



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

STUDIUM VLASTNOSTÍ SYNTETICKY PŘIPRAVENÉHO THAUMASITU

STUDY OF THE PROPERTIES OF THAUMASITE WHICH WAS PRODUCED SYNTHETICALLY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Denisa Kábrtová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.

BRNO 2018



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

| | |
|-------------------------|---|
| Studijní program | N3607 Stavební inženýrství |
| Typ studijního programu | Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia |
| Studijní obor | 3607T020 Stavebně materiálové inženýrství |
| Pracoviště | Ústav technologie stavebních hmot a dílců |

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

| | |
|-----------------|---|
| Student | Bc. Denisa Kábrtová |
| Název | Studium vlastností synteticky připraveného thaumasitu |
| Vedoucí práce | prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc. |
| Datum zadání | 31. 3. 2017 |
| Datum odevzdání | 12. 1. 2018 |

V Brně dne 31. 3. 2017

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

Online databáze Science Direct, Web of Science, Scopus, Elsevier.

HEWLETT, P.,C., Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, ISBN-13 978-0-7506-6256-7.

DUDA, W. H. Cement-data-book. 3., Neubearbeitete und Erweiterte Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985, 635 s. ISBN 37-625-2137-9.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. 2nd edition, published, London: Thomas Telford Publishing, 1997, 459 p., ISBN 0-7277-2592-0.

BARNETT, S. J., MACPHEEA, D. E., CRAMMONDB, N. J. Extent of immiscibility in the ettringite-thaumasite system. Cement and Concrete Composites, Kidlington: Elsevier, 2003, 25 (8).

PURNELL, P, FRANCIS, O. J., PAGE, C. L. Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries. Cement and Concrete Composites, 2003.

FREYBURG, E., BERNINGER, A.M. Field experiences in concrete deterioration by thaumasite formation: possibilities and problems in thaumasite analysis, Cement and Concrete Composites, 2003.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

V návaznosti na předchozí výzkum bude náplní diplomové práce optimalizace přípravy thaumasitu způsobem hydratace ternesitu a porovnání tohoto způsobu s dalšími metodami uváděnými v literatuře.

Za tímto účelem bude provedeno:

- příprava thaumasitu sacharátovou metodou dle Aguilera a kol.,
- příprava thaumasitu hydratací směsi C3S, C2S a dalších složek v roztoku MgSO₄ dle Purnella,
- příprava a optimalizace syntézy thaumasitu způsobem hydratace ternesitových slíneků,
- porovnání dosažených vlastností a výsledků.

Rozsah práce cca 80 stran formátu A4 včetně příloh.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Práce je zaměřena na optimalizaci přípravy thaumasitu způsobem hydratace ternesitu, dále porovnání tohoto způsobu s dalšími metodami. Za tímto účelem byla provedena příprava thaumasitu třemi odlišnými metodami - dle Aguilera a kol., dle Purnella a způsobem hydratace ternesitových slínek. Následně byly posouzeny dosažené vlastnosti a výsledky, zejména pomocí rentgenové difrakční analýzy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Thaumasit, ternesit, hydratace, slínkové minerály, AFt a AFm fáze

ABSTRACT

The thesis is focused on the optimization of the thaumasite preparation in the way of ternesite hydration and further comparison of this approach to the other methods. The thaumasite was prepared by three different methods for this purpose - according to Aguilera et al., Purnell and the hydration method of ternesite clinkers. Finally, the X-ray diffraction analysis was particularly used to evaluate the obtained properties and results.

KEYWORDS

Thaumasite, ternesite, hydration, clinker minerals, AFt and AFm phases

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Denisa Kábrtová *Studium vlastností synteticky připraveného thaumasitu*. Brno, 2017. 80 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 11. 1. 2018

Bc. Denisa Kábrtová
autor práce

PODĚKOVÁNÍ:

Na tomto místě chci poděkovat zejména paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc., za odborné a pedagogické vedení, dále pak Ing. Karlu Dvořákovi, Ph.D. a všem zaměstnancům z ÚTHD FAST VUT Brno, kteří mi v průběhu diplomové práce pomáhali. V neposlední řadě patří velké poděkování mé rodině, především rodičům, kteří mě po celou dobu podporovali.

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| Úvod | 10 |
| I. TEORETICKÁ ČÁST | 12 |
| 1. AFt a AFm fáze | 12 |
| 2. Ettringit | 14 |
| 3. Thaumazit..... | 15 |
| 3.1. Základní charakteristika | 16 |
| 3.2. Vznik thaumasitu..... | 17 |
| 3.2.1. Zdroje aniontů potřebných pro vznik thaumasitu..... | 20 |
| 3.2.1.1. Uhlčitany | 20 |
| 3.2.1.2. Křemičitany | 22 |
| 3.2.1.3. Sířany..... | 22 |
| 3.3. Faktory ovlivňující vznik thaumasitu | 23 |
| 3.3.1. Vliv teploty | 23 |
| 3.3.2. Vliv pH..... | 24 |
| 4. Syntetická příprava thaumasitu | 25 |
| 4.1. Příprava thaumasitu sacharátovou metodou..... | 25 |
| 4.2. Příprava thaumasitu hydratací slínkových minerálů v roztoku MgSO ₄ | 27 |
| 4.3. Příprava syntézy thaumasitu hydratací ternesitových slínek..... | 28 |
| 4.3.1. Ternesit | 30 |
| II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 33 |
| Cíl práce | 33 |
| 1. Metodika..... | 33 |
| 2. Postup prací | 34 |
| 2.1. Příprava thaumasitu sacharátovou metodou dle Aguilera..... | 34 |
| 2.2. Příprava thaumasitu hydratací směsi C ₃ S, C ₂ S a dalších složek v roztoku MgSO ₄ dle Purnella | 35 |
| 2.3. Příprava thaumasitu hydratací ternesitového slínku – metoda ÚTHD Brno..... | 36 |
| 3. Použité suroviny a přístroje | 37 |
| 3.1. Použité suroviny..... | 37 |
| 3.2. Použité přístroje | 37 |
| 4. Vyhodnocení výsledků | 39 |
| 4.1. Příprava thaumasitu sacharátovou metodou dle Aguilera..... | 39 |
| 4.1.1. RTG-difrakční analýza..... | 39 |
| 4.1.2. Termická analýza | 43 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2. Příprava thaumasitu hydratací směsi C_3S , C_2S a dalších složek v roztoku $MgSO_4$ dle Purnella | 48 |
| 4.2.1. RTG-difrakční analýza..... | 48 |
| 4.2.2. Termická analýza | 51 |
| 4.3. Příprava thaumasitu hydratací ternesitového slínku – metoda ÚTHD Brno..... | 54 |
| 4.3.1. RTG - difrakční analýza..... | 54 |
| 4.3.2. Termická analýza | 59 |
| 4.3.3. Elektronová mikroskopie | 63 |
| 5. Diskuze výsledků | 69 |
| Závěr | 71 |
| Seznam použité literatury | 72 |
| Seznam obrázků | 78 |
| Seznam tabulek | 80 |

Úvod

Můžeme říci, že mezi nepoužívanější materiály ve stavebnictví v současnosti řadíme beton. S betonem úzce souvisí minerál thaumasit, a to zejména ve smyslu produktu dlouhodobé síranové koroze směsných cementů s fluidním popílkem.

Jelikož ve skladbě klasického betonu je ve velké míře zastoupen cement, který je svou výrobou méně šetrný k životnímu prostředí, přistupuje se čím dál tím víc k využití vhodných druhotných surovin. Při výrobě portlandského slínku dochází k produkci emisí a skleníkových plynů, které mají špatný dopad na ovzduší. Díky využití druhotných surovin, tzv. příměsí, dokážeme tyto emise výrazně snížit. Mezi běžné nejčastěji používané druhotné suroviny patří granulovaná vysokopecní struska, křemičitý úlet a vysokoteplotní popílký. Pokud se zaměříme na fluidní popílek, zejména jeho chemické složení, je jednou z možných příčin vzniku Aft fázi a tvorbě hlavních minerálů jako je ettringit a dále pak i thaumasit v zatvrdlém betonu. Vzhledem k velké produkci tohoto druhu popílku, při fluidním způsobu spalování paliv, by bylo jeho použití jako druhotné suroviny velice výhodné, avšak tato možnost je součástí dlouhodobých výzkumů a pozorování a jeho využití v cementářství je stále velice diskutabilním tématem.

Je nutné říci, že minerál thaumasit a jeho vznik v zatvrdlém cementovém tmelu může zapříčinit velké poškození struktury cementového kamene a následnou degradaci materiálu. Jedním z problematických faktorů při vyhodnocení a samotné identifikaci thaumasitu je podobnost s minerálem ettringit. Odůvodnění je takové, že ettringit a thaumasit mají velice podobné krystalové struktury. Thaumasit představuje daleko větší hrozbu, než ettringit, který je primárním produktem při hydrataci směsných cementů s fluidním popílkem považován za neškodný.

Tato práce navazuje na předchozí výzkum optimalizace přípravy thaumasitu způsobem hydratace ternesitu. Příprava a optimalizace syntézy thaumasitu způsobem hydratace ternesitových slínek však není jedinou metodou, kde byl vznik jednoznačně prokázán.

Jako komparační metoda byla použita příprava thaumasitu sacharátovou metodou dle Aguilera a kol. Druhá z porovnávaných metod je založena na přípravě thaumasitu hydratací směsi C_3S , C_2S a dalších složek v roztoku $MgSO_4$ dle Purnella.

Vzhledem k těmto poznatkům je práce orientována zejména na problematiku přípravy thaumasitu ve všech třech uvedených metodách. Cílem je pokusit se o syntetickou přípravu thaumasitu, a následné porovnání vlastností tohoto minerálu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. AFt a AFm fáze

AFt fáze ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{tri}$). Jedná se o jednu ze skupin nerostných surovin, které vznikají při hydrataci portlandského cementu. Dle svého označení jsou charakterizované jako skupina fází, pro které platí: A je rovno molekule oxidu hlinitého Al_2O_3 , F odpovídá molekule oxidu železitého Fe_2O_3 a malé t je značení pro tři molekuly s kationtem Ca^{2+} s anionty nejčastěji SO_4^{2-} nebo CO_3^{2-} . Chemickým vzorcem lze napsat jako $\text{C}_6(\text{A,F})\text{X}_3 \cdot \text{H}_y$, kde X odpovídá třem iontům se záporným dvojnásobným nábojem, a y nabývá hodnot 30 až 32. [1]

Nejvýznamnějším představitelem je minerál ettringit, lze zapsat v tomto tvaru $\text{C}_3\text{A} \cdot (\text{CaSO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Ettringit je z pohledu krystalické struktury složen z $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ oktaedrů, které jsou propojeny ionty vápníku. Tvarem částic připomíná jehlice. Ettringit vzniká v cementu během procesu hydratace.

Mezi AFt fáze řadíme také minerály, kde dochází k substituci kationtu Ca^{2+} nebo Al^{3+} , zástupcem je například minerál thaumasit, lze napsat vzorcem $\text{C}_6\text{S}_2\text{CSH}_{30}$. Oba tyto minerály jsou produkty vznikající při tzv. síranové korozi v cementovém tmelu. [1]

Projevem síranové koroze je tvorba objemných sloučenin v pórovém systému cementového tmele. Dochází zde ke vzniku vnitřního napětí, které má negativní vliv na jeho trvanlivost. Expanze je způsobena především díky vzniku ettringitu $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$. Další možností je sádrovec CSH_2 , situace nastává v případě vysoké koncentrace síranů, kdy dochází k přímé reakci mezi síranovými ionty a produkty hydratace cementu.

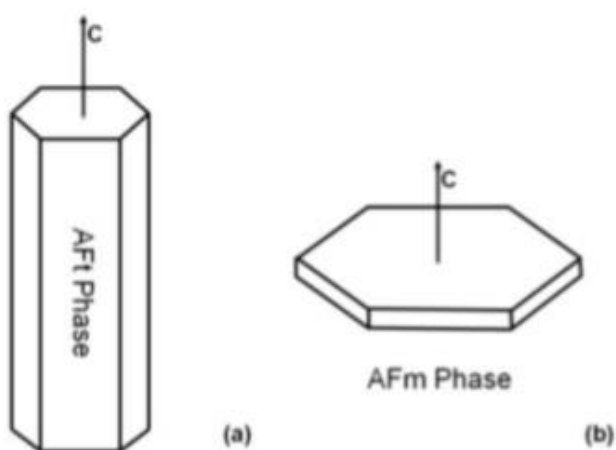
Pokud se podíváme na průběh síranové koroze, v první fázi dochází ke zpevnění malty či betonu. Toto je způsobeno tvořícími se minerály, které vyplňují pórovou strukturu a tím pádem tak zvyšují pevnost. V další fázi však dochází k narušování struktury, tvorbě mikrotrhlin a snížení pevnosti. Toto stádium síranové koroze může vést až k celkové destrukci. [2, 3] Jako další produkt síranové koroze je minerál thaumasit $\text{C}_3\text{SCSH}_{15}$. Podmínkou je současná přítomnost uhličitánů. Thaumasit vzniká při teplotách nižších, než 15°C . Konec degradace se v tomto případě vyznačuje přeměnou cementového tmele na kaši. [2]

Velice podobné AFt fázím, jsou AFm fáze ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{mono}$). Chemickým vzorcem můžeme obecně napsat $\text{C}_4(\text{A},\text{F})\text{X} \cdot \text{H}_\gamma$, kde X odpovídá iontu se záporným nábojem. Struktura těchto fází je vrstevnatá skládá se ze dvou opakujících se vrstev, kde hlavní vrstva obsahuje $[\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6]^+$ a mezivrstva $[\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$. Jako zástupce AFm fází můžeme uvést minerál monosulfát $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, který vzniká v pozdějším stádiu hydratace. [4, 5].



Obr. 1: Monosulfát – vnitřní uspořádání vrstev [6]

Mezi další minerály, které patří do skupiny AFm fází, patří také karbonátový komplex $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Friedlova sůl, $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, aj. [9]

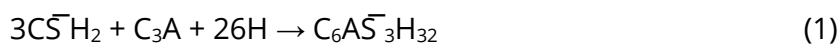


Obr. 2: Morfologie krystalů a) AFt fází, b) AFm fází [47]

2. Ettringit

Jedná se o kalcium sulfoaluminát. Jeho chemický vzorec je $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Je to bezbarvý až lehce nažloutlý minerál, který krystalizuje v hexagonální (šesterečné) soustavě. Je charakteristický svým tvarem hranolů a jehlicovitými vlákny délky 20 až 30 mikrometrů, šířky 2 až 4 mikrometry. Krystaly jsou malé, prizmatické. Tvrdost dle Mohsovy stupnice je 2 – 2,5. Ettringit řadíme mezi měkčí minerály. Při jeho vzniku dochází k nárůstu objemu až o 270 %, vyznačuje se vysokou krystalizační rychlostí. Jeho hustota je $1,77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [7]

Ke tvorbě toho minerálu dochází během procesu hydratace portlandského cementu. Probíhá zde reakce síranu se zrny slínku, které vytvářejí vrstvu na povrchu C_3A a C_4AF , čímž omezují jejich kontakt s vodou za tvorby tzv. primárního ettringitu, který zajišťuje počáteční pevnost. Síraný jsou zde zastoupeny ve formě sádrovce, který se přidává jako regulátor tuhnutí. Tvorbu primárního ettringitu charakterizuje rov. 1. [7]



V další fázi hydratace dochází k přeměně ettringitu na monosulfát. Dle rov. 2.



Pokud ettringit vzniká již v zatvrdlém cementovém tmelu, hovoříme zde o sekundárním ettringitu, který má již nepříznivé účinky. Tvorba se projevuje expanzním tlakem, který je způsobený reakcí monosulfátu (či kalciumhydroaluminátu) se síranovými ionty přítomnými v cementu, ve vodě nebo případně v aditivech. Vlivem expanzního tlaku dochází k pnutí, následně k drcení a tvorbě trhlin. [7]

Další možností vzniku ettringitu může být také opožděná reakce síranů, které jsou již v betonu, nebo se do něj dostaly přes vzniklé trhliny doprovázené vlhkostí. Tvorba je ovlivněna mnoha faktory - teplota, porozita a plasticita materiálu, vlhkost, ale také obsah alkálií nebo pH. [8]



Obr. 3: Minerál ettringit [15]

3. Thaumazit

Minerál thaumasit byl donedávna v oblasti stavebnictví celkem neznámým. Velmi vzácně se s ním můžeme setkat v přírodě, kde se nachází v metamorfovaných horninách. [12]

Pokud se na thaumasit podíváme z pohledu stavebnictví, jedná se o produkt síranové koroze, jeho výskyt je tedy pozorován především v souvislosti s degradovanými betony nebo hydraulickými maltovinami.

První zmínka o tomto minerálu byla v roce 1878, kdy ho objevil finsko - švédský geolog Adolf E. Nordenskiöld. Až v roce 1998 byla o thaumasitu větší zmínka, a to v souvislosti prokázáním jeho přítomnosti při degradaci dálničního mostu v Anglii. V dnešní době se jedná o nespočet případů, kde se s ním můžeme setkat. Zejména tam, kde byla při degradaci betonových konstrukcí identifikována jeho přítomnost. [12, 13]



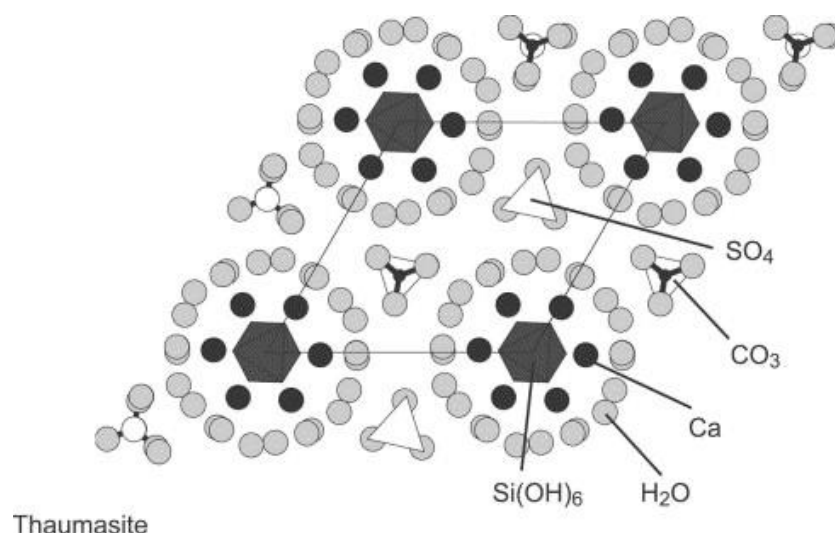
Obr. 4: Minerál thaumasit [16]

3.1. Základní charakteristika

Minerál Thaumasit řadíme z chemického hlediska do třídy hydratovaných sulfátů. Chemické složení je $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Struktura je tedy následující: anionty tvoří uhličitany (CO_3^{2-}), sírany (SO_4^{2-}) a křemičitany jako $\text{Si}(\text{OH})_6$, které jsou vázány na kationty vápníku.

Ve své struktuře obsahuje oktaedrický křemík Si^{6+} vázaný na hydroxylové skupiny $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$, tím se stává netypickým minerálem, jelikož pro křemík je typický výskyt v podobě tetraedru Si^{4+} .

Stejně jako ettringit krystalizuje v šesterečné soustavě. Od ettringitu se liší pouze tím, že Al^{3+} je substituováno Si^{4+} , místo dvou molekul H_2O a tří molekul SO_4^{2-} je v mezerách po dvou molekulách CO_3^{2-} a SO_4^{2-} . Záměna za ettringit je velice snadná, při identifikaci je nutné provést důkladný průzkum krystalografie. Pro přesnější identifikaci porovnáváme také fyzikálně chemické vlastnosti obou těchto fází. Vzniklé krystaly thaumasitu mají tvar Jehliček a jsou zbarvené do bílé, ve výbrusu až čiré barvy. Jeho hustota je $1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tvrdost dle Mohse je 3,5. Vyznačuje se velmi špatnou štěpností. [10, 11, 14]



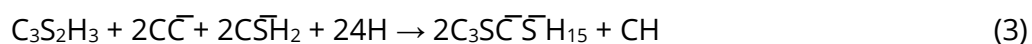
Obr. 5: Krystalická struktura thaumasitu [48]

3.2. Vznik thaumasitu

V konstrukci je vznik thaumasitu spojován se síranovou korozí při nízkých teplotách, ideálně v rozmezí 0 až 5 °C. Při této teplotě se snadněji rozpouštějí vápenaté soli. Teplota je důležitým faktorem také proto, aby vznikl stabilní oktaedr křemíku SiO^{6+} . Jakmile je struktura dokončena, vyznačuje se thaumasit teplenou stabilitou až do 110 °C, na rozdíl od ettringitu, u kterého mřížkový rozpad začíná při 60 °C a k úplnému rozkladu dochází již při 90 °C. [19]

Tvorba thaumasitu je velice pomalý a dlouhodobý proces. Aby došlo k tvorbě samotného minerálu, je potřeba zajistit přítomnost některých látek. Jedná se o sírany (síran vápenatý, např. sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhydrit CaSO_4), křemičitany (hydratované křemičitany vápenaté), uhličitany (uhličitan vápenatý, obsažen v portlandském cementu ve formě mletého vápence CaCO_3 , nebo atmosférický oxid uhličitý reagující se zdrojem Ca^{2+} iontů) a také dostatečné množství vody.

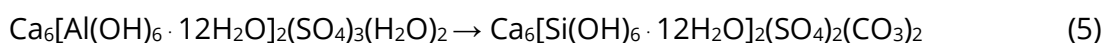
Existují dva způsoby vzniku thaumasitu, které probíhají v hydratovaném cementu. První je vznik přímý, který je způsoben reakcí C-S-H gelů s karbonáty, vápenatými ionty Ca^{2+} , sulfáty a dostatečné vlhkosti, tedy přítomností vody. Tvorba je pozvolná, avšak jakmile se objeví první známka přítomnosti thaumasitu, rychlost tvorby lineárně roste. Tento proces lze charakterizovat dle rov. 3. [17]



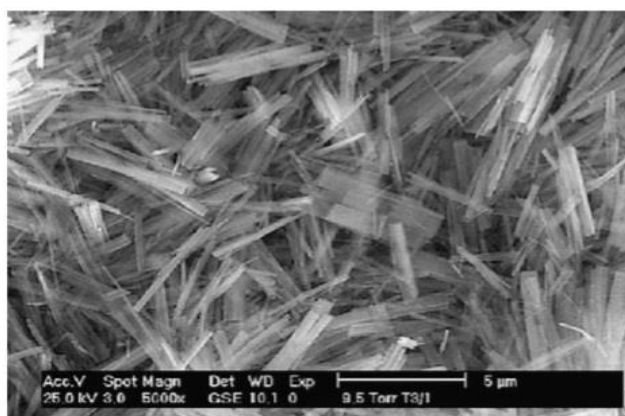
Druhý způsob je nepřímý, tedy reakce ettringitu s C-S-H gely a karbonáty při dostatečné vlhkosti. Proces charakterizuje rov. 4.



Zde dochází k transformaci ettringitu za thaumasit. Reakce probíhá bez přítomnosti vnějšího zdroje síranu. Odehrává se zde výměna skupiny $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, která je zastoupena ve struktuře ettringitu za skupinu $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$. Dále jsou nahrazeny tři síranové anionty $(\text{SO}_4^{2-})_3$ a dvě molekuly vody $(\text{H}_2\text{O})_2$ za dva síranové $(\text{SO}_4^{2-})_2$ a dva uhličitanové anionty $(\text{CO}_3^{2-})_2$. Oba způsoby vzniku jsou na sobě zcela závislé. Celý průběh lze popsat dle rov. 5. [17]



Jak už bylo zmíněno dříve, jedná se o velice pomalý proces, kdy dochází k postupnému vzniku tuhého roztoku ettringitu a thaumasitu. Při tvorbě thaumasitu nastává možné riziko destrukce, které je závislé na úbytku C-S-H gelů, probíhajícího při tvorbě. C-S-H gely představují primární složky cementu a jsou hlavními nositeli pevnosti. Při snaze zaplnit svou krystalickou mřížku se přeměňují na bílou, tekutou hmotu, čímž ztrácí potenciál pevnosti a oslabují tak cementovou matici. Důsledky vzniku thaumasitu jsou mnohem vážnější než u ettringitu. Jedná se o důsledky ve formě eroze betonu, praskání, odlupování, adheze, drolení, ale setkat se můžeme i s přeměnou již zatvrdlého betonu (malty) zpět na kašovitou hmotu. [5, 18]



Obr. 6: Thaumasit – snímek z elektronového mikroskopu [18]

Identifikace thaumasitu v degradovaných silikátových materiálech je velice obtížná. Při RTG - difrakční analýze je důležité věnovat pozornost píkům na d vzdálenost pod 4 Å. Pokud je thaumasit přítomen v malé míře, může docházet k částečnému překrytí linií ettringitovými, tím se zvyšuje náročnost vyhodnocení. Pokud chceme v tomto případě zlepšit identifikaci, můžeme vzorky před samotnou RTG – difrakční analýzou ponořit do vodného roztoku 5% Na₂CO₃. Ettringit a sádra jsou po tomto zásahu zcela odstraněny a na výstupu jsou viditelné pouze linie thaumasitu. [20]

Thaumasit bývá lokalizován v místech rozpadu struktury betonu. Můžeme ho najít v základech budov, kde je výskyt odůvodněn změnou teploty, která klesá pod 10 °C, ačkoli okolní teploty nabývají hodnoty vyšší, až 20 °C. Studie ukazují, že použití vápencového kameniva, nebo jemných podílů má za následek větší pravděpodobnost vzniku thaumasitu za vhodných podmínek. Stejně tomu je při použití síranuvzdorného cementu. Negativní vliv na strukturu cementového kamene může mít také snížení vodního součinitele na úplné minimum, kdy je zajištěna nízká propustnost, a také omezený transport iontů Ca²⁺, SO₄²⁻, CO₃²⁻ a H₂O do vnitřní části konstrukce. [14, 20, 21]

Na vývin thaumasitu má dle některých studií vliv použití příměsí, jako je vysokopecní struska nebo popílek, které by měli riziko vývinu snížit. Dále také vliv obsahu Ca(OH)₂ v zatvrdlém cementovém kameni. Při hydrataci portlandského cementu vznikají C-S-H fáze, které jsou bohaté na vápenaté složky, zatímco při pucolánové reakci vzniká C-S-H gel s vyšším obsahem Si. Tuto hypotézu podpořila studie, kde byli testovány různé druhy pojiv. CEM III/B, CEM III/B s popílkem, CEM III/B + Ca(OH)₂, SSC (speciální pojivo s obsahem strusky 86 % a 14 % anhydritu), SSC + Ca(OH)₂, v roztoku s koncentrací síranových iontů 1500 mg/l, za teploty 8 °C. Po celou dobu expozice byl sledován vzhled, hmotnost, rozměry, porozita a také byla provedena RTG – difrakční analýza vzorků. Bylo zjištěno, že pojiva s žádným či minimálním obsahem Ca(OH)₂ po hydrataci (poměr C/S 0,8 – 1,2) nevykazovali výrazné známky síranové koroze. Naopak směsi, u kterých byl poměr C/S v rozmezí 1,6 až 1,8 byli náchylné na tvorbu thaumasitu a ettringitu. [22] Obecně lze tedy říci, že větší riziko tvorby thaumasitu docílíme při použití obyčejných portlandských cementů, které obsahují sádrovec. [24]

Jiné studie se zabývají vlivem organických přísad, nejčastěji užívanými plastifikátory a superplastifikátory, na tvorbu thaumasitu. Z výzkumu vyplývá, že tvorbu urychlují především ligninsulfonáty, polysulfonáty a také látky na bázi hlinitanů sodných nebo síranů hlinitých. Naopak u polykarboxylátů nebyl prokázán žádný vliv na růst minerálu. [23]

Dalším výzkum související s problematikou tvorby thaumasitu, který stojí za zmínku, je sledování obsahu C_3A . Vzorky byly uloženy v síranovém roztoku Na_2SO_4 (vnější zdroj síranů). Na zkušební vzorky byl použit cement s obsahem C_3A 8 až 9 % a poté s vyšším obsahem 11 až 12 %. V obou případech byl přidán vápenec. K tvorbě thaumasitu došlo v obou případech, avšak vyšší množství thaumasitu a rychlejší degradace byla prokázána při použití cementu s vyšším obsahem C_3A . [25]

Existují také způsoby, kterými můžeme vznik thaumasitu u stavebních konstrukcí částečně zmírnit. Patří sem zejména povrchové úpravy stěn, hydrofobní nátěry, které brání absorpci dešťové vody, ale také podřezávání stěn na úrovni terénu a následné vkládání kovové či polymerní fólie. Všechny tyto případy úzce souvisí s vlhkostí (dostatečné množství vody), která je jedním z důležitých faktorů tvorby thaumasitu. [24]

V současné době máme mnoho studií a různých, často odlišných názorů, na tuto problematiku. Je tedy velice obtížné dojít k jednotnému názoru či závěru.

3.2.1. Zdroje aniontů potřebných pro vznik thaumasitu

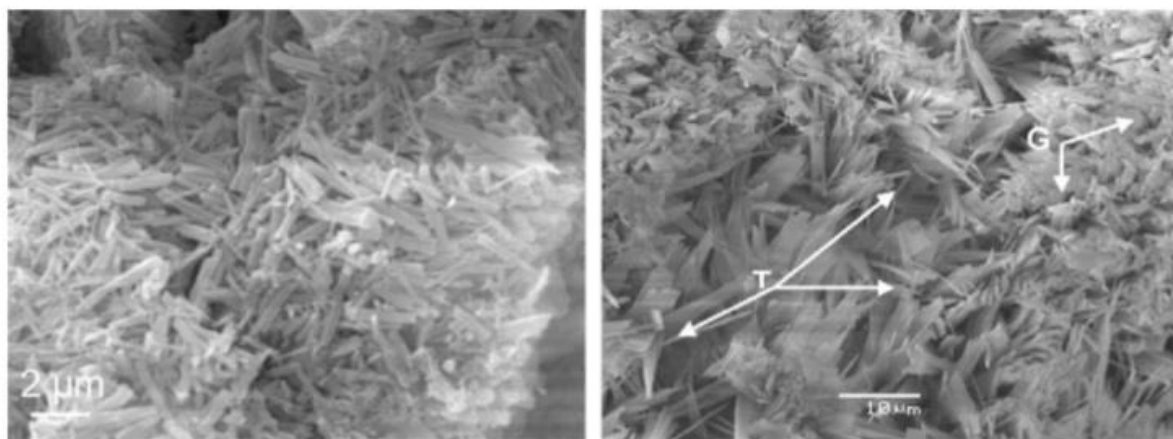
V této kapitole si popíšeme jednotlivé složky, které jsou důležité pro samotnou tvorbu thaumasitu. Jedná se o zdroj uhličitanů, křemičitanů a síranů.

3.2.1.1. Uhličitaný

Zdroje uhličitanů nalezneme ve struktuře betonu v podobě vápenců, v podzemních vodách, nebo z atmosférického CO_2 . Jsou také obsaženy v kamenivu, jak ve vápencovém, tak v dolomitickém, které se používá jako plnivo do betonu. I směsné portlandské cementy s vápencem patří mezi další možný zdroj. Použití těchto cementů je velice ekologické a z technologického hlediska značně výhodné.

Dle normy ČSN EN 197-1 rozlišujeme čtyři typy těchto cementů. CEM II/A-L a CEM II/A-LL obsahující 6 až 20 % vápence a CEM II/B-L a CEM II/B-LL, které obsahují 21 až 35 % vápence. S ohledem na tvorbu thaumasitu je u betonů z těchto cementů kladen velký důraz na zkoušky trvanlivosti. [12, 27]

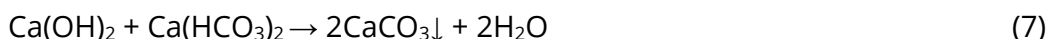
I v této oblasti proběhlo mnoho studií, kde byl sledován vliv množství přídavku vápence na tvorbu thaumasitu. Experiment spočíval v tom, že část cementu ve vzorcích byl nahrazen vápencem v zastoupení 0 %, 15 % a 30 %. Vzorky byly následně uloženy v 1,8% roztoku $MgSO_4$ za teploty 5 °C. Thaumasit vznikl ve všech případech, avšak s rostoucím množstvím obsahu vápence se zvyšovala tvorba minerálu a také degradace. Kromě přímého zdroje vápence existují také zdroje nepřímé, nazýváme je tedy externí. [27]



Obr. 7: Snímek z elektronového mikroskopu – vzorek uložený v 1,8% roztoku $MgSO_4$ za teploty 5 °C (T-thaumasit, G-sádra) [27]

I externí zdroje vápence patří mezi problematické, tímto se zabývala další ze studií, která sleduje vliv atmosférického CO_2 . Vzorky byly vyrobeny z portlandského cementu a křemičitého písku bez přímého zdroje uhličitánů. Poté byly uloženy v síranovém roztoku, teplota prostředí také 5 °C. První část vzorků byla uchována v atmosféře dusíku, druhá část vzorků na vzduchu. U vzorků, kde bylo zabráněno přístupu vzduchu, nedošlo k degradaci, byla zaznamenána pouze tvorba malého množství kalcitu v povrchové vrstvě.

Naopak vzorky, které byly vystaveny přímému působení vzduchu, výrazně popraskaly na svém povrchu. Zde byla zaznamenána tvorba tuhého roztoku ettringitu a thaumasitu. Thaumasit byl ve vzorku obsažen ve větší míře než ettringit, avšak jen do doby, než došlo ke spotřebování uhličitanu vápenatého, který je zdrojem pro jeho tvorbu. Celý tento proces lze popsat následující rovnicí, kde vápenatý hydrogenuhličitan v přítomnosti hydroxidu vápenatého reaguje za tvorby kalcitu (zdroj uhličitanů). [28]



3.2.1.2. Křemičitany

Za hlavní zdroj křemičitanů je považována složka C-S-H gelů, která vytváří dominantní část ve struktuře cementového tmele. Tvorba thaumasitu má za následek rozklad C-S-H gelů, jakožto nositele pevnosti cementové matrice. Současně také dochází ke ztrátě pojivových schopností a následně k celkovému zhroucení struktury betonu. [17, 28]

Odolnost matrice je závislá na poměru vápníku a křemíku ve struktuře C-S-H gelů. Běžný poměr se pohybuje kolem hodnoty 1,7. C-S-H gely obsahující více vápníku snadněji podléhají přeměně na thaumasit. Poměr Ca/Si se snižuje při použití latentně hydraulických látek a pucolánů až k hodnotě 1,1. V přítomnosti těchto látek dochází při hydrataci cementu k procesu spotřebovávání Ca(OH)_2 za tvorby C-S-H gelů s nižším obsahem vápníku. [29]

3.2.1.3. Síraný

Zdrojem síranů jsou především podzemní vody. Zde se nachází síraný vázané na kationty, zejména hořčíku, sodíku nebo vápníku. Dále také jílové zeminy, kde se jedná o síraný z pyritu. Všechny tyto zdroje považujeme za externí. Mezi vnitřní zdroje síranů patří již zmiňovaný ettringit, jehož přeměnou dochází k tvorbě thaumasitu.

Jedna ze studií se zabývala mírou poškození vzorků (způsobena tvorbou thaumasitu), v závislosti na typu síranového roztoku.

Při porovnání degradace vzorků, které byly vystaveny působením destilované vody, roztoky Na_2SO_4 a MgSO_4 , byl za nejagresivnější roztok v tomto případě považován síran hořečnatý. [30]

3.3. Faktory ovlivňující vznik thaumasitu

3.3.1. Vliv teploty

Pokud se budeme bavit o vlivu teploty, pro tvorbu thaumasitu je za vhodné považována teplota nižší než $15\text{ }^\circ\text{C}$. Jako ideální je rozmezí 0 až $5\text{ }^\circ\text{C}$. Existují právě dva důvody, proč zrovna nízká teplota. Prvním důvodem je to, že za nízké teploty se zvyšuje rozpustnost vápenatých solí. Dalším důvodem je tzv. Kleberovo pravidlo. Říká nám, že pokles teploty je impulsem pro zvýšení koordinačního čísla. Při této podmínce může snáze dojít k tvorbě křemičité struktury. [32]

Většina konstrukcí, u kterých byl identifikován výskyt thaumasitu, se nachází v chladných oblastech. Toto tvrzení bylo sledováno také v praxi. Jedná se o práci, která se zaměřuje na sledování vlivu teploty na tvorbu thaumasitu.

Vzorky vyrobené z portlandského cementu byly uloženy v 5% roztoku Na_2SO_4 , vystaveny teplotám $5\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$. Vzorky vystavené teplotě $5\text{ }^\circ\text{C}$, byly po 6 měsících od uložení lehce degradované na povrchu. Byl zde také identifikován thaumasit. Při teplotě prostředí $10\text{ }^\circ\text{C}$, došlo taktéž k tvorbě thaumasitu, avšak minerál byl zde zastoupen v menší míře. Rychlost tvorby byla pomalejší, než v předešlém případě. Degradace vzorku při teplotě $10\text{ }^\circ\text{C}$ po 1 roce byla srovnatelná se vzorky při teplotě $5\text{ }^\circ\text{C}$ po 6 měsících. Prostředí $20\text{ }^\circ\text{C}$ tvorbu thaumasitu neprokázalo. V tomto případě nebyl pozorován vznik a žádná známka degradace ani po jednom roce od uložení. [32]

Všeobecně je počátek rozkladu thaumasitu definován při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$. Úplný rozklad probíhá v rozmezí 90 až $110\text{ }^\circ\text{C}$. [12]

3.3.2. Vliv pH

Mezi další faktor patří hodnota pH. V mnoha publikacích je často uváděno, že k tvorbě thaumasitu dochází při hodnotě pH vyšší než je 10,5. Také zde platí přímá úměra, čím vyšší je pH, tím vyšší je pravděpodobnost samotné tvorby. [33]

Tímto tématem se zabývá jedna ze studií, kdy byly připraveny betonové kostky, následně uložené při teplotě 5 °C do různých roztoků o jiné hodnotě pH. U vzorků, které byly uloženy v roztoku kyseliny sírové (pH v rozmezí 2 až 7), došlo k degradaci, ale k výskytu thaumasitu nikoliv. V případě vzorků, uložených ve směsném roztoku CaSO_4 a MgSO_4 (pH > 12), byl již po 5 měsících identifikován thaumasit a po 12 měsících došlo k degradaci v závislosti na zvyšujícím se obsahu. [13]

Podobným tématem se zabýval Jallad [34], který sledoval stabilitu čistého přírodního thaumasitu v prostředí s cizími ionty (jako jsou fosfáty, uhličitany a hydrogenuhličitany) při různých hodnotách pH. Nejprve rozmezí pH 6 až 12 a poté hodnotám větším než 12.

Experiment byl založen na vzorcích thaumasitu o hmotnosti 1 g, které byly následně ponořeny do odpovídajícího roztoku na dobu 30 dnů. V roztoku KH_2PO_4 a Na_2HPO_4 (při pH 6) nebyla přítomnost prokázána, avšak místo něj byl přítomen fosforečnan vápenatý. Přítomnost thaumasitu byla prokázána u stejných látek, s hodnotou pH prostředí 7 a 8, vedle thaumasitu byl identifikován aragonit a brushit, při pH 12 byl v malé míře přítomen také kalcit. Ve směsném roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{Na}(\text{OH})$, kde byl vzorek vystaven vysokým hodnotám pH 12,45 a pH 13, byl v prostředí s pH = 13 ve vzorku thaumasit, u pH = 12,45 byl přítomen i kalcit.

Z celé studie vyplývá, že thaumasit při hodnotě pH < 11 reaguje s přítomnými ionty v roztocích, naopak ve vysoce zásaditém prostředí pH = 13 je thaumasit zcela stabilní.

4. Syntetická příprava thaumasitu

Existuje mnoho metod, kterými lze připravit thaumasit. Jedná se např. o způsob přípravy z Ca(OH)_2 , vápence, amorfního SiO_2 a sádrovce. Dalším způsobem je příprava ze slínekových minerálů C_3S a C_2S . Strublova metoda, která je dále uplatňována, je založena na smísení dvou různých roztoků sacharózy. Všechny tyto metody vedou v konečném stádiu k samotné tvorbě produktu s určitým zastoupením thaumasitu. Syntéza thaumasitu je však ve všech případech experimentů dlouhodobý proces.

Jak už bylo zmíněno dříve, faktory ovlivňující jeho stabilitu a problematika samotné tvorby není zcela jednoznačná. I přes to všechno je pro výzkum thaumasitu příprava syntetickou cestou velice vhodná. Další část práce se zabývá právě třemi způsoby syntetické přípravy thaumasitu. Celá tato kapitola je stěžejní pro experimentální část.

4.1. Příprava thaumasitu sacharátovou metodou

Tento způsob přípravy thaumasitu byl už několikrát odzkoušen, avšak ne vždy byly výsledky srovnatelné s očekávaným. Mluvíme-li tedy o vzniku konečného produktu, thaumasitu.

Metoda spočívá ve smísení dvou různých roztoků sacharózy, kde jeden z roztoků obsahuje podíl vápenatých kationtů a druhý pak anionty SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} a CO_3^{2-} . Ionty Ca^{2+} jsou rozpustnější v přítomnosti sacharózy, lépe reagují a tvorba thaumasitu tak nastane za kratší dobu. Zdrojem vápenatých iontů je zde oxid vápenatý CaO . Směs vnázející do reakce anionty obsahuje síran sodný Na_2SO_4 , křemičitan sodný Na_2SiO_3 a uhličitan sodný Na_2CO_3 . Sodný kationt je ze směsi jednoduše odstranitelný, a nevznikají tak žádné nežádoucí vedlejší produkty. Je důležité klást důraz na čistotu vstupních chemikálií. Připravené roztoky se dále udržují při nízké teplotě, a to $5\text{ }^\circ\text{C}$, poté dojde ke smíchání. [31]

Během přípravy dochází k tomu, že při přípravě CaO s prvním cukerným roztokem v prvních třech dnech vzniká sraženina.

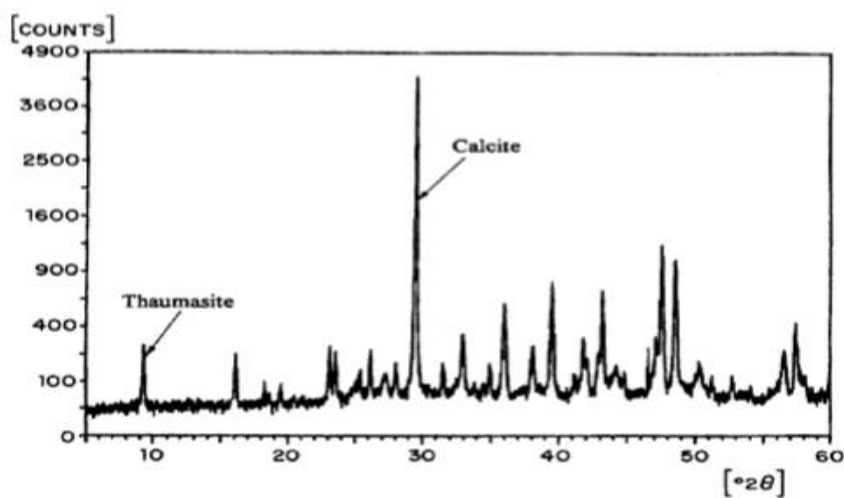
Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo zjištěno, že zde vzniká i kalcit a následně pravděpodobně produkty reakce mezi sacharózou a vápníkem, tedy polysacharidy. [35] Další fáze přípravy je doprovázena transformací Si^{4+} na Si^{6+} , který je nutný pro tvorbu thaumasitu. Zde se jedná o mezikrok smíchání s druhým roztokem, obsahujícím sodné soli, které podporují sloučeniny sacharózy, vápníku a napomáhají tak zmíněné transformaci. [36]

U vzorků, které byly připraveny ve stechiometrickém poměru dle rovnice 8, byl po čtyřech měsících identifikován minerál thaumasit.



Po době jednoho roku, se jeho obsah začal blížit až k 30 %. V malé míře byl ve vzorcích zastoupen také kalcit a kalcium hydrosilikáty. Čistější produkt byl získán až po upravení počáteční receptury, která obsahovala méně uhličitanu a křemičitanu sodného, než dle zadaného stechiometrického poměru. [31]

Dle Aguilera a kol. [31] byl za účelem zvýšení obsahu thaumasitu ve vzorku upraven poměr dávkování jednotlivých složek. Navrhli zvýšení obsahu síranových iontů na úkor obsahu uhličitych a křemičitych iontů. Po této úpravě došlo k tvorbě thaumasitu mnohem rychleji, zároveň byl snížen obsah nečistot na minimum. Již po 6 měsících byl obsah thaumasitu přes 60 %, po uplynutí 15 měsíců byl vzorek charakterizován jako čistý thaumasit.



Obr. 8: Rentgenogram vzorku po 6 měsících [31]

Výzkum, který sledoval Martinez – Ramirez a kol., byl založen na studii vlivu koncentrace cukerného roztoku a teploty. Jednalo se o roztoky o třech různých koncentracích cukerného roztoku, a to 5 %, 10 % a 20 %. Roztoky byly uchovány při teplotách 5 °C až 25 °C. Přítomnost thaumasitu byla prokázána u všech vzorků. Ze studie vyplývá, že při dané koncentraci sacharózy došlo k tvorbě thaumasitu vždy ve větší míře za nižších teplot. S rostoucí koncentrací se však rozdíl v množství snižoval. Při nejvyšší teplotě 25 °C a nejvyšší koncentraci 20 % docházelo k nejrychlejší tvorbě thaumasitu. Při konečném vyhodnocení bylo v tomto prostředí obsaženo nejvíce thaumasitu. [35]

Další metoda, která byla využita při syntéze thaumasitu, se nazývá Struble. Zde byla použita destilovaná voda a voda nasycená CO₂. Byl zde pozorován očekávaný vznik CO₃²⁻, který má pozitivní vliv na tvorbu thaumasitu. V tomto případě byl použit 10% cukerný roztok. Vzorky byly uloženy při teplotě 2 °C. Experiment přinesl dva poznatky. První z nich byl ten, že při použití destilované vody nedošlo k tvorbě thaumasitu. Vysvětlení je takové, že veškeré uhličitanové ionty, které jsou potřeba na tvorbu thaumasitu, se spotřebovaly při tvorbě kalcitu. Druhý poznatek ukázal, že při použití vody nasycené CO₂ byl thaumasit pozorován již po 1 měsíci. [37]

Na základě tohoto experimentu byl sledován také vliv hlinitanu sodného, při přípravě tuhých roztoku ettringitu a thaumasitu, který byl navíc přidán k druhému cukernému roztoku. Změnou poměrů mezi hlinitanem a křemičitanem sodným, bylo dosaženo i různých poměrů v tuhém roztoku mezi ettringitem a thaumasitem. Finální vzorky ovšem nebyly opět v zcela čisté podobě, obsahovaly navíc další příměsi kalcitu a amorfní fáze. [5]

4.2. Příprava thaumasitu hydratací slínekových minerálů v roztoku MgSO₄

Tato metoda se opírá o poznatky, že thaumasit vzniká v cementovém materiálu za přítomnosti dostatečné koncentrace síranů, uhličitanů a vlhkosti. Jedná se o způsob přípravy thaumasitu dle Purnella [38], kde lze sledovat vliv morfologie slínekových minerálů na jeho tvorbu. Konkrétně se jednalo o dva typy vzorků. Vzorek 1 byl složen z monoklinického alitu a belitu, vzorek 2 byl pouze triklinický alit.

Rozdíl mezi použitými formami alitu je takový, že do surovinové moučky pro přípravu monoklinického alitu je navíc přidána složka MgO a Al₂O₃. Tyto dvě složky zde plní funkci stabilizátoru.

Pro přípravu alitu bylo smíšeno 3 molů CaO a 1 molu SiO₂ a následně zhomogenizováno. Belit byl v β modifikaci, která je obsažena v cementářském slínku. Surovinová moučka se nasypala do platinových kelímků bez jakéhokoliv hutnění. Poté následoval výpal. Jak triklinický, tak monoklinický alit, byl vypalován stejným pecním režimem. První fáze výpalu spočívá v nárůstu teploty na hodnotu 1000 °C, následuje izotermická výdrž po dobu 1 hodiny. Ve druhé fázi vzrůstá teplota až na 1600 °C, následuje opět izotermická výdrž, v tomto případě dvouhodinová. Po skončení cyklu byl vzorek vyjmut z pece a následovala fáze chlazení. Jelikož byl požadován vzorek o vyšší čistotě, po zchlazení se opět nasypal do kelímku, zhutnil se a pokračovalo se ve výpalu na teplotu 1600 °C s izotermickou výdrží 2 hodiny. [38, 39]

První směs dle Purnella byla smíchána v poměru 1 : 1, poměr CaO : SiO₂ se pohyboval kolem hodnoty 2,55. Zde se jednalo o směs monoklinického alitu a belitu. Druhá směs byla ve formě čistého triklinického alitu. Ke vzorkům byl přidán uhličitán vápenatý a také Al₂O₃, v zastoupení 0 %, 1% a 2 %. Všechny složky byly zhomogenizovány a smíchány s vodou, následovalo tuhnutí. Výsledné vzorky byly uloženy do 60 ml roztoku MgSO₄ o koncentraci 0,42 % SO₄²⁻ po dobu 100 dní při teplotě 5 °C. Bylo prokázáno, že ve vzorku 1, přesněji v případě nulového obsahu Al₂O₃, byl přítomen thaumasit ve zcela čisté podobě. V případě, kdy vzorek obsahoval malé množství oxidu hlinitého, byl vedle thaumasitu zastoupen i ettringit. Ve všech vzorcích byl přítomen kalcit. U druhého vzorku byl identifikován pouze sádrovec, v přítomnosti Al₂O₃ ještě gibbsit. V případě triklinické modifikace alitu nedošlo k tvorbě thaumasitu. [38]

4.3. Příprava syntézy thaumasitu hydratací ternesitových slínek

Touto metodou potenciální syntézy thaumasitu se zabýval ústav THD, zde byla také vyvinuta. Výzkum je založen na hydrataci předem vypálené surovinové moučky (teplota výpalu 1150 °C až 1200 °C) na bázi systému CaO-CaSO₄-SiO₂. V takto připravených surovinových moučkách byl identifikován minerál ternesit. [40, 41]

Předchozí studie uvádí, že tato metoda byla vyzkoušena několika různými způsoby. První z nich se zabýval výpalem směsi CaCO_3 , SiO_2 a $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ v různých směšovacích poměrech a za různých vypalovacích režimů až do nerovnovážného stavu. Ve výsledném slínku byl identifikován minerál ternesit, který by mohl být hledanou alternativou yellimitu, přičemž jeho hydratací v uhličitě vodě by mohlo dojít ke vzniku hledaného thaumasitu. [42] Další ze způsobů se zabýval výpalem surovinové směsi složené pouze z CaCO_3 a SiO_2 , taktéž do nerovnovážného stavu. Po hydrataci bylo možné sledovat vznik thaumasitu, avšak stále i za přítomnosti alkalických síranů anebo zředěné kyseliny sírové. Poslední způsob byl proveden přímo, a to hydrotermální syntézou trojsložkové směsi. V tomto případě se jednalo o stav rovnovážný za zvýšeného tlaku a mírně zvýšené teploty v prostředí CO_2 . Po vyhodnocení bylo prokázáno, že thaumasit vzniká při uložení v prostředí nasycené kyseliny uhličitě, kromě prostředí v případě zvýšené teploty. Dále také za nízké nebo zvýšené teploty ve vodném prostředí díky hydrataci ternesitových slíneků. Důležitou roli zde hraje rozklad ternesitu, přičemž v prostředí kyseliny uhličitě je rozklad urychlen. Experiment ukazuje, že tvorba thaumasitu je pravděpodobnější tam, kde dochází k pomalejšímu rozkladu ternesitu. [42]

Syntetická příprava thaumasitu (výpalem ternesitu) byla také výzkumem na ÚTHD FAST VUT Brno. Studie probíhala na vzorcích ternesitového slínku, uložených v prostředí vody a nasycené kyseliny uhličitě. Surovinová směs pro výpal ternesitových slíneků se skládala z vápence, mikrosiliky a sádrovce. Dávkování 1 mol CaO , 2 mol SiO_2 a 1 mol SO_3 ($5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{SO}_3$). Směs byla vypálena v laboratorní peci za teploty 1150°C . Před výpalem byly suroviny vysušené a promíchané s izopropylalkoholem ve formě suspenze. Po vyjmutí z pece byl slínek ochlazen vzduchem, poté byl podrcen v planetovém mlýnku. U vzorků byl pozorován průběh hydratace, a to v závislosti na teplotě prostředí, kdy část byla uložena při teplotě 5°C a část při teplotě 40°C . Jako hydratační prostředí byla zvolena kyselina uhličitá, a to v souvislosti s předpokladem vzniku thaumasitu se zabudovanou karbonátovou jednotkou v jeho struktuře. Vzorky sycené kyselinou byly uloženy v tlakových lahvích. Sycení vodou probíhalo tak, že vzorky byly před hydratací ponořeny do nádoby o objemu 1 l, poté exponovány do výše uvedených prostředí. Hydratační proces byl sledován po dobu 90 dnů.

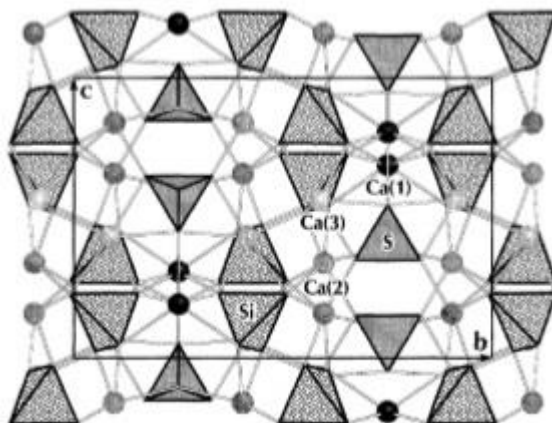
Poté následovalo vyhodnocení mineralogického složení v průběhu hydratačního procesu, bylo využito rentgenové strukturní analýzy XRD a diferenciální teplotní analýzy DTA. Pomocí rastrovací mikroskopie byla sledována morfologie vzorků. [40]

Na průběh hydratačního procesu má jednoznačný vliv expoziční prostředí. V prostředí kyseliny uhličité za zvýšené teploty proběhl rychlý rozklad ternesitu. Rozklad zapříčinil vznik sádrovce a tří modifikací uhličitanu vápenatého, a to kalcitu, aragonitu a vateritu. Ve vodném prostředí byl sádrovec a kalcit pozorován ve velmi malém množství. Další výše zmíněné modifikace nebyly v tomto případě vůbec přítomny. Hledaný thaumasit byl identifikován již po 14 dnech a to u vzorků uložených ve vodním prostředí při teplotě 5 °C. Naopak u vzorků uložených ve vodním prostředí při teplotě 40 °C byly difrakční linie thaumasitu velice okrajové. Bylo zde potvrzeno, že ideální teplota pro tvorbu thaumasitu je považováno rozmezí od 0 °C do 5 °C. Ve vodném prostředí vznikl thaumasit z důvodu pomalého rozkladu ternesitu, díky němuž byla struktura thaumasitu upevněna.

Analýza ukazuje, že k reakci ternesitu může dojít dokonce ve velmi krátké době, při ideálních podmínkách už po jednom dni hydratace. Devadesátý den, tedy poslední den sledování hydratačního procesu, byl ternesit již zcela rozložen. [40]

4.3.1. Ternesit

Ternesit krystalizuje v ortorombické soustavě, lze jej charakterizovat vzorcem $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$. Je bezbarvý, světle modrý se skelným leskem. Syntetický má zelené zbarvení. Tvrdost dle Mohse 4,5 – 5. Jeho hustota je $2,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Krystalky mají délku až 0,2 mm a průměr 0,05 mm, jsou radiálně uspořádány. Krystalickou strukturu tvoří izolované SiO_4 a SO_4 tetraedry spojené vápenatými ionty, které jsou koordinované šesti nebo sedmi atomy kyslíku. [25] Strukturu minerálu je možné vidět na obr. 9.



Obr. 9: *Struktura - minerál ternesit [43]*

Přírodní ternesit byl objeven panem Ternesem u Ettringer Bullerberg v Německu, na stejném místě jako ettringit.

Jeho syntetická podoba byla objevena v cementářských rotačních pecích jako hlavní složka zelených síranových prstenců (pecních nálepků). Můžeme ho také nalézt i v portlandském cementu jako doprovodnou složku u sádrovcových nečistot nebo mineralizátorů.[25] Ve větším množství je však obsažen v CSA cementech (Calcium-sulpho-aluminate), kde ovšem nepřispívá ke zvýšení pevnosti nebo trvanlivosti.



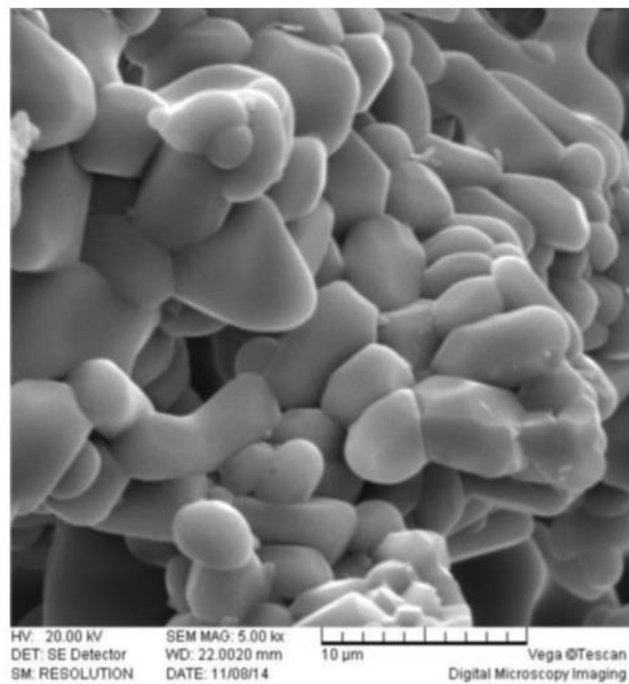
Obr. 10: *Minerál ternesit [46]*

Ternesit je podvojná sůl Ca_2SiO_4 a CaSO_4 , vznikající tedy z belitu a sádrovce za teploty $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Slučovací reakci charakterizuje rovnice 9.



Při této reakci dochází u belitu k tzv. polymorfní substituci, kde každý třetí silikátový tetraedrický anion je nahrazen síranovým tetraedrickým anionem. Pokud se budeme bavit o teplotním rozmezí při výpalu, dostáváme se do diskuze odlišných názorů a nejednoznačností. V literatuře [44] se uvádí teplotní rozmezí 900 °C až 1200 °C, v jiné [43] zase 1000 °C až 1150 °C.

Jednoznačné je ale to, že po dosažení teploty vyšší než 1250 °C se stává ternesit již nestabilním, dochází tak ke zpětnému rozkladu na belit a sádrovec, dle rovnice 10. [32, 45]



Obr. 11: Minerál ternesit na snímku z elektronového mikroskopu [49]

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cíl práce

Cílem diplomové práce je syntetická příprava thaumasitu na ÚTHD FAST VUT Brno navrženou a vyvíjenou metodou hydratace ternesitových slínek a její porovnání s dalšími metodami uváděnými v literatuře. Konkrétně jde o tzv. sacharátovou metodu dle Aguilera a dále o přípravu thaumasitu hydratací alitu, belitu a dalších složek v roztoku MgSO_4 dle Purnella.

1. Metodika

V rámci grantového zadání ÚTHD FAST VUT Brno je řešena problematika možné vzájemné transformace dvou nejdůležitějších AFt fází, tj. ettringitu a thaumasitu. Zatímco mechanismus tvorby a fyzikálně chemické vlastnosti ettringitu, zejména s ohledem na jeho sekundární vznik a působení v již zatvrdlém cementovém kameni, jsou již dlouho známy, mechanismus tvorby thaumasitu samostatně či jeho možnou transformací z ettringitu je stále ještě předmětem výzkumu. Pro analýzu a pochopení všech vzájemných souvislostí mezi těmito dvěma fázemi je nutné nejprve je dokázat vzájemně bezpečně odlišit, což vzhledem k podobnému chemickému složení, shodné krystalografii a téměř shodné morfologii není snadné. Z uvedeného důvodu se výše citovaný výzkum zabývá ve své jedné části syntetickou přípravou čistého ettringitu a syntetickou přípravou čistého thaumasitu.

Co se týče problematiky laboratorní přípravy thaumasitu, jsou v literatuře popisovány dvě možné metody. Jak výše uvedeno, jde o tzv. sacharátovou metodu dle Aguilera a metodu syntézy kalciumsilikátů a karbonátu vápenatého v roztoku MgSO_4 dle Purnella. V úvodní studii výzkumu byly obě popsané metody zkoušeny, ovšem ani při jedné z nich nebyla tvorba thaumasitu pozorována. Vedle nich byla v rámci výzkumu navržena metoda vycházející z analogie přípravy ettringitu hydratací yeelimitového slínku, jejímž principem je hydratace ternesitového slínku.

Aby se dosáhlo objektivního potvrzení výsledků z úvodní studie, byla problematika přípravy thaumasitu oběma v literatuře popsanými metodami a na ÚTHD navrženou metodou hydratace ternesitového slínku v rámci diplomové práce znovu prověřována.

První etapa prací se věnovala možnosti přípravy thaumasitu sacharátovou metodou. Za tím účelem byl při experimentální práci plně respektován laboratorní postup popsáný v literatuře, který je blíže rozveden v následující kapitole.

Ve druhé etapě byla ověřována metoda přípravy thaumasitu způsobem syntézy alitu, belitu, karbonátu vápenatého, event. oxidu hlinitého v prostředí roztoku síranu hořečnatého. I při této metodě byl plně respektován v literatuře popsáný postup.

Třetí etapa byla zaměřena na ověření v rámci výzkumného zadání ÚTHD navržené metody přípravy thaumasitu způsobem hydratace ternesitového slínku. Postup prací je rovněž popsán v následující kapitole.

2. Postup prací

2.1. Příprava thaumasitu sacharátovou metodou dle Aguilera

Receptury vzorků a další postup laboratorní přípravy byly převzaty z publikace [31]. Dle těchto receptur bylo připraveno pět vzorků, jejichž složení uvádí tab. 1.

Tab. 1: Receptury vzorků převzaté z literatury - sacharátová metoda

| Označení vzorku | Obsah jednotlivých složek [%] | | | |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | CaO | Na ₂ SiO ₃ | Na ₂ SO ₄ | Na ₂ CO ₃ |
| Vzorek č. 1 | 8,52 | 55,22 | 18,47 | 17,76 |
| Vzorek č. 2 | 31,24 | 36,85 | 12,27 | 19,64 |
| Vzorek č. 3 | 25,13 | 49,19 | 9,87 | 15,80 |
| Vzorek č. 4 | 26,31 | 37,22 | 16,54 | 19,92 |
| Vzorek č. 5 | 27,45 | 38,82 | 12,94 | 20,18 |

Úvodem byl připraven 10% roztok sacharózy smícháním 110,9 g sacharózy s 1000 ml vody. Připravený roztok byl rozdělen na poloviny. Do první poloviny roztoku sacharózy byla vsypána navážka CaO, do druhé poloviny byly vsypány zbylé tři složky. Obě části roztoku sacharózy se shora uvedenými složkami byly z důvodu rozpuštění příslušných soustav ponechány po dobu 24 hodin v prostředí teploty 5 - 7 °C. Poté byly obě části sacharózových roztoků smíchány a exponovány zpět do prostředí teploty 5 - 7 °C.

Z daného prostředí byly vzorky odebrány po 28 a po 56 dnech uložení ke stanovení fázového složení. Vzorky byly odebrány pipetou v množství 50 ml, poté byly podrobeny filtraci a nakonec zbaveny kapalně fáze jejich promytí v izopropanolu a vysušením do konstantní hmotnosti při teplotě 40 °C.

2.2. Příprava thaumasitu hydratací směsi C₃S, C₂S a dalších složek v roztoku MgSO₄ dle Purnella

Receptury vzorků a další postup laboratorní přípravy byly převzaty z publikace [38]. Dle těchto receptur byly připraveny tři vzorky, jejichž složení uvádí tab. 2.

Tab. 2: Receptury vzorků převzaté z literatury – metoda hydratace v roztoku MgSO₄

| Označení vzorku | Obsah jednotlivých složek [g] | | | |
|-----------------|-------------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|
| | C ₃ S | C ₂ S | CaCO ₃ | Al ₂ O ₃ |
| Vzorek A+0 | 25 | 25 | 50 | 0 |
| Vzorek A+1 | 24,875 | 24,875 | 49,750 | 0,500 |
| Vzorek A+2 | 24,750 | 24,750 | 49,500 | 1,000 |

Suroviny s jemností pod 0,060 mm byly nejprve zhomogenizovány a poté rozmíchány s vodou o vodním součiniteli cca $w = 0,5$. Vzorky byly dále zaformovány do plastových kelímků a v nich uloženy do prostředí nasycené vodní páry na dobu 28 dnů. Následně byl každý vzorek rozdružen v laboratorním planetovém mlýnku při otáčkách 350 ot/min po dobu 5 minut. Dále byl připraven roztok MgSO₄ o koncentraci 0,42 % SO₄²⁻ (986,7 g vody + 22,3 g MgSO₄ · 7H₂O), kterým byly zamíchány rozdružené vzorky vždy v poměru 1 g suchého vzorku plus 30 ml roztoku uvedené koncentrace. Vzniklé pasty byly exponovány v prostředí o teplotě 5 - 7 °C.

Z daného prostředí byly vzorky odebrány po 28 a po 56 dnech uložení ke stanovení fázového složení. Odebrané vzorky byly zbaveny kapalně fáze jejich promytím v izopropanolu a vysušením při teplotě 40 °C.

2.3. Příprava thaumasitu hydratací ternesitového slínku – metoda ÚTHD Brno

Skladba jednotlivých vzorků ternesitových slínků byla převzata z úvodní etapy výzkumu na ÚTHD, viz tab. 3. V tabulce uvedené dávkování jednotlivých surovin vychází z jejich obsahu účinné složky, který činil:

- vápenec - obsah CaCO_3 99 %,
- sádrovec - obsah $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 95,5 %
- mikrosilika - obsah SiO_2 99 %.

Po rozdužení a homogenizaci byly surovinové směsi vypáleny režimem teplota / izotermická výdrž: 1150 °C / 1 hodina.

Tab. 3: Skladba jednotlivých vzorků – metoda ÚTHD Brno

| Označení | Látkové množství [mol] | | | Dávka suroviny [%] | | |
|-----------|------------------------|------------------|-----------------|--------------------|-------------|----------|
| | CaO | SiO ₂ | SO ₃ | vápenec | mikrosilika | sádrovec |
| Vzorek A1 | 3 | 1 | 1 | 45,56 | 13,82 | 40,62 |
| Vzorek A2 | 5 | 1 | 1 | 62,61 | 9,49 | 27,90 |
| Vzorek A4 | 7 | 2 | 1 | 66,70 | 13,48 | 19,82 |
| Vzorek A5 | 6 | 2 | 1 | 62,53 | 15,17 | 22,30 |
| Vzorek A6 | 5 | 2 | 1 | 57,18 | 17,34 | 25,48 |

Vypálené slínky byly rozduženy na velikost částic pod 0,060 mm a poté podrobeny hydrataci v prostředí voda / teplota prostředí 5 °C, dále značeno voda/5 °C. Z hydratovaných slínků byly po době 28 a 56 dnů odebrány vzorky ke stanovení fázového složení RTG-difrakční analýzou, termickou analýzou a elektronovou rastrovací mikroskopií.

3. Použité suroviny a přístroje

3.1. Použité suroviny

Na přípravu surovinových směsí v průběhu laboratorních prací byly použity tyto suroviny:

- CaO - oxid vápenatý p. a., molekulová hmotnost $M_r = 56,08$ g/mol uvažovaná čistota 100 %
- Na₂SiO₃ - vodní sklo, uvažovaná čistota 37 %
- Na₂SO₄ - síran sodný bezvodý p. a., molekulová hmotnost $M_r = 142,04$ g/mol
- Na₂CO₃ - uhličitan sodný bezvodý, čistý, molekulová hmotnost $M_r = 105,99$ g/mol
- C₁₂H₂₂O₁₁ - sacharóza p. a., molekulová hmotnost $M_r = 342,30$ g/mol, chloridy 0,001 %, sírany 0,005 %, invertní cukr 0,1 %
- C₃S - alit, monoklinická modifikace
- C₂S - belit, β - C₂S
- CaCO₃ - srážený uhličitan vápenatý p. a., molekulová hmotnost $M_r = 100,09$ g/mol, uvažovaná čistota 100 %.
- Al₂O₃ - oxid hlinitý p. a., ve formě korundu α -Al₂O₃, uvažovaná čistota 100 %
- vápenec - obsah CaCO₃ 99 %
- sádrovec - obsah CaSO₄ · 2H₂O 95,5 %, výrobce Precheza a.s.
- mikrosilika - obsah SiO₂ 99 %, RW Fuller Silicium GmbH

3.2. Použité přístroje

Během experimentu byly použity tyto přístroje:

- Váhy KERN KB, váživost $600 \pm 0,01$ g
- Laboratorní sušárna BINDER ED APT line II s nuceným oběhem
- Planetový mlýn FRITSCH Pulverisette 6 s mlecími tělesy z oceli
- Laboratorní pec CLASIC 2018S CLARE 4.0
- Mlýnek McCrone Micronising Mill
- Vibrační mlýn FRITSCH

- Rastrovací elektronový mikroskop REM Tescan MIRA 3 XMU s prvkovou sondou EDX
- Multifunkční difraktometr XRD Panalytical Empyrean s katodou Cu-K α



Obr. 12: Planetový mlýn (vlevo) a nádoba s mlecími tělesy z oceli (vpravo)



Obr. 13: Mlýnek McCrone Micronising Mill

4. Vyhodnocení výsledků

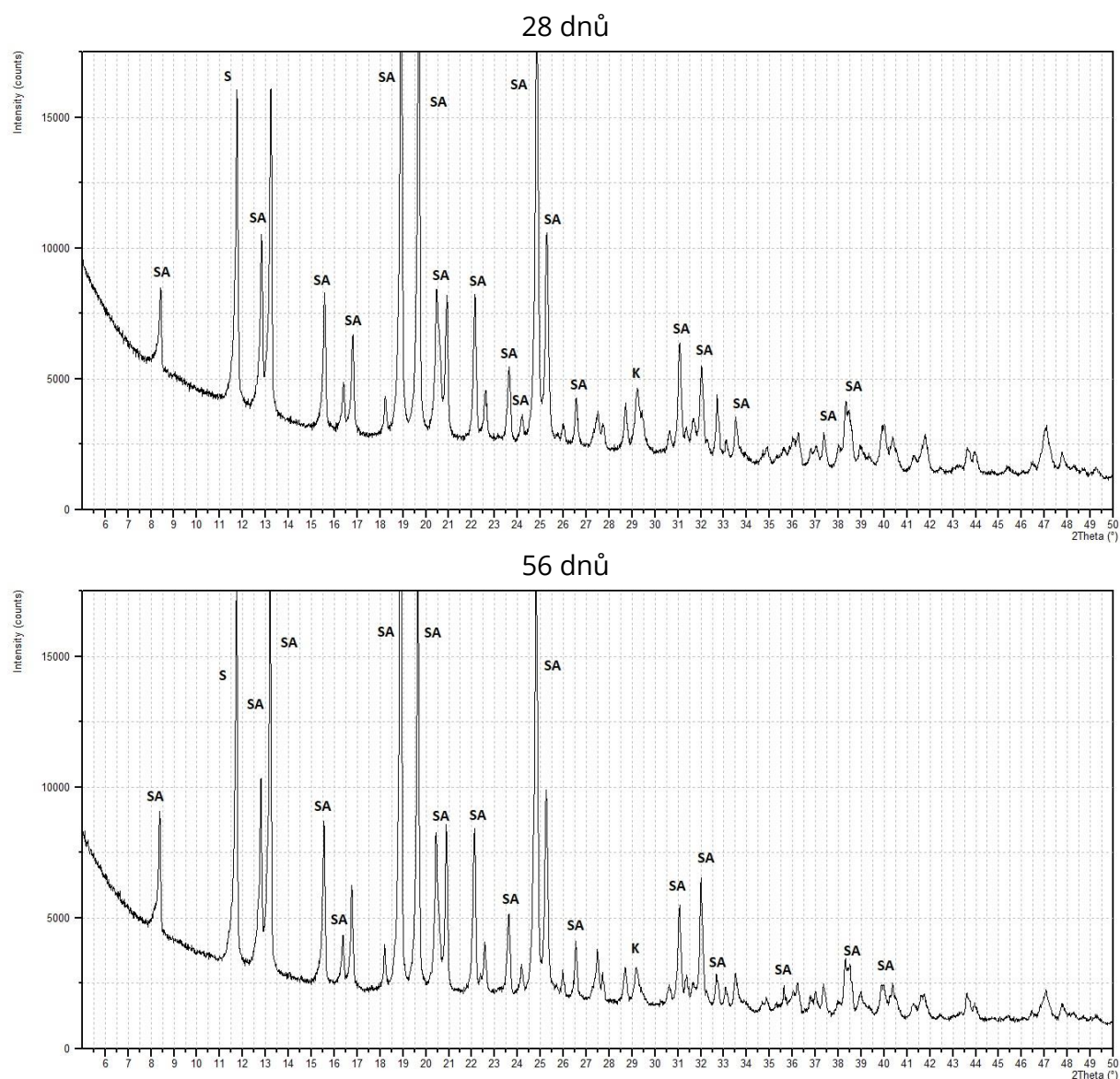
4.1. Příprava thaumasitu sacharátovou metodou dle Aguilera

4.1.1. RTG-difrakční analýza

V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

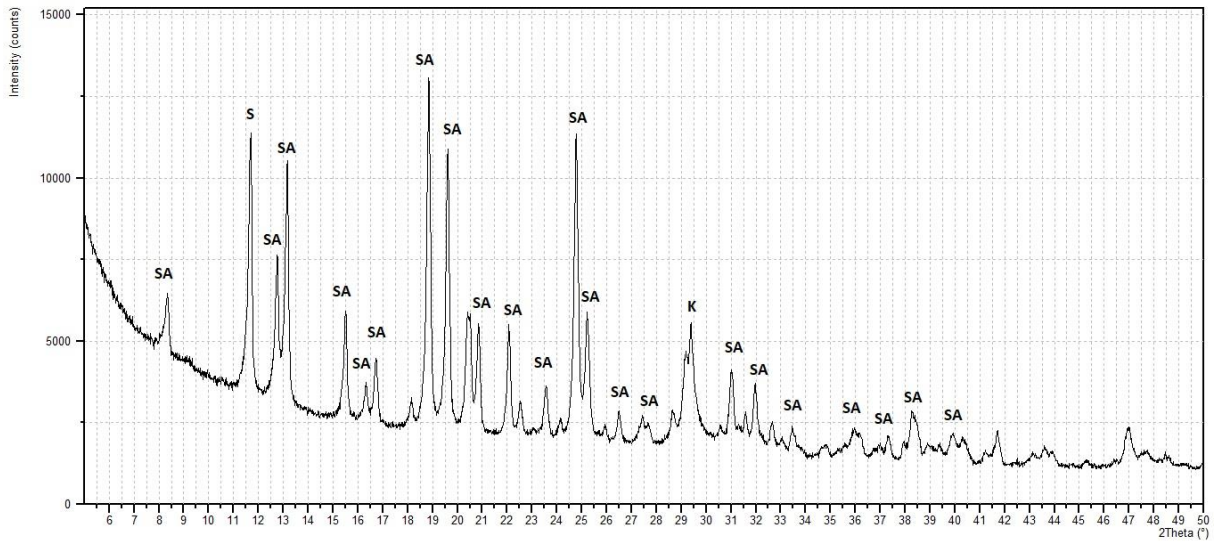
- sacharóza, $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($d_{hkl} = 10.64, 7.55, 6.96, 4.716, 4.52, 3.60, 3.52 \text{ \AA}$), značeno SA
- kalcit, $CaCO_3$ ($d_{hkl} = 3.863, 3.035, 2.493, 2.284 \text{ \AA}$), značeno K
- sádrovec, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($d_{hkl} = 7.56, 4.27, 3.059, 2.867 \text{ \AA}$), značeno S

Rentgenogramy vzorků jsou uvedeny na obr. 14 až 18.

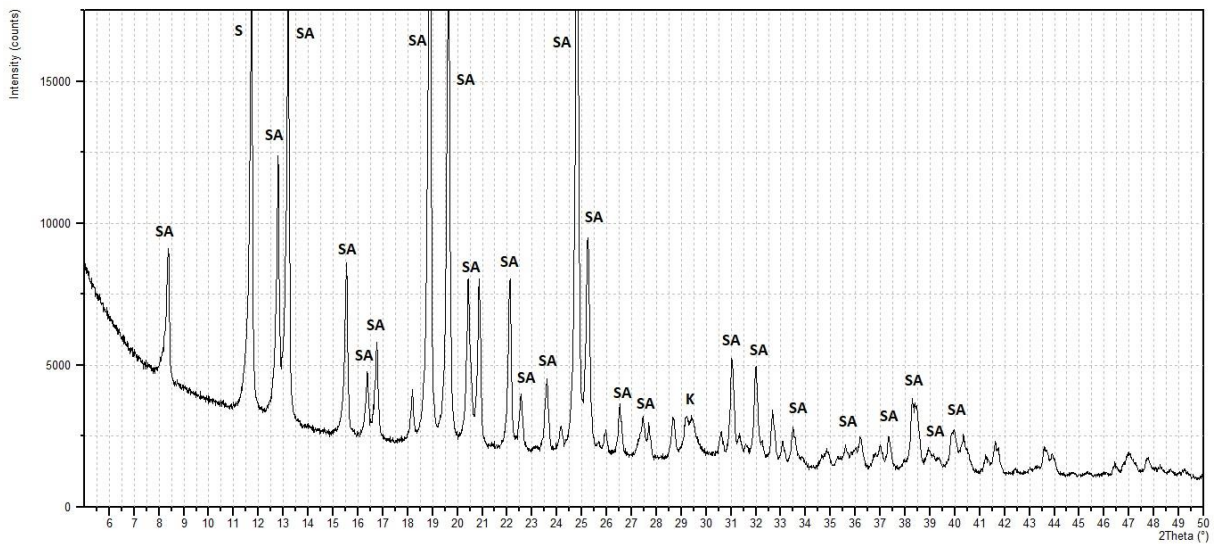


Obr. 14: Rentgenogramy vzorku č. 1 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

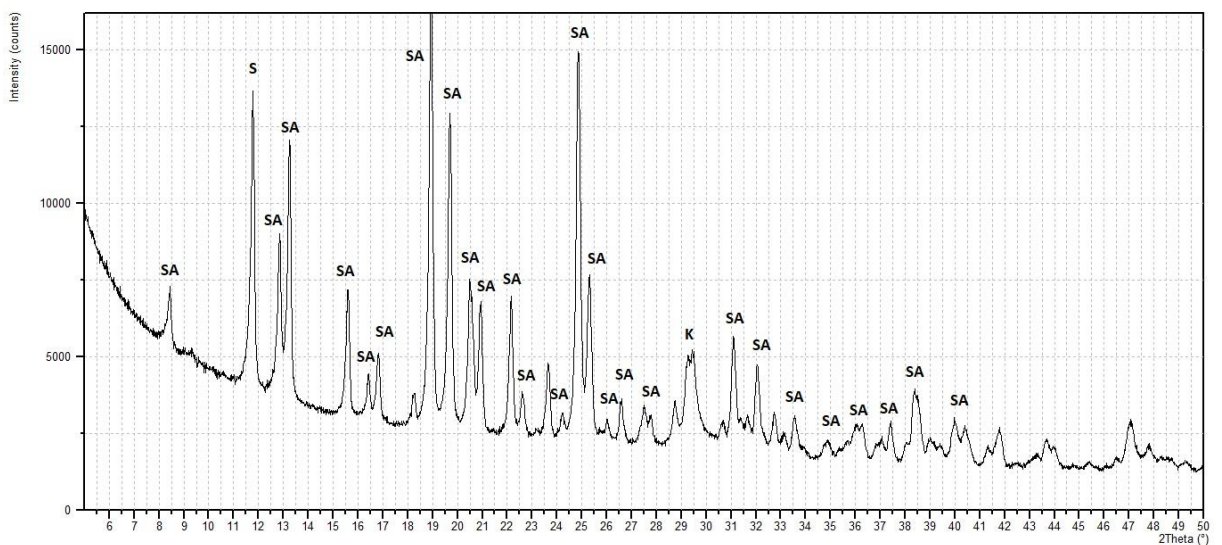


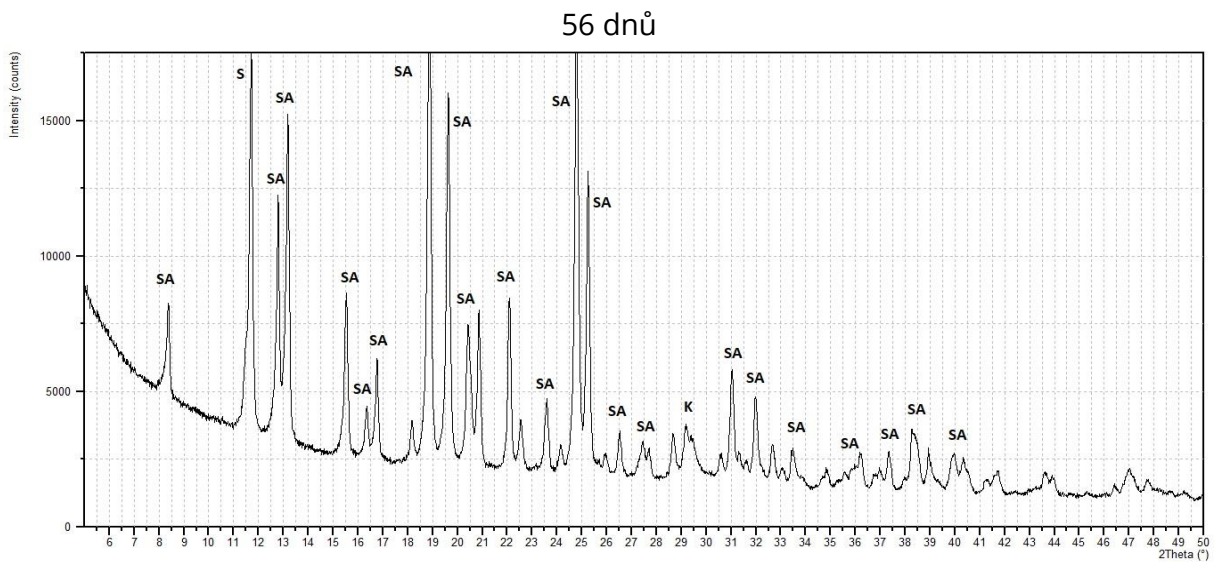
56 dnů



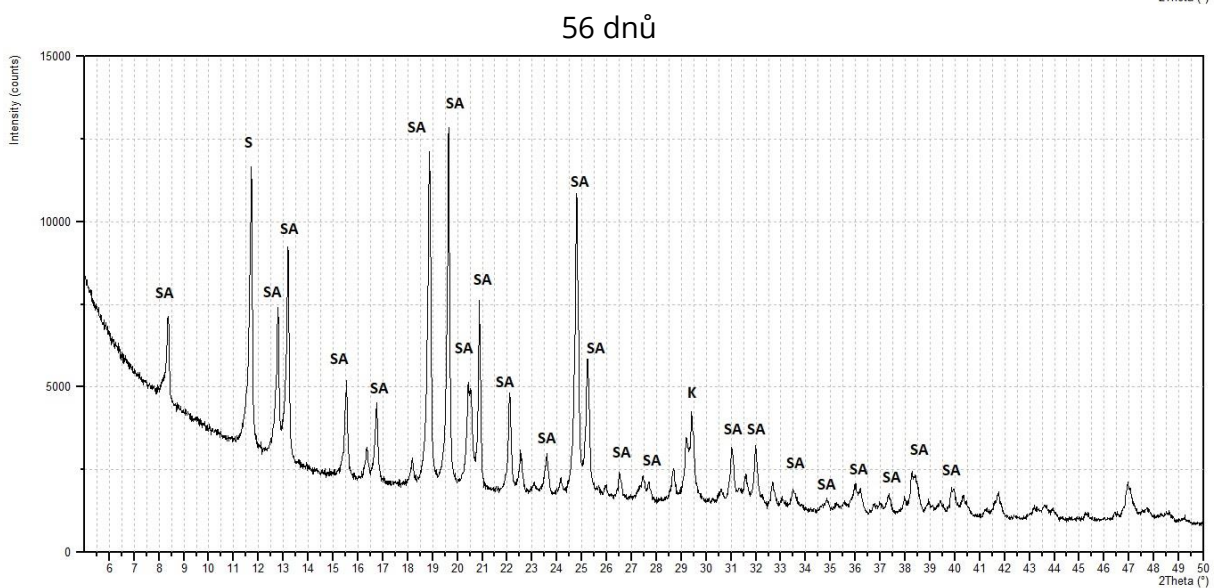
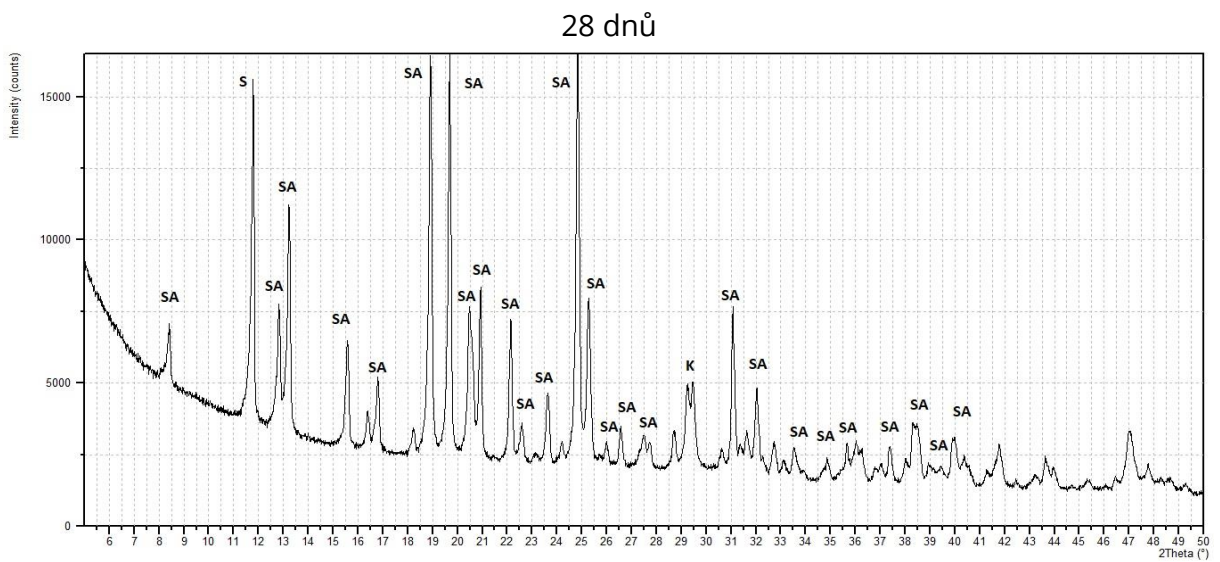
Obr. 15: Rentgenogramy vzorku č. 2 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

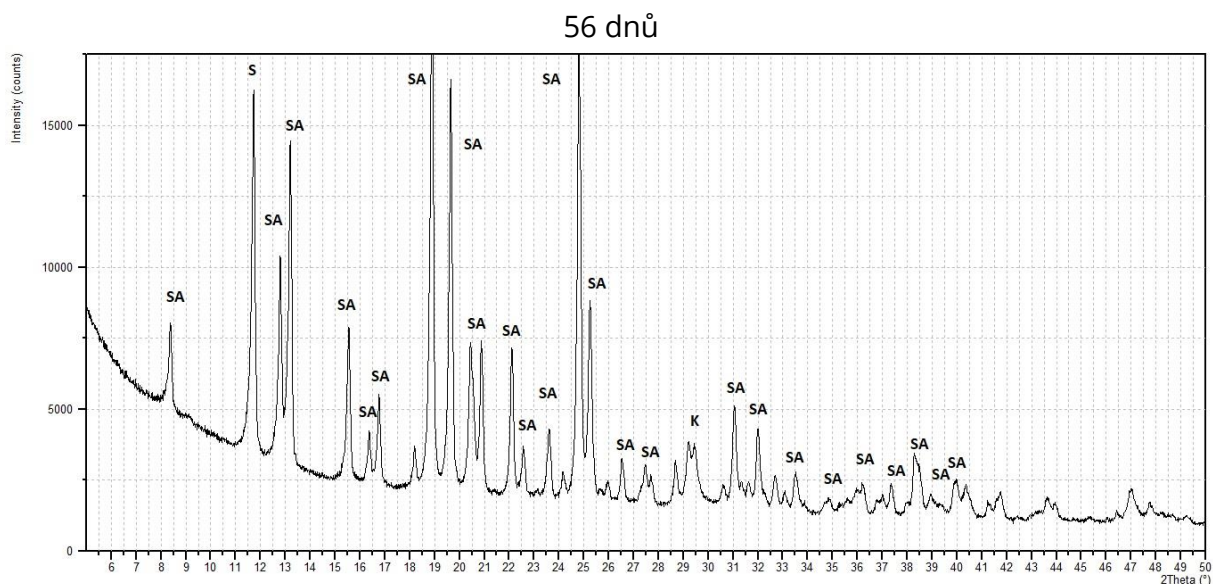
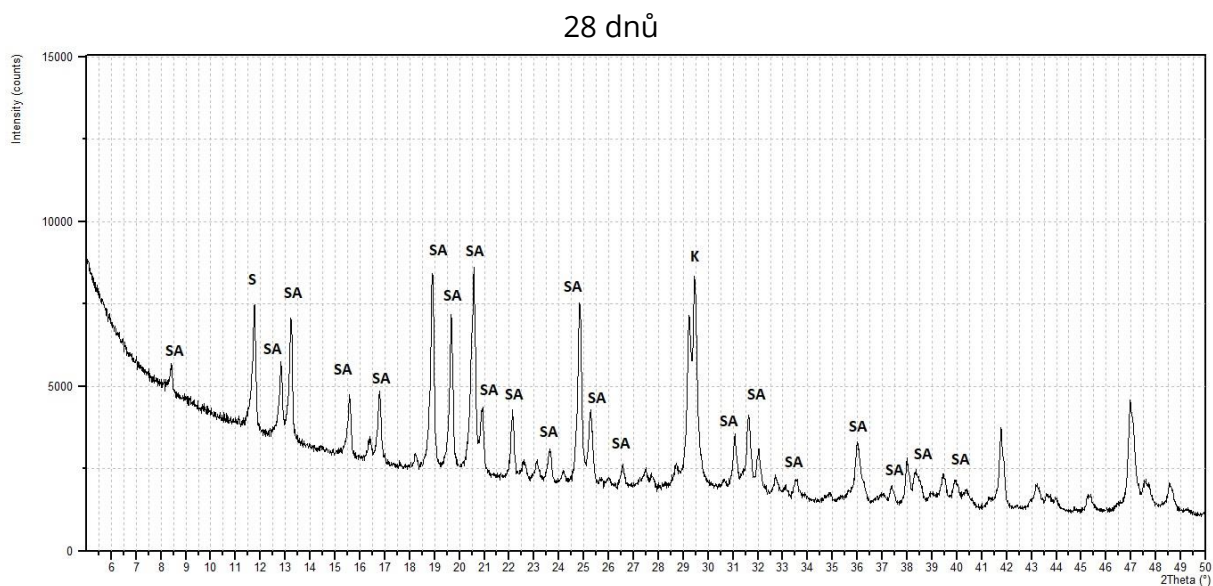




Obr. 16: Rentgenogramy vzorku č. 3 po době hydratace 28 a 56 dnů



Obr. 17: Rentgenogramy vzorku č. 4 po době hydratace 28 a 56 dnů

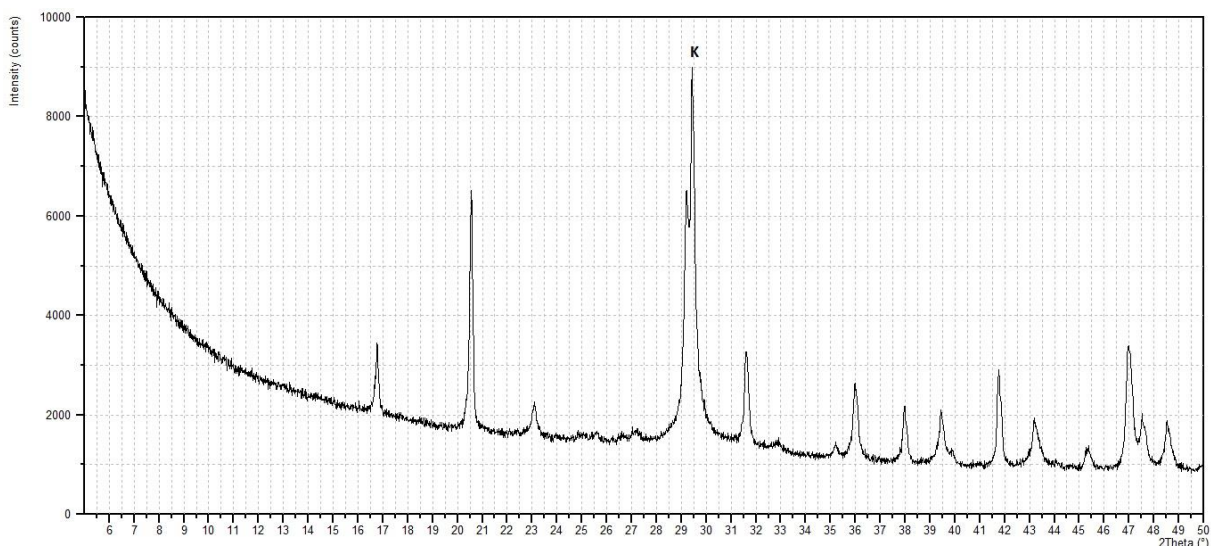


Obr. 18: Rentgenogramy vzorku č. 5 po době hydratace 28 a 56 dnů

Jak je výše uvedeno, všechny vzorky vykazovaly dominantní difrakční linie sacharózy, dále byl identifikován kalcit a sádrovec. Přítomnost těchto dvou minerálů signalizuje alespoň dílčí podvojnou záměnu vápenatého kationu za sodné ionty v síranu, uhličitanu a patrně i křemičitanu sodném. Thaumazit za těchto poměrů identifikován nebyl.

Jelikož přítomnost vysokého podílu sacharózy výrazně znesnadňovala identifikaci ostatních ve vzorcích obsažených minerálů, byl v závěru experimentálních prací učiněn pokus s jejím odstraněním.

Pro tento účel byl použit vzorek č. 5 v době hydratace 56 dnů, který byl před RTG-difrakční analýzou podroben vymytí sacharózy destilovanou vodou způsobem pětinasobné dekantace a následně vysušen do konstantní hmotnosti při teplotě 40 °C, viz rentgenogram na obr. 19.



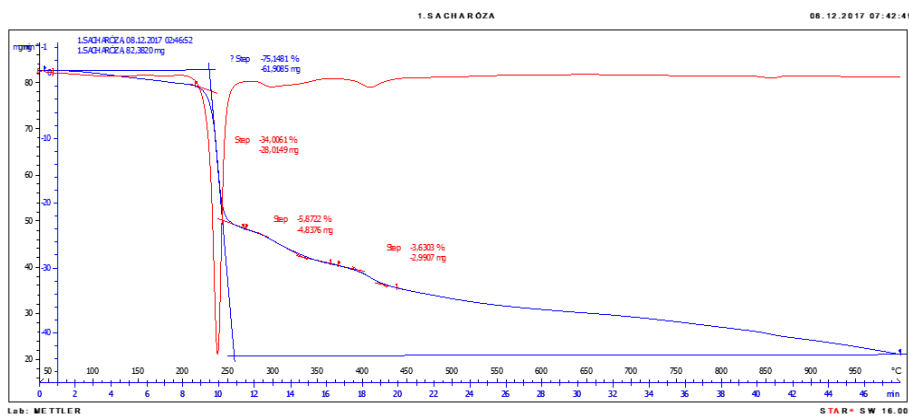
Obr. 19: Rentgenogram vzorku č. 5 po době hydratace 56 dnů a odstranění sacharózy

Jak z rentgenogramu plyne, ani v tomto případě nebyl thaumasit ve vzorku identifikován. Z krystalických fází vzorek vykázal pouze přítomnost kalcitu a uhličitanu vápenatého monohydrátu ($d_{hkl} = 4,32\text{Å}$).

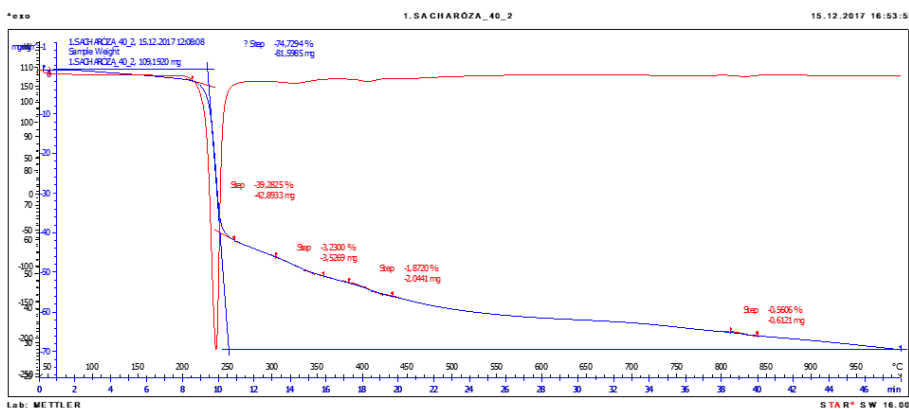
4.1.2. Termická analýza

V termogramech vzorků, viz obr. 20 až 24, byla na čáře diferenciálně termické (dále čára DT) zřejmá hluboká a ostrá endotermní prodleva s počátkem při cca 183 °C a maximem při 235 °C odpovídající tání, neboli karamelizaci sacharózy. Ačkoli je tento proces doprovázen hmotnostním úbytkem patrným na čáře termogravimetrické (dále čára TG), není kvantifikace sacharózy z důvodu nejednoznačnosti chemického složení vzniklého karamelu možná. Po tomto endotermním efektu následovala na čáře DT dlouhá indiferentní prodleva, na niž od cca 600 °C navázal počátek endotermního efektu, odpovídajícího rozkladu uhličitanu vápenatého s maximem při cca 890 °C. Ze ztráty žíháním, odpovídající této endotermě, byl vypočten obsah CaO, který odpovídá ve vzorku přítomnému uhličitanu vápenatému, viz tab. 4.

28 dnů

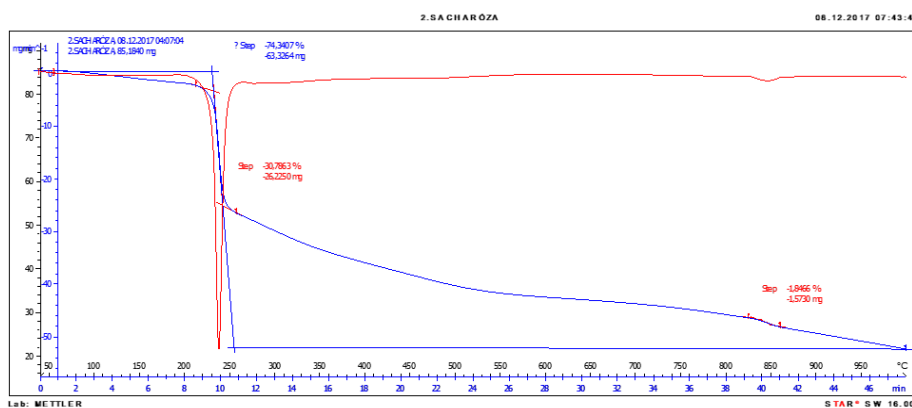


56 dnů

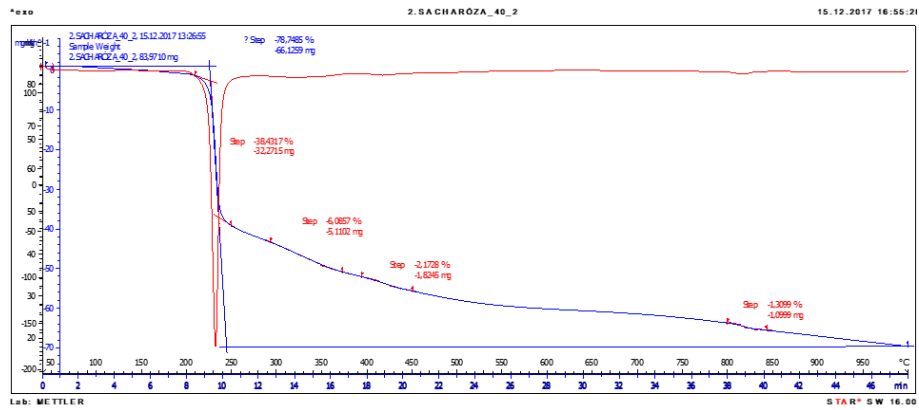


Obr. 20: Termogramy vzorku č. 1 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

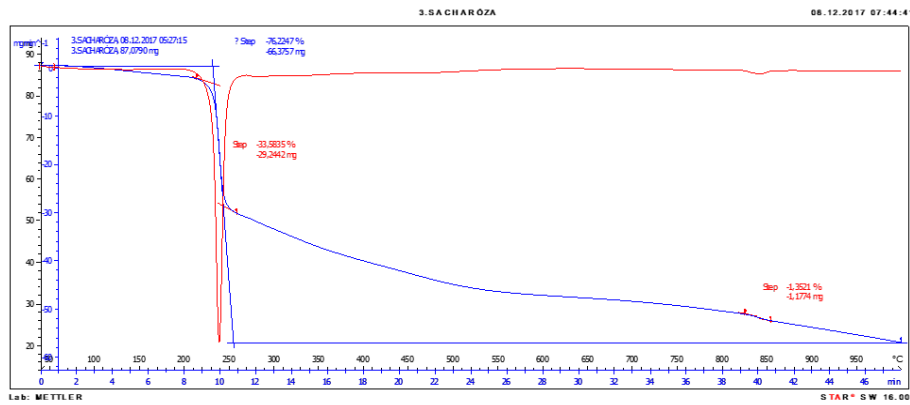


56 dnů

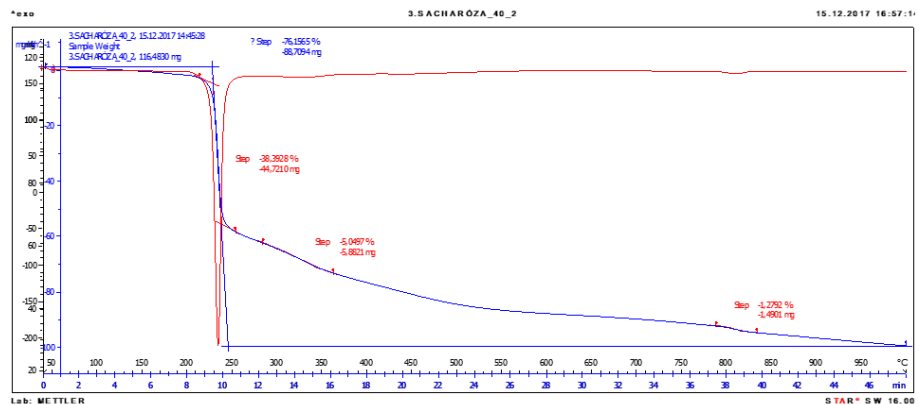


Obr. 21: Termogramy vzorku č. 2 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

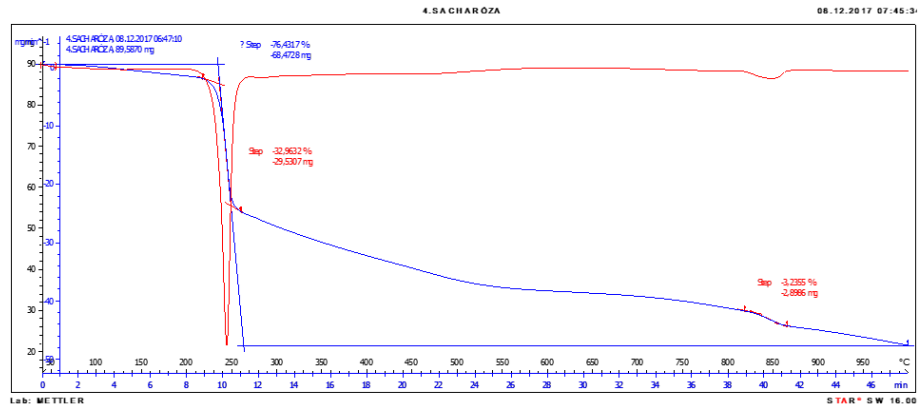


56 dnů

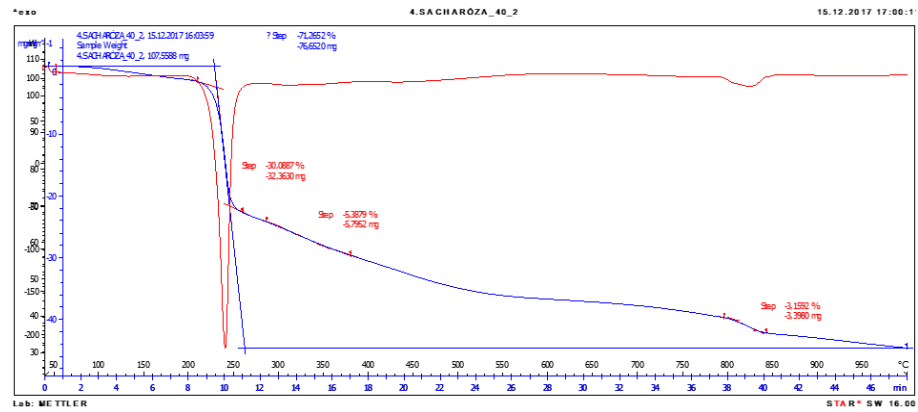


Obr. 22: Termogramy vzorku č. 3 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

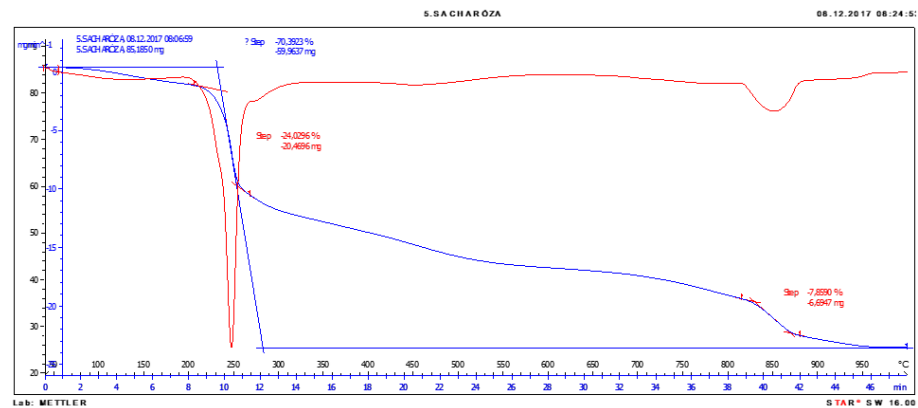


56 dnů



Obr. 23: Termogramy vzorku č. 4 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

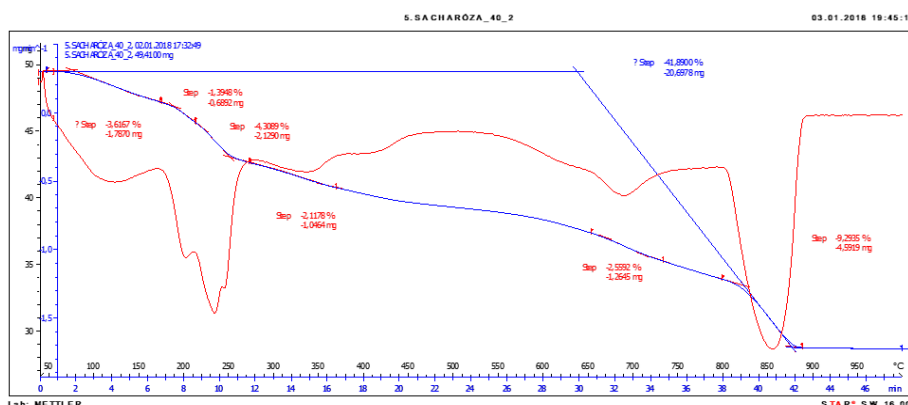


Obr. 24: Termogram vzorku č. 5 po době hydratace 28 dnů

Tab. 4: Obsah CaO v uhličitanu vápenatém

| Označení vzorku | Obsah CaO [%] | |
|-----------------|---------------|-------------|
| | 28 dnů | 56 dnů |
| Vzorek č. 1 | 1,84 | 0,71 |
| Vzorek č. 2 | 2,34 | 1,67 |
| Vzorek č. 3 | 1,72 | 1,63 |
| Vzorek č. 4 | 4,12 | 4,02 |
| Vzorek č. 5 | 10,00 | nestanoveno |

Při vyhodnocení termické analýzy byl jediným dominantním jevem proces tání sacharózy. Vedle něj byl identifikován pouze rozklad uhličitanu vápenatého, thaumasit, jehož endotermní prodleva vykazuje maximum při cca 140 °C, v žádném ze vzorků identifikován nebyl. Obsah CaO stanovený v uhličitanu vápenatém byl vždy výrazně nižší než množství CaO, které bylo vneseno do soustavy vzorku a navíc toto množství s dobou hydratace klesalo. Lze se proto domnívat, že původně vnesené CaO mohlo zaměnit sodné ionty v síranu a křemičitanu sodném, ovšem jejich přítomnost na čáře DT nebyla prokázána. Důvodem je možná i to, že dominantní endoterma tání sacharózy mohla tyto efekty zcela potlačit. Proto byl pro odstranění sacharózy v závěru prací vzorek č. 5, po době hydratace 56 dnů násobně dekatován destilovanou vodou, a takto připravený vzorek byl podroben vedle RTG-difrakční analýzy i termické analýze, viz termogram na obr. 25.



Obr. 25: Termogram dekatovaného vzorku č. 5 po době hydratace 56 dnů

Dekantace se projevila úplnou změnou záznamu jak z hlediska čáry DT, tak i TG. Na čáře DT byl po první difúzní endotermě ztráty vlhkosti patrný endoeffekt s maximy při 200 °C, 220 °C a 230 °C, z nichž však žádné neodpovídá rozkladu thaumasitu. Jde jednak o karamelizační reakci zbytků sacharózy, dehydrataci hydrouhličitanu vápenatého a o dehydrataci rentgenamorfních kalciumhydrosilikátových fází. Čára DT je uzavřena mělkou a následně hlubokou endotermou rozkladu hydrouhličitanu a uhličitanu vápenatého. O výrazných kvantitativních změnách po provedené dekantaci svědčí i to, že obsah CaO z uhličitanů vápenatých v tomto vzorku dosahuje hodnoty 15,1%.

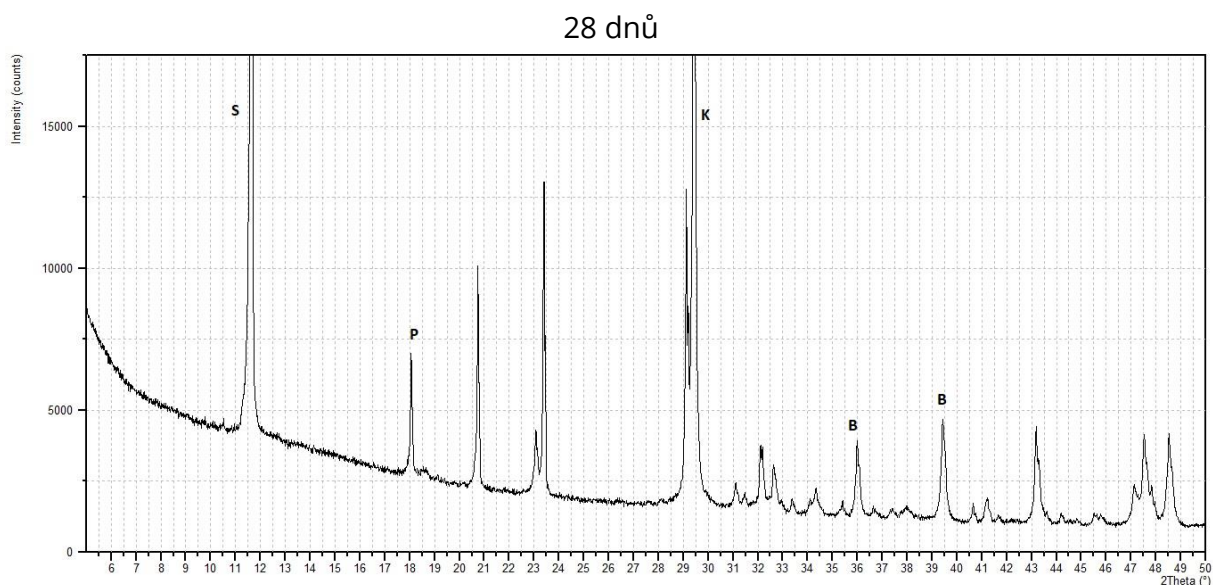
4.2. Příprava thaumasitu hydratací směsi C₃S, C₂S a dalších složek v roztoku MgSO₄ dle Purnella

4.2.1. RTG-difrakční analýza

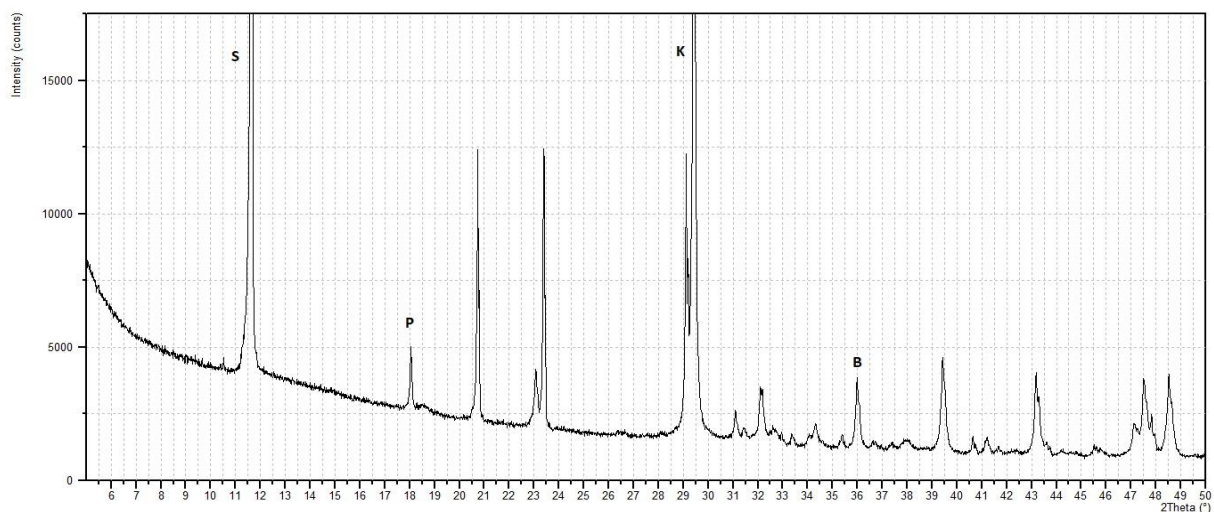
V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

- kalcit, CaCO₃ ($d_{hkl} = 3.863, 3.035, 2.493, 2.284 \text{ \AA}$), značeno K
- sádrovec, CaSO₄ · 2H₂O ($d_{hkl} = 7.56, 4.27, 3.059, 2.867 \text{ \AA}$), značeno S
- portlandit, Ca(OH)₂ ($d_{hkl} = 4.92, 3.108, 2.627 \text{ \AA}$), značeno P
- brucit, Mg(OH)₂ ($d_{hkl} = 4.77, 2.365, 1.794 \text{ \AA}$), značeno B
- magnezit, MgCO₃ ($d_{hkl} = 2.742, 2.102, 1.700 \text{ \AA}$), značeno M

Rentgenogramy vzorků jsou uvedeny na obr. 26 až 28.

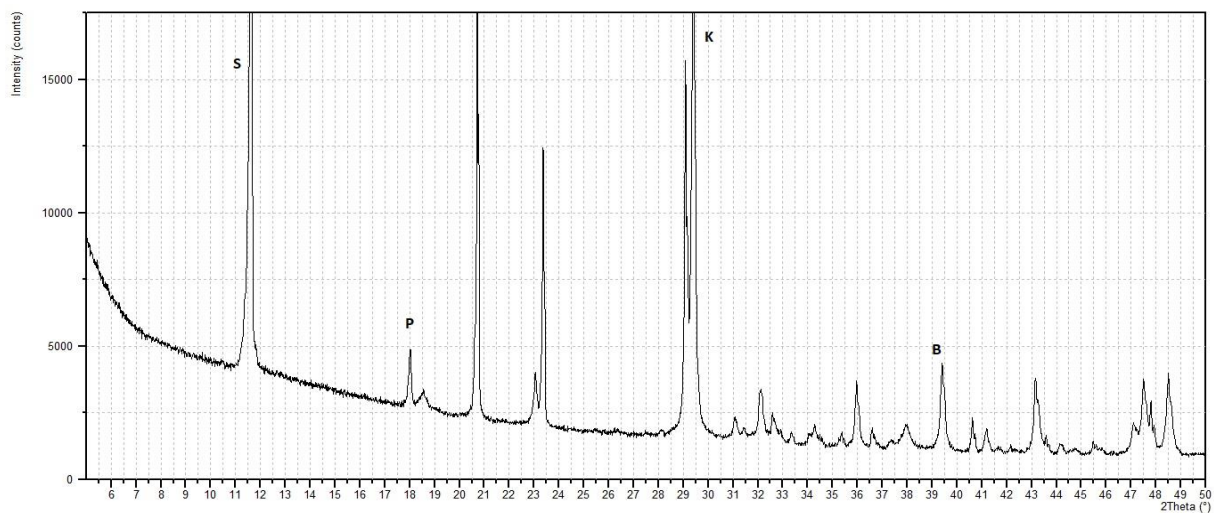


56 dnů

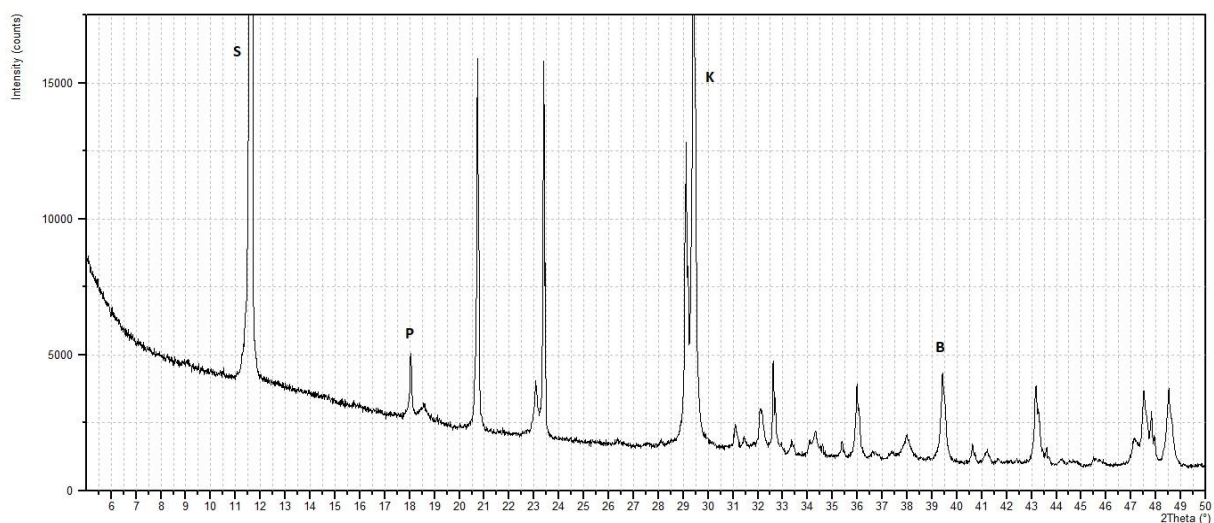


Obr. 26: Rentgenogramy vzorku A+0 po době hydratace 28 a 56 dnů

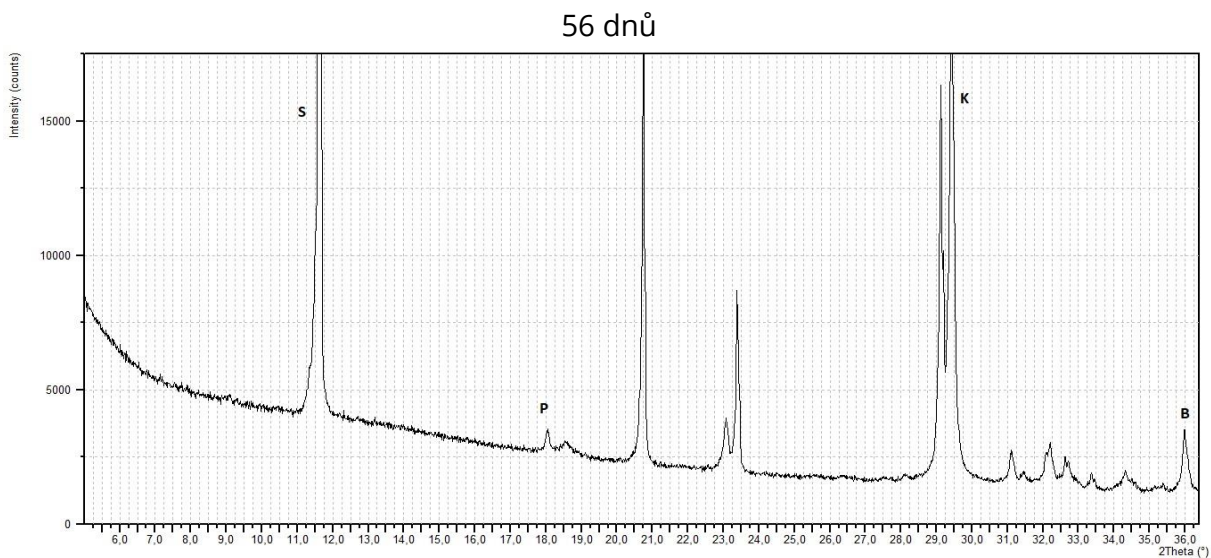
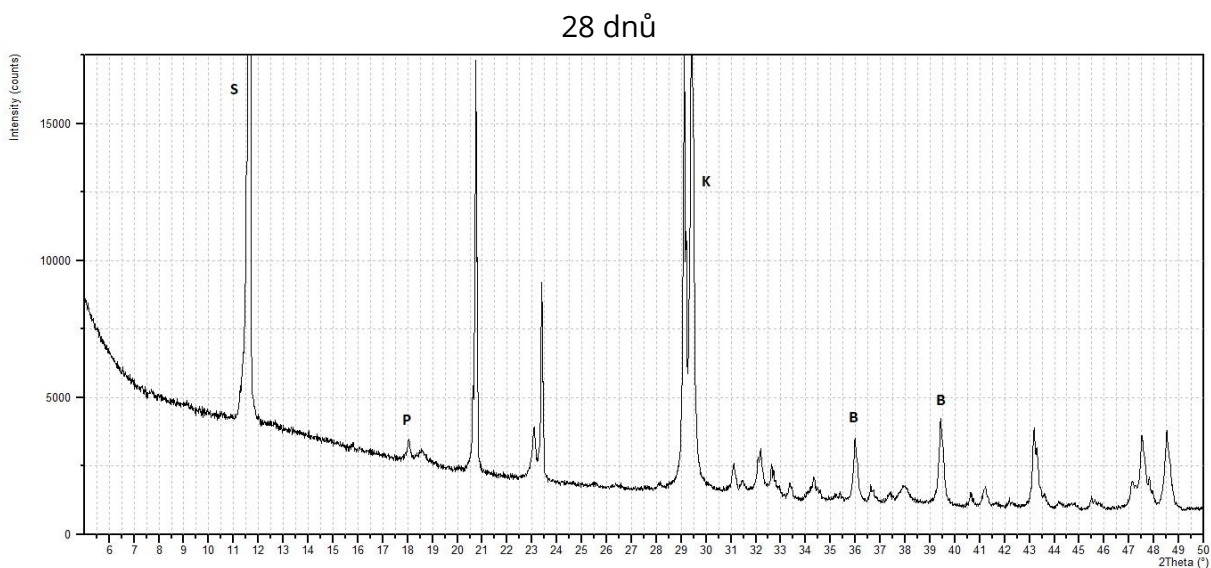
28 dnů



56 dnů



Obr. 27: Rentgenogramy vzorku A+1 po době hydratace 28 a 56 dnů



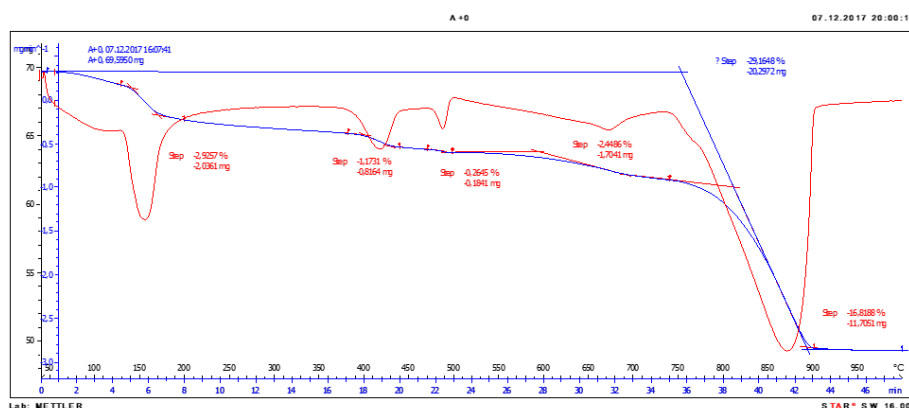
Obr. 28: Rentgenogramy vzorku A+2 po době hydratace 28 a 56 dnů

V rentgenogramech vzorků byl vedle kalcitu identifikován vysoký podíl sádrovce, nepatrné množství portlanditu, magnezitu a velice nízké množství brucitu. Sádrovec vzniknul reakcí mezi hydroxidem vápenatým a síranem hořečnatým, přičemž hydroxid vápenatý byl vedlejším produktem hydratace alitu a belitu. Tímto procesem uvolněné hořečnaté kationy reagovaly s vodou za vzniku hydroxidu hořečnatého, který záhy zkarbonatoval na uhličitan hořečnatý, magnezit. V surovinové bázi přítomný Al_2O_3 měl patrně působit jako krystalizační zárodky pro tvorbu thaumasitu, ten však nebyl v žádném vzorku identifikován. Bylo však pozorováno, že s obsahem Al_2O_3 ve vzorcích se snižoval obsah portlanditu, tudíž přítomnost oxidu hlinitého zřejmě podporovala vazbu vápenatých iontů do nových hydratačních produktů.

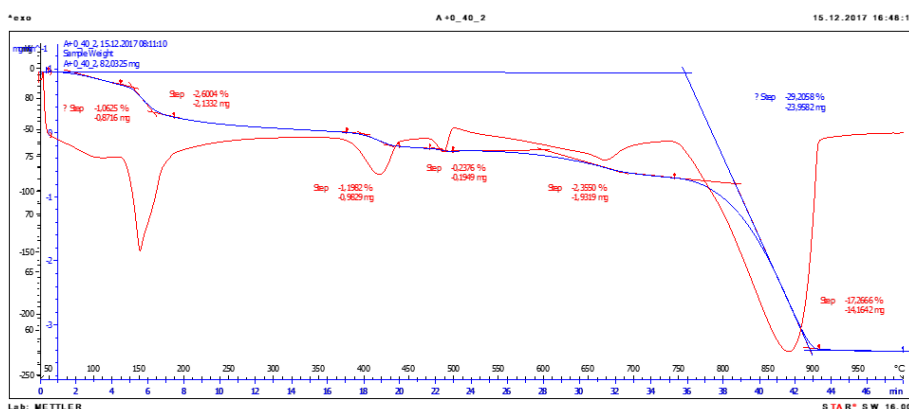
4.2.2. Termická analýza

V termogramech vzorků, viz obr. 29 až 31, byla na čáře diferenciálně termické (dále čára DT) zřejmá nejprve mělká, difuzní a na ni bezprostředně navazující hluboká endoterma dehydratace v soustavě přítomných C-S-H fází a sádrovce. Po kratším indiferentním pásmu byla na čáře DT zřejmá od teploty cca 350 °C menší endoterma dehydroxylace hydroxidu hořečnatého a od teploty cca 480 °C rovněž menší endoterma dehydroxylace hydroxidu hořečnatého. Po krátkém indiferentním pásmu pokračovala čára DT nevýrazným endoeffektem rozkladu uhličitanu hořečnatého a byla zakončena hlubokým endotermickým efektem rozkladu uhličitanu vápenatého. Z čáry termogravimetrické byl vyjádřen obsah $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgCO_3 a CaCO_3 , viz tab. 5.

28 dnů

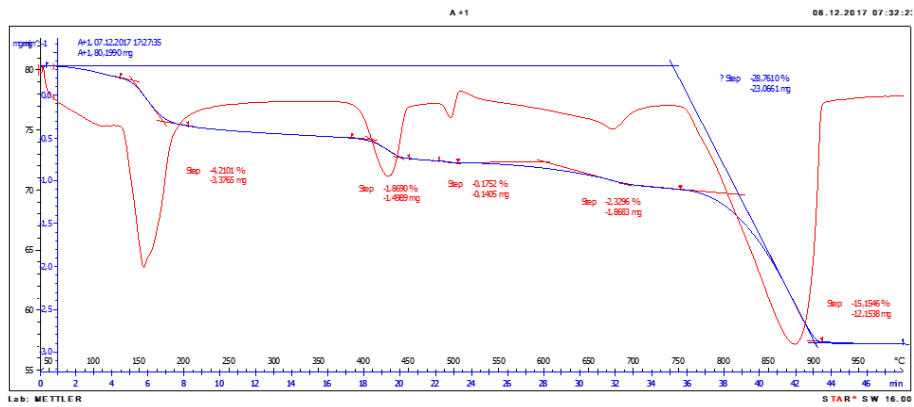


56 dnů

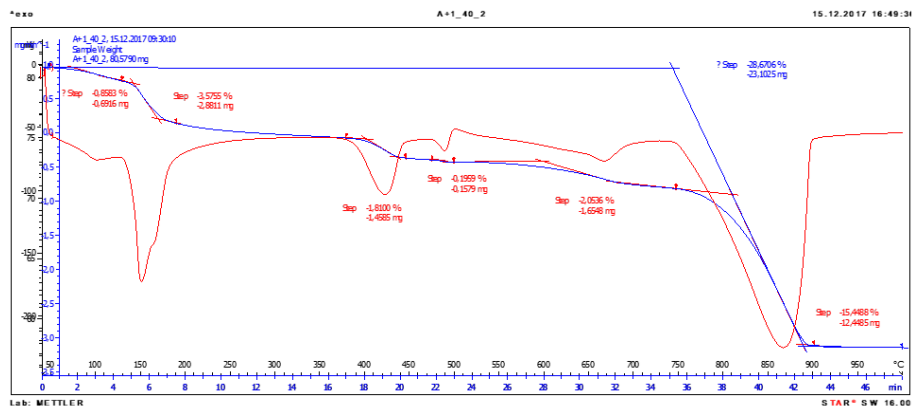


Obr. 29: Termogramy vzorku A+0 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

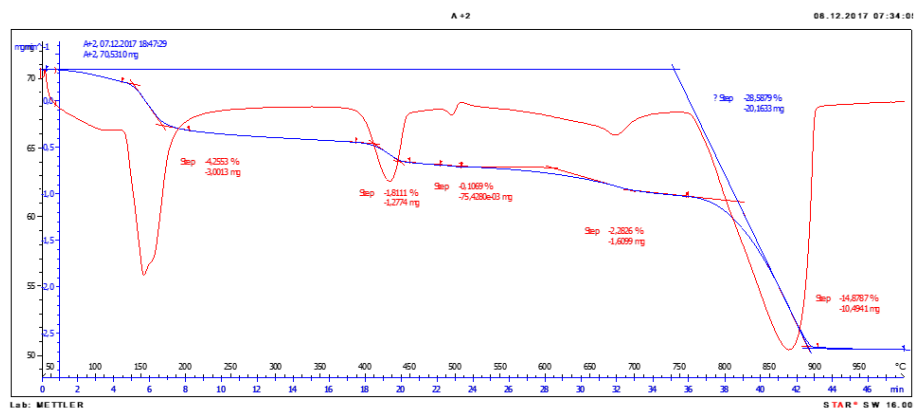


56 dnů

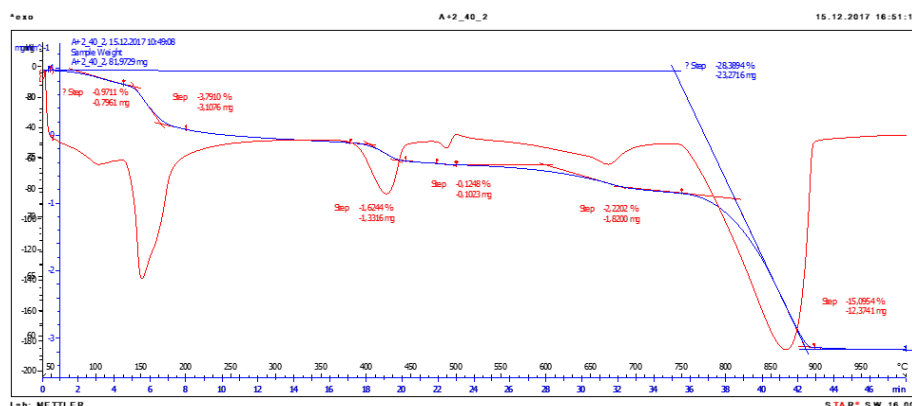


Obr. 30: Termogramy vzorku A+1 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů



56 dnů



Obr. 31: Termogramy vzorku A+2 po době hydratace 28 a 56 dnů

Tab. 5: Kvantifikace fázového složení vzorků

| Označení vzorku | Obsah jednotlivých minerálů [g] | | | | | | | |
|-----------------|---------------------------------|--------|---------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|
| | Mg(OH) ₂ | | Ca(OH) ₂ | | MgCO ₃ | | CaCO ₃ | |
| | 28 dnů | 56 dnů | 28 dnů | 56 dnů | 28 dnů | 56 dnů | 28 dnů | 56 dnů |
| Vzorek A+0 | 3,78 | 3,86 | 1,09 | 0,98 | 4,67 | 4,49 | 38,22 | 39,21 |
| Vzorek A+1 | 6,02 | 5,83 | 0,72 | 0,81 | 4,45 | 3,92 | 34,44 | 35,11 |
| Vzorek A+2 | 5,83 | 4,91 | 0,44 | 0,51 | 4,36 | 4,24 | 33,81 | 34,31 |

Obsah hydroxidu a uhličitanu hořečnatého, vzniklých ve vodním prostředí jako vedlejší produkt reakce MgSO₄ s vápenatými ionty, je ve všech vzorcích přibližně stejný bez zjevné závislosti. Oproti tomu je z tabulky patrné, že s přítomností oxidu hlinitého klesá v soustavě obsah hydroxidu vápenatého téměř k nule a zároveň mírně klesá i obsah uhličitanu vápenatého.

Lze tedy potvrdit, že přísada oxidu hlinitého působí katalyticky na tvorbu nových hydratačních produktů s vápenatými ionty. Přítomnost thaumasitu se však ani za těchto okolností nepodařilo prokázat.

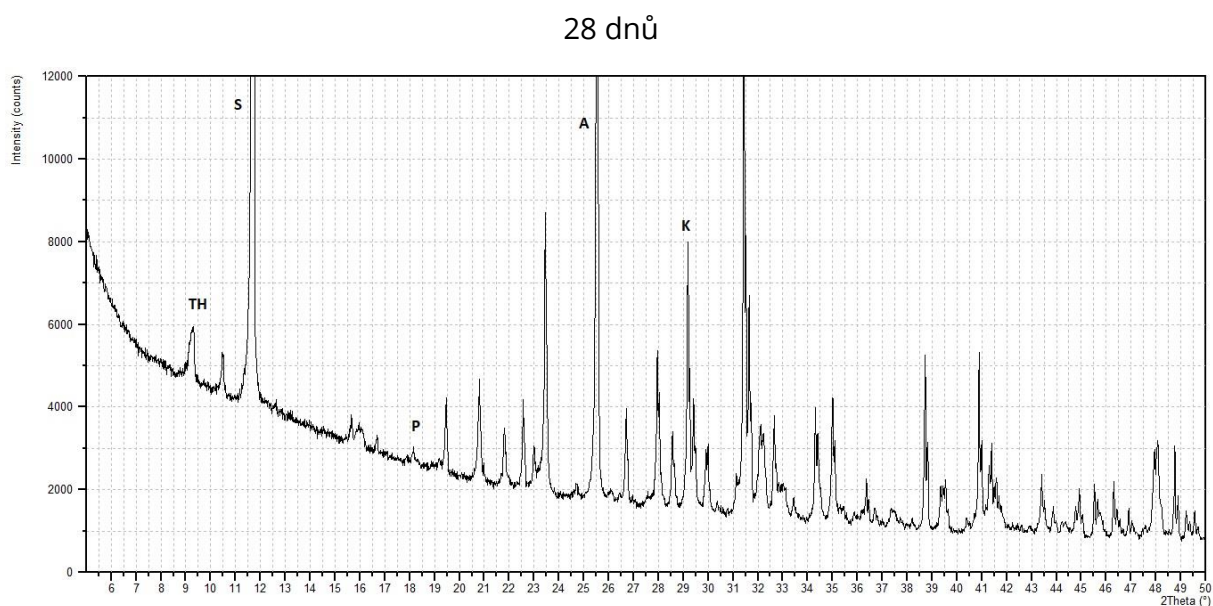
4.3. Příprava thaumasitu hydratací ternesitového slínku – metoda ÚTHD Brno

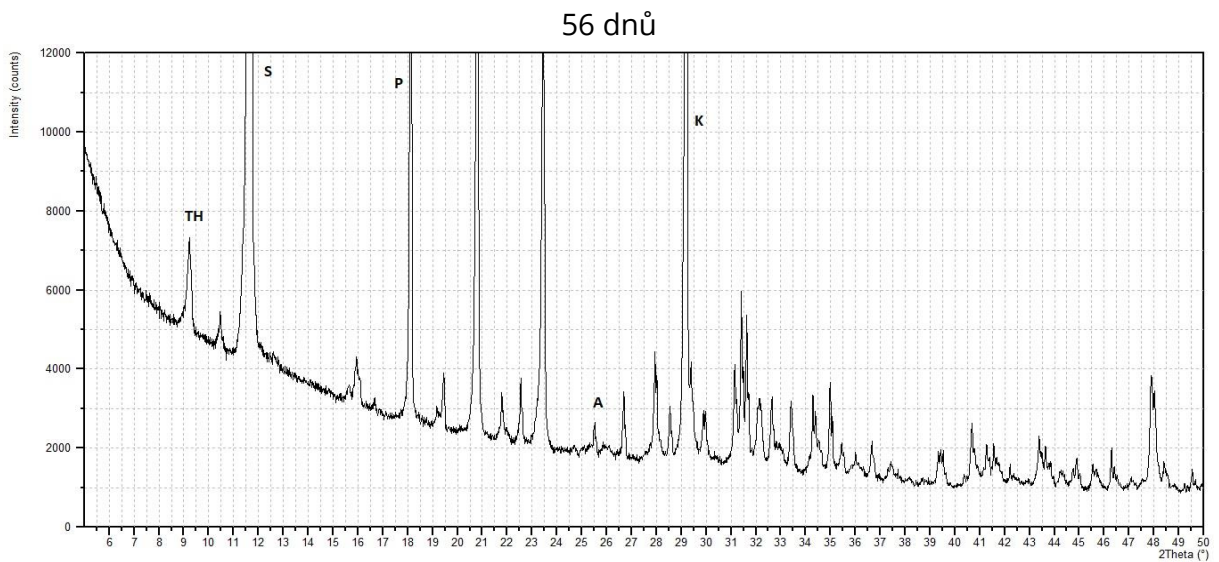
4.3.1. RTG - difrakční analýza

V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

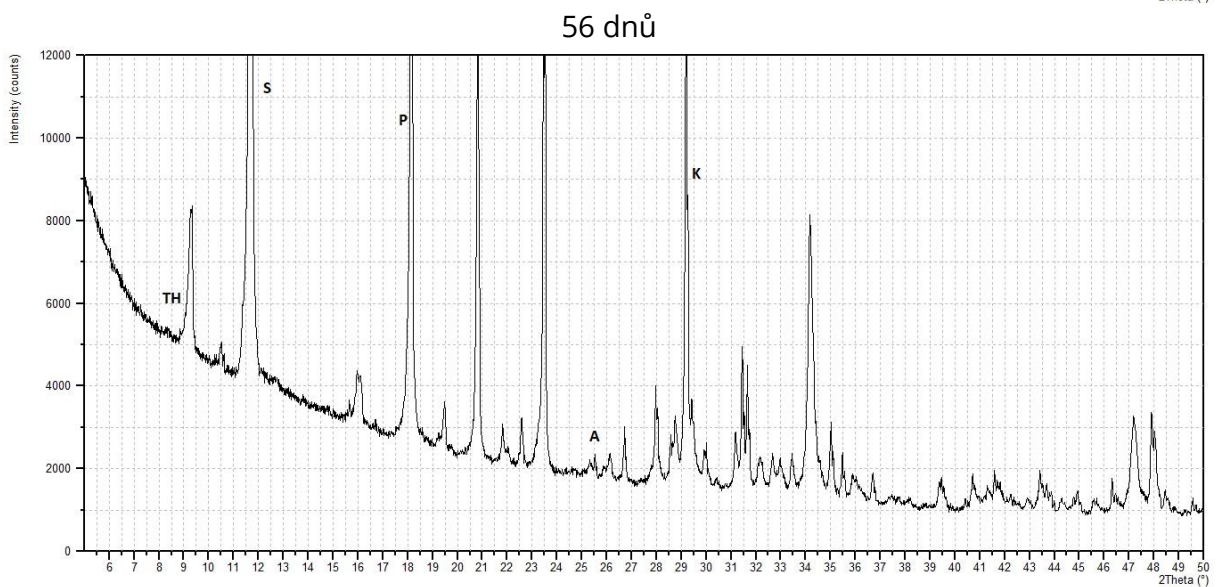
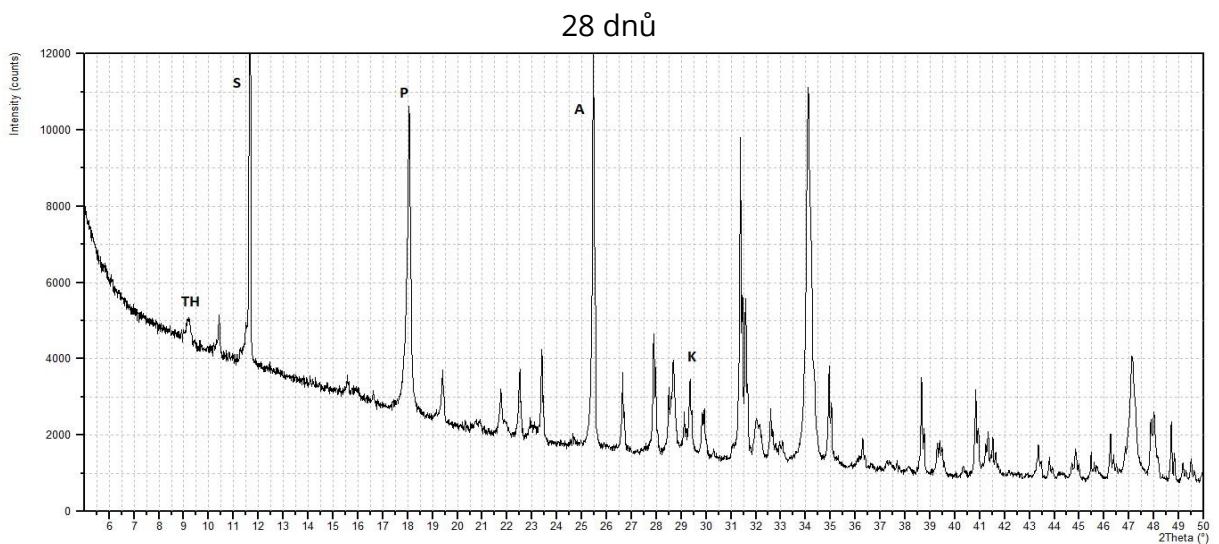
- ternesit, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$ ($d_{\text{hkl}} = 3.184, 2.853, 2.83, 2.565 \text{ \AA}$), značeno T
- anhydrit II, CaSO_4 , ($d_{\text{hkl}} = 3,49 \text{ \AA}$), značeno A
- kalcit, CaCO_3 ($d_{\text{hkl}} = 3.863, 3.035, 2.493, 2.284 \text{ \AA}$), značeno K
- sádrovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 7.56, 4.27, 3.059, 2.867 \text{ \AA}$), značeno S
- portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d_{\text{hkl}} = 4.92, 3.108, 2.627 \text{ \AA}$), značeno P
- thaumasit, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ ($d_{\text{hkl}} = 9.56, 5.51, 3.41 \text{ \AA}$), značeno TH

Rentgenogramy vzorků jsou uvedeny na obr. 32 až 36.



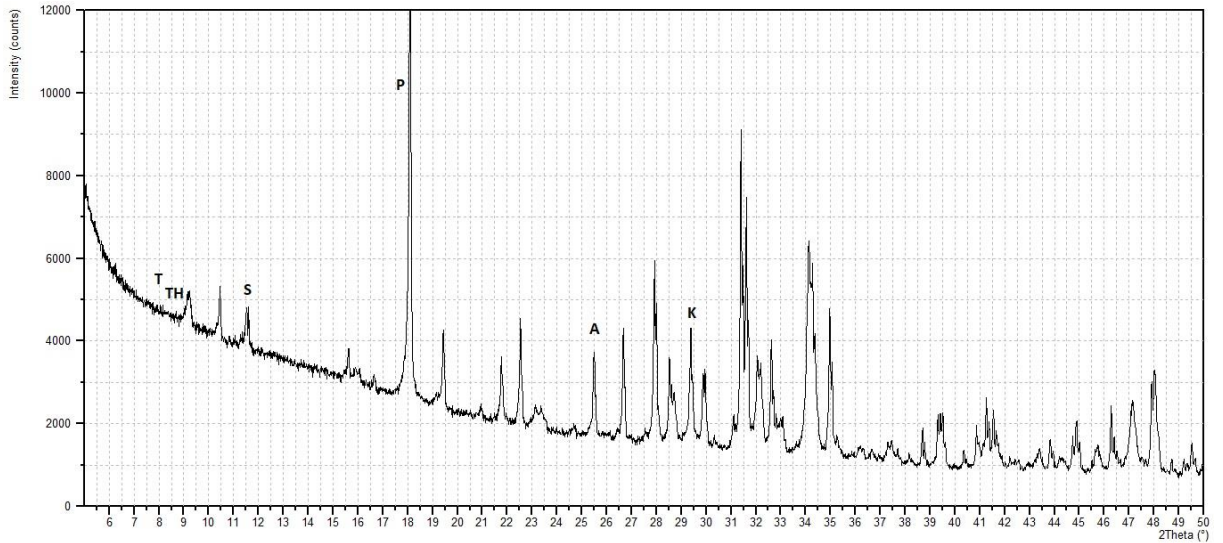


Obr. 32: Rentgenogramy vzorku A1 po době hydratace 28 a 56 dnů

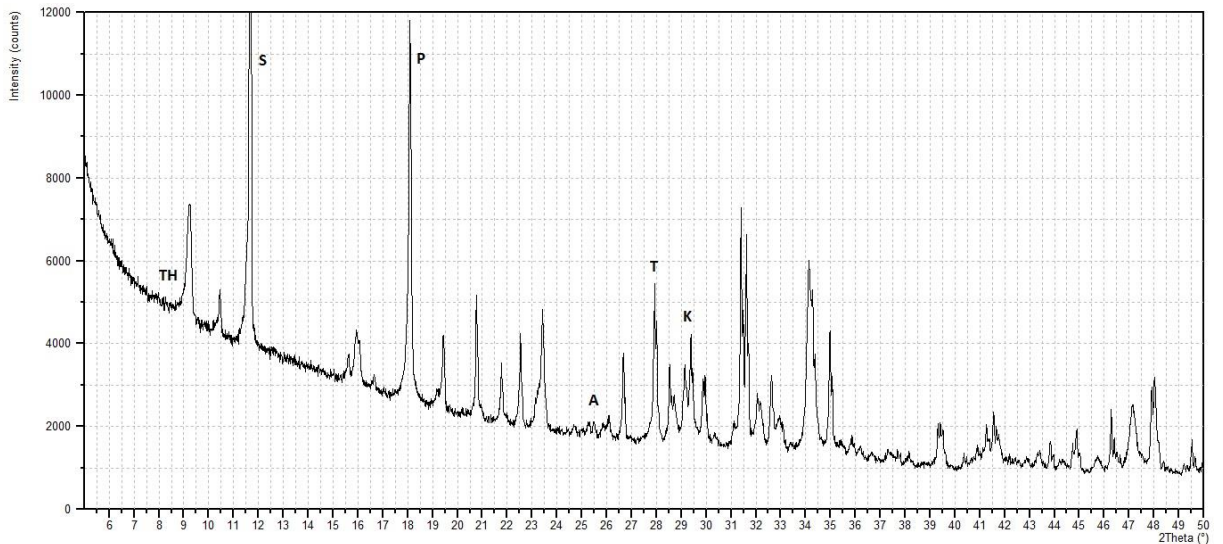


Obr. 33: Rentgenogramy vzorku A2 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

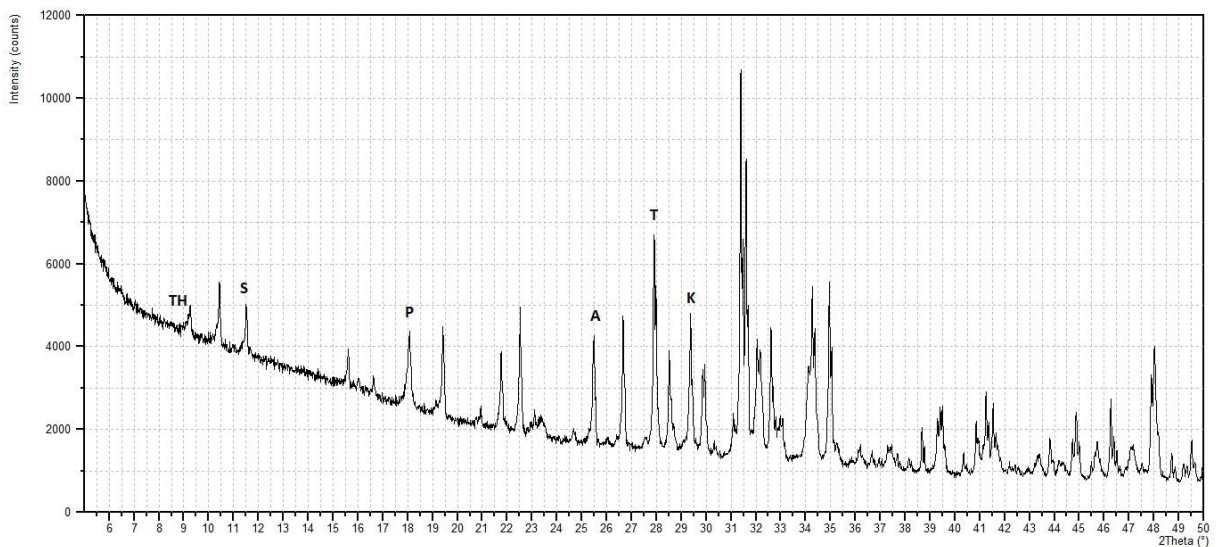


56 dnů

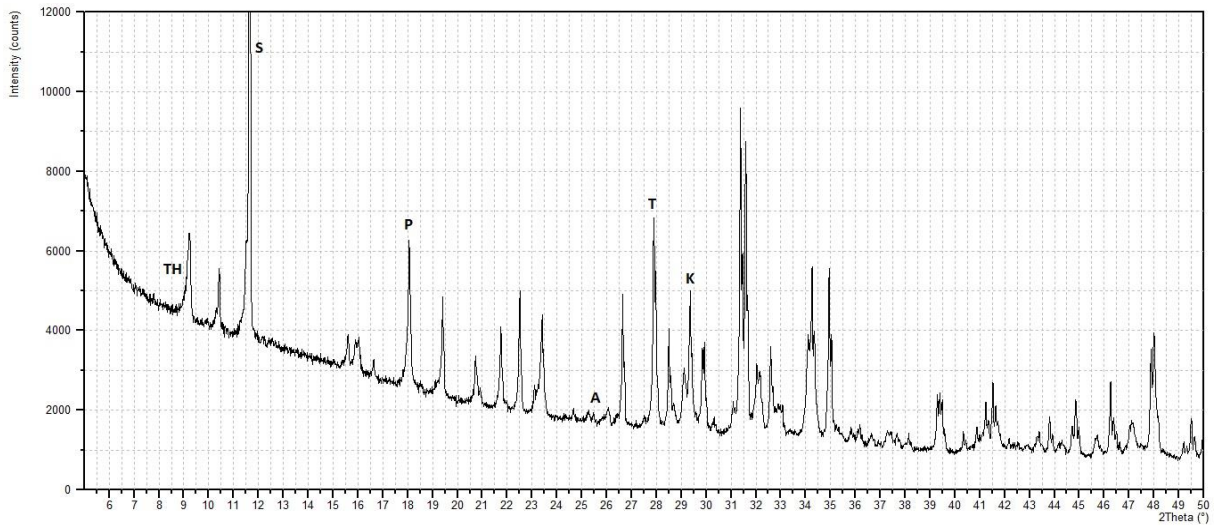


Obr. 34: Rentgenogramy vzorku A4 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

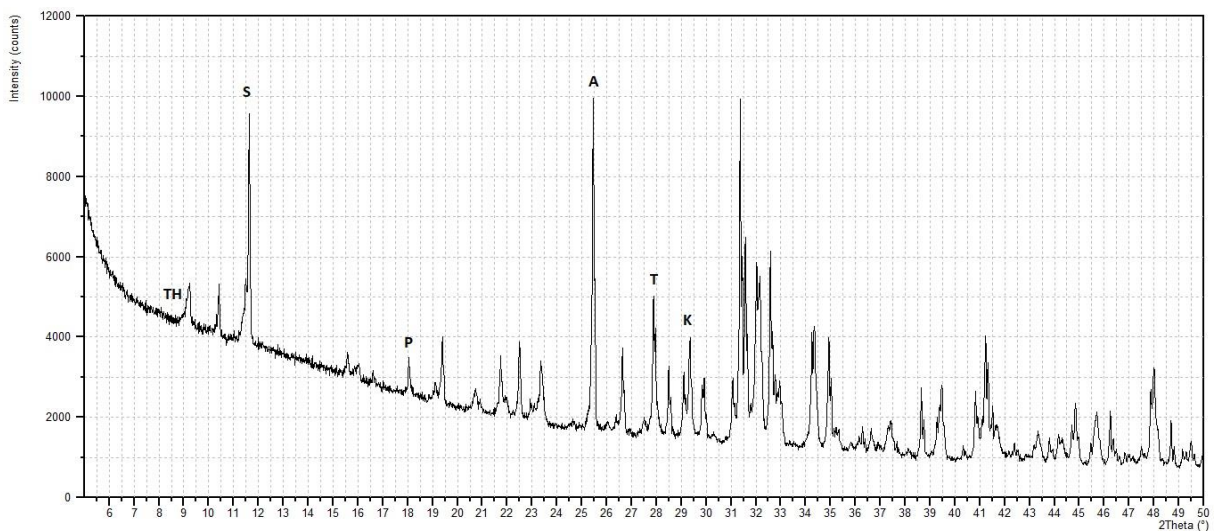


56 dnů

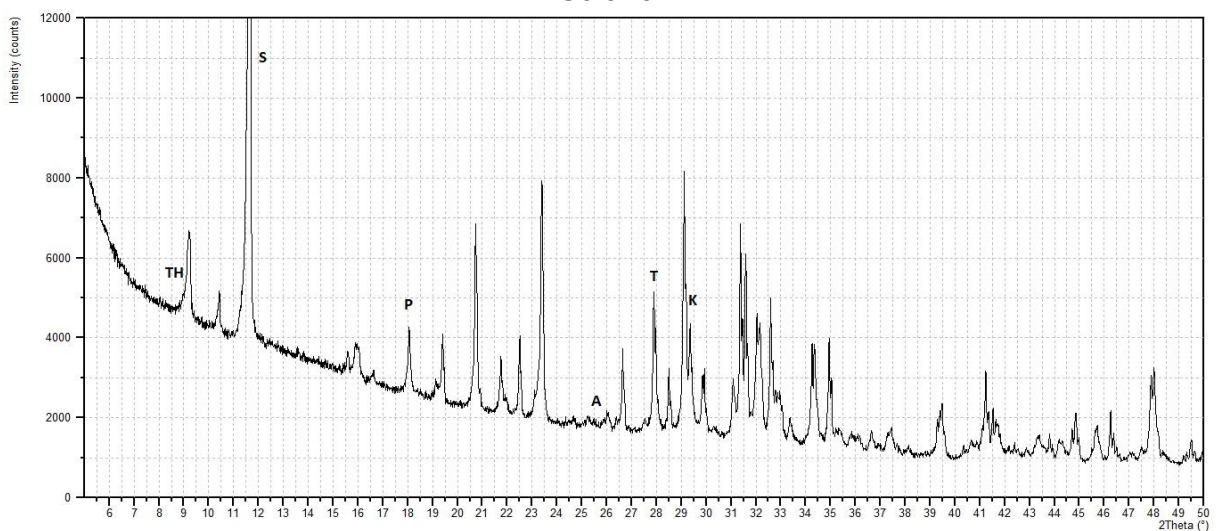


Obr. 35: Rentgenogramy vzorku A5 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů



56 dnů



Obr. 36: Rentgenogramy vzorku A6 po době hydratace 28 a 56 dnů

Vzorek A1

Hlavním, a prakticky jediným procesem v tomto prostředí byla rychlá přeměna anhydritu II na sádrovec. Rozklad ternesitu, doprovázený postupnou tvorbou portlanditu, byl velmi pozvolný. V době uložení 56 dnů se dříve identifikovaný nepatrný podíl portlanditu částečně přeměnil na kalcit. Thaumasil v počátečním množství byl ve vzorku identifikován již po 28 dnech uložení.

Vzorek A2

V počátečním stádiu hydratace došlo u tohoto vzorku pouze k náhlé přeměně volného vápna na portlandit a k poměrně velmi rychlé přeměně anhydritu na sádrovec. Rozklad ternesitu byl velice pozvolný. Obdobně jako u předchozího vzorku byl thaumasil ve vzorku dobře identifikovatelný již v době hydratace 28 dnů.

Vzorek A4

Rozklad ternesitu byl i u tohoto vzorku velice pozvolný, a proto s ním související tvorba sádrovce byla velmi pomalá. Volné vápno z původního slínku přešlo bezprostředně po rozmíchání s vodou na portlandit, event. následně na kalcit, nepatrné podíly portlanditu vznikly i v souvislosti s rozkladem ternesitu. I zde byla již v termínu 28 dnů hydratace identifikována přítomnost počátečních podílů thaumasitu.

Vzorek A5

Rozklad ternesitu probíhal velmi pozvolna. Vedle portlanditu, vzniklého primárně prakticky okamžitou hydratací volného vápna ze slínku, se s rozkladem ternesitu tvořily jeho nízké podíly a rovněž nízké podíly sádrovce. Určitá část portlanditu zkarbonatovala na kalcit, podstatným pozorovaným jevem byla tvorba thaumasitu.

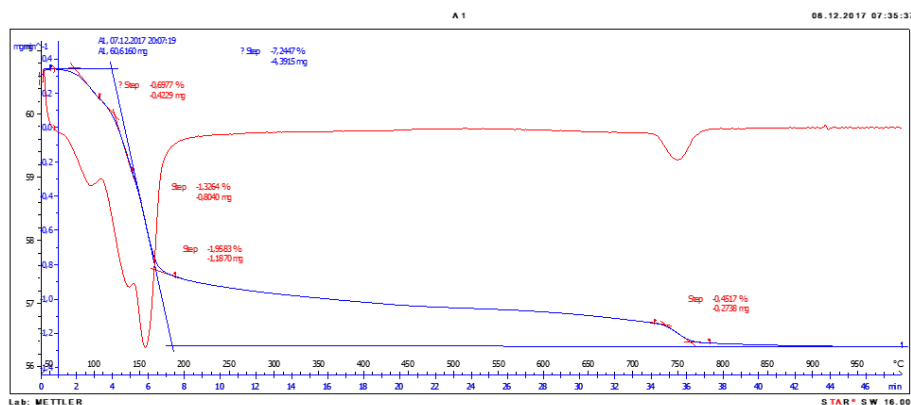
Vzorek A6

Rozklad ternesitu byl jen velmi pozvolný. Příмым důsledkem pak byl i velice pomalý vývoj sádrovce, event. portlanditu, který stejně tak jako u předchozích vzorků umožnil konsolidaci síranových a vápenatých iontů nejen do těchto fází, ale i do minerálu thaumasitu.

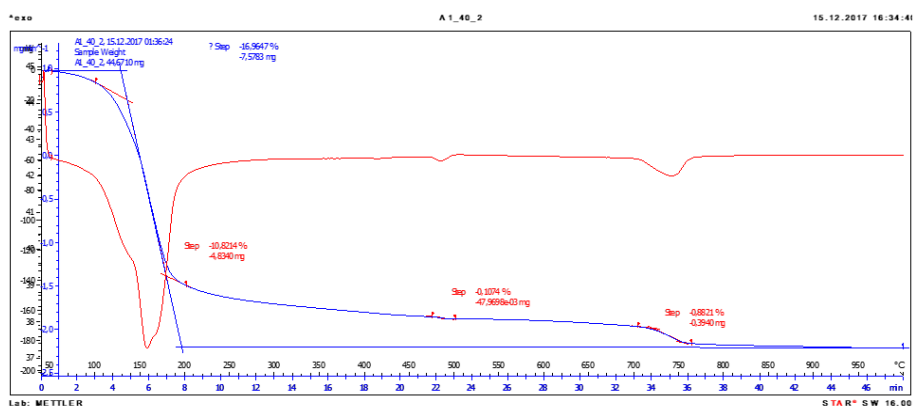
4.3.2. Termická analýza

V termogramech vzorků, viz obr. 37 až 41, byla na čáře diferenciálně termické zřejmá nejprve dvojitá, zpravidla difuzní endoterma rozkladu sádrovce, se kterou koexistuje endoterma dehydratace thaumasitu. Po krátkém indiferentním pásmu byla na čáře DT zřejmá hluboká a ostrá endotermní prodleva dehydroxylace hydroxidu vápenatého a od cca 600 °C endoterma rozkladu uhličitanu vápenatého. Z čáry termogravimetrické a známého chemického složení ternesitových slínek byl řešením dvou rovnic o dvou neznámých vypočten obsah sádrovce a thaumasitu, následně byl kvantifikován též obsah hydroxidu vápenatého a uhličitanu vápenatého, viz tab. 6.

28 dnů

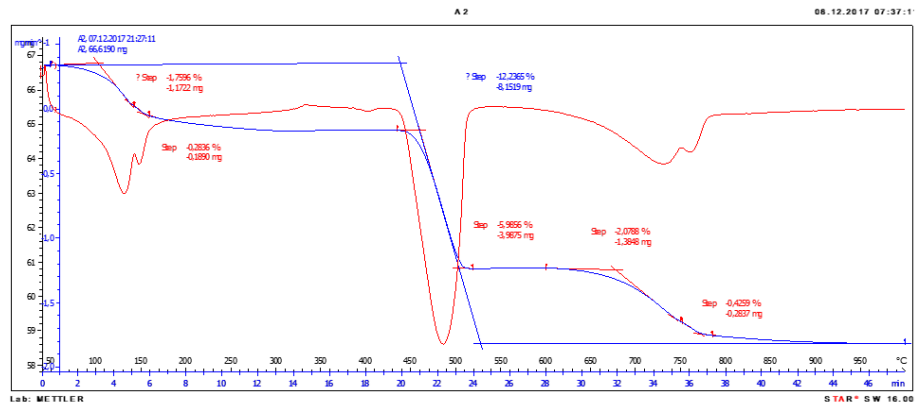


56 dnů

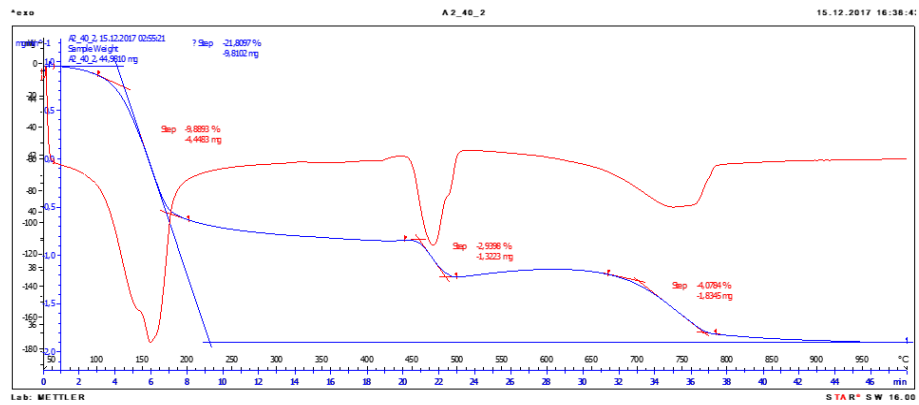


Obr. 37: Termogramy vzorku A1 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

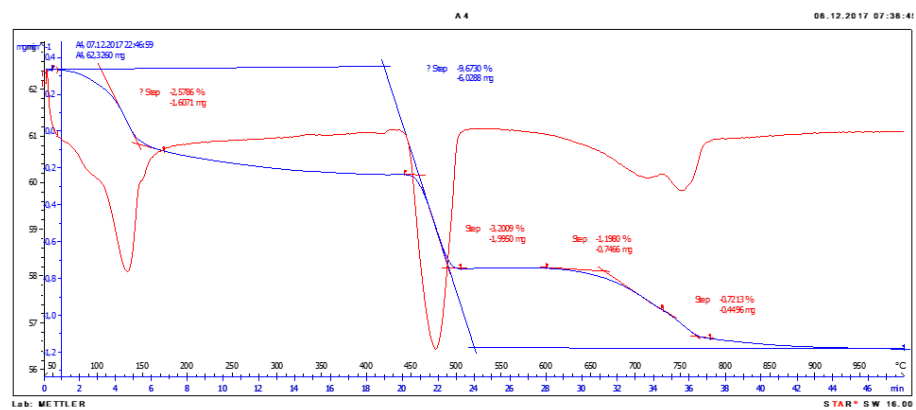


56 dnů

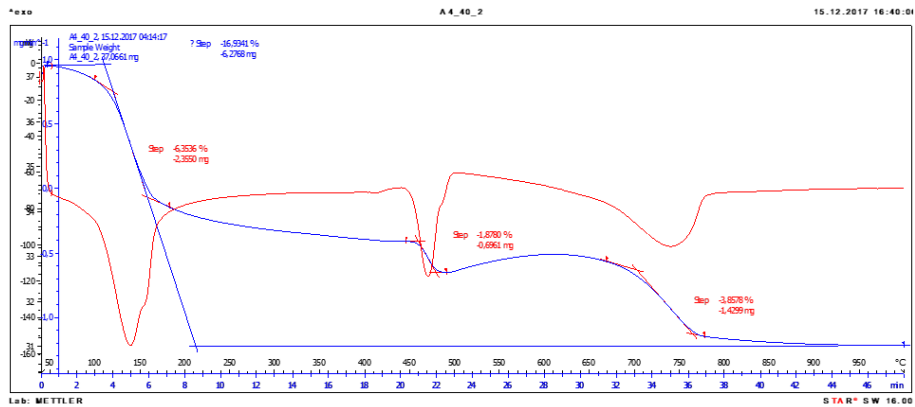


Obr. 38: Termogramy vzorku A2 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

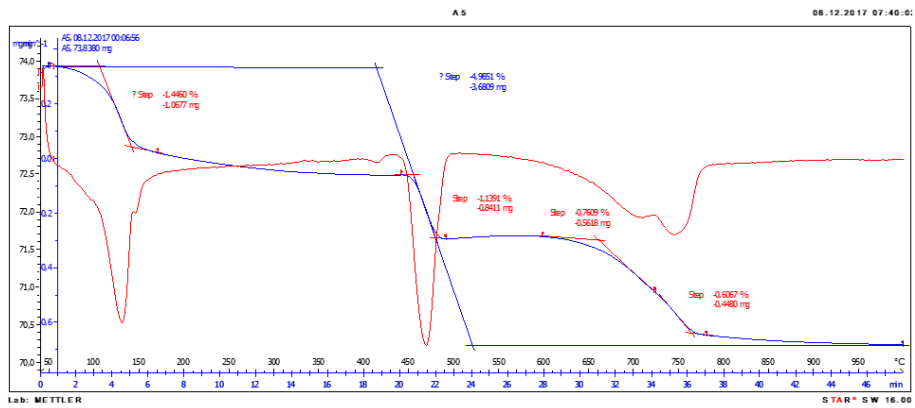


56 dnů

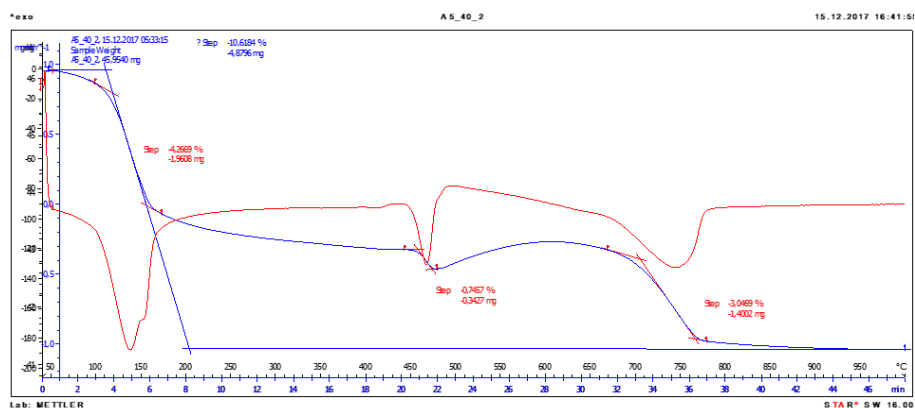


Obr. 39: Termogramy vzorku A4 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů

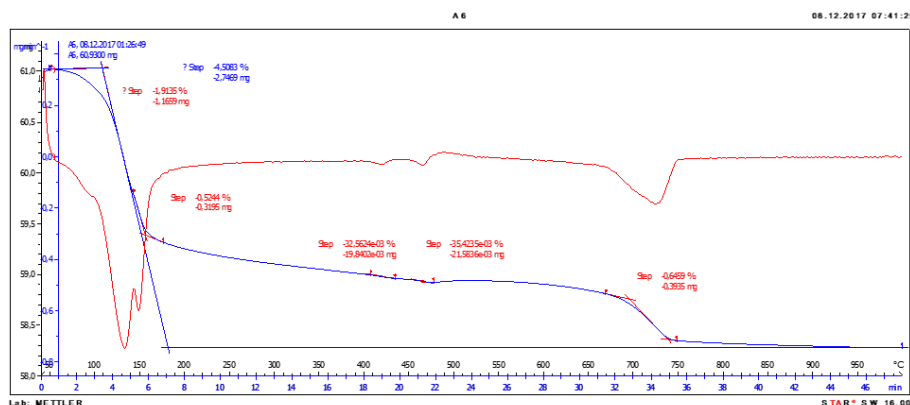


56 dnů

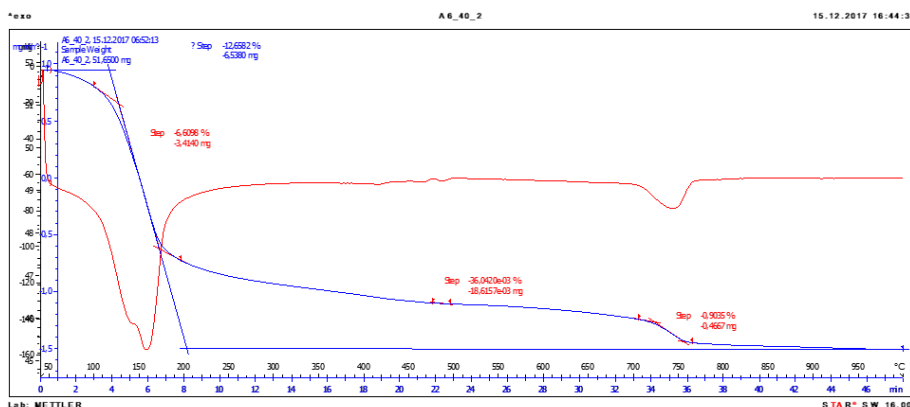


Obr. 40: Termogramy vzorku A5 po době hydratace 28 a 56 dnů

28 dnů



56 dnů



Obr. 41: Termogramy vzorku A6 po době hydratace 28 a 56 dnů

Tab. 6: Fázové složení vzorků v době hydratace 28 dnů

| Označení | Obsah jednotlivých fází [%] | | | | | | | |
|-----------|-----------------------------|------|-----------|------|---------------------|------|-------------------|------|
| | Sádrovec | | Thaumasit | | Ca(OH) ₂ | | CaCO ₃ | |
| | 28 d | 56 d | 28 d | 56 d | 28 d | 56 d | 28 d | 56 d |
| Vzorek A1 | 19,0 | 43,2 | → 0 | 4,1 | 0 | 0,4 | 1,1 | 2,0 |
| Vzorek A2 | 9,8 | 31,8 | → 0 | 7,4 | 24,6 | 12,1 | 5,7 | 9,3 |
| Vzorek A4 | 12,3 | 44,3 | → 0 | 4,0 | 13,2 | 7,7 | 4,4 | 8,8 |
| Vzorek A5 | 6,9 | 22,2 | → 0 | 2,1 | 4,7 | 3,1 | 3,1 | 6,9 |
| Vzorek A6 | 11,6 | 26,9 | → 0 | 2,3 | 0 | 0 | 1,5 | 2,1 |

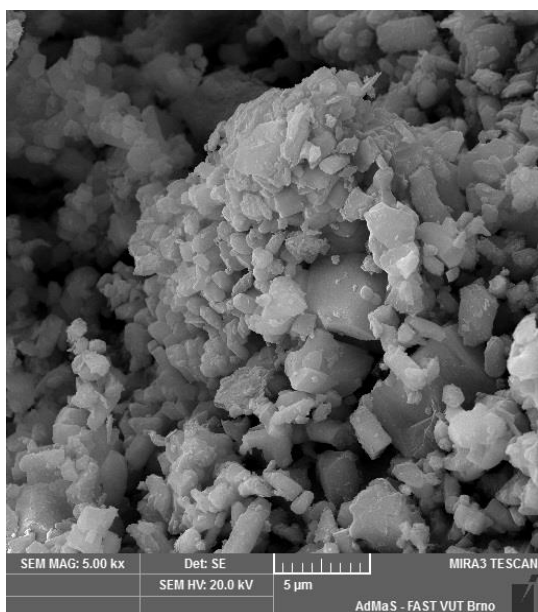
Provedenou kvantifikací byly potvrzeny závěry o fázovém složení vzorků, učiněné na základě RTG-difrakční analýzy. Pouze obsah thaumasitu, patrný na rentgenogramech, byl v době hydratace 28 dnů ještě natolik nízký, že při výpočtu uskutečněném z průběhu čáry termogravimetrické se jeho obsah blížil nulovému množství.

Podle rychlosti rozkladu ternesitu i podle vypočteného obsahu thaumasitu se jeví, že tento minerál nejrychleji vzniká ve vzorku A2.

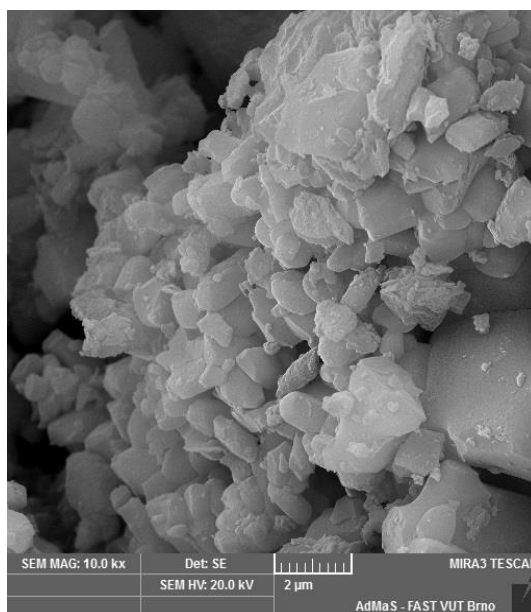
4.3.3. Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie byla pořízena u vzorků hydratovaných ternesitových slínek v době hydratace 28 dnů. Mikrostruktura vzorků je patrná ze snímků uvedených na obr. 42 až 46.

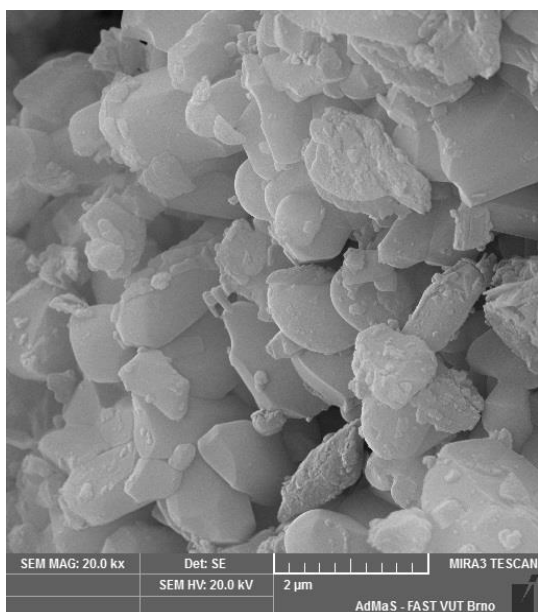
A1 5k x



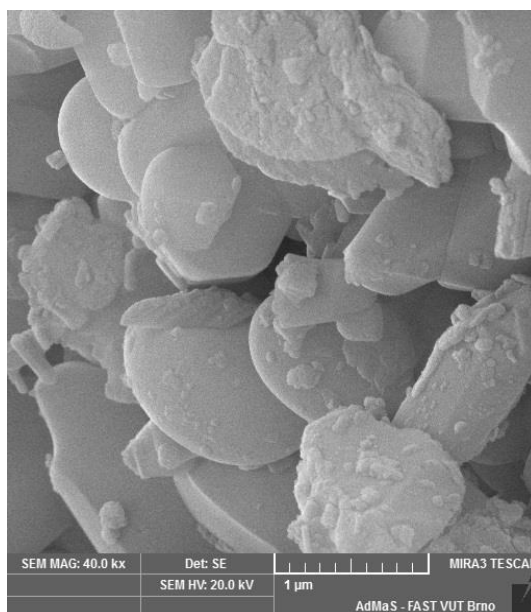
A1 10k x



A1 20k x



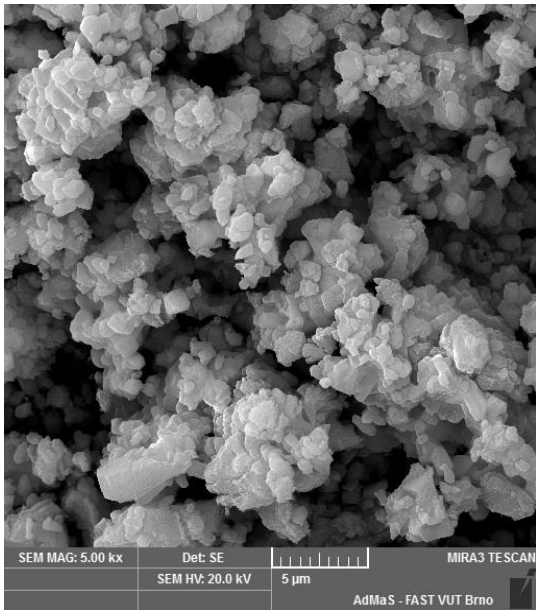
A1 40k x



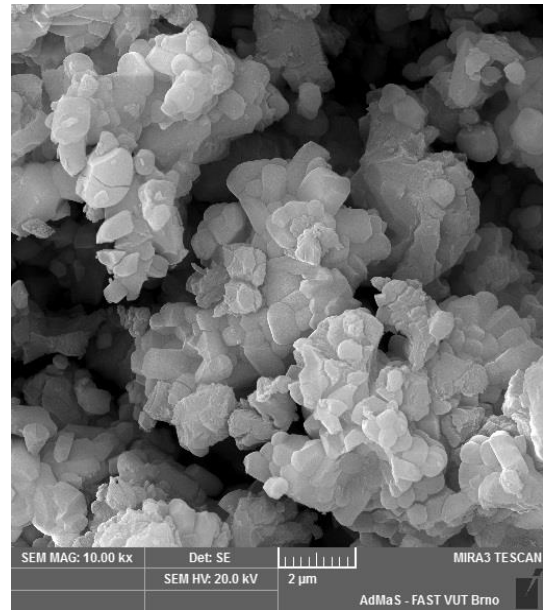
Obr. 42: Mikrostruktura hydratovaného ternesitového slínku A1

Na snímcích jsou patrná zrna sádrovce a portlanditu. Zvláště v detailních záběrech lze dobře identifikovat hexagonální zrna portlanditu i laminární protáhlá zrna sádrovce. Počáteční stádium krystalizace thaumasitu v celkovém záběru se jeví spíše jen jako diskutabilní.

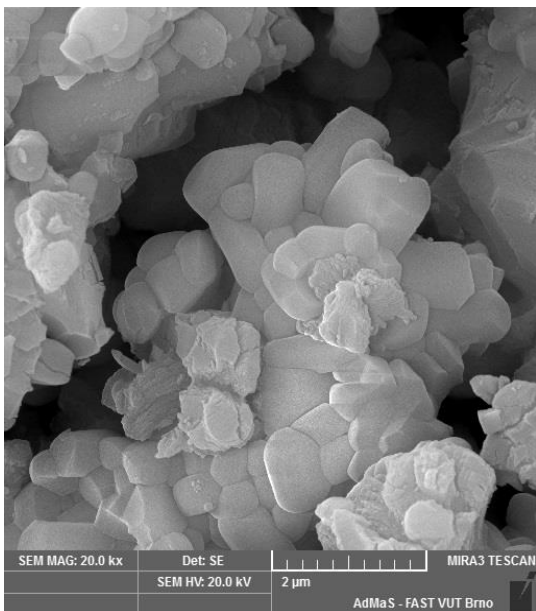
A2 5k x



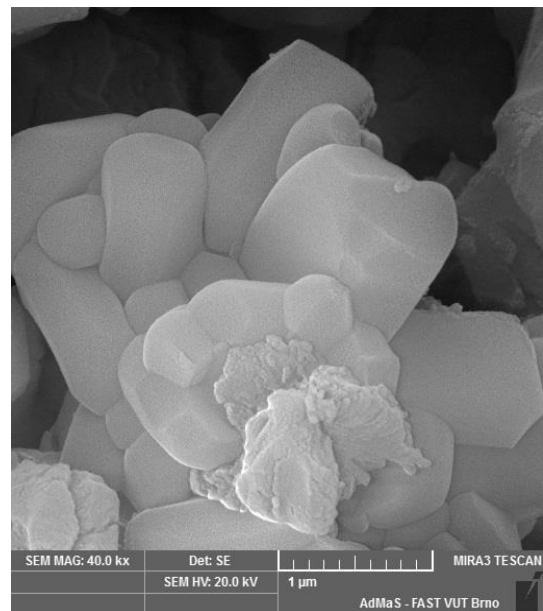
A2 10k x



A2 20k x



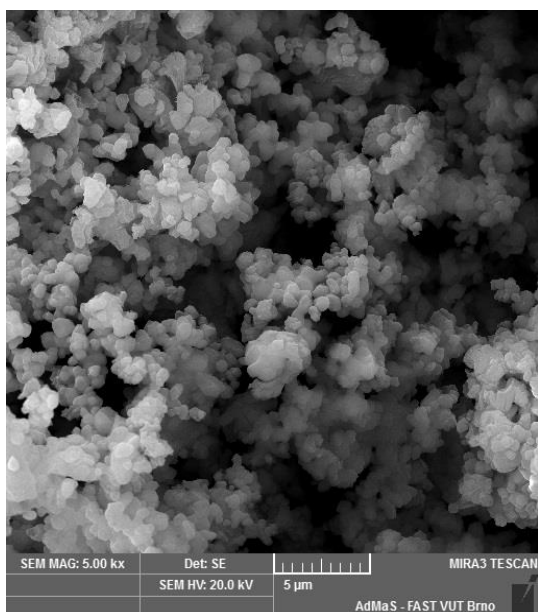
A2 40k x



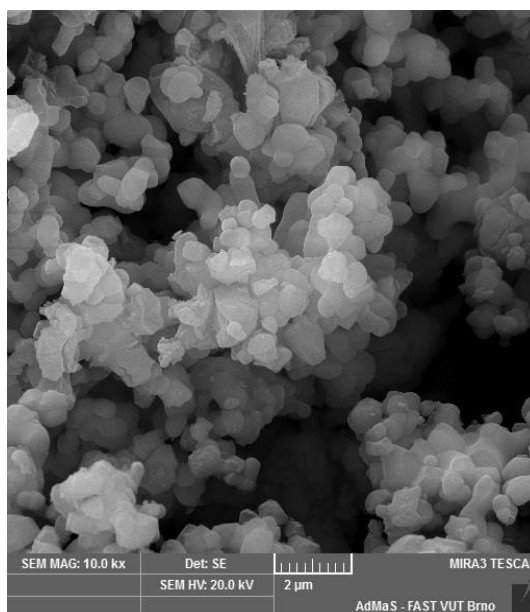
Obr. 43: Mikrostruktura hydratovaného ternesitového slínku A2

V detailních záběrech jsou na snímcích patrná většinou zdvojitělá, ale i jen jednoduchá laminární, protáhlá zrna sádrovce, a dále pak hexagonální, ostrohranná zrna portlanditu. Spíše jen v náznaku se v celkových záběrech jeví počáteční stádium krystalizace thaumasitu.

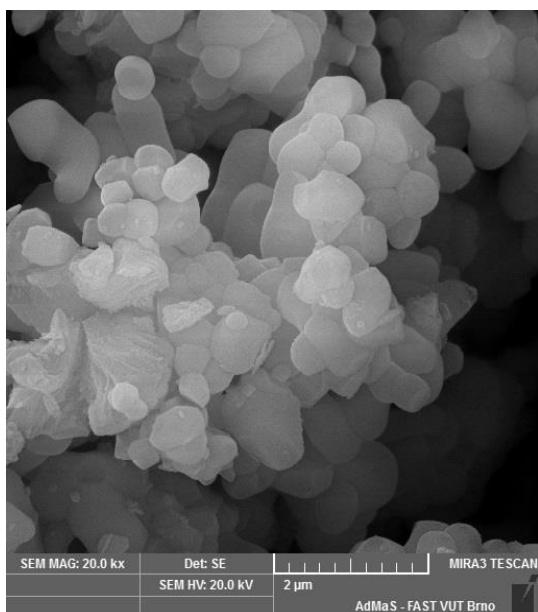
A4 5k x



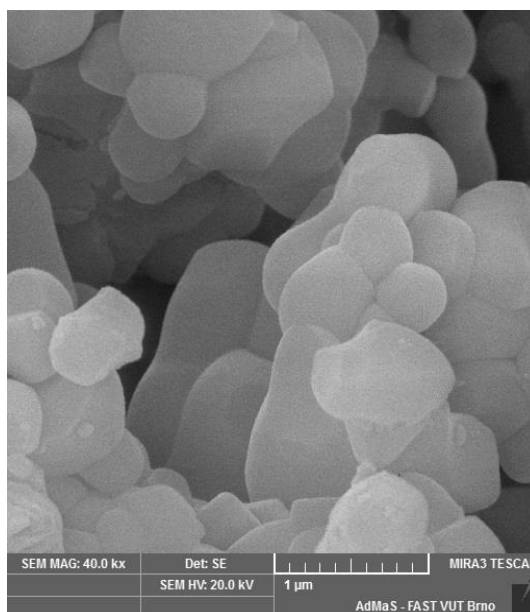
A4 10k x



A4 20k x



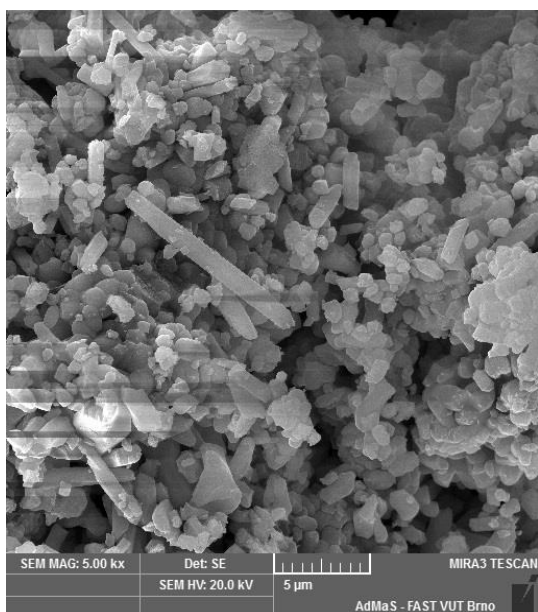
A4 40k x



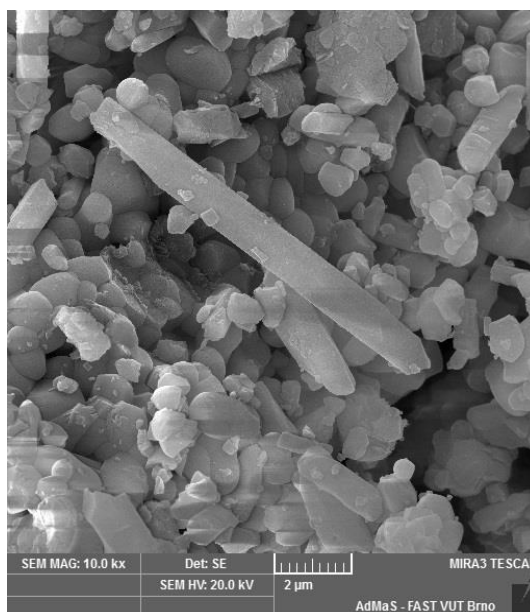
Obr. 44: Mikrostruktura hydratovaného ternesitového slínku A4

Na snímcích jsou patrná laminární srdcovitá zrna sádrovce a ostrohranná hexagonální zrna portlanditu. V celkovém pohledu i v detailních záběrech je spíše v jen v náznaku pozorovatelné počáteční stádium tvorby thaumasitových zrn.

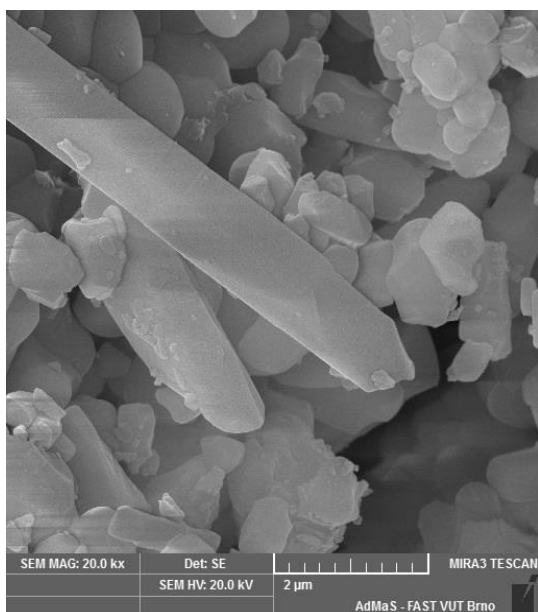
A5 5k x



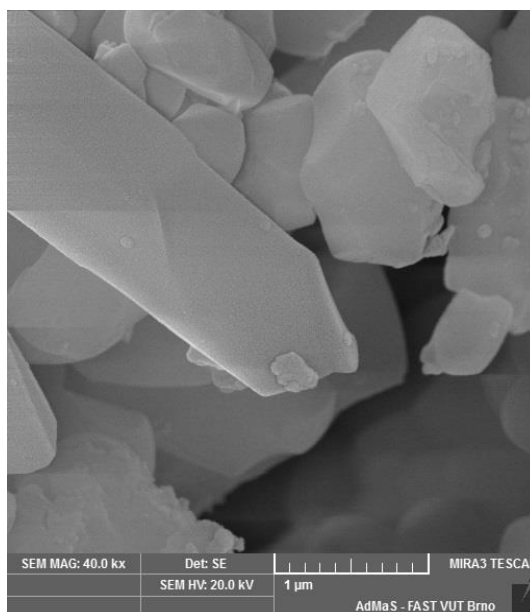
A5 10k x



A5 20k x



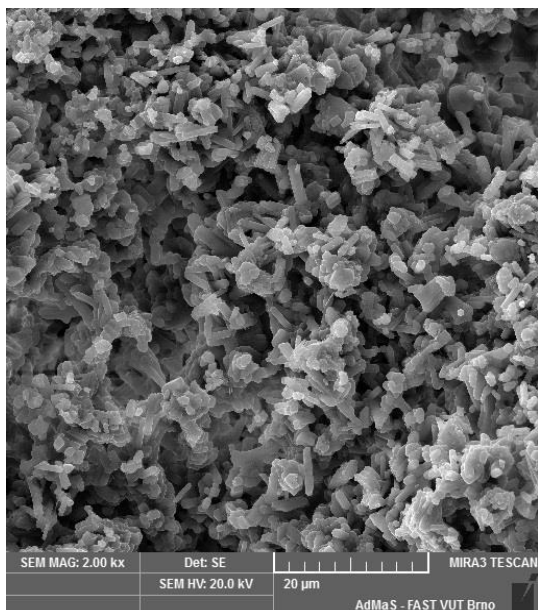
A5 40k x



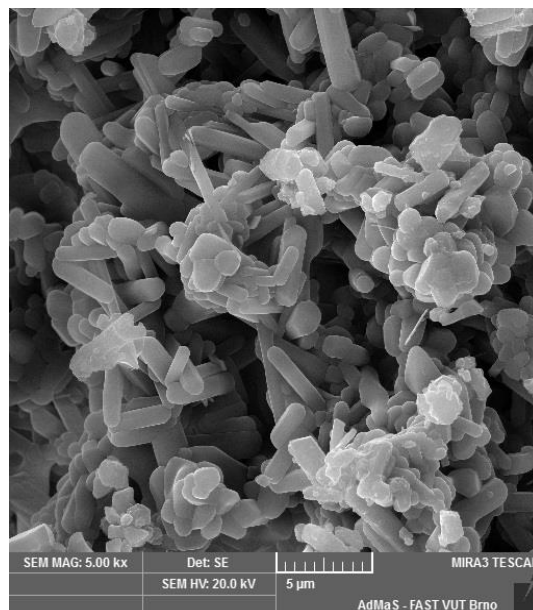
Obr. 45: Mikrostruktura hydratovaného ternesitového slínku A5

V celkovém záběru jsou zřejmá dosud nedokonale vyvinutá zrna thaumasitu, přičemž dobře ohraničená prizmatická zrna této fáze se vyskytují zatím ojediněle ve střední části snímků. Další, především v detailním záběru patrnou fází, jsou ostrohranná hexagonální zrna portlanditu.

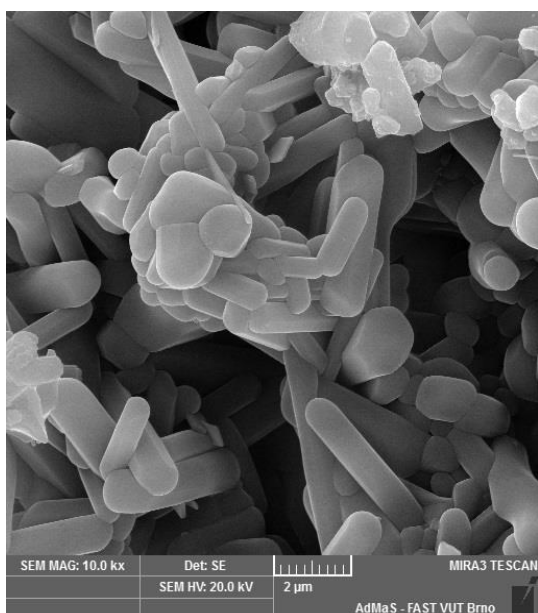
A6 2k x



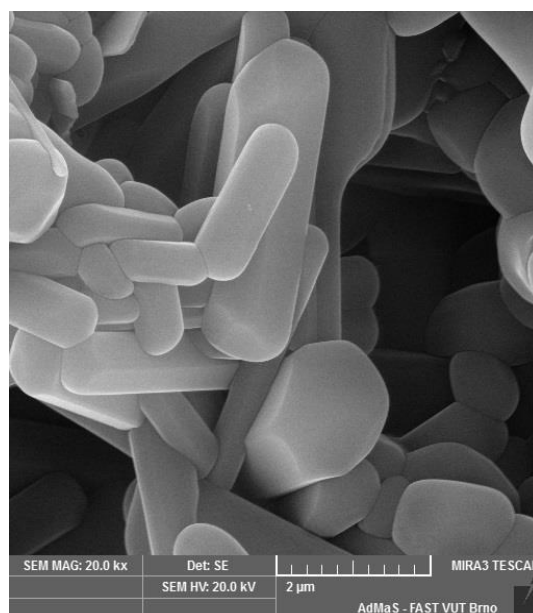
A6 5k x



A6 10k x



A6 20k x



Obr. 46: Mikrostruktura hydratovaného ternesitového slínku A6

V celkovém pohledu i v detailních záběrech jsou na snímcích patrná výborně vyhraněná prizmatická zrna thaumasitu.

5. Diskuze výsledků

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- v rámci experimentálních prací byly porovnávány tři možné metody syntetické přípravy thaumasitu. První dvě zkoušené metody vycházely z literárních podkladů, třetí metoda byla navržena a je průběžně zkoušena na ÚTHD FAST Brno
- jako první byla ověřována tzv. sacharátová metoda dle Aguilera a kol. Tato by měla spočívat v adiční reakci mezi křemičitanem, síranem a uhličitanem vápenatým, vzniklými z obdobných solí se sodným kationem podvojnou záměnou za ion vápenatý vnesený přídatkem CaO v prostředí roztoku sacharózy. Uvedenou reakcí vzniklý sacharát sodný by měl být snadno odstranitelný promytím. Vlastní experiment má být realizován za nízkých teplot 5 – 7 °C. Při provádění tohoto způsobu přípravy thaumasitu byly striktně dodržovány jak receptury, tak i veškeré v literatuře uváděné parametry postupu prací. Jelikož při vyhodnocení RTG - difrakční analýzy i termické analýzy bylo zjištěno, že ve vzorcích přítomná sacharóza mimořádně znesnadňuje identifikaci potenciálně přítomného thaumasitu, byl jeden ze vzorků zkušebně podroben jejímu odstranění násobnou dekantací destilovanou vodou. Ani přes tento krok se však v žádném ze zkoušených vzorků nepodařilo thaumasit nalézt. Bylo však pozorováno, že podvojná záměna mezi sodným a vápenatým iontem probíhá jak u uhličitanové, tak i síranové skupiny. Není tedy vyloučeno, že thaumasit při této metodě bude vznikat, ale až s podstatně delším časovým odstupem
- druhou ověřovanou metodou byl postup dle Purnella, jehož podstata spočívá v adiční reakci alitu, belitu, uhličitanu vápenatého a síranové skupiny z roztoku MgSO₄. Reakce může přitom být katalyzována malým přídatkem oxidu hlinitého, který má zřejmě vytvořit krystalizační zárodky AFt fáze typu ettringit-thaumasit, a usnadnit tak další tvorbu thaumasitu. I při tomto experimentu byl striktně dodržován postup a dávkování jednotlivých komponent dle literárních podkladů.

Přesto se nepodařilo ani v tomto případě v připravených vzorcích thaumasit identifikovat. Jediným výsledkem bylo potvrzení katalytického účinku Al_2O_3 na tvorbu nových hydratačních zplodin s vápenatým kationem, tj. sádrovce a patrně i C-S-H fází. I zde však není vyloučeno, že tvorba thaumasitu bude vyžadovat podstatně delší dobu vzájemných reakcí

- třetí ověřovaná metoda představovala další etapu v dlouhodobém výzkumném zadání ÚTHD. Dle dříve navrženého postupu a dávkování byly vypáleny ternesitové slínky, které byly podrobeny hydrataci za nízké teploty 5 – 7 °C. Již po 28 dnech hydratace byla ve vzorcích pomocí RTG-difrakční analýzy identifikována přítomnost thaumasitu. Jeho množství bylo však dosud natolik nízké, že při kvantifikaci, uskutečněné na základě termogravimetrické analýzy, se stanovený obsah thaumasitu blížil nule. Na základě předchozích experimentů v této oblasti lze však predikovat, že s dobou hydratace se bude množství ve vzorcích obsaženého thaumasitu postupně zvyšovat.

Závěr

Ve shodě se zadáním byla v diplomové práci řešena problematika syntetické přípravy thaumasitu v literatuře popsány metodami dle Aguilera a dále dle Purnella. Současně byla zahájena další etapa ověřování v rámci výzkumného zadání ÚTHD FAST VUT Brno navržené metody syntetické přípravy thaumasitu způsobem hydratace ternesitového slínku.

Provedenými experimenty bylo zjištěno, že během doposud nejdelší doby sledování fázového složení, tj. 56 dnů, byl thaumasit identifikován pouze ve vzorcích hydratovaného ternesitu, připravených dle metodiky ÚTHD. Při ověřování tzv. sacharátové metody dle Aguilera i tzv. metody přípravy thaumasitu v roztoku $MgSO_4$ dle Purnella nebyl v tomto časovém období thaumasit v žádném ze zkoušených vzorků nalezen.

Z analogie s přípravou vzorků postupem dle ÚTHD však nelze vyloučit, že tvorba thaumasitu nastane i u obou v literatuře popsáných metod až při podstatně delší době uložení. Z tohoto důvodu se pro další výzkum v této oblasti doporučuje pokračovat v zahájených experimentech a sledovat fázového složení všech vzorků při jejich dlouhodobém uložení v daném prostředí hydratace. Mimo to se doporučuje změnit úpravu vzorků připravených sacharátovou metodou v tom smyslu, že před stanovením jejich fázového složení bude v nich přítomná sacharóza odstraněna vmytím destilovanou vodou.

Seznam použité literatury

- [1] TAYLOR, H.F.W. *Cement Chemistry*. 2. vyd. LONDON: Thomas Telford Ltd, 1997, 480 s. ISBN 9780727725929.
- [2] MÜLLAUER, W., BEDDOE, R. B., HEINZ, D. Sulfate attack expansion mechanisms. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2013, roč. 52. [cit. 2017-12-04] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461300166X>.
- [3] SANTHANAM, M., COHEN, M. D., OLEK, J. Sulfate attack research — whither now? *Cement and Concrete research*. [Online] 2001, roč. 31, č. 6. [cit. 2017-12-04] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005105>.
- [4] BARRON, A. R., *Hydration of Portland Cement* [online] [cit. 2017-12-04]. Dostupné z: <http://cnx.org/contents/Lbv3xcBF@11/Hydration-of-PortlandCement>
- [5] BARNETT, S. J. D. E. MACPHEE a N. J. CRAMMOND. Extent of immiscibility in the ettringite–thaumasite system. *Cement and Concrete Composites* [online] Aberdeen, UK: Elsevier, 2003 [cit. 2017-12-04]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001161>
- [6] BAUR, I., KELLER, P., MAVROCORDATOS, D., WEHRLI, B., JOHNSON, C. A. Dissolution-precipitation behavior of ettringite, monosulfate and calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research* [online] 2004, roč. 34, č. 2 [cit. 2017-12-04] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603002941>
- [7] ŠAUMAN, Z., *Maltoviny I*, 1. vydání, Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [8] TAYLOR, H.F.W., FAMY, C., SCRIVENER, K. L. *Delayed ettringite formation*. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2001, roč. 31. [cit. 2017-12-04] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com>
- [9] DILNESA, B. Z., A KOL., Iron in carbonate containing AFm phases, *Cement and Concrete Research* [online]. 2011, roč. 41, č. 3 [cit. 2017-12-04]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610002607>
- [10] EUROMIN. Thaumasite. [Online] [cit. 2017-12-05] Dostupné z: <http://euromin.w3sites.net>

- [11] FRIDRICHOVÁ, M. *Přednášky Matoviny II*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2013.
- [12] RAHMAN, M. M., BASSUONI, M. T. Thaumaside sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation, *Construction and Building Materials* [online]. 2014, roč. 73 [cit. 2017-12-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814010502>
- [13] ZHOU, Q., HILL, J., BYARS, E. A., CRIPPS, J. C., LYNDALE, C. J., SHARP, J. H. The role of pH in thaumasite sulfate attack, *Cement and Concrete Research* [online]. 2006, roč. 36, č. 1 [cit. 2017-12-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884605000645>
- [14] BENSTED, J. 1999. *Thaumasite - background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes: Cement and Concrete Composites*. [online]. Kidlington: Elsevier. [cit. 2017-12-05]. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946597000760>.
- [15] *Pinterest* [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://cz.pinterest.com/pin/305822630930887887/>
- [16] *Mineralienatlas Lexikon* [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Thaumasit>
- [17] BENSTED, J., Thaumasite-direct, woodfordite and other possible formation routes, *Cement and Concrete Composites* [online] 2003, roč. 25, č. 8 [cit. 2017-12-11] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894650300115X>
- [18] FREYBURG, E., BERNINGER, A. M. Field experiences in concrete deterioration by thaumasite formation: possibilities and problems in thaumasite analysis. *Cement and Concrete Composites*. [online]. 2003, roč. 25, č. 8. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001355>
- [19] STARK, J., BOLLMANN, K. *Delayed Ettringite Formation in Concrete*. [online]. 2003 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://www.faggruppeba.no/ikbViewer/Content/738949/doc-23-2.pdf>

- [20] ZHOU, Q., HILL, J., BYARS, E. A., CRIPPS, J. C., LYNDALE, C. J., SHARP, J. H. The role of pH in thaumasite sulfate attack. *Cement and Concrete Research* [online]. 2006, roč. 36, č. 1 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884605000645>
- [21] MACPHEE, D. E., BARNETT, S. J. Solution properties of solids in the ettringite—thaumasite solid solution series. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, roč. 34, č. 9 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604001073>
- [22] BELLMANN, F., STARK, J. The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, roč. 38, č. 10 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884608001038>
- [23] BLANCO-VARELA, M. T., CARMONA-QUIROGA, P. M., Sáez del BOSQUE, I. F., MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Role of organic admixtures on thaumasite precipitation. *Cement and Concrete Research* [online]. 2012, roč. 42, č. 7 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000737>
- [24] COLLERPARDI, M. Thaumasite formation and deterioration in historic buildings [online]. 1999, roč. 4, č. 21. [cit. 2017-12-11] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946598000444>
- [25] HOSSACK, A. M., THOMAS, M.D.A. Evaluation of the effect of tricalcium aluminate content on the severity of sulfate attack in Portland cement and Portland limestone cement mortars, *Cement and Concrete Composites* [online] 2015, roč. 56 [cit. 2017-12-11] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946514002066>
- [26] Ternesite mineral data. *Webmineral* [online]. 2013 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Ternesite.shtml#.UqmDsNLuK0Y>
- [27] SKAROPOULOU, A., KAKALI, G., TSIVILIS, S. Thaumasite form of sulfate attack in limestone cement concrete: The effect of cement composition, sand type and temperature, *Construction and Building Materials* [online] 2012, roč. 36 [cit. 2017-12-11] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812004400>

- [28] COLLETT, G., CRAMMOND, N. J., SWAMY, R. N., SHARP, J. H. The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite, *Cement and Concrete Research* [online] 2004, roč. 34, č. 9 [cit. 2017-12-11] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604001097>
- [29] BELLMANN, F., STARK, J., Thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack, *Cement and Concrete Research* [online] 2007, roč. 37, č. 8 [cit. 2017-12-12] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607000968>
- [30] HARTSHORN, S. A., SHARP, J. H., SWAMY, R. N. Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes, *Cement and Concrete Research* [online] 1999, roč. 29, č. 8 [cit. 2017-12-19] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699001003>
- [31] AGUILERA, J., BLANCO-VALERA, M. T., VÁZQUEZ, T. Produce of synthesis of thaumasite, *Cement and Concrete Research* [online] 2001, roč. 31, č. 8 [cit. 2018-01-02] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005361>
- [32] PIPILIKAKI, P., PAPAGEORGIOU, D., TEAS, CH., CHANIOTAKIS, E., KATSIOTI, M. The effect of temperature on thaumasite formation, *Cement and Concrete Composites* [online] 2008, roč. 30, č. 10 [cit. 2017-12-30] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946508001169>
- [33] CRAMMOND, N. J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK, *Cement and Concrete Composites* [online] 2003, roč. 25, č. 8 [cit. 2017-12-30] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001069>
- [34] JALLAD, K. N., SANTHANAM, M., COHEN, M. D. Stability and reactivity of thaumasite at different pH levels, *Cement and Concrete Research* [online] 2003, roč. 33, č. 3 [cit. 2017-12-30] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602009717>
- [35] MARTINEZ-RAMIREZ, S., BLANCO-VALERA, M. T., RAPAZOTE, J. Thaumasite formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration, *Construction and Building Materials* [online] 2011, roč. 25, č. 1 [cit. 2018-01-02] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810003107>

- [36] KINRADE, S. D., DEL WIN, J. W., SLOAN, T. A, WILSON, K. L., KNIGHT, C.T.G. Stable five- and six-coordinated silicate anions in aqueous solution, *Science* [online] 1999, roč. 285, č. 5433 [cit. 2018-01-02] Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/content/285/5433/1542>
- [37] HERMANOVÁ M. Příprava a vznik thaumasitu v materiálech na bázi portlandského cementu. Brno, 2006 Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Vítězslav Frank
- [38] PURNELL, P., FRANCIS, O. J., PAGE C. L. Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries, *Cement and Concrete Composites* [online] 2003, roč. 25, č. 8 [cit. 2018-01-02] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001124>
- [39] WESSELSKY, A., JENSEN, O. M. Synthesis of pure Portland cement phases, *Cement and Concrete Composites* [online]. 2009, roč. 39, č. 11 [cit. 2018-01-03]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001744>
- [40] GAZDIČ, Dominik et al. The Study of the Hydration Process of Ternesite Clinker. Brno University of Technology, Faculty of civil engineering, 9 s.
- [41] Bc. Alexandra Masárová. Modifikácia vlastností portlandských cementov orientovaná na zníženie emisií CO₂. Brno, 2014. 93 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [42] ŠKŘEČEK, M. 2014. Tvorba AFt fází při hydrataci směsného cementu s fluidním popílkem Bakalářská práce. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc
- [43] IRRAN, E., TILLMANN, E., HENTSCHEL, G. Ternesite, Ca₅(SiO₄)₂SO₄, a new mineral from the Ettringer Bellerberg/Eifel, Germany, *Mineralogy and Petrology* [online] 1997, roč. 60 [cit. 2018-01-03] Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01163138>
- [44] SHEN, Y., QIAN, J., HUANG, Y., YANG, D. Synthesis of belite sulfoaluminateternesite cements with phosphogypsum, *Cement and Concrete Composites* [online] 2015, roč. 63 [cit. 2018-01-03] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946515300226>

- [45] BERETKA, J., DE VITO, B., SANTORO, L., SHERMAN, N., VALENTI G. L. Utilisation of industrial wastes and by-products for the synthesis of special cements, *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 1993, roč. 9, č. 3 [cit. 2018-01-03]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092134499390002W>
- [46] Mineralienatlas - Fossilienatlas [online]. 2017 [cit. 2018-01-03]. Dostupné z: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Ternesit>
- [47] PTÁČEK, P. Strontium Aluminate - Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Rijeka (Croatia): InTech, 2014 [cit. 2018-01-04]. ISBN 978-953-51-1591-5. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/strontium-aluminate-cement-fundamentals-manufacturing-hydration-settingbehaviour-and-applications>
- [48] TORRES, S. M., KIRK, C. A., LYNSDALE, C. J., SWAMY, R. N., SHARP, J. H. Thaumasite-ettringite solid solutions in degraded mortars, *Cement and Concrete Research* [online] 2004, roč. 34, č. 8 [cit. 2018-01-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460300348X>
- [49] SHEN, Y., QIAN, J., HUANG, Y., YANG, D. Synthesis of belite sulfoaluminateternesite cements with phosphogypsum, *Cement and Concrete Composites* [online] 2015, roč. 63 [cit. 2018-01-06] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946515300226>

Seznam obrázků

| | | |
|----------|--|----|
| Obr. 1: | Monosulfát – vnitřní uspořádání vrstev | 13 |
| Obr. 2: | Morfologie krystalů a) AFt fází, b) AFm fází | 13 |
| Obr. 3: | Minerál ettringit | 15 |
| Obr. 4: | Minerál thaumasit | 16 |
| Obr. 5: | Krystalická struktura thaumasitu | 17 |
| Obr. 6: | Thaumasit – snímek z elektronového mikroskopu | 18 |
| Obr. 7: | Snímek z elektronového mikroskopu – vzorek uložený v 1,8% roztoku MgSO ₄ za teploty 5 °C (T-thaumasit, G-sádra) | 21 |
| Obr. 8: | Rentgenogram vzorku po 6 měsících | 26 |
| Obr. 9: | Struktura - minerál ternesit | 31 |
| Obr. 10: | Minerál ternesit | 31 |
| Obr. 11: | Minerál ternesit na snímku z elektronového mikroskopu | 32 |
| Obr. 12: | Planetový mlýn (vlevo) a nádoba s mlecími tělesy z oceli (vpravo) | 38 |
| Obr. 13: | Mlýnek McCrone Micronising Mill | 38 |
| Obr. 14: | Rentgenogramy vzorku č. 1 po době hydratace 28 a 56 dnů | 39 |
| Obr. 15: | Rentgenogramy vzorku č. 2 po době hydratace 28 a 56 dnů | 40 |
| Obr. 16: | Rentgenogramy vzorku č. 3 po době hydratace 28 a 56 dnů | 41 |
| Obr. 17: | Rentgenogramy vzorku č. 4 po době hydratace 28 a 56 dnů | 41 |
| Obr. 18: | Rentgenogramy vzorku č. 5 po době hydratace 28 a 56 dnů | 42 |
| Obr. 19: | Rentgenogram vzorku č. 5 po době hydratace 56 dnů a odstranění sacharózy | 43 |
| Obr. 20: | Termogramy vzorku č. 1 po době hydratace 28 a 56 dnů | 44 |
| Obr. 21: | Termogramy vzorku č. 2 po době hydratace 28 a 56 dnů | 45 |
| Obr. 22: | Termogramy vzorku č. 3 po době hydratace 28 a 56 dnů | 45 |
| Obr. 23: | Termogramy vzorku č. 4 po době hydratace 28 a 56 dnů | 46 |
| Obr. 24: | Termogram vzorku č. 5 po době hydratace 28 dnů | 46 |
| Obr. 25: | Termogram dekatovaného vzorku č. 5 po době hydratace 56 dnů | 47 |
| Obr. 26: | Rentgenogramy vzorku A+0 po době hydratace 28 a 56 dnů | 49 |
| Obr. 27: | Rentgenogramy vzorku A+1 po době hydratace 28 a 56 dnů | 49 |

| | |
|--|----|
| Obr. 28: Rentgenogramy vzorku A+2 po době hydratace 28 a 56 dnů | 50 |
| Obr. 29: Termogramy vzorku A+0 po době hydratace 28 a 56 dnů | 51 |
| Obr. 30: Termogramy vzorku A+1 po době hydratace 28 a 56 dnů | 52 |
| Obr. 31: Termogramy vzorku A+2 po době hydratace 28 a 56 dnů | 53 |
| Obr. 32: Rentgenogramy vzorku A1 po době hydratace 28 a 56 dnů | 55 |
| Obr. 33: Rentgenogramy vzorku A2 po době hydratace 28 a 56 dnů | 55 |
| Obr. 34: Rentgenogramy vzorku A4 po době hydratace 28 a 56 dnů | 56 |
| Obr. 35: Rentgenogramy vzorku A5 po době hydratace 28 a 56 dnů | 57 |
| Obr. 36: Rentgenogramy vzorku A6 po době hydratace 28 a 56 dnů | 57 |
| Obr. 37: Termogramy vzorku A1 po době hydratace 28 a 56 dnů | 59 |
| Obr. 38: Termogramy vzorku A2 po době hydratace 28 a 56 dnů | 60 |
| Obr. 39: Termogramy vzorku A4 po době hydratace 28 a 56 dnů | 61 |
| Obr. 40: Termogramy vzorku A5 po době hydratace 28 a 56 dnů | 61 |
| Obr. 41: Termogramy vzorku A6 po době hydratace 28 a 56 dnů | 62 |
| Obr. 42: Mikrostruktura hydratovaného ternesitového slínku A1 | 64 |
| Obr. 43: Mikrostruktura hydratovaného ternesitového slínku A2 | 65 |
| Obr. 44: Mikrostruktura hydratovaného ternesitového slínku A4 | 66 |
| Obr. 45: Mikrostruktura hydratovaného ternesitového slínku A5 | 67 |
| Obr. 46: Mikrostruktura hydratovaného ternesitového slínku A6 | 68 |

Seznam tabulek

| | | |
|----------------|---|----|
| Tab. 1: | Receptury vzorků převzaté z literatury - sacharátová metoda | 34 |
| Tab. 2: | Receptury vzorků převzaté z literatury – metoda hydratace v roztoku MgSO_4 | 35 |
| Tab. 3: | Skladba jednotlivých vzorků – metoda ÚTHD Brno | 36 |
| Tab. 4: | Obsah CaO v uhličitanu vápenatém | 47 |
| Tab. 5: | Kvantifikace fázového složení vzorků | 53 |
| Tab. 6: | Fázové složení vzorků v době hydratace 28 dnů | 62 |