď zahrnut v rozkladech ostatních hydrátů anebo je analýza ani nedetekovala. Z pozorovatelných píků nelze žádný pik s jistotou přiřadit jiným hydrátům než C₃AH₆ a AH₃.



Obrázek 30: záznam TGA/DTA pro CA₂_VT_50

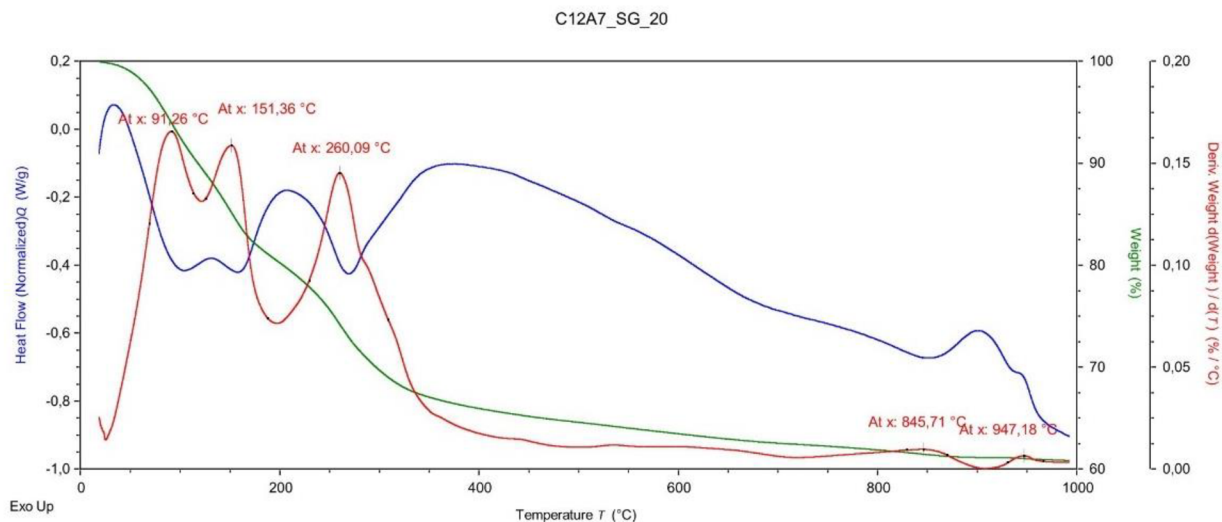
4.4.5.4 TGA/DTA $C_{12}A_7$

Obrázek 31 níže zobrazuje záznam tepleného rozkladu $C_{12}A_7_VT_20$, který obsahoval C_3AH_6 , CAH_{10} a C_4AH_{19} . První pík zleva patrně náleží hlinitanovému gelu. Druhý pík (148 °C) by pak odpovídal teoreticky CAH_{10} [51]. Třetí zploštělý pík při 287 °C by pak mohl pravděpodobně patřit katoitu. Exopík při 912 °C pak může být dokrystalizací zbytkového mayenitu ve vzorku.



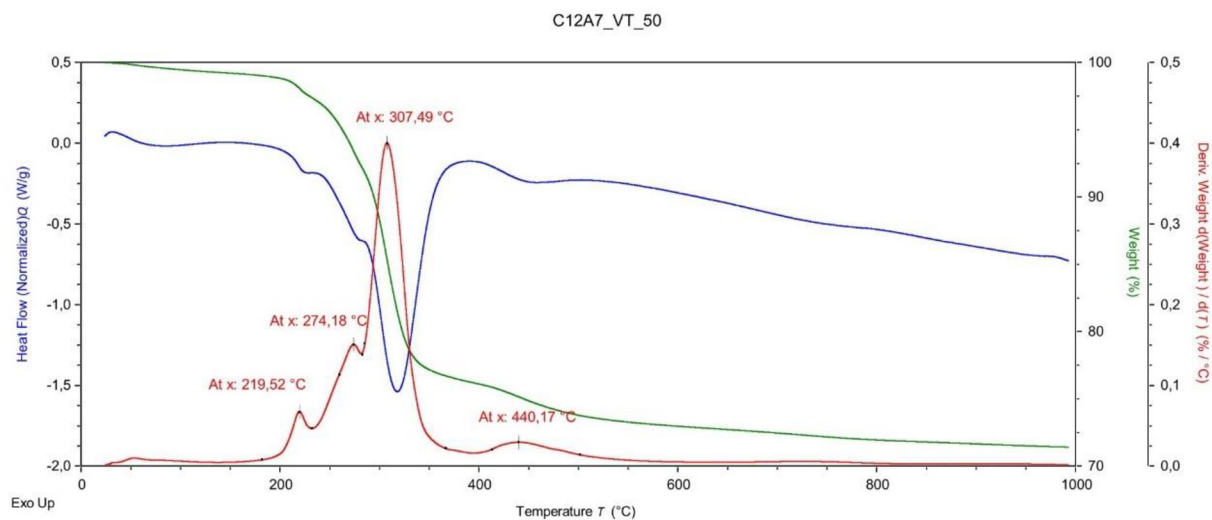
Obrázek 31: záznam TGA/DTA pro $C_{12}A_7_VT_20$

SG analog předchozího vzorku dle XRD obsahoval stejné hydráty. Přičemž první dva píky náleží zřejmě stejným hydratačním produktům jako v předchozím případě, nicméně třetí pík při 260 °C je pro katoit příliš nízký. Mohlo by se teoreticky jednat o rozklad C_4AH_{19} , kdy velmi podobná teplota (259 °C) byla již předtím přiřazena C_4AH_{19} (jedná se o obrázek 25 o něco výše). Exopík vpravo na obrázku je pak nejspíš opět dokrystalizace mayenitu. V záznamu naopak chybí rozklady typické pro C_3AH_6 , který tento vzorek v minoritním množství obsahoval.



Obrázek 32: záznam TGA/DTA pro C₁₂A₇_SG_20

C₁₂A₇_VT_50, jehož záznam TGA/DTA je níže obsahoval katoit, C₄AH₁₉ a gibbsit. První dva píky patří gibbsitu a další dva jsou charakteristické pro katoit. Pokud by se C₄AH₁₉ opravdu rozkládal při zhruba 260 °C, tak je to v tomto případě nerozlišitelné od ostatních rozkladů.



Obrázek 33: záznam TGA/DTA pro C₁₂A₇_VT_50

4.4.5.5 Shrnutí poznatků z TGA/DTA

Na základě měření TGA/DTA připravených vápenato-hlinitých hydrátů lze vyvodit následující teploty pro jejich tepelné rozklady. Teploty v tabulce 17 jsou uvedeny s určitou tolerancí, vzhledem k tomu, jednak byly naměřené mírně různé teploty a jednak, že přesně detekovanou teplotu ovlivňují podmínky měření a přípravy vzorku.

Tabulka 17: přehled hydratačních produktů a jejich tepelných rozkladů

hydratační produkt	počet endotermních píků a jejich teploty [°C]
C_3AH_6	2 píky; 280-320 a 425-440
AH_3	1 až 2 píky; 220-300
CAH_{10}	1 pík; 110-120
C_4AH_{19}	nepotvrzený 1; cca 260
$C_4A\bar{C}H_{11}$	nenalezeno
hlinitanový amorfni gel	1 až 2; 55-130

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo vypracovat literární rešerši zabývající se různými metodami přípravy vápenato-hlinitých fází (CA, CA₂, C₃A a C₁₂A₇), vlivem podmínek a zejména teploty na jejich hydrataci. Dále byla zkoumána příprava čistých fází pomocí vysokoteplotní syntézy nebo metodou amorfních komplexů kyseliny citronové (sol-gel). Následně byla provedena syntéza jednotlivých hydrátů za využití různých hydratačních podmínek, a nakonec byly tyto hydratační produkty charakterizovány pomocí vhodných analytických metod (XRD, SEM, FTIR, TGA/DTA).

Vápenato-hlinité fáze byly připraveny v dostatečné čistotě pro další analýzy oběma uvedenými metodami. Vysokoteplotní metoda se ukázala jako vhodnější pro přípravu většího množství fáze najednou, ale za použití vyšších teplot a s minoritní přítomností nežádoucích fází, maximálně však do 3 %. Metoda amorfních komplexů kyseliny citronové byla vhodnější, jelikož vyžaduje nižší teploty pro syntézu fází. Její nevýhodou jsou dražší vstupní suroviny. Čistota fází připravené touto cestou byla srovnatelná s fázemi vysokoteplotní metody, s výjimkou CA₂ a C₃A, které byly připraveny zcela čisté.

Výsledky pozorování čistých fází na SEM ukázaly rozdíl ve tvaru a velikosti částic připravených různými metodami. Částice fází připravených vysokoteplotní metodou byly větší, více aglomerované a měly ostré nepravidelné tvary v důsledku jejich předchozího mletí. Částice fází připravených metodou amorfních komplexů kyseliny citronové byly výrazně menší, kulovité, jemné a měly tak i větší měrný povrch.

Měření čistých fází připravených oběma metodami pomocí FTIR potvrdilo charakteristické odezvy Al-O vazeb na příslušných vlnočtech v souladu s literaturou a bylo zjištěno, že fáze připravené metodou amorfních komplexů kyseliny citronové vykazují při měření vyšší intenzitu.

Byl optimalizován hydratační experiment, který byl proveden se všemi připravovanými fázemi s vodním součinitelem 2 po dobu 48 hod za různých teplot. Hydratace byla poté zastavena pomocí metody výměny rozpouštědel a připravené hydráty byly charakterizovány pomocí XRD, SEM, FTIR a TGA/DTA.

XRD v této práci sloužila spíše jako kvalitativní analýza a poskytla důležité informace o složení jednotlivých vzorků. U fáze CA vznikal při všech teplotách kromě 50 °C hexagonální hydrát CAH₁₀. Dále se u této fáze objevoval hexagonální hydrát C₄AH₁₉, u sol-gel vzorku pak i hexagonální C₄A \bar{C} H₁₁ a kubický AH₃. Při nejvyšší teplotě hydratace pak vznikali pouze

kubické hydráty C_3AH_6 a AH_3 . Ve vzorku CA_VT_10 byla detekována pouze přítomnost hexagonálního hydrátu CAH_{10} . U fáze CA_2 vznikal při všech měřených teplotách hexagonální hydrát C_4AH_{19} a kubický hydrát AH_3 . U dvou nejvyšších měřených teplot se pak vyskytoval i kubický C_3AH_6 . U sol-gel vzorku a u vzorku při nejvyšší teplotě hydratace byl pak detekován navíc ještě hexagonální $C_4A\bar{C}H_{11}$. U C_3A fáze vznikal při všech teplotách hydratace v majoritním podílu kubický hydrát C_3AH_6 . U nejnižší měřené teploty byl ještě doprovázen hexagonálními C_4AH_{19} a $C_4A\bar{C}H_{11}$. U vzorku $C_3A_SG_20$ se podařilo připravit C_3AH_6 s 99 % čistotou. U fáze $C_{12}A_7$ vznikal hydratací téměř u všech vzorků C_3AH_6 , C_4AH_{19} a CAH_{10} . Při teplotě 50 °C pak nevznikaly hexagonální hydráty, ale nově se objevil kubický hydrát AH_3 . Většina vznikajících hydratačních produktů byla v souladu s dosavadními poznatky z oboru.

SEM hydratovaných fází potvrdila přítomnost hydratovaných fází a zároveň ukázala, že původní charakter částic byl hydratací pozměněn.

Naměřená FTIR spektra hydratovaných fází ukázala, že charakteristické píky pro Al-O vazby byly méně intenzivní a měly jiný tvar. Byl pozorován malý charakteristický pík pro O-H vazby u C_3AH_6 , také byl pozorován jiný tvar píku pro stejné vazby u vzorků obsahující AH_3 . Vzorky, které obsahovaly CAH_{10} pak měly další charakteristický pík na vlnočtu okolo 1420 cm^{-1} . Intenzita píků u sol-gelových hydrátů byla vyšší než u těch vysokoteplotních, stejně jako tomu bylo u čistých fází.

TGA/DTA poskytla informace o tepelných rozkladech hydrátů v měřeném teplotním rozmezí. Byly identifikovány rozklady pro většinu připravených hydrátů. C_3AH_6 měl dva endotermní rozklady, jeden při cca 300 °C a druhý při cca 430 °C. AH_3 měl jeden až dva pozorovatelné endotermní rozklady v rozmezí teplot 200-300 °C. CAH_{10} podléhal jednomu endotermnímu rozkladu při teplotě cca 110-120 °C. Amorfni hlinitanový gel měl jeden až dva endotermní rozklady v rozmezí teplot 55-130 °C. Pro C_4AH_{19} a $C_4A\bar{C}H_{11}$ se nepodařilo s jistotou přiřadit tepelné rozklady v důsledku možného překryvu s rozkladem jiných hydrátů.

Podařilo se připravit čisté hydráty C_3AH_6 a CAH_{10} vhodné pro analýzu na TGA/DTA. Nepodařilo se syntetizovat ostatní hydráty v čisté formě, jejichž TGA/DTA by přineslo cenné informace o jejich tepelném chování. Z hlediska další práce by tomuto mohlo pomoci proměřit s využitím XRD větší teplotní rozmezí, při kterém by fáze hydratovali pro odhalení trendů. Také by bylo možné studovat vliv času hydratace na vznikající hydratační produkty nebo měnit hodnotu vodního součinitele.

Seznam použitých zdrojů

- [1] TAS, A. Cüneyt, 1998. Chemical Preparation of the Binary Compounds in the Calcia-Alumina System by Self-Propagating Combustion Synthesis. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. **81**(11), 2853-2863 [cit. 2023-04-17]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02706.x
- [2] HALLSTEDL, Bengt, 1990. Assessment of the CaO-Al₂O₃ System. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. **73**(1), 15-23 [cit. 2023-04-17]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb05083.x
- [3] JEREBTISOV, D.A a G.G MIKHAILOV, 2001. Phase diagram of CaO–Al₂O₃ system. *Ceramics International* [online]. **27**(1), 25-28 [cit. 2023-04-17]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/S0272-8842(00)00037-7
- [4] DE BILBAO, Emmanuel, Jacques POIRIER a Mathieu DOMBROWSKI, 2015. *Corrosion of high alumina refractories by Al₂O₃-CaO slag: thermodynamic and kinetic approaches* [online]. **112**(6) [cit. 2023-04-24]. ISSN 2271-3646. Dostupné z: doi:10.1051/metal/2015042
- [5] JAIN, Anubhav, Shyue Ping ONG, Geoffroy HAUTIER, et al., 2013. Commentary: The Materials Project. *APL Materials* [online]. **1**(1) [cit. 2023-04-17]. ISSN 2166-532X. Dostupné z: doi:10.1063/1.4812323
- [6] BARTHELMY, David, c1997-2014. *Dmitryivanovite Mineral Data* [online]. -: - [cit. 2023-04-17]. Dostupné z: <http://www.webmineral.com/data/Dmitryivanovite.shtml>
- [7] SUZUKI, Yoshikazu a Tatsuki OHJI, 2004. Anisotropic thermal expansion of calcium dialuminate (CaAl₄O₇) simulated by molecular dynamics. *Ceramics International* [online]. **30**(1), 57-61 [cit. 2023-02-27]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/S0272-8842(03)00062-2
- [8] AITASALO, T., A. DURYGIN, J. HÖLSÄ, M. LASTUSAARI, J. NIITTYKOSKI a A. SUCHOCKI, 2004. Low temperature thermoluminescence properties of Eu²⁺ and R³⁺ doped CaAl₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. **380**(1-2), 4-8 [cit. 2023-03-23]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi: 10.1016/j.jallcom.2004.03.007
- [9] IFTEKHAR, Shahriar, Jekabs GRINS, Gunnar SVENSSON, Jesper LÖÖF, Tobias JARMAR, Gianluigi A. BOTTON, Carmen M. ANDREI a Håkan ENGQVIST, 2008. Phase formation of CaAl₂O₄ from CaCO₃–Al₂O₃ powder mixtures. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. **28**(4), 747-756 [cit. 2023-03-23]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.012
- [10] TIAN, Yongpan, Xiaolin PAN, Haiyan YU a Ganfeng TU, 2016. Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. **670**, 96-104 [cit. 2023-03-23]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.059
- [11] ROPP, R. C., c2013. *Encyclopedia of the alkaline earth compounds*. -. Amsterdam: Elsevier. ISBN 978-0-444-59550-8.
- [12] BARNES, P. a J. BENSTED, 2002. *Structure and Performance of Cements* [online]. CRC Press [cit. 2023-03-23]. ISBN 9780429178429. Dostupné z: doi:10.1201/9781482295016
- [13] RAAB, B. a H. PÖLLMANN, 2011. “C₂AH₈” – 2CaO·Al₂O₃·(8±n)H₂O – main hydration products of CAC. In: *European Powder Diffraction Conference; August 2010, Darmstadt, Germany* [online]. OLDENBOURG WISSENSCHAFTSVERLAG, 2011-12-31, s. 349-354 [cit. 2023-03-23]. ISBN 9783486989403. Dostupné z: doi:10.1524/9783486991321-058

- [14] *The Phases and Structure of Calcium Aluminate Cements (CACs)* [online], 2002. -: AZoNetwork [cit. 2023-03-23]. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1635>
- [15] KLAUS, S.R., J. NEUBAUER a F. GOETZ-NEUNHOEFFER, 2013. Hydration kinetics of CA2 and CA—Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research* [online]. **43**, 62-69 [cit. 2023-03-23]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi: 10.1016/j.cemconres.2012.09.005
- [16] KLAUS, Sebastian, 2015. *Hydration of calcium aluminate cement phase CA and CA2 in refractory applications.* -. Dostupné také z: https://www.researchgate.net/publication/284028632_Hydration_of_calcium_aluminate_cement_phase_CA_and_CA2_in_refractory_applications. Conference paper.
- [17] ZHENG, Dapeng, Manuel MONASTERIO, Weipeng FENG, Waiching TANG, Hongzhi CUI a Zhijun DONG, 2021. Hydration Characteristics of Tricalcium Aluminate in the Presence of Nano-Silica. *Nanomaterials* [online]. **11**(1) [cit. 2023-03-23]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano11010199
- [18] WEBER, Sebastian, Sebastian SCHÄFER, Mattia SACCOCCIO, Karsten SEIDEL, Holger KOHLMANN, Roger GLÄSER a Stephan A. SCHUNK, 2021. Mayenite-based electride C12A7e – an innovative synthetic method via plasma arc melting: an innovative synthetic method via plasma arc melting. *Materials Chemistry Frontiers* [online]. **5**(3), 1301-1314 [cit. 2023-03-23]. ISSN 2052-1537. Dostupné z: doi:10.1039/DOQM00688B
- [19] VISBAL, Heidy, Takuya OMURA, Kohji NAGASHIMA, et al., 2021. Exploring the capability of mayenite (12CaO·7Al2O3) as hydrogen storage material. *Scientific Reports* [online]. **11**(1) [cit. 2023-03-23]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-021-85540-8
- [20] PALACIOS, Luis, Aurelio CABEZA, Sebastián BRUQUE, Santiago GARCÍA-GRANDA a Miguel A. G. ARANDA, 2008. Structure and Electrons in Mayenite Electrides. *Inorganic Chemistry* [online]. **47**(7), 2661-2667 [cit. 2023-03-23]. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/ic7021193
- [21] INTISO, Adriano, Federico ROSSI, Antonio PROTO a Raffaele CUCCINIELLO, 2021. The fascinating world of mayenite (Ca12Al14O33) and its derivatives. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* [online]. **32**(4), 699-708 [cit. 2023-03-23]. ISSN 2037-4631. Dostupné z: doi:10.1007/s12210-021-01025-w
- [22] *C12A7 Fundamentalw - NEMESIS-SPACE* [online], 2023. EU: NEMESIS-SPACE.EU [cit. 2023-03-23]. Dostupné z: <https://www.nemesis-space.eu/index.php/c12a7-fundamentals/>
- [23] RUMYANTSEV, R. N., A. A. IL'IN, M. A. LAPSHIN, A. P. IL'IN, A. V. VOLKOVA a V. A. GORYANSKAYA, 2018. Particulars of Calcium Aluminate Formation During Mechanochemical Interaction in the System Ca(OH)2–Al–H2O. *Glass and Ceramics* [online]. **74**(11-12), 406-410 [cit. 2023-03-23]. ISSN 0361-7610. Dostupné z: doi:10.1007/s10717-018-0005-x
- [24] AMER, Ahmed A., Hamdy EL-DIDAMONY, Tarek M. EL-SOKKARY a Mohamed I. WAHDAN, 2022. Synthesis and characterization of some calcium aluminate phases from nano-size starting materials. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* [online]. **61**(2), 98-106 [cit. 2023-03-23]. ISSN 03663175. Dostupné z: doi:10.1016/j.bsecv.2020.07.006
- [25] SALASIN, J.R., S.E.A. SCHWERZLER, M.R. KOEHLER, D.J. KEFFER a C.J. RAWN, 2018. The effect of process parameters on the amorphous citrate sol-gel synthesis of Cu-doped Ca12Al14O33. *Materialia* [online]. **4**, 466-477 [cit. 2023-04-24]. ISSN 25891529. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtla.2018.11.003

- [26] SELYUNINA, L. A., L. N. MISHENINA, Yu. G. SLIZHOV, V. V. KOZIK a C.J. RAWN, 2013. Effect of citric acid and ethylene glycol on the formation of calcium aluminate via the sol-gel method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* [online]. **58**(4), 450-455 [cit. 2023-04-24]. ISSN 0036-0236. Dostupné z: doi:10.1134/S0036023613040165
- [27] DANKS, A. E., S. R. HALL, Z. SCHNEPP, V. V. KOZIK a C.J. RAWN, 2016. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons* [online]. **3**(2), 91-112 [cit. 2023-04-24]. ISSN 2051-6347. Dostupné z: doi:10.1039/C5MH00260E
- [28] YOUNG, Sandra Kay, c2023. *Sol-Gel Science for Ceramic Materials* [online]. Darmstadt, Německo: Merck [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/solid-state-synthesis/sol-gel-science-for>
- [29] DHAVAL, Patel, 2022. Comparison Of Hydration Arresting Methods For Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials. *Indian Journal of Positive Psychology* [online]. **6**(6), 7874-7881 [cit. 2023-04-17]. ISSN 2229-4937. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/362057758_Comparison_Of_Hydration_Arresting_Methods_For_Concrete_Containing_Supplementary_Cementitious_Materials
- [30] SCHEINHERROVÁ, Lenka, 2018. *Characterization of hydration processes of cement pastes by means of thermal analysis* [online]. Praha [cit. 2023-04-17]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/79211>. Dizertační práce. ČVUT v Praze, fakulta stavební. Vedoucí práce Prof. Anton Trník.
- [31] ZHANG, Jie a George W. SCHERER, 2011. Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cement and Concrete Research* [online]. **41**(10), 1024-1036 [cit. 2023-04-17]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2011.06.003
- [32] Bragg's Law and Diffraction: How waves reveal the atomic structure of crystals [online]. [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: <http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/bragg/>
- [33] Doc. KARLÍK, Ondřej TICHÁČEK a Eva KORYTIAKOVÁ, 2010. *Difrakce elektronů v krystalech a zobrazení atomů*. FJFI ČVUT v Praze. Dostupné také z: <https://tydenvedy.fjfi.cvut.cz/2010/cd/prispevky/cd/prispevky.html>
- [34] *Thermogravimetric - Differential Thermal Analysis (TGA-DTA) - CET Scientific Services Pte Ltd* [online], c2016-2023. Singapur: CET Scientific Services [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: <http://www.cet-science.com/products/testing-methods/thermal-analysis/thermogravimetric-differential-thermal-analysis-tga-dta/>
- [35] LOGANATHAN, Sravanthi, Ravi Babu VALAPA, Raghvendra Kumar MISHRA, G. PUGAZHENTHI a Sabu THOMAS, 2017. Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials. *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* [online]. Elsevier, 2017, 67-108 [cit. 2023-04-24]. ISBN 9780323461399. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-46139-9.00004-9
- [36] PEAK, D., 2005. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY. *Encyclopedia of Soils in the Environment* [online]. Elsevier, 2005, 80-85 [cit. 2023-04-24]. ISBN 9780123485304. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-348530-4/00174-0
- [37] *Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)* [online], c2020. Istanbul: Laboratorní služby EUROLAB [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: <https://www.labaratuar.com/cs/testler/malzeme/fourier-donusumu-kizilotesi-spektroskopisi--ftir/>
- [38] *What is FTIR spectroscopy?* [online], c2023. Darmstadt, Německo: Merck [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy>

- [39] SEM analýza SEM-EDS analýza, c2020. *Eurolab* [online]. Istanbul, Turecko: Eurolab [cit. 2021-07-02]. Dostupné z: <https://www.labaratuar.com/cs/testler/malzeme/sem-analizi-sem-eds-analizi/>
- [40] SEM/EDS analýza - Průzkum umění cz, c2021. *Průzkum umění cz - Materiálový průzkum uměleckých děl* [online]. ČR: - [cit. 2021-07-02]. Dostupné z: <http://pruzkumumeni.cz/metody-pruzkumu/sem-eds-analyza/>
- [41] OHAŇKA, Zdeněk, 2018. *Vliv velikosti částic a způsobu přípravy na hydrataci vápenato-hlinitých fází* [online]. Brno [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/106066>. Diplomová práce. FCH VUT v Brně. Vedoucí práce Ing. Jan Koplík, PhD.
- [42] KHAN, Abdul S., Hina KHALID, Zenab SARFRAZ, Maria KHAN, Jibrán IQBAL, Nawshad MUHAMMAD, Muhammad A. FAREED a Ihtesham Ur REHMAN, 2016. Vibrational spectroscopy of selective dental restorative materials. *Applied Spectroscopy Reviews* [online]. **52**(6), 507-540 [cit. 2023-05-01]. ISSN 0570-4928. Dostupné z: doi:10.1080/05704928.2016.1244069
- [43] SANIGER, José M., 1995. Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina. *Materials Letters* [online]. **22**(1-2), 109-113 [cit. 2023-05-01]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/0167-577X(94)00234-7
- [44] KRÓL, M., A. KOLEŻYŃSKI, P. FLOREK, P. JELEŃ, D. KOZIENÍ a W. MOZGAWA, 2022. Full spectroscopic characterization of clinker minerals (anhydrous cement). *Journal of Molecular Structure* [online]. **1255** [cit. 2023-05-04]. ISSN 00222860. Dostupné z: doi:10.1016/j.molstruc.2022.132454
- [45] *Ceramics International* [online], 2012. 38. [cit. 2023-05-02]. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884212002118>
- [46] TANGBORIBOON, Nuchnapa, Sarunya CHAISAKRENON, Ancharee BANCHONG, Ruksapong KUNANURUKSAPONG a Anuvat SIRIVAT, 2012. *Mechanical and electrical properties of alumina/natural rubber composites* [online]. **44**(1), 21-41 [cit. 2023-05-04]. ISSN 0095-2443. Dostupné z: doi:10.1177/0095244311416579
- [47] TOKORO, Chiharu, Shinya SUZUKI, Daisuke HARAGUCHI, Sayaka IZAWA a Anuvat SIRIVAT, 2014. Silicate Removal in Aluminum Hydroxide Co-Precipitation Process. *Materials* [online]. **7**(2), 1084-1096 [cit. 2023-05-04]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma7021084
- [48] TORRÉNS-MARTÍN, David, Lucia FERNÁNDEZ-CARRASCO a Sagrario MARTÍNEZ-RAMÍREZ, 2013. Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy. *Cement and Concrete Research* [online]. **47**, 43-50 [cit. 2023-05-04]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2013.01.015
- [49] ZAPATA, John a Henry COLORADO, 2017. ANALYSIS OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT PASTES. *Materials Characterization* [online]. 2017, **2017**(134), 9-17 [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: doi:10.22541/au.159414527.78753466
- [50] DURAN, A., R. SIRERA, M. PÉREZ-NICOLÁS, I. NAVARRO-BLASCO, J.M. FERNÁNDEZ a J.I. ALVAREZ, 2016. Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts. *Cement and Concrete Research* [online]. **81**, 1-15 [cit. 2023-05-07]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2015.11.013
- [51] UKRAINCZYK, N., T. MATUSINOVIC, S. KURAJICA, B. ZIMMERMANN a J. SIPUSIC, 2007. Dehydration of a layered double hydroxide—C₂AH₈. *Thermochimica Acta* [online]. **464**(1-2), 7-15 [cit. 2023-05-08]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2007.07.022

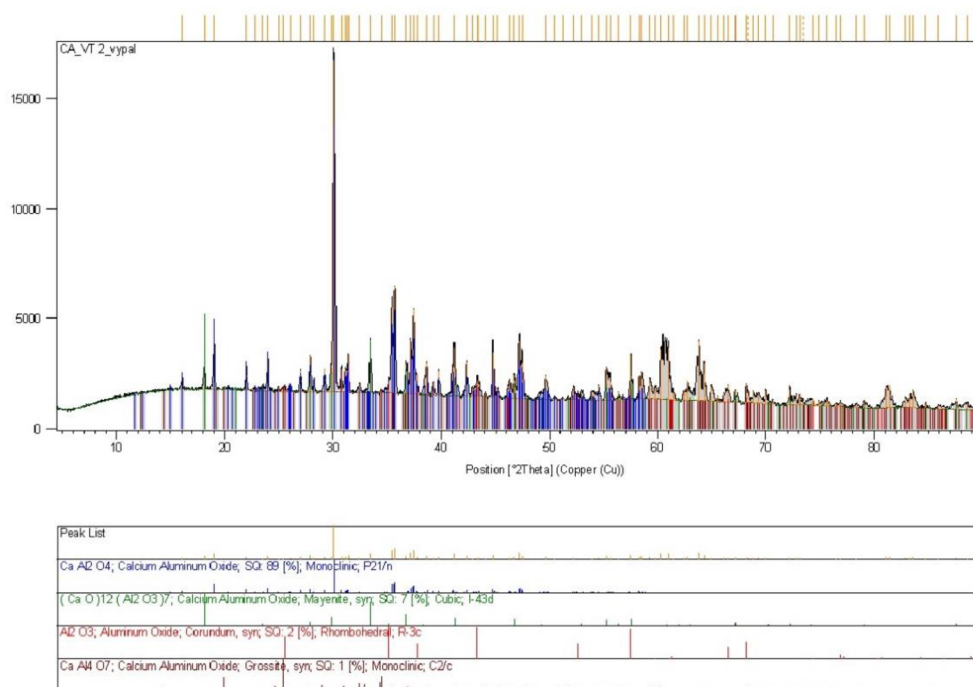
- [52] COLLIER, Nick C. TRANSITION AND DECOMPOSITION TEMPERATURES OF CEMENT PHASES - A COLLECTION OF THERMAL ANALYSIS DATA. *Ceramics - Silikaty* [online]. 338-343 [cit. 2023-05-08]. ISSN 1804-5847. Dostupné z: doi:10.13168/cs.2016.0050
- [53] RAMACHANDRAN, V.S., Ralph M. PAROLI, James J. BEAUDOIN a Ana H. DELGADO, 2002. *HANDBOOK OF THERMAL ANALYSIS OF CONSTRUCTION MATERIALS*. -. Norwich, NY, USA: Noyes Publications, WILLIAM ANDREW PUBLISHING. ISBN 0-8155-1487-5.

Seznam zkratek a symbolů

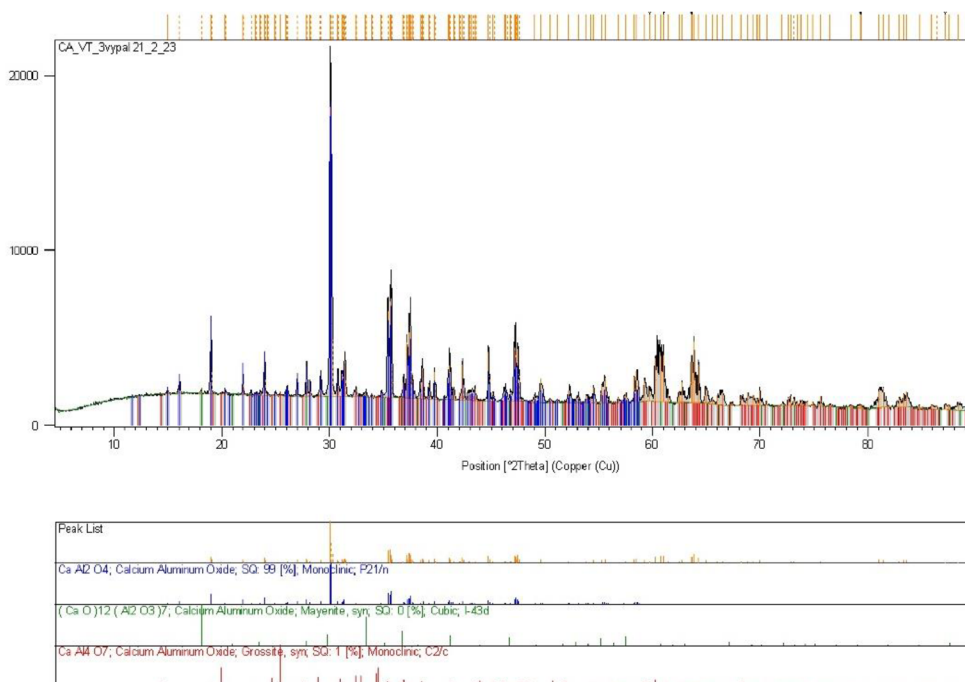
CA	monokalcium aluminát
CA ₂	kalcium dialuminát; grossit
C ₃ A	trikalcium aluminát
C ₁₂ A ₇	dodekakalcium heptaaluminát; mayenit
CAH ₁₀	kalcium aluminát dekahydrát
C ₂ AH ₈	dikalcium aluminát oktahydrát
C ₃ AH ₆	trikalcium aluminát hexahydrát; katoit; hydrogranát
C ₄ AH ₁₃	tetrakalcium aluminát tridekahydrát
C ₄ AH ₁₉	tetrakalcium aluminát nonadekahydrát
C ₄ A \bar{C} H ₁₁	monokarbo tetrakalcium aluminát undekahydrát
AH ₃	hydroxid hlinitý; gibbsit
VT	vysokoteplotní metoda
SG	sol-gel metoda, metoda amorfních komplexů kyseliny citronové
CAC	hlinitanový cement (z anglického calcium aluminate cement)
PC	portlandský cement
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
XRD	rentgenová difrakční analýza
TGA	termogravimetrická analýza
DTA	diferenční termická analýza
tzv.	takzvaně
apod.	a podobně
atd.	a tak dále
např.	například

Seznam příloh

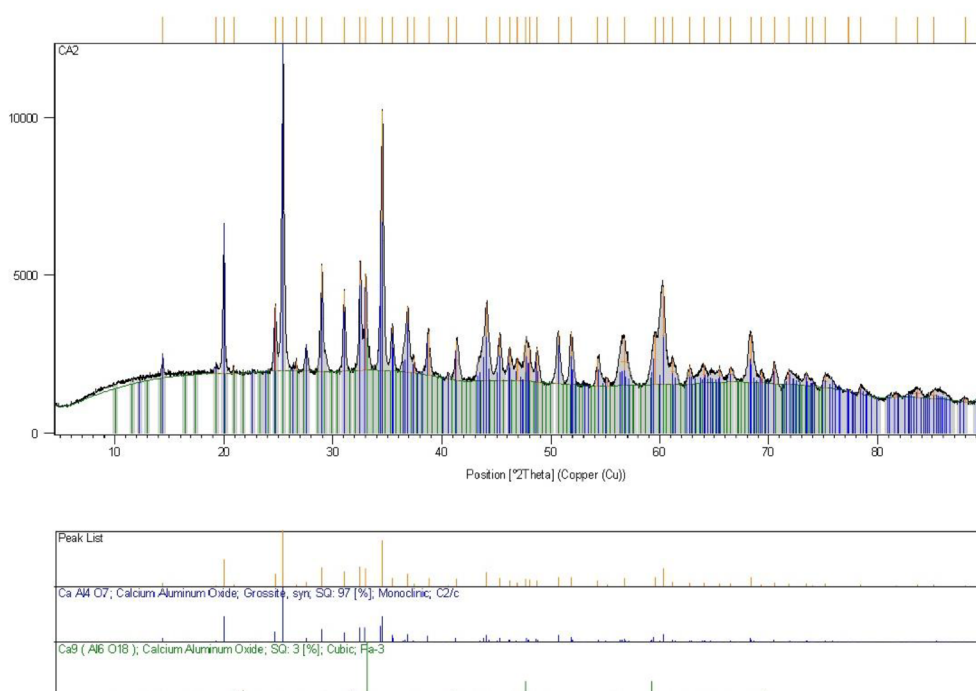
Příloha 1: difraktogram CA po 2. výpalech v pec (VT metoda)



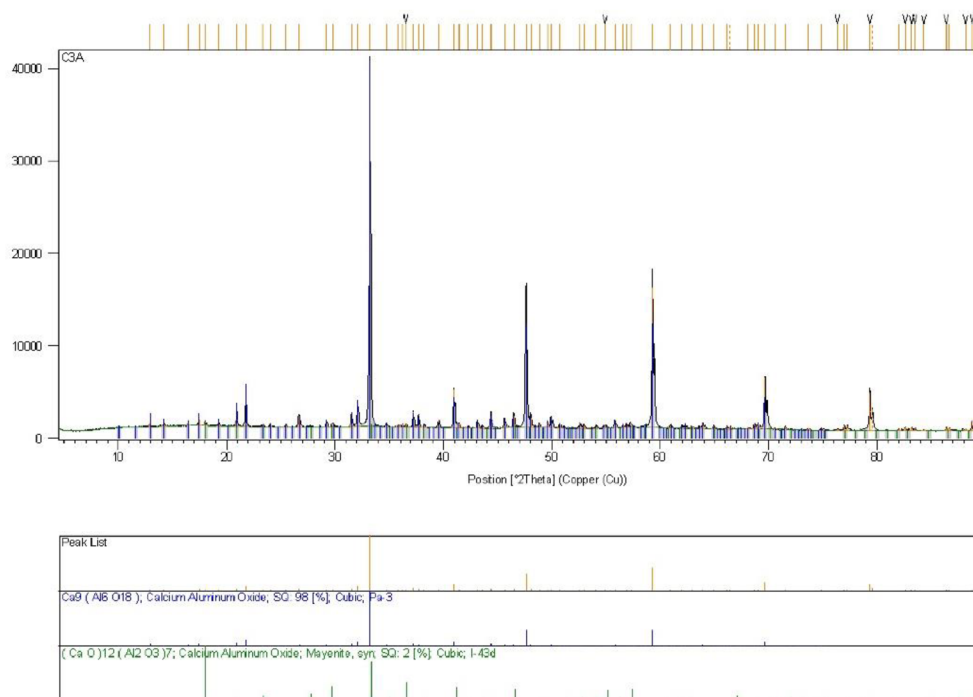
Příloha 2: difraktogram CA po 3. výpalu (VT metoda)



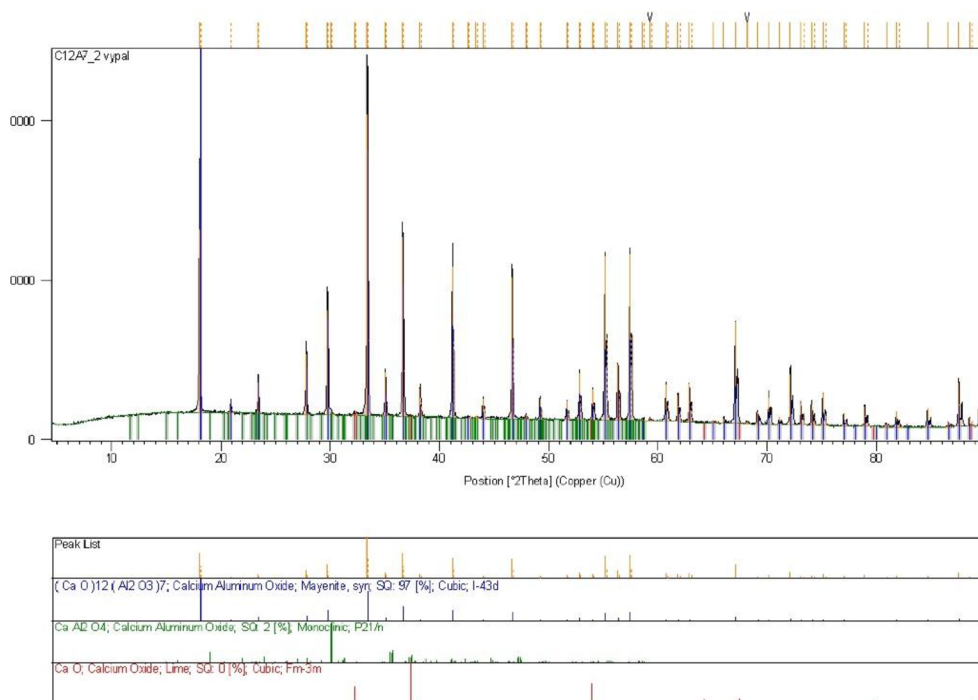
Příloha 3: difraktogram CA₂ (VT metoda)



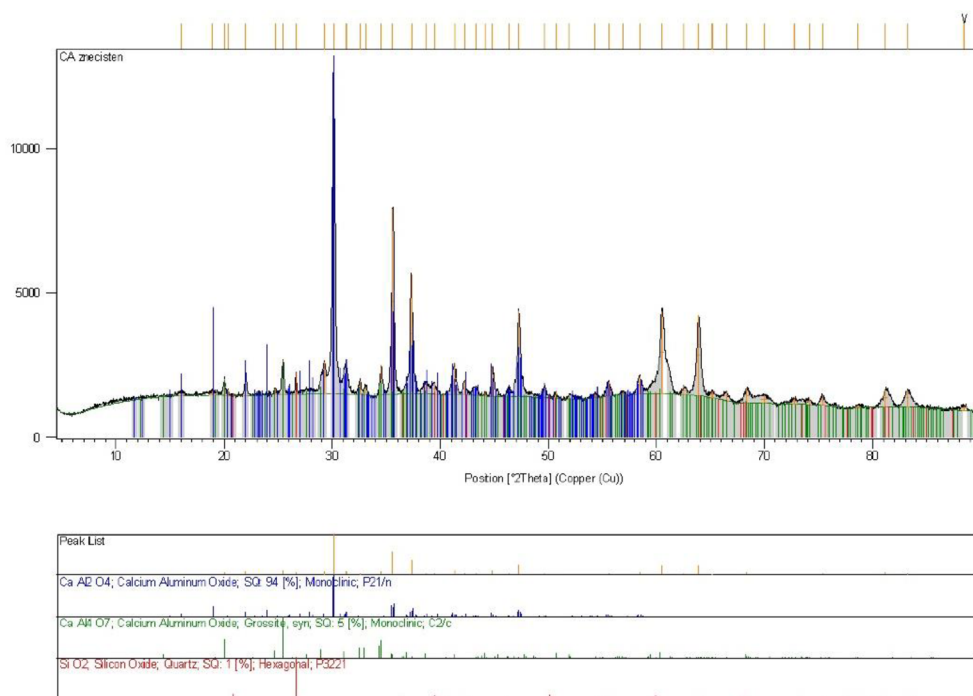
Příloha 4: difraktogram C₃A (VT metoda)



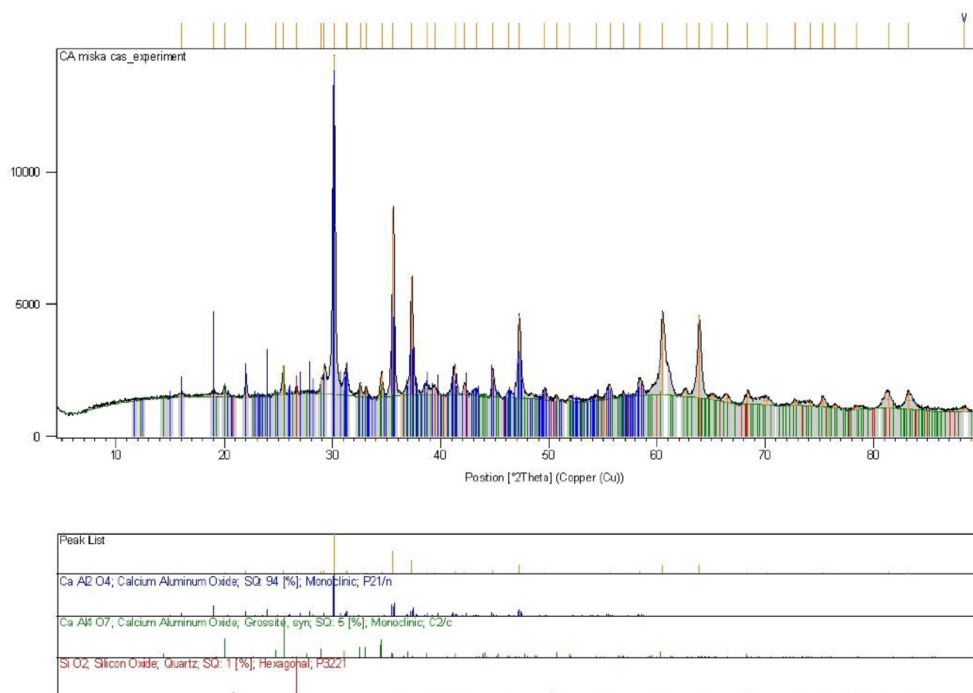
Příloha 5: difraktogram C₁₂A₇ (VT metoda)



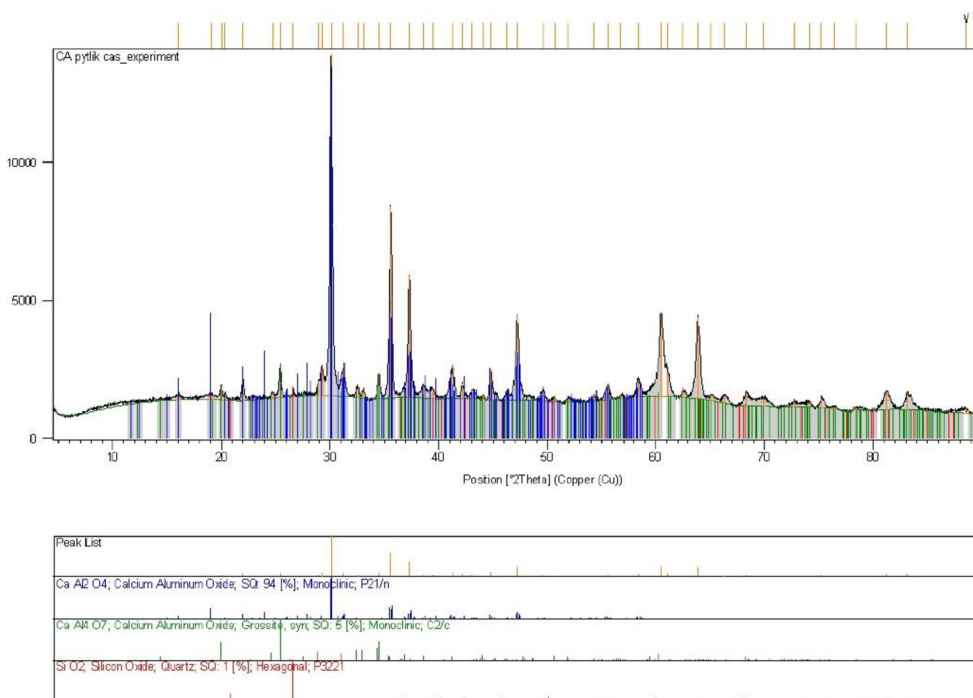
Příloha 6: difraktogram CA fáze použitá pro kontrolu stability v čase



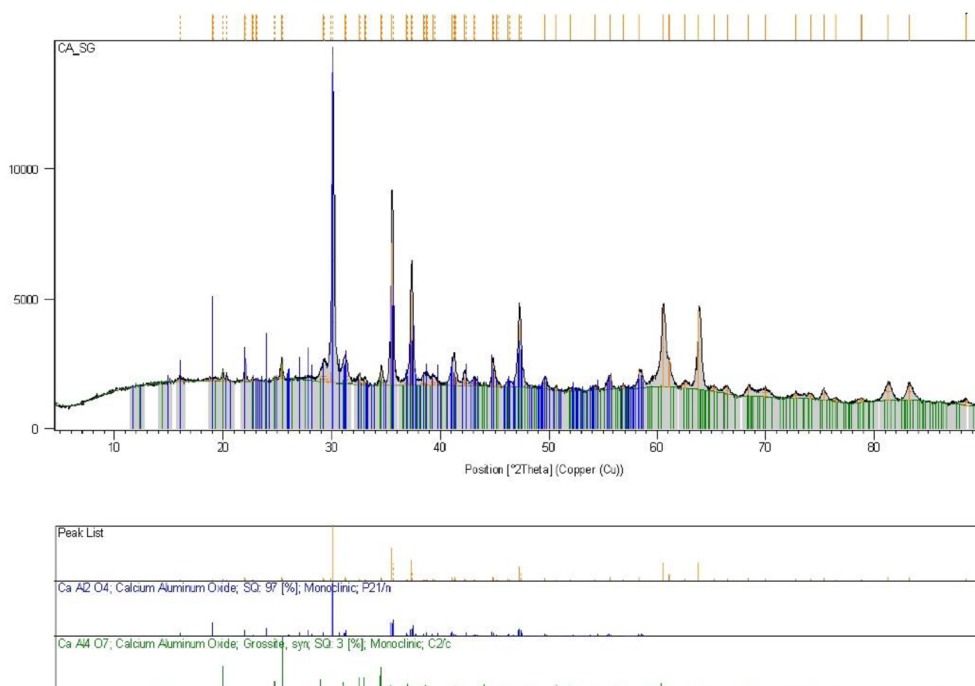
Příloha 7: difraktogram CA po 3 měsících v Petriho misce při lab. podm.



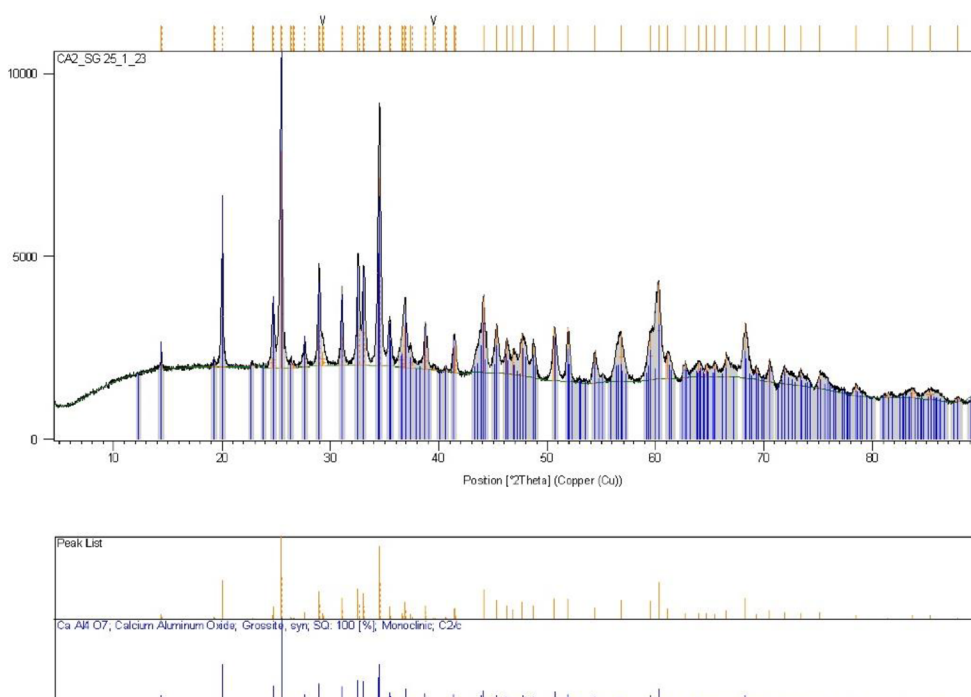
Příloha 8: difraktogram CA po 3 měsících v uzavíratelném sáčku



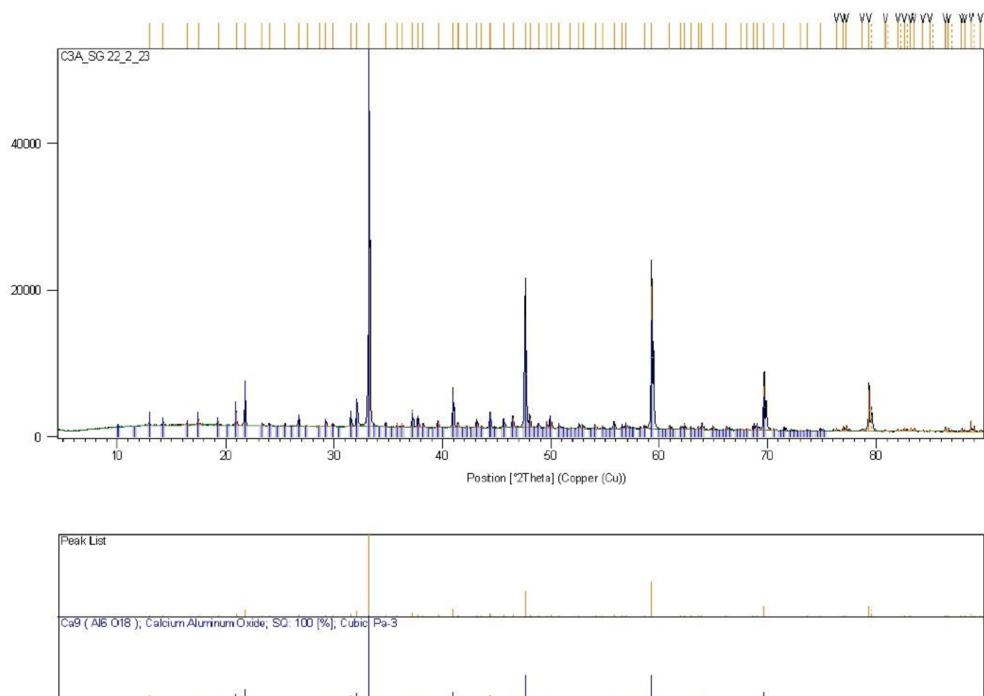
Příloha 9: difraktogram CA (SG metoda)



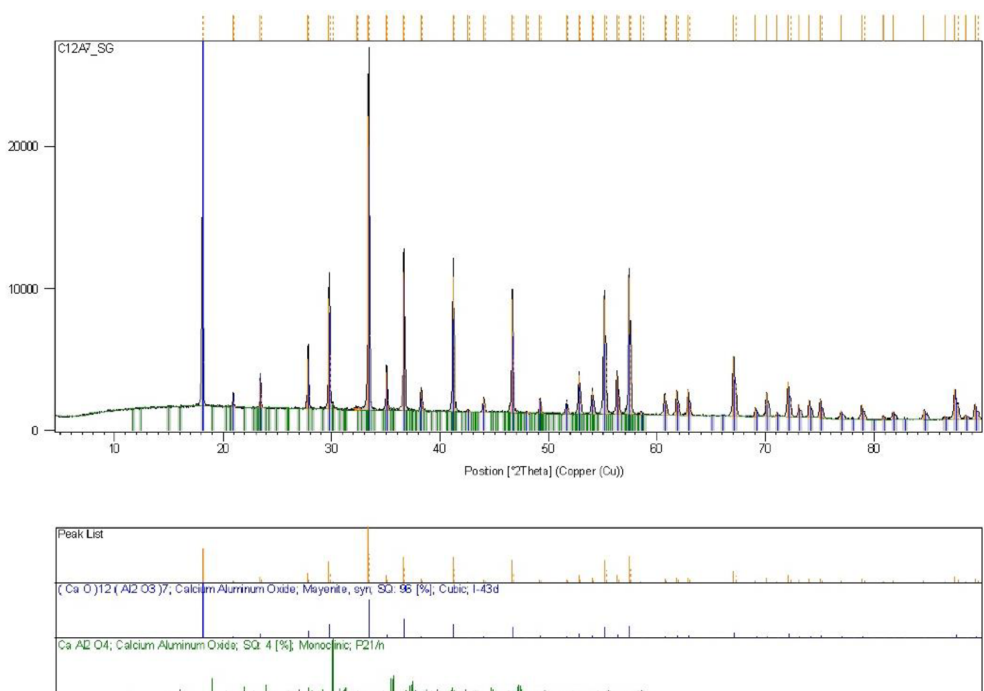
Příloha 10: difraktogram CA₂ (SG metoda)



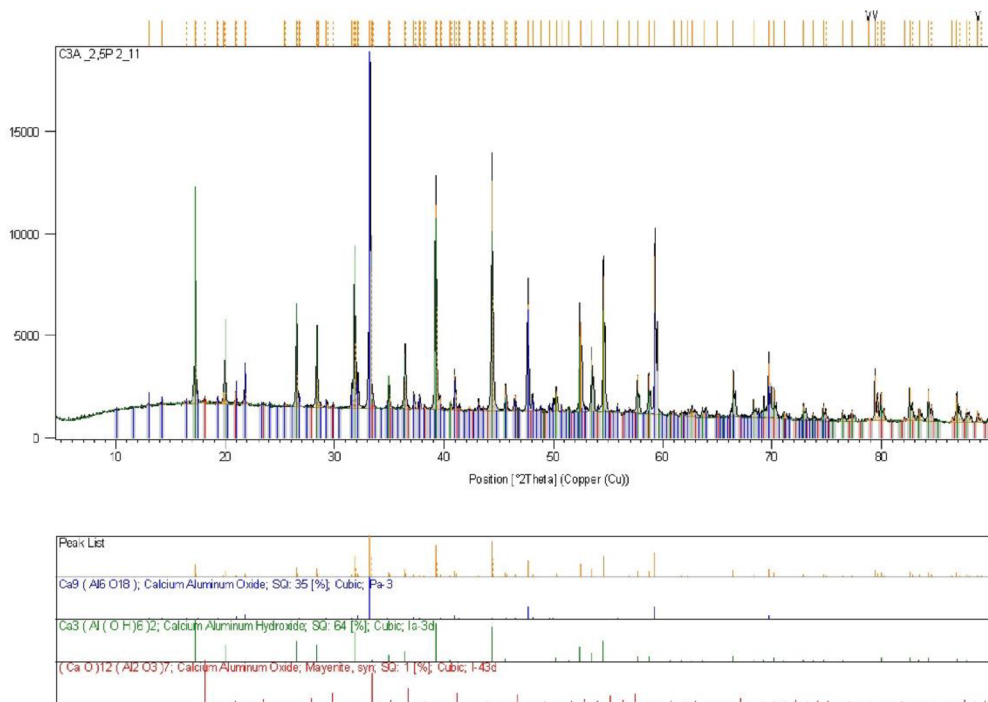
Příloha 11: difraktogram C₃A (SG metoda)



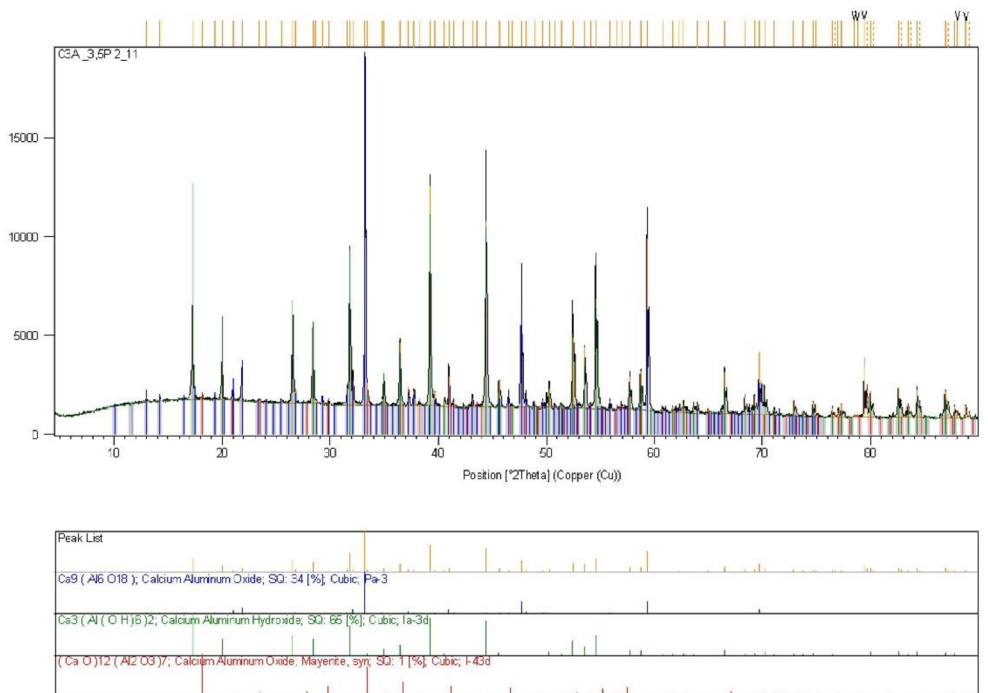
Příloha 12: difraktogram C₁₂A₇ (SG metoda)



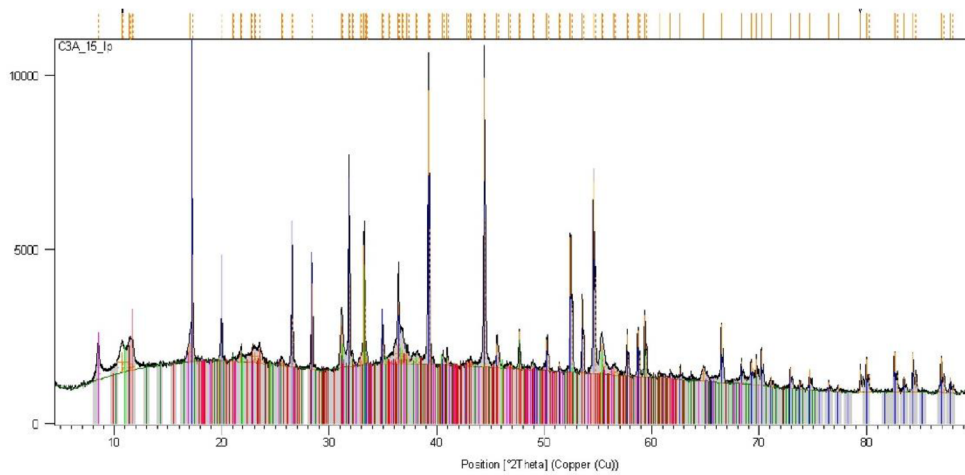
Příloha 13: difraktogram C₃A_2,5P



Příloha 14: difraktogram C₃A_3,5P

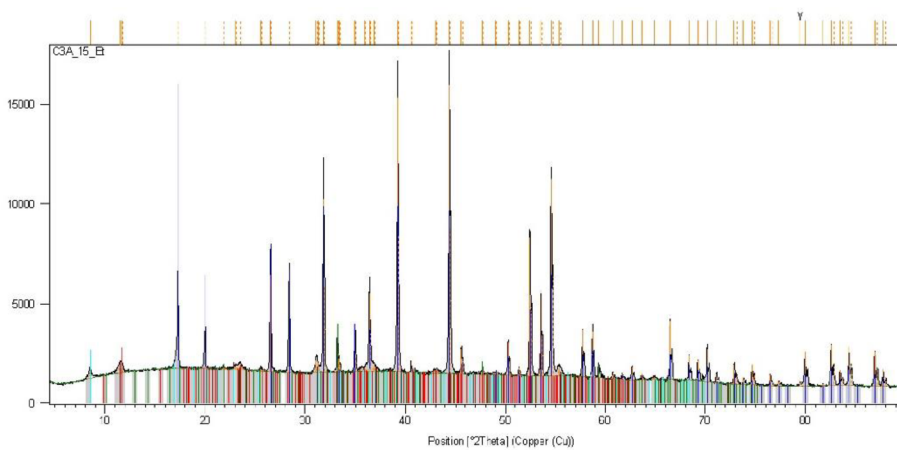


Příloha 15: difraktogram C₃A₁₅_ip



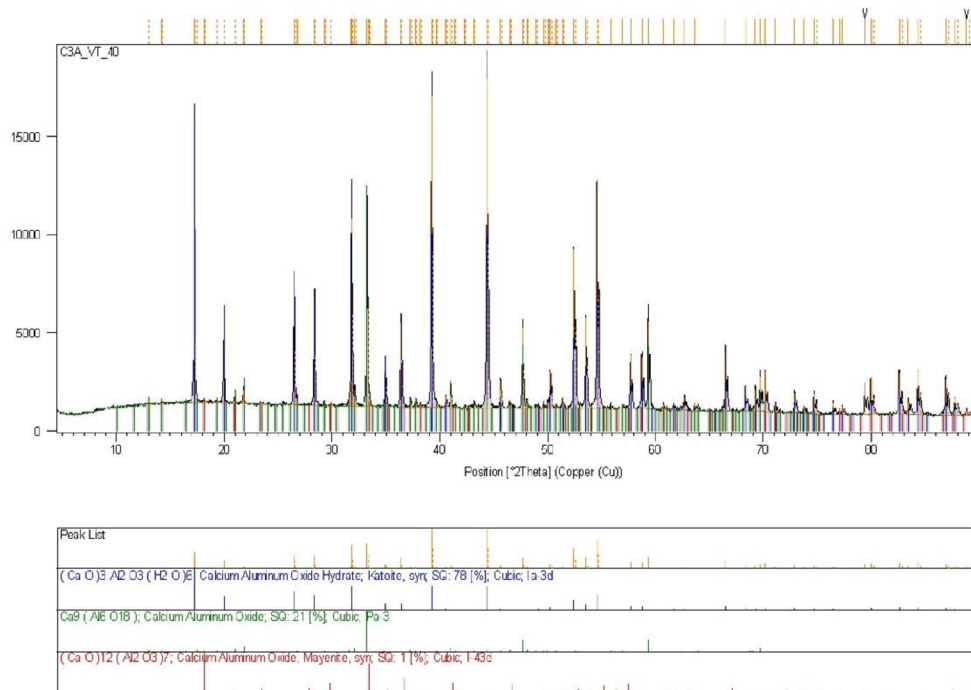
Peak List
(Ca O) ₃ A ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆ ; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; Katoite, syn; SQ: 0 [%]; Cubic; Ia-3d
Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Cubic; Pa-3
Ca ₄ Al ₂ (O H) ₁₂ (C O ₃) (H ₂ O) ₅ ; Calcium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate; SQ: 0 [%]; Anorthic; P1
Ca ₂ Al (O H) ₇ (H ₂ O); Calcium Aluminum Hydroxide Hydrate; Hydrocalumite; SQ: 0 [%]; Monoclinic; P21
3 Ca O A ₂ O ₃ Ca (O H) ₂ H ₂ O; Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Hexagonal

Příloha 16: difraktogram C₃A₁₅_et

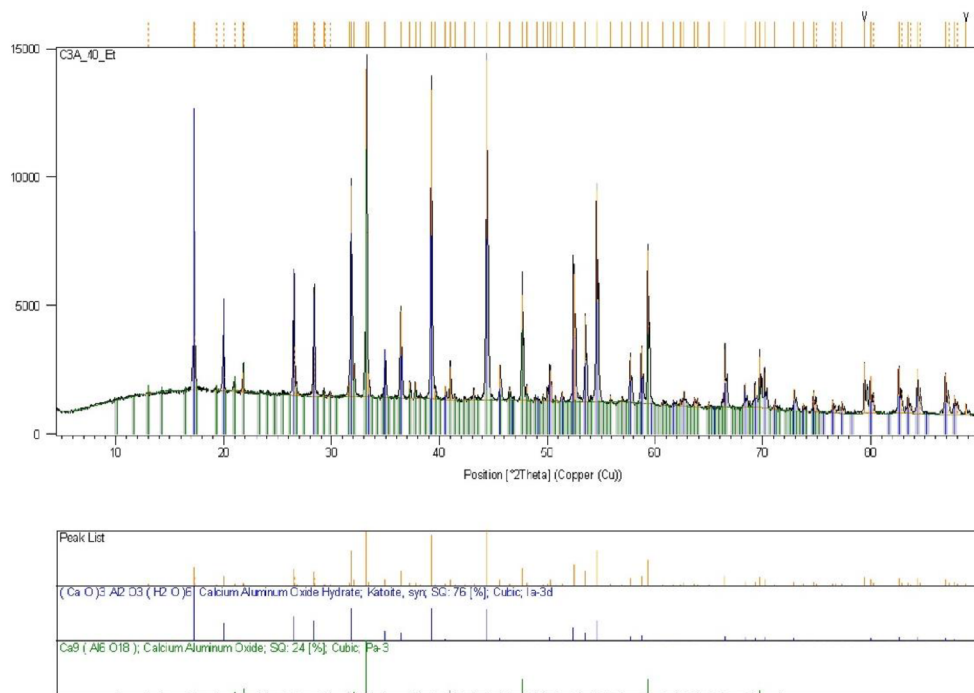


Peak List
(Ca O) ₃ A ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆ ; Calcium Aluminum Oxide Hydrate; Katoite, syn; SQ: 0 [%]; Cubic; Ia-3d
Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈); Calcium Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Cubic; Pa-3
Ca ₄ Al ₂ (O H) ₁₂ (C O ₃) (H ₂ O) ₅ ; Calcium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate; SQ: 0 [%]; Anorthic; P1
Ca ₂ Al (O H) ₇ (H ₂ O); Calcium Aluminum Hydroxide Hydrate; Hydrocalumite; SQ: 0 [%]; Monoclinic; P21
3 Ca O A ₂ O ₃ Ca (O H) ₂ H ₂ O; Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Hexagonal

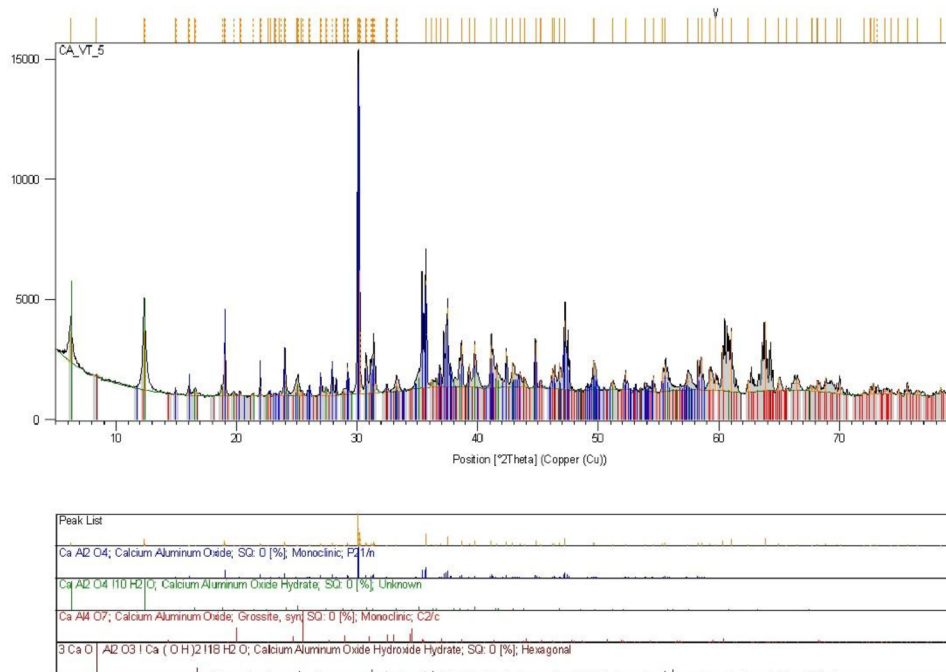
Příloha 17: difraktogram C₃A_VT_40 (zastavení hydratace isopropanolem)



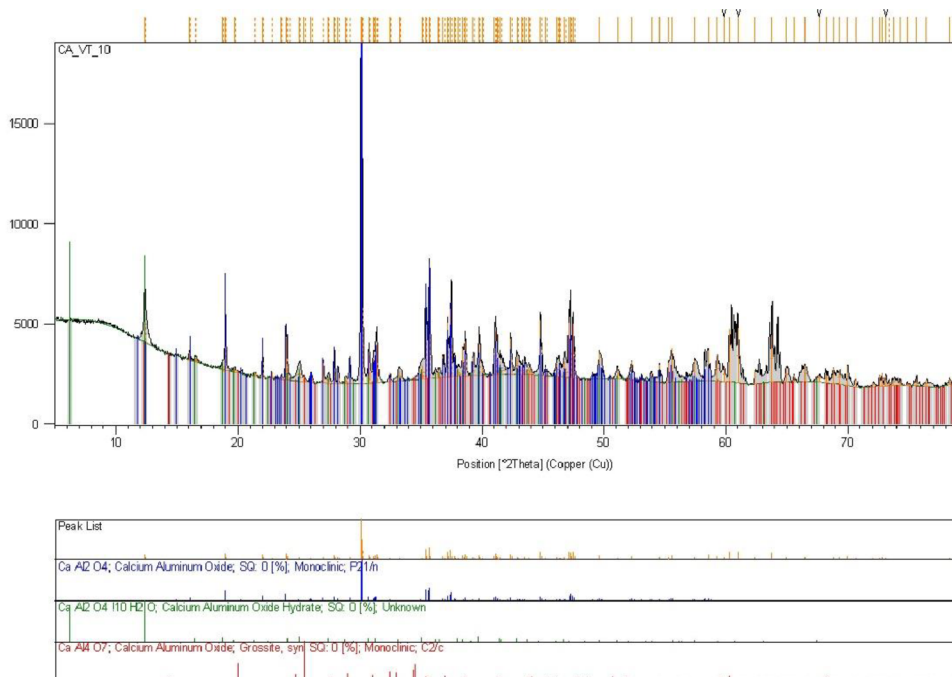
Příloha 18: difraktogram C₃A_40_Et



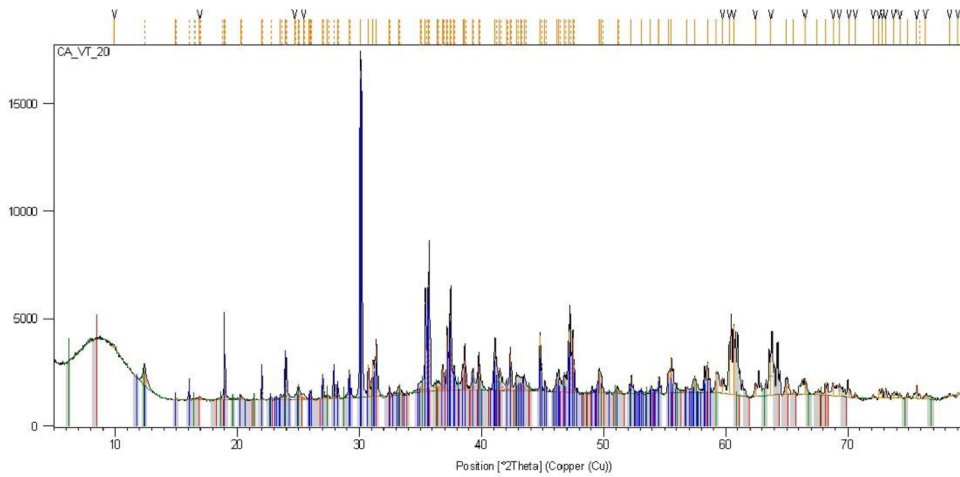
Příloha 19: difraktogram CA_VT_5



Příloha 20: difraktogram CA_VT_10

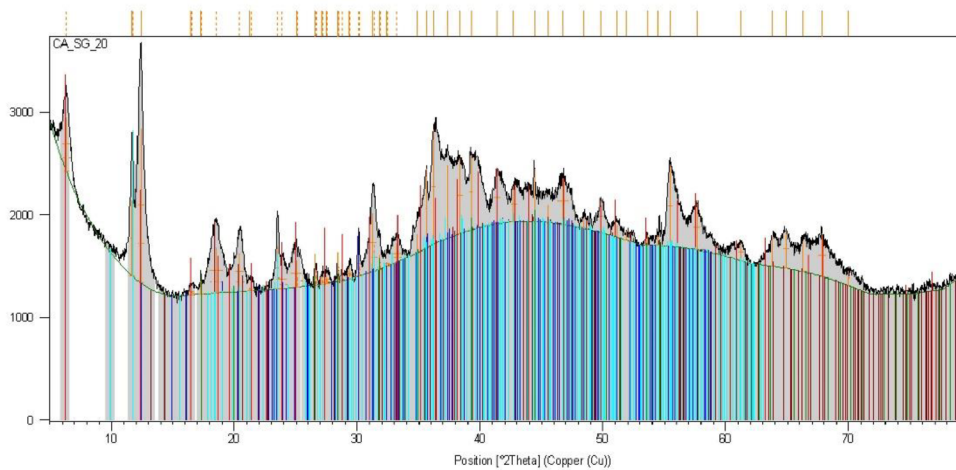


Příloha 21: difraktogram CA_VT_20



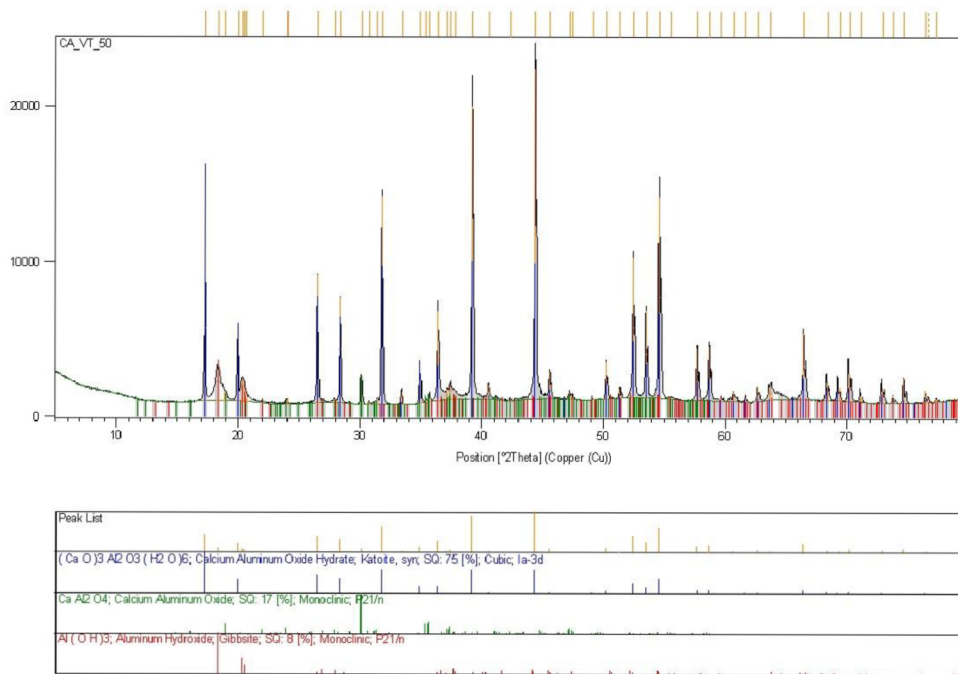
Phase	Chemical Formula	Crystal System	Space Group
Ca Al ₂ O ₄	Calcium Aluminum Oxide	Monoclinic	P2 ₁ /m
Ca Al ₂ O ₄ · 110 H ₂ O	Calcium Aluminum Hydrate	Unknown	
3 Ca O · Al ₂ O ₃ · 1 Ca (OH) · 2 116 H ₂ O	Calcium Aluminum Oxide Hydrate Hydrate	Hexagonal	

Příloha 22: difraktogram CA_SG_20

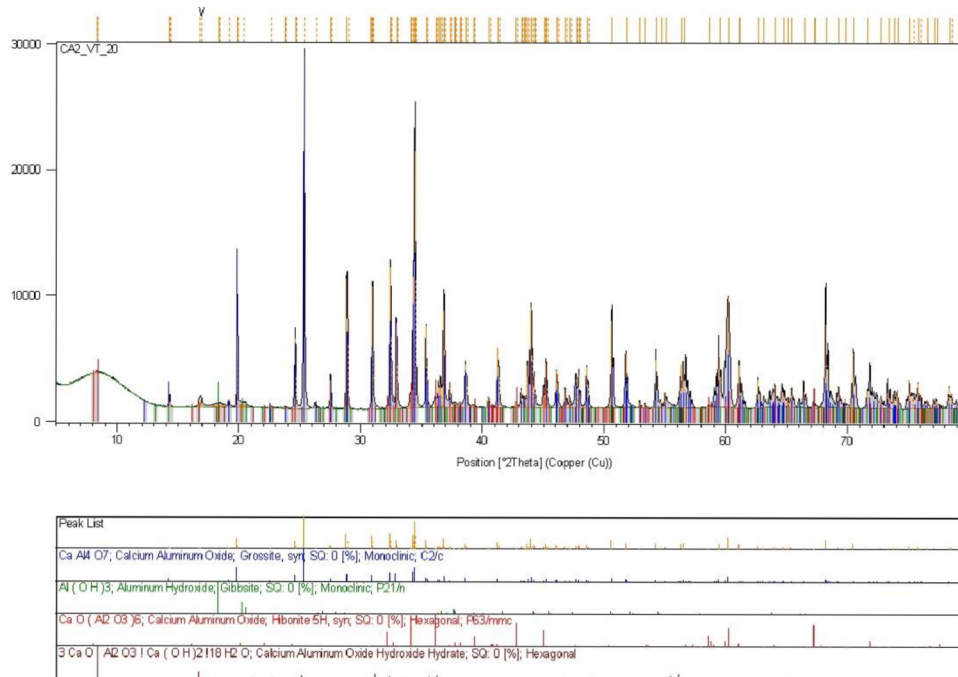


Phase	Chemical Formula	Crystal System	Space Group
Ca Al ₂ O ₄	Calcium Aluminum Oxide	Monoclinic	P2 ₁ /m
(Ca O) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₅	Calcium Aluminum Oxide Hydrate, Katoite, syn.	Cubic	Is-3m
Ca Al ₂ O ₄ · 110 H ₂ O	Calcium Aluminum Hydrate	Unknown	
Al (OH) ₃	Aluminum Hydroxide, Gibbsite	Monoclinic	P2 ₁ /m
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ (H ₂ O) ₅	Calcium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate	Anorthic	P1

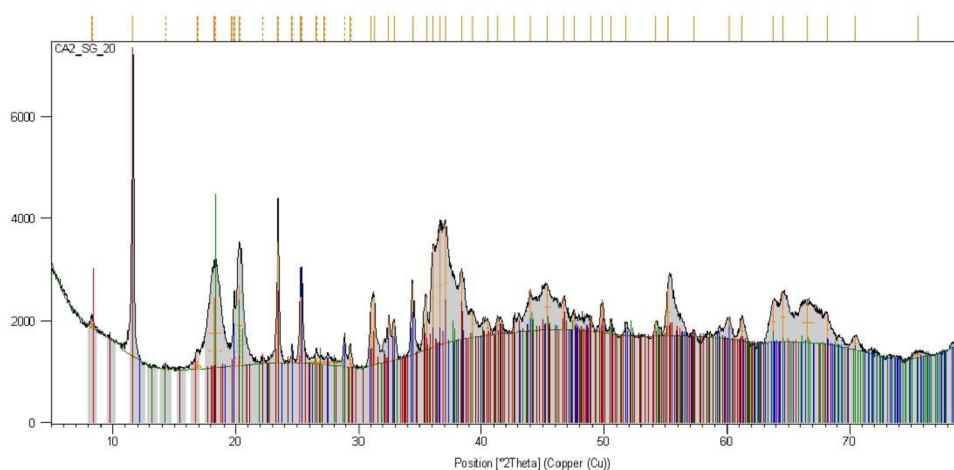
Příloha 23: difraktogram CA_VT_50



Příloha 24: difraktogram CA₂_VT_20

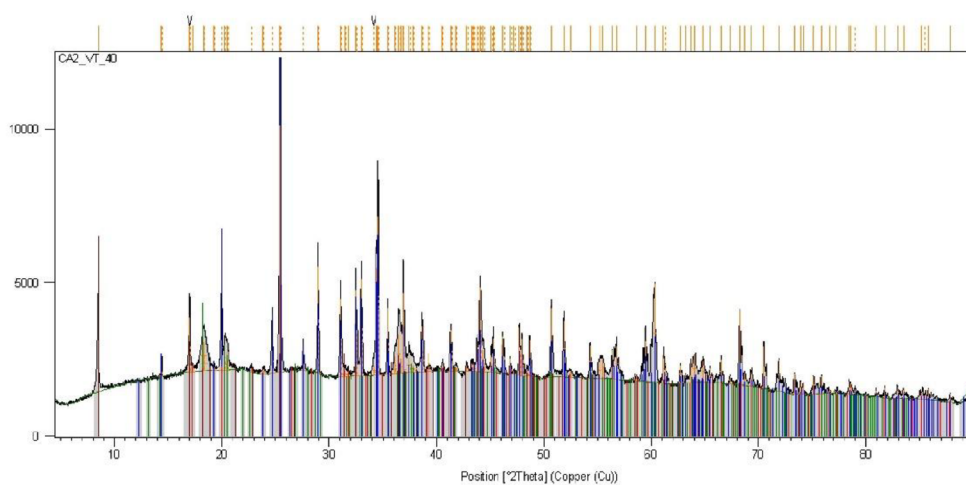


Příloha 25: difraktogram CA₂_SG_20



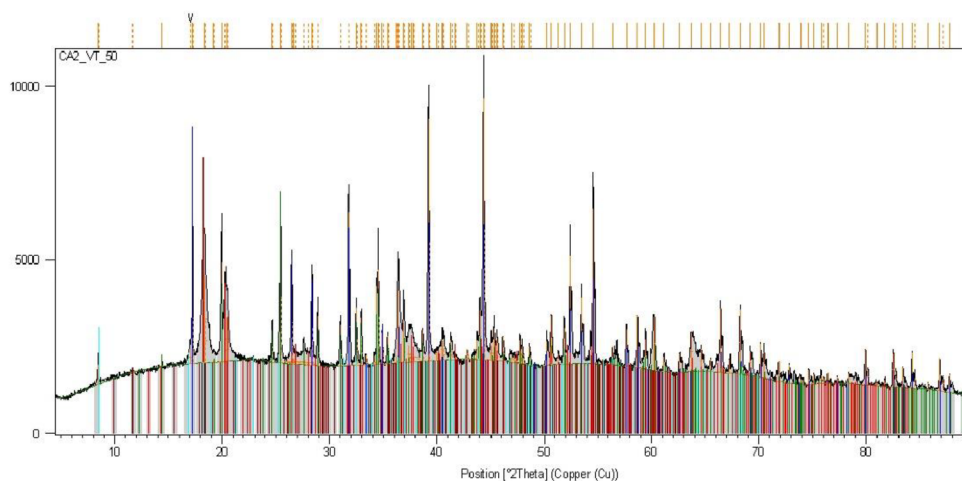
Phase	Chemical Formula	Crystal System	Space Group
Ca Al4 O7	Calcium Aluminum Oxide, Grossite, syn	Monoclinic	C2/c
Al (OH)3	Aluminum Hydroxide, Gibbsite	Monoclinic	P21/n
3 Ca O	Al2 O3 1 Ca (OH)2 118 H2 O, Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate	Hexagonal	
Ca4 Al2 (OH)2 (CO3) (H2 O)5	Calcium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate	Anorthic	P1

Příloha 26: difraktogram CA₂_VT_40



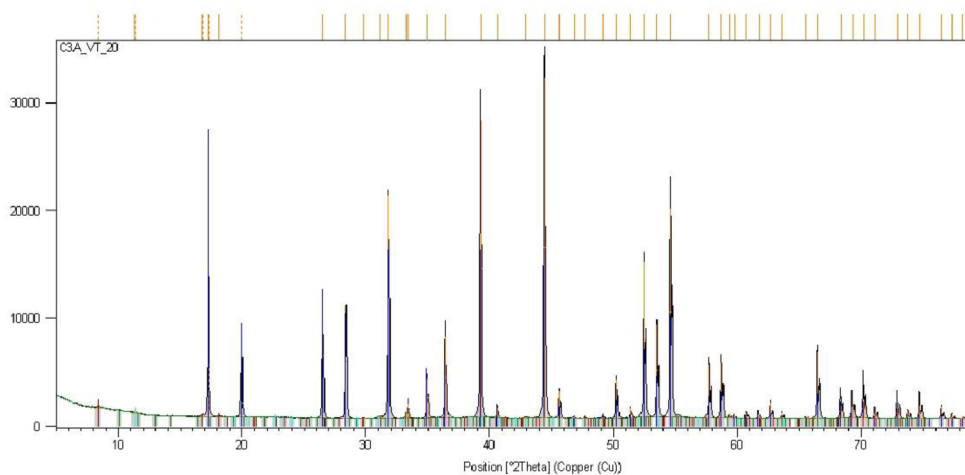
Phase	Chemical Formula	Crystal System	Space Group
Ca Al4 O7	Calcium Aluminum Oxide, Grossite, syn	Monoclinic	C2/c
Al (OH)3	Aluminum Hydroxide, Gibbsite	Monoclinic	P21/n
(Ca O)3 Al2 O3 (H2 O)6	Calcium Aluminum Oxide Hydrate, Katoite, syn	Cubic	Ia-3d
3 Ca O	Al2 O3 1 Ca (OH)2 118 H2 O, Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate	Hexagonal	

Příloha 27: difraktogram CA₂_VT_50



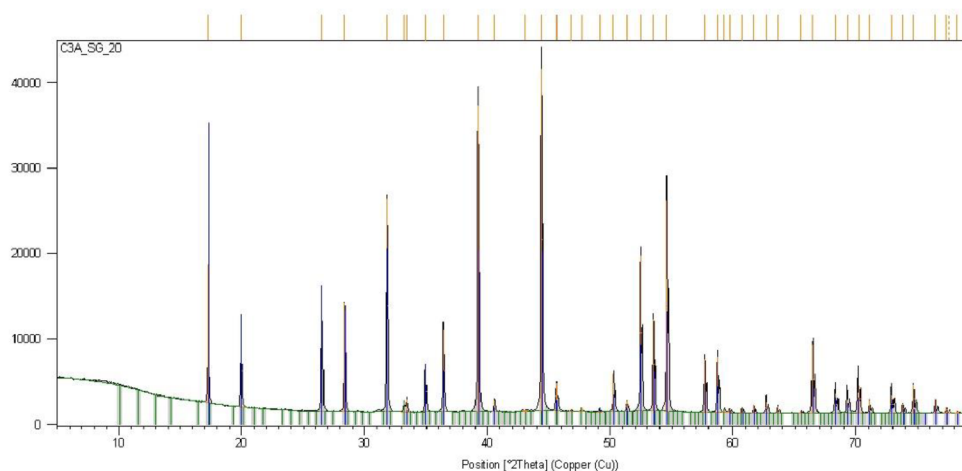
Peak List	
(Ca O) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆ ; Calcium Aluminum Oxide Hydrate, Katoite, syn, SQ: 0 [%], Cubic, Ia-3d	
Ca Al ₄ O ₇ ; Calcium Aluminum Oxide, Grossite, syn, SQ: 0 [%], Monoclinic, C2/c	
Al (O H) ₃ ; Aluminum Hydroxide, Gibbsite, SQ: 0 [%], Monoclinic, P2 ₁ /h	
Ca ₄ Al ₂ (O H) ₁₂ (C O ₃) (H ₂ O) ₅ ; Calcium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate, SQ: 0 [%], Anorthic, P1	
3 Ca O Al ₂ O ₃ Ca (O H) ₂ 118 H ₂ O; Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate, SQ: 0 [%], Hexagonal	

Příloha 28: difraktogram C₃A_VT_20



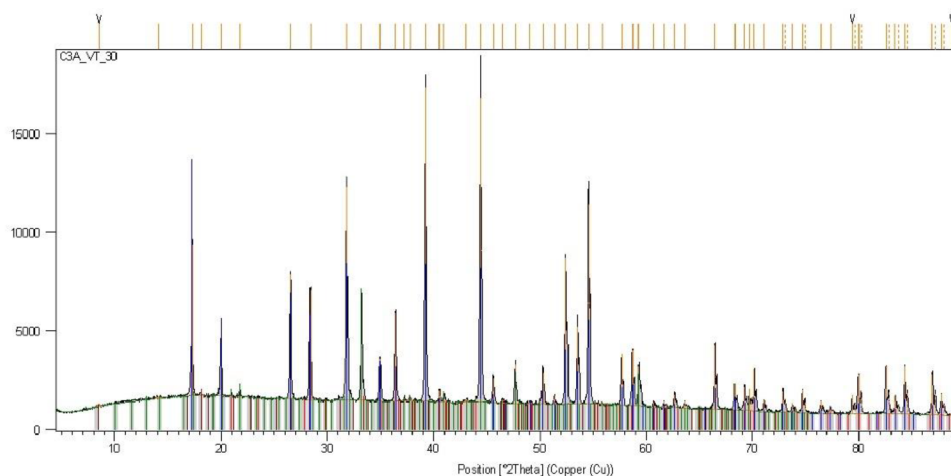
Peak List	
(Ca O) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆ ; Calcium Aluminum Oxide Hydrate, Katoite, syn, SQ: 0 [%], Cubic, Ia-3d	
Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈); Calcium Aluminum Oxide, SQ: 0 [%], Cubic, Pa-3	
(Ca O) ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₇ ; Calcium Aluminum Oxide, Mayenite, syn, SQ: 0 [%], Cubic, I-43d	
3 Ca O Al ₂ O ₃ Ca (O H) ₂ 118 H ₂ O; Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate, SQ: 0 [%], Hexagonal	
Ca ₂ Al (O H) ₇ 13 H ₂ O; Calcium Aluminum Hydroxide Hydrate, Hydrocalumite, SQ: 0 [%], Monoclinic, P2 ₁	

Příloha 29: difraktogram C₃A_SG_20



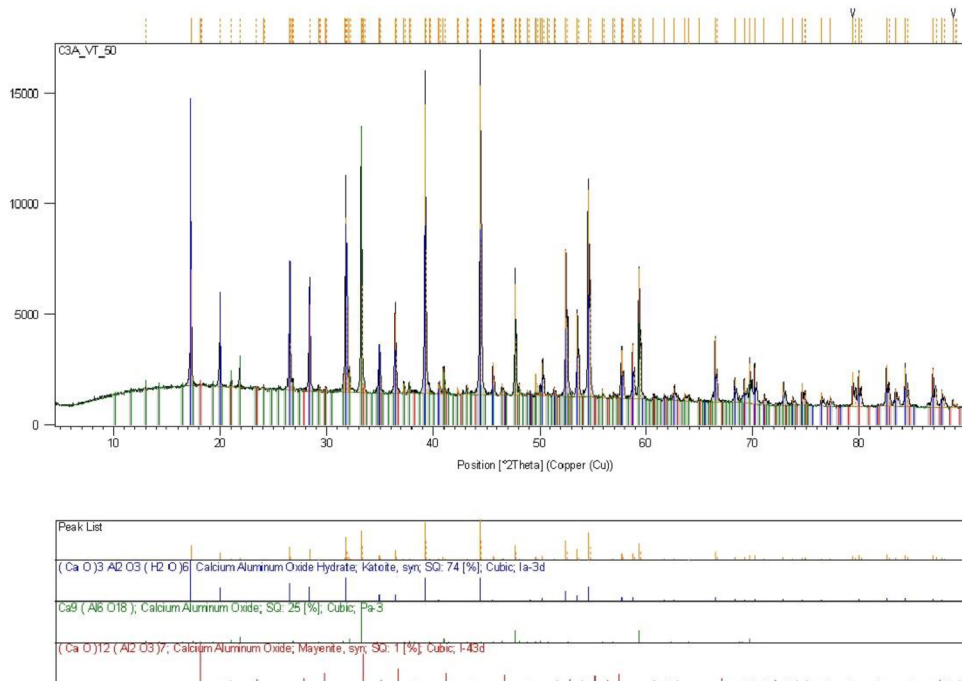
Phase	Structure	Quality
(Ca O) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	Calcium Aluminum Oxide Hydrate; Katoite, syn.	SQ: 99 [%]; Cubic, Ia-3d
Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈)	Calcium Aluminum Oxide; SQ: 1 [%]; Cubic, Pa-3	

Příloha 30: difraktogram C₃A_VT_30

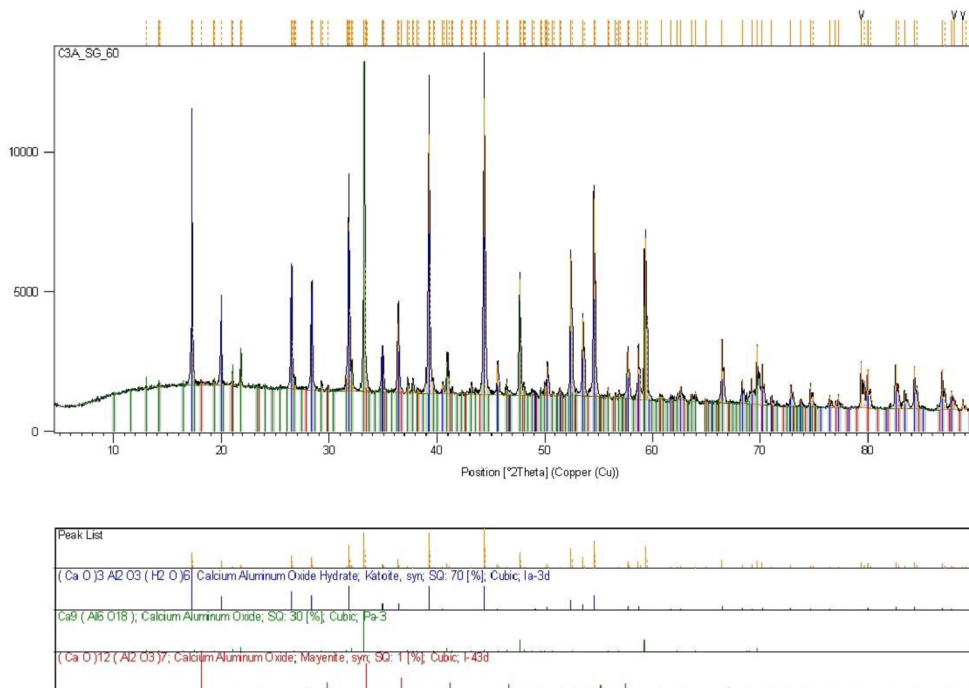


Phase	Structure	Quality
(Ca O) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	Calcium Aluminum Oxide Hydrate; Katoite, syn.	SQ: 0 [%]; Cubic, Ia-3d
Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈)	Calcium Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Cubic, Pa-3	
(Ca O) ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₇	Calcium Aluminum Oxide; Mayenite, syn.	SQ: 0 [%]; Cubic, I-43d
3 Ca O Al ₂ O ₃ 1 Ca (OH) ₂ 118 H ₂ O	Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Hexagonal	

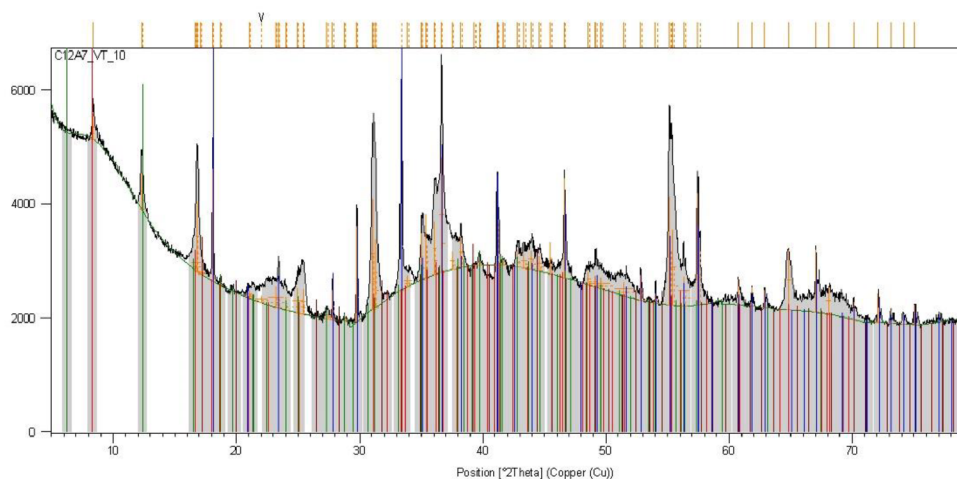
Příloha 31: difraktogram C₃A_VT_50



Příloha 32: difraktogram C₃A_SG_60

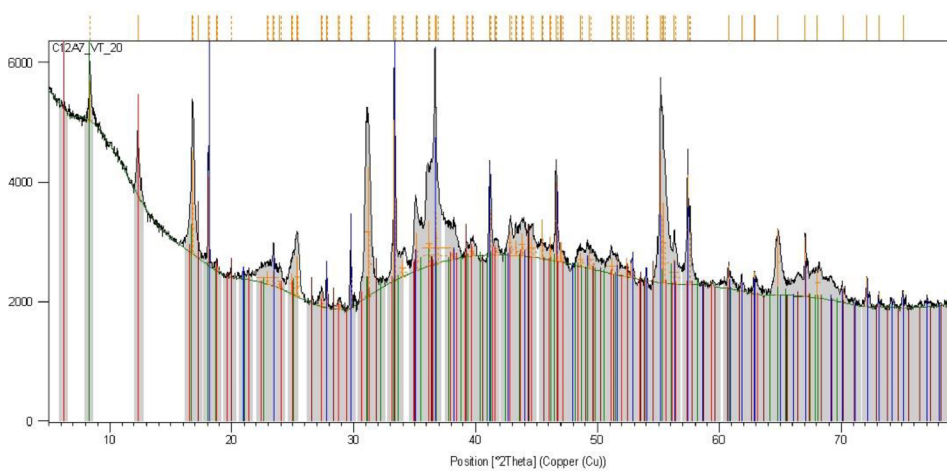


Příloha 33: difraktogram C₁₂A₇_VT_10



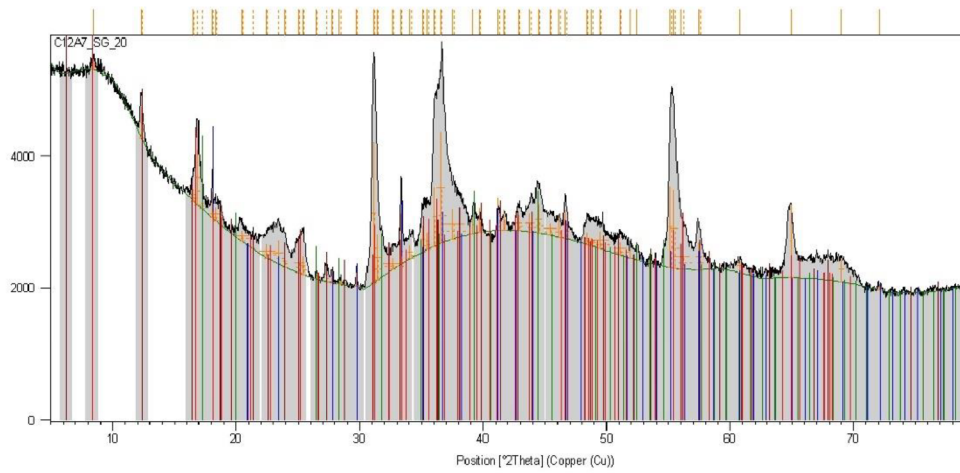
Phase	Chemical Formula	Crystal System	Space Group	Reference
(Ca O) ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₇	Calcium Aluminum Oxide, Mayenite, syn.	Cubic	I-43d	
Ca Al ₂ O ₄ (H ₂ O)	Calcium Aluminum Oxide Hydrate, SQ: 0 [%]	Unknown		
3 Ca O (Al ₂ O ₃) ₁ Ca (OH) ₂ (H ₂ O)	Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate, SQ: 0 [%]	Hexagonal		
(Ca O) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	Calcium Aluminum Oxide Hydrate, Katoite, syn.	Cubic	Ia-3d	

Příloha 34: difraktogram C₁₂A₇_VT_20



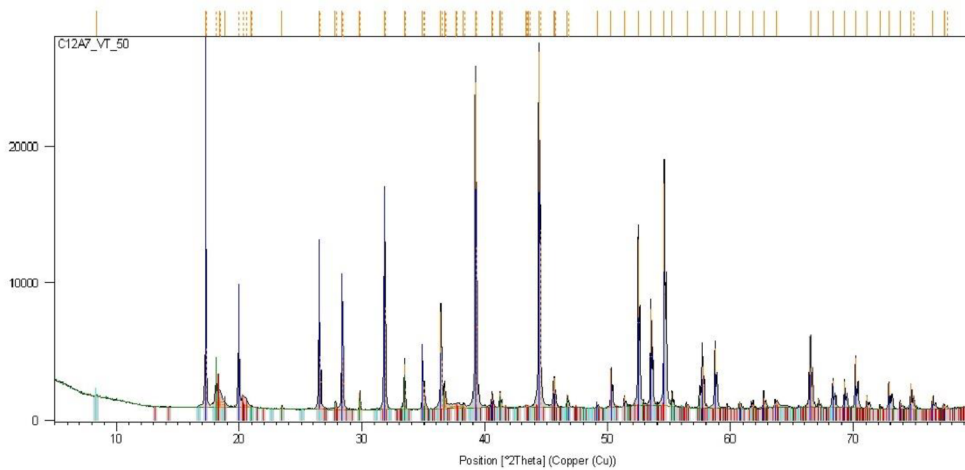
Phase	Chemical Formula	Crystal System	Space Group	Reference
(Ca O) ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₇	Calcium Aluminum Oxide, Mayenite, syn.	Cubic	I-43d	
3 Ca O (Al ₂ O ₃) ₁ Ca (OH) ₂ (H ₂ O)	Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate, SQ: 0 [%]	Hexagonal		
Ca Al ₂ O ₄ (H ₂ O)	Calcium Aluminum Oxide Hydrate, SQ: 0 [%]	Unknown		
(Ca O) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	Calcium Aluminum Oxide Hydrate, Katoite, syn.	Cubic	Ia-3d	

Příloha 35: difraktogram C₁₂A₇_SG_20



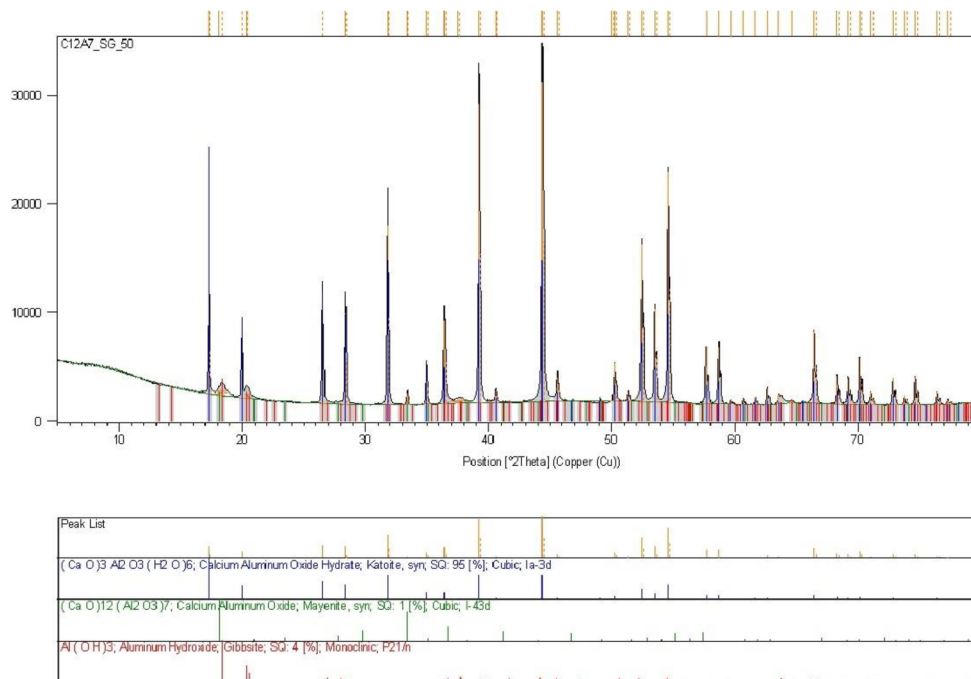
Phase	Chemical Formula	Crystal System	Space Group	Reference
(Ca O) ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₇	Calcium Aluminum Oxide; Mayenite, syn.	Cubic	I-43d	
(Ca O) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	Calcium Aluminum Oxide Hydrate; Katoite, syn.	Cubic	Ia-3d	
3 Ca O Al ₂ O ₃ 1 Ca (O H) ₂ 118 H ₂ O	Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate	Hexagonal		
Ca Al ₂ O ₄ 110 H ₂ O	Calcium Aluminum Hydrate	Unknown		

Příloha 36: difraktogram C₁₂A₇_VT_50

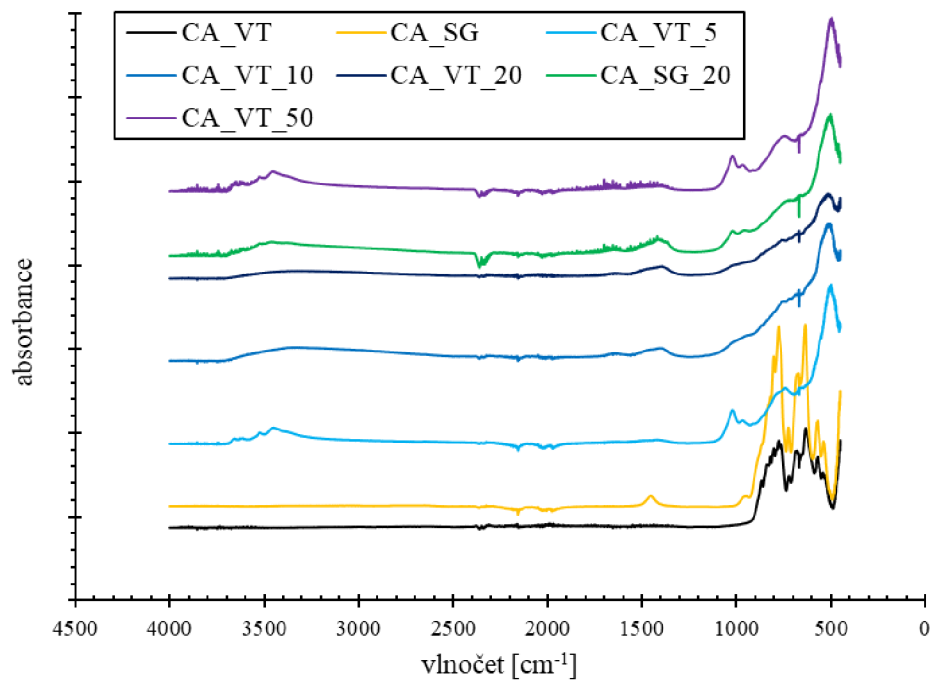


Phase	Chemical Formula	Crystal System	Space Group	Reference
(Ca O) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	Calcium Aluminum Oxide Hydrate; Katoite, syn.	Cubic	Ia-3d	
(Ca O) ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₇	Calcium Aluminum Oxide; Mayenite, syn.	Cubic	I-43d	
Al (O H) ₃	Aluminum Hydroxide; Gibbsite	Monoclinic	P21/n	
Al (O H) ₃	Aluminum Hydroxide; Bayenite	Monoclinic	P21/a	
3 Ca O Al ₂ O ₃ 1 Ca (O H) ₂ 118 H ₂ O	Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate	Hexagonal		

Příloha 37: difraktogram C₁₂A₇_SG_50



Příloha 38: přehled FTIR spekter pro CA hydráty



Příloha 39: přehled FTIR spekter pro CA₂ hydráty

