



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STUDIUM HYDRATACE HLINITANOVÉHO CEMENTU V NADBYTKU KŘEMIČITÉHO ÚLETU

A STUDY OF THE HYDRATION OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT IN AN EXCESS OF SILICA FUME

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Samuel Emil Nehéz

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1815/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Samuel Emil Nehéz**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Studium hydratace hlinitanového cementu v nadbytku křemičitého úletu

Zadání diplomové práce:

- 1) Literární rešerše na téma: Vliv křemičitého úletu na průběh hydratace hlinitanového cementu.
- 2) Návrh experimentální části
- 3) Popis hydratace pomocí izotermické kalorimetrie
- 4) Analýza hydratačních produktů pomocí XRD, TG-DTA a SEM

Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

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

Bc. Samuel Emil Nehéz
student

Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
Děkan

Abstrakt

Diplomová práca sa zaoberá vplyvom kremičitého úletu (mikrosiliky) na priebeh hydratácie hlinitanového cementu (CAC). Pri príprave vzoriek bol skúmaný vplyv množstva mikrosiliky a vplyv hydratačnej teploty na tvorbu hydratačných produktov. Mikrosilika bola vždy v nadbytku voči hlinitanovému cementu. Charakteristika vstupných surovín bola prevedená pomocou zmerania veľkosti častíc a kalorimetrie. Pri samotných vzorkách bolo na kalorimetrických meraniach bolo zistené, že dochádza k rozdeleniu hydratačného procesu na dva samostatné deje. Vďaka tomu bolo možné zastaviť hydratáciu v požadovanom čase a preskúmať vznikajúce hydratačné produkty. Prítomnosť kremičitého úletu zapríčinila tvorbu charakteristických hydratačných produktov – strätlingitu (C_2ASH_8). Bolo zistené, že so zvyšujúcou sa teplotou hydratácie dochádza k rýchlejšiemu formovaniu výsledných produktov. Zvýšená teplota hydratácie mala negatívny vplyv na mechanické vlastnosti. Vlastnosti a charakterizácia pripravených vzoriek boli ďalej skúmané pomocou XRD, TG-DTA a elektrónovej mikroskopie (SEM).

Abstract

This thesis deals with the effect of silica fume (microsilica) on the hydration process of alumina cement (CAC). During the preparation of the samples, the effect of the amount of microsilica and the effect of the hydration temperature on the formation of hydration products were investigated. Microsilica was always in excess compared to alumina cement. The characterization of the raw materials was carried out using particle size measurement and calorimetry. In the case of the samples themselves, calorimetric measurements showed that the hydration process is divided into two separate events. Thanks to this, it was possible to stop the hydration at the desired time and examine the emerging hydration products. The presence of silica fume caused the formation of characteristic hydration products - strätlingite (C_2ASH_8). It was found that as the temperature of hydration increases, the resulting products form more quickly. Increased hydration temperature had a negative effect on mechanical properties. The properties and characterization of the prepared samples were further investigated using XRD, TG-DTA and scanning electron microscopy (SEM).

Kľúčové slová

Hlinitanový cement, mikrosilika, hydratácia, izotermická kalorimetria

Key words

Calcium aluminate cement, silica fume, hydration, isothermal calorimetry

NEHÉZ, Samuel Emil. *Studium hydratace hlinitanového cementu v nadbytku křemičitého úletu*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/147881>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radoslav Novotný.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

POĎAKOVANIE

Na tomto mieste by som sa chcel poďakovať môjmu vedúcemu práce Ing. Radoslavovi Novotnému, Ph.D., za jeho odborné vedenie, poskytnutý čas a cenné rady pri riešení problematiky. Ďalej by som chcel poďakovať pracovníkom CMV FCH za ich pomoc a spoluprácu pri realizácii a vyhodnocovaní meraní. V neposlednom rade ďakujem mojej rodine, priateľom a všetkým, ktorí ma pri mojej práci podporovali.

OBSAH

ÚVOD	6
1 TEORETICKÁ ČASŤ	7
1.1 Hlinitanový cement	7
1.1.1 Vlastnosti hlinitanového cementu	8
1.1.2 Výroba hlinitanového cementu	10
1.1.3 Hydratácia hlinitanového cementu	11
1.2 Kremičitý úlet	12
1.3 Hydratácia hlinitanového cementu a mikrosiliky	14
1.4 Hlinitano-kremičité žiaruvzdorné materiály	15
1.5 Zastavenie hydratácie	16
2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	17
2.1 Zastavenie hydratácie	17
2.2 Izotermická kalorimetria	17
2.3 Röntgenová difrakčná analýza (XRD)	18
2.4 Termogravimetrická metóda (TG-DTA)	19
2.5 Elektrónová mikroskopia (SEM)	20
2.6 Pevnosť v tlaku	21
2.7 Pevnosť v ťahu za ohybu	21
2.8 Meranie veľkosti častíc	21
3 VÝSLEDKY A DISKUSIA	22
3.1 Charakteristika vstupných surovín	22
3.1.1 Veľkosť častíc	22
3.1.2 Kalorimetrické meranie	23
3.2 Hydratácia pri teplote 15°C	24
3.3 Hydratácia pri teplote 20 °C	31
3.4 Hydratácia pri teplote 25 °C	36
3.5 Hydratácia pri teplote 40 °C	42
3.6 SEM	48
ZÁVER	50
POUŽITÁ LITERATÚRA	51
PRÍLOHY	58

ÚVOD

Táto práca sa zaoberá štúdiom vzniku produktov pri hydratácii hlinitanového cementu v nadbytku mikrosiliky. Tento materiál by bolo možné použiť v praxi napríklad pri výmurovke pecí alebo na miestach, kde je potrebná vysoká žiaruvzdornosť. V praxi sa stretávame s trendom, kde sa tlačí na zníženie obsahu cementu v žiarobetónoch. Toto dalo možnosť vzniku žiarobetónov so stredným obsahom cementu (MCC) alebo s nízkym obsahom cementu (LCC). Stále je však dôležité pri ich výrobe pozeráť na ďalšie parametre ako je napríklad spracovateľnosť a mechanické vlastnosti. Pri literárnej rešerši ale nebolo nájdených mnoho vedeckých prác, ktoré by sa zaoberali touto problematikou.

V teoretickej časti diplomovej práce je charakterizácia vstupných surovín, ktoré boli použité pri experimentoch – kremičitý úlet a hlinitanový cement. Takisto sa zameriava na hydratačné procesy, ktoré prebiehajú po zmiešaní hlinitanového cementu s vodou a následný vznik hydratačných produktov, ktoré sú závislé na teplote. Dôležitou časťou práce bol aj proces zastavenia hydratácie, ktorý si vyžadoval, aby nedochádzalo k zmenám štruktúry a vzniku nových hydratačných produktov, ktoré by mohli skresliť meranie. V experimentálnej časti sa nachádza popis použitých metód spolu s podmienkami, za akých boli experimenty vykonané.

V praktickej časti boli skúmané rôzne zloženia a priebeh ich hydratácie za rôznych teplôt. Ako už bolo spomenuté, reakcie prebiehali pri nadbytku mikrosiliky, čo zapríčinilo, že hydratačné produkty vznikali v rôznych časoch v závislosti na zložení a teplote. Na identifikáciu hydratačných produktov boli použité dostupné analytické metódy ako röntgenová difrakčná analýza (XRD), TG-DTA a elektrónová mikroskopia (SEM).

Motiváciou ku štúdiu uvedenej problematiky je snaha o pochopenie hydratačných procesov a skúmanie produktov, ktoré počas tohto procesu vznikli. Toto by mohlo prispieť k lepšiemu využitiu skúmaného žiaromateriálu v praxi tým, že sa optimalizuje obsah použitých surovín a spracovateľnosť materiálu.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Hlinitanový cement

Spojivo na báze hlinitanového cementu je jemne mletá anorganická látka bieleho až tmavosivého sfarbenia, ktorá po zmiešaní s vodou vytvára spojiteľnú zmes, ktorá chemickým procesom stuhne a stvrdne. Jednou z jeho najdôležitejších vlastností je, že je odolný voči vysokým teplotám, a preto sa materiály na báze hlinitanového cementu využívajú v žiaruvzdorných materiáloch. [1]



Obrázok 1: Secar 71 a Secar 51 [2]

Hlinitanové cementy sú hydraulické spojivá získané rozomletím stuhnutej taveniny alebo slinku, ktorý pozostáva prevažne z hydraulických hlinitanov. Obsah oxidu hlinitého sa pohybuje od 38 % do 90 %, hlavnou zložkou je hlinitan vápenatý (CA, krotit) a CA_2 (grossit). Sú prítomné aj iné fázy, ale ich množstvo sa mení v závislosti od pomeru vápno:oxid hlinitý a od množstva nečistôt, najmä kremíka a železa. Cementy s vyšším obsahom oxidu hlinitého sú vhodné pre aplikácie pri vyšších teplotách. Cementy s najväčšou žiaruvzdornosťou majú zvyčajne nízky obsah železa a kremíka, a preto sú bielej farby. Ďalšie mineralogické fázy sa vyskytujú v malých množstvách a sú to β - C_2S (belit), C_2AS (gehlenit), zatiaľ čo žiaruvzdorné cementy obsahujú aj fázy ako korund α - Al_2O_3 , C_4AF (aluminoforit), $C_{12}A_7$ (mayenit), C_6FA_4S (pleochrit). Prehľad základných parametrov jednotlivých cementov v tabuľke č.1. [3] [4]

Prvá vhodná metóda pre komerčnú výrobu vysoko-hlinitanového cementu bola vyvinutá J. Biedom a bola patentovaná v roku 1908. Komerčná výroba hlinitanového cementu sa začala vo Francúzsku v roku 1914 pod názvom Ciment Fondu Lafarge. V Československu sa hlinitanový cement začal vyrábať od roku 1933 pod názvom Bauxicement v cementárni v Ladcoch. [5] [6]

Tabuľka 1: Chemické a fyzikálne vlastnosti hlinitanového cementu Secar [7] [8]

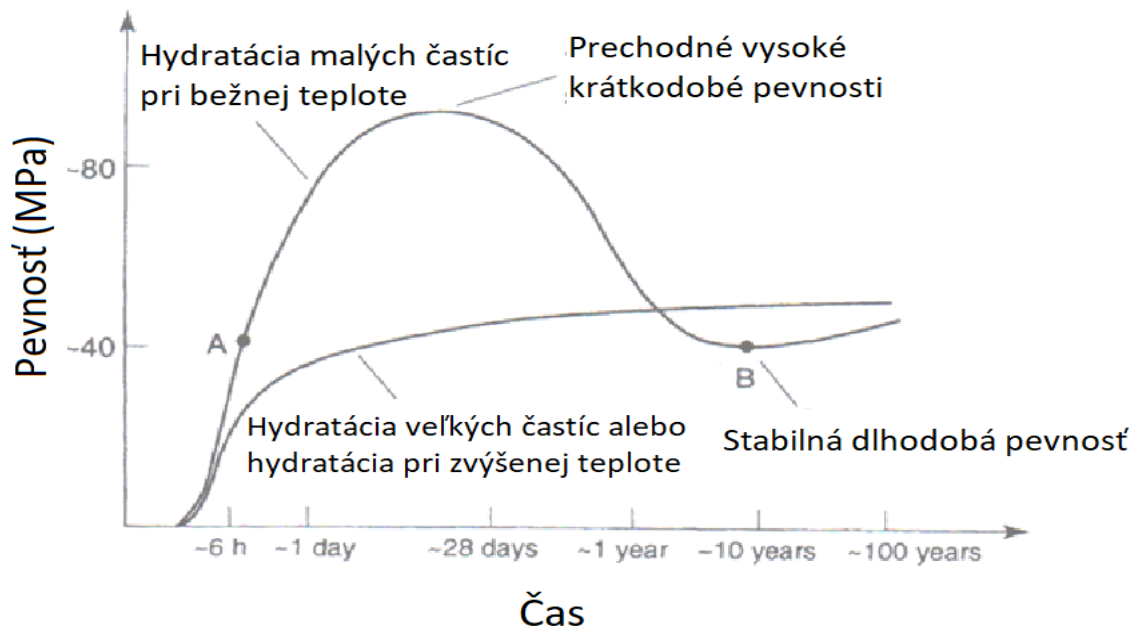
	Secar 51	Secar 71
Chemické zloženie		
Al ₂ O ₃	≥ 50,0	≥ 68,5
CaO	≤ 39,5	≤ 31,0
SiO ₂	≤ 6,0	≤ 0,8
Fe ₂ O ₃	≤ 3,0	≤ 0,4
TiO ₂	< 4,0	< 0,4
MgO	< 1,0	< 0,5
SO ₃	< 0,4	< 0,3
K ₂ O+Na ₂ O	< 0,5	< 0,5
Mineralogické zloženie		
Hlavné fázy	CA	CA
Sekundárne fázy	CA ₂ S	CA ₂
Doba tuhnutia		
Počiatok tuhnutia	≥ 160 min	≥ 175 min
Koniec tuhnutia	≤ 300 min	≤ 290 min
Pevnosť v tlaku (MPa)		
6 hodín	≥ 15,0 MPa	≥ 8,6 MPa
24 hodín	≥ 53,8 MPa	≥ 31,7 MPa

1.1.1 Vlastnosti hlinitanového cementu

Medzi najdôležitejšie vlastnosti hlinitanového cementu patrí rýchly nárast pevnosti za bežných teplôt. Po 12 – 24 hodinách dosahujú pevnosti, ktoré portlandský cement dosahuje až po 28 dňoch. Začiatok tuhnutia nastáva u cementov s nižším obsahom Al₂O₃ spravidla po 1 až 1,5h po zmiešaní cementu s vodou. Vysoko hlinitanové cementy majú začiatok doby tuhnutia v rozmedzí 3 až 6 h. Neskôr ale ich pevnosť klesá, čo môže viesť k zrúteniu konštrukcií. Kvôli tomu je zakázané použitie hlinitanového cementu na konštrukčné účely. [5] [9]

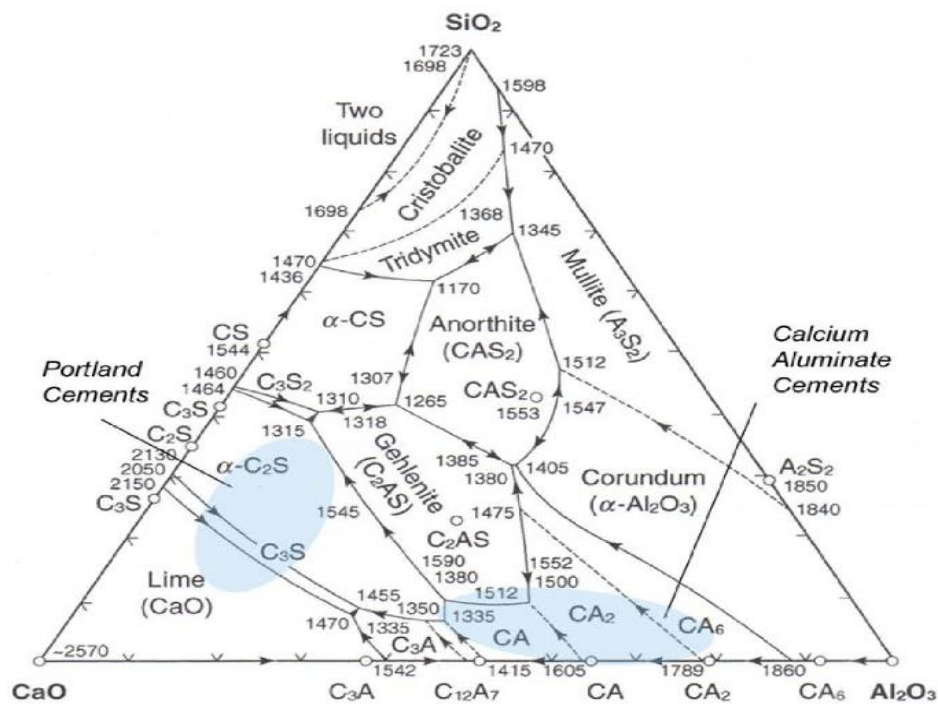
Pri hydratácii nastáva rýchle uvoľňovanie hydratačného tepla, a preto je možné použiť hlinitanový cement pri vykonávaní betonárskych prác pri nízkych teplotách. Kvôli rýchlemu uvoľňovaniu hydratačného tepla môže takisto dôjsť k prehriatiu masívnych konštrukcií, čo je neželaný efekt. [10]

Hlinitanový cement je odolný voči síranovým a uhličitanovým vodám, rovnako ako morskej vode. Vysoko-hlinitanové cementy majú značnú odolnosť proti sulfátom a slabým kyselinám, čo je spôsobené neprítomnosťou hydroxidu vápenatého v hydratovanom hlinitanovom cemente. [11]



Obrázok 2: Schematický vývoj pevnosti hlinitanových cementov pri w/c 0,4 [12]

Hlinitanové cementy sa používajú predovšetkým na žiaruvzdorné aplikácie, pretože odoláva zvýšeným teplotám. Obzvlášť biele hlinitanové cementy a vysoko-hlinitanové cementy s vysokým podielom kalcium-dialuminátu majú ďaleko vyššiu ohňovzdornosť. Betóny z vysoko-hlinitanového cementu strácajú pevnosť počas vystavenia vysokej teplote, rovnako ako pri betóne z portlandského cementu. Od teploty cca 700 °C vyššie však začínajú podliehať reakciám, ktoré tvoria keramické väzby v agregátoch. Iné použitia zahŕňajú vysokopevnostné aplikácie a rýchlo tuhnúce zmesi a ako súčasť expanznej zložky v niektorých cementoch kompenzujúcich zmršťovanie. Tieto cementy sú zvyčajne navrhnuté tak, aby nadobudli pevnosť oveľa rýchlejšie v porovnaní s bežnými portlandskými cementami. [3] [11] [13]



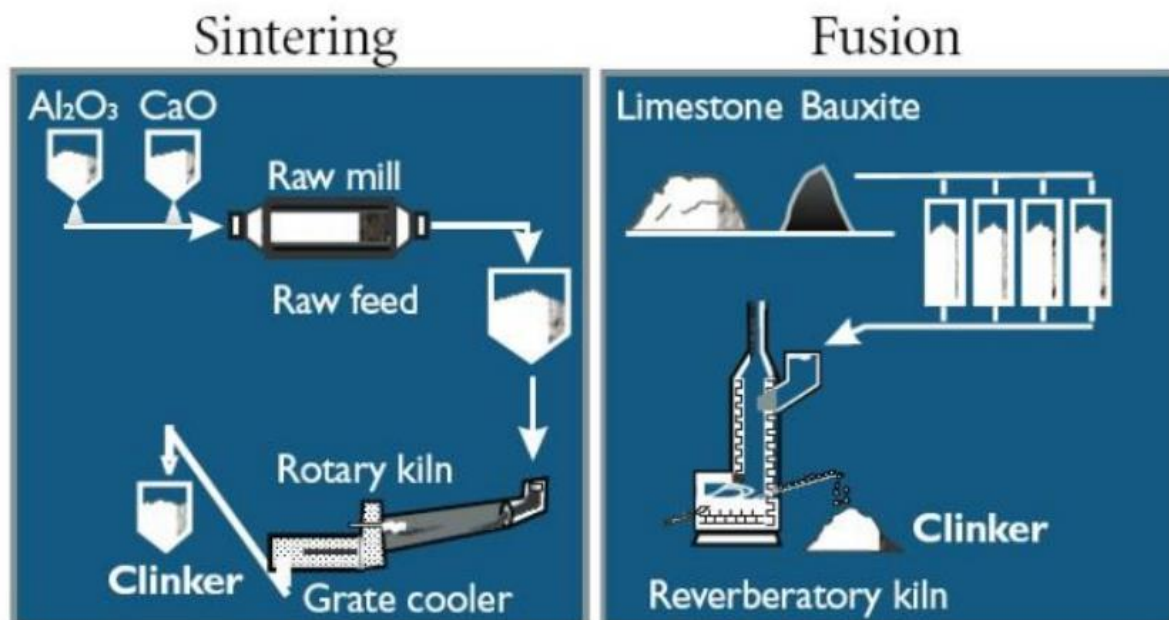
Obrázok 3: Zloženie hlinitanového a portlandského cementu [14]

1.1.2 Výroba hlinitanového cementu

Základnými surovinami na výrobu hlinitanového cementu sú bauxit a vápenec. Kyanit je možné použiť ako náhradu bauxitu a vápenec je možné nahradiť páleným vápnom (elektrické pece). Pomer bauxitu a vápenca je 1 : 1. Obsah $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ v použiteľnom vápenci by nemal byť väčší ako 1,5 až 2 % kvôli tomu, aby nevznikal $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (larnit) a C_2AS (gehlenit). Farba hlinitanového cementu je závislá na obsahu železa vo vstupnej surovine. [6] [9]

Výroba hlinitanového cementu môžeme prebiehať viacerými spôsobmi. Pri použití rotačnej pece sa vypaľujú základné suroviny pri slinovacom procese a dochádza k slinovaniu briekiet a granúl. Vstupné suroviny sú jemne namleté a výpal prebieha pri približne 1250°C . Spôsob výroby cementu určuje, aký typ bauxitu sa použije vo výrobe. Pred slinovacím procesom sa jemný bauxit spoločne s vápencom pomelie a zmieša. Požiadavky na veľkosť častíc sú rovnaké ako pri portlandskom cemente alebo benevolentnejšie kvôli tomu, že hlinitanové cementy sú pri kontakte s vodou reaktívnejšie. Na druhú stranu je dôležité, aby obe vstupné suroviny mali vysokú čistotu. Výsledným produktom je vysokohlinitanový cement. [11] [15]

Ďalším zo spôsobov výroby hlinitanového cementu je proces jednoduchého tavenia vo vysokej alebo elektrickej oblúkovej peci v oxidačnom alebo redukčnom prostredí. Nie je potrebné jemné mletie surovín. Teplota tavenia je okolo 1600°C . Vstupné suroviny sú bauxit, vápenec, železo a koks. V porovnaní s portlandským cementom je potrebné pomalé ochladzovanie, aby došlo k vzniku požadovaného mineralogického zloženia. Redukčným tavením je možné znížiť obsah oxidov železa, ktoré sa vylučujú a separujú ako kovové Fe. Vzniknú dve vrstvy produktu – vo vrchnej časti sa nachádza hlinitanová tavenina ($1600 - 1700^\circ\text{C}$) a v spodnej časti vzniká surové železo ($1450 - 1550^\circ\text{C}$). Nasleduje intenzívne chladenie do teploty 1400°C , ktoré sa následne spomalí za vzniku kalcium-aluminátu. [11] [16]

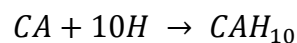


Obrázok 4: Proces výroby hlinitanového cementu - slinutie / tavenie [17]

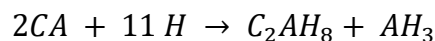
1.1.3 Hydratácia hlinitanového cementu

Tuhnutie a tvrdnutie hlinitanového cementu sa vyznačuje veľmi rýchlym nárastom pevnosti a produkciou veľkého množstva hydratačného tepla. Počas tuhnutia prebieha rýchla hydrolyza a hydratácia hlavnej aktívnej fázy. Pribeh hydratácie hlinitanového cementu je do veľkej miery ovplyvnený teplotou. [11]

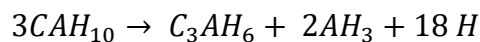
Skorá pevnosť hydratovaného CAC sa pripisuje precipitácii CAH_{10} . CAH_{10} je hlavnou fázou pri teplotách pod 20 °C. Jej vznik je spojený s úbytkom CA. Z hľadiska mechanizmu ide o reakciu „cez roztok“, kedy sa rozpúšťa CA a z presýteného roztoku alebo metastabilného gélu kryštalizuje CAH_{10} . V neskorých časoch hydratácie a teplotách pod 20 °C sú počas hydratácie CAC pozorované aj menšie množstvá AH_3 (gibbsit). V prípade, že je pomer $CaO : Al_2O_3$ nižší ako 1, tak sa môže hydratáciou CA_2 , respektíve konverziou CAH_{10} vytvoriť menšie množstvo hexagonálneho C_2AH_8 . [18] [19]



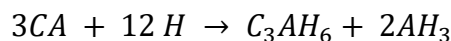
V rozmedzí teplôt 20 a 30 °C sa spočiatku tvorí C_2AH_8 , CAH_{10} a AH_3 . Hydratáciou CA sa tvorí CAH_{10} , zatiaľ čo hydratáciou CA_2 dochádza k vzniku C_2AH_x . Toto môže byť zapríčinené rozdielnym pH, ktoré je závislé na pomere $CaO : Al_2O_3$ v roztoku, a ktoré následne ovplyvňuje kryštalinitu AH_3 a tým stabilizáciu alebo destabilizáciu CAH_{10} . Stabilita CAH_{10} je podmienená rozpustnosťou amorfného AH_3 . [20] [18]



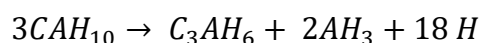
C_2AH_8 sa dehydratuje na $C_2AH_{7,5}$ v priebehu niekoľkých hodín. CAH_{10} a $C_2AH_{7,5}$ sú metastabilné pri teplotách vyšších ako 23 °C a časom sa konvertujú na C_3AH_6 a na AH_3 podľa nasledujúcich reakcií: [18] [20]



Pri teplote nad 50°C sú potom jedinými produktmi hydratácia hlinitanového cementu hydrogranát (C_3AH_6) a gibbsit (AH_3), ktorý sa tvorí namiesto AH_3 gélu.

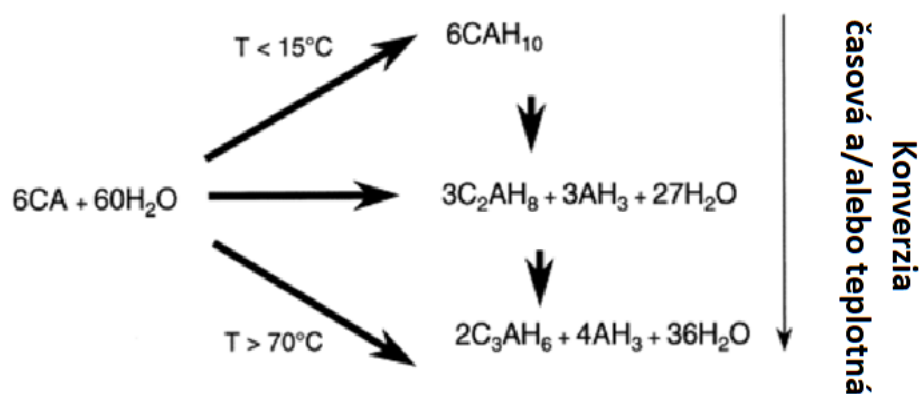


Väčšina týchto procesov prebieha v prvých 24 hodinách od zamiešania zmesi. V tomto čase sa zároveň uvoľní 70 – 90 % hydratačného tepla. Matrica hlinitanového cementu je po zhydratovaní pevná a veľmi hutná. Vyskytuje sa tu však komplikácia v podobe nestability hexagonálnych hydratovaných hlinitanov vápenatých CAH_{10} a C_2AH_8 , ktoré sa premieňajú na kubickú, termodynamicky stálu fázu C_3AH_6 a AH_3 . Pri teplote 20 °C prebieha niekoľko rokov, zatiaľ čo pri teplote 50 °C iba niekoľko hodín [18] [21]. Reakcie možno popísať rovnicami:



Vznik C_3AH_6 tiež podporuje primiešanie vápna alebo portlandského cementu a preto by sa hlinitanový cement nemal s týmito maltovinami miešať, pokiaľ nie je účelom skrátenia doby tuhnutia. Hydrogranát má v porovnaní s metastabilnými fázami vyššiu hustotu a premena je tak spojená s objemovou zmenou. Zmena objemu má za následok značné zvýšenie porozity a tvorbu trhliniek, čo spôsobí zníženie pevnosti. [19] [22]

Stabilný hydrogranát obsahuje spomedzi hydratačných produktov najmenej molekúl vody. Pri konverzii nastáva uvoľňovanie vody a následnému hydratovaniu nezreagovaných zŕn cementu a vzniku hydratačných produktov a čiastočnému zníženiu pórovitosti. Aby sme zabezpečili čo najlepšie mechanické vlastnosti, je potrebné, aby bol vodný súčiniteľ w/c pod hodnotou 0,4. V materiáloch so súčiniteľom vyšším ako 0,4 dochádza často k zvýšeniu pórovitosti a vzniku defektov. Optimálne je teda pridať čo najmenšie množstvo vody a zároveň je nutné, aby bola zachovaná spracovateľnosť materiálu. [23]



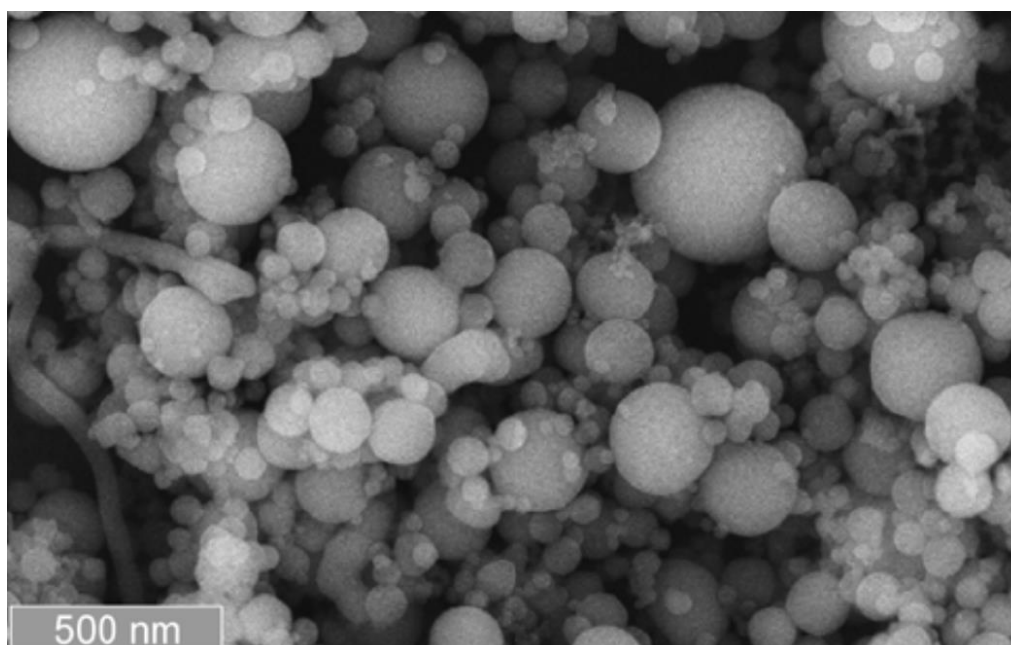
Obrázok 5: Hydratačné reakcie monokalciium aluminátu (CA) [12]

1.2 Kremičitý úlet

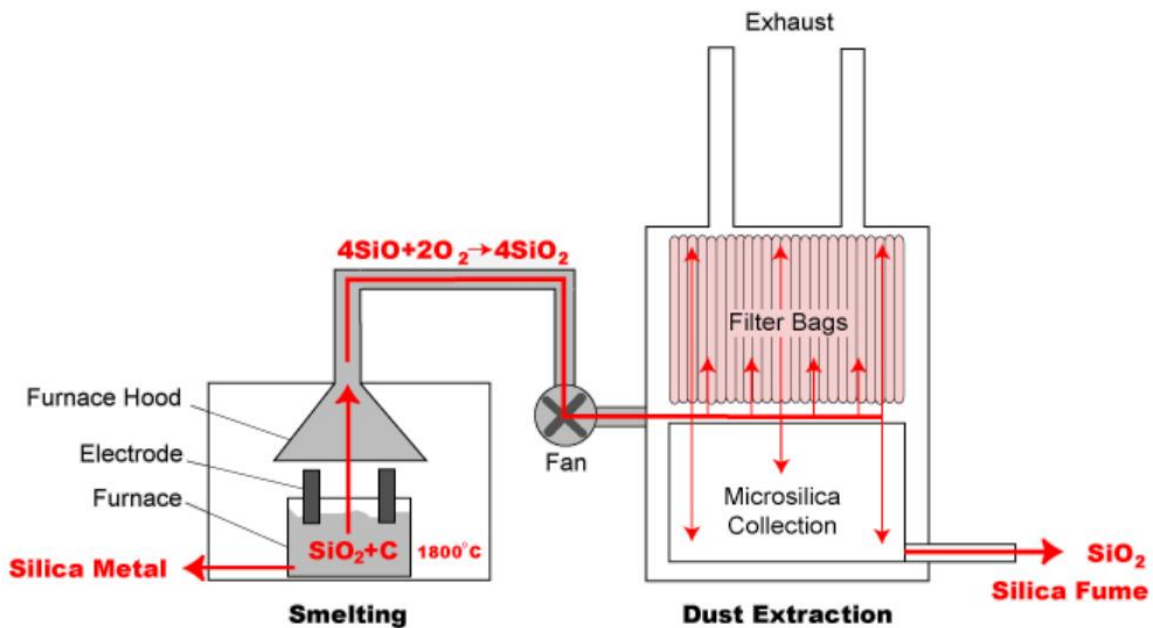
Kremičitý úlet je vedľajším produktom výroby kremíkového kovu alebo zliatin ferosilicia. Kremičité úlety sa pridávajú do betónu ako prímеси. Sú charakteristické mimoriadne veľkým merným povrchom a dobrými pucolánovými vlastnosťami. Obsahujú 80–98% amorfného SiO_2 v tvare okrúhlych zŕn šedej farby. Merný povrch (BET) kremičitého úletu pri skúšaní podľa ISO 9277 je v rozmedzí 15 – 35 m^2/g . Merná hmotnosť je 2120 $kg \cdot m^{-3}$ a strata pri žíhaní do 4 %. Veľkosť zŕn je 0,1 – 0,2 μm . [24] [25]

Tabuľka 2: Požiadavky na vlastnosti mikrosiliky [25]

Vlastnosť	Požiadavka	Medzná hodnota jednotlivkej vzorky	Skúšobná metóda
Obsah SiO ₂	Trieda 1: ≥ 85 % Trieda 2: ≥ 80 %	Trieda 1: 80 % Trieda 2: 75 %	EN 196-2
Obsah elementárneho kremíku	≤ 0,4 %	+ 0,1 %	ISO 9286
Voľný CaO	≤ 1,0 %	-	EN 451-1
Obsah síranov (SO ₃)	≤ 2,0 %	-	EN 196-2
Na ₂ O _{ekv.}	Musí byť deklarováný	-	EN 196-2
Obsah chloridov (Cl ⁻)	≤ 0,3 %	-	EN 196-2
Strata žiháním	≤ 4,0 % hm.	+ 2,0 %	EN 196-2
Merný povrch	(15,0 – 35,0) g·m ⁻²	≥ 13,5	ISO 9277



Obrázok 6: SEM kremičitého úletu so stredným priemerom častíc 0,1 μm [26]



Obrázok 7: Proces výroby kremičitého úletu [27]

Vo vodnom prostredí je povrch kremičitého úletu záporne nabitý. Neutrálne nabitý povrch sa pohybuje v oblasti $\text{pH} = 2\text{--}3$. Povrch hlinitanového cementu má mierne kladný náboj. Už pri malom množstve Ca^{2+} iónov dochádza ku koagulácii mikrosiliky. Hlinitanový cement je zdrojom vápenatých iónov, a preto je potrebné zabrániť ich absorpcii na povrchu, čo je možné uskutočniť úpravou pH na hodnotu vyššiu ako 5. Takáto úprava pH spôsobí spomalenie hydratácie. [28]

Kremičitý úlet v žiarobetóne nie je založený iba na princípe reaktívnej látky. Istá frakcia reaguje s cementom a vodou pričom vzniká hydratačný produkt C–A–S–H so zeolitickou štruktúrou. Ich množstvo závisí od čistoty mikrosiliky. Pri výpale sa C–A–S–H fáza rozkladá na fázy CAS_2 a cristobalit alebo kremeň. [28] [29]

Tabuľka 3: Zloženie kremičitého úletu [30]

	Šedý kremík	Šedé ferrosilicium	Biele ferrosilicium
SiO₂	93,7 %	87,3 %	90,0 %
Al₂O₃	0,6 %	1,0 %	1,0 %
CaO	0,2 %	0,4 %	0,1 %
Fe₂O₃	0,3 %	4,4 %	2,9 %
MgO	0,2 %	0,3 %	0,2 %
Na₂O	0,2 %	0,2 %	0,9 %
K₂O	0,5 %	0,6 %	1,3 %
Strata žiháním	2,9 %	0,6 %	1,2 %

1.3 Hydratácia hlinitanového cementu a mikrosiliky

Jedným zaujímavým spôsobom ako znížiť konverziu hydrátov a zabrániť zníženiu pevnosti, je nahradiť časť hlinitanového cementu pucolánmi. Prídavok mikrosiliky teda môže znížiť konverziu hexagonálnych hydrátov na stabilné kubické hydráty. Reakcia, ktorá zabráni

konverzii hexagonálnych hydrátov by mohla prebiehať nasledujúcim spôsobom: oxid kremičitý, z ktorého pozostáva mikrosilika by reagoval s hlinitanmi vápenatými, pričom by sa zabránilo tvorbe C_2AH_8 a následne konverzii v kubickej forme C_3AH_6 . Mikrosilika podporuje tvorbu gehlenitu (strätlingitu), ale na druhej strane takisto nebráni tvorbe hydrogranátu (C_3AH_6). Majumdar a Singh a kol. [31] a Fu a kol. [32] však dospeli k záveru, že v zmesiach na báze CAC s obsahom SF medzi 30 % a 50 % je gehlenit hlavným produktom hydratácie pred týždňom ($T < 40^\circ C$). [33]

Niektorí autori uviedli, že v systéme CAC-SF oxid kremičitý reaguje s fázami hlinitanu vápenatého v cemente a vode za vzniku rôznych kryštalických hydrátov (s premenlivým podielom Ca, Al, Si), ako je $Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$ (C_2ASH_8 ; gehlenit), $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$ ($0 < x < 3$) (katoit) a nie veľmi dobre definované a zložité fázy zeolitového typu. [34]

Mostafa [35] zistil, že pridanie kremičitého úletu do cementu CAC zabráni strate pevnosti liateho materiálu, pretože sa zabránilo konverzným reakciám z CAH_{10} na C_2AH_8 a C_3AH_6 . Son [36] zistil podobné výsledky s použitím nano-oxidu kremičitého ako aditíva v CAC. Midgley a kol. [37] uviedli, že mikrosilika umožnila tvorbu strätlingitu, ktorý vykazoval lepšie mechanické vlastnosti ako hydrogranát (C_3AH_6). Xi a spol. [38] zistili, že kremičitý úlet podporuje tvorbu hustej štruktúry pórov v cementovej paste CAC.

1.4 Hlinitano-kremičité žiaruvzdorné materiály

V hutníckom priemysle sa čoraz viac uplatňuje použitie žiaruvzdorných monolitických materiálov, a preto sa zvyšujú aj nároky na jeho odolnosť. V 70. a 80. rokoch 20. storočia sa začala uplatňovať mikrosilika ako plnivo do žiaromateriálov. Toto malo zásadný vplyv na ich fyzikálne vlastnosti a zrnitosť, pretože veľkosť častíc mikrosiliky je menšia ako 1 μm . Vďaka prídavku mikrosiliky bolo možné znížiť obsah zámesovej vody a zároveň zvýšiť hustotu žiaromateriálu. Stále ale bolo potrebné dbať na to, aby bola zachovaná pevnosť materiálu a nedochádzalo k jeho deformáciám vplyvom extrémnych podmienok, ktorým je vystavený. Podľa množstva použitého cementu (spojiva) môžeme tieto materiály následne rozdeliť na žiaromateriály so stredným obsahom cementu (MCC) – obsah cementu 6 – 15 %, s nízkym obsahom cementu (LCC) – obsah cementu 3 – 8 %, s veľmi nízkym obsahom cementu (ULCC) – obsah cementu menej ako 3 % a bezcementové žiaromateriály (NCC). [39] [40]

Stále ale existovali problémy s týmito materiálmi:

- Priebeh vysušenia a ohrevu na pracovnú teplotu – nutnosť rozkladu C_3AH_6 , ktoré následne spôsobovalo deštrukciu výmurovky
- Aj pri minimalizácii množstva CaO v zmesi sa vytvárajú zlúčeniny v sústave CaO – Al_2O_3 – SiO_2 s eutektikom pri teplote cca $1220^\circ C$.

Výhodou ULCC a NCC materiálov je, že dochádza k minimalizácii hydraulikkej väzby, ktorú tvoria zlúčeniny $3 CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$ a $CaO \cdot 2 Al_2O_3$ s vodou. Obsah CaO takisto znižuje odolnosť voči korózii železnými troskami. Prítomnosť oxidov železa spôsobuje výrazné zníženie teploty tavenia hlinitanových fáz a tým dochádza k termochemickej korózii a zrýchleniu opotrebovania výmuroviek. [39]

V NCC materiáloch sa nachádza iba malé množstvo nečistôt, ktoré znižujú tepelnú odolnosť. Tieto materiály sú ale v porovnaní s LCC a ULCC ťažšie spracovateľné a ich mechanické vlastnosti sú po vysušení žiaruvzdorného materiálu horšie. Pri vytváraní NCC materiálov sa kladie dôraz na reologické vlastnosti spojív – $\mu-SiO_2$ mikrosilica, hydratable $\gamma-Al_2O_3$, koloidný

böhmite — $\text{AlO}(\text{OH})$ and gibbsit — $\text{Al}(\text{OH})_3$. V praxi je preferencia SiO_2 pred Al_2O_3 , pretože vznikajú problémy pri homogenizácii zmesi a vznik nedostatočnej pevnosti vysušených materiálov so spojivami Al_2O_3 . Výhody SiO_2 spočívajú v možnosti rýchleho schnutia, dobrej objemovej stálosti a takisto tvorby mullitu in-situ s dobrými termochemickými vlastnosťami pri vysokých teplotách. [39] [40]

Ďalším dôležitým parametrom je aj veľkosť a tvar častíc. Hladké okrúhle alebo rovnoosé častice zabezpečujú rovnomernejšie rozloženie častíc než častice nepravidelného drsného tvaru. Pokiaľ sa jedná o veľkosť častíc, je výhodnejšie, aby častice jednotlivých látok mali rôzne rozmery – bimodálne rozdelenie. To zabezpečí, že bude priestor zaplnený v čo najväčšom množstve. Hrubé materiály majú v porovnaní s jemnými materiálmi menší povrch, takže je potrebné menej zámesovej vody. Veľkosť častíc ovplyvňuje aj pevnosť, ktorá by sa mohla znížiť v dôsledku väčších trhlín spojených so zväčšujúcou sa veľkosťou častíc. Na zistenie optimálnych veľkosti častíc možno použiť náhodný alebo usporiadaný systém. Náhodný systém závisí hlavne od veľkosti agregátov v širokom rozdelení sita, ktoré sa potom zmiešajú s plnivami/modifikátormi, aby sa získala primeraná distribúcia veľkosti častíc. Pri usporiadanom systéme sa používa dimenzovanie medzier a kontinuálne triedenie častíc. Dimenzovanie medzier funguje tak, že sa zmiešajú dva, tri alebo viac tesne triedených agregátov, aby sa dosiahla optimálna hustota zloženia na úkor prietoku. Kontinuálne triedenie optimalizuje vlastnosti tečenia kameniva vo veľkých distribúciách veľkosti. Optimálnu hustotu zloženia pri kontinuálnom triedení možno dosiahnuť rozšírením úrovne strednej hornej veľkosti častíc na väčšie hodnoty, pričom sa frakcia častíc strednej veľkosti udržiava v nízkom pomere. [41] [42] [43]

1.5 Zastavenie hydratácie

Pre mnohé mikroštruktúrne štúdie je potrebné „zastaviť“ hydratáciu. Tento proces je prakticky nevyhnutný pre štúdium hydratačných produktov. Zastavenie hydratácie umožňuje nielen analýzu materiálových vlastností na tej istej vzorke v rovnakom hydratačnom čase, ale vzorka sa stáva takisto menej citlivou na karbonatizáciu, napríklad počas prípravy vzorky pred meraním. Navyše prevažná väčšina techník charakterizácie materiálov vyžaduje na získanie spoľahlivých údajov suchú vzorku. Pri zastavovaní hydratácie by zároveň nemalo dôjsť k odstráneniu štruktúrnej vody z hydratačných produktov, aby zostala zachovaná neporušená mikroštruktúra a zabránilo sa rozkladu hydrátov. Bohužiaľ, pri žiadnej z metód nie je garantované, že nastane úplné odstránenie voľnej vody, alebo že odparovanie organického rozpúšťadla nespôsobí poškodenie mikroštruktúry skúmanej vzorky. [44] [45]

Najčastejšie používanou metódou na zastavenie hydratácie je priame sušenie, kedy dochádza k odstráneniu vody jej premenou na paru. Používa sa sušenie v sušiarňi, vákuové sušenie alebo sušenie mrazom. Ďalej existuje možnosť výmeny rozpúšťadla, pri ktorom je voľná voda nahradená organickým rozpúšťadlom miešateľným s vodou a následne sa odparí rozpúšťadlo. Takisto sú odstránené aj rozpustené ióny. Vzorka sa ponorí do rozpúšťadla na určitú dobu. Aby sa dosiahla čo najvyššia efektívnosť, tak rozpúšťadlo býva pravidelne menené. Odstránenie rozpúšťadla prebieha odparovaním alebo pri laboratórnej alebo mierne zvýšenej teplote v sušiarňi. Tento spôsob mení mikroštruktúru v menšej miere v porovnaní s inými metódami. Požiadavkou na organické rozpúšťadlá je, aby mali pomerne nízku teplotu varu a nedochádzalo k reakcii so skúmanou vzorkou. Najčastejšie používané rozpúšťadlá na zastavenie hydratácie cementu sú izopropanol, etanol, metanol, acetón a dietyléter. [44] [45]

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť je zameraná na popis vstupných surovín a na metódy použité pri štúdiu hydratačných produktov hlinitanového cementu v nadbytku kremičitého úletu. Boli skúmané rôzne teploty, rovnako ako aj rôzne pomery vstupných surovín. Vzorky boli skúmané pomocou izotermickej kalorimetrie, röntgenovou difrakčnou analýzou (XRD), termogravimetrickou metódou (TG-DTA) a pomocou elektrónovej mikroskopie (SEM). Takisto boli pripravené vzorky na analýzu pevnosti v tlaku a pevnosti v ťahu za ohybu. Pre tento účel boli vyrobené telesá s rozmermi 2 x 2 x 10 cm. Jednotlivé hodnoty boli zmerané po 1, 7 a 28 dňoch. Vodný súčiniteľ pre prípravu vzoriek bol 0,5. Na zastavenie hydratácie bol použitý isopropylalkohol a dietyléter.

Použité chemikálie:

- Hlinitanový cement Secar® 71
- Mikrosilika RW FÜLLER
- Isopropylalkohol
- Dietyléter
- Destilovaná voda

Použité prístroje:

- Mikrokalorimeter TAM AIR
- Instron 5985
- Betonsystem
- Empyrean (Panalytical)
- Helos/KR (Sympatec)
- Skenovací elektrónový mikroskop Zeiss EVO LS10
- TG-DTA SDT 650 TA Instrument
- Vibračný stôl

2.1 Zastavenie hydratácie

Zastavenie hydratácie prebiehalo pomocou organických rozpúšťadiel, konkrétne isopropylalkohol a dietyléter. Vzorky pripravené pre TG-DTA a XRD analýzu boli rozomleté v achátovej trecej miske a následne dvakrát prepláchnuté isopropanolom a jedenkrát dietyléterom. Vzorky pripravené na elektrónovú mikroskopiu boli pripravené z trámčekov, ktoré sa použili na meranie pevnosti. Postup sa odlišoval iba v tom, že vzorky neboli rozdrvené v trecej miske, aby bola získaná vzorka vhodná na analýzu na SEM. Vzorky boli zaliate požadovaným množstvom rozpúšťadla. Výmena rozpúšťadla prebiehala v päť minútových intervaloch a následne boli umiestnené do sušiarne na 40°C po dobu 24 hodín.

2.2 Izotermická kalorimetria

Izotermický kalorimeter pozostáva z chladiča s termostatom, dvoch snímačov tepelného toku a držiaka so vzorkou pripevneného ku snímaču. Fľaštička obsahujúca čerstvo pripravenú zmes sa umiestni do kontaktu s jedným z držiakov a tepelne inertný materiál sa umiestni do kontaktu s druhým. Hydratačné teplo uvoľnené reagujúcou cementovou vzorkou sa prenáša a prechádza cez snímač tepelného toku. [46]

Izotermická kalorimetria je bežnou metódou na štúdium hydratácie. Využitie nachádza pri kvantifikácii veľmi skorých reakcií (prvé hodiny), nástup hlavnej reakcie a hlavný hydratačný vrchol. Vývoj väčšiny vlastností materiálov na báze cementu súvisí s ich uvoľňovaním tepla. Údaje z kalorimetra tiež možno použiť ako vstup do modelov kinetiky hydratácie, pretože nameraný tepelný výkon je kontinuálny výsledok, ktorý má silné spojenie s hydratačnými reakciami. [47] [48]

Výstup kalorimetra sa vypočíta z rozdielu medzi výstupmi zo snímača tepelného toku skúmanej vzorky a snímača tepelného toku inertnej vzorky. Meranie prebieha pri v podstate konštantnej teplote (izotermické podmienky). Izotermické kalorimetrické testy sa vykonávajú na sérii rôznych zmesí na relatívne porovnanie kinetiky hydratácie. Výstup kalorimetra sa vyhodnocuje grafickými a matematickými prostriedkami. [46] [49]

Všeobecné výhody izotermickej kalorimetrie pri štúdiu dlhodobých procesov pretože [47]:

- Je všeobecná technika; relevantná pre všetky procesy (fyzikálne, chemické, biologické), ktoré uvoľňujú teplo
- V mnohých prípadoch dokáže odhaliť nízke rýchlosti procesov
- Má stabilné vlastnosti (kalibračné koeficienty, základné línie)

Navážka vzoriek prebehla na analytických váhach, následne bol materiál presypaný do plastovej fľaštičky s objemom 20 ml a so zbrúseným dnom kvôli lepšej interakcii so senzormi. Použitý vodný súčiniteľ bol 0,5. Zamiešanie vzorky prebehlo pomocou univerzálneho miešadla.

2.3 Röntgenová difrakčná analýza (XRD)

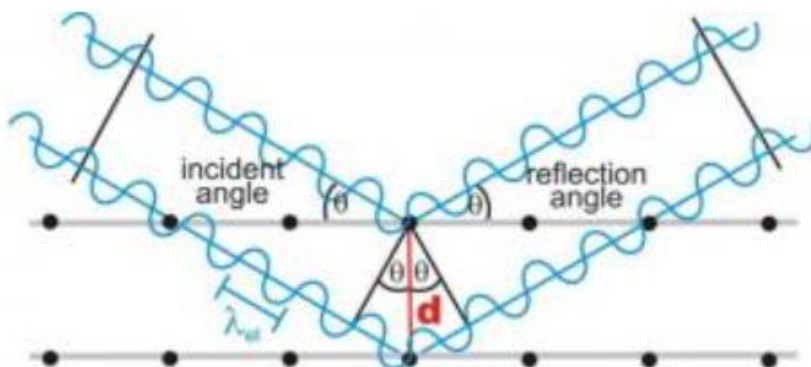
Röntgenová difrakcia je založená na interferencii monochromatických röntgenových lúčov a kryštalickej vzorky. Röntgenové lúče sú generované katódovou trubicou, prechádzajú cez monochromátor za vzniku monochromatického žiarenia, sú kolimované, aby sa skoncentrovali a následne smerované k vzorke. Dopadajúci röntgenový lúč sa pružne rozptyľuje na elektrónoch meraného kryštálu za vzniku sekundárneho, respektíve difraktovaného žiarenia. Pri splnení Braggovho zákona dochádza interakciou dopadajúcich lúčov so vzorkou k vzniku konštruktívnej interferencie [50] [51] :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

kde d je medzirovinná vzdialenosť, θ je uhol dopadu röntgenového zväzku, n je celé číslo charakteristické pre rád difrakcie (väčšinou práca s 1. rádom) a λ je vlnová dĺžka röntgenového žiarenia vychádzajúceho z röntgenky.

Braggov zákon dáva do súvislosti vlnovú dĺžku elektromagnetického žiarenia s difrakčným uhlom a vzdialenosťou mriežky v kryštalickej vzorke. Difraktované röntgenové lúče sú potom detegované a následne spracované. Kľúčovou zložkou celej difrakcie je uhol medzi dopadajúcimi a difraktovanými lúčmi. Pretože sú atómy pravidelne periodicky usporiadané v kryštalickej mriežke dochádza po rozptyle a následnej interferencii röntgenového žiarenia k vzniku difrakčných maxím. Intenzita, poloha a tvar sú závislé na ich usporiadaní v mriežke. Skenovaním vzorky cez rozsah uhlov 2θ by sa mali dosiahnuť všetky možné difrakčné smery mriežky v dôsledku náhodnej orientácie práškoveho materiálu. Vďaka konverzii difrakčných pík na vzdialenosť d sme schopný identifikovať skúmaný materiál, pretože každá látka má

jedinečný súbor d-rozostupov. Namerané hodnoty sú vyhodnotené porovnaním týchto hodnôt s knižnicou. [50] [51]



Obrázok 8: Braggova difrakčná podmienka [51]

2.4 Termogravimetrická metóda (TG-DTA)

Termogravimetrická diferenciálna tepelná analýza alebo TG – DTA je simultánný tepelný analyzátor, ktorý dokáže charakterizovať viaceré tepelné vlastnosti vzorky v jednom experimente. Prístroj meria teplotu, pri ktorej dochádza k rozkladu, redukcii alebo oxidácii na skúmanej vzorke. Súčasne meria zmeny hmotnosti spojené s akýmkoľvek inými fyzikálnymi alebo chemickými zmenami, ktoré vedú k strate alebo navýšeniu hmotnosti vzorky. Takisto je možné rozdeliť procesy, ktoré na vzorke prebiehajú na endotermické alebo exotermické. DTA tiež meria teploty zodpovedajúce fázovým zmenám, pri ktorých nedochádza k strate hmoty, ako je topenie, kryštalizácia a sklenené prechody. [52] [53]

V zásade je TG – DTA veľmi podobný štandardnej termogravimetrickej analýze (TGA). TG meria zmenu hmotnosti vzorky ako funkciu teploty a/alebo času pri kontrolovanej plynovej atmosfére a teplote. Následné vynesenie nameraných dát zmeny hmotnosti v naprogramovanom tepelnom rozsahu do grafu umožňuje skúmať fyzikálne a chemické procesy, ktoré spôsobili zmenu hmotnosti skúmaného materiálu. [52] [53]

„DTA“ označuje diferenciálnu tepelnú analýzu. Technika DTA meria rozdiel medzi teplotou vzorky a teplotou referencie. Graf v určenom teplotnom rozsahu ukazuje sériu vrcholov alebo skokových zmien, ktoré mapujú teploty, kedy dochádza k tepelným zmenám. Absorbované alebo uvoľnené teplo spojené so zmenou teploty nie je možné pomocou tohto prístroja kvantifikovať. Na zmeranie tohto tepla je možné použiť diferenciálnu skenovaciu kalorimetriu. [52] [53]

Vzorky boli rozdrvené v achátovej trecej miske, bola zastavená hydratácia a samotné meranie prebiehalo v atmosfére vzduchu do teploty 1000 °C, rampa 10 °C/min. V tabuľke č.5 sa nachádzajú rozkladné teploty hydratačných produktov, pomocou ktorých boli analyzované výsledky získané z TG-DTA.

Tabuľka 4: Rozkladné teploty hydratačných produktov CAC

Referencia	CAH ₁₀	C ₄ AH ₁₉	C ₂ ASH ₈	C ₃ AH ₆	Al(OH) ₃	AH ₃ -gel
[54]	120			340-370	210-300	100
[55]	~ 150			~330	~290	
[56]		200-280		300-330		100-120
[57]			200-230			
[58]	100-160		200	250-310 (major) 450-550 (minor)	~230	

2.5 Elektrónová mikroskopia (SEM)

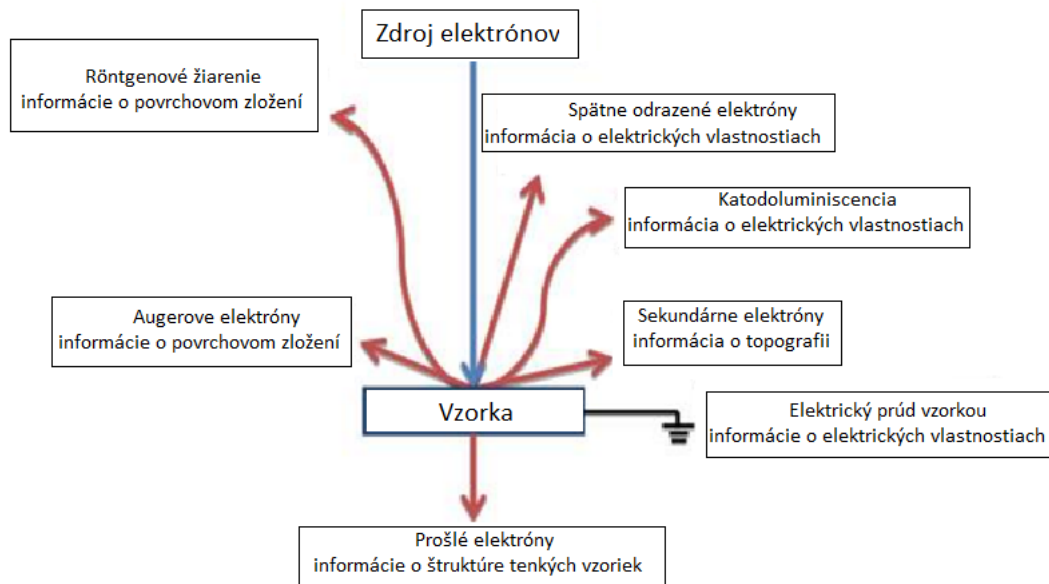
Klasickou metódou medzi zobrazovacími technikami je svetelná mikroskopia, ktorá využíva viditeľné svetlo a sústavu šošoviek na zväčšenie štrukturálnych detailov hmoty. Rozlíšenie svetelnej mikroskopie je určené vlnovou dĺžkou svetla a indexom lomu média medzi vzorkou a objektívom. Limit rozlíšenia svetelnej mikroskopie je cca 200 nm. Vyšších rozlíšení môžeme dosiahnuť použitím elektrónovej mikroskopie. Využitie elektrónov na zobrazovanie má podstatnú výhodu v tom, že nie sú obmedzené žiadnou vlnovou dĺžkou. Vďaka dualite subatomárnych častíc však môžeme energiu pohybujúceho sa elektrónu priblížiť vlnovej dĺžke. Tak ako kratšia vlnová dĺžka fotónu indikuje vyššiu energiu fotónu, tak vyššia energia pohybujúceho sa elektrónu súvisí s kratšou vlnovou dĺžkou. To dáva elektrónovej mikroskopii rozlíšenie v jednotkách nanometrov. [59]

Práca s elektrónovým lúčom si vyžaduje podstatne iné vybavenie ako práca s fotónovým lúčom viditeľného svetla. Sklenené šošovky svetelného mikroskopu sú v elektrónovom mikroskope nahradené šošovkami elektromagnetickými, ktorých úlohou je sústrediť elektrónový lúč vyvrhovaný urýchľovacím napätím z katódy na čo najmenšiu plochu (veľkosť bodu) a zároveň ním postupne pohybovať po vzorke. Celá zostava elektromagnetických šošoviek musí byť vo vákuu, aby elektrón neinteragoval s okolitými molekulami vzduchu. Na rozdiel od svetelného mikroskopu, kde svetlo dopadá na celú vzorku súčasne, elektrónový mikroskop skenuje vzorku bod po bode. Skenovaním v dvoch osiach je možné získať množstvo informácií o analyzovanej vzorke. [59] [60]

Signály používané SEM na vytvorenie obrazu sú výsledkom interakcií elektrónového lúča s atómami v rôznych hĺbkach vo vzorke. Následne vzniká vhodný signál tvoriaci výsledný obraz: sekundárne elektróny, spätne odrazené elektróny, spojité a charakteristické röntgenové žiarenie, Augerove elektróny, katodoluminiscencia alebo je prúd absorbovaný vzorkou. [61]

Sekundárne elektróny majú veľmi nízke energie rádovo 50 eV, čo obmedzuje ich strednú voľnú dráhu v pevnej hmote. V dôsledku toho môžu SE uniknúť iba z niekoľkých horných nanometrov povrchu vzorky. Signál zo sekundárnych elektrónov má tendenciu byť vysoko lokalizovaný v bode dopadu primárneho elektrónového lúča, čo umožňuje zbierať obrazy povrchu vzorky s rozlíšením pod 1 nm. Spätne rozptýlené elektróny (BSE) sú elektróny lúča, ktoré sa odrážajú od vzorky elastickým rozptylom. Keďže majú oveľa vyššiu energiu ako SE, pochádzajú z hlbších miest vo vzorke, a preto je rozlíšenie obrazov BSE menšie ako obrazov SE. Charakteristické röntgenové žiarenie vzniká, keď elektrónový lúč excituje elektrón

vnútorného obalu zo vzorky, čo spôsobí, že elektrón s vyššou energiou vyplní obal a uvoľní energiu. [59] [62]



Obrázok 9: Vznik signálu po interakcii elektrónov so vzorkou, prebrané z [63]

2.6 Pevnosť v tlaku

Pevnosť v tlaku je jednou z najdôležitejších vlastností betónu respektíve malty. Udáva veľkosť napätia potrebného na zánik celistvosti skúšobnej vzorky. Vzorka je umiestnená medzi oceľové dosky a pôsobíme silou na definovanú plochu vzorky. Meranie prebiehalo na testovacom zariadení Betonsystem. [64]

2.7 Pevnosť v ťahu za ohybu

Pevnosť v ťahu pri ohybe sa zisťuje na skúšobných trámcoch zaťažením ohybovým momentom. Ohybový moment sa vyvodzuje zaťažením trámca uloženého na dvoch podperách. Pri ohybe trámca pôsobia najväčšie napätia na jeho spodnom (ťahanom) a hornom (tlačenom) povrchu. Cementové materiály majú výrazne väčšiu pevnosť v tlaku v porovnaní s ťahom. Materiál sa poruší najskôr na ťahanom povrchu a kvôli jeho krehkosti dôjde k rozšíreniu trhliny po celom prierezu a následnému zlomeniu testovacieho telesa. Meranie prebiehalo na univerzálnom testovacom systéme Instron 5985 s meracou hlavou 10kN. [64]

2.8 Meranie veľkosti častíc

Meranie veľkosti častíc vstupných surovín bol uskutočnený pomocou prístroja Sympatec HELOS KR. Ten pracuje na princípe laserovej difrakcie a je schopný analyzovať častice s veľkosťou 0,1 μm do 8 750 μm . Lúč svetla (laser) je rozptýlený časticami a uhol rozptylu svetla je nepriamo úmerný ich veľkosti – čím väčšia častica, tým menší uhol rozptylu svetla. Táto metóda je veľmi rýchla, spoľahlivá a reprodukovateľná s možnosťou merať vo veľmi širokom rozsahu veľkostí. [65] [66]

Na meranie mikrosiliky bol použitý objektív s označením R1 a na meranie veľkosti častíc hlinitanového cementu boli použité objektívy s označením R1 a R3, meranie bolo prevedené za sucha. Materiál bol pomocou lyžičky dávkovaný do násypky a prístroj si po spustení merania pomocou vibrácií postupne dávkovoval materiál.

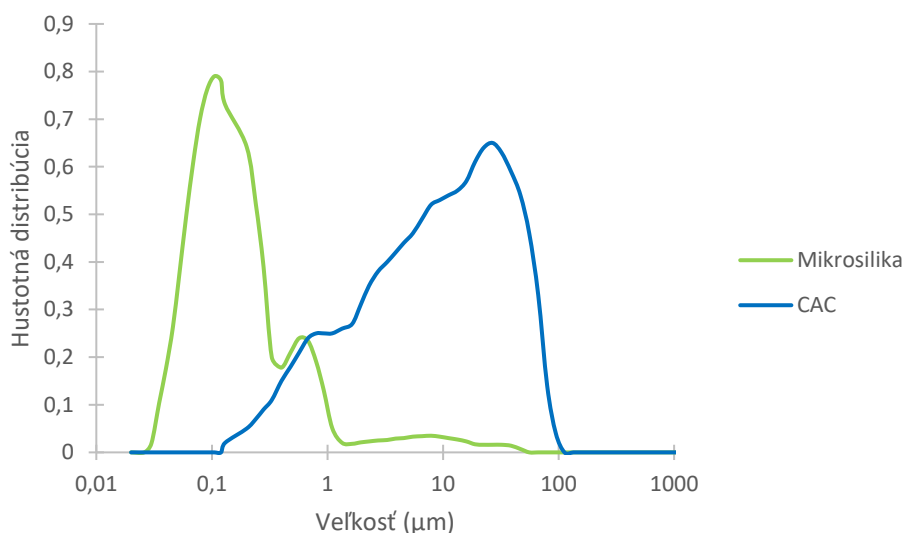
3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tejto kapitole budú popísané výsledky všetkých vykonaných skúšok. Väčšina kalorimetrických meraní prebehla viacnásobne, aby bola zaručená stálosť výsledkov. Získané výsledky pevnosti v ťahu za ohybu a pevnosti v tlaku boli vypočítané ako aritmetický priemer nameraných hodnôt.

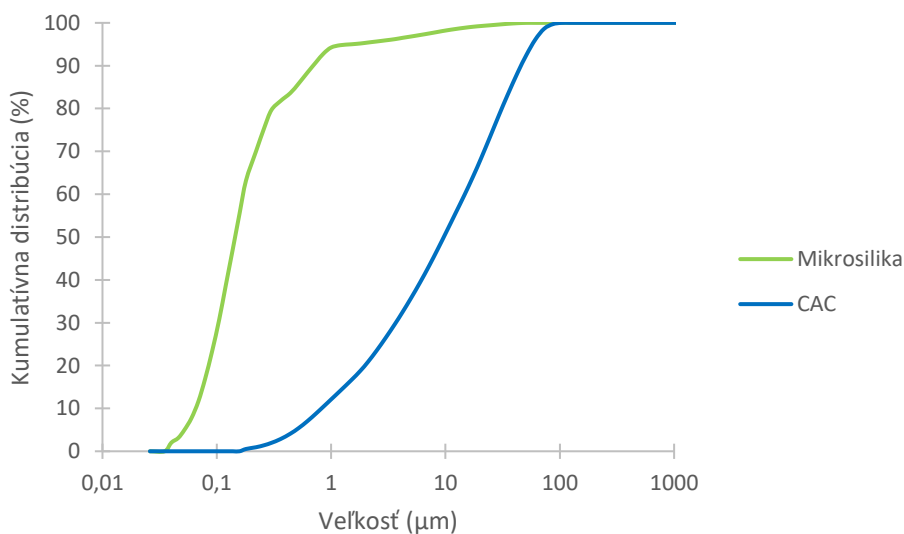
3.1 Charakteristika vstupných surovín

3.1.1 Veľkosť častíc

Výstupom merania z prístroja Sympatec HELOS KR je granulometrická krivka, ktorá vyjadruje objemové percentá jednotlivých zrnitostí frakcie. Hodnota x_{50} znamená, že viac ako 50 % častíc malo rozmery menšie ako daná hodnota. Pre mikrosiliku bola hodnota x_{50} 0,143 μm a pre hlinitanový cement predstavovalo x_{50} hodnotu 10,1 μm . Namerané hodnoty sú na obrázku č.11 a obrázku č.12.

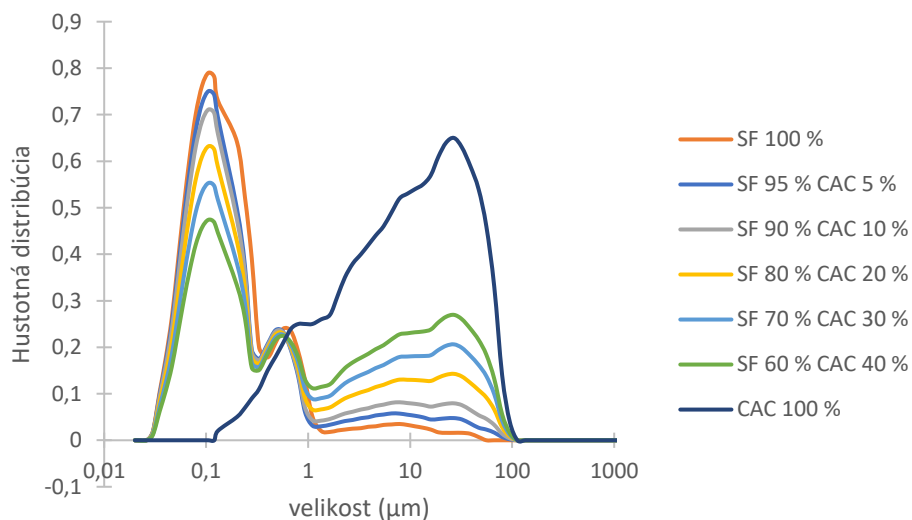


Obrázok 10: Granulometrická krivka vstupných surovín



Obrázok 11: Graf distribúcie častíc vstupných surovín

Na obrázku č.13 je vidieť simulácia, ako by vyzeralo zloženie veľkosti častíc v pripravených vzorkách. Toto meranie bohužiaľ nebolo možné uskutočniť, pretože mikrosiliky je potrebné rozpustiť v rozpúšťadle, aby sme boli schopní namerať reálne hodnoty. Rozpúšťadlo by ale spôsobilo, že začne prebiehať hydratácia, a preto by získané hodnoty boli nezmyselné. Na obrázku č.14 je vidieť prierez trémčekov pripravených na skúšky pevnosti. Obrázok č.14 ukazuje zloženie s obsahom 90 % mikrosiliky (vpravo) je vidieť iba minimálne množstvo bielych miest (hlinitanový cement). So zvyšujúcim sa obsahom hlinitanového cementu sa mení aj vizuálny charakter vzorky – pribúdajú biele oblasti. Pri vzorke s obsahom 40 % hlinitanového cementu je vidieť zrná hlinitanového cementu s veľkosťou takmer 0,5 mm. Lepšiu distribúciu veľkosti častíc by bolo možné zabezpečiť presítovaním vstupnej suroviny, aby došlo k odstráneniu aglomerátov alebo použitím iného spôsobu miešania vzorky.



Obrázok 12: Simulovaná granulometrická krivka pre pripravené vzorky

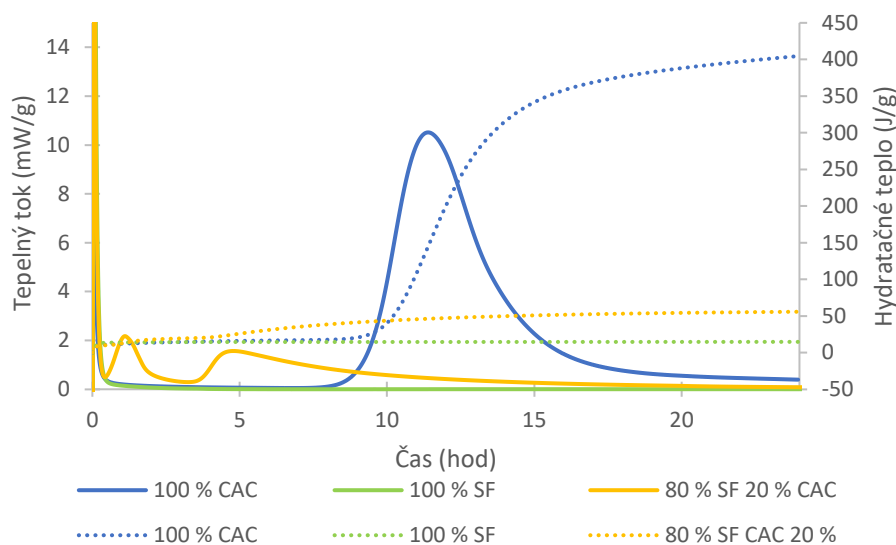


Obrázok 13: Rozloženie častíc v pripravených vzorkách (zľava 60-40; 70-30; 80-20; 90-10)

3.1.2 Kalorimetrické meranie

Kvôli charakteristike vstupných surovín bolo takisto uskutočnené kalorimetrické meranie. Pri mikrosilike vidíme na začiatku nárast, ktorý môžeme charakterizovať ako teplo zmáčania, následne už potom nedochádzalo k žiadnemu vývoju tepla a mikrosilika je teda pri reakcii s vodou nereaktívna. Pri hlinitanovom cemente je vidieť v prvých hodinách postupný nárast hydratačného tepla. Pík hlavnej reakcie je v čase 11 hodín. Celkové hydratačné teplo po 24 hodinách je pri hydratácii hlinitanového cementu takmer 400 J/g. Takisto boli uskutočnené

kalorimetrie čistých fáz zložiek hlinitanové cementu, ktoré sú v prílohe na obrázku č.64. Na obrázku je takisto vidieť rozdeleniu hydratačného procesu na dva samostatné deje pri vzorke s obsahom 80 % mikrosiliky. Prvý pík bol v čase 80 minút a druhý po takmer 5 hodinách.

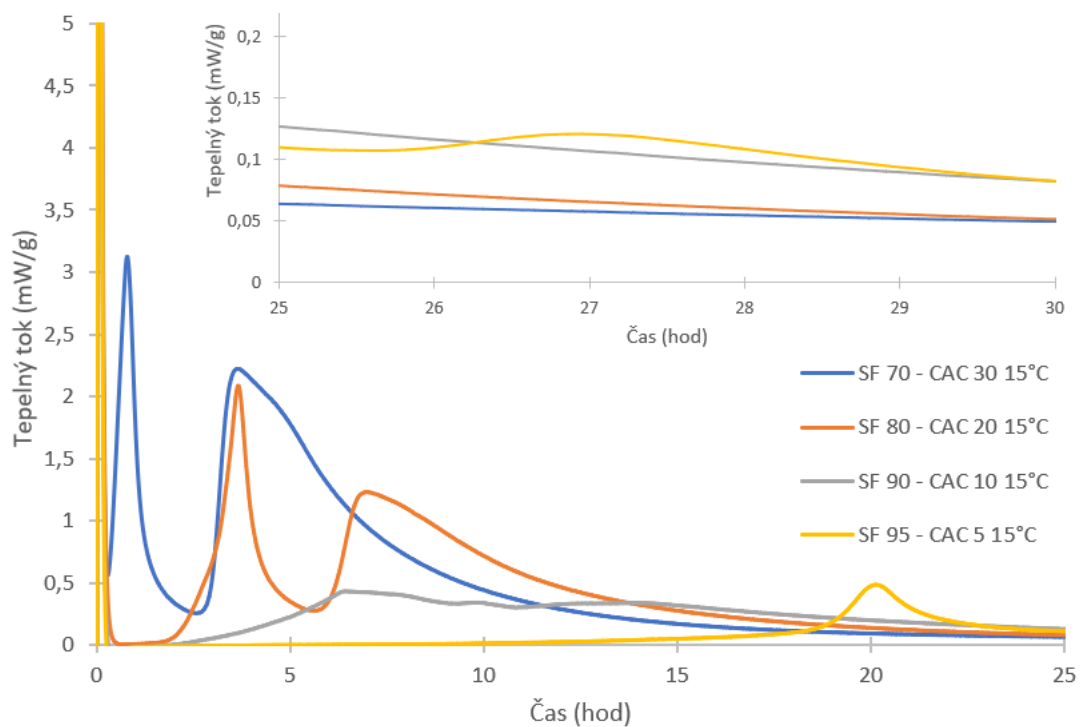


Obrázok 14: Kalorimetrické krivky vstupných surovín a vzorky 80 % SF 20 % CAC

3.2 Hydratácia pri teplote 15°C

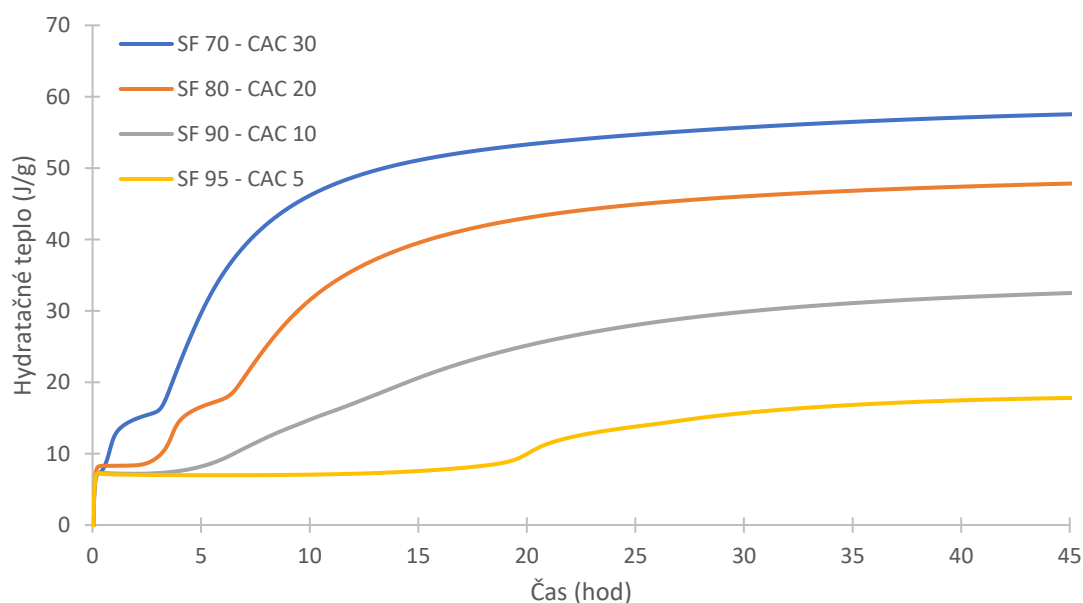
Kalorimetria je experimentálna metóda široko používaná v chémii a technológii cementu a betónu. Zmeny priebehu rýchlosti uvoľňovania tepla umožňujú rozlíšiť jednotlivé fázy hydratačného procesu, určiť vplyv vonkajších podmienok na vytvrdzovanie, prípadne vplyv rôznych aditív. Pomocou izotermickej kalorimetrie bola meraná závislosť tepelného toku na čase. Metóda bola použitá pre analýzu vstupných surovín, následne na pripravené vzorky, a takisto pre zmeranie čistých fáz hlinitanového cementu. Počiatočné nárast rýchlosti uvoľňovania tepla zodpovedá perióde zmáčania. Tá prechádza do indukčnej fázy, kde dochádza k zvýšeniu rýchlosti uvoľňovania tepla, ktoré je úzko spojené s tvorbou hydrátov, po ktorom nasleduje ďalšia hydratácia a transformácia produktov súvisiaca s poklesom vyvinutého tepla. Jednotlivé píky na grafe zodpovedajú tvorbe hydratačných produktov v čase. Po dosiahnutí minima prebehlo zastavenie hydratácie a následne analýza hydratačných produktov pomocou XRD a TG-DTA. [67]

Pri hydratácii, ktorá prebiehala pri 15 °C je vidieť, že so zvyšujúcim sa obsahom hlinitanového cementu klesal čas vzniku hydratačných produktov. Pri vzorke s obsahom 30 % hlinitanového cementu bolo prvé maximum po 50 minútach a ďalší pík spojený s tvorbou hydrátov po 3 a pol hodine. Pri vzorke s pomerom surovín 80:20 bolo v tomto čase dosiahnuté iba prvé maximum. Pri vzorke s obsahom 90 % mikrosiliky je prvý pík na úrovni 6 hodín. V tomto čase už pravdepodobne pri vzorke 70:30 nedochádza k vzniku významného počtu hydrátov, čo je vidieť na poklese tepelného toku. Pokiaľ vzorka obsahovala 95 % mikrosiliky, tak maximum prvého píku je až po 20 hodinách a druhý pík nastal po 27 hodinách. Tento časový posun je spôsobený vysokým obsahom mikrosiliky.



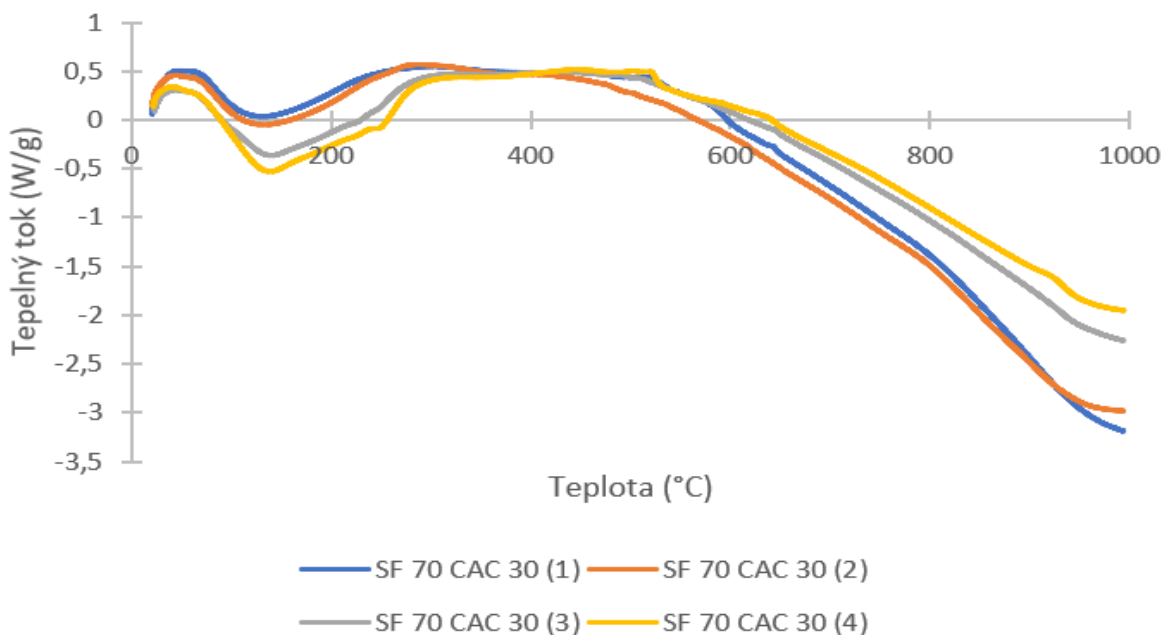
Obrázok 15: Kalorimetrická krivka vzoriek hydratovaných pri 15 °C

Pokiaľ ide o celkové hydratačné teplo, tak so zvyšujúcim sa obsahom cementu bol zaznamenaný jeho nárast. Pri vzorkách 70:30 (16,5 J/g v čase 3,5 hodiny) a 80:20 (18 J/g v čase 6 hodín) je teplo potrebné na vytvorenie približne rovnaké a nastal len jeho posun v čase. Pri vzorkách obsahom mikrosiliky > 90 % vidíme konštantný nárast celkové tepla spojený s tvorbou hydratačných produktov. Po 40 hodinách je celkové hydratačné teplo vzorky s obsahom 70 % mikrosiliky 57 J/g, čo je v porovnaní so vzorkou s obsahom 80 % mikrosiliky o 21 % viac a pri porovnaní so vzorkou 95 % mikrosiliky až o 225 %.

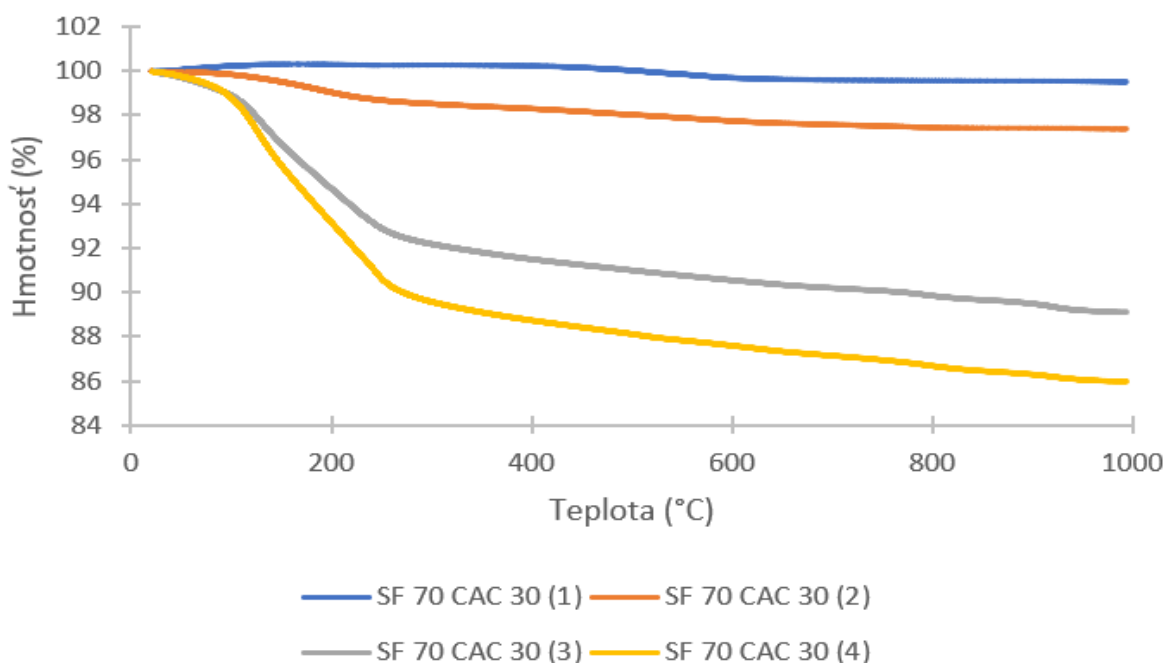


Obrázok 16: Graf celkového hydratačného tepla pre vzorky hydratované pri 15 °C

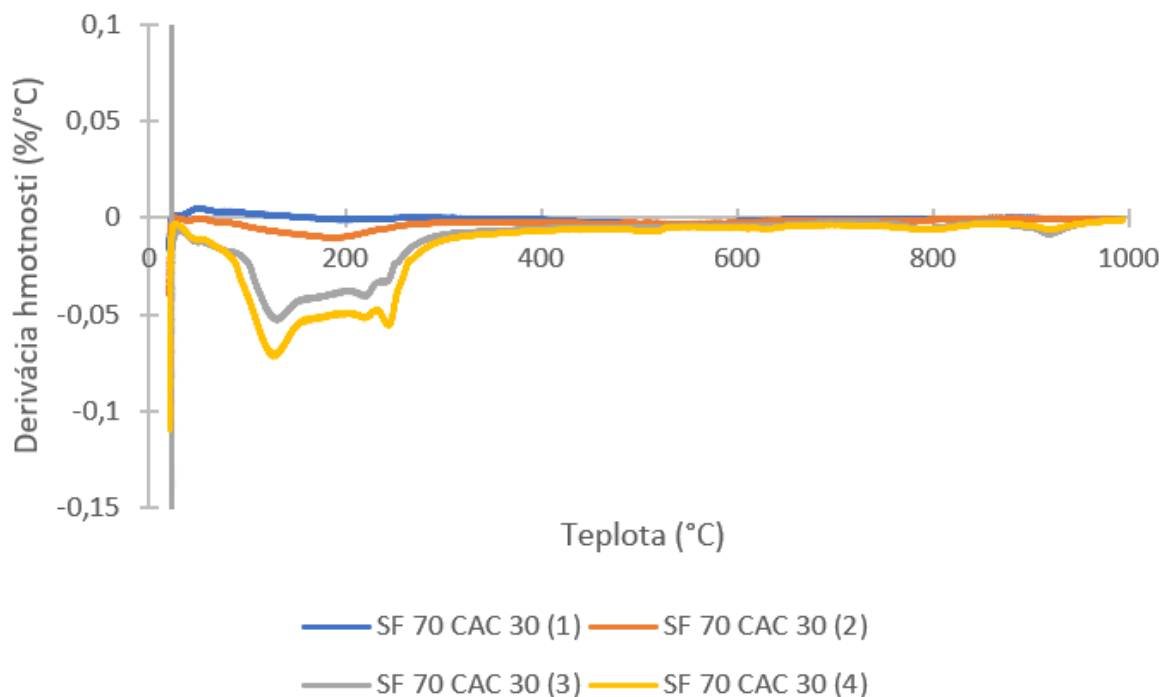
V grafe je možné pozorovať endotermný pík pri 132 °C, ktorý by zodpovedal CAH_{10} , ktorý má teplotu rozkladu v intervale 100-160 °C. Ďalší endotermný pík je pri teplote 245 °C a ten by prislúchal gibbsitu $\text{Al}(\text{OH})_3$. Pri prvých dvoch meraných vzorkách vidíme, že pokles hmotnosti je minimálny, takže v tomto momente ešte došlo k vzniku iba veľmi malého množstva hydratačných produktov. Po treťom zastavení po 33 hodinách, už bol pokles hmotnosti o 11 %, respektíve po štvrtom zastavení po 6 dňoch 14 %. Z týchto údajov by sme mohli zistiť aspoň približné zloženie fázy.



Obrázok 17: Graf závislosti tepelného toku na teplote, vzorky hydratované pri 15 °C

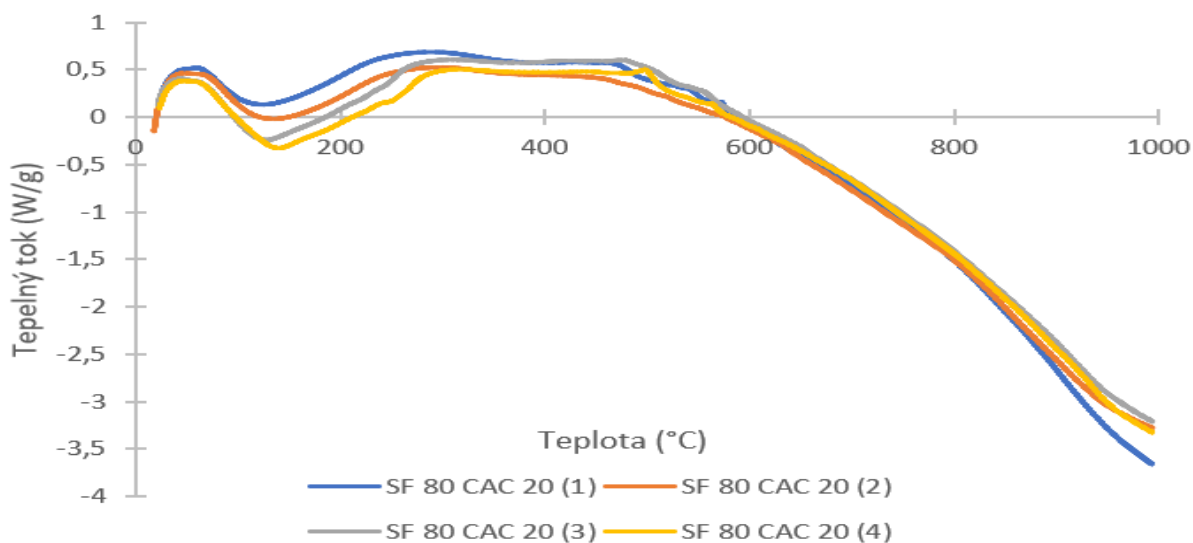


Obrázok 18: Graf závislosti poklesu hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 15 °C

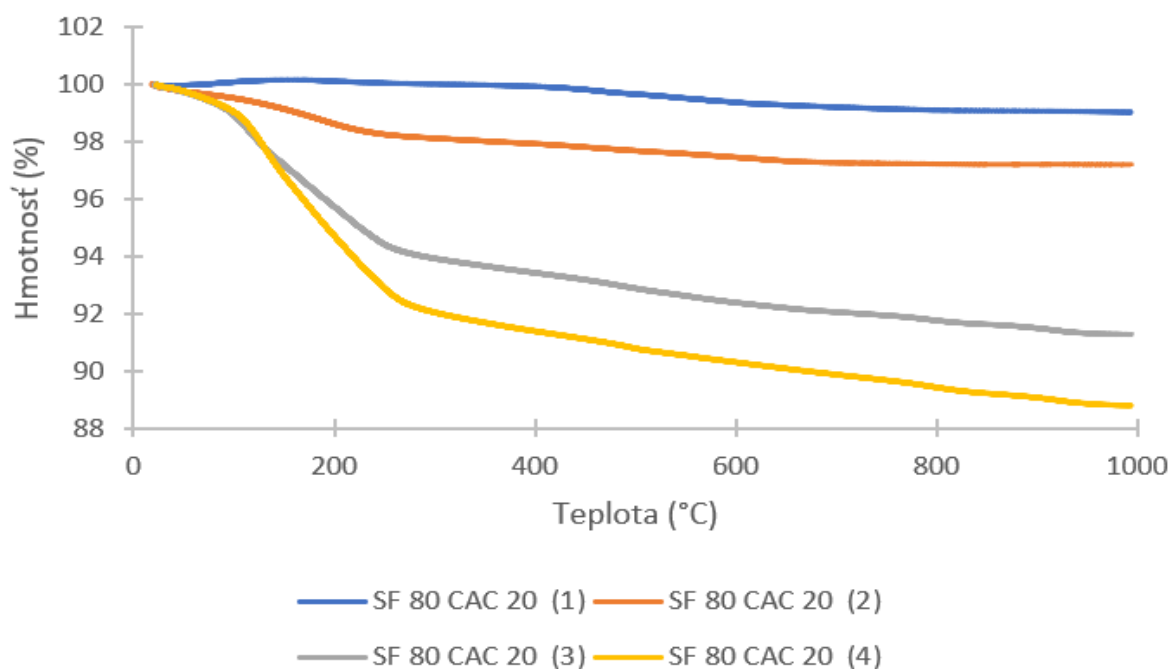


Obrázok 19: Graf závislosti derivácie hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 15 °C

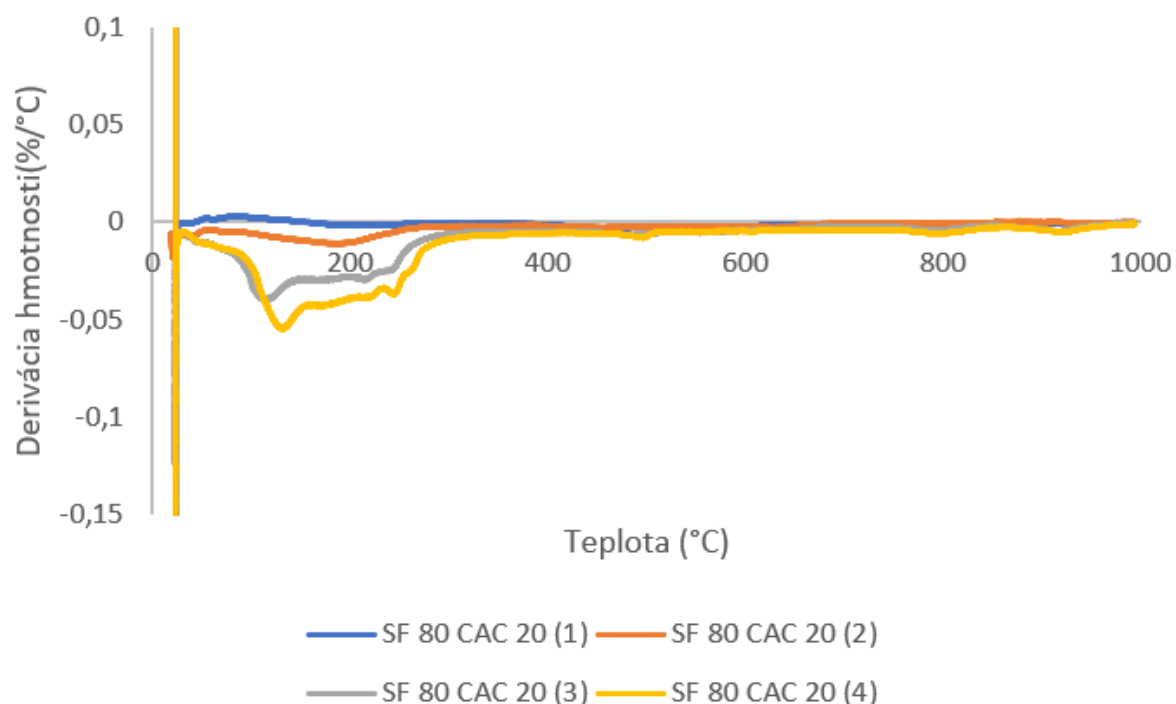
Pri vzorke s obsahom 80 % mikrosiliky a 20 % CAC je prvý endotermný pík na hodnote 135 °C, čo je podobné ako v prechádzajúcej vzorke a tento pík by mal zodpovedať CAH₁₀. Druhý pík je pri 245 °C a odpovedá gibbsitu. Pokles hmotnosti pri prvých dvoch zastaveniach je na úrovni 1 %, respektíve 3 %, čo môže zodpovedať odpareniu naviazanej vody. Pri ďalších zastaveniach bola strata hmotnosti na úrovni 9 % a 11 %. Na XRD analýze ale nie je pozorovaný po prvých dvoch zastaveniach prítomnosť CAH₁₀, čo môže byť spôsobené tým, že sa vo vzorke ešte nenachádzal v kryštalickej forme. Naopak, prítomnosť gibbsitu je na XRD už od prvého zastavenia hydratácie. Tretie zastavenie zodpovedá času 23 hodín a štvrté 6 dňom. V oboch skúmaných vzorkách hydratovaných pri 15 °C nezávisle na zložení je potvrdený hydratačný produkt CAH₁₀, líši sa len jeho množstvo.



Obrázok 20: : Graf závislosti poklesu hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 15 °C

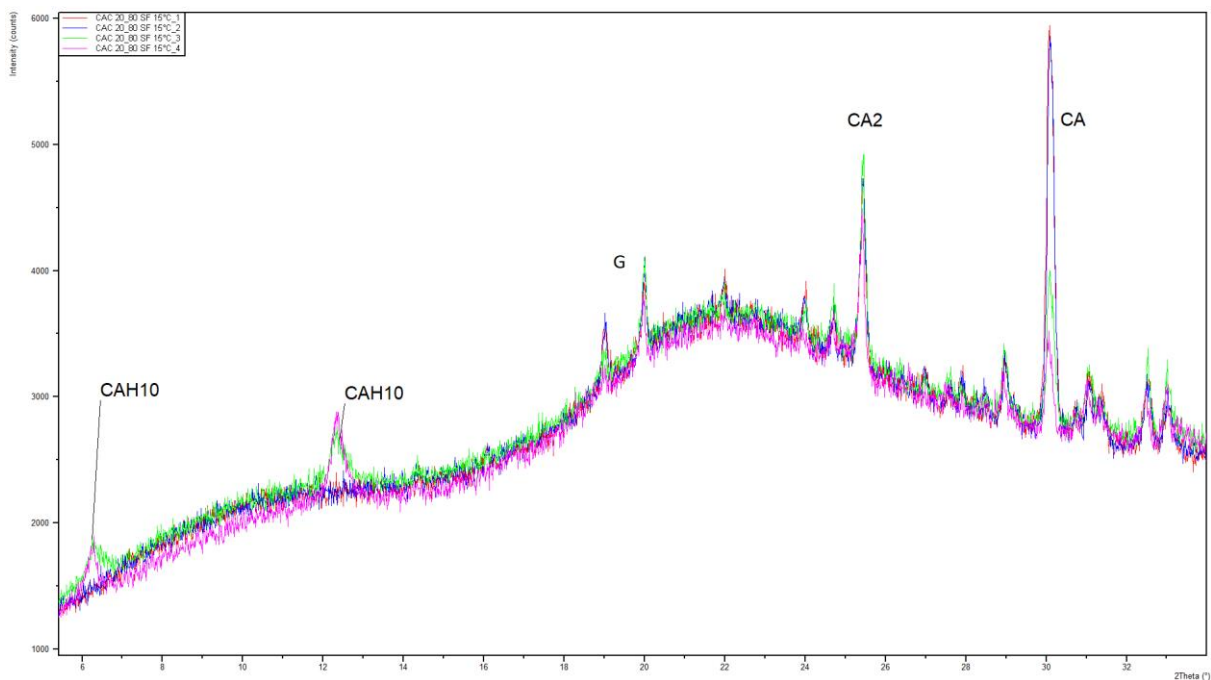


Obrázok 21: Graf závislosti poklesu hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 15 °C



Obrázok 22: Graf závislosti derivácie hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 15 °C

Vzorka hydratovaná pri 15 °C má ako hlavný hydratačný produkt CAH_{10} , ktorý nie je pozorovaný po 6 hodinách a vzniká následne medzi 6 a 24 hodinami hydratácie. Fialová čiara zodpovedá zastaveniu hydratácie po 6 dňoch. So vznikom CAH_{10} je spojený pokles CA. To zodpovedá teórii, kde ako hlavný hydratačný produkt pri hydratácii pod 20 °C je práve CAH_{10} . Intenzita píkov CA_2 a gibbsitu sa po celý čas hydratácie takmer nemení.



Obrázok 23: XRD spektrum pre vzorku hydratovanú pri 15°C

Hlavným cieľom skúšok pevnosti je zistiť mechanické vlastnosti pripravených materiálov. V grafoch sú znázornené namerané hodnoty pevnosti v ťahu za ohybu pre vzorky s rôznym zložením, ktoré boli hydratované pri 15 °C. Prehľad nameraných pevností je na obrázkoch č.25 a č.26.

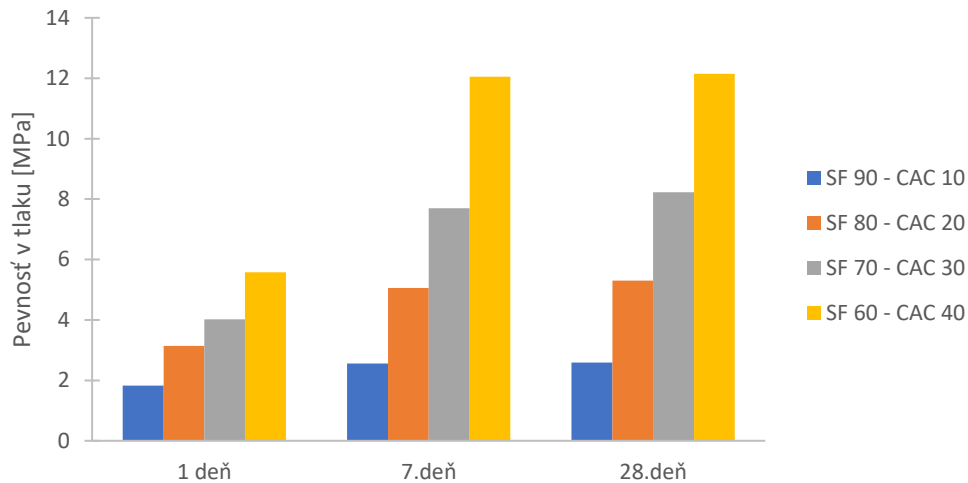
Pre vzorky uložené pri rovnakej teplote narastala pevnosť so zvyšujúcim sa obsahom hlinitanového cementu. Vzorka s obsahom 60 % mikrosiliky mala po 28 dňoch pevnosť v tlaku 12,5 MPa, čo je v porovnaní so vzorkou s obsahom 90 % mikrosiliky takmer päťnásobná hodnota. Čo sa týka pevnosti v ťahu za ohybu, tak najvyššiu pevnosť dosiahla takisto vzorka s obsahom mikrosiliky 60 % (22,9 MPa). Pri zvýšení obsahu mikrosiliky o 10 % nastal aj pokles pevnosti, a to na hodnotu 13,32 MPa, čo je pokles o 42 %. Takisto je vidieť, že po 7 dňoch sa pevnosť, či už v tlaku alebo v ťahu za ohybu menila len minimálne.

Vysoká počiatočná pevnosť cementu CAC pri nižších teplotách okolia sa pripisuje tvorbe CAH₁₀ ako dominantného hydratačného produktu. Ich pevnosť sa však pri zvýšení teploty začne znižovať, čo je spôsobené konverziou hydratačných produktov na C₃AH₆. Rýchlosť procesu konverzie hydrátov CAC závisí od teploty. Pri nízkej teplote proces neprebíha a hexagonálne produkty sú v takomto stave dlhodobo stabilné. Keď je cementová pasta vystavená vyššej teplote, konverzia prebieha rýchlejšie, dokonca súčasne s hydratáciou. Kvôli značným rozdielom medzi hydrátmi, špecifické hmotnosti CAH₁₀, C₃AH₆ a AH₃ sú 1,74; 2,52 a 2,40 g·cm⁻³, v uvedenom poradí, vedie tento proces k výraznému zvýšeniu pórovitosti a priepustnosti pri súčasnom znížení pevnosti. C₁₂A₇ má takisto veľmi krátky čas tuhnutia a môže dokonca spôsobiť flash setting (t.j. náhly vývoj tuhosti, ktorý nastáva takmer súčasne s koncom pridávania vody do tuhej zmesi). Táto fáza ale nebola pozorovaná. [54] [68]

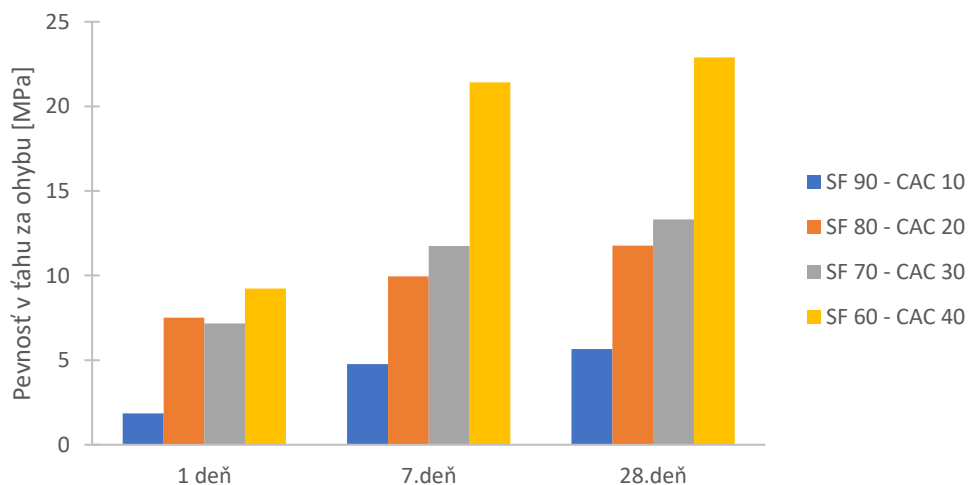
V prípade vzorky, v ktorej dochádza k samovoľnému zahrievaniu, je premena dokončená takmer po 30 dňoch hydratácie – toto môže nastať pri vzorkách s veľkým objemom. V prípade malej vzorky, u ktorej je samovoľné zahrievanie zanedbateľné, respektíve neprebíha, môže konverzia trvať rádovo niekoľko mesiacov až rokov, opäť v závislosti na okolitých

podmienkach. Všeobecne možno povedať, že väčší vplyv na rýchlosť konverzie má teplota ako čas. To je možné pozorovať, pri vzorkách vytvrdených pri 40 °C, ktoré obsahovali už po 3 dňoch isté množstvo hydrogranátu a ich pevnosti dosahovali najnižšie hodnoty. [69]

V literatúre je možné nájsť, že konverzia CAH_{10} môže prechádzať rôznymi cestami: CAH_{10} sa môže transformovať na C_3AH_6 priamo cez roztok. Ďalším spôsobom je, že CAH_{10} môže konvertovať cez $\alpha-C_2AH_8$ na hydrogranátovú fázu; alebo CAH_{10} sa môže transformovať cez $\alpha-C_2AH_8$ a potom $\beta-C_2AH_8$ na C_3AH_6 . Okrem toho sa zistilo, že $\beta-C_2AH_8$ je nukleačné činidlo pre C_3AH_6 [21]. Rozdiely medzi fázami $\alpha-C_2AH_8$ a $\beta-C_2AH_8$ sú známe veľmi málo. [69] [70]



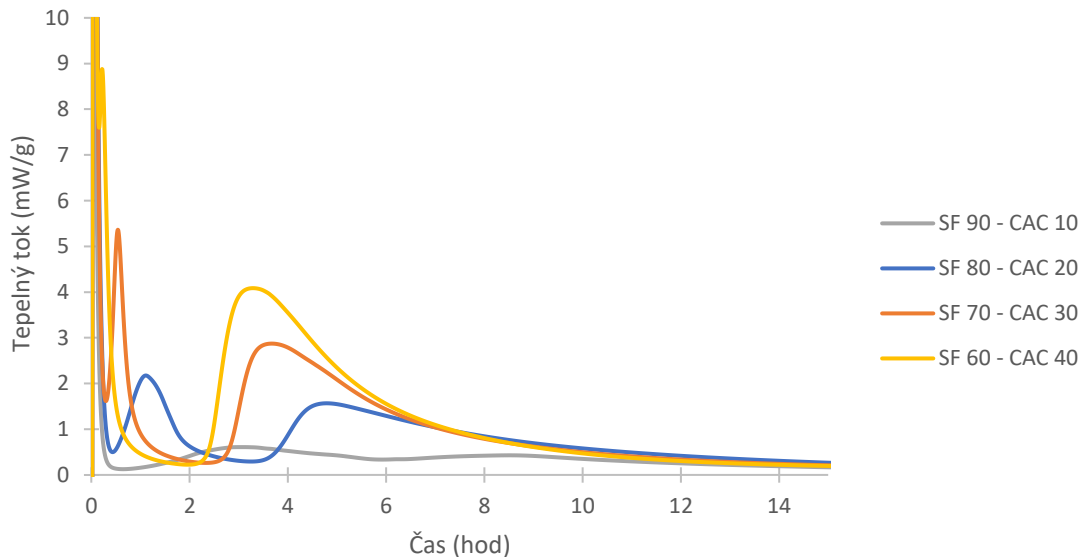
Obrázok 24: Graf závislosti pevnosti v tlaku na čase, vzorky hydratované pri 15 °C



Obrázok 25: Graf závislosti pevnosti v ťahu za ohybu na čase, vzorky hydratované pri 15 °C

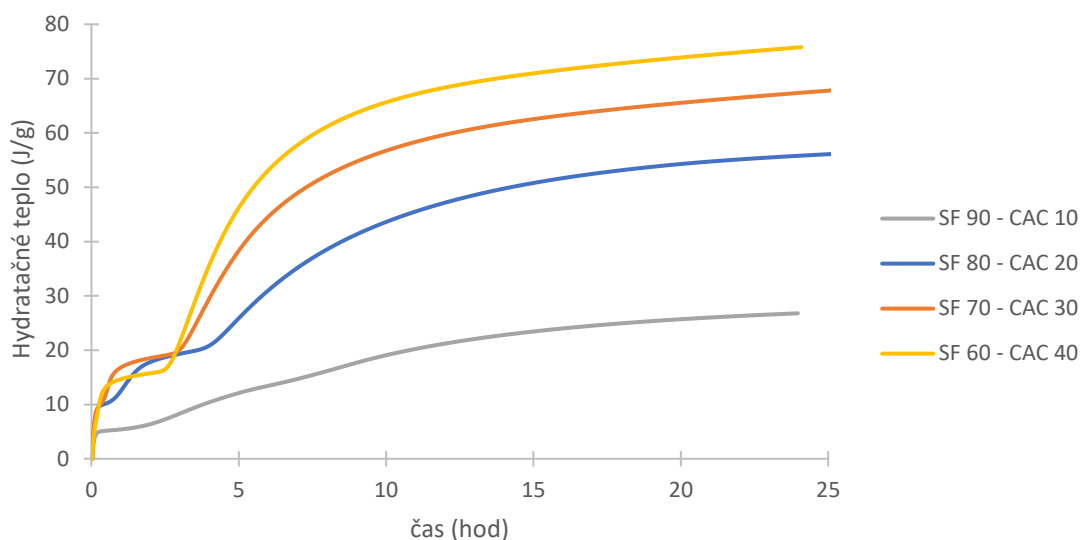
3.3 Hydratácia pri teplote 20 °C

Pri hydratácii, ktorá prebiehala pri 20 °C je vidieť, že so zvyšujúcim sa obsahom hlinitanového cementu klesal čas dosiahnutia prvého píku. Pri takmer všetkých vzorkách bolo prvé minimum dosiahnuté do 1 hodiny od zamiešania. Najrýchlejší priebeh mala vzorka s najvyšším obsahom cementu (60:40), ktorá dosiahla túto hodnotu už po 12 minútach. Pri vzorke s obsahom mikrosiliky 90 % je pozorovaný pozvoľnejší priebeh a prvý hydratačný pík je až v čase 3 hodín, čo je o polovičný čas v porovnaní s hydratáciou pri 15 °C. Pre všetky vzorky platí, že po 10 hodinách už nastal pokles trendu tepelného toku, čo smeruje k dlhodobým reakciám.



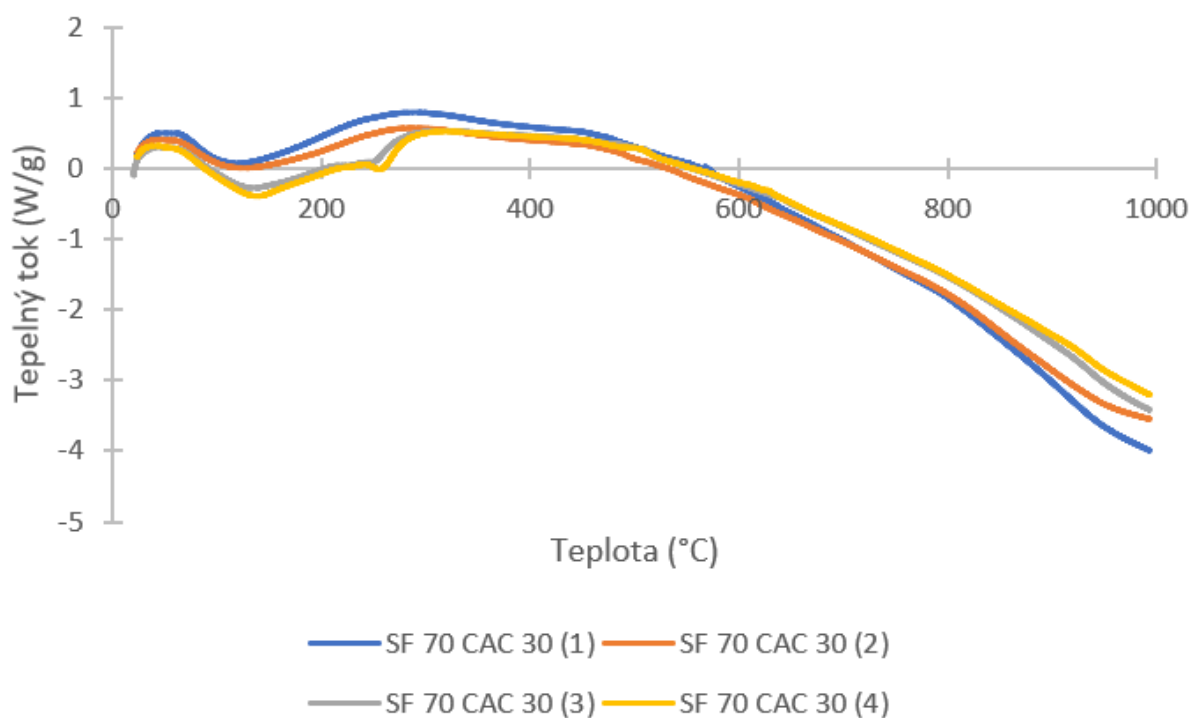
Obrázok 26: Kalorimetrická krivka vzoriek hydratovaných pri 20 °C

Nárast celkového hydratačného tepla má podobný charakter pre takmer všetky vzorky, opäť s výnimkou 90 % mikrosiliky. Je teda vidieť, že jediný rozdiel je iba v čase, kedy dôjde k tvorbe hydratačných produktov. Pokiaľ by sme porovnali celkové teplo v 6 hodine so vzorkami hydratovanými pri nižšej teplote, tak zvýšenie teploty hydratácie o 5 °C znamenalo nárast rádovo o desiatky 10 %. Najmarkantnejší bol rozdiel medzi vzorkami 80:20, kde bol nárast o takmer 94 %. Po 24 hodinách boli tieto rozdiely omnoho menšie a vzorky 90:10 mali dokonca rovnaké celkové hydratačné teplo.

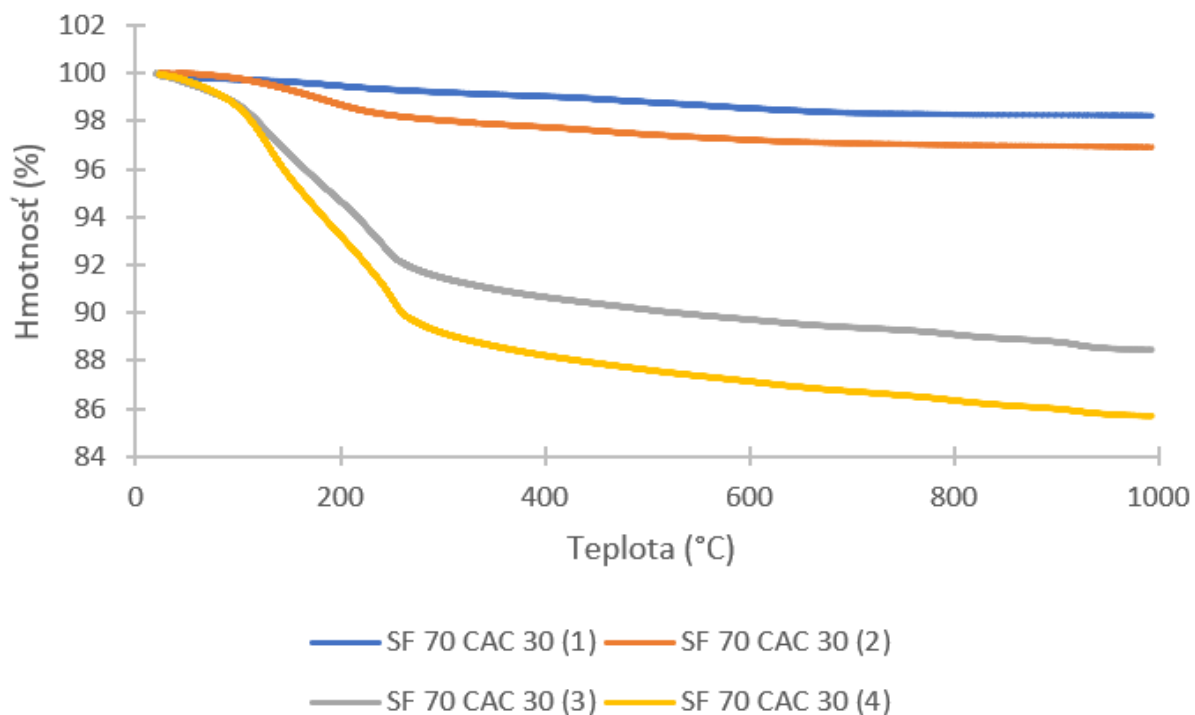


Obrázok 27: Graf celkového hydratačného tepla pre vzorky hydratované pri 20 °C

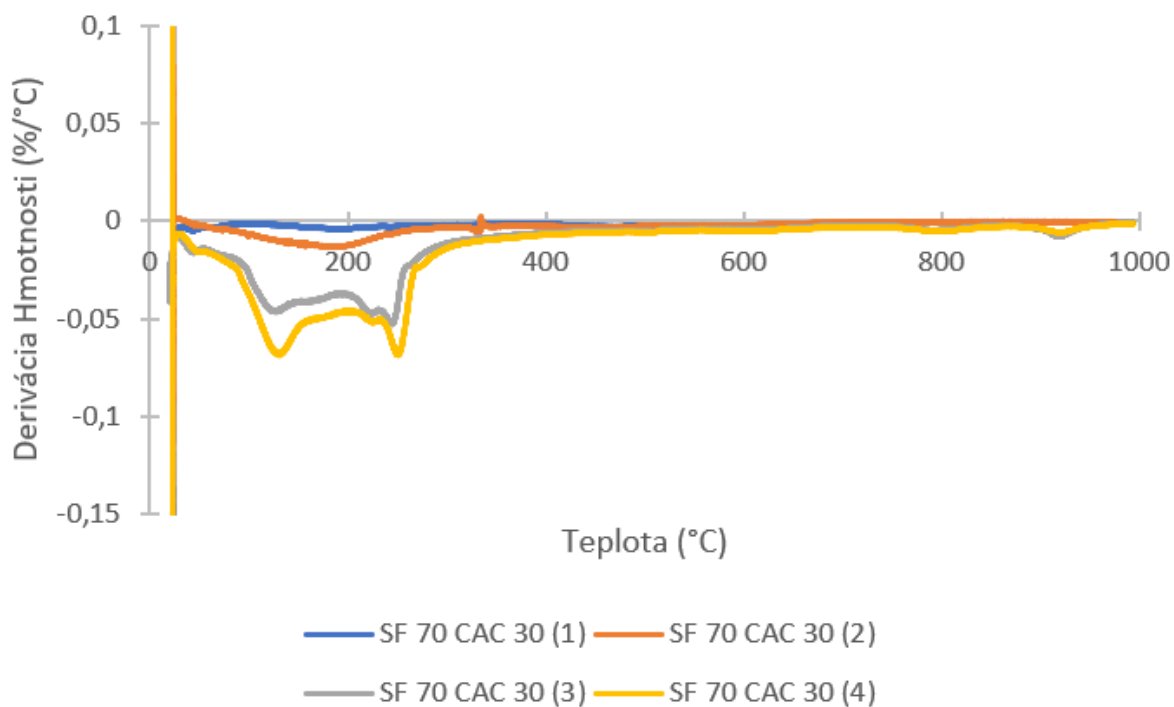
Pri zvýšení hydratačnej teploty na 20°C opäť pozorujeme dva endotermné píky pri 135 °C a 254 °C, čo by opäť zodpovedalo CAH_{10} a $\text{Al}(\text{OH})_3$. Toto by zodpovedalo aj výsledkom nameraným na XRD. Pokles celkovej hmotnosti pri posledných dvoch zastaveniach je 11,5 % a 14,5 %. V grafe derivácie hmotnosti je vidieť jej pokles ešte pod teplotou 135 °C, čo môže byť spojené s tvorbou AH_3 gélu.



Obrázok 28: Graf závislosti tepelného toku na teplote, vzorky hydratované pri 20 °C

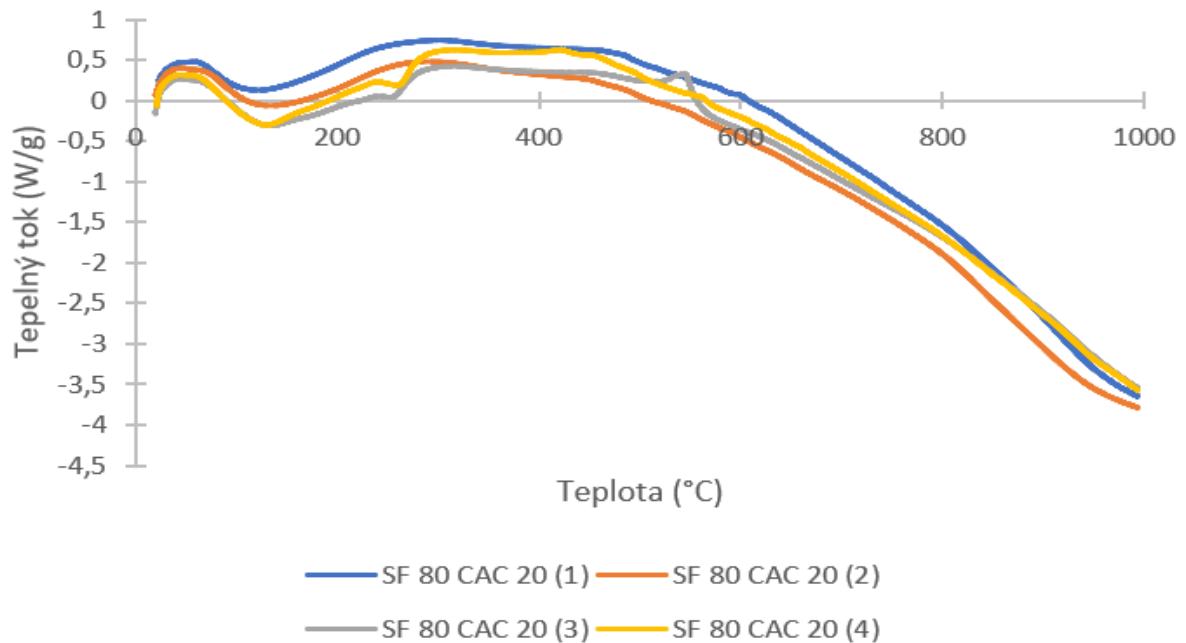


Obrázok 29: Graf závislosti poklesu hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 20 °C

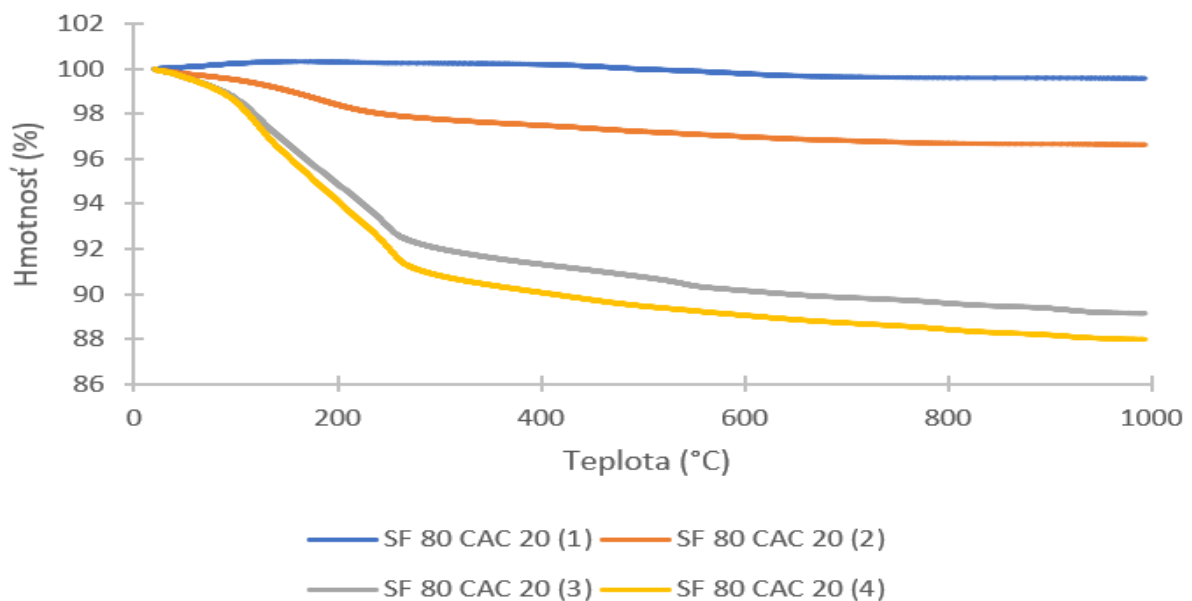


Obrázok 30: Graf závislosti derivácie hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 20 °C

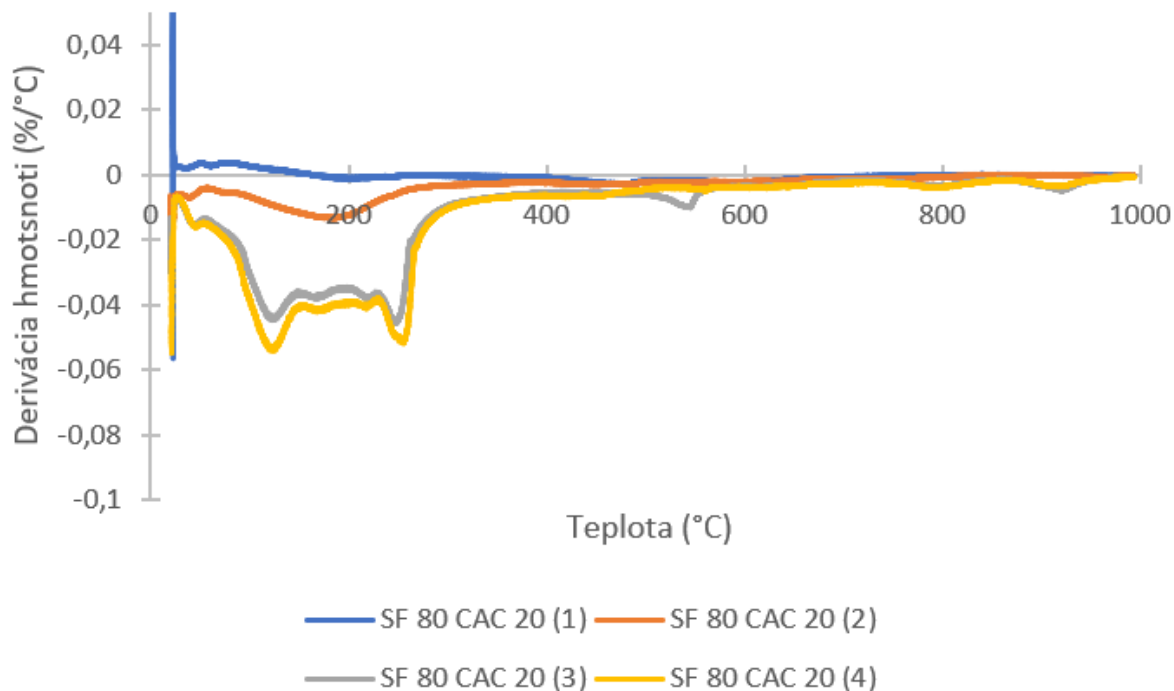
Aj pri nasledujúcej vzorke sú endotermné píky na hodnote 136 °C a 256 °C, čo je opäť spojené so vznikom CAH_{10} a $\text{Al}(\text{OH})_3$. Celkové hmotnostné straty pre jednotlivé zastavenia predstavujú 0,5 % ; 3,5 %; 11 % a 12 %. Prvé dva píky sú teda pravdepodobne opäť spojené s dehydratáciou. K vzniku CAH_{10} , teda dochádza medzi 100 minútami a 24 hodinami. Následne sa už jeho obsah do 70 hodín hydratácie markantne nezvyšuje. Pri poslednom zastavení sa objavil exotermný pík pri teplote 550 °C, ktorý mohol byť zapríčinený nečistotami z mikrosiliky, ktorých sme sa neboli schopný zbaviť pri procese zastavenia hydratácie.



Obrázok 31: Graf závislosti tepelného toku na teplote, vzorky hydratované pri 20 °C

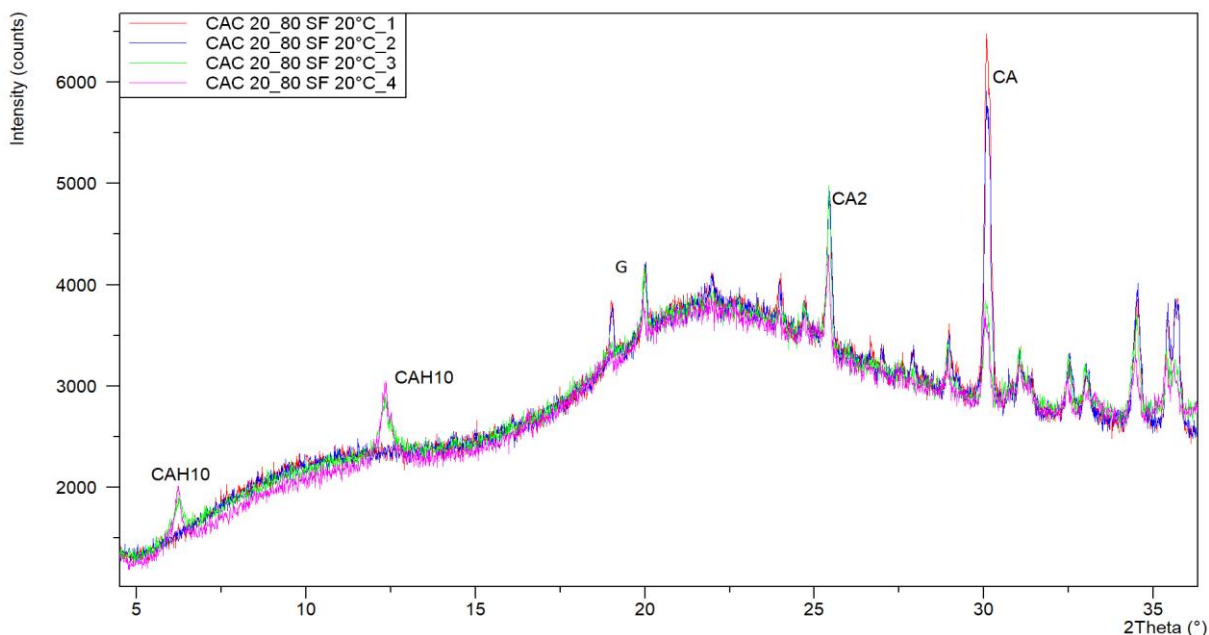


Obrázok 32: Graf závislosti poklesu hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 20 °C



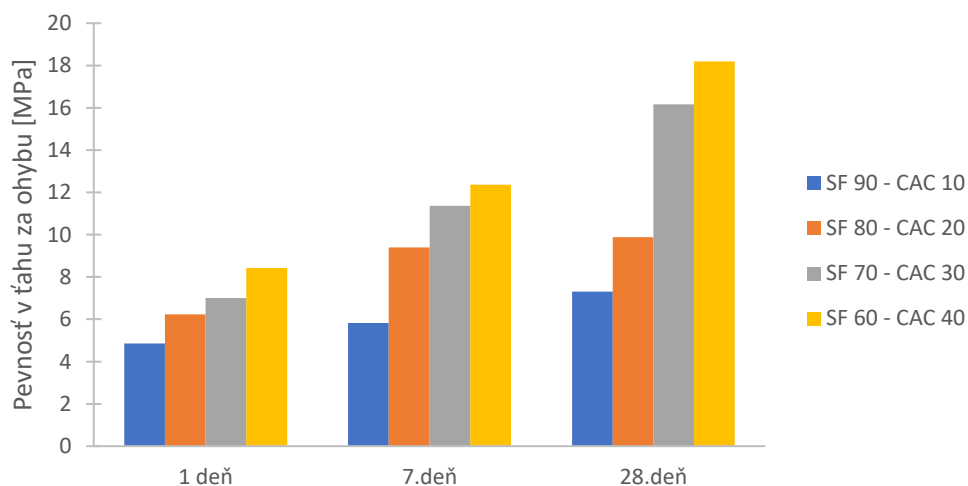
Obrázok 33: Graf závislosti derivácie hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 20 °C

XRD spektrum vzorky hydratovanej pri 20 °C má podobný charakter ako vzorky hydratovanej pri 15 °C. Vznik CAH₁₀ je tu takisto spojený s poklesom CA v priebehu 24 hodín. Takisto je tu mierny pokles intenzity píkov pri CA₂ a gibsittu so zvyšujúcim sa časom. Hidalgo [71] takisto skúmala vznik hydratačných produktov pri teplote 20 °C a pri pomere vstupných surovín bol 1:1. Rovnako ako v našom prípade nastal pokles množstva CA a nárast množstva CAH₁₀ v priebehu prvého dňa hydratácie (jeho množstvo následne klesalo a po 30 dňoch už nebol zaznamenaný).

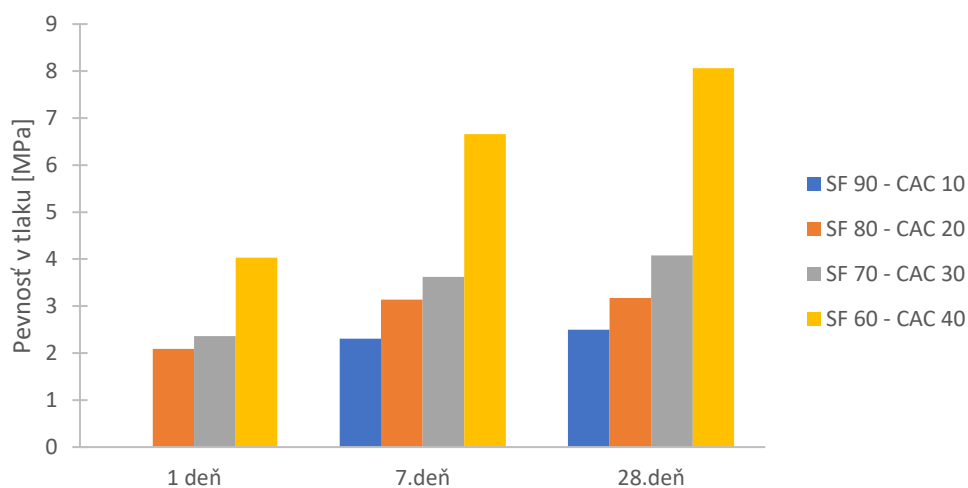


Obrázok 34: XRD spektrum pre vzorku hydratovanú pri 20 °C

Pri všetkých vzorkách pozorujeme, že so zvyšujúcim sa časom narastala aj pevnosť pripravených trámčekov. Rovnako ako v predchádzajúcom prípade je vyššia počiatočná pevnosť spojená s tvorbou CAH_{10} ako dominantného hydratačného produktu. Najvyššiu hodnotu pevnosti v ťahu za ohybu dosiahla vzorka s obsahom 60 % mikrosiliky, a to 18,19 MPa. Tu už ale nie je taký výrazný rozdiel medzi obsahom mikrosiliky 60 % a 70 %, ktorý predstavoval iba 2 MPa. Pri týchto dvoch vzorkách nastal aj nárast pevnosti medzi 7 a 28 dňom, a to 47 %, respektíve o 42 %. Pri pevnostiach v tlaku neboli zaznamenané také výrazné zmeny a rovnako nebolo možné zmerať pevnosť v tlaku po jednom dni pre vzorku 90:10.



Obrázok 35: Graf závislosti pevnosti v ťahu za ohybu na čase, vzorky hydratované pri 20 °C

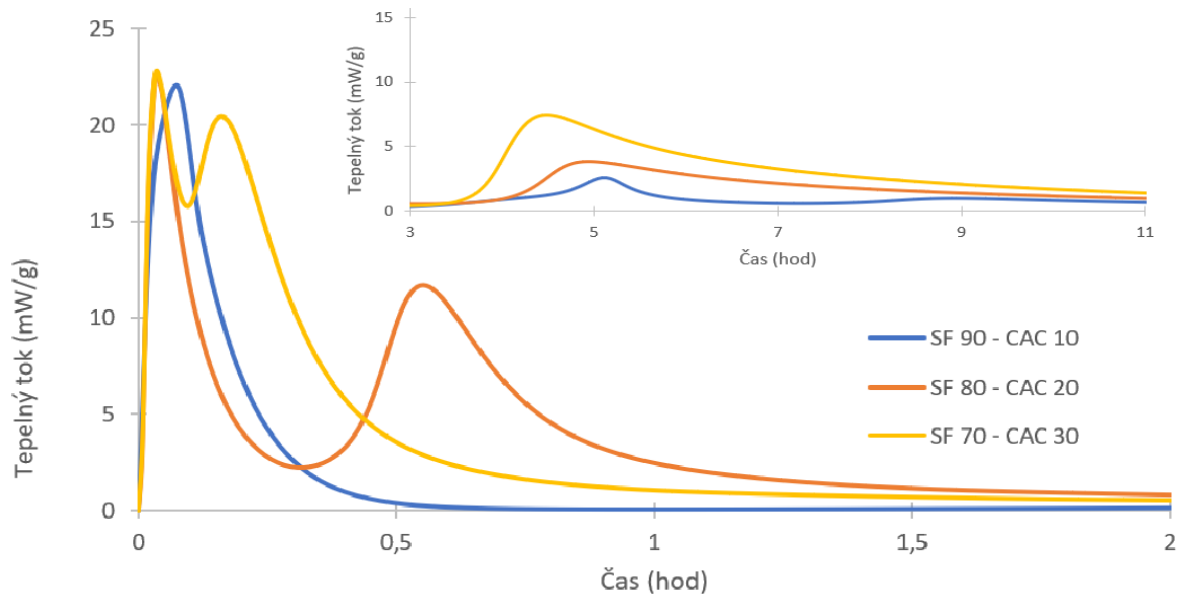


Obrázok 36: Graf závislosti pevnosti v tlaku na čase, vzorky hydratované pri 20 °C

3.4 Hydratácia pri teplote 25 °C

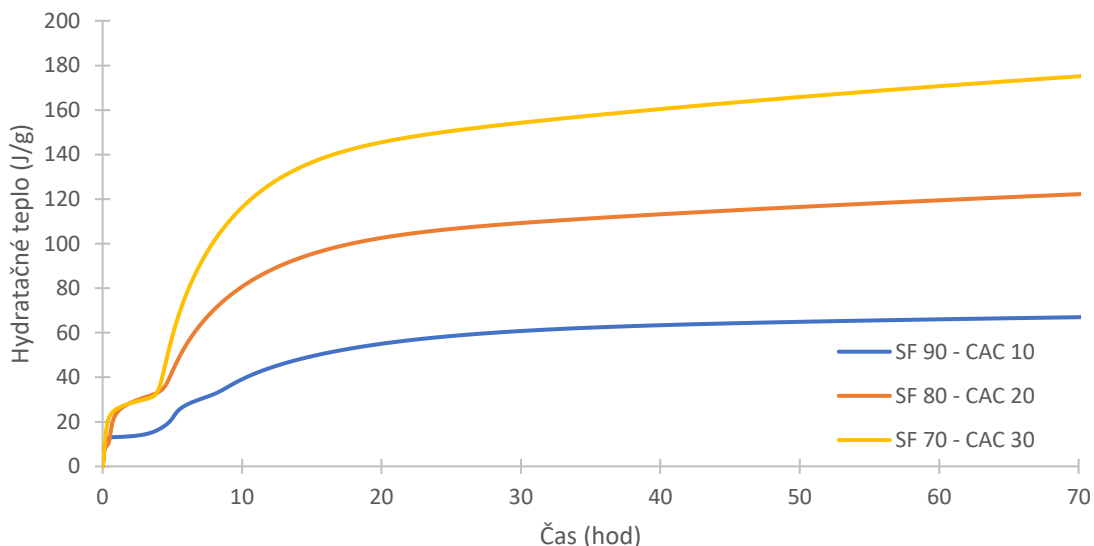
Na kalorimetrických krivkách získaných z hydratácie pri 25 °C je vidieť, že pri obsahu mikrosiliky 90 % nedošlo k rozdeleniu prvého píku na dva samostatné deje. Maximum dosiahol už po 4 minútach a následne nastal iba pokles tepelného toku. Pri obsahu mikrosiliky 70 % nastalo prvé maximum 3 minútach, následný pokles a opäť maximum v čase 10 minút. Najlepšie na štúdium hydratačných produktov vyšla kalorimetria, kde obsah vzorky bol 80 % mikrosiliky a 20 % hlinitanového cementu. Prvý pík bol podobne ako pri predchádzajúcich

vzorkách v čase 4 minúty a ďalší v čase 34 minút. To poskytlo dost' času na zastavenie hydratácie. Pri vzorkách s obsahom 70 % a 80 % mikrosiliky došlo k vzniku tretieho hydratačného píku na úrovni 4 hodiny 30 minút, respektíve 4 hodiny 50 minút. Pri obsahu mikrosiliky 90 % je druhý pík na úrovni 5 hodín 10 minút a tretí v čase 8 hodín 50 minút.



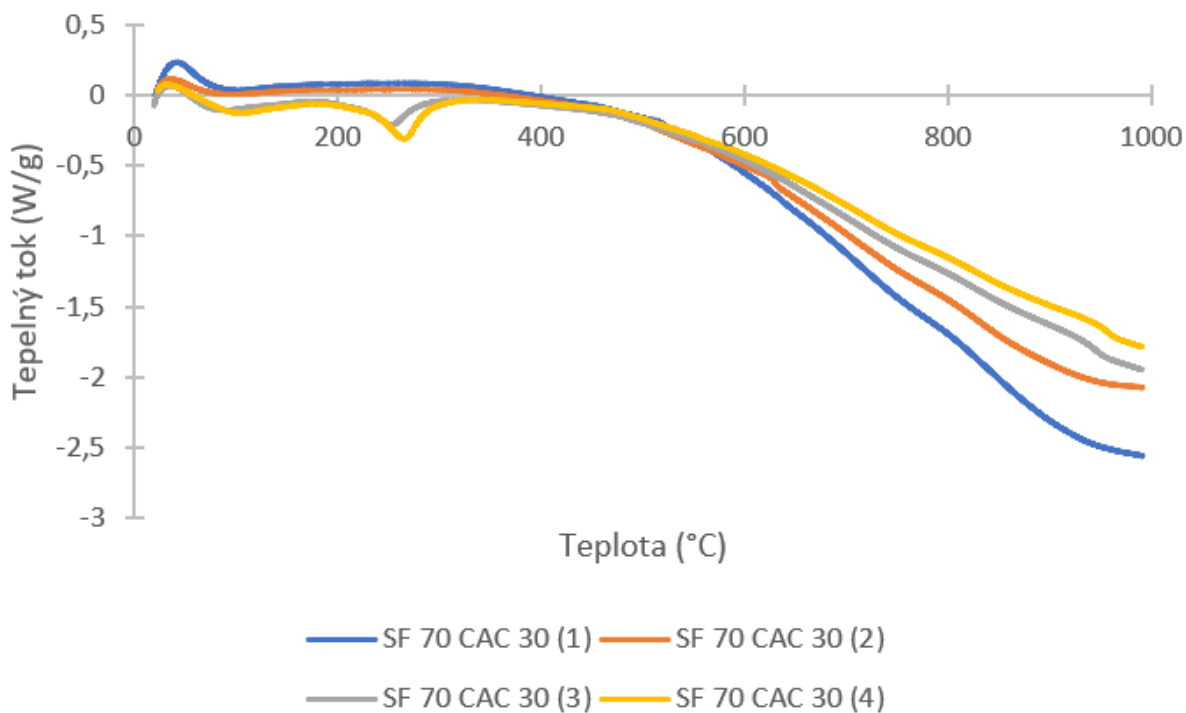
Obrázok 37: Kalorimetrická krivka vzoriek hydratovaných pri 25 °C

Čo sa týka celkového hydratačného tepla, tak vzorky s obsahom mikrosiliky 70 % a 80 % majú totožné hodnoty v prvých 4 hodinách hydratácie. Najvyšší nárast v celkovom hydratačnom teple je medzi 4 a 10 hodinou. Pri vzorke 70:30 je to takmer 80 J/g a pri vzorke 80:20 40 J/g. V porovnaní so vzorkou 90:10 dosiahli tieto dve vzorky dosiahli rovnaké hydratačné teplo už po 6 hodinách ako spomína vzorka po 70 hodinách. Vzorku s obsahom mikrosiliky 60 % nebolo možné pripraviť za daných podmienok kvôli zlej spracovateľnosti a zlým reologickým vlastnostiam.

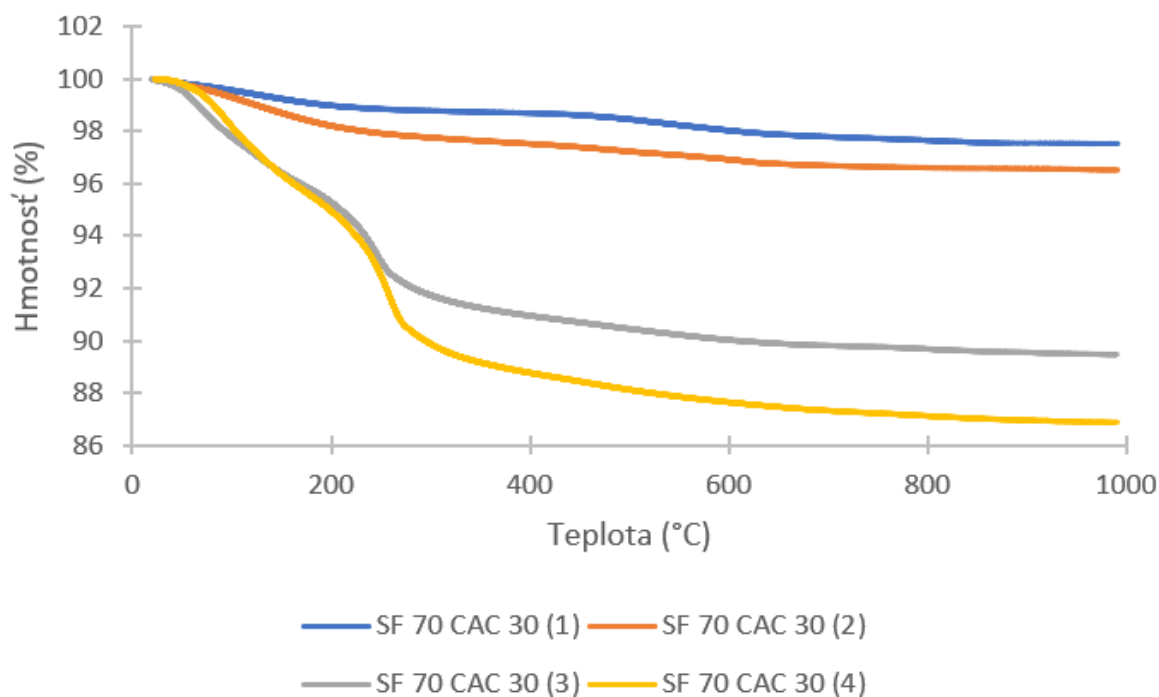


Obrázok 38: Graf celkového hydratačného tepla pre vzorky hydratované pri 25 °C

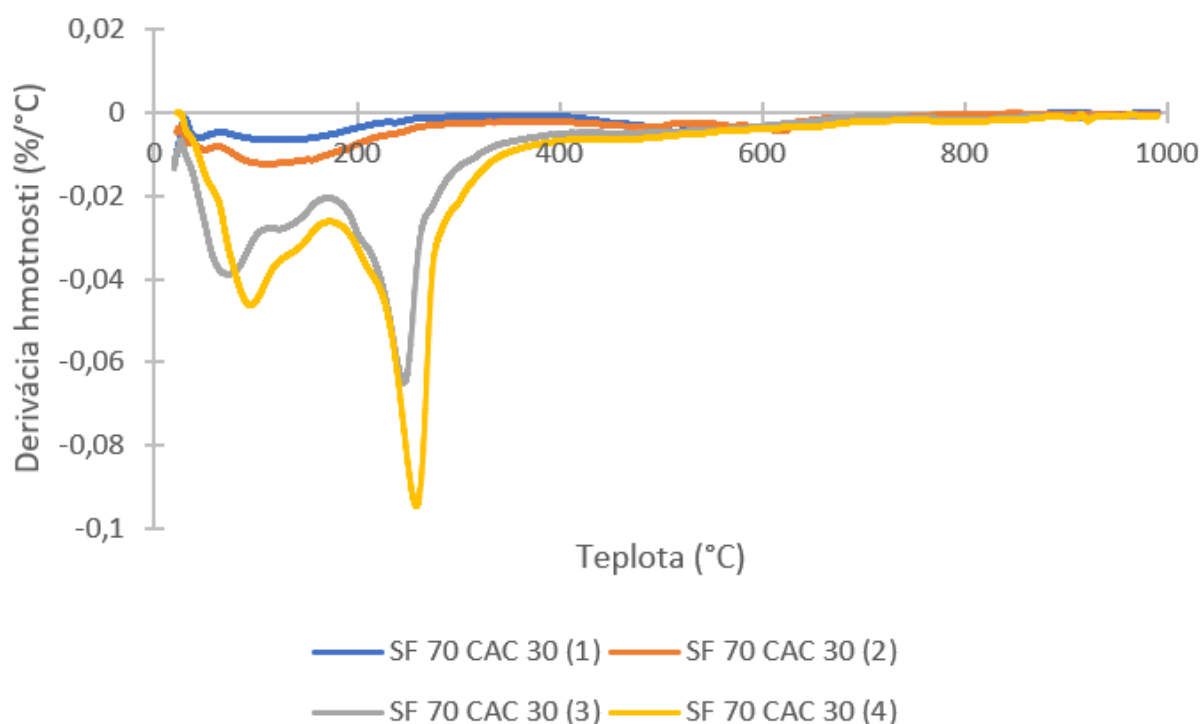
Pri zvýšení teploty hydratácie na 25 °C sa objavuje bohatšie spektrum. Prvý pík na krivke derivácia hmotnosti je na úrovni 100 °C a pravdepodobne patrí vznikajúce AH₃ gélu. Pík na hodnote 258 °C môže patriť rozkladu C₄AH₁₉ alebo gibsittu. Menší pík je znova pri teplote okolo 600 °C, čo sú nečistoty z mikrosiliky. Celkový pokles hmotnosti pri prvých dvoch zastaveniach je 2,5 % a 3,5 %, čo môžeme pripísať vzniku CAH₁₀ už do 4 hodín. Po 24 hodinách je strata hmotnosti približne 10,5% a po 40 dňoch je celková strata hmotnosti skúmanej vzorky na úrovni 13 %. Je vidieť, že hydratácia prebieha v dlhom časovom horizonte.



Obrázok 39: Graf závislosti tepelného toku na teplote, vzorky hydratované pri 25 °C



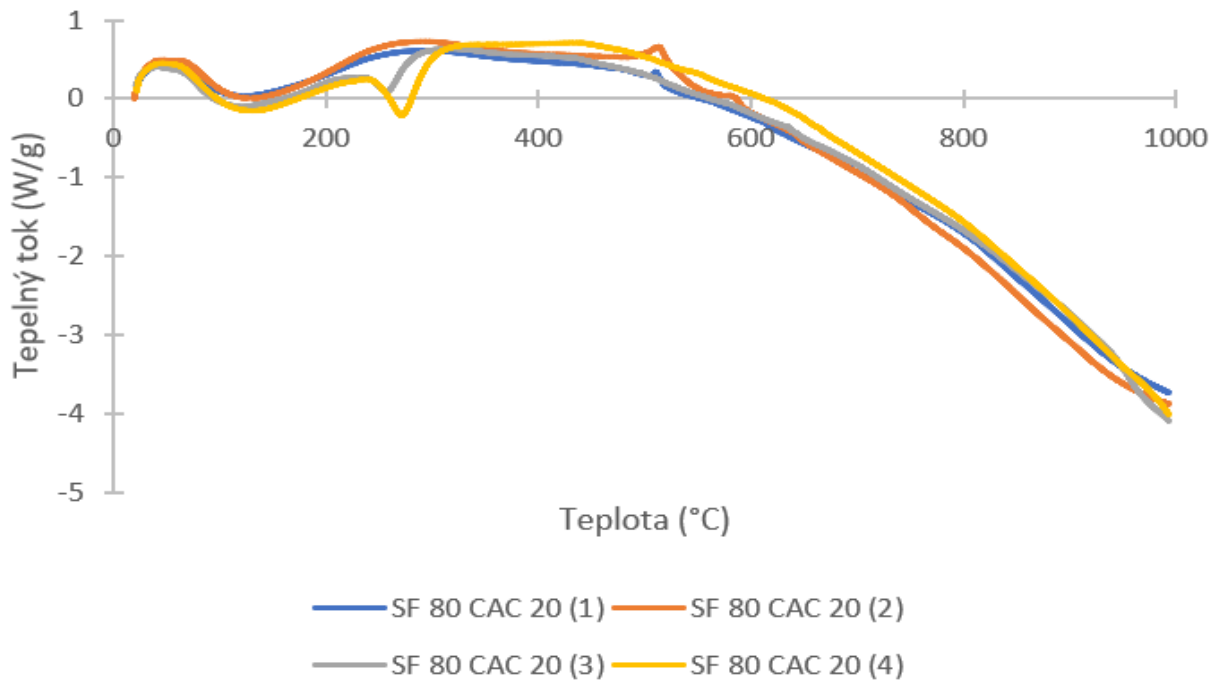
Obrázok 40: Graf závislosti poklesu hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 25 °C



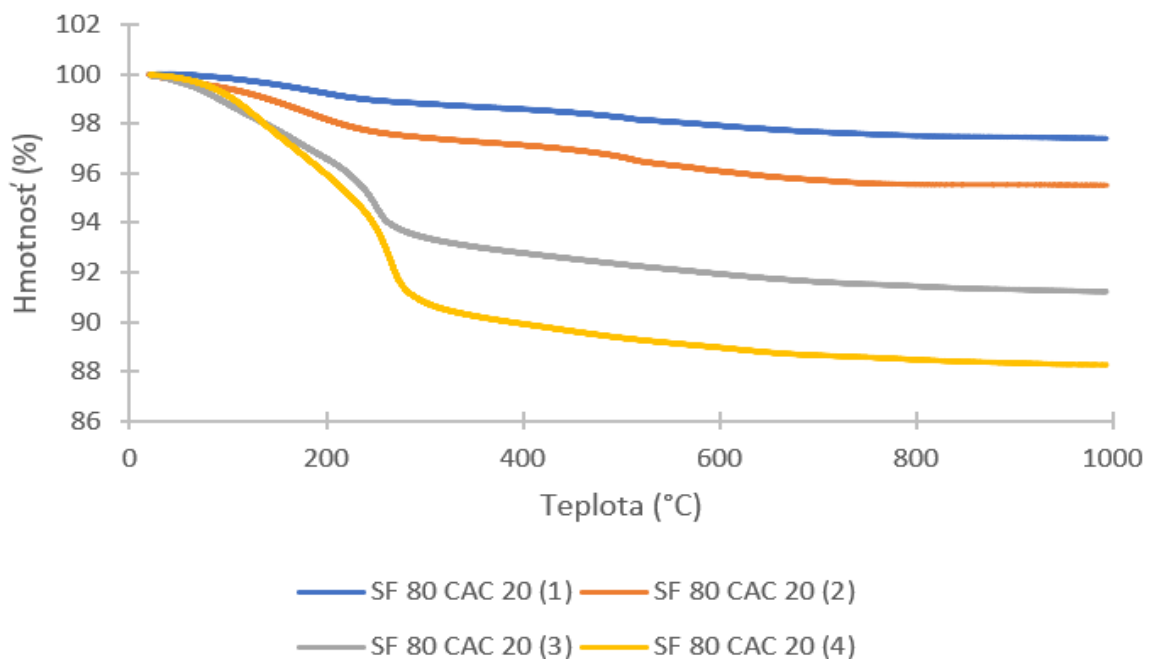
Obrázok 41: Graf závislosti derivácie hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 25 °C

Pri zvýšení obsahu mikrosiliky sú píky na úrovni 133 °C a 268 °C, čo podobne ako v prechádzajúcom prípade zodpovedá CAH_{10} , C_4AH_{19} a/alebo gibbsitu. Strätlingit má rozkladnú teplotu medzi 200 °C až 230 °C. Jeho prítomnosť bola preukázaná na XRD, ale z TG-DTA analýzy ho nie je možné jednoznačne potvrdiť alebo vyvrátiť. Keďže sa teploty ich rozkladu prekrývajú, nie sme schopný presne určiť, o ktorú z týchto látok sa jedná a XRD

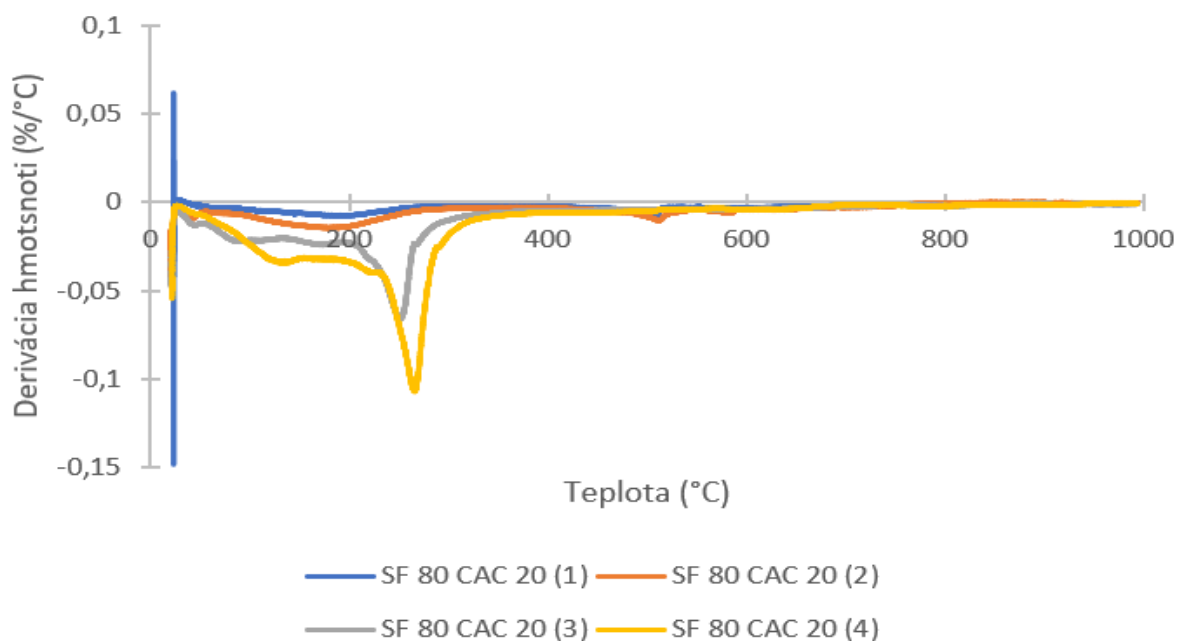
analýza preukázala prítomnosť oboch. Po 40 dňoch je pokles hmotnosti na úrovni 12,8 %, čo naznačuje, že pri zvýšení obsahu mikrosiliky nedochádza k väčšej tvorbe hydratačných produktov. Pri oboch vzorkách hydratovaných pri 25 °C pravdepodobne dochádza k vzniku AH_3 gélu.



Obrázok 42: Graf závislosti tepelného toku na teplote, vzorky hydratované pri 25 °C

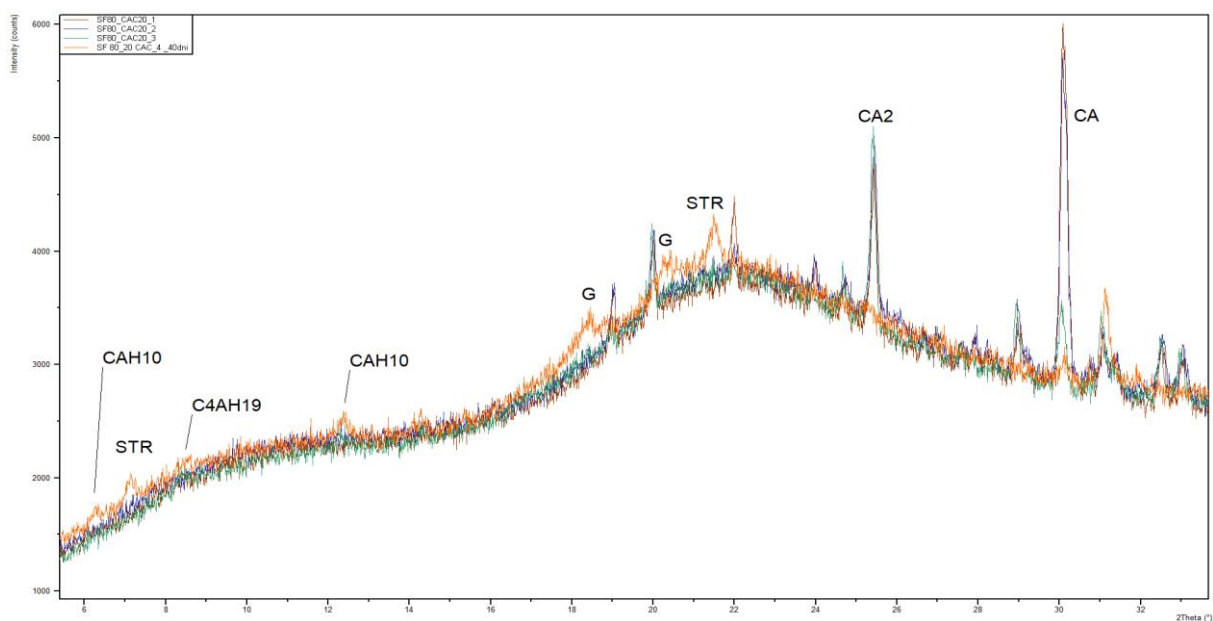


Obrázok 43: Graf závislosti poklesu hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 25 °C



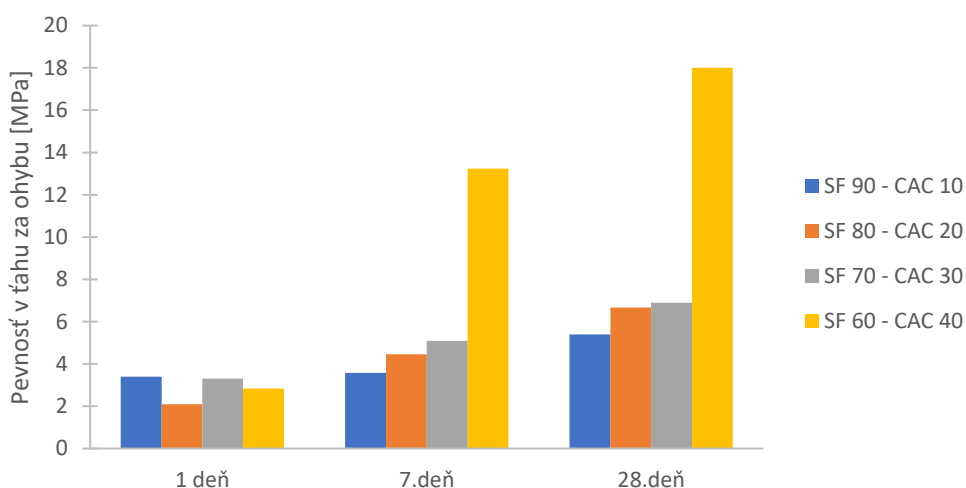
Obrázok 44: Graf závislosti derivácie hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 25 °C

Pri hydratácii pri teplote 25 °C vzniká väčšie množstvo produktov. Po 40 dňoch došlo k takmer úplnému vyčerpaniu CA a CA₂, čo je spojené so vznikom hydratačných produktov. V malej miere vznikali CAH₁₀ a C₄AH₁₉. Ďalšími produktami, ktoré vznikali boli strätlingit a gibbsit. Strätlingit je fáza AFm, ktorá vzniká ako produkt hydratácie vysokohlinitých cementov. Má vrstvomú štruktúru so vzorcom [Ca₂Al(OH)₆]X·yH₂O. Pre strätlingit je X anión [SiAlO₂(OH)₄]⁻ktorý tvorí dvojitú tetraedrickú vrstvu obsahujúcu ~50% voľných miest. Tvorba strätlingitu je spojená s obsahom mikrosiliky v cementovej zmesi a strätlingit môže byť zodpovedná za obnovenie pevnosti po konverzii, pretože má relatívne vysokú pevnosť. [72] [32]



Obrázok 45: XRD spektrum pre vzorku hydratovanú pri 25 °C

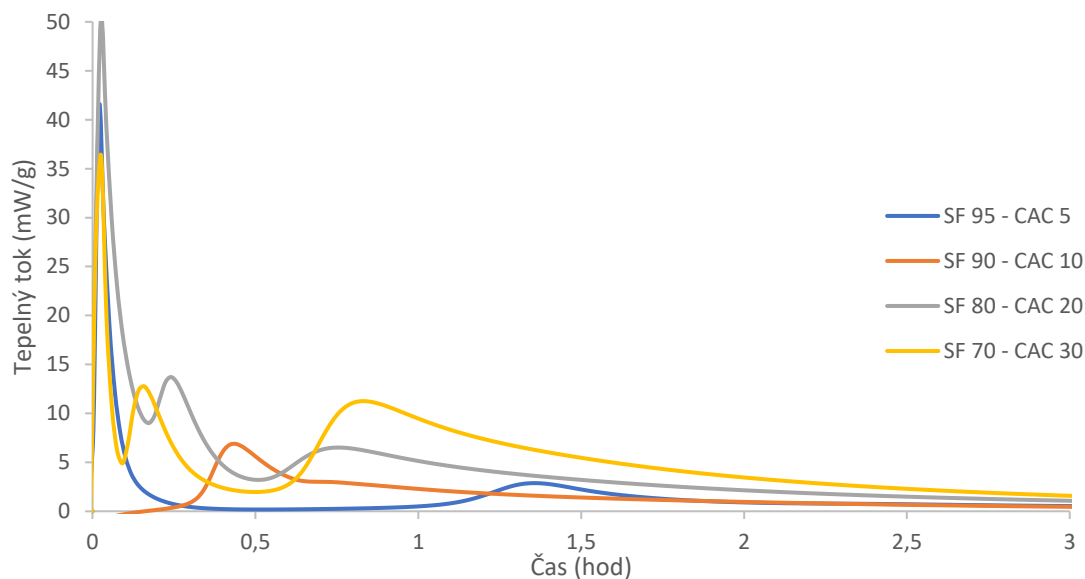
Pri vzorkách hydratovaných pri 25 °C bolo možné uskutočniť iba meranie pevnosti v ťahu za ohybu. Meranie pevnosti v tlaku nebolo možné kvôli jej zlým mechanickým vlastnostiam, respektíve kvôli nízkej citlivosti prístrojov. Vzorky ani po 28 dňoch nedosahovali pevnosť minimálne 2 MPa. Po jednom dni boli dosiahnutá maximálna pevnosť v ťahu za ohybu 3,4 MPa pri vzorke s obsahom 90 % mikrosiliky. Najvyšší nárast bol zaznamenaný medzi prvým a siedmym dňom pri vzorke s obsahom 60 % mikrosiliky, a to 465 %. Táto vzorka mala po 28 dňoch pevnosť 18 MPa. Ostatné vzorky mali po rovnakom čase hodnoty v rozpätí 5,40 – 6,90 MPa. Zaujímavé by bolo pozorovanie pevnosti z dlhodobejšieho hľadiska. Podľa Kírca [73] by dochádzalo k premene CAH_{10} na C_3AH_6 , respektíve strätlingit. Zníženie pevnosti v dôsledku konverzie CAH_{10} na C_3AH_6 býva kompenzované tvorbou strätlingitu, čím sa pevnosť postupne zvyšuje. Ďalším dôležitým faktorom súvisiacim s tvorbou strätlingitu je, že čím vyššia je teplota vytvrdzovania, tým menšie by bolo zastúpenie strätlingitu, a tým pádom by sa zvýšil obsah C_3AH_6 . Zaujímavosťou ešte je, že vzorky s obsahom 60 % mikrosiliky dosiahli rovnaké pevnosti po 28 dňoch napriek rozdielnym hydratačným produktom, ktoré vznikali.



Obrázok 46: Graf závislosti pevnosti v ťahu za ohybu na čase, vzorky hydratované pri 25 °C

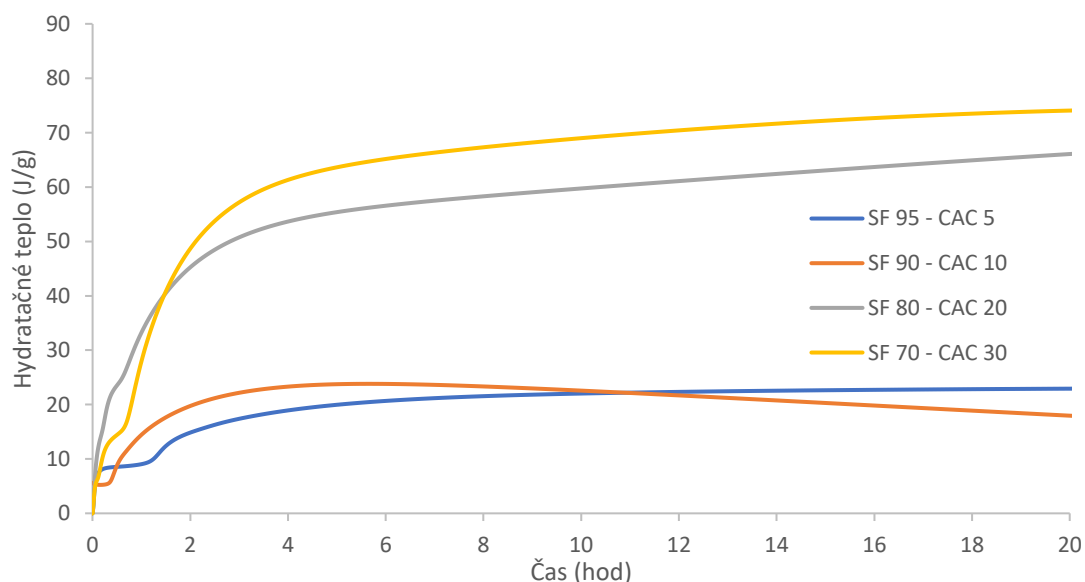
3.5 Hydratácia pri teplote 40 °C

Pri kalorimetrických krivkách je vidieť podobný trend ako v predchádzajúcich prípadoch – so zvyšujúcim sa obsahom mikrosiliky dochádzalo k neskorším vznikom pík. Zvýšená teplota ale mala za následok, že vznik hydratačných produktov nastal skôr v porovnaní s nižšími teplotami. Pri teplote 15 °C a vzorke s obsahom 95 % mikrosiliky bolo prvé maximum až po 20 hodinách, no zvýšená teplota spôsobila, že tu nastal už po niečo vyše hodine. Takisto v každej vzorke došlo k rozdeleniu prvého píku na dva samostatné deje, čo uľahčilo neskoršie študovanie hydratačných produktov. Vzorky 80:20 a 70:30 majú opäť podobný charakter a nastal teda len posun v čase. Prvé minimá boli dosiahnuté po 10 minútach pre vzorku 70:30, respektíve po 20 minútach pre vzorku 80:20. Ďalšie minimá boli v podobnom čase, a to približne po pol hodine. Po 3 hodinách už pri žiadnej zo vzoriek nenastal výrazný vývoj hydratačného tepla.



Obrázok 47: Kalorimetrická krivka vzoriek hydratovaných pri 40 °C

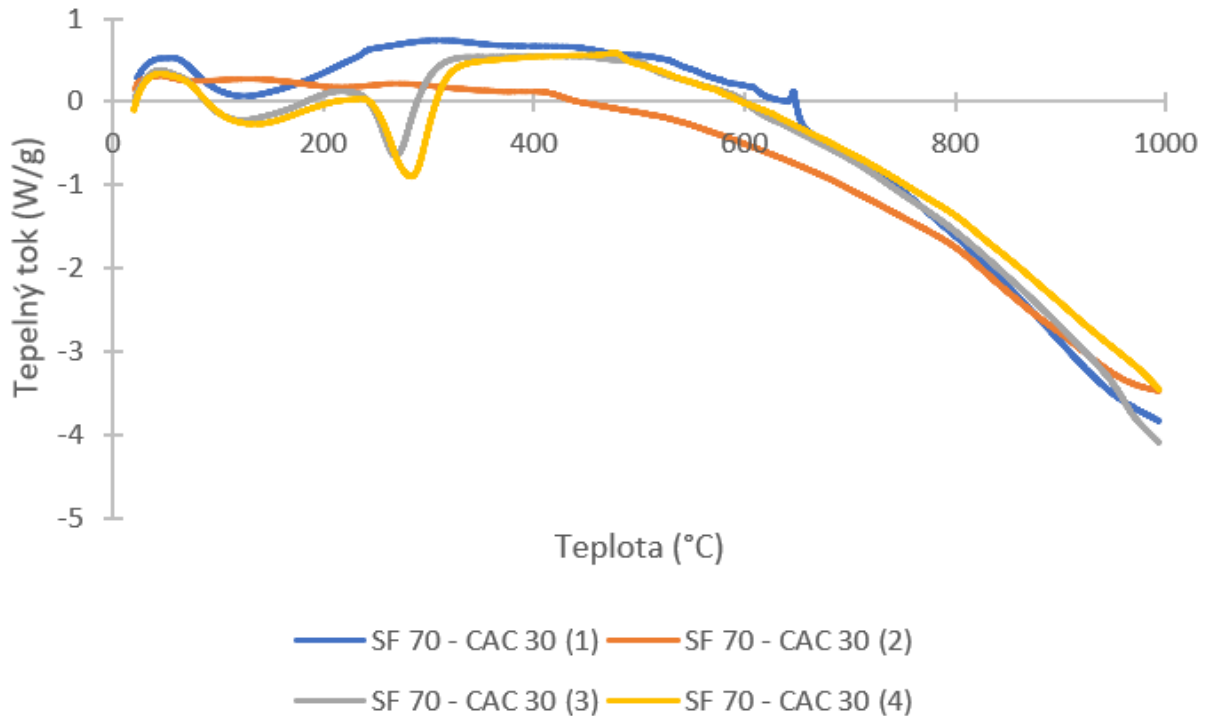
Rozdiel v celkovom hydratačnom teple je zjavný v prvej hodine a pol, kedy vzorka s obsahom 80 % mikrosiliky dosahovala vyššie hodnoty. Pri vzorke s obsahom 90 % mikrosiliky je viditeľný pokles hydratačného tepla po približne 11 hodinách, čo mohlo byť spôsobené príliš zbrúseným dnom plastovej fľaštičky v kalorimetri alebo jej zlým uzatvorením. Po 20 hodinách mala podľa predpokladov najvyššiu hodnotu celkového hydratačného tepla vzorka s najvyšším obsahom hlinitanového cementu (74 J/g), čo je iba o 12 % viac ako vzorka 80:20. Podobne ako v predchádzajúcich prípadoch pri nadmernom množstve mikrosiliky je vidieť pozvoľný vývoj hydratačného tepla v čase.



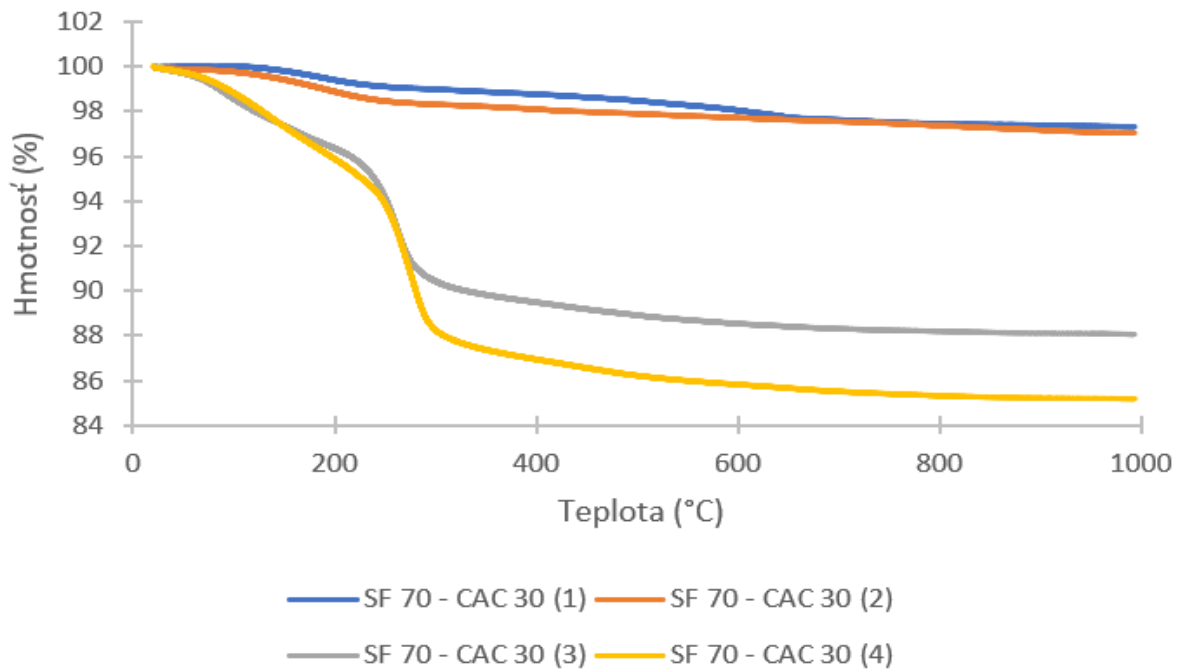
Obrázok 48: Graf celkového hydratačného tepla pre vzorky hydratované pri 40 °C

Pri hydratácii pri 40 °C je prvý pík na úrovni 110 °C, ktorý by mohol prislúchať AH_3 gélu. V grafe derivácie hmotnosti je najväčší pík pri teplote 278 °C, ktorý zodpovedá stabilnému

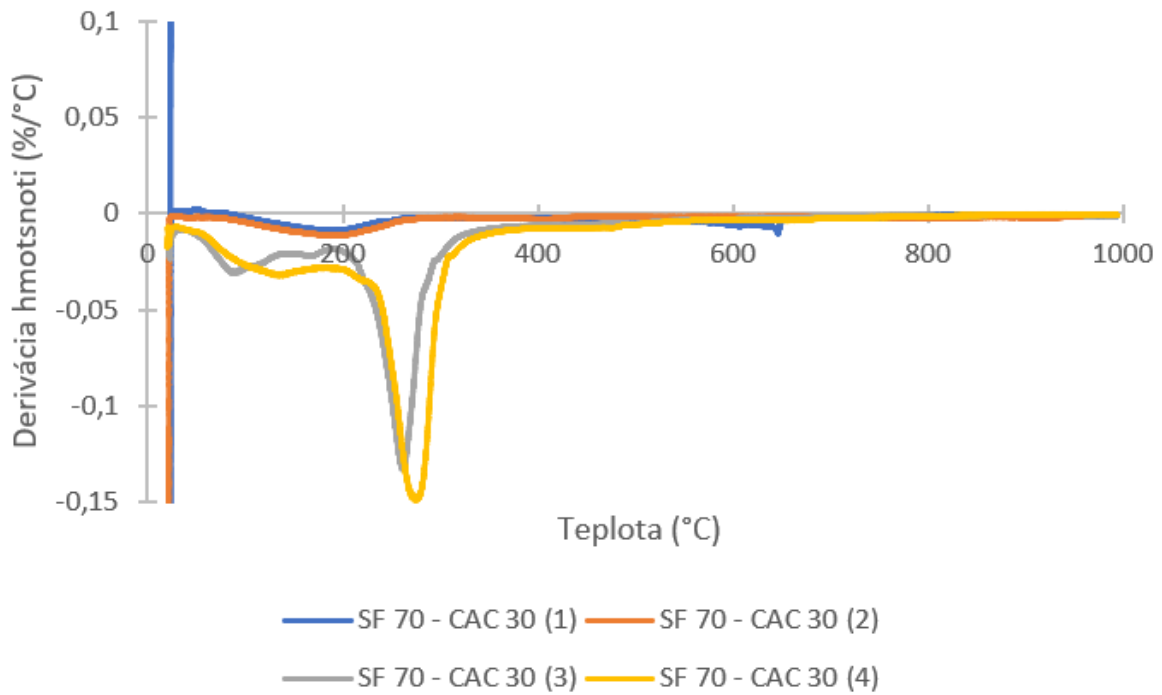
hydratačnému produktu C_3AH_6 . Menší pík je aj na úrovni 485 °C, čo potvrdzuje obsah hydrogranátu. Celkový pokles hmotnosti po 4 dňoch hydratácie je na úrovni 15 %. Pík pri teplote 640 °C zodpovedá nečistotám z mikrosiliky, ktoré neboli odstránené pri príprave vzorky. Porovnanie čistej mikrosiliky pred premytím a po premytí sa nachádza v prílohe na obrázku č.62 a č.63.



Obrázok 49: Graf závislosti tepelného toku na teplote, vzorky hydratované pri 40 °C

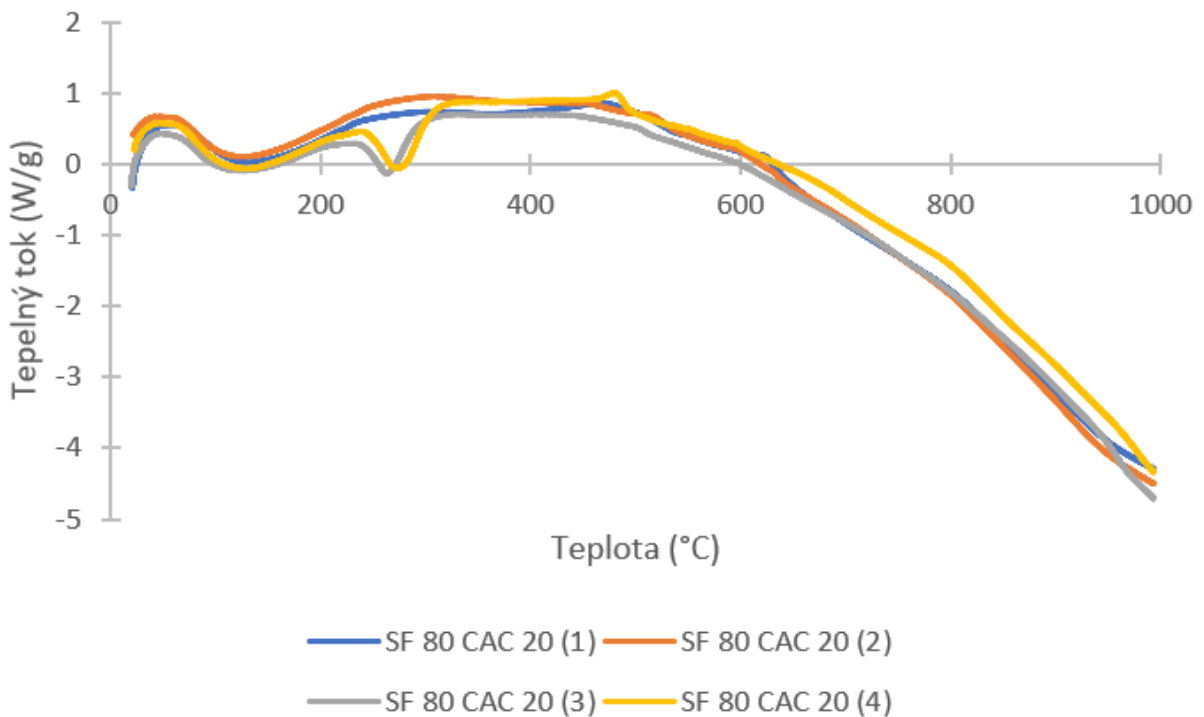


Obrázok 50: Graf závislosti poklesu hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 40 °C

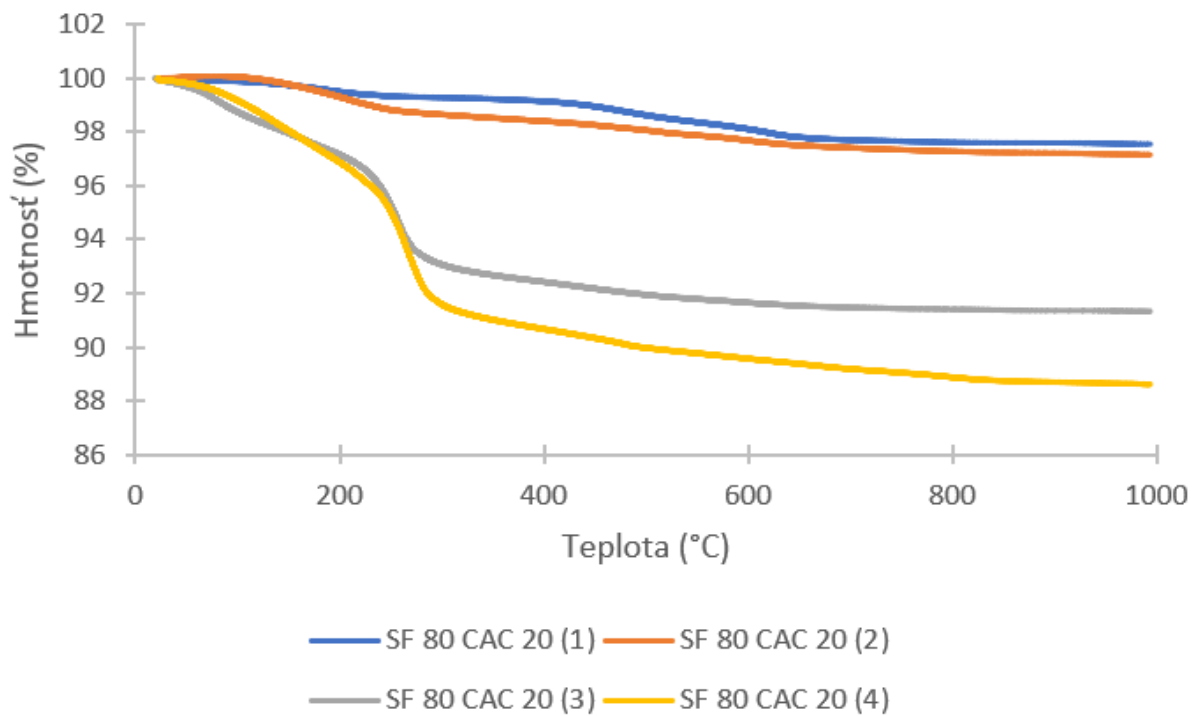


Obrázok 51: Graf závislosti derivácie hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 40 °C

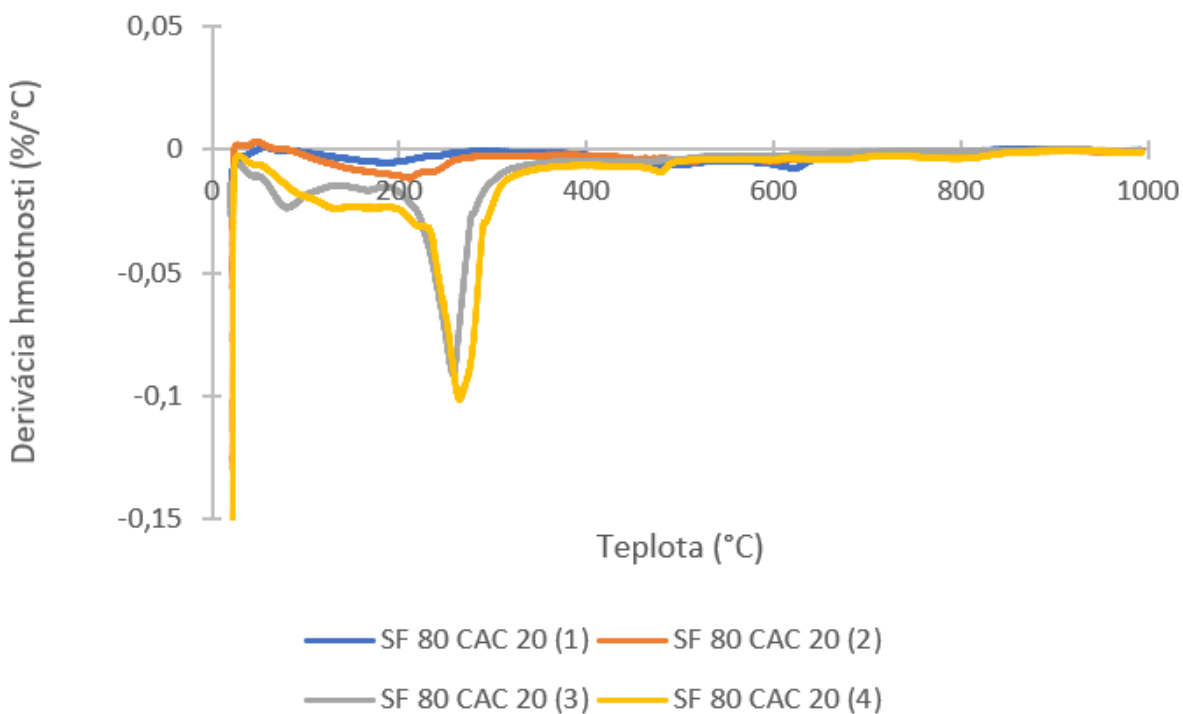
Z výsledkov nameraných pre vzorku 80 % mikrosiliky a 20 % CAC hydratovanej pri 40 °C je vidieť pokles hmotnosti a píky v grafe derivácie hmotnosti v rozmedzí od 100 °C do 320 °C. V tomto rozmedzí sa nachádzajú aj všetky hydratačné produkty zistené pri XRD analýze. S určitosťou by sme mohli priradiť pík na úrovni 270 °C C_3AH_6 , ktorého prítomnosť je potvrdená aj menším (minor) píkom pri teplote 486 °C. Celkový pokles hmotnosti je na úrovni 11,5 %.



Obrázok 52: Graf závislosti tepelného toku na teplote, vzorky hydratované pri 40 °C

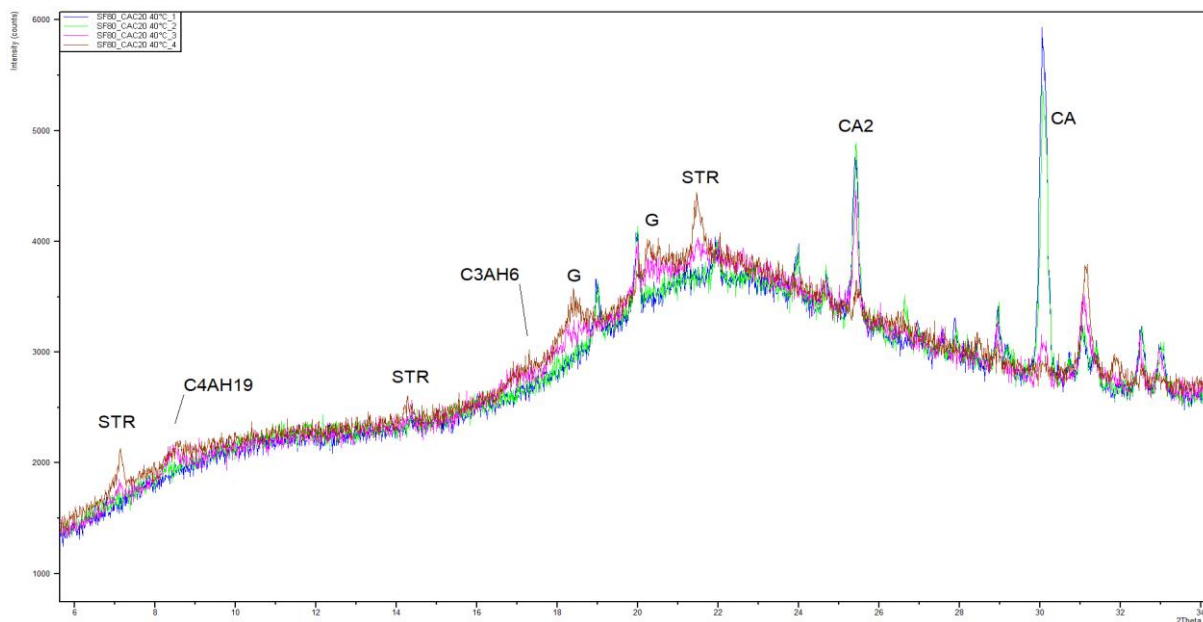


Obrázok 53: Graf závislosti poklesu hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 40 °C



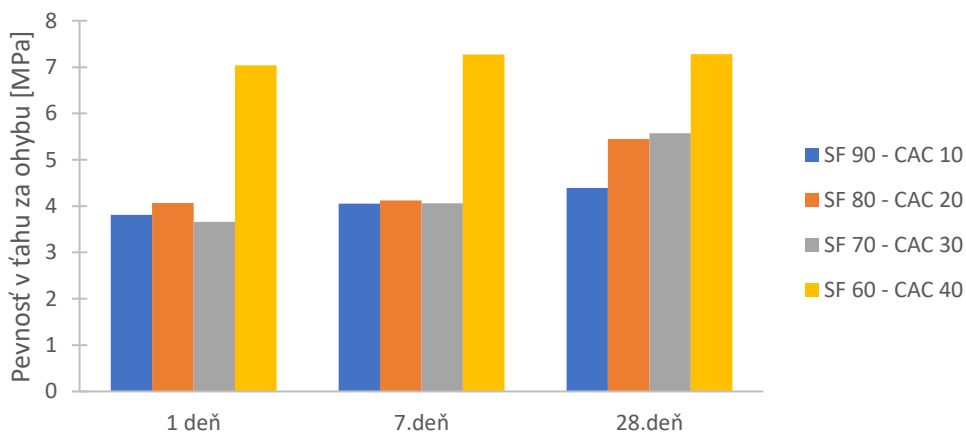
Obrázok 54: Graf závislosti derivácie hmotnosti na teplote, vzorky hydratované pri 40 °C

Pri hydratácii pri 40 °C opäť došlo k vyčerpaniu CA a CA₂. Zvýšená teplota ale spôsobila aj vyššiu rýchlosť reakcie a k poklesu množstva týchto fáz došlo najneskôr po 19 hodinách. Rovnako ako pri predchádzajúcej vzorke, boli pozorované tiež menšie množstvá strätlingitu, gibbsitu a C₄AH₁₉. Došlo k vzniku metastabilného C₄AH₁₉ v malých množstvách, ale jeho tvorba je relatívne nepodstatná v porovnaní s inými hydrátmi. Menšie množstvo hydrogranátu (C₃AH₆) nasvedčujú tomu, že mohlo dôjsť k čiastočnej konverzii.



Obrázok 55: XRD spektrum pre vzorku hydratovanú pri 40 °C

Podobne ako v predchádzajúcom prípade nebolo možné zmerať hodnoty pevnosti v tlaku pre vzorky hydratované pri 40 °C. Pri vzorke s obsahom mikrosiliky 60 % sú po dobu 28 dní namerané takmer rovnaké hodnoty s rozdielom iba 3 %. Pri vzorke s obsahom 90 % mikrosiliky je rozdiel v rovnakom sledovanom období 14 %. Nárast nastal hlavne medzi 7. a 28. dňom pri vzorkách s obsahom mikrosiliky 70 % a 80 % a to 32 %, respektíve 37 %. Nižšie pevnosti v porovnaní s ostatnými vzorkami hydratovanými pri nižších teplotách mohli byť spôsobené konverziou hydratačných produktov. Konverzia výrazne zvyšuje pórovitosť produktov hydratácie CAC, pretože dôjde k zmene hustoty hydratačných produktov. V dôsledku toho dôjde k zníženiu pevnosti spôsobenej vznikom mikrotrhlín. [74]

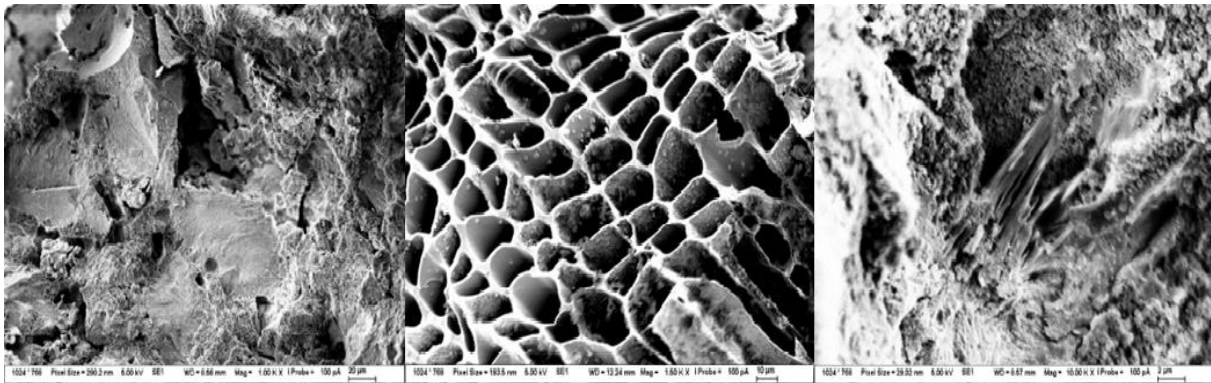


Obrázok 56: Graf závislosti pevnosti v ťahu za ohybu na čase, vzorky hydratované pri 40 °C

3.6 SEM

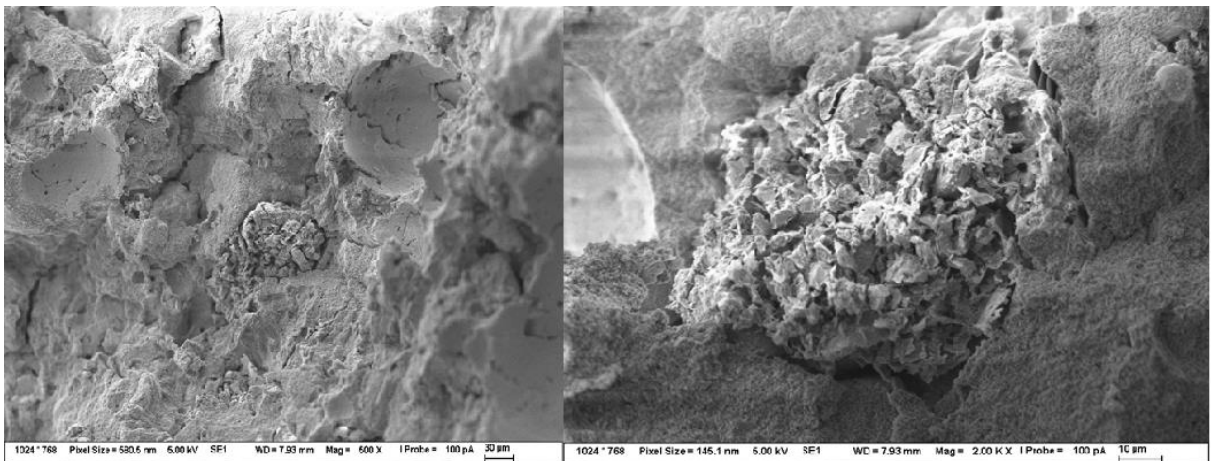
V tejto časti sú odprezentované snímky z elektrónového mikroskopu vzoriek hydratovaných pri 40 °C po 28 dňoch. Vzorky boli vybraté, pretože bola najväčšia pravdepodobnosť nájdenia hydratačných produktov.

Na obrázku č.58a je vidieť vysokú pórovitosť pripraveného materiálu. Toto ale mohlo byť spôsobené pri príprave vzorky, keďže mohlo dôjsť k „vytrhnutiu“ hydratačných produktov, ktoré po sebe zanechali póry vo vzorke. Takisto boli nájdené aj zvyšky uhlíka (koxu) (Obr.58b), ktorý sa používa pri výrobe mikrosiliky. Na obrázku č.58c je vidieť tenký doštičkovitý hydratačný produkt. Podobnú štruktúru pozoroval aj Feng [75] a mala by prislúchať finálnemu produktu hydratácie strätlingitu (C_2ASH_8).



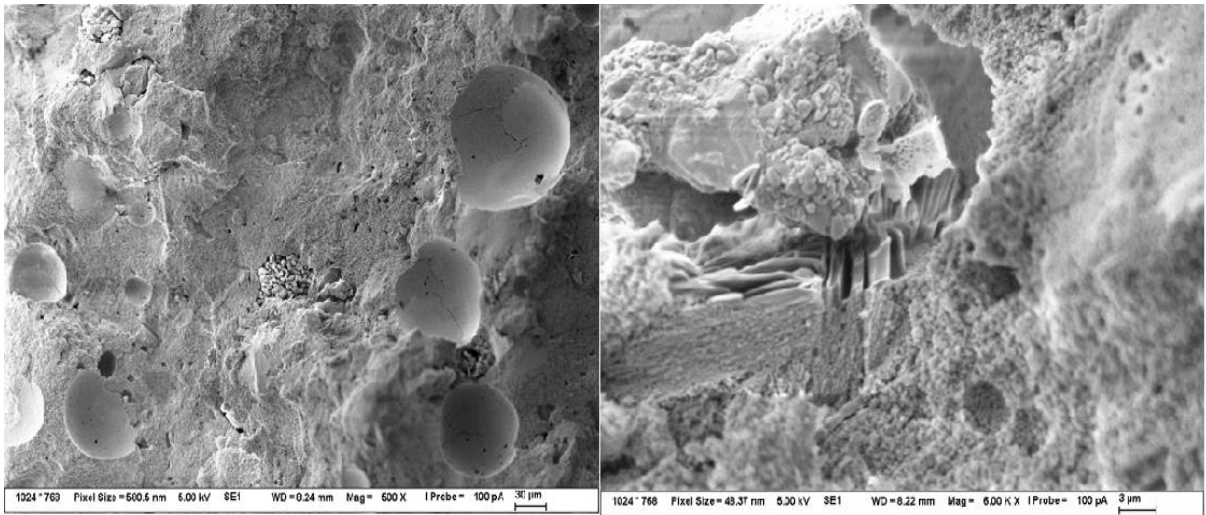
Obrázok 57: SF 60-CAC 40, hydratácia pri 40 °C

Na obrázku č.59 je v porovnaní s predchádzajúcou snímkou vidieť menšia pórovitosť materiálu. Bol pozorovaný aj zhluk kryštálov $Al(OH)_3$. [76] Veľkosť zrna na obrázku je približne 100 µm.



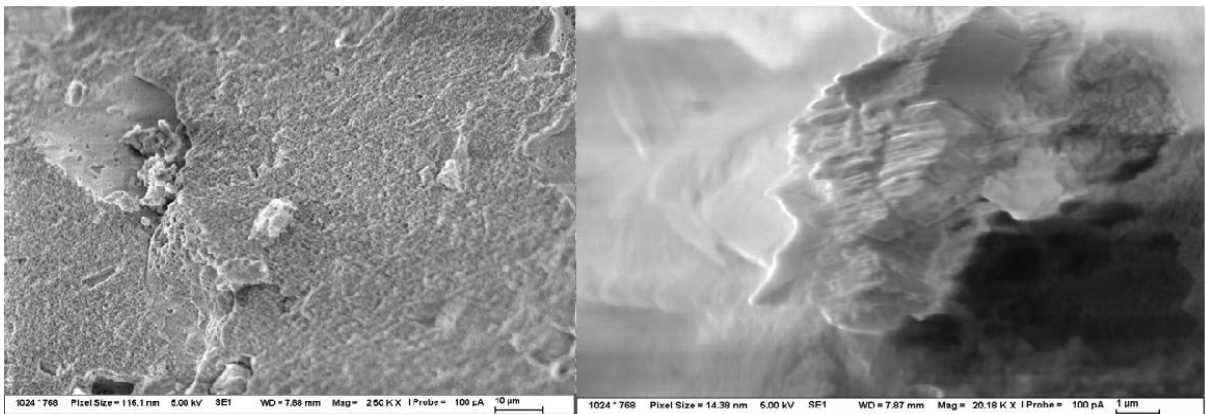
Obrázok 58: SF 70-CAC 30, hydratácia pri 40°C

Bolo pozorované, že so znižujúcim sa obsahom mikrosiliky klesal aj počet vykryštalizovaných hydratačných produktov. Na obrázku 60b je viditeľná plátovitá štruktúra strätlingitu s veľkosťou jednotlivých lamiel približne 10µm. [75]



Obrázok 59: SF 80-CAC 20, hydratácia pri 40°C

Na obrázku č.61 je vidieť vzorku s obsahom 90 % mikrosiliky a 10 % hlinitanového cementu. Takmer celá teda pozostáva s amorfnej mikrosiliky s občasným výskytom hydratačných produktov. Litwinek [77], ktorá študovala mikroštruktúru C_3AH_6 pozorovala kryštály s podobným charakterom ako na obrázku č.61b. Jedná sa teda o stabilný kubický hydratačný produkt C_3AH_6 s veľkosťou približne 10 μm.



Obrázok 60: SF 90-CAC 10, hydratácia pri 40 °C

ZÁVER

Cieľom diplomovej práce bolo zistiť vplyv kremičitého úletu na hydratáciu hlinitanového cementu a následný popis hydratačných produktov pomocou dostupných analytických metód.

V rámci experimentálnej časti bolo pripravených veľké množstvo vzoriek s cieľom zistiť optimálne zloženie a zabezpečiť to, aby bolo možné pripraviť vzorky, ktorých správanie sa nebude meniť. Hneď sa úvod sa vyskytol problém, kedy síce bolo možné pripraviť vzorky, ale ich spracovateľnosť bola veľmi zlá a nebolo ich možné použiť pre ďalšiu analýzu.

Pri kalorimetrickej analýze sa podarilo dosiahnuť, že došlo v rozdelení prvého procesu hydratácie na dva samostatné deje. Do teploty 25 °C bolo na kalorimetrických meraniach pozorované, že po dosiahnutí prvého hydratačného píku vznikalo takmer rovnaké množstvo hydratačného tepla, nezávisle na obsahu cementu a hydratačných produktoch, ktoré vznikali. Zaujímavosťou je, že pri teplote 25 °C vznikal ako hydratačný produkt CAH_{10} , ktorý vzniká ako majoritný do 20 °C a pri vyšších teplotách je jeho výskyt sporadický. Pri teplotách 25 °C a 40 °C došlo takisto k vzniku strätlingitu, ktorý sa vzniká iba pri reakciách mikrosiliky a hlinitanového cementu. Pri 40 °C bol takisto pozorovaný aj vznik stabilného kubického hydrátu C_3AH_6 . Podobné závery dosiahli aj iní výskumníci, ktorý sa zaoberali touto problematikou [31] [32] [37]. Pri zvýšení množstva hlinitanového cementu, dochádzalo prevažne iba k zmenám spojeným s časom vzniku hydratačných produktov.

Z analýz TG-DTA je vidieť, že hydratačné produkty sa formujú už v prvom hydratačnom píku, ale ich presné zloženie nebolo možné zistiť, pretože sa v tomto čase nachádzalo ešte v amorfnej forme a vo veľmi malom množstve. Do teploty 20 °C vznikal ako majoritný produkt CAH_{10} . Zvýšenie teploty o 5 °C spôsobilo vznik nových hydratačných produktov ako strätlingit a C_4AH_{19} . Pri 40 °C už vznikal aj stabilný hydrát C_3AH_6 a nedochádzalo k vzniku CAH_{10} . Každá vzorka obsahovala aj isté množstvo gibbsitu, ktorý je väčšinou spojený s hydratáciou CA_2 . Gibbsit sa vo vzorke vyskytoval už po dosiahnutí prvého píku. Zaujímavosťou je, že pri každej vzorke nezávisle na teplote došlo k vyčerpaniu CA už po pár dňoch hydratácie. Pri zvýšení teploty nad 25 °C dochádzalo k vyčerpaniu CA_2 . Analýza hydratačných produktov pomocou elektrónovej mikroskopie poskytla podobné závery ako predchádzajúce analýzy.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] ČSN EN 14647 *Hlinitanový cement – Složení, specifikace a kritéria shody*. Praha: Český normalizační institut, 2006.
- [2] SECAR [online]. [cit. 2023-02-02]. Dostupné z: <https://www.imerys.com/product-ranges/secar>
- [3] TORRÉNS-MARTÍN, David, Lucia FERNÁNDEZ-CARRASCO a Sagrario MARTÍNEZ-RAMÍREZ. Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy. *Cement and Concrete Research* [online]. 2013, 47, 43-50 [cit. 2023-01-30]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2013.01.015
- [4] *What is calcium-aluminate cement?* [online]. [cit. 2023-01-30]. Dostupné z: <https://www.concrete.org/tools/frequentlyaskedquestions.aspx?faqid=860>
- [5] *Hlinitanový beton*. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2023-01-30]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Hlinitanov%C3%BD_beton
- [6] VAVŘÍN, F. *Maltoviny*. 2. vyd. PRAHA: SNTL, 1982.
- [7] Product data sheet Secar 51 [online]. [cit. 2023-03-22]. Dostupné z: <http://www.isolusa.pt/site/wp-content/uploads/2014/10/FT-Secar51.pdf>
- [8] Product data sheet Secar 71 [online]. [cit. 2023-03-22]. Dostupné z: <https://baumarket.gr/wp-content/uploads/2018/02/Secar71.pdf>
- [9] MÁŠILKO, JIŘÍ. *SYNTEZA VYSOKOPEVNOSTNÍCH KOMPOZITŮ NA BÁZI ANORGANICKÉHO CEMENTU A POLYMERU*. Brno, 2012. DOKTORSKÁ PRÁCE. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [10] *Advanced concrete technology*. Amsterdam: Elsevier, 2003. ISBN 07-506-5103-2.
- [11] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [12] SCRIVENER, Karen, Jean-Louis CABIRON a Roger LETOURNEUX. High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 1999, 29(8), 1215-1223 [cit. 2023-02-02]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(99)00103-9
- [13] POLLMANN, Herbert. *1. Calcium Aluminate Cements - Raw Materials, Differences, Hydration and Properties*. De Gruyter, 2012, 1-82. ISBN 9781501508356. Dostupné z: doi:10.1515/9781501508356-003
- [14] HERMANSSON, Leif. A Review of Nanostructured Ca-aluminate Based Biomaterials within Odontology and Orthopedics. *Journal of the Korean Ceramic Society* [online].

- 2018, 55(2), 95-107 [cit. 2023-01-31]. ISSN 1229-7801. Dostupné z: doi:10.4191/kcers.2018.55.2.01
- [15] KOGEL, Jessica E. *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*. 7th edition. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colo, 2006. ISBN 978-087-3352-338.
- [16] ŠOUKAL, F. *Úloha povrchově aktivních systémů v přípravě cementových hydratovaných materiálů.: disertační práce.* Brno, 2007. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [17] ŠÁDKOVÁ, Bc. Kateřina. *Aplikace druhotného materiálu při návrhu nízkocementového pojiva pro tepelně odolné kompozity*. Praha, 2022. Diplomová práce. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE.
- [18] GOERGENS, J. a F. GOETZ-NEUNHOEFFER. Temperature-dependent late hydration of calcium aluminate cement in a mix with calcite – Potential of G-factor quantification combined with GEMS-predicted phase content. *Cement* [online]. 2021, 5 [cit. 2023-01-31]. ISSN 26665492. Dostupné z: doi:10.1016/j.cement.2021.100011
- [19] OPRAVIL, T. Hydratační procesy portlandského, hlinitanového a strontnatého cementu a cementy s průmyslovými pucolány. *Brno, 2018. HABILITAČNÍ PRÁCE*. Vysoké učení technické v Brně.
- [20] LOTHENBACH, Barbara, Laure PELLETIER-CHAIGNAT a Frank WINNEFELD. Stability in the system CaO–Al₂O₃–H₂O. *Cement and Concrete Research* [online]. 2012, 42(12), 1621-1634 [cit. 2023-02-01]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2012.09.002
- [21] ROVNANÍKOVÁ, Pavla, Patrik BAYER a Vítěk LUBOMÍR. Hlinitanový cement jako pojivo konstrukčního betonu - stav betonu z konstrukce mostu po padesáti letech. *Beton TKS* [online]. [cit. 2023-02-01]. ISSN 1213- 3116.
- [22] SON, H.M., Solmoi PARK, H.Y. KIM, J.H. SEO a H.K. LEE. Effect of CaSO₄ on hydration and phase conversion of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials* [online]. 2019, 224, 40-47 [cit. 2023-02-01]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.07.004
- [23] GOSSELIN, Christophe, Emmanuel GALLUCCI a Karen SCRIVENER. Influence of self heating and Li₂SO₄ addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research* [online]. 2010, 40(10), 1555-1570 [cit. 2023-03-29]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2010.06.012
- [24] *What is Silica Fume?* [online]. In: . 2014 [cit. 2023-02-02]. Dostupné z: <https://www.silicafume.org/general-silicafume.html>
- [25] PŘÍRUČKA TECHNOLOGA BETON [online]. Českomoravský cement [cit. 2023-02-02]. Dostupné z:

https://www.betonuniversity.cz/uploads/sources/publikace/dd005446dfc8af01490e11d6a4f2c0df43bb981a_uploaded_prirucka-technologa-beton.pdf

- [26] SNELLINGS, R., G. MERTENS a J. ELSEN. Supplementary Cementitious Materials. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* [online]. 2012, 74(1), 211-278 [cit. 2023-02-03]. ISSN 1529-6466. Dostupné z: doi:10.2138/rmg.2012.74.6
- [27] Suppliers of Silica Fume. In: *Cementitious-solutions* [online]. [cit. 2023-02-03]. Dostupné z: https://www.cementitious-solutions.com/silica_fume.html
- [28] NOVOTNÝ, Radoslav. TEPELNĚ IZOLAČNÍ LITÉ ŽÁROVZDORNÉ MATERIÁLY. Brno, 2016. DIZERTAČNÍ PRÁCE. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [29] ZAPATA, John, Henry COLORADO a Maryory GOMEZ. Effect of high temperature and additions of silica on the microstructure and properties of calcium aluminate cement pastes. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* [online]. 2020, 9(6), 323-349 [cit. 2023-02-03]. ISSN 2165-0373. Dostupné z: doi:10.1080/21650373.2020.1737593
- [30] AİTCİN, Pierre-Claude. Vysokohodnotný beton. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [31] MAJUMDAR, A.J. a B. SINGH. Properties of some blended high-alumina cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 1992, 22(6), 1101-1114 [cit. 2023-05-07]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(92)90040-3
- [32] DING, Jian, Yan FU a J.J. BEAUDOIN. Strätlingite formation in high alumina cement - silica fume systems: Significance of sodium ions. *Cement and Concrete Research* [online]. 1995, 25(6), 1311-1319 [cit. 2023-04-25]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(95)00124-U
- [33] HIDALGO LÓPEZ, Ana, José GARCÍA CALVO, Juan GARCÍA OLMO, Sabine PETIT a María ALONSO. Microstructural Evolution of Calcium Aluminate Cements Hydration with Silica Fume and Fly Ash Additions by Scanning Electron Microscopy, and Mid and Near-Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2008, 91(4), 1258-1265 [cit. 2023-05-07]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02283.x
- [34] RIVAS MERCURY, J.M., X. TURRILLAS, A.H. DE AZA a P. PENA. Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO₂ at temperatures below 90°C. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2006, 179(10), 2988-2997 [cit. 2023-05-07]. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2006.05.017
- [35] MOSTAFA, Nasser, Z.I. ZAKI a Omar ABD ELKADER. Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2012, 34(10), 1187-1193 [cit. 2023-05-01]. ISSN 09589465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.08.002

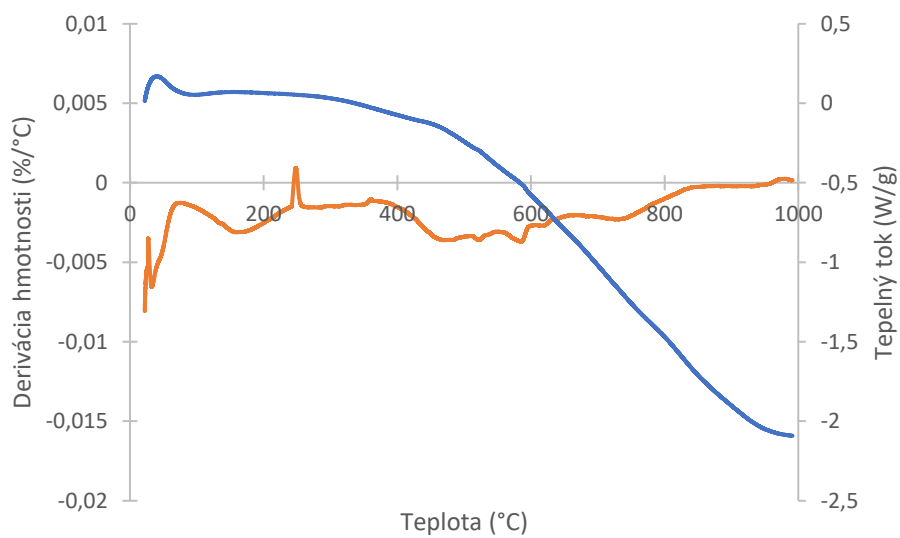
- [36] SON, H.M., S.M. PARK, J.G. JANG a H.K. LEE. Effect of *nano-silica on hydration and conversion of calcium aluminate cement*. Construction and Building Materials [online]. 2018, 169, 819-825 [cit. 2023-05-01]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.011
- [37] MIDGLEY, H.G. Quantitative determination of phases in high alumina cement clinkers by X-ray diffraction. Cement and Concrete Research [online]. 1976, 6(2), 217-223 [cit. 2023-05-01]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(76)90119-8
- [38] XI, Y., D.D. SIEMER a B.E. SCHEETZ. Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved *slag cement with added silica fume*. Cement and Concrete Research [online]. 1997, 27(1), 75-82 [cit. 2023-05-01]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(96)00196-2
- [39] VADÁSZ, Pavol, Dávid MEDVEĎ, Gabriel SUČIK, Beatrice PLEŠINGEROVÁ, Ľuboš POPOVIČ, Ľuboš ĎURÍK a Ľudovít PARILÁK. Corrosion of high alumina castables by CaO-Al₂O₃-(SiO₂-MgO) system slag [online]. 020022- [cit. 2023-04-19]. Dostupné z: doi:10.1063/1.5132741
- [40] Bezcementové žárobetony s vazbou sol gel, jejich výhody a nevýhody [online]. Praha: VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/35342613-Bezcementove-zarobeton-y-s-vazbou-sol-gel-jejich-vyhody-a-nevyhody.html>
- [41] BAYOUMI, Ibrahim, Emad EWAIS a Ahmed EL-AMIR. Rheology of refractory concrete: An article review. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio [online]. 2022, 61(5), 453-469 [cit. 2023-04-22]. ISSN 03663175. Dostupné z: doi:10.1016/j.bsecv.2021.03.003
- [42] KVANDE, Halvor. The Structure of Alumina Dissolved in Cryolite Melts. Essential Readings in Light Metals [online]. Cham: Springer International Publishing, 2016, 96-104 [cit. 2023-04-23]. ISBN 978-3-319-48155-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-48156-2_13
- [43] Fundamentals of Refractory Technology. The American Ceramic Society, 2006. ISBN 9781574981339.
- [44] SNELLINGS, Ruben, Jacek CHWAST, Özlem CIZER et al. Report of TC 238-SCM: hydration stoppage methods for phase assemblage studies of blended cements—results of a round robin test. Materials and Structures [online]. 2018, 51(4) [cit. 2023-02-27]. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-018-1237-5
- [45] MACIEL, Marcel, Gabriela SOARES, Roberto ROMANO a Maria CINCOTTO. Monitoring of Portland cement chemical reaction and *quantification of the* hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry [online]. 2019, 136(3), 1269-1284 [cit. 2023-02-27]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-018-7734-5
- [46] KHALEF, Nawel, Osvaldo CAMPANELLA a Aziz BAKRI. Isothermal calorimetry: methods and applications in food and pharmaceutical fields. Current Opinion in Food

- Science [online]. 2016, 9, 70-76 [cit. 2023-02-15]. ISSN 22147993. Dostupné z: [doi:10.1016/j.cofs.2016.09.004](https://doi.org/10.1016/j.cofs.2016.09.004)
- [47] LINDEROTH, O., L. WADSÖ a D. JANSEN. Long-term cement hydration studies with isothermal calorimetry. *Cement and Concrete Research* [online]. 2021, 141 [cit. 2023-02-15]. ISSN 00088846. Dostupné z: [doi:10.1016/j.cemconres.2020.106344](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106344)
- [48] PICHLER, Ch. a R. LACKNER. Post-peak decelerating reaction of *Portland cement: Monitoring* by heat flow calorimetry, modelling by Elovich-Landsberg model and reaction-order model. *Construction and Building Materials* [online]. 2020, 231 [cit. 2023-02-15]. ISSN 09500618. Dostupné z: [doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117107](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117107)
- [49] Isothermal Microcalorimeters [online]. In: . [cit. 2023-02-15]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/products/microcalorimetry/isothermal-calorimetry/>
- [50] DUTROW, Barbara L. *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. In: *Geochemical Instrumentation and Analysis* [online]. [cit. 2023-02-15]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [51] *XRD Principle*. In: *Yale University, West campus materials characterization core* [online]. [cit. 2023-02-15]. Dostupné z: <https://ywcmatsci.yale.edu/principle-0>
- [52] Thermogravimetry Differential Thermal Analysis (TG/DTA) [online]. In: . [cit. 2023-03-29]. Dostupné z: <https://www.eag.com/techniques/phys-chem/thermogravimetry-differential-thermal-analysis-tg-dta/>
- [53] *Principle of Thermogravimetry (TG)* [online]. [cit. 2023-03-29]. Dostupné z: <https://www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/analytical-systems/thermal-analysis/basics/tg.html>
- [54] CARDOSO, Fábio, Murilo INNOCENTINI, Mario AKIYOSHI a Victor PANDOLFELLI. Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2004, 24(7), 2073-2078 [cit. 2023-05-01]. ISSN 09552219. Dostupné z: [doi:10.1016/S0955-2219\(03\)00371-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00371-6)
- [55] FRYDA, H., K.L. SCRIEVNER a G. CHANVILLARD. *Relevance of laboratory tests to field applications of calcium aluminate cement concretes*. Londýn: IOM Communications, 2001.
- [56] Флейшер, Ганна, Володимир Токарчук a Валентин Свідерський. *The effect of nitrogen-containing organic admixtures on the chemical processes of cement hardening*. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* [online]. 2016, 1(679), 46-54 [cit. 2023-05-01]. ISSN 1729-4061. Dostupné z: [doi:10.15587/1729-4061.2016.59505](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.59505)
- [57] *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Oxford: Elsevier, 2004. ISBN 978-0750662567.
- [58] COLLIER, Nick C. *TRANSITION AND DECOMPOSITION TEMPERATURES OF CEMENT PHASES - A COLLECTION OF THERMAL ANALYSIS DATA*. *Ceramics*

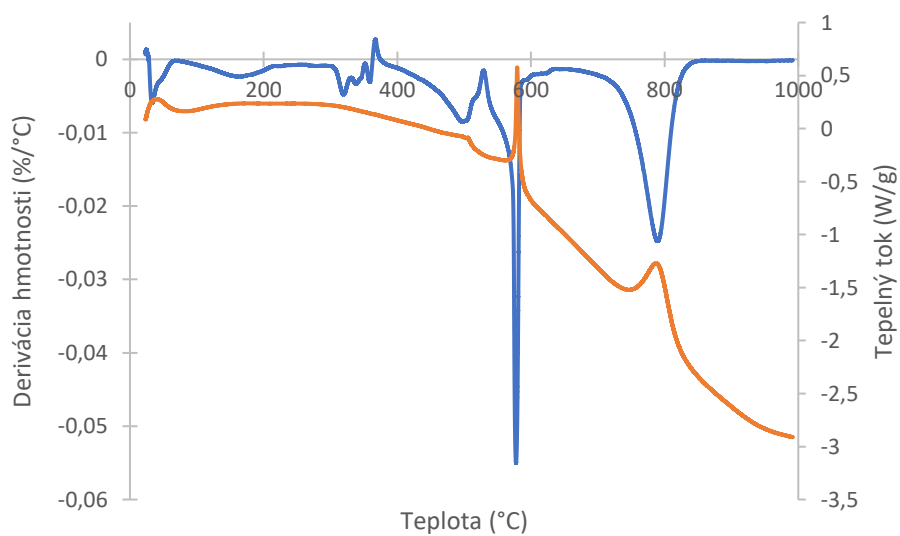
- *Silikaty* [online]. 338-343 [cit. 2023-05-01]. ISSN 1804-5847. Dostupné z: doi:10.13168/cs.2016.0050
- [59] *Scanning Electron Microscope*. In: Radiological and Environmental Management [online]. [cit. 2023-02-18]. Dostupné z: <https://www.purdue.edu/ehrs/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html>
- [60] *Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací* [online]. In: . [cit. 2023-02-18]. Dostupné z: http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html
- [61] *ŠAFÁŘOVÁ, Klára. SKENOVACÍ (RASTROVACÍ) ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE* [online]. In: . [cit. 2023-02-18]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf
- [62] *ŠALAMÚNOVÁ, Petra a Jitka KOPECKÁ. Elektronová mikroskopie* [online]. In: . [cit. 2023-02-18]. Dostupné z: https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0086~c_WNNzIwtAQA.pdf?redirected
- [63] *KOPÁČIK, Bc. Jan. Vliv tavidla na růst intermetalických vrstev v pájeném spoji*. Praha, 2022. Diplomová práce. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. Vedoucí práce Ing. Petr Veselý, Ph.D.
- [64] *Testing cement for quality and reliability* [online]. 2018 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://www.globalcement.com/magazine/articles/1055-testing-cement-for-quality-and-reliability>
- [65] *BASIC PRINCIPLES OF PARTICLE SIZE ANALYSIS* [online]. 2011 [cit. 2023-02-18]. Dostupné z: <https://www.atascientific.com.au/basic-principles-of-particle-size-analysis/>
- [66] *HELOS* [online]. [cit. 2023-02-18]. Dostupné z: <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/laser-diffraction/helos/>
- [67] *PACEWSKA, Barbara, Mariola NOWACKA, Marius ALEKNEVIČIUS a Valentin ANTONOVIČ. Early Hydration of Calcium Aluminate Cement Blended with Spent FCC Catalyst at Two Temperatures. Procedia Engineering* [online]. 2013, 57, 844-850 [cit. 2023-05-01]. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2013.04.107
- [68] *INFLUENCE OF CURING TEMPERATURE ON THE PHYSICO-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT WITH AIR-COOLED SLAG OR WATER-COOLED SLAG* [online]. 2004 [cit. 2023-04-26]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/285735402_Influence_of_curing_temperature_on_the_physicomechanical_characteristics_of_calcium_aluminate_cement_with_air-cooled_slag_or_water-cooled_slag
- [69] *PACEWSKA, Barbara a Mariola NOWACKA. Studies of conversion progress of calcium aluminate cement hydrates by thermal analysis method. Journal of Thermal Analysis and*

- Calorimetry [online]. 2014, 117(2), 653-660 [cit. 2023-04-26]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-014-3804-5
- [70] TAYLOR, Harry F. W. Cement chemistry. 2nd ed. London: Telford, 1997. ISBN 07-277-2592-0.
- [71] HIDALGO, Ana, J. GARCÍA, Ma. ALONSO, L. FERNÁNDEZ a Carmen ANDRADE. Microstructure development in mixes of calcium aluminate cement with silica fume or fly ash. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2009, 96(2), 335-345 [cit. 2023-05-01]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-007-8439-3
- [72] SANTACRUZ, Isabel, Ángeles TORRE, Gema ÁLVAREZ-PINAZO, Aurelio CABEZA, Ana CUESTA, Jesús SANZ a Miguel ARANDA. Structure of stratlingite and *effect of hydration methodology* on microstructure. *Advances in Cement Research* [online]. 2016, 28(1), 13-22 [cit. 2023-04-25]. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/adcr.14.00104
- [73] KIRCA, Önder, İ. ÖZGÜR YAMAN a Mustafa TOKYAY. Compressive strength development of calcium aluminate cement–GGBFS blends. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2013, 35(1), 163-170 [cit. 2023-05-04]. ISSN 09589465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.08.016
- [74] SHIRANI, S., A. CUESTA, A.G. DE LA TORRE, A. DIAZ, P. TRTIK, M. HOLLER a M.A.G. ARANDA. Calcium aluminate cement conversion analysed by ptychographic nanotomography. *Cement and Concrete Research* [online]. 2020, 137 [cit. 2023-05-04]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2020.106201
- [75] STRÄTLINGITE AND CALCIUM HEMICARBOALUMINATE HYDRATE IN BELITE-CALCIUM SULPHOALUMINATE CEMENT [online]. 2014, 2014, 6 [cit. 2023-05-05]. Dostupné z: https://www.ceramics-silikaty.cz/2014/pdf/2014_04_269.pdf
- [76] SOUZA, A.D.V., L.L. SOUSA, L. FERNANDES, P.H.L. CARDOSO a Rafael SALOMÃO. *Al₂O₃–Al(OH)₃-Based castable* porous structures. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2015, 35(6), 1943-1954 [cit. 2023-05-05]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.01.003
- [77] LITWINEK, Ewa a Dominika MADEJ. Structure, microstructure and thermal stability characterizations of C₃AH₆ synthesized from different precursors through hydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2020, 139(3), 1693-1706 [cit. 2023-05-05]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-019-08656-0

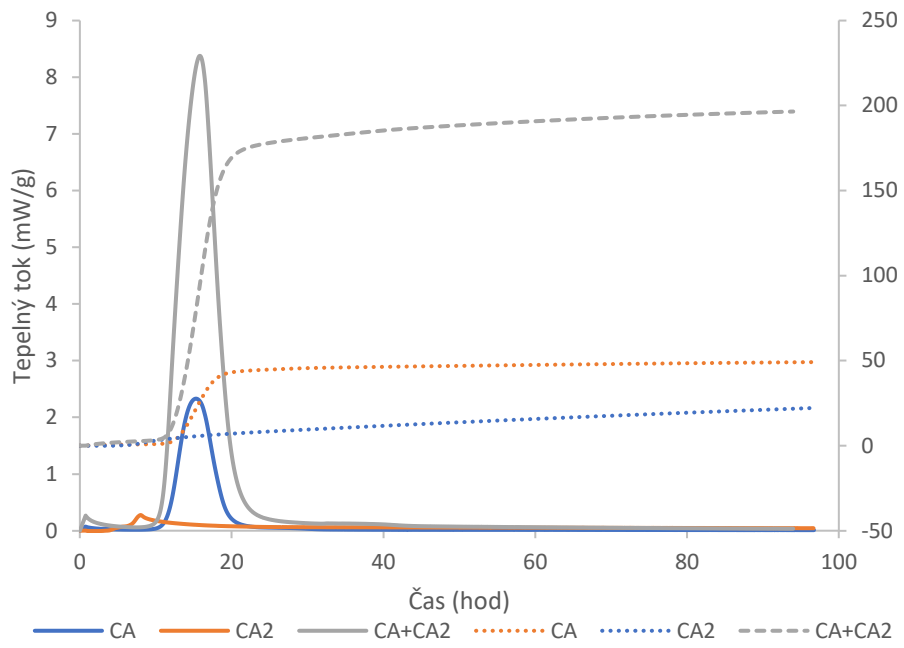
PRÍLOHY



Obrázok 61: DT-TGA krivka premytej mikrosiliky



Obrázok 62: DT-TGA krivka nepremytej mikrosiliky



Obrázok 63: Kalorimetrická krivka hydratácie čistých fáz pri 25 °C