



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

Termodynamická stabilita ettringitu

The thermodynamic stability of ettringite

DISERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Radek Magrla

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

BRNO 2020

Licenční smlouva

poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Radek Magrla

Bytem: Jižní 1972, Hranice 753 01

Narozen/a (datum a místo): 27.7.1988, Hranice

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta stavební

se sídlem Veveří 331/95, Brno 602 00

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

prof. Ing. ROSTISLAV DROCHYTKA, CSc., MBA

(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1

Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

disertační práce

diplomová práce

- bakalářská práce
- jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

.....

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Gelový infuzní clonový systém pro dodatečnou hydroizolaci různých druhů zdiva s využitím druhotných surovin

Vedoucí/školitel VŠKP: Prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

Ústav: Technologie stavebních hmot a dílců

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v*:

- tištěné formě – počet exemplářů6.....
- elektronické formě – počet exemplářů1.....

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.

3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.

4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

* hodící se zaškrtněte

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

- Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
- Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
- Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ihned po uzavření této smlouvy
 - 1 rok po uzavření této smlouvy
 - 3 roky po uzavření této smlouvy
 - 5 let po uzavření této smlouvy
 - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
- Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.

2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt

Předkládaná dizertační práce nabízí v teoretické části shrnutí dosavadních poznatků o portlandském cementu a o technologii jeho výroby. Dále informace o Fluidním popílku, AFt a AFm fázích a o shrnutí dosavadního stavu poznání termodynamické stability ettringitu. Praktická část je pak zaměřena na přípravu ettringitu na bázi yeelimitového slínku, studium vlivu prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu a přípravu ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého.

Abstract

The theoretical part of this doctoral thesis summarizes the current knowledge of portland cement and its manufacturing technology, information of FBC ash, Aft phases, AFm phases and the current knowledge of thermodynamic stability of ettringite. The practical part of the doctoral thesis focuses on manufacturing of ettringite based on yeelimit clinker, studying the influence of environment on thermodynamic stability of ettringite and manufacturing of ettringite by direct addition of calcium hydroxide and aluminum sulfate.

Klíčová slova

Portlandský cement, portlandský slínek, slínkové minerály, yeelimit, ettringit, fluidní popílek, Aft fáze, AFm fáze, thaumasit, yeelimitový slínek, termodynamická stabilita.

Keywords

Portland cement, portland clinker, clinker minerals, yeelimit, ettringite, FBC ash, Aft phases, AFm phases, thaumasite, yeelimit clinker, thermodynamic stability.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

MAGRLA, Radek. *Termodynamická stabilita ettringitu* Brno, 2020. 184.. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem disertační práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne

.....

Ing. Radek Magrla

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval zejména paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc., za odborné a pedagogické vedení, dále pak Ing. Dominiku Gazdičovi, Ph.D., Ing. Karlu Dvořákovi, Ph.D., všem zaměstnancům z ÚTHD FAST VUT Brno, kteří mi v průběhu diplomové práce pomáhali.

OBSAH:

ÚVOD	13
TEORETICKÁ ČÁST	14
1 CEMENT	15
1.1 Portlandský cement	15
1.2 Historie cementu.....	15
1.2.1 Ve světě.....	15
1.2.2 V českých zemích	16
1.3 Mineralogické složení slínku.....	17
1.3.1 Trikalciumpilikát - Alit - C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$)	17
1.3.2 Dikalciumpilikát - Belit – C_2S ($2CaO SiO_2$).....	18
1.3.3 Trikalciumaluminát – C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$).....	19
1.3.4 Tetraalkaliumaluminátferit - Brownmillerit (celit) – C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) ...	20
1.3.5 Skelná fáze	20
1.3.6 Vedlejší složky	20
1.4 Suroviny pro výrobu portlandského cementu	22
1.4.1 Základní suroviny.....	22
1.4.2 Korekční suroviny	23
1.4.3 Zušlechťující přísady.....	23
1.5 Technologie výroby portlandského cementu	24
1.5.1 Suchá technologie výroby cementu	25
1.5.1.1 Těžba surovin	25
1.5.1.2 Úprava surovin.....	25
1.5.1.3 Výpal slínku	26
1.5.1.4 Mletí cementu	27
1.5.1.5 Expedice cementu	28
1.6 Hydratace cementu	28

1.6.1	Le Chatelierova krystalizační teorie	28
1.6.2	Michaelisova koloidní teorie	29
1.6.3	Současná teorie mechanismu hydratace	29
1.6.4	Stádia hydratace	29
1.6.5	Hydratace slínekových minerálů	30
2	FLUIDNÍ POPÍLEK	32
2.1	Fluidní spalování	32
2.2	Vlastnosti fluidního popílku	32
2.3	Hydratační proces fluidních popílků.....	33
3	AFT A AFM FÁZE	35
3.1	Yeelimit.....	35
3.2	Ettringit	36
3.3	Syntéza ettringitu z yeelimitu	38
4	TERMODYNAMICKÁ STABILITA ETTRINGITU – SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ	39
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	43
	CÍLE PRÁCE.....	44
1	METODIKA PRÁCE	45
1.1	Příprava ettringitu na bázi yeelimitového slínku	45
1.1.1	Příprava yeelimitu	45
1.1.2	Příprava ettringitu.....	46
1.1.3	Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu.....	46
1.1.4	Termodynamická stabilita ettringitu v prostředí C-S-H fází.....	46
1.2	Příprava ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého	47
2	POSTUP PRACÍ.....	48
2.1	Příprava ettringitu na bázi yeelimitového slínku	48

2.1.1 Příprava yeelimitu	48
2.1.2 Příprava ettringitu.....	49
2.1.3 Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu.....	50
2.1.4 Termodynamická stabilita ettringitu v prostředí C-S-H fází.....	50
2.2 Příprava ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého	51
3 POUŽITÉ SUROVINY A PŘÍSTROJE	53
3.1 Použité suroviny	53
3.2 Použité přístroje.....	53
4 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	55
4.1 Příprava ettringitu na bázi yeelimitového slínku	55
4.1.4 Příprava yeelimitu	55
4.1.4.1 <i>Návrh surovinových směsí</i>	55
4.1.4.2 <i>Výpal vzorku K1</i>	55
4.1.4.1 <i>Výpal vzorku K2</i>	61
4.1.4.3 <i>Hydratace yeelimitových slínek K1 a K2</i>	66
4.1.5 Příprava ettringitu.....	74
4.1.6 Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu.....	75
4.1.6.1 <i>RTG-difrakční analýza</i>	75
4.1.6.2 <i>Termická analýza</i>	94
4.1.7 Termodynamická stabilita ettringitu v prostředí C-S-H fází.....	134
4.1.7.1 <i>RTG-difrakční analýza</i>	134
4.1.7.2 <i>Termická analýza</i>	141
4.2 Příprava ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého	146
4.2.1 RTG-difrakční analýza	146
4.2.1 Elektronová rastrovací mikroskopie	150

4.2.2 Termodynamická stabilita adičně připraveného ettringitu v prostředí C-S-H fází .	155
4.2.2.1 RTG-difrakční analýza	155
4.2.2.2 Elektronová rastrovací mikroskopie	160
5 DISKUZE VÝSLEDKŮ	163
ZÁVĚR	167
POUŽITÉ ZDROJE	169
SEZNAM OBRÁZKŮ	175
SEZNAM TABULEK	183
SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	184

ÚVOD

Výroba portlandského cementu je nedílnou součástí průmyslu již zhruba 150 let. Cementářský průmysl prošel od té doby mnohými změnami. Vzrostla kvalita produkovaného cementu a technologie výroby se neustále vyvíjí. Portlandský cement jako takový je v dnešní době základním pilířem stavebnictví.

Průmyslově vyspělé země se dnes snaží respektovat životní prostředí a vynakládají mnoho úsilí a investic pro jeho ochranu.

S ochranou životního prostředí je také spojeno snižování emisí skleníkových plynů. V cementářském průmyslu je exhalace skleníkových plynů, především CO₂, dána tepelným rozkladem vápence. Při něm vznikají přibližně dvě třetiny celkových emisí. Zbývá třetina vzniká v důsledku spalování paliv.

Jednou z možností snižování emisí CO₂ je produkce vyššího množství směsných cementů, u kterých je určitý podíl slínku substituován vhodnou příměsí. Tato příměs by měla mít podobné vlastnosti, jako má portlandský slínek. Ekologicky i ekonomicky nejefektivnější je pro tento účel využít druhotné suroviny. Druhotnými surovinami jsou míněny vedlejší produkty průmyslové výroby. Mezi tyto produkty patří mimo jiné vysokopecní struska a popílků, které vznikly vysokoteplotním nebo fluidním spalováním uhlí. Na rozdíl od strusky a vysokoteplotních popílků, které jsou brány jako kvalitní druhotné suroviny, je na fluidní popílků nahlíženo s nedůvěrou, a to především kvůli jejich chemicko-mineralogickému složení.

Zejména s ohledem na potenciální dodatečnou transformaci primárně vzniklé Aft fáze, doprovázenou objemovými změnami a následnou degradací zatvrdlého cementového kamene, je tato práce zaměřena na studium podmínek syntetické přípravy a termodynamické stability Aft fází, především na ettringit.

TEORETICKÁ ČÁST

1 CEMENT

1.1 Portlandský cement

Portlandský cement patří mezi tzv. hydraulická pojiva anorganického původu. Ta jsou charakterizována tím, že po smíchání s vodou tuhnou, tvrdnou a vykazují určité pevnosti, a to nejen na vzduchu, ale také pod vodou. O vlastnostech portlandského cementu, dále jen p-cementu, a o technologii jeho výroby bude pojednáno níže.

1.2 Historie cementu

1.2.1 Ve světě

Historie cementu sahá až ke starým Řekům. Ti používali vápno smíšené se zeminou z ostrova *Santorini*. Tak vyráběli maltu tvrdnoucí pod vodou. Více než Řekové využili těchto poznatků Římané. Ti používali hydraulickou maltovinu vyrobenou z vyhašeného vápna a sopečného popela z regionu *Puzzuola* v Kampánii. Z tohoto materiálu Římané stavěli klenby budov, mosty, akvadukty a také mořské přístavy.

Dlouhou dobu převládal názor, že pro výrobu vápna jsou nejvhodnější nejčistší vápence. Teprve roku 1756 přišel Angličan *John Smeaton* s převratným poznatkem, že pro tento účel jsou podstatně vhodnější nečisté vápence. Na jejich bázi vyrobil vysokopevnostní hydraulické pojivo podobné maltovině, již používali staří Římané. Po nich byla nazvána *románským cementem*. Tato maltovina byla použita při výstavbě Eddystonského majáku (obrázek 1). [1][2]



Obr. 1: *Eddystonský maják [3]*

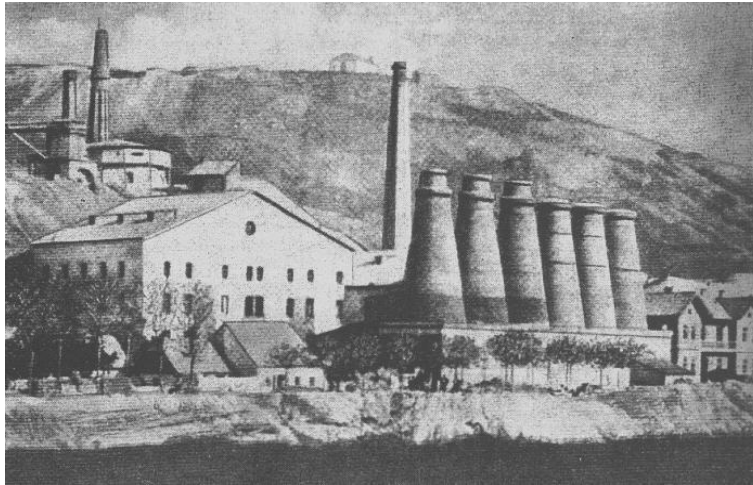
V 19. století, konkrétně roku 1917, začal francouzský inženýr *Louis Joseph Vicat* detailněji zkoumat hydraulické vlastnosti. Na základě svého zkoumání rozpoznal úlohu jílu v surovině. Dále určil přesný a řízený poměr vápence a jílu, který obsahoval oxid křemičitý a oxid hlinitý, nutný k přípravě směsi, která po vypálení na určitou teplotu a po rozdužení vytvořila hydraulické pojivo vhodné pro průmyslové aplikace. Výsledky svého výzkumu publikoval, avšak nepatentoval, čímž umožnil následný rozvoj tohoto oboru. Této skutečnosti využil skot *John Aspdin*, jenž upravil složení Vicatova cementu a roku 1824 si nechal toto modifikované pojivo patentovat pod názvem Portlandský cement. Tento název je odvozen od šedozeleného zbarvení kamene, který se těžil v blízkosti města *Portland*. Nicméně tento portlandský cement se od dnešní podoby této maltoviny významně lišil.

Na dalším vývoji cementářského průmyslu se podílelo mnoho osobností, např. *Henry Le Chatelier*, *Wilhelm Michaelis* a další. Díky těmto osobnostem se při výzkumu a vývoji v tomto průmyslu začalo využívat čisté chemie, již doplňovaly poznatky z fyzikální chemie, mineralogie a jiných oborů. [1][2][4]

1.2.2 V českých zemích

Výroba maltovin v českých zemích má hlubokou tradici. Ačkoliv se k nám zpočátku cement dovážel z Anglie a Německa, velmi záhy se o jeho výrobu v českých zemích pokusil *Ferdinand Bárta*, a to roku 1860 v Hlubočepích. O deset let

později založil první českou cementárnu v Praze-Podolí (tehdy Braníku). Cement se zde vyráběl z jílovitých dvorecko-prokopských vápenců.



Obr. 2: Cementárna v Praze-Podolí [1]

Roku 1872 bylo v této cementárně vyrobeno 1750 tun cementu, a to ve dvou šachtových pecích. Cementárna produkovala cement od roku 1870 až do roku 1945, kdy byla uzavřena. Během svého provozu byla několikrát přestavována a modernizována. [1][2]

1.3 Mineralogické složení slínku

Slínek je základem p-cementu. Vzniká výpalem surovinové báze. Po chemické stránce sestává slínek ze čtyř hlavních oxidů: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Během výpalu spolu tyto oxidy reagují a vznikají slínkové minerály a další doprovodné složky. Mineralogické složení slínku definuje jeho fyzikálně-chemické vlastnosti a dále i vlastnosti p-cementu.

1.3.1 Trikalciumsilikát - Alit - C_3S ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)

Nejvýznamnějším slínkovým minerálem je alit. Ve slínku p-cementu je obsažen z cca 60-65% a je jeho hlavní součástí. Kromě trikalciumsilikátu obsahuje alit v tuhém roztoku malé množství Al_2O_3 , MgO a Fe_2O_3 .

K tvorbě C_3S dochází při teplotách vyšších 1300 °C. Oblast jeho stability se pohybuje v rozmezí teplot 1250-1900 °C. Při teplotách pod 1250 °C dochází k jeho

rozkladu na C_2S a CaO . Ve slíncích průmyslově produkováných p-cementů se alit vyskytuje v nestabilním a podchlazeném stavu.

Alit se podle Chromého vyskytuje v 7 polymorfních modifikacích. Tři modifikace jsou v soustavě triklinické, tři modifikace v soustavě monoklinické a jedna modifikace je trigonální.

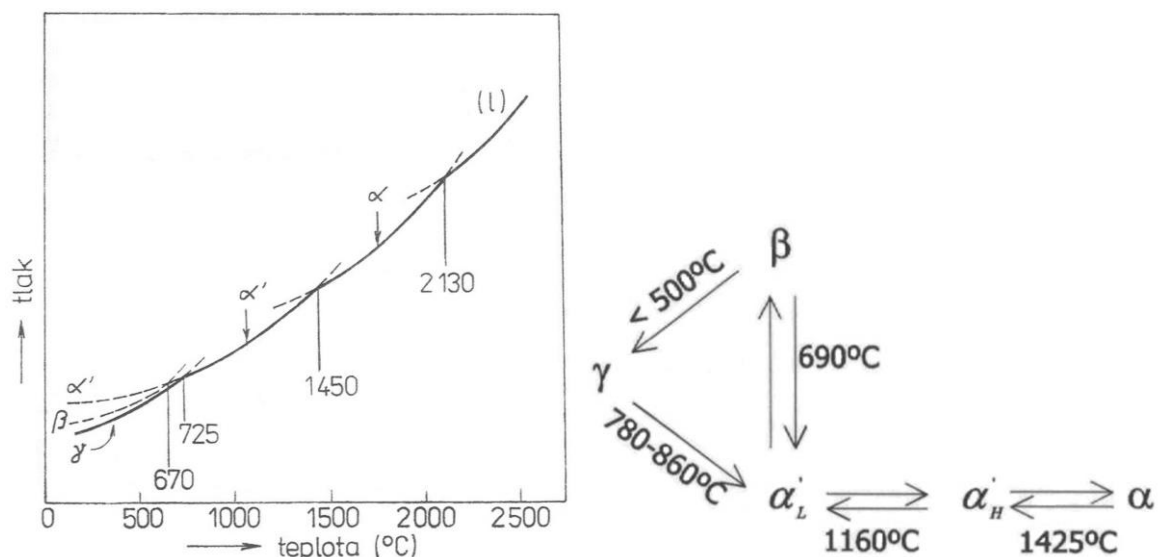
Ve slínku p-cementu se alit podílí především na vývoji pevností, a to především v prvních 28 dnech. Hydratační teplo, které se uvolňuje při hydrataci tohoto minerálu je 500 kJ.kg^{-1} . Dále alit přispívá ke snížení odolnosti vůči agresivnímu prostředí. Při jeho hydrataci totiž dochází k tvorbě významného množství hydroxidu vápenatého jakožto jeho vedlejší hydratační zplodiny. [1][2][4]

1.3.2 Dikalciumsilikát - Belit – C_2S ($2CaO SiO_2$)

Druhým nejvýznamnějším slínkovým minerálem po alitu je belit. Množství obsažené ve slíncích průmyslově vyráběných p-cementů se pohybuje kolem 20-25 %. Dikalciumsilikát se vyskytuje v 5 polymorfních modifikacích. Jedná se o hexagonální α - C_2S , ortorombická α'_H - C_2S , ortorombická α'_L - C_2S , monoklinická β - C_2S , ortorombická γ - C_2S . Modifikace α - C_2S , která vykazuje nejlepší hydraulické vlastnosti, je stabilní pouze při teplotách nad $1420 \text{ }^\circ\text{C}$. Pod touto teplotou přechází při velmi rychlém chlazení v modifikaci α' , nebo v případě pozvolnějšího chlazení na modifikaci β . Při teplotách pod $675 \text{ }^\circ\text{C}$ dochází při pozvolném chlazení k modifikační přeměně β na γ - C_2S . Modifikace γ je jako jediná stabilní za normálních podmínek. V průmyslově produkováných p-cementech je však nežádoucí vzhledem k tomu, že postrádá hydraulické vlastnosti. Mimo to je tato modifikační přeměna, β na γ - C_2S , doprovázena zvětšením objemu belitu cca o 12 %. Tento fakt vede k rozpadavosti belitu.

Podobně jako u alitu lze zabránit nechtěným modifikačním přeměnám belitu rychlým chlazením. Majoritně zastoupená modifikace belitu v průmyslově vyráběných cementech je potom modifikace β - C_2S .

Proces tvorby belitu je dobře patrný ze schématu (obrázek 3).



Obr. 3: Proces tvorby belitu [4]

Belit má nízké počáteční pevnosti, avšak dlouhodobé pevnosti má srovnatelné s pevnostmi alitu. Hydratační teplo tohoto minerálu je nejnižší ze všech slínekových minerálů, dosahuje hodnoty $250 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Oproti alitu pak belit, díky malému množství hydroxidu vápenatého, který vzniká jako jeho vedlejší hydratační zplodina, přispívá ke zvýšení odolnosti vůči agresivnímu prostředí. [1][2][4][5]

1.3.3 Trikalciualuminát – C_3A ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)

Tento slínekový minerál je součástí tzv. tmavé mezerní hmoty. V průmyslových slíncích se jeho množství pohybuje kolem 8 %. Je pro něj charakteristická rychlá reakce s vodou. To v praxi znamená, že při výrobě cementu je nutné přidávat regulátor tuhnutí – sádrovec. C_3A se podílí na vývinu pevností p-cementu v prvotní fázi hydratace. V pozdějších fázích hydratačního procesu se jeho vliv dále neprojevuje.

Trikalciualuminát se vyznačuje nejvyšším vývinem hydratačního tepla. Jeho hodnota činí $860 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

C_3A je velmi špatně odolný vůči agresivnímu prostředí, především proti působení síranových vod. Přítomnost tohoto minerálu ve slínku může vést k nežádoucím objemovým změnám cementu. Oba výše uvedené děje jsou spojeny s tvorbou

tzv. sekundárního ettringitu, který vzniká dodatečně v již zatvrdlém cementovém kameni. [1][2][4]

1.3.4 Tetrakalciumaluminátferit - Brownmillerit (celit) – C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)

Množství brownmilleritu obsaženého v průmyslových slínkách se pohybuje zpravidla mezi 9-14 %. Je součástí tzv. světlé mezerní hmoty. Jedná se o tuhý roztok průměrného složení C_4AF . To se pohybuje v rozmezích $C_2F-C_{12}A_7-CaO$. Tento minerál krystalizuje v rombické soustavě a ve slínku vytváří prizmatické krystalky až dendritické útvary s vysokým indexem lomu. Do jeho struktury často vstupují cizí ionty, jako Mg^{2+} , Mn^{3+} , Si^{4+} nebo Ti^{4+} .

C_4AF se podílí na vývinu pevností p-cementu hlavně v počáteční fázi hydratace. Vývin jeho pevností je však v porovnání s C_3S nebo C_3A podstatně pomalejší.

Při hydrataci se uvolňuje teplo, jehož množství dosahuje hodnoty $420 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Je odolný vůči působení agresivního prostředí. Brownmillerit obsahuje malé množství oxidu hořečnatého nebo trikalciumaluminátu, čímž přispívá k objemové stálosti cementu. [1][2][4]

1.3.5 Skelná fáze

Skelná fáze je ve slínku zastoupena zpravidla z 20-25 %. Tato obsahuje C_3A , CaO , MgO , NC_8A_3 a KC_8A_3 . Na výbrusu se jeví jako součást tzv. tmavé mezerní hmoty. Má dobrou vaznost a nízké objemové změny, což zvyšuje objemovou stálost. Dále zvyšuje odolnost cementů proti síranovým vodám, avšak zhoršuje melitelnost slínku.

1.3.6 Vedlejší složky

K významným vedlejším složkám obsažených ve slínku se zpravidla řadí MgO , CaO a alkálie. Déle lze mezi vedlejší složky, které však mají menší význam, zahrnout i TiO_2 , Mn_2O_3 , P_2O_5 , Cr_2O_3 .

MgO

Oxid hořečnatý může být příčinou tzv. hořečnatého rozpínání. Jeho maximální přípustné množství ve slínku činí 5 %. Může se vyskytovat buď jako volný MgO, tzv. periklas, anebo je součástí tuhých roztoků C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF .

CaO

Maximální přípustné množství volného vápna ve slínku jsou 2 %. Při překročení této hranice dochází k rozpínání, což vede ke zhoršení objemové stálosti cementu.

Alkálie

Alkálie jsou do slínku vnášeny zpravidla živci a slídkami. V průběhu pálcího procesu mohou jejich reakce probíhat dvojím způsobem, a to v závislosti na obsahu SO_3 .

a) s přítomností SO_3

Při výpalu vytvářejí alkálie s SO_3 přednostně alkalické sírany: K_2SO_4 (arkanit), Na_2SO_4 (thenardit). Tyto ovlivňují chování surovinové směsi během výpalu, jelikož působí jako taviva, která mohou zapříčinit tvorbu nálepku v pecním systému. Obdobně reaguje draselná alkálie s chloridovými ionty. Ty mohou být do pecního systému vneseny použitým alternativním palivem. Vzniká KCl, jenž je mineralogicky označován jako sylvit.

b) bez přítomnosti SO_3

Oxid sodný tvoří komplexní hlinitany. Fakticky vstupuje do C_3A za vzniku izomorfní sloučeniny NC_8A_3 . Oxid draselný tvoří komplexní křemičitany, konkrétně v belitu je zastoupený $KC_{23}S_{12}$.

Alkálie ovlivňují vaznost slínku. Jejich obsah v cementu je však limitován, jelikož mohou způsobovat alkálievé rozpínání a podílet se na tvorbě výkvětů. Proto jsou snahy obsah alkálií a chloridů eliminovat. To se děje pomocí bypassu, jenž je součástí pecní linky a bude blíže popsán v kapitole pojednávající o technologii výroby cementu. [1][2][4]

Tab. 1: : Přehled nejdůležitějších složek slínku [6]

název	vzorec	Označení	zastoupení [%]	hydratační teplo [kJ.kg ⁻¹]	rychlost hydratace
trikalciumsilikát	C ₃ S	alit	60-65	500	rychlá
dikalciumsilikát	C ₂ S	belit	20-25	250	střední
trikalciumaluminát	C ₃ A		8-10	860	velmi rychlá
tetrakalciumaluminátferit	C ₄ AF	brownmillerit (celit)	9 -14	420	rychlá
oxid vápenatý	CaO	volné vápno	< 2	1160	pomalá
oxid hořečnatý	MgO	Periklas	< 5		pomalá

1.4 Suroviny pro výrobu portlandského cementu

Suroviny, které se používají pro výpal portlandského slínku, musejí obsahovat výše zmíněné oxidy, které se podílejí na tvorbě slínkových minerálů. Používané suroviny musejí mít vhodné chemické složení a fyzikálně-chemické vlastnosti. V technické praxi se suroviny dělí na základní, korekční (pomocné) a zušlechťující.

1.4.1 Základní suroviny

Mezi základní suroviny spadá vápenec, hlavní zdroj CaO. Dále do této skupiny patří zeminy, nositelky hydraulických oxidů SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. Zeminy můžeme dále rozdělit na nezpevněné, např. jíly, hlíny, slíny a jiné, a na zpevněné, např. břidly a břidlice.

Vápenec

Pro výpal portlandského slínku jsou nejvhodnější vápence s obsahem CaCO₃ kolem 76-78 %. Zpravidla jsou tyto vápence zahliněné a obsahují určité množství hydraulických oxidů. Pro průmyslovou produkci cementu jsou ideální měkké a dobře rozdužitelné vápence.

Zeminy

Zeminy jsou významným surovinovým zdrojem hydraulických složek. Jak bylo uvedeno výše, jedná se především o různé druhy jílu, slínu, břidlic, event. dalších hornin s vhodným chemickým a mineralogickým složením. Hydraulické oxidy jsou v nich zastoupeny ve formě jílových minerálů. Podle těchto minerálů se zeminy dělí do šesti základních skupin:

- skupina allofanu: $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z2\text{H}_2\text{O}$ $x:y = 1:1 - 1:2$
- skupina kaolinitu: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- skupina montmorillonitu: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- skupina jílových slíd: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- skupina chloritů: $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2$
- skupina sepiolitu: $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
- a skupina palygorskitu: $(\text{Mg},\text{Al})_5(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Vlastnosti jílových materiálů ovlivňují volbu technologie výroby cementu. Např. pro mokrou technologii výroby cementu nelze použít materiály skupiny montmorillonitu. Jeho tixotropní chování vede k nežádoucímu zvyšování množství vody potřebné k přípravě surovinového kalu.

V zeminách mohou být obsaženy ve vodě rozpustné vápenaté soli. Ty mohou příznivě ovlivňovat tvorbu slínku. [1][2][4][6]

1.4.2 Korekční suroviny

Použité základní suroviny zpravidla nedosahují takových parametrů, aby mohly být samostatně vypáleny na kvalitní slínek. Pro zlepšení parametrů chemického složení se k základním surovinám přidávají korekční složky. Díky těmto složkám dochází k potřebné úpravě chemického složení surovinové báze. Nejčastěji používané korekční suroviny jsou:

- CaO – vysokoprocenní vápenec (s obsahem CaCO_3 nad 98 %)
- SiO_2 – křemičitý písek, slévárenský písek a další
- Al_2O_3 – bauxit, diaspor
- Fe_2O_3 – kyzové výpalky, konvertorové kaly

1.4.3 Zušlechťující přísady

Zušlechťující přísady jsou látky, které mohou zlepšovat tavitelnost surovinové báze, podílet se na zvýšení aktivity slínku, nebo zlepšovat melitelnost slínku. Dávkování těchto přísad se pohybuje v řádu jednotek procent. Zušlechťující přísady se dělí na:

- intenzifikátory – látky snižující viskozitu taveniny. Díky optimálnímu dávkování je možné snížit teplotu výpalu až o 100 °C.
- mineralizátory – podporují tvorbu, vznik, krystalizaci a vlastnosti určitých slínekových minerálů na úkor jiných.
- legující přísady – zlepšují melitelnost slínku.

[1][2][4][6]

1.5 Technologie výroby portlandského cementu

Z pohledu technické praxe lze technologii výroby portlandského cementu rozdělit na dva základní způsoby. Jedná se o tzv. mokrou a suchou technologii výroby cementu. Odlišují se od sebe především úpravnickou technologií, homogenizací surovinové báze a typy pecního systému.

Při výrobě cementu mokrou technologií se připravuje surovinová báze ve formě vodní suspenze, která se nazývá surovinový kal. Množství vody obsažené v surovinovém kalu činí zpravidla 30-40 %.

Při suché technologii výroby dochází k výpalu suché surovinové směsi, tzv. surovinové moučky. Úprava všech surovin a jejich následná homogenizace probíhá suchými technologiemi.

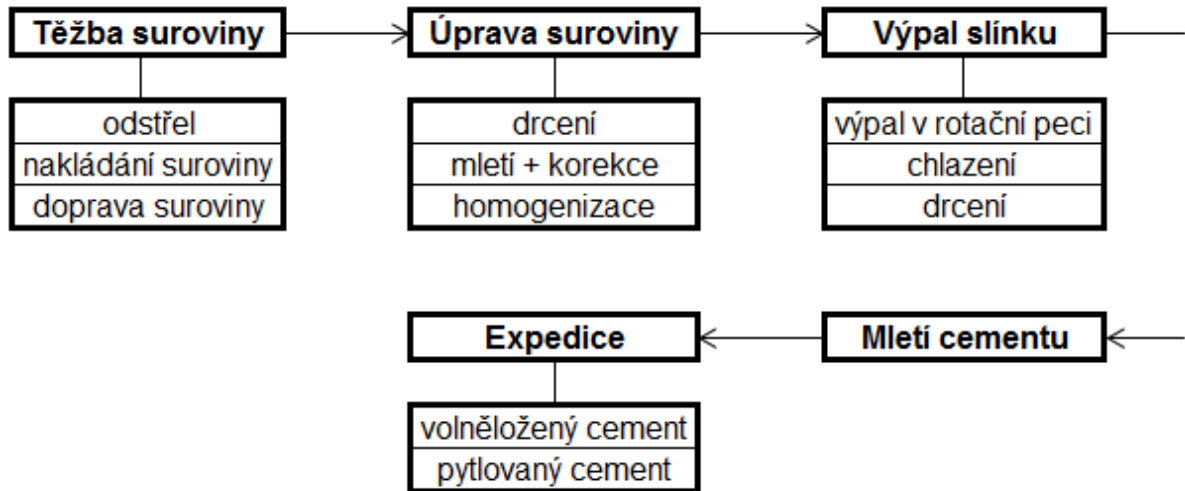
Dále existuje třetí technologická alternativa, tzv. polosuchý, event. polomokrý výrobní způsob. Surovinová moučka je převedena na sbalky přidavkem 12-14 % vody a event. paliva.

Celosvětově převládá suchá technologie výroby nad mokrou. Hlavním důvodem je především ekonomická i ekologická efektivita suchého výrobního způsobu, která spočívá především v tom, že představuje výrazné úspory tepelné energie během pálícího procesu. Dále nevyžaduje potřebu ekologicky i technologicky limitujícího vodního hospodářství.

V České republice je aktuálně v provozu pět cementáren. Jedná se o cementárny v Hranicích, v Mokré, v Prachovicích, v Čížkovicích a v Radotíně. Ve všech těchto výrobních závodech je výroba cementu realizována suchým způsobem. Vzhledem k těmto skutečnostem bude dále popsán pouze suchý výrobní způsob.

1.5.1 Suchá technologie výroby cementu

Na následujícím schématu (obrázek 4) jsou znázorněny hlavní technologické uzly suchého výrobního způsobu.



Obr. 4: Zjednodušené schéma výroby portlandského cementu

1.5.1.1 Těžba surovin

Těžba základních surovin je realizována zpravidla ve vhodných lokalitách poblíž cementárny. Vápenec a zpevněné jíly jsou těženy v povrchových lomech clonovými odstřely. Dobývání nezpevněných hornin je realizováno v hliništích za pomoci pásových rypadel, event. podobných mechanismů.

1.5.1.2 Úprava surovin

Drcení suroviny probíhá dle tvrdosti a abrazivity suroviny v dané lokalitě. S ohledem na tuto charakteristiku jsou drtírenské linky uspořádány jednostupňově, zpravidla však dvoustupňově, event. v případě extrémně tvrdě a těžce rozdržitelné suroviny může být uspořádání drtírenské linky i třístupňové. Pro první stupeň drcení, tzv. primární, je charakteristické použití čelistových a kuželových drtičů. Ve druhém stupni drcení nacházejí uplatnění nejčastěji kladivoodrazové drtiče.

Vzhledem k tomu, že většina cementáren disponuje surovinovou základnou rozličného chemického složení, dochází před samotným mletím k předhomogenizaci na předhomogenizačních skládkách. V principu se jedná o podélné ukládání

jednotlivých vrstev podrceného materiálu na sebe pomocí zakladače. Materiál je pak z haldy čelně odebírán pomocí mostového škrabáku. Tím dochází k promísení podélně uložených vrstev a tedy k jejich homogenizaci. Mimo to slouží skládka jako zásoba suroviny. Jestliže je surovinová základna dostatečně chemicky stejnorodá, není tento proces nutný.

Z předhomogenizační skládky putuje surovina do surovinové mlýnice. Mletí patří mezi technologicky i energeticky nejnáročnější procesy při výrobě cementu. Při mletí je chemické složení dle potřeby upravováno korekčními surovinami v závislosti na technologii výpalu. Pro suchý výrobní způsob jsou charakteristické uzavřené mlýnice s trubnatými mlýny a větrnými třidiči. Ve větrných třidičích dochází k rozdělení materiálu. Materiál, který nemá vhodnou velikost zrn, je dopraven zpátky do mlýna jako vratná krupice. Také se mohou používat Loescheho mlýny. V mlýnech se surovina nejen rozdrůžuje, ale zároveň suší. Závěrečnou fází úpravnického procesu je homogenizace surovinové moučky v homogenizačních silech.

1.5.1.3 Výpal slínku

Slínek se vypaluje v krátkých rotačních pecích s tepelným výměníkem. Na území České republiky jsou realizovány tepelné výměníky typu HUMBOLDT (Mokrá, Radotín), dvoustupňový Přerovský výměník (Prachovice) a pětistupňový jednovětвовý, resp. dvouvětвовý Přerovský výměník (Čížkovice, Hranice).

Pece bývají dlouhé 60-100 m, o průměru 3-6 m, se sklonem 3-5°. Otáčí se rychlostí 0,7-3 otáčky za minutu. Plášť je kovový, uvnitř chráněný žáruvzdornou vyzdívkou.

Po průchodu rotační pecí padá slínek do chladiče, který může být dle své konstrukce bubnový, planetový nebo roštový. V dnešní době je prakticky univerzálně používán chladič roštový. Z hlediska konstrukčního řešení roštových chladičů je známo několik typů, např. Recupol, Fuller či Kawasaki.

Následně je slínek rozdrůžován v drtičích, které bývají součástí systému chladiče, nebo na něj přímo navazují.

Stádia výpalu slínku

Předeřhřivací stádium (do 750 °C) - dochází k uvolňování vázané vody, hydrátové vody a později i vody mezimřížkové. Při teplotě 573 °C probíhá modifikační přeměna $\beta \leftrightarrow \alpha$ -křemene. Od 600 °C začíná rozklad vápence. Ke konci tohoto stádia se začínají substitučně vytvářet nízkovápenaté slínkové minerály CA a C₂F.

Kalcinační stádium (750-1250 °C) - dochází k intenzivnímu rozkladu CaCO₃. Dále dochází k intenzivní tvorbě nízkovápenatých sloučenin CA a C₂F. Ke konci tohoto stádia začínají vznikat počáteční podíly slínkových C₃A, C₄AF a C₂S. Zpočátku je reakční mechanismus ještě substituční, později však již adiční.

Stádium suchého slinování (1250-1300 °C) – dochází k intenzivní tvorbě C₃A, C₄AF a C₂S. Dále dochází k uvolňování krystalizačního tepla. Jeho hodnota činí 500 kJ.kg⁻¹, a proto bývá toto stádium též označováno jako stádium exotermické.

Stádium taveninového slinování (1300-1450 °C) – dochází ke vzniku taveninové fáze. V té probíhají reakce mezi CaO a C₂S za vzniku C₃S.

Stadium chlazení – musí být rychlé a intenzivní, aby byl ve slínku zachován C₃S a β -C₂S. [1][2][4]

1.5.1.4 Mletí cementu

Podrcený slínek je dopraven do slínkového sila, které má především zásobní funkci. Z něj je slínek dopraven do cementové mlýnice, kde je semílán společně se sádrovcem coby regulátorem tuhnutí, event. struskou či pucolány na cement. Mletí se podobně jako při úpravě surovinové báze odehrává v trubnatých kulových mlýnech s uzavřeným oběhem nebo v Loescheho mlýnech. Trubnaté mlýny mohou být jedno- až tříkomorové. Každá komora má pak rozdílnou velikost mlecí náplně.

Při procesu mletí cementu je důležité, aby vstupní báze měla co nejmenší vlhkost. S rostoucí vlhkostí dochází ke snížení efektivity mletí, a tím k nárůstu specifické spotřeby elektrické energie.

Důležitým parametrem při procesu mletí je teplota. Ta by neměla být vyšší jak 105 °C. Tato samotnému slínku nevadí, má však vliv na sádrovec. Při 105 °C dochází k částečné dehydrataci sádrovce. Ten pak ztrácí své vlastnosti jakožto

regulátor tuhnutí a vzniklý cement pak vykazuje tzv. falešné tuhnutí. To se projevuje okamžitou reakcí s vodou, za kterou je zodpovědný slínkový minerál C_3A (viz kap. 1.3.3.). V současné době existuje několik možností chlazení při procesu mletí. To může být realizováno zvětšeným objemem vzduchu v systému mlýnice. Dále může být plášť mlýna skrápěn vodou. V neposlední řadě se může využít vstříkávání vody přímo do mlýna. [1][2][4]

1.5.1.5 Expedice cementu

Vyprodukovaný cement požadované kvality je pneumaticky nebo mechanicky dopraven do zásobních železobetonových sil, z nichž je pak cement expedován jako volně ložený prostřednictvím autocisteren či železničních vozů typu *Raj*, anebo se cement balí do pytlů a následně ukládá do skladů. Z nich je expedován nákladními automobily.

Důležitá je i teplota produkovaného cementu. Ta by se měla pohybovat pod $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při přepravě cementu z mlýnice do sil se teplota cementu sníží o 5 až $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. V případě horkého cementu ($80\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$), kdy je tento balen do pytlů, dochází velmi často k poškození pytlů. V případě uskladnění horkého cementu v silech dochází k vytvoření hrudek. Je to důsledek reakce slínkových minerálů a vody uvolněné dehydratací sádrovce (tvorba syngenitu). [1][2][4]

1.6 Hydratace cementu

Pro mechanismus hydratace cementu jsou známy dvě původní hydratační teorie - Le Chatelierova krystalizační teorie a Michaelisova koloidní teorie - z nichž vzešla současně přijímaná moderní teorie mechanismu hydratace.

1.6.1 Le Chatelierova krystalizační teorie

Zrna slínku jsou rozpouštěna ve vodě až do dosažení nasyceného roztoku. Vznikají krystalizační zárodky, ze kterých rostou krystaly hydratačních zplodin. Tím dochází k „vyčištění“ vody, což vede k dalšímu rozpouštění slínkových zrn. [1][2]

1.6.2 Michaelisova koloidní teorie

Částice slínku jsou hydratovány na povrchu za vzniku gelové fáze. Voda postupně proniká dovnitř zrn, vrstva gelu se zvětšuje a dochází ke spojení částic. S přidáním vody dochází ke vzniku hustšího gelu. V pozdějších fázích hydratace dochází k přeměně amorfni struktury na kryptokrystalickou, event. krystalickou strukturu. [1][2]

1.6.3 Současná teorie mechanismu hydratace

Dle Taylora, Powerse nebo Rebintera teorie zahrnuje mechanismu hydratace cementů v dnešní době obě výše uvedené teorie. Předpokládá se, že hydratace alitu a belitu se odehrává dle Michaelisovy koloidní teorie, kdežto C_3A a C_4AF dle Le Chatelierovy krystalizační teorie.

1.6.4 Stádia hydratace

Průběh hydratačního procesu dle Konda, Diamonda a Lacha probíhá v pěti stádiích:

1. stádium

V prvních 5-10 minutách hydratace reaguje C_3A se sádrovcem za vzniku prvotních podílů ettringitu, který pokrývá zrna C_3A .

2. stádium

Do 6 hodin od počátku hydratace dochází ke vzniku krystalizačních zárodků C_3A a C_4AF fází podle Le Chatelierovi krystalizační teorie a ke vzniku prvních podílů gelu C_3S a C_2S podle Michaelisovi koloidní teorie.

Díky nízké hydratační rychlosti se tato stádia označují jako *indukční*.

3. stádium

V průběhu 3-5 dnů dochází ke zvýšení hydratační rychlosti a postupně krystalizují hydratační zplodiny C_3A a C_4AF fází, resp. dochází ke tvorbě CSH gelu z alitu a belitu.

4. stadium

Po 28 dnech hydratační rychlost klesá. Dochází ke konečnému transportu vody do doposud nehydratovaných vnitřních částí slínkových zrn.

5. stadium:

Po více než 28 dnech nedochází k dalšímu významnému nárůstu pevnosti jako v předchozích stádiích. Struktura cementového tmele postupně konsoliduje. [1][2]

1.6.5 Hydratace slínkových minerálů

Slínkové minerály reagují s vodou různými způsoby, které jsou ovlivněny okolními podmínkami. Sádrovec, jak bylo uvedeno výše, jako regulátor tuhnutí, který se dnes běžně přidává k průmyslovým cementům, ovlivňuje hydrataci C_3A . Působením hydrotermálních podmínek dochází ke vzniku jiných fází než při hydrataci slínkových minerálů za normálních podmínek. Níže uvedené rovnice (1) až (6) popisují hydrataci slínkových minerálů v běžném průmyslovém cementu za normálních podmínek:

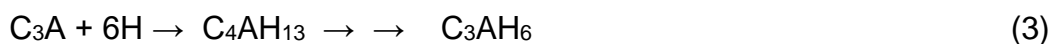
Alit – jeho hydratací vzniká afwillit ($C_3S_2H_3$) a portlandit ($Ca(OH)_2$)



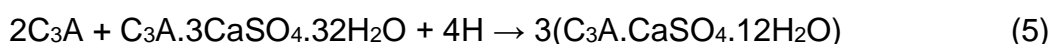
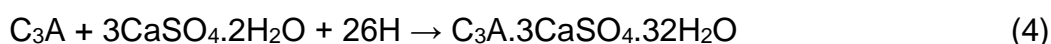
Belit – při reakci s vodou vzniká opět afwillit a portlandit



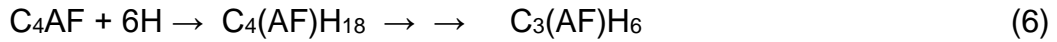
C_3A – s vodou reaguje za vzniku metastabilního minerálu C_4AH_{13} , který v dlouhodobém časovém intervalu (řádově desítky let) přechází na stabilní minerál hydrogrossular (C_3AH_6):



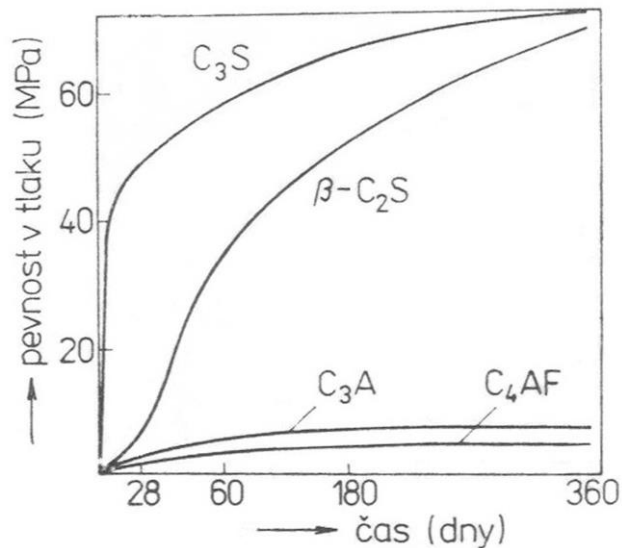
Za přítomnosti sádrovce dochází při hydrataci C_3A ke vzniku primárního ettringitu ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) případně monosulfátu ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$):



Brownmillerit – s vodou reaguje podobně jako C_3A za vzniku metastabilního kalciumhydroaluminátferitu, který v řádu desítek let přechází až na stabilní hlinitoželezitý hydrogrossular ($C_3(AF)H_6$):



Reaktivita jednotlivých slínekových minerálů je ovlivněna mnoha faktory, z nichž nejdůležitějšími jsou fázová složení, struktura a její defekty, typ polymorfni modifikace aj. Na obrázku 4 je patrný časový vývoj pevností jednotlivých slínekových minerálů, který lze považovat za funkci jejich reaktivity.



Obr. 5: Závislost vývinu pevností jednotlivých slínekových minerálů na čase [2]

2 FLUIDNÍ POPÍLEK

2.1 Fluidní spalování

Při fluidní technologii dochází ke spalování jemně mleté směsi paliva a odsiřovacího činidla (sorbentu). Jako palivo se zpravidla používá hnědé či černé uhlí, případně další tuhá paliva. Jako odsiřovací činidlo se používá vápenec.

Směs paliva a vápence se spaluje v cirkulující vrstvě při teplotách 800-850 °C. V průběhu oxidačního procesu reaguje SO₂, který se uvolňuje z paliva, s vápencem za vzniku CaSO₄ v modifikační podobě anhydritu II. Výsledná popelová směs pak obsahuje volné vápno jako nezreagovanou část vždy v mírném přebytku dávkovaného vápence, dále anhydrit II, křemen a alumosilikátovou amorfní fázi vzniklou dehydroxylací jílovin obsažených v palivu. Vlivem výše uvedené spalovací teploty je nezreagovaný CaO přítomen ve formě měkce páleného vápna.

Díky tahu kouřových zplodin dochází k separaci jednotlivých frakcí vzniklé popelové směsi. Jemné podíly jsou unášeny kouřovými spalinami jako úlet, hrubší podíly zůstávají ve spalovacím prostoru. Jemné částice obsažené v kouřových plynech jsou odstraněny pomocí filtrů. Každý spalovací agregát využívající fluidní technologii spalování pak produkuje fluidní popílky dvojího druhu:

- ložový popel – popel z prostoru ohniště
- filtrový popílek – popílek získaný z kouřových plynů

Ložový popel a filtrový popílek se navzájem výrazně odlišují z hlediska fyzikálních vlastností (sypná hmotnost, hustota, měrný povrch, granulometrie), kdežto fázové složení je z hlediska kvalitativního stejné, odlišné je jen z hlediska kvantitativního. [7][8][9]

2.2 Vlastnosti fluidního popílku

Fluidní popílek je heterogenní materiál. Obecně se u fluidních popílků projevuje určitá kolísavost jejich vlastností, především chemického složení a fyzikálních vlastností, viz výše. Toto kolísání je způsobeno průběhem spalovacího procesu

a odvíjí se také od vlastností paliva a jeho poměru k vápenci jako odsiřovacímu činidlu.

Fluidní popílků jsou svým fázovým složením výrazně odlišné od popílků vysokoteplotních. Jsou mj. charakterizovány vyšším obsahem sloučenin vápníku, přítomného ve formě síranu vápenatého, oxidu vápenatého, event. nezreagovaného uhličitanu vápenatého. Krystalickou fází fluidních popílků tvoří vedle zmíněného síranu, oxidu, event. karbonátu vápenatého, křemen SiO_2 , hemetit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a amorfní alumosilikátová fáze, která je pro další možné hydratační procesy nejvíce přínosná. Na rozdíl od vysokoteplotních popílků vykazují fluidní popílků absenci vysokoteplotních minerálů cristobalitu, SiO_2 , tridymitu SiO_2 a mullitu $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Požadavky na fluidní popílků a popele udává norma ČSN 72 2080 Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely - Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení. [7][8][9][10]

2.3 Hydratační proces fluidních popílků

Po rozmíchání s vodou vykazují fluidní popílků vlivem probíhajících hydratačních procesů určité zpevnění. Využití fluidních popílků jako samostatného pojiva je však s ohledem na velmi nízké dosahované pevnosti a potenciální objemové změny nereálné, lze je považovat spíše jen za pucolán. Proto by mohly být v určité koncentraci přidávány do pojiva vhodného chemického a mineralogického složení, především do portlandského cementu, event. do vápna. Ovšem s ohledem na hydratační zplodiny typu AFt fází, které při jejich hydrataci vznikají, je nutné nejprve studovat a prověřit jejich termodynamickou stabilitu. Nestabilita AFt fází by totiž mohla v konečném důsledku vést k poškození až destrukci stavebního díla.

Hydratační proces fluidního popílků se po kvalitativní stránce ubírá cestou tvorby ettringitu a sádrovce z reaktivních složek, které jsou v popílcích obsaženy, tj. anhydritu, hlinitokřemičité fáze a volného vápna. Nedochozí ke vzniku hydrosilikátů vápenatých, jelikož podíly, ze kterých by mohly vznikat jsou ve fluidních popílcích zastoupeny jen marginálně. To je způsobeno nízkými teplotami spalování, při kterých je prakticky vyloučena možnost tvorby vápenatých fází adičním způsobem. Při těchto

teplotách může v nepatrné míře nastat tvorba aluminátů a feritů vápenatých substitučním způsobem.

Oxid vápenatý se v hydratovaných fluidních popílcích vyskytuje v ettringitu, sádrovci, nezreagovaném anhydritu, portlanditu, kalcitu, zbytku volného vápna, event. monosulfátu. Sírany jsou v hydratovaný fluidních popílcích vázány do sádrovce, ettringitu, nezreagovaného anhydritu, event. do monosulfátu. Monosulfát se však v hydratovaných fluidních popílcích vyskytuje pouze ve velmi malém množství.

3 AFT A AFM FÁZE

Aft fáze je pojmenování pro skupiny fází, jež obsahují molekulu oxidu hlinitého Al_2O_3 (A), molekulu oxidu železitého Fe_2O_3 (F) a tři (tri = t) molekuly s kationtem Ca^{2+} a s anionty, nejčastěji SO_4^{2-} nebo CO_3^{2-} . Oproti tomu AFm fáze obsahují pouze jednu (mono = m) molekulu s kationtem Ca^{2+} vázanou opět nejčastěji s aniontem SO_4^{2-} případně CO_3^{2-} .

Obecně můžeme Aft fáze zapsat ve tvaru $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{X}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde x se pohybuje v intervalu 0-2. Nejznámějším představitelem Aft fází je ettringit, minerál jež lze zapsat ve tvaru $[\text{Ca}_3(\text{Al})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Primárně se vyskytuje v cementu při jeho hydrataci. Často se do skupiny Aft fází řadí i minerály, u kterých je substituován kation Ca^{2+} nebo Al^{3+} , nejznámějším příkladem je minerál thaumasit $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{CO}_3) \cdot (\text{SO}_4)$. Obě tyto fáze jsou produkty tzv. síranové koroze cementového tmele. Mezi další Aft fáze se řadí uhličitanový analog ettringitu $[\text{Ca}_3(\text{Al})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nebo obdobu thaumasitu, kde je křemík nahrazen hořčíkem, minerál jouravskit $\text{Ca}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot ((\text{CO}_3) \cdot (\text{SO}_4))_2$.

AFm fáze mohou být zapsány v obecném tvaru jako $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Mezi nejznámější zástupce AFm fází patří monosulfát $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. [11]

3.1 Yeelimit

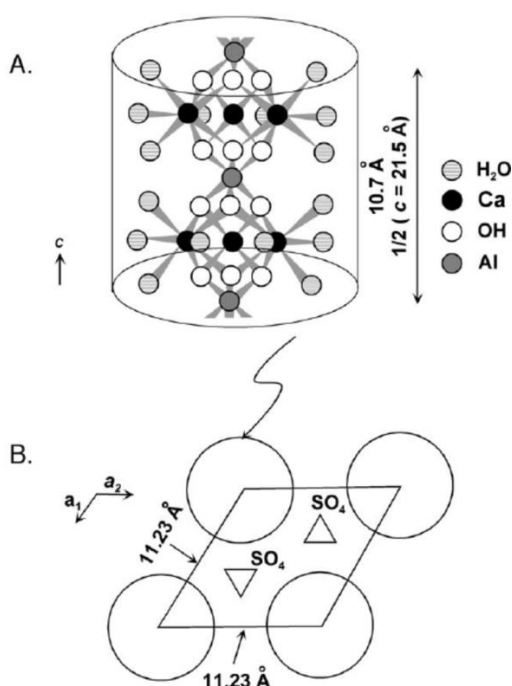
Yeelimit nebo také Kleinův komplex je minerál $\text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO})_4\text{O}_{12}$, dále jen C_4A_3 . Název nese podle svého objevitele Alexandra Kleina, který jej objevil v 60. letech na kalifornské univerzitě při výzkumu hlinitosíranových cementů. Označení Yeelimit je pak odvozeno od přírodních nalezišť v Izraeli poblíž Černého moře, Har Ye'elim a Nahal Ye'elim. Krystalizuje v kubické soustavě, je bílý až čirý. Hustota Ye'elimitu činí $2,61 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. [12]

Yeelimit je hlavní složkou (obsah yeelimitu > 50 % hm) kalciumsulfoaluminátových cementů označovaných jako CSA. Dále je yeelimit klíčovou bází (obsah yeelimitu > 20 % hm) sulfobelitických cementů. Výroba těchto cementů je obdobná jako výroba p-cementů. Základními surovinami pro výrobu CSA cementů jsou bauxit, síran vápenatý a vápenec. Teplota výpalu se pohybuje kolem $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Díky

této teplotě výpalu CSA cementů je tato výroba energeticky méně náročná a také dochází ke snížení emisí CO₂ o cca 35 % oproti výrobě p-cementu. CSA cementy jsou poréznější a jednotlivé póry jsou ve srovnání s běžnými p-cementy větší. Díky této vnitřní struktuře velmi rychle reagují a přecházejí na ettringit. Těchto poznatků bylo využito při experimentální části této práce. [13][14][15][16][17]

3.2 Ettringit

Ettringit $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ je minerál, který krystalizuje v šesterečné soustavě. Jeho krystaly jsou bezbarvé až nažloutlé a mají tvar šesterečných hranolů či jehlicovitých vláken. Tvrdost tohoto minerálu se pohybuje v rozmezí 2-2,5 na Mohsově stupnici tvrdosti. Hustota je $1,77\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Ettringit je stabilní v zásaditém prostředí, při pH 10,7-13. [18][19]



Obr. 6: *Struktura krystalu ettringitu*[20]

Ettringit vzniká vždy v prvotních fázích hydratace cementu, kdy se označuje termínem ettringit primární. K jeho tvorbě dochází reakcí síranu vápenatého, který se do cementu přidává jako regulátor tuhnutí, s C₃A. Mechanismus regulace tuhnutí lze popsat tak, že na povrchu zrn C₃A se v důsledku mimořádné krystalizační schopnosti ettringitu vytvoří jeho prakticky nerozpustná vrstvička, která významně ztěžuje

transport vody do vnitřních částí zrn, a tím způsobí potřebné zpomalení tuhnutí cementu. Teprve uvolňováním vápenatých iontů do pórového roztoku, jako důsledku hydratace alitu, se zlepší transport vody do vnitřních částí zrn C_3A a tvorba primárního ettringitu pokračuje dál. V dalším průběhu hydratačního procesu se zpravidla malá část primárního ettringitu s ohledem na stechiometrii obsahu C_3A ve slínku a dávkování sádrovce transformuje do minerálu monosulfátu. [2][21]

Ettringit však může v cementu vznikat i později, a to v pórové struktuře cementového tmele. Tehdy se jedná o tzv. sekundární ettringit. Krystalky ettringitu, jež mají tenký podlouhlý tvar, vyplňují póry cementového kamene. Krystalové novotvary mají na rozdíl od původního 8x-11x větší objem. V případě, že jsou tyto novotvary prostorově omezeny, dochází k postupnému nárůstu vnitřního pnutí a krystalizačního tlaku, který může dosahovat až 8 MPa. Tahová pevnost matrice se pohybuje kolem 3-4 MPa. Tento děj vede k tvorbě trhlinek a může dojít až k destrukci celého systému. [2][21][22]

Tvorba sekundárního ettringitu může být zapříčiněna mnoha faktory. Vysoká teplota cementu během hydratace v kombinaci s vývinem vysokého hydratačního tepla nebo s proteplováním cementu je prvním z nich. Při kombinaci těchto faktorů dochází k přednostní tvorbě monosulfátu na úkor ettringitu. Teploty nad 70 °C vedou ke zpomalení tvorby primárního ettringitu na úkor monosulfátu. Jakmile dojde ke snížení teploty a při dostatečném přístupu vlhkosti, začne opětovná tvorba ettringitu. Ten však vzniká a roste v již zatvrdlém cementovém kameni, což vede ke vzniku vnitřního pnutí.

Sekundární ettringit může také vznikat díky přítomnosti a opožděné reakci síranů obsažených přímo ve složkách betonu nebo síranů pocházejících z vnějšího prostředí. Síraný z vnějšího prostředí jsou transportovány v roztocích. Mohou reagovat s hydratovanými kalciumalumináty obsaženými v cementu:

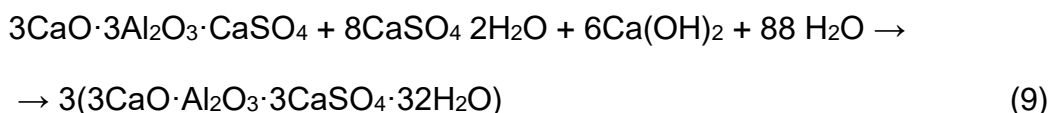
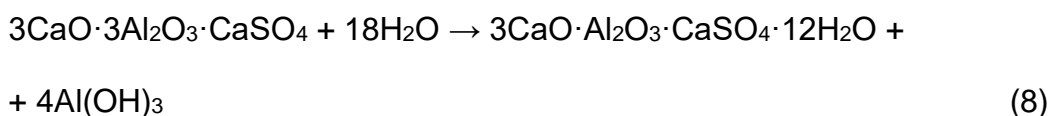


Tvorbu sekundárního ettringitu také ovlivňují další činitelé jako přítomnost mikrotrhlin, střídání vlhkostí a přítomnost alkálií. Ty jsou důležité pro jeho stabilitu při vyšších teplotách. Další faktory, které ovlivňují stabilitu ettringitu jsou již zmíněná

teplota, vlhkost a také hodnota pH. Jak bylo zmíněno výše, ettringit je stabilní při pH 10,7-13,0. [23]

3.3 Syntéza ettringitu z yeelimitu

Yeelimit se vyrábí výpalem směsi vápence, bauxitu a síranu vápenatého (sádrovce) při teplotě přibližně 1200 °C. V přítomnosti vody reaguje za vzniku monosulfoaluminátu a hydroxidu hlinitého viz reakce 8. V přítomnosti vápenatých a síranových iontů hydratuje yeelimit za vzniku ettringitu podle reakce 9. V případě vyčerpání sádrovce se dominantní reakcí stane tvorba monosulfátu. [24][25][26]



Množství a morfologie přítomného ettringitu se odvíjí od množství vody použité k hydrataci. Z molárních hmotností plyne, že poměr mezi kapalnou a pevnou fází je rovný hodnotě 0,6. Je-li tento poměr zachován, vzniká ettringit s krystaly, které jsou pro něj typické. V práci [17] byl zvolen tento poměr mezi kapalnou a pevnou fází 0,4. Došlo ke vzniku menšího množství ettringitu a morfologie jeho zrn byla lupínková.

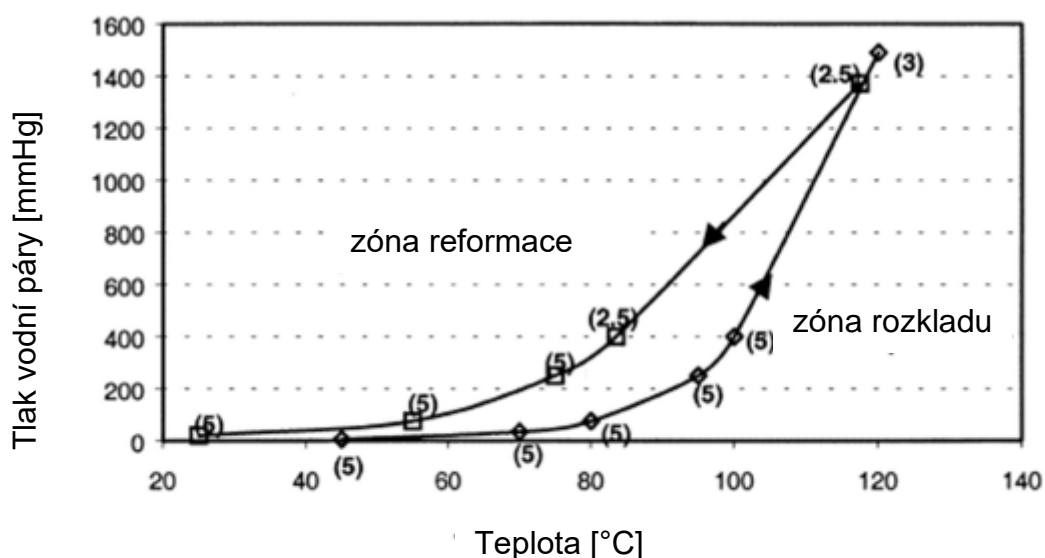
Další studie sledují průběh hydratace C_4A_3 v závislosti na hodnotě pH roztoku. Byly použity dva roztoky, 4% Na_2CO_3 a NaOH 8 ml/mol. V obou uvedených případech došlo k výraznému zrychlení tvorby ettringitu a vývinu většího množství hydratačního tepla než při hydrataci referenčních vzorků ve vodě. Oproti tomu však pevnosti dosáhly nižších hodnot než referenční vzorek. [17]

4 TERMODYNAMICKÁ STABILITA ETTRINGITU – SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ

Termodynamická stabilita ettringitu byla již předmětem mnoha studií, přesto teplota rozkladu ettringitu, mechanismus a kinetika tohoto děje nejsou zatím zcela objasněny. Často se závěry prací různých autorů mírně liší.

Dle Taylora a kol. [27] dochází k nestabilitě ettringitu při teplotách nad 70°C. Tato hranice může být však posunuta až k 90 °C, a to v případě, že je přítomné dostatečné množství sulfátu. [27]

Zhou a Glasser [28] se přiklání k všeobecně přijímaným tvrzením, že je ettringit nestabilní za zvýšených teplot. Výsledek jejich práce je uveden na obrázku 7. Na něm je znázorněna hysterezní křivka rozkladu a opětovné tvorby ettringitu. V levé části diagramu se nachází oblast existence a stability. Ettringit je zde stabilní. V případě rozkladu na metaettringit proběhne v této oblasti obnova struktury a ettringit se znovu vytvoří. V pravé části diagramu se nachází oblast nestability ettringitu. Pokud dojde k jeho dekompozici návrat neprobíhá spontánně. Mezi těmito zónami se nachází tzv. hysterezní smyčka, což je oblast existence ettringitu, kde se při jeho dekompozici znovu neutvoří.

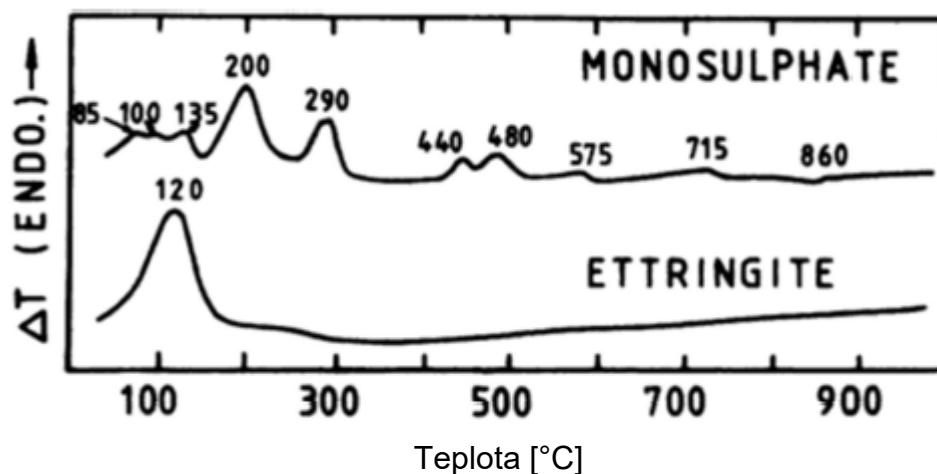


Obr. 7: Křivka rozkladu ettringitu závislá na teplotě a tlaku vodní páry [28]

Ve studii autorů Šatavy a Vepřeka [29] je uvedena teplota spontánního rozkladu ettringitu 125 °C. Podobných výsledků dosáhli Ogawa a Roy [30]. Ti při hydrotermálních podmínkách určili teplotu rozkladu ettringitu 100 °C a vyšší.

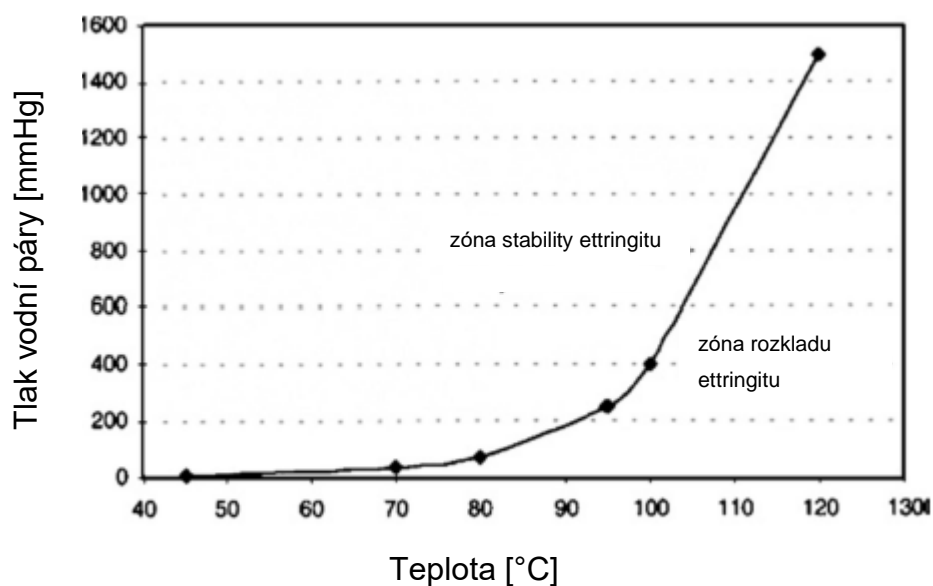
Hall a kol.[31] stanovili počátek rozkladu ettringitu na teplotu 114±1 °C, a to při tlaku vodní páry 1,63 bar (163 kPa)

Teplotu rozkladu 110 °C uvádí také Taylor [11]. Při vystavení syntetického ettringitu této teplotě nebo vysokému vakuu se stává tento amorfním. Při běžné vlhkosti začíná ettringit ztrácet vodu již při 50 °C. Jeho evidentní rozklad je pak prostřednictvím termické analýzy zřejmý jako endotermický efekt v rozmezí teplot 110-150 °C. V případě, kdy je zkoumán ettringit vzniklý v cementové pastě, je jeho typický endotermní efekt zjevný při teplotě 125-130 °C, viz obr. 8.

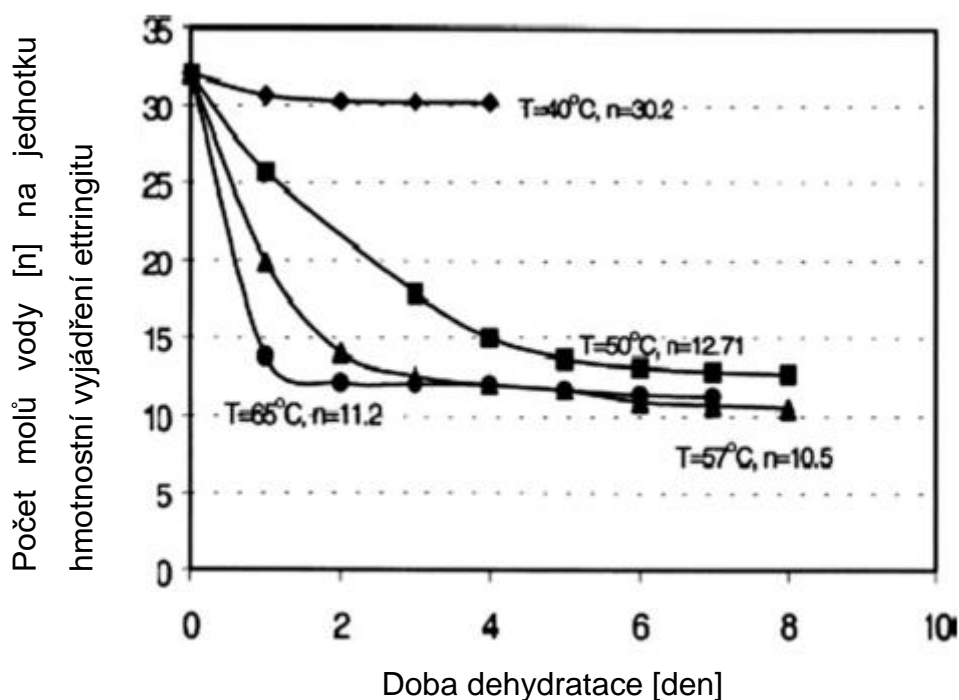


Obr. 8: Termogram ettringitu a monosulfátu [11]

Purchez a kol. [32] se také zabýval studiem stability ettringitu. Tvrdí, že ettringit by mohl být termicky nestabilní v závislosti na tlaku vodní páry při teplotě nižší než 120 °C, jak vidno na obrázku 8. Ettringit se rozkládá za vzniku metaettringitu, který obsahuje 10-13 molekul vody. Množství uvolněné vody je závislé na čase a je znázorněno na obrázku 9.



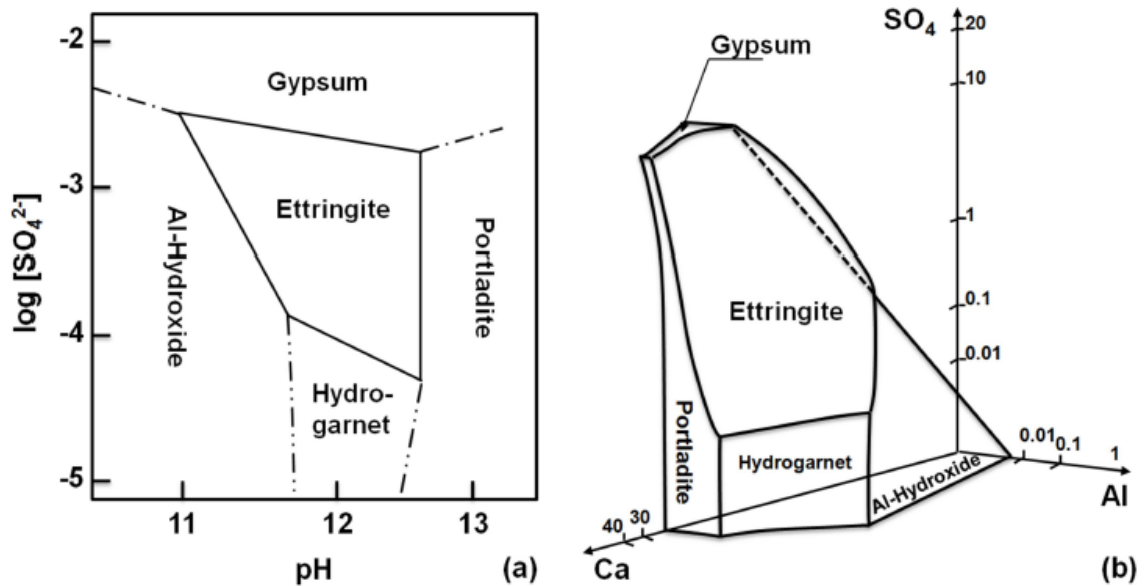
Obr. 9: Zóny existence ettringitu v závislosti na teplotě a tlaku vodní páry – horní část je zónou stability ettringitu a pod ní se nachází zóna rozkladu ettringitu [32]



Obr. 10: Množství vody uvolněné rozkladem ettringitu v závislosti na čase [32]

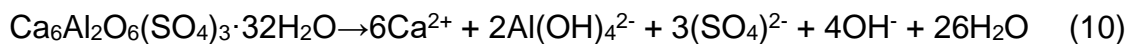
Dále Zhou a kol. [33] zmiňují jako teplotu rozkladu ettringitu opět rozmezí 114-116 °C při tlaku vody cca 133,3 Pa. V přítomnosti vody dochází k rozkladu ettringitu za vzniku hemihydrátu $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, vody a sloučeniny, podle jejíhož poměru $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$ by se mohlo jednat o monosulfát $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Stabilita ettringitu, jak bylo zmíněno výše, je závislá na hodnotě pH, viz obrázek 11. Dle Santhanama a kol. [34] není ettringit stabilní v prostředí chudém na vápno, kdy hodnota pH poklesne pod 11,5-12. Pod touto hranicí pH se ettringit rozkládá za vzniku sádrovice. Shimada s Youngem [35] rozšiřují tuto hranici a tvrdí, že obecně je ettringit stabilní při hodnotě pH 9-13,4.



Obr. 11: Graf stability ettringitu v závislosti na pH a koncentraci síranových iontů (a) a na poměru Ca , Al , SO_4 [36]

Warren a Readorn [37] se zabývali stabilitou ettringitu z hlediska jeho rozpustnosti při 25 °C. Ti předpokládali disociaci ettringitu podle následující reakce 10.



EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

CÍLE PRÁCE

Disertační práce navazuje na výzkum ÚTHD FAST VUT Brno a je součástí grantového projektu, který je zaměřen na možnost syntetické přípravy ettringitu a thaumasitu. Vedle možné syntézy thaumasitu způsobem hydratace ternesitových slínek byla v úvodní studii grantového projektu zkoumána možnost přípravy ettringitu hydratací slínek na bázi yeelimitu.

V návaznosti na úvodní studii grantového projektu je cílem disertační práce syntetická příprava ettringitu výše zmíněným způsobem hydratace yeelimitového slínku a nově metodou přímé adice hydroxidu vápenatého se síranem hlinitým. Následně porovnání úspěšnosti obou metod, sledování průběhu hydratace ettringitu za zvolených vnějších podmínek a sledování jeho termodynamické stability v soustavě s alitem, který jako nositel silikátové báze by mohl vést k potenciální transformaci ettringitu do thaumasitu.

1 METODIKA PRÁCE

Ettringit je vysoce vodnatý minerál. Většina jeho molekulární vody je velmi volně vázána, menší podíl pak tvoří voda hydroxylová. Obvykle uváděná teplota rozkladu tohoto minerálu se pohybuje kolem 115 °C a více, existují však případy, kdy k rozkladu ettringitu dochází při výrazně nižší teplotě, a to již kolem 80 °C. Při zohlednění těchto poznatků lze předpokládat, že při dlouhodobé expozici ettringitu v suchém prostředí může vlivem evaporace molekulární vody nastat jeho postupný rozklad, neboť termodynamická stabilita ettringitu je ovlivňována především vlhkostí a teplotou daného prostředí.

Další parametr, který může ovlivnit termodynamickou stabilitu ettringitu, je za vhodných podmínek interakce s jinými sloučeninami, přičemž nejčastěji se uvádějí interakce s kalciumsilikáty ve vodném prostředí. Předpokládá se, že při působení nízkých teplot mohou tyto reakce vést k transformaci ettringitu do thaumasitu. Thaumasit je minerál, který je, co se týká krystalografie i chemismu, velmi blízký ettringitu.

1.1 Příprava ettringitu na bázi yeelimitového slínku

1.1.1 Příprava yeelimitu

Jelikož při hydrataci yeelimitu dochází ke tvorbě ettringitu, bylo navrženo synteticky vypálit jako výchozí surovinu pro přípravu ettringitu yeelimitový slínek.

Pro přípravu yeelimitového slínku byly navrženy dvě směsi. První směs, třísložková, byla tvořena vápencem p.a., korundem p.a. a sádrovcem vysoké čistoty. Druhá směs byla dvojsložková a byla tvořena hlinitanovým cementem a sádrovcem. Surovinové směsi byly vypáleny zvoleným režimem ve vysokoteplotní komoře difraktografu za současného sledování mineralogického složení RTG-difrakční analýzou.

Na základě výsledku byly vybrány vzorky s nejvyšším obsahem yeelimitu, které byly podrobeny 24 hodinové hydrataci. Následně byla provedena RTG-difrakční

analýza pro stanovení míry přeměny yeelimitu na ettringit. Rovněž byl zvolen optimální pálicí režim.

Obě surovinové báze pak byly vypáleny ve větším množství. Vzniklé slínky byly podrobeny hydrataci a sledování hydratačního procesu.

Na základě výsledků byl pro další etapy vybrán návrh tříložkové surovinové báze. Tato směs byla znovu vypálena a vzniklý slínek byl použit k dalším etapám.

1.1.2 Příprava ettringitu

Jak bylo uvedeno výše, syntetická příprava ettringitu spočívá v hydrataci yeelimitového slínku. Po optimalizaci návrhu složení surovinové báze a pálicího režimu bylo připraveno dostatečné množství yeelimitového slínku pro sledování hydratačního procesu.

1.1.3 Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu

Hydratace yeelimitového slínku byla realizována za expozice v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry, obojí za laboratorní teploty. Termodynamická stabilita ettringitu byla sledována na základě mineralogických rozborů.

1.1.4 Termodynamická stabilita ettringitu v prostředí C-S-H fází

Za účelem posouzení termodynamické stability ettringitu v prostředí hydratovaných kalciumsilikátů byly vzorky ettringitu, připravené hydratací yeelimitu, zhomogenizovány s alitem v předem zvoleném poměru. Alit byl připraven laboratorním výpalem z chemicky čistých surovin. Vzniklá směs byla rozmíchána s vodou. Takto připravené vzorky byly exponovány ve vodním prostředí za teploty $t = 5\text{ °C}$ a také za teploty $t = 40\text{ °C}$. Mineralogické složení exponovaných vzorků bylo sledováno v předem zvolených termínech metodou RTG-difrakční analýzy a termické analýzy.

1.2 Příprava ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého

Cílem tohoto experimentu byla příprava a sledování termodynamické stability ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého oktadekahydrátu.

U takto adičně připraveného ettringitu byl sledován, obdobně jako uvedeno v kap. 2.6.6 a 2.6.7, vliv vnějšího prostředí a vliv přítomnosti C-S-H fází na jeho termodynamickou stabilitu. Mineralogické složení bylo sledováno pomocí RTG-difrakční analýzy a elektronové rastrovací mikroskopie. Za účelem těchto zkoušek byly vzorky odebírány v předem zvolených termínech.

2 POSTUP PRACÍ

2.1 Příprava ettringitu na bázi yeelimitového slínku

2.1.1 Příprava yeelimitu

Pro syntetickou přípravu yeelimitu, jak bylo uvedeno výše, byly navrženy dvě surovinové směsi. První návrh směsi sestával ze tří složek, kterými byl vápenec p.a., korund p.a. a sádrovec. Druhou směs tvořily dvě složky, hlinitanový cement a sádrovec. Oba návrhy vycházely ze stechiometrických poměrů jednotlivých složek na yeelimit.

Použité suroviny pro přípravu jednotlivých surovinových směsí byly vysušeny do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C, kromě sádrovce, který byl vysušen při teplotě 50 °C, aby bylo zamezeno jeho potenciální dehydrataci. Vysušené suroviny byly v předepsaných poměrech naváženy na laboratorních vahách s přesností $\pm 0,01\text{g}$. Celkové množství činilo 200g. Poté byly smíchány s acetonem a vzniklá suspenze byla zhomogenizována v planetovém mlýně při 700 ot/min po dobu 5 min.

Zhomogenizované směsi byly následně sušeny v laboratorní sušárně po dobu 24 hodin při teplotě 50 °C a poté byly uloženy do ZIP sáčků.

Při výpalu vzorků ve vysokoteplotní komoře difraktografu byla surovinová báze vždy nanášena na podkladový platinový nosič o rozměrech 10x80 mm v ploše 10x10 mm. Připravený vzorek byl poté umístěn do vysokoteplotní komory, ve které došlo k vypálení vzorku se současnou RTG-difrakční analýzou. Režim výpalu ve vysokoteplotní komoře byl následující:

- rychlost vzestupu teploty 100 °C/min
- první izotermická výdrž v délce 30 minut po dosažení teploty 600 °C, během výdrže realizace RTG-difrakční analýzy, další vzestup teploty na hodnotu 700 °C s následnou 30minutovou izotermickou výdrží a se současnou realizací RTG-difrakční analýzy

- popsany krok se opakoval po zvýšení teploty o každých dalších 100 °C až do hodnoty 1000 °C, poté se zkrátil na 50 °C, takže 30minutová izotermická výdrž a současná realizace RTG-difrakční analýzy následovala vždy po dosažení teploty 1000 °C, 1050 °C atd. až do teploty 1300 °C.

Vzorky s nejvyšším podílem yeelimitu byly po dobu 24 hodin podrobeny hydrataci. Následně byla provedena RTG-difrakční analýza pro stanovení množství vzniklého ettringitu.

Obě suroviny byly poté připraveny a vypáleny ve větším množství v laboratorní korundové peci pálicím režimem 1250 °C/5 hodin, aby bylo možné sledovat raná hydratační stádia yeelimitu.

2.1.2 Příprava ettringitu

Pro tuto etapu byl vybrán pouze návrh tříložkové surovinové báze. Jednotlivé suroviny pro přípravu surovinových směsí byly vysušeny do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C, resp. při teplotě 50 °C v případě sádrovce. Vysušené suroviny byly v předepsaných poměrech naváženy na laboratorních vahách s přesností $\pm 0,01$ g. Poté byly smíchány s acetonem a vzniklá suspenze byla zhomogenizována v planetovém mlýně při 500 ot/min pod dobu 20 min.

Zhomogenizovaná směs byla následně sušena v laboratorní sušárně po dobu 24 hodin při teplotě 50 °C a poté byla uložena do ZIP sáčků.

Pro výpal byly vzorky vloženy do platinových kelímků a ručně zhutněny. Platinové kelímky byly následně vloženy do laboratorní pece. Vlastní výpal probíhal optimalizovaným pálicím režimem 1200 °C s izotermickou výdrží 3 hodiny. Nárůst teploty činil 10 °C/min. Po ukončení izotermické výdrže byly vzorky ihned vyjmuty z pece a zchlazeny pomocí stolního ventilátoru. Následně byly vzorky rozdruženy v laboratorním planetovém mlýnu při 500 ot/min pod dobu 20 min. Yeelimitový slínek byl vypálen ve třech šaržích, které byly označeny jako vzorek Y0, vzorek Y1 a vzorek Y2.

Vzorky jednotlivých slínek byly podrobeny RTG-difrakční analýze pro stanovení mineralogického složení.

2.1.3 Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu

Jednotlivé šarže slínek, jejichž příprava je popsána v předešlé kapitole, byly rozmíchány s vodou, přičemž vodní součinitel byl $w = 0,3$. Ze vzniklých past byly vytvořeny mikrotrámečky o rozměrech 10x10x30 mm. Tyto byly exponovány v laboratorním prostředí (L) a v prostředí nasycené vodní páry (V). V předem zvolených intervalech byly odebírány hydratované vzorky k RTG-difrakční a termické analýze. Za účelem těchto analýz byly vzorky rozduženy v achátové misce. Dále byly vzorky s přídavkem isopropanolu rozduženy v McCoronově mlýnku, čímž došlo k přerušení jejich hydratace. Vzorky, které byly takto upravené, byly uloženy do ZIP sáčků, aby došlo k zamezení přístupu vzduchu.

2.1.4 Termodynamická stabilita ettringitu v prostředí C-S-H fází

Pro tento experiment byla navržena soustava skládající se ze vzorku ettringitu s laboratorně vypáleným alitem (C_3S) ve hmotnostním poměru 2:1, čili 66,67 % ettringitu + 33,33 % alitu. Ettringit byl připraven hydratací yeelimitového slínku Y2 (šarže L-Y2 i šarže V-Y2).

Příprava alitu byla uskutečněna dle postupu popsaného v [39]. Surovinová báze sestávala z vápence p.a. a oxidu křemičitého ve formě mikrosiliky p.a. v molárním poměru $CaO:SiO_2 = 3,0$. Při obsahu čistých složek $CaCO_3 = 99 \%$ a $SiO_2 = 96,5 \%$ bylo dávkování složek následující: 82,97 % vápence a 17,03 % mikrosiliky. Rozdužená a homogenizovaná surovinová báze byla podrobena dvoustupňovému výpalu při režimu 1600 °C/2 hod.

Pro první stupeň výpalu byla surovinová moučka nadávkována bez zhutnění do platinových kelímků. Výpal proběhl v muflové peci režimem:

- nárůst teploty rychlostí 16 °C/min do dosažení teploty 1000 °C
- izotermická výdrž při teplotě 1000 °C v délce 1 hodiny
- nárůst teploty rychlostí 10 °C/min do dosažení teploty 1600 °C
- izotermická výdrž při teplotě 1600 °C v délce 2 hodin
- prudké zchlazení proudem vzduchu
- rozdužení vypálené směsi v planetovém mlýnku při 500 ot/min pod dobu 20 min

Rozemletá surovina z prvního stupně výpalu byla nadávkována a zhutněna v platinových kelímcích. Tyto vzorky byly podrobeny druhému stupni výpalu v muflové peci následujícím režimem:

- nárůst teploty rychlostní 13,3 °C/min do dosažení teploty 1600 °C
- izotermická výdrž při teplotě 1600 °C v délce 2 hodin
- prudké zchlazení proudem vzduchu
- rozdužení vypálené směsi v planetovém mlýnu při 500 ot/min pod dobu 20 min

Pomletý vzorek ettringitu, který byl připraven hydratací yeelimitového slínku Y2, byl společně s rozduženým alitem navážen na laboratorních vahách s přesností $\pm 0,01\text{g}$. Následně byla tato směs homogenizována za mokra ($w = 0,74$) v planetovém mlýnku při otáčkách 200 ot/min po dobu 1 min. Ze vzniklé pasty byla vytvořena zkušební tělíska o rozměrech 10x10x30 mm. Ta byla následně uložena ve vodním prostředí jednak při teplotě 5 °C a jednak 40 °C. Odtud byly vzorky odebírány ke stanovení fázového složení pomocí RTG-difrakční analýzy a termické analýzy. Vše probíhalo podle postupu uvedeného výše. Vzorky této šarže byly označeny jako vzorek T.

2.2 Příprava ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého

Ettringit byl v této etapě prací připravován způsobem přímé adice hydroxidu vápenatého s hydrátem síranu hlinitého. Obsah čisté složky $\text{Ca(OH)}_2 = 98,6 \%$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} = 99,9 \%$. Dávkování jednotlivých složek bylo následující:

40,96 % Ca(OH)_2 + 59,04 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Suroviny byly ve výše uvedeném poměru naváženy na laboratorních vahách s přesností $\pm 0,01\text{g}$. Následně byly rozduženy a zhomogenizovány v planetovém mlýně při 200 ot/min pod dobu 1 min. Takto připravená surovinová báze byla smíchána s vodou. Vodní součinitel byl $w = 0,98$. Ze vzniklé pasty byla vytvořena zkušební tělíska. Tato tělíska byla exponovaná v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry.

Po třítydenní expozici ve výše uvedených prostředích byly tyto vzorky použity k přípravě soustavy ettringit – alit. Ettringit s alitem byly po nadávkování v poměru 2:1 na laboratorních vahách homogenizovány za mokra ($w = 0,47$) v planetovém mlýnku při 200 ot/min pod dobu 1 min. Ze vzniklé pasty byla vytvořena zkušební tělíska, která byla exponována v prostředí nasycené vodní páry a ve vodním uložení, obojí za teploty 5 °C.

Odtud byly vzorky odebírány ke stanovení mineralogického složení pomocí RTG-difrakční analýzy a elektronové rastrovací mikroskopie. Vše probíhalo stejně, jak bylo uvedeno výše.

3 POUŽITÉ SUROVINY A PŘÍSTROJE

3.1 Použité suroviny

Pro přípravu surovinových směsí byly použity tyto vstupní suroviny:

- uhličitan vápenatý p.a., CaCO_3 – čistota deklarovaná výrobcem 99%, chloridy 0,05 %, sírany 0,05%
- síran vápenatý dihydrát, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ PREGIPS – chemosádrovec, který produkuje Precheza Přerov, čistota 98,6 %, vysušený do konstantní hmotnosti
- oxid hlinitý p.a., Al_2O_3 – korund, čistota 100 %
- hlinitanový cement – Sekar 51, chemické složení: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 50$ %, $\text{CaO} \leq 39,5$ %, $\text{SiO}_2 \leq 6$ %, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 3$ %
- oxid křemičitý p.a., SiO_2 – čistota 96,5 %
- hydroxid vápenatý p.a., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – čistota 98,6 %
- oktadekahydrát síranu hlinitého p.a., $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – čistota 99,9 %

3.2 Použité přístroje

V průběhu řešení experimentálních prací byly použity následující laboratorní přístroje a pomůcky, které jsou k dispozici na ÚTHD FAST VUT Brno a výzkumném centru ADMAS při FAST VUT Brno:

- laboratorní váhy KERN KB s váživostí $600 \pm 0,01\text{g}$
- laboratorní horkovzdušná sušárna BINDER ED, APT line II s nuceným oběhem vzduchu s nastavitelnou teplotou
- planetový mlýn FRITSCH Pulverisette 6 s mlecími tělesy z nerezové oceli
- superkantalová laboratorní pec CLASIC 2018S CLARE 4.0
- mlýnek McCrone Micronising Mill

- rentgenový difraktometr Empyrean PANalytical, s katodou $\text{CuK}\alpha$ $\lambda_{\text{hkl}} = 1,5405980 \text{ \AA}$, vybavený píčkou HTK 2000
- rastrovací elektronový mikroskop REM Tescan MIRA 3 XMU s prvkovou sondou EDX, vybavený SE s BSE detektory pro práci ve vysokém vakuu, zdroj elektronů – Schottkyho elektroda
- derivatograf Mettler Toledo TGA/8DTA85

4 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

4.1 Příprava ettringitu na bázi yeelimitového slínku

4.1.4 Příprava yeelimitu

4.1.4.1 Návrh surovinových směsí

Jak bylo uvedeno výše, byla pro přípravu yeelimitu navržena tříložková a dvousložková surovinová směs vycházející ze stechiometrických poměrů jednotlivých složek yeelimitu.

Tříložková směs byla navržena na bázi uhličitanu vápenatého p.a., oxidu hlinitého p.a. (Al_2O_3) a chemosádrovce. Dvousložková směs byla navržena na bázi hlinitanového cementu a chemosádrovce. Použitý hlinitanový cement obsahoval jako jedinou složku, identifikovanou RTG-difrakční analýzou, minerál krotit ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

Tříložková surovinová směs – vzorek K1

1 mol ($3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$) ~ 3 mol CaCO_3 + 3 mol Al_2O_3 + 1 mol $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

o čistotě CaCO_3 , p.a. = 99 %, Al_2O_3 , p.a. = 100 %, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 98,6 %

Složení směsi K1: 38,44 % CaCO_3 + 39,21 % Al_2O_3 + 22,35 % $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dvousložková surovinová směs – vzorek K2

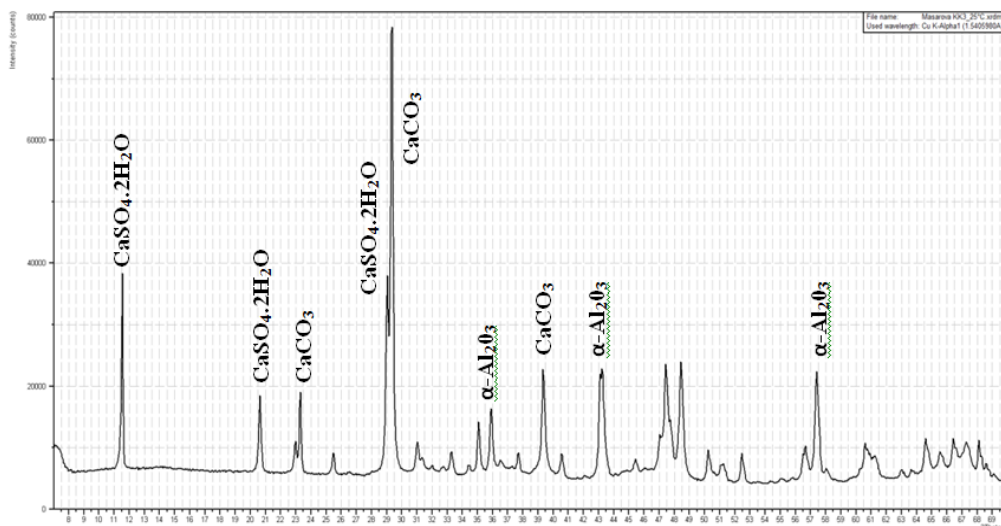
1 mol ($3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$) ~ 3 mol $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ + 1 mol $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

o čistotě $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ = 99,7 %, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 98,6 %

Složení směsi K2: 73,10 % hlinitanového cementu + 26,90 % $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.1.4.2 Výpal vzorku K1

Před vlastním výpalem byla provedena RTG-difrakční analýza. Mineralogické složení surovinové směsi K1 je patrné na obrázku 12.

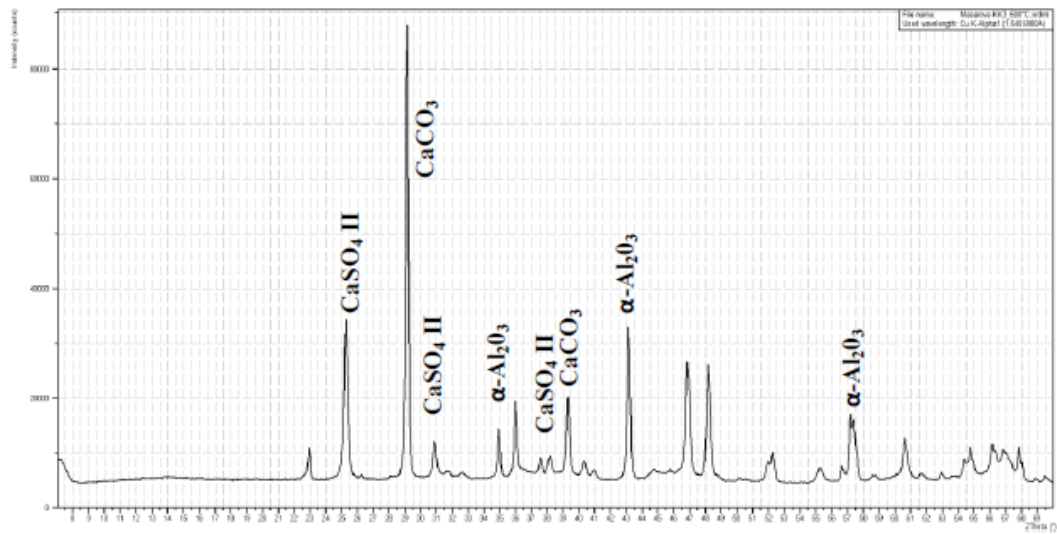


Obr. 12: Rentgenogram surovinové moučky K1

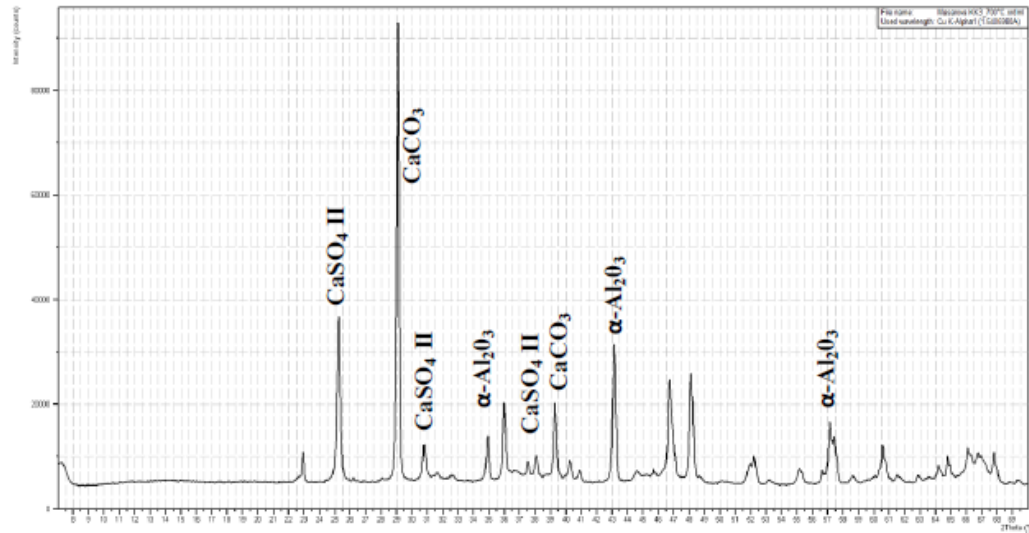
Dominantní difrakční linie, které jsou patrné ve výše uvedeném rentgenogramu, patří platině, Pt ($d_{hkl} = 2,265; 1,961; 1,386 \text{ \AA}$). Z platiny je vyroben nosič vzorků. Z tohoto důvodu nebyly tyto difrakce brány v potaz. Z ostatních difrakčních linií byl v rentgenogramu surovinové směsi K2 identifikován sádrovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d_{hkl} = 7,55; 4,28; 3,07 \text{ \AA}$) a krotit, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_{hkl} = 2,98; 2,85; 2,42; 2,39; 1,909 \text{ \AA}$). Krotit je mineralogickou podstatou použitého hlinitanového cementu.

Průběh pálicího procesu vzorku K1 je patrný z rentgenogramů na obrázku 13. Byly pořizeny při předem zvolených teplotách 600 až 1300 °C.

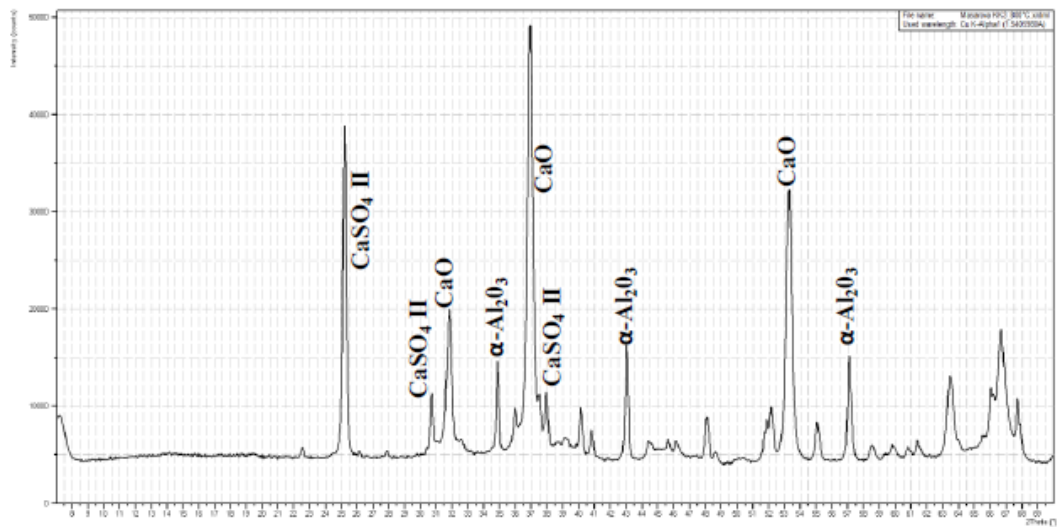
t = 600 °C



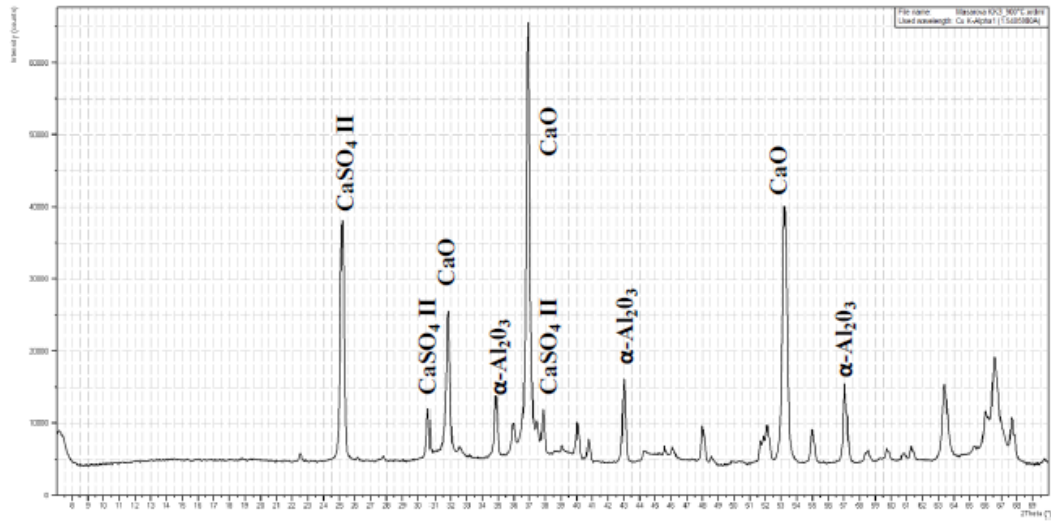
t = 700 °C



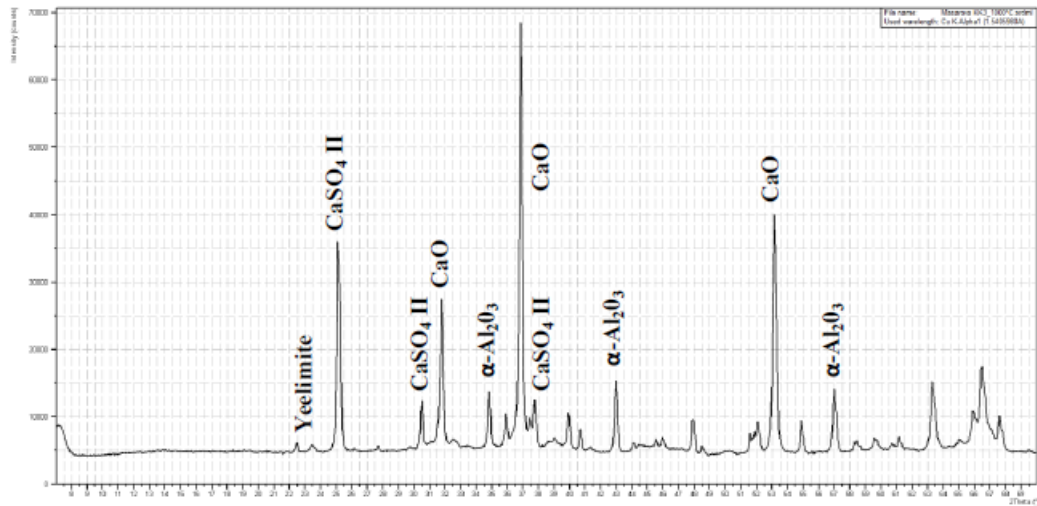
t = 800 °C



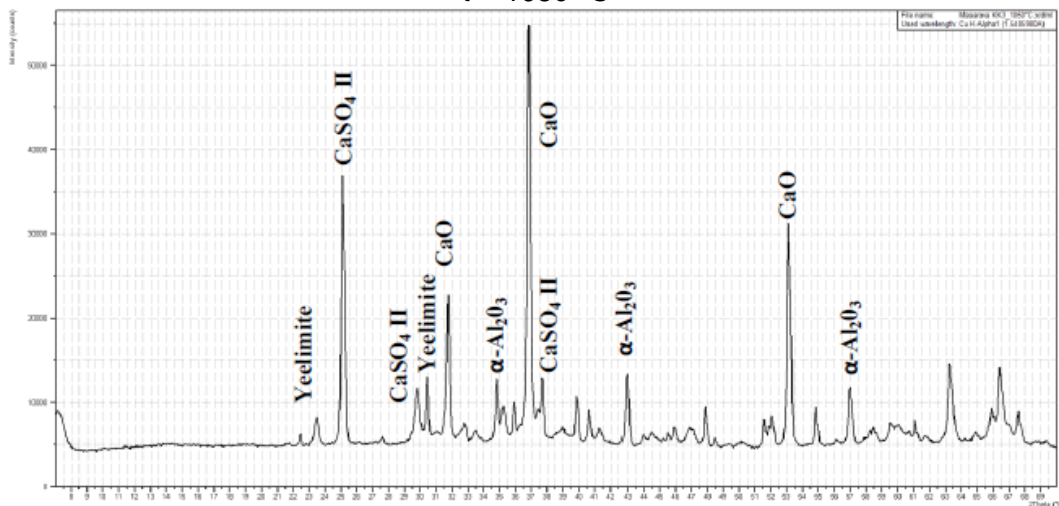
t = 900 °C

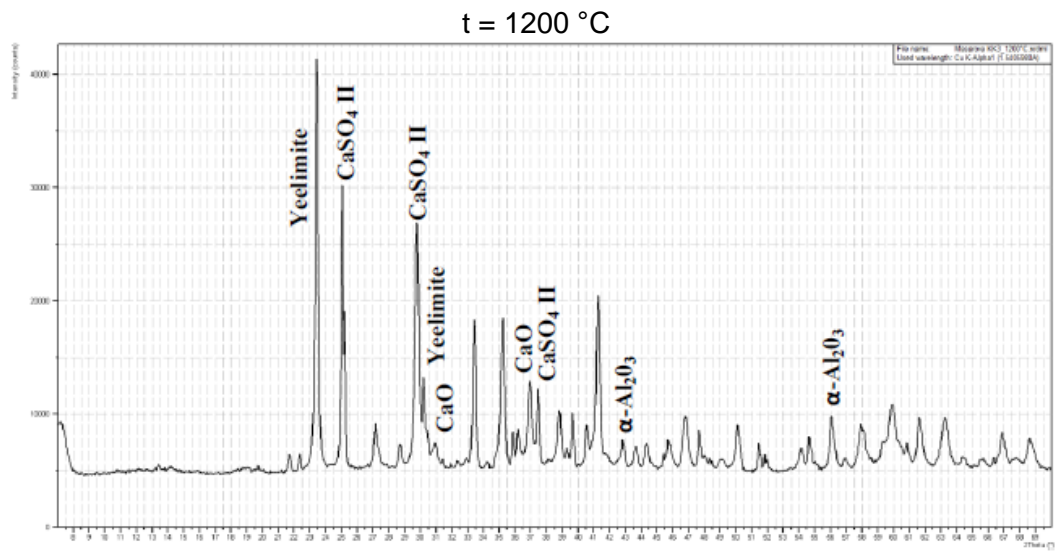
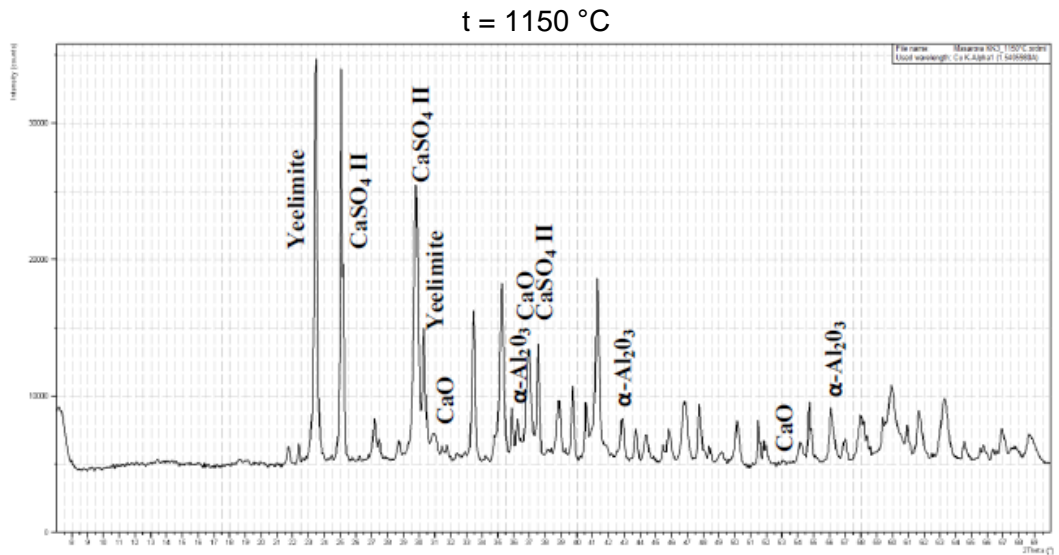
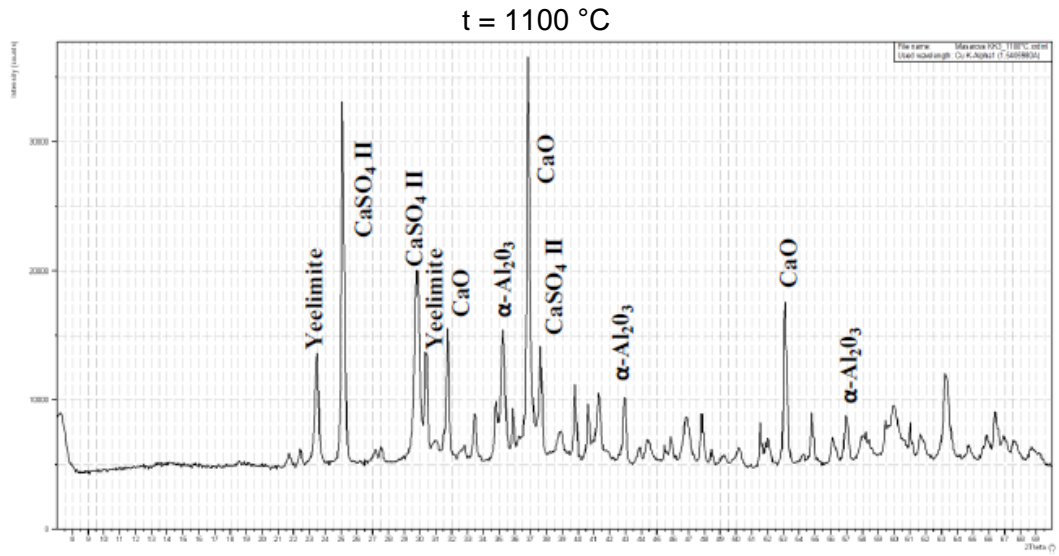


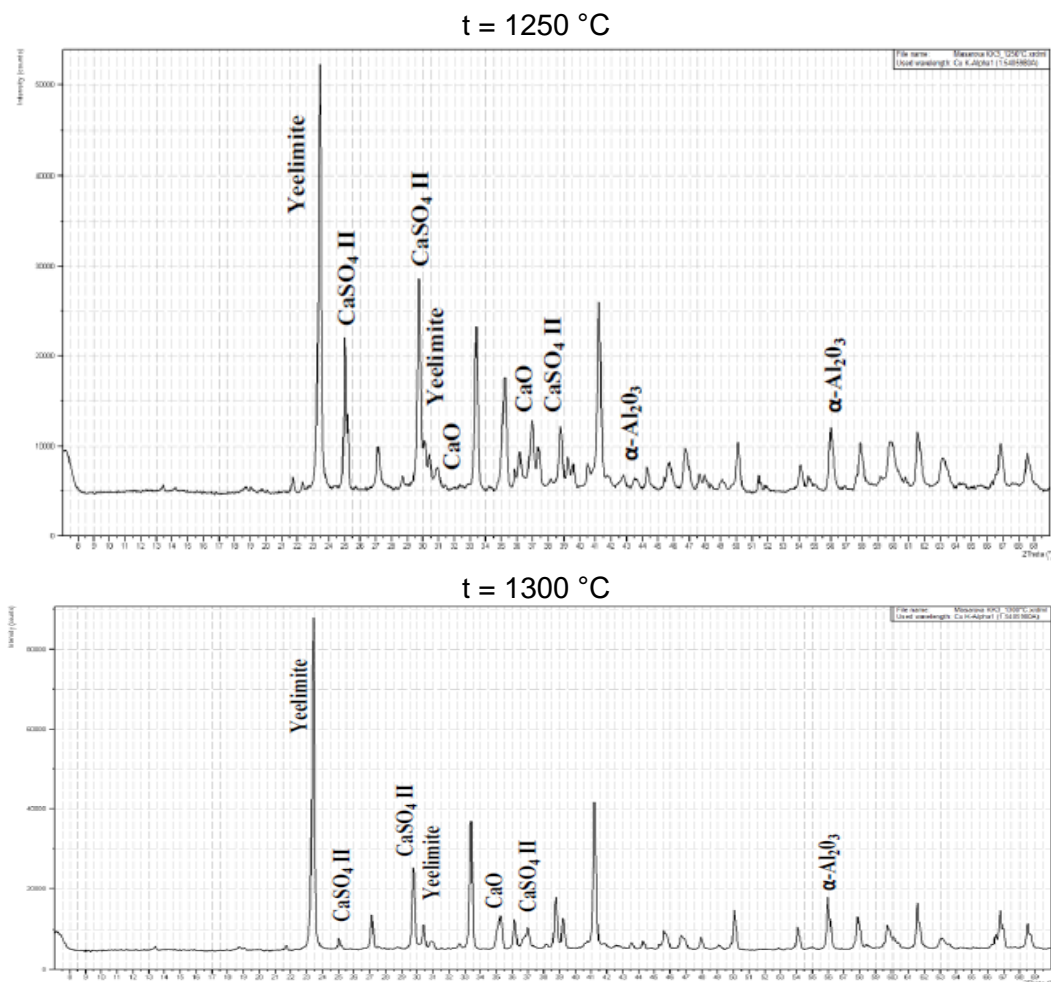
t = 1000 °C



t = 1050 °C







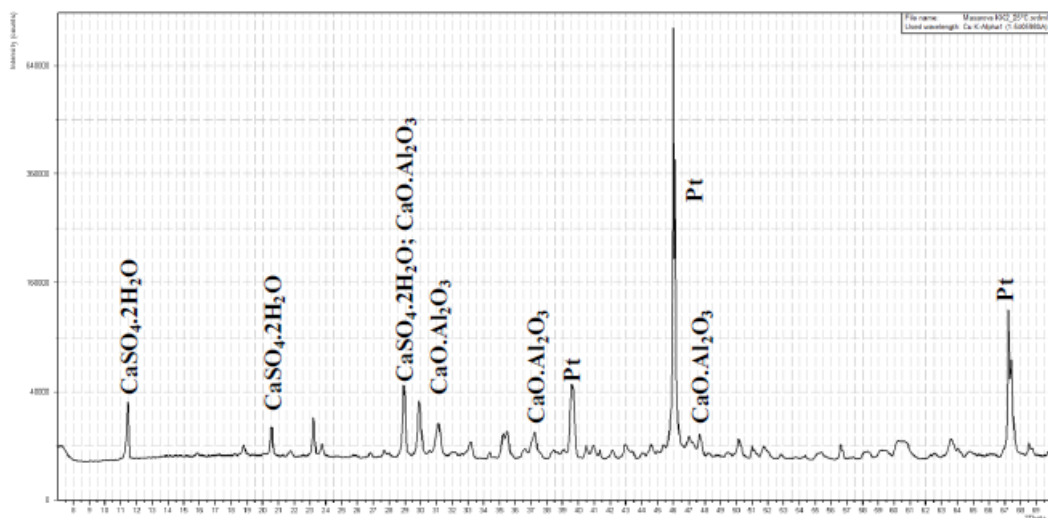
Obr. 13: Rentgenogramy vzorku K1 vytvořené během pálicího procesu

Z průběhu rentgenogramů je patrné, že při teplotě $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo k úplné dehydrataci sádrovce a k jeho polymorfní přeměně na modifikaci anhydrit II, $\text{CaSO}_4\text{ II}$ ($d_{\text{hkl}} = 3,49; 2,849; 2,328\text{ \AA}$). Za této teploty byl pozorován prvotní rozklad kalcitu. Při teplotě $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ byl tento rozklad nepatrně výraznější. Úplný rozklad kalcitu nastal při teplotě $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy byly pozorovány difrakční linie volného vápna, CaO ($d_{\text{hkl}} = 2,405; 2,778; 1,701\text{ \AA}$). Při těchto teplotách zůstával obsah korundu nezměněný. Při teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo k prvotní tvorbě yeelimitu, $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ ($d_{\text{hkl}} = 3,754; 2,909; 3,915\text{ \AA}$). Zřejmá přítomnost yeelimitu byla pak pozorována za teploty $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při této teplotě bylo pozorováno prvotní, nepatrné snížení intenzit difrakčních linií korundu. K intenzivnímu zvýšení obsahu yeelimitu došlo při teplotě $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Soustava však nadále vykazovala poměrně značné podíly nezreagovaného anhydritu, korundu i volného vápna. S dalším

nárůstem teploty docházelo ke zvyšování obsahu yeelimitu a tím ke snižování podílů anhydritu, korundu i volného vápna. Za teploty 1250 °C byly tyto podíly jen těžko identifikovatelné. Při 1300 °C se stal vedle reziduí anhydritu II a korundu prakticky jediným minerálem obsaženým ve vzorku yeelimit.

4.1.4.1 Výpal vzorku K2

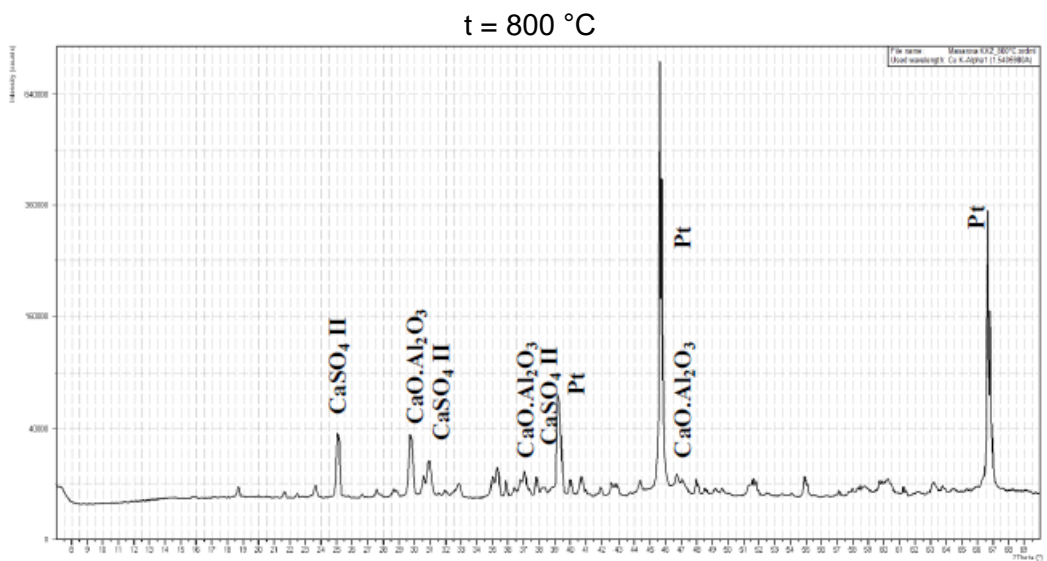
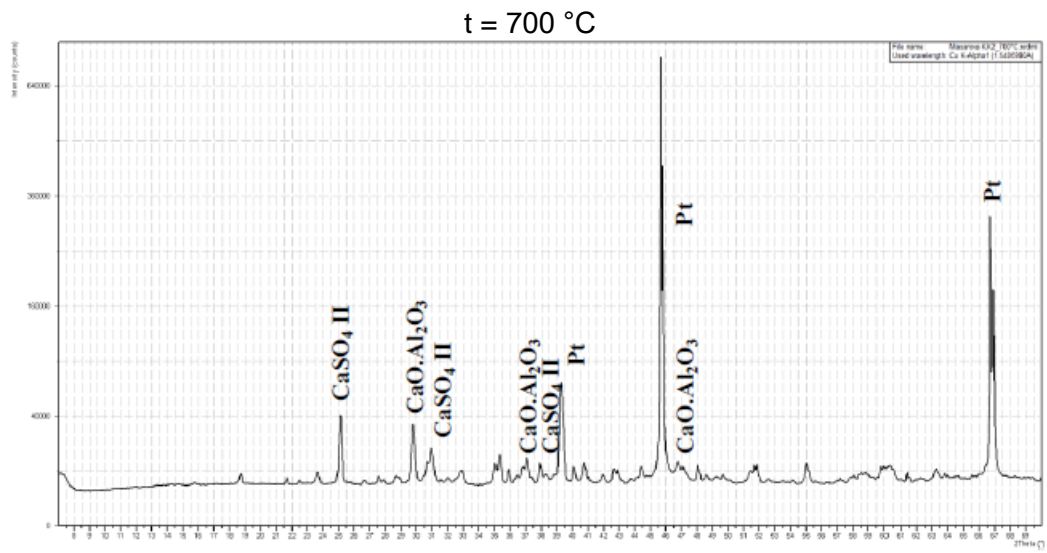
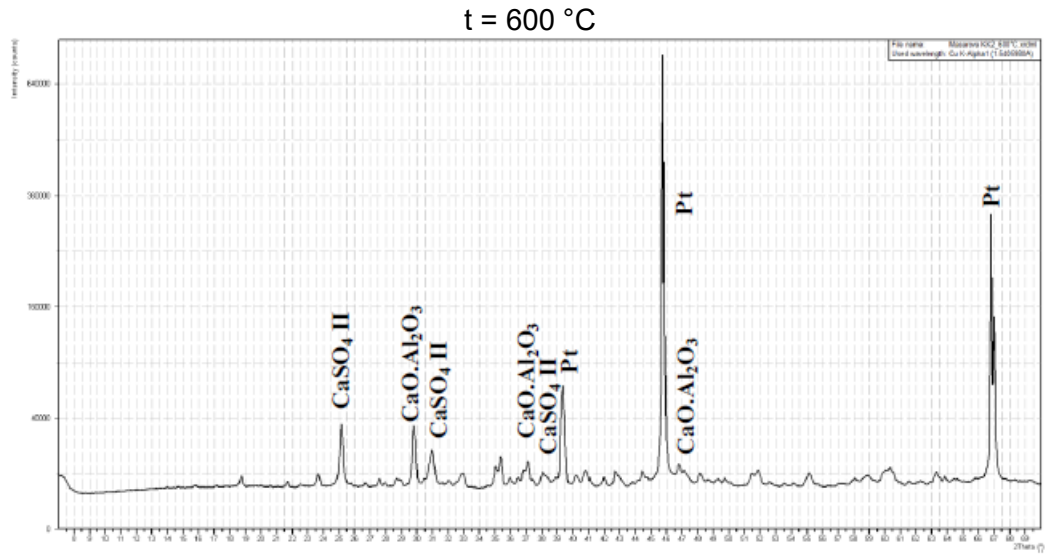
Podobně jako u vzorku K1 byla před vlastním výpalem provedena RTG-difrakční analýza vzorku K2. Mineralogické složení této surovinové směsi je patrné na obr. 14.



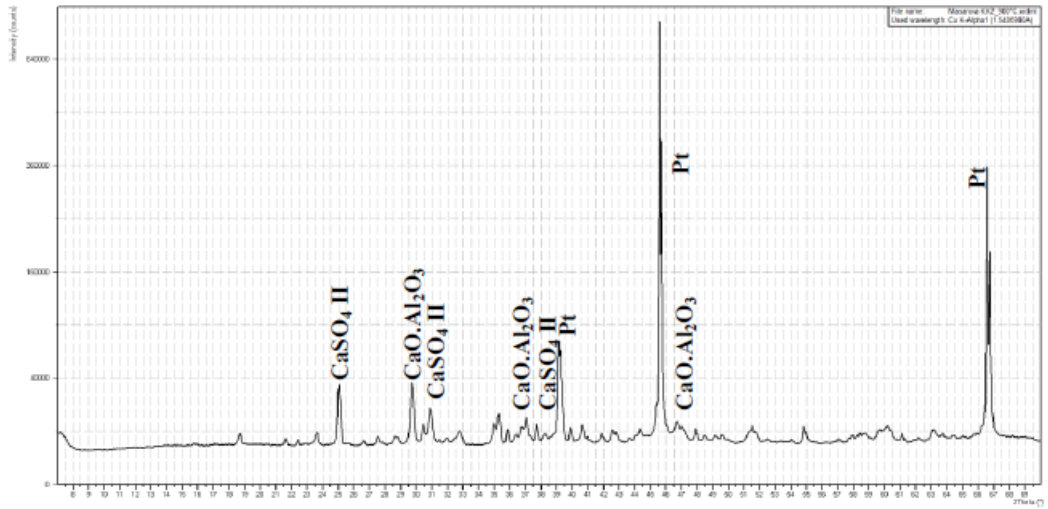
Obr. 14: Rentgenogram surovinové moučky K2

Dominantní difrakční linie, které jsou patrné ve výše uvedeném rentgenogramu, patří platině, Pt ($d_{hkl} = 2,265; 1,961; 1,386 \text{ \AA}$). Z platiny je vyroben nosič vzorků. Z tohoto důvodu nebyly tyto difrakce brány v potaz. Z ostatních difrakčních linií byl v rentgenogramu surovinové směsi K2 identifikován sádrovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d_{hkl} = 7,55; 4,28; 3,07 \text{ \AA}$) a krotit, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_{hkl} = 2,98; 2,85; 2,42; 2,39; 1,909 \text{ \AA}$). Krotit je mineralogickou podstatou použitého hlinitanového cementu.

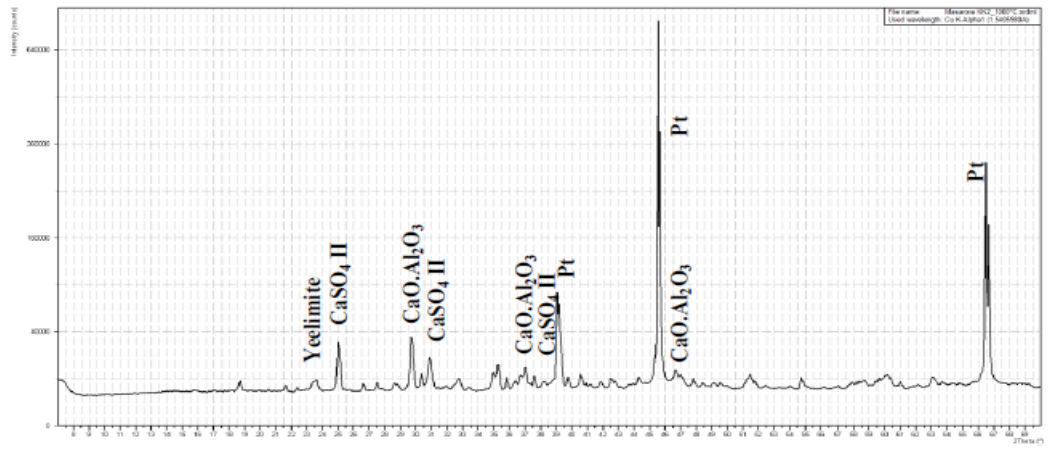
Průběh pálicího procesu vzorku K1 je patrný z rentgenogramů na obrázku 15, pořázených při předem zvolených teplotách 600 až 1300 °C.



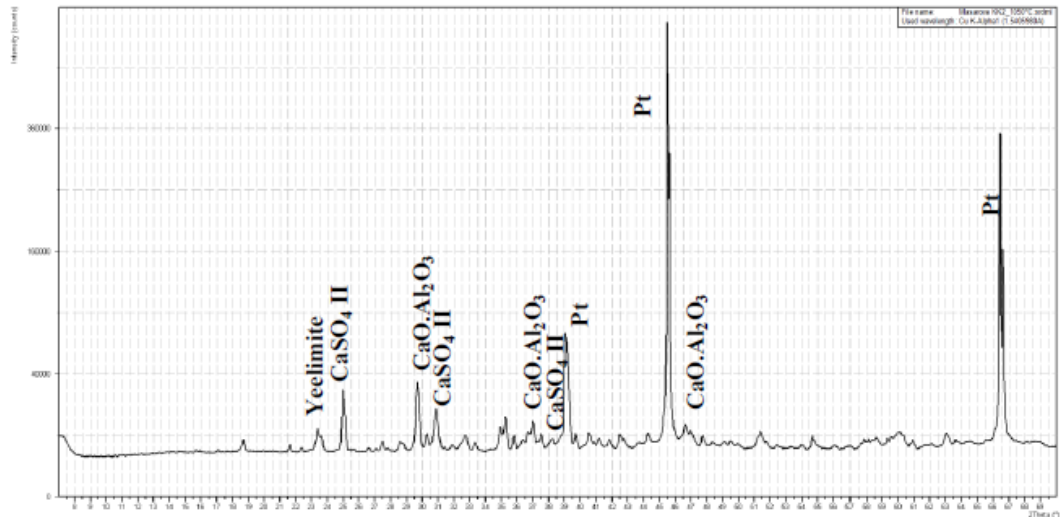
t = 900 °C

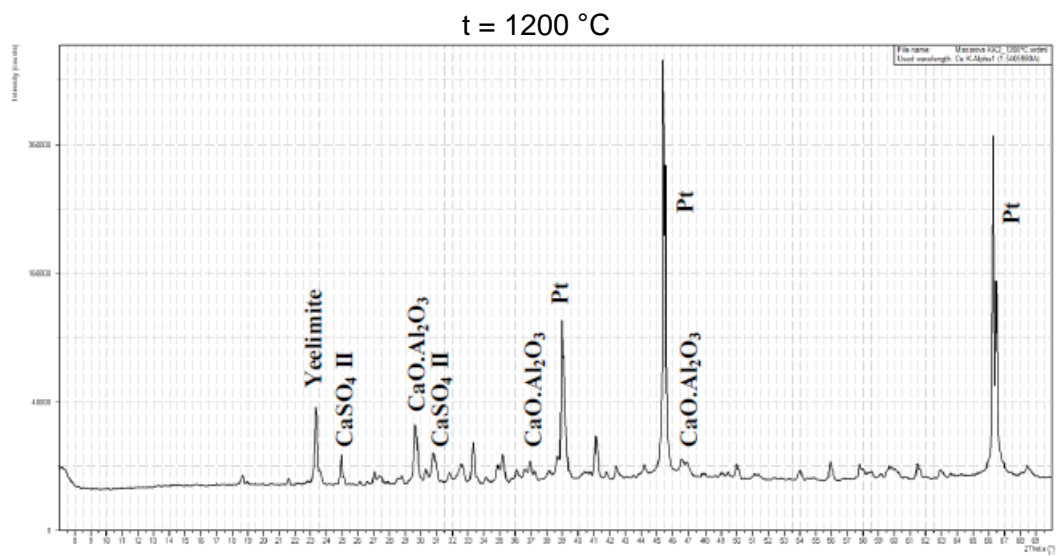
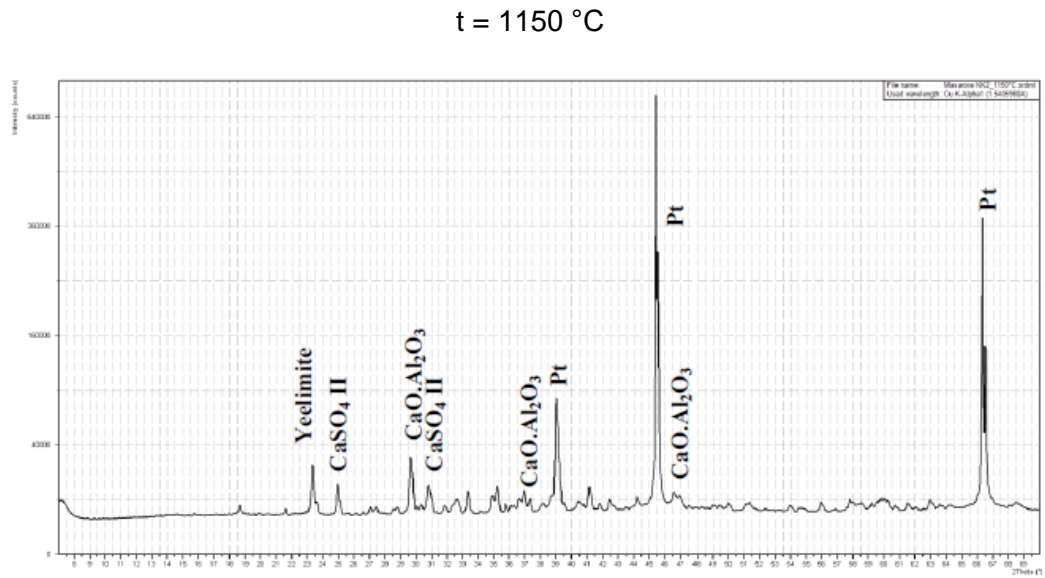
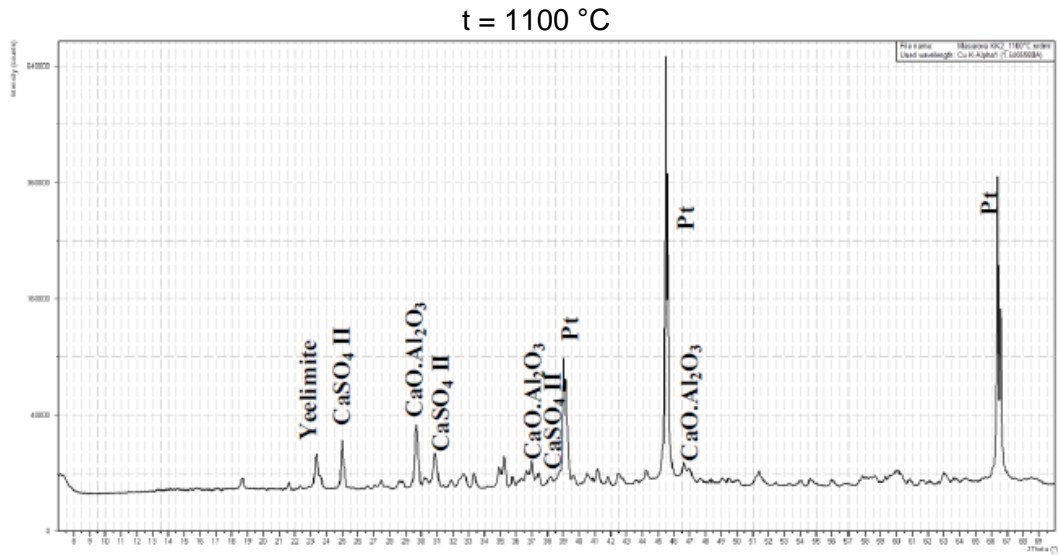


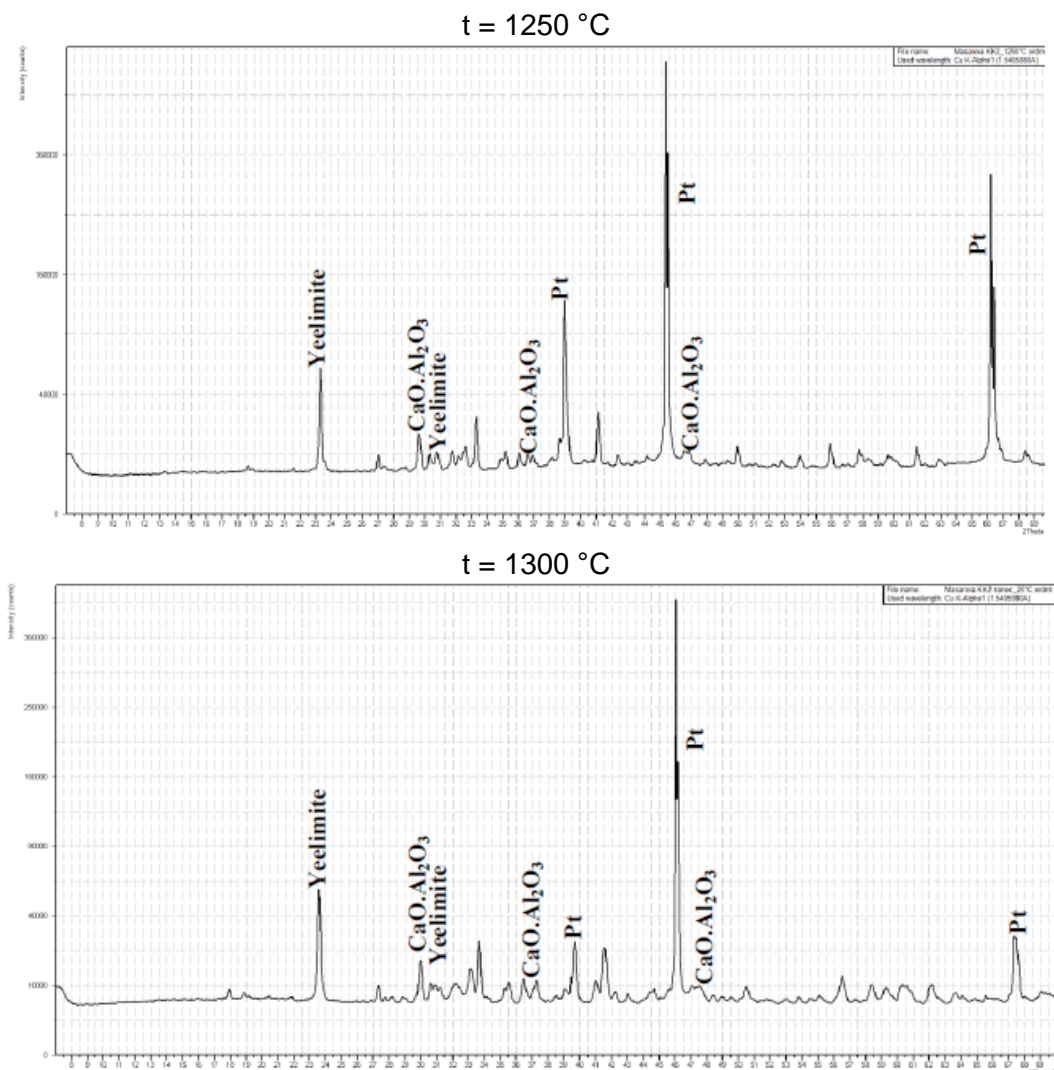
t = 1000 °C



t = 1050 °C







Obr. 15: Rentgenogramy vzorku K2 vytvořené během pálicího procesu

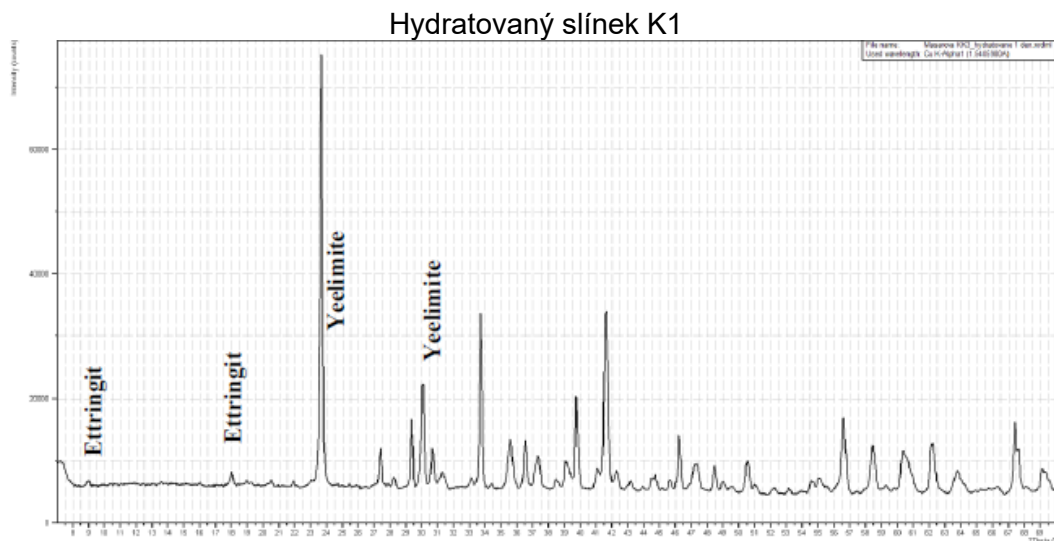
První proces, který byl v průběhu výpalu pozorován, byla dehydratace sádrovce a jeho následná polymorní přeměna na anhydrit II při teplotě 600 °C. S dalším nárůstem teploty, a to až do 1000 °C, zůstalo mineralogické složení vypalovaného vzorku beze změny. Při teplotě 1000 °C byl pozorován první nepatrný pík yeelimitu. Počátek jeho tvorby byl zjevnější při teplotě 1050 °C. K významnému nárůstu obsahu yeelimitu došlo při 1100 °C. V rozmezí teplot 1050 °C až 1100 °C byl sledován nepatrný úbytek výchozích minerálů. S dalším zvyšováním teploty, a tudíž rostoucím obsahem yeelimitu, se obsah původních minerálů ve vzorku snižoval. Při teplotě 1250 °C byl anhydrit II zcela zreagován a množství krotitu bylo jen nepatrné. S dalším zvýšením teploty byly mineralogické změny ve vzorku prakticky již jen zanedbatelné.

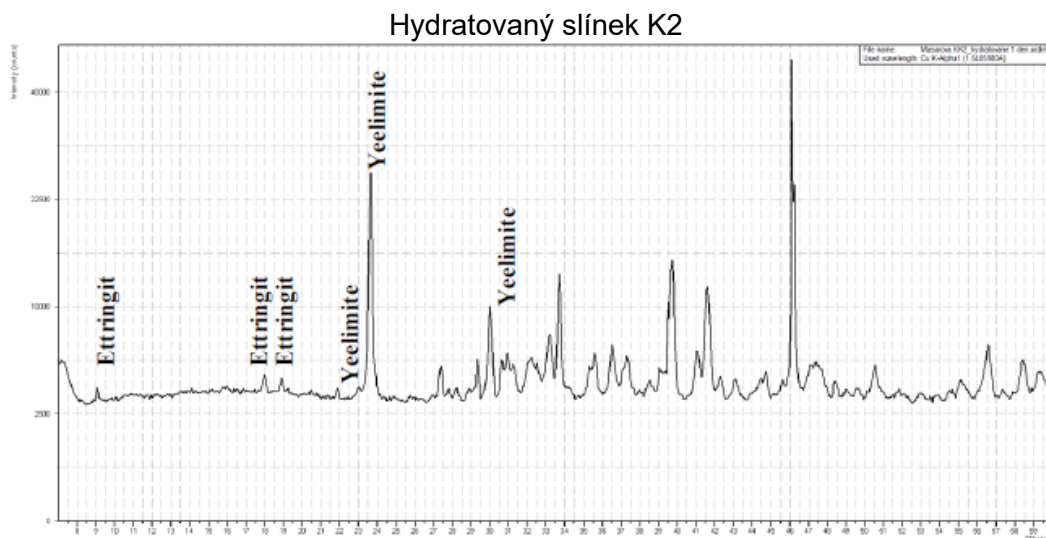
Ze sledování průběhu výpalu tříslložkové surovinové báze K1 i dvousložkové báze K2 vyplývá, že příprava yeelimitu oběma zvolenými způsoby je možná.

Za zvoleného pálícího režimu nastal u obou vzorků počátek tvorby yeelimitu při teplotě 1000 °C, jeho úplná tvorba pak byla ukončena při 1250 °C až 1300 °C. Vzhledem ke zjištěnému počátku tvorby yeelimitu lze předpokládat, že při dostatečně dlouhé izotermické výdrž, substituující zvýšenou teplotu, by mohla jeho dokonalá tvorba proběhnout již v teplotním rozmezí 1000 °C až 1050 °C. Proto je možné toto teplotní rozmezí považovat za počátek tvorby yeelimitu. V předchozích výzkumech bylo dále zjištěno, že při teplotě nad 1400 °C se yeelimit zcela rozkládá, a tudíž tato teplota vymezuje konec jeho existenční oblasti. Na základě uvedeného lze shrnout, že yeelimit vzniká v teplotním intervalu 1000 °C až 1400 °C a jeho existenční oblast se nachází pod teplotou 1400 °C.

4.1.4.3 Hydratace yeelimitových slínek K1 a K2

Oba yeelimitové slínky, vypálené ve vysokoteplotní komoře difraktografu, byly smíchány s vodou a podrobeny hydrataci po dobu 24 hodin, viz obrázek 16.



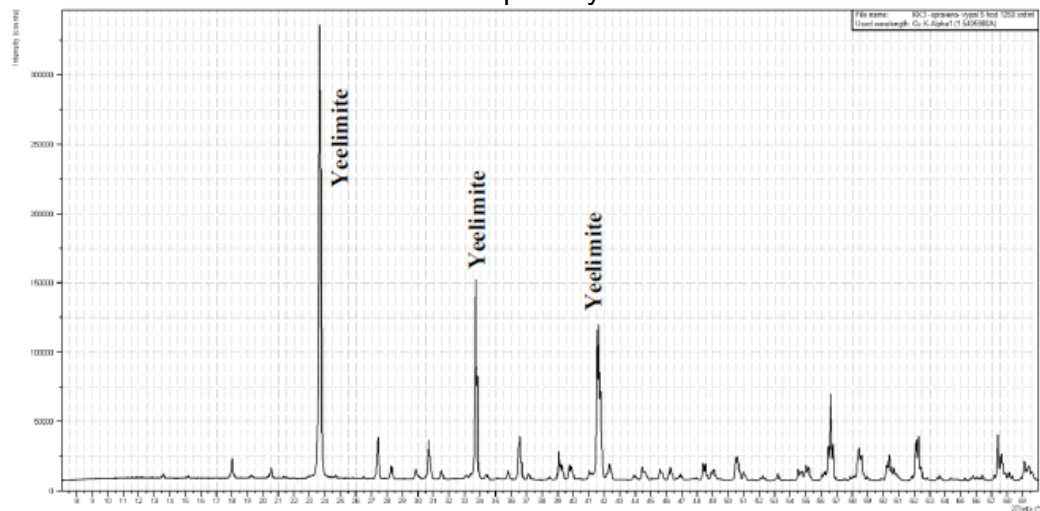


Obr. 16: Rentgenogram yeelimitických slínek K1 a K2 po 24 hodinách hydratace

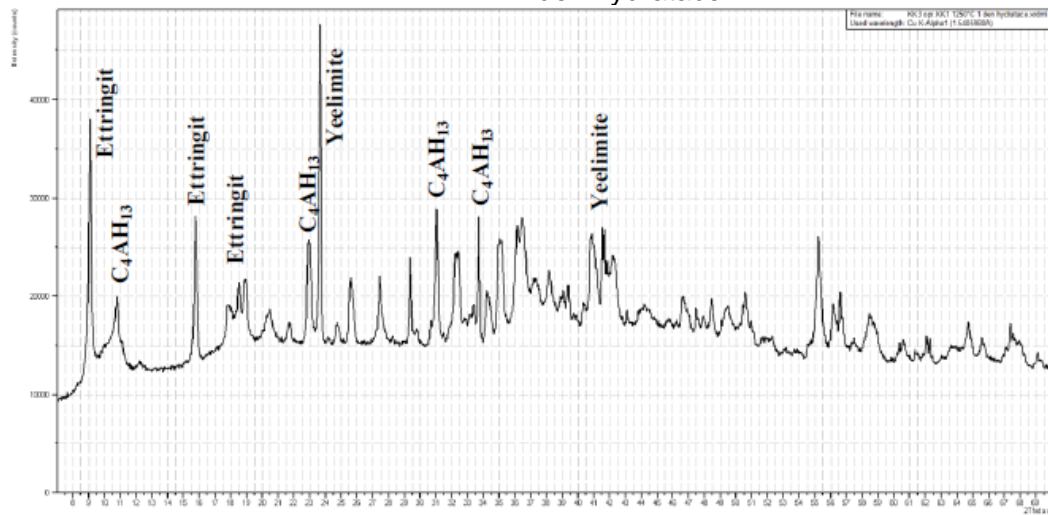
V rentgenogramech je patrný jak původní yeelimit, tak i nově vznikající ettringit, $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d_{hkl} = 9,8; 5,7; 4,9; 4,67 \text{ \AA}$). Je tedy zřejmé, že již během prvních 24 hodin hydratace dochází ke vzniku ettringitu jako hydratačního produktu yeelimitu.

Na závěr této etapy byl proveden výpal obou surovinových směsí K1 a K2 ve větším množství, a to v laboratorní korundové peci. Výpal probíhal režimem teplota 1250 °C / izotermická výdrž 5 hodin. Na těchto yeelimitových slíncích pak bylo sledováno rané stádium hydratačního procesu. Na obrázku 17 a 19 jsou zobrazeny rentgenogramy obou slínek po době hydratace 1, 3 a 7 dní. Na obrázcích 18 a 20 jsou snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu, které zobrazují morfologii hydratovaných slínek.

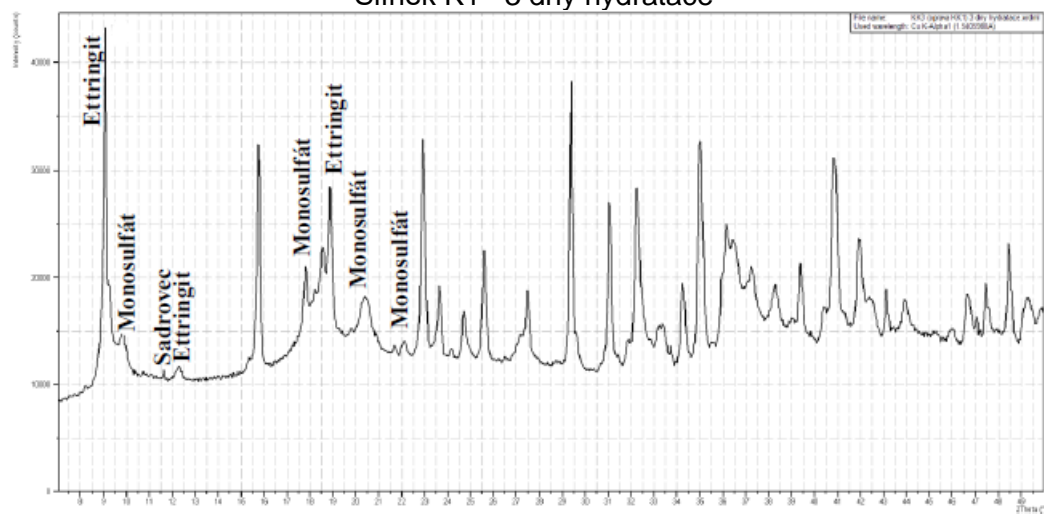
Slínek K1 před hydratací

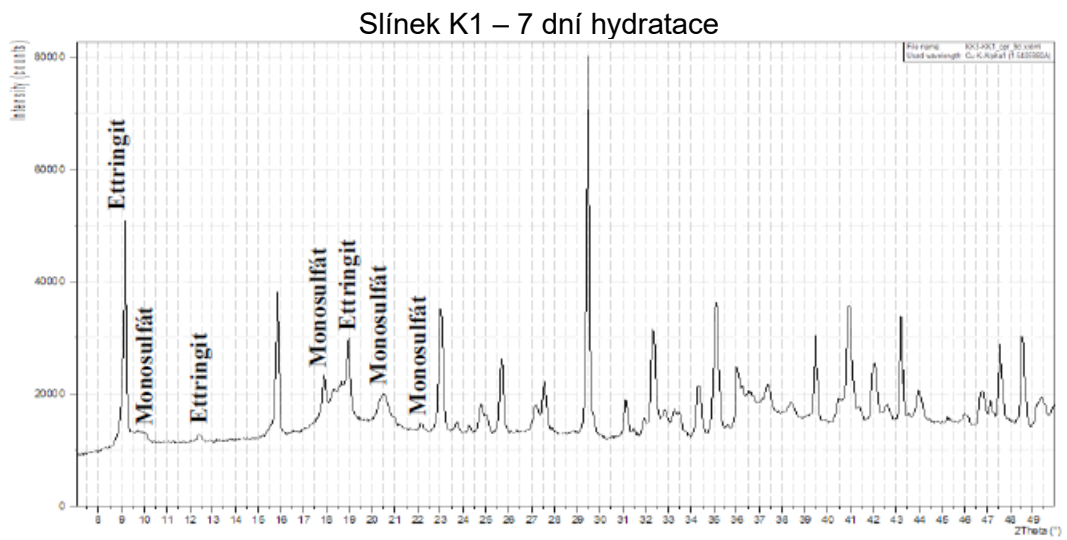


Slínek K1 – 1 den hydratace

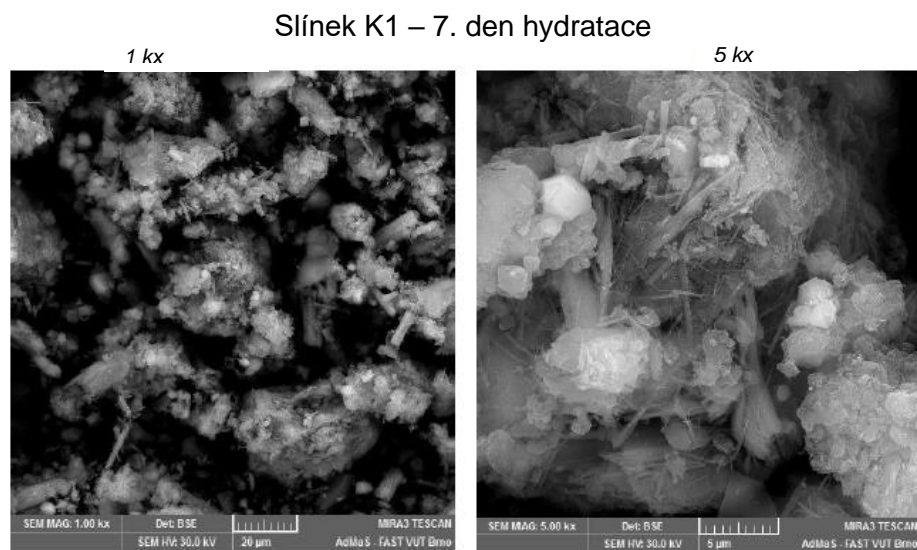
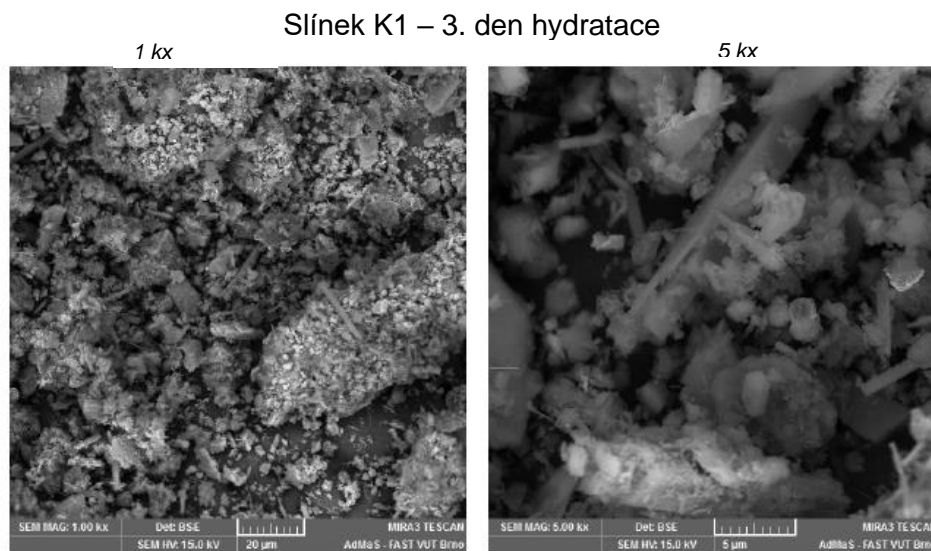
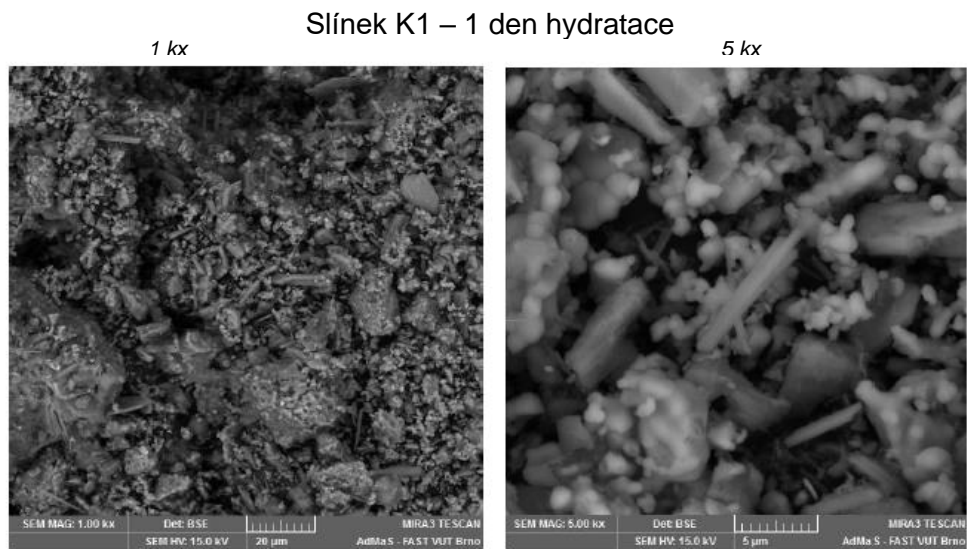


Slínek K1 –3 dny hydratace



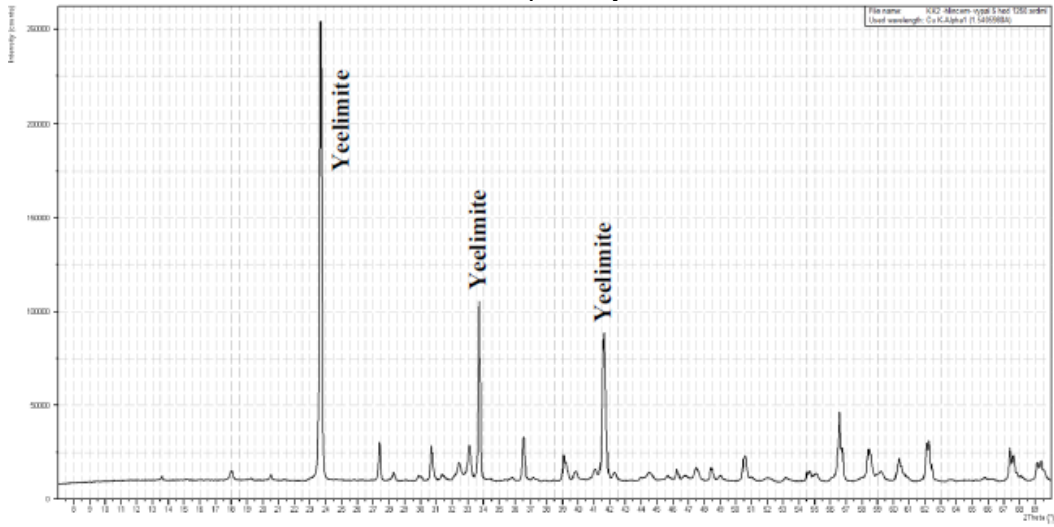


Obr. 17: Rentgenogram slínku K1 při sledování hydratace v době 1, 3 a 7 dní

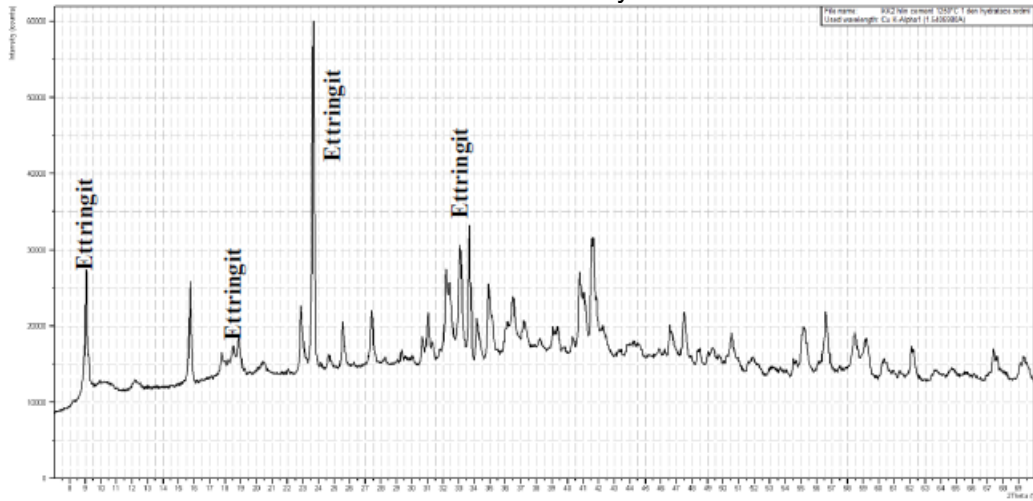


Obr. 18: REM slínku K1 při sledování hydratace v době 1, 3 a 7 dní

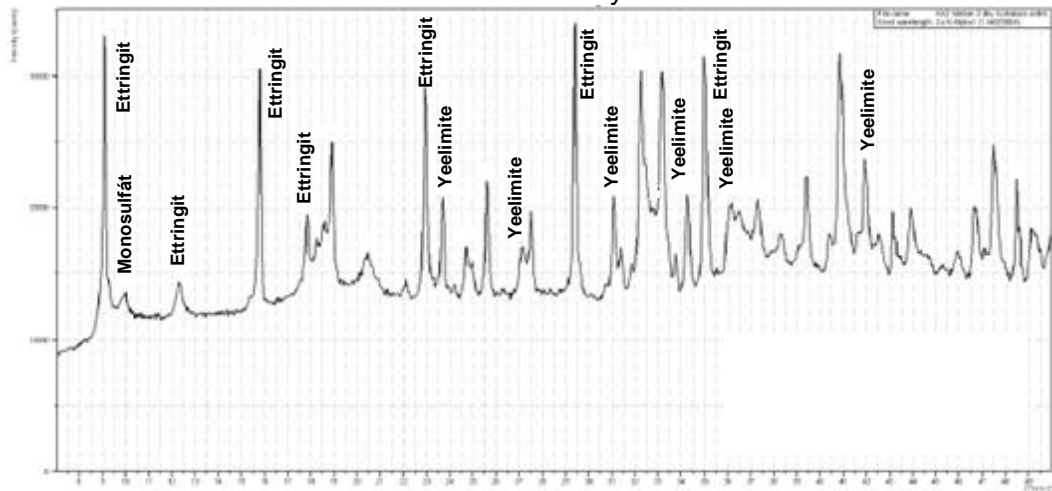
Slínek K2 před hydratací

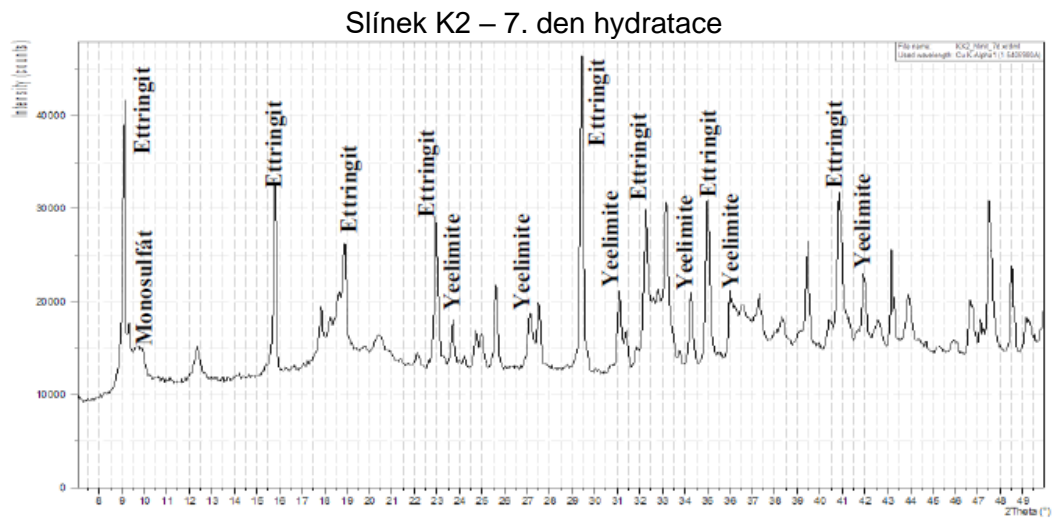


Slínek K2 – 1 den hydratace

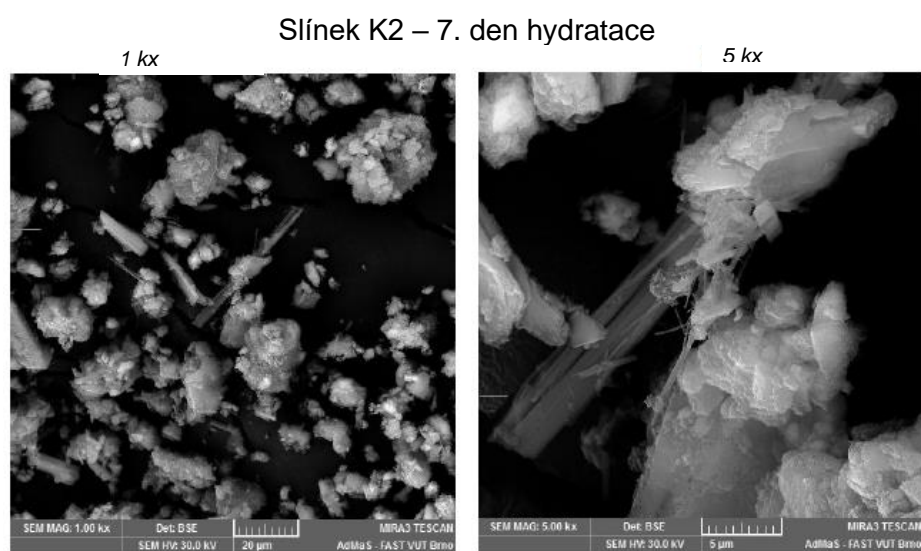
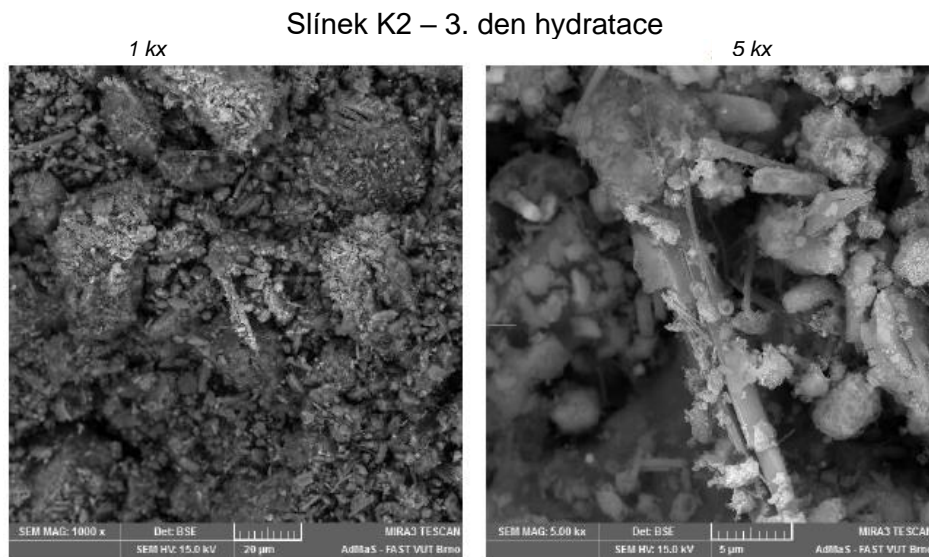
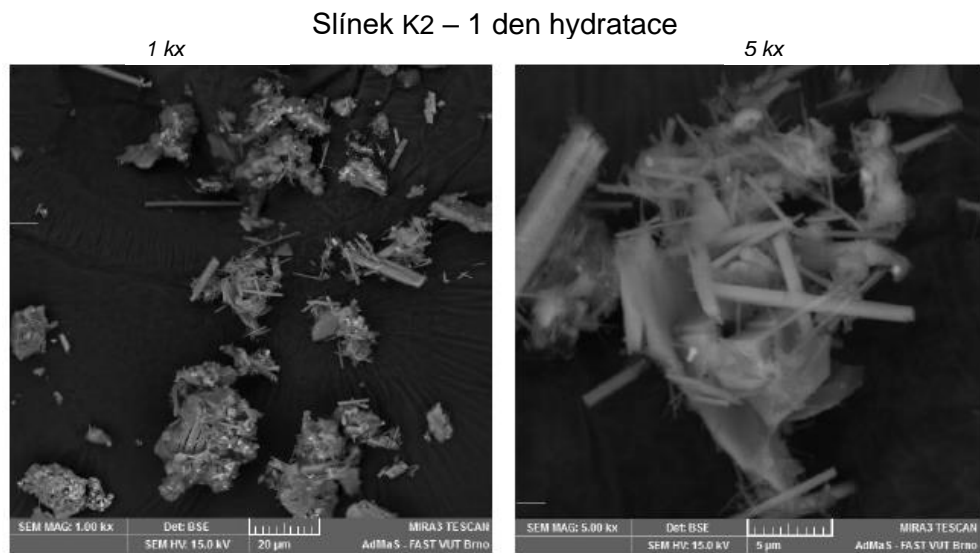


Slínek K2 – 3. den hydratace





Obr. 19: Rentgenogram slínku K2 při sledování hydratace v době 1, 3 a 7 dní



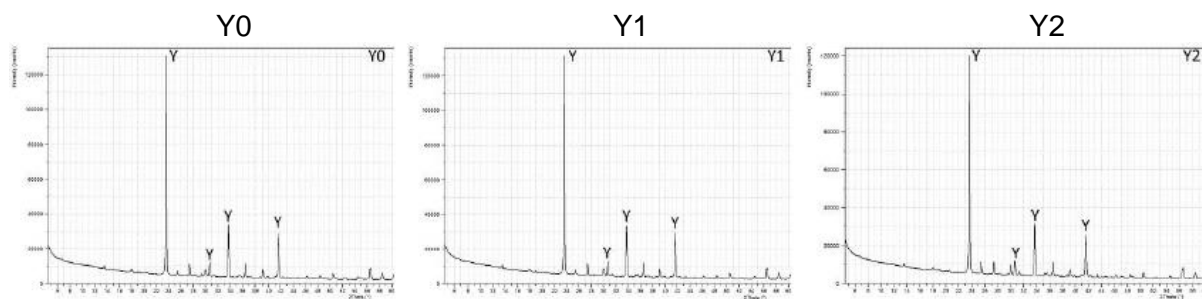
Obr. 20: REM slínku K2 při sledování hydratace v době 1, 3 a 7 dní

Oba slínky obsahovaly pouze minerál yeelimit. Ten již po jednom dni přecházel hydratací na ettringit. U vzorku K1 byl tento proces doprovázen tvorbou přechodné fáze C_4AH_{13} ($d_{hkl} = 8,05; 3,90; 2,86; 2,69 \text{ \AA}$). Po třech dnech probíhající hydratace byly v rentgenogramech patrné jasné difrakční linie ettringitu. Vzorek dále obsahoval yeelimit a nepatrné množství monosulfátu, $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d_{hkl} = 8,92; 4,88; 4,46; 3,99 \text{ \AA}$). Po sedmi dnech hydratace obsahovaly vzorky ettringit, monosulfát a rezidua yeelimitu.

Na snímcích hydratovaných yeelimitových slínek K1 a K2, které byly vyhotoveny pomocí elektronové rastrovací mikroskopie, byla po jednom dni hydratace lokálně pozorovatelná prizmatická zrna ettringitu. Velmi podobná morfologie je pak viditelná i po třech a sedmi dnech hydratace. Ačkoli z pohledu chemicko-mineralogického se již v tomto raném hydratačním období jednalo o téměř ukončenou přeměnu yeelimitu na ettringit, byla morfologie ettringitu ještě nevyhraněná. Ettringit se ve vzorcích vyskytoval převážně ve formě pseudomorfóz po původním yeelimitu.

4.1.5 Příprava ettringitu

Pro jednoznačné stanovení mineralogického složení byly podrobeny RTG-difrakční analýze tři šarže vypáleného yeelimitového slínku Y0, Y1 a Y2, viz obr. 21.



Obr. 21: Rentgenogramy yeelimitových slínek, šarže zleva: Y0, Y1 a Y2

Na základě RTG-difrakční analýzy byl ve všech třech šaržích slínek identifikován jako jediný majoritně zastoupený minerál yeelimit (Y), $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ ($d_{hkl} = 3,754; 2,909; 3,915 \text{ \AA}$). Dále byla ve slíncích pozorována i nepatrná rezidua vstupních surovin, tj. uhličitanu vápenatého, anhydritu II a korundu.

4.1.6 Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu

4.1.6.1 RTG-difrakční analýza

Vzorky hydratovaných yeelimitových slínek byly exponovány v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry, odkud jejich odebrání probíhalo v předem zvolených časových intervalech. Odebrané vzorky byly podrobeny RTG-difrakční analýze a termické analýze.

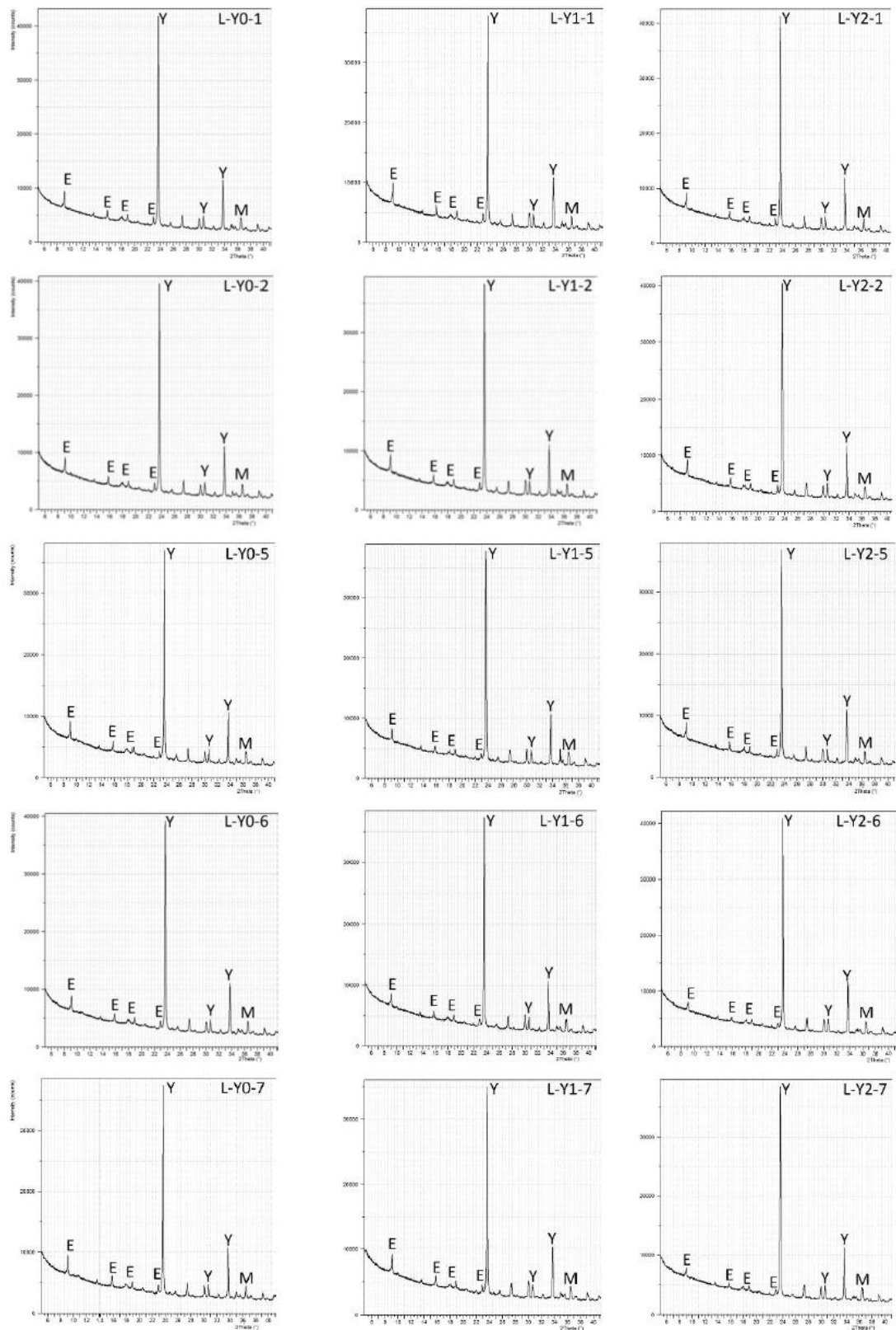
Rentgenogramy hydratovaných slínek jsou uvedeny na obrázcích 22 až 39.

V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

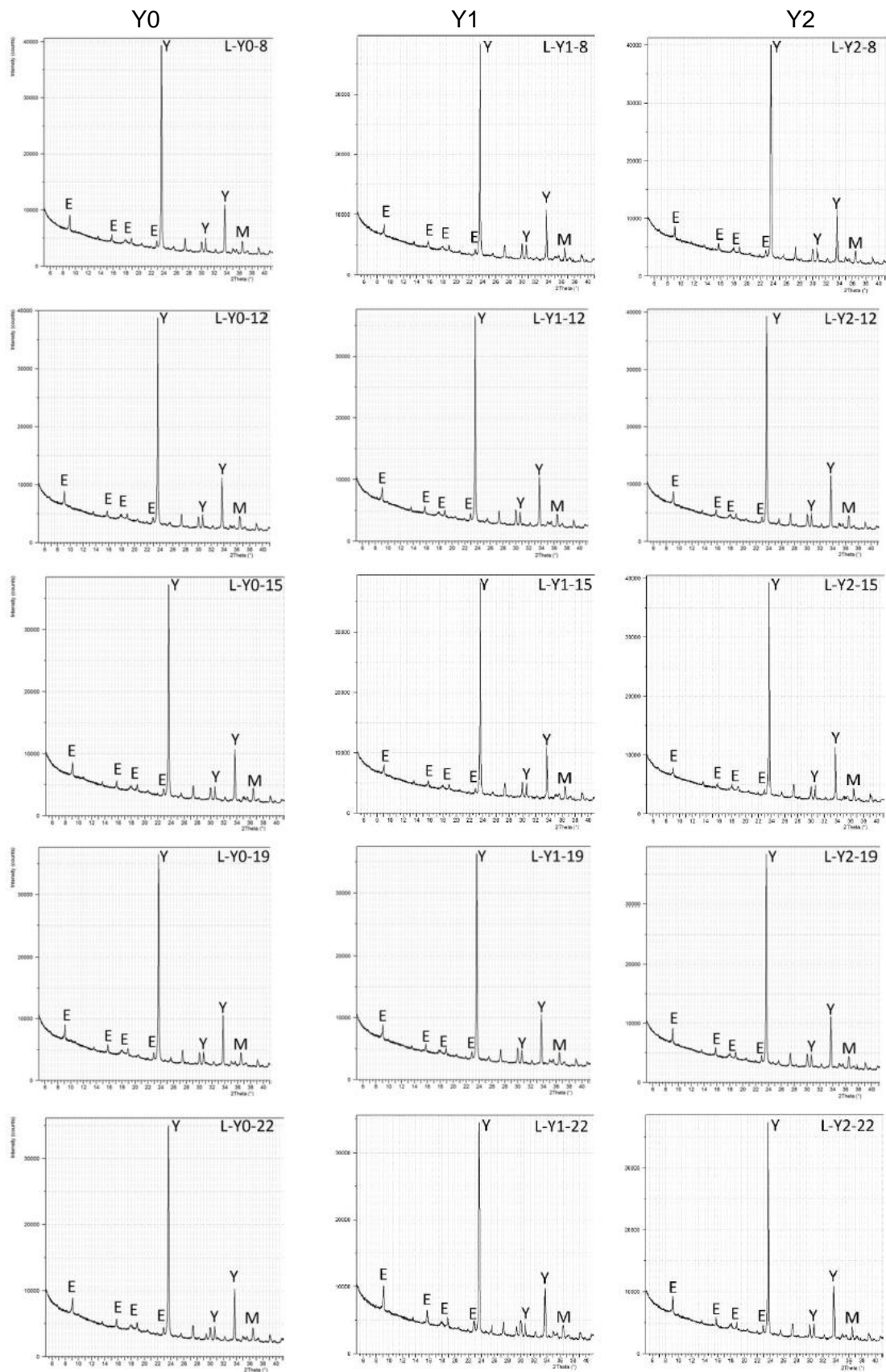
- yeelimit (Y), $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ ($d_{\text{hkl}} = 3,754; 2,909; 3,915 \text{ \AA}$)
- ettringit (E), $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 9,8; 5,7; 4,9; 4,67 \text{ \AA}$)
- monosulfát (M), $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8,92; 4,88; 4,46; 3,99 \text{ \AA}$)

Dále se ve vzorcích sporadicky objevovala rezidua minerálů původních surovin. Ty však neměly vliv na pozorované procesy při expozici yeelimitových slínek v daných prostředích.

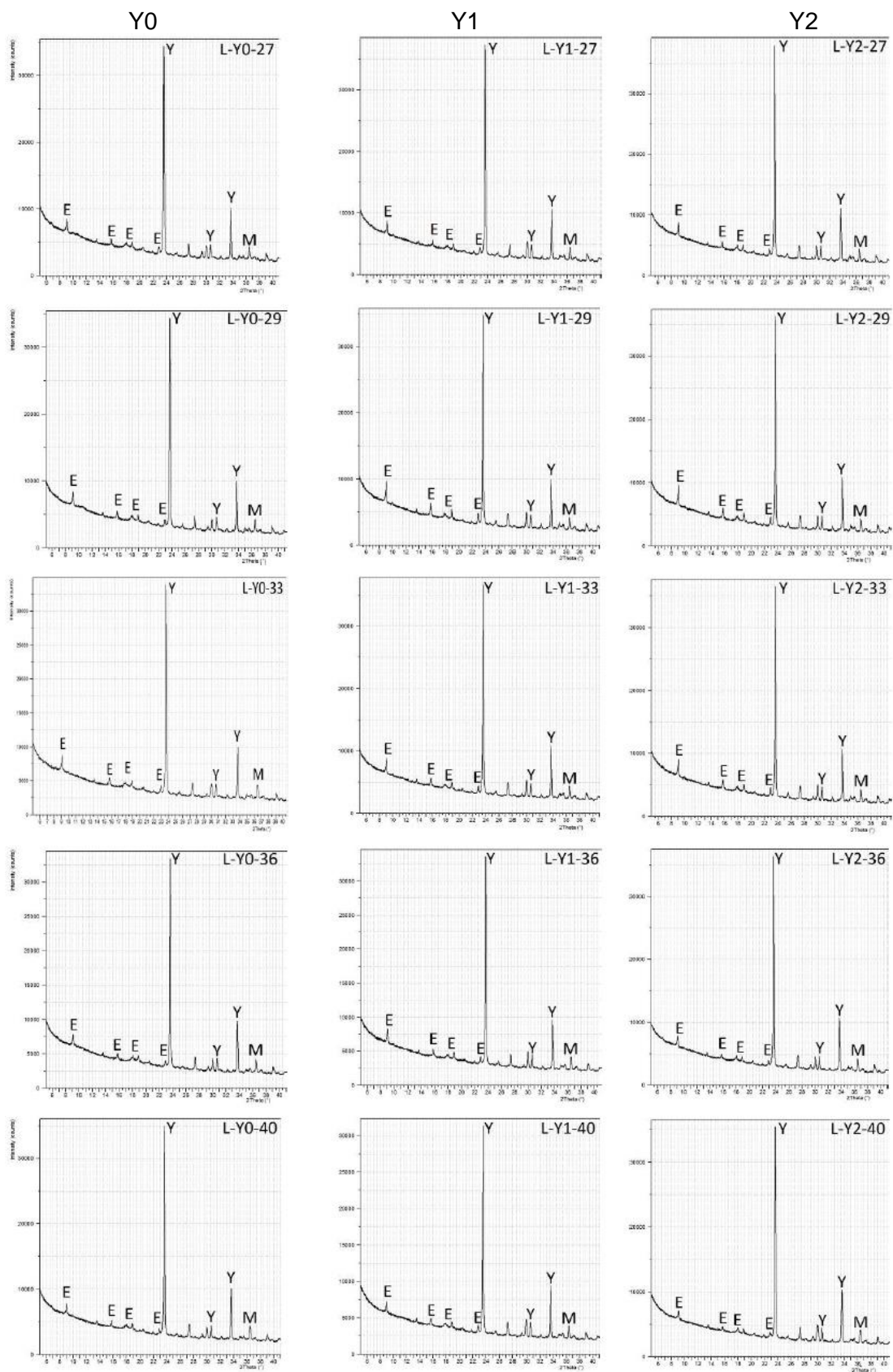
Y0 Y1 Y2



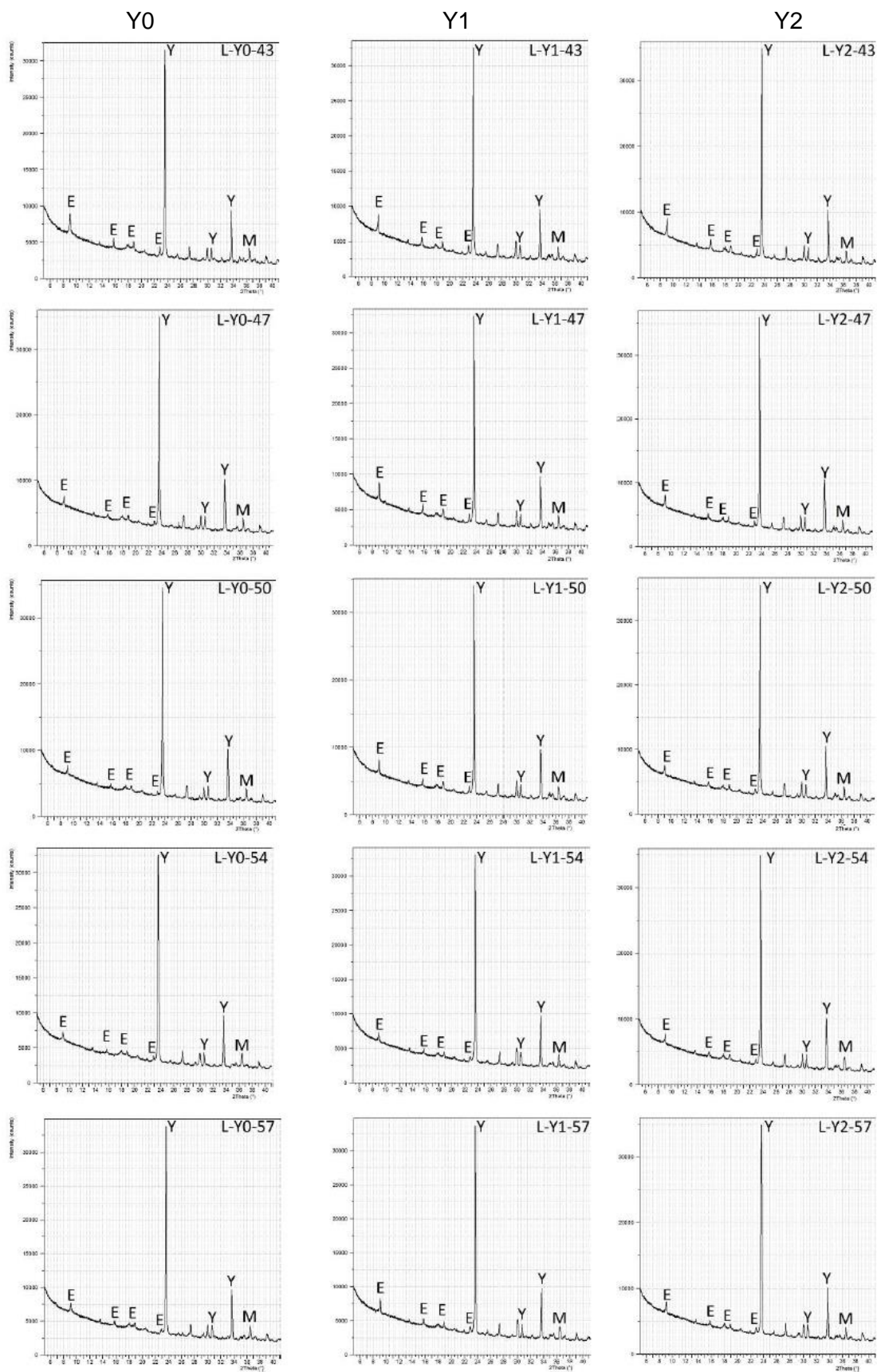
Obr. 22: Rentgenogramy yeelimitových slinů exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 1 až 7 dní



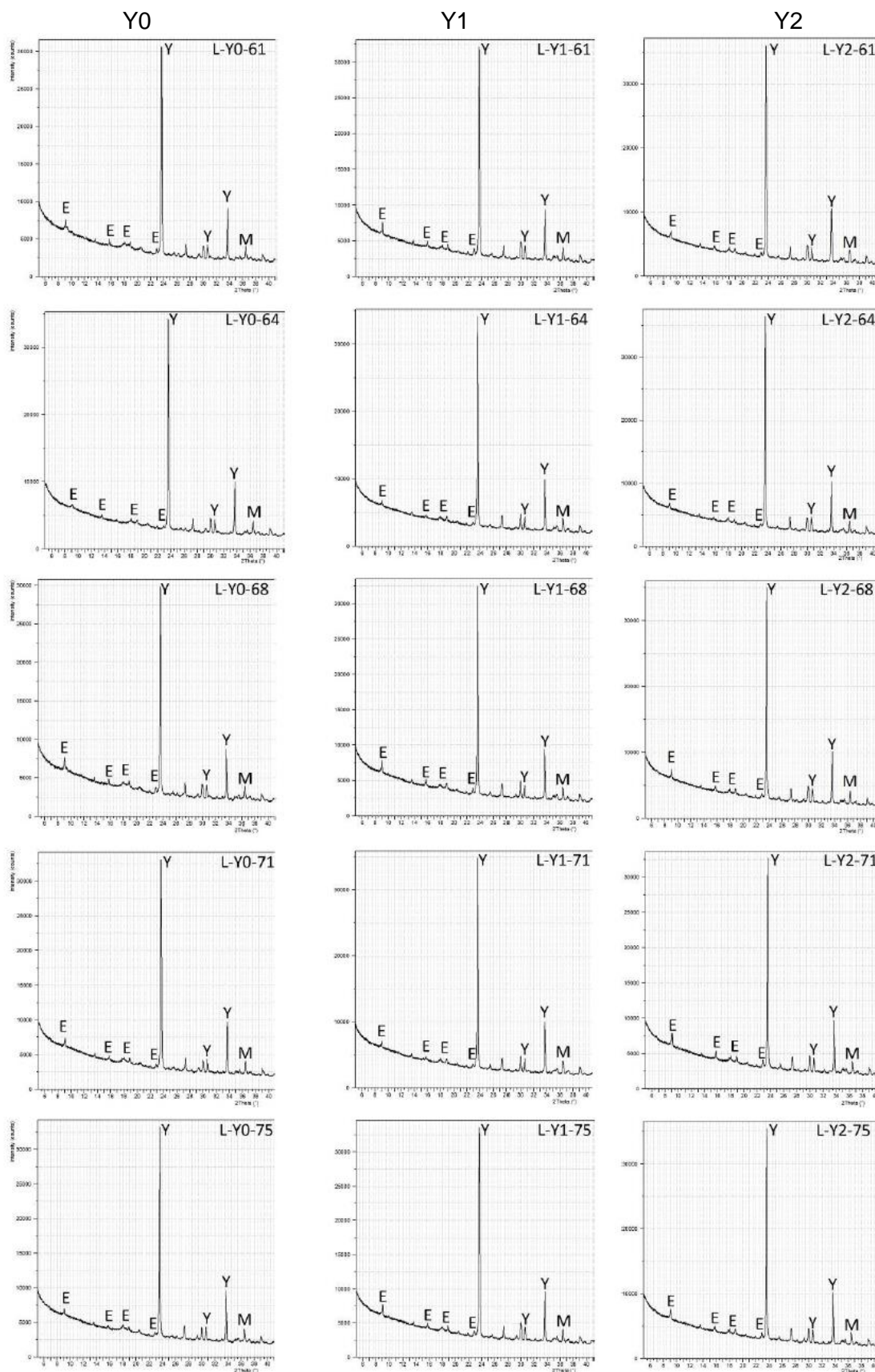
Obr. 23: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 81 až 22 dní



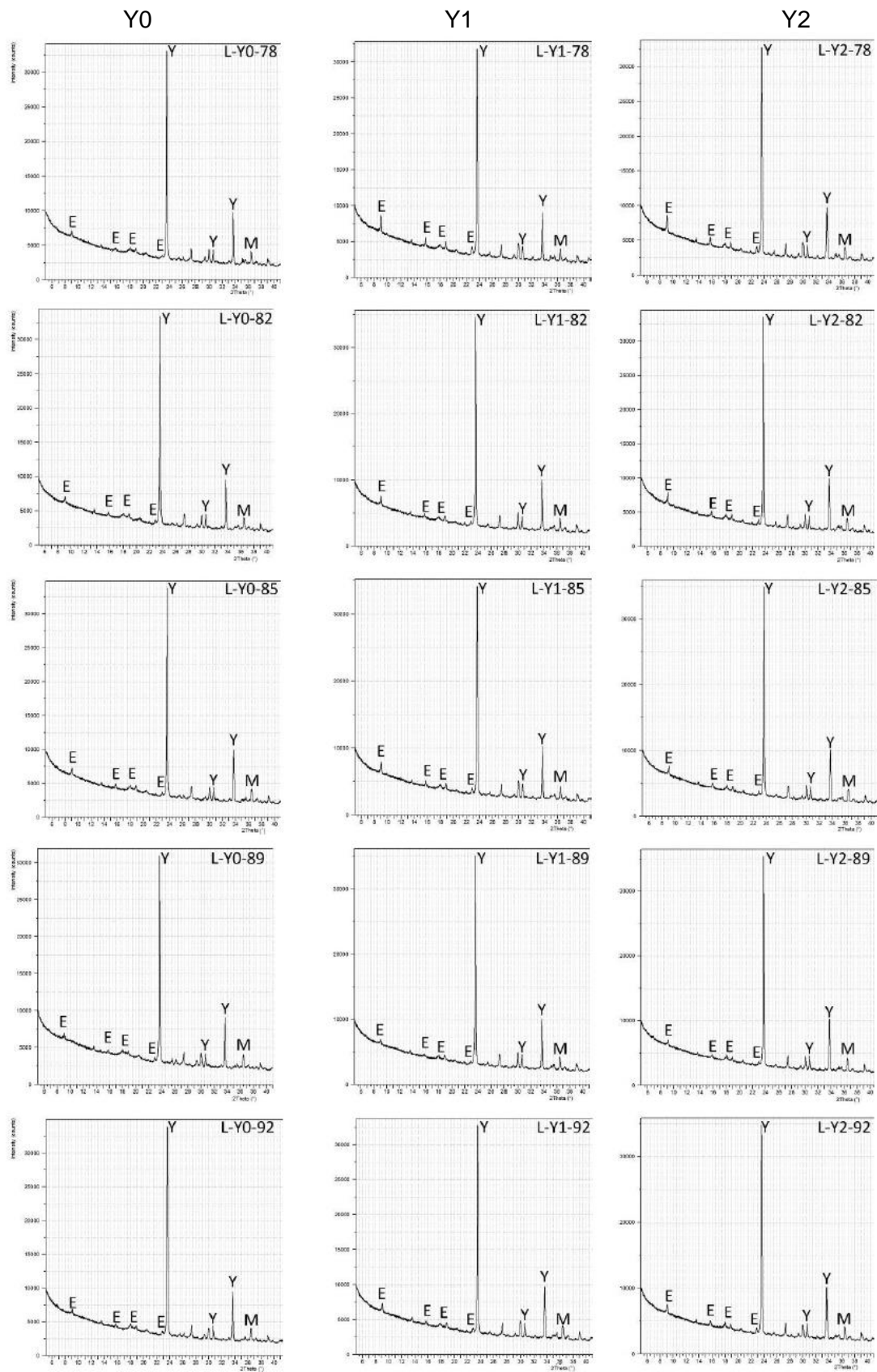
Obr. 24: Rentgenogramy yeelimitových slinů exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 27 až 40 dní



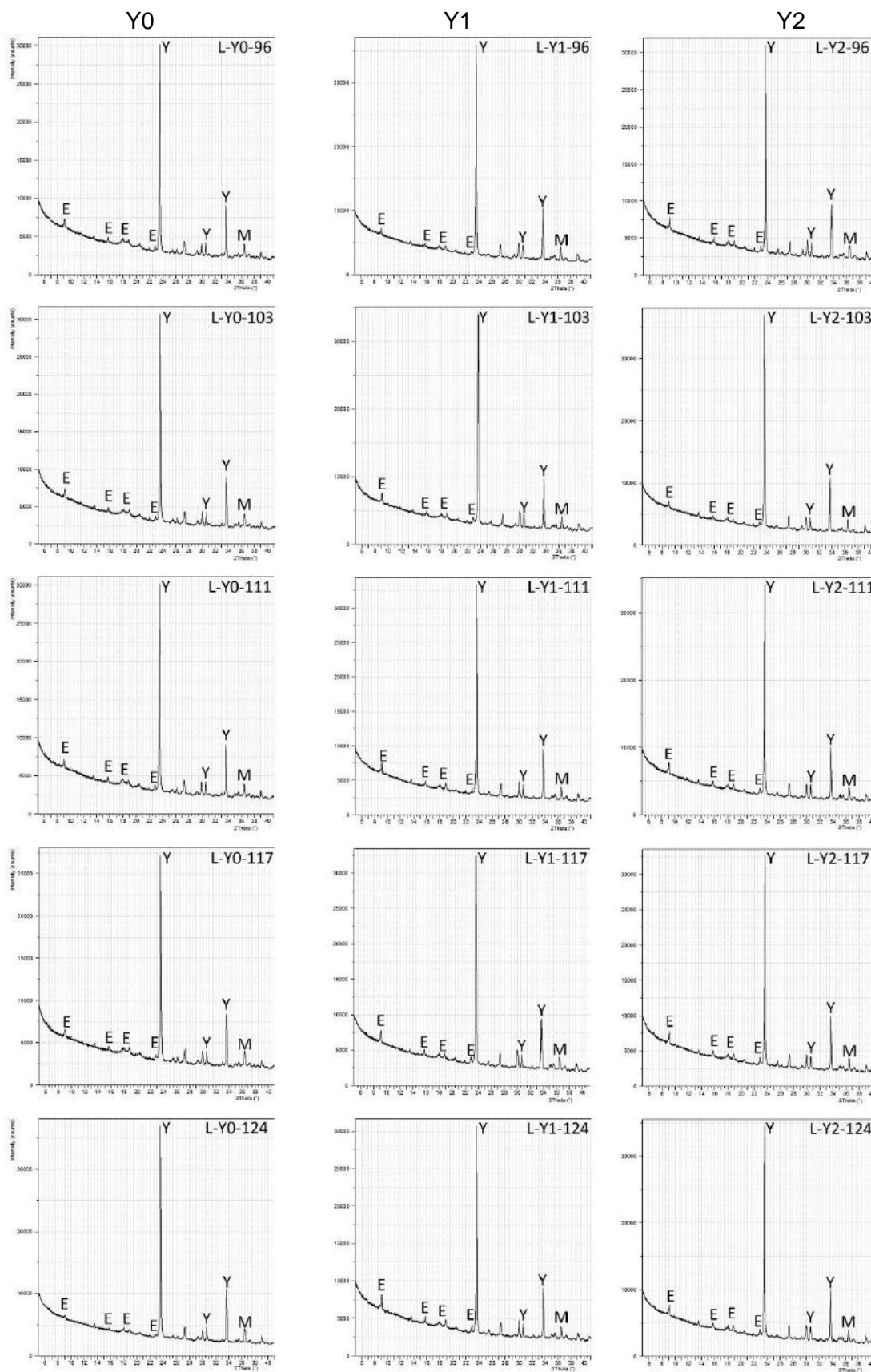
Obr. 25: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 43 až 57 dní



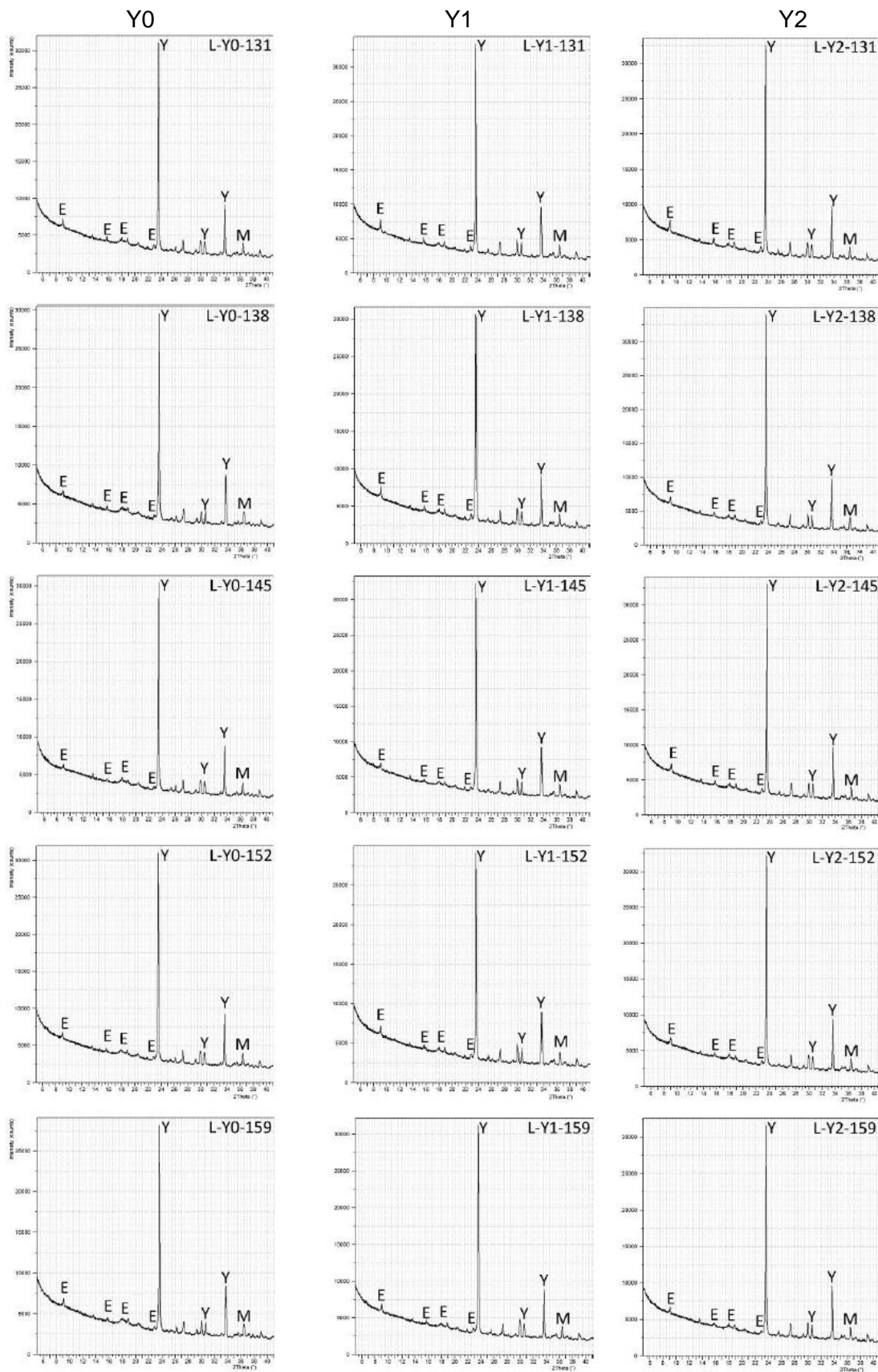
Obr. 26: Rentgenogramy yeelimitových slinů exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 61 až 75 dní



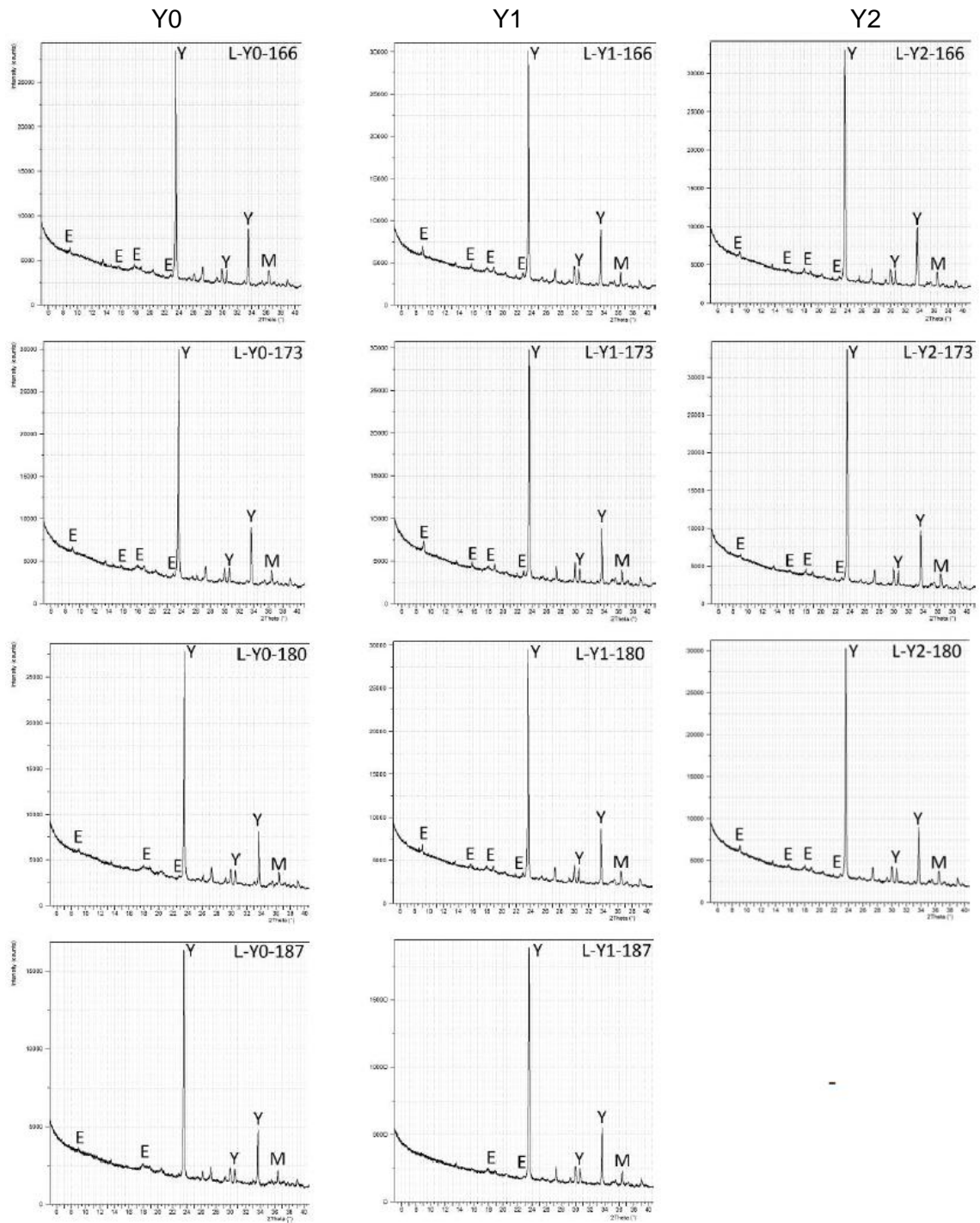
Obr. 27: Rentgenogramy yeelimitových slinů exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 78 až 92 dní



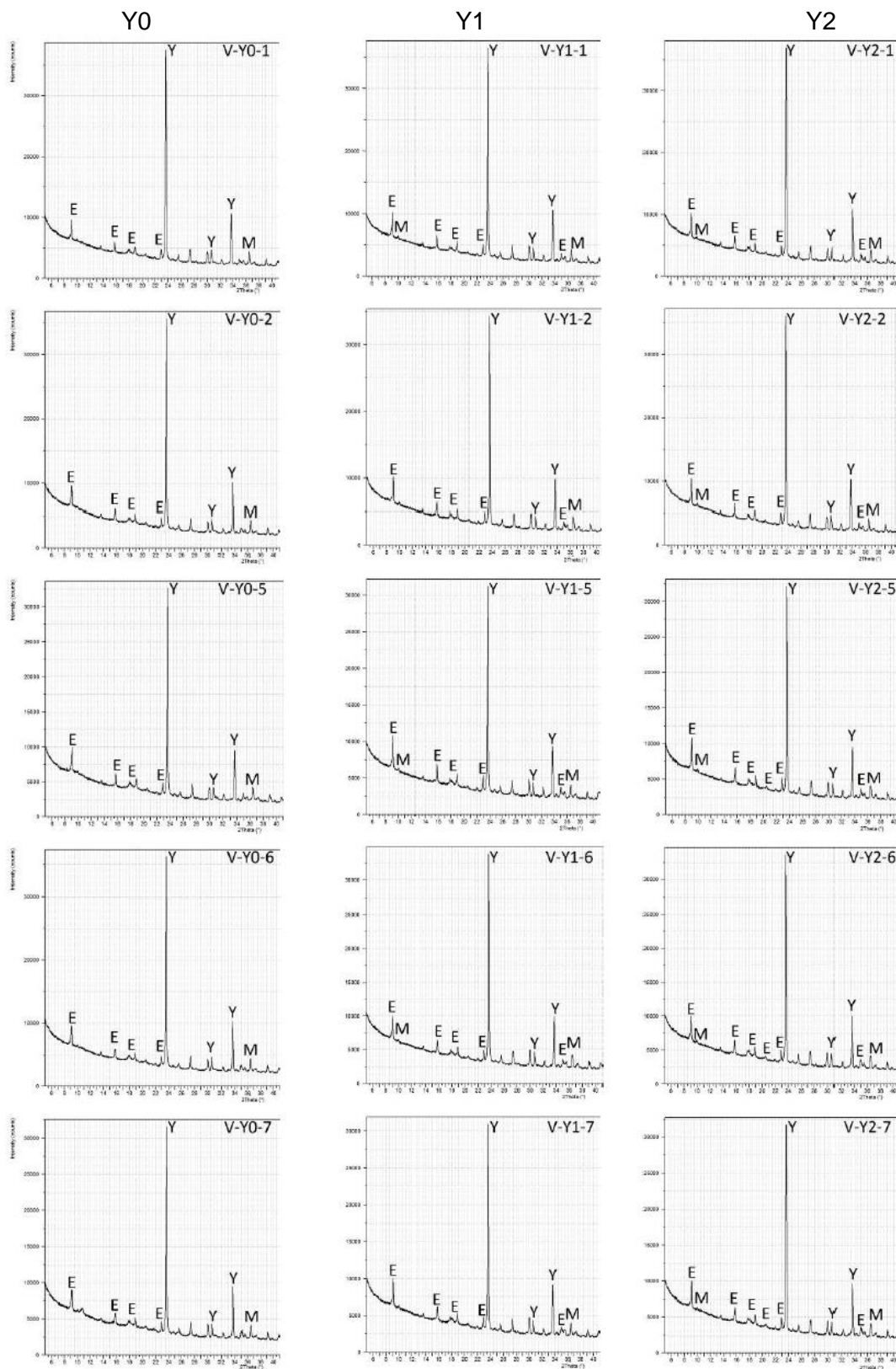
Obr. 28: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 96 až 124 dní



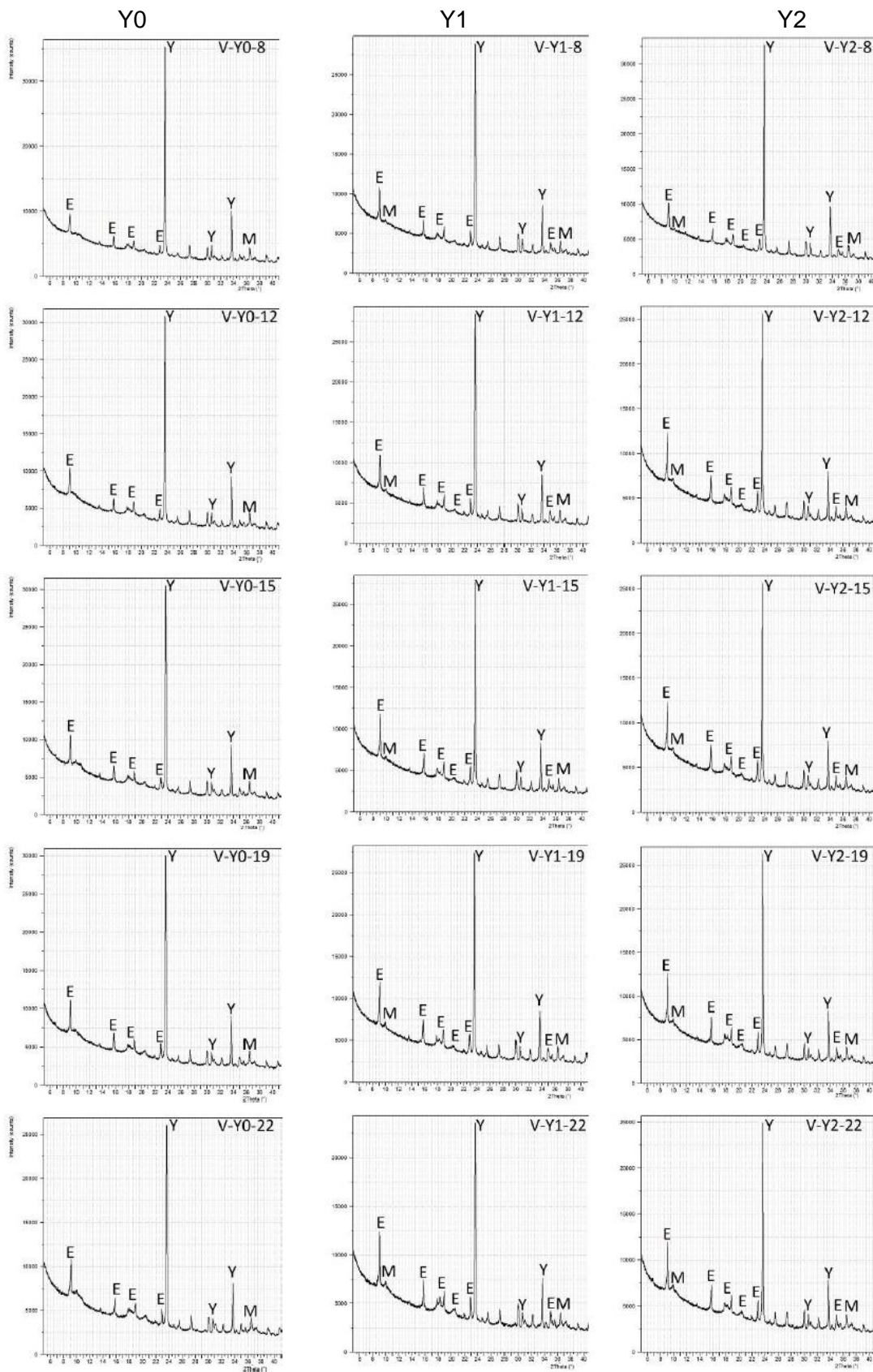
Obr. 29: Rentgenogramy yeelimitových slinů exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 131 až 159 dní



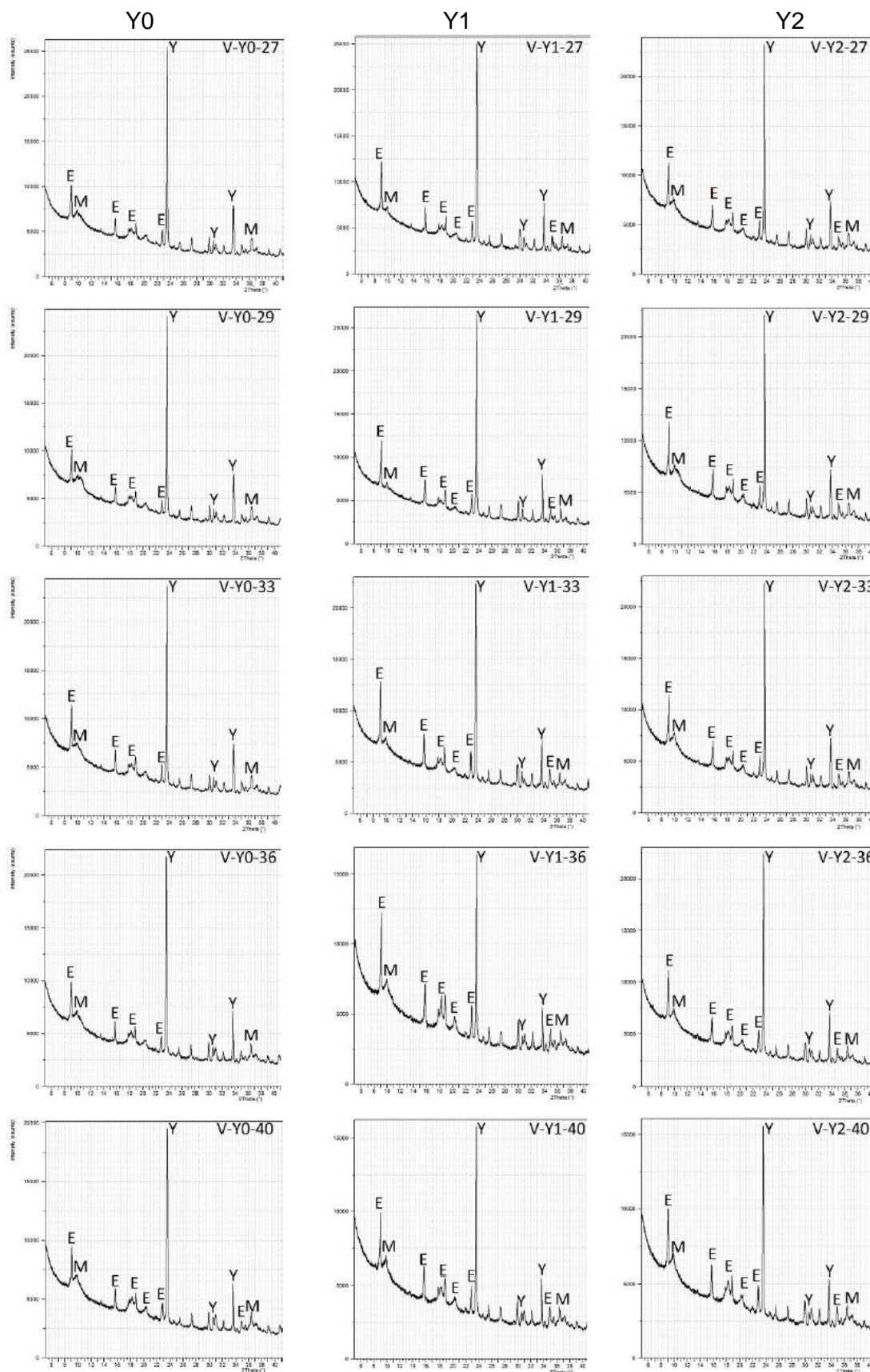
Obr. 30: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 166 až 187 dní



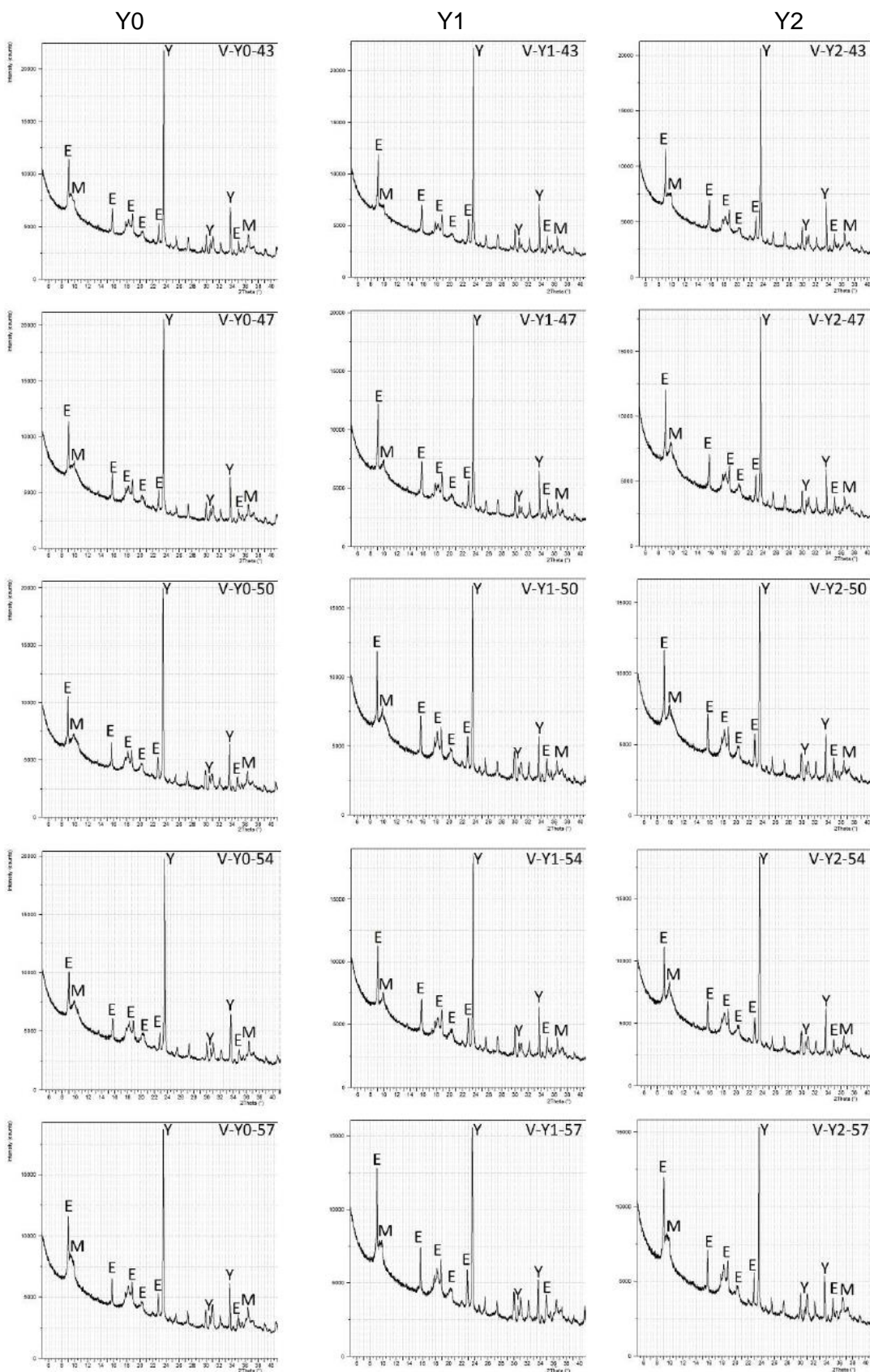
Obr. 31: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 1 až 7 dní



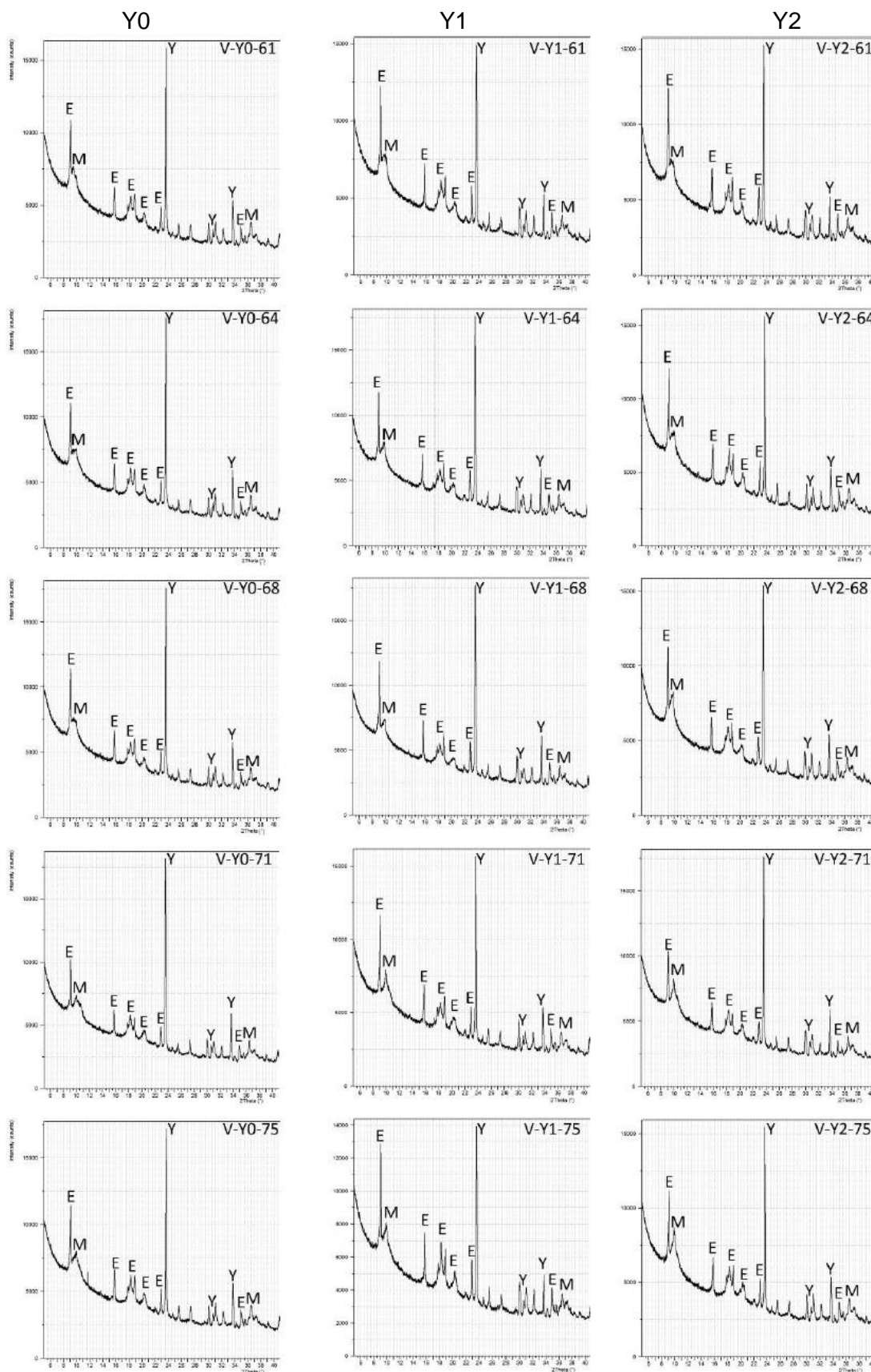
Obr. 32: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 8 až 22 dní



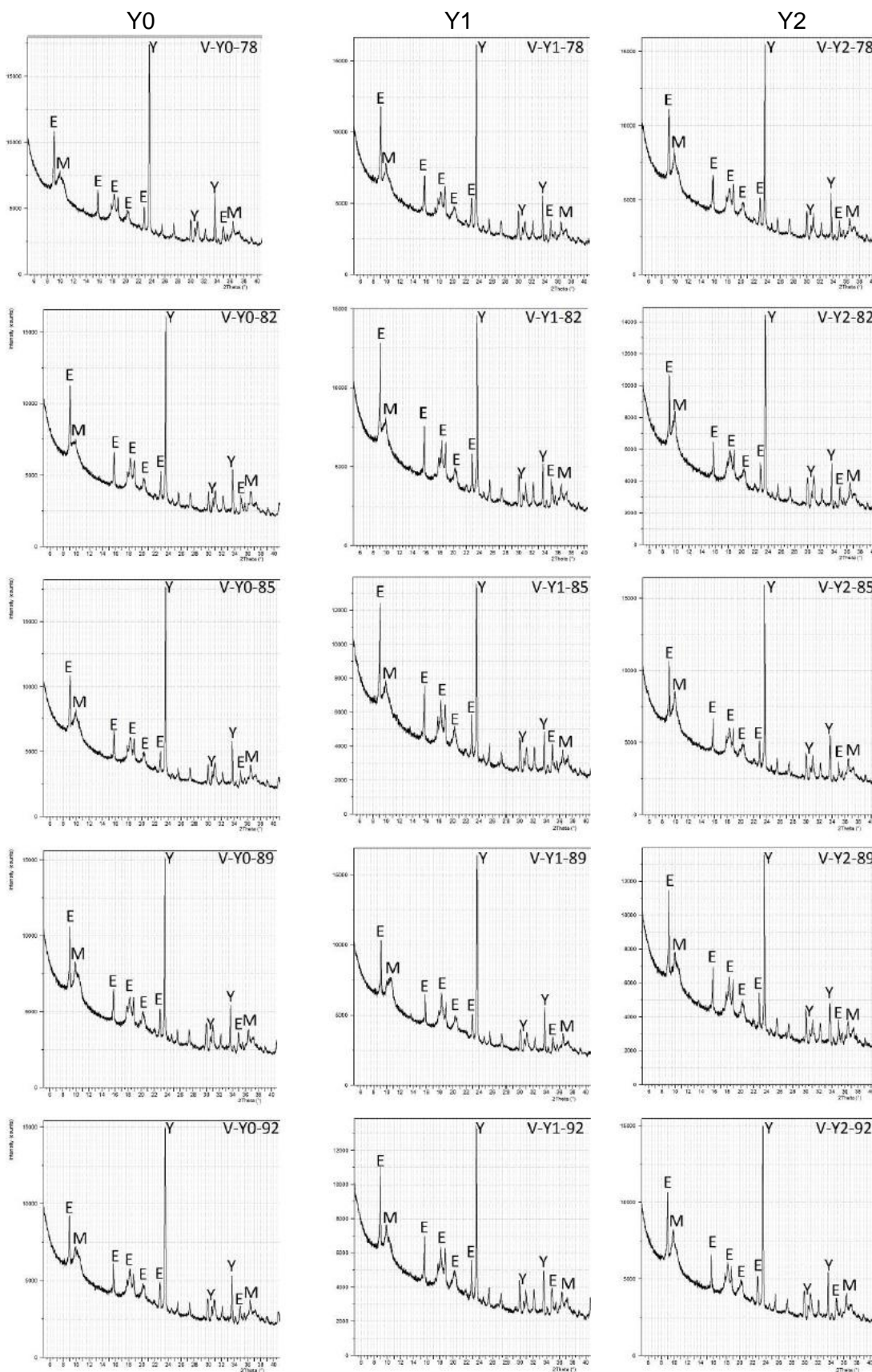
Obr. 33: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 27 až 40 dní



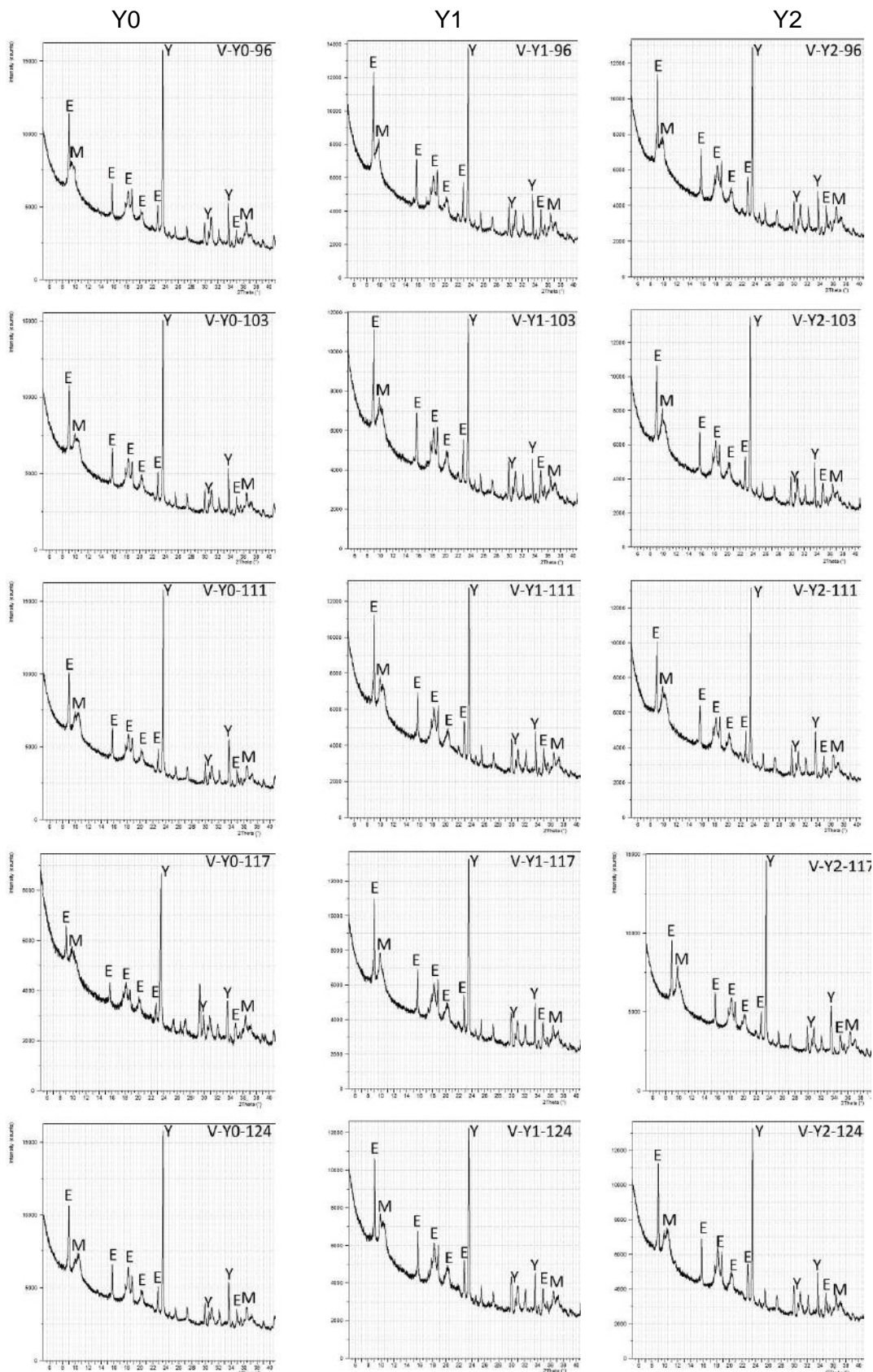
Obr. 34: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 43 až 57 dní



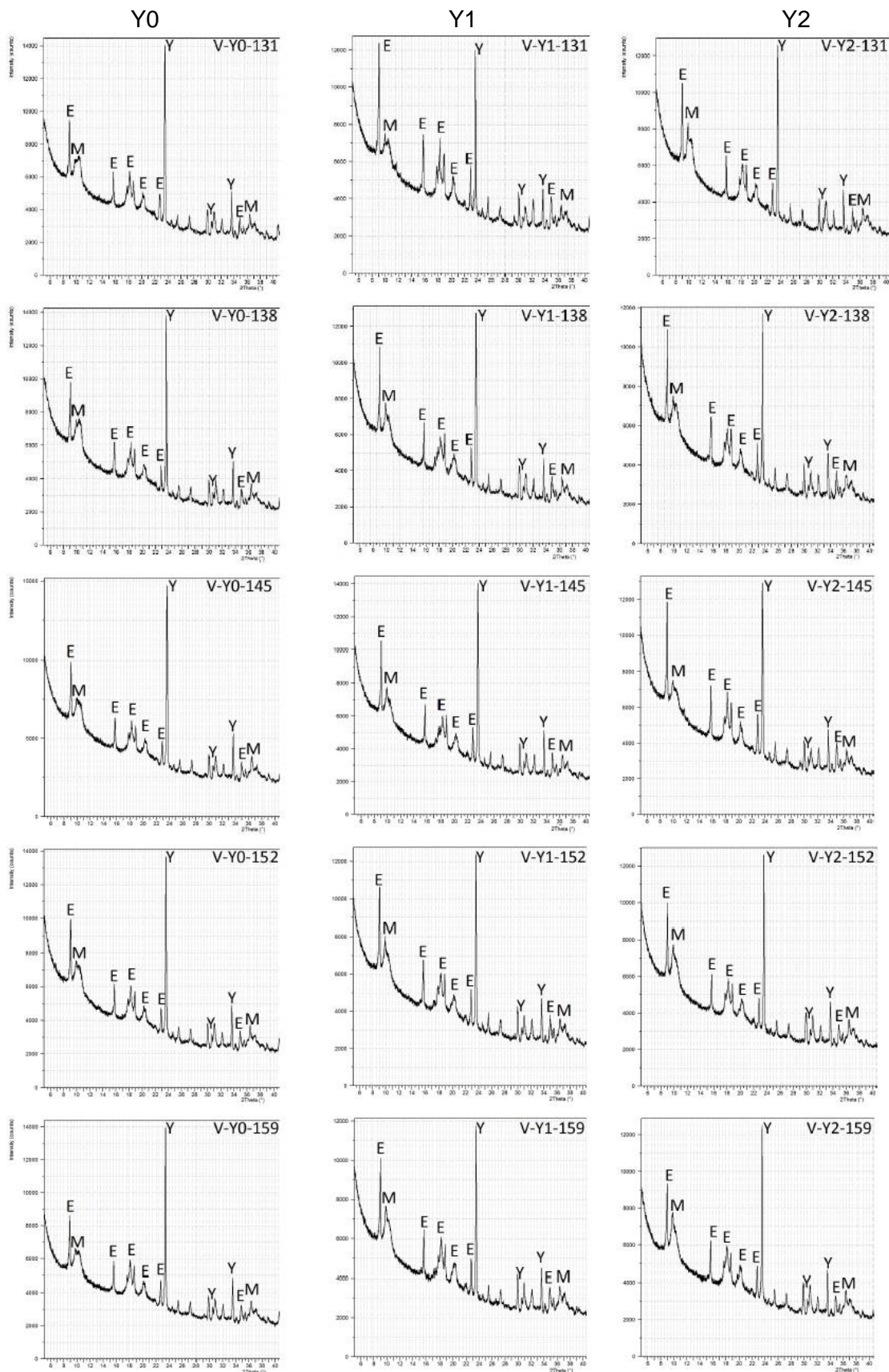
Obr. 35: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 61 až 75 dní



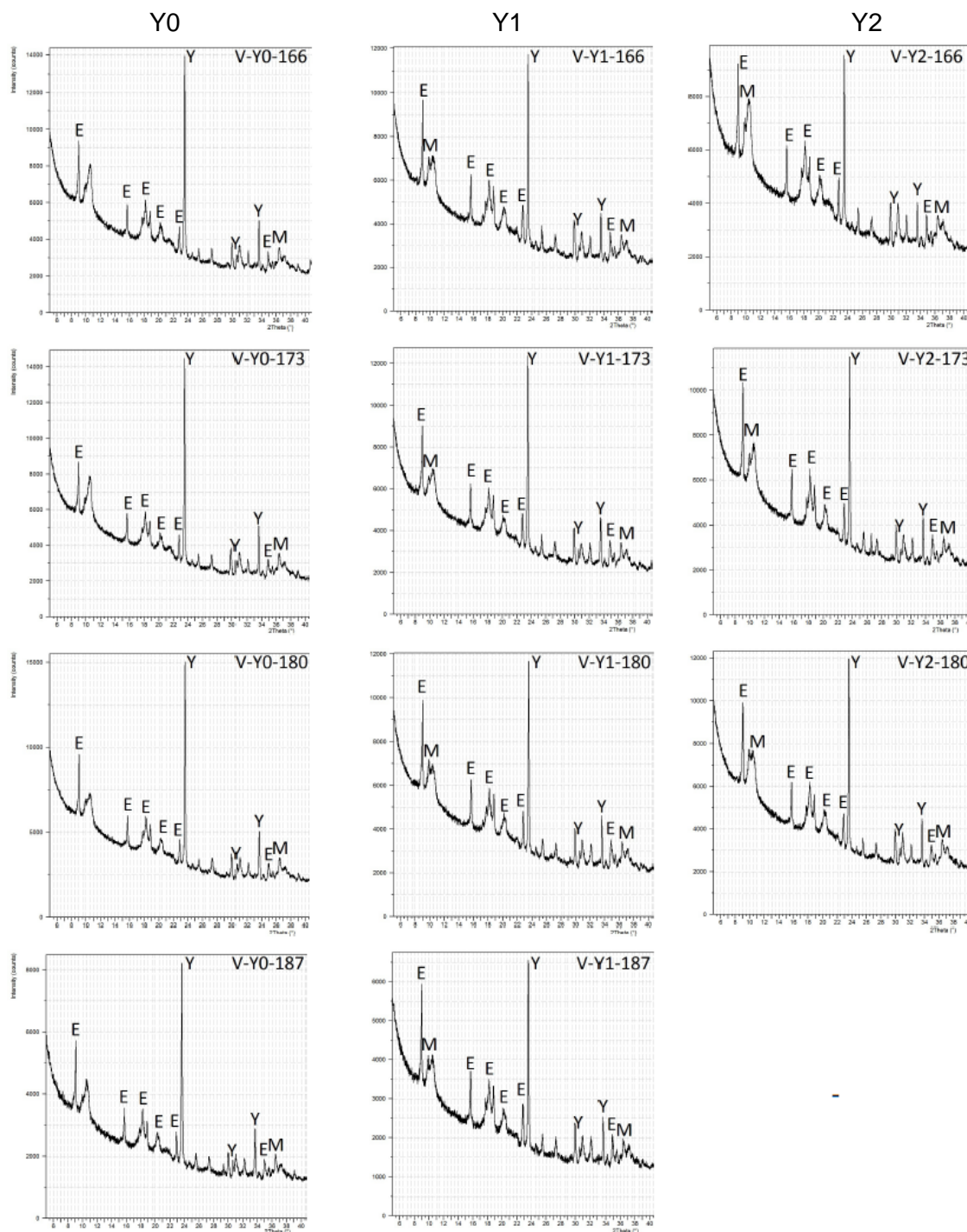
Obr. 36: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 78 až 92 dní



Obr. 37: Rentgenogramy yeelimitových slinů exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 96 až 124 dní



Obr. 38: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 131 až 159 dní



Obr. 39: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 166 až 187 dní

V laboratorním prostředí vykázaly rentgenogramy všech tří šarží hydratovaných slínek Y0, Y1 a Y2 po jednom dni expozice přítomnost značného podílu yeelimitu a jen poměrně malého množství jeho hydratací vzniklého ettringitu. Dále byly v některých případech, a to zcela nepravidelně, pozorovány určité náznaky tvorby

monosulfátu. Při krátkodobé expozici v tomto prostředí nebylo z kvantitativního hlediska pozorováno jakékoliv zvyšování obsahu ettringitu. Při dlouhodobé expozici docházelo naopak ke určitému snižování intenzity difrakcí ettringitu. Lze předpokládat, že tento jev souvisí s pozvolným vysycháním ettringitu, při němž dochází ke ztrátě relativně volně vázaných molekulárních vod v dutinách jeho struktury. V rentgenogramech, které vykazovaly nižší intenzitu difrakčních linií ettringitu, nebyly identifikovány žádné dehydratační produkty či nové krystalické fáze. Tento jev podporuje názor, podle kterého má ztráta volně vázané molekulární vody za následek transformaci krystalického ettringitu na amorfni formu, která je v literatuře označována jako metaettringit [38]. Při vysokém obsahu ettringitu v zatvrdlém pojivu je pravděpodobné, že by tento děj mohl vést k objemovým změnám. Dále nelze vyloučit, že by mohlo dojít i ke ztrátě pevnosti dané matrice.

Při expozici yeelimitových slínek v prostředí nasycené vodní páry byl do přibližně 60. dne hydratace pozorován postupný nárůst intenzit difrakčních linií ettringitu a tomu odpovídající pokles difrakcí yeelimitu. Přesto až do konce sledovaného období expozice představovala bazální difrakce yeelimitu ($d_{hkl} = 3,76 \text{ \AA}$) jedinou dominantní linii všech rentgenogramů. V období mezi 15. a 20. dnem hydratace v tomto prostředí bylo v rentgenogramech pozorováno jasné vydělování bazální difrakce monosulfátu ($d_{hkl} = 8,92 \text{ \AA}$). Ta měla zpočátku velmi difuzní charakter. S rostoucí dobou expozice docházelo k nárůstu intenzity i ostrosti této difrakční linie a postupně byly identifikovány i ostatní difrakce tohoto minerálu. S rostoucí intenzitou difrakčních linií monosulfátu docházelo ke stagnaci nárůstu intenzit difrakcí ettringitu. Lze říci, že ettringit není jediným hydratačním produktem v prostředí hydratovaného yeelimitu. Vedle ettringitu vzniká také monosulfát, který má stejný stechiometrický poměr CaO ku SO_3 jako yeelimit. Je tedy pravděpodobné, že dlouhodobá expozice v tomto prostředí povede ke tvorbě monosulfátu, který bude v dané soustavě převládat, a to také díky tomu, že se do něj ettringit bude pozvolna transformovat.

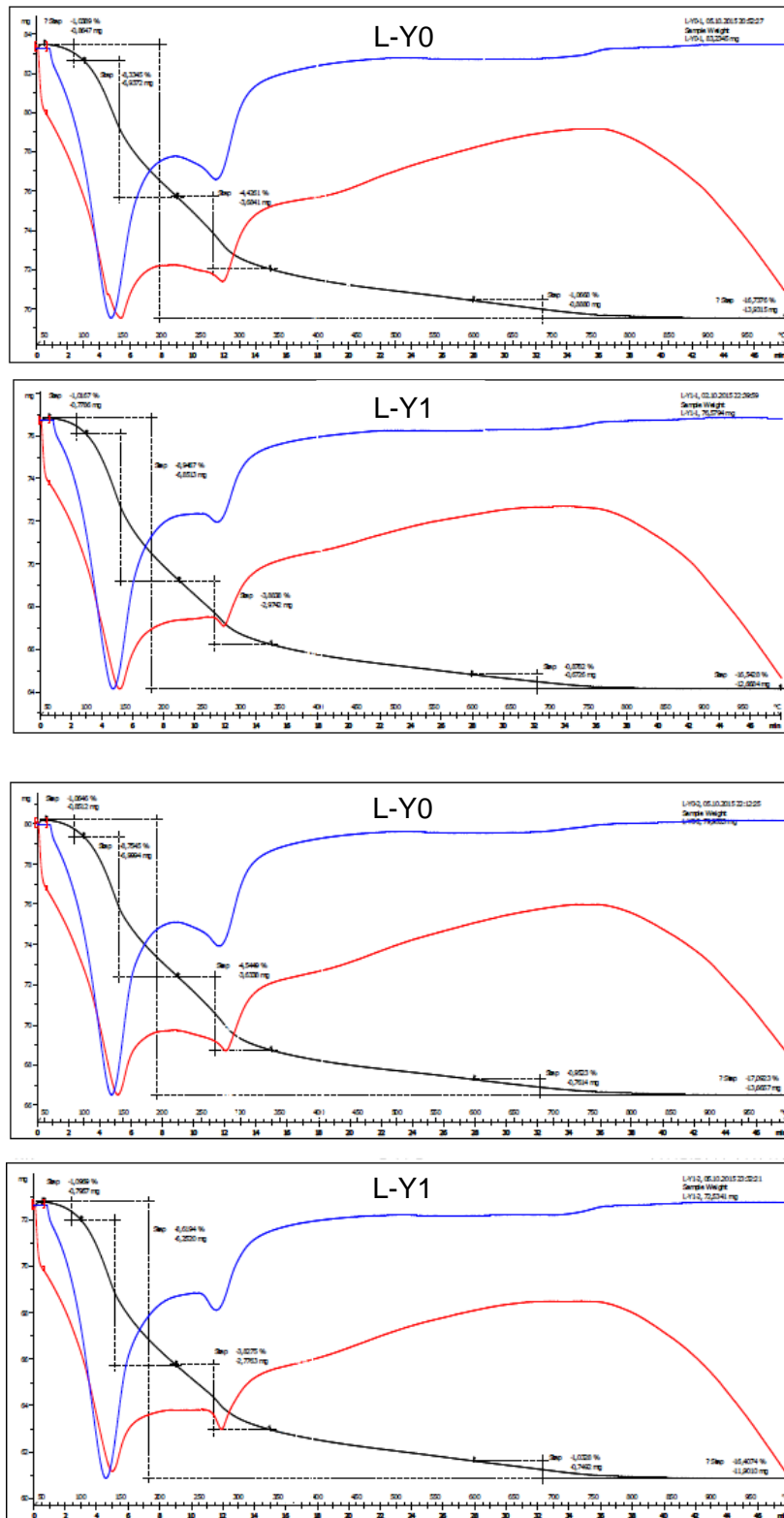
4.1.6.2 Termická analýza

Termogramy vzorků vystavených laboratornímu prostředí jsou uvedeny níže, na obrázcích 40 až 55, a termogramy vzorků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry na obrázcích 58 až 72.

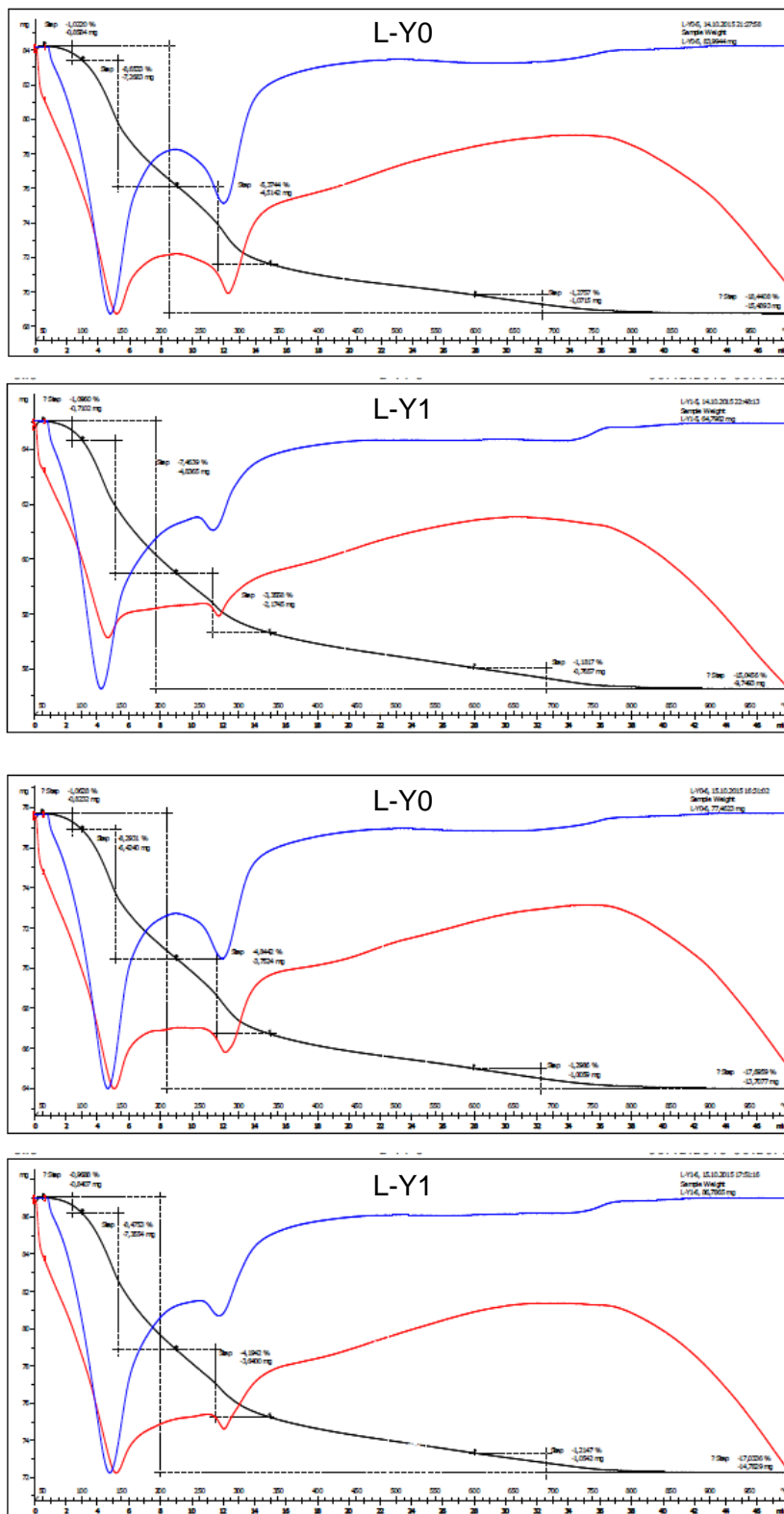
První pozorovaný endotermický efekt na křivce DT odpovídá ztrátě molekulové vody z ettringitu. Druhý endotermický efekt náleží společné ztrátě hydroxylové a zbytku molekulární vody z ettringitu. V případě, kdy je přítomen monosulfát, odpovídá uvedený endoeffekt také ztrátě vody při jeho dehydrataci. Další endotermický efekt, který se u vzorků objevuje jen sporadicky a má maximum při teplotě kolem 750 °C, odpovídá rozkladu reziduálního podílu uhličitanu vápenatého ve slínku. Množství CaCO_3 nepřesahuje průměrnou hodnotu 5 %.

U vzorků exponovaných v laboratorním prostředí bylo možné díky absenci jiných hydratačních zplodin kvantifikovat obsah ettringitu z průběhu TG křivky, viz tabulka 2 a obrázek 56. Na základě vyhodnocení teploty maxima první endotermy vzorků vystavených laboratornímu prostředí i prostředí nasycené vodní páry lze říci, že tato endoterma odpovídá ztrátě molekulární vody z ettringitu. Díky tomuto poznatku byl statisticky vyhodnocen poměr mezi ztrátou vody v první a druhé endotermě u vzorků, které obsahovaly pouze ettringit. U vzorků které obsahovaly vedle ettringitu také monosulfát, byl zbytek ztráty vody ve druhé endotermě, která byla nad výše uvedený poměr, přiřazen ztrátě vody způsobené dehydratací monosulfátu. Takto provedená kvantifikace obsahu ettringitu a monosulfátu ve vzorcích vystavených působení prostředí nasycené vodní páry je uveden v tabulce 5 a na obrázku 58 až 72.

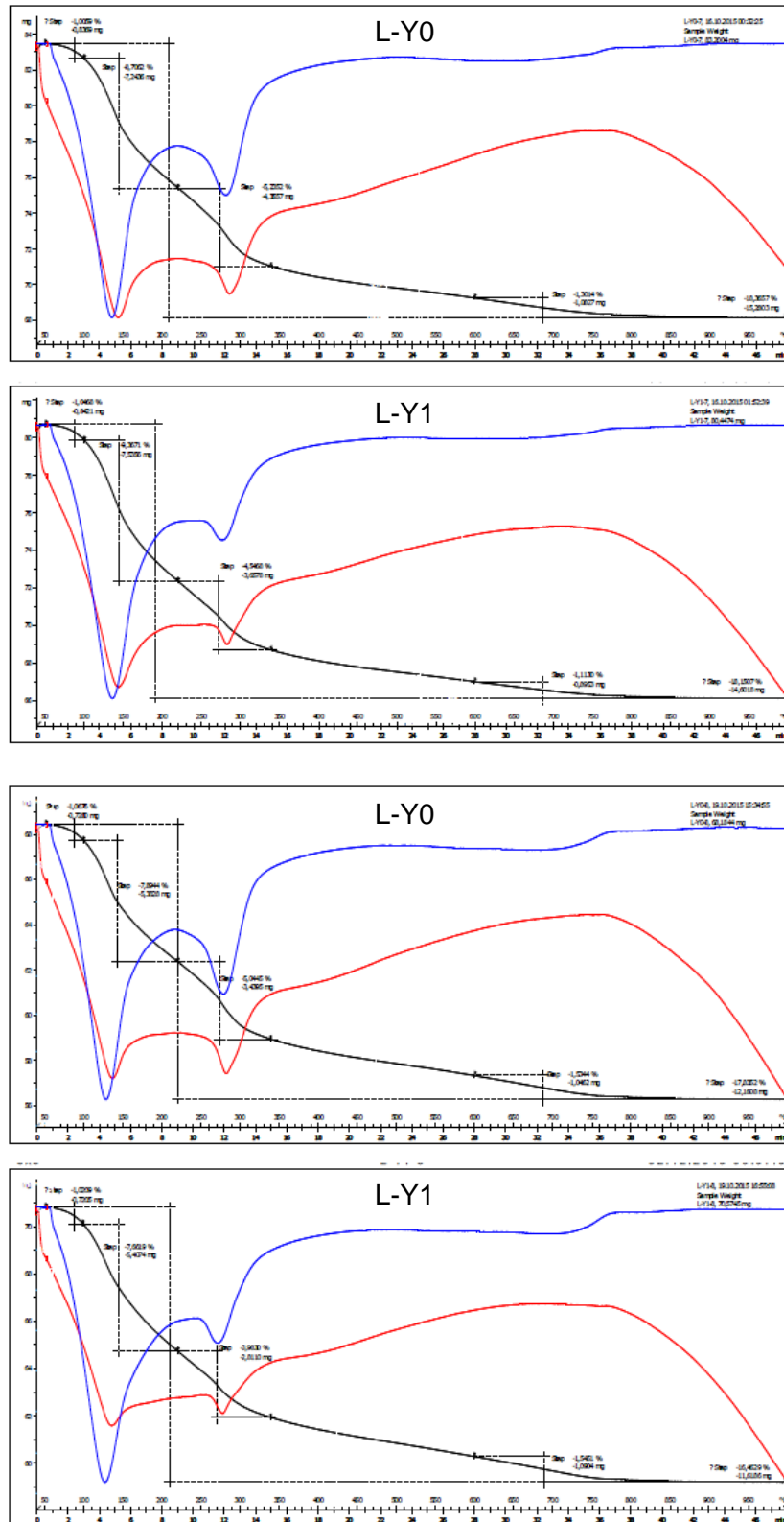
Laboratorní prostředí



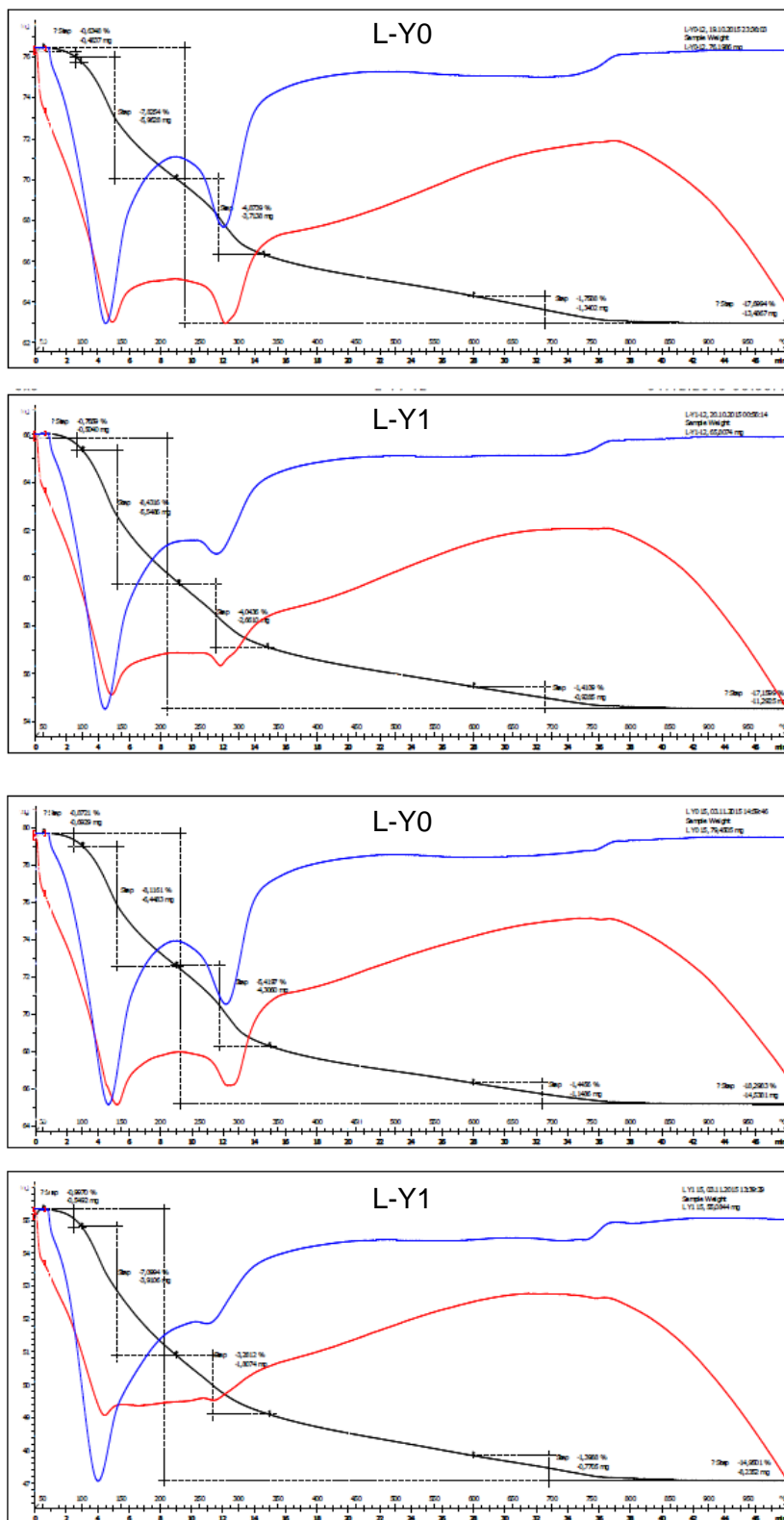
Obr. 40: Termogramy hydratovaných yeelimitových slinů exponovaných v laboratorním prostředí. Doba uložení 1 až 2 dny



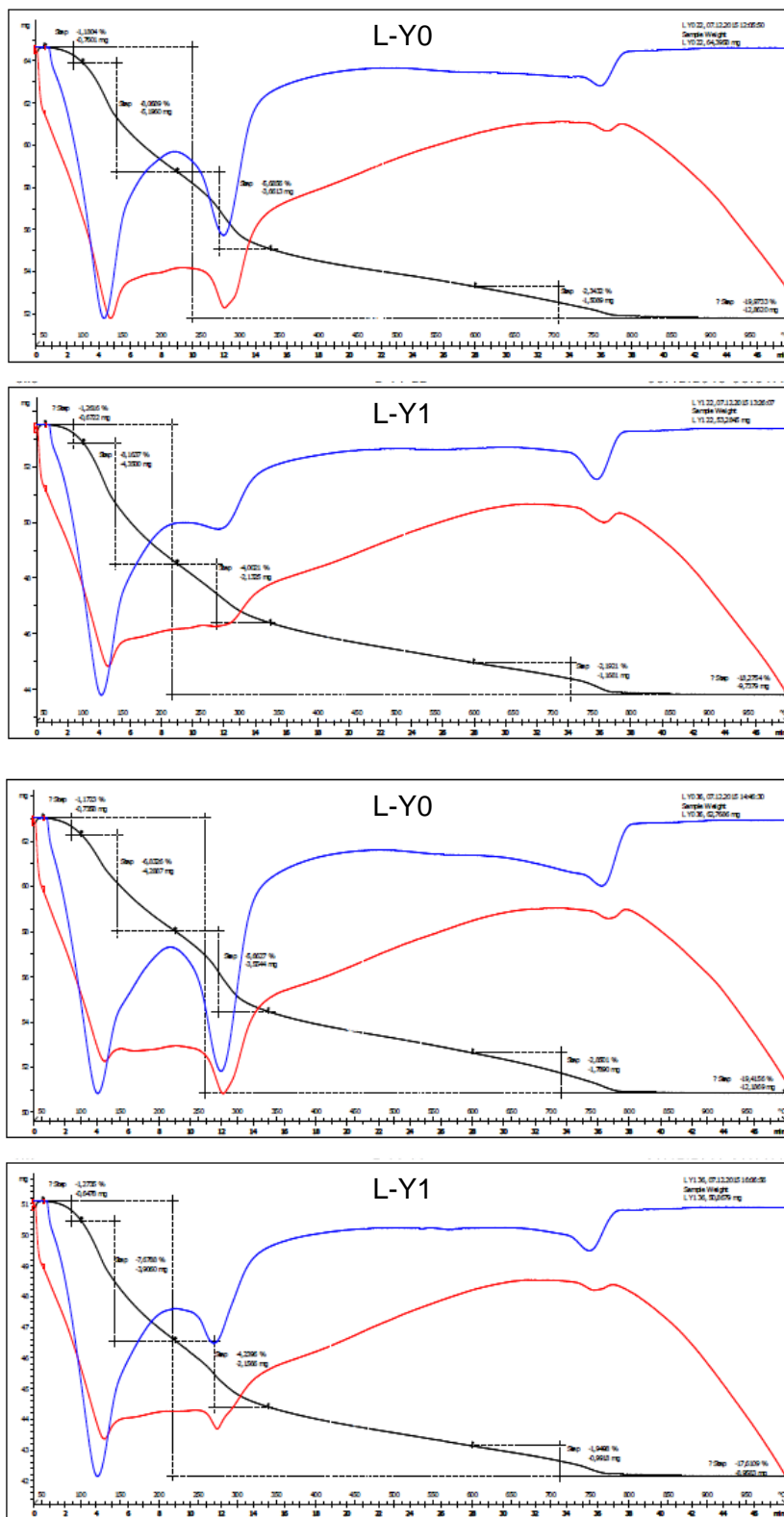
Obr. 41: Termogramy hydratovaných yeelimitových slinů ve stáří 5 až 6 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



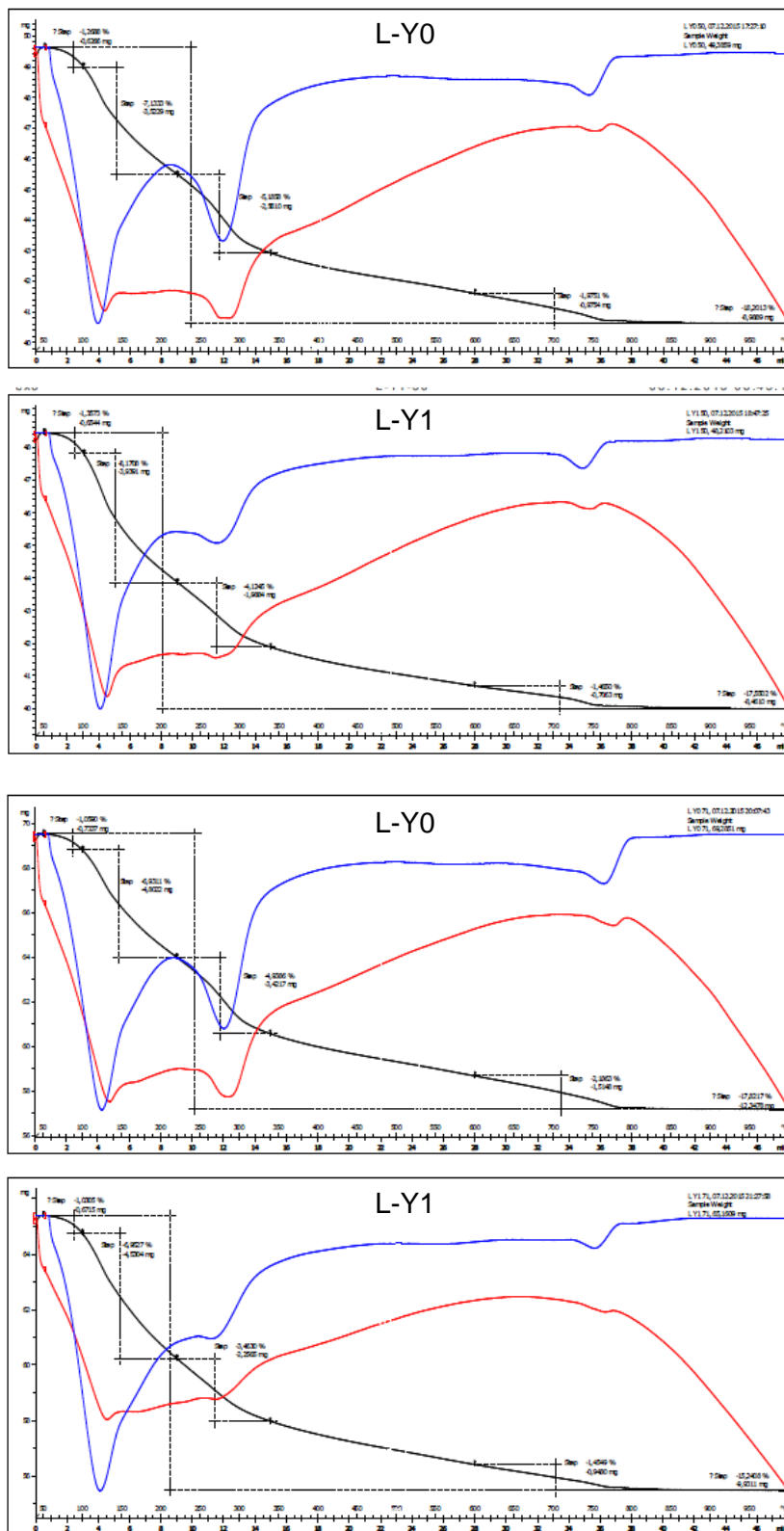
Obr. 42: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 7 až 8 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



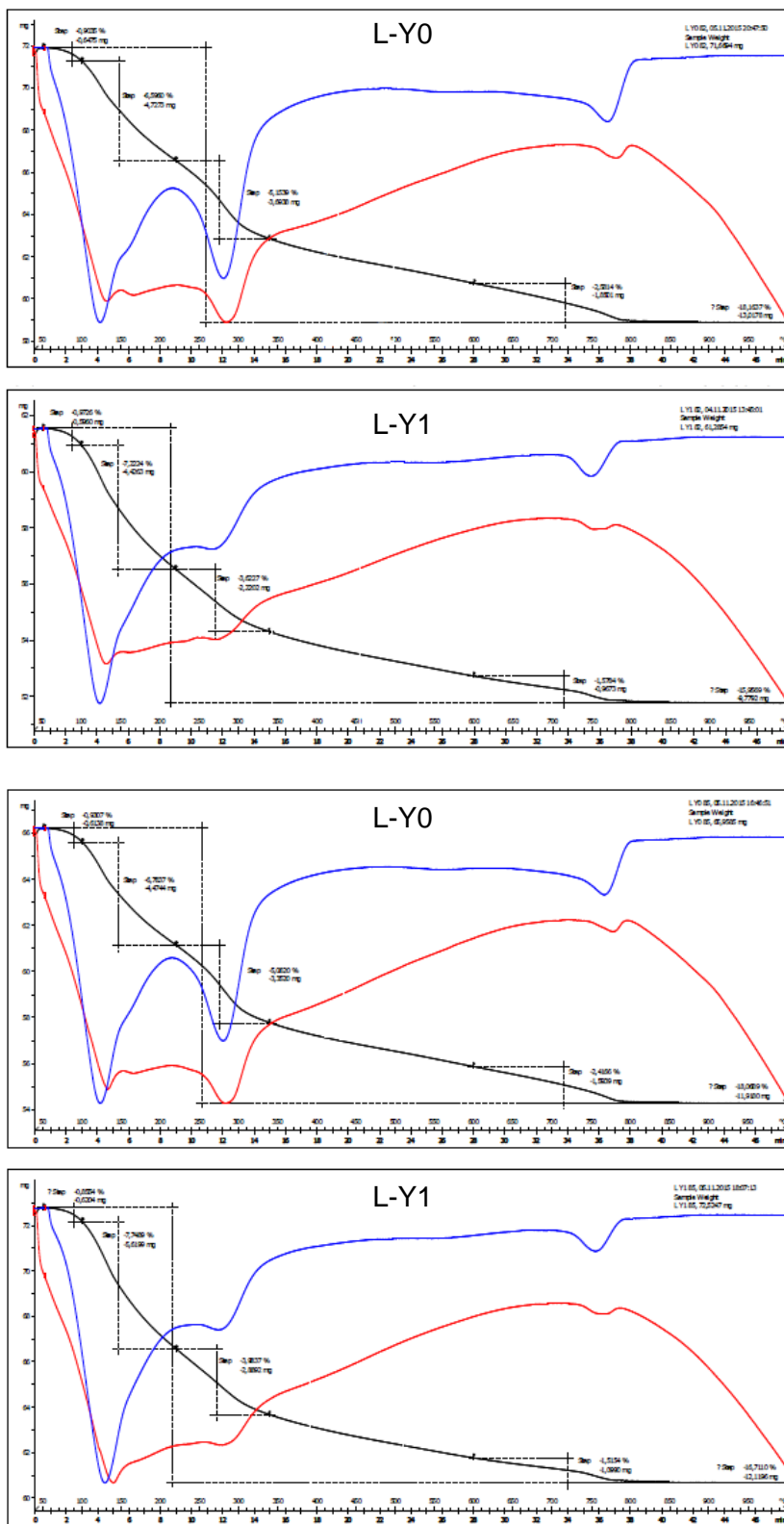
Obr. 43: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 12 až 15 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



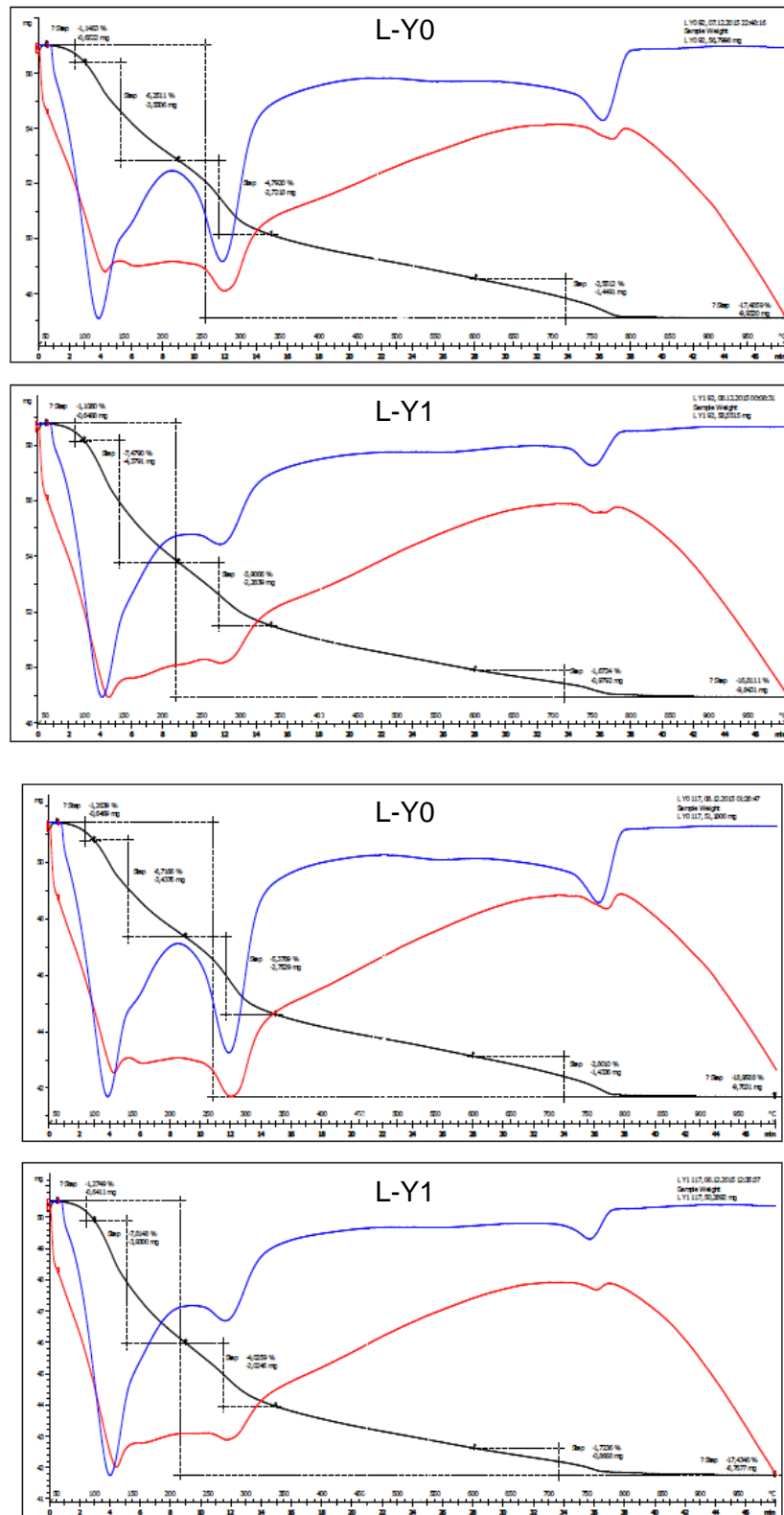
Obr. 44: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 22 až 36 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



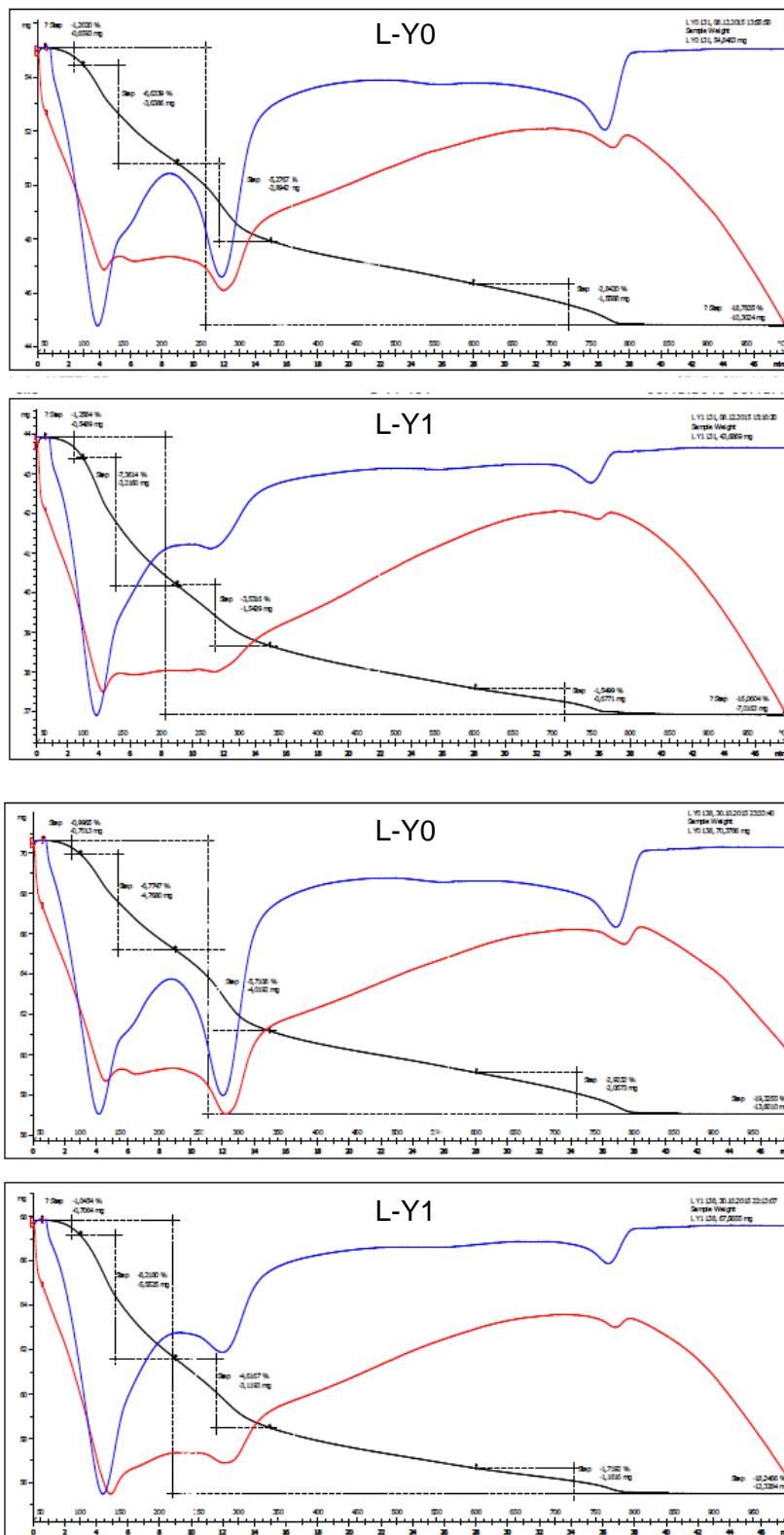
Obr. 45: Termogramy hydratovaných yeelimitových slinčků ve stáří 50 až 71 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



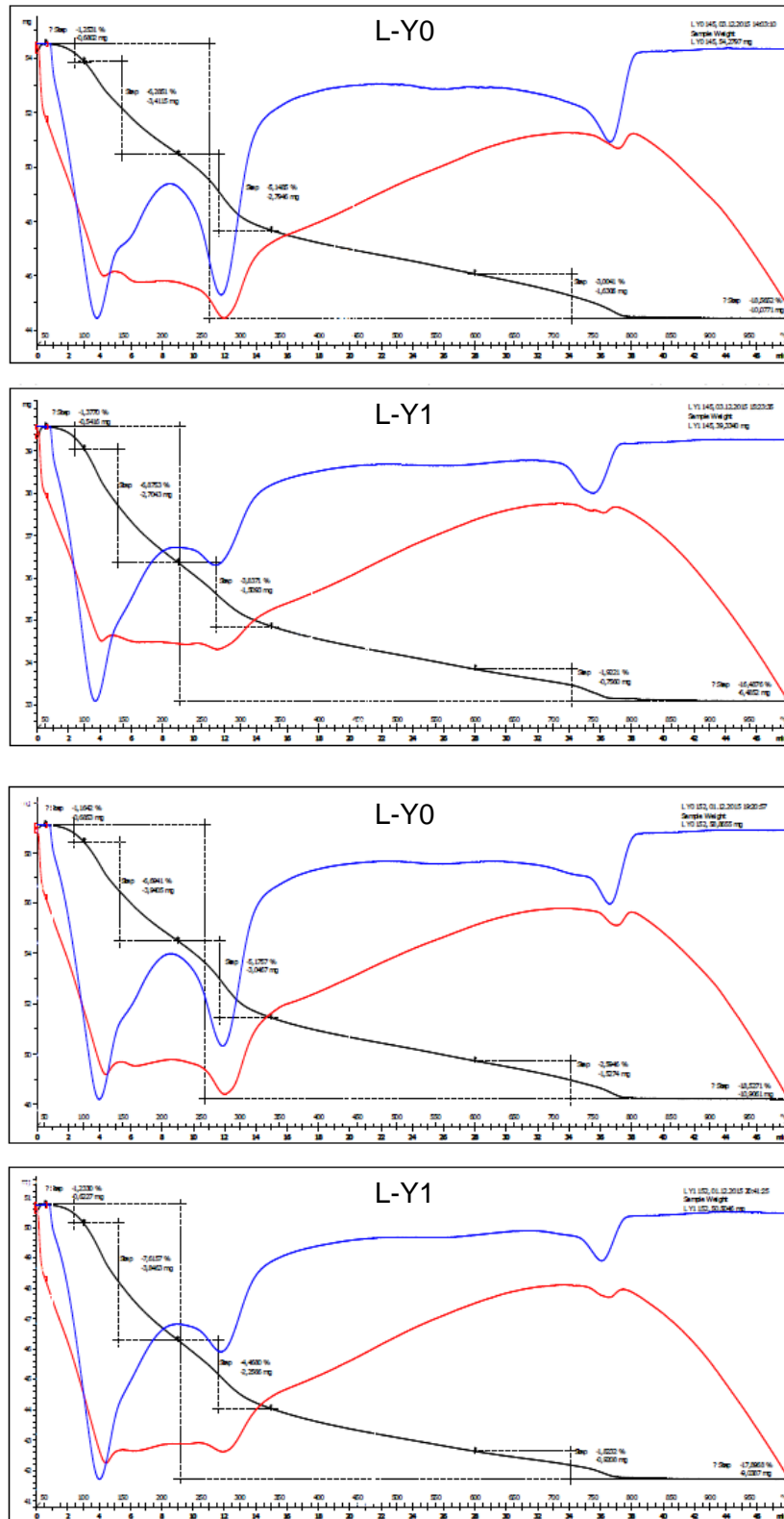
Obr. 46: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 82 až 85 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



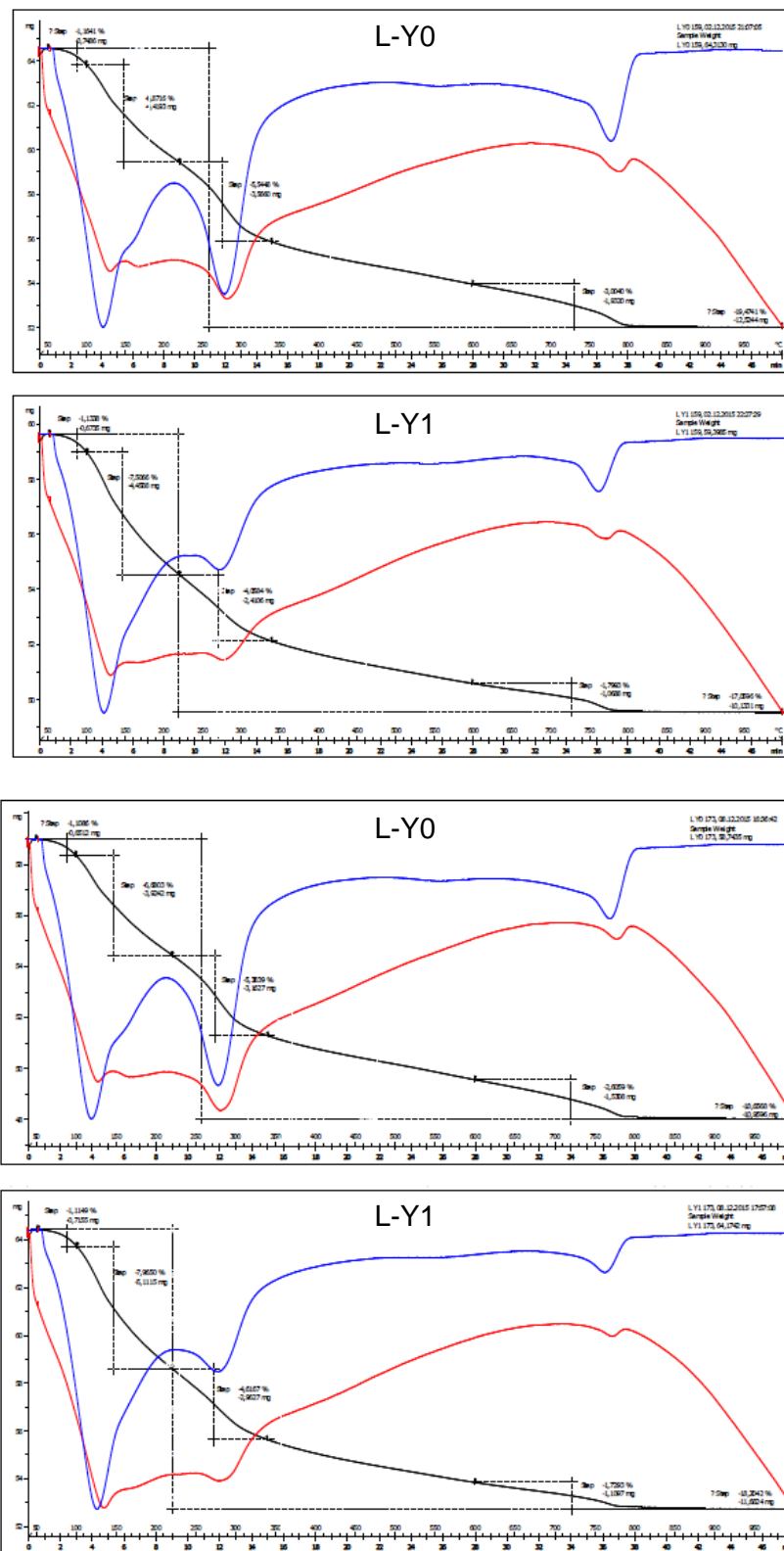
Obr. 47: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 92 až 117 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



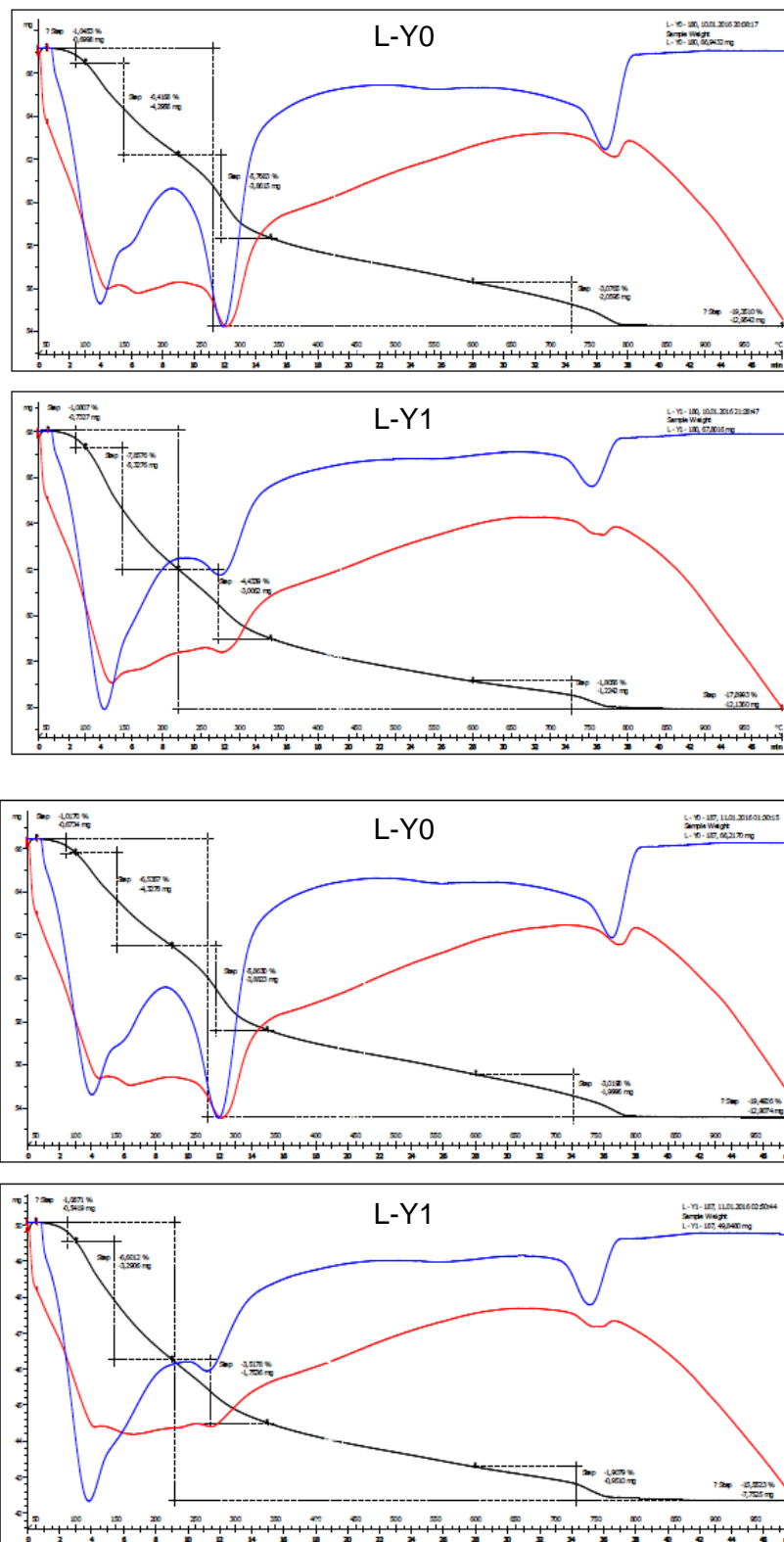
Obr. 48: Termogramy hydratovaných yeelimitových slinů ve stáří 131 až 138 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



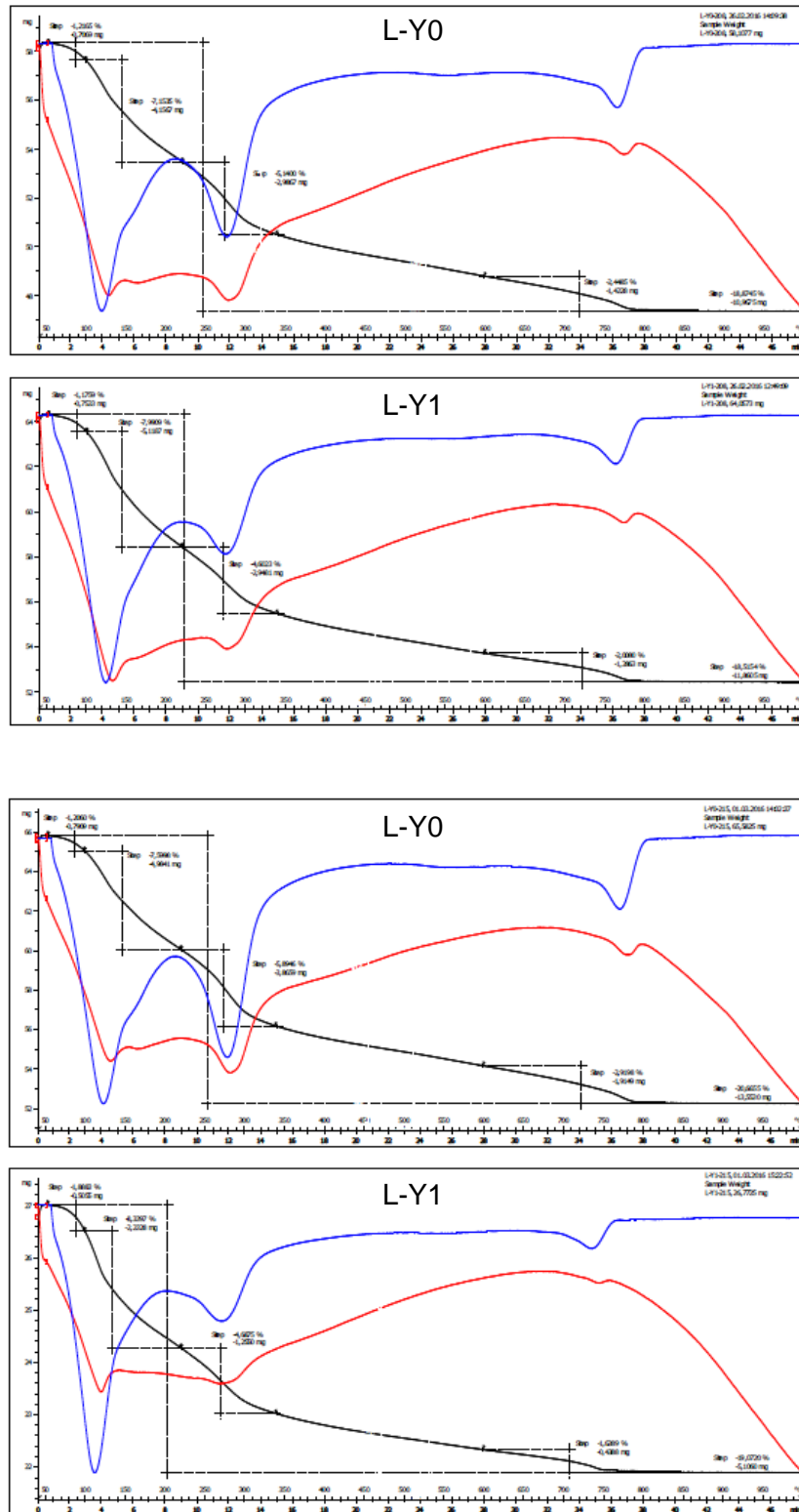
Obr. 49: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 145 až 152 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



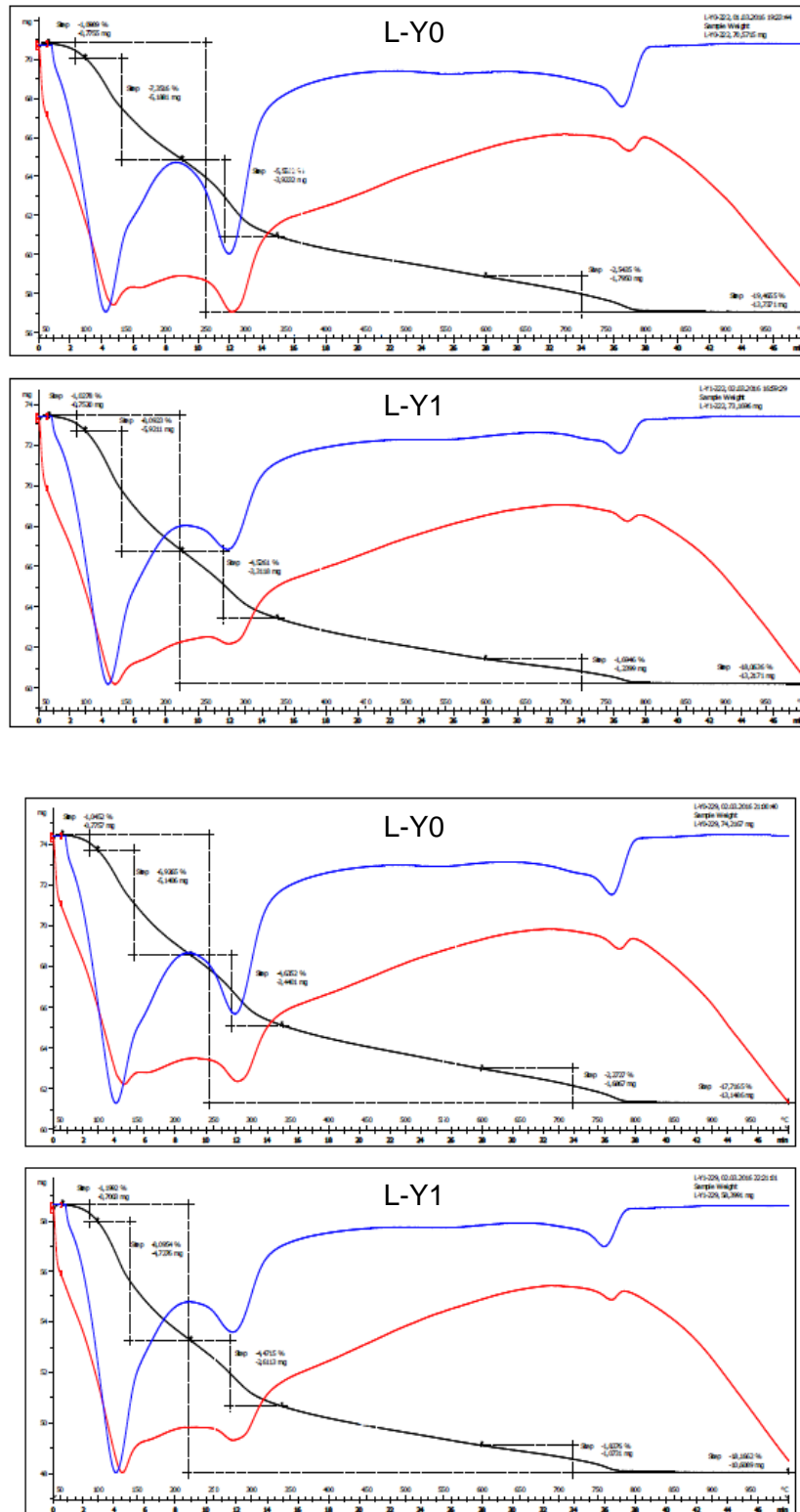
Obr. 50: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 159 až 173 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



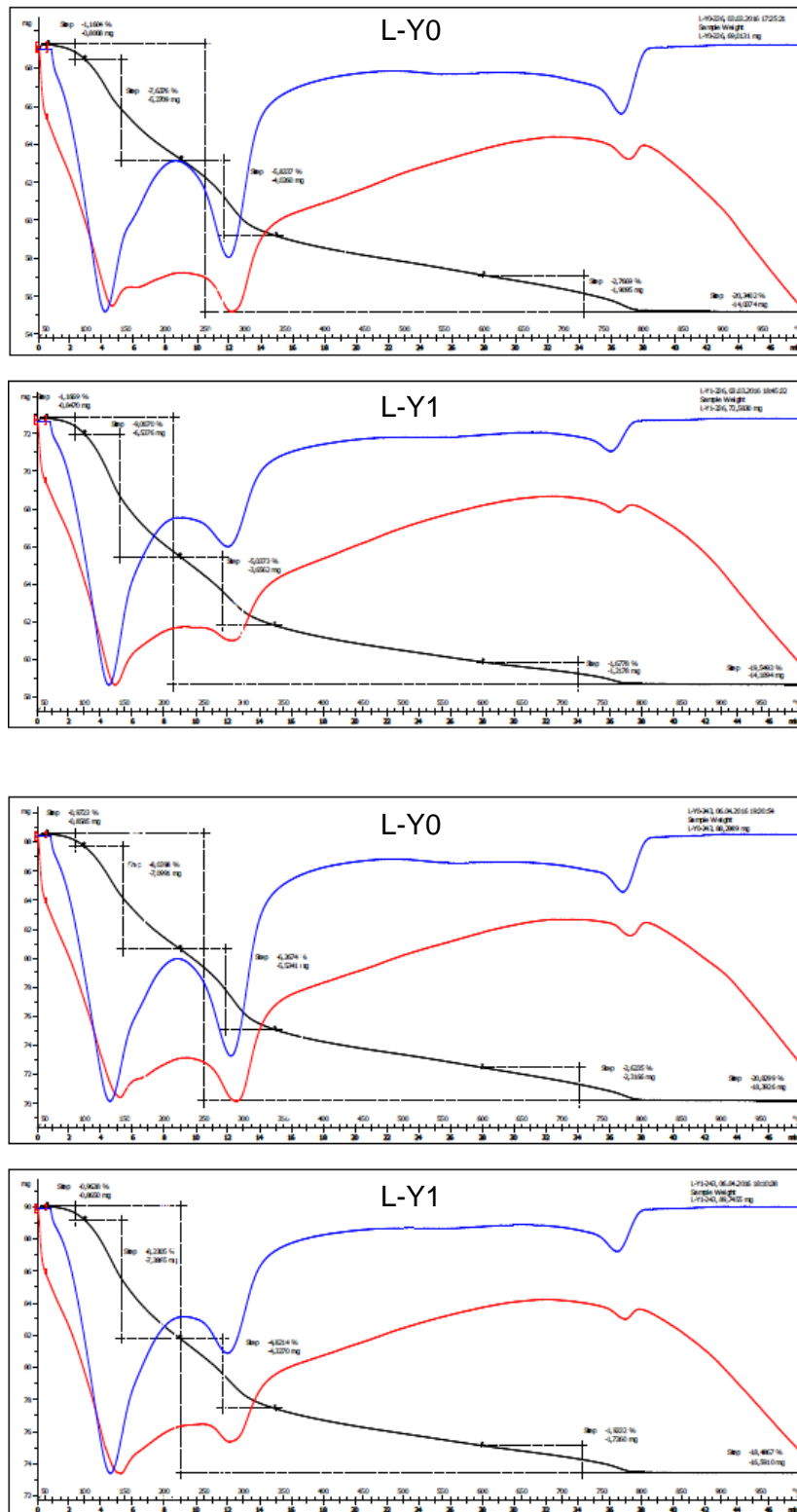
Obr. 51: Termogramy hydratovaných yeelimitových slinů ve stáří 180 až 187 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



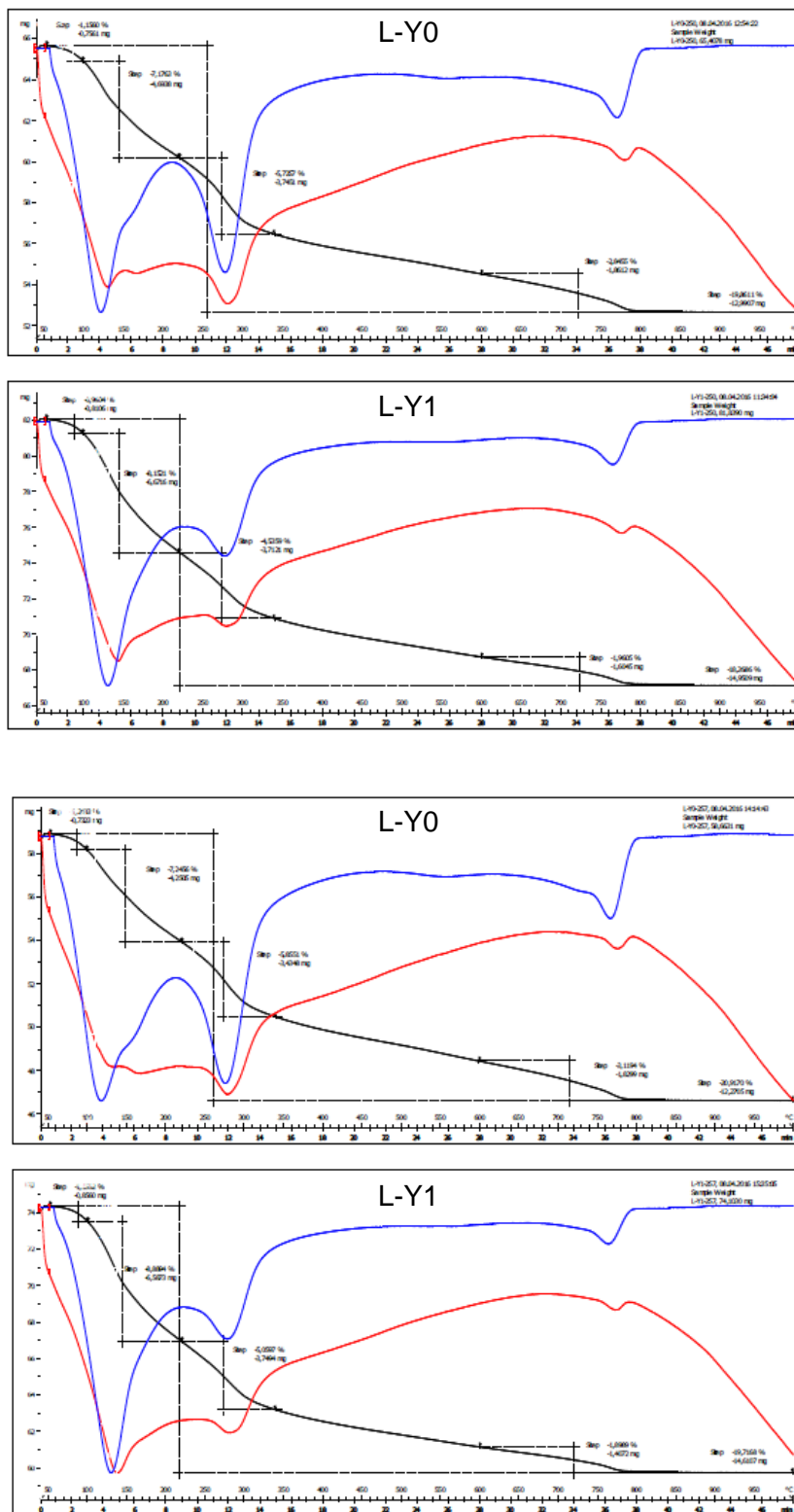
Obr. 52: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 208 až 215 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



Obr. 53: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 222 až 229 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



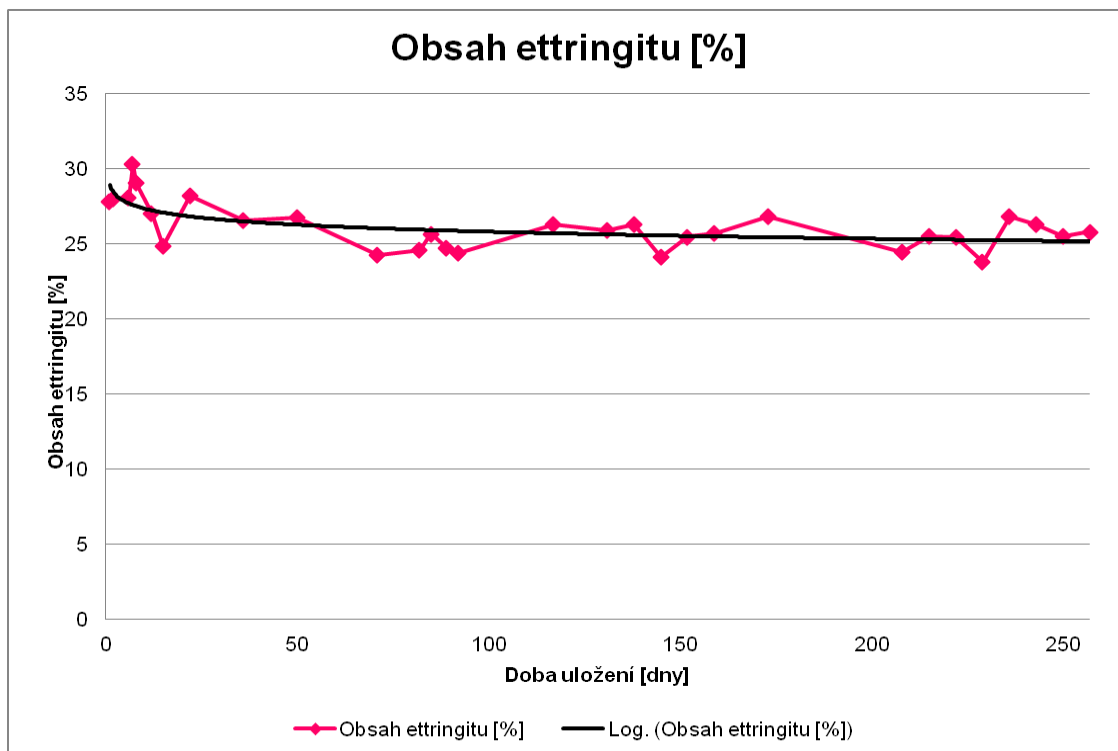
Obr. 54: Termogramy hydratovaných yeelimtových slinů ve stáří 236 až 243 dnů exponovaných v laboratorním prostředí



Obr. 55: Termogramy hydratovaných yeelimitových slinů ve stáří 250 až 257 dnů exponovaných v laboratorním prostředí

Tab. 2: Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v laboratorním prostředí

Doba uložení [dny]	Obsah ettringitu [%]
1	27,9
2	28,0
6	28,1
7	30,3
8	29,1
12	27,1
15	24,8
22	28,2
36	26,6
50	26,8
71	24,3
82	24,6
85	25,7
89	24,7
92	24,4
117	26,3
131	25,9
138	26,3
145	27,9
152	28,0
159	28,1
173	30,3
208	29,1
215	27,1
222	24,8
229	28,2
236	26,6
243	26,8
250	24,3
257	24,6

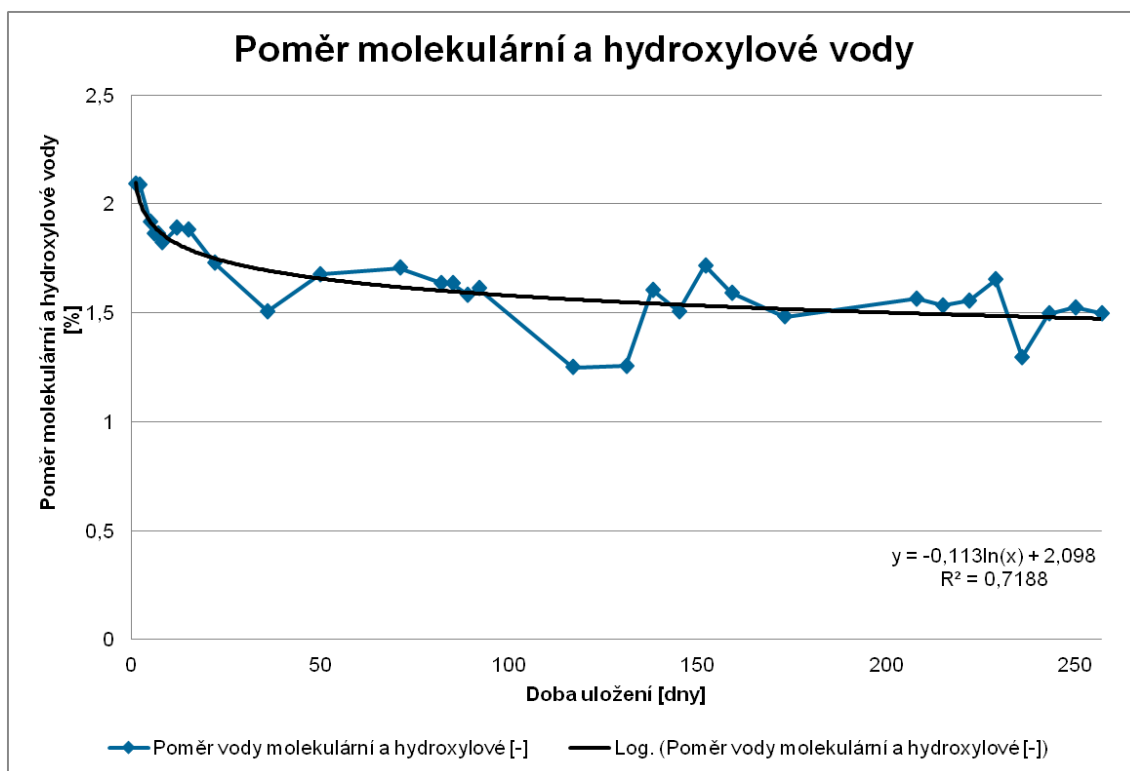


Obr. 56: Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v laboratorním prostředí

Z tabulky i grafu je patrné, že při hydrataci yeelimitových slínek uložených v laboratorním prostředí docházelo k pozvolnému snižování množství ettringitu. Toto pozorování provedené na základě termické analýzy koresponduje s pozorováním a výsledky RTG-difrakční analýzy. Aby byla ověřena hypotéza o ztrátě molekulární vody, byl dále vyjádřen poměr mezi ztrátou vody v první endotermě, odpovídající ztrátě molekulární vody, a ve druhé endotermě, která odpovídá ztrátě hydroxylové vody, event. zbytku vody molekulární. Tento poměr je patrný v tabulce 3 a grafu na obrázku 58.

Tab. 3: Poměr vody molekulární a hydroxylové v ettringitu při expozici v laboratorním prostředí

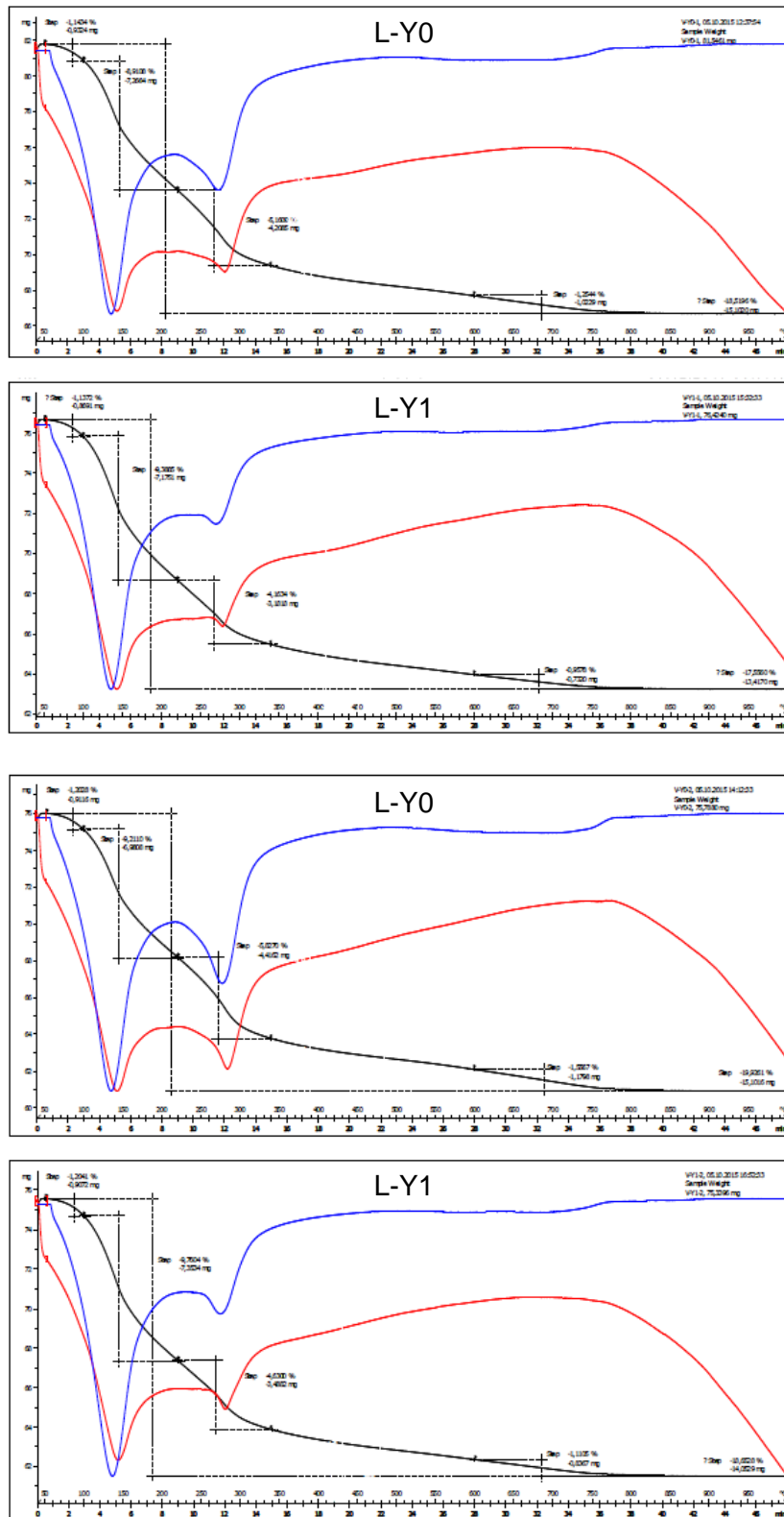
Doba uložení [dny]	Poměr vody molekulární a hydroxylové [-]
1	2,1
2	2,1
5	1,9
6	1,9
7	1,9
8	1,8
12	1,9
15	1,9
22	1,7
36	1,5
50	1,7
71	1,7
82	1,6
85	1,6
89	1,6
92	1,6
117	1,3
131	1,3
138	2,1
145	2,1
152	1,9
159	1,9
173	1,9
208	1,8
215	1,9
222	1,9
229	1,7
236	1,5
243	1,7
250	1,7
257	1,6



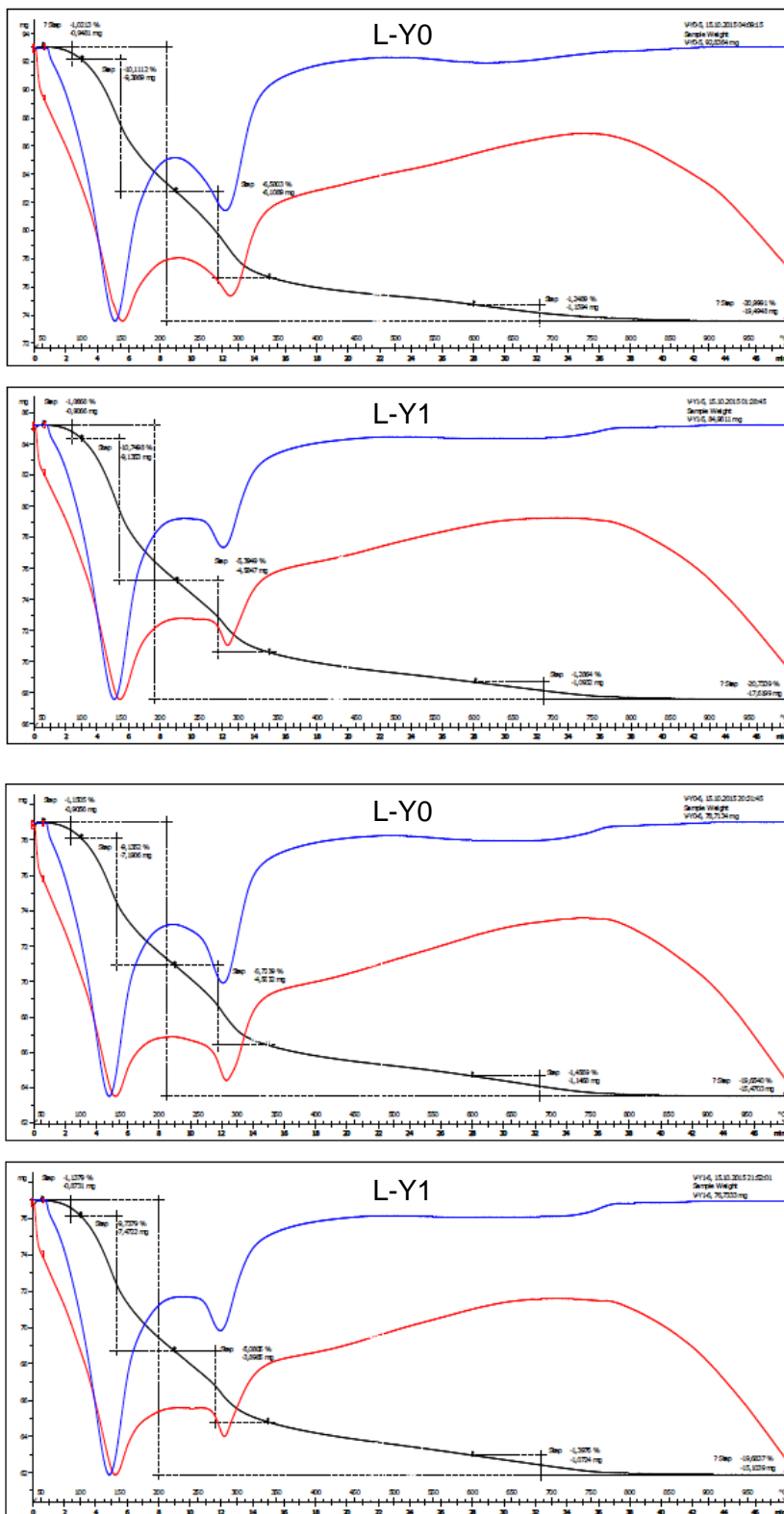
Obr. 57: Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v laboratorním prostředí

Poměr mezi molekulární a hydroxylovou vodou se v hydratovaných yeelimitových slíncích s dobou expozice v laboratorním prostředí pozvolna snižoval. Toto pozorování potvrzuje hypotézu, že při uložení vzorků v laboratorním prostředí dochází k pozvolné ztrátě molekulární vody, která se nachází ve strukturních dutinách ettringitu, a díky tomu dochází k transformaci ettringitu na amorfní formu metaettringitu.

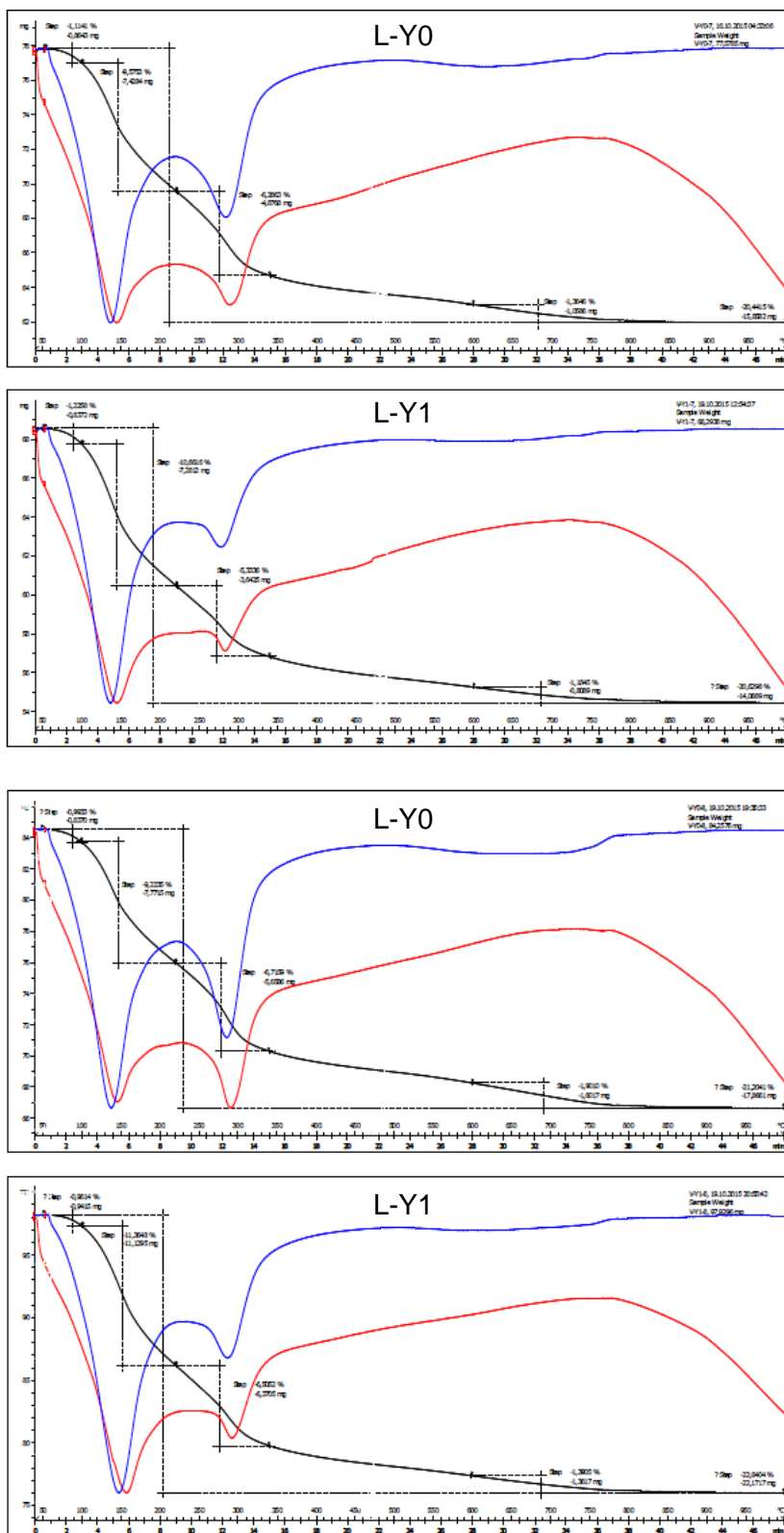
Prostředí nasycené vodní páry



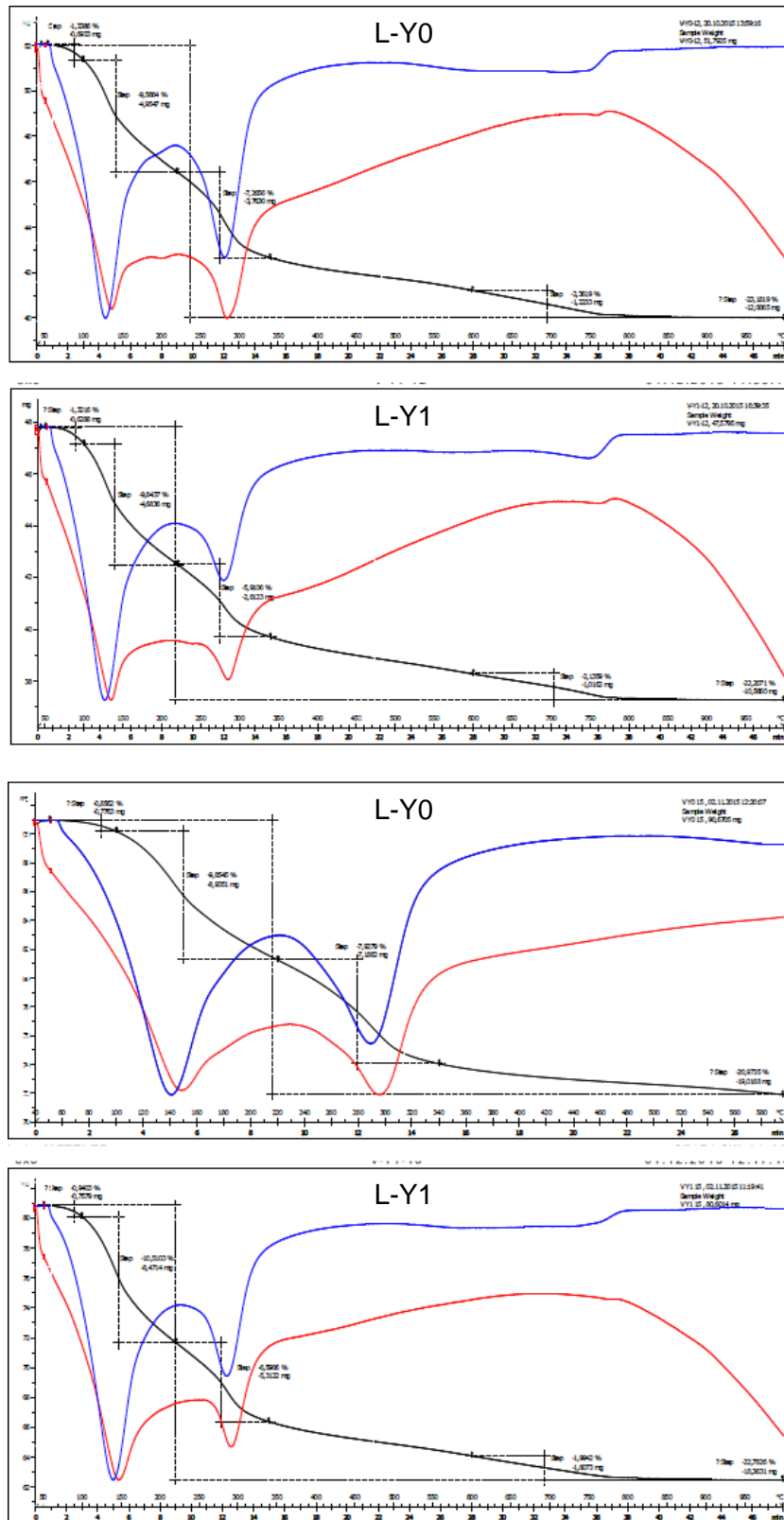
Obr. 58: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 1 až 2 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



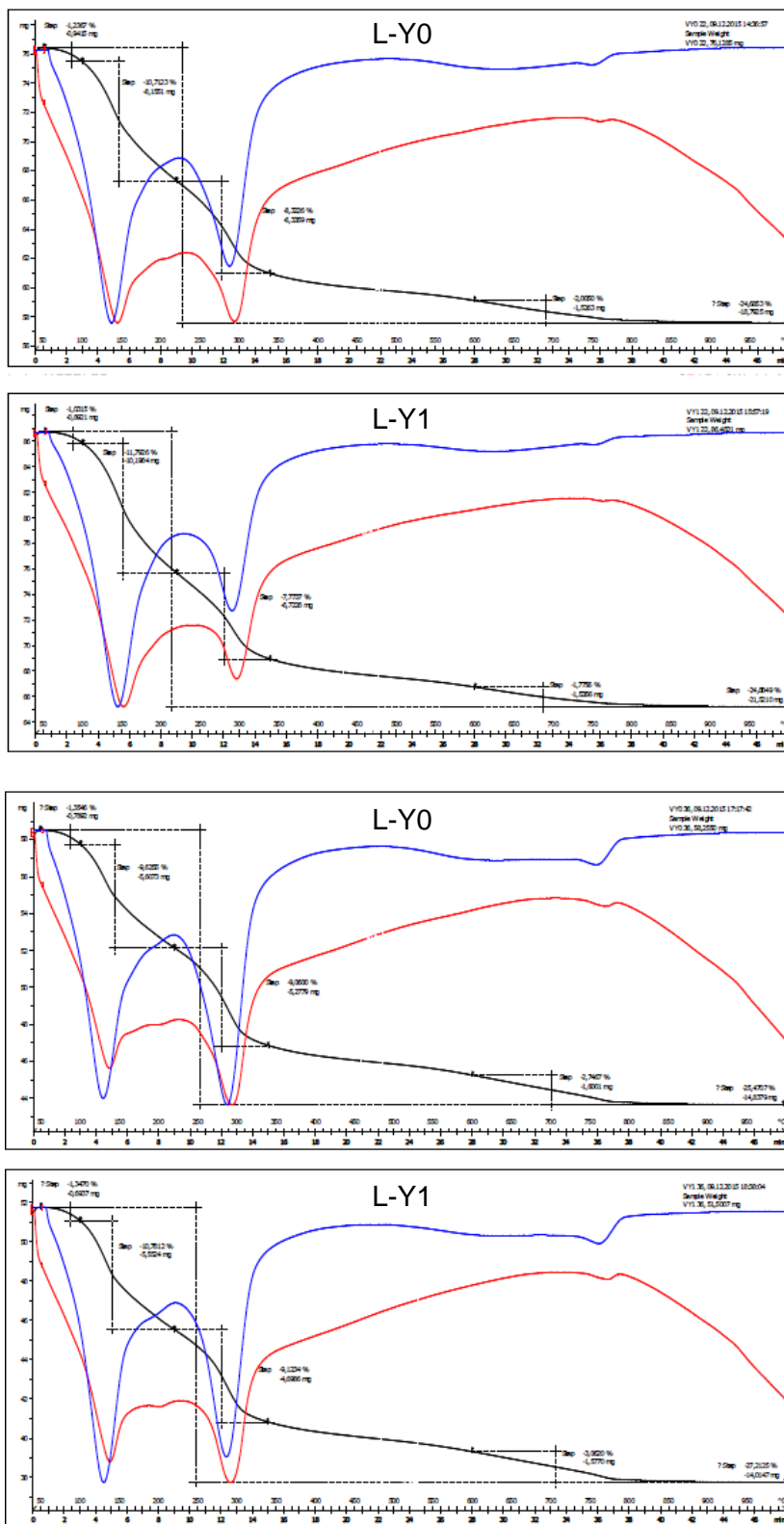
Obr. 59: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 5 až 6 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



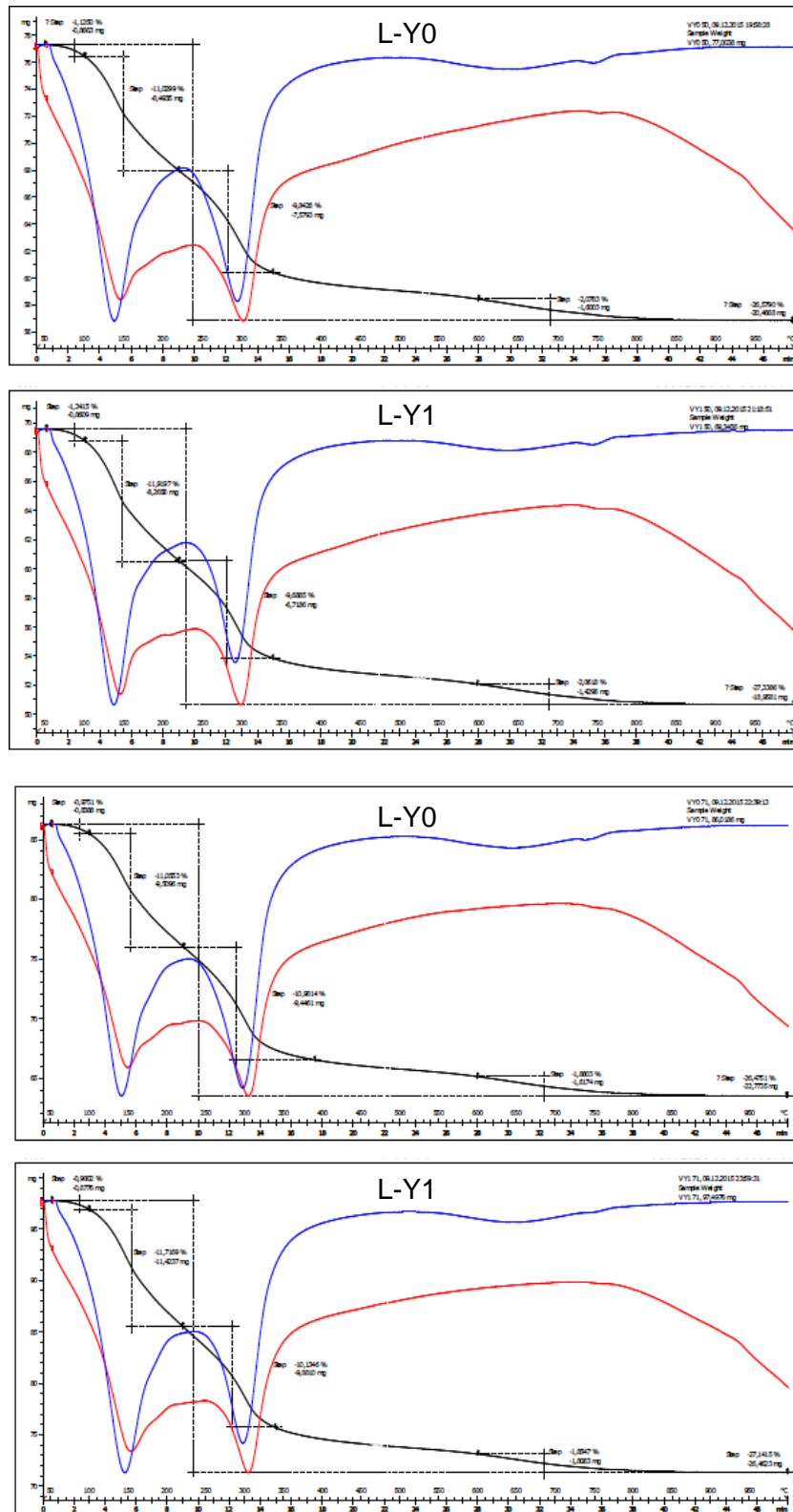
Obr. 60: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 7 až 8 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



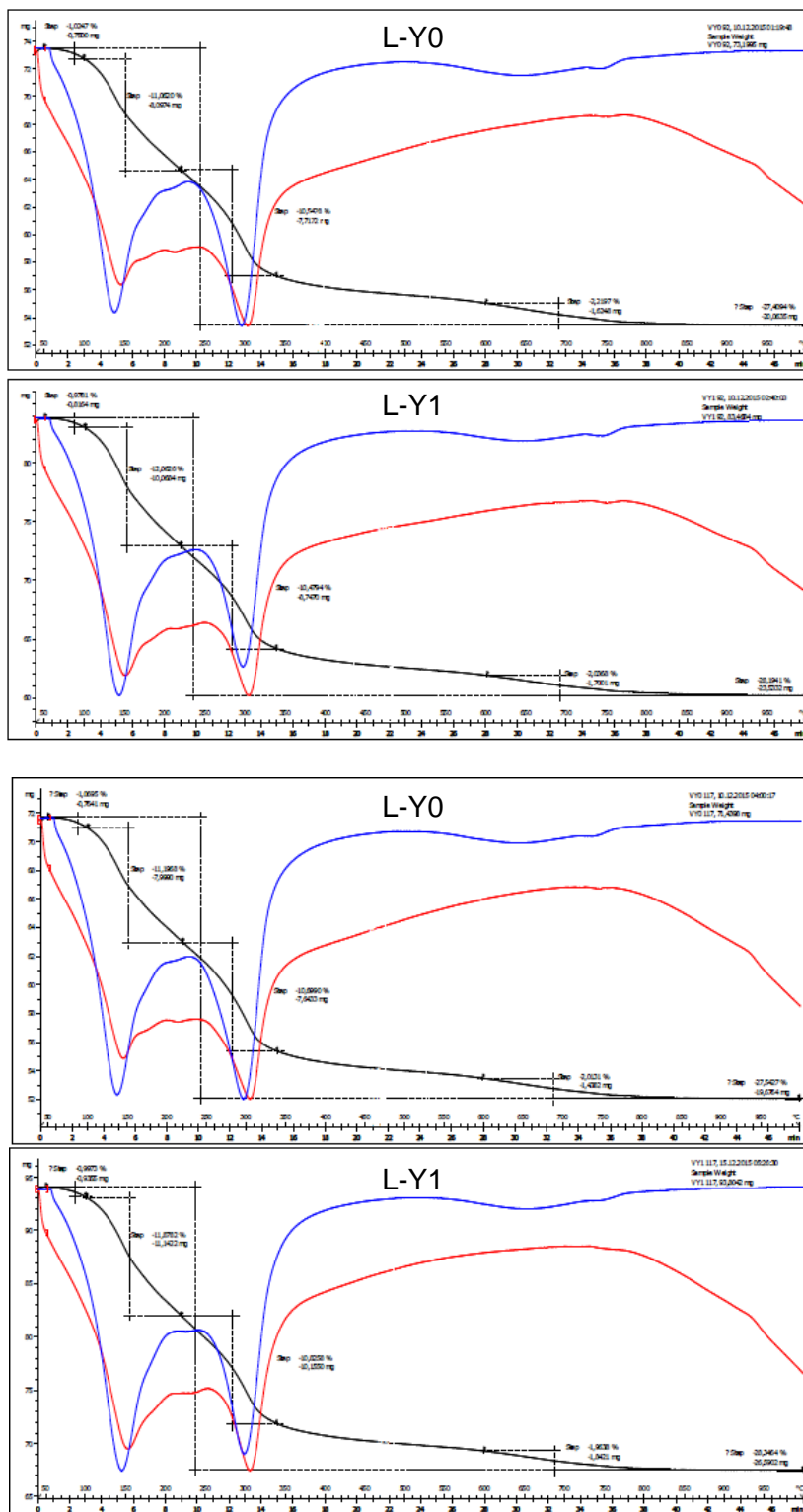
Obr. 61: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 12 až 15 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



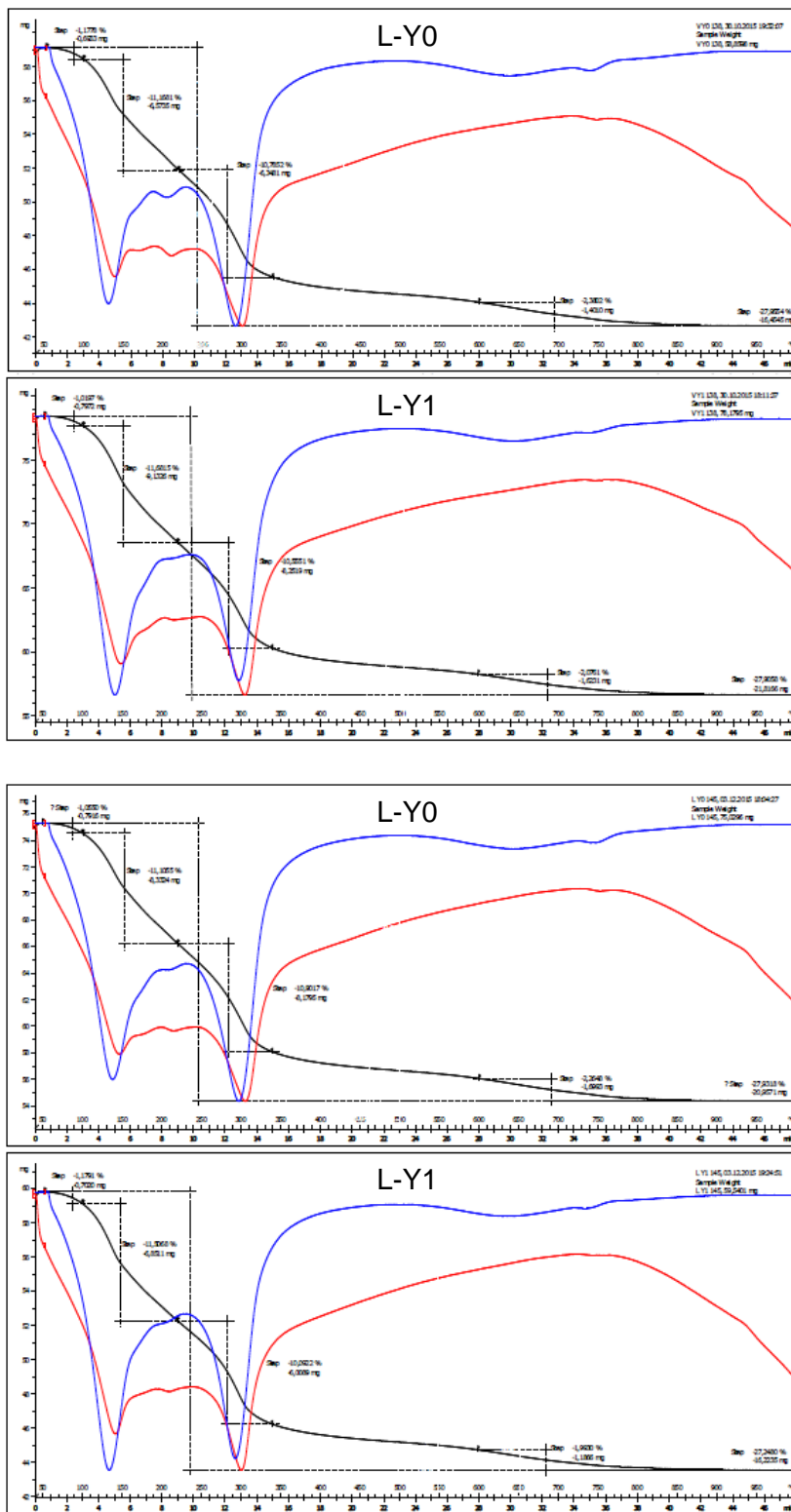
Obr. 62: Termogramy hydratovaných yeelimitových slinů ve stáří 22 až 36 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



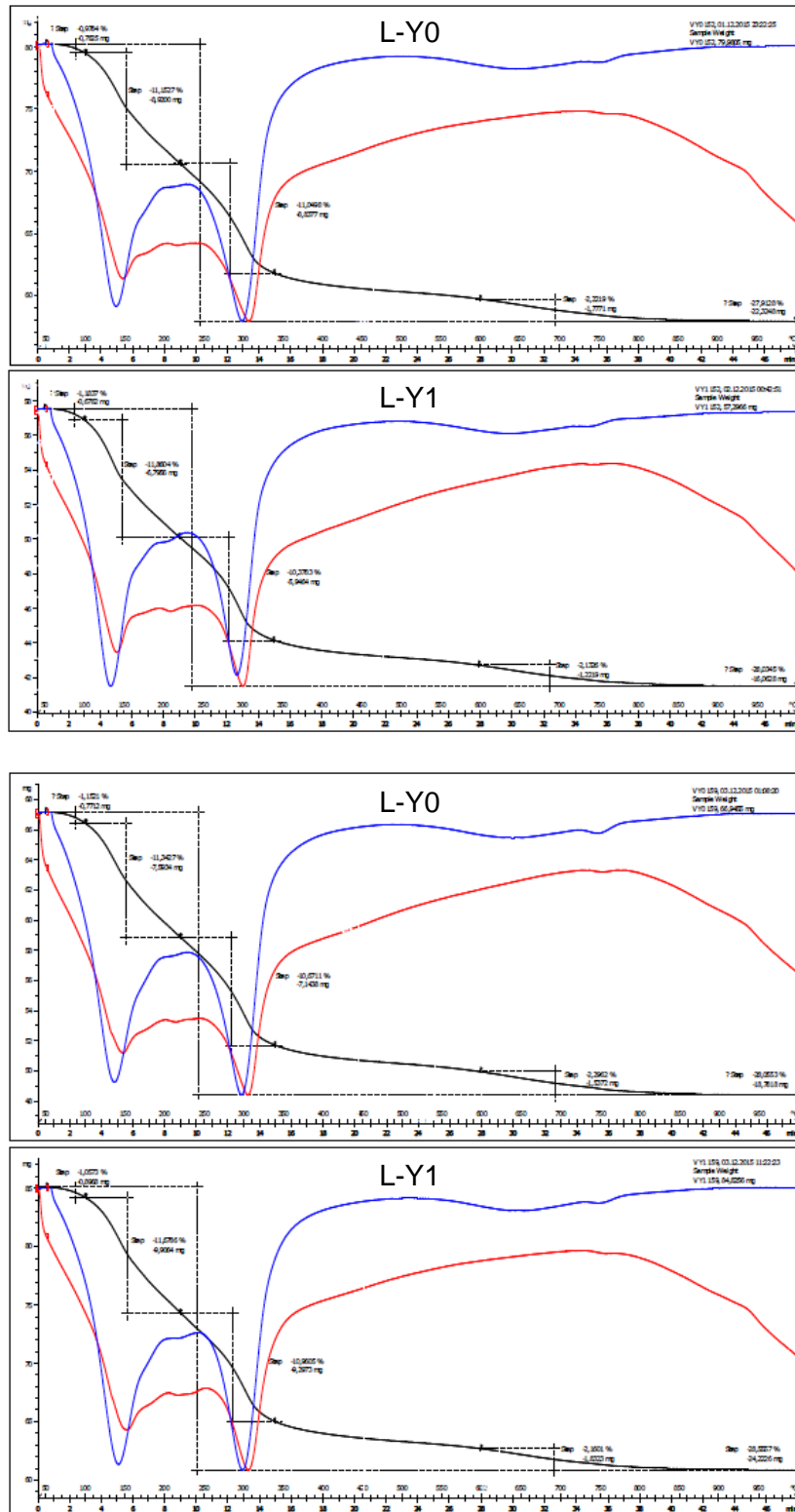
Obr. 63: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 50 až 71 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



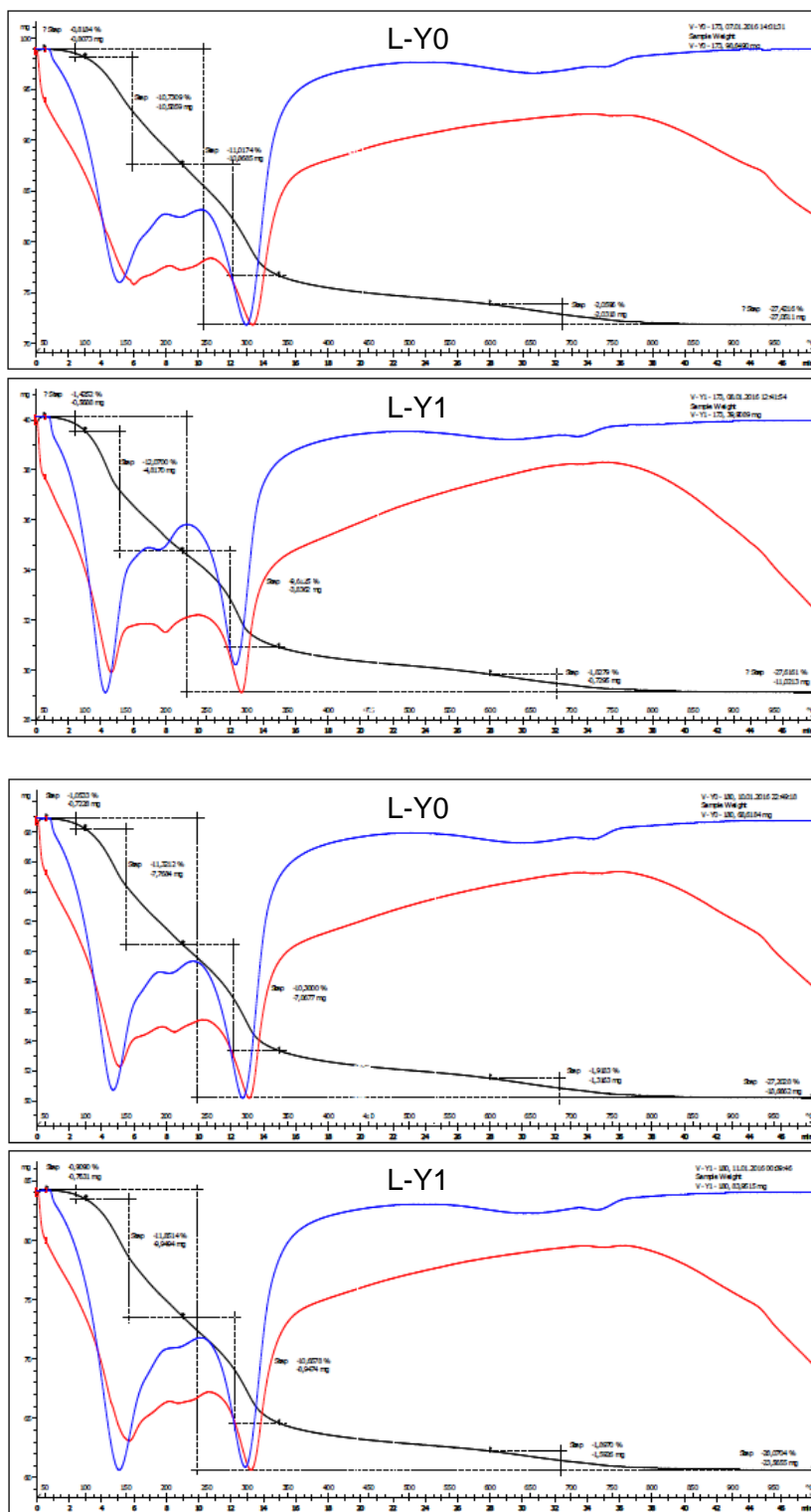
Obr. 64: Termogramy hydratovaných yeelimitových slinčků ve stáří 92 až 117 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



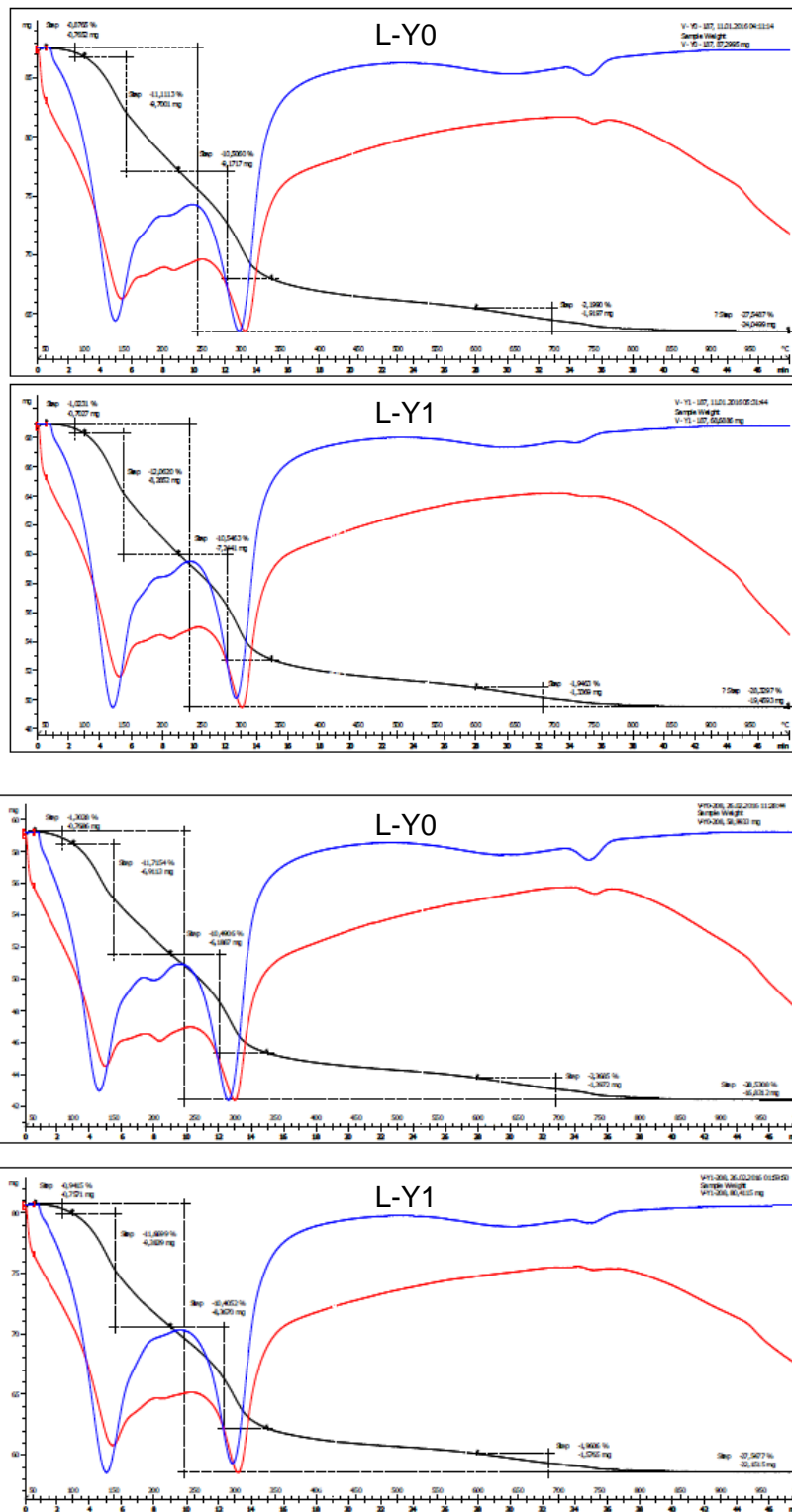
Obr. 65: Termogramy hydratovaných yeelimitových slinů ve stáří 138 až 145 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



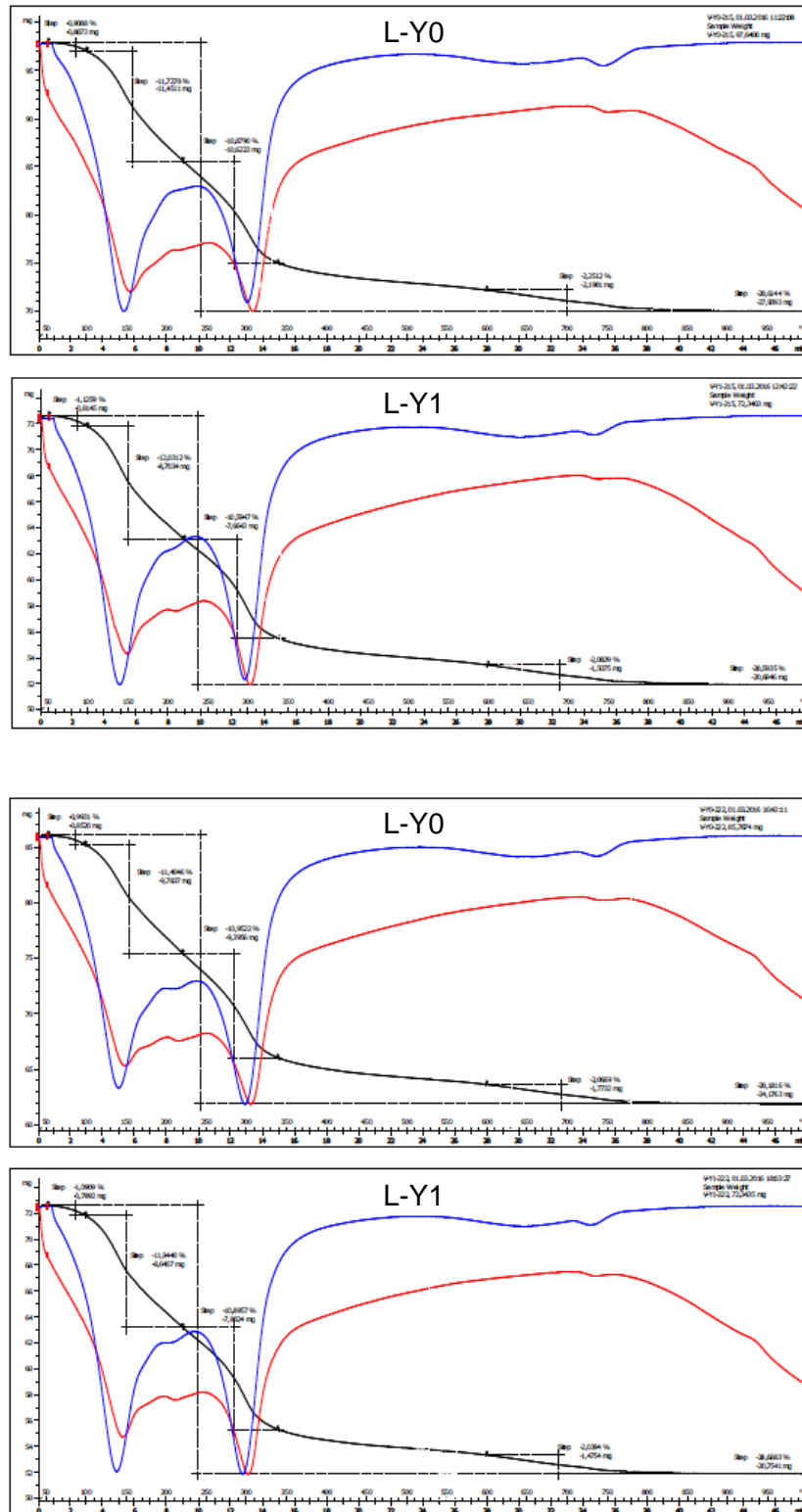
Obr. 66: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 152 až 159 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



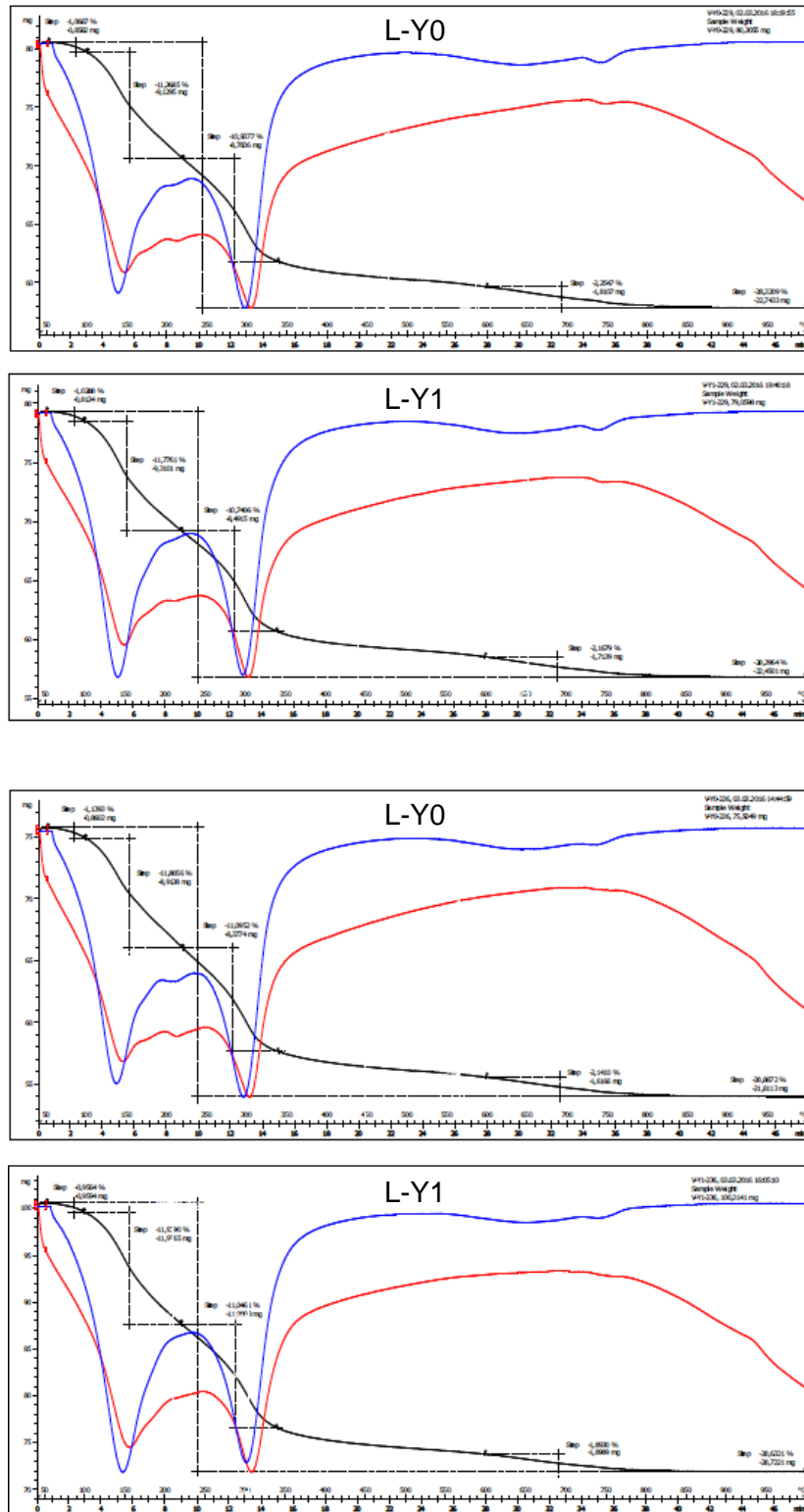
Obr. 67: Termogramy hydratovaných yeelimitových slinů ve stáří 173 až 180 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



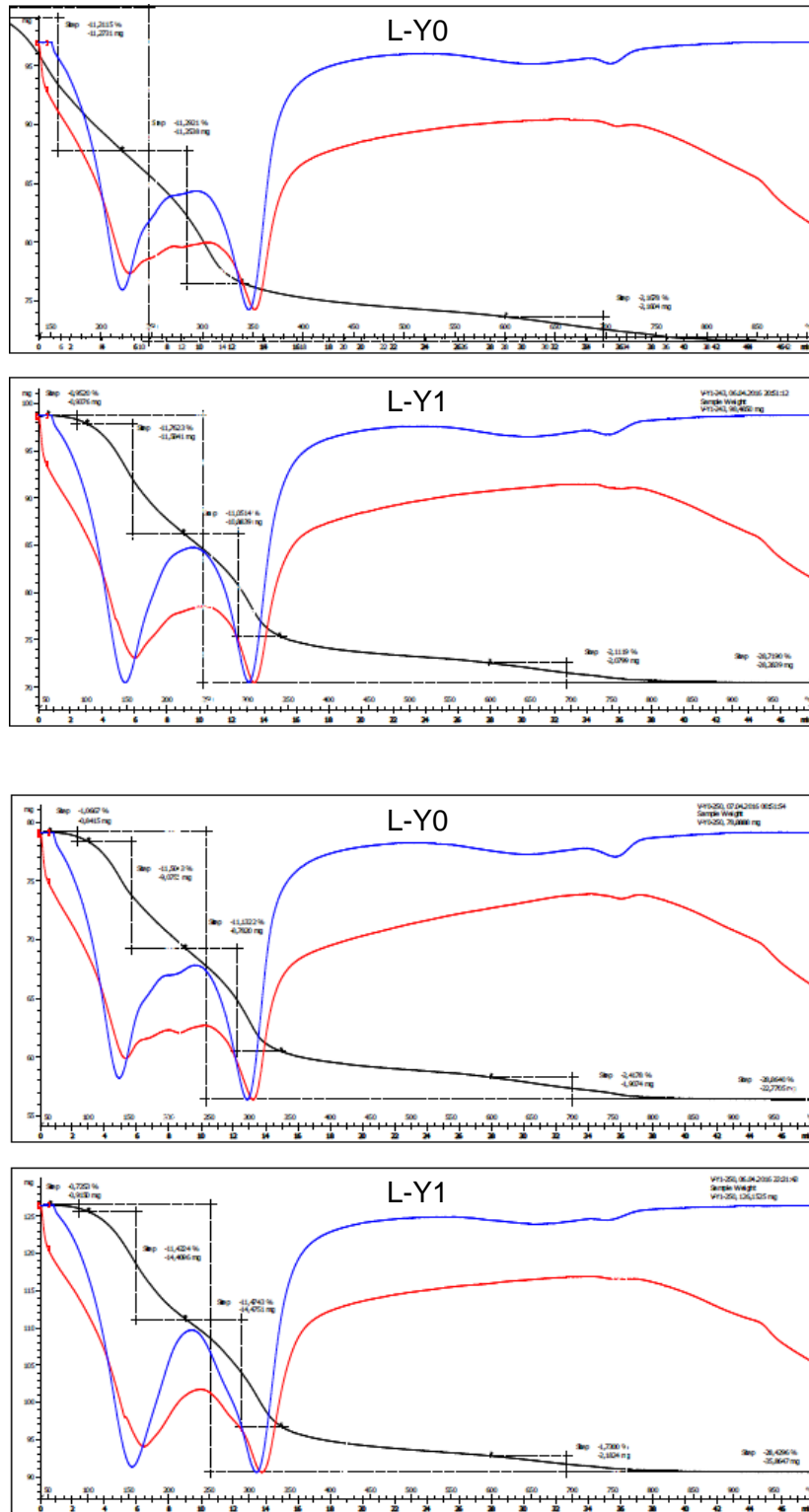
Obr. 68: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 187 až 208 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



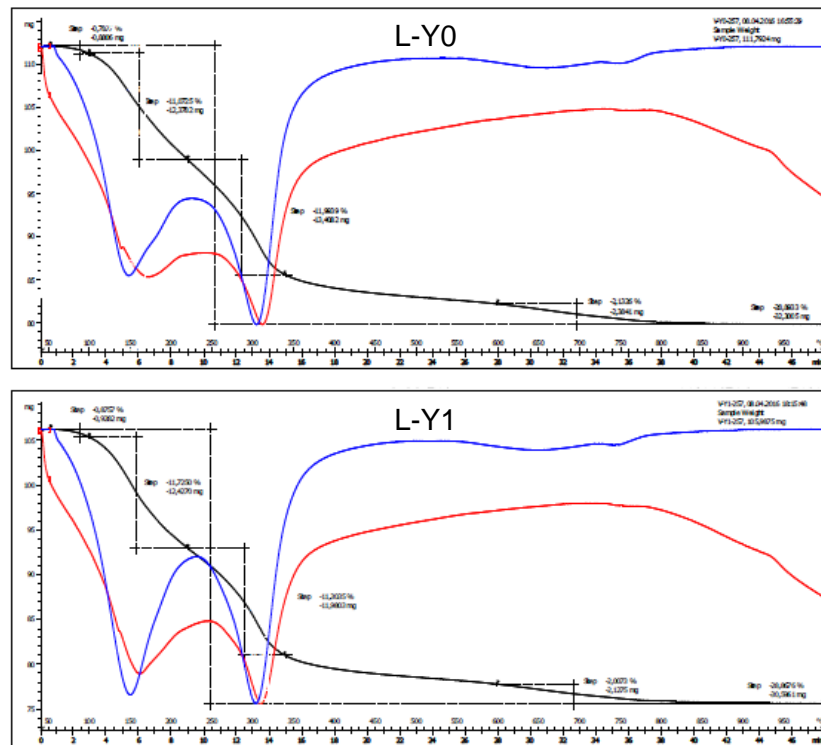
Obr. 69: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 215 až 222 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



Obr. 70: Termogramy hydratovaných yeelimitových slídků ve stáří 229 až 236 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



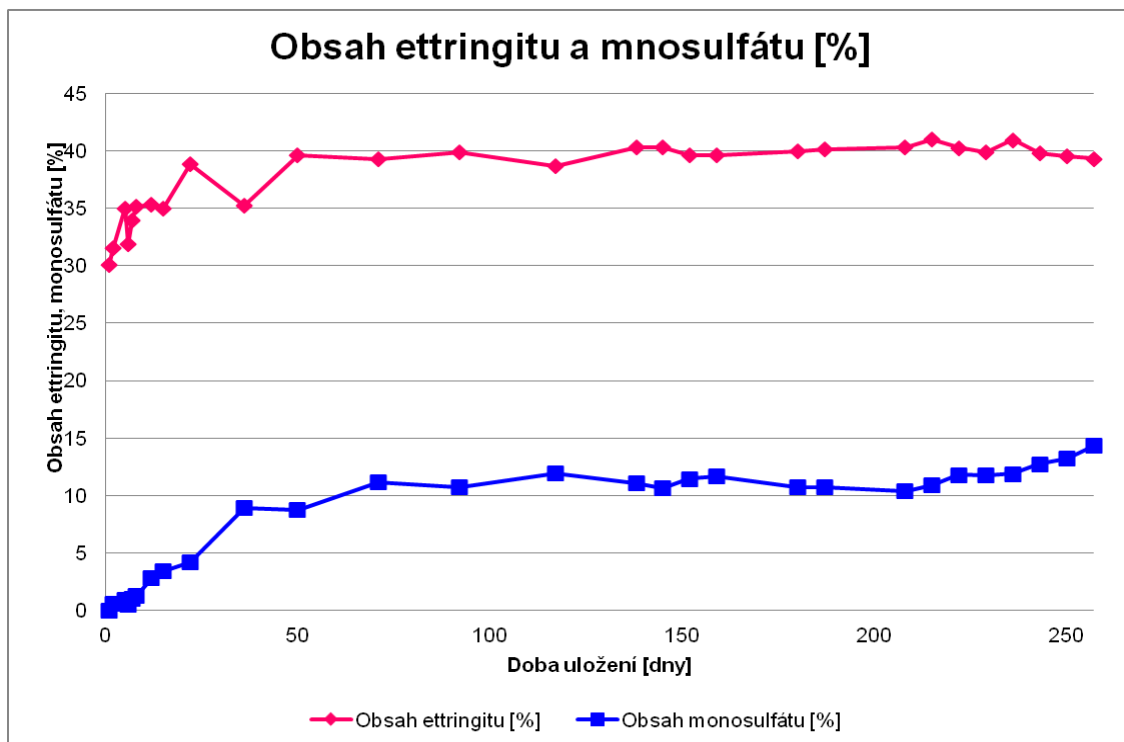
Obr. 71: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 243 až 250 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry



Obr. 72: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 257 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry

Tab. 4: Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v prostředí nasycené vodní páry

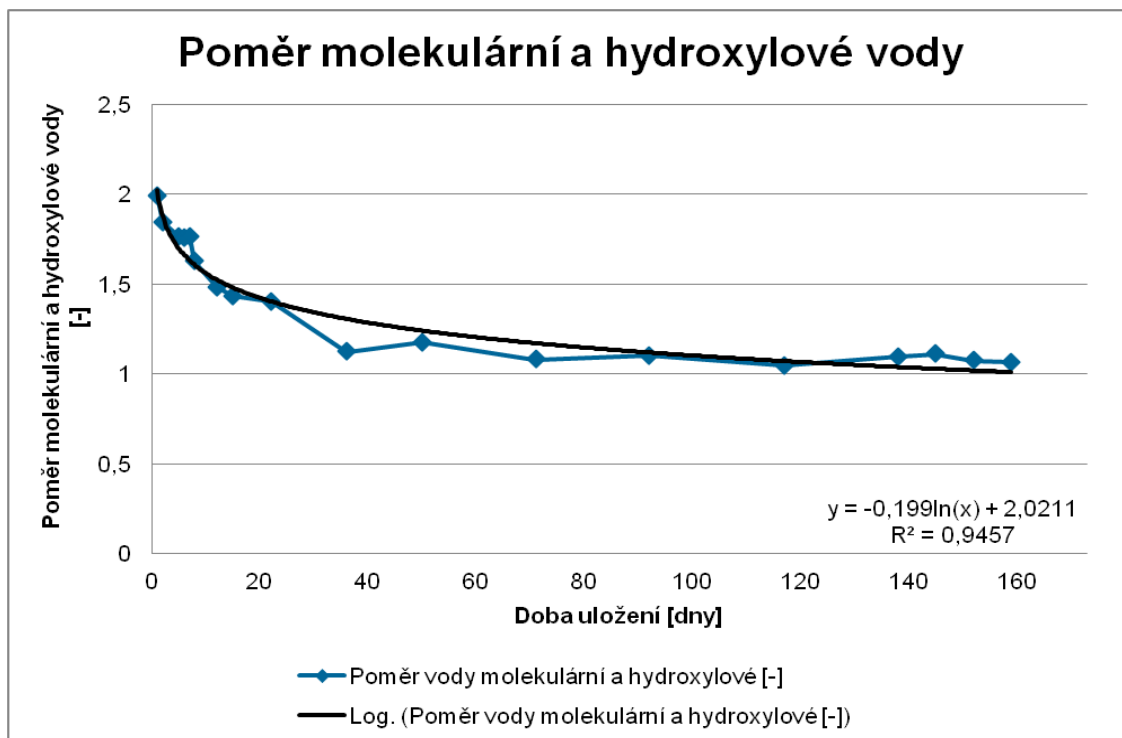
Doba uložení [dny]	Obsah ettringitu [%]	Obsah monosulfátu [%]
1	30,1	0,0
2	31,6	0,6
5	35,0	0,9
6	31,9	0,5
7	33,9	1,0
8	35,2	1,3
12	35,3	2,8
15	35,0	3,4
22	38,9	4,2
36	35,2	8,9
50	39,6	8,7
71	39,3	11,2
92	39,9	10,7
117	38,7	11,9
138	40,3	11,0
145	40,3	10,6
152	39,7	11,5
159	39,7	11,6
180	40,0	10,7
187	40,1	10,7
208	40,4	10,4
215	41,0	10,9
222	40,3	11,8
229	39,9	11,7
236	41,0	11,9
243	39,8	12,7
250	39,6	13,2
257	39,3	14,3



Obr. 73: Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v prostředí nasycené vodní páry

Tab. 5: Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v prostředí nasycené vodní páry

Doba uložení [dny]	Poměr vody molekulární a hydroxylové [-]
1	2,0
2	1,8
5	1,8
6	1,8
7	1,8
8	1,6
12	1,5
15	1,4
22	1,4
36	1,1
50	1,2
71	1,1
92	1,1
117	1,1
138	1,1
145	1,1
152	1,1
159	1,1



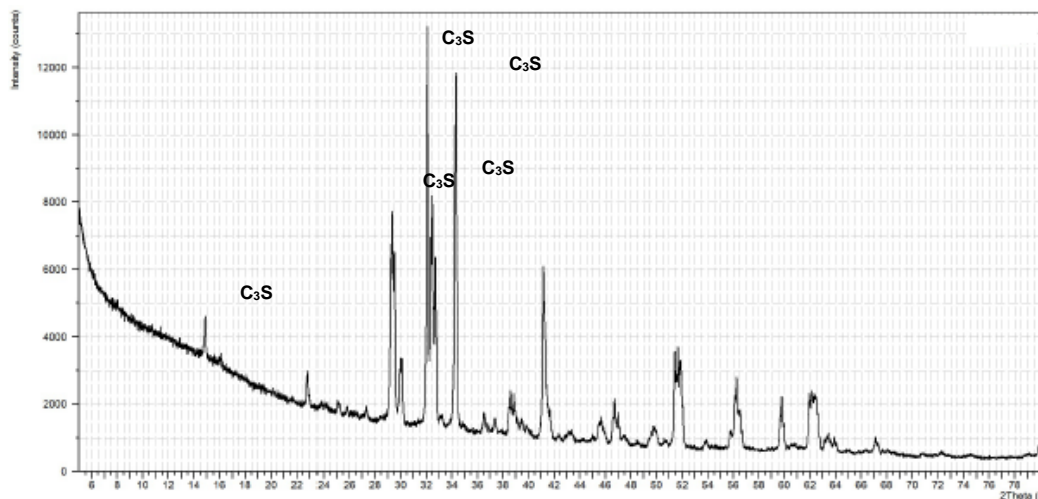
Obr. 74: Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v prostředí nasycené vodní páry

Na základě výše uvedených výsledků je patrné, že s dobou hydratace yeelimitového slínku v prostředí nasycené vodní páry docházelo oproti předchozímu laboratornímu uložení k postupnému nárůstu množství obsaženého ettringitu, a to až do 60. dne expozice. Dále nastávala pozvolná tvorba monosulfátu, jehož množství se s dobou expozice zvyšovalo a ke konci sledovaného období se pohybovalo až kolem 14 %. Vzhledem k obsahu ettringitu tvořil monosulfát přibližně čtvrtinové množství. Stejně jako při expozici v laboratorním prostředí bylo i v prostředí nasycené vodní páry pozorováno pozvolné snižování poměru vody molekulární a hydroxylové. Důvodem však v tomto případě nebylo vysychání ettringitu, resp. jeho transformace do metaettringitu, nýbrž tvorba monosulfátu s podstatně nižším obsahem molekulárních vod. Výsledky uskutečněných termických analýz pak velmi dobře korespondují s výsledky RTG-difrakčních analýz.

4.1.7 Termodynamická stabilita ettringitu v prostředí C-S-H fází

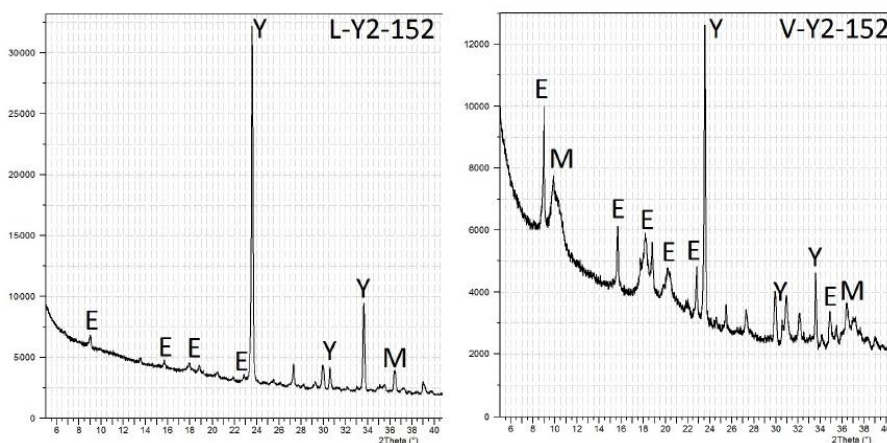
4.1.7.1 RTG-difrakční analýza

Vstupní suroviny, alit a hydratovaný yeelimitový slínek Y2, byly nejprve podrobeny RTG-difrakční analýze. Jejich výsledky jsou uvedeny na obrázku 75 a 76.



Obr. 75: Rentgenogram laboratorně vypáleného alitu

V rentgenogramu laboratorně vypáleného slínku byly jako jediné identifikovány difrakční linie alitu, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d_{hkl} = 5,901; 3,022; 2,776; 2,730; 2,602 \text{ \AA}$).



Obr. 76: Rentgenogram hydratovaného yeelimitového slínku Y2 v době hydratace 152 dnů v laboratorním prostředí (vlevo) a v prostředí nasycené vodní páry (vpravo)

Soustava hydratovaného yeelimitového slínku Y2 s alitem byla vytvořena dvěma způsoby.

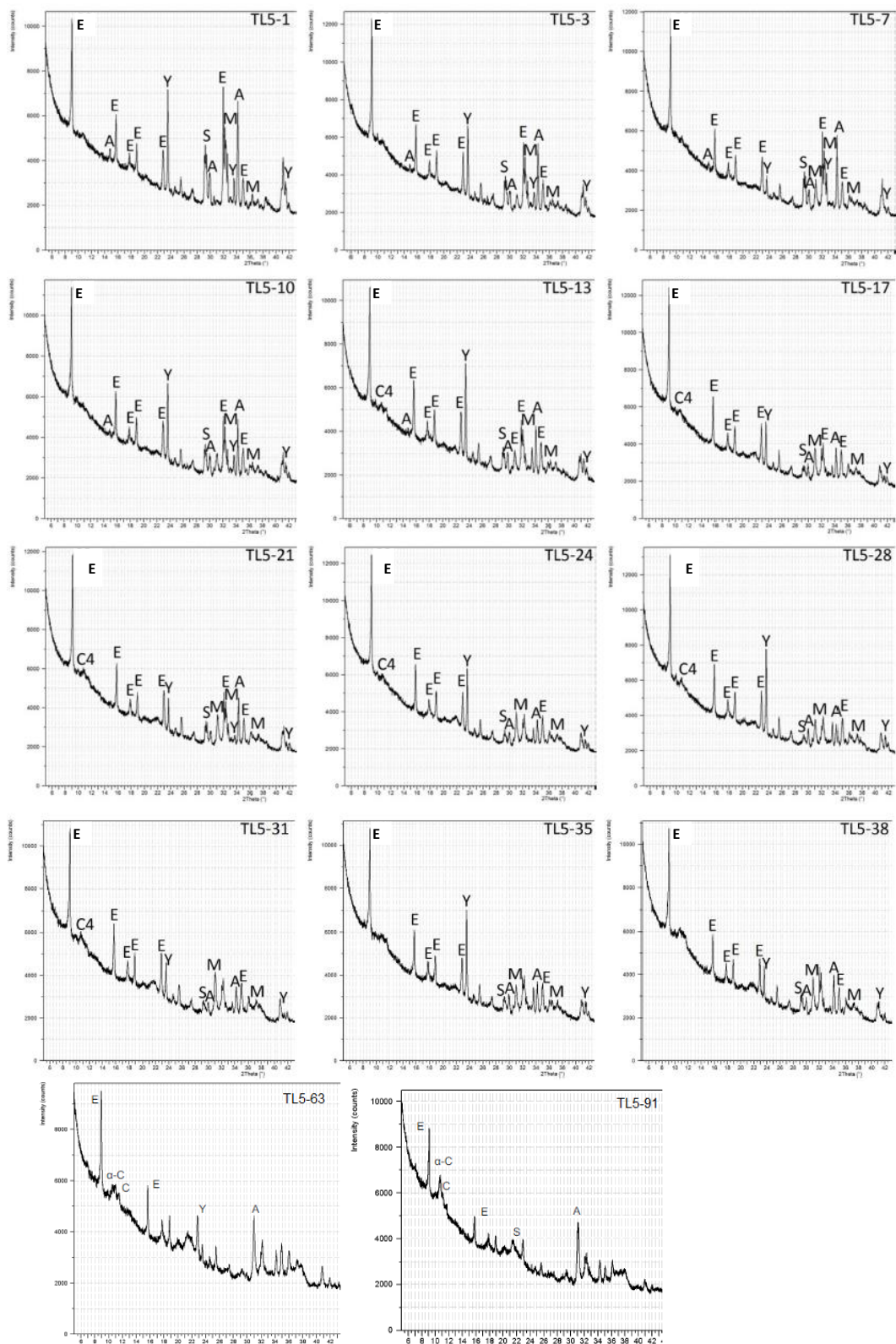
V prvním případě byl do soustavy s alitem použit hydratovaný yeelimitový slínek odebraný po 152 dnech hydratace v laboratorním prostředí. Dominantním minerálem, který byl identifikován v tomto slínku, byl yeelimit, vedle něj byl přítomen ettringit v množství cca 26%. Tento yeelimitový slínek byl zhomogenizován s alitem a vodou a poté exponován v laboratorním prostředí jednak při teplotě 5 °C a jednak při teplotě 40 °C.

Ve druhém případě byl použit yeelimitový slínek hydratovaný v prostředí nasycené vodní páry a odebraný rovněž v době hydratace 152 dní. Obsahoval cca 40 % ettringitu, 10 % monosulfátu a zbytek tvořil původní yeelimit. Z daného yeelimitu, slínku, alitu a vody byla vytvořena soustava, která byla exponována v prostředí nasycené vodní páry jednak při teplotě 5 °C a jednak při teplotě 40 °C.

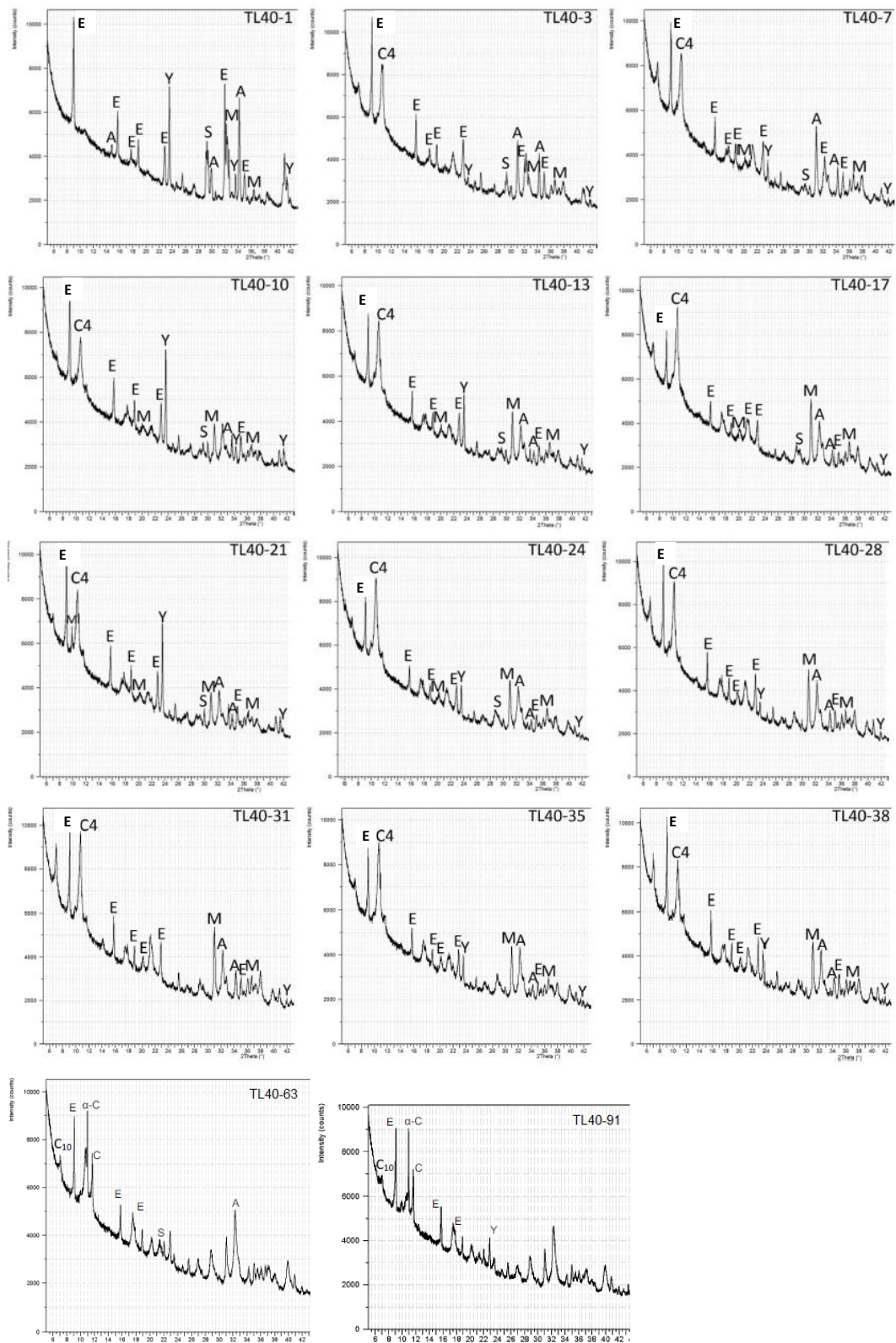
Záznamy rentgenogramů všech takto vytvořených soustav jsou uvedeny na obrázku 77 až 80.

V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

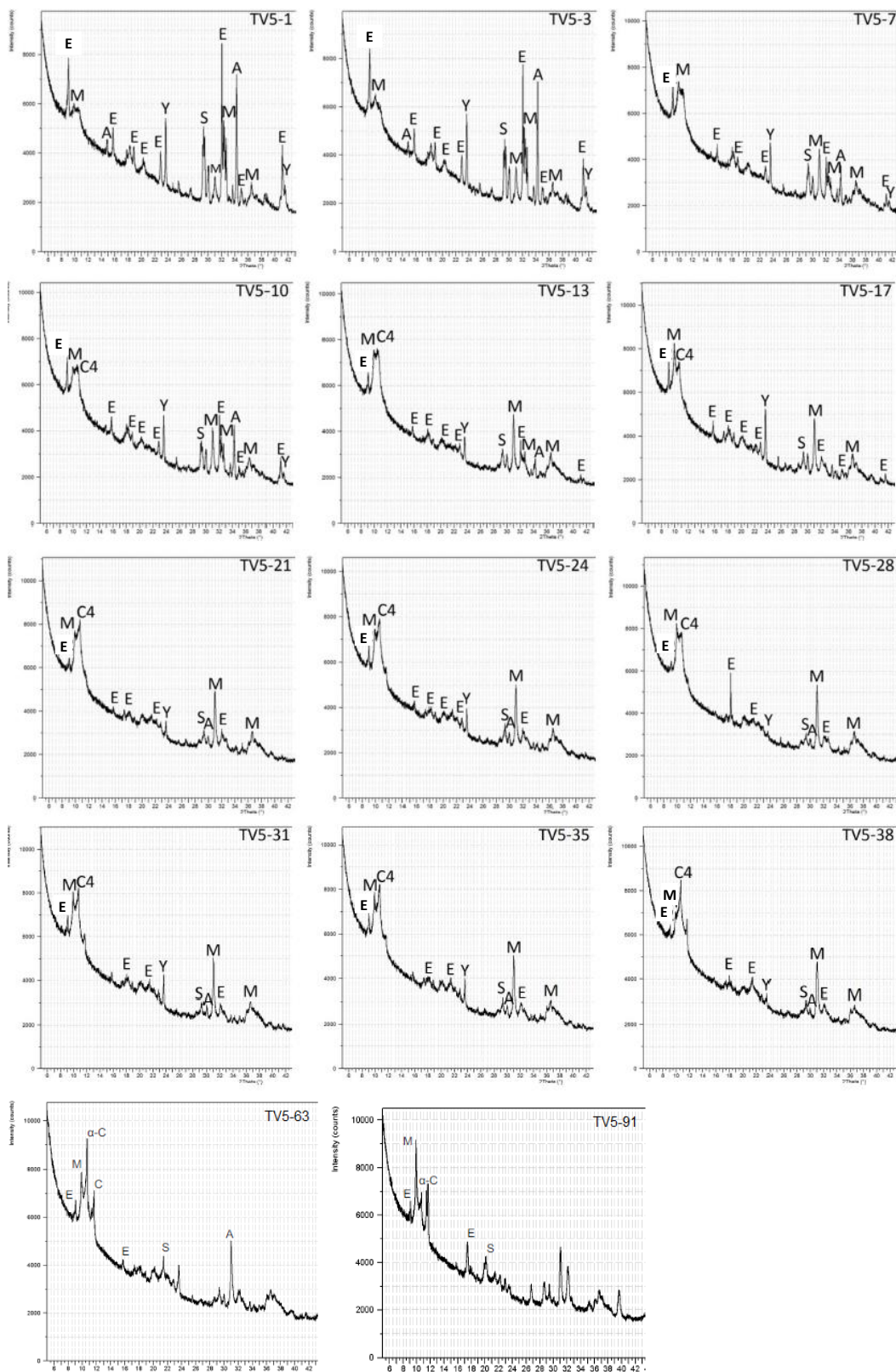
- yeelimit (Y), $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ ($d_{\text{hkl}} = 3,754; 2,909; 3,915 \text{ \AA}$)
- ettringit (E), $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 9,8; 5,7; 4,9; 4,67 \text{ \AA}$)
- monosulfát (M), $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8,92; 4,88; 4,46; 3,99 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu CAH_{10} (C) ($d_{\text{hkl}} = 7,16 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu C_4AH_{13} (C4) ($d_{\text{hkl}} = 8,2 \text{ \AA}$)
- sádrovec, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (S) ($d_{\text{hkl}} = 7,56; 4,27; 3,79; 3,06; 2,867 \text{ \AA}$)
- alit, $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ ($d_{\text{hkl}} = 5,901; 3,022; 2,776; 2,730; 2,602 \text{ \AA}$)



Obr. 77: Rentgenogramy hydratované soustavy, tvořené yeelimitovým slínkem Y2 hydratovaným v laboratorním prostředí a alitem, v době hydratace 1 až 91 dní při expozici v laboratorním prostředí při 5 °C



Obr. 78: Rentgenogramy hydratované soustavy, tvořené yeelimitovým slínkem Y2 hydratovaným v laboratorním prostředí a alitem, v době hydratace 1 až 91 dní při expozici v laboratorním prostředí při 40 °C



Obr. 79: Rentgenogramy hydratované soustavy, tvořené yeelimitovým slínkem Y2 hydratovaným v prostředí nasycené vodní páry a alitem, v době hydratace 1 až 91 dní při expozici v prostředí nasycené vodní páry při 5 °C

Při expozici v laboratorním prostředí při 5 °C došlo vlivem přidané záměsové vody nejprve k rychlé a intenzivní tvorbě ettringitu. S dobou uložení se však obsah ettringitu postupně snižoval v důsledku jeho transformace do metaettringitu. Při dlouhodobé expozici byly dále identifikovány difrakční linie C-A-H fází typu C_4AH_{10} , které vznikaly reakcí hlinitanových iontů pocházejících z yeelimitu s hydroxidem vápenatým. Rovněž bylo možné pozorovat nízký podíl monosulfátu. Alit pak s rostoucí dobou uložení hydratoval na rentgenamorfní kalciumhydrosilikáty, avšak bez doprovodného portlanditu, který se okamžitě spotřebovával na tvorbu C-A-H fází.

Při teplotě 40 °C v laboratorním prostředí docházelo v porovnání s chladnějším prostředím k rychlejší hydrataci alitu na rentgenamorfní kalciumhydrosilikáty. Tato reakce opět postrádala přítomnost portlanditu, který byl spotřebováván při tvorbě C-A-H fází. Dále byla pozorována zvýšená rychlost rozkladu yeelimitu. Přibližně po 7 dnech uložení se ze soustavy začal vylučovat α - C_4AH_{13} . Přibližně od 17. dne se v soustavě začal objevovat sádrovec a monosulfát. Dále docházelo k transformaci α - C_4AH_{13} na krystalograficky vyhraněnější formu C_4AH_{13} . Obsah C_4AH_{13} a sádrovce se s dobou uložení postupně zvyšoval.

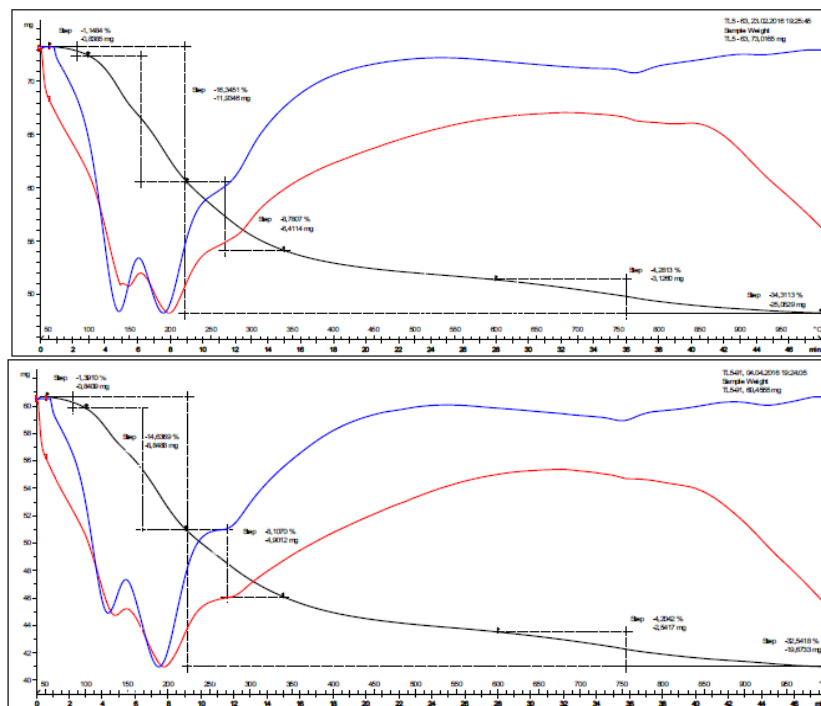
Vzorky uložené v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 5 °C vykazovaly v počátcích hydratace intenzivní nárůst obsahu ettringitu. Ten však poměrně rychle přecházel na monosulfát. Kromě monosulfátu se objevovaly C-A-H fáze. Nejprve v podobě α - C_4AH_{13} , který postupně přecházel na dokonalejší formu C_4AH_{13} . Dále byla v soustavě identifikována přítomnost sádrovce.

Při uložení vzorků v prostředí nasycené vodní páry za teploty 40 °C docházelo v soustavě k totožným procesům, jaké byly sledovány ve stejném prostředí za nižší teploty. Rychlost pozorovaných reakcí však byla podstatně vyšší. V době hydratace 63 dní se v soustavě již nevyskytoval žádný ettringit. Ten se transformoval do monosulfátu. Po určitou dobu bylo možné v soustavě sledovat nízkovápenatou fázi CAH_{10} a později též C_4AH_{13} .

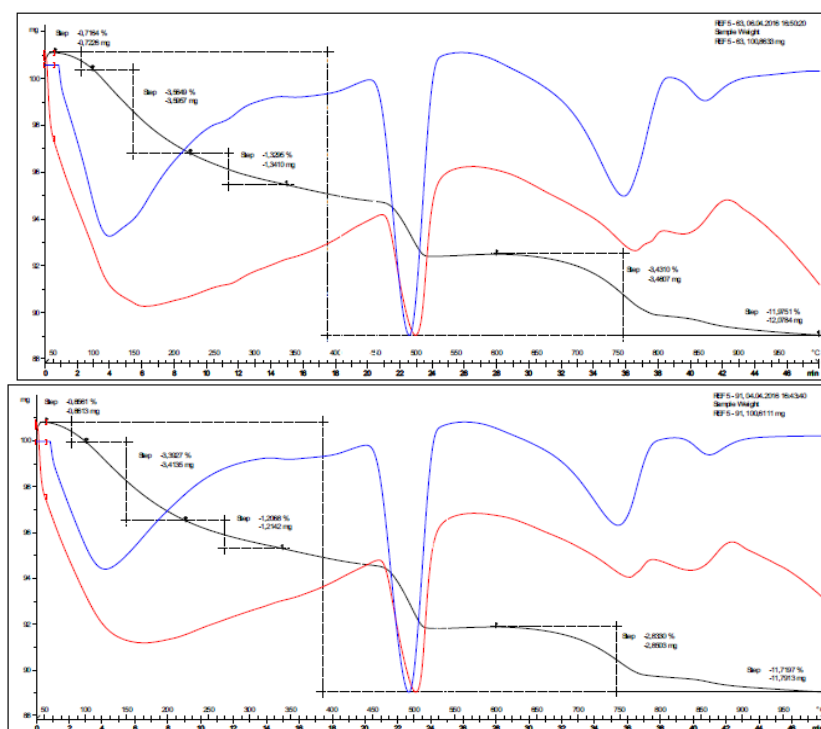
4.1.7.2 Termická analýza

Při vyhodnocování termické analýzy znemožnila přítomnost C-S-H fází v soustavě hydratovaného yeelimitového slínku a alitu jednoznačnou interpretaci jevů, které souvisejí s termodynamickou stabilitou ettringitu. Endotermické efekty související s dehydratací C-S-H fází na DT, resp. TG čáře, probíhají totiž ve stejném teplotním intervalu jako endotermické efekty dehydratace ettringitu, monosulfátu, sádrovce a C-A-H fází. Vzhledem k těmto komplikacím byl připraven referenční vzorek, sestávající z laboratorně připraveného alitu a inertního korundu. Poměr obou složek byl stejný jako poměr yeelimitového slínku a alitu. Při následném vyhodnocování termické analýzy byla pak od daného endotermického efektu vyhodnocovaného vzorku odečtena hodnota příslušného endotermického efektu referenčního vzorku. Termogramy vzorků jsou znázorněny na obrázcích 81 až 88.

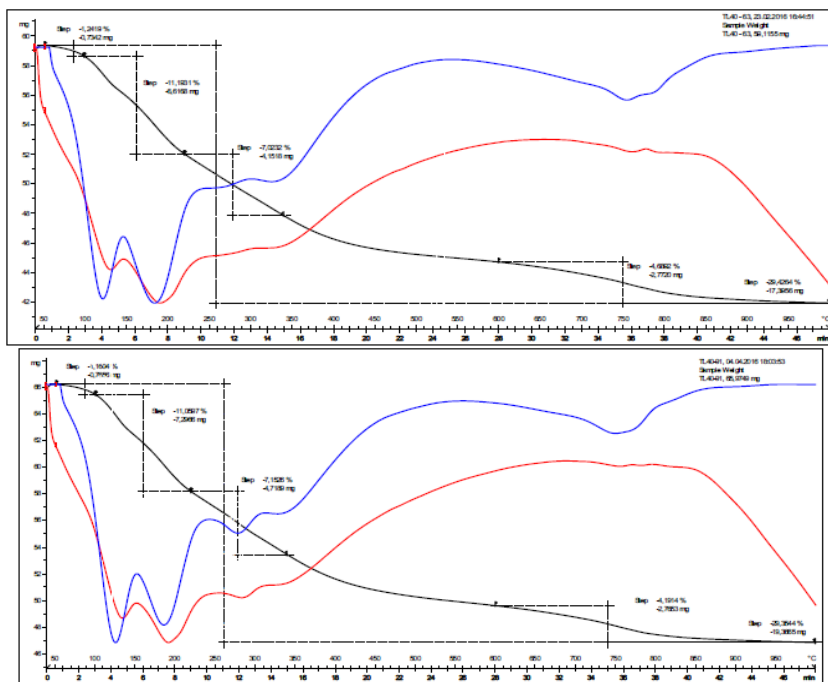
Na základě průběhu TG křivky byla provedena kvantifikace fází souvisejících s termodynamickou stabilitou ettringitu. Výsledky této kvantifikace, uvedené v tabulce 6 a 7, mohou být zatíženy chybou vzniklou v důsledku nezřetelnosti rozhraní jednotlivých endotermických efektů. Uvedená chyba je však systémová, a proto, i když výsledky nemusejí být v absolutní hodnotě jednoznačně správné, poskytují správné relace mezi sledovanými hodnotami porovnávaných vzorků.



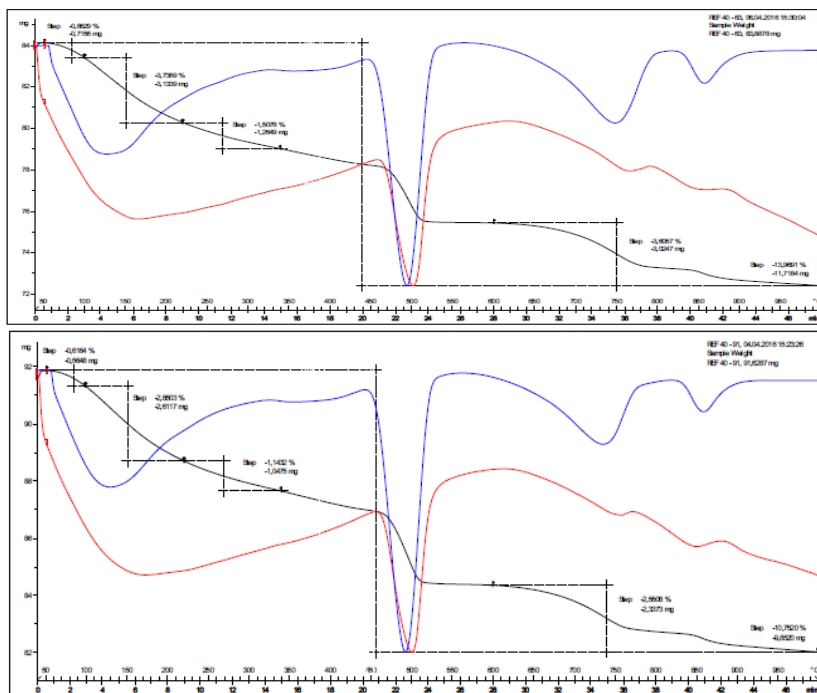
Obr. 81: Termogramy vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v laboratorním prostředí při 5 °C



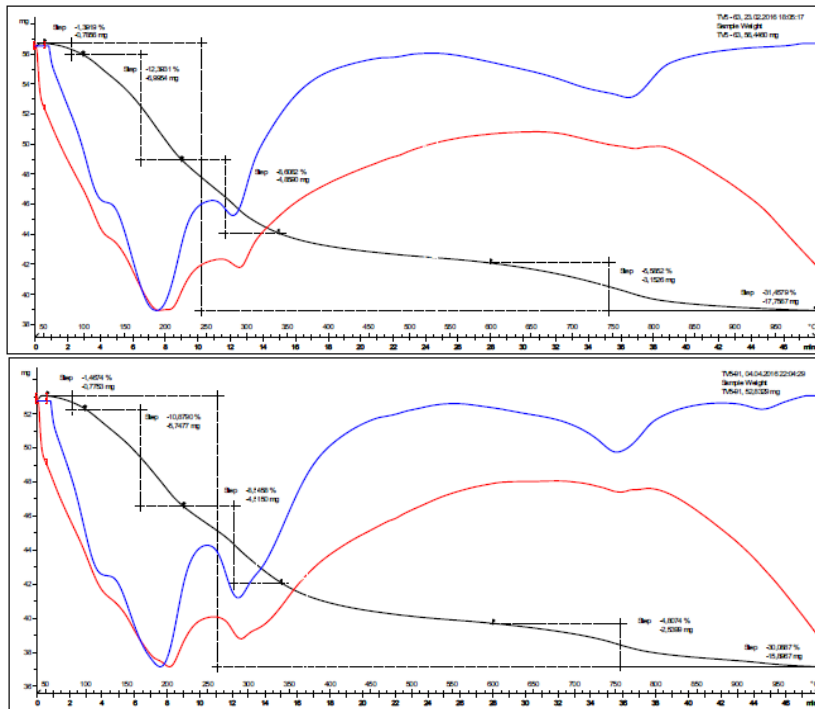
Obr. 82: Termogramy referenčních vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v laboratorním prostředí při 5 °C



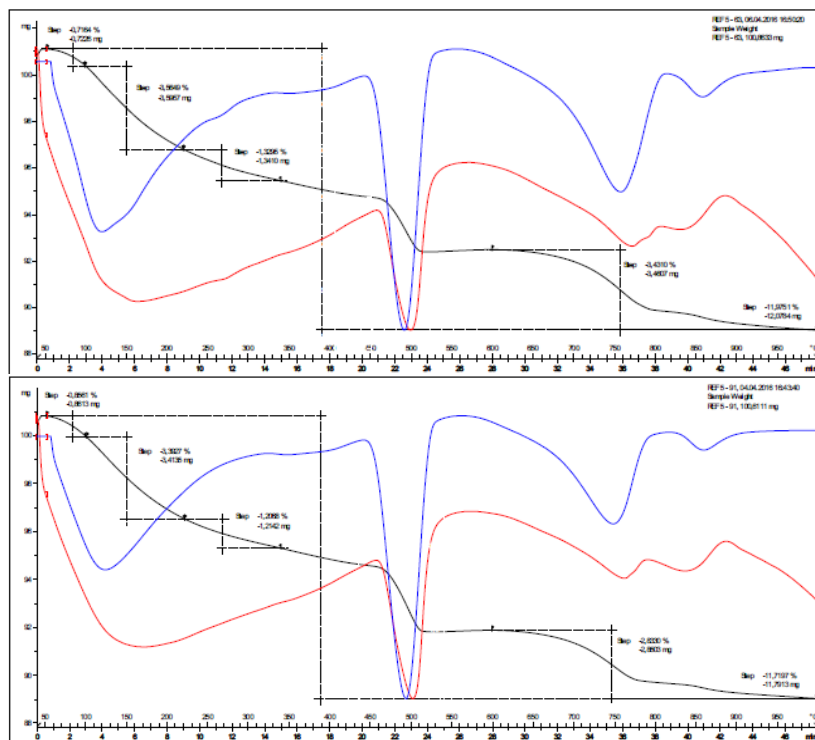
Obr. 83: Termogramy vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v laboratorním prostředí při 40 °C



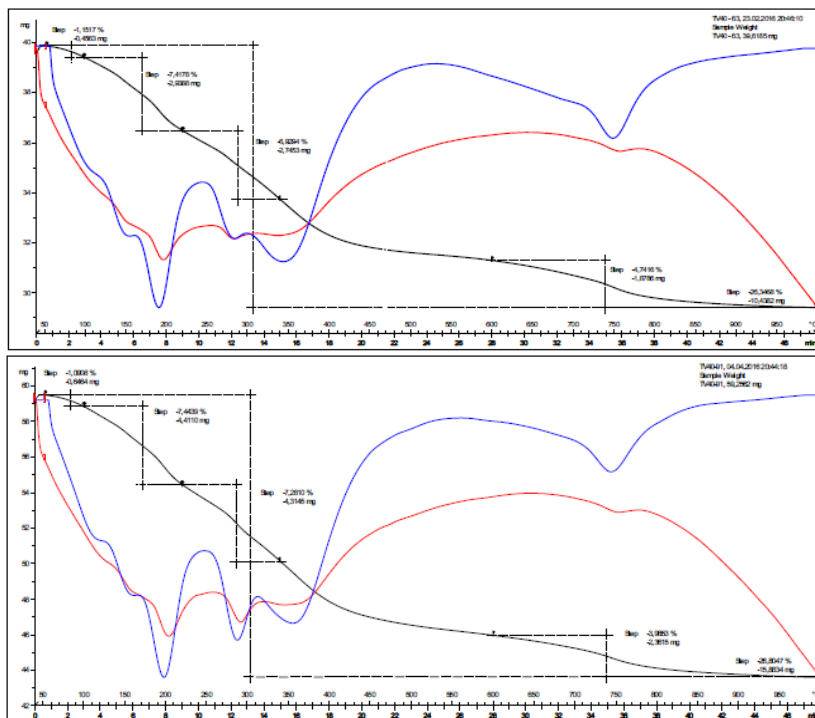
Obr. 84: Termogramy referenčních vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v laboratorním prostředí při 40 °C



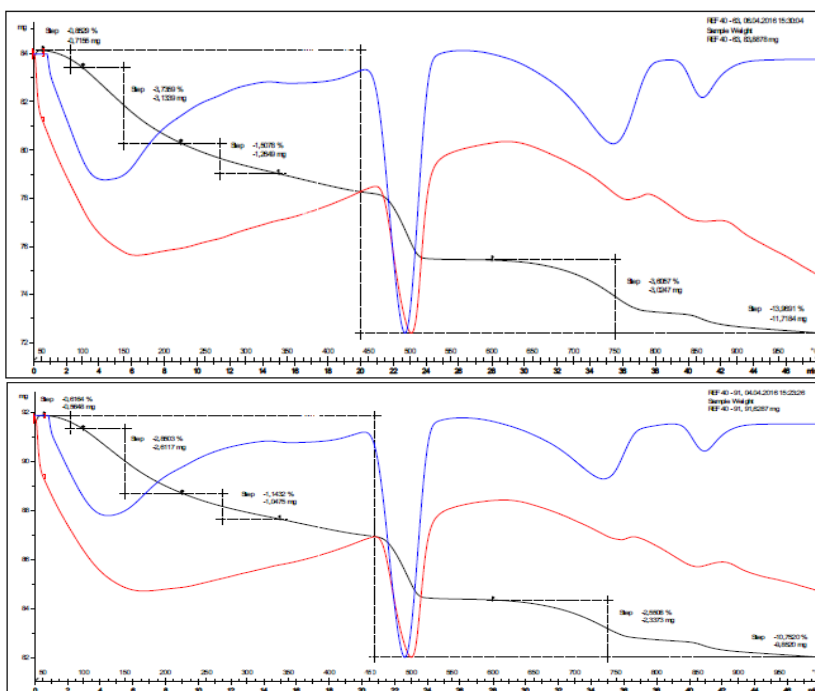
Obr. 85: Termogramy vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v prostředí nasycené vodní páry při 5 °C



Obr. 86: Termogramy referenčních vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v prostředí nasycené vodní páry při 5 °C



Obr. 87: Termogramy vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v prostředí nasycené vodní páry při 40 °C



Obr. 88: Termogramy referenčních vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v prostředí nasycené vodní páry při 40 °C

Tab. 6: Kvantifikace jednotlivých fází ve vzorcích exponovaných v laboratorním prostředí

Teplota prostředí [°C]	Doba expozice [dny]	Obsah jednotlivých fází [%]		
		Ettringit	C ₄ AH ₁₃	Sádrovec
5	63	44,1	0,0	0,0
	91	38,8	1,0	0,0
40	63	23,3	4,2	4,7
	91	22,5	4,4	5,2

Tab. 7: Kvantifikace jednotlivých fází ve vzorcích exponovaných v prostředí nasycené vodní páry

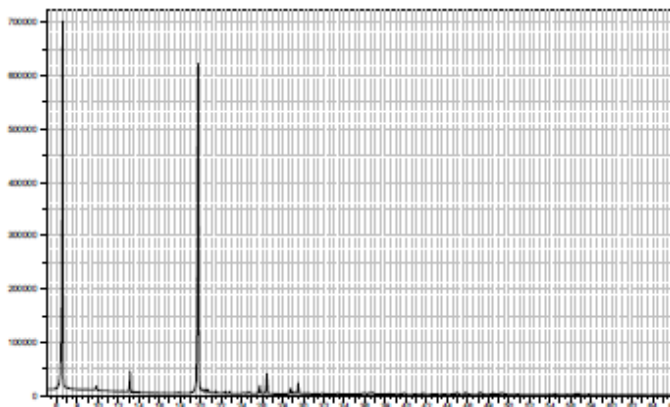
Teplota prostředí [°C]	Doba expozice [dny]	Obsah jednotlivých fází [%]			
		Ettringit	Monosulfát	C ₄ AH ₁₃	Sádrovec
5	63	19,6	2,0	5,0	18,1
	91	9,6	8,5	6,0	26,0
40	63	0,0	7,5	7,5	17,6
	91	0,0	9,5	8,5	26,4

Výsledky kvantifikace jednotlivých fází pomocí termické analýzy korespondují s výsledky RTG-difrakční analýzy.

4.2 Příprava ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého

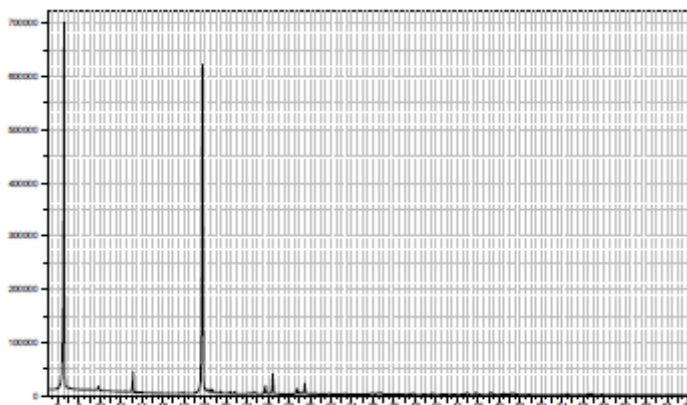
4.2.1 RTG-difrakční analýza

Na obrázku 89 a 90 jsou uvedeny rentgenogramy hydroxidu vápenatého a hydratovaného síranu hlinitého, jakožto vstupních surovin pro přípravu ettringitu metodou přímé adice.



Obr. 89: Rentgenogram hydroxidu vápenatého

V rentgenogramu hydroxidu vápenatého byly identifikovány výhradně difrakční linie této látky, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d_{\text{hkl}} = 4,924; 3,108; 2,627 \text{ \AA}$).



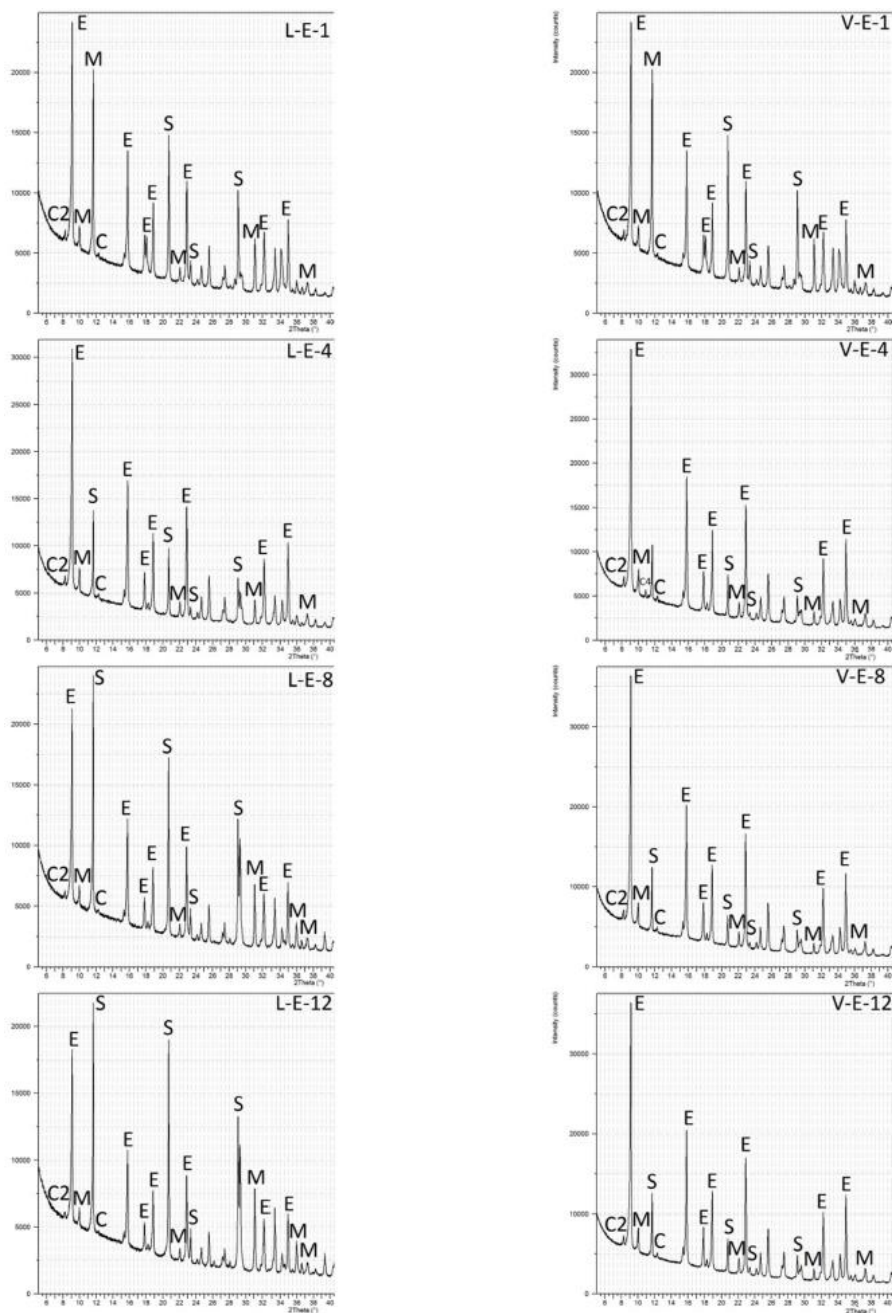
Obr. 90: Rentgenogram hydratovaného síranu hlinitého

V rentgenogramu hydratovaného síranu hlinitého byly identifikované výhradně difrakční linie této sloučeniny ($d_{\text{hkl}} = 13,50; 6,70; 4,49; 3,451; 3,361; 3,02 \text{ \AA}$), jež mineralogicky odpovídá nerostu alunogenu (keramohalitu) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

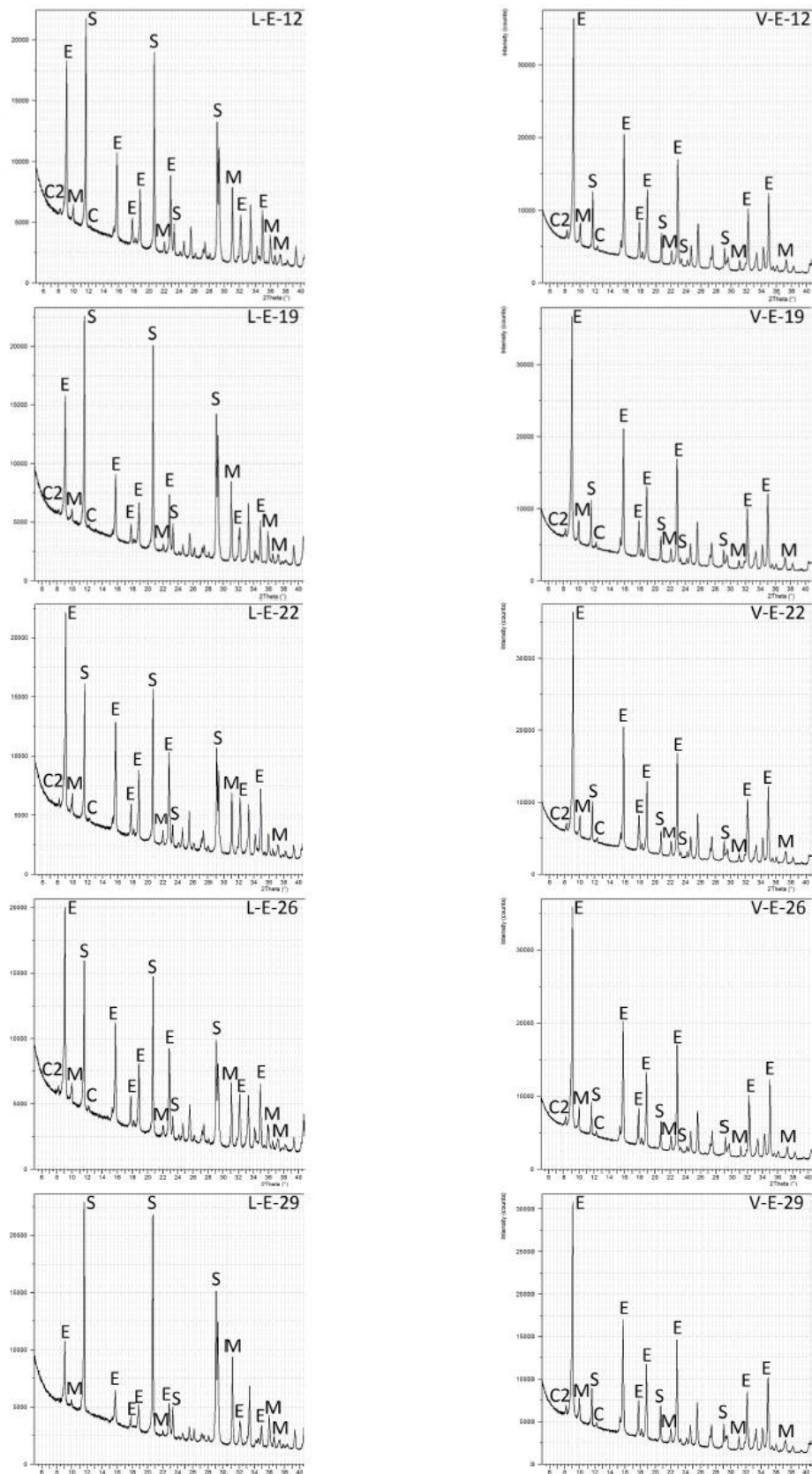
Ettringit, vytvořený na bázi výše popsaných látek, byl exponován v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry. Rentgenogramy vzorků jsou uvedeny na obrázku 91 až 93. V rentgenogramech byly identifikovány difrakční linie těchto minerálů:

- ettringit (E), $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 9,8; 5,7; 4,9; 4,67; 3,87 \text{ \AA}$)

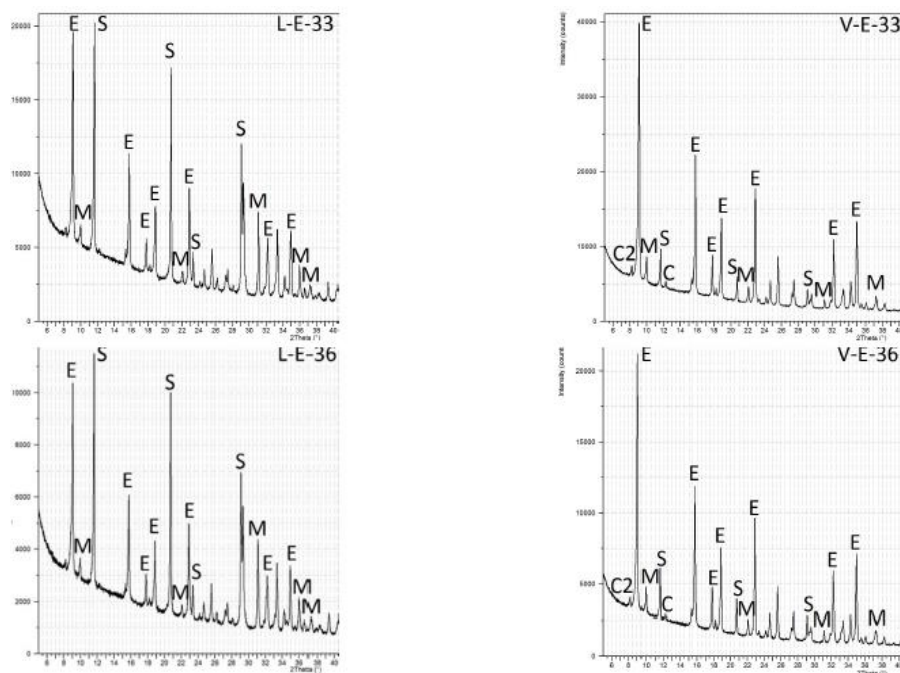
- sádrovec (S), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 7,56; 4,27; 3,79; 3,06; 2,867 \text{ \AA}$)
- monosulfát (M), $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,73 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu CAH_{10} (C) ($d_{\text{hkl}} = 7,16 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu C_2AH_8 (C2) ($d_{\text{hkl}} = 10,5 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu C_4AH_{13} (C4) ($d_{\text{hkl}} = 8,2 \text{ \AA}$)



Obr. 91: Rentgenogram ettringitu připraveného adičně, exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 1 až 12 dnů



Obr. 92: Rentgenogram ettringitu připraveného adičně, exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 12 až 29 dnů



Obr. 93: Rentgenogram ettringitu připraveného adičně, exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 33 až 36 dnů

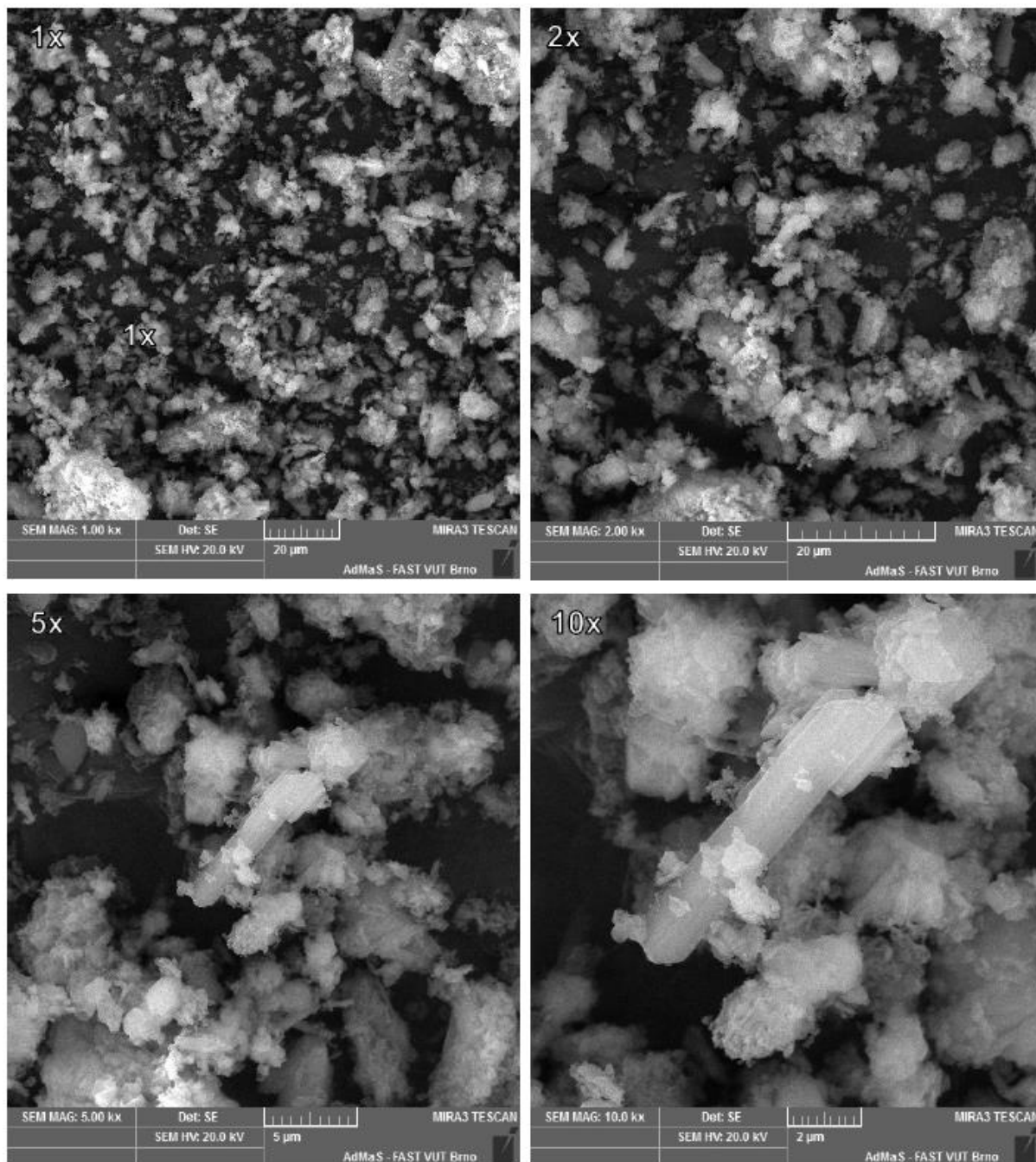
Z rentgenogramů vzorků uložených v laboratorním prostředí je patrné, že adice vstupních surovin za vzniku ettringitu neproběhla dokonale. Vedle ettringitu byly v rentgenogramech identifikovány difrakce sádrovce, který vzniknul podvojnou záměnou mezi více rozpustným hydratovaným síranem hlinitým a hydroxidem vápenatým. Kromě difrakcí sádrovce byly ve vzorcích dále zřejmé méně intenzivní difrakční linie kalciumhydroaluminátových fází a monosulfátu.

V prostředí nasycené vodní páry byl jednoznačně dominujícím minerálem ettringit, výše zmíněné fáze sádrovec, kalciumhydroalumináty a monosulfát byly zastoupeny pouze marginálně. Výtěžnost této adiční metody byla tedy při expozici v prostředí vodní páry podstatně lepší než výtěžnost metody přípravy ettringitu způsobem hydratace yeelimitových slínek.

4.2.1 Elektronová rastrovací mikroskopie

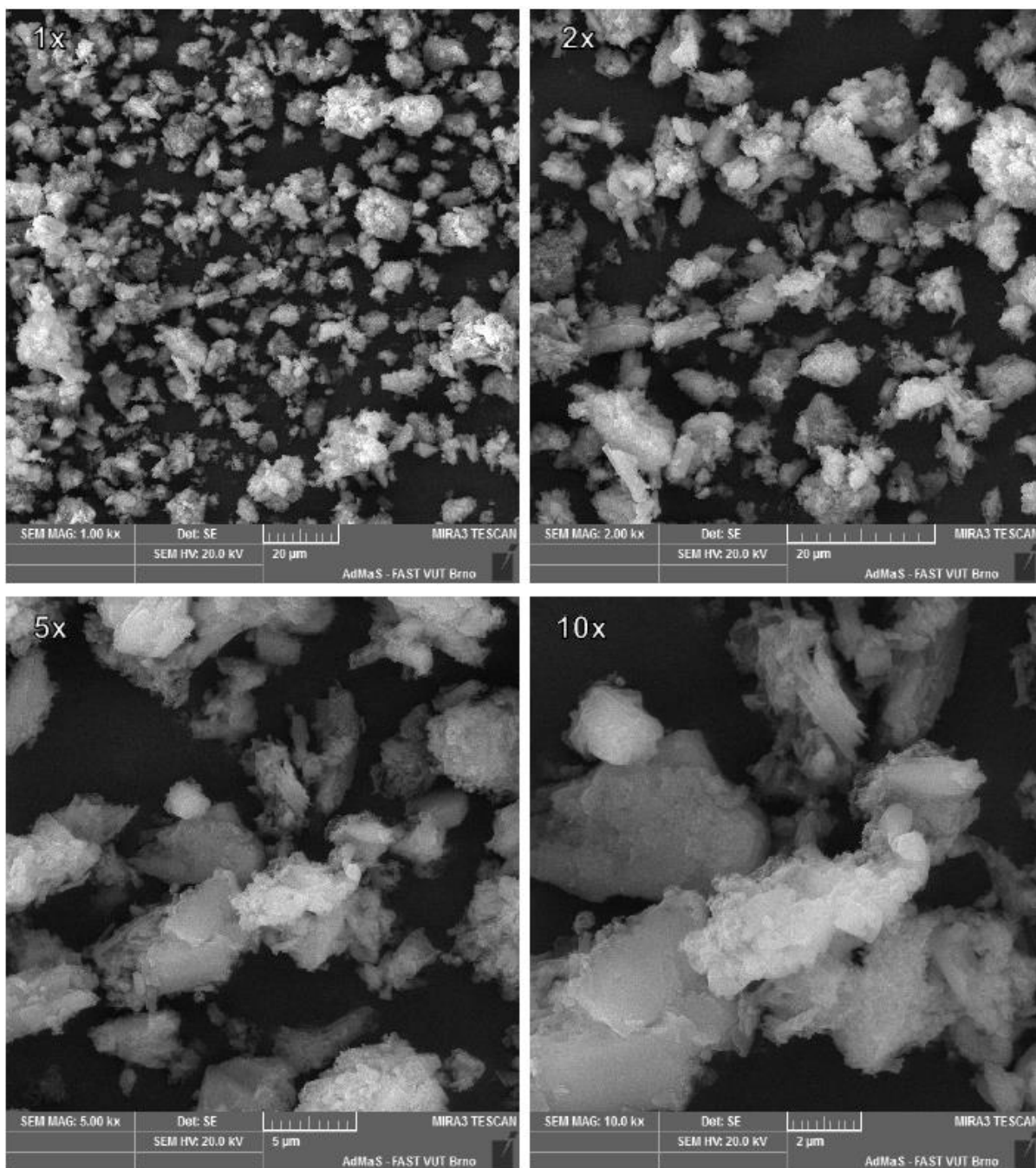
Morfologie vzniklých hydratačních produktů byla sledována pomocí elektronové rastrovací mikroskopie. Té byly podrobeny vzorky v době uložení 8 a 26 dnů. Morfologie vzorku uloženého v laboratorním prostředí je uvedena

na obrázku 94 až 95. Morfologie vzorku vystaveného prostředí nasycené vodní páry je pak ukázána na obrázku 96 až 98.



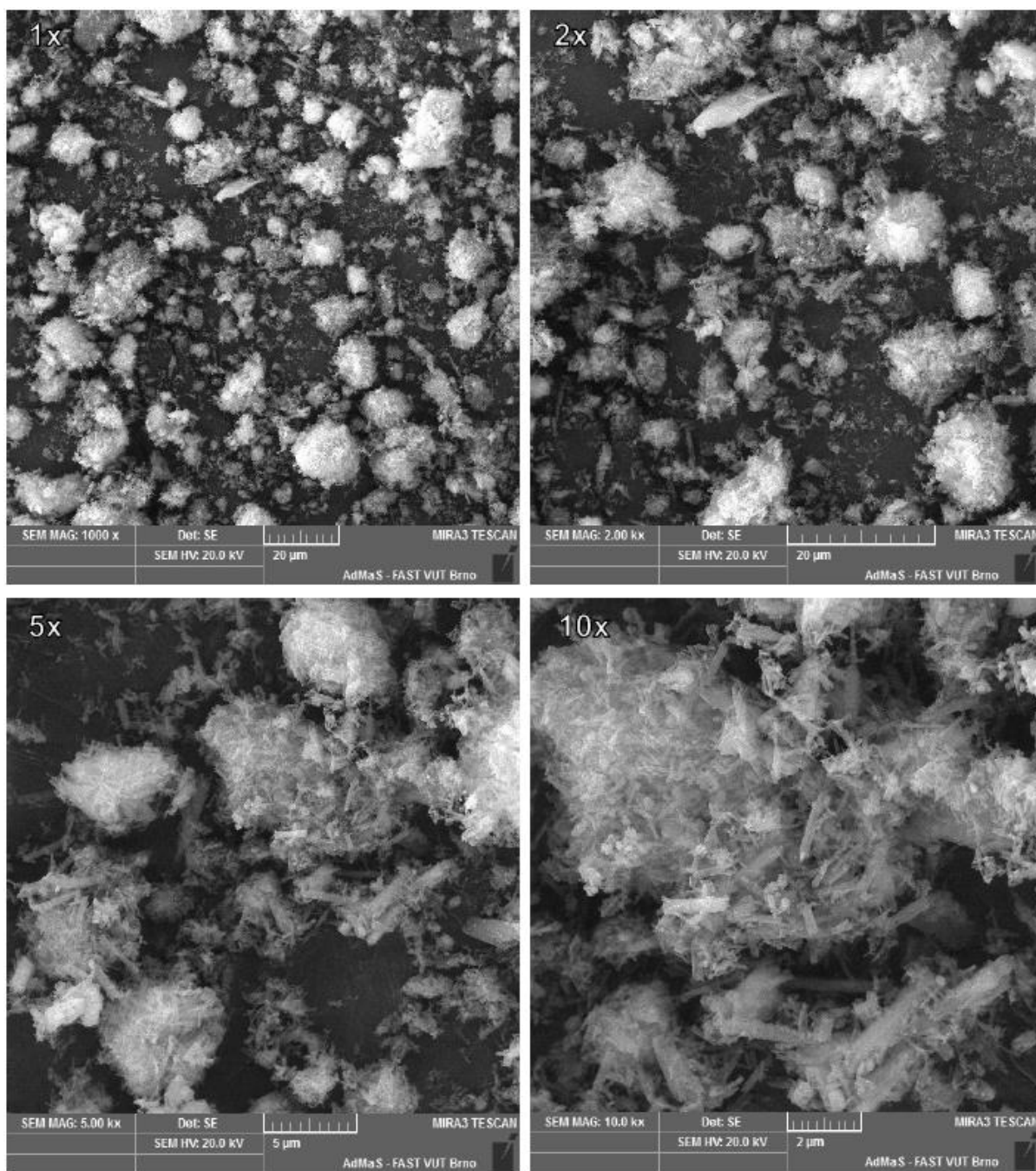
Obr. 94: *Morfologie vzorku exponovaného po dobu 8 dnů v laboratorním prostředí*

Morfologie výše uvedeného vzorku, který byl uložen po dobu 8 dnů v laboratorním prostředí, je tvořena převážně hypautomorfními až xenomorfními zrna sádrovce. Zrna ettringitu jsou velmi špatně vyvinutá, a jsou proto obtížně identifikovatelná i při detailnějším zvětšení.



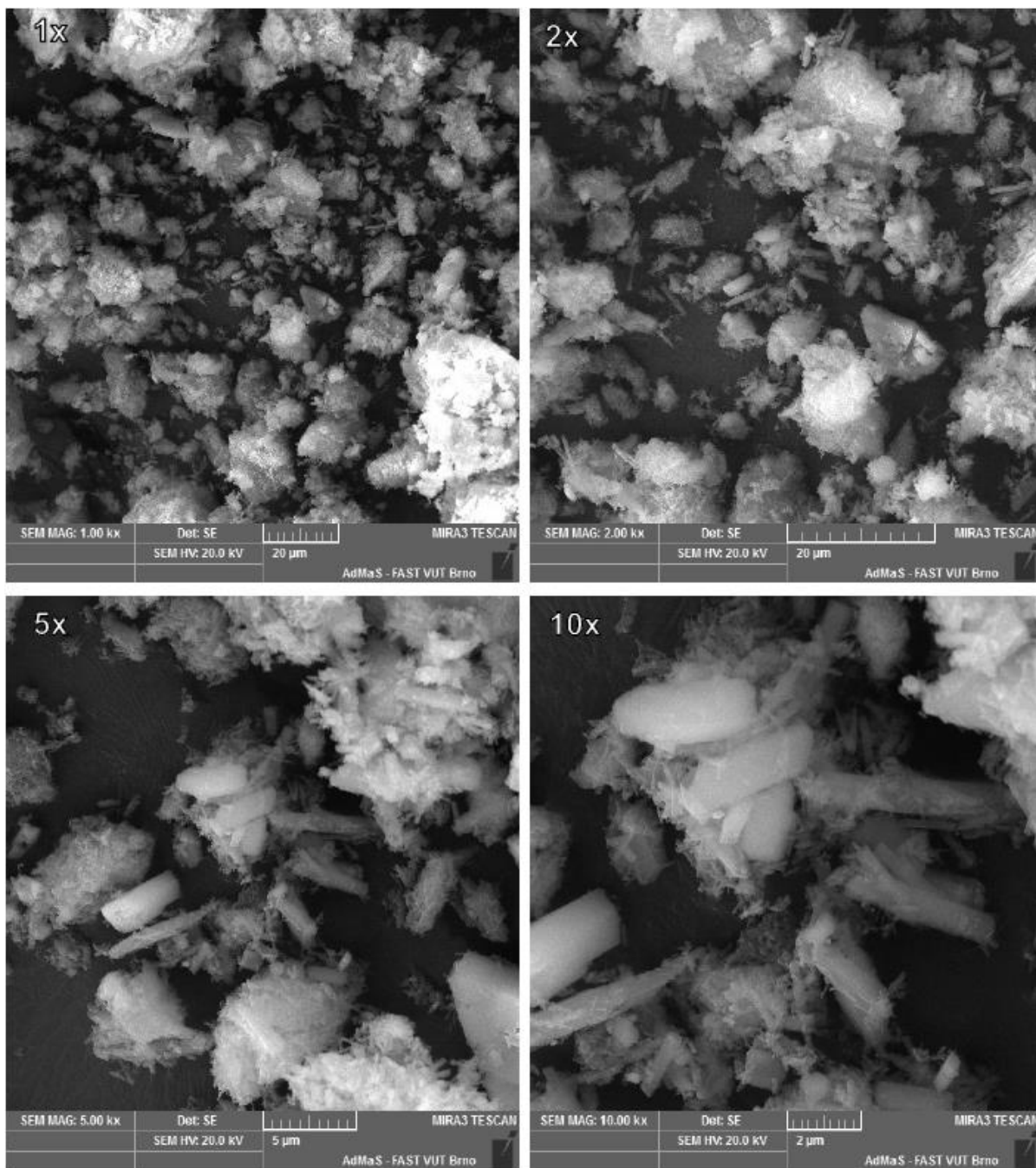
Obr. 95: Morfologie vzorku exponovaného po dobu 26 dnů v laboratorním prostředí

Morfologie vzorku na obrázku 95 je velmi obtížně identifikovatelná. Při vyšších hodnotách zvětšení lze na snímcích rozpoznat rozlískovaná xenomorfní zrna sádrovce a jen sporadicky se objevují prizmatická zrna ettringitu.



Obr. 96: *Morfologie vzorku exponovaného po dobu 8 dnů v prostředí nasycené vodní páry*

Morfologie hydratačních produktů vzorků exponovaných pod dobu 8 dnů v prostředí nasycené vodní páry je na rozdíl od předchozího zřetelnější. Na snímcích jsou dobře patrná dokonalá prizmatická zrna ettringitu a ojediněle se vyskytující zrna sádrovce, která jsou dobře ohraničená.



Obr. 97: Morfologie vzorku exponovaného po dobu 26 dnů v prostředí nasycené vodní páry

Na snímcích z elektronové rastrovací mikroskopie tohoto vzorku jsou dobře patrné poměrně jemnozrné tyčinkovité částice ettringitu a také masivní, poměrně dobře vyvinutá laminární zrna sádrovce.

Na základě snímků elektronové rastrovací mikroskopie byly potvrzeny závěry RTG-difrakční analýzy, které se týkají mechanismu reakce hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého. Vedle vzniku ettringitu, který se vyznačuje vysokou nukleační

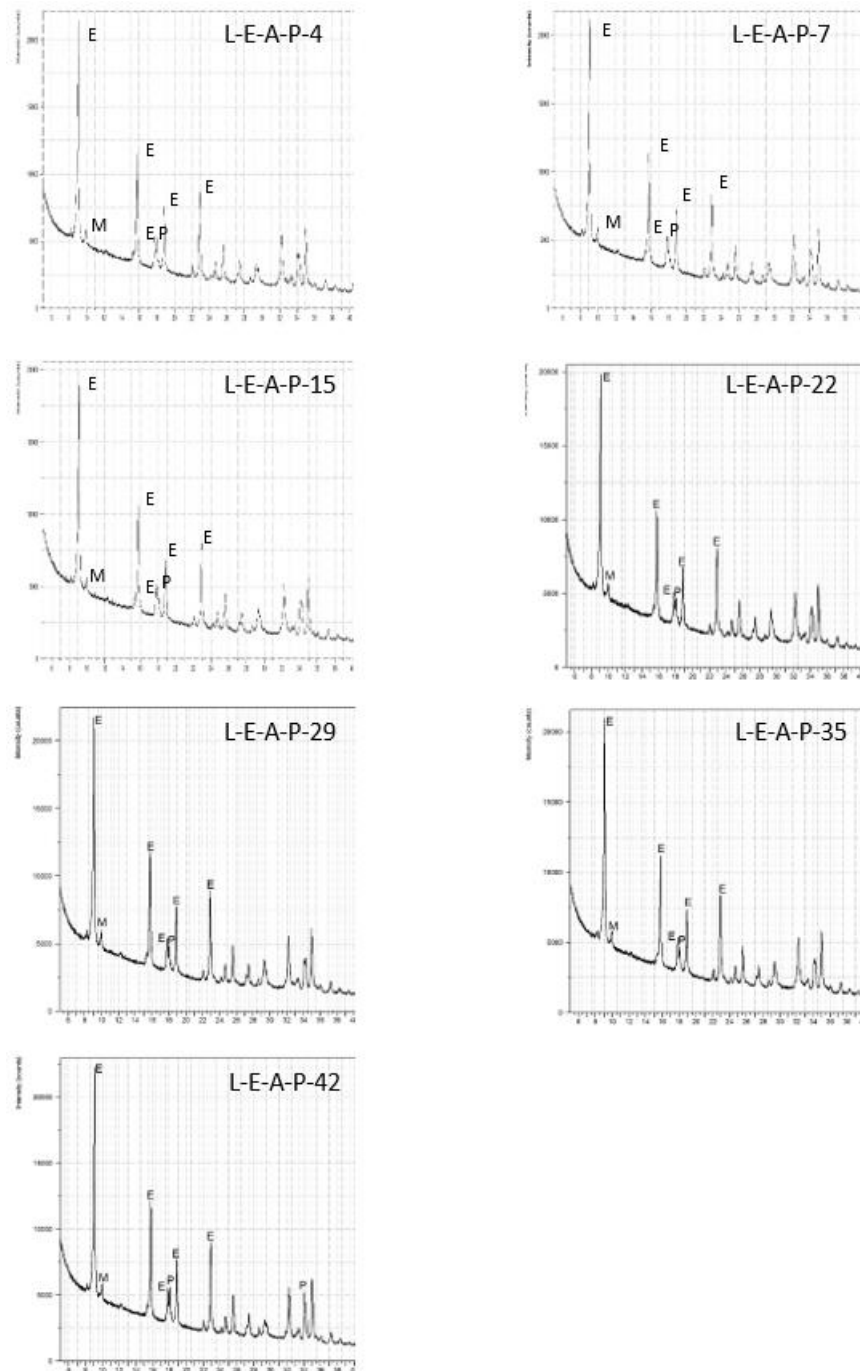
a krystalizační rychlostí a mechanismus jeho vzniku je adiční, došlo při laboratorním uložení i ke konkurenční reakci podvojně záměny. Tato reakce vedla k tvorbě sádrovce, který nahradil více rozpustný síran hlinitý. Poměry u vzorků exponovaných v laboratorním prostředí, jež nastaly krátce po proběhnutí popsaných dějů, se s dobou uložení prakticky neměnily. Oproti tomu u vzorků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry docházelo již v rané hydratační fázi k intenzivní tvorbě ettringitu a dále i k postupnému zreagování na počátku vzniklého malého množství sádrovce, C-A-H fází, příp. monosulfátu, rovněž na ettringit.

4.2.2 Termodynamická stabilita adičně připraveného ettringitu v prostředí C-S-H fází

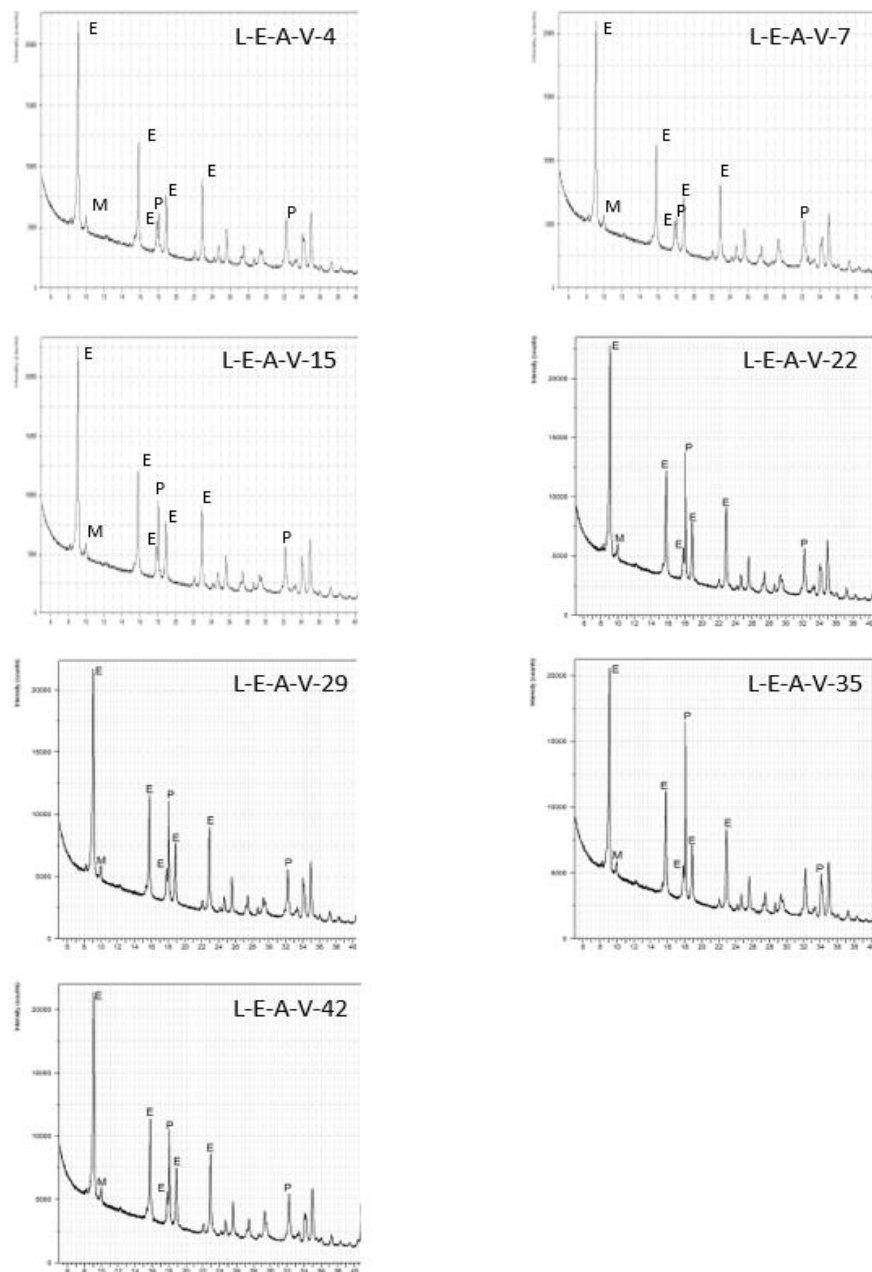
4.2.2.1 RTG-difrakční analýza

Ettringit, vytvořený na bázi výše popsaných látek, byl převeden do soustavy s alitem a exponován v prostředí nasycené vodní páry a ve vodním prostředí. Rentgenogramy vzorků jsou uvedeny na obrázku 91 až 94. V rentgenogramech byly identifikovány difrakční linie těchto minerálů:

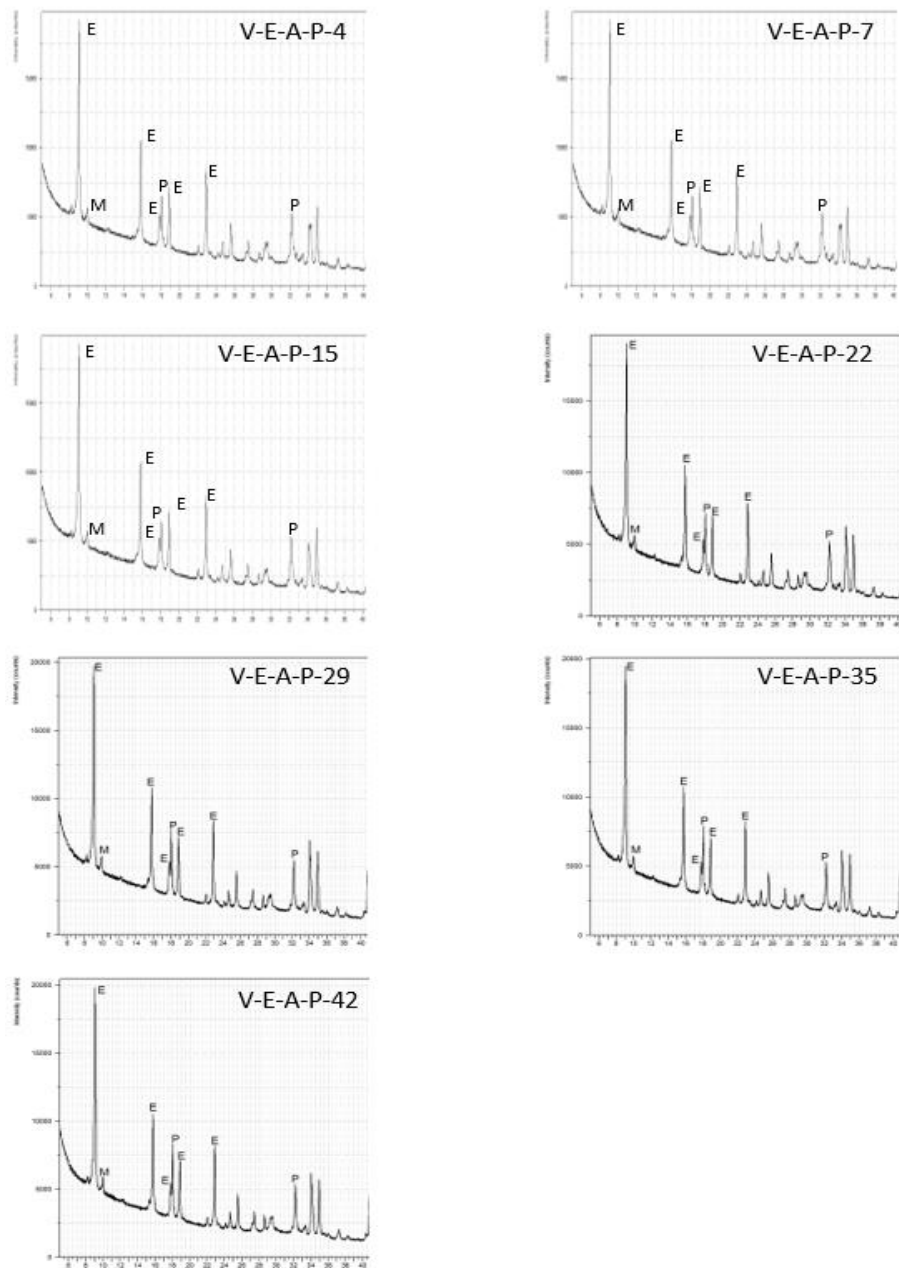
- ettringit (E), $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d_{hkl} = 9,8; 5,7; 4,9; 4,67; 3,87 \text{ \AA}$)
- monosulfát (M), $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d_{hkl} = 8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,73 \text{ \AA}$)
- alit, $3CaO \cdot SiO_2$ ($d_{hkl} = 5,901, 3,022, 2,776, 2,730, 2,602 \text{ \AA}$)
- portlandit, $Ca(OH)_2$ ($d_{hkl} = 4.92, 3.108, 2.627 \text{ \AA}$)
- kalcit, $CaCO_3$ ($d_{hkl} = 3.035, 3.86 \text{ \AA}$)



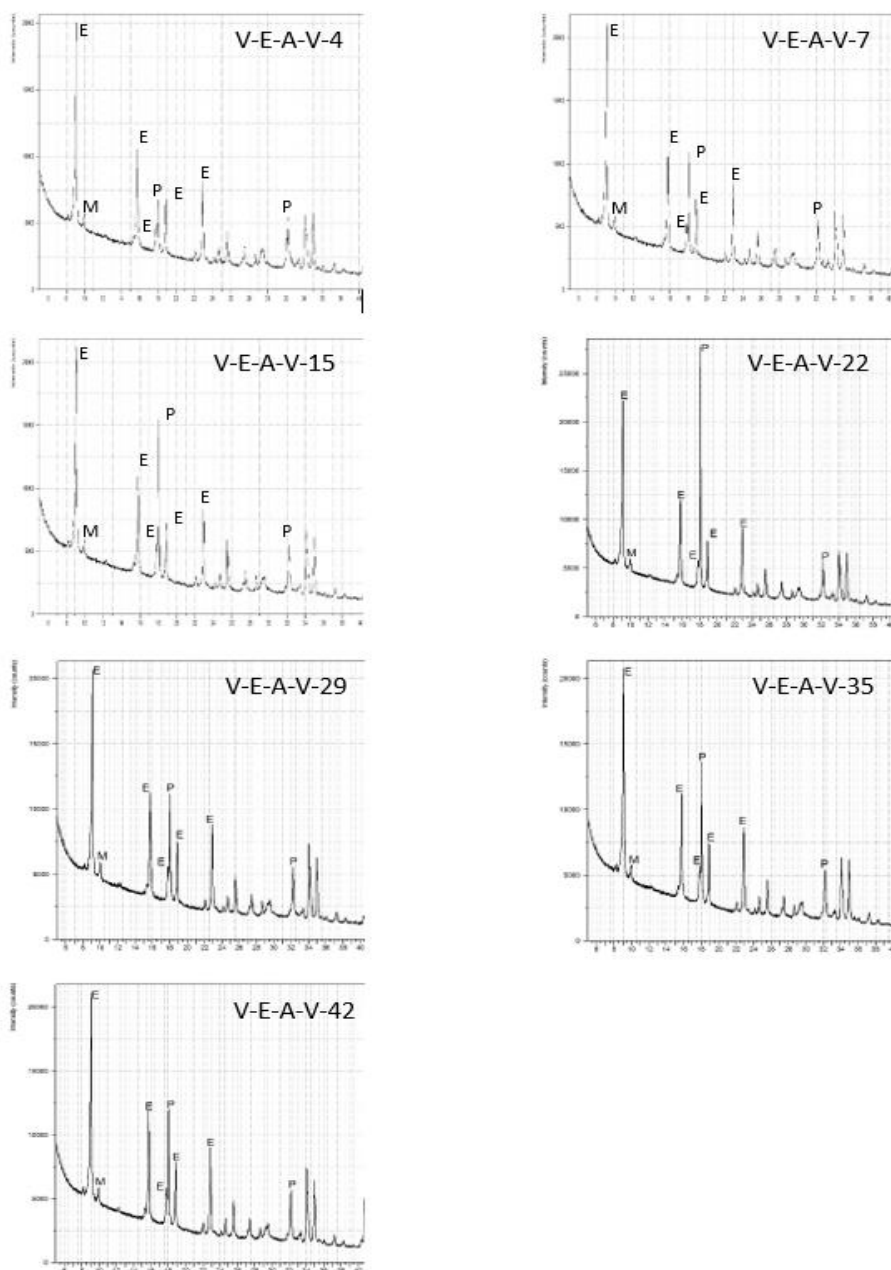
Obr. 98: Rentgenogram laboratorně uložené soustavy ettringit – alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry při době hydratace 4 až 42 dnů



Obr. 99: Rentgenogram laboratorně uložené soustavy ettringit – alit hydratované ve vodním prostředí v době hydratace 4 až 42 dnů



Obr. 100: Rentgenogram soustavy ettringit uložený v prostředí nasyceném vodní parou – alit hydratované v prostředí nasyceném vodní parou při době hydratace 4 až 42 dnů



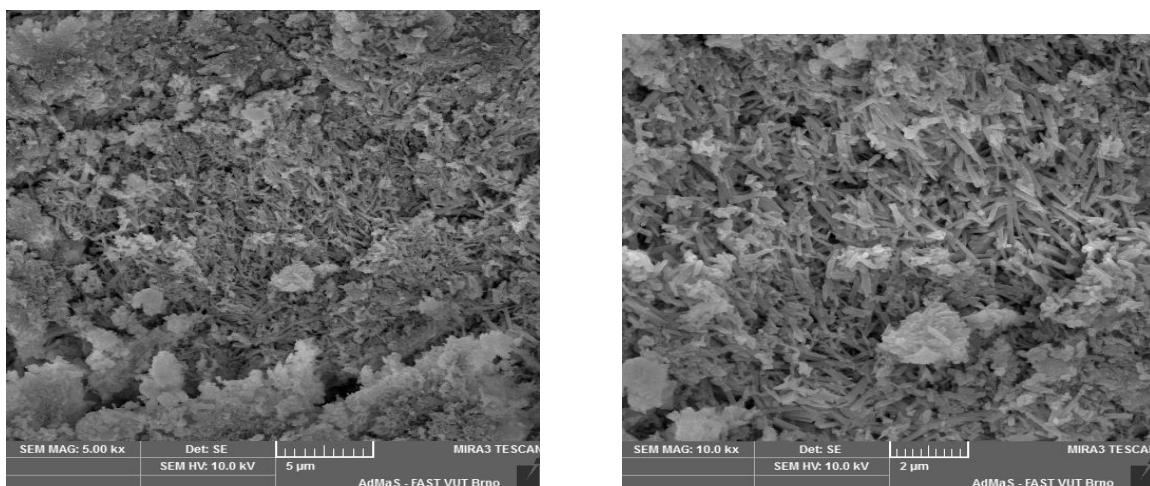
Obr. 101: *Rentgenogram soustavy ettringit uložený v prostředí nasyceném vodní parou – alit hydratované ve vodním prostředí v době hydratace 4 až 42 dnů*

Rentgenogramy všech vzorků vykazaly jen nepatrné rozdíly jak z hlediska prostředí uložení, tak i z hlediska doby hydratace. Již po jednom dni hydratace byly ve vzorcích identifikovány dominantní difrakční linie ettringitu. Vedle něj vzorek obsahoval dosud nezhydratovaný alit a jeho hydratací vznikající portlandit. Zatímco se obsah alitu s dobou hydratace snižoval, obsah portlanditu postupně vzrůstal.

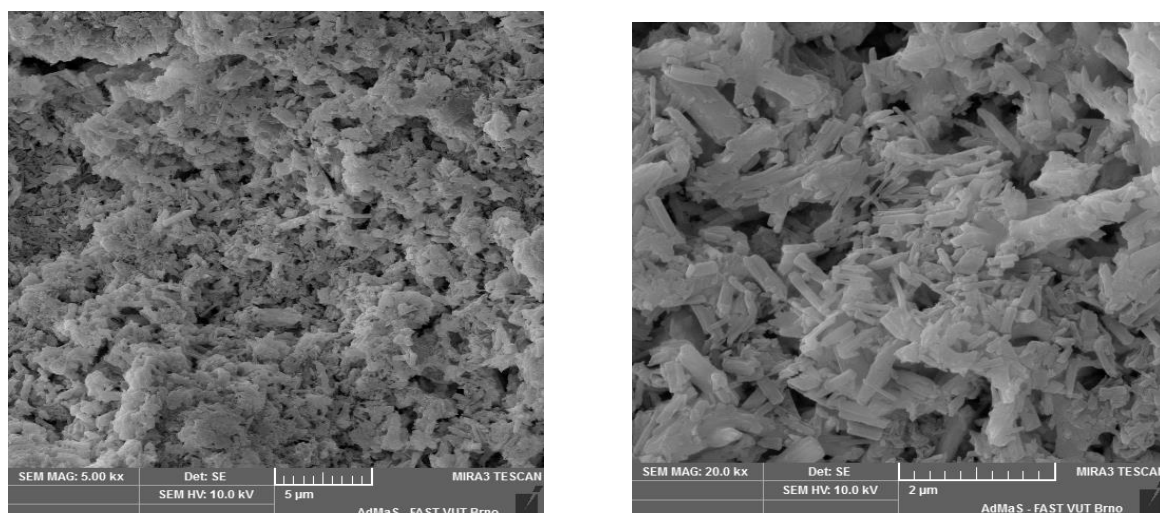
Nejrychlejší proces hydratace alitu byl zaznamenán u vzorku V-E-A-V, který byl připraven z ettringitu vzniklého hydratací výchozích složek v prostředí nasycené vodní páry a alitu, při uložení tohoto vzorku ve vodě. Z nových hydratačních zplodin vzorky dále obsahovaly nepatrný podíl monosulfátu. Posledním identifikovaným minerálem byl kalcit, jehož nepatrný podíl vznikl karbonatací portlanditu.

4.2.2.2 Elektronová rastrovací mikroskopie

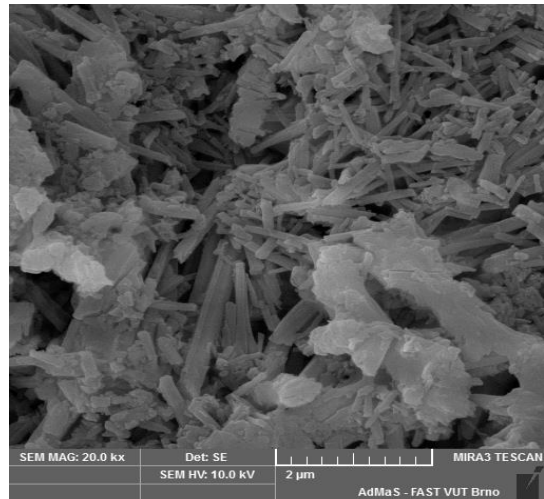
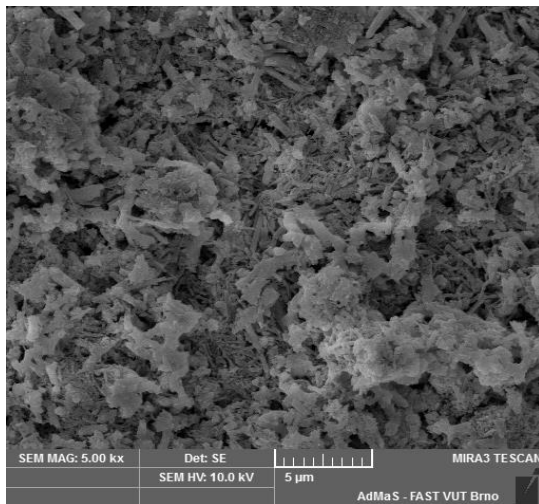
Morfologie vzniklých hydratačních produktů byla sledována pomocí elektronové rastrovací mikroskopie. Té byly podrobeny vzorky ve velmi rané době hydratace. Morfologie vzorků jsou uvedeny na obrázcích 95 až 100.



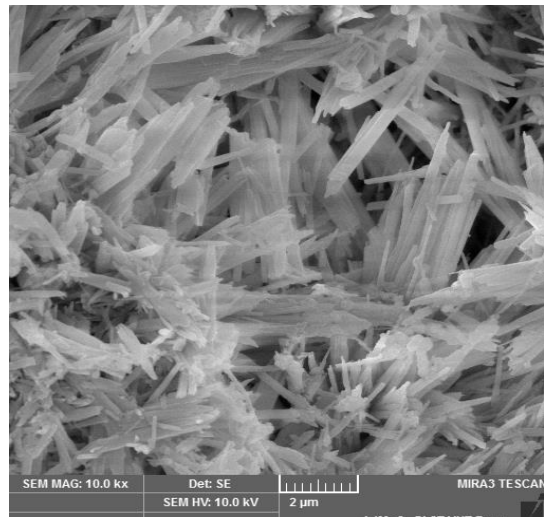
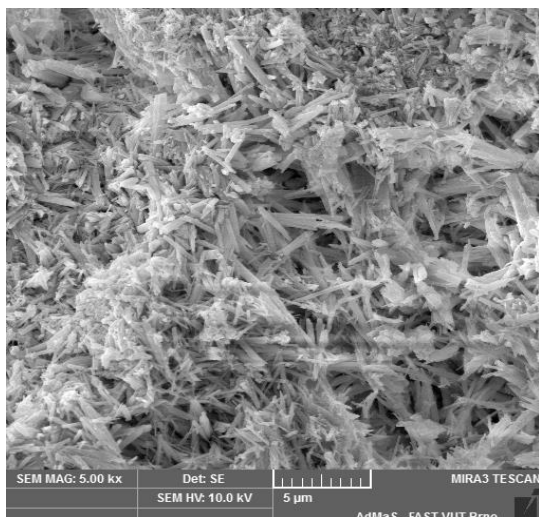
Obr. 102: *Morfologie vzorku L-E-A-P exponovaného 1 den, zvětšení 5 kx a 10 kx*



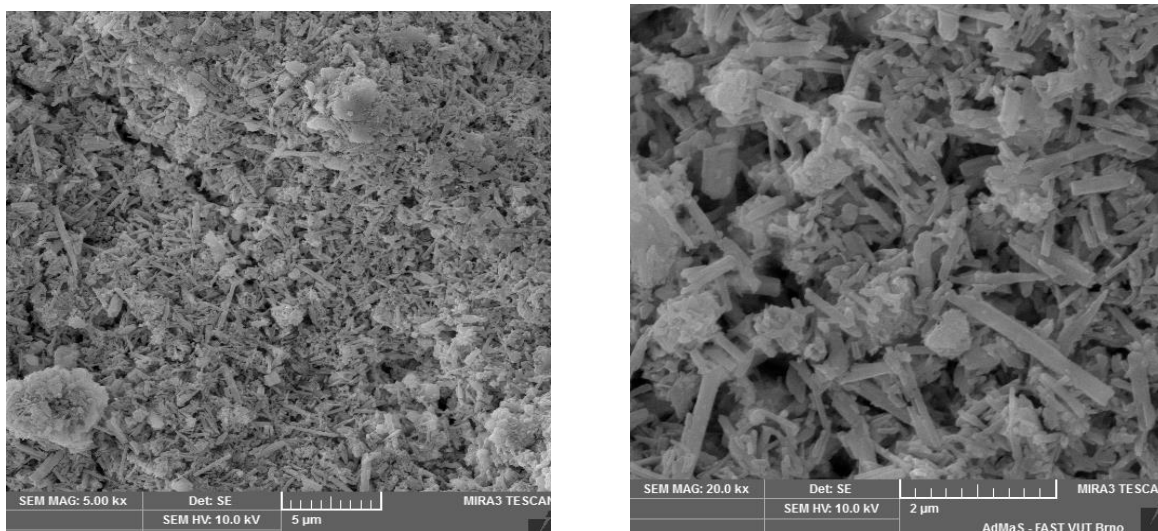
Obr. 103: *Morfologie vzorku L-E-A-V exponovaného 1 den, zvětšení 5 kx a 20 kx*



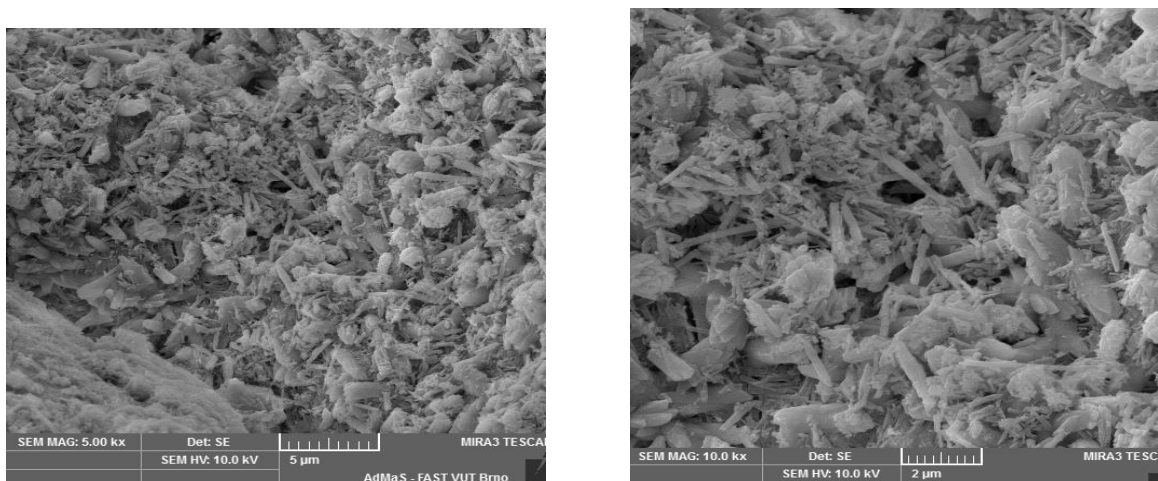
Obr. 104: *Morfologie vzorku L-E-A-V exponovaného 2 den, zvětšení 5 kx a 20 kx*



Obr. 105: *Morfologie vzorku V-E-A-P exponovaného 2 den, zvětšení 5x a 10x*



Obr. 106: *Morfologie vzorku V-E-A-V exponovaného 1 den, zvětšení 5x a 20x*



Obr. 107: *Morfologie vzorku V-E-A-V exponovaného 2 den, zvětšení 5x a 10x*

Na výše uvedených snímcích z elektronové rastrovací mikroskopie je při zvětšení 5.000x patrná mikrostruktura tvořená hustou sítí prizmatických krystalů ettringitu v amorfním prostředí C-S-H gelu. Při vyšším zvětšení, 10 kx až 20 kx jsou velmi dobře patrné krystaly ettringitu, jež mají jehlicovitý tvar. Dále je při tomto zvětšení dobře vidět amorfní C-S-H gel. Vzájemné porovnání všech vzorků ukazuje, že rozdíly mezi nimi jsou v podstatě zanedbatelné.

5 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Na základě výše uvedených dosažených výsledků je možné konstatovat:

- pro syntetickou přípravu ettringitu byla v první etapě prací použita metoda hydratace yeelimitového slínku, navržená v rámci úvodní studie grantového zadání.
- příprava yeelimitového slínku probíhala výpalem surovinové směsi v laboratorních podmínkách. Za tímto účelem byly navrženy dvě surovinové báze. První byla tříslložková, sestávala z vápence, oxidu hlinitého a sádrovce. Druhá surovinová báze byla dvousložková a byla tvořena hlinitanovým cementem a sádrovcem. Oba návrhy vycházely ze stechiometrických poměrů jednotlivých složek v yeelimitu.
- z mineralogického složení vypálených slínek vyplynulo, že yeelimit vznikal bez problémů, především bez nutnosti intenzivního chlazení po ukončení izotermické výdrže, a to jak při výpalu tříslložkové surovinové báze, tak i při výpalu dvousložkové směsi.
- proces tvorby yeelimitového slínku byl s použitím vysokoteplotní komory difraktografu studován prostřednictvím fázových přeměn probíhajících během výpalu v soustavě surovinové směsi. Výsledkem uvedené studie byl jednak návrh existenční oblasti yeelimitu jako teplotního intervalu ukončeného hodnotou 1400°C a dále stanovení možného teplotního rozmezí tvorby yeelimitu ohraničeného hodnotami 1000 °C až 1400 °C.
- při sledování raných fází hydratačního procesu yeelimitového slínku bylo potvrzeno, že hydratací yeelimitu ettringit vzniká, a to značnou rychlostí. V soustavě však zůstává i nadále přítomen yeelimit.
- při expozici hydratovaného yeelimitového slínku v laboratorním prostředí se přeměna yeelimitu na ettringit s dobou uložení pozvolna zastavovala. V pozdějších stádiích uložení v tomto prostředí dokonce docházelo v důsledku postupného vysychání k dílčí transformaci vzniklého krystalického ettringitu na amorfni metaettringit. Při tomto procesu jde především o ztrátu volně vázané molekulární vody, která se nachází

ve strukturních dutinách ettringitu. Oproti tomu hydroxylová voda zůstává vázaná ve strukturní jednotce metaettringitu. Lze předpokládat, že při dlouhodobé expozici hydratovaného yeelimitového slínku v laboratorním prostředí bude docházet k ustálení vlhkosti vzorku a zmíněná transformace ustane.

- u vzorků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry docházelo nejen k okamžité tvorbě ettringitu, ale v průběhu doby uložení i k nárůstu jeho počátečního množství. Mimo něj se však začal v soustavě objevovat i monosulfát. Množství ettringitu se zvyšovalo přibližně do 60. dne uložení, poté docházelo k určité stagnaci. Obsah monosulfátu ve vzorcích byl v raných fázích hydratace nízký, rychlost jeho tvorby se však s dobou uložení zvyšovala. S narůstajícím množstvím monosulfátu docházelo ve vzorcích ke snižování poměru mezi volně vázanou molekulární vodou a vodou hydroxylovou. Důvodem byla pokračující tvorba monosulfátu vyznačujícího se nižším obsahem volně vázané molekulární vody. Je pravděpodobné, že ve vhodném prostředí, tj. v nasycené vodní páře či ve vodním prostředí, bude při dlouhodobém uložení z důvodu bližších stechiometrických poměrů pokračovat tvorba monosulfátu na úkor ettringitu.
- za účelem studia potenciální transformace ettringitu do thaumasitu byly v dalším sledovány děje probíhající v soustavě hydratovaný yeelimitový slínek - alit. Z hlediska kvalitativních změn se yeelimitový slínek v soustavě s alitem choval v daných prostředích obdobně jako při jeho samostatné hydrataci. Byla identifikována přítomnost ettringitu, monosulfátu, sádrovce a kalciumhydroaluminátů. V důsledku přítomnosti alitu v soustavě však byly shledány určité rozdíly v kvantitativních poměrech. Po rozmíchání s vodou docházelo ke zvyšování obsahu přítomného ettringitu, dále ke vzniku či nárůstu množství monosulfátu a rovněž k vydělování nadbytečných hlinitanových iontů z yeelimitu. Reakcí hydroxidu vápenatého, který vzniknul hydratací alitu s těmito hlinitanovými ionty, docházelo ke tvorbě C-A-H fází, především C_4AH_{13} . S prodlužující se dobou expozice byla pozorována tvorba sádrovce, vydělujícího se z yeelimitu.

- z pohledu kvantifikace byl výše popsán proces nejméně nápadný při uložení za teploty 5 °C. Soustava uložená za teploty 40 °C vykazovala poměrně vyšší reakční rychlosti. Při těchto podmínkách výrazně převládala tvorba C-A-H fází nad tvorbou monosulfátu. Soustava, ve které byl použit ettringit původně exponovaný v prostředí nasycené vodní páry, vykazovala vysokou reakční rychlost. Při uložení této soustavy ve vodním uložení za teploty 5 °C probíhal proces tvorby ettringitu, resp. monosulfátu a C-A-H fází poměrně rovnoměrně a množství vznikajícího sádrovce bylo marginální. Ovšem při teplotě 40 °C a expozici v tomto prostředí se sádrovec z yeelimitu vyděloval značnou rychlostí.
- z výše uvedených výsledků vyplývá, že pro posuzování a studii chování ettringitu za přítomnosti kalciumsilikátů nebyl yeelimitový slínek vhodnou vstupní složkou. Řídicím dějem v této soustavě byl rozklad yeelimitu, další navazující procesy byly poměrně složité. Tyto procesy pak jen málo vypovídají o chování ettringitu v této soustavě.
- druhá část experimentálních prací byla zaměřena na možnost adiční přípravy ettringitu na bázi síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého a následné založení expozice pro studium termodynamické stability takto připraveného ettringitu v soustavě s alitem. Důvodem pro tento krok bylo to, že adiční příprava ze síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého umožňuje přesné dodržení stechiometrických poměrů v ettringitu. Potvrdilo se, že takto vzniká prakticky čistý ettringit, u něhož lze sledovat jeho termodynamickou stabilitu bez ohledu na děje vyvolané disproportčním složením soustavy, jak tomu bylo u hydratovaných yeelimitových slínek.
- expozice adičně připraveného ettringitu v soustavě s alitem byla založena ve dvou prostředích, která usnadňují potenciálně probíhající reakce, a to v prostředí nasycené vodní páry a ve vodním uložení. Vzorky byly exponovány pouze za teploty 5°C, která se jeví pro potenciální transformaci ettringitu do thaumasitu jako optimální.

- během sledovaného období nebyla v takto připravené soustavě, exponované jak v prostředí nasycené vodní páry, tak i ve vodním uložení, prokázána přítomnost hlinitých iontů v jakékoli podobě. Lze proto říci, že k transformaci ettringitu na thaumasit, spojené mj. s výměnou hlinitých iontů za ionty křemíku, ve sledovaném časovém období nedošlo. Jelikož je však známa nízká nukleační i krystalizační schopnost thaumasitu, je možno prozatím považovat za prokázané pouze to, že ve sledovaném střednědlouhém časovém období neobsahovaly vzorky vedle ettringitu a do různého stupně hydratujícího alitu prakticky žádné další fáze.

ZÁVĚR

Navržený postup přípravy ettringitu, založený na principu hydratace yeelimitového slínku, se jeví jako možný, avšak ne zcela bezproblémový. Výpalem surovinové báze byl připraven čistý yeelimitový slínek. Jeho hydratací vzniká ettringit, nicméně v soustavě stále zůstává přítomen i yeelimit. Jak se ukázalo při dalších pracích, tento nezreagovaný yeelimit ovlivnil mineralogické složení vzorků exponovaných ve zvolených prostředích.

Hydratací yeelimitového slínku v laboratorním prostředí vzniká ettringit z cca 30 %, zbytek soustavy je tvořen nezreagovaným yeelimitem. Dále dochází k postupnému vysychání soustavy, doprovázené evaporací volně vázané molekulární vody z ettringitu. Důsledkem tohoto jevu je transformace ettringitu na metaettringit. Expozice soustavy v prostředí nasycené vodní páry pak vede k transformaci vzniklého ettringitu na monosulfát.

Sledování termodynamické stability ettringitu v prostředí kalciumpilokátů probíhalo v soustavě, která byla tvořena hydratovaným yeelimitovým slínkem a laboratorně vypáleným alitem. Použitý yeelimitový slínek pocházel jak z laboratorního prostředí, tak z prostředí nasycené vodní páry. Vzniklé soustavy byly uloženy ve vodním prostředí za teplot 5 °C a 40 °C. Dosažené výsledky byly interpretovány následujícím způsobem. V obou způsobech uložení je primárním dějem rozklad yeelimitu. Ten vede k určitému navýšení obsahu ettringitu, ale hlavně má tento děj za následek tvorbu či navýšení již přítomného obsahu monosulfátu. Vydělené hlinité ionty okamžitě reagují s hydroxidem vápenatým, který vzniká hydratací alitu. Výsledkem tohoto procesu je tvorba C-A-H fází. Za určitých podmínek může vzniknout i sádrovec. Tyto procesy jsou poměrně složité a nemají žádnou vypovídající hodnotu o termodynamické stabilitě ettringitu v této soustavě.

Ve druhé etapě byl realizován principiálně odlišný způsob přípravy ettringitu. Jednalo se o přímou syntézu hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry. Důvodem změny přípravy ettringitu byla možnost sledování termodynamické stability ettringitu v soustavě s alitem bez negativního ovlivnění doprovodnými složkami. Stejně jako v první etapě byla z adičně připraveného ettringitu vytvořena soustava s alitem. Tato byla exponována

ve dvou prostředích, a to v prostředí nasycené vodní páry a ve vodním uložení, ze kterých byly postupně odebírány vzorky ke sledování potenciálních fázových změn. Lze konstatovat, že během sledovaného období cca 40 až 50 dnů nebyl proces transformace ettringitu na thaumasit pozorován. V hydratované soustavě ettringit – alit by se totiž při potenciální transformaci těchto dvou AFt fází musel z ettringitu vydělovat hliníkový kation v podobě C-A-H fází, event. méně pravděpodobně, v podobě hydroxidu hlinitého. Nebyla však prokázána přítomnost ani jedné ze jmenovaných fází. Jelikož sledované hydratační období se vzhledem k nukleačním a krystalizačním schopnostem thaumasitu jeví jako prozatím dosti krátké, bude založená expozice sloužit pro další, dlouhodobé sledování termodynamické stability ettringitu.

POUŽITÉ ZDROJE

- [1] BÁRTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961.
- [2] FRIDRICHOVÁ, M. *Přednášky Maltoviny II*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců: 2011.
- [3] AUTOR NEUVEDEN. <http://www.mapio.cz> [online]. [cit. 2015-6-5]. Dostupný na WWW: <http://www.mapio.cz/o/5015429/>
- [4] DUDA, Wlter H. *Cement data-book*. Wiesbaden und Berlin : Bauverlag GmbH, 1985. 635 s. ISBN 3-7625-2137-9
- [5] Staněk, T. Vztah parametrů přípravy belitického cementu a jeho hydraulických vlastností. Brno, 2009. 85 s. Dizertační práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie materiálů. Školitel dizertační práce Doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [6] Jirásek, J., Vavro, M.: *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3.
- [7] DROCHYTKA, R., ČERNÝ, V. Popílký jako kvalitní surovina pro stavební materiály. Odpadové fórum. 10/2011
- [8] FRIDRICHOVÁ, M., GEMRICH, J., DVOŘÁK, K., GAZDIČ, D., KALIVODA K. Možnosti výroby směsných cementů na bázi fluidních popílků. BETON TKS. 2014, 4.
- [9] VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA, SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR. Popílek a jeho využití do betonu. [Online] [cit. 2017-01-10] Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/popilek_a_jeho_pouziti_do_betonu.pdf.
- [10] VEHOVSKÁ, L. Studium vlastností a možnosti aplikace fluidních popílků ve stavebnictví. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta

- stavební, 2008. 190 s. Vedoucí disertační práce: prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [11] TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry*. Londýn : ThomasTelford, 1997. ISBN: 0-7277-2592-0.
- [12] EUROMIN. *Ye'elimite*. [Online] [cit. 2017-01-10] Dostupné z: <http://euromin.w3sites.net/mineraux/YEELIMITE.html>.
- [13] BERNARDO, G., TELESKA, A., VALENTI, G.L. A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages. *Cement and Concrete Research*, roč. 36, č. 6. [Online] [cit. 2017-01-10] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606000421>.
- [14] GLAZZER, F.P., ZHANG, L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2001, roč. 31, č. 12. [cit. 2017-01-10] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601006494>.
- [15] CUESTA, A., ÁLVAREZ-PINAZO, G., SANFÉLIX, S.G., PERAL, O., ARANDA, M.A.G., DE LA TORRE, A.G. Hydration mechanism of two polymorphs of synthetic yeelimite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014, roč. 63 [cit. 2017-01-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001161>
- [16] GLASSER, F.P., ZHANG, L., High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, roč. 31, č. 12 [cit. 2017-01-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601006494>
- [17] SÁNCHEZ, M.J., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. C₄A₃Š hydration indifferent alkaline media. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2013, roč. 46. [cit. 2017-01-10] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461300015X>.

- [18] EUROMIN. *Ettringite*. [Online] [cit. 2017-01-10] Dostupné z: <http://euromin.w3sites.net/>.
- [19] ÁLVARES-AYUSO, E., NUGTEREN, H.W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry. *Water Research*. [Online] 2005, roč. 39, č. 1. [cit. 2017-01-10] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404004555>.
- [20] Researchgate. *Crystal structure of ettringite*. [Online] [cit. 2017-01-10] Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/223181821_fig1_Fig-1-Crystal-structure-of-ettringite-A-Structure-of-ettringite-column-one-half
- [21] DROCHYTKA, R. *Přednášky – Trvanlivost stavebních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců: 2012.
- [22] STARK, J., BOLLMANN, K. Delayed Ettringite Formation in Concrete. [online]. 2003 [cit. 2017-01-10]. Dostupné z: <http://www.faggruppeba.no/ikbViewer/Content/738949/doc-23-2.pdf>
- [23] ESCADEILLAS, G., AUBERT, J.E., SEGERER, M., PRINCE, W. Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2007, roč. 37, č.10. [cit. 2017-01-10] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460700155X>.
- [24] HARGIS, C.W., KIRCHHEIM, A.P., MONTEIRO, P.J.M., GARTNER, E.M. Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic yeelimite, C_4A_3S) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide. *Cement and Concrete Research* [online]. 2013, roč. 48 [cit. 2017-01-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884613000550>
- [25] HARGIS, C. W., TELESKA, A., MONTEIRO, P. J. M. Calcium sulfoaluminate (Yeelimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014,

- roč. 65. [cit. 2017-01-10] Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001380>
- [26] CHATTERJEE, A. High Belite Cements - Present Status and Future Technological Options: Part I. Sv. *Cement and Concrete Research* [online]. 1996, roč. 26, č. 8 [cit. 2017-01-10]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884696000993>
- [27] TAYLOR, H.F.W, FAMY, C., SCRIVENER, K.L. Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, roč. 31, č. 5 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601004665>
- [28] ZHOU, Q., GLASSER, F.P. Thermal stability and decomposition mechanism of ettringite at <120 °C. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, roč. 31, č. 9 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005580>
- [29] ŠATAVA, V., VEPŘEK, O. Thermal decomposition of ettringite under hydrothermal compositions. *J. Am. Ceram. Soc.* [online]. 1975, roč. 58, č. 7-8 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1996/ft/ft9969202125#!divAbstract>
- [30] OGAWA, K., ROY, D.M. C₄A₃S_n hydration ettringite, and its expansion mechanism: I. Expansion; ettringite stability. *Cement and Concrete Research* [online]. 1981, roč. 11 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884681900326>
- [31] HALL, C., BARNES, P., BILLIMORE, A.D., JUPE, A.C., TURRILLAS, X. Thermal decomposition of ettringite Ca₆[Al(OH)₆]₂(SO₄)₃ .26H₂O. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* [online]. 1996, roč. 92, č.12 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/250866921_Thermal_decomposition_of_ettringite_Ca6Al%28OH%296%28SO4%29326H2O

- [32] POURCHEZ, J., VALDIVIESO, F., GROSSEAU, P., GUYONNET, R., GUILHOT, B. Kinetic modelling of the thermal decomposition of ettringite into metaettringite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2006, roč. 36, č. 11 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606001736>
- [33] ZHOU, Q., LACHOWSKI, E.E., GLASSER, F.P. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, roč. 34, č. 4 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603003788>
- [34] SANTHANAM, M., COHEN, M.D., OLEK, J. Sulfate attack research – whither now? *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, roč. 31, č. 6 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005105>
- [35] SHIMADA, Y., YOUNG, J.F. Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80 °C. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, roč. 34, č. 12 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604001632>
- [36] Ettringite. In: *INTECH* [online]. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/source/html/46708/media/image7.png>
- [37] WARREN, C.J., REARDON, E.J. The solubility of ettringite at 25 °C. *Cement and Concrete Research* [online]. 1994, roč. 24, č. 8 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469490166X>
- [38] ZHOU, Q., LACHOWSKI, E.E., GLASSER, F.P. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, roč. 34, č. 4 [cit. 2017-02-08]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603003788>
- [39] WESSELSKY, A., JENSEN, O. M. Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and Concrete Research* [online]. 2009, roč.

39, č. 11 [cit. 2017-02-14]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001744>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1:	Eddystonský maják [3]	16
Obr. 2:	Cementárna v Praze-Podolí [1].....	17
Obr. 3:	Proces tvorby belitu [4].....	19
Obr. 4:	Zjednodušené schéma výroby portlandského cementu	25
Obr. 5:	Závislost vývinu pevností jednotlivých slínkových minerálů na čase [2].....	31
Obr. 6:	Struktura krystalu ettringitu[20]	36
Obr. 7:	Křivka rozkladu ettringitu závislá na teplotě a tlaku vodní páry [28].....	39
Obr. 8:	Termogram ettringitu a monosulfátu [11]	40
Obr. 9:	Zóny existence ettringitu v závislosti na teplotě a tlaku vodní páry – horní část je zónou stability ettringitu a pod ní se nachází zóna rozkladu ettringitu [32].....	41
Obr. 10:	Množství vody uvolněné rozkladem ettringitu v závislosti na čase [32].....	41
Obr. 11:	Graf stability ettringitu v závislosti na pH a koncentraci síranových iontů (a) a na poměru Ca, Al, SO ₄ [36].....	42
Obr. 12:	Rentgenogram surovinové moučky K1	56
Obr. 13:	Rentgenogramy vzorku K1 vytvořené během pálicího procesu	60
Obr. 14:	Rentgenogram surovinové moučky K2	61
Obr. 15:	Rentgenogramy vzorku K2 vytvořené během pálicího procesu	65
Obr. 16:	Rentgenogram yeelimitických slínek K1 a K2 po 24 hodinách hydratace ...	67
Obr. 17:	Rentgenogram slínku K1 při sledování hydratace v době 1, 3 a 7 dní	69
Obr. 18:	REM slínku K1 při sledování hydratace v době 1, 3 a 7 dní.....	70
Obr. 19:	Rentgenogram slínku K2 při sledování hydratace v době 1, 3 a 7 dní	72
Obr. 20:	REM slínku K2 při sledování hydratace v době 1, 3 a 7 dní.....	73
Obr. 21:	Rentgenogramy yeelimitových slínek, šarže zleva: Y0, Y1 a Y2.....	74

Obr. 22: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 1 až 7 dní.....	76
Obr. 23: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 81 až 22 dní.....	77
Obr. 24: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 27 až 40 dní.....	78
Obr. 25: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 43 až 57 dní.....	79
Obr. 26: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 61 až 75 dní.....	80
Obr. 27: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 78 až 92 dní.....	81
Obr. 28: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 96 až 124 dní.....	82
Obr. 29: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 131 až 159 dní.....	83
Obr. 30: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 166 až 187 dní.....	84
Obr. 31: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 1 až 7 dní.....	85
Obr. 32: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 8 až 22 dní.....	86
Obr. 33: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 27 až 40 dní.....	87
Obr. 34: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 43 až 57 dní.....	88
Obr. 35: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 61 až 75 dní.....	89

Obr. 36: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 78 až 92 dní.....	90
Obr. 37: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 96 až 124 dní.....	91
Obr. 38: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 131 až 159 dní.....	92
Obr. 39: Rentgenogramy yeelimitových slínek exponovaných v prostředí vodní páry v době hydratace 166 až 187 dní.....	93
Obr. 40: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí. Doba uložení 1 až 2 dny	96
Obr. 41: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 5 až 6 dnů exponovaných v laboratorním prostředí.....	97
Obr. 42: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 7 až 8 dnů exponovaných v laboratorním prostředí.....	98
Obr. 43: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 12 až 15 dnů exponovaných v laboratorním prostředí.....	99
Obr. 44: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 22 až 36 dnů exponovaných v laboratorním prostředí.....	100
Obr. 45: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 50 až 71 dnů exponovaných v laboratorním prostředí.....	101
Obr. 46: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 82 až 85 dnů exponovaných v laboratorním prostředí.....	102
Obr. 47: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 92 až 117 dnů exponovaných v laboratorním prostředí.....	103
Obr. 48: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 131 až 138 dnů exponovaných v laboratorním prostředí.....	104
Obr. 49: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 145 až 152 dnů exponovaných v laboratorním prostředí.....	105

Obr. 50: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 159 až 173 dnů exponovaných v laboratorním prostředí	106
Obr. 51: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 180 až 187 dnů exponovaných v laboratorním prostředí	107
Obr. 52: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 208 až 215 dnů exponovaných v laboratorním prostředí	108
Obr. 53: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 222 až 229 dnů exponovaných v laboratorním prostředí	109
Obr. 54: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 236 až 243 dnů exponovaných v laboratorním prostředí	110
Obr. 55: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 250 až 257 dnů exponovaných v laboratorním prostředí	111
Obr. 56: Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v laboratorním prostředí	113
Obr. 57: Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v laboratorním prostředí	115
Obr. 58: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 1 až 2 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	116
Obr. 59: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 5 až 6 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	117
Obr. 60: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 7 až 8 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	118
Obr. 61: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 12 až 15 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	119
Obr. 62: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 22 až 36 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	120
Obr. 63: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 50 až 71 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	121

Obr. 64: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 92 až 117 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	122
Obr. 65: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 138 až 145 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	123
Obr. 66: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 152 až 159 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	124
Obr. 67: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 173 až 180 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	125
Obr. 68: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 187 až 208 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	126
Obr. 69: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 215 až 222 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	127
Obr. 70: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 229 až 236 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	128
Obr. 71: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 243 až 250 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	129
Obr. 72: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek ve stáří 257 dnů exponovaných v prostředí nasycené vodní vodní páry	130
Obr. 73: Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v prostředí nasycené vodní páry	132
Obr. 74: Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v prostředí nasycené vodní páry	133
Obr. 75: Rentgenogram laboratorně vypáleného alitu	134
Obr. 76: Rentgenogram hydratovaného yeelimitového slínku Y2 v době hydratace 152 dnů v laboratorním prostředí (vlevo) a v prostředí nasycené vodní páry (vpravo).....	134
Obr. 77: Rentgenogramy hydratované soustavy, tvořené yeelimitovým slínkem Y2 hydratovaným v laboratorním prostředí a alitem, v době hydratace 1 až 91 dní při expozici v laboratorním prostředí při 5 °C	136

Obr. 78: Rentgenogramy hydratované soustavy, tvořené yeelimitovým slínkem Y2 hydratovaným v laboratorním prostředí a alitem, v době hydratace 1 až 91 dní při expozici v laboratorním prostředí při 40 °C	137
Obr. 79: Rentgenogramy hydratované soustavy, tvořené yeelimitovým slínkem Y2 hydratovaným v prostředí nasycené vodní páry a alitem, v době hydratace 1 až 91 dní při expozici v prostředí nasycené vodní páry při 5 °C.....	138
Obr. 80: Rentgenogramy hydratované soustavy, tvořené yeelimitovým slínkem Y2 hydratovaným v prostředí nasycené vodní páry a alitem, v době hydratace 1 až 91 dní při expozici v prostředí nasycené vodní páry při 40 °C.....	139
Obr. 81: Termogramy vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v laboratorním prostředí při 5 °C.....	142
Obr. 82: Termogramy referenčních vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v laboratorním prostředí při 5 °C.....	142
Obr. 83: Termogramy vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v laboratorním prostředí při 40 °C.....	143
Obr. 84: Termogramy referenčních vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v laboratorním prostředí při 40 °C.....	143
Obr. 85: Termogramy vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v prostředí nasycené vodní páry při 5 °C	144
Obr. 86: Termogramy referenčních vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v prostředí nasycené vodní páry při 5 °C.....	144
Obr. 87: Termogramy vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v prostředí nasycené vodní páry při 40 °C	145
Obr. 88: Termogramy referenčních vzorků po době hydratace 63 a 91 dnů v prostředí nasycené vodní páry při 40 °C	145
Obr. 89: Rentgenogram hydroxidu vápenatého	147
Obr. 90: Rentgenogram hydratovaného síranu hlinitého	147

- Obr. 91: Rentgenogram ettringitu připraveného adičně, exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 1 až 12 dnů 148
- Obr. 92: Rentgenogram ettringitu připraveného adičně, exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 12 až 29 dnů 149
- Obr. 93: Rentgenogram ettringitu připraveného adičně, exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 33 až 36 dnů 150
- Obr. 94: Morfologie vzorku exponovaného po dobu 8 dnů v laboratorním prostředí 151
- Obr. 95: Morfologie vzorku exponovaného po dobu 26 dnů v laboratorním prostředí 152
- Obr. 96: Morfologie vzorku exponovaného po dobu 8 dnů v prostředí nasycené vodní páry 153
- Obr. 97: Morfologie vzorku exponovaného po dobu 26 dnů v prostředí nasycené vodní páry 154
- Obr. 98: Rentgenogram laboratorně uložené soustavy ettringit – alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry při době hydratace 4 až 42 dnů 156
- Obr. 99: Rentgenogram laboratorně uložené soustavy ettringit – alit hydratované ve vodním prostředí v době hydratace 4 až 42 dnů 157
- Obr. 100: Rentgenogram soustavy ettringit uložený v prostředí nasyceném vodní parou – alit hydratované v prostředí nasyceném vodní parou při době hydratace 4 až 42 dnů 158
- Obr. 101: Rentgenogram soustavy ettringit uložený v prostředí nasyceném vodní parou – alit hydratované ve vodním prostředí v době hydratace 4 až 42 dnů
159
- Obr. 102: Morfologie vzorku L-E-A-P exponovaného 1 den, zvětšení 5kx a 10 kx ... 160
- Obr. 103: Morfologie vzorku L-E-A-V exponovaného 1 den, zvětšení 5 kx a 20 kx .. 160

- Obr. 104: Morfologie vzorku L-E-A-V exponovaného 2 den, zvětšení 5 kx a 20 kx ..161
- Obr. 105: Morfologie vzorku V-E-A-P exponovaného 2 den, zvětšení 5x a 10x161
- Obr. 106: Morfologie vzorku V-E-A-V exponovaného 1 den, zvětšení 5x a 20x162
- Obr. 107: Morfologie vzorku V-E-A-V exponovaného 2 den, zvětšení 5x a 10x162

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: : Přehled nejdůležitějších složek slínku [6].....	22
Tab. 2: Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v laboratorním prostředí	112
Tab. 3: Poměr vody molekulární a hydroxylové v ettringitu při expozici v laboratorním prostředí.....	114
Tab. 4: Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v prostředí nasycené vodní páry	131
Tab. 5: Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v prostředí nasycené vodní páry.....	132
Tab. 6: Kvantifikace jednotlivých fází ve vzorcích exponovaných v laboratorním prostředí.....	146
Tab. 7: Kvantifikace jednotlivých fází ve vzorcích exponovaných v prostředí nasycené vodní páry.....	146

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

Atd.

Popř.

Např.

Resp.

Cca

C-S-H

C-A-H