



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

POLYMORFISMUS DIKALCIUM SILIKÁTU

POLYMORPHISM OF DICALCIUM SILICATE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Robert Matysík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. DOMINIK GAZDIČ, Ph.D.

BRNO 2022



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Robert Matysík
Název	Polymorfismus dikalcium silikátu
Vedoucí práce	Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
Datum zadání	30. 11. 2021
Datum odevzdání	27. 5. 2022

V Brně dne 30. 11. 2021

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.,
MBA, dr.h.c.
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

1. Online databáze Science Direct, Elsevier, Thomson Reuters, Scopus.
2. HEWLETT, P.C., *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Edition, 2013, ISBN 978-0-7506-6256-7.
3. TAYLOR, H.F.W., *Cement Chemistry*, 2nd edition, Thomas Telford Publishing, 1997, 459 p., ISBN 0-7277-2592-0.
4. WESSELSKY, A., JENSEN, O.M., Synthesis of pure Portland cement phases, *Cement and concrete research*, 39 (2009) 973-980.
5. REJMAK, P. et al., First-Principles Calculations on Polymorphs of Dicalcium Silicate—Belite, a Main Component of Portland Cement, *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 11, 6768–6777.
6. GHOSH, S.N, BHASKARA, RAO P, PAUL, A.K. a RAINA K., The chemistry of dicalcium silicate mineral, *J. Materials Science*, 1979, s. 1554 - 1566.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Bakalářská práce je zaměřena na studium podmínek vzniku a stability polymorfů dicalcium silikátu (belitu). Práce je řešena v rámci grantového projektu a navazuje na dosavadní výzkum na ÚTHD, FAST, VUT v Brně.

V rámci práce proveďte:

- souhrn teoretických podkladů týkající se minerálu belitu; popište jednotlivé polymorfy, podmínky vzniku, vlastnosti a způsoby stabilizace,
- rešerši dosavadního výzkumu dané problematiky, a to na základě dostupné odborné literatury,
- návrh metodické koncepce experimentálních prací, detailní popis postupu prací a použitých analytických metod, které jsou používány pro vyhodnocování mikrostruktury slínku,
- přípravu surovinové moučky a realizaci laboratorního výpalu s předem navrženým režimem,
- analyzujte dosažené parametry vypáleného polymorfu belitu z hlediska morfologie, čistoty a stability,
- souhrn dosažených výsledků a návrh doporučení pro další výzkum.

Rozsah práce cca 50 stran formátu A4 včetně příloh.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část závěrečné práce zpracovaná podle platné Směrnice VUT "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací" a platné Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací na FAST VUT" (povinná součást závěrečné práce).
2. Přílohy textové části závěrečné práce zpracované podle platné Směrnice VUT "Úprava, odevzdávání, a zveřejňování závěrečných prací" a platné Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací na FAST VUT" (nepovinná součást závěrečné práce v případě, že přílohy nejsou součástí textové části závěrečné práce, ale textovou část doplňují).

ABSTRAKT

Předkládaná bakalářská práce je zaměřená na studium minerálu belitu, polymorfismus belitu a jeho podmínek vzniku a stability polymorfů. Teoretická část je zaměřena na složení cementu, jeho minerály, modifikace a vlastnosti. Dále jsou v dané části uvedeny možnosti stabilizace polymorfů, syntézy a mikrostruktura dicalcium silikátu. V části praktické je shrnutí dosavadních výsledků v rámci výzkumu na FAST VUT, THD. Na základě předešlých prací byl navržen výzkum, ve kterém se pozorovala změna vlastností dicalcium silikátu z předvypalé směsi.

KLÍČOVÁ SLOVA

Belit, dicalciumsilikát, C_2S , stabilizace, polymorfismus, β -belit

ABSTRACT

The presented bachelor thesis is focused on the study of the mineral belite, polymorphism of belite, its conditions of origin and stability of polymorphs. The theoretical part is focused on the composition of cement, its minerals, modifications and properties. Furthermore, the possibilities of stabilization of polymorphs, synthesis and microstructure of dicalcium silicate are presented in the given section. The practical part is a summary of current research results at FAST BUT, THD. Based on previous work, a research was proposed in which a change in the properties of dicalcium silicate from a pre-fired mixture was observed.

KEYWORDS

Belite, dicalcium silicate, C_2S , stabilization, polymorphism, β -belite

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Robert Matysík *Polymorfismus dikalcium silikátu*. Brno, 2022. 47 s. příl. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané bakalářské práce s názvem *Polymorfismus dikalcium silikátu* je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 27. 5. 2022

Robert Matysík

autor práce

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem *Polymorfismus dikalcium silikátu* zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 27. 5. 2022

Robert Matysík

autor práce

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Dominiku Gazdičovi, Ph.D. za věnovaný čas, odborné vedení, ochotu a podporu poskytnutou v průběhu práce. Taktéž bych chtěl poděkovat rodině a přátelům za velkou podporu.

OBSAH

TEORETICKÁ ČÁST	11
1 CEMENT	11
1.1 PORTLANDSKÝ CEMENT.....	11
1.2 PORTLANDSKÝ SLÍNEK	11
2 SUROVINY PRO VÝROBU PORTLANDSKÉHO SLÍNKU.....	12
2.1 SUROVINY	12
2.2 CHEMICKÉ POŽADAVKY SUROVÉ MOUČKY	12
2.3 VÁPENEC	13
2.3.1 Oxid hořečnatý	13
2.3.2 Chloridy	13
2.3.3 Fluoridy.....	13
2.3.4 Alkálie, sloučeniny Sodíku a draslíku	13
2.4 SOUSTAVA CAO-SIO ₂	14
2.4.1 ALit, C ₃ S – trikalciurní silikát.....	15
2.4.2 Trikalciurní aluminát – C ₃ A	16
2.4.3 Brownmillerit, C ₄ AF – tetrakalciurní aluminát ferrit.....	17
2.4.4 Belit-ye'elimit-ferritový (BYF) slínek	17
3 BELIT	17
3.1 POLYMORFISMUS BELITU.....	18
3.2 STABILIZACE POLYMORFU BELITU.....	20
3.2.1 Chemická stabilizace polymorfu belitu	20
3.2.2 Strukturální stabilita belitu	22
3.2.3 Stabilizace belitu pomocí kovového zinku	25
3.2.4 Hydratace beta a alfa 'H belitu	25
3.2.5 Stabilizace belitu dopovaného minoritními ionty	27
3.2.6 Vliv minoritních iontů na stabilitu a rychlost hydratace Belitu	28
3.3 MIKROSTRUKTURA BELIT-YE'ELIMIT-FERRITOVÉHO (BYF) SLÍNKU SE SPODNÍM POPELEM	30
3.3.1 Belit-kalciurní sulfoaluminátový cement připravený z EMR a BS.....	33
3.3.2 Syntéza MgO-Belitu kalciurní sulfoaluminátového cementu z odpadních hornin fosfátových dolů a fosfosádrowce	34
3.3.3 Vliv podmínek slínku na vývoj fáze a mikrostrukturu Belit vápenato-sulfo- hlinitanového cementového slínku	35
3.3.4 Syntéza a charakterizace belitového slínku využitím kalu	37
3.3.5 Syntéza Belit-Ye'elimit-ternezitového slínku (BYT).....	38
4 KRYSTALOGRAFIE	41

4.1	KRYSTALIT	41
4.2	KRYSTALOGRAFICKÉ SOUSTAVY	41
4.3	PORUCHY KRYSTALICKÉ MŘÍŽKY	43
5	MIKROSKOPIE	43
5.1	PETROGRAFICKÁ MIKROSKOPIE	43
5.2	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM)	44
6	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD).....	44
	PRAKTICKÁ ČÁST.....	45
1	CÍL PRÁCE	45
2	SHRnutí DOSAVADNÍHO VÝZKUMU.....	45
3	POSTUP PRÁCE	46
4	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A DISKUSE	47
	ZÁVĚR	50
	POUŽITÁ LITERATURA:	51
	SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ:	56
	SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK:	57

Úvod

Beton je nejrozšířenějším stavebním materiálem na světě. Portlandský cementový slínek je nejdůležitější aktivní složkou téměř všech stavebních betonů, jeho hydratace zajišťuje pevnost a odolnost. Výroba portlandského slínku je však spojena s vysokým uvolňováním CO_2 (přibližně asi 0,9 tun CO_2 na tunu portlandského slínku).

Jedním způsobů snížení emisí CO_2 je snížení podílu vápence v surovinách, čímž se dosáhne složení slínku s nižším obsahem vápníku, jako jsou například slínky bohaté na belit tzv. nízkoenergetické cementy.

Hlavní složku nízkoenergetických cementů tvoří minerál dikalcium silikát (C_2S). Existuje 5 krystalových modifikací (polymorfech) belitu $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$, $\alpha'\text{-L-C}_2\text{S}$, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Hydraulicly reaktivní, za určitých podmínek, zůstávají pouze první čtyři polymorfy. Důležité je optimalizovat přípravu a průběh výpalu slínku, následně i jeho chlazení.

Tato práce navazuje na probíhající výzkum na FAST VUT, THD, který je zaměřen na oblast slínkových minerálů a stabilizaci polymorfu $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Cílem je získání co nejčistší formy $\beta\text{-C}_2\text{S}$ bez dalšího použití chemické stabilizace.

TEORETICKÁ ČÁST

1 CEMENT

1.1 PORTLANDSKÝ CEMENT

Portlandský cement je práškové anorganické pojivo, vyroben z jednoduchých a ambulantních surovin: vápenec a jííl. Po smíchání s vodou vytvoří cementovou kaši, která je schopna svými hydraulickými vlastnostmi tuhnout a tvrdnou i pod vodou. Pevnosti cementu jsou stabilní na vzduchu tak i ve vodě. Portlandský cement je ale jen jedním z mnoha druhů cementů vyráběných z portlandského slínku. [5]

1.2 PORTLANDSKÝ SLÍNEK

Portlandský cement se vyrábí výpalem vápence a jíílů nebo jiných silikátových směsí na vysokou teplotu (>1500 °C) v rotační peci. Výsledný slínek se po ochlazení smíchá se sádrovcem (síranem vápenatým), který slouží jako regulátor tuhnutí, a následně se rozele na vysoce jemný homogenní prášek. Bezvodý portlandský cement se skládá hlavně z vápna (CaO), oxidu křemičitého (SiO₂) a oxidu hlinitého (Al₂O₃), také malé množství hořčíku (MgO), oxidu železitého (Fe₂O₃), oxidu sírového (SO₃) a dalších oxidů, které jsou působí nečistoty v surovině při výrobě. Typicky má slínek složení v oblastech 67 % CaO, 22% SiO₂, 5 % Al₂O₃, 3 % Fe₂O₃ a 3 % ostatních složek. Tyto oxidy tvoří dohromady čtyři základní složky portlandského cementu, a to: trikalciumsilikát (C₃S), dikalciumsilikát (C₂S), trikalciumhlinitan (C₃A) a tetrakalciuhlinitoferrit (C₄AF). [2] [5]

Základní složky slínkových minerálů tvoří až 90% obsahu slínku. Každý z minerálů má specifické vlastnosti, které jsou dány poměrem množství minerálů a upravují vlastnosti cementu. Trikalciumsilikát je hlavním nositelem počátečních pevností, ovlivňuje počáteční rychlost tuhnutí, nejrychleji uvolňuje teplo a je nejméně odolný vůči agresivním účinkům síranovým vodám. Dikalciumsilikát ovlivňuje konečnou rychlost tuhnutí cementu. [2] [6]

2 SUROVINY PRO VÝROBU PORTLANDSKÉHO SLÍNKU

2.1 SUROVINY

Kvalita surové moučky má přímý vliv na kvalitu slínku a na výrobní proces. Je nutné splnit chemické požadavky na surovou moučku a minimalizovat směrodatnou odchylku. Pro splnění kvality moučky se využívají různé výrobní metody, kalové nádrže pro mokrý proces nebo homogenizační síla pro suchý proces. [1]

2.2 CHEMICKÉ POŽADAVKY SUROVÉ MOUČKY

Jedním z hlavních faktorů je stupeň nasycení vápnem (lime saturation factor LSF), který je vyjádřen jako míra poměru vápence k ostatním složkám receptury. [2]

$$LSF = \frac{\text{CaO} + 0,75 \cdot \text{MgO}}{2,85 \cdot \text{SiO}_2 + 1,18 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 100 [\%]$$

Jestliže je hodnota LSF rovna 100 %, která vyjadřuje hodnotu alitu (trikalciumsilikát), hlavní pevnost, kterou poskytuje křemičitan vápenatý, je plně využita. V praxi hodnota LSF slínku je přibližně v rozmezí 94-98 %. Stupeň nasycení závisí na kvalitě LSF surové moučky a příspěvku palivového popela, který obvykle snižuje hodnotu LSF. [2] [3]

Hodnota poměru oxidu křemičitého a dalších oxidů se vyjadřuje silikátovým modulem (SM). Vhodná hodnota poměru oxidů v silikátovém modulu je v intervalu 1,7-2,7. [2] [3]

$$SM = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Hlinitanový modul (AM) vyjadřuje poměr oxidu hlinitého s oxidem železitým. Jeho hodnota je v rozmezí 1,5-2,5. [2] [7]

$$AM = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

2.3 VÁPENEC

Základním surovinou pro výrobu slínku je kvalitní zdroj vápna (CaO), oxidu křemičitého, oxidu hlinitého a oxidu železa. Téměř ve všech případech vápno pochází primárně z vápence. Pokud má vápenec LSF větší jako 200, tak není obtížné vytvořit recepturu s LSF, SM a AM vhodnou pro výrobu slínku. Vápenec se nachází pouze zřídka jako čistý uhličitán vápenatý. Ve většině případů obsahuje usazeniny – siliciklastické složky jako bahno z řek nebo sopečný popel. Vápenec může také obsahovat sloučeniny zinku, olova a fluoru. Nečistoty ve vápenci a dalších surovinových složkách mohou mít významný dopad na kvalitu slínku. [2] [4]

2.3.1 OXID HOŘEČNATÝ

Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ve vápenci může pocházet z původního depozičního prostředí nebo diagenese, tzv. proces změny sedimentu od usazení. Může být ve vápencovém ložisku velmi nerovnoměrně rozptýlen. Norma EN 197 stanovuje, že obsah MgO nesmí překročit 5 % v hmotnosti cementu. Pouze malé množství dolomitu v receptuře surovinové moučky je k zapotřebí pro překročení limitu. [2] [4]

2.3.2 CHLORIDY

Jedná se o vápenec, převážně porézni vápenec, který se nachází v blízkosti moře. Může být znečištěný chloridem sodným (NaCl). Běžně se vyskytuje v alternativních palivech jako paliva získaná z domácích odpadů. Obsah chloridu v cementu je omezen většinou cementářských norem. K odstranění přebytečných chloridů z pece může být vyžadován tzv. pecní bypass. [2] [5]

2.3.3 FLUORIDY

Pozměněný vápenec mineralizačními roztoky může obsahovat řadu minerálů včetně fluoru jako fluoridu, CaF_2 . Přítomnost fluoridů působí jako „mineralizátor“. Urychlují reakční proces v pevné fázi, kapalně fázi a na rozhraní pevná látka-kapalina a mění termodynamickou stabilitu slínkových minerálů. Snižuje potřebu slínku v cementu nebo zlepšuje kvalitu cementu. Zvyšuje výkon pece, snižuje teploty spalovací zóny, snižuje emise CO_2 a NO_x , snižuje měrné spotřeby tepla a prodlužuje životnost žáruvzdorných materiálů. [2] [8]

2.3.4 ALKÁLIE, SLOUČENINY SODÍKU A DRASLÍKU

Alkálie se nacházejí jak v jílu, tak i ve vápenatých složkách receptury, ale na zdaleka více jsou obsaženy v jílech nebo břidlicí. Přidáním křemičitého písku se zvýší

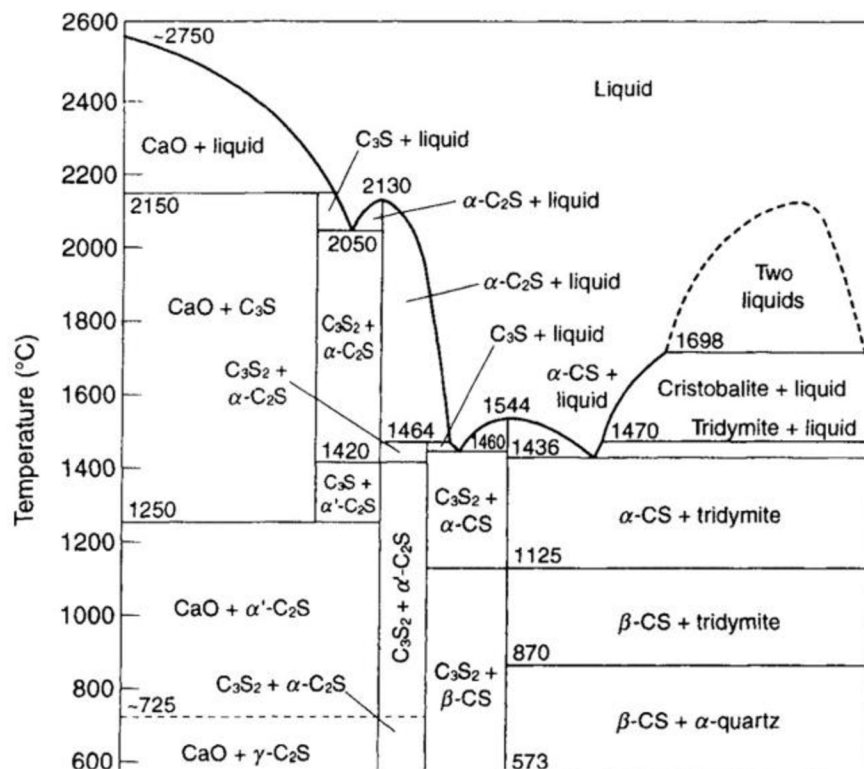
hodnota SM také snižuje alkálie slínku, podíl jílu nebo břidlice v receptuře. Do pecního systému lze přidat nealkalický chlorid a zásadu redukovat použitím chloridu draselného (KCl) ve formě prášku z bypsasu. Při zvýšení použití alternativního paliva obsahující PVC (polyvinylchlorid), lze snížit obsahu Na_2O o 0,05 % až 0,1 %. [2]

2.4 SOUSTAVA CaO-SiO_2

Fázový diagram pro soustavu obsahuje čtyři binární fáze: CS, C_3S_2 , C_2S a C_3S . Všechny kromě C_3S_2 podstoupí fázové přechody. [3]

Metakřemičitan vápenatý (CS), vykazuje tři modifikace. Vyskytují se ve formě vysokoteplotní α -CS nebo pseudowollastonit v přírodě. Zatím co dva β -polymorfy: parawollastonit a wollastonit jsou poměrně běžné. CS má primární fázové pole, které taje při teplotě 1544 °C, přechod mezi β a α fází nastává při teplotě 1125 °C. [3]

Rankinit (C_3S) taje nekongruentně při teplotě 1464 °C. Vápenaté metakřemičitan y ani rankinit nejsou zdatelně hydraulické a nenacházejí se ve slíncích portlandského cementu. [3]

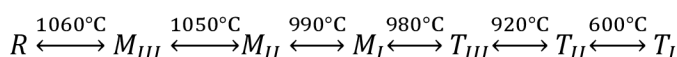


Obrázek 1 - Rovnovážný fázový diagram pro systém CaO-SiO_2 (podle Welch JH) [3]

2.4.1 ALIT, C₃S – TRIKALCIUM SILIKÁT

Alit – trikalcium silikát (C₃S) je jedním z ambulantních a znečišťujících fází portlandského slínku. Ačkoliv spodní mez stability existuje pro C₃S přibližně při teplotě 1200 °C, tak rozklad CaO a C₂S při chlazení je kineticky omezen a sloučenina vykazuje řadu metastabilních modifikací v teplotním rozmezí mezi teplotou místnosti a 1100°C. Z těchto modifikací s nejvyšší teplotou a pouze termodynamicky stabilní polymorf (metastabilní pod 1200 °C) se označuje R (romboedrický), který taje nekongruentně při 2070 °C za vzniku CaO a kapaliny a při chlazení podstupuje reverzibilní polymorfni transformaci pod 1100 °C na monoklinické (ortorombické) a následně triklické modifikace. Monoklinický polymorf – M_{III} má přechodnou existenci v málem rozsahu 29 °C. a jeho stabilita je určena obsahem nečistot, především obsahu MgO ve struktuře. [2] [41]

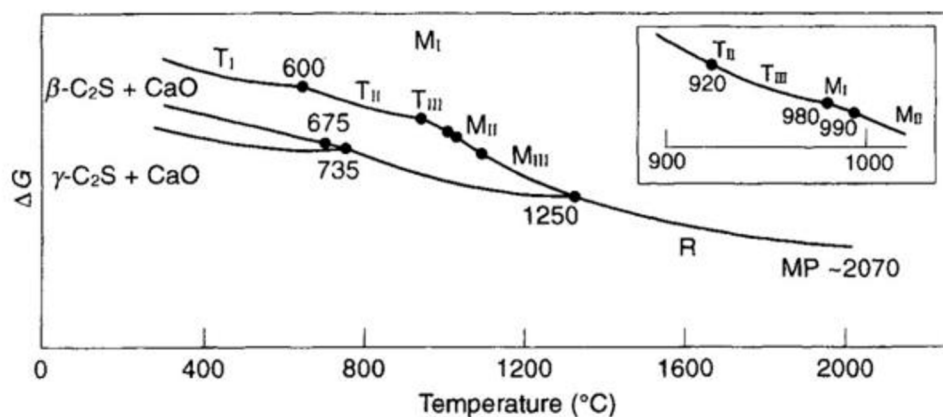
Schéma teplot chlazení jednotlivých strukturových modifikací:



(*T* – triklinický, *M* – monoklinický, *R* – trigonální)

Všechny polymorfy mají velmi podobné struktury, které se vyznačují malými deformacemi, o které se snaží struktury C₃S přizpůsobit krystalografické deformaci, když je ochlazován pod svou mez stability. Z tohoto důvodu mohou být M a T polymorfy popsány v termínech pseudohexagonálních jednotkových částit. [2] [9]

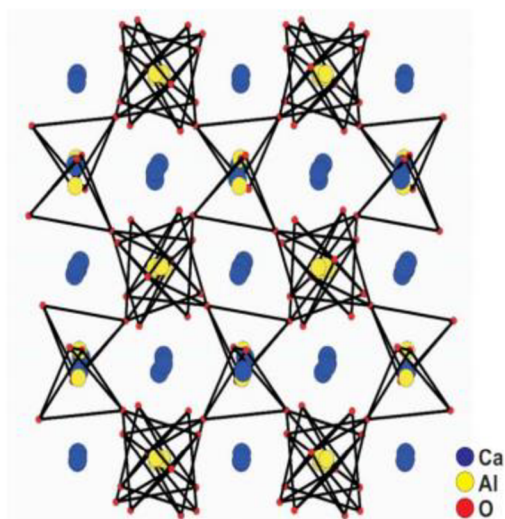
Rovnovážný fázový diagram nemusí plně reprezentovat situaci slínku. Ve většině slínek jsou obvykle fáze M_I a M_{II} přítomny při teplotě 30 °C. Závisí to na obsahu nečistot, průběh výpalu a chlazení. Například 0,8 % MgO stabilizuje M_{III}, zatímco zvyšující se obsah SO₃ upřednostňuje M_I. Z toho důvodu se krystaly M_I-M_{III} často nacházejí v portlandských cementech. Diagram ilustruje relativní volné energie a rozdíly mezi rovnovážnými a nerovnovážnými průběhy. [3] [9]



Obrázek 2 - Závislost Gibbsovy volné energie C_3S na teplotě (podle Bigare M.) [2]

2.4.2 TRIKALCIUMALUMINÁT – C_3A

Trikalciumaluminát ($Ca_3Al_2O_6$, C_3A) má kubickou strukturu a nevykazuje polymorfismus, když je čistý. Obsahuje šestičlenné zalomené kruhy tetraedrů AlO_4 . S vodou reaguje prudce a pasty mají malou pevnost. Alkálie jsou obsaženy pouze v pevné fázi cementového slínku ve formě: Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ a Si^{4+} . Nejvíce běžné jsou roztoky obsahující sodík, které reagují méně intenzivněji s vodou než čistý C_3S . Obecný vzorec se dá vyjádřit jako $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$. V portlandském slínku je větší zastoupení C_3A , než ve slínku pro výrobu například síranovzdorných cementů. [2] [41]



Obrázek 3 - Struktura čistého C_3A [41]

Obsah Na ₂ O [%]	Hodnota x ve vzorci	Značení	Krystalová soustava	Prostorová grupa
0 - 1,0	0 – 0,04	C _I	kubická	Pa3
1,0 - 2,4	0,04 – 0,10	C _{II}	kubická	P213
2,4 – 3,7	0,10 – 0,16	C _{II} + O	-	-
3,7 – 4,6	0,16 – 0,20	O	ortorombická	Pbca
4,6 – 5,7	0,20 – 0,25	M	monoklinická	P2 ₁ /a

Tab. 1 - Přehled modifikací C₃A [41]

2.4.3 BROWNMILLERIT, C₄AF – TETRAKALCIUMALUMINÁT FERRIT

Tetrakalcium-hlinitoferitová fáze (C₄AF) nebo také známý jako brownmillerit. Je hlavní složkou, která obsahuje železo v portlandském cementu a je taky přítomen v belitických sulfonáthlinitanových cementech. [2] [41]

2.4.4 BELIT-YE'ELIMIT-FERRITOVÝ (BYF) SLÍNEK

BYF technologie je založena na slínku obsahujícím tři základní fáze:

1. Belit (C₂S) – důležitá fáze portlandského slínku
2. Ye'elimit (sulfoaluminát vápenatý, CSA) – hlavní fáze ve slíncích CSA
3. Ferit (C₄AF) – jedna z důležitých fází portlandského slínku

Hlavní výrobní rozdíl mezi BYF a obyčejným portlandským cementem (OPC) spočívá v poměru různých surovin používaných k výrobě „kiln feed“. Kiln feed je emně mletá homogenizovaná směs surovin, která se přivádí do pecního systému, kde vzniká slínek. Slínky BYF vyžadují o 20-30 % méně vápence než OPC, což je hlavní důvod jejich nižší emise CO₂. Výroba BYF slínku vyžaduje více hliníku než výroba OPC. Je potřeba přidat více surovin bohatých na hliník (Bauxit, jíly, spalovací popel, popel z komunálního odpadu atd.) a popílek k výrobě slínku. [20]

3 BELIT

Dikalciumsilikát, Ca₂SiO₄ (C₂S), také známý jako belit, je jeden z nejrozšířenějších materiálů, pro výrobu cementu. Na světě tvoří asi 20 % hmotnosti běžného portlandského cementového slínku. Neustále roste zájem o cementy s vysokým obsahem belitu, protože materiály lze vyrábět s nízkou spotřebou energie a s malou uhlíkovou stopou. Pro belit je charakteristická teplota výpalu kolem 500-1500 °C a vykazuje nízké hydratační teplo a to 250 kJ/kg. Lze ho využít na stavbu masivních konstrukcí, při kterých hrozí vznik trhlin vlivem vysokého hydratačního tepla. Stupeň hydratace belitu v portlandském cementu po 28 dnech může být až čtyřikrát nižší ve

srovnání s alitovou fází. Teprve po roce tvrdnutí se pevnosti alitu a belitu srovnávají. [10] [11] [12] [13]

Minerál	Stupeň hydratace [%] po	
	1 dnu	28 dnech
Alit (C ₃ S)	25-35	78-80
Belit (C ₂ S)	5-10	20-50

Tab. 2 - Stupeň hydratace alitových a belitových minerálů v portlandském cementu [11]

3.1 POLYMORFISMUS BELITU

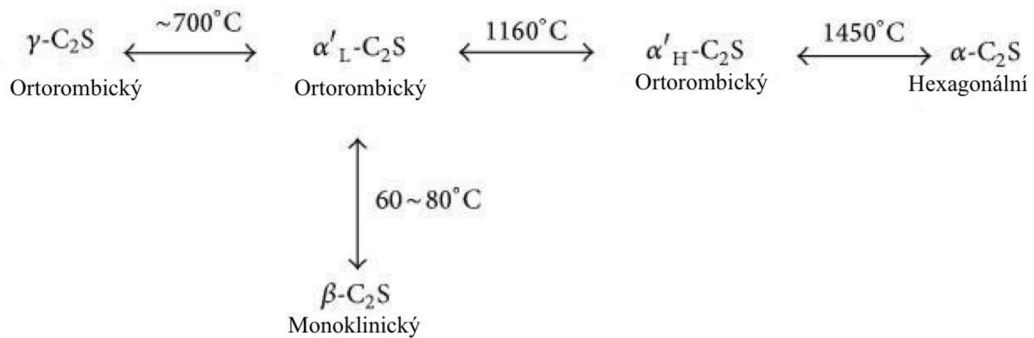
Krystalová struktura C₂S je tvořena nezávislými SiO₄ tetraedry spojeny atomy vápníku. Je známo několik polymorfních forem C₂S. Kromě γ-C₂S jsou všechny ostatní stabilní při vysoké teplotě v čistém stavu. Existuje 5 polymorfních forem belitu, které se značí: α, α'H, α'L, β, γ. Polymorfy jednotlivých soustav jsou zaznamenány v tab. 2. Každý z těchto polymorfů existuje ve stabilním stavu v definovaném teplotním rozsahu a při změně teploty jsou schopné podstoupit polymorfní přeměny. Polymorfy α'H, α'L, a β jsou odvozeny od formy α snížením symetrie v důsledku poruchy skupin SiO₄⁴⁻ a mírnými změnami polohy atomu vápníku. [12]

Označení polymorfů	Soustava
α-C ₂ S	hexagonální
α'H-C ₂ S	ortorombická
α'L-C ₂ S	ortorombická
β-C ₂ S	monoklinická
γ-C ₂ S	ortorombická

Tab. 3 - Soustavy polymorfů belitu [13]

V teplotním rozsahu pod 650 °C je fáze γ-2CaO·SiO₂ (γ-C₂S) stabilní. Při teplotě 675 °C se γ-fáze mění na β-fázi, která je stabilní v rámci teploty rozsahu 675-1420 °C. Tahle změna je vratná a je doprovázena významnou objemovou změnou asi 10 %. S dalším zvyšováním teploty se β-fáze přeměňuje na α-fázi, která zůstává stabilní v teplotním rozsahu 1410-2130 °C. β belit je nejběžnějším polymorfem v průmyslovém portlandském cementovém slínku. Krystaly γ-C₂S jsou méně husté (objemnější) než

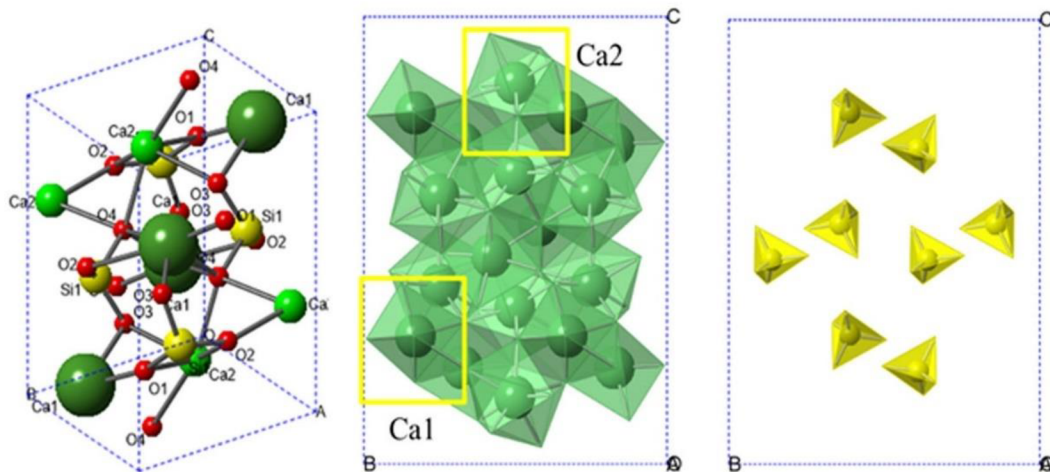
krystaly β -C₂S, což způsobuje praskání jiných krystalů β -C₂S za vzniku objemného prášku a prachu. [12] [13]



Obrázek 4 - Přeměny polymorfů belitu v závislosti na teplotě [12]

γ -C₂S je stabilní při pokojové teplotě, avšak nejsou hydraulicky aktivní. Forma α -C₂S je méně reaktivní než β -C₂S a α'_L -C₂S. Ačkoliv je α'_L -C₂S více aktivní než β -C₂S, tato reaktivita je podmíněna povahou a množstvím přísad. Stabilita reaktivních forem belitu (β -C₂S a α'_L -C₂S) je možno uskutečnit velmi prudkým ochlazením 500 °C/min v intervalu 1300-700 °C nebo použitím vhodných stabilizátorů. [12] [13] [14] [15]

β -C₂S patří do skupiny nesilikátů (ostrůvkovité křemičitany), vzhledem k absenci koplanární struktury [CaO x]^{2x-2} je délka mnohostěnné migrační cesty Ca²⁺ iontů poměrně dlouhá, tím pádem inhibuje hydraulickou reakci β -C₂S během hydratačního procesu. Vzhledem k nízké rychlosti hydratace a vývoji pevnosti v počátku je aplikace belitového cementu omezena. Aktivace krystalografické struktury C₂S je nezbytná pro zlepšení počátečních pevností v cementu. Kalcinací při vysoké teplotě jsou ionty z legujících plynů (dopantů) zabudovány do krystalové mřížky β -C₂S tím vyplní volné místo nebo nahradí místo jiných iontů v mřížce. S redukcí krystalové symetrie a vznikem distorze krystalové mřížky se napětí v mřížce zvyšuje a je dosaženo aktivace mřížky β -C₂S. [13] [14] [15]



Obrázek 5 - Krystalická struktura β - C_2S [15]

3.2 STABILIZACE POLYMORFU BELITU

Na základě velkého množství publikací Chatterjee [16] uvádí, že jde rozdělit stabilizaci reaktivních polymorfů belitů do 3 hlavních způsobů. [16]

- I. Technologie zahrnující využití přírodních surovin, chemickou stabilizaci a rychlost chladící techniky
- II. Metoda sol-gel
- III. Hydrotermální úpravy

3.2.1 CHEMICKÁ STABILIZACE POLYMORFU BELITU

Pro cementy s vysokým obsahem belitu, které jsou definované v intervalu LSF (stupeň nasycení vápnem) 0,78-0,83. Zmíněné vymezení LSF souvisí s nezbytnou přítomností určitého množství alitu. Studie naznačují, že asi 1-20 % podílu alitu může vytvořit cementy s vysokým obsahem belitu. V dalších studiích bylo zjištěno, že chemická stabilizace nevykazuje žádné významné zlepšení v surových směsích s LFS pod 0,78. [16]

Nedávné studie chemických stabilizací belitu ukazují preferenci oxidů K_2O , Na_2O , SO_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 a BaO . Nicméně oxidy Fe_2O_3 , Cr_2O_3 a BaO nejsou preferovány v porovnání s ostatními oxidy. Z uvedených tabulek vlivu přísad je možno vyhodnotit závěry:

1. Obsah Fe_2O_3 menší než 1 % způsobuje belit méně reaktivní v původních pevnostech. V konečných fázích, může být nakonec účinnější pro nabrání pevností.
2. Cr_2O_3 je účinný v dávkách až do 7% obsahu, avšak neoptimálnější podíl se zdá být kolem 5%
3. BaO při obsahu 0,5 % zlepšuje pevnostní vlastnosti cementů pouze s nižší hodnotou LSF
4. B_2O_5 při obsahu 0,5 % je stejně efektivní jako K_2O při obsahu 1 %. Za stejných podmínek může být i efektivnější.

Pokud jde o alkálie, je více jasné, že v surovém stavu s nízkým LSF se mísí velký podíl alkálií, díky nepřítomnosti síry se zabudovává do hlavní belitové fáze. Zvýšení obsahu alkálií vede ke stabilizaci hydraulicky aktivnějších fází a vyšších teplotních forem jako jsou $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ a $\alpha'\text{-H-C}_2\text{S}$. Na druhou stranu, složení bez alkálií a vysokém obsahem SO_3 způsobí snížení množství vzniklého alitu, a tím poklesnou počáteční pevnosti. Avšak pevnosti po 28 a 90 dnech ukazují výrazné zlepšení. Porovnání účinků oxidů K_2O a B_2O_3 na tlakové pevnosti je znázorněno v tabulce. [16]

β -Belit Množství oxidů	Pevnost v talku [MPa]			Speciální funkce přísad
	3denní	7denní	28denní	
0,7 % Fe_2O_3	0,28 (0,30)*	5,2 (4,0)*	43,0 (20,0)*	Velikost zrna se zmenšila z 11-19 μm na 5-15 μm po přidání přísady
1,00 % Cr_2O_3	18,0	26,0	34,0	Cement s minimálním obsahem Alitu, 5% obsah sádrovce, 3000 cm^2/g měrný povrch
2,4 % Cr_2O_3	19,0	26,0	33,0	
4,9 % Cr_2O_3	27,3	33,0	46,0	
7,3 % Cr_2O_3	23,0	27,0	38,0	
0,5 % BaO	33,5 (33,0)*	46,8 (46,2)*	54,9 (58,2)*	Cement s LSF 90, 5% obsahu sádrovce a 3000 cm^2/g měrný povrch
0.5 % BaO	10,0 (7,6)*	22,0 (12,6)*	22,0 (15,6)*	Cement s LSF 70, 5% sádrovce a 3000 cm^2/g měrný povrch

*Výsledky vzorků bez přidavku oxidů

Tab. 4 - Vliv přidavků Fe_2O_3 , Cr_2O_3 a BaO na belit [16]

CaO [%]	61,4	61,8	60,9	62,4	62,6	62,6
K ₂ O [%]	0,38	0,41	0,62	0,39	0,39	0,64
B ₂ O [%]	-	0,7	-	-	0,8	-
Měrný povrch [cm ² /g]	4210	4280	4300	4250	4397	4434
Pevnost v tlaku [MPa]						
3denní	7,0	9,0	16,0	8,5	14,5	19,0
7denní	14,0	25,0	28,0	20,0	36,0	29,5
28denní	43,0	51,5	55,5	45,0	67,5	56,0

*Pozn.: Obsah síranů v cementech zůstal ve stejném množství 2,5%

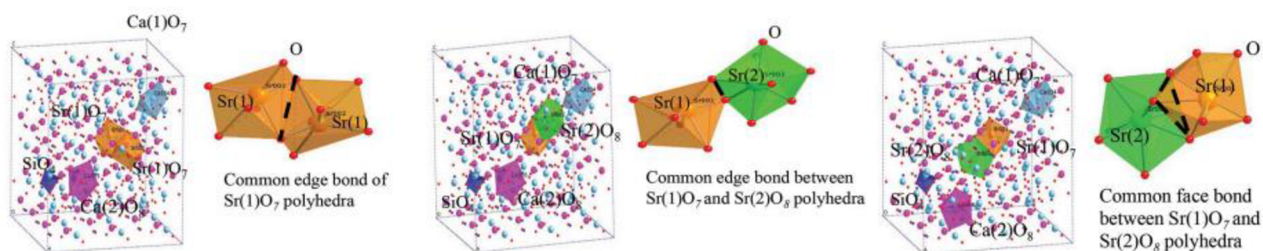
Tab. 5 - Porovnání účinků oxidů K₂O a B₂O₃ na tlakové pevnosti [16]

3.2.2 STRUKTURÁLNÍ STABILITA BELITU

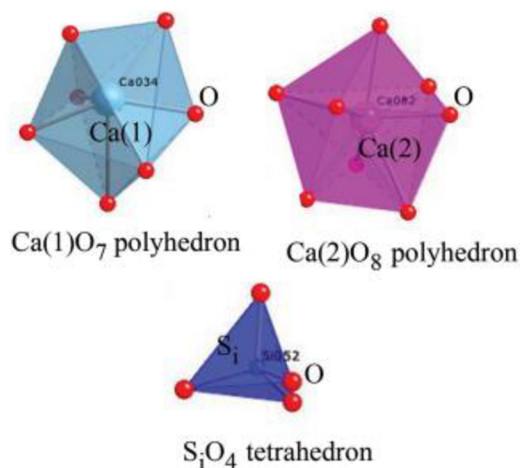
Rozdíl v hydraulické aktivitě mezi β - a γ -formou belitu (β -C₂S, γ -C₂S) byl numericky zkoumán pomocí samo konzistentní, pole diskrétní variační metody X α (DV-X α metoda) podle Xiuji a spol.[18] Jejich výpočty ukazují, že vyšší hydraulická aktivita β -C₂S je způsobená slabší Ca-O iontovou vazbou. Výměnný potenciál v Hartree-Fockově rovnici se určuje pomocí statistické aproximace. Obvykle se konstanta výměnného potenciálu pohybuje v rozmezí 2/3-1 v závislosti na povaze systému. [17]

Krystalová struktura β -C₂S se skládá ze dvou neekvivalentních CaO_x mnohostěňů označené jako Ca(1)O_x a Ca(2)O_x, platí to i pro čtyřstěn SiO₄. Ca(1)O_x mnohostěň se sedmi Ca-O vazbami tvoří zkreslený pentagonální dvojjeřhan a Ca(2)O_x mnohostěň má osm Ca-O vazeb, který tvoří tvar zdeformovaného čtvercového antihranolu. [17]

R. Sakurada a spol.[17] se zaměřil ve svém výzkumu na odhalení struktury β -C₂S, kde atomy Ca jsou substituovány dvěma atomy Sr jako jeden ze stopových nečistot v CaO_x mnohostěňů. Byla analyzována relativní stabilita dvou možných substitučních dopingových míst atomů Sr v CaO_x mnohostěňech a jeho vliv na hydraulickou aktivitu β -C₂S. Odhaduje se, že valenční vazba Ca iontů mezi atomem Ca a atomem O v mnohostěňu CaO_x vykazuje přechodný stav Ca iontu v počáteční fázi hydratace. [17]



Obrázek 6 - Typy spojení mnohostěnnů SrOx [17]



Obrázek 7 - CaOx mnohostěn a SiO4 čtyřstěn [17]

Strukturální analýza beta-formy belitu $\beta\text{-C}_2\text{S}$, byla provedena na základě výpočtů prvních principů. Tyto teoretické výpočty dobře souhlasily s experimentálními výsledky v meziatomové vzdálenosti Ca-O a Ca-Ca bez ostatních empirických parametrů. Navíc, výpočty poskytly užitečné informace o strukturální stabilitě a mechanismu reaktivity $\beta\text{-C}_2\text{S}$ s vodou díky experimentálně pozorovatelným výsledkům. Tato studie dochází k závěru:

1. Beta belit ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) substituující atom Sr jako stopovou nečistotu místo atomu Ca(1) v mnohostěnu $\text{Ca}(1)\text{O}_x$ se sedmi Ca-O vazbami je energeticky výhodnější než nahrazení atomu Sr atomem Ca(2) v $\text{Ca}(2)\text{O}_x$ mnohostěnu s osmi Ca-O vazby. Jako důsledek to může přirozeně vést ke stabilnější struktuře $\text{Ca}(1)\text{O}_x$ ve tvaru zkresleného pětiúhelníkové dvojjehlanu, než k $\text{Ca}(2)\text{O}_x$ ve tvaru zdeformovaného čtvercového antihranolu.

2. Celková energie Sr-dopovaného β -C₂S tvořen obyčejnými společnými hranami mezi mnohostěnem Sr(1)O_x a Sr(2)O_x je o 0,02 eV nižší než u Sr-dopovaného β -C₂S tvořen společnými hrany. To znamená, že větší vazební okraj, jako u obyčejné vazby se společnými hranami je výhodnější pro strukturální stabilitu, než krystalická vazba tvořena společnými hrany.
3. Nahrazení atomů Ca(1) se sedmi Ca-O vazby za atomy Sr způsobuje zkrácení průměrnou délkou vazby Ca-Ca o 4×10^{-8} cm β -C₂S krystalu ve srovnání s náhradou atomů Ca(2) mající osm vazeb Ca-O s atomy Sr. Kratší průměrná délka meziatomové vzdálenosti Ca-Ca by měla být příznivá pro hydraulickou aktivaci sloučenin cementového slínku.
4. Výpočty prvního principu ukazují, že nahrazení Ca atomů atomy Sr v Ca(1)O_x majících sedm vazeb Ca-O způsobují mírný pokles valence vazby Ca(1) iontů na 1,88+ až 1,91+, zatímco valence Ca(2) iontů se odhaduje na 2,07+ až 2,08+

Xiuji a spol.[18] zkoumá ve své práci Si-O vazbu v β -C₂S a γ -C₂S. V β a γ belitu jsou krystaly a Si je čtyřkoordinovaný. Při výběru výpočtových modelů jsou brány v úvahu všechny valenční atomy a neutralizace náboje kvůli připojení atomu vodíku ke koncovému atomu. Jako model je zvolen Si(OH)₄ pro studium vazby Si-O v modifikacích belitu. Čtyři atomy kyslíku nebo atomy vodíku jsou umístěny v rozích pravidelného čtyřstěnu a Si se nachází ve středu. Vzdálenost vazby Si-O je 0,161 μ m v β -C₂S a 0,164 μ m v γ -C₂S. Vazba O-H má vzdálenost 0,097 μ m v obou modifikacích. [18]

Xiuji a spol.[18] došel ve své práci k závěru:

1. Hlavní složky atomových orbitálů Si jsou 3s a 3p v chemické vazbě obou β -C₂S a γ -C₂S a složka Si 3d je velmi malá. Vazby Si-O těchto modifikací vykazují menší rozdíl v pevnosti.
2. Nepravidelné oktaedry CaO₆ s distorzí jsou stabilnější než pravidelné oktaedry CaO₆ bez zkreslení.
3. Hlavní důvod, proč β -C₂S má větší hydraulickou reaktivitu než γ -C₂S, spočívá v slabší Ca-O iontové vazbě β -C₂S.

3.2.3 STABILIZACE BELITU POMOCI KOVOVÉHO ZINKU

J. Moudar a spol.[19] se ve své studii zabývá výrobou belitické fáze při nízké teplotě (pod 1000 °C). Výroba cementu vytváří asi 7 % celkových světových emisí skleníkových plynů, proto využití zbytků, přírodních nebo průmyslových procesů výroby cementu snižuje dopad na životního prostředí. Pro tento způsob výroby je nutno použití vhodného mineralizátoru. V této studii byl přidán kovový zinek v množství 0 % a 3 % hmotnosti z produkce dikalciumsilikátové fáze. Sloučení je provedeno tepelným zpracováním jemně mleté směsi SiO_2 a CaCO_3 s přidavkem kovového zinku upravený při teplotě 500 °C po dobu 4h, 800°C po dobu 4h a 1000°C po dobu 2h. Vlastnosti dikalciumsilikátové fáze byly charakterizovány rentgenovou difrakcí analýzou (XRD), rastovací elektronovou mikroskopií (SEM), energeticky disperzním rentgenovým zářením spektroskopie (EDS) a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). [19]

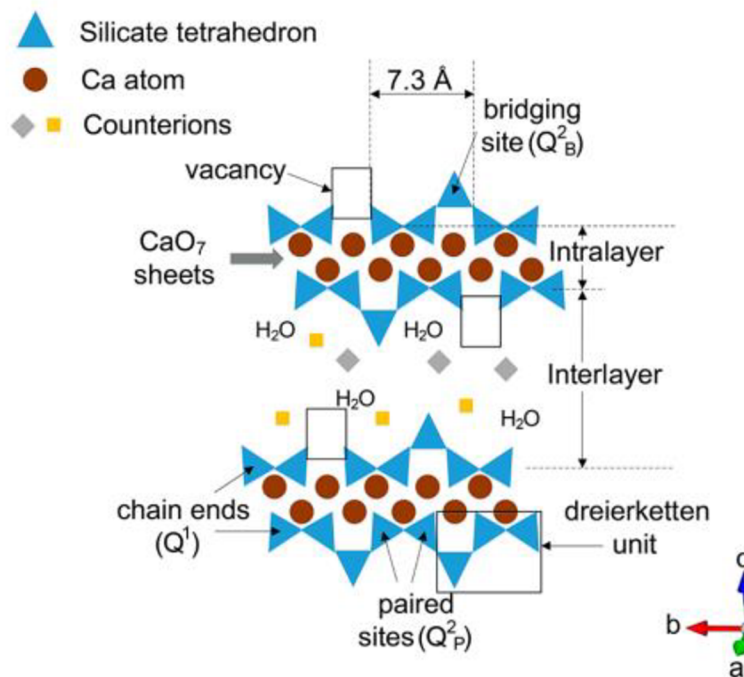
J. Moudar a spol.[19] došel k závěru, že zinek se snadno inkorporuje do fáze C_2S jako vápenný substituent a stabilizuje dva polymorfní druhy α a β . Přidání 3% kovového zinku změnilo polymorf $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ na $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a umožňuje identifikaci fázi petedunnitu ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$) ve směsi. [19]

3.2.4 HYDRATACE BETA A ALFA ' H BELITU

Cílem studie Jiaqi Li [22] bylo zjistit více informací o hydratace polymorfů C_2S a to β - a α' - typu pomocí rentgenové mikroskopie spojené s ptychografickým zobrazováním. Koordinační prostředí Ca a Si v bezvodém $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ a jejich hydratační produkty byli studovány pomocí STXM (skenovací transmisní rentgenová mikroskopie), morfologie C-S-H byla snímána pomocí ptychografie. Došli k závěru:

1. Ca v obou nehydratovaných fázích jsou ve zkrácené krychlové symetrické koordinaci. Ca koordinace C-S-H v obou hydratačních systémů je velmi zkrácená a je podobná 14 Å tobermoritu, ale má kratší dosah v pořadí. Více šestinásobně koordinované Ca se více vyskytují v hydratované $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ než v hydratovaném $\beta\text{-C}_2\text{S}$.
2. Si obou nehydratovaných fází má asymetrickou čtyřstěnnou koordinaci. Křemičitanový řetězec Op v obou hydratačních systémech polymerizují v závislosti na čase. Hydratační produkty ve fázi $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ polymerizuje rychleji než v $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Hydraulická reaktivita $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ je vyšší.

3. Ip má nižší stupeň polymerizace křemičitanů než Op v plně hydratovaném β -C₂S, který je doprovázen mírně delší vazbou Si-O v důsledku s hydratovaného β -C₂S, silikátová polymerizace v hydratovaném α' H-C₂S je více homogenní.
4. C-S-H hydratovaného β -C₂S exhibituje jemné fibrily, které se mísí s portlanditem. Ip se prokazuje být hustá agregovaná struktura. Morfologie plně hydratované α' H-C₂S je homogennější a jeho vnitřní oblast je mírně pórovitější. Ip a Op výrazné v plně hydratovaném α' H-C₂S.



Obrázek 6 - Schematické znázornění nanostruktur C-S-H. Hnědé kruhy představují druhy Ca v Ca-O listu a modré trojúhelníky jsou silikátové jednotky v párových a přemosťujících místech. Šedá diamanty a žluté čtverce představují místa, která mohou být obsazena kationty, které náboj-neutralizují strukturu jako celek (např. Ca₂₊ a/nebo K⁺).[22]

Tento výzkum poskytuje náhled na pokročilé aplikace hydratačního chování cementů bohatých na C₂S a ovladatelnost výkonu těchto materiálů v provozu. Nižší kalcinační teplota a emise CO₂ α' H-C₂S během výroby mohou snížit dopad výroby cementu na životní prostředí. Díky vysoké reaktivitě může být α' H-C₂S praktickou alternativou k C₃S a β -C₂S v portlandském cementu. [22]

3.2.5 STABILIZACE BELITU DOPOVANÉHO MINORITNÍMI IONTY

Studie Gao-Chao a spol.[28] se zabývá stabilizací C_2S pomocí minoritních iontů Li^+ , K^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Mn_2^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , P^{5+} a S^{6+} , které byly slinovány při teplotě $1500^\circ C$ po dobu 3h a následně ochlazeny rychlostí ochlazování $1-2^\circ C/min$ na vzduchu. Rentgenová difrakční analýza (XRD) a diferenční termická analýza (DTA) byli využity pro vyhodnocení výsledků. [28]

Ve výzkumu byl použit chemicky čistý $CaCO_3$ a SiO_2 byly smíchány podle molárního poměru CaO k SiO_2 C/S 1,94, 2,00 a 2,13 za účelem přípravy čistých vzorků C_2S . Iontově dotované vzorky byly vyrobeny přidáním činidla Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $SrCO_3$, MnO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , $Ca(PO_4)_2$ a $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ o 0,06 a 0 20 molů na 1 mol $2CaO-SiO_2$. Poměry (C+M)/S nebo C/(S+M) (M představuje dopující ionty) byly zvoleny tak, aby vznikl molární poměr 2,00, který vytvoří stechiometrické vzorky dopované ionty s přihlédnutím k substituci dopantu, za předpokladu Li^+ , K^+ , Na^+ , Sr_2^+ , Mn_2^+ a Mg_2^+ nahradily Ca_2^+ . Další předpoklad substituce dopantu Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , P^{5+} a S^{6+} za náhradu Si^{4+} . Pro některé vzorky dotované multivalentními ionty byl také použit poměr C/(S+M) 1,83, aby se prozkoumal účinek nestechiometrie na krystalovou fázi ve vzorcích. [28]

Vliv stechiometrického složení na krystalickou fázi v čistých vzorcích C_2S byl zkoumán slinováním nestechiometrických vzorků při teplotě $1500^\circ C$. Množství fáze β se zvyšuje ve vzorcích bohatých na vápno (C/S=2,13) ve srovnání se stechiometrickými vzorky. Zatímco ve vzorku bohatém na oxid křemičitý s C/S = 1,94 se nezíská žádná β fáze. To ukazuje, že složení bohaté na vápenec je příznivé pro tvorbu β fáze. [28]

Tvorba fáze β je citlivá na stechiometrii vzorku u některých vzorků dopovaných Fe^{3+} , Al^{3+} , S^{6+} atd.. Fáze β může být stabilizována ve vzorcích se stechiometrickým složením, ale ne ve vzorcích se stechiometrickým složením bohaté na oxid křemičitý. Ve stechiometrických vzorcích bylo pozorováno více změn mřížkových parametrů a přechodových teplot, se má za to, že vyšší hladiny dopujících iontů vstupují do mřížky C_2S , aby byly stabilizovaly fáze β v těchto vzorcích.[28]

Chanet al. [29] poukázal na to, že se vytvořila amorfní fáze na hranicích zrn s poměrem C/S blízkým 1,0 a zvýšila se, když se složení vzorků C_2S měnilo z bohaté na vápno na bohaté na křemičitan. V tomto experimentu lze výsledek, že do mřížky C_2S v nestechiometrických vzorcích (bohatých na křemík) vstoupilo méně dopujících iontů, vysvětlit následujícími dvěma důvody. Za prvé, dopující ionty se snadno rozpouštějí v

amorfní fázi na hranici zrn, která se snadno tvoří v kompozici C_2S bohaté na oxid křemičitý, spíše, než aby vstoupily do zrn C_2S . [28]

Dále, ve stavu bohatém na oxid křemičitý, Si^{4+} může vstupovat přednostně do normálních míst spíše než dopantové ionty. Změna související se stechiometrií nebyla nalezena ve vzorcích dotovaných P^{5+} . To může být způsobeno rozdílem v pevném roztoku mezi vzorky a ostatními. Ve skutečnosti se ve vzorcích dotovaných P^{5+} vytvořila α' fáze. [28]

Ve studii bylo objasněno pro stabilizaci fáze β ve vzorcích C_2S dotovaných minoritními ionty. Substituce Si^{4+} za Fe^{3+} , Al^{3+} a Mn^{4+} může stabilizovat β fázi v C_2S , což nesouhlasí s předchozími úsudky pro stanovení stabilizátoru β - C_2S dopovaného minoritními ionty. Stechiometrie složení vzorků ovlivňuje stabilitu β - C_2S zejména ve vzorcích dotovaných Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{4+} a S^{6+} . Stechiometrické složení je žádoucí pro tvorbu pevného roztoku mezi dopujícími ionty a C_2S a stabilizaci β - C_2S . Dopování vícemocných iontů je pro stabilizaci β - C_2S účinnější než jednomocné a dvojmocné ionty. Ionty, které mohou účinně snížit teplotu přechodu transformace α '- β , se zdají být výhodné pro stabilizaci β - C_2S . [28]

3.2.6 VLIV MINORITNÍCH IONTŮ NA STABILITU A RYCHLOST HYDRATACE BELITU

Ve své práci se Young-Min Kim [30] zabýval účinky Al^{3+} , B^{3+} , P^{5+} , Fe^{3+} , S^{6+} a K^+ iontů na stabilitu fáze a její rychlost hydratace nereaktivního syntetizovaného dikalciumsilikátu pomocí Pechiniho procesu. Zejména byly zkoumány závislosti fázové stability a stupně hydratace na kalcinační teplotě (tj. velikosti částic) a koncentraci stabilizačních iontů. [30]

Čistý C_2S byl syntetizován pomocí procesu Pechiniho s $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ a koloidním oxidem křemičitým jako výchozí materiály. Dopovaný C_2S byly připraveny přidáním chemikálií $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, H_3BO_3 , H_3PO_4 , $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ a K_2CO_3 do výchozího roztoku. Koncentrace dopingu se pohybovaly od 0,01 do 0,12 mol/(mol $2CaO \cdot SiO_2$). Poměry (CM)/S nebo C/(SM) (kde M je stabilizační iont) byly zvoleny tak, aby hodnota byla 2 za předpokladu, že ionty Al^{3+} , B^{3+} , P^{5+} , Fe^{3+} a S^{6+} nahrazují Si^{4+} ionty a že ionty K nahradily ionty Ca_2 . Výsledný roztok C_2S byl jemně rozemlet a poté kalcinován při 1000 ° až 1400 ° C po dobu 1 h a ochlazen v peci. [30]

β -C₂S je stabilní v teplotním rozsahu 800°–1200°C. β -C₂S se začíná objevovat při 1300°C a je hlavní fází po kalcinaci při 1400°C. Stabilizační schopnost dopovaných iontů byla pozorována v prášcích kalcinovaných při 1400 °C a koncentrační účinek na fázovou stabilitu byl pro různé příměsi různý. [30]

Výsledky studie prokazují, že pro Al³⁺ substitucí β -C₂S byl stabilní při 1000 °C, bez ohledu na koncentraci dopingu. Při 6 mol% dopingu byl detekován pouze β -C₂S a fáze zůstala stabilní i po kalcinaci při 1500 °C po dobu 16 hodin. Další zvýšení koncentrace iontů Al³⁺ vedlo k tvorbě C₃A. Fáze byla proto účinně stabilizována ionty Al³⁺ v rozmezí 4–10 mol%. Specifický povrch Al³⁺ dopovaného C₂S kalcinovaného při 1400 °C byl 0,4–0,7 m²/g a odhadovaná ekvivalentní velikost částic byla 2,7–4,5 μ m, což bylo větší než kritická velikost částic pro stabilizaci fáze v čistém C₂S. [30]

V případě substituce iontů B³⁺ byl po kalcinaci při 1000°C a 1400°C pro všechny zkoumané koncentrace dopingu (2–12 mol%) pozorován pouze β -C₂S. α' -C₂S byl vyzorován v dopingu 3% hmotnosti B₂O₃. Podobné specifické povrchové plochy Al³⁺ a B³⁺ dopovaného C₂S jasně ukázaly, že B³⁺ ionty by mohly účinně stabilizovat fázi v širokém rozsahu koncentrací bez vytvoření druhé fáze. [30]

Pro P⁵⁺ iontový doping byl β -C₂S stabilní při nízkých dopingových koncentracích při kalcinaci o teplotách výpalu 1000 °C a 1400 °C. Při vysoké dopingové koncentraci (6 mol %) se fáze α' objevila spolu s β fází ve vzorku kalcinovaném při 1000 °C. [30]

Ionty Fe³⁺ stabilizovaly β fázi při 1000 °C, ale malé množství γ fáze se objevilo při 1400 °C. Při 6 mol% dopingu byla pozorována druhá fáze CaFe₂O₄ při 1000 °C a zahřátí na 1400 °C vedlo k tvorbě fáze γ . Většina iontů Fe³⁺ byla umístěna v tetraedrických místech a ve stabilizovaném β -C₂S nahradily křemík. [30]

V případě K⁺ iontové substituce za Ca₂, β -C₂S byl stabilní až do 6 mol% dopování při 1000 ° a 1400 °C. Nad 6 mol% α' -C₂S vymizel s β -C₂S při 1000 °C a α' -C₂S byl převládající fází při 12 mol% dopingu. Významné množství 12 mol% K⁺ dopovaného C₂S bylo transformováno do γ fáze při 1400 °C. [30]

Dále se ve výzkumu Young-Min Kim a spol.[30] zabýval hydratačním stupněm po 28 dnech v závislosti na dopingových iontech a koncentracích dopingu. Všechny zkušební vzorky C₂S byly kalcinovány při 1000 °C a hydratace byla prováděna na vzorcích prášku β nebo α' bez druhé fáze. Výsledky čistých 12 mol% B³⁺ a 12 mol% K⁺ dopovaných C₂S past hydratovaných po dobu 28 dní ukazují, že hlavními produkty hydratace jsou křemičitan vápenatý (C-S-H) a hydroxid vápenatý (Ca(OH)₂). Čistý a K⁺

dopovaný C_2S byl plně hydratovaný po 90 dnech, na základě analýzy XRD. V pastách C_2S dopovaných B^{3+} však nebyly detekovány žádné píky $\beta-C_2S$, což indikovalo úplnou hydrataci po 28 dnech.

β fáze byla stabilizována, když byly minoritní ionty dotovány C_2S . Stabilizační schopnost a koncentrační účinek na fázovou stabilitu byly různé pro různé příměsi. B^{3+} ionty byly nejúčinnější při stabilizaci fázování v širokém rozsahu dopingových koncentrací bez tvorby druhé fáze. Substituce Si^{4+} ionty Al^{3+} nebo Fe^{3+} by mohla stabilizovat fázi. Různě stabilizovaný $\beta-C_2S$ hydratovaný různými rychlostmi, kinetika hydratace byla silně závislá na typu stabilizačních iontů a koncentrací dopingů. C_2S dopovaný Al^{3+} a B^{3+} vykazoval vynikající kinetiku hydratace ve všech rozsazích koncentrací dopingů, a rychlost hydratace se zvýšila s dopingovými koncentracemi. Na druhé straně hydratační kinetika klesala se zvýšenými koncentracemi dopingů v C_2S dotovaných P^{5+} , S^{6+} a K^+ . Rozsah hydratace v C_2S dopovaném Fe^{3+} byl u všech kompozic velmi nízký. [30]

3.3 MIKROSTRUKTURA BELIT-YE'ELIMIT-FERRITOVÉHO (BYF) SLÍNKU SE SPODNÍM POPELEM

Ve studii Lea Žibret a spol.[21] byl podrobně zkoumán mechanismus zabudování nečistot pocházejících ze surovin BYF cementového slínku se spodním popelem, který byl zkoumán ve dvou surovinových směsích.

Parametry, které ovlivňují reaktivitu slínku BYF, se mohou obecně dělit do dvou skupin:

1. fázové složení, tj. poměr mezi belitem a sulfoaluminátem vápenatým
2. slínkovým mikro-struktura, tj. zrnitost a morfologie fází, rozdělení fází a inkorporace cizích iontů do fází slínku

Mikrostruktury dvou různých cementových slínků BYF byly studovány s cílovým složením fází KBA1 (65% hmotnosti belitu, 20% hmotnosti sulfoaluminátu vápenatého a 10% hmotnosti feritu) a KBA2 (50 % hmotn. belitu, 35 % hmotn. sulfoaluminátu vápenatého a 10 % hmotn. feritu) slinuté při 1200 °C, 1250 °C a 1300 °C. Obě směsi obsahovaly přibližně 9% hmotnosti spodního popela. [21]

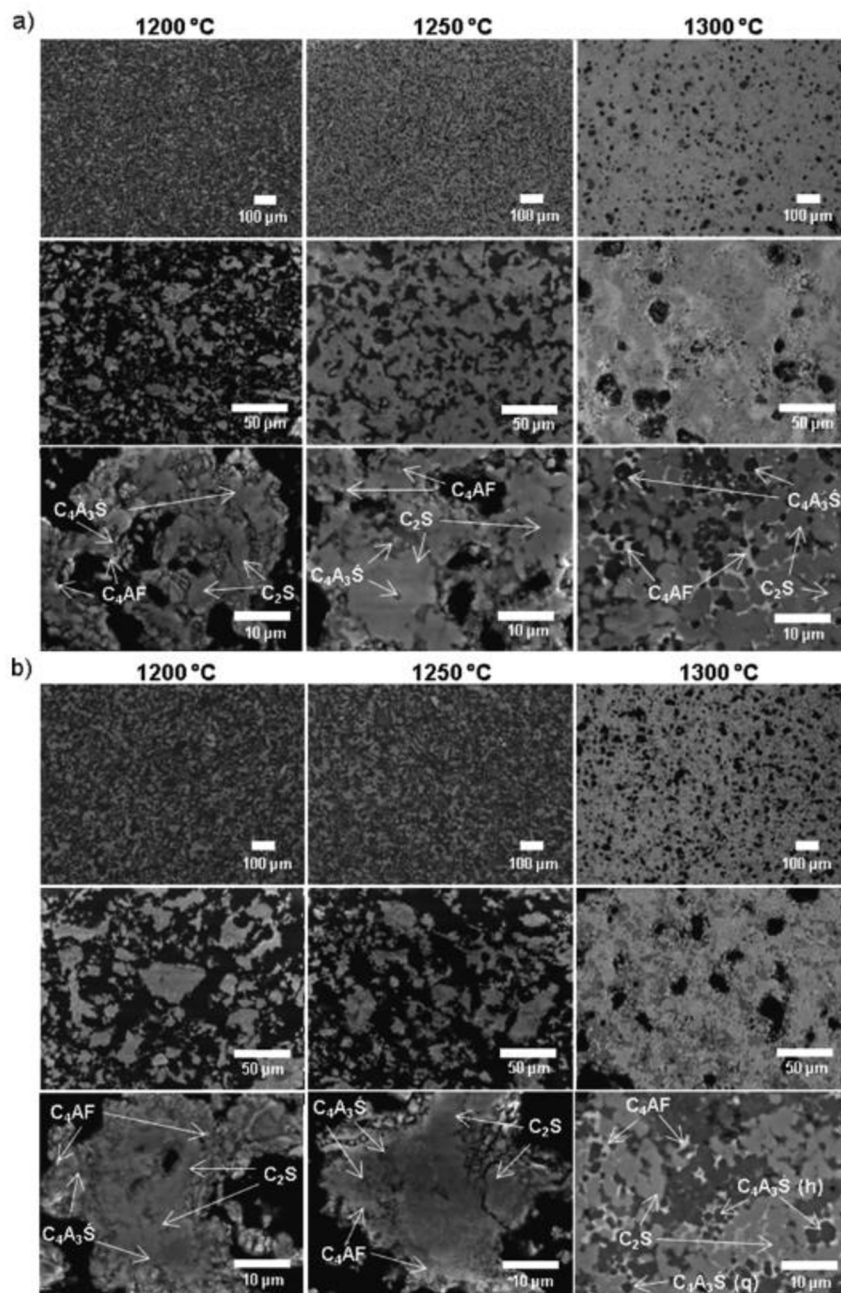
Cílené fázové složení KBA1 bylo dosaženo při teplotě o 50 °C nižší než KBA2, což by mohlo souviset s vyšším obsahem alkálií v surové směsi. Pokud jde o vedlejší

fáze, periklas, perovskit, arkanit a aftialit byly zastoupeny v obou typech slínku. Gehlenit, část mayenitu, γ -belitu a anhydritu také byli detekováni v KBA1, zatímco v KBA2 byli přítomni mayenit a volné vápno. Absenci γ -belitu v KBA2 lze přičíst vyššímu obsahu Ti v surové směsi, který stabilizoval β -belit. [21]

Slínky vykazovaly jemnozrnnou texturu se snížením pórovitosti vyskytující se při zvýšení teploty slinování. Belitová zrna s nejasnou hranicí jsou patrné již při 1200 °C a zvyšující se teplotou. Jejich tvar se změnil z většinou zaobleného anhedrální/subhedrální až subúhelníkový, subzaoblený čtyřúhelníkový a šestihranný agonální subhedrální. Sulfoaluminát vápenatý vytvořil intersticiální fázi mezi zrny belitu při 1200 a 1250 °C a pouze při 1300 °C vyvinuty podúhlé až čtyřúhelníkové a šestiúhelníkové podhedrální k euedrická zrna. Velikost zrna belitu se zvětšovala s narůstající teplotou slinování. Ferit tvořil intersticiální fázi při všech slinovacích teplotách v obou složeních slínkové fáze. [21]

Některé Si přítomné v sulfoaluminátu vápenatém vznikly jako výsledek neúplné substituce Si za Al v tuhém roztoku sodalitu. Na byl nahrazen Ca a Mg, zatímco Fe a Ti se začlenily do sodalitové struktury, bez náhrady Al. V belitu Si byl nahrazen Al, Fe, S a Ti, zatímco Ca bylo nahrazeno Mg, Na a K. Ve feritu byl Al substituován Si, zatímco S byl současně začleněn do feritové fáze Al. Ti byl začleněn do feritu bez nahrazení Fe. Mechanismus začlenění vedlejších prvků do hlavních fází slínku byl podobný v KBA1 i KBA2. [21]

V této studii se ukázalo, že spodní popel je vhodnou surovinou pro syntézu slínek BYF. Hlavní slínkové fáze belitu-sulfoaluminátový slínek umožnil zabudování různých minoritních prvků, které ovlivnily vlastnosti slínku. To může být řízeno vhodným výběrem základních surovin (vápenec nebo siliciklastické horniny). Teplota slinování je na druhé straně vysoce ovlivněna mikrostruktura a brouditelnosti slínku, která vedla ke snížení reaktivity slínku se zvýšením teploty slinování. BYF slínky jsou velmi citlivé na nečistoty ze surové směsi, která může silně ovlivnit hydra-iontového chování slínku. [21]



Obrázek 7 - KBA1 (a) a KBA2 (b) slinované při 1200, 1250 a 1300 °C při různém zvětšení. Označení fází slínku: C_2S = belit; C_4A_3S = síran vápenatý foaluminát; $C_4A_3S (h)$ = sulfoaluminát vápenatý (šestihranné průřezy); $C_4A_3S (q)$ = sulfoaluminát vápenatý (čtyřúhelníkové průřezy); C_4AF = ferit

3.3.1 BELIT-KALCIUMSULFOALUMINÁTOVÝ CEMENT PŘIPRAVENÝ Z EMR A BS

V tomto výzkumu byl jako výzkumný objekt použit cement B-CSA připravený elektrolytickým manganovým zbytkem (EMR) a baryovou struskou (BS). K vyhodnocení hydratačních charakteristik a vývoje mikrostruktury B-CSA byly použity různé charakterizační techniky, jako je měření PH, zákalu a elektrické vodivosti, rentgenová difrakce (XRD), infračervená Fourierova transformace (FT-IR), termogravimetrická analýza (TG), ^{29}Si a ^{27}Al magický úhel-spinning (MAS) NMR spektroskopie, test adsorpce dusíku, rastrovací elektronový mikroskop (SEM) a mikroanalýza elektronovou sondou (EPMA). [23]

V praxi se zjišťuje vývoj pevnosti cementu B-CSA nejen složením slínku, ale také minerální fází hydratační činnosti. Úpravou složení minerální fáze, obsahu sádry a kompletní potřeby hydratační vody v cementu lze změnit rychlost hydratace a hydratační produkty cementové kaše, což umožňuje B-CSA cementu být multifunkční. [23]

Belit-vápenato-sulfoaluminátový (B-CSA) cement je vhodná alternativa za cement. Weilong He [23] využíval různé techniky při studii hydratačních charakteristik a mikrostruktury vývoje B-CSA cementové kaše připravené z elektrolytického zbytku manganu (EMR) a baryové strusky (BS). Z téhle studie lze vyvodit následující závěry:

1. Když byl systém cementového roztoku B-CSA vystaven působení vody, rychle se zvýšilo pH, zákal a elektrická vodivost. Ettringit byl detekován v hydratovaných 1-minutových vzorcích. Vykazuje to, že *ye'elimit* přednostně rozpouští a uvolňuje velké množství alkalických iontů během procesu hydratace cementu B-CSA, což má za následek rychlou tvorbu ettringitu. V tomto systému je hydratace belitu zpomalena. V prostředí bohatém na hliník belit preferuje reakci AH₃ za vzniku hydratovaného hlinitokřemičitanu vápenatého (C-S(A)-H) gelu, který podporuje časnou hydrataci C₂S.
2. Výsledky XRD a TG analýzy ukazují, že existuje velké množství dobře krystalizované ettringitové minerální fáze v hydratačním produktu, které kontroluje ranou hydrataci B-CSA cementu. Jiné fáze, zejména minerální fáze AFm, AH₃ a C-S(A)-H existují v amorfnní formě a hrají roli při vyplňování pórů a vytvoření husté struktury v cementové pastě.

Vzhledem k nízkému obsahu vody k poměru cementu, reakce mezi sádrou a fází ye'elite v hydratačním produktu je nedostačující.

3. Podle mikro-morfologické analýzy cementu B-CSA v různém stáří bylo zjištěno, že struktura ettringitové fáze se mění ze sloupcové na vláknitou a neuspořádaná distribuce ettringitu s různými poměry v tahu činí ztvrdlou kostru cementové pasty více prospívá rozvoji síly.
4. Rozhraní mezi kostrou složenou z nezareagovaného belitu a ettringitu je viditelné a v jejich spojení hraje roli C-S-H gel. Těžký kov Mn v EMR může být také adsorbován v C-S(A)-H gelu nebo vstoupit do krystalové struktury za vzniku sloučenin vápníku, křemíku a manganu a ztuhnout. Ba^{2+} produkovaný rozpuštěním ye'elimitu reaguje přednostně s SO_4^{2-} za vzniku sraženiny $BaSO_4$, která tuhne na povrchu ettringitu.

3.3.2 SYNTÉZA MGO-BELITU KALCIUMSULFOALUMINÁTOVÉHO CEMENTU Z ODPADNÍCH HORNIN FOSFÁTOVÝCH DOLŮ A FOSFOSÁDROVCE

Cílem studie, kterou provedl Huang [24] bylo prozkoumat možnosti používání PG (fosfosádrovec) smíchaný s C-PWR (uhličitanové fosfátové odpadní horniny) jako primární suroviny k výrobě BCSAC (Belit sulfoaluminát vápenatý) slínek. Zároveň studovat vliv sádry substituce PG pro formulaci BCSAC. Původní myšlenkou studie je (1) za prvé využít výhody PG nečistot a PWR bohatého na dolomit za účelem zvýšení BCSAC slínku, (2) a za druhé, vyvážit negativní účinek PG nečistot během hydratace BCSAC neutralizací přidáním MgO. Výsledky této studie vyjasní integraci konceptu cirkulární ekonomiky ve fosfátovém průmyslu prostřednictvím zhodnocení odpadů C-PWR a PG jako primárních surovin pro syntézu belitového sulfoaluminátového cementu (BCSAC). To umožní nejen zachování omezených přírodních uhličitanů a sádry, které jsou široce používány ve stavebnictví, ale také snížení ekologické stopy vyplývající z problémů s likvidací. Snížení emisí CO_2 pocházejících z průmyslu výroby portlandského cementu a imobilizace nečistot PG ve fázích slínku BSAC. Kromě toho se tato práce v základní rovině pokouší poskytnout odpověď týkající se povahy hydrátových fází a výkonnosti slínku BCSAC připraveného z dolomitu namísto vápence. [25]

Belit sulfoaluminát vápenatý s nízkým obsahem uhlíku byl úspěšně syntetizován ze surové moučky obsahující více než 77 % hmotnosti odpadů z těžby fosfátů (67 % hmotnosti odpadních hornin z těžby fosfátů a 10 % hmotnosti fosfosádrovce), zatímco zbývající část tvořil kaolinový jíl. Získaný slínek lze syntetizovat pouze při 1250 °C, což

je z hlediska životního prostředí výhodnější než portlandský cement. Syntetizovaný slínek je navíc šetrnější než portlandský cement, což může ušetřit více energie při mletí. Dále obsahuje více než 77 % hmotnosti odpadu z těžby fosfátů, což je velmi přínosné z hlediska životního prostředí. Získaný slínek obsahuje hlavní fáze belitových sulfoaluminátových slínek vápenatých, kterými jsou ye'elimit a belit. Dva cementy byly připraveny ze směsi slínku BCSAC z komerční sádry a další směs sestávající ze slínku BCSAC a fosfosádry. Jejich hydratace odhaluje jejich reaktivitu s vodou vedoucí k tvorbě ettringitu jako hlavního hydrátu. Vysoký obsah ettringitu v cementových pastách BCSAC má ve srovnání s portlandským cementem za následek vyšší pevnost v tlaku po 7 a 28 dnech. Uspořádání hydrátové fáze bylo v souladu s výsledky termodynamického modelování ukazující ettringit jako hlavní formovanou fázi. Kromě toho fosfosádrové nečistoty snižují hydrataci BCSAC a tvorbu ettringitu. Ukázalo se, že fosfosádra je s ye'elimitem méně reaktivní než sádra, zejména v raném věku hydratace. Pro překonání negativního vlivu fosfosádrových nečistot na vývoj pevnosti cementů BCSAC se doporučuje jejich promývání vodou nebo přeměna do fosfátové formy. [25]

3.3.3 Vliv podmínek slínku na vývoj fáze a mikrostrukturu belit vápenato-sulfo-hlinitanového cementového slínku

Nedávno bylo provedeno několik studií o čistých fázích, jako je ye'elimit a ternezit, které odhalily vliv atmosféry, teploty, doby setrvání, minoritních prvků (např. železa) na jejich tvorbu a hydratační vlastnosti i využití tuhého odpadu pro výrobu cementu BCSA [27]. Na druhou stranu bylo publikováno jen málo prací o vícesložkových slínkách v systému C-S-A-F-S[^], zatímco zavedení a působení TiO₂ v systému (C-S-A-F-S[^]-T), jako výsledek nezbytně zvýšeného použití bauxitu v surové směsi nebyl studován. Výzkum produkce slínku v rámci systému C-S-A-F-S[^] i jednotlivých fází tohoto typu slínku ukazuje, že i malé změny parametrů systému mohou ovlivnit tvorbu fáze, polymorfismus a proces hydratace. Tyto parametry a způsob jejich kombinace ovlivňují různými způsoby tvorbu minerálů slínku BCSA (např. belit, ye'elimit) a jejich potenciální polymorfismus. [26]

Tato studie [26] je zaměřena na systém C-S-A-F-S[^]-T a konkrétně na vliv teploty, dobu tvorby slínku a vývoj slínku BCSA s využitím průmyslových surovin s cílovým složením 40 % a 40 % belitu. Byl zvolen teplotní rozsah 1270–1340 °C a tři doby trvání slinování (20, 30 a 60 min); v tomto ohledu byla zkoumána mineralogie vzniklých fází,

vývoj potenciálních polymorfů a jejich relativní poměr ve slínku. Kvalitativní a kvantitativní hodnocení vyrobeného slínku BCSA bylo provedeno rastrovací elektronovou mikroskopií spojenou s energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií (SEM-EDS) a také rentgenovou difrakcí (XRD), rovněž spojenou s Rietveldovými analýzami (QXRD). Interpretace výsledků charakterizace materiálů ukazuje, že:

1. Cílová koncentrace stanovená v této práci pro belit byla dosažena při teplotách slinutí 1270 °C a 1300 °C. Vyšší teploty vedou ke zvýšení koncentrace belitu až na 47,5 % hmotnosti.
2. Cílová hodnota stanovená pro ye'elimit je dosažena okrajově, protože maximální dosažená koncentrace pro ye'elimit je 37,5 % hmotnosti. Ye'elimit dosáhne svých maximálních hodnot, když belit překročí svůj cíl (1300 °C 60 min a 1320 °C 20 min).
3. Nižší množství ye'elimitu je přičítáno částečnému rozkladu anhydritu a ztrátě SO₂ v teplotním rozmezí 950–1220 °C.
4. Použití bauxitu k výrobě BCSA slínku má za následek vysokou přítomnost TiO₂ (2,5 % hmotnosti) v surové směsi, což vede k tvorbě perovskitových fází (CT a A-F-CT) ve všech slíncích. Koncentrace perovskitů se zvyšuje na úkor feritové fáze, při zvýšené teplotě a délce slínku. Nevyhnutelná přítomnost bauxitu pro výrobu cementového slínku BCSA vyžaduje lepší znalost příspěvku TiO₂ k tvorbě fáze a také přenastavení modifikovaných Bogueových rovnic ze systému C-S-A-F- $\$$ na systém C-S-A-F- $\$$ -T.

Kromě relativního poměru fází slínku ovlivňuje změna podmínek slínku také polymorfismus belitu, konkrétně:

1. Belit je detekován jako α H'- tak β - polymorfů ve všech podmínkách slínku. Při nízké teplotě a době prodlevy byla stabilizace vysokoteplotního α H'- belitu intenzivnější. Naopak zvýšení teploty slínku a trvání má za následek snížení α H'- a zvýšení β -polymorfu.
2. QXRD a SEM/EDS analýzy vykazují přítomnost Ti a S-iontů v krystalech belitu při nízkých teplotách slínku (např. 1270 °C) ovlivňuje stabilizaci α H'- polymorfu belitu.
3. Ye'elimit se tvoří hlavně v ortorombické fázi, doprovázené malým množstvím kubického polymorfu. Relativní poměr těchto dvou polymorfů je konstantní za všech podmínek slinování.

3.3.4 SYNTÉZA A CHARAKTERIZACE BELITOVÉHO SLÍNKU VYUŽITÍM KALU

Mohammed Dahhou [27] ve své publikaci popisuje novou metodu syntézy belitových slínek při ještě nižších teplotách začleněním přírodního fluoritu (CaF_2) do směsi vápencového a hlinitého kalu pocházejícího z čistíren vody. [27]

Pro získání belitového slínku byly připraveny dvě surové směsi. Pro syntézu nízkoteplotního reaktivního belitového slínku se použil vápence jako zdroj vápna, hlinitý kal jako zdroj SiO_2 a Al_2O_3 , popílkový pyrrhotit jako zdroj Fe_2O_3 a přírodní fluorit jako zdroj CaF_2 . Obecně lze pro syntézu slínku použít jakýkoli materiál, který po tepelném slinování poskytuje vhodné chemické složení obsahující oxidy, jako je CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . [27]

Aby se aktivovaly reakce tvorby slínku a následně se snížila jeho teplota zlepšením hydraulické reaktivity belitu, byl do surových směsí přidán CaF_2 jako mineralizátor v příslušných procentech 2 a 5 %. Surovinová moučka 1 určené pro výrobu belitového slínku tedy obsahuje 5 % aluminového kalu, 2 % CaF_2 , 87 % vápence1, 4 % vápence2 a 2 % popela pyrrhotit. Kromě toho bylo složení připravené surovinové moučky 2 testováno následovně: 9 % kalu z oxidu hlinitého, 78 % vápence1, 7 % vápence2, 5 % CaF_2 a 1 % popela pyrrhotit. XRD analýza výsledné surové moučky před kalcinací odhaluje přítomnost oxidu křemičitého a intenzivní pík uhličitanu vápenatého. [27]

Mineralogické složení různých slínek stanovené výpočtem podle metody Bogue ukazuje, že produkty jsou bohaté na belit a alit. Faktor nasycení vápna, LSF, ovlivnil procento silikátových fází C_2S a C_3S . Obsah C_2S byl vyšší ve slínku s hodnotami LSF kolem 85 %. Procento této formy křemičitanu vápenatého bylo vyšší ve všech těchto slíncích. Přidání CaF_2 do surové moučky mělo dopad na hlinitanovou a feritovou fázi ve slínku, přičemž došlo k podstatnému zvýšení feritu na úkor trikalciuhlinitanu. Obsah C_3A se zvýšil z 5 na 13 % ve slínku obsahuje 2 % až 5 % CaF_2 .

K uspokojivým výsledkům vede studie možnosti snížení teploty slinování začleněním kalu z oxidu hlinitého z 5 % na 9 % a CaF_2 z 2 % na 5 % bez ovlivnění kvality belitového cementu. Byly studovány účinky obsahu volného vápna a teploty kalcinace na vlastnosti slínku a jejich cementu. Hlavní závěry, které lze z této studie vyvodit:

1. Přídavek aluminového kalu do 5 % hm. nebo 9 % hm. surových směsí neovlivňuje negativně proces slinování ani tvorbu mineralogických fází belitového slínku.

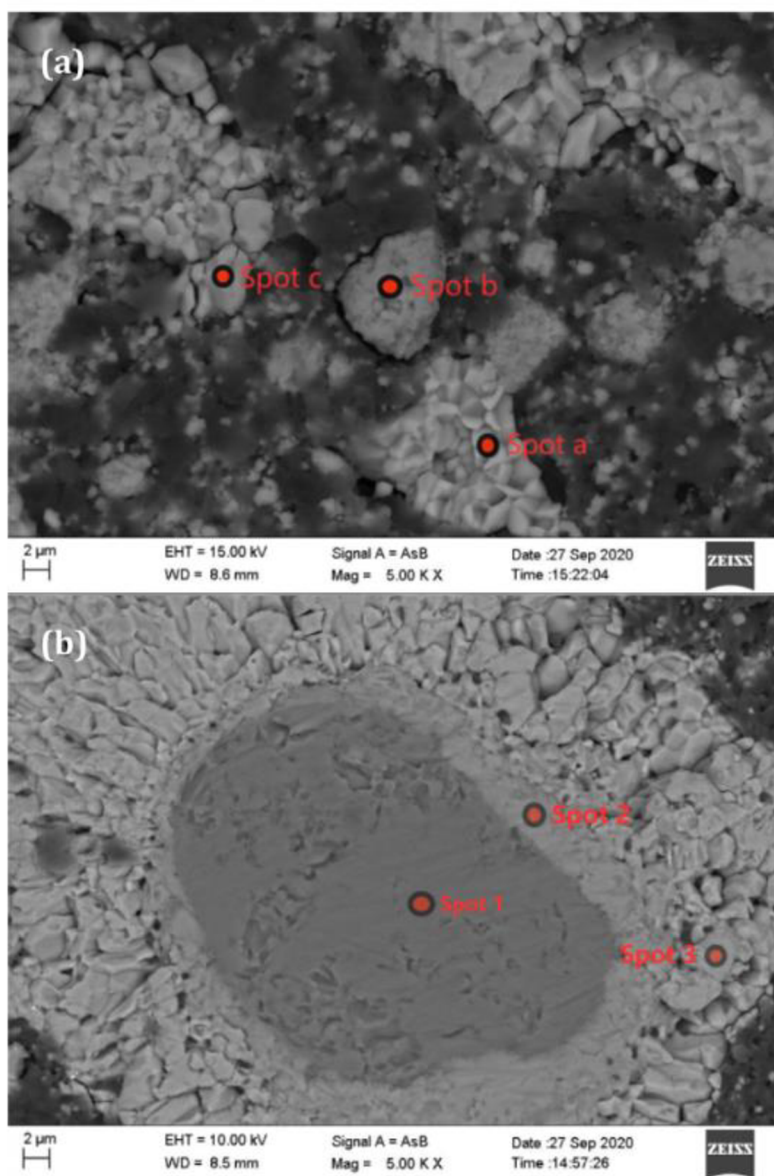
2. Použití mineralizátoru CaF_2 v surové směsi umožnilo syntetizovat nízkoteplotní belitový slínek (1200-1250°C), ekologický cement složený ze směsi alitové, belitové, celitové a feritové fáze.
3. CaF_2 snižuje teplotu vypalování směsi surové moučky a zlepšuje tvorbu jejích slínkových fází zvýšením množství C_3S , což vede ke zlepšení hydraulických vlastností stárnutí cementu.

3.3.5 SYNTÉZA BELIT-YYE'ELIMITE-TERNEZITOVÉHO SLÍNKU (BYT)

Weifeng Li [31] ve své publikaci se zabývá studií syntézy BYT slínku.

V této studii byla použita čistá chemická činidla (Al_2O_3 , CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a SiO_2), které byly použity jako vstupní suroviny. Navrhovaný obsah fází byl 20–60 % hmotnosti C_2S , 20–60 % hmotnosti $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ a 5–40 % hmotnosti C_5S_2 . Suroviny byly zváženy a homogenizovány v kulovém mlýnu po dobu 12 hodin. Poté byly směsi slisovány do pelet o hmotnosti přibližně 20 g. Poté byly některé pelety vloženy do utěsněného hliníkového kelímku a zahřívány v peci na 1150 °C, 1180 °C, 1210 °C, 1240 °C, 1270 °C a 1300 °C po dobu 1 h. Ostatní pelety byly udržovány při stanovené teplotě po dobu 1 hodiny, 2 hodin, 3 hodin, 4 hodin, 5 hodin a 6 hodin. Nakonec byly zahřáté vzorky vyjmuty z pece a ochlazeny ventilátorem. [31]

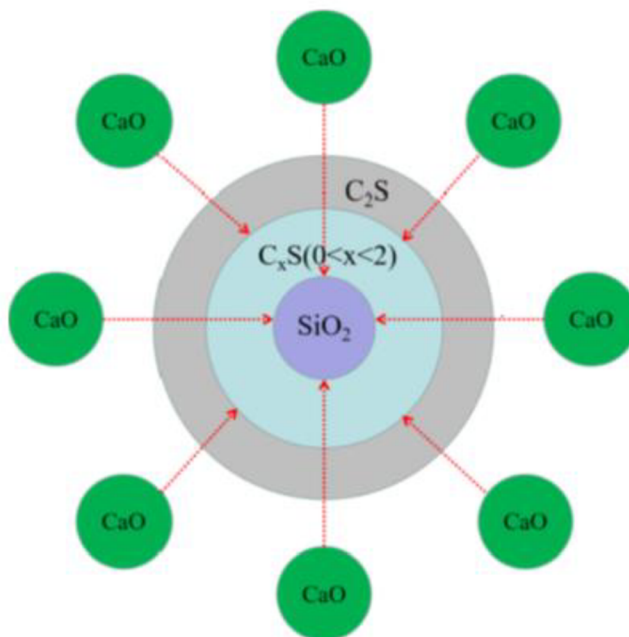
Morfologie a elementární distribuce slínkových zrn byly studovány zobrazením BSE a analýzou EDS. Obr. 10 ukazuje reprezentativní snímky BSE BYT-1 zahřátého na 1210 °C po dobu 1 h se zaměřením na morfologii některých hlavních fází. Podle výsledků analýzy prvků na obr. 10(a) byly bílé částice s odlišnou morfologií a seskupené dohromady (bod a) fáze C_2S . Jeví se jako hranaté a ostrohranné zrno a jeho morfologie se zjevně lišila od belitu v portlandském slínku. Existuje také několik rozptýlených bílých částic (bod c), které obklopovaly C_2S , což byl wasternezit prokázáný EDS analýzou. Velikosti těchto částic byly velmi malé, protože při 1210 °C nemohou dostatečně růst. [31]



Obr. 10 - BSE a EDS vzor BYT-1 zahřátého na 1210 °C po dobu 1 h [31]

Kombinaci s EDX analýzou bylo zjištěno, že vnitřní fáze odpovídala SiO_2 , jehož barva byla šedá. Fáze uprostřed kruhu byl křemičitan vápenatý, protože molární poměr Ca/Si byl mnohem menší než 2. Fáze ve vnější oblasti odpovídala C_2S . Je pozoruhodné, že barva v této oblasti postupně zevnitř ven zbledla, což naznačuje, že C_2S pravděpodobně vznikl difúzí CaO s SiO_2 . Obr. 11 ukazuje schematický diagram tvorby C_2S v BYT slínku. Jak je znázorněno na obr. 11, fáze křemičitanu vápenatého ve středním kruhu byla střední fází, která vytvořila C_2S . Tento výsledek se lišil od pozorování ve studii Qian a spol.[32]. Zjistili, že meziproducty $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ nebo $\beta\text{-C}_2\text{S}$ vznikly,

když bylo použito chemicky čistého činidla k syntéze slínek $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (C_3S_2) a $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (CS) s nízkou teplotou nebo krátkou dobou zahřívání. [31]



Obr. 11 Schematický diagram vzniku C_2S . [31]

Podle výsledků výzkumu lze vyvodit následující závěry:

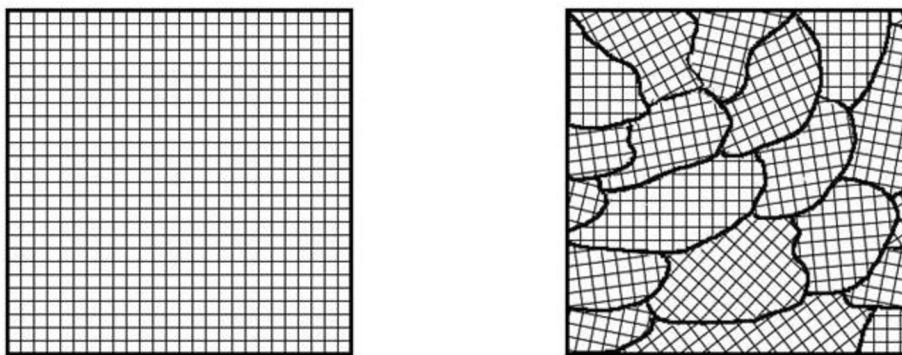
1. Slínky BYT lze syntetizovat řízením teploty a času ohřevu. Při $1150\text{ }^\circ\text{C}$ se mohou ve slíncích BYT tvořit hlavní fáze (C_2S , ye'elimité a ternezit). Zvýšení teploty a doby ohřevu by mohlo podpořit reakci mezi SiO_2 a CaO s tvorbou C_2S . Příliš vysoká teplota nebyla pro stabilizaci ternezitu prospěšná a neměla žádný vliv na ye'elimit.
2. Teplota ohřevu pro syntézu slínek BYT byla v případě použití jednokrokového ohřevu závislá především na navrženém obsahu ternezitu. Ternezit byl citlivější na teplotu ohřevu než C_2S a ye'elimité. Mohl by se rychle rozložit na C_2S a anhydrit při teplotě výpalu nad $1210\text{ }^\circ\text{C}$. I když navrhovaný obsah ternezitu dosáhl 40 % hmotnosti, zcela by se rozložil při $1270\text{ }^\circ\text{C}$.
3. C_2S vznikl difúzí CaO s jádrem SiO_2 . Nejprve SiO_2 reagoval s CaO za vzniku křemičitanu vápenatého s poměrem Ca/Si mnohem menším než 2. Poté může křemičitan vápenatý působit jako střední fáze, která reaguje s CaO za vzniku C_2S .

4 KRYSTALOGRAFIE

Většina pevných látek je krystalické povahy. Krystalická je látka, ve které jsou částice v uspořádaném, opakujícím se trojrozměrném vzoru. Částice pevného krystalu mohou být ionty, atomy nebo molekuly, v závislosti na typu látky. Trojrozměrné uspořádání pevného krystalu se nazývá krystalová mřížka. Různá uspořádání částic v krystalu způsobují, že získají několik různých tvarů. [33]

4.1 KRYSTALIT

Dále krystalické látky dělíme na formu monokrystalu a polykrystalu, která je více častá. Struktura polykrystalu je tvořena vysokým množstvím drobnějších krystalů. V těchto krystalech jsou částice, které jsou periodicky v prostoru rozloženy (NaCl, SiO₂, diamant). Hranice krystalů jsou náhodně deformovány a jejich poloha je různá. Krystaly, které vzniknou zmíněným způsobem se nazývají krystality. Krystalit souvisí se stupněm strukturního řádu v pevné látce. V krystalu jsou atomy nebo molekuly uspořádány pravidelným, periodickým způsobem. Stupeň krystalinity má velký vliv na tvrdost, hustotu, průhlednost a difúzi. Monokrystaly mají typické dalekosáhlé uspořádání, kde krystalová mřížka vzorku nemá žádné hranice zrn a je spojitá (tj. nepřerušená) až k samotnému okraji vzorku, je zcela jednotná v celém krystalu bez ohledu na velikost. [34] [35]

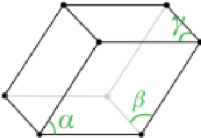
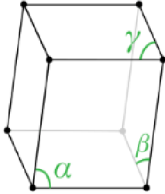
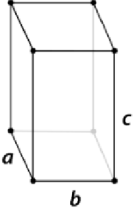
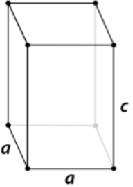
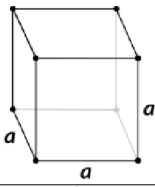
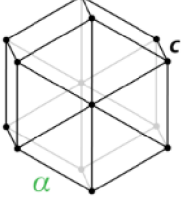
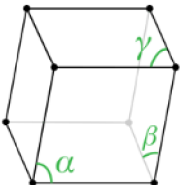


Obrázek 12: Struktura monokrystalu a polykrystalu [34]

4.2 KRYSTALOGRAFICKÉ SOUSTAVY

Krystaly jsou klasifikovány do obecných kategorií na základě jejich tvaru. Krystal je definován svými plochami, které se vzájemně protínají pod určitými úhly, které jsou charakteristické pro danou látku. Níže je zobrazeno sedm krystalových systémů spolu s příkladem každého z nich. Délky hran krystalu jsou reprezentovány písmeny a , b a c . Úhly, ve kterých se plochy protínají, jsou znázorněny řeckými písmeny α , β a γ . Každý

ze sedmi krystalových systémů se liší v úhlech mezi plochami a v počtu hran stejné délky na každé ploše. [33]

Soustava	Diagram	Příklad
<p>Triklinická</p> $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<p>Monoklinická</p> $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$		ZrO_2
<p>Ortorombická</p> $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		α -uran
<p>Tetragonální</p> $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		TiO_2
<p>Kubická</p> $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		Cu, FeS_2
<p>Hexagonální</p> $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$		Zn
<p>Trigonální</p> $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		CaCO_3

Tabulka 6: Parametry krystalografických soustav [33]

4.3 PORUCHY KRYSTALICKÉ MŘÍŽKY

Poruchy krystalické mřížky jsou chybějící atomy (volná místa), shluky atomů a nerovnoměrnosti mřížky, jako jsou dislokace. Dutiny jsou vnitřní póry, které se nepřipojují k volnému povrchu materiálu, a tudíž nepřispívají k ploše povrchu, ale ovlivňují vlastnosti krystalu, jako je například hustota. Během růstu krystalu jsou volná místa tvořena ukládáním atomů, které nevyplňují všechny pozice mřížky. Tato volná místa se mohou v krystalové struktuře aglomerovat do „mikrooidů“. Poruchy mřížky ve krystalech lze snížit zvýšeným ohřevem substrátu během depozice. [36]

Poruchy mřížky v krystalech mohou ovlivnit elektrickou vodivost, elektromigraci v kovových filmech, mobilitu nosiče a životnost v polovodičových materiálech. Obecně mají vysoké koncentrace defektů za následek špatné elektromigrační vlastnosti. Ukázalo se, že defekty mřížky jsou důležité pro vlastnosti supravodičových filmů s vysokou teplotou přechodu. [36]

5 MIKROSKOPIE

Cementová mikroskopie je velmi ojedinělá technika, používaná pro zkoumání slínku, cementu, surovin, surovin a uhlí. Každou fázi procesu výroby cementu lze zlepšit použitím mikroskopu. [37]

Většina cementové mikroskopie se provádí pomocí petrografického mikroskopu. Obvykle je vzorkem leštěná část cementového slínku zkoumaná pomocí odraženého světla, ačkoli to může být prášková montáž nebo tenký řez zkoumaný pomocí procházejícího světla. [37]

5.1 PETROGRAFICKÁ MIKROSKOPIE

Petrografický mikroskop, také známý jako polarizační mikroskop nebo petrografické světlo je složený mikroskop, který využívá polarizované světlo za účelem analýzy k identifikaci hornin a minerálů. Pomocí této techniky je možné identifikovat takové vlastnosti, jako je textura a vlastnosti spojené s danými minerály a horninami atd., což z mikroskopu dělá cenný nástroj kontroly kvality v cementářském průmyslu. Velikost minerálů, která umožňuje optickou identifikaci, nesmí být menší než 0,010 mm. [38]

5.2 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) využívá fokusovaný paprsek vysokoenergetických elektronů ke generování různých signálů na povrchu pevných vzorků. Signály, které pocházejí z interakcí elektron-vzorek, odhalují informace o vzorku včetně vnější morfologie (textury), chemického složení a krystalické struktury a orientace materiálů tvořících vzorek. Ve většině aplikací jsou data shromažďována přes vybranou oblast povrchu vzorku a je generován 2-rozměrný obraz, který zobrazuje prostorové variace v těchto vlastnostech. [39]

Cementové pasty, malty a betony lze připravit dvěma způsoby: (1) zaléváním za sucha a (2) zaléváním za mokra. Suché zalévání se používá, když byl vzorek předtím vysušen, když se sušením nevztahuje na praskání související se smrštěním nebo když je potřeba rychlá příprava. Mokrý zalévání se používá k přípravě leštěné části, kde materiál nebyl vysušen, a proto neprošel žádným smrštěním při sušení. Skenovací elektronové mikroskopy mají rozlišovací schopnost 5-10 μm . [39]

6 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD)

Max von Laue v roce 1912 objevil, že krystalické látky působí jako trojrozměrné difrakční mřížky pro rentgenové vlnové délky podobné vzdálenosti rovin v krystalové mřížce. Rentgenová difrakce je nyní běžnou technikou pro studium krystalových struktur a atomových vzdáleností. [40]

Rentgenová difrakce je založena na konstruktivní interferenci monochromatického rentgenového záření a krystalického vzorku. Tyto rentgenové paprsky jsou generovány katodovou trubicí, filtrovány za vzniku monochromatického záření, kolimovány ke koncentraci a směřovány ke vzorku. Interakce dopadajících paprsků se vzorkem vytváří konstruktivní interferenci (a difraktovaný paprsek), když podmínky splňují Braggův zákon ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Tento zákon dává do souvislosti vlnovou délku elektromagnetického záření s difrakčním úhlem a vzdáleností mřížky v krystalickém vzorku. Tyto difraktované rentgenové paprsky jsou pak detekovány, zpracovávány a spočítány. Skenováním vzorku v rozsahu 2 θ úhlů by mělo být dosaženo všech možných difrakčních směrů mřížky v důsledku náhodné orientace práškového materiálu. Převod difrakčních píků na d-rozteče umožňuje identifikaci minerálu, protože každý minerál má sadu jedinečných d-roztečí. Typicky je toho dosaženo porovnáním d-vzdáleností se standardními referenčními vzory. [40]

PRAKTICKÁ ČÁST

1 CÍL PRÁCE

Praktická část této bakalářské práce navazuje na předchozí výzkum FAST VUT, THD [41]. Tato práce je zaměřena na studium syntézy dikalcium silikátu. Byly sledovány vlivy předvýpalu pro zvýšení vlastní reakce v pevné fázi syntézy dikalcium silikátu a dále se pozorovala delaminace vzorku při samotném procesu výpalu.

2 SHRNU TÍ DOSAVADNÍHO VÝZKUMU

V diplomové práci Kohoutové [41] byl výzkum zaměřen na ověření vlivu teploty, tvorby a stability β -C₂S z optimalizované metodiky THD pro přednostní vznik hlavní formy β dikalcium silikátu. V této diplomové práci byly také vzorky zkoumány XRD analýzou. [41]

Postup přípravy vzorků byl v ohledu na složení surovinové směsi totožný jako v dosavadních výzkumech. Pro navážku surovinové směsi bylo nejdříve pomleto SiO₂ a následně odebráno 36 g. Pomleté SiO₂ se zhomogenizovalo a pomlelo s 120 g sraženého CaCO₃ a 180 g destilované vody. Homogenizace a mletí směsi proběhlo v planetovém mlýnu při 500 otáčkách za min. po dobu 30 minut. Posléze byla vzniklá plastická kaše vysušena při teplotě 120 °C po dobu 24 h, což zapříčinilo vznik samovolných sbalků. Sbalky se vypálily při teplotě 1100 °C s izotermickou výdrží v různých časových intervalech. Dále vzorky byly intenzivně chlazeny proudem studeného vzduchu. [41]

Vysušené sbalky bylo nutno rozmělnit na požadovanou jemnost. Následně se odvážilo 7 vzorků o hmotnosti 0,073 g. Z odvážky se vyrobily lisované tabletky pomocí malé ocelové formy. Tyto tabletky byly podrobeny různým teplotám výpalu ve vertikální trubkové peci při stejné izotermické výdrží 30 min. Vychlazené vzorky se vakuově uzavřeli ve fólii se silikagelem a následně se rozmělnili pro využití XRD analýzy. [41]

Při využití XDR analýzy byl rozsah teplot 1000 až 1300 °C. Byla vypořádována přítomnost difrakční linie γ -C₂S a wollastonitu. Vznik wollastonitu se dá vysvětlit dosycením volným vápnem ze surovinové moučky pouze u nižších teplot 1000 až 1100 °C. Nejvyšší množství γ -C₂S fáze se objevilo při teplotách 1250 až 1300 °C. [41]

Díky výpalu ve vertikální trubkové peci bylo umožněno syntetizovat čistou fázi β dikalcium silikátu bez využití chemické stabilizace a jakéhokoliv chlazení. Nejvyšší

množství β - C_2S bylo prokázáno v difraktogramu při teplotě 1250 °C. Z důvodu malého objemu a hutnosti lisované tabletky zreagovalo všechno vápno. [41]

3 POSTUP PRÁCE

Jako vstupní suroviny pro výrobu C_2S se použily uhličitán vápenatý srážený ($CaCO_3$) od společnosti p.a., Penta a k tomu byl přidán amorfni oxid křemičitý (SiO_2) od společnosti p.a., Lach-Ner. Dávkování vychází stechiometrickým poměrem belitu $2CaO:SiO_2$.

Složení navážky surovinové moučky je zobrazeno v tabulce č.7.

Minerál	$CaCO_3$ [g]	SiO_2 [g]	Destilovaná voda [g]
C_2S	120	36	180

Tab. 7 Navážka vstupních surovin

Surovinová moučka byla připravena pomletím amorfniho SiO_2 po dobu 30 sekund v planetovém mlýně Pulverisette 6 při 150 otáčkách za minutu. Následně se z pomletého SiO_2 navážilo 36 g s přidáním 120 g $CaCO_3$ a 180 g destilované vody. Tahle připravená surovinová směs v achátové misce s kuličkami ze stejného materiálu, byla opět pomleta v planetovém mlýnu při 500 otáčkách za minutu po dobu 30 min. Vzniklá plastická kaše byla přenesena do misky a následně vysušena při teplotě 100 °C v sušárně Binder FD 53 po dobu 24 hodin. Tohle sušení způsobilo samovolné vzniknutí sbalků. Takto nachystané vzorky se následně připravily pro navazující analýzu.

Část vysušených vzorků byla odebrána a podrobena předvypálem při teplotě 900 °C po dobu 30 min. v superkhantalové vysokoteplotní peci Clasic 2017S. Následně vypálené a vysušené sbalky se nadrtily na požadovanou dostatečnou jemnost. Dále se vytvořily lisované tabletky z navážky předvypálených vzorků a pouze sušených vzorků. Předpoklad předvypálu byl, že $CaCO_3$ zreaguje dopředu a tím bude tabletky obsahovat pouze CaO , aby se z produktu nalisovaly tabletky, u kterých nebude vznikat delaminace.

Lisované tabletky se vypálily ve vertikální trubkové peci Clasic s elektrickým zdvihem, typ 0116T-E. Navržené teploty výpalu byly hodnotách 1150 °C a 1200 °C se shodnou izotermické výdrží 30 minut.

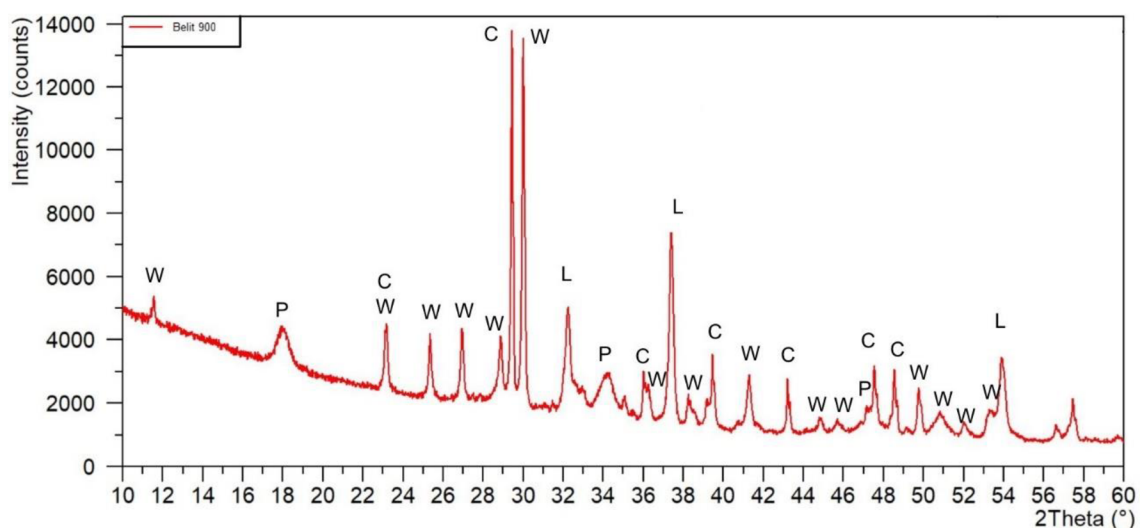
Bylo pozorováno chování vzorku po výpalu a současně stanovení mineralogického složení pomocí XRD analýzy. Z důvodu malého množství vzorku se museli využít nestandardní nosiče v podobě nedifraktující křemičité destičky.

4 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A DISKUSE

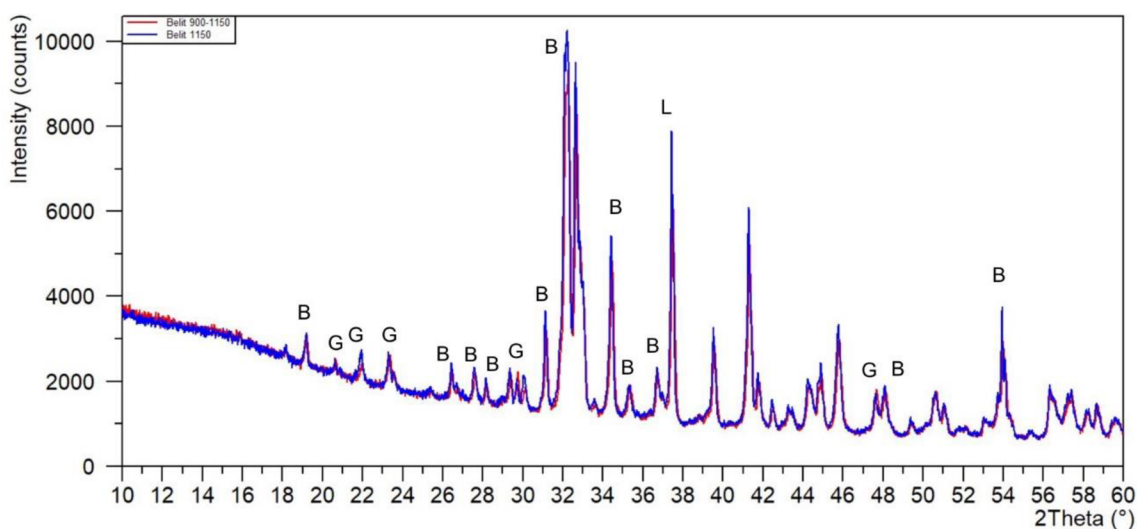
Výsledky jednotlivých difraktogramů jsou zobrazeny na obr. č.13-15.

V difraktogramech byly identifikovány následující minerály:

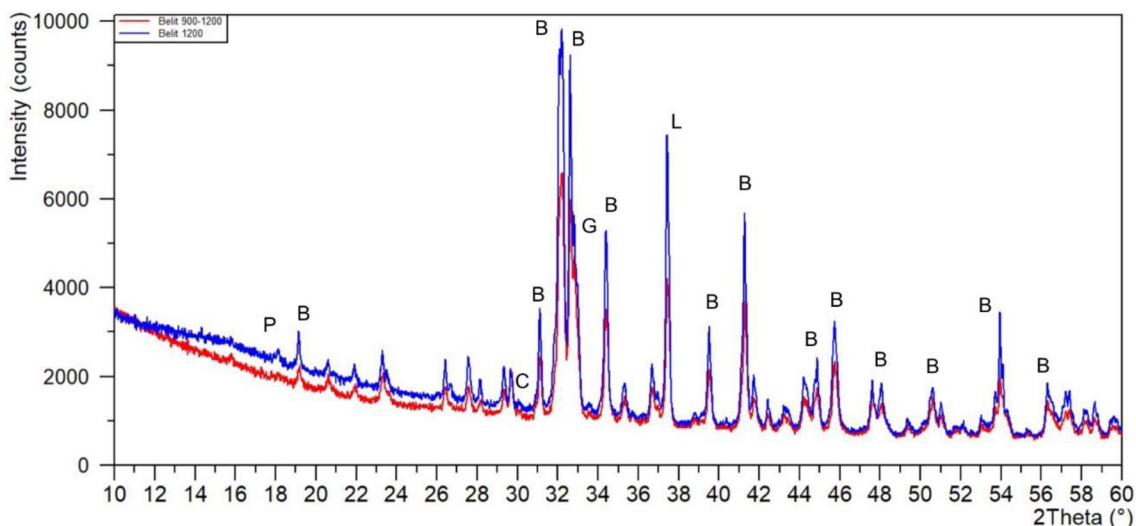
1. β -belit (β - C_2S), číslo karty ICSD 98-007-9553, označení B
2. γ -belit (γ - C_2S), číslo karty ICSD 98-008-2995, označení G
3. Volné vápno (CaO), číslo karty ICSD 98-007-5785, označení L
4. Portlandit ($Ca(OH)_2$), číslo karty ICSD 98-020-2221, označení P
5. Wollastonit (CS), číslo karty ICSD 98-020-1537, označení W



Obrázek č.13. Difraktogram XRD analýzy – předvýpal 900 °C



Obrázek č.14. Difraktogram XRD analýzy – 900°C-1150°C x 1150°C s izoterm. výdrží 30 min

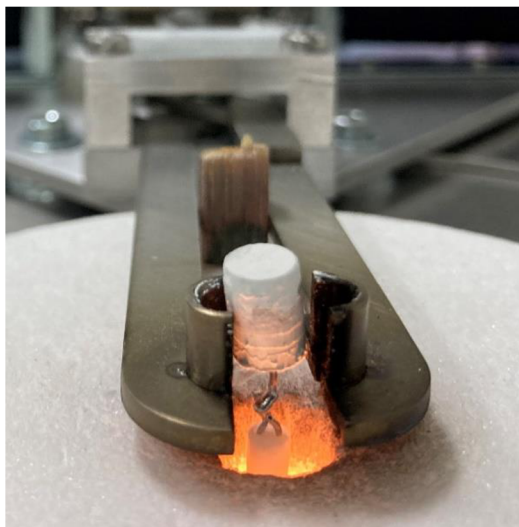


Obrázek č. 15. Difraktogram XRD analýzy – 900°C-1200°C x 1200°C s izoterm. výdrží 30 min

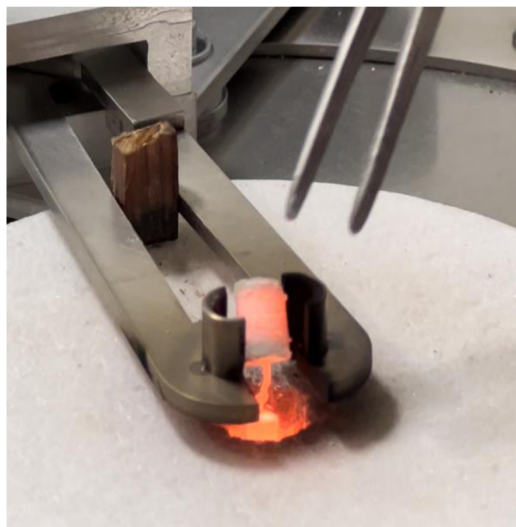
U vzorku předvýpalu jsou vedle vápna a kalcitu dominantně zastoupeny difrakční linie wollastonitu a to znamená, že navržená teplota předvýpalu byla příliš vysoká, jelikož snahou bylo dosáhnout pouze rozkladu vápance a aby ještě nedocházelo k vlastní reakci vápna a amorfního reakci SiO_2 . Too se nepodařilo, ale i přesto byl tento vzorek dále použit pro navazující výpal ve vertikální peci.

Co se týče již vlastního výpalu vzorku ve vertikální peci, lze říct, že průběh difraktogramů je u všech vzorků v podstatě stejný. Lze pozorovat jediné mírné rozdíly v intenzitě difrakčních linií. Dominantně jsou zde zastoupeny difrakční linie β -belitu, vedle toho byly zaznamenány difrakční linie γ -belitu, což značí, že proces chlazení vzorku nebyl dostačující. Současně se zde ještě stále objevují difrakční linie vápna a dále tzn. zvýšené pozadí záznamu v úhlovém rozsahu cca 12-18° 2T (tzn. přítomnost amorfni fáze), což znamená, že v průběhu výpalu nedošlo k dokonalému zreagování. Ze všech teplotních režimů se jako optimální jevila teplota výpalu 1200 °C (bez předvýpalu), kde zvýšené pozadí nebylo pozorováno.

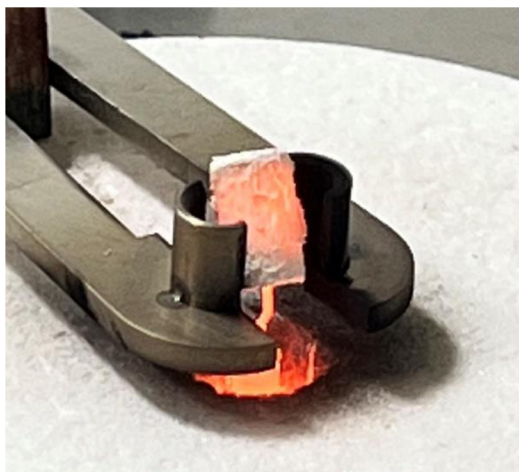
Současně s výpalem byl sledován proces delaminace vzorku po výpalu, který byl foto dokumentován při vyjetí vzorku z pece na obr. č. 16-19.



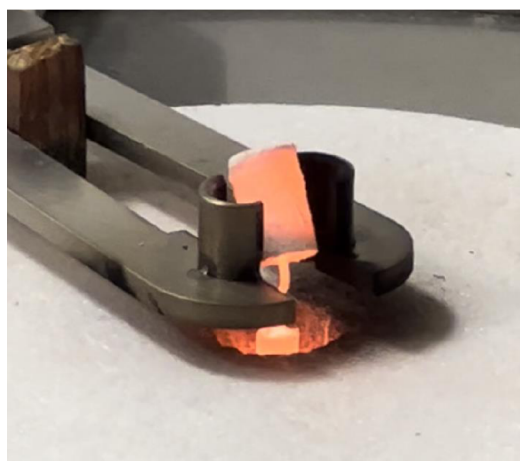
Obrázek 16 - tableta tep. výp. 1150 °C



Obrázek 17 - tableta tep. předv. 900 °C a tep. výp. 1150 °C



Obrázek 18 - tableta tep. výp. 1200 °C



Obrázek 19 - tableta tep. předv. 900 °C a tep. výp. 1200 °C

Lze říct, že předvýpal zabránil tvorbě rozlískování na slisovaných tabletkách. Pokud není vzorek předvýpalený, tak při výpalu část CO_2 odejde z CaCO_3 , tím se stane pórovitějším a způsobí delaminaci (rozlískování).

Na základě pozorovaných vzorku po výpalu, u kterých nebyl provedeny samotný předvýpal, jde pozorovat delaminaci. Z obrázků č. 17 a 19 lze vypožorovat, že vzorky, u kterých proběhl předvýpal a následně výpal při teplotě 1150 °C a 1200 °C neprojevují delaminaci.

ZÁVĚR

V bakalářské práci jsem se zaměřil na studium a stabilizaci polymorfů dikalcium silikátu. V teoretické části jsem se zaměřil na popis cementu a portlandského slínku, suroviny pro jeho výrobu, chemické i mineralogické složení slínku. Dále se přiblížily základní slínkové minerály a různé moderní modifikace slínku. Většina teoretické práce věnovala pozornost různým metodám stabilizaci polymorfů dikalcium silikátu.

Praktická část shrnula dosavadní výzkum na FAST VUT, THD, na který navazuje tato bakalářská práce. Z dosavadních poznatků výzkumu byl optimalizován pracovní postup. V rámci experimentu se testovalo efektivita vertikální pece. Z výsledků lze tvrdit, že použití této pece se zdá reálné. Podařilo se syntetizovat dikalcium silikát za využití malého množství vzorku. Navržený způsob samotného předvypalu se ukázal jako potenciálně vhodný z finálního hlediska mineralogického složení nebyl pozorován výrazný efekt, ale pomohl eliminovat proces delaminace.

Do budoucna bylo vhodné upravit teplotu samovolného předvypalu, pokusit se snížit teplotu, aby nedocházelo k reakci CaO a SiO_2 . Jedna z dalších možností je provedení náhrady CaCO_3 za Ca(OH)_2 . Dále by bylo vhodné se zaměřit na proces chlazení, aby se zabránilo přechodu β -belitu na γ -belit.

POUŽITÁ LITERATURA:

- [1] HEWLETT, P.C., Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th Edition, 2013, ISBN 978-0-7506-6256-7.
- [2] TAYLOR, H.F.W., Cement Chemistry, 2nd edition, Thomas Telford Publishing, 1997, 459 p., ISBN 0-7277-2592-0.
- [3] WESSELSKY, A., JENSEN, O.M., Synthesis of pure Portland cement phases, Cement and concrete research, 39 (2009) 973-980.
- [4] REJMAK, P. et al., First-Principles Calculations on Polymorphs of Dicalcium Silicate—Belite, a Main Component of Portland Cement, J. Phys. Chem. C 2019, 123, 11, 6768–6777.
- [5] G.C. Bye Portland Cement (2nd edition), Thomas Telford Publishing, London (1999), p. 1
- [6] Kotlík P.: Stavební materiály historických objektů. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 1999. Str. 1. ISBN 80-7080-347-9
- [7] JIRÁSEK, Jakub; VAVRO, Martin. Nerostné suroviny a jejich využití [online]. Ostrava : Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2007 [cit. 2022-10-15]. Anorganická pojiva.
- [8] Tushar Khandhadia. Mineralization in Cement Clinker Process. Linked IN. Dostupné z: doi:<https://www.linkedin.com/pulse/mineralization-cement-clinker-process-tushar-khandhadia>
- [9] Adapted from Bigare M, Guinier A, Mazieres C, Regourd M, Yannaquis N, Eysel W, et al. Polymorphism of tricalcium silicate and its solid solutions. J Am Ceram Soc 1967;50:609–19
- [10] CUESTA, A., et al. Hydration of C4AF in the presence of other phases: A synchrotron X-ray powder diffraction study. Construction and Building Materials, 2015, 101: 818-827.
- [11] Roman Jaskulski a Galyna Kotsay. Materials Structures Technology Journal: Belite cement as an ecological alternative to Portland cement. Dostupné z: doi:10.31448/mstj.02.01.2019.70-76

- [12] M. A. Tantawy, M. R. Shatat, A. M. El-Roudi, M. A. Taher, M. Abd-El-Hamed Low Temperature Synthesis of Belite Cement Based on Silica Fume and Lime
- [13] GHOSH, S.N. Portland Cement Phases: Polymorphism, Solid Solution, Defect Structure and Hydraulicity. *Advances in Cement Technology* [online]. Elsevier, 1983, 1983, s. 289-305. ISBN 9780080286709. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-028670-9.50014-4
- [14] Roman Jaskulski a Galyna Kotsay. *Materials Structures Technology Journal: Belite cement as an ecological alternative to Portland cement*. Dostupné z: doi:10.31448/mstj.02.01.2019.70-76
- [15] BOUZIDI, M. A., A. TAHAKOURT, N. BOUZIDI a D. MERABET. Synthesis and Characterization of Belite Cement with High Hydraulic Reactivity and Low Environmental Impact. *Arabian Journal for Science and Engineering* [online]. 2014, 39(12), 8659-8668 [cit. 2022-04-19]. ISSN 1319-8025. Dostupné z: doi:10.1007/s13369-014-1471-2
- [16] CHATTERJEE, A.K. High belite cements—Present status and future technological options: Part I. *Cement and Concrete Research* [online]. 1996, 26(8), 1213-1225 [cit. 2022-5-13]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(96)00099-3
- [17] First-Principles Study on Structural Stability of Belite by Ryoji Sakurada, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh
- [18] Xiuji, F.; Xinmin, M.; and Congxi, T., "Study on the Structure and Characteristic of Dicalcium Silicate with Quantum Chemistry Calculations," *Cement and Concrete Research*, V. 24, No. 7, 1994, pp. 1311-1316. doi: 10.1016/0008-8846(94)90116-3
- [19] Jihane Moudar,; Hind Agourrame ;; Nisrine El Fami ;; Abdeljebbar Diouri ; ; Mhammed Taib "Stabilization and characterization of dicalcium silicate belite phase by metallic zinc" *Materials Today: Proceedings* [online]. [cit. 2022-5-13].
- [20] Ellis Gartner.; Tongbo Sui, "Alternative cement clinkers" *Cement and Concrete Research*, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002>
- [21] Lea Žibret.; Andrej Ipavec.; Sabina Dolenceca.; "Microstructural characteristics of belite–sulfoaluminate cement clinkers with bottom ash" *Construction and Building Materials* <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126289>
- [22] Jiaqi Li, Guoqing Geng, Wenxin Zhang, Young-Sang Yu, David A. Shapiro a Paulo J. M. Monteiro. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering: The Hydration of β - and α -H-*

Dicalcium Silicates: An X-ray Spectromicroscopic Study. 2019, 7 (2). Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.8b05060

[23] Weilong He, Rui Li, Dengpan Nie, Jing Zhang, Yu Wang, Yu Zhang a Qianlin Chen. Construction and Building Materials: Belite-calcium sulphoaluminate cement prepared by EMR and BS: Hydration characteristics and microstructure evolution behavior. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127415>

[24] Yassine El Khessaimi, Yassine Taha, Amine El Mahdi Safhi, Rachid Hakkou a Mostafa Benzaazoua. Materials Today: Proceedings: Synthesis of MgO-Belite calcium sulfoaluminate cement from phosphate mine waste rock and phosphogypsum. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.136>

[25] Huang, J. Qian, X. Kang, J. Yu, Y. Fan, Y. Dang, W. Zhang, S. Wang, Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of P₂O₅ and F on the clinker formation and cement performances, Constr. Build.Mater. 203 (2019) 432–442, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.112>.

[26] D. Koumpouri, I. Karatasios, V. Psycharis, I.G. Giannakopoulos, M.S. Katsiotis a V. Kilikoglou. Cement and Concrete Research: Effect of clinkering conditions on phase evolution and microstructure of Belite Calcium-Sulpho-Aluminate cement clinker. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106529>

[27] P. Arjunan, M.R. Silsbee, D.M. Roy, Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products, Cem. Concr. Res.29 (1999) 1305–1311, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00072-1)

[28] LAI, Gao-Chao, Takuo NOJIRI a Kin-ichi NAKANO. Studies of the stability of β -Ca₂SiO₄ doped by minor ions. Cement and Concrete Research [online]. 1992, 22(5), 743-754. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(92)90097-F

[29] K. Suzuki, E. Shono and R. Sakai, Semento Gijutsu Nenpo 22, 22 (1968)

[30] KIM, Young-Min a Seong-Hyeon HONG. Influence of Minor Ions on the Stability and Hydration Rates of β -Dicalcium Silicate. Journal of the American Ceramic Society [online]. 2004, 87(5), 900-905. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2004.00900.x

[31] Weifeng Li, Daopeng Ji, Fei Shi, Xiaofei Huang, Xiaomin Ji a Suhua Ma. Construction and Building Materials: Study on the synthesis of belite-ye'elimites-ternesite clinker. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126022>

- [32] Binbin Qian, Xuerun Liab a Xiaodong Shena. Journal of Cleaner Production: Preparation and accelerated carbonation of low temperature sintered clinker with low Ca/Si ratio. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.024>
- [33] Course Hero, Inc. Chemistry for Non-Majors: States of Matter. Course Hero, 2022. Dostupné z: <https://www.coursehero.com/study-guides/cheminter/crystal-systes/>
- [34] Encyklopedie fyziky [online]. Praha: J. Reichl, M. Všeticka, 2006 Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/>
- [35] Christopher Blair Crawford a Brian Quinn. Microplastic Pollutants: 4 - Physiochemical properties and degradation. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00004-9>
- [36] Donald M. Mattox. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition): Chapter 10 - Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2037-5.00010-1>
- [37] WHD Microanalysis Consultants Ltd. Cement microscopy. WHD Microanalysis Consultants. Dostupné z: doi:<https://www.understanding-cement.com/cement-microscopy.html>
- [38] Hayley Anderson. Cement under a Microscope: Petrographic - Observations and Discussion. Dostupné z: doi:<https://www.microscopemaster.com/cement-under-a-microscope.html>
- [39] Federal Highway Administration. Petrographic Methods of Examining Hardened Concrete: A Petrographic Manual: Chapter 14. Sample Preparation for and Examination With The Scanning Electron Microscope. Federal Highway Administration. Dostupné z: doi:<https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/pccp/04150/chapt14.cfm>
- [40] Barbara L Dutrow, Louisiana State University, Christine M. Clark a Eastern Michigan University. Instruments and Analytical Methods Common to Nano: X-ray Powder Diffraction (XRD). Dostupné z: doi:https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/XRD.html
- [41] KOHUTOVÁ, Alice. Studium parametrů přípravy a stabilizace belitu. Brno, 2020. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební.

[41] Všianský, Dalibor. Minerální složení pojiva a degradačních produktů historických i recentních betonů. Brno 2012. Disertační práce. Masarykova univerzita, Ústav geologických věd.

SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ:

OBR. 1 – ROVNOVÁŽNÝ FÁZOVÝ DIAGRAM PRO SYSTÉM CAO-SiO_2 (PODLE WELCH JH) [3].....	14
OBR. 2 – ZÁVISLOST GIBBSOVY VOLNÉ ENERGIE C_3S NA TEPLOTĚ (PODLE BIGARE M.) [2].....	16
OBR. 3 – STRUKTURA ČISTÉHO C_3A [41].....	16
OBR. 4 – PŘEMĚNY POLYMORFŮ BELITU V ZÁVISLOSTI NA TEPLOTĚ [12].....	19
OBR. 5 – KRYSTALICKÁ STRUKTURA $\text{B-C}_2\text{S}$ [15].....	20
OBR. 6 – TYPY SPOJENÍ MNOHOSTĚŇŮ SrO_x [17].....	23
OBR. 7 – CAOX MNOHOSTĚŇ A SiO_4 ČTYŘSTĚŇ [17].....	23
OBR. 8 – SCHEMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ NANOSTRUKTUR C-S-H. HNĚDÉ KRUHY PŘEDSTAVUJÍ DRUHY CA V CA-O LISTU A MODRÉ TROJÚHELNÍKY JSOU SILIKÁTOVÉ JEDNOTKY V PÁROVÝCH A PŘEMOSŤUJÍCÍCH MÍSTECH. ŠEDÁ DIAMANTY A ŽLUTÉ ČTVERCE PŘEDSTAVUJÍ MÍSTA, KTERÁ MOHOU BÝT OBSAZENA KATIONTY, KTERÉ NÁBOJ-NEUTRALIZUJÍ STRUKTURU JAKO CELEK (NAPŘ. Ca^{2+} A/NEBO K^+).[22].....	26
OBR. 9 – KBA1 (A) A KBA2 (B) SLINOVANÉ PŘI 1200, 1250 A 1300 °C PŘI RŮZNÉM ZVĚTŠENÍ. OZNAČENÍ FÁZÍ SLÍNKU: C_2S = BELIT; $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ = SÍRAN VÁPENATÝ FOALUMINÁT; $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (H) = SULFOALUMINÁT VÁPENATÝ (ŠESTIHRANNÉ PRŮŘEZY); $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (Q) = SULFOALUMINÁT VÁPENATÝ (ČTYŘÚHELNÍKOVÉ PRŮŘEZY); C_4AF = FERIT.....	32
OBR. 10 – BSE A EDS VZOR BYT-1 ZAHŘÁTÉHO NA 1210 °C PO DOBU 1 H [31].....	39
OBR. 11 – SCHEMATICKÝ DIAGRAM VZNIKU C_2S . [31].....	40
OBR. 12 – STRUKTURA MONOKRYSTALU A POLYKRYSTALU [34]	41
OBR. 13 – DIFRAKTOGRAM XRD ANALÝZY – PŘEDVÝPAL 900 °C.....	47
OBR. 14 – DIFRAKTOGRAM XRD ANALÝZY – 900°C-1150°C x 1150°C S IZOTERM. VÝDRŽÍ 30 MIN.....	47
OBR. 15 – DIFRAKTOGRAM XRD ANALÝZY – 900°C-1200°C x 1200°C S IZOTERM. VÝDRŽÍ 30 MIN.....	48
OBR. 16 – TABLETKA TEP. VÝP. 1150 °C.....	49
OBR. 17 – TABLETKA TEP. PŘEDV. 900 °C A TEP. VÝP. 1150 °C.....	49
OBR. 18 – TABLETKA TEP. VÝP. 1200 °C.....	49
OBR. 19 – TABLETKA TEP. PŘEDV. 900 °C A TEP. VÝP. 1200 °C.....	49

SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK:

TAB. 1 - PŘEHLED MODIFIKACÍ C_3A [41]	17
TAB. 2 - STUPEŇ HYDRATACE ALITOVÝCH A BELITOVÝCH MINERÁLŮ V PORTLANDSKÉM CEMENTU [11]	18
TAB. 3 - SOUSTAVY POLYMORFU BELITU [13].....	18
TAB. 4 - VLIV PŘÍDAVKŮ Fe_2O_3 , Cr_2O_3 A BAO NA BELIT [16].....	21
TAB. 5 - POROVNÁNÍ ÚČINKŮ OXIDŮ K_2O A B_2O_3 NA TLAKOVÉ PEVNOSTI [16]	22
TAB. 6 - PARAMETRY KRYSTALOGRAFICKÝCH SOUSTAV [33].....	42
TAB. 7 - NAVÁŽKA VSTUPNÍCH SUROVIN.....	46