



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV PŘÍRAD NA HYDRATACI VÁPENATO-HLINITÝCH FÁZÍ

THE INFLUENCE OF ADMIXTURES ON THE HYDRATION OF CALCIUM ALUMINATE PHASES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Skalík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Koplík, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP2000/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Martin Skalík**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Jan Koplík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Vliv přísad na hydrataci vápenato–hlinitých fází

Zadání diplomové práce:

1. Vypracování literární rešerše zaměřené na tři vápenato–hlinité fáze – CA, CA2, C12A7 a jejich hydrataci. Dále se bude student v rešerši věnovat vlivu jednotlivých látek na hydrataci hlinitanových cementů.
2. Příprava čistých vápenato–hlinitých fází.
3. Optimalizace dávkování jednotlivých přísad.
4. Sledování průběhu hydratace pomocí izotermické kalorimetrie.
5. Charakterizace hydratačních produktů pomocí vhodných analytických metod.
6. Srovnání s komerčním hlinitanovým cementem.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.4.2024:

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

Bc. Martin Skalík
student

Ing. Jan Koplík, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá vlivem přísad na dobu hydratace a na tvorbu hydratačních produktů hlinitanového cementu a jeho fází. Ke zkoumání byly připraveny tři hlavní vápenato-hlinité fáze CA, CA₂ a C₁₂A₇, pomocí vysokoteplotní slinovací metody, která byla optimalizována, tak aby byla co nejrychlejší. Použité přísady byly LiCl, NaCl, dekahydrát tetraboritanu sodného a kyselina citronová. Před samotnou hydratací byla provedena optimalizace dávky přísad Vicatovým testem na dvou komerčních hlinitanových cementech Secar 71 a Secar 80. Průběh hydratace s vhodnou dávkou přísad byl zkoumán izotermickou kalorimetrií. Hydratační produkty byly zkoumány rentgenovou difrakční analýzou, infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací a elektronovou mikroskopií.

Abstract

This thesis focuses on the effect of admixtures on the hydration time and on the formation of hydration products of calcium aluminate cement and its phases. Three main calcium aluminate phases, CA, CA₂ and C₁₂A₇, were prepared to study using a high temperature sintering method that was optimised to be as fast as possible. The admixtures used were LiCl, NaCl, sodium tetraborate and citric acid. Prior to the actual hydration, the optimization of the admixture dosage was performed by Vicat test on two commercial aluminate cements, Secar 71 and Secar 80. The hydration with the right amount of admixtures was monitored by heat flow calorimetry. Hydration products were investigated by X-ray diffraction analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and electron microscopy.

Klíčová slova

hlinitanový cement, vápenato-hlinité fáze, vysokoteplotní slinovací metoda, hydratace, přísady, izotermická kalorimetrie, XRD, FTIR

Keywords

calcium aluminate cement, calcium aluminate phases, solid state synthesis, hydration, admixtures, heat flow calorimetry, XRD, FTIR

Citace

SKALÍK, Martin. *Vliv přísad na hydrataci vápenato-hlinitých fází* [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-04-21]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/155942>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jan Koplík.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracoval samostatně s využitím informačních zdrojů, které jsou citovány. Diplomová práce je svým obsahem majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům pouze se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....
Skalík Martin

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce Ing. Janu Koplíkovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, rady a čas, který mi věnoval. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za změření nespočtu vzorků na XRD, panu Ing. Jiřímu Švecovi, Ph.D. za zaškolení na FTIR a panu Ing. Radoslavovi Novotnému, Ph.D. za měření na izotermickém kalorimetru.

Obsah

Úvod.....	7
1 Cíle práce.....	8
2 Teoretická část.....	9
2.1 Hlinitanový cement	9
2.1.1 Výroba hlinitanového cementu	10
2.1.2 Hydratace hlinitanového cementu.....	11
2.1.3 Konverze hlinitanového cementu.....	13
2.2 Binární systém CaO/Al ₂ O ₃	14
2.3 Metody příprav vápenato-hlinitých fází.....	15
2.3.1 Metoda vysokoteplotní slinování	16
2.4 Monokalcium aluminát (CA)	17
2.4.1 Hydratace monokalcium aluminátu.....	18
2.5 Kalcium dialuminát (CA ₂)	19
2.5.1 Hydratace kalcium dialuminátu.....	19
2.6 Dodekakalcium heptaaluminát (C ₁₂ A ₇).....	20
2.6.1 Hydratace Dodekakalcium heptaaluminátu.....	21
2.7 Přísady a příměsi používané v hlinitanovém cementu	21
2.7.1 Minerální příměsi	22
2.7.2 Plastifikátory	22
2.8 Přísady používané pro ovlivnění hydratace hlinitanového cementu	22
2.8.1 Retardéry rozpouštěcí fáze hydratace hlinitanového cementu.....	23
2.8.2 Urychlovače nukleační fáze hydratace hlinitanového cementu	24
2.8.3 Organické urychlovače.....	25
3 Experimentální část.....	27
3.1 Použité chemikálie a suroviny.....	27
3.1.1 Hlinitanové cementové směsi.....	27
3.2 Ztráta žíháním (ZŽ) vstupních surovin	29
3.3 Příprava hlinitanových fází vysokoteplotní slinovací metodou	29
3.4 Předúprava připravených fází.....	31
3.5 Optimalizace dávkování jednotlivých přísad Vicatovým testem.....	31
3.6 Hydratace s přísadami a zastavení hydratace	32
3.7 Analytické metody	33

3.7.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	33
3.7.2	Izotermická kalorimetrie	34
3.7.3	Laserová difrakce	34
3.7.4	FTIR	35
3.7.5	SEM.....	36
4	Výsledky a diskuze.....	37
4.1	Příprava hlinitanových fází	37
4.2	Optimalizace hydratace připravených fází Vicatovým testem.....	38
4.3	Izotermická kalorimetrie	40
4.3.1	Kalorimetrické křivky Secaru 71 s přidavkem 0,01 hm. % přísad	40
4.3.2	Kalorimetrické křivky CA s přidavkem 0,01 hm. % přísad.....	42
4.3.3	Kalorimetrické křivky CA ₂ s přidavkem 0,01 hm. % přísad.....	43
4.3.4	Kalorimetrické křivky C ₁₂ A ₇ s přidavkem 0,01 hm. % přísad.....	44
4.3.5	Kalorimetrické křivky Secaru 80 s přidavkem 0,01 hm. % přísad	45
4.4	XRD analýza hydratačních produktů	46
4.4.1	Difraktogramy Secaru 71 s přidavkem 0,01 hm. % přísad	47
4.4.2	Difraktogramy CA s přidavkem 0,01 hm. % přísad.....	48
4.4.3	Difraktogramy CA ₂ s přidavkem 0,01 hm. % přísad	48
4.4.4	Difraktogramy C ₁₂ A ₇ s přidavkem 0,01 hm. % přísad.....	49
4.4.5	Difraktogramy Secaru 80 s přidavkem 0,01 hm. % přísad	50
4.5	FTIR analýza hydratačních produktů	51
4.6	SEM analýza hydratačních produktů	54
5	Závěr.....	57
6	Seznam použité literatury	59
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	67
8	Přílohy	68

Úvod

Hlinitanový cement je důležité anorganické pojivo používané v různých průmyslech díky svým unikátním vlastnostem. Skládá se převážně z vápenato-hlinitých fází, které jsou mimo jiné přítomny i v portlandském cementu, ale v menším množství. Tyto fáze jsou hlavní hydraulickou složkou hlinitanového cementu a určují jeho vlastnosti. Jejich hydratace je snadno popsatelná, jelikož mají pouze čtyři hlavní hydratační produkty, v porovnání s portlandským cementem, u kterého vzniká CSH gel, který se může vyskytovat ve formě různých struktur, což ovlivňuje jeho konečné vlastnosti. U hydratace hlinitanového cementu je však třeba dávat pozor na podmínky hydratace jako je vodní součinitel, pH, velikost hydratujících částic, teplota a přídavek přísad, jelikož konečné vlastnosti a hydratační produkty výrazně závisí na těchto podmínkách.

Používání přísad k úpravě vlastností cementových materiálů je běžnou praxí. Hlavní motivací je výroba materiálu se specifickým použitím, kde by se běžný cementový materiál nedal použít. V případě portlandského cementu bylo vedeno spoustu výzkumů týkající se přídavků přísad a jejich vliv na hydrataci, ale v případě hlinitanového cementu nikoliv. I přes rozdílnost v jejich hydrataci bylo často předpokládáno, že přísada urychlující hydrataci portlandského cementu bude mít stejný efekt na hydrataci hlinitanového cementu. Nicméně byly zaznamenány případy, kdy přísada působila jako urychlovač, tak i jako retardér v závislosti na velikosti dávky přísady, což vedlo k různým výsledkům v této problematice. Z toho důvodu pro lepší pochopení této problematiky byly v této práci zkoumány jednotlivé vápenato-hlinité fáze a vliv přídavku přísad na jejich hydrataci a hydratační produkty.

Prvním krokem této práce bylo připravit čisté CA, CA₂ a C₁₂A₇ fáze, které se vyskytují v hlinitanovém cementu. Jejich příprava musela být optimalizovaná, tak aby byla co nejrychlejší, kvůli jejich velké spotřebě při hydratačních pokusech. Dále byla provedena optimalizace dávky přísad na hlinitanových cementech Secar 71 a Secar 80 Vicatovým testem za účelem zjištění, jestli se chování přísad liší od literatury. S optimální dávkou přísad byla stanovena doba a průběh hydratace vápenato-hlinitých fází a hlinitanových cementů pomocí izotermické kalorimetrie. Poté mohla být provedena samotná hydratace s přísadami po dobu zjištěnou z izotermické kalorimetrie. Nakonec byly zkoumány hydratační produkty, hlavně jejich přítomnost a zastoupení, pomocí XRD, FTIR a SEM analýz.

1 Cíle práce

Tato diplomová práce má šest hlavních cílů:

- 1) Vypracovat literární rešerši zaměřenou na tři vápenato-hlinité fáze – CA, CA2, C12A7 a jejich hydrataci a na vliv jednotlivých látek na hydrataci hlinitanového cementu.
- 2) Připravit čisté vápenato-hlinité fáze.
- 3) Optimalizovat dávkování jednotlivých přísad.
- 4) Sledovat průběh hydratace pomocí izotermické kalorimetrie.
- 5) Charakterizovat hydratační produkty pomocí vhodných analytických metod.
- 6) Srovnat výsledky s výsledky co vyšli u komerčního hlinitanového cementu.

2 Teoretická část

2.1 Hlinitanový cement

Hlinitanové cementy, též známé jako vápenato hlinitanové cementy z anglického Calcium Aluminate Cements (CAC), se vyrábějí kombinací vápence nebo vápna s bauxitem nebo jinými hlinitanovými materiály s nízkým obsahem SiO_2 . Tyto cementy mají řadu pozitivních vlastností, jako například rychlý vývoj pevností, vynikající odolnost vůči síranům a různým chemickým látkám, vynikající žárovzdomost díky velkému množství Al_2O_3 , odolnost vůči nárazům, otěrům a mrazu. CAC se používají s příměsí i bez příměsí, jako příměs se používá portlandský cement, sádra nebo hašené vápno, čímž vzniká rychle tuhnoucí směs dobrá pro aplikace jako jsou opravy prasklin v podlaze, vyrovnávání podlah, lepidla na dlaždice a spárovací hmoty. I bez příměsí CAC hydratují poměrně rychle, jelikož již během jednoho dne uvolňují 80 % hydratačního tepla a mohou tedy být aplikovány i při nízkých teplotách. Naopak CAC může být používán jako příměs např. do portlandského cementu, čímž vzniká mrazuvzdorný cement, také se používá jako složka v expanzivních a macro-defect free (MDF) cementů. Vzhledem ke své odolnosti vůči síranům je často používán při stavbě mostů nebo jiných konstrukcí ve styku s vodou, používají se ale směsi CAC s portlandským cementem, které mají objemovou hmotnost 400 kg/m^3 a vodní součinitel nesmí překročit hodnotu 0,4. Takhle připravený beton dokáže kompenzovat konverzi CAC. [1, 2, 3, 4]

Z tabulky 1, ve které je uvedeno typické chemické složení komerčních CAC, vyplývá, že nízko hlinité CAC jsou vyráběny slinováním méně čistých bauxitů a vápenců, což má vliv na jejich vlastnosti, a tedy i na jejich použití. Přítomnost nečistot ve výchozích surovinách způsobuje vznik 8 až 9 fází, mezi které patří tři hlavní alumináty vyskytující se v každém hlinitanovém cementu, tedy monokalciium aluminát (CA), kalcium dialuminát (CA_2), dodekakalcium heptaaluminát (C_{12}A_7), ale také kalcium hexaaluminát (CA_6), gehlenit (C_2AS), spinel a belit. Je jasné, že mají poměrně komplexní fázové složení, a jsou i méně reaktivní, kvůli přítomnosti inertních složek s vodou, což jsou gehlenit a CA_6 . Středně hlinité CAC se vyrábí pomocí čistého přírodního vápence a bauxitu, takže se v nich kromě typických fází jako CA, CA_2 a C_{12}A_7 může vyskytovat i gehlenit. Pro výrobu vysoce hlinitých CAC je už potřeba kalcinovaný Al_2O_3 a CaO a jsou používány zejména jako žárobetony. Díky velké čistotě vstupních surovin mají vysoce hlinité CAC většinou 3 fáze: CA, CA_2 a C_{12}A_7 , kde s rostoucím poměrem Al_2O_3 roste přítomnost CA_2 fáze, jak bude znázorněno na binárním systému CaO/ Al_2O_3 . [2, 5]

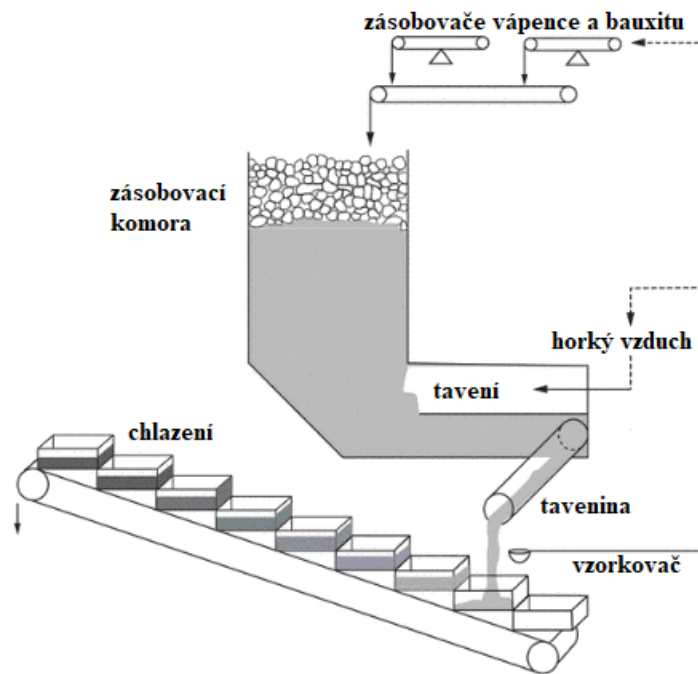
Tabulka 1: Chemické složení komerčně vyráběných CAC v hmotnostních procentech [1].

Typ CAC	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃ +FeO	FeO	SiO ₂	TiO ₂	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	SO ₃
Nízko hlinitý	38-40	37-39	15-18	3-6	3-5	2-4	<1,5	<0,4	<0,2
Nízko hlinitý a nízko železitý	50-55	36-38	<2	<1	4-6	~2	~1	<0,4	<0,2
Středně hlinitý	69-72	27-29	<0,3	<0,2	<0,8	<0,1	<0,3	<0,5	<0,3
Vysoce hlinitý	79-82	17-20	<0,25	<0,2	<0,4	<0,1	<0,2	<0,7	<0,2

2.1.1 Výroba hlinitanového cementu

Jak již bylo zmíněno pro výrobu hlinitanového cementu je potřeba bauxit a vápenec. Oba minerály se v přírodě vyskytují často a jsou potřeba v mnoha dalších průmyslových odvětvích, takže se komerčně těží. Problém je však s vápencem, který bývá znečištěn křemíkovými sloučeninami, které pro výrobu CAC by neměly překročit hodnotu 6 hm. %. Pokud bauxit obsahuje železné sloučeniny, potom CAC z takového bauxitu má různé barvy od žluto-hnědé až po černou, nejčastěji jsou však šedé. Pro výrobu bílého CAC se používá čistý bauxit a vápenec.

Při výrobě CAC se používají různé metody, přičemž rozhodující je především obsah oxidu hlinitého. Slínky obsahující až 60 % Al₂O₃ byly původně vyráběny úplným tavením ve vodou chlazených vertikálních pecích, které se podobaly vysokým pecím, ale byly mnohem menší. Pro výrobu standardních tříd byl tento typ pece nahrazen rozšířenější reverberační pecí, ve které se stále vsázka vápence a bauxitu taví, ale liší se tím, že palivo není součástí vsázky, avšak je spalováno ve vedlejší komoře a vsázka je tavena horkým vzduchem z této komory, jak je znázorněno na obrázku 1.



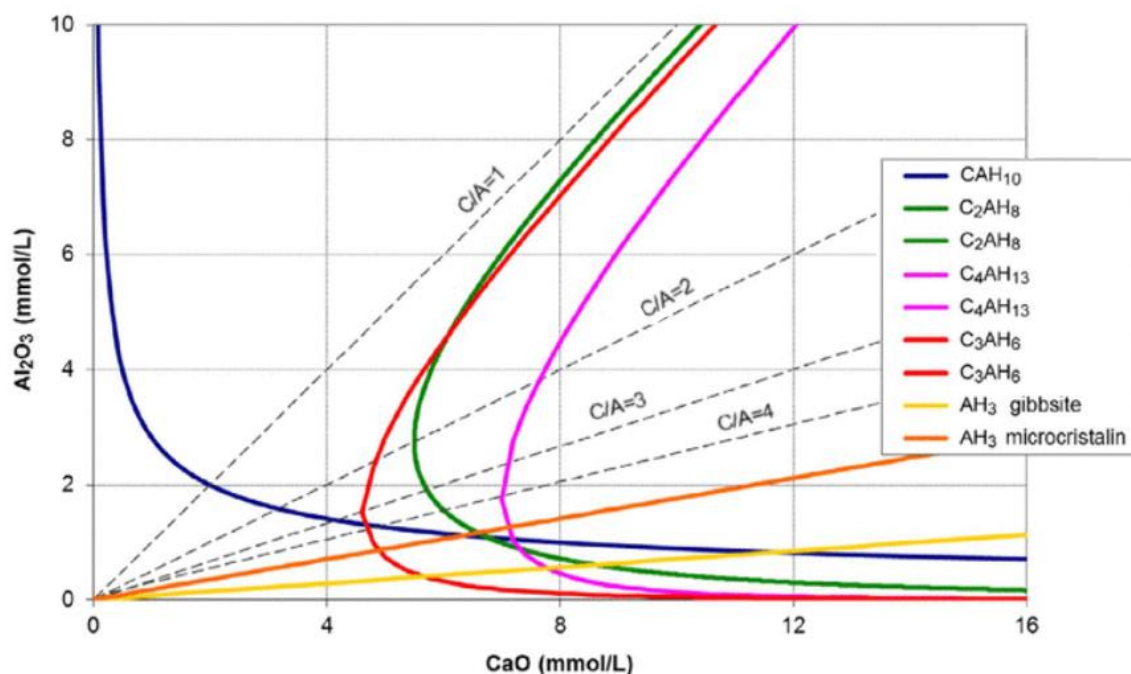
Obrázek 1: Reverberační pec pro výrobu hlinitanového cementu [5].

V horní části zásobovací komory dochází ke kalcinaci vápence a v místech, kde je přiváděn horký vzduch, dochází k tavení vsázky. Teplota taveniny se nejčastěji pohybuje okolo 1450 až 1550 °C. Roztavený slínek je kontinuálně odváděn na chladicích pásech. Dále se používají i obloukové elektrické pece, které jsou ale méně žádoucí, jelikož nejsou kontinuální a mají tedy menší produkci. Zchlazený slínek je dále pomlet v kulovém mlýně.

Pro výrobu slínek obsahujících nad 60 % Al_2O_3 se používají rotační pece. Princip je stejný jako u výroby portlandského cementu, jediný rozdíl je v tom, že rotační pece pro CAC jsou mnohem menší kvůli malé poptávce po CAC oproti PC. [1, 5]

2.1.2 Hydratace hlinitanového cementu

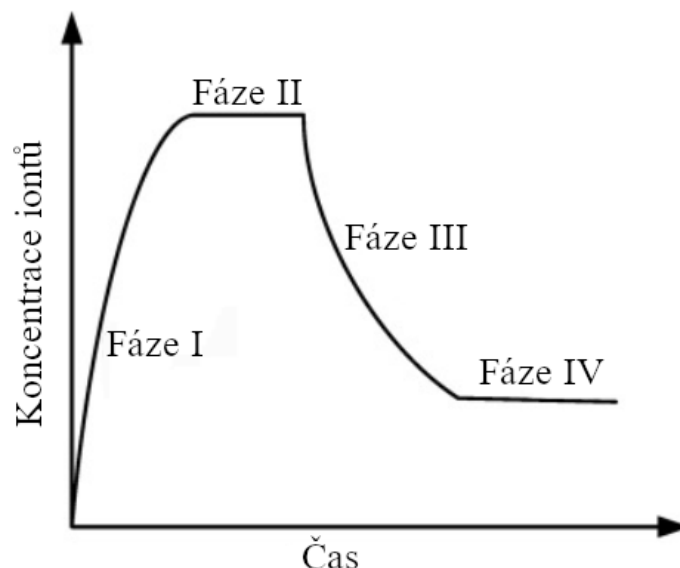
Hydratace hlinitanového cementu probíhá tzv. přes roztok, takže začíná rozpouštěním CAC slínku ve vodě. Koncentrace Ca^{2+} a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ iontů roste dokud nedojde k úplnému nasycení roztoku těmito ionty. Po nasycení roztoku dojde k vysrážení krystalických hydratačních produktů: CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 a AH_3 . Různé podmínky ovlivňují majoritní zastoupení hydrátu v produktu po 24hodinové hydrataci. Nejdůležitější však jsou teplota a poměr $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve slínku. Na obrázku 2 jsou zobrazeny křivky rozpustnosti hydrátů při 20 °C.



Obrázek 2: Křivky rozpustnosti hydrátů při 20 °C, přerušované přímky zobrazují různé poměry C/A ($\text{Ca}^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_4^-$) [5].

Na začátku rozpouštění slínku ve vodě se poměr C/A ($\text{Ca}^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_4^-$) pohybuje okolo přímky C/A=1. První křivkou, která tato přímka protne, je křivka rozpustnosti CAH_{10} , jenže nukleace této fáze je obtížná kvůli spojování AlO_4^- tetraedrů, takže koncentrace Ca^{2+} a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ se po delší dobu nemění. To vysvětluje, proč CAC skládající se převážně z CA fáze mají poměrně dlouhou dobu tuhnutí a to 6 až 12 hodin. Přítomnost C_{12}A_7 ve slínku zvyšuje C/A poměr, a tak je tento poměr spíše roven 2. Na obrázku 2 přímka C/A=2 již protíná i rozpustnosti C_3AH_6 a C_2AH_8 . Nukleace C_3AH_6 je také poměrně obtížná. Nukleace C_2AH_8 je v porovnání s prvními dvěmi jednoduchá díky své vrstevnaté struktuře. To znamená, že k zatuhnutí dochází dříve a v případě velkého množství C_{12}A_7 ve slínku i během několika minut. Při nízkých teplotách vzniká tedy hlavně CAH_{10} . Zvyšováním teploty hydratace se posouvají křivky rozpustnosti doleva, čímž současně s CAH_{10} bude vznikat i C_2AH_8 . Při teplotách nad 60 °C bude přímo hydratovat C_3AH_6 .

V předešlém odstavci byl popsán vliv poměru C/A iontů na hydrataci, je však důležité si uvědomit, že koncentrace těchto iontů v roztoku se v průběhu hydratace mění, pak hydratace CAC může být popsána ve čtyřech fázích, jak ukazuje obrázek 3.



Obrázek 3: Konecetrace Ca^{2+} a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ při hydrataci CAC v závislosti na čase [6].

V první fázi dochází k rozpouštění iontů ve vodě a je to tedy řídicím faktorem této fáze, kdybychom tedy chtěli nějak ovlivnit tuto fázi hydratace, měli bychom se zaměřit na rozpouštění iontů, např. vytvořením nerozpustné vrstvy na povrchu slínku. Jakmile dojde k přesycení roztoku ionty, začíná druhá fáze. Během této doby je koncentrace iontů v roztoku stabilní, což zvyšuje mezimolekulární interakce. Reakcí dvou a více iontů mohou vznikat zárodky krystalických hydrátů. Tyto zárodky ale musí dosáhnout kritické velikosti, jinak se opětovně rozpustí. Pokud se ovlivní rozpouštěcí podmínky vzniklých hydrátů, může být tato fáze inhibována. Po dosažení kritické velikosti zárodků hydrátů přechází hydratační mechanismus do fáze III. Řídicím faktorem třetí fáze je precipitace hydrátů z roztoku. Koncentrace iontů klesá, protože precipitace hydrátů je mnohonásobně rychlejší než rychlost rozpouštění slínku. Struktura, která vznikla z precipitace ve třetí fázi, dále zhoršuje mezimolekulární interakce a rychlost rozpouštění slínku se začíná rovnat rychlosti precipitace. Celý systém začíná být řízen difúzí a může trvat několik dní, koncentrace iontů v roztoku klesá, dokud se nerozpustí celý slínek. [5, 6]

2.1.3 Konverze hlinitanového cementu

Jak předtím bylo uvedeno, CAC s vodou reaguje za vzniku čtyř hlavních hydrátů: CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 a AH_3 , který může být i v podobě semikrystalického gelu. Pomocí termodynamiky můžeme odhadnout, které fáze budou preferovaně vznikat. Jestliže existuje systém s vícero fázemi, tak tyto fáze spolu budou reagovat a rekombinovat se tak, aby daly nový systém těchto fází s co nejnižší celkovou energií, tedy vzniknou stabilní fáze, které se už nemění. Někdy je však poměrně obtížné, aby se stabilní fáze vytvořily okamžitě, a to kvůli

přeskupení iontů, ke kterému musí dojít (nukleace). V takovém případě ochotně vznikají metastabilní fáze, které mají počáteční energii menší než stabilní fáze, ale jejich celková konečná energie je větší. Takový systém se nadále mění, dokud nedosáhne nejmenší celkové energie.

Když toto aplikujeme na hlinitanový cement zjistíme, že CAH_{10} a C_2AH_8 jsou metastabilní fáze, které se postupem času, klidně až 10 let, konvertují na stabilní fázi C_3AH_6 . Problémem této konverze je ten, že metastabilní hydráty mají hexagonální strukturu a stabilní hydrát má kubickou strukturu, takže s jejich konverzí dochází k objemovým změnám, což potvrzuje hustota C_3AH_6 , která je $2,53 \text{ g/m}^3$ a hustoty CAH_{10} a C_2AH_8 jsou $1,72$ a $1,91 \text{ g/m}^3$. Je tedy zřejmé, že s konverzí vzniká pórovitá struktura, se kterou je spojeno zhoršení mechanických vlastností. Při konverzi vzniká jako vedlejší produkt voda, která může reagovat s nezreagovaným slínkem, a tak ihned nedojde k velkému poklesu mechanických vlastností, avšak po určité době stejně klesnou na minimum.

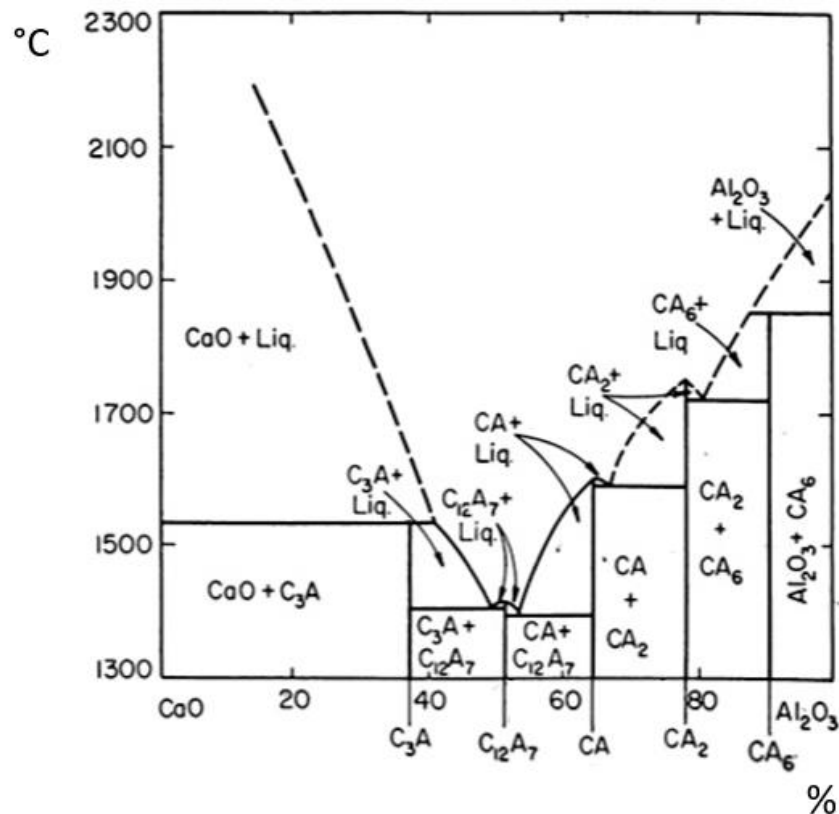
Negativním efektem konverze se dá zabránit hydratací CAC při vysokých teplotách alespoň nad $60 \text{ }^\circ\text{C}$, kde vzniklé metastabilní fáze konvertují na stabilní fázi již během 24 hodin, díky čemuž nedojde k takovému poklesu mechanických vlastností. Dalším způsobem, jak lze konverzi minimalizovat, je použitím vhodného vodního součinitele, kde vodní součinitel má velký vliv nejen na pevnosti, obdobně jako u PC, ale i na konverzi. Odhaduje se, že s rostoucím vodním součinitelem roste negativní efekt konverze. Proto pro používání hlinitanových cementu ve stavebnictví je doporučován maximální vodní součinitel 0,4.

Přestože se o konverzi hlinitanového cementu vědělo hned od jeho vzniku, tak byl na začátku 20. století používán jako konstrukční materiál díky jeho rychlému nárůstu pevností, což snižovalo dobu výstavby. První problémy s CAC byly zaznamenány ve Velké Británii v roce 1957, kde v rafinérii Jarrow konverze CAC způsobila vážné poškození průmyslových pecí. Později se CAC začaly používat i v nosných konstrukcích, což vedlo k větším katastrofám, jako např. kolaps školy pro dívky Camden Londýn 1973, kolaps budovy Bennett na kampusu univerzity Leicester 1973, kolaps výrobní haly a třípatrové budovy v podniku Mesit v Úherském Hradišti 1984 a mnoho dalších budov. Z tohoto důvodu byla zavedena omezení o používání hlinitanového cementu jako nosného konstrukčního materiálu. [2, 7, 8, 9]

2.2 Binární systém $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Pomocí binárního systému $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ viz obrázek 4, lze odvodit, jaký vliv má poměr $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a teplota při slinování na tvorbu jednotlivých binárních fází. V binární soustavě

CaO/Al₂O₃ bylo nalezeno 5 binárních fází: CA, CA₂, C₁₂A₇, C₃A, CA₆. Binární fázový diagram na obrázku 4 ukazuje, jak teplota tání klesá s přidávkem Al₂O₃ do vzniku prvního eutektika mezi taveninou C₃A + tavenina a C₁₂A₇ + tavenina při 1395 °C a následně opět roste s dalším přidávkem Al₂O₃ od druhého eutektika mezi C₁₂A₇ + tavenina a CA + tavenina při 1400 °C až po teplotu 2050 °C čistého Al₂O₃. V CAC se nachází hlavně CA₂, C₁₂A₇ a CA, který je z nich nejdůležitější, tyto binární fáze budou dále rozvedeny v následujících kapitolách. [5, 10]



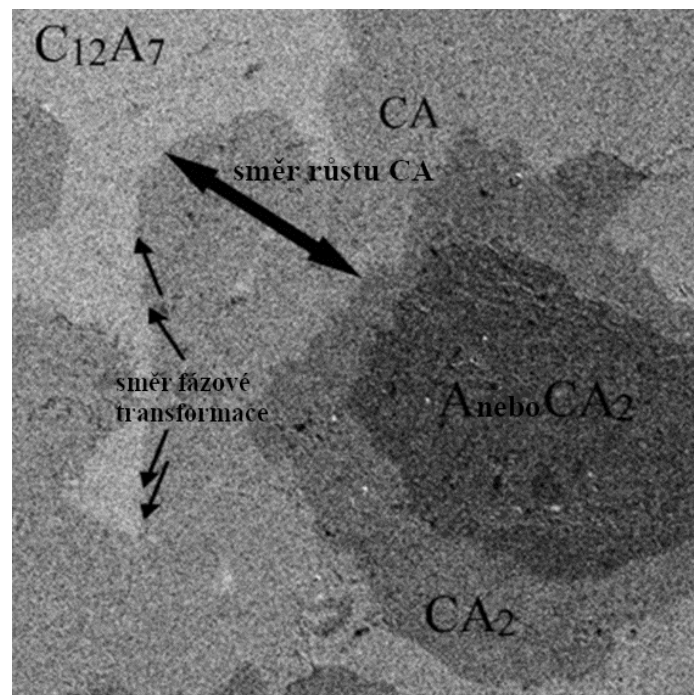
Obrázek 4: Binární fázový diagram CaO/Al₂O₃ [11].

2.3 Metody příprav vápenato-hlinitých fází

Jednotlivé fáze slínku hlinitanového cementu se nedají lehce oddělit a byly tak vyvinuty metody přípravy jednotlivých fází s vysokou čistotou. Každá metoda se liší, ať už komplexností přípravy nebo čistotou připravené fáze. Mezi tyto metody patří samopropagační vysokoteplotní syntéza, sprejové sušení, mechanochemická aktivace prekurzorů, Pechiniho proces, metoda sol-gel a vysokoteplotní slinování. Jelikož se pro přípravu vápenato-hlinitých fází v této práci použila jenom metoda vysokoteplotní slinování, tak byla jako jediná podrobně popsána v další kapitole.

2.3.1 Metoda vysokoteplotní slinování

Vysokoteplotní slinování jednotlivých fází hlinitanového cementu používá čistý Al_2O_3 a CaO ve správném stechiometrickém poměru závislé na konečné fázi. CaO může být nahrazeno čistým CaCO_3 , ale pak má tato metoda o krok navíc, kde se musí CaCO_3 kalcinovat při teplotách okolo $900\text{ }^\circ\text{C}$. Slinování probíhá při teplotách 1300 až $1500\text{ }^\circ\text{C}$ a bývá často dlouhé až 40 hodin. Metoda je poněkud delší než ostatní zmiňované metody, protože požadovaná fáze vzniká přes jednotlivé mezikroky. V průběhu slinování nereaguje přímo CaO s Al_2O_3 za vzniku požadované fáze, ale nejdříve vznikají fáze bohaté na vápno jako jsou C_3A a C_5A_3 . Tyto fáze bohaté na vápník obklopují zrna Al_2O_3 a vápenaté ionty z těchto fází „prorůstají“ dovnitř Al_2O_3 za vzniku CA_2 jak jde vidět na obrázku 5.



Obrázek 5: Snímek byl pořízený elektronovým mikroskopem pomocí zpětně odražených elektronů a představuje tvorbu CA fáze [12].

Nakonec dojde k ustanovení rovnováhy a konečná fáze je určena stechiometrickým poměrem $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Vyplývá z toho to, že celý proces je řízen difúzí a může být urychlen teplotou.

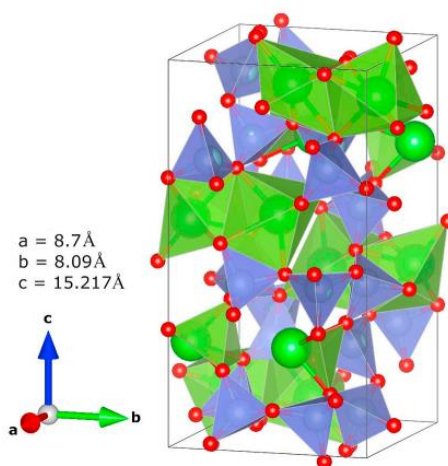
Dalším způsobem, jak může být tato metoda urychlena, je dobrou homogenizací a jemným mletím. Také se používá více stupňové slinování, kde intervaly slinování jsou kratší a mezi každým slinováním je směs reaktantů jemně pomleta. Malé zrna zajistí více mezifázových povrchů, a tedy urychlí difúzi a homogenizace zase zkrátí „cestování“ iontů, tak aby se potkaly a proběhla reakce. Další možností je vypalování vzorků ve formě slisovaných tabletek, kde stlačením vstupních surovin do tabletek se zvýší difúzní plocha, čímž je difúze urychlena. Navíc je potřeba zdůraznit, že difúze v tomto případě probíhá v pevné fázi, jelikož teploty

vysokoteplotního slinování nejsou vyšší jak teploty tání jednotlivých vstupních surovin, a tedy jakékoli urychlení této difúze je poměrně efektivní.

Fáze připravené touto metodou jsou často aglomerované, mají nepravidelný tvar a velikost částic a mohou obsahovat i nechtěné fáze. Naopak výhodou této metody oproti jiným je, že se pomocí ní dá připravit větší množství čisté fáze najednou. [12, 13, 14, 15]

2.4 Monokalciium aluminát (CA)

Monokalciium aluminát patří mezi hlavní fáze hlinitanového cementu a je hlavním zdrojem hydratačního tepla u hlinitanových cementů, a také i hlavním nosičem pevností. CA je monoklinická fáze s pseudohexagonální strukturou. Patří do prostorové grupy $P2_1/n$, $Z=12$ a s hustotou $2,945 \text{ g/cm}^3$. Struktura CA se vyznačuje nekonečnou trojrozměrnou kostrou AlO_4^- tetraedrů, která je propojená v rozích těchto tetraedrů. Tetraedrová síť může být narušená velkými Ca^{2+} ionty, kde část atomů vápníku tvoří nepravidelný koordinační polyedr s kyslíkem. Některé ionty Al^{3+} mohou být částečně nahrazeny ionty Fe^{3+} . V optickém mikroskopu se CA jeví jako nepravidelná bezbarvá zrna. Na obrázku 6 je zobrazena struktura CA. [16]



Obrázek 6: Struktura CA, kde zelené, modré a červené kuličky představují atomy Ca, Al a O. Okolo modrých kuliček jsou vyznačeny AlO_4^- tetraedry a okolo zelených CaO_6 oktaedry [17].

Samotný monokalciium aluminát je poměrně důležitým žárovzdorným materiálem, v dnešní době se tak používá zejména v odlévacích nádobách v ocelářském průmyslu. Dále se používá ve vysokopevnostních a vysoko odolných keramických polymerních kompozitech. Také bylo zjištěno, že některé amorfni kompozice CA jsou fotosenzitivní a byly tedy vhodnými kandidáty pro výrobu optických zařízení pro uchovávání dat jako jsou např. pevné disky (HDD) v elektronických zařízeních, dokud nebyly nahrazeny solid state drive disky (SSD). I nadále se však používají v optických vláknech díky jejich dobrému infračervenému (IR) přenosu. A nakonec bylo prokázáno, že CA má bioaktivní vlastnosti a materiály na bázi CA byly

zkoumány jako bioaktivní dentální materiály. Pro většinu těchto použití je však potřeba relativně čistý CA, který se nejčastěji ve velkém připravuje slinováním CaO a Al₂O₃. [18, 19]

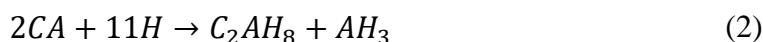
2.4.1 Hydratace monokalcium aluminátu

Monokalcium aluminát s vodou reaguje za vzniku hlavně čtyř hydrátů: CAH₁₀, C₂AH₈, C₃AH₆ a AH₃. Mechanismus hydratace monokalcium aluminátu probíhá tzv. přes roztok, kdy se rozpouští bezvodý CA a následně se vysráží hydráty z roztoku, jinak řečeno dojde k precipitaci hydrátů v roztoku. Hydratace CA se může dělit do tří fází: rozpouštění, nukleaci a precipitaci. Hydratace je zahájena hydroxylací povrchu zrn CA, tedy zavádění OH⁻ skupiny do sloučeniny, po níž vzniká na povrchu zrn vrstva Ca[Al(OH₄)₂], která se současně rozpouští a obnovuje čímž poskytuje volné ionty Ca²⁺ a Al(OH)₄⁻. Ve chvíli, kdy dojde k nasycení roztoku volnými ionty Ca²⁺ a Al(OH)₄⁻ dochází k nukleační fázi, také známá jako indukční fáze, ve které zárodky hydrátů nabývají hmotnosti a přesahují tak kritickou velikost. Po překročení kritické velikosti zárodků hydrátů následuje rapidní precipitace hydrátů v celém roztoku. Celá hydratace je dynamický proces mezi rozpouštěním fáze CA a vzniku hydrátů. Pro čistý CA je indukční fáze dlouhá 6 až 12 hodin s hlavním metastabilním hydrátem CAH₁₀.

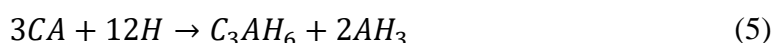
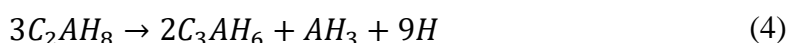
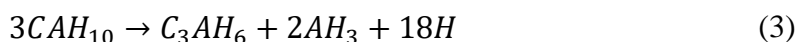
Při hydrataci CA je důležitá hlavně teplota, která ovlivňuje jednak rychlost hydratace, tak hlavně tvorbu hydrátů, kdy při nízkých teplotách okolo 5 °C je produktem hydratace převážně CAH₁₀ jak je popsáno v rovnici 1.



Zvyšováním teploty podporuje vznik C₂AH₈ a AH₃ viz rovnice 2, kde AH₃ může krystalizovat ve formě gibbsitu nebo se vyskytuje jako gelová fáze. Pokud se však hydratace pohybuje maximálně do 20 °C bude i nadále přítomen CAH₁₀.

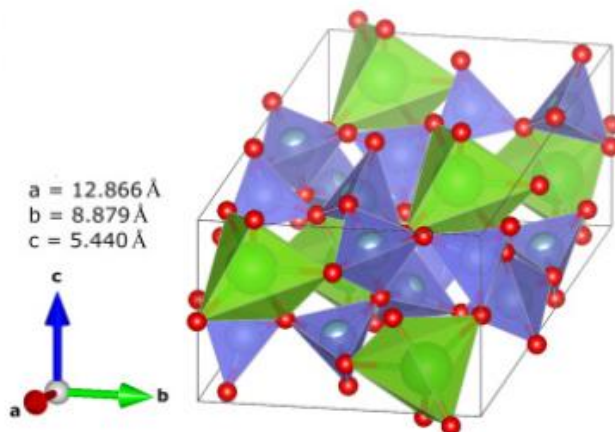


Hydratace CA nad 20 °C dává za hydratační produkt již i stabilní C₃AH₆, a to tak, že velmi ochotně hydratuje metastabilní C₂AH₈ a AH₃ gel, kde C₂AH₈ se za zvýšené teploty konvertuje na C₃AH₆ jak jde vidět v rovnici 3. Stejně tak se konvertuje CAH₁₀ viz rovnice 4, hydratuje ale v menším množství. Při vysokých teplotách okolo 60 °C může C₃AH₆ přímo vznikat z hydratace CA viz rovnice 5. [5, 20]



2.5 Kalcium dialuminát (CA₂)

Kalcium dialuminát je žárovzdorná sloučenina s teplotou tání 1765 °C, vynikající svou velmi nízkou teplotní roztažností. V přírodě se nachází v horninách ale i v meteoritech pod názvem grossit. Má monoklinickou strukturu a patří do prostorové grupy C2/c, Z=4. Hustota CA₂ je velmi podobná CA a to 2,920 g/cm³ a je chemicky více odolný než CA. Na obrázku 7 můžeme sledovat jeho strukturu, která je založena na struktuře tetraedru AlO₄⁻. Na rozdíl od CA je minoritní složkou CAC a samotný má po hydrataci menší pevnosti než CA. [16, 21]

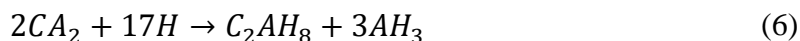


Obrázek 7: Struktura CA₂, kde zelené, modré a červené kuličky představují atomy Ca, Al a O. Okolo modrých kuliček jsou vyznačeny AlO₄⁻ tetraedry a okolo zelených CaO₆ oktaedry [17].

Jak již bylo zdůrazněno CA₂ má velmi nízký teplotní koeficient a používá se tak jako žárovzdorný materiál odolný vůči teplotním šokům. CA₂ díky své monoklinické struktuře obsahuje optimální pórovitost pro cizí ionty, jako Tm³⁺ a Yb³⁺, čímž se mnohonásobně zvýší jeho fosforeskující vlastnosti. Zároveň je více stabilní a jednodušší na přípravu než jiné fosforeskující materiály, a tak nachází uplatnění v elektrickém průmyslu jako materiál pro výrobu modrých LED. V elektrickém průmyslu se CA₂ v následujících letech možná osvědčí i jako baterie, jelikož nedávno bylo prokázáno, že i v náhodně orientovaném polykrystalu CA₂ je poměrně dobrá elektrická vodivost. [22, 23, 24]

2.5.1 Hydratace kalcium dialuminátu

Hydratace kalcium dialuminátu je podobná jako hydratace monokalcium aluminátu, kdy opět dochází k rozpuštění CA₂ a následné precipitaci C₂AH₈ viz rovnice 6. Hydratace může být ovlivněna teplotou, za vzniku jiných hydrátů obdobně jako u CA.

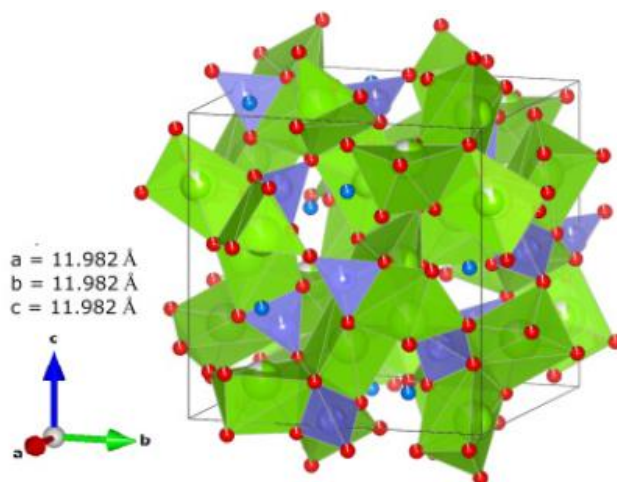


V čem se však tyto dvě fáze liší nejvíce, je v rychlosti hydratace a v tepelném toku, který se v průběhu hydratace uvolní. CA₂ je poměrně špatně rozpustný ve vodě, takže jeho rozpouštění

a následná precipitace hydrátů může trvat až několik dní. Nejlepší je tedy kombinace CA a CA₂, kdy počáteční reakce probíhá díky CA, a jakmile zreaguje většina CA začíná hydratovat CA₂, což způsobuje dlouhodobé vytvrzování, podobně jako belit u portlandského cementu. [25, 26]

2.6 Dodekalcium heptaaluminát (C₁₂A₇)

Dodekalcium heptaaluminát se vzácně vyskytuje v přírodě jako průhledný a bezbarvý minerál též známý jako mayenit. Jeho chemický vzorec je 12CaO·7Al₂O₃ zkráceně C₁₂A₇. Mayenit je jedna ze složek vysoko hlinitého CAC, která se nejvíce kontroluje, protože hydratuje ještě rychleji než monokalcium aluminát. Patří do prostorové grupy I₄3d s hustotou 2,85 g/cm³. Krystalová struktura této sloučeniny je tvořena ionty Ca²⁺ s nepravidelnou šestinásobnou koordinací s kyslíkem viz obrázek 8. Dále se v ní nachází tetraedry AlO₄⁻, které sdílí kyslíky navázané na vápenaté ionty.



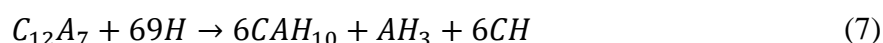
Obrázek 8: Struktura C₁₂A₇, kde zelené, modré a červené kuličky představují atomy Ca, Al a O. Okolo modrých kuliček jsou vyznačeny AlO₄⁻ tetraedry a okolo zelených CaO₆ oktaedry [17].

Strukturu mayenitu si lze jednoduše představit i jako strukturu skládající se ze dvanácti nano sítí, kde dvě z těchto dvanácti sítí obsahují kyslíkové anionty O²⁻, které tak vyrovnávají celkový náboj této struktury. Tyto anionty jsou v těchto nano klecích poněkud volně vázány a poměrně pohyblivé. Co je však nejvíce zajímavé je to, že tyto anionty jdou lehce vyjmout a nahradit jinými anionty nebo dokonce elektrony. Pokud jsou nahrazeny elektrony začíná se jinak elektricky nevodivý mayenit chovat jako elektricky vodivá elektrida (sloučenina, kde anion je elektron) s polovodičovými vlastnostmi nebo dokonce skoro i jako kovový vodič podle množství nahrazených aniontů. Mayenit upravený na elektridu se používá jako termionický emitor elektronů.

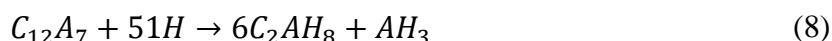
Jelikož je to jedna z mála sloučenin, co se vyznačuje schopností uzavřít kyslíkové anionty ve své struktuře, byly zkoumány i případy, kde anionty kyslíku nebyly nahrazeny. V takovém případě se mayenit choval jako účinný oxidační katalyzátor. Nejslibnější vlastností mayenitu jako oxidační katalyzátor je ta, že anionty kyslíku mohou migrovat mezi povrchem a objemem materiálu, což je ovlivněno teplotou. Je tedy možné regulovat reaktivitu mayenitu, popřípadě skladovat anionty kyslíku při nízkých teplotách. Největší využití zatím našel při nahrazování kovových katalyzátorů u organických reakcích. [16, 27, 28, 29]

2.6.1 Hydratace Dodekakalcium heptaaluminátu

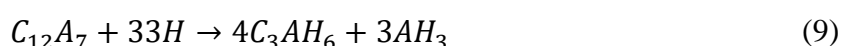
Hydratace $C_{12}A_7$ se vyznačuje hlavně svou rychlostí, kdy po přidání vody do $C_{12}A_7$ prášku dochází k vytvrzení již po několika minutách. Hydratace $C_{12}A_7$ je tedy ještě rychlejší jak hydratace CA. Funguje však na stejném principu, kdy dochází k rozpuštění $C_{12}A_7$ a následné precipitaci hydrátů. Stechiometrie hydratace $C_{12}A_7$ ale upřednostňuje tvorbu C_2AH_8 oproti CAH_{10} . Hydratace $C_{12}A_7$ při teplotě 4 °C má jen malé množství CAH_{10} viz rovnice 7.



Hydratace při teplotě 20 °C se vyznačuje tím, že je pomalejší než ty při 4 °C a při 60 °C, nejspíše způsobeno obtížností nukleace hydrátů při této teplotě. Hlavní hydratačním produktem je C_2AH_8 viz rovnice 8.



Hydratace při teplotě 60 °C má hlavní produkt stabilní kubický C_3AH_6 viz rovnice 9.



Hydratace $C_{12}A_7$ je taky zajímavá v tom, že při všech teplotách vzniká poměrně velké množství amorfního materiálu, což indikuje obtížnou krystalizaci hydrátů. Portlandit (CH) vznikající hydratací při nízkých teplotách reaguje dále s metastabilními hydráty za vzniku stabilního C_3AH_6 . [30]

2.7 Přísady a příměsi používané v hlinitanovém cementu

V dnešní době je téměř nemožné navrhovat cementové směsi bez použití některých chemických přísad, jako jsou urychlovače, zpomalovače, pěnidla a plastifikátory. Velkou nevýhodou hlinitanového cementu je ta, že skoro všechny přísady mají nějaký vliv na jeho hydrataci, i když jejich primární zaměření je třeba zpeňování. Dále se používají i minerální příměsi hlavně pro snížení ceny cementové směsi. Tyto příměsi také ovlivňují hydrataci, avšak aplikace takových cementových směsí nevyžaduje rychlou hydrataci. Hlavní problém minerálních

příměsí je ten, že snižují pevnosti. Přísady a příměsí jsou tedy nezbytnou součástí CAC, jelikož zlepšují a také rozšiřují jejich aplikace. [31, 32]

2.7.1 Minerální příměsí

Jak již bylo řečeno hlavním důvodem, proč se do hlinitanového cementu přidávají minerální přísady je snížení ceny cementové směsi. To ale není jediný pozitivní efekt minerálních přísad. Minerální přísady, vyznačující se pucolánovou nebo hydraulickou aktivitou, jsou schopny snížit konverzi CAC a její negativní účinky. V cementové pastě se z těchto materiálů uvolňuje aktivní oxid křemičitý, který pak reaguje se složkami systému. Při tomto procesu vzniká stabilní fáze C_2ASH_8 a byly pozorovány i další stabilní fáze CASH. Z toho důvodu se jako minerální příměsí používají hlavně popílký (fluidní i vysokoteplotní), struska a křemičitý úlet, který přestože nemá hydraulickou aktivitu má podobný efekt na hlinitanový cement jako popílek. [31, 33, 34, 35]

2.7.2 Plastifikátory

Podobně jako u portlandského cementu, u kterého se plastifikátory používají zejména za účelem snížení vodního součinitele, čímž dochází k vzrůstu konečných pevností cementu, jelikož čím nižší vodní součinitel je, tím vyšší pevnosti má, tak za stejným účelem se používají i u hlinitanového cementu. Avšak odlišnost obou cementů, hlavně v hydratačním mechanismu, znamená, že dobrý plastifikátor pro PC nemusí být dobrý plastifikátor pro CAC. Takovým případem jsou např. melamin-formaldehydové pryskyřice a lignosulfáty. Oba tyto plastifikátory jsou často používané u PC, jenomže při použití s CAC mají skoro nulový efekt na vodní součinitel a snižují pevnosti, protože mění kompozici hydrátů a zvyšují porozitu. Na druhou stranu polykarboxyláty a modifikované polykarboxyláty, také často používané u PC, mají již velký vliv na vodní součinitel i u CAC, snižují porozitu a zvyšují pevnosti. A přesto že ukazují i retardační efekt na hydrataci CAC, jsou u něj často používány. Je tedy jasné, že volba plastifikátoru může mít významný vliv na vlastnosti CAC a je nezbytné prozkoumat jejich vliv na hydrataci a neřídit se jejich vlivem na portlandský cement, který bývá často zavádějící. [32]

2.8 Přísady používané pro ovlivnění hydratace hlinitanového cementu

Přísady hrají klíčovou roli při ovlivňování hydratace hlinitanového cementu. Tyto přísady se strategicky používají k úpravě vlastností CAC, hlavně doby tuhnutí a vývoje pevnosti. Jednou z běžně používaných přísad jsou retardéry, které zpomalují hydrataci, a tedy oddalují počátek tuhnutí CAC, čímž umožňují delší dobu zpracovatelnosti během výstavby. Jako retardéry se

používají glukonát sodný nebo kyselina citronová a její soli, které prodlužují dobu tuhnutí cementu a zároveň fungují i jako plastifikátory, takže zlepšují zpracovatelnost cementu po viskózní stránce. Urychlovače naopak urychlují počátek tuhnutí CAC. Mezi známé a používané urychlovače patří lithné sloučeniny hlavně uhličitan, hydroxid a chlorid. Urychlování hydratace CAC se používá hlavně při betonáži za chladného počasí.

V současné době se používají novější patentované přísady odvozené z polykarboxylátových sloučenin. Disodná sůl kyseliny ethylendiamentetraoctové (EDTA) má silné fluidifikační účinky, a přestože je rovněž retardérem, její účinky jsou méně výrazné než u citrátu sodného. [36, 37]

2.8.1 Retardéry rozpouštěcí fáze hydratace hlinitanového cementu

Rychlost hydratace hlinitanového cementu může být pro některé jeho aplikace negativní vlastnost, proto se hojně používají retardéry hydratace. Nejjednodušeji ovlivnitelnou fází hydratace CAC retardéry je první fáze, tedy rozpouštěcí. Existují dvě teorie, které se navzájem nevyvrací. První je taková, že retardér komplexuje vápenaté ionty hned na povrchu zrn slínku, a tak vytváří nerozpustnou vrstvu na povrchu zrn slínku a zpomaluje další uvolňování iontů do roztoku. Výsledek je takový, že z počátku hydratace je koncentrace iontů v roztoku minimální. Druhá teorie popisuje tuto retardaci trochu jinak a to tak, že se komplexy retardéru vysrážejí uvnitř roztoku ochuzují tak své okolí o vápenaté ionty, čímž v roztoku zbydou jen hlinité ionty, které začnou tvořit AH_3 v gelové podobě okolo zrn slínku, čímž opět dojde k zpomalení uvolňování dalších iontů do roztoku. Výsledkem je tedy opět minimální koncentrace iontů v roztoku z počátku hydratace. Tyto retardéry nemají žádný vliv na konečné složení hydrátů. Nejpoužívanější retardéry tohoto typu jsou kyseliny glukonová a citronová a jejich soli. Dávka těchto retardérů se podle aplikace pohybuje okolo 0,1 až 2 hm. % v závislosti na hmotnosti slínku. [6, 38]

Kyselina boritá a její soli fungují podobně jako kyselina glukonová a citronová, tedy vytváří sloučeniny na povrchu slínku a zpomalují tak další rozpouštění slínku. Podle typu cementu a typu borité soli vznikají různé sloučeniny na povrchu slínku, např. u hlinitanového a portlandského cementu vzniká za použití čisté kyseliny borité komplex $Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$, kterému roste rozpustnost s rostoucím pH, a tak při poklesu pH v průběhu vytvrzování cementu se začíná precipitovat a snižuje tak dlouhodobé pevnosti. Při použití boraxu (dekahydrát tetraboritanu sodného) vzniká na povrchu slínku $NaCaB_5O_6(OH)_6 \cdot 5H_2O$, který je strukturou velmi podobný minerálu ulexit. [39,40]

2.8.2 Urychlovače nukleační fáze hydratace hlinitanového cementu

Nukleační fáze hydratace hlinitanového cementu je nejpomalejší fází celé hydratace, což vysvětluje, proč její urychlení může lehce vést k bleskovému zatuhnutí CAC. Mezi tyto urychlovače patří všechny lithné sloučeniny. Když se zpětně podíváme na hydrataci CAC, tak víme že roztok je v této fázi nasycen vápenatými a hlinitými ionty a dále čeká na tvorbu kritického zárodku. V přítomnosti lithných iontů se začíná tvořit nová tetraedrická fáze ve formě $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Přítomnost tohoto hydrátu podporuje heterogenní nukleaci, a jelikož je přítomna již při rozpouštění dovoluje hydrataci CAC v podstatě přeskočit nukleační fázi a hned začíná precipitace hydrátů.

Je třeba podotknout, že tvorba $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nepodporuje pouze heterogenní nukleaci, ale tím, že pro jeho tvorbu jsou spotřebovávány hlinité ionty tak se mění poměr rozpuštěných iontů v roztoku $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ díky čemuž je termodynamicky upřednostněn hydrát C_2AH_8 oproti CAH_{10} a zároveň vzniká i C_4AH_{13} fáze. Oba tyto hydráty jsou nejdůležitější hydráty pro počáteční pevnosti CAC. Zajímavé je také to, že lithné ionty jsou v průběhu hydratace z $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrátu zaměňovány za Ca^{2+} ionty, tedy ochuzují roztok o vápenaté ionty za vzniku CAH_{10} a C_2AH_8 za současného uvolňování lithných iontů zpět do roztoku, přičemž se znovu tvoří $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jedná se tedy o cyklický proces, díky kterému podpořeno rozpouštění. Tím že lithné ionty ovlivňují jak nukleační fázi, tak konečné složení hydrátů a rozpouštění iontů patří mezi nejúčinnější urychlovače hlinitanového cementu.

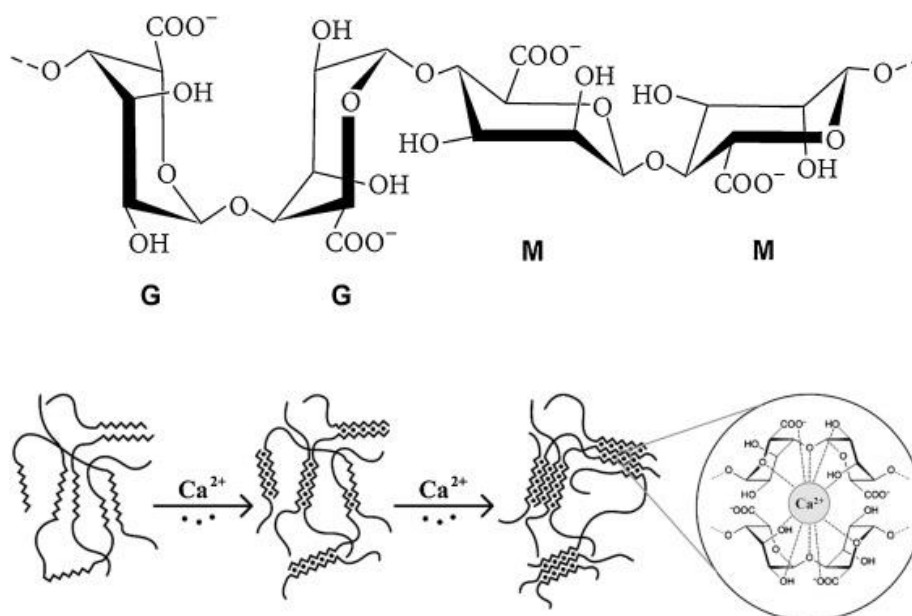
Lithné ionty se dodávají zejména v podobě uhličitanu lithného, který je homogenizován se slínkem CAC při posledním mletí slínku. Aplikovaná dávka se liší podle použití cementu, ale pohybuje se okolo 0,0005 až 0,1 hm. % v závislosti na hmotnosti slínku. Dostupnost lithných solí obecně, a zejména pro stavební aplikace, je však stále problematičtější kvůli vysoké poptávce po lithium-iontových bateriích. Rychle rostoucí trh s mobilními telefony a elektromobily v posledních letech drasticky ovlivnil cenu, a tak se postupně odpouští od používání lithných solí v CAC a zkoumají se náhrady.

Ostatní alkalické kovy fungují obdobně jako lithium s jediným rozdílem. Hydráty, které ostatní alkalické kovy tvoří z počátku hydratace, mají oktaedrickou strukturu, na rozdíl od lithia, které tvoří hydráty převážně s tetraedrickou strukturou. Tetraedrické hydráty lithia precipitují rychleji než oktaedrické hydráty ostatních alkalických kovů, což odpovídá, proč je lithium mnohem silnější urychlovač než třeba sodík, který je hned druhý alkalický kov. Zároveň je u alkalických kovů trend, že s rostoucím protonovým jádrem klesá síla urychlení. Nejčastěji se ostatní alkalické kovy dávají v podobě uhličitanů nebo chloridů. Největší uplatnění však

našel chlorid sodný díky jeho levné ceně a jednoduché aplikaci. Zbylé alkalické kovy se tak často nepoužívají hlavně kvůli jejich ceně a zároveň kvůli minimálnímu efektu urychlení hydratace. U chloridů alkalických kovů jiných, než lithia se může více projevit retardující efekt chloridových aniontů než urychlující efekt kationtů alkalických kovů. Chloridové anionty mohou reagovat s již vzniklými hydráty za vzniku směsi Friedelovy soli s hydrargilitem, která brání kontaktu vody s doposud nezreagovaným slínkem, čímž zpomalí hydrataci. Proto při používání chloridů alkalických kovů jako urychlovače je třeba dbát pozor na dávkování, kde větší dávka může způsobit nechtěnou retardaci. [6, 36, 38, 41, 42, 43]

2.8.3 Organické urychlovače

Mezi organické urychlovače patří soli kyseliny alginové známé jako algináty. Algináty jsou biopolymery, získávané z mořských řas. Obecně jsou algináty nerozpustné sloučeniny, ale potom co se promyjí, rozdrťí, přesuší, pomelou a nakonec se nechávají zreagovat v roztocích NaOH nebo KOH za vzniku sodné/draselné soli kyseliny alginové, která už je rozpustná ve vodě. Jsou složeny z kyseliny mannuronové (M) a guluronové (G), které jsou glykosidicky spojeny vazbami α -1 \rightarrow 4 a β -1 \rightarrow 4 a tvoří lineární kopolymery s průměrnou molekulovou hmotností mezi 10 000 a 600 000. Monomerní jednotky sacharidů (M a G) mohou být spojeny v různých taktických sekvencích, jako jsou MM, GM a GG, což vede k různým sterickým uspořádáním (Obrázek 9, nahoře). Poměr mezi těmito bloky a molekulovou hmotností jsou většinou zodpovědné za vlastnosti (pevnost gelu) vodných roztoků polymeru. Dále je známo, že zejména bloky GG jsou zásadní pro silné komplexační vlastnosti alginátu v přítomnosti dvojmocných kationtů, jako je např. Ca^{2+} . Tento způsob komplexace s Ca^{2+} je díky svému charakteristickému vzhledu obecně označován jako model "egg-box" (obrázek 9, dole).



Obrázek 9: Nahoře: Obecná chemická struktura alginátové molekuly složené z kyseliny guluronové (G) a mannuronové (M); Dole: Komplexace vápenatých iontů molekulami alginátu ("egg-box" model), která vede k tvorbě gelu [41].

Stejně jako jiné polysacharidy algináty komplexují Ca^{2+} ionty, a přesto při nízkých koncentracích v CAC urychlují hydrataci. Nicméně mechanismus tohoto urychlujícího efektu není zcela objasněn. První předpoklad byl takový, že komplexace Ca^{2+} iontů podporuje rozpouštění Al^{3+} iontů obdobně jako u lithných sloučenin, které podporují rozpustnost Ca^{2+} iontů. Avšak aby tento předpoklad platil musel by se urychlovací účinek zvyšovat s rostoucí koncentrací alginátů obdobně jako u lithných sloučenin, a jelikož urychlovací účinek alginátů dosahuje maxima při 0,1 hm. % v závislosti na hmotnosti slínku byl tento předpoklad vyloučen. Zároveň algináty zvyšují viskozitu cementové pasty a je tak potřeba přidavku superplastifikátoru, které mají zase retardační účinky, ale při vhodném dávkování nakonec dojde k urychlení hydratace. [41, 44]

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie a suroviny

V tabulce 2 jsou uvedeny všechny použité chemikálie, jak pro přípravu jednotlivých čistých hlinitanových fází, tak přísady používané jako retardéry nebo urychlovače při hydrataci.

Tabulka 2: Použité chemikálie.

Název	Výrobce	Vzorec	Molekulová hmotnost (g/mol)
Oxid hlinitý NABALOX NO 625-30	Nabaltec GmbH	Al_2O_3	101,96
Uhličitan vápenatý, p. a.	Lachner, s. r. o.	CaCO_3	100,09
Chlorid lithný bezvodý p. a.	Penta s. r. o.	LiCl	42,39
Chlorid sodný p. a.	Penta s. r. o.	NaCl	58,44
Kyselina citronová bezvodá p. a.	Penta s. r. o.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,13
Tetraboritan sodný dekahydrát p. a.	Lachema, a. s.	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381,37

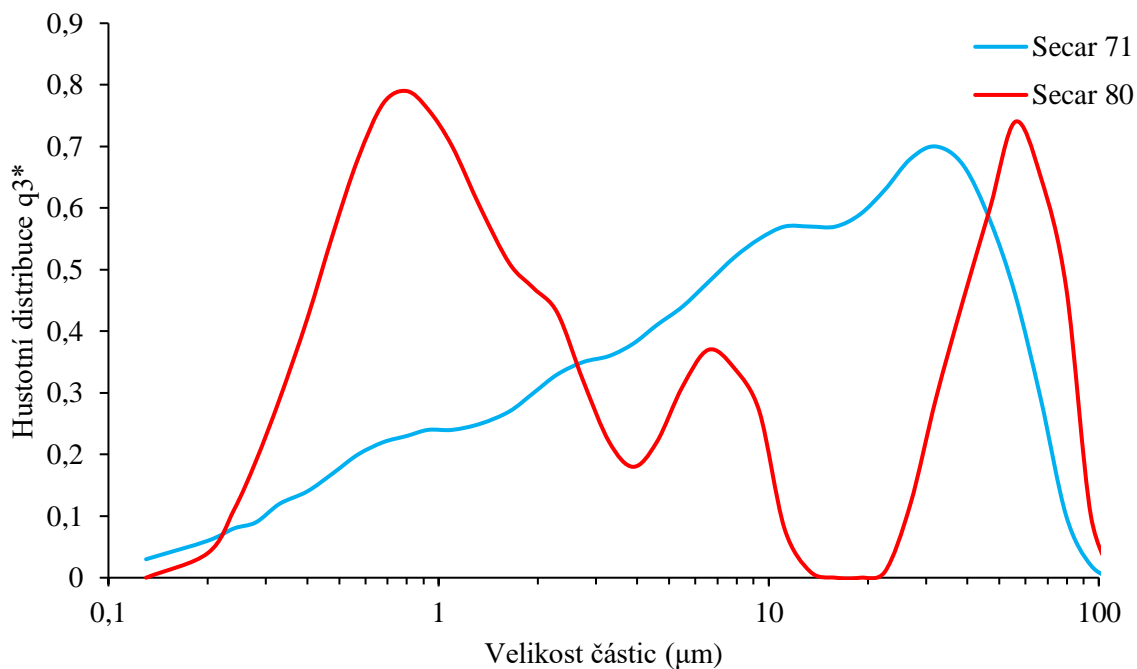
3.1.1 Hlinitanové cementové směsi

Při nastavování vhodných hydratačních podmínek Vicatovým testem byly použity dvě hlinitanové cementové směsi Secar 71 a Secar 80. Obě tyto směsi jsou výrobcem prezentovány jako žáruvzdorné materiály s velkou počáteční pevností. Oba hlinitanové cementy byly analyzovány laserovou difrakcí a XRD. Z XRD (Rietveldova metoda) bylo stanoveno fázové složení obou hlinitanových cementů, které lze vidět v tabulce 3. Oba hlinitanové cementy obsahovali $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, která se zde vyskytuje jako pozůstatek z výroby Al_2O_3 . Dále se v obou směsích vyskytoval CA a CA_2 , jenom se lišilo jejich procentuální zastoupení, což bude důležité u jejich reakce na přísady. Nakonec Secar 80 obsahoval trochu C_{12}A_7 , který v této směsi urychluje počáteční dobu tuhnutí a poměrně velký obsah Al_2O_3 , který se do tohoto cementu dává, aby se zvýšila jeho žáruvzdornost.

Tabulka 3: Fázové složení Secar 71 a 80 v hmotnostních procentech.

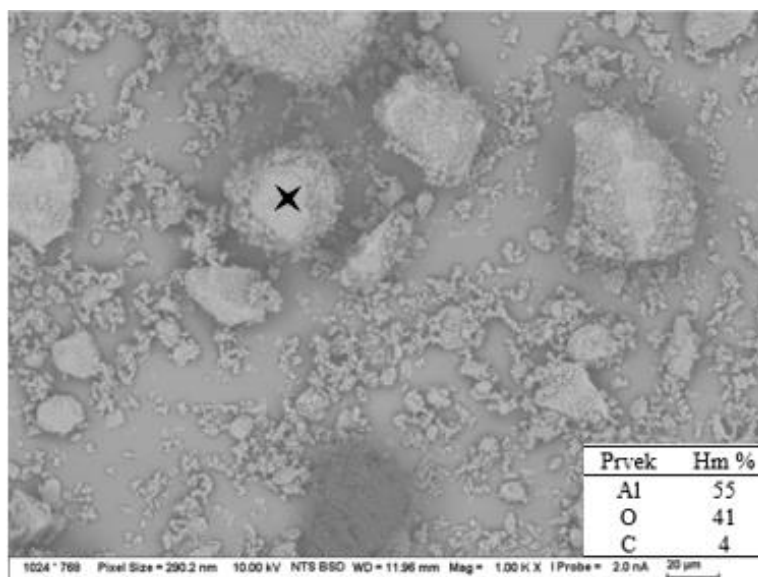
	CA	CA_2	C_{12}A_7	Al_2O_3	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
Secar 71	65,2	34,5	-	-	0,2
Secar 80	33,9	19,3	0,2	46,5	0,2

Dále se tyto hlinitanové cementy velmi lišily distribucí částic, viz obrázek 10. Secar 71 měl rovnoměrně rozloženou distribuci částic s mediánem 10,2 μm , což znamená, že 50 % částic bylo menších jak 10,2 μm , a modem 32,08 μm , tedy nejčastěji se vyskytující velikost částic. Oproti tomu Secar 80 měl medián 1,9 μm a nejčastěji se vyskytující velikost částic 0,8 μm , a také měl velké zastoupení částic o velikosti 55 μm . Částice o velikosti 55 μm byly nejspíš Al_2O_3 fáze, která se poměrně obtížně mele a nepodílí se na hydrataci cementu, tudíž není potřeba aby byla pomleta na nižší frakce. Naopak částice 0,8 μm byly nejspíš CA a CA_2 fáze, což by vysvětlovalo násobně rychlejší počáteční dobu tuhnutí Secaru 80 oproti Secaru 71.



Obrázek 10: Distribuce velikosti částic hlinitanového cementu Secar 71 a 80.

Pro ověření hypotézy, že Al_2O_3 zrna jsou ty větší byla provedena EDS analýza nehydratovaného Secaru 80. Při analýze jednoho z větších zrn, které nemělo na povrchu menší zrna bylo zjištěno, že se jedná o korundové zrno, čímž se tato hypotéza potvrdila viz obrázek 11. Naměřené stopy uhlíku byly pouze znečištění.



Obrázek 11: Snímek nehydratovaného Secaru 80 při zvětšení 1000x, v módu BSE, kde „x“ je bod, ve kterém byla provedena EDS analýza, která je uvedena v pravém dolním rohu.

3.2 Ztráta žiháním (ZŽ) vstupních surovin

Před výrobou čistých hlinitanových fází byla potřeba stanovit ZŽ u vstupních surovin oxidu hlinitého a uhličitanu vápenatého, a to hlavně kvůli možnosti přítomnosti chemicky nebo fyzikálně vázané vody. Pro navážky na přípravu jednotlivých hlinitanových fází se vychází ze stechiometrického poměru podle vzorce dané fáze, ve kterém není přítomna žádná voda, a tedy přítomnost vody ve výchozí surovině má za následek menší čistotu dané hlinitanové fáze. ZŽ byla provedena dle normy ČSN 72 0103.

Nejdříve bylo připraveno 6 porcelánových kelímků byly žihány v elektrické peci po dobu 60 min při teplotě 1000 °C. Poté, co se v peci ochladily na 500 °C, byly vyjmuty z pece přehřátými kleštěmi a umístěny do exsikátoru. Následně byly kelímky zváženy a poté do nich byly naváženy 2 gramy vzorku s přesností na 1 mg. Kelímky se vzorky byly žihány v elektrické peci při teplotě 1000 °C po dobu 60 min. Nakonec byly kelímky vyjmuty z pece a po ochlazení v exsikátoru byly zváženy. Vypočítaná ZŽ byla použita při výpočtu navážky Al_2O_3 a CaCO_3 při přípravě čistých hlinitanových fází.

3.3 Příprava hlinitanových fází vysokoteplotní slinovací metodou

Vysokoteplotním slinováním byly připraveny celkem tři hlinitanové fáze: CA, CA_2 a C_{12}A_7 . Pro každou fázi byla nejdříve vypočtena navážka podle stechiometrického poměru obou složek a následně byla navážka Al_2O_3 a CaCO_3 navýšena o hodnotu procenta vody, která byla získána

ze zkoušky ztráty žíháním. Použité navážky Al_2O_3 a CaCO_3 jsou uvedeny v tabulce 4 a celková hmotnost směsi byla 25 g.

Tabulka 4: Vypočtené navážky Al_2O_3 , CaO a CaCO_3 .

Fáze	$m_{(A)}$ (g)	$m_{(c)}$ (g)	$m_{(\text{CaCO}_3)}$ (g)	Hmotnostní poměr C/A (-)
CA	16,18	8,87	15,89	0,55
CA ₂	19,68	5,39	9,66	0,2751
C ₁₂ A ₇	12,91	12,13	21,74	0,9429

Příklad výpočtu navážky CaCO_3 pro CA fázi:

$$m_{\text{CaO}} = C/A \cdot (25 - m_{\text{CaO}})$$

$$m_{\text{CaO}} = 13,75 - 0,55m_{\text{CaO}}$$

$$m_{\text{CaO}} = \frac{13,75}{1,55} = 8,87 \text{ g}$$

Přepoččet hmotnosti CaO na CaCO_3 a navýšení navážky o procento vody:

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} \cdot M_{\text{CaCO}_3} \cdot (1 + Z\check{Z}) = \frac{8,87}{56,08} \cdot 100,0869 \cdot (1 + 0,0041)$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = 15,89 \text{ g}$$

Navážená směs o správném poměru pro požadovanou fázi poté byla nejdříve pomleta ve vibračním mlýně po dobu 15 s pro homogenizaci a pro zmenšení zrn a následně byla převedena do platinového kelímku, který byl vložen do muflové pece, kde proběhla kalcinace CaCO_3 . Kalcinace se řídila rovnicí 10.



Směs byla kalcinována v muflové peci po dobu 90 min při 900°C s rychlostí ohřevu $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pro ještě lepší homogenizaci byla kalcinovaná směs opět mleta ve vibračním mlýně po dobu 15 s a dále byla slinována v superkanthalové peci. Použité slinovací teploty pro všechny fáze vychází z diplomové práce [45], ve které byly tyto teploty optimalizovány tak, aby slinování probíhalo co nejrychleji, a zároveň tak aby ještě nedošlo k roztavení samotné fáze. Všechny použité slinovací teploty jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Slinovací teploty pro všechny fáze.

Fáze	CA	CA ₂	C ₁₂ A ₇
Teplota ($^\circ\text{C}$)	1450	1550	1350

Rychlost ohřevu superkanthalové pece byla stejná jako v muflové peci 10 °C/min na požadovanou teplotu po dobu 8 hodin. Po ochlazení v peci na 500 °C rychlostí 5 °C/min a volném ochlazení na laboratorní teplotu byly fáze pomlety ve vibračním mlýně po dobu 15 s a čistota fází byla prověřena XRD analýzou. I přes všechny optimalizace, tak aby fáze vycházely co nejméně, fáze $C_{12}A_7$ měla čistotu maximálně 90 % s obsahem sekundární nechtěné fáze CA viz příloha 1. Proto byl pro přípravu $C_{12}A_7$ upraven poměr C/A na 0,97. Volba tohoto poměru byla řízena fázovým diagramem CaO a Al_2O_3 a bylo snahou se dostat z fázové rovnováhy $C_{12}A_7 + CA$ do fázové rovnováhy $C_{12}A_7 + C_3A$. Dále byl opět započítán obsah vody a slinování pokračovalo obdobně jako u ostatních fází.

3.4 Předúprava připravených fází

Při dostatečné čistotě jednotlivých fází byly všechny připravené fáze upraveny tak, aby jedinou proměnnou při hydrataci byl druh a množství přísady. Pro tento účel byly všechny fáze prosety laboratorní síťovačkou Retsch AS 200 pod frakci 63 μm . Proces prosévání spočíval v tom, že každá fáze byla vložena na síto s velikostí otvorů 63 μm a materiál, který neprošel sítem, byl následně podroben dalšímu mletí ve vibračním mlýně po dobu 15 sekund, dokud nebylo dosaženo požadovaného výtěžku.

3.5 Optimalizace dávkování jednotlivých přísad Vicatovým testem

Vicatovým testem byl prověřen vliv přísad na hlinitanové cementy Secar 71 a Secar 80. Hlavním cílem bylo zjistit vhodné podmínky, tedy takové, při kterých nedochází k bleskovému zatuhnutí nebo naopak vůbec nedojde k zatuhnutí, pro další kalorimetrické pokusy. Vicatův test nebyl prováděn na samotných hlinitanových fázích, jelikož samotné hlinitanové cementy se z těchto fází skládají, a tudíž vliv přísad na ně fungoval jako hrubý odhad chování samotných fází na dané přísady. Jako stálé podmínky hydratace při Vicatově testu byly zvoleny: laboratorní teplota, vodní součinitel 0,3 a granulometrie nebyla měněna. Samotný Vicatův test byl proveden podle normy ČSN EN 196-3+A1. Nejdříve bylo naváženo 500 g hlinitanové směsi do míchačky a poté bylo přidáno 150 g destilované vody, ve které byla rozpuštěna zvolená přísada viz tabulka 6, kde je jediná výjimka dávka LiCl do Secaru 71, kde při vyšších dávkách jak 0,1 hm. % způsoboval bleskové tuhnutí již během míchání, a tak nemohl být změřen. Hned po přidání vody do směsi byla míchačka uvedena do provozu na nízkou rychlost a bylo zahájeno i měření času, tento okamžik byl tedy brán jako nulový čas. Po 90 sekundách bylo míchání zastaveno po dobu 30 sekund, během níž byly stěny nádoby setřeny stěrkou do středu nádoby.

Dále byla míchačka uvedena opět na nízkou rychlost po dobu 90 sekund. Hned po skončení míchání byla kaše nadávkována do olejem potřeného Vicatova prstence, umístěného nad olejem potřenou skleněnou destičkou. Přebytek kaše byl odstraněn pomocí nože pilovitým pohybem, tak aby vznikl uhlazený povrch. Dále byl každých 10 min proveden vpich jehlou určenou na stanovení počátku tuhnutí na Vicatově přístroji, dokud odečtená hodnota na Vicatově přístroji nezačala růst. Vpichy byly prováděny tak, že jehla byla umístěna těsně nad povrch prstence a poté byla rychle uvolněna. Hodnota na Vicatově přístroji uvádí vzdálenost mezi koncem jehly a podložní destičkou a jako počátek tuhnutí se uvádí 6 ± 3 mm této vzdálenosti. Proto hned po tom, co tato hodnota začala růst byly vpichy opakovány častěji podle typu přísady a hlinitanového cementu. [46]

Tabulka 6: Druhy přísad a jejich dávkování u Vicatova testu, kde hmotnostní procenta jsou vztažena na hmotnost hlinitanového cementu.

	Secar 71	Secar 80
Přísada	Dávka (hm%)	Dávka (hm%)
Chlorid lithný	0,01	0,01; 0,1; 1
Chlorid sodný	0,01; 0,1; 1	0,01; 0,1; 1
Borax	0,01; 0,1; 1	0,01; 0,1; 1
Kyselina citronová	0,01; 0,1; 1	0,01; 0,1; 1

3.6 Hydratace s přísadami a zastavení hydratace

Hydratace jednotlivých fází, a i hlinitanových cementů Secar 71 a 80 byly prováděny ve 25 ml uzavíratelných ampulích. Vodní součinitel hydratace byl 2, stejně jako u izotermické kalorimetrie a dávka přísad byla zvolena 0,01 hm. %. Pokus probíhal tak, že do vytemperovaných ampulí při 25 °C byly naváženy 3 g fáze/hlinitanového cementu a k nim bylo přidáno 6 g vody, ve které již byla rozpuštěno 0,01 hm. % přísady a vše bylo promícháno skleněnou tyčinkou. Poté byly umístěny zpět do lázně a ponechány hydrataci při 25 °C po dobu určenou z výsledků izotermické kalorimetrie. Lázeň byla regulována pomocí oběhového termostatu s chlazením značky Huber.

Všechny hydratace byly zastaveny 48 hodin po počátku hydratace. Tento čas byl určen z kalorimetrických křivek, jelikož u všech vzorků již proběhl hlavní hydratační pík a tepelný tok byl již ustálený minimálně 2 hodiny, kromě CA₂ vzorků. I tyto vzorky byly zastaveny po 48 hodinách hydratace, jelikož v tuto dobu již probíhala hydratace CA₂ a bylo tak možné stanovit hydratační produkty a zároveň se tak zachovala stejnorodost pokusů. Dále byly hydratace zastaveny i před hlavním hydratačním píkem a v době, kdy hlavní hydratační pík

dosáhl maxima. Tyto doby byly také určeny pomocí kalorimetrických křivek. Samotné zastavování hydratace probíhalo tak, že ampulka byla vyjmuta z lázně. Dále byla přebytečná voda zfiltrována za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce s filtrem. Zbýlý materiál byl v ampulce trochu nadrcen a smíchán s 15 ml isopropanolu a promíchán. Směs byla opět zfiltrována, a ještě jednou na filtru promyta 15 ml isopropanolem. Dále byl filtrační koláč ještě jednou promyt 20 ml diethyletherem. Poté byl filtrační koláč i s filtračním papírem přemístěn na Petriho misku, a ta byla vložena do sušárny po dobu 30–60 min podle velikosti částic při 40 °C. Nakonec byl vysušený materiál rozdrčen na achátové misce tloučkem a byl tak připraven na analýzy.

3.7 Analytické metody

3.7.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je často používána metoda v oblasti materiálového výzkumu, který se využívá k detailnímu zkoumání krystalické struktury látek. Jedná se o nedestruktivní metodu, která využívá rentgenového záření. Dopadem rentgenového záření na atomy vzorku dochází k excitaci, a tedy k rozkmitání elektronů těchto atomů s frekvencí odpovídající vlnové délce záření. Excitované elektrony se získané energie zbavují emitací záření a stávají se tak zdrojem sekundárního rentgenového záření, které se od nich šíří všemi směry. Interferencí sekundárních rentgenových záření může docházet k zesílení záření v určitých diskrétních směrech (konstruktivní interference) a k zrušení v ostatních (destruktivní interference). Braggův zákon, který je klíčovým prvkem XRD, popisuje podmínky konstruktivní interference mezi vlnami rozptýlenými na různých vrstvách atomů v krystalu. Podle tohoto zákona, pro konkrétní vlnovou délku rentgenového záření a meziatomovou vzdálenost v krystalu, dochází ke konstruktivní interferenci, pokud platí:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta, \text{ kde} \quad (10)$$

λ je vlnová délka rentgenového záření,

n je celé číslo,

d_{hkl} je vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu,

θ je úhel difrakce rentgenového záření

Při proměřování úhlů rozptylu v rentgenové difrakční analýze se získávají difrakční obrazce, které obsahují charakteristické vrcholy odpovídající konkrétním meziatomovým vzdálenostem v krystalu. Tyto difrakční obrazce jsou záznamem intenzit difraktovaného záření v závislosti

na úhlu rozptylu. Analýza difrakčních obrazců umožňuje identifikaci, kvantifikaci fází v měřeném materiálu, zjistit velikost krystalitů a orientaci krystalů. [47]

Všechny vzorky byly měřeny na přístroji EMPYREAN od výrobce Panalytical. Jako geometrie byla použita gonio s měděným anodovým materiálem, který měl $k_{1\alpha} = 1,540598 \text{ \AA}$. Měření probíhalo v rozmezí úhlu 2θ od 4,5 do 90,0 ° s krokem 0,013 ° 2θ každých 96 vteřin. Napětí bylo 40 kV a proud byl 30 mA.

3.7.2 Izotermická kalorimetrie

Izotermická kalorimetrie je klíčovou metodou pro studium hydratace cementových směsí. Tato kalorimetrie sleduje uvolňování nebo spotřebování tepla při fyzikálních, biologických nebo chemických procesech, jako je například hydratace cementu, při konstantní teplotě a zaznamenává změnu tepelného toku v závislosti na čase. Odbornější název pro tuto kalorimetrii je teplotně vodivostní kalorimetrie a vychází to z její instrumentace. Jedna ampulka, obsahující čerstvě namíchanou cementovou směs s vodou, je vložena do komory kalorimetru a vedle ní druhá ampulka s teplotně inertním materiálem, která funguje jako reference. Obě ampulky jsou umístěny nad velkým chladičem a mezi nimi jsou dva senzory teplotního toku tzv. Peltierovy jednotky. Jelikož chladič je udržován na konstantní teplotě, tak teplo vzniklé v ampulce s cementem je přenášeno přes Peltierovu jednotku do chladiče, čímž na Peltierově jednotce vzniká měřitelné napětí. Okamžitý přenos tepla zajišťuje téměř konstantní teplotu i uvnitř ampulky s cementem. Konečný teplotní tok vzorku je poté vypočten z rozdílů mezi teplotním tokem reference a teplotním tokem vzorku. Pomocí této metody jsme schopni zjistit celkové hydratační teplo, rychlost produkce tepla v cementu, kinetiku hydratačního procesu a vliv přísad a poměru vody na hydrataci cementu. [48]

Vzorky byly měřeny na izotermickém kalorimetru TAM Air od společnosti TA Instruments. Jako vodní součinitel byl zvolen 2, tedy 1 g vzorku na 2 g vody. Tento vodní součinitel byl zvolen z toho důvodu, aby se při dávkování špatným promícháním neobjevovali malé nezreagované části vzorku, a také větší vodní součinitel je často používán ve studiích hydratace hlinitanového cementu. V referenční ampulce byl jako inertní materiál použit křemičitý písek.

3.7.3 Laserová difrakce

Laserová difrakce je často používaná metoda pro měření velikosti částic se širokou distribuční křivkou, a to už od milimetrů po nanometry. Princip této metody spočívá v interakci částic, rozptýlených ve vzduchu nebo vodě, s laserovým paprskem, přesněji rozptýlení (difrakci) tohoto laserového paprsku těmito částicemi. Velikost částic je možné určit z intenzity světla

rozptýleného částicemi, která je přímo úměrná jejich velikosti, jak říká Fraunhoferova difrakční teorie. Fraunhoferova teorie nevyžaduje znalost optických vlastností měřeného vzorku a je tedy o něco méně přesná než Mieho teorie, která zohledňuje index lomu a absorpci světla uvnitř částic, tak i disperzního prostředí. Zároveň je vhodnější pro měření částic, jejichž velikost se blíží vlnové délce měřicího světla. K difrakci vždy dochází pod úhlem, který je nepřímo úměrný velikosti částic. Výstupem měření je kumulativní a distribuční křivka. [49]

Touto metodou byly měřeny hlinitanové cementy Secar 71 a Secar 80 pomocí laserového difrakčního analyzátoru HELOS KR od firmy Sympatec s helium-neonovým laserem a k dispergaci částic byl použit přístroj RODOS od stejného výrobce.

3.7.4 FTIR

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je účinná analytická technika používaná k identifikaci organických, polymerních a v některých případech i anorganických materiálů. Řadí se do nedestruktivních, kvalitativních a kvantitativních metod. Tato metoda využívá toho, jak absorbované infračervené světlo molekulami materiálu mění jejich dipólové momenty, to znamená, že touto metodou nelze analyzovat symetrické molekuly, které nemají dipólový moment. Změna dipólového momentu potom odpovídá určité vibrační energii, která se skládá z kinetické energie, spojená s pohybem atomů, a z potenciální energií, spojená se stlačováním a natahováním vazby. Výstupem měření je infračervené spektrum, což je většinou závislost absorbance nebo transmitance infračerveného záření na vlnočtu. Vyhodnocování FTIR spektra zahrnuje identifikaci charakteristických absorpčních pásů, které odpovídají vibračním energiím různých funkčních skupin ve vzorku. Je důležité si uvědomit, že i když jsou dvě různé molekuly s jednou stejnou funkční skupinou, tak charakteristický absorpční pás této funkční skupiny se bude lišit, ať už intenzitou nebo posunem. FTIR spektra jsou často porovnávána s referenčními spektry známých látek z databází.

Pro měření bylo využito FTIR s ATR, tedy infračervený spektrometr s Michelsonovým interferometrem, který rozděluje primární paprsek na dva. Jeden paprsek se odráží od nepohyblivého zrcadla a druhý od pohyblivého. Poté se oba paprsky opět zkombinují, čímž dochází k interferenci paprsků. Zkombinovaný paprsek je detektorem zachycen jako interferogram, který je pomocí Fourierovy transformace přepočten na spektrální záznam. ATR metodou dochází k jednomu nebo vícenásobnému odrazu paprsku na rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu s vhodným indexem lomu. ATR je oproti klasickému FTIR rychlejší, nevyžaduje složitou přípravu vzorků a poskytuje nejlepší opakovatelnost. [50]

Všechny hydratační produkty byly měřeny pomocí FTIR ATR. Před měřením byly všechny vzorky pomlety v achátové třecí misce. Vzorky byly měřeny na přístroji Nicolet IS 10, kde jako odrazecí krystal byl použit diamant. Spektrální rozsah byl 4000–500 cm^{-1} v módu absorpance a vždy bylo provedeno 32 skenů s rozlišením 1.

3.7.5 SEM

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) se používá k vytváření snímků vzorků s vysokým rozlišením pomocí fokusovaného svazku elektronů. Rozlišení závisí na urychlovacím napětí svazku elektronů a obvykle se pohybuje od méně než 1 nm do 20 nm. Interakcí elektronového svazku se vzorkem dochází k několika jevům: vznik sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů, Augerovy elektronů, charakteristického rentgenového záření, brzdného rentgenového záření a fluorescence. Sekundární elektrony jsou vyražené elektrony z nižších energetických hladin vyražené nepružnou srážkou s elektronem z primárního elektronu. Mají menší energii a dávají hlavně informaci o topografii vzorku. Zaplněním jejich míst elektronem z vyšších hladin dochází ke vzniku charakteristického rentgenového záření. Zpětně odražené elektrony vznikají elastickou kolizí, a to tak že záporný primární elektron je přitahován jádrem, ale není zachycen místo toho je vychýlen z jeho původní dráhy. Jejich dráha může být ovlivněna natolik, že vede ven ze vzorku, čímž mohou vznikat další sekundární elektrony a zároveň to umožňuje jejich detekci. Pomocí těchto elektronů je možné určit prvkovou analýzu, jelikož prvky s větším jádrem odráží více elektronů. Augerovy elektrony vznikají poněkud speciálně, a to tak, že při přesunu elektronu na nižší hladinu je rozdíl energií uvolněn v podobě fotonu. Avšak tato energie může být předána jinému elektronu, který při dostatečné energii může být z atomu uvolněn – Augerův elektron. Jejich energie je charakteristická pro daný prvek, a je tak možné udělat prvkovou analýzu vzorku, dále je jejich energie ovlivněna chemickou vazbou, čímž je možné určit typ sloučeniny. [51]

Všechny připravené vzorky byly měřeny na přístroji Zeiss EVO LS 10 od firmy Carl Zeiss. Urychlovací napětí bylo 10 kV v módu zpětně odražených elektronů. U hydratovaných vzorků byla sledována lomová hrana, která byla před měřením pozlacená.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Příprava hlinitanových fází

Pomocí vysokoteplotní slinovací metody byly připraveny všechny tři fáze: CA, CA₂ a C₁₂A₇. Před samotným slinováním bylo však potřeba provést ztrátu žíhání a vlhkost vstupního materiálu Al₂O₃ a CaCO₃. Hodnota ZŽ Al₂O₃ je stejná jako jeho vlhkost, a to z toho důvodu, že Al₂O₃ nepodléhá vysokoteplotnímu rozkladu, tak jako CaCO₃, u které musel být vypočten teoretický obsah CaO po rozkladu a teprve poté byla vypočtena vlhkost viz tabulka 7.

Tabulka 7: Hodnoty ZŽ a vlhkosti vstupního materiálu.

	ZŽ (%)	Vlhkost (%)
Al ₂ O ₃	0,34 ± 0,02	0,34 ± 0,02
CaCO ₃	43,56 ± 0,03	0,41 ± 0,03

Všechny navážky byly navýšeny o hodnoty vlhkosti vstupního materiálu, čímž již po prvním osmi hodinovém výpalu vznikaly velmi čisté hlinitanové fáze. Čistota jednotlivých fází byla stanovena semi-kvantitativně XRD analýzou. Třemi řady výpalů bylo celkem připraveno 75 g každé fáze. Vždy byly čisté nad 95 % a znečištěné byly pouze jinou hlinitanovou fází sousedící s nimi na fázovém diagramu viz tabulka 8 a v přílohách 2–10 jsou k této tabulce odpovídající difraktogramy.

Tabulka 8: Čistoty připravených fází všech řad.

Připravovaná fáze	Čistota (%)			Vedlejší fáze
	1. řada	2. řada	3. řada	
CA	98	99	98	CA ₂
CA ₂	97	97	97	CA ₆
C ₁₂ A ₇	100	95	99	C ₃ A, CA

Jediná optimalizace výpalu musela být provedena pro fázi C₁₂A₇, která i po úpravě navážek vstupního materiálu byla z 10 % znečištěna CA fází. To je vysvětleno tím, že všechny vápenato hlinité fáze mají meziprodukty CA a C₃A, přes které teprve vzniká fáze určená stechiometrickým poměrem Al₂O₃ a CaO [12]. Tato příprava může být poměrně časově náročná, jelikož celý děj je řízen difúzí, a jeden výpal by tak mohl trvat desítek hodin. Pro naše účely bylo důležité dosáhnout dostatečné čistoty již po osmi hodinách výpalu, a tak byl upraven stechiometrický poměr Al₂O₃/CaO na 0,97 ve prospěch vzniku C₃A fáze. Doposud byla v přebytku CA fáze, ale pro vznik C₁₂A₇ fáze je potřeba i C₃A fáze, kde CA a C₃A spolu reagují

při vyšších teplotách za vzniku $C_{12}A_7$ a fungují tak jako meziproducty [52]. Touto optimalizací byla připravena $C_{12}A_7$ fáze o dostatečné čistotě hned po osmi hodinách výpalu, avšak nikdy nemohlo být dosaženo 100% čisté fáze, většinou byla ze 3 % znečištěná C_3A . Důvodem, proč v první řadě přípravy $C_{12}A_7$, byla čistota 100 %, bylo nejspíše způsobeno tím, že píky $C_{12}A_7$ v difraktogramu překryly píky C_3A , jelikož obě fáze mají velmi podobnou krystalografickou strukturu a zároveň je třeba brát v potaz, že toto měření bylo stanoveno semi-kvantitativně.

4.2 Optimalizace hydratace připravených fází Vicatovým testem

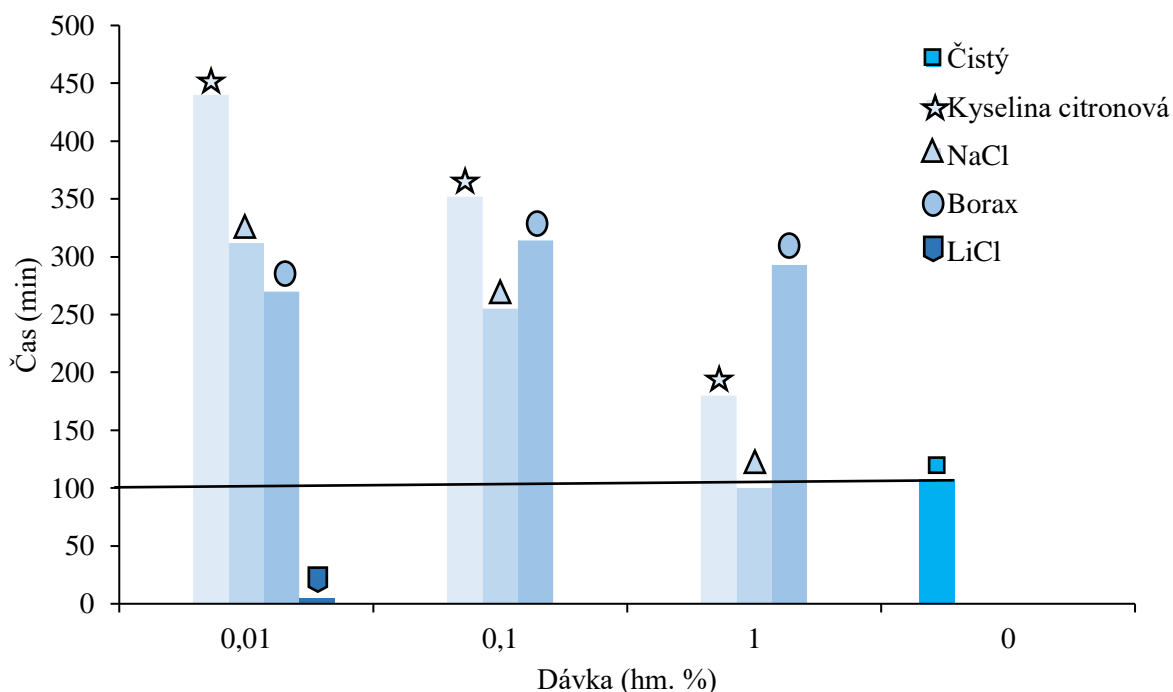
Na obrázku 12 a 13 je možné sledovat vliv přísad v dávkách 0,01; 0,1 a 1 hm. % na počátek doby tuhnutí získané pomocí Vicatova testu. Z obou obrázků vyplývá, že LiCl působil na oba hlinitanové cementy jako urychlovač, avšak v případě Secaru 71 byl tento vliv několika násobně větší než u Secaru 80. U Secaru 71 při vyšších dávkách způsoboval bleskové tuhnutí, tedy směs začala tuhnut již při prvních 3 minutách míchání. Naopak u Secaru 80 se začal chovat jako urychlovač až ve větších dávkách a to od 1 hm. %. Rozdílný efekt LiCl na Secar 71 a 80 byl nejspíše způsoben jejich odlišným fázovým složením, kde Secar 80 obsahuje velké množství nereaktivního Al_2O_3 , anebo jejich odlišnou distribucí částic.

Efekt NaCl na hydrataci obou hlinitanových cementů byl jak urychlující, tak i retardující, v závislosti na velikosti dávky. Tento jev mohl souviset s protichůdnými účinky Cl^- aniontů a Na^+ kationtů na hydrataci hlinitanového cementu. Cl^- anionty reagují s již vzniklými hydráty za vzniku Friedelovy soli a hydrargillitu, které tvoří nepropustnou bariéru mezi nezreagovaným cementovým zrnem a vodou a Na^+ kationty podporují heterogenní nukleaci [42]. Z toho důvodu NaCl působil jako urychlovač pro Secar 71 při dávce 1 hm. % a jako retardér při nižších dávkách. U Secaru 80 se choval jako urychlovač při dávce 1 a 0,01 hm. % a jako retardér při 0,1 hm. %. Wang Z, Zhao Y, Yang H a spol. zaznamenali urychlující efekt NaCl při dávce 1 hm. % a retardující efekt při vyšších dávkách [42]. Naopak Ukrainczyk a spol. pozorovali pouze urychlující efekt NaCl při širokém spektru dávkování od 0,00025 po 0,5 hm. % [43]. Je nutné podotknout, že obě práce používaly jiný hlinitanový cement s lišícím se fázovým složením, což mohlo mít vliv na efekt NaCl stejně jako u Secaru 71 a 80.

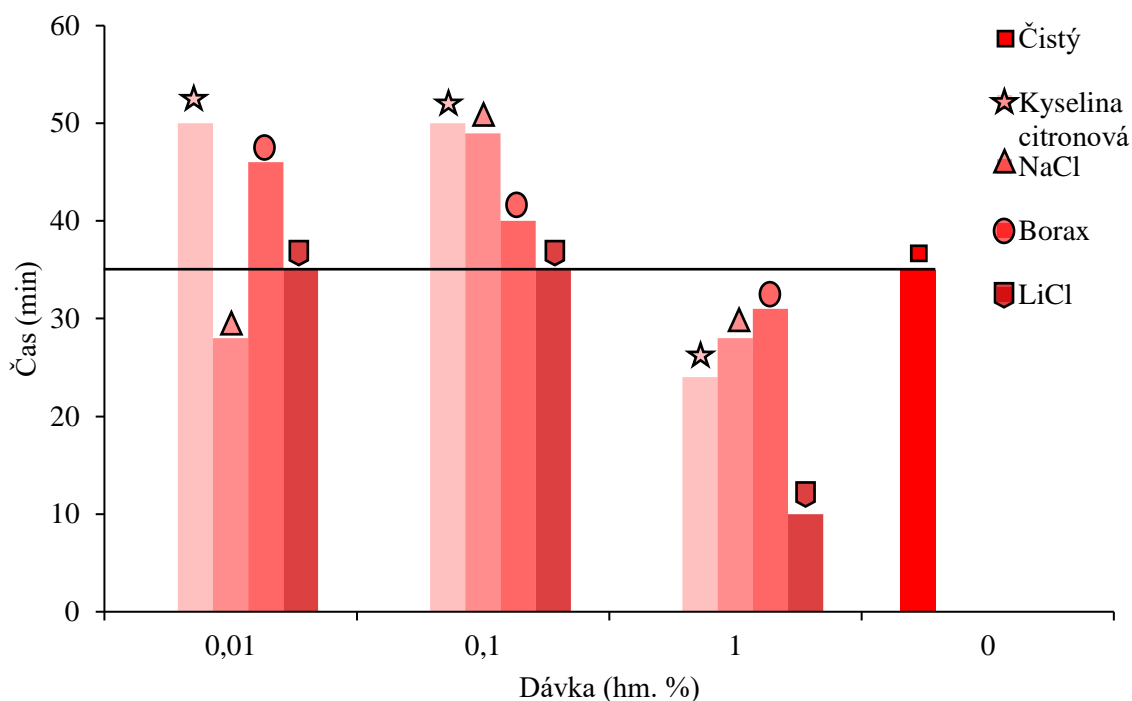
Přídavek boraxu do obou hlinitanových cementů způsobil retardaci jejich počátku tuhnutí, až na přídavek 1 hm. % do Secaru 80, kde se může zdát, že podle výsledků došlo k urychlení, avšak norma udává přesnost měření 5 min, tudíž je pravděpodobné, že nedošlo k urychlení ani k retardaci, ke které mělo dojít, a hodnota byla podobná jako reference. Také je možné, že efekt sodných iontů, kterých borax obsahuje hodně, na Secar 80 je větší než na Secar 71, což by

vysvětlovalo i různé efekty NaCl při různých dávkách. Efekt retardace boraxem se lišil u obou hlinitanových cementů. U Secaru 80 rostl efekt retardace s klesající dávkou boraxu a u Secaru 71 tomu bylo naopak. Feraidon také pozoroval retardující efekt boraxu na hlinitanový cement a ten mu rostl s navyšujícím přídatkem boraxu [53].

Obdobně jako přídatkem boraxu, tak i přídatkem kyseliny citronové měl retardační účinky, ale opět až na přídatkem 1 hm. % u Secaru 80, kde došlo k urychlení počátku doby tuhnutí. Podobné urychlení hlinitanového cementu kyselinou citronovou sledovali i Vrbos a spol., kteří také Vicatovým testem sledovali urychlující efekt kyseliny citronové na počátek doby tuhnutí hlinitanového cementu při vyšších dávkách a retardující při nižších u podobného cementu jako je Secar 80 s vodním součinitelem 0,25 [54]. Retardační efekt kyseliny citronové dále rostl s klesajícím přídatkem u obou hlinitanových cementů. Lišila se pouze síla retardace, kde např. u přídatku 0,01 hm. % u Secaru 71 byla doba počátku retardace 4x delší jak reference a u Secaru 80 byla pouze 1,4x delší. Podobný efekt přídatku kyseliny citronové sledoval i Sereewatthanawut a spol., kterým také rostl efekt retardace s klesající dávkou [6].



Obrázek 12: Počátek doby tuhnutí Secaru 71 se všemi přísady o dávkách 0,01; 0,1; 1 hm. % ($v/s=0,3$).



Obrázek 13: Počátek doby tuhnutí Secaru 80 se všemi přísady o dávkách 0,01; 0,1; 1 hm. % (v/s=0,3).

Jako optimální dávka přísad pro izotermickou kalorimetrii byla zvolena 0,01 hm. %. Při vyšších dávkách by nebylo možné měřit přídavek LiCl u Secaru 71. Efekt boraxu i kyseliny citronové na hydrataci hlinitanového cementu je ve většině studií [6, 53] popisován jako retardující a z toho důvodu byly zvoleny dávky 0,01 hm. %, kde byl tento retardující efekt největší, a tedy i nejlépe pozorovatelný. Přestože dávka 0,01 hm. % boraxu u Secaru 71 neměla nejsilnější retardující efekt, tak byla zachována pro stejnorodost pokusů. Z obdobného důvodu byla zachována i dávka 0,01 hm. % NaCl, který byl zkoumán hlavně jako urychlovač [43], a tak by mohlo být zajímavé podrobně popsat i jeho retardační účinky.

4.3 Izotermická kalorimetrie

V této kapitole jsou uvedeny všechny výsledky z izotermické kalorimetrie z hydratací CA, CA₂ a C₁₂A₇ fází a obou hlinitanových cementů Secar 71 a Secar 80 s přídavkem 0,01 hm. % přísad LiCl, NaCl, boraxu a kyseliny citronové. Měření probíhalo do té doby, než došlo k ustálení tepelného toku po delší dobu. Některé křivky obsahují i detail počátku hydratace pro přehlednější prezentaci.

4.3.1 Kalorimetrické křivky Secaru 71 s přídavkem 0,01 hm. % přísad

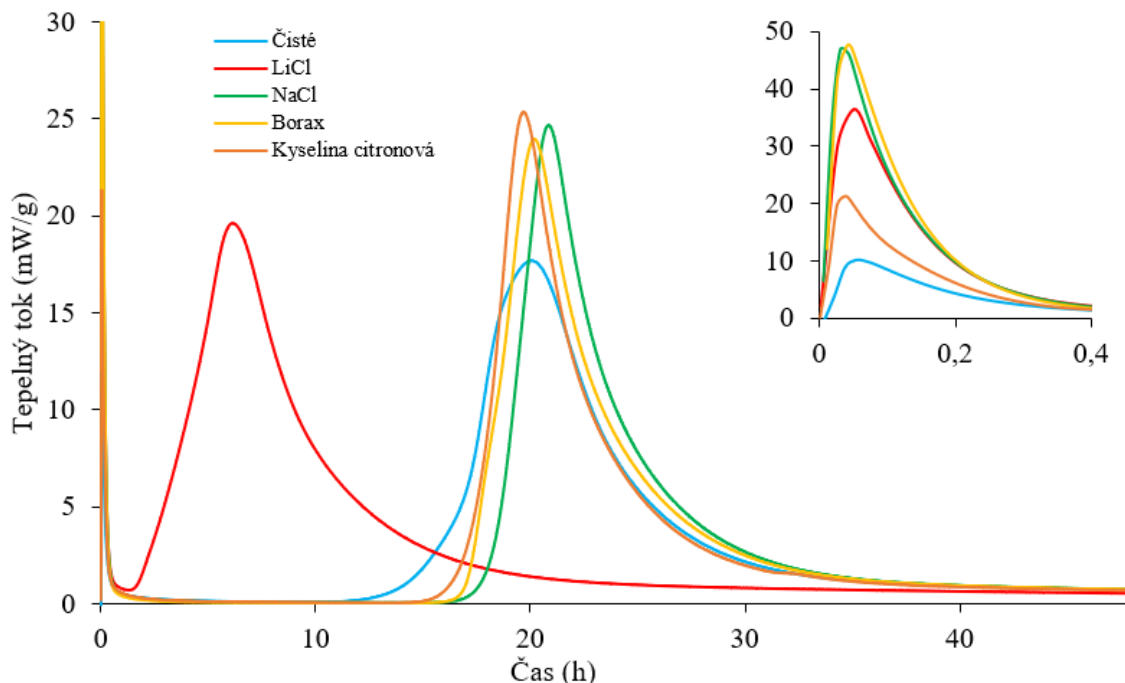
Na obrázku 13 jsou všechny kalorimetrické křivky pro Secar 71. Hned po přidání vody se začalo uvolňovat teplo, které je nejčastěji připisováno smáčení zrn cementu, jejich rozpouštění

a počátku hydratačních procesů viz detail na obrázku 14. Tento počáteční pík rostl s přidavkem přísad, kde největší byl pro borax a NaCl. Nárůst tohoto počátečního píku nejspíš způsobil vznik hydratačních produktů spojených s přísadami, tedy u přidavku LiCl to je $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, u přidavku NaCl to je $\text{NaAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, u přidavku boraxu to je $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a u přidavku kyseliny citronové vzniká její komplex s vápenatými ionty. Po této periodě počátečního uvolňování tepla při hydrataci hlinitanového cementu následuje tzv. indukční perioda. Během indukční periody roste koncentrace Ca^{2+} a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dokud nedosáhne maxima [55]. Po vzniku prvního kritického zárodku končí indukční perioda a začíná hlavní hydratační perioda, při které dochází k současné precipitaci a rozpouštění ještě nerozpuštěných zrn cementu.

Indukční perioda byla velmi krátká u přidavku LiCl, kde po 1,5 hodině začala hlavní hydratační perioda. Je tedy zřejmé, že přídavek LiCl urychlil jak rozpouštění, tak hlavně nukleaci, čímž prakticky vymizela indukční perioda. Podobný vliv LiCl na hlinitanový cement popisoval Gosselin a spol., kterým po přidavku 0,012 hm. % Li_2SO_4 také v podstatě vymizela indukční perioda u hydratace hlinitanového cementu Secar 51 [55].

Ostatní přísady indukční periodu prodlužovaly, kde nejdelší indukční perioda byla u přidavku NaCl, hned za ní byl přídavek boraxu a jako poslední přídavek kyseliny citronové. To odpovídá způsobu retardace těchto přísad, kde zpomalením rozpouštění se oddaluje i vznik prvního nadkritického zárodku. U přidavku NaCl byl při této dávce a vodním součiniteli nejspíš silnější retardující efekt chloridových aniontů než urychlující efekt sodných iontů.

Zároveň maxima všech hydratačních píků vzorků s přísadou byly větší než reference, kde největšího hydratačního píku dosahuje přídavek kyseliny citronové.



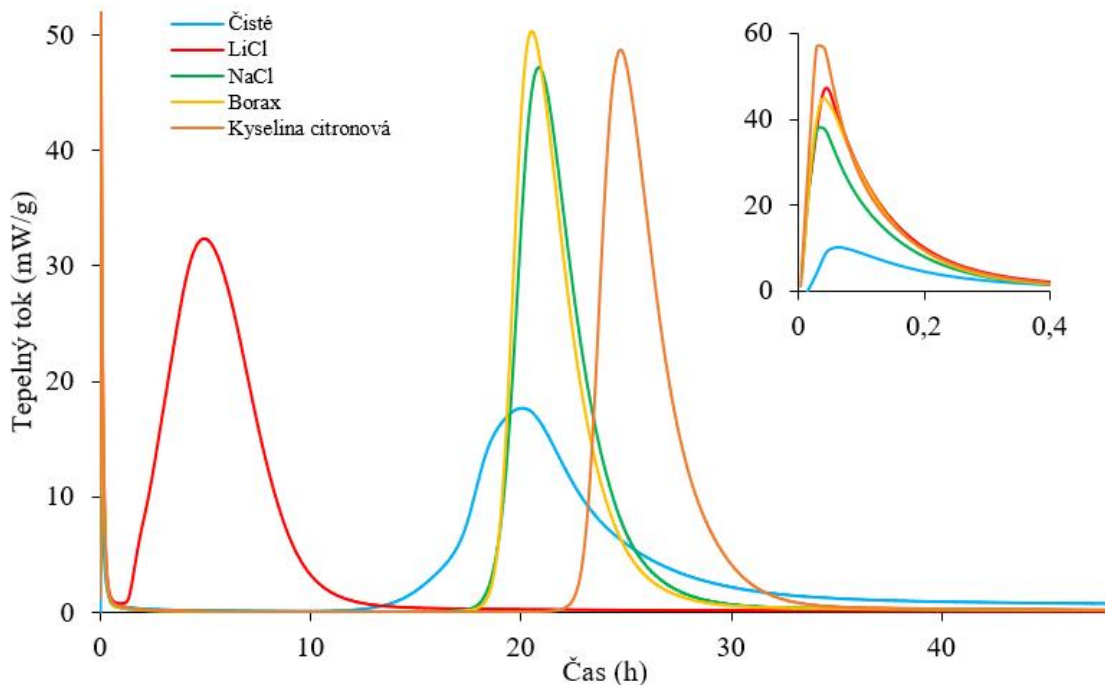
Obrázek 14: Závislost tepelného toku na čase pro Secar 71 s přidavkem 0,01 hm. % přísad.

4.3.2 Kalorimetrické křivky CA s přidavkem 0,01 hm. % přísad

Průběh hydratace CA s přidavkem 0,01 hm. % přísad je zobrazen na obrázku 15. Obdobně jako u hydratace Secaru 71, který je ze 65 % tvořen CA a dá se tak očekávat podobný průběh hydratace, tak i u hydratace CA je ze začátku uvolněno velké množství tepla, které opět rostlo s přidavkem přísad. Liší se však v tom, že největší počáteční uvolněné teplo způsobil přídavek kyseliny citronové, který byl u Secaru 71 nejmenší. Dále stejně jako u Secaru 71 přídavek LiCl zkrátil indukční periodu CA, avšak maxima hydratačního píku dosáhl o něco dříve než u Secaru 71, pravděpodobně kvůli přítomnosti grossitu v Secaru 71, který je skoro inertní. Duran a jeho vědecký tým sledovali závislost přídavku 1 hm. % LiCl a LiNO₃ na hydrataci čisté CA fáze, kde tímto velkým přidavkem jim kompletně vymizela indukční perioda, což vysvětluje, proč u menší dávky 0,01 hm. % LiCl bylo ještě možné pozorovat indukční periodu a naznačuje to závislost indukční periody na velikosti dávce [56].

Zbylé přísady opět prodloužily indukční periodu, kde nejdelší indukční perioda byla u přidavku kyseliny citronové, která i kompletně posunula hydratační pík. Přídavek boraxu a NaCl prodloužili indukční periodu o stejné množství, ale borax trochu posunul hydratační pík.

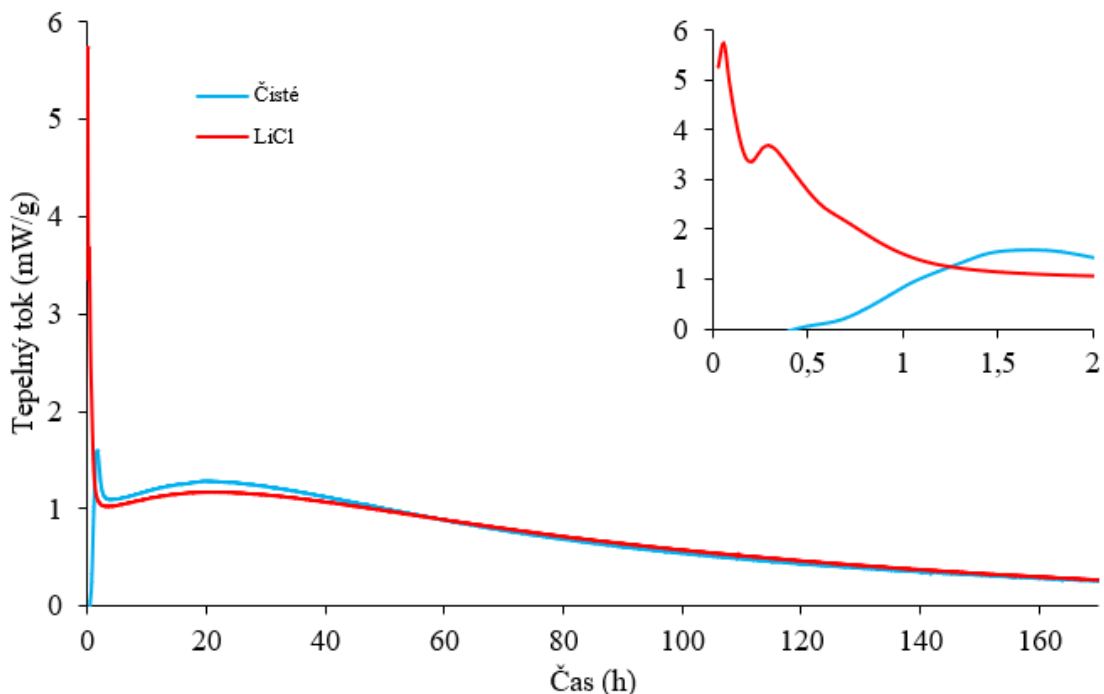
Přídavek přísad způsobil vzrůst maxima hydratačních píků, u boraxu, NaCl a kyseliny citronové byly více jak dvojnásobné.



Obrázek 15: Závislost tepelného toku na čase pro CA s přidavkem 0,01 hm. % přísad.

4.3.3 Kalorimetrické křivky CA₂ s přidavkem 0,01 hm. % přísad

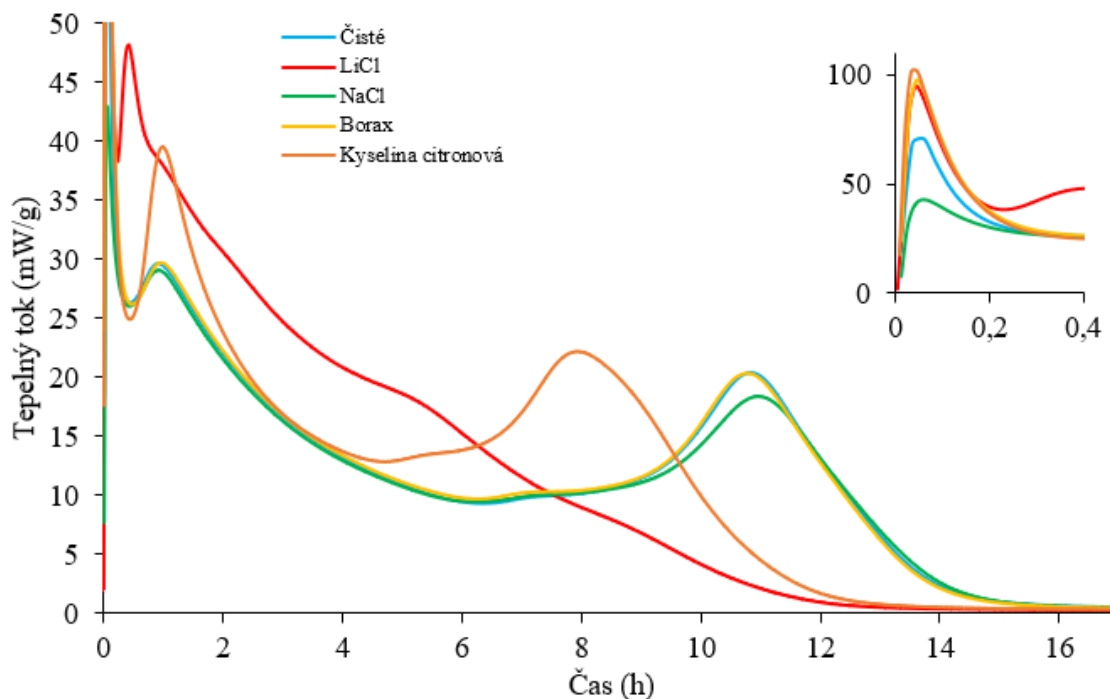
Kalorimetrická křivka hydratace čistého CA₂ a s přidavkem 0,01 hm. % přísad je na obrázku 16. Kvůli předpokládané nízké reaktivitě a velmi dlouhé době hydratace CA₂ byl změřen pouze přídavek urychlovače LiCl a čistého vzorku CA₂. Hydratace čistého CA₂ jako jediná neuvolňovala hned na počátku přidání vody teplo spojené s počátečním rozpouštěním, ale až po půl hodině, což potvrzuje špatnou rozpustnost této fáze. S přidavkem LiCl se vyskytly hned na počátku hydratace dva píky, nejspíš podpořením rozpouštění a heterogenní nukleaci způsobené přítomností lithných iontů. Poté však dosáhl tepelný tok maxima u čistého tak i s přidavkem LiCl skoro ve stejnou dobu a okolo 50. hodiny byl tepelný tok u obou v podstatě totožný. K ustálení tepelného toku nedošlo ani po 170 hodinách, kdy bylo toto měření ukončeno.



Obrázek 16: Závislost tepelného toku na čase pro CA_2 s přidavkem 0,01 hm. % přísad.

4.3.4 Kalorimetrické křivky $C_{12}A_7$ s přidavkem 0,01 hm. % přísad

Pro hydrataci $C_{12}A_7$ jsou typické 3 píky, jak lze pozorovat na obrázku 17. První pík je spojován s rozpouštěcím teplem podobně jako u čistého CA, kde opět vzrostl s přidavkem přísad, až na přidavek NaCl, u kterého byl první pík menší jak reference. Druhý pík je spojován s tvorbou hydrátů okolo zrn $C_{12}A_7$, což vysvětluje následující pokles tepelného toku [15]. Přidavkem LiCl bylo maximum druhého píku již během prvních 30 minut a bylo větší než u reference. Větší maximum druhého píku bylo i u přidavku kyseliny citronové, avšak proběhlo zhruba ve stejnou dobu jako reference a zbylé přísady. Po druhém píku následovala indukční perioda, která na rozdíl od hydratace CA neklesla až na nulový tepelný tok. Dále následuje poslední třetí pík, který je považován jako hlavní hydratační pík, při kterém dochází k precipitaci hydrátů. V případě LiCl proběhl již během první hodiny, což opět potvrzuje, že i u $C_{12}A_7$ přidavek LiCl podporuje hydrataci heterogenní nukleací. Proběhl dříve než reference i v případě přidavku kyseliny citronové. U zbylých přísad byl v podstatě totožný s referencí, až na NaCl, u kterého dosáhl menšího maxima. Stejný průběh hydratace čistého $C_{12}A_7$ zaznamenal Raab a spol. [15].

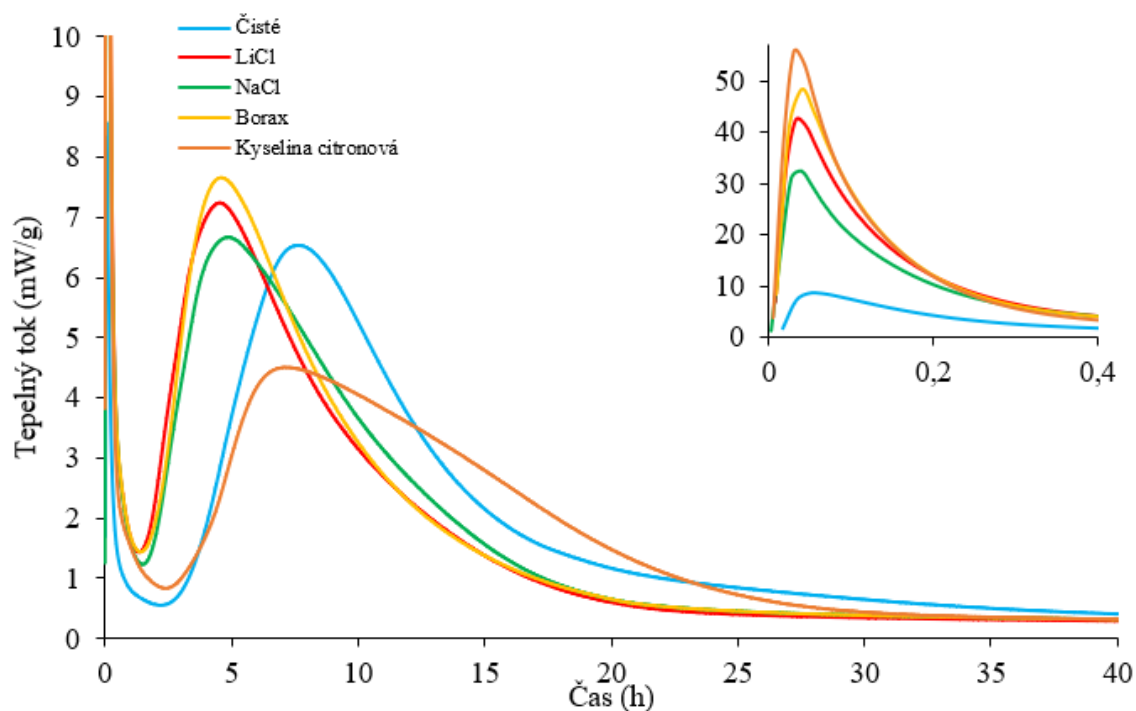


Obrázek 17: Závislost tepelného toku na čase pro $C_{12}A_7$ s přidavkem 0,01 hm. % přísad.

4.3.5 Kalorimetrické křivky Secaru 80 s přidavkem 0,01 hm. % přísad

Na obrázku 18 jsou všechny kalorimetrické křivky pro Secar 80. Průběh hydratace Secaru 80 byl podobný jako u Secaru 71, pouze se lišil v kratší indukční periodě, což mohlo být způsobeno řadou faktorů, hlavně ale menší velikostí částic. Nelze zanedbat vliv přítomnosti $C_{12}A_7$ v hlinitanovém cementu, přesto že ho bylo pouze 0,2 %. Vliv jeho přítomnosti sledovali Koehler a spol., kteří také zaznamenali zkrácenou indukční periodu po přidavku 4 hm. % $C_{12}A_7$ do hlinitanového cementu, a je tedy možné že jeho přítomnost i v 0,2 % má vliv na indukční periodu [57].

Indukční perioda byla kratší než reference v případě přidavku LiCl, NaCl a boraxu, a je tedy zřejmé že při vodním součiniteli 2 mají borax a NaCl urychlující efekt na hydrataci, dokonce až podobný jako LiCl, který by měl být mnohonásobně účinnější. Přídavek kyseliny citronové nezpůsobil změnu v indukční periodě, ale rozšířil hlavní hydratační pík a zmenšil i jeho maximum.



Obrázek 18: Závislost tepelného toku na čase pro Secar 80 s přidavkem 0,01 hm. % přísad.

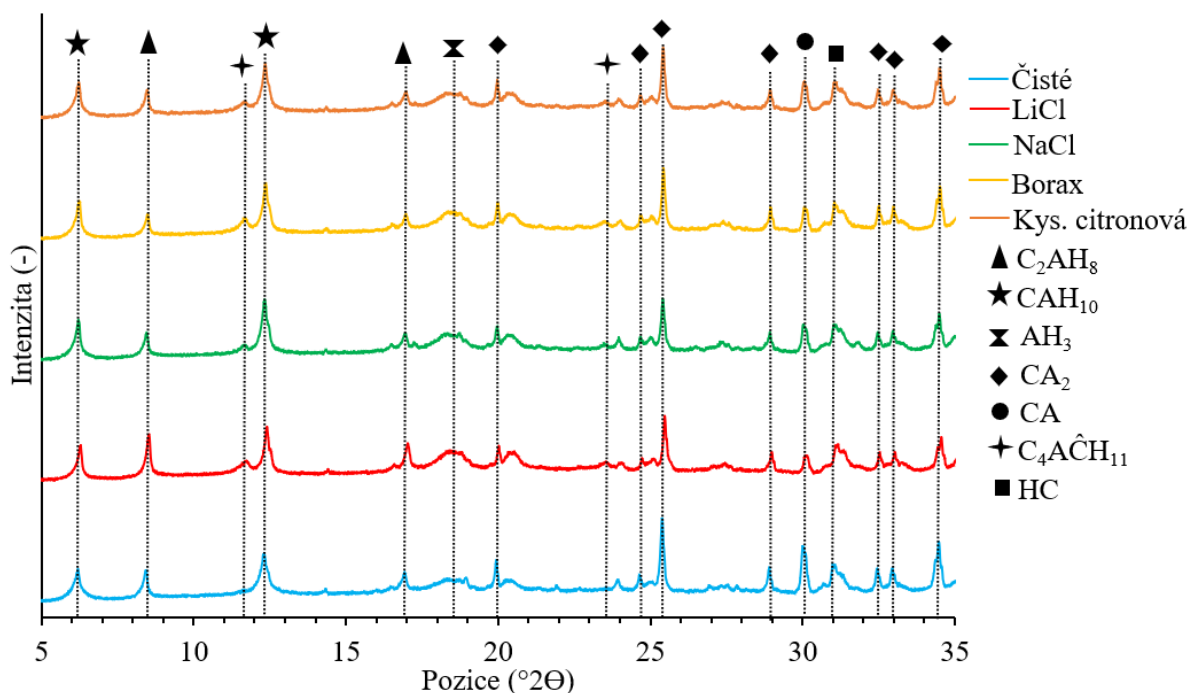
4.4 XRD analýza hydratačních produktů

Po 48 hodinách hydratace při 25 °C byly všechny vzorky analyzovány XRD metodou. Účelem této analýzy bylo hlavně zjistit, zdali přítomnost přísad ovlivní hydratační produkty. Většinu hydratačních produktů nebylo možné stanovit ani semi-kvantitativně, protože většina hydratačních produktů hlinitanového cementu nemá v databázi spekter korundové číslo, a tak byly všechny difraktogramy vyhodnoceny v excelu v rozmezí 5–35 °2 θ , kde byly porovnávány hlavně intenzity hydratačních produktů. Hlavní hledané hydratační produkty byly C₂AH₈, CAH₁₀, AH₃, C₄A \bar{C} H₁₁ a HC. Je třeba zdůraznit, že C₂AH₈ a C₄AH₁₉ mají velmi podobnou krystalickou strukturu, a tudíž jsou pro XRD analýzu skoro identické, proto byl upřednostněn hydrát C₂AH₈, který v difraktogramech vycházel lépe [5, 16].

Pomocí XRD byly analyzovány i vzorky, které hydratovaly kratší dobu. Avšak vzorky se zastavenou hydratací před hlavním hydratačním píkem měli skoro nulovou přítomnost hydrátů a vzorky zastavené v době maxima hlavního hydratačního píku měli téměř stejnou přítomnost hydrátů jako vzorky co byly hydratovány 48 hodin. Proto byly dále popisovány pouze vzorky, které hydratovaly 48 hodin.

4.4.1 Difraktogramy Secaru 71 s přidavkem 0,01 hm. % přísad

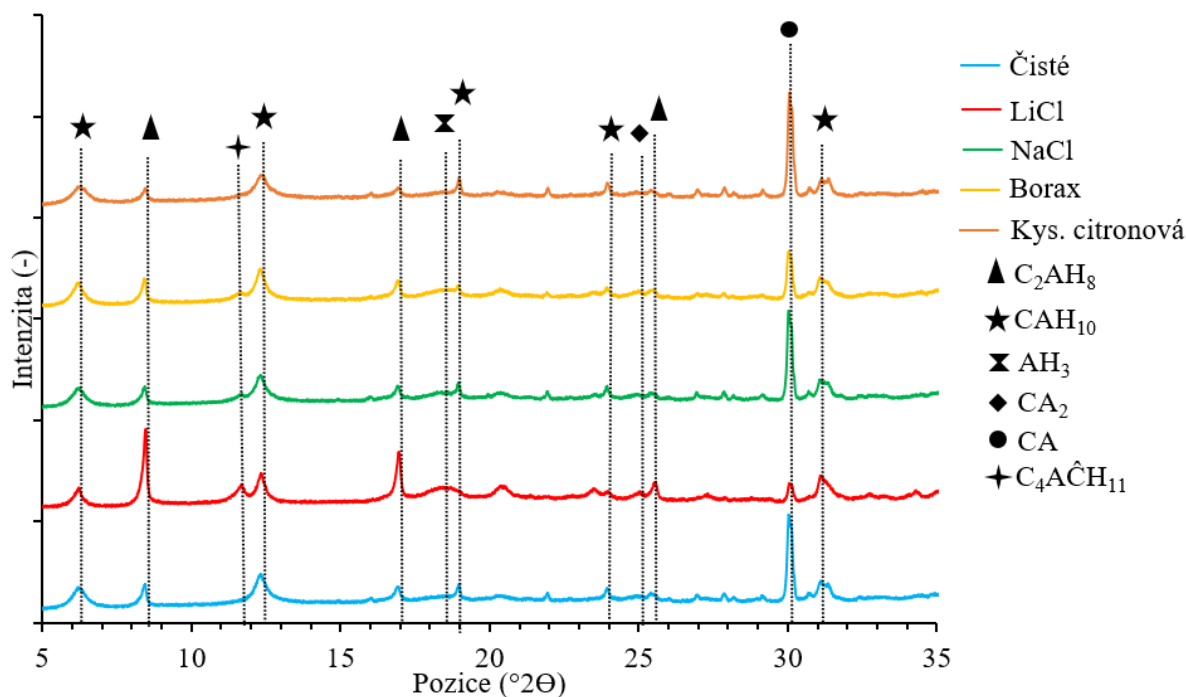
Po hydrataci Secaru 71 s přidavkem 0,01 hm. % přísad byl hlavním hydratačním produktem CAH_{10} a hned za ním byl C_2AH_8 viz obrázek 19. Největší změna byla v intenzitě nezreagovaných CA a CA_2 zrn, která byla menší po přidavku přísad, tedy zreagovalo více CA a CA_2 . To podle předpokladu mělo za následek zvětšení intenzit vznikajících hydrátů, hlavně CAH_{10} a $C_4A\bar{C}H_{11}$, který vzniká během hydratace v přítomnosti CO_2 ve vzduchu [58]. Zajímavostí je, že přidavek LiCl jako jediný ovlivnil tvorbu C_2AH_8 , u kterého byla intenzita dvojnásobně větší než u reference. Nejméně nezreagovaných CA a CA_2 zrn bylo u přidavku LiCl, čímž se potvrzuje jeho urychlující účinek na hydrataci. Dále zde byly přítomny hydráty podobné minerálu hydrokalumit (HC) a AH_3 , který je vedlejším produktem při hydrataci hlinitanových fází. Píky AH_3 jsou širší než u ostatních hydrátů, což naznačuje tvorbu semikrystalických zrn. Semikrystalita AH_3 u hydratace hlinitanového cementu byla již hodně krát popsána a je to známým faktem [6]. Intenzita AH_3 píků je o trochu větší po přidavku přísad u všech vzorků. Intenzita HC byla stejná u všech vzorků. U přidavku LiCl a NaCl nebyla nalezena Friedelova sůl, tak jako popisují Wang a spol., pravděpodobně kvůli malému přidavku přísad [42]. Stejné hydratační produkty čistého hlinitanového cementu popisuje Mohamad a spol. [59].



Obrázek 19: Difraktogram Secaru 71 s přidavkem 0,01 hm. % přísad po 48 h hydratace.

4.4.2 Difraktogramy CA s přidavkem 0,01 hm. % přísad

Hlavní hydratační produkty u hydratace CA s přidavkem 0,01 hm. % přísad byly opět CAH_{10} a C_2AH_8 hydráty viz obrázek 20. Difraktogramy CA vzorků mají stejné trendy jako difraktogramy vzorků Secaru 71, jenom jsou více znatelné. Přidavkem LiCl zreagovaly téměř všechny CA zrn a intenzita C_2AH_8 byla mnohonásobně větší než u reference a tento hydrát byl i hlavním hydratačním produktem. Menší intenzita CA byla i u přidavku boraxu, který však nezpůsobil nárůst intenzit u vznikajících hydrátů C_2AH_8 a CAH_{10} , ale navýšil intenzitu $C_4A\bar{C}H_{11}$. Přidavek NaCl neměl žádný efekt na vznikající hydráty a přidavek kyseliny citronové způsobil nárůst intenzity nezreagovaných CA zrn a snížení intenzity vznikajících hydrátů, tedy v tomto případě retardoval vznik hydrátů. Zajímavostí byla nepřítomnost krystalického AH_3 , který byl nalezen jen jako široký pík, což naznačuje že se zde nacházel hlavně v gelové podobě [60]. Dále zde byla přítomna nezreagovaná CA_2 zrna, která zůstala z výroby CA fáze. Menší intenzitu nezreagovaných CA zrn po přidavku LiCl také zaznamenal Duran a spol. [56].

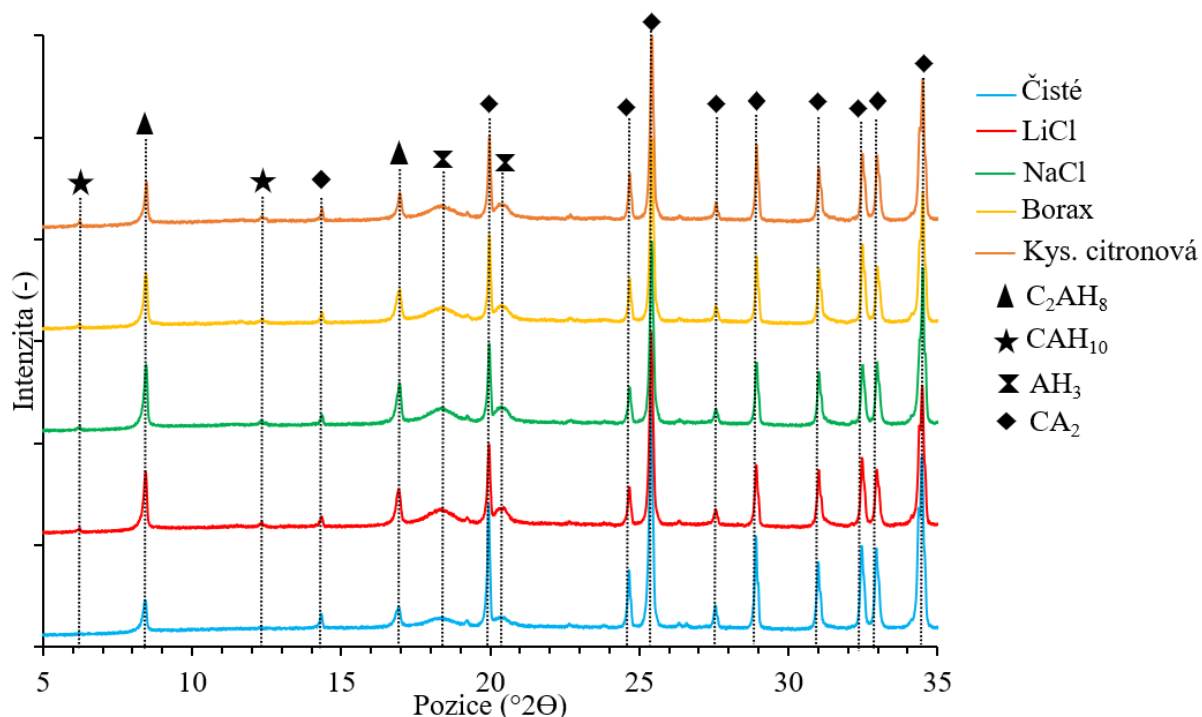


Obrázek 20: Difraktogram CA s přidavkem 0,01 hm. % přísad po 48 h hydratace.

4.4.3 Difraktogramy CA_2 s přidavkem 0,01 hm. % přísad

Hydratace CA_2 je velmi pomalá, přesto pro srovnání byla provedena 48hodinová hydratace s přidavkem přísad, která byla také analyzována XRD metodou. Na obrázku 21 je uveden difraktogram těchto hydratací, kde hlavním hydratačním produktem je C_2AH_8 . Přidavkem přísad vzrostla intenzita C_2AH_8 a také vzrostla intenzita CAH_{10} , která je u reference skoro

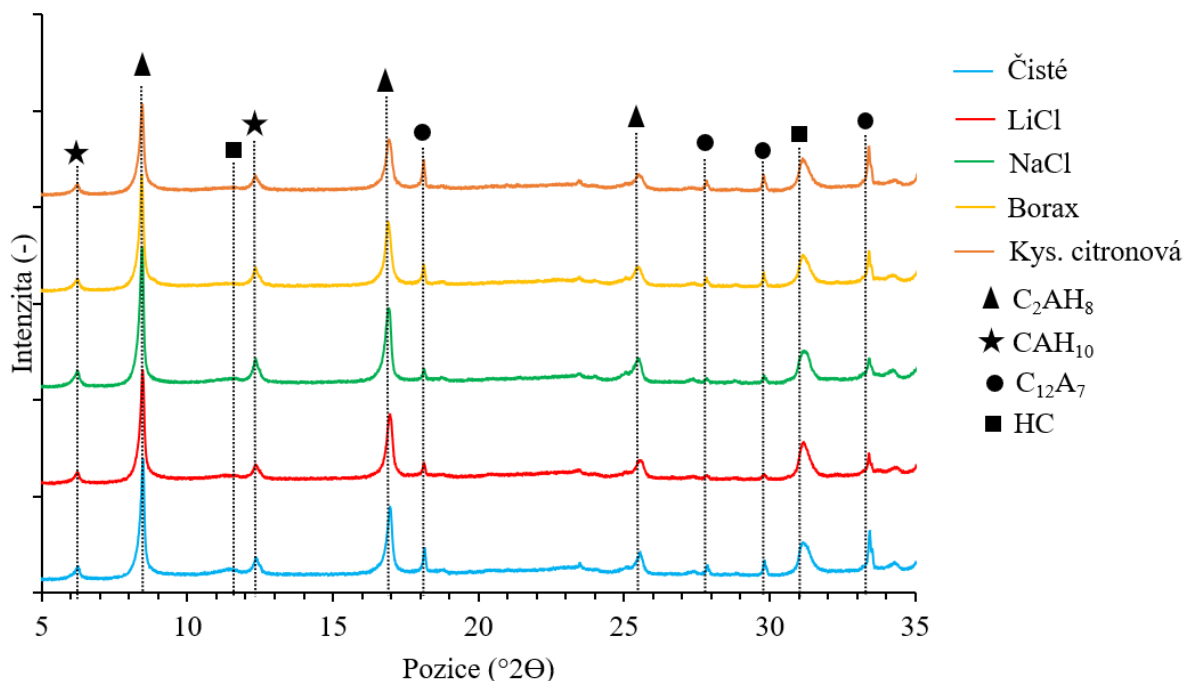
nulová. Přídavek LiCl a NaCl měl v podstatě stejný důsledek na intenzity vzniklých hydrátů, tedy oba měli pozitivní vliv na tvorbu hydrátů, což je zajímavé, jelikož NaCl měl nulový efekt na hydrataci CA. Přídavek boraxu a kyseliny citronové měl také pozitivní efekt na tvorbu hydrátů, avšak minimální oproti LiCl a NaCl. Nakonec byl nalezen i AH_3 v semiamorfní podobě kvůli šířce píku. Stejně hydratační produkty našli i Klaus a spol. u hydratace čistého CA_2 [25].



Obrázek 21: Difraktogram CA_2 s přídavkem 0,01 hm. % přísad po 48 h hydratace.

4.4.4 Difraktogramy $C_{12}A_7$ s přídavkem 0,01 hm. % přísad

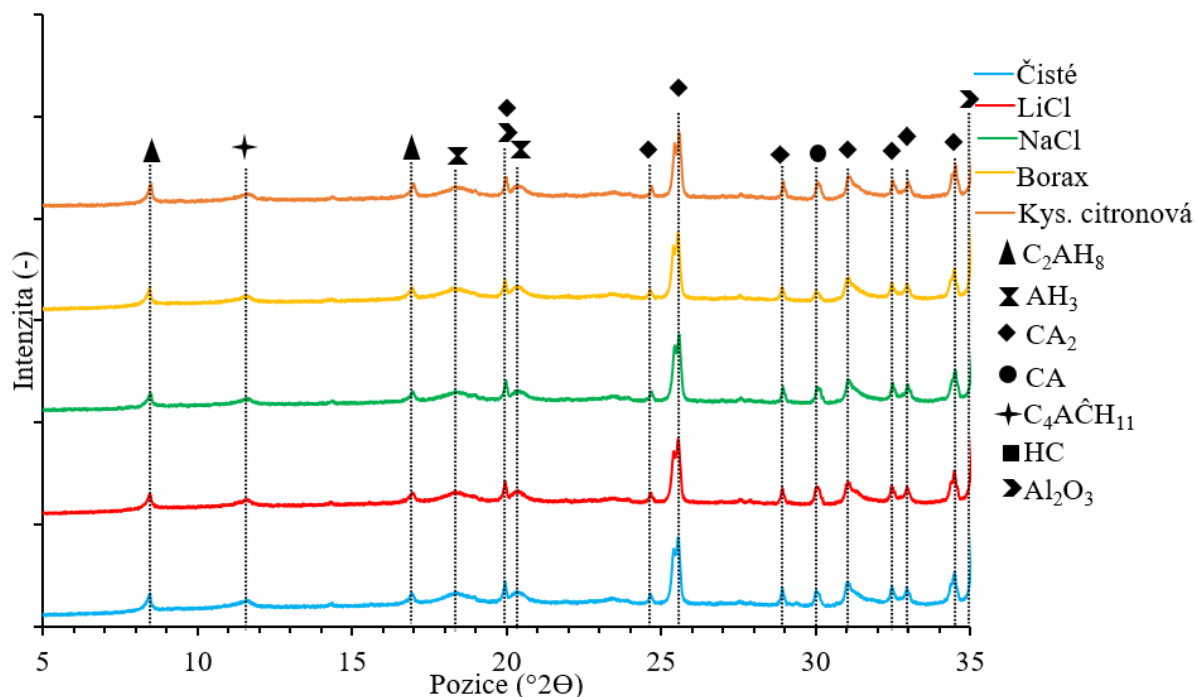
Na obrázku 22 jsou uvedeny difraktogramy $C_{12}A_7$. Hlavní hydratační produkt u všech vzorků byl C_2AH_8 . Dále byl nalezen v menším množství CAH_{10} , HC a zbytky nezreagovaných $C_{12}A_7$ zrn. Intenzity zmíněných hydratačních produktů byly u všech vzorků skoro stejné. Zajímavá je nepřítomnost krystalického AH_3 , který by měl vznikat v menším množství. K podobnému výsledku došli i Raab a spol., kterým u hydratace čistého $C_{12}A_7$ při stejných podmínkách vyšel jako hlavní hydratační produkt C_2AH_8 a jen velmi malé množství CAH_{10} , a také nenalezli AH_3 [15]. Je tedy možné že po 48 hodinách hydratace $C_{12}A_7$ se zbytkové množství AH_3 nachází jen v gelové podobě, které nejde měřit na XRD.



Obrázek 22: Difraktogram $C_{12}A_7$ s přidavkem 0,01 hm. % přísad po 48 h hydratace.

4.4.5 Difraktogramy Secaru 80 s přidavkem 0,01 hm. % přísad

Difraktogramy všech vzorků Secaru 80 jsou zobrazeny na obrázku 23. Hlavním hydratačním produktem byl C_2AH_8 . Žádný ze vzorků Secaru 80 neobsahoval CAH_{10} . Dále byly v menší míře nalezeny AH_3 , HC, $C_4A\bar{C}H_{11}$ a nezreagovaná zrna CA, CA_2 a Al_2O_3 , který je inertní. Intenzita hydratačních produktů byla menší oproti jiným vzorkům, hlavně kvůli velkému zastoupení Al_2O_3 . Přídavek přísad neměl vliv na intenzitu hydratačních produktů. Podobnou nereaktivitu Secaru 80 na přídavek přísad zaznamenal i Engbert a spol., a je tedy možné, že velikost částic nebo velký obsah inertního materiálu hraje velkou roli na efektivitu přísad [41].



Obrázek 23: Difraktogram Securu 80 s přidavkem 0,01 hm. % přísad po 48 h hydratace.

4.5 FTIR analýza hydratačních produktů

FTIR analýza byla provedena u všech vzorků po 48hodinové hydrataci při 25 °C. Získaná spektra vzorků s přidavkem přísad byla porovnána s referencí. Výsledek je uveden v tabulkách, kde přítomnost daného hydratačního produktu je u reference označena jako „√“, poté menší absorbance po přidavku přísad je označováno jako „-“, stejná nebo jen o trochu větší je „+“, větší absorbance jako „++“ a násobně větší je jako „+++“. Prověřované hydráty byly podle výsledků z XRD, tedy hlavně CAH_{10} , C_2AH_8 , AH_3 a $C_4A\bar{C}H_{11}$. HC nebylo možné identifikovat, jelikož se jeho specifické absorbní pásy překrývají s CAH_{10} a C_2AH_8 , kterých bylo po hydrataci více, a tedy kompletně jej překryly [61]. Charakteristické absorbní pásy zkoumaných hydrátů jsou uvedeny v tabulce 9. Příslušná spektra jsou uvedeny v přílohách 11-15.

Tabulka 9: Charakteristické absorbní pásy hydrátů hlinitanového cementu [62, 63].

Fáze	Charakteristické píky (cm^{-1})
CAH_{10}	3680–3600, 1100–850, 556, 524, 520, 420
C_2AH_8	3465, 1100–850, 535–520
AH_3	3620, 3521, 3380, 1020, 668
$C_4A\bar{C}H_{11}$	1300–1750

V tabulce 10 je znázorněno zastoupení hydratačních produktů Secaru 71. Přídavkem LiCl a kyseliny citronové byla zaznamenána větší přítomnost hydratačních produktů, u LiCl byly charakteristické píky největší a nejužší. Absorbance reference a přídavku NaCl byly totožné. Přídavkem boraxu narostly absorbance pouze trochu. Všechny charakteristické píky byly nalezeny v příslušných vlnočtech s menšími výchyly, což mohlo být způsobeno nedokonalou krystalizací [62]. U přídavku kyseliny citronové a boraxu byla rozšířená absorbance v oblasti vlnočtů $1300\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, což naznačuje tvorbu různých uhličitanů.

Tabulka 10: Zastoupení hydratačních produktů Secaru 71 s přídavkem 0,01 hm. % přísad, stanovené pomocí FTIR.

Přísady	Přítomnost fází (-)			
	CAH ₁₀	C ₂ AH ₈	AH ₃	C ₄ A \bar{C} H ₁₁
Čisté	✓	✓	✓	✓
LiCl	+++	+++	+++	+++
NaCl	+	+	+	+
Borax	++	++	++	++
Kyselina citronová	+++	+++	+++	++

Zastoupení hydratačních produktů u fáze CA se lišilo od Secaru 71 viz tabulka 11. Přídavek LiCl opět způsobil zvýšenou absorbanci hydratačních produktů a stejně tak působil i přídavek boraxu ale v menší míře. Přídavek kyseliny citronové neměl žádný vliv na absorbance hydratačních produktů a přídavek NaCl způsobil menší absorbance. Stejně výsledky byly pozorovány i u XRD analýzy CA vzorků viz kapitola 4.4.2.

Tabulka 11: Zastoupení hydratačních produktů CA s přídavkem 0,01 hm. % přísad, stanovené pomocí FTIR.

Přísady	Přítomnost fází (-)			
	CAH ₁₀	C ₂ AH ₈	AH ₃	C ₄ A \bar{C} H ₁₁
Čisté	✓	✓	✓	✓
LiCl	+++	+++	+++	+++
NaCl	-	-	-	-
Borax	++	++	++	+
Kyselina citronová	+	+	+	+

Obdobně jako u XRD analýzy, tak i zde nebyl nalezen CAH₁₀ u čisté hydratace CA₂, kterému chyběl charakteristický pík v oblasti 3680 cm^{-1} , bylo zde pouze menší vychýlení od pozadí, což bylo těžké rozpoznat, zdali se jedná pouze o šum viz tabulka 12. Po přídavku přísad byl v oblasti 3680 cm^{-1} již znatelný rozdíl od pozadí, avšak stále velmi malý, což podobně jako u XRD

naznačuje že přísady podporují tvorbu CAH_{10} u hydratace CA_2 . Také zde byl zaznamenán pozitivní efekt na tvorbu C_2AH_8 u všech přísad, kde největší byl u přísady $LiCl$. Přítomnost $C_4A\bar{C}H_{11}$ byla potvrzena, avšak píky v jeho specifických absorpčních páscech byly malé, a tak jeho přítomnost byla pravděpodobně minimální, a také se zde nacházel nejspíš v semikrystalické podobě, jelikož tato fáze nebyla nalezena XRD analýzou.

Tabulka 12: Zastoupení hydratačních produktů CA_2 s přísadkou 0,01 hm. % přísad, stanovené pomocí FTIR.

Přísady	Přítomnost fází (-)			
	CAH_{10}	C_2AH_8	AH_3	$C_4A\bar{C}H_{11}$
Čisté	/	✓	✓	✓
$LiCl$	+	+++	+++	++
$NaCl$	+	++	++	+
Borax	+	++	++	+
Kyselina citronová	+	++	++	+

V tabulce 13 je uvedeno zastoupení hydratačních produktů $C_{12}A_7$ naměřené FTIR metodou. V čisté hydrataci byly nalezeny všechny hydratační produkty, což naznačuje že AH_3 se zde nachází hlavně v gelové nebo semikrystalické podobě, jelikož XRD metodou u těchto vzorků nebyl nalezen. Dále přísadka neměla velký vliv na zastoupení hydratačních produktů, kromě přísady boraxu, u které byly zaznamenány o něco větší absorbance a přísadka kyseliny citronové, u které byly absorbance o trochu menší, což je zajímavé z toho hlediska, že na průběh hydratace $C_{12}A_7$ měl přísadka kyseliny citronové urychlující efekt. Podobně jako u hydratace CA_2 , tak i u hydratace $C_{12}A_7$ byly nalezeny charakteristické píky $C_4A\bar{C}H_{11}$, který nebyl nalezen XRD analýzou, což naznačuje že tento hydrát se u hydratace $C_{12}A_7$ nachází především v semikrystalické podobě.

Tabulka 13: Zastoupení hydratačních produktů $C_{12}A_7$ s přísadkou 0,01 hm. % přísad, stanovené pomocí FTIR.

Přísady	Přítomnost fází (-)			
	CAH_{10}	C_2AH_8	AH_3	$C_4A\bar{C}H_{11}$
Čisté	✓	✓	✓	✓
$LiCl$	+	+	+	+
$NaCl$	+	+	+	+
Borax	++	++	++	++
Kyselina citronová	-	-	-	-

Zastoupení hydratačních produktů Secaru 80 stanovené FTIR analýzou jsou v tabulce 14. Malá absorbance byla naměřena při vlnočtu 3680 cm^{-1} , což naznačuje přítomnost malého množství CAH_{10} , které nebylo nalezeno XRD metodou, je tedy možné, že se zde nachází menší množství malých špatně vykrystalizovaných krystalů CAH_{10} . Absorbance hydratačních produktů je u Secaru 80 menší než u ostatních vzorků, což je pravděpodobně způsobené velkým zastoupením inertního Al_2O_3 , který má velkou absorbanci při vlnočtech $800 - 500\text{ cm}^{-1}$. Dále přidavek kyseliny citronové a NaCl měl minimální dopad na zastoupení hydratačních produktů. Zajímavý je přidavek LiCl , který způsobil pokles absorbancí hydratačních produktů, což je zvláštní, jelikož u většiny studií [36, 38, 43, 55] přidavek LiCl do hlinitanového cementu způsobil rychlejší a větší hydrataci CA a CA_2 a zvětšil tak zastoupení hydratačních produktů, je tedy možné, že se jedná o chybné měření.

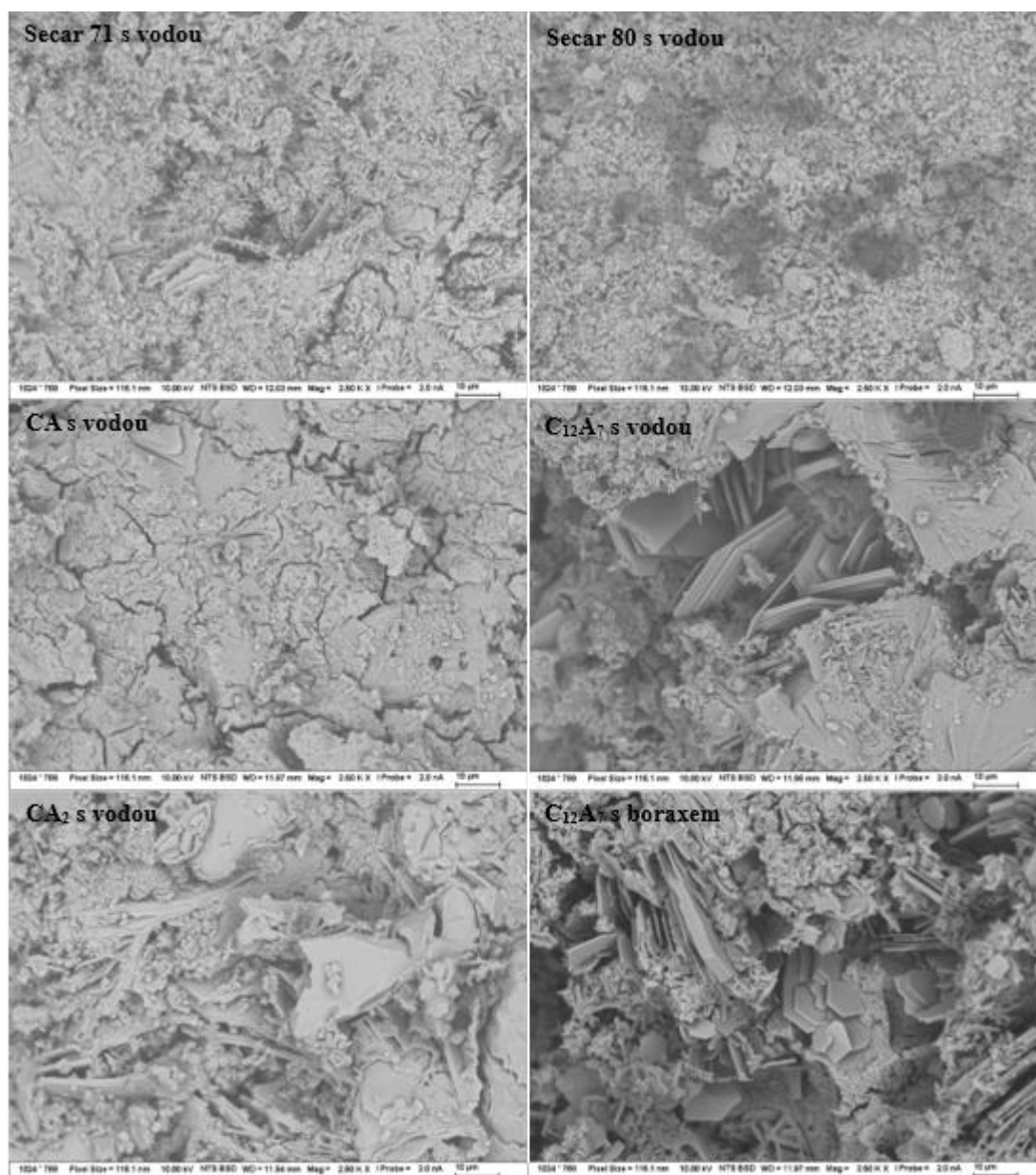
Tabulka 14: Zastoupení hydratačních produktů Secaru 80 s přidavkem 0,01 hm. % přísad, stanovené pomocí FTIR.

Přísady	Přítomnost fází (-)			
	CAH_{10}	C_2AH_8	AH_3	$\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$
Čisté	✓	✓	✓	✓
LiCl	-	-	-	-
NaCl	+	+	+	+
Borax	+	++	++	+
Kyselina citronová	+	+	+	+

4.6 SEM analýza hydratačních produktů

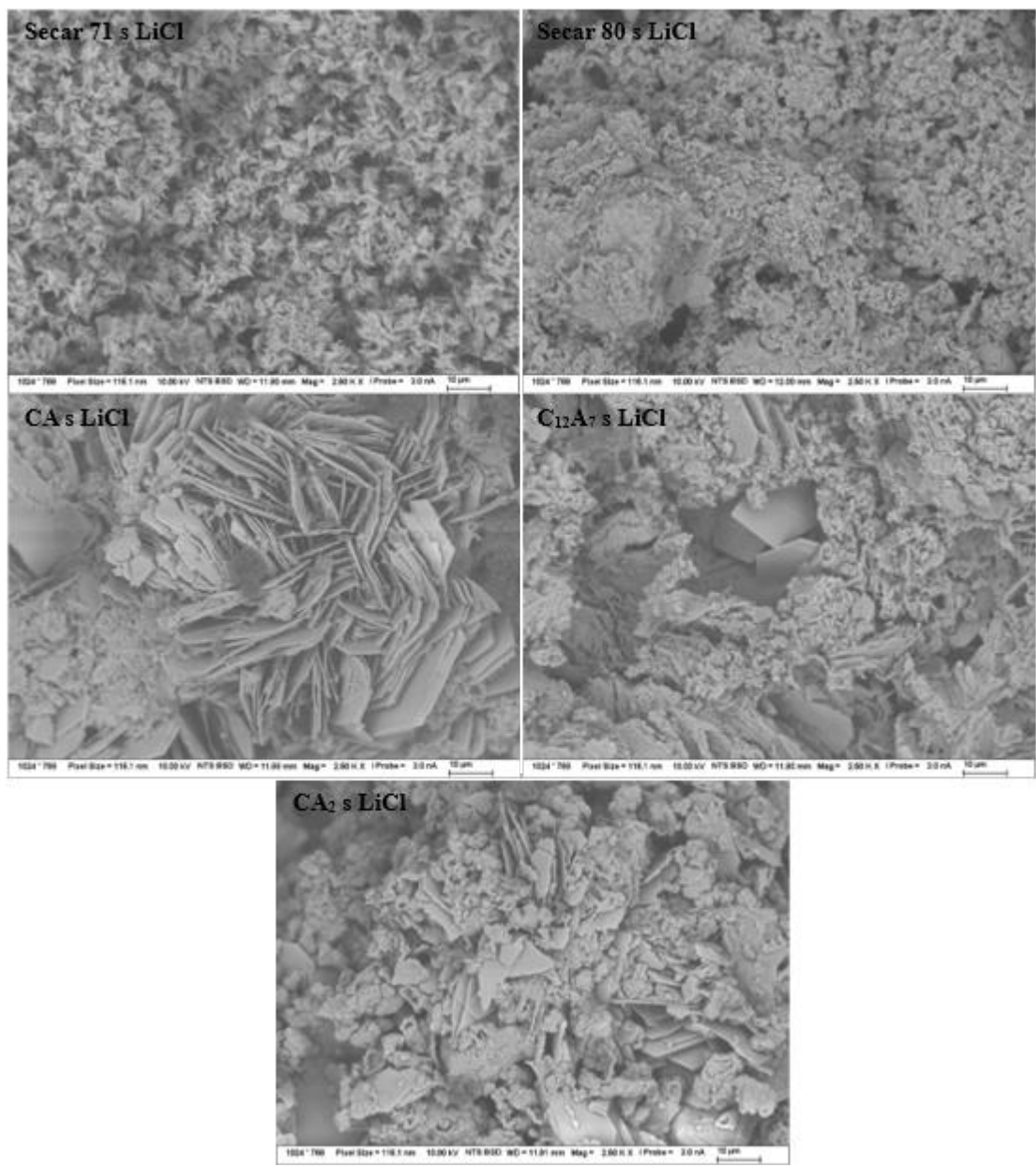
SEM analýza byla provedena u všech vzorků po 48hodinové hydrataci při 25 °C . Přesto, že snímky byly pořízeny v obou módech, pomocí sekundárních elektronů, tak i pomocí zpětně odražených elektronů, tak nakonec byly použity pouze ty pořízeny pomocí BSE díky jejich lepší ostrosti. Na obrázku 24 jsou uvedeny snímky všech vzorků hydratovaných pouze s vodou a v pravém dolním roze je vzorek C_{12}A_7 , který byl hydratován s boraxem. Secar 71 má podobnou strukturu jako čistá CA fáze, jenom je méně kompaktní, což potvrzuje přítomnost nezreagovaného CA_2 v Secaru 71. Secar 80 má velmi pórovitou strukturu, kvůli velkému množství inertního Al_2O_3 ve slínku. CA_2 mělo nejméně kompaktní strukturu s velkým množstvím nezreagovaných zrn. C_{12}A_7 mělo také méně kompaktní strukturu jak CA , avšak zde vznikaly větší krystaly metastabilních hexagonálních hydrátů. Tyto hydráty vznikaly u všech vzorků i u CA_2 , jenom zde byly hodně malé. Přidavek NaCl , boraxu a kyseliny citronové neměli žádný efekt na strukturu. Na obrázku 24 je uveden snímek C_{12}A_7 s boraxem a s vodou, kde jde vidět

v podstatě stejná struktura. Stejně tak vypadaly i struktury u ostatních vzorků těchto přísad, a proto zde nejsou zobrazeny. Podobnou strukturu hydratovaného hlinitanového cementu sledovali i Wang a spol. [64].



Obrázek 24: Snímky všech vzorků hydratovaných pouze s vodou a v pravém dolním rohu je snímek $C_{12}A_7$, který byl hydratován s boraxem, při zvětšení 2500x v módu BSE.

Přídavek LiCl způsobil tvorbu jehličkovitých hydrátů na povrchu zrn u všech vzorků viz obrázek 25. Tyto hydráty byly největší u Secaru 71, CA a $C_{12}A_7$. U CA_2 a Secaru 80 byly jen velmi malé a jemné jehličky. Tyto jehličkovité hydráty vznikaly nejspíš kvůli heterogenní nukleaci, která byla způsobená přídavkem LiCl, čímž vzniklo velké množství nukleačních zárodků. Tyto hydráty byly analyzovány pomocí EDS, ze kterého nešlo definitivně potvrdit, že se jedná o hydráty C_2AH_8 nebo CAH_{10} , kvůli velkému znečištění na pozadí.



Obrázek 25: Snímky všech vzorků hydratovaných s LiCl při zvětšení 2500x, v módu BSE.

5 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo objasnit vliv přísad na hydrataci hlinitanového cementu a jeho tří hlavních vápenato-hlinitých fází: CA, CA₂ a C₁₂A₇. Dále byl sledován i vliv přísad na hydratační produkty těchto vzorků.

Nejdříve bylo připraveno větší množství čistých vápenato-hlinitých fází, kvůli velké spotřebě těchto fází při následujících hydratačních experimentech. K tomu byla využita vysokoteplotní slinovací metoda, která byla optimalizována tak, aby již po jednom cyklu výpalu připravila velmi čisté fáze. Složitější byla příprava C₁₂A₇, u které bylo potřeba změnit stechiometrický poměr základních surovin, což se ukázalo jako dobré řešení.

Výsledky z optimalizace velikosti dávky Vicatovým testem prokázaly, že podle velikosti dávky se může měnit efekt přísady na počátek doby tuhnutí. Například u přídatku kyseliny citronové byl sledován retardující efekt u menších dávek, tak urychlující efekt u větších dávek v závislosti na typu hlinitanového cementu. Proto jako optimální dávka přísad byla zvolena ta nejmenší 0,01 hm. %, která u obou hlinitanových cementů měla stejný efekt u všech přísad, a navíc u větší dávky LiCl by nebylo možné sledovat průběh hydratace, jelikož docházelo k bleskovému zatuhnutí.

Pomocí izotermické kalorimetrie byl podrobně popsán průběh hydratace hlinitanových cementů a jeho fází po přídatku 0,01 hm. % přísad. Ukázalo se, že i vodní součinitel má vliv na efekt přísad, jelikož některé přísady měli opačný efekt na hydrataci než u Vicatova testu a hlavní změna byla ve vodním součiniteli. Je však třeba podotknout, že obě metody se značně liší a konec indukční periody v kalorimetrické křivce nemusí korelovat s počátkem tuhnutí, a také teplota u Vicatova testu není konstantní. Důležité byly podobné výsledky hydratace Secaru 71 a čisté CA fáze. Secar 71 se od čisté fáze lišil pouze v obsahu CA₂ fáze. To naznačuje, že je možné vytvořit řadu modelů o různých hydratačních podmínkách na čistých fázích a poté tyto výsledky lze aproximovat na reálné hlinitanové cementy v závislosti na jejich fázovém složení. Kromě vodního součinitele a velikosti dávky měl vliv na efekt přísad i velikost částic což bylo pozorováno u hlinitanového cementu Secar 80. Dále efekt přísad nebyl u všech vzorků stejný např. přídatek kyseliny citronové působil u všech vzorků jako retardér kromě vzorků C₁₂A₇ a Secar 80. U Secaru 80 to bylo nejspíš způsobené velikostí částic a průběh hydratace C₁₂A₇ se obecně lišil od hydratací ostatních vzorků.

XRD a FTIR analýza hydratačních produktů poskytla hlavně informace o jejich složení, a také jimi byla sledována závislost přítomnosti hydratačních produktů na přídatku přísad. Obecně platilo, že urychlující přísada, v tomto případě LiCl, navýšila přítomnost hydratačních

produktů a snížila přítomnost nezreagovaných zrn vzorků. U retardérů docházelo také k menšímu navýšení přítomnosti hydratačních produktů, a tedy jejich retardace zasáhla hlavně průběh hydratace. Kromě přísady boraxu, který i přes jeho retardující efekt na průběh hydratace značně navýšil přítomnost hydratačních produktů u všech vzorků. Výjimkou byl opět $C_{12}A_7$, u kterého se hydratační produkty po přidavku přísad skoro nelišili, a tak stejně i u Secaru 80, je tedy možné, že u větších dávek přísad u těchto vzorků by se změnila hydratační produkty. Další výjimkou byl i efekt kyseliny citronové na čistou CA fázi, u které zde jako jediná přísada způsobila menší přítomnost hydratačních produktů podle XRD analýzy. Dále žádná z přísad nezpůsobila vznik stabilní C_3AH_6 fáze, a tedy nejspíš budou mít nulový efekt na konverzi hlinitanového cementu, čímž se potvrdilo, že tvorba C_3AH_6 je podmíněna zejména teplotou hydratace. Dále byl sledován podobný efekt přísad na hydratační produkty u CA fáze a Secaru 71, což opět naznačuje že i v případě hydratačních produktů je možné udělat modely u čistých fází a podle nich odhadovat hydratační produkty u různých hlinitanových cementů.

Pomocí SEM analýzy bylo zjištěno, že přidavek LiCl má vliv na strukturu hydratačních produktů. Po jeho přidavku vznikaly jehličkovité hydráty. U ostatních přísad byla stejná struktura jako u reference.

6 Seznam použité literatury

- [1] TAYLOR, Harry F. W. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Telford, 1997. ISBN 0-7277-2592-0.
- [2] NEWMANN, John a CHOO, Ban. *Advanced Concrete Technology*. online. 4 Volume Set. Burlington: Elsevier, 2003. ISBN 978-0-7506-5103-5. Dostupné z: <https://app.knovel.com/kn/resources/kpACTVS00R/toc?cid=kpACTVS00R>. [cit. 2023-07-05].
- [3] *Hlinitanový cement: vlastnosti a použití*. online. In: Ibuilder. 2015. Dostupné z: <https://ibuilder-cs.techinfus.com/cement/glinozemistyj/>. [cit. 2023-09-17].
- [4] SZKLORZOVÁ, Halina a STANĚK, Theodor. *Vlastnosti směsí portlandského a hlinitanového cementu*. online. In: Svaz výrobců cementu ČR. 2002. Dostupné z: <https://www.svcement.cz/wp-content/uploads/2016/07/sd2007-prednaska-hs-ts-portlandske-a-hlitanove-cementy.pdf>. [cit. 2023-09-17].
- [5] HEWLETT, Peter a LISKA, Martin. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. online. 5th Edition. Cambridg: Elsevier, 2019. ISBN 978-0-0810-0773-0. Dostupné z: https://app.knovel.com/kn/resources/kpLCCCE004/toc?b-q=phases%20in%20cac&cid=kpLCCCE004&include_synonyms=no. [cit. 2023-07-05].
- [6] SEREEWATTHANAWUT, Issara a PRASITTISOPIN, Lapyote. Effects of accelerating and retarding agents on nucleation and crystal growth of calcium aluminate cement. online. *Open Ceramics*. 2022, roč. 11. ISSN 26665395. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100290>. [cit. 2023-10-01].
- [7] SHIRANI, S.; CUESTA, A.; DE LA TORRE, A.G.; DIAZ, A.; TRTIK, P. et al. Calcium aluminate cement conversion analysed by ptychographic nanotomography. online. *Cement and Concrete Research*. 2020, roč. 137. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106201>. [cit. 2023-10-01].
- [8] *Calcium Aluminate Cement Concrete (Class CAC Concrete) Tip Sheet*. online. In: Texas Department of Transportation. 2019. Dostupné z: <https://ftp.dot.state.tx.us/pub/txdot/mtd/ta/class-cac-concrete-tip-sheet.pdf>. [cit. 2023-10-30].

- [9] MIŠOVÁ, Saskia a FRÁNEK, Tomáš. *Smrt 18 lidí v hradištském Mesitu změnila předpisy. Domy z hlinitanového cementu mají problémy i dnes*. online. In: Český rozhlas. 2018. Dostupné z: <https://zlin.rozhlas.cz/smrt-18-lidi-v-hradistskem-mesitu-menila-predpisy-domy-z-hlinitanoveho-cementu-7564204>. [cit. 2023-10-30].
- [10] SHRIMALI, Aditya Prakash. *Studies on phase formation in high alumina cement by varying manufacturing parameter and effect of those phases in refractory castable*. online, Diplomová práce, vedoucí Prof. S. Bhattacharyya; B. Prasad. Rourkela: Rourkela university, 2013. Dostupné z: <http://ethesis.nitrkl.ac.in/5189/1/211CR1269.pdf>. [cit. 2023-07-05].
- [11] DE BILBAO, Emmanuel; POIRIER, Jacques a DOMBROWSKI, Mathieu. Corrosion of high alumina refractories by Al₂O₃-CaO slag: thermodynamic and kinetic approaches. online. 2015, roč. 112, č. 6. ISSN 2271-3646. Dostupné z: <https://doi.org/10.1051/metal/2015042>. [cit. 2024-03-10].
- [12] IFTEKHAR, Shahriar; GRINS, Jekabs; SVENSSON, Gunnar; LÖÖF, Jesper; JARMAR, Tobias et al. Phase formation of CaAl₂O₄ from CaCO₃-Al₂O₃ powder mixtures. online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, roč. 28, č. 4, s. 747-756. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.012>. [cit. 2023-10-02].
- [13] GAKI, A.; PERRAKI, Th. a KAKALI, G. Wet chemical synthesis of monocalcium aluminate. online. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, roč. 27, č. 2-3, s. 1785-1789. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.006>. [cit. 2023-10-02].
- [14] KUMAR, Sanjay; BANDOPADHYAY, A.; ALEX, T.C. a KUMAR, Rakesh. Influence of mechanical activation on the synthesis and hydraulic activity of calcium dialuminate. online. *Ceramics International*. 2006, roč. 32, č. 5, s. 555-560. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.04.017>. [cit. 2023-10-02].
- [15] RAAB, B. a POELLMANN, H. Heat flow calorimetry and SEM investigations to characterize the hydration at different temperatures of different 12CaO·Al₂O₃ (C12A7) samples synthesized by solid state reaction, polymer precursor process and glycine nitrate process. online. *Thermochimica Acta*. 2011, roč. 513, č. 1-2, s. 106-111. ISSN 00406031. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.11.019>. [cit. 2023-10-02].

- [16] *Encyclopedia of the alkaline earth compounds*. online. Amsterdam: Elsevier, 2013. ISBN 978-0-444-59550-8. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=yZ786vEild0C&pg=PR4&hl=cs&source=gbs_selected_pages&cad=3#v=onepage&q&f=false. [cit. 2023-07-19].
- [17] PANIAS, Dimitrios; KOLBEINSEN, Leiv a SAFARIAN, Jafar. Leaching characteristics and mechanism of the synthetic calcium-aluminate slags for alumina recovery. *Hydrometallurgy*. 2019, roč. 185, s. 273-290. ISSN 0304386X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.006>.
- [18] KURAJICA, S.; MANDIC, V. a SIPUSIC, J. Thermal Evolution of Calcium Aluminate Gel. online. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2010, roč. 2, č. 1, s. 15-22. Dostupné z: <https://doi.org/10.4416/JCST2010-00017>. [cit. 2023-08-09].
- [19] MOHAMED, Beshir a SHARP, John. Kinetics and mechanism of formation of monocalcium aluminate, CaAl_2O_4 . *Journal of Materials Chemistry*. roč. 7, č. 8, s. 1595-1599. ISSN 09599428. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/a700201g>.
- [20] PARR, Chriss. *CALCIUM ALUMINATE CEMENT – WHAT HAPPENS WHEN THINGS GO WRONG ?*. online. In: ResearchGate. berlin: reasearchgate, 2008. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/266295825_Technical_Paper_CALCIUM_ALUMINATE_CEMENT_-_WHAT_HAPPENS_WHEN_THINGS_GO_WRONG. [cit. 2023-08-10].
- [21] TCHAMBA, A.B.; SOFACK, J.C.; YONGUE, R. a MELO, U.C. Formulation of calcium dialuminate ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) refractory cement from local bauxite. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2018, roč. 3, č. 2, s. 164-172. ISSN 2187-0764. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.01.001>.
- [22] ALTAY, A.; CARTER, C.B.; ARSLAN, I. a GÜLGÜN, M.A. Crystallization of CaAl_4O_7 and $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ powders. *Philosophical Magazine*. 2009, roč. 89, č. 7, s. 605-621. ISSN 1478-6435. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/14786430902720986>.
- [23] SINGH, Vijay; KAUR, Sumandeep; YADAV, Arti a RAO, A.S. Blue emitting CaAl_4O_7 : Tm^{3+} phosphor. *Optik*. 2022, roč. 265. ISSN 00304026. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169509>.
- [24] FUKUDA, Koichiro; HARADA, Ryo; BANNO, Hiroki; URUSHIHARA, Daisuke a ASAKA, Toru. Discovery of Fast Calcium-Ion Conduction in Grossite-Type Compounds CaAl_4O_7 and CaGa_4O_7 by Bond Valence Screening Method. *ACS*

- Applied Energy Materials*. 2022, roč. 5, č. 3, s. 3227-3234. ISSN 2574-0962. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03834>.
- [25] KLAUS, S.R.; NEUBAUER, J. a GOETZ-NEUNHOEFFER, F. Hydration kinetics of CA2 and CA—Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement. online. *Cement and Concrete Research*. 2013, roč. 43, s. 62-69. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.005>. [cit. 2023-09-03].
- [26] DAS, S.K. a DASPODDAR, P.K. Dehydration kinetics of hydrated calcium dialuminate. online. *Thermochimica Acta*. 1997, roč. 293, č. 1-2, s. 125-128. ISSN 00406031. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00044-0). [cit. 2023-09-03].
- [27] *C12A7 Fundamentals*. online. In: Nemesis-space. 2023. Dostupné z: <https://www.nemesis-space.eu/index.php/c12a7-fundamentals/>. [cit. 2023-09-03].
- [28] INTISO, Adriano; ROSSI, Federico; PROTO, Antonio a CUCCINIELLO, Raffaele. The fascinating world of mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) and its derivatives. online. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. 2021, roč. 32, č. 4, s. 699-708. ISSN 2037-4631. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12210-021-01025-w>. [cit. 2023-09-04].
- [29] PALACIOS, Luis; CABEZA, Aurelio; BRUQUE, Sebastián; GARCÍA-GRANDA, Santiago a ARANDA, Miguel. Structure and Electrons in Mayenite Electrides. online. *Inorganic Chemistry*. 2008, roč. 47, č. 7, s. 2661-2667. ISSN 0020-1669. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ic7021193>. [cit. 2023-09-17].
- [30] GHOSH, S. N. *Cement and Concrete Science and Technology*. First edition. New Delhi: ABI Books, 1991. ISBN 81-85522-00-6.
- [31] PACEWSKA, Barbara; WILIŃSKA, Iwona a NOWACKA, Mariola. Studies on the influence of different fly ashes and Portland cement on early hydration of calcium aluminate cement. online. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011, roč. 106, č. 3, s. 859-868. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1570-1>. [cit. 2023-11-05].
- [32] KOŇÁKOVÁ, Dana; POMMER, Vojtěch; ŠÁDKOVÁ, Kateřina; KEPPERT, Martin; ČERNÝ, Robert et al. Impact of plasticizers' types on the performance of calcium aluminate cement. online. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022, roč. 20, s. 1512-1523. ISSN 22387854. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.155>. [cit. 2023-11-05].

- [33] IDREES, Maria; EKINCIOGLU, Ozgur a SONYAL, Muhammad. Hydration behavior of calcium aluminate cement mortars with mineral admixtures at different curing temperatures. online. *Construction and Building Materials*. 2021, roč. 285. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122839>. [cit. 2023-11-06].
- [34] MAJUMDAR, A.J.; SINGH, B. a EDMONDS, R.N. Hydration of mixtures of ‘Ciment Fondu’ aluminous cement and granulated blast furnace slag. online. *Cement and Concrete Research*. 1990, roč. 20, č. 2, s. 197-208. ISSN 00088846. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90072-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90072-6). [cit. 2023-11-06].
- [35] SINGH, B.; MAJUMDAR, A.J. a QUILLIN, K. Properties of BRECEM. online. *Cement and Concrete Research*. 1999, roč. 29, č. 3, s. 429-433. ISSN 00088846. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00227-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00227-0). [cit. 2023-11-06].
- [36] RAMACHANDRAN, V. S. *CONCRETE ADMIXTURES HANDBOOK Properties, Science, and Technology*. Second edition. United States of America: Noyes Publications, 1995. ISBN 0-8155-1373-9.
- [37] IDEKER, J. H. *Early-age behavior of calcium aluminate cement systems*. Dizertační práce. Austin: The University of Texas at Austin, 2008.
- [38] RODGER, S.A. a DOUBLE, D.D. The chemistry of hydration of high alumina cement in the presence of accelerating and retarding admixtures. online. *Cement and Concrete Research*. 1984, roč. 14, č. 1, s. 73-82. ISSN 00088846. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(84\)90082-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(84)90082-6). [cit. 2023-11-04].
- [39] DAVRAZ, M. The Effect of Boron Compound to Cement Hydration and Controllability of this Effect. online. *Acta Physica Polonica A*. 2015, roč. 128, č. 2, s. -26--34. ISSN 0587-4246. Dostupné z: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.128.B-26>. [cit. 2024-03-29].
- [40] ZAJAC, Maciej; SKOCEK, Jan; BULLERJAHN, Frank a BEN HAHA, Mohsen. Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements. online. *Cement and Concrete Research*. 2016, roč. 84, s. 62-75. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.014>. [cit. 2024-03-29].
- [41] ENGBERT, Alexander; GRUBER, Stefanie a PLANK, Johann. The effect of alginates on the hydration of calcium aluminate cement. online. *Carbohydrate Polymers*. 2020,

- roč. 236. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116038>. [cit. 2023-11-04].
- [42] WANG, Zhongping; ZHAO, Yating; YANG, Haoyu; ZHOU, Long; DIAO, Guizhi et al. Influence of sodium chloride on the hydration of calcium aluminate cement constantly cured at 5, 20 and 40°C. online. *Advances in Cement Research*. 2021, roč. 33, č. 2, s. 84-95. ISSN 0951-7197. Dostupné z: <https://doi.org/10.1680/jadcr.19.00041>. [cit. 2024-03-13].
- [43] UKRAINCZYK, Neven; VRBOS, Nevenka a ŠIPUŠIĆ, Juraj. Influence of metal chloride salts on calcium aluminate cement hydration. online. *Advances in Cement Research*. 2012, roč. 24, č. 5, s. 249-262. ISSN 0951-7197. Dostupné z: <https://doi.org/10.1680/adcr.11.00012>. [cit. 2024-03-29].
- [44] GIRIDHAR REDDY, S. Alginates - A Seaweed Product: Its Properties and Applications. online. *Properties and Applications of Alginates*. 2022. ISBN 978-1-83969-499-8. Dostupné z: <https://doi.org/10.5772/intechopen.98831>. [cit. 2023-11-19].
- [45] HUBÁČEK, Václav. *Příprava a charakterizace vápenato-hlinitých hydrátů*. Diplomová práce. Brno: Výsoké učení technické v Brně, 2023.
- [46] ČESKOSLOVENSKÁ NORMA. *Metody zkoušení cementu - Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.
- [47] *XRD Basics*. online. 4. září, 2023. Dostupné z: <https://www.physics.upenn.edu/~heiney/datasqueeze/basics.html>. [cit. 2024-04-23].
- [48] MAGNAGO, Erica; MASCARENHAS, Ana; GONÇALVES, Jardel a CABRAL-ALBUQUERQUE, Elaine. Analysis of Hydration Heat in Cement Pastes with Addition of Sodium Silicate Microcapsules by Isothermal Calorimetry. online. s. -. Dostupné z: <https://doi.org/10.11159/iccefa22.139>. [cit. 2024-02-27].
- [49] *Laser diffraction for particle sizing*. online. In: Anton Paar. Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/en/laser-diffraction-for-particle-sizing/>. [cit. 2024-02-27].
- [50] THAIN, Simon. *IR Spectroscopy and FTIR Spectroscopy: How an FTIR Spectrometer Works and FTIR Analysis*. online. In: Technology Networks. 2022. Dostupné z: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/ir-spectroscopy-and-ftir-spectroscopy-how-an-ftir-spectrometer-works-and-ftir-analysis-363938>. [cit. 2024-03-02].

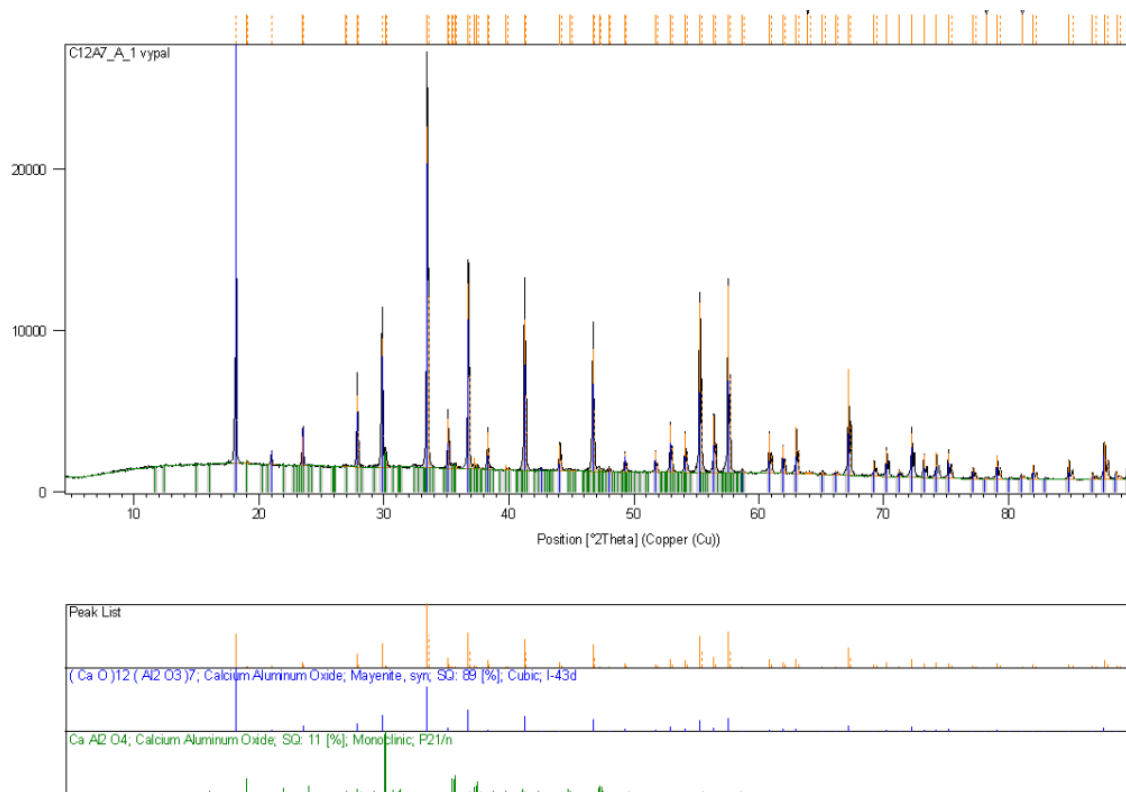
- [51] WASSERBAUER, Jaromír; TKACZ, Jakub a BŘEZINA, Matěj. *Praktikum z kovových materiálů: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod pro charakterizaci kovových materiálů - oceli, mosazi, hliníkových a jiných slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. ISBN 978-80-214-5463-7.
- [52] SALASIN, J.R.; SCHWERZLER, S.E.A.; MUKHERJEE, R.; KEFFER, D.J.; SICKAFUS, K.E. et al. Direct Formation and Structural Characterization of Electride C12A7. online. *Materials*. 2019, roč. 12, č. 1. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma12010084>. [cit. 2024-03-05].
- [53] ATAIE, Feraidon F. Influence of Cementitious System Composition on the Retarding Effects of Borax and Zinc Oxide. online. *Materials*. 2019, roč. 12, č. 15. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma12152340>. [cit. 2024-03-19].
- [54] VRBOS, N.; UKRAINCZYK, N. a ŠIPUŠIĆ, J. Effect of organic additives on hydration of aluminate cement. online. *Matrib 2011*. 2011, roč. 2011, č. 120, s. 536-548. ISSN 978-953-7040-20-8. Dostupné z: <https://hdmt.hr/wp-content/uploads/2021/02/MATRIB-2011.pdf>. [cit. 2024-03-29].
- [55] GOSSELIN, Christophe; GALLUCCI, Emmanuel a SCRIVENER, Karen. Influence of self heating and Li₂SO₄ addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. online. *Cement and Concrete Research*. 2010, roč. 40, č. 10, s. 1555-1570. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.06.012>. [cit. 2024-04-09].
- [56] DURAN, A.; SIRERA, R.; PÉREZ-NICOLÁS, M.; NAVARRO-BLASCO, I.; FERNÁNDEZ, J.M. et al. Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts. online. *Cement and Concrete Research*. 2016, roč. 81, s. 1-15. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.013>. [cit. 2024-04-09].
- [57] KOEHLER, A.; NEUBAUER, J. a GOETZ-NEUNHOEFFER, F. How C12A7 influences the early hydration of calcium aluminate cement at different temperatures. online. *Cement and Concrete Research*. 2022, roč. 162. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106972>. [cit. 2024-04-10].
- [58] BERMAN, H. A. a NEWMAN, E. S. Heat of formation of calcium aluminate monocarbonate at 25 C. online. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*

- Section A: Physics and Chemistry*. 1961, roč. 65, č. 3. ISSN 0022-4332. Dostupné z: <https://doi.org/10.6028/jres.065A.023>. [cit. 2024-04-16].
- [59] MOHAMMAD, R. N. a TALEBIAAN, N. The Hydration Products of a Refractory Calcium Aluminate Cement at Low Temperatures. online. *Iranian journal of chemistry and chemical engineering*. 2007, roč. 26, č. 42, s. 71-76. Dostupné z: <https://doi.org/10.30492/IJCCE.2007.7655>. [cit. 2024-04-15].
- [60] KLAUS, S.R.; NEUBAUER, J. a GOETZ-NEUNHOEFFER, F. How to increase the hydration degree of CA — The influence of CA particle fineness. online. *Cement and Concrete Research*. 2015, roč. 67, s. 11-20. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.001>. [cit. 2024-04-15].
- [61] FELIPE LINARES, Carlos; BRETTO, Pablo; ÁLVAREZ, Ruth; OCANTO, Freddy; CORAO, Carolina et al. Evaluation of calcined hydrocalumite-type materials as supports of CoMo and NiMo for thiophene hydrodesulfuration reaction. online. *Materials Research*. 2014, roč. 17, č. 4, s. 823-828. ISSN 1980-5373. Dostupné z: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000085>. [cit. 2024-04-17].
- [62] ZAPATA, John F.; GOMEZ, Maryory a COLORADO, Henry A. Structure-property relation and Weibull analysis of calcium aluminate cement pastes. online. *Materials Characterization*. 2017, roč. 134, s. 9-17. ISSN 10445803. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.10.010>. [cit. 2024-04-17].
- [63] KHAN, Abdul S.; KHALID, Hina; SARFRAZ, Zenab; KHAN, Maria; IQBAL, Jibran et al. Vibrational spectroscopy of selective dental restorative materials. online. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2016, roč. 52, č. 6, s. 507-540. ISSN 0570-4928. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1244069>. [cit. 2024-04-17].
- [64] WANG, Feng; CHEN, Pingan; LI, Xiangcheng a ZHU, Boquan. Effect of Colloidal Silica on the Hydration Behavior of Calcium Aluminate Cement. online. *Materials*. 2018, roč. 11, č. 10. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma11101849>. [cit. 2024-04-25].

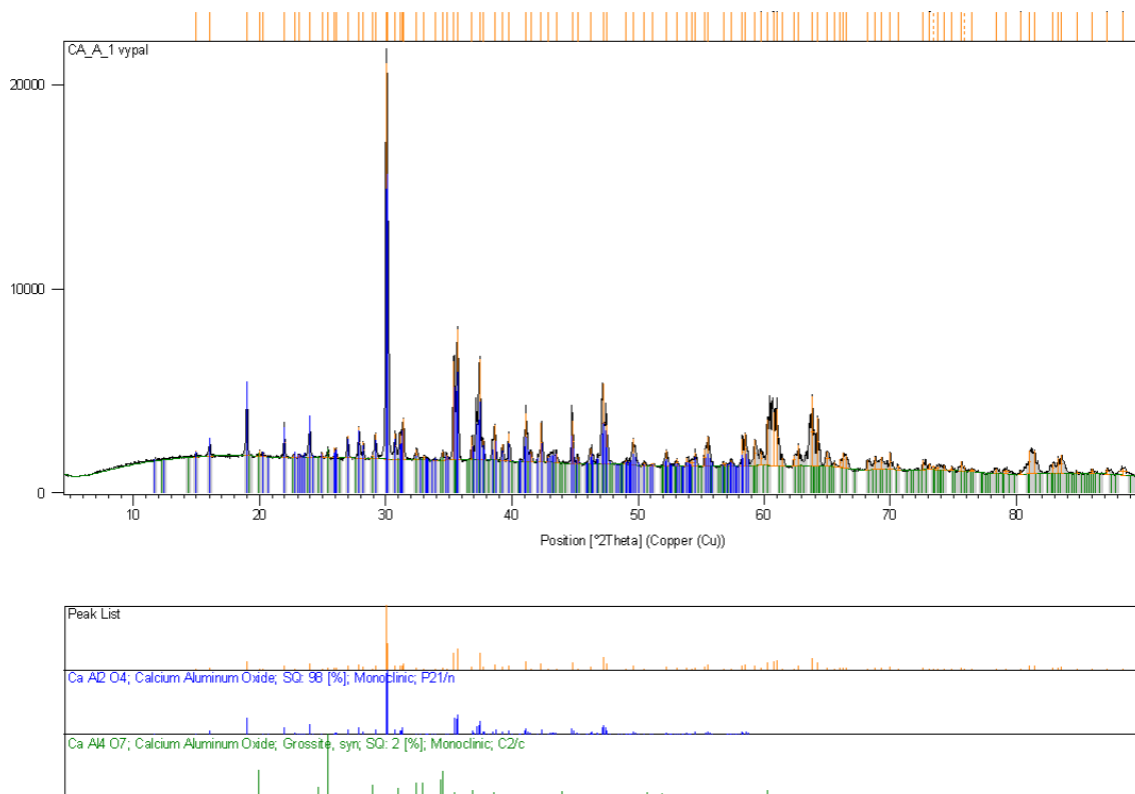
7 Seznam použitých zkratek a symbolů

CA	monokalcium aluminát
CA ₂	kalcium dialuminát; grossit
C ₃ A	trikalcium aluminát
CA ₆	kalcium hexaaluminát
C ₂ AS	gehlenit
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
HC	hydrokalumit
CSH	kalcium silikátový hydrát
CAC	hlinitanový cement (z anglického calcium aluminate cement)
PC	portlandský cement
ZŽ	ztráta žíhání
v/s	vodní součinitel
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ATR	měření pomocí zeslabeného úplného odrazu
XRD	rentgenová difrakční analýza
SE	sekundární elektrony
BSE	zpětně odražené elektrony
tzv.	takzvaně
např.	například

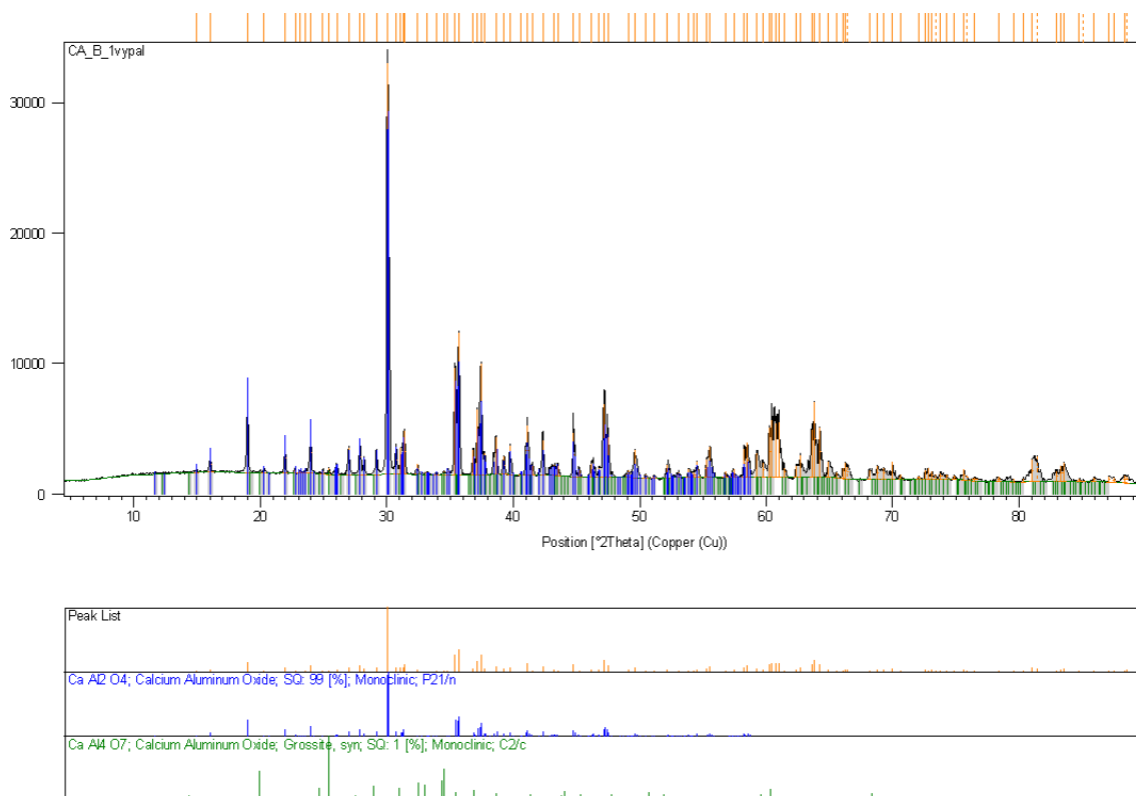
8 Přílohy



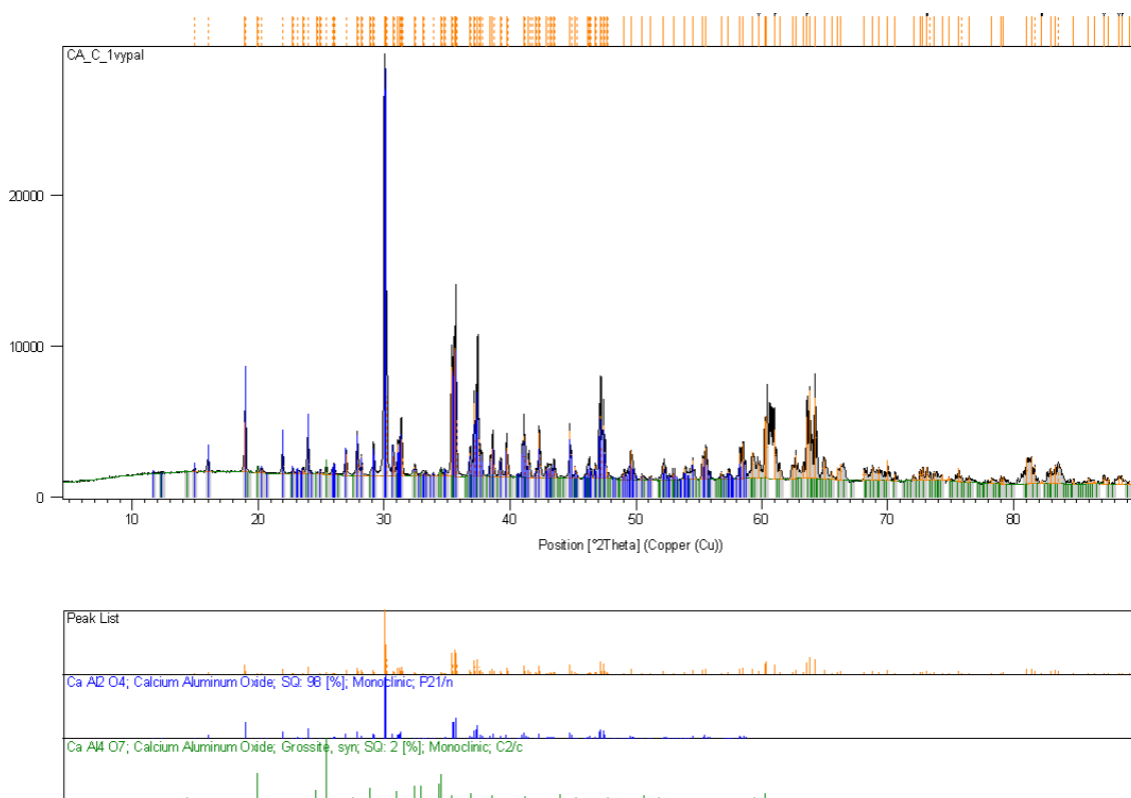
Příloha 1: Difraktogram prvního výpalu C₁₂A₇ znečištěný 10 % CA.



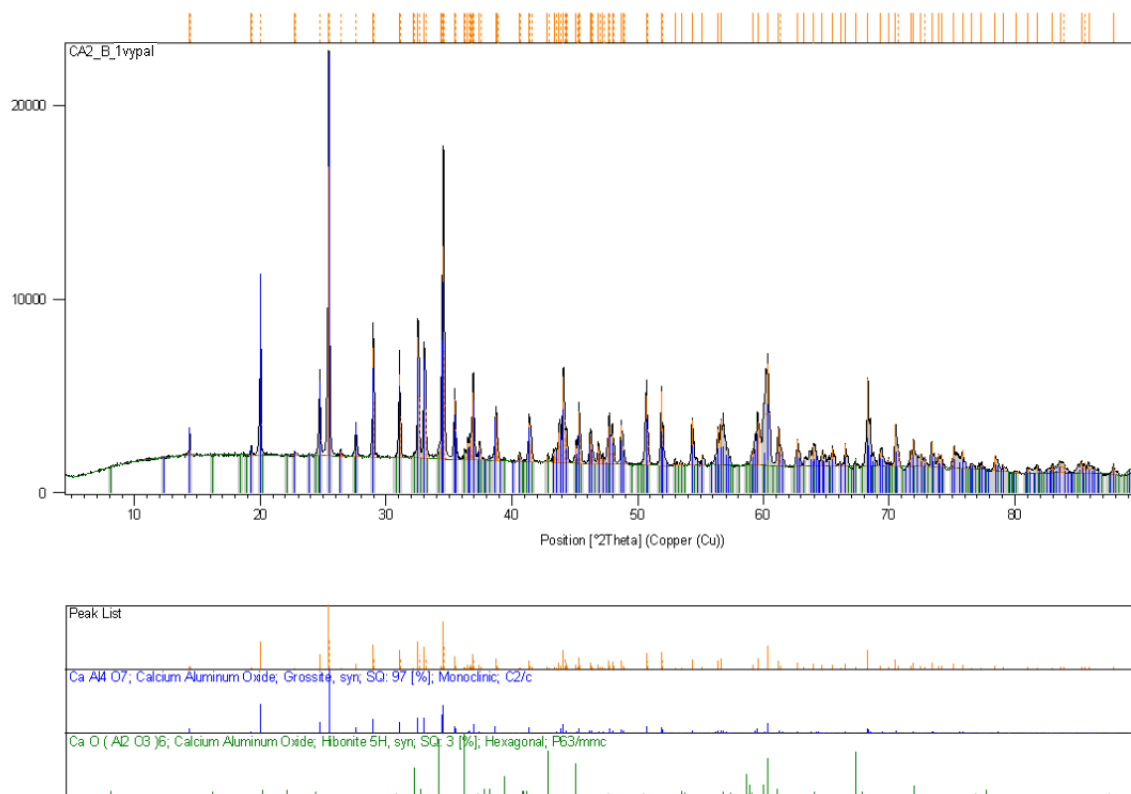
Příloha 2: Difraktogram 1. řady CA připraveného vysokoteplotní slinovací metodou.



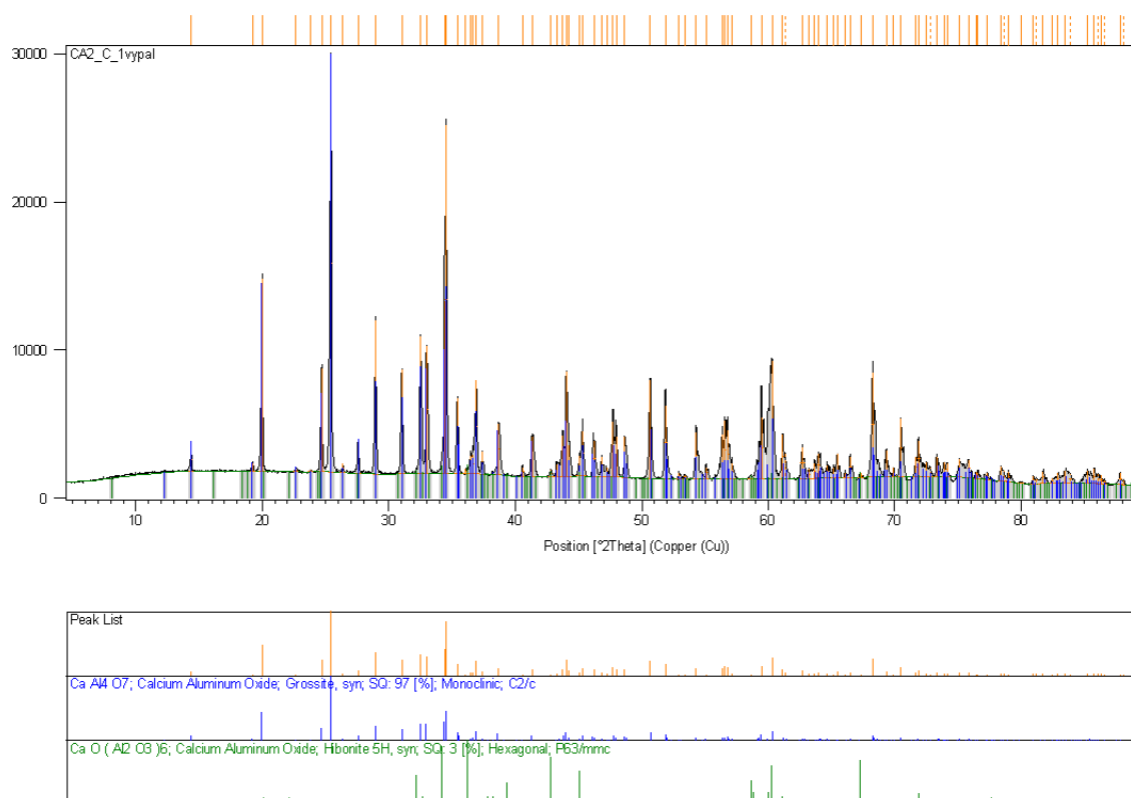
Příloha 3: Dirfaktogram 2. řady CA připraveného vysokoteplotní slinovací metodou.



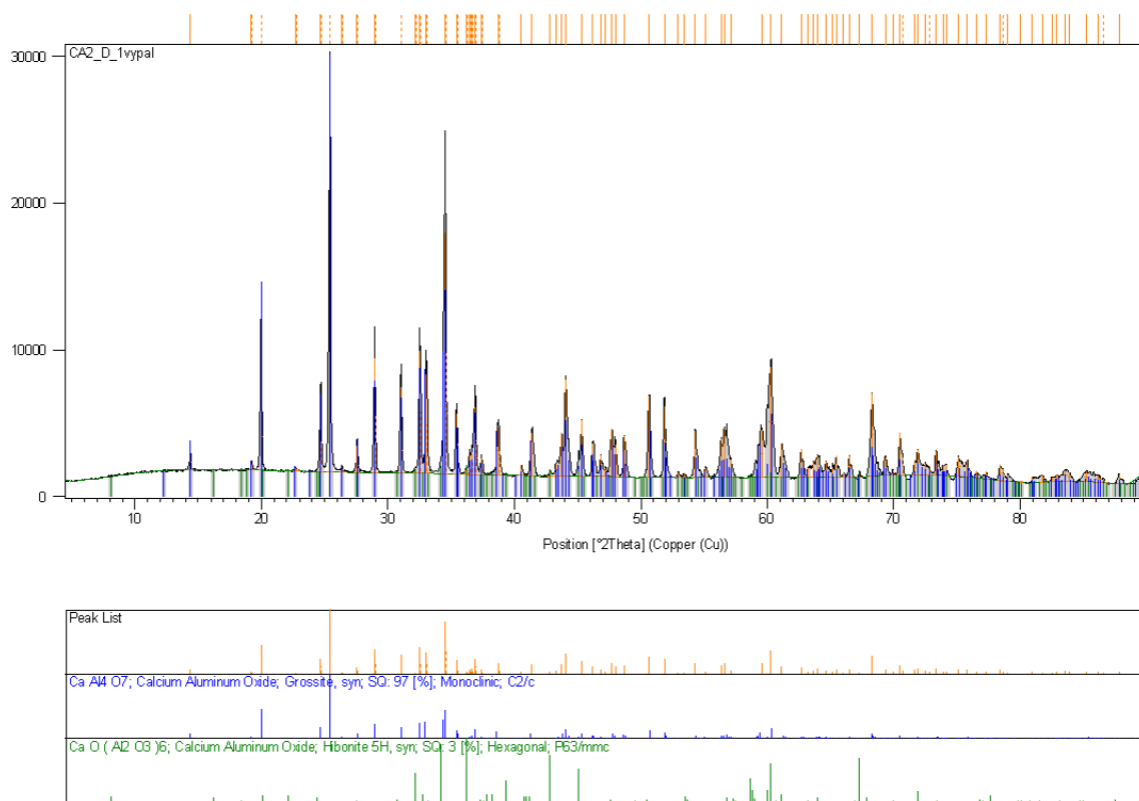
Příloha 4: Dirfaktogram 3. řady CA připraveného vysokoteplotní slinovací metodou.



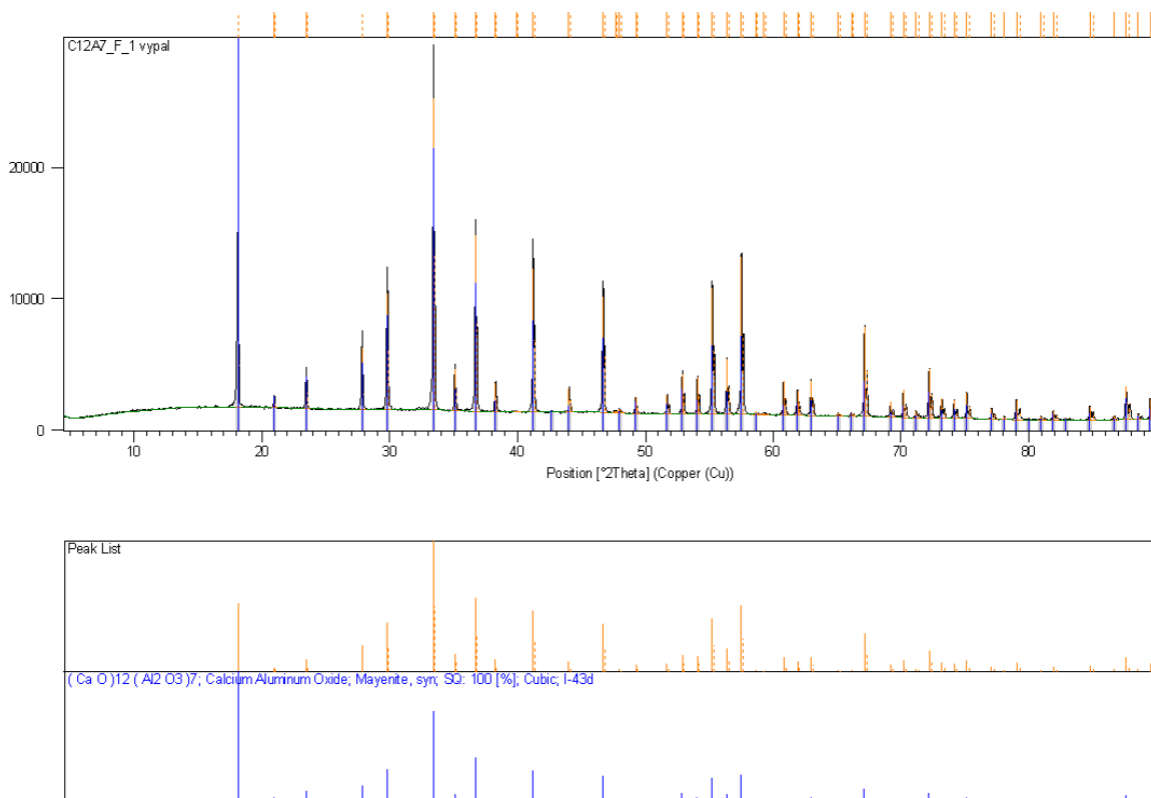
Příloha 5: Dirfaktogram 1. řady CA₂ připraveného vysokoteplotní slinovací metodou.



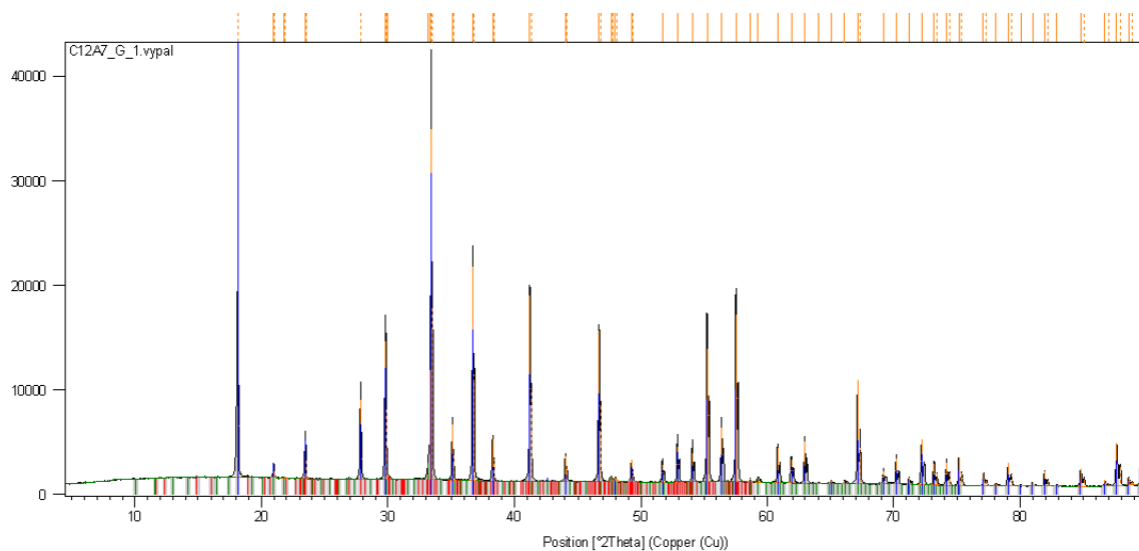
Příloha 6: Dirfaktogram 2. řady CA₂ připraveného vysokoteplotní slinovací metodou.



Příloha 7: Dirfaktogram 3. řady CA₂ připraveného vysokoteplotní slinovací metodou.

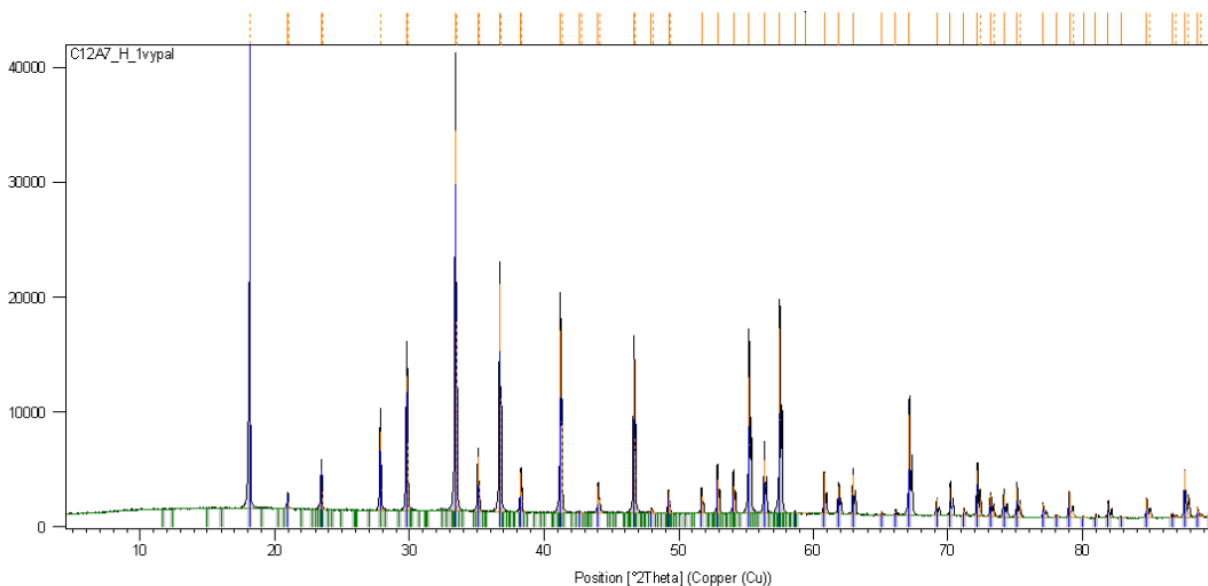


Příloha 8: Dirfaktogram 1. řady C₁₂A₇ připraveného vysokoteplotní slinovací metodou.



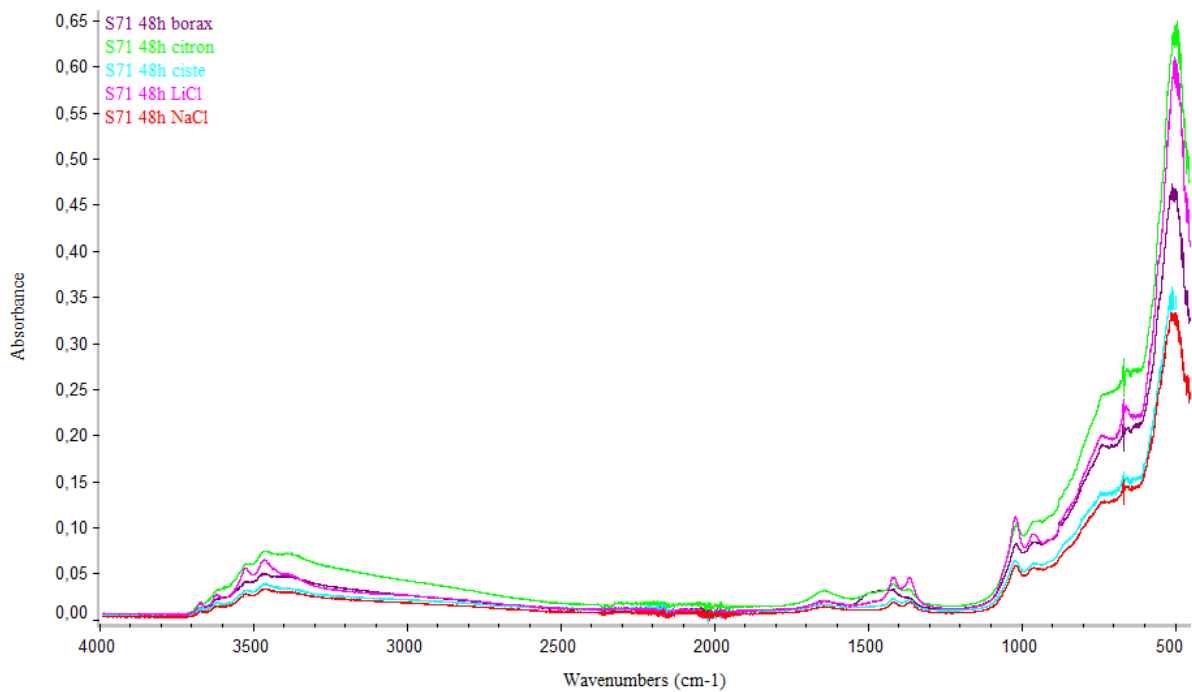
Phase	Chemical Formula	Structure	Space Group	Quality (SQ)
(Ca O)12 (Al2 O3)7; Calcium Aluminum Oxide; Mayenite, syn;	(Ca O) ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₇	Cubic; I-43d		95 [%]
Ca9 (Al6 O18); Calcium Aluminum Oxide;	Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈)	Cubic; Pa-3		2 [%]
Ca Al2 O4; Calcium Aluminum Oxide;	Ca Al ₂ O ₄	Monoclinic; P21/n		3 [%]

Příloha 9: Dirfaktogram 2. řady C₁₂A₇ připraveného vysokoteplotní slinovací metodou.

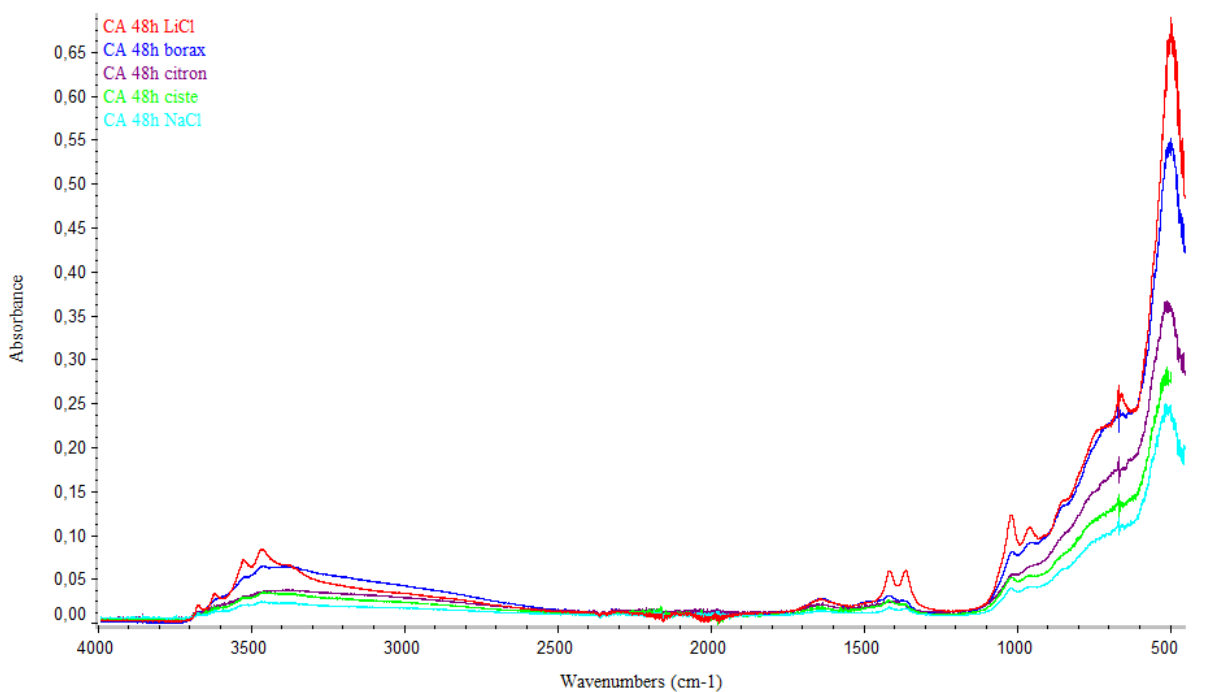


Phase	Chemical Formula	Structure	Space Group	Quality (SQ)
(Ca O)12 (Al2 O3)7; Calcium Aluminum Oxide; Mayenite, syn;	(Ca O) ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₇	Cubic; I-43d		99 [%]
Ca Al2 O4; Calcium Aluminum Oxide;	Ca Al ₂ O ₄	Monoclinic; P21/n		1 [%]

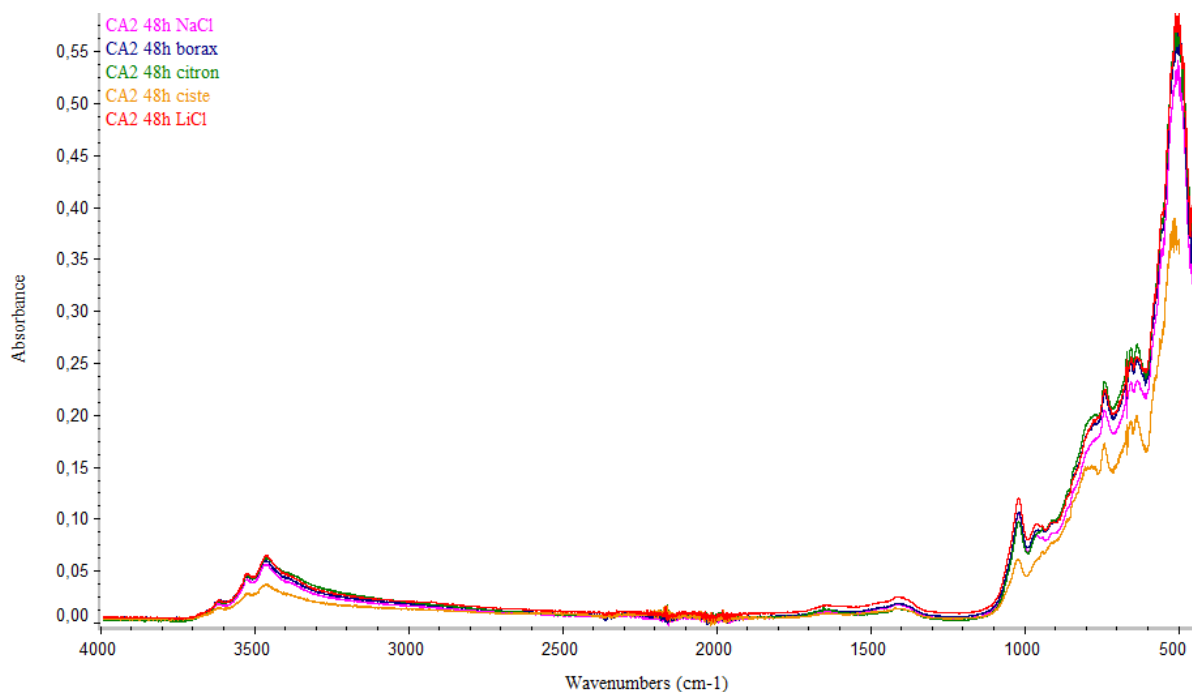
Příloha 10: Dirfaktogram 3. řady C₁₂A₇ připraveného vysokoteplotní slinovací metodou.



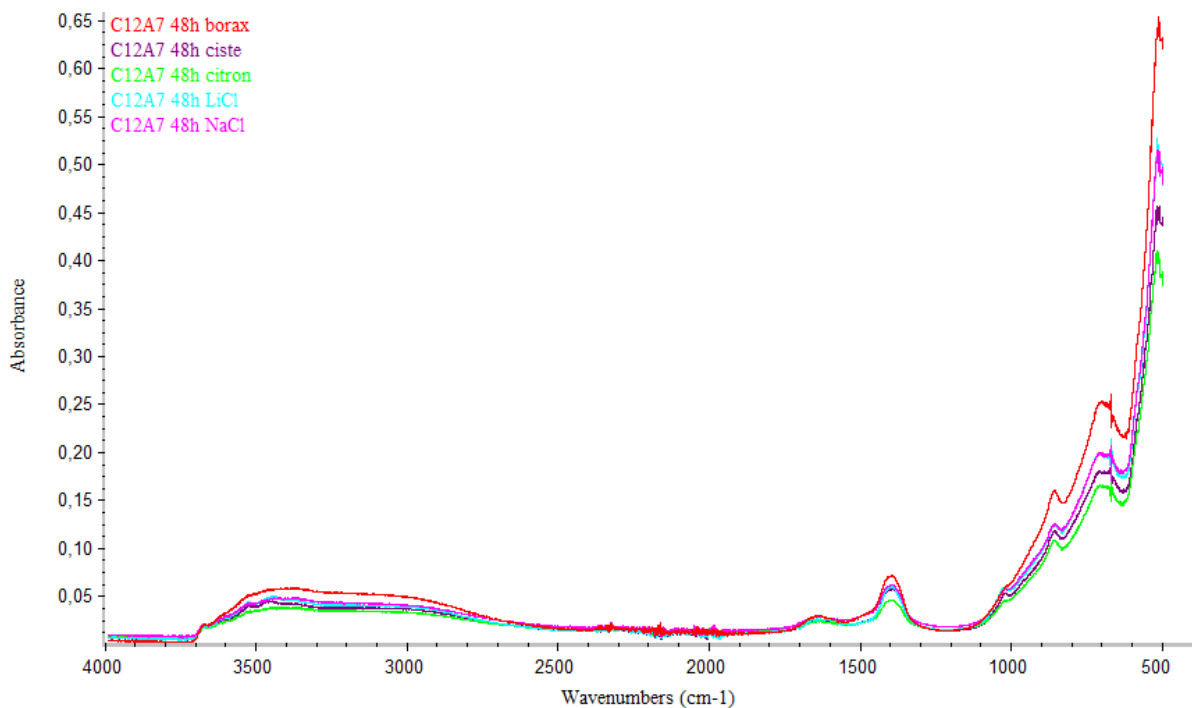
Příloha 11: FTIR spektra Secaru 71 s přidavkem 0,01 hm. % přísad v absorbním módu, 48hodinová hydratace.



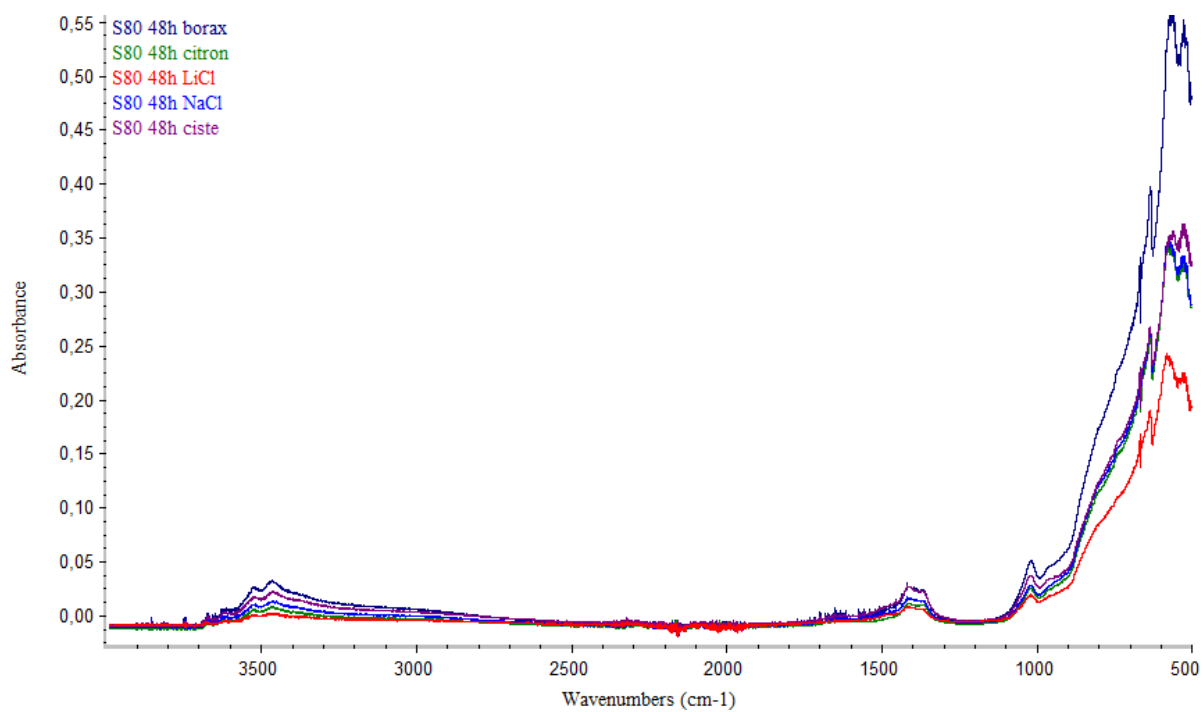
Příloha 12: FTIR spektra CA fáze s přidavkem 0,01 hm. % přísad v absorbním módu, 48hodinová hydratace.



Příloha 13: FTIR spektra CA₂ fáze s přidavkem 0,01 hm. % přísad v absorbním módu, 48hodinová hydratace.



Příloha 14: FTIR spektra C₁₂A₇ fáze s přidavkem 0,01 hm. % přísad v absorbním módu, 48hodinová hydratace.



Příloha 15: FTIR spektra Secaru 80 s přidavkem 0,01 hm. % přísad v absorbčním módu, 48hodinová hydratace.