



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

SYNTETICKÁ PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI ETTRINGITU

SYNTHETIC PREPARATION AND PROPERTIES OF ETTRINGITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

David Vlachovský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	David Vlachovský
Název	Syntetická příprava a vlastnosti ettringitu
Vedoucí práce	prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Datum zadání	30. 11. 2016
Datum odevzdání	26. 5. 2017

V Brně dne 30. 11. 2016

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.

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

WESSELSKY, A., JENSEN, O. M. Synthesis of pure Portland cement phases. Cement and Concrete Research: An International Journal [online]. Hong Kong: Elsevier, 2009, roč. 39, č. 11.

CHANDRA, S. Waste materials used in concrete manufacturing. Westwood, New Jersey: Noyes Publications, 1997. ISBN 0-8155-1393-3.

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.

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

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

V dlouhodobém výzkumném zadání je sledována možnost syntetické přípravy ettringitu různě zvolenými postupy a následně jeho termodynamická stabilita za zvolených podmínek. V návaznosti na tento úkol je cílem práce sledování hydratačního procesu vzorků na bázi síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého, jejichž adiční reakcí by mělo docházet přímo ke tvorbě ettringitu.

Práce bude provedena v souladu s následujícími pokyny:

- Rešerše stavu poznání.
 - Sledování fázového složení hydratovaných vzorků na bázi síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého uložených ve zvolených prostředích metodou RTG-difrakční analýzy, event. termické analýzy a elektronové rastrovací mikroskopie.
 - Vyhodnocení fázového složení vzorků na základě komplexního rozboru výsledků dosažených jednotlivými analytickými metodami.
- Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně příloh.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).

2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování 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 bakalářské práce

Abstrakt

Práce je zaměřena na vlastnosti a chování ettringitu ve vztahu k podmínkám vnějšího prostředí. Zaměřuje se na mineralogické složení ettringitu připraveného metodou syntézy oktadekahydrátu síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého při různých vlhkostech. V závislosti na těchto faktorech je sledovaná tvorba ettringitu a její možná přeměna na jiné minerály.

Klíčová slova

Ettringit, thaumasit, yeelimit, CSA cementy, korozní prostředí

Abstract

The work is focused on properties and behavior of ettringite in relation to external environment conditions. It concentrates on the mineralogical composition of ettringite prepared by the method of direct synthesis of aluminium sulphate octadecahydrate and calcium hydroxide at various humidities. Depending on these factors, the formation of ettringite and its possible conversion to other minerals was observed.

Keywords

Ettringite, thaumasite, yeelimite, CSA cement, corrosion environment

Bibliografická citace VŠKP

David Vlachovský *Syntetická příprava a vlastnosti ettringitu*. Brno, 2017. 52 s. Bakalářská 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 bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 26. 5. 2017

.....

podpis autora

David Vlachovský

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval především paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc. za odborné a pedagogické vedení, dále pak paní Ing. Janě Mokré a všem ostatním zaměstnancům ÚTHD FAST VUT, kteří mi v průběhu bakalářské práce pomohli.

OBSAH

ÚVOD.....	9
I. TEORETICKÁ ČÁST.....	10
1. AFt FÁZE	10
2. ETTRINGIT	11
2.1 Základní charakteristika	11
2.2 Vznik ettringitu.....	11
2.2.1 Primární ettringit	11
2.2.2 AFm fáze	12
2.2.3 Sekundární ettringit.....	13
2.2.4 Vliv sádrovce na ettringit.....	14
2.2.5 Síranová koroze.....	16
2.3 Syntéza ettringitu	18
2.3.1 Syntéza z yeelimitu.....	18
2.3.1.1 CSA cementy	18
2.3.2 Přímá syntéza hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého	20
2.3.3 Další způsoby syntézy	21
3. STABILITA ETTRINGITU A JEHO VÝZKUM	21
4. THAUMASIT	26
4.1 Syntéza thaumasitu.....	29
4.1.1 Strubleho metoda	29
4.1.2 Syntéza z tnesitu	30
II. PRAKTICKÁ ČÁST.....	31
1. CÍL PRÁCE	31
2. METODIKA PRÁCE	31
3. POSTUP PRÁCE	32
4. POUŽITÉ SUROVINY A PŘÍSTROJE	33
4.1 Použité suroviny.....	33
4.2 Použité přístroje	35
5. VYHODNOCENÍ ZKOUŠEK.....	35
5.1 RTG-difrakční analýza.....	35
5.2 Termická analýza	39
6. DISKUZE VÝSLEDKŮ	44
ZÁVĚR	45
POUŽITÁ LITERATURA	46
SEZNAM TABULEK.....	49
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	49

ÚVOD

Nejpoužívanějším materiálem v současné době je beton. Velké množství vyráběného portlandského cementu má negativní dopad na životní prostředí. Proto se hledají nové cesty, jak snížit zejména produkci CO₂, a projevuje se snaha začlenit do výroby vedlejší produkty z průmyslové výroby. V posledních letech se studie věnují možnostem využití fluidních popílků, které kvůli svému složení zatím nemohou být použity v cementech z důvodu hrozby tvorby ettringitu či thaumasitu. Primární ettringit vzniká na počátku hydratace cementu a je neškodný. Potíž však nastává při vzniku ettringitu, jehož tvorbu podporuje prostředí síranových vod. Jeho rozpínání je příčinou destrukce cementových výrobků. O thaumasitu se uvažuje jako o produktu dlouhodobé síranové koroze směsných cementů s fluidním popínkem. Tvorba ettringitu není pouze destruktivním procesem, ale také efektivně využívaným minerálem ve speciálních aplikacích, například samonivelačních stěrkách. Ettringit je také hlavní složkou expandujících cementů. Tvoří se reakcí hlinité složky se síranem vápenatým, hydroxidem vápenatým a vodou.

Po předchozích studiích je i nadále cílem zkoumání podmínek syntetické přípravy AFt fází, především tedy ettringitu. Ettringit a thaumasit mají srovnatelné krystalové struktury a tím jsou od sebe těžce rozeznatelné. Tato práce bude zaměřena na syntézu ettringitu a jeho složení v závislosti na odlišných vlhkostech prostředí.

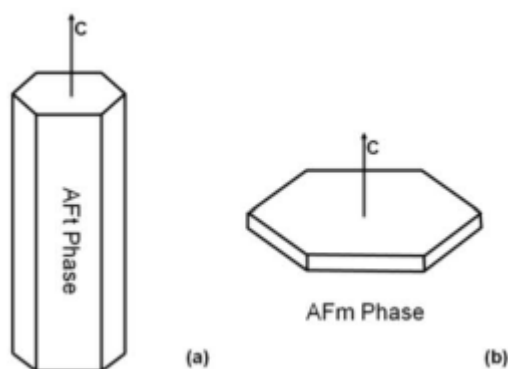
I. TEORETICKÁ ČÁST

1. AFt FÁZE

AFt fáze vznikají za velmi podobných podmínek jako fáze AFm, a to hydratací portlandského cementu i popílku. Tyto fáze obsahují molekulu oxidu hlinitého Al_2O_3 (A), oxidu železitého Fe_2O_3 (F) a tři (t-tri) molekuly vázaného kationtu Ca^{2+} nejčastěji se záporným anionem SO_4^{2-} , CO_3^{2-} nebo CrO_4^{2-} . AFt fáze mají obecný vzorec $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{X}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, přičemž značení X symbolizuje záporné anionty a vázaný kationt x je dán podmínkou v rozmezí hodnoty která se nejčastěji pohybuje od 0 do 2. Liší se podílem CaX ku $\text{C}_3(\text{A,F})$ a v drtivé většině nepřestávají být stabilní nad teplotou 90°C .

Fáze tvoří šestihranné prizmatické nebo jehlicovité krystalky. Nejvýznamnějším zástupcem této fáze je ettringit, který se vyskytuje i jako přírodní minerál. Jeho vzorec je $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Dle některých zdrojů hrozí v cementu s fluidním popílkem jeho transformace do minerálu thaumasitu $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, u kterého je substituován kationt Al^{3+} křemičitým kationem Si^{4+} .

Obě tyto fáze představují produkty, které mají za následek degradační procesy vlivem síranové koroze. AFt fáze jsou tvořeny minerály C_3A a C_4AF v prvních hodinách hydratace. Tvorba ettringitu je nejdůležitějším procesem hydratace. [1] [2] [6]



Obr. 1: Charakteristická morfologie krystalů a) AFt fází a b) AFm fází

2. ETTRINGIT

2.1 Základní charakteristika

Ettringit je mineralogický název pro kalcium sulfoaluminát. Jeho chemický vzorec je $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Tento minerál krystaluje v šesterečné soustavě ve tvaru hranolů a jehlicovitých vláken délky 20 až 30 mikrometrů a šířky 2 až 4 mikrometry. Krystaly jsou malé a prizmatické většinou bez koncových ploch. Bývají bezbarvé, mléčně bílé nebo nažloutlé barvy. Je snadno rozpustitelný v kyselinách o nízké koncentraci, částečně se dá rozložit vodou za vzniku alkalického roztoku. Je vysoce vodnatý, dehydratuje se přibližně při 60 °C a jeho rozpad nastává přibližně při 80–90 °C. Tvrdost dle Mohsovy stupnice je 2–2,5, tím se ettringit řadí mezi měkčí minerály. Hustota je $1,77\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Při vznikání ettringitu dochází k objemovému vzrůstu až o 270 %. Má vysokou krystalizační rychlost.

Poprvé byl objeven v roce 1874 v Německu J. Lehmanem nedaleko sopky a následně pojmenován podle místa nálezů. V přírodě se výjimečně ettringit nachází v sedimentárních horninách nebo horninách s velkým obsahem na vápníku v zásaditém prostředí. [3] [7] [8] [9] [10] [11]

2.2 Vznik ettringitu

2.2.1 Primární ettringit

Síran vápenatý neboli sádrovec se přidává do portlandského cementu z důvodu snížení velké hydratační rychlosti C_3A , tedy předčasného tuhnutí. Zlepší se tak vývin počátečních pevností a sníží riziko smršťování při zrání betonu. Portlandský cement obsahuje sulfáty a hlinitany vápenaté ($\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$). Sádrovec spolu se sulfáty reaguje s hlinitany a dochází k tvorbě ettringitu během prvních několika hodin od smíchání cementu s vodou. Při této reakci jsou minerály C_3A a C_4AF obaleny tenkou vrstvičkou ettringitu, která zabraňuje kontaktu s vodou. To vede k delší době zpracovatelnosti a nárůstu pevností během tvrdnutí. Takto vzniklý ettringit nazýváme primární a je tedy žádoucí složkou hydratace cementu. Nárůst objemu během tuhnutí se využívá

ke snížení rizika smrštění betonů. Většina síranů je využita pro tvorbu ettringitu na úplném počátku hydratace. V cementové pastě je ettringit rovnoměrně dispergován v mikrometrických vzdálenostech. Během pár dnů se všechny sírany spotřebují a ettringit se postupně přeměňuje na monosulfát, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, který si zachovává svou stabilitu. Zůstává stabilní při pH 10–11 a tvoří se v zásaditém prostředí.

Velikost ettringitových krystalů určuje množství primárního ettringitu. To je závislé na reaktivitě C_3A a koncentraci síranů v roztoku. [10] [12]

2.2.2 AFm fáze

AFm fáze ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$) patří do skupiny hydratovaných hlinitanů vápenatých. Výskyt těchto sloučenin je častý zejména při hydrataci portlandského cementu. Obecný chemický vzorec je $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]\cdot\text{X}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde X odpovídá iontu se záporným nábojem. V portlandském cementu to jsou zejména ionty OH^- , SO_4^{2-} a CO_3^{2-} . AFm fáze mají vrstevnatou strukturu skládající se ze dvou opakujících se vrstev. První vrstva obsahuje $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]^+$ a druhá $\text{X}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Od AFt fází jsou odlišeny především počtem hydratovaných síranů, na které jsou AFt fáze bohatší. Zástupci AFm fází jsou monosulfát, $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Friedlova sůl, $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a karbonátový komplex, $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, nacházející se ve starých betonech.

Krystalizace monosulfátu probíhá v podobě lístků nebo destiček. Vzniká během pozdějších stádií hydratace portlandského cementu. Jeho zjednodušenou strukturu můžeme vidět na obr. 1. [1][2][3][4][5]

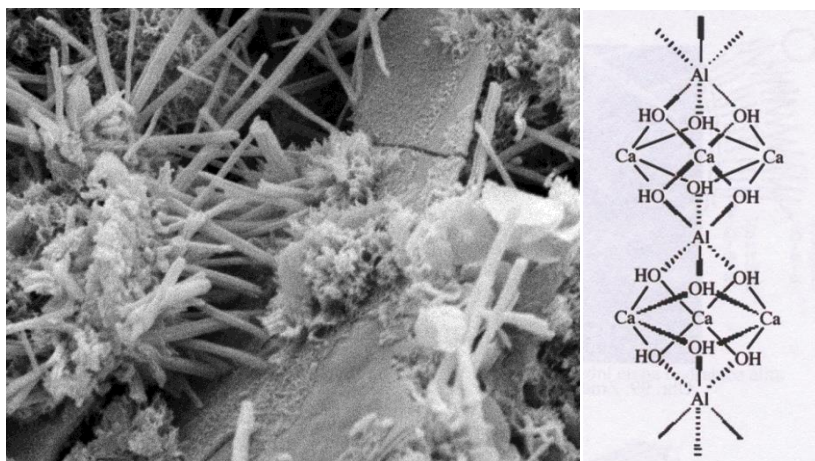


Obr. 2: Vnitřní uspořádání vrstev monosulfátu

2.2.3 Sekundární ettringit

Vzniká dvěma způsoby. Prvním je reakce síranových iontů s C_3A ve vyzrálém betonu. Výskyt síranů se rozděluje na sírany vnější a vnitřní. Vnitřní můžeme najít v cementu, v kamenivu, ve zpomalovačích tuhnutí a v záměsové vodě. Vnější sírany jsou obsaženy v síranových vodách, tzv. kyselých deštích. Ty pronikají při kontaktu s betonem do jeho pórovité struktury, kde následně reagují a produkty degradace pak zvyšují svůj objem oproti původnímu objemu 8–10 krát. Riziku sekundárního ettringitu podléhají převážně prefabrikované a předpjaté betonové konstrukce zrající za zvýšených teplot (až 100 °C) a masivní konstrukce vlivem nadměrného hydratačního tepla. Jak je již výše zmíněno, při vyšších teplotách, například během hydratace cementu v souvislosti s vývinem hydratačního tepla nebo s proteplováním betonu, se ettringit transformuje na monosulfát a sádrovec.

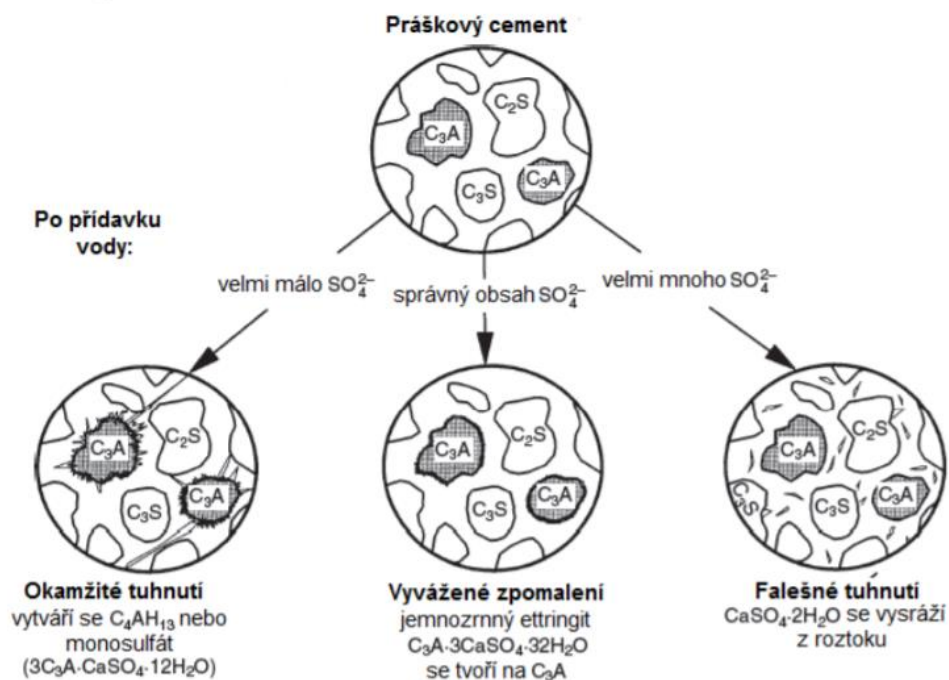
Dalším způsobem vzniku ettringitu je snížením teploty po tepelném rozpadu ettringitu za přítomnosti vlhkosti. Ettringit může znovu dodatečně vzniknout, což vede k vnitřnímu pnutí, které narušuje strukturu betonu, následně vznikají trhlinky. Tento proces je však viditelný po měsících až letech. Z tohoto důvodu probíhá regulace množství alitu, který vyvíjí velké množství hydratačního tepla, a tím by mohl zapříčinit tepelný rozpad ettringitu. Další faktor je vodní součinitel. Při nízkém vodním součiniteli je cementový tmel hutnější, a tím méně náchylnější k narušení struktury vyzrálého betonu. [3] [10] [12]



Obr. č. 3 a 4: Mikrostruktura ettringitu a jeho molekula

2.2.4 Vliv sádrovce na ettringit

Jemně mletý portlandský slínek obvyklého složení by byl kvůli přítomnosti C_3A při hydrataci tak rychle tuhnoucí, že by jej nebylo možné v reálném čase zpracovat, a proto se ke slínku přimílá již výše zmíněný regulátor tuhnutí – sádrovec, popř. anhydrit. Důležitým faktorem pro tvorbu ettringitu je množství sádrovce.





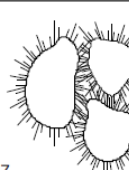



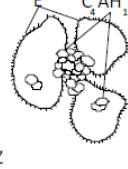
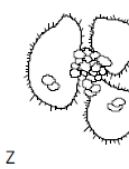


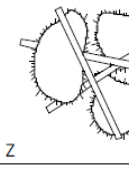
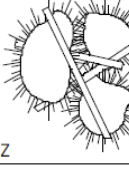
Obr. 5: Úloha sádrovce - V případě dostatečného přidavku sádrovce vzniká výhradně ettringit. Jestliže je v systému méně sádrovce, než je jeho adekvátní množství, vytváří se monosulfát. V případě přebytku síranu vápenatého vzniká sekundární sádrovec. [15]

V systému bez sádrovce vznikají v prvních fázích reakce poměrně velké, tabulkovité částice kalciumhydroaluminátu, neboli CAH fáze, které jsou vzájemně prorostlé a vytvářejí “pevnou” strukturu způsobující předčasné tuhnutí. Pokud je v systému obsažen sádrovec, vzniká ettringit v podobě velmi malých částic na povrchu slínkových zrn, které vzhledem ke své morfologii nemohou vytvářet “pevnou” strukturu. Teprve jejich přeměnou v jehličkovité, resp. tyčinkovité krystaly ettringitu vzniká pevná struktura, neboť “přemostňují” prostory mezi zrna slínku, která spojují v pevnou strukturu. Přebytek sádrovce

způsobuje tvorbu ettringitu, která probíhá ještě po ukončení tuhnutí, takže může zapříčinit nekontrolovatelné rozpínání. [13]

Lze říci, že cementářská praxe nemá dosud lepší regulátor tuhnutí než sádrovec, a že zlepšování cementů záměrným vývinem ettringitu není ještě dosti využito. [14]

Vývin mikrostruktury pasty v počátečním období hydratace znázorňuje následující obrázek. Byly použity dva druhy slínku, jeden s nízkou a další s vysokou reaktivitou.

REAKTIVITA	OBSAH SÍRANU V ROZTOKU	DOBA HYDRATACE		
		10 MIN	3H	7H
REKRYSTALIZACE ETTRINGITU				
NÍZKÁ	NÍZKÝ			
VYSOKÁ	VYSOKÝ			
VYSOKÁ	NÍZKÝ			
NÍZKÁ	VYSOKÝ			

Obr. 6: Vývin struktury závislosti na reakční schopnosti C_3A a na množství síranů v roztoku E – ettringit, M – monosulfát, GS – sekundární sádrovec, P – plastická pasta, PZ – polozatuhlá pasta, Z – zatuhlá pasta

Příklad I. – Byl použit slínek obsahující málo reaktivní C_3A a nedostatečné množství sádrovce, po krátké hydratační době vzniká na povrchu slínkových částic tenká vrstva krystalů ettringitu. Vzhledem k menšímu podílu ettringitu a malé velikosti krystalů, které nemohou

„přemostovat“ prostor mezi slínkovými částicemi, tuhnutí cementové pasty nastává v pozdějších časových fázích.

Příklad II. – Při vyšší reakční schopnosti C_3A a relativně vysoké koncentraci síranových iontů v roztoku vzniká výraznější množství ettringitu již v prvním časovém období. Vrstva ettringitu na slínkových částicích je silnější a vzhledem k větší velikosti krystalů je možno pozorovat, že některé z nich „přemostují“ prostor mezi částicemi slínku již po jedné hodině a vzniká „semiplastický“ stav, který po třech hodinách přechází do pevné struktury. Vzhledem k množství krystalů a počtu srůstů se vyznačuje vyššími fyzikálně-mechanickými parametry.

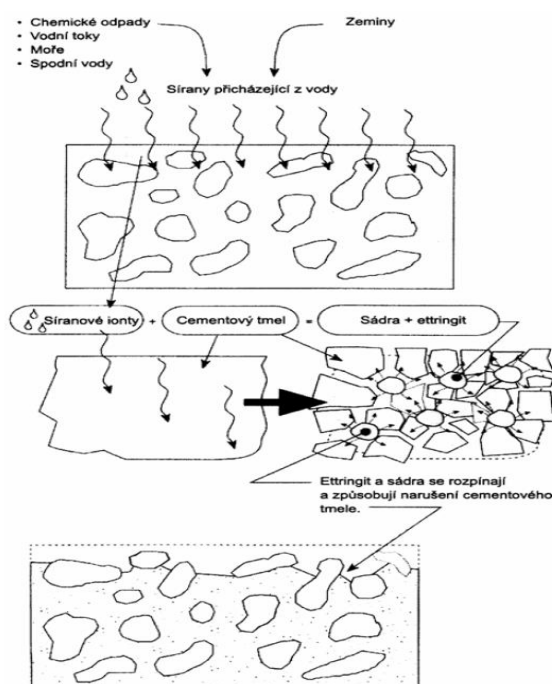
Příklad III. – V případě vysoké reaktivity C_3A a nízkého podílu síranů v roztoku zreaguje na počátku pouze část do roztoku přešlého C_3A na ettringit, vytvářející tenkou vrstvu kolem částic slínku. Vedle toho vzniká monosulfát a tetrakalciumhydroaluminát v podobě tabulkovitých krystalů v prostoru mezi cementovými částicemi. V důsledku toho se vytváří již v prvních časových fázích pevná struktura vedoucí k jistému zpevňování systému.

Příklad IV. – Při hydrataci cementu vykazující málo reaktivní C_3A a poměrně vysoký obsah síranů v roztoku se vytváří velmi rychle tenká vrstva krystalů ettringitu na povrchu slínkových částic. Vzhledem ke skutečnosti, že vysoký obsah síranů v kapalně fázi není reakcí s C_3A podstatněji snížen, dochází ke vzniku „sekundárního sádrovce“ v podobě tenkých a dlouhých laťkovitých krystalů, které prorůstají strukturou a zpevňují ji natolik, že po krátké době hydratace nastává zatuhnutí cementové pasty. Je to v podstatě „falešné tuhnutí“ cementu. [14]

2.2.5 Síranová koroze

V důsledku působení síranů na beton dochází k reakcím, jejichž produktem jsou poměrně objemné sloučeniny v pórovém systému cementového tmele. Mezi tyto expanzní sloučeniny patří ettringit, thaumasit nebo sádrovec. V dutinách a pórech vznikají krystalické novotvary, čímž vyplňují pórovou strukturu a zvyšují tak hutnost betonu. V pozdních fázích je

ovšem růst krystalů v mikrostruktúře betonu příčinou degradace struktury betonu vlivem nově vzniklých tahových napětí.



Obr. 7: Síranové rozpínání

Výzkum síranové koroze vyžaduje co nejvěrohodnější napodobení podmínek, které působí na reálné konstrukci v terénu. To může být v laboratorních podmínkách náročné. Většina zkoušek, zaměřující se na odolnost proti síranům, je prováděna uložením vzorku do síranového roztoku. Kdežto na reálnou konstrukci působí více faktorů, které nejsou zohledněny při laboratorní zkoušce. Jedná se o opakované vysychání a vlhnutí konstrukce nebo změny teplot. Bylo provedeno sledování rozdílu mezi trvalým ponořením a pravidelnými změnami vlhkosti. Výsledkem byl fakt, že jeden rok pravidelných změn vlhkostí se rovná osmi rokům trvalého ponoření.

Změny vlhkosti probíhají téměř vždy na vnějším povrchu konstrukce, které je považováno za nejpostiženější místo konstrukce. Určit přesnou míru poškození na reálné konstrukci je nemožné. Na konstrukci totiž působí řada vlivů, které nelze jednotlivě rozlišit. Doporučuje se provést tvrdoměrné zkoušky nebo měření ultrazvukovými přístroji a také nutnost přípravy kalibračních vzorků. [16] [17] [18]

2.3 Syntéza ettringitu

2.3.1 Syntéza z yeelimitu

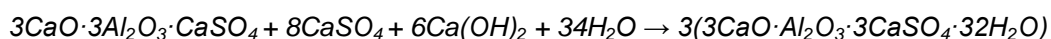
Jiným názvem Kleinův komplex, $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$, zkráceně $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, je minerál převážně známý jako yeelimit. Byl objeven Alexandrem Kleinem během výzkumu hlinitosíranových cementů na kalifornské univerzitě v 60. letech minulého století. Poprvé byl objeven v přírodě na místě Har Ye'elim v Izraeli, proto nese název yeelimit. Krystalizuje v soustavě kubické, je bílý až čirý a jeho hustota je $2,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Yeelimit je hlavní složkou rozpínavého vápenatého hlinitosíranového cementu značeného zkratkou CSA. [19] [20]

Yeelimit se vyrábí výpalem směsi bauxitu, vápence a síranu vápenatého (sádrovce) při teplotě přibližně $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Urychlení hydratace yeelimitu pomocí hydroxidu vápenatého probíhá vytvořením tuhých roztoků AFm fáze už v raných stádiích hydratačního procesu. V pozdních stádiích se přeměňuje na ettringit. [19]

Yeelimit reaguje v přítomnosti vody za vzniku monosulfoaluminátu a hydroxidu hlinitého.



V přítomnosti síranu vápenatého yeelimit hydratuje do formy ettringitu.



Pokud molární poměr síranu vápenatého ku yeelimitu je větší než 2, první reakce neprobíhá. Navzdory tomu tyto poznatky vyvrací jiné tvrzení zabývající se reaktivitou yeelimitu s vodou i bez přítomnosti síranů. Někteří autoři tvrdí, že zaznamenali vznik pouze AFt a AFm fází. [20]

2.3.1.1 CSA cementy

Yeelimit, ze kterého lze ettringit syntetizovat, je hlavní složkou rozpínavého vápenatého hlinitosíranového cementu značeného zkratkou CSA (kalcium-sulfoaluminát). Jeho množství obsaženo ve slínku je více než 50 % celkové hmotnosti. Využívá se převážně v Číně kvůli příznivějším vlivům pro

ekologii a lepším technickým vlastnostem. Výroba CSA cementů v Číně překračuje 10^6 tun ročně. V Evropě mimo jiné pro nedostatek norem týkajících se neportlandských slínek je jejich použití omezené. [19] [20]

Hlavní složky CSA cementu jsou vápence, sírany hlinité a bauxit. Díky malému množství vápence v surovinové moučce je vyprodukováno při kalcinaci menší množství emisí CO_2 až o 35 %. Tímto dochází také k nižší spotřebě paliva, což jsou nemalé přínosy pro životní prostředí.

Vyrábí se podobně jako klasický portlandský slínek v rotačních pecích, ale při nižší teplotě přibližně $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Drobitost CSA slínku je daleko větší než u slínku portlandského, a tím se snižuje spotřeba energie pro mletí. Po mletí má jinou vnitřní strukturu, je více pórovitý a jednotlivé póry mají větší rozměry. Díky tomu velmi rychle hydratuje a přeměňuje se na ettringit. Již v raném hydratačním stádiu dochází k jeho tvrdnutí a náběhům pevností. Je vysoce odolný proti mořským vodám. Pro výrobu CSA cementů je využit široký rozsah vedlejších průmyslových produktů (popílek, struska, kyselina fosforečná, fluidní ložový popílek a další). Jako zdroj hliníku se místo drahého bauxitu může použít odpadní fluidní popílek.

Yeelimit reaguje s vodou za vzniku monosulfoaluminátu a hydroxidu hlinitého. Pokud je při této reakci přítomný i sádrovec, yeelimit hydratuje za vzniku hydroxidu hlinitého a ettringitu.

V posledních letech byly sledovány vlastnosti tzv. CSAB pojiv (kalcium sulfoaluminát belit), jejichž součástí je i ternesit. Ten nereaguje s vodou, pokud však roztok obsahuje jistý podíl hliníku, dochází k bezprostřední reakci a tuhnutí směsi. CSAB taktéž jako CSA cementy obsahují velké množství yeelimitu. [19] [20] [37] [38]

Podobné pojivo na bázi belitu a sádrovce se používá i pro imobilizaci odpadních iontů ve struktuře ettringitu. Cementové materiály mají široké uplatnění při zpracování radioaktivních, toxických nebo směsných odpadů. Slouží pro zvýšení bezpečnosti jejich transportu a snížení případných následků na životní prostředí při selhání či haváriích dočasných uložišť radioaktivních či jiných nebezpečných odpadů. V obou případech je smyslem zpracování

imobilizace odpadních iontů s následným zablokováním jejich přístupu do životního prostředí. Při hydrataci a tunutí belitického cementu s obsahem síranů vzniká v první fázi hydratace ettringit, který byl zvolen jako nosná fáze pro imobilizaci iontů. Výhodou ettringitu je jeho flexibilní struktura, která umožňuje snadné zabudování toxických prvků do stabilní struktury, která je ve vodě téměř nerozpustná. Hodnota pH kapalně fáze, příměsí, specifický povrch a případně velikost částic jednotlivých minerálů jsou hlavní faktory, které ovlivňují vznik ettringitu.

Struktura ettringitu je velmi flexibilní, je schopná akceptovat určité změny ve složení, aniž by došlo k její změně. Substitucí iontů dochází ke změně chemického složení krystalů, ionty vhodné pro tuto substituci jsou Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} a OH^- . Substituce daného vazebného místa je určována jeho velikostí. Iontový poloměr, r_{ion} , je velikost iontu v krystalové mřížce. Udává se v pikometrech (pm) nebo Angströmech (Å). Velikost iontových poloměrů se pohybuje od 30 pm (0,3 Å) do 200 pm (2 Å). Pro kationty Ca^{2+} a Al^{3+} je velikost dána iontovým poloměrem substituovaných iontů. Pro vazebná místa SO_4^{2-} a OH^- jsou jednotlivé limity dané součtem iontových poloměrů jednotlivých iontů vazebných míst.

Cementové materiály se již běžně používají jako vhodná forma řešení pro imobilizaci těžkých či radioaktivních odpadních iontů. Ve struktuře ettringitu je možné substitucí základních iontů zabudovat řadu toxických a radioaktivních prvků, které jsou poutány jak ve struktuře kanálků, tak sloupců. Předpokládá se, že pochopením přesného mechanismu imobilizace těchto iontů v cementových materiálech povede ke zvýšení užitečnosti a účinnosti této metody. [39] [40]

2.3.2 Přímá syntéza hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého

Ettringit lze připravit způsobem přímé syntézy oktadekahydrátu síranu hlinitého ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) s hydroxidem vápenatým ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Např. v rámci výzkumného řešení na ÚTHD FAST VUT v Brně byla v tomto smyslu uskutečněna úvodní studie termodynamické stability ettringitu, jejíž podmínky lze shrnout následovně. Alikvotní podíl obou sloučenin na ettringit byl

rozmíchán s vodou, zvolený vodní součinitel činil $w = 0,88$. Po smíchání s vodou se vytvoří pasta, která je uložena v laboratorních podmínkách a v prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě. V určitých časových intervalech se odebírají vzorky na stanovení mineralogického složení pomocí metody RTG-difrakční analýzy a popř. termické analýzy a elektronové rastrovací mikroskopie.

2.3.3 Další způsoby syntézy

Další čtyři možné způsoby přípravy ettringitu lze popsat následovně. Jednotlivé reaktanty se sloučí a následně hydratují. Hodnota pH se udržuje v rozmezí 10,7 až 12,5, neboť pouze v tomto rozsahu je ettringit stabilní. Složení a čistota připraveného ettringitu se určuje pomocí elektronového mikroskopu, event. dalších známých metod pro stanovení fázového složení.

Tab. 1: Způsoby přípravy ettringitu

Reaktanty			pH
1.	2.	3.	
3 CaCO ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	3 CaO	11,5
6 Ca(OH) ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O	-	11,0–12,0
3 Ca(OH) ₂	3 CaSO ₄ · 2H ₂ O	Al(OH) ₃	11,0
Al ₂ (SO ₄) ₃	6 CaCl ₂	12 NaOH	11,5

Ettringit se dá také připravit pomocí sacharózy, což se nedoporučuje. Dále je možno připravit ettringit na bázi oxidu barnatého.

3. STABILITA ETTRINGITU A JEHO VÝZKUM

Jelikož ettringit je znám déle než 100 let, byla jeho stabilitě věnována řada studií, avšak byly zaznamenány jisté pochybnosti o jeho stabilitě v pozdější fázi zrání betonu. Taylor [29] přišel s tvrzením, že pro ettringitové rozpínání, a tím k nestabilitě ettringitu musí být splněny dvě podmínky. První z nich je, že vnitřní teplota materiálu by měla být vyšší než 70 °C

po dostatečně dlouhou dobu. V závislosti na množství obsažených sulfátů v cementové pastě může být vnitřní nestabilita ettringitu posunuta až na teplotu 90 °C. Také při návratu do běžné teploty by měl být materiál v mokřím či vlhkém prostředí. Expanze se většinou projevuje až po měsících a její proces trvá 1 až 2 roky. Pokud se materiál vyskytuje ve vlhkém prostředí, může expanze trvat i déle.

V rámci výzkumu na Stavební fakultě VUT v Brně byla provedena syntetická příprava ettringitu metodou syntézy yeelimitu. Byly použity dvě různé surovinové směsi. První směs obsahovala hlinitanový cement a sádrovec ($\text{CaSO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve stechiometrických poměrech na yeelimit. Druhá směs obsahovala korund (Al_2O_3), vápenec (CaCO_3) a sádrovec. Obě tyto směsi byly vypáleny při teplotě 1250 °C. Ve vypálené surovině byla následně potvrzena přítomnost yeelimitu. Po vystavení vzorku hydrataci po dobu 24 hodin byla ověřena tvorba ettringitu. [21]

Množstvím vody při hydrataci yeelimitu se ovlivňuje přítomnost i množství nově vytvořeného ettringitu. Z výpočtu molárních hmotností vychází poměr mezi vodou a pevnou fází roven hodnotě 0,6. Při této hodnotě si krystaly ettringitu udržují svou typickou podobu a tvar vláken. Pokud je přidáno méně vody, než kolik vyžaduje stechiometrický poměr, změní se nejen množství, ale i morfologie ettringitu. Pro potvrzení byl zvolen poměr kapalné a pevné fáze 0,4. Jak bylo předpokládáno, vzniklo menší množství ettringitu a morfologie jeho zrn byla lupínková.

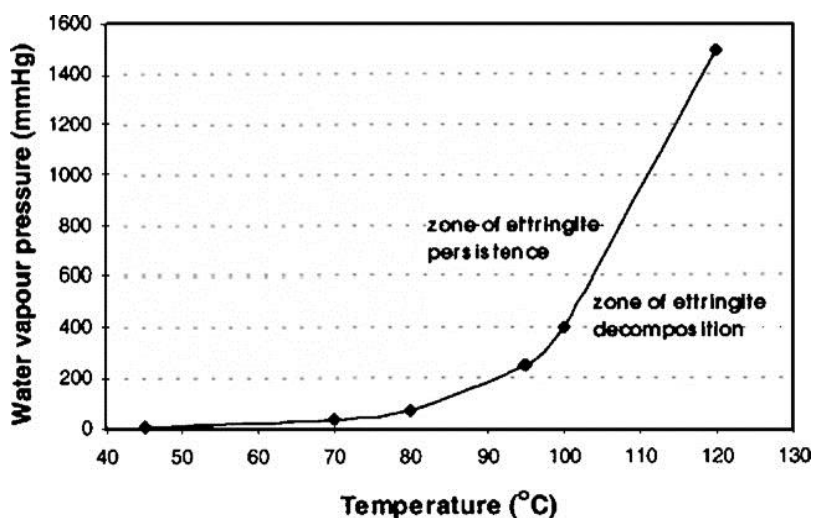
Jiný výzkum se zaměřuje na průběh hydratace yeelimitu v závislosti na hodnotě pH roztoku. Pokus byl proveden ze dvou roztoků. Prvním byl 4% roztok uhličitanu sodného (Na_2CO_3), druhým byl hydroxid sodný (NaOH) v koncentraci 8 mol/l. V obou případech došlo k výrazně rychlejší hydrataci a uvolnění většího množství hydratačního tepla než při hydrataci referenčního vzorku ve vodě. Ovšem pevnosti po uplynutí obou časových hranic dosáhly nižších hodnot než referenční vzorek. [22]

Podle Halla [42] dochází k rozkladu ettringitu ve vlhkém prostředí při teplotě 114 °C a tlaku 163 kPa za vzniku monosulfátu a bassanitu. Teplotní roztažnost ettringitu ze 70 °C do 110 °C dosahuje hodnoty až $42\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Jelikož byla tato reakce rozpadu vratná, nastala tvorba ettringitu i za nízkých teplot.

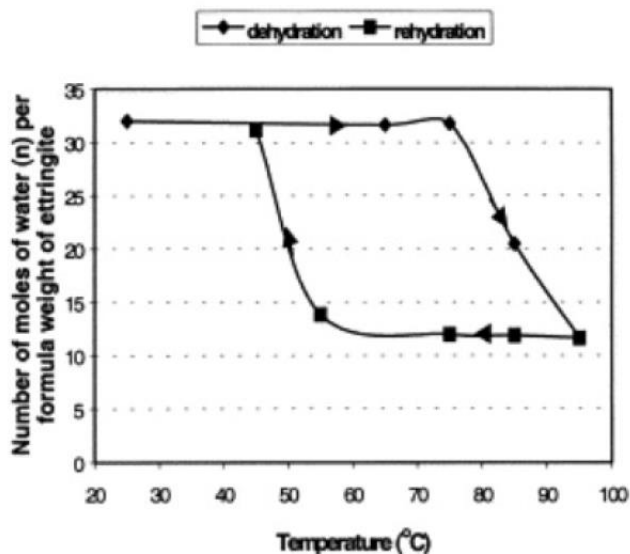
Santhaman a kol. [18] se ve své práci kromě síranové koroze zmiňuje také o tom, že ettringit není stabilní v nízkovápenném prostředí. Když hodnota pH klesne pod 11,5–12, tak za této nízké hodnoty pH se může ettringit rozkládat za vzniku sádrovce.

Zhou a Glasser [30] [31] souhlasí s tvrzením Halla o rozkladu při teplotě 114 °C. Před dosažením teplotní hranice 114 °C se ettringit rozkládá na metaettringit a při vyšších teplotách nastává bod zlomu, kdy začínají vznikat nové amorfni a krystalické fáze, například směs rozkladných produktů sádry, vody a amorfni sločeniny, pravděpodobně AFm fáze.



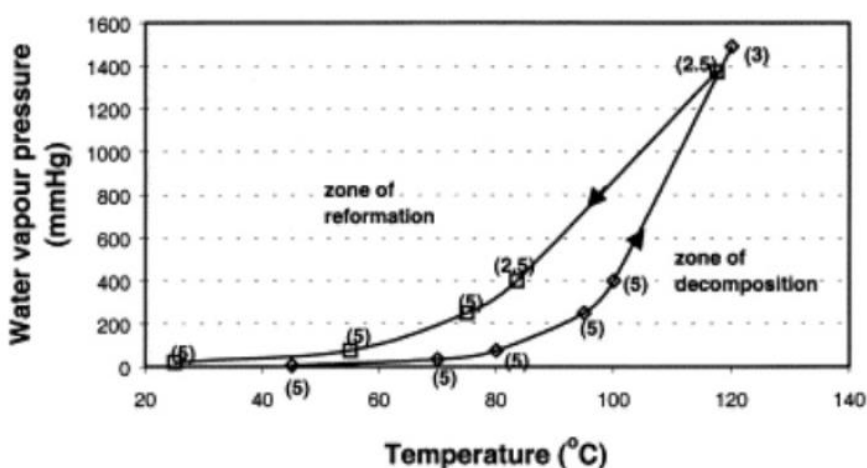
Obr. č. 8: Zóny existence ettringitu v závislosti na teplotě a tlaku vodní páry (vlevo zóna existence, vpravo zóna rozkladu ettringitu)

Zhou a Glasser [33] se zaměřili na zkoumání bodu rozkladu dopodrobna. Provedli proto pokus, kdy vzorek ettringitu byl uzavřen na 24 hodin do prostředí s malým množstvím vody, která byla postupně zahřívána. Při dosažení teploty 114 °C k rozkladu nedošlo. Při teplotě 120 °C došlo k rozkladu na směs hemihydrátu, sádry a amorfni složky. Při ochlazení na 115 °C došlo k částečnému obnovení ettringitu s přítomností hemihydrátu. Téměř kompletní vratná reakce ettringitu nastala při snížení teploty na 110 °C. Během výzkumu byla také sledována vratnost ettringitu.



Obr. č. 9: Závislost teploty a množství molů vody znázorňující vratnost rozkladu ettringitu (klesající křivka znázorňuje dehydrataci, kterou střídá křivka rehydratace)

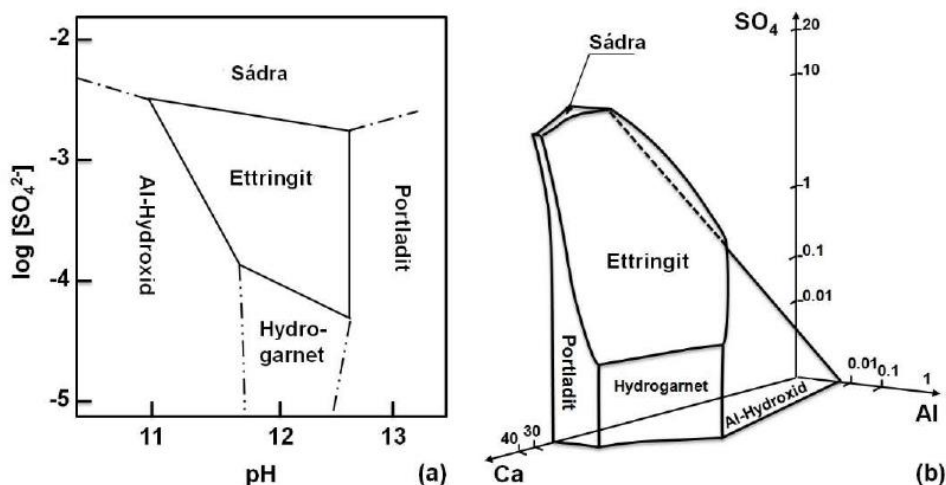
Výsledkem výzkumné práce byl diagram s hysterezní křivkou zobrazující parametry pro rozklad a vratnou reakci ettringitu. Diagram je rozdělen na dvě zóny, v levé části je zobrazena zóna stabilního ettringitu. Pokud dojde k rozkladu na metaettringit, zpětné obnovení ettringitu proběhne v této zóně. Vpravo je zóna nestability ettringitu, při jeho rozkladu už obnovení neprobíhá. Mezi těmito zónami se nachází tzv. hysterezní smyčka, která značí oblast existence ettringitu. Při jeho rozkladu taktéž obnovení neprobíhá. [33]



Obr. č. 10: Křivka rozkladu ettringitu závislého na teplotě a tlaku vodní páry zobrazuje zónu reformace nalevo, zónu rozkladu napravo a oblast existence ettringitu

Zhou a Glasser tvrdí, že ettringit je obecně nestabilní při zvýšených teplotách. Ve své práci porovnávají ettringit s hydrogrossulem $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (C_3AH_6). Při hydrataci C_3A za nepřítomnosti sádrovce se vytváří metastabilní minerál C_4AH_{13} . Ten při dlouhodobé expozici přechází na stabilní minerál C_3AH_6 neboli hydrogrossular. Rozkládá se při teplotě přibližně $325\text{ }^\circ\text{C}$. Dále také tvrdí, že mechanismus a kinetiku rozkladu ettringitu není možno naměřit s jistotou, neboť nelze kontrolovat všechny působící faktory, jako například teplota, celkový tlak, parciální tlak vodní páry atd. Ve své práci se zmiňuje i o výzkumu Šatavy a Vepřeka. Ti stanovili teplotu spontánního rozkladu ettringitu v prostředí nasycené vodní páry při teplotě přibližně $125\text{ }^\circ\text{C}$. [33] [32]

Hampson a Bailey [32] [33] provedli výzkum zabývající se stabilitou ettringitu v čtyřsložkovém diagramu $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Výsledkem je schéma, které poukazuje na fakt, že při vysokých síranových koncentracích je sádra stabilní. Pokud se koncentrace síranu snižuje, pak se stává ettringit stabilní fází.



Obrázek 11 a) Stabilita ettringitu v zásaditém prostředí,
b) trojrozměrné zobrazení diagramu $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$

Ghorab [34] se zabýval stabilitou ettringitu v závislosti na rozpustnosti ve vodě při teplotě $30\text{ }^\circ\text{C}$, $60\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Touto studií byla prokázána stabilita ettringitu při stálém míchání ve vodě o teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$. Ve vodě o teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$

se ettringit rozpadl na monosulfát během jedné hodiny. Dále také prokázal, že nedochází k rozkladu ettringitu vystaveného nasycené vodní páře po dobu 8 hodin při teplotě 110 °C.

Ogawa a Roy [41] provedli výzkum, ze kterého vyplývá rozklad ettringitu při hydrotermálních podmínkách při teplotách 130–150 °C v rozmezí 690–4140 kPa v deionizované vodě za vzniku monosulfátu. Zároveň konstatovali, že množství ettringitu a stupeň hydratace C_4A_4S jsou ve vzájemném vztahu. Lieber [41] uvedl, že ettringit je stále stabilní ve vodě při teplotě 90 °C. Metha [41] popsal stabilitu ettringitu v prostředí suchém, vlhkém a v prostředí autoklávu.

Podle skupiny vědců (Kalousek a kol.) [43] stabilita ettringitu souvisí s teplotou ošetřování a hydratací portlandského cementu. Vysoké ošetřovací teploty mají za následek rozklad ettringitu. Výzkum ukázal, že při tepelném ošetřování jsou síranové a hlinitanové ionty adsorbovány C-S-H gely. [37] [43]

Výzkumný tým na ÚTHD FAST VUT Brno se v rámci dlouhodobého řešení zabýval syntetickou přípravou ettringitu. Po 180 dnech hydratace yeelimitu rentgenogram ukázal rozklad ettringitu do kalcitu, sádrovce a gibbsitu. Tímto byla považována termodynamická stabilita ettringitu uloženého v laboratorním prostředí za pochybnou. [35]

V další části výzkumu byly zkoušeny dva způsoby syntézy ettringitu. Jedním byl způsob syntézy hydratací yeelimitového slínku, druhý způsob syntézy byl proveden pomocí adiční reakce mezi hydroxidem vápenatým a síranem hlinitým oktadekahydrátem. Výsledkem výzkumu byl fakt, že při hydrataci yeelimitu v prostředí nasycené vodní páry dochází k částečnému rozkladu ettringitu na monosulfát. Naopak v suchém prostředí vzniká ettringit a metaettringit. [36]

4. THAUMASIT

Thaumasit je minerál, který tvoří bezbarvé až bílé jehlicovité krystaly. Jeho chemické složení je $CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$. Tak jako ettringit i thaumasit krystalizuje v hexagonální soustavě. Jeho tvrdost je 3,5 dle Mohse

a hustota $1,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Poprvé byl popsán v roce 1878 finsko-švédským geologem A. E. Nordenskiöldem .

V minulosti býval často zaměňován s ettringitem, neboť oba minerály mají velmi obdobné uspořádání krystalové mřížky a liší se od sebe pouze chemickým složením. Rozeznat se dají pomocí RTG difrakční analýzy. Jako minerál v přírodě se thaumasit vyskytuje vzácně. Obvykle se nachází v metamorfovaných horninách. Původní název minerálu thaumasit vznikl z řeckého slova *thumazein*, což znamená "být překvapen". [23][24]



Obr. 12: Thaumasit

Kromě již známé síranové degradace způsobené opožděnou tvorbou ettringitu a sádrovce je thaumasit popisován jako jeden z možných projevů síranové koroze cementového tmele. Pojmutí CSH gelů do krystalografické mřížky thaumasitu má za následek narušení struktury cementového kamene. Vyznačuje se zvětšením objemu, což vede ke vzniku tlaku ve struktuře. Z CSH gelů se tak stává bílá mazlavá hmota bez pevností, také dochází ke ztrátě pevnosti a soudržnosti projevující se tvorbou trhlin a odlupování vrstev cementového kamene. Proto je thaumasit považován za produkt degradující beton po vystavení sulfataci. Oproti tvorbě ettringitu a sádrovce je u thaumasitu problematické, že při jeho tvorbě dochází k degradaci kalciumhydrosilikátů, hlavních složek cementového tmele. K destrukcím konstrukcí, které jsou napadeny thaumasitem, dochází většinou v chladnějších oblastech (Severské státy, Velká Británie, Kanada apod.).

Thaumasit může vzniknout dvěma způsoby. U obou je podmínkou dostatečná vlhkost a nízké teploty od 0 °C do 15 °C, ideální teplota je pod 5 °C. Nízká teplota totiž napomáhá rozpustnosti vápenatých solí. Jako první způsob je vznik reakcí kalciumhydrosilikátů CSH, síranových, vápenatých a uhličitanových iontů Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_2 a vody. Další možností je reakce ettringitu za účasti CSH fází, uhličitanů, CO_2 a vody. Uhličitanů jsou ve velkém množství obsažené v mletém vápenci, který se přidává jako tzv. filler do směsných portlandských cementů, což vede ke zvýšení rizika tvorby thaumasitu. U tohoto způsobu se při tvorbě thaumasitu neobjevuje žádný vnější zdroj síranů, ale dochází k transformaci ettringitu na thaumasit. Je substituován hliníkový kationt ve struktuře ettringitu za kationt křemíkový. Postupně se vytváří tuhý roztok ettringitu a thaumasitu. Tento proces je velmi pomalý, ale jakmile se již určité množství thaumasitu vytvoří, rychlost jeho tvorby se zvyšuje. Je potřeba 6 měsíců až 1 rok, aby vzniklo významnější množství.

Množství a poměr minerálních příměsí dokáže zlepšit odolnost proti tvorbě thaumasitu. Je to především poměr vápníku a křemíku, který by se měl pohybovat kolem hodnoty $\text{Ca/Si} = 1,7$. CSH gely, které mají vysoký obsah vápníku, snadněji podléhají přeměně na thaumasit. Ke snížení poměru dochází za použití pucolánů či latentně hydraulických látek. Tvorba thaumasitu může být ovlivněna také plastifikátory. Za určitých podmínek mohou způsobit urychlování tvorby thaumasitu. Nejhorší z tohoto hlediska jsou lignosulfonáty a polysulfonáty. Jediné běžně používané plastifikátory bez vlivu byly polykarboxyláty a látky na bázi tiokyanátů. [18] Dále byl zkoumán dopad pH na tvorbu thaumasitu. Ukázalo se, že kyselost nebo zásaditost síranů na tvorbu a následnou degradaci nemá vliv. Teplota, při které dochází k počátku rozkladu thaumasitu, je přibližně 60 °C, k jeho úplnému rozložení dochází při teplotě 90–110 °C, (tepelná stabilita až do 110 °C). [23] [25]

Barnett a kol. [2] sledovali tuhý roztok ettringitu a thaumasitu. Závěrem uvedli, že ettringit je schopný až polovinu iontů křemíku zabudovat do své struktury namísto iontů hliníku. Naopak u thaumasitu přijmout hliník je jeho schopnost velmi omezená. [2] [19]

I když thaumasit a ettringit mají velmi podobné krystalové struktury, srovnání jejich elastických vlastností ukazuje, že thaumasit je tužší než ettringit v důsledku nižšího množství molekul vody v jeho struktuře.



Obr. č. 13 a 14: Vlevo thaumasit, vpravo ettringit

4.1 Syntéza thaumasitu

4.1.1 Strubleho metoda

Existuje několik způsobů jak thaumasit připravit. Jedním z nich je pomocí tzv. Strubleho metody. Tato metoda spočívá v přípravě a smíchání dvou cukerných roztoků ve stechiometrických poměrech. První roztok je zdrojem CaO, druhý roztok obsahuje směs křemičitanů, siranů a uhličitanů sodných, Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 a Na_2CO_3 . Tento postup má dvě výhody. První je použití sodných solí namísto vápenatých. Tím se snižuje pravděpodobnost vzniku vedlejších produktů. Za druhé se v cukerném roztoku zvyšuje rozpustnost vápníku.

Vzorek byl skladován při teplotě 0 °C až 5 °C. Po čtyřech měsících spolu s krystaly thaumasitu byly nalezeny i amorfní křemičitaný vápenatý a vápenec. I po 24 měsících bylo ve vzorcích nalezeno množství nečistot. Dále byly provedeny úpravy této metody s cílem urychlit a zvýšit tvorbu thaumasitu. Došlo se k závěru, že mírný nadbytek síranů oproti stechiometrickému poměru vede k rychlejší tvorbě thaumasitu. Obsah thaumasitu byl již po 6 měsících přes 60 %, zbylé množství připadalo kalcitu. Čistý thaumasit byl získán po přibližně 15 měsících. [26]

4.1.2 Syntéza z ternesitu

Dalším způsobem tvorby thaumasitu je syntézou z obdobného minerálu yeelimitu jménem ternesit, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$. Je také mnohdy uváděn pod názvem sulfospurit. Tento minerál má tvrdost v rozmezí 4,5 až 5 dle Mohse. Má většinou nazelenalou barvu, ale může se vyskytovat i v odstínu modré či hnědé. Krystalizuje v kosočtverečné soustavě.

Ternesit je podvojná sůl Ca_2SiO_4 a CaSO_4 , kde tyto dvě složky, belit a anhydrit, jsou reaktanty při tvorbě ternesitu. Objevuje se v malém množství ve vápenatých hlinitosíranových (CSA) cementech, obdobně jako yeelimit. Ve větším množství ho lze najít v obdobných cementech s přídavkem belitu (CSAB), nicméně podle studií je ternesit pomalu hydratující fáze, která nepřispívá k pevnosti ani trvanlivosti. Jiné zdroje však tvrdí, že má předpoklady mít podobné vlastnosti jako yeelimit. Ternesit má lepší hydraulické vlastnosti nežli $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Vzniká při teplotě přibližně $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a rozkládá se při $1150\text{ }^\circ\text{C}$ až $1300\text{ }^\circ\text{C}$. [27]

V literatuře se uvádí, že byla provedena syntéza ternesitu z belitu $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a anhydritu CaSO_4 . Vzorek byl vypálen na teplotu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ při izotermické výdrži 2 hodiny. Je pojmenován po svém objeviteli B. Ternesovi, který ho objevil na stejném místě, kde byl objeven ettringit. [28]

Ternesit lze částečně spatřit v cementářských rotačních pecích ve formě zelených síranových prstenců.



Obr. č. 15 a 16: Ternesit umělý (vlevo) a přírodní (vpravo)

II. PRAKTICKÁ ČÁST

1. CÍL PRÁCE

Cílem bakalářské práce je ověření možnosti syntetické přípravy ettringitu způsobem přímé adice síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého jako alternativního způsobu k hydrataci yeelimitu. Stabilita vzniklé soustavy bude sledována ve dvou různých prostředích, a to v prostředí laboratorním a prostředí nasycené vodní páry.

2. METODIKA PRÁCE

Jak známo, je ettringit nestabilní za vysokých teplot, ale i za jiných vnějších parametrů, jakými je např. vlhkost prostředí či pH prostředí. Proto se této problematice stále věnuje značná pozornost.

Pro možnost exaktního vyhodnocení stability ettringitu v daných podmínkách je však nezbytné zvolit nejvhodnější způsob jeho přípravy tak, aby tento vlastní proces nebyl negativně ovlivňován vedlejšími procesy, způsobenými nesprávnou přípravou.

Při řešení výzkumného zadání ÚTHD byla v první etapě zvolena syntetická příprava způsobem hydratace yeelimitu, který však stechiometricky neodpovídá ettringitu, nýbrž monosulfátu, a tato skutečnost pak negativně ovlivňovala vyhodnocení jeho termodynamické stability. Proto v úvodní studii druhé etapy byla navržena pro přípravu ettringitu metoda přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého. Jelikož dosažené výsledky naznačily, že tento způsob přípravy by mohl poskytnout prakticky čistý ettringit, byla v předložené práci tato metoda použita pro přípravu vzorku ettringitu, který dále sloužil pro zahájení dlouhodobého sledování jeho stability. Termodynamická stabilita byla zkoušena pro dva různé způsoby expozice ettringitu, a to v prostředí laboratorním a v prostředí nasycené vodní páry, obojí za laboratorní teploty. Vzhledem k omezenému rozsahu bakalářské práce byla stabilita připraveného vzorku ettringitu sledována prozatím v počátečním stádiu

uložení ve výše uvedených prostředích prostřednictvím sledování změny fázového složení metodou RTG-difrakční analýzy a termické analýzy.

3. POSTUP PRÁCE

Způsob syntézy ettringitu byl proveden hydratací směsí oktadekahydrátu síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého. Jednotlivé složky byly dávkovány ve stechiometrických poměrech tak, aby ve výsledku došlo k tvorbě čistého ettringitu.

Obsah čisté složky:

oktadekahydrát síranu hlinitého, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, čistota = 99,9 %

hydroxid vápenatý, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, čistota = 98,6 %

Dávkování:

Surovinová směs byla tvořena z 59,04 % oktadekahydrátem síranu hlinitého, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, a z 40,96 % hydroxidem vápenatým, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Suroviny byly vysušeny a následně odváženy na laboratorních váhách s přesností $\pm 0,01$ g, celková navážka činila 200 g. Podle stechiometrických poměrů bylo tedy odváženo 81,92 g hydroxidu vápenatého a 118,08 g síranu hlinitého oktadekahydrátu. Před hydratací byly suroviny zhomogenizovány v planetovém laboratorním mlýnu po 60 sekund při rychlosti 200 otáček za minutu. Z předchozí studie převzatý vodní součinitel $w = 0,88$ nevyhovoval z důvodu drobné konzistence. Po přidání další vody činil vodní součinitel $w = 0,98$, což odpovídá 195,8 g vody. Během hydratace surovinová směs změnila svou konzistenci na pastu, ze které byla následně vymodelována zkušební tělesa. Ta byla ponechána pro vytvrzení do druhého dne v laboratorním prostředí a poté uložena do dvou prostředí. Prvním bylo laboratorní prostředí, druhým bylo prostředí nasycené vodní páry (při laboratorní teplotě). Z těchto prostředí byly v předem zvolených termínech odebrány vzorky na RTG-difrakční analýzu a termickou analýzu. V bakalářské práci jsou uvedeny pouze krátkodobé vlastnosti ettringitu.

Příprava vzorku pro jednotlivé analýzy proběhla nejprve rozdužením vzorku v achátové misce a poté dvojnásobnou vypírkou isopropylalkoholem za účelem zastavení hydratace. Po vysušení alkoholu byl umrtvený vzorek uložen do vzduchotěsných ZIP sáčků.

Vzorky byly označeny jako ELX, popř. EVX, kde

EL – ettringit pocházející z laboratorního prostředí

EV – ettringit pocházející z prostředí nasycené vodní páry

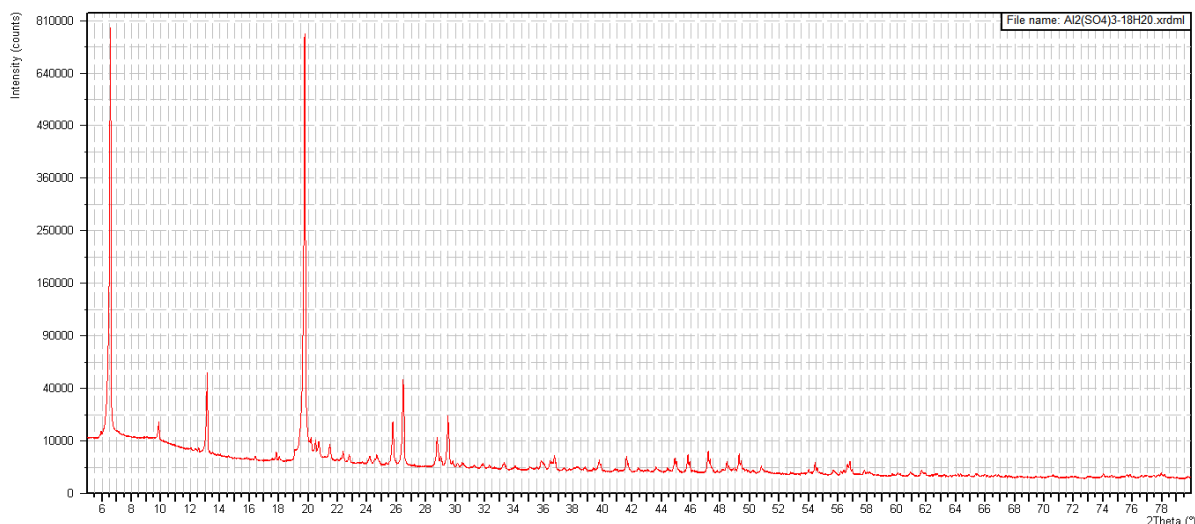
X – počet dní hydratace.

4. POUŽITÉ SUROVINY A PŘÍSTROJE

4.1 Použité suroviny

Síran hlinitý oktadekahydrát

Ke zkouškám byl použit síran hlinitý oktadekahydrát, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, p.a., jehož rentgenogram je uveden na obr. 17.



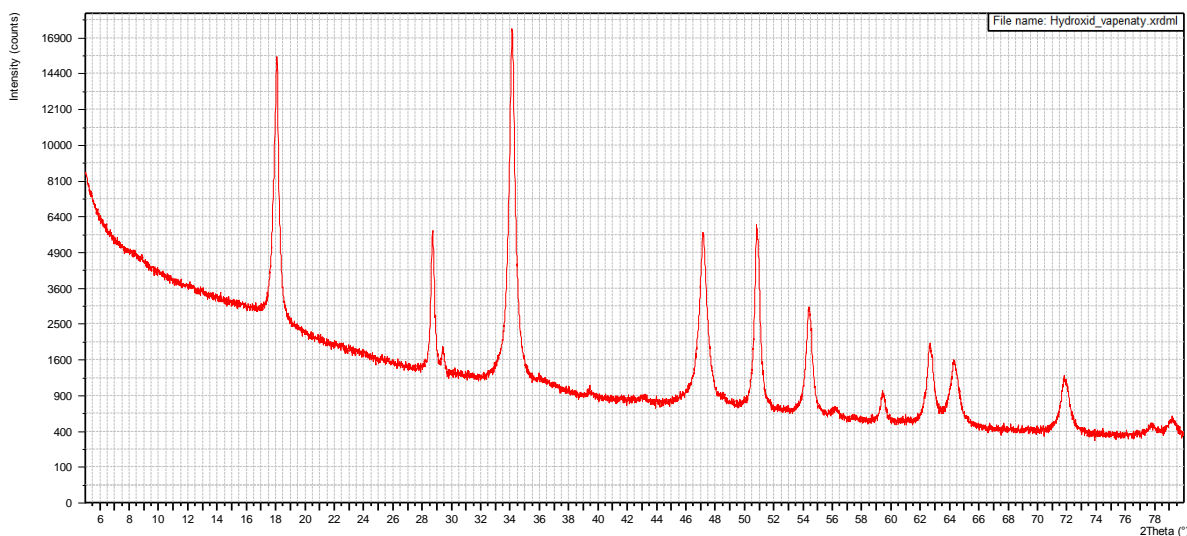
Obr. 17: Rentgenogram $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

V rentgenogramu byly identifikovány pouze difrakční linie síranu hlinitého oktadekahydrátu:

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($d_{hkl} = 13.58, 8.84, 6.80, 4.502 \text{ \AA}$)

Vápenný hydrát

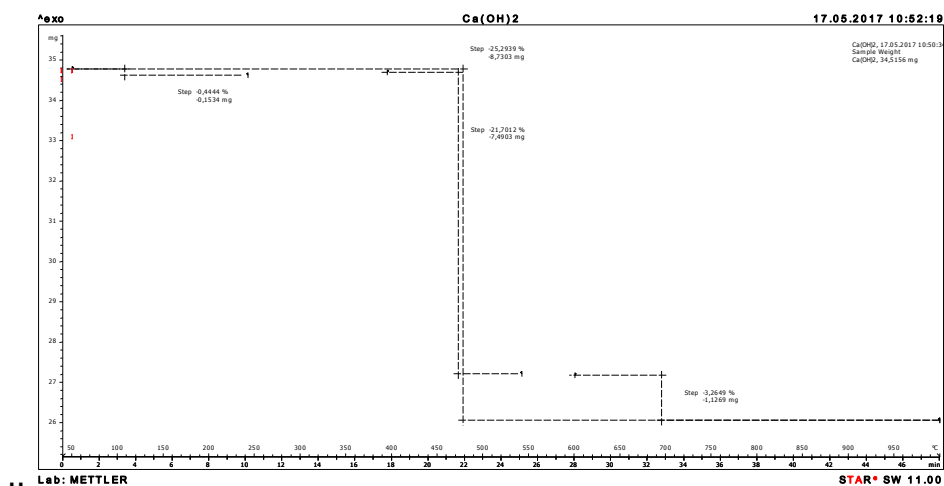
Rentgenogram vápenného hydrátu, viz obr. 18, vykázal vedle přítomnosti portlanditu i přítomnost kalcitu:



Obr. 18: Rentgenogram $\text{Ca}(\text{OH})_2$

- Portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d_{\text{hkl}} = 4.90, 3.112, 2.628, 2.447, 1.927 \text{ \AA}$)
- Kalcit, CaCO_3 ($d_{\text{hkl}} = 3.86, 3.035, 2.845, 2.495 \text{ \AA}$)

Obsah portlanditu a kalcitu ve vápenném hydrátu byl stanoven pomocí termické analýzy na hodnoty: 89,2 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 7,4 % CaCO_3 , viz termogram na obr. 19.



Obr. 19: Termogram vápenného hydrátu

4.2 Použité přístroje

V průběhu práce byly použity následující přístroje:

- váhy RADWAG PS 600.3Y s váživostí $600 \pm 0,01$ g
- planetový mlýnek FRITSCH Pulverisette 6 s mlecími tělesy z nerezové oceli
- horkovzdušná sušárna MEMMERT UF 55+
- mlýnek McCrone Micronising Mill
- rentgenový difraktometr Empyrean PANalytical (záření CuK α $\lambda_{hkl} = 1,5405980$ Å)
- diferenciální termická analýza byla provedena na přístroji TGA/8DTA851^e výrobce Mettler Toledo

5. VYHODNOCENÍ ZKOUŠEK

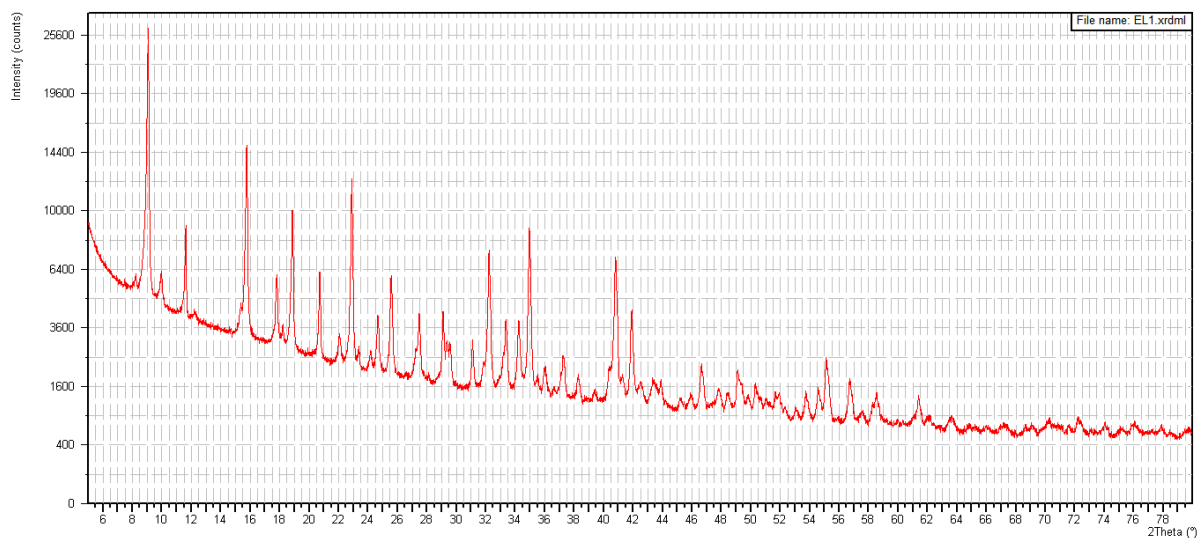
5.1 RTG-difrakční analýza

RTG-difrakční analýzou byly ve vzorcích identifikovány tyto minerály:

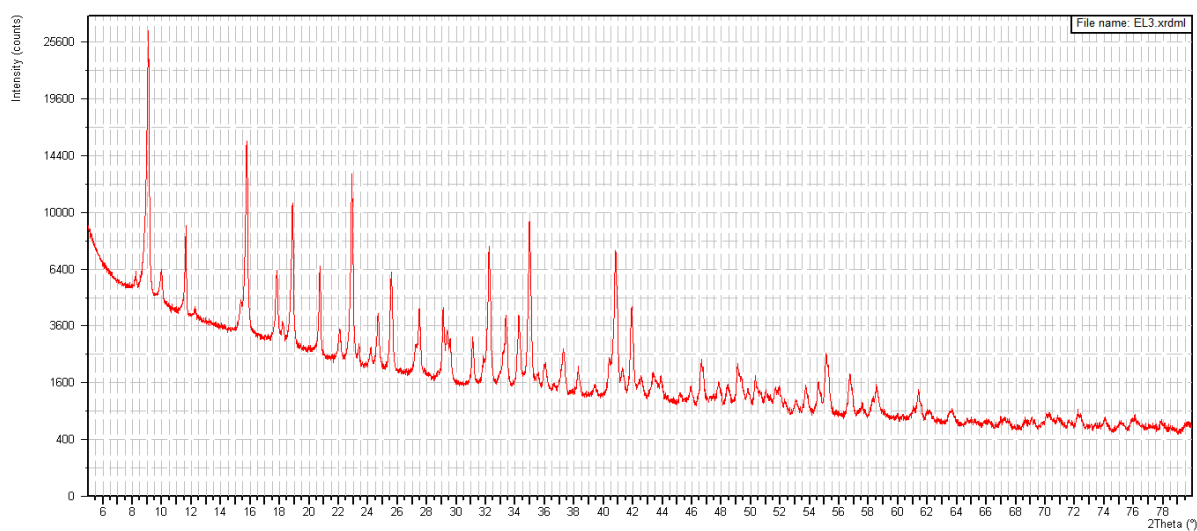
- ettringit, $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d_{hkl} = 9.8, 5.7, 4.9, 4.67, 3.87, 3.45, 3.26, 2.79$ Å)
- monosulfát, $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d_{hkl} = 9.92, 4.46, 3.99, 2.87, 2.73, 2.45$ Å)
- sádrovec, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($d_{hkl} = 7.56, 4.27, 3.79, 3.059, 2.867, 2.679$ Å)
- kalcit, $CaCO_3$ ($d_{hkl} = 3.86, 3.035, 2.845, 2.495$ Å)

Síran hlinitý a stejně tak i portlandit byly identifikovány pouze ve vstupních surovinách, v připravených vzorcích ettringitu již jejich výskyt nebyl zaznamenán. Avšak kalcit obsažený ve vápenném hydrátu byl ve vzorcích ettringitu i nadále zastoupen, neboť v uvedeném období sledování byl prakticky nereaktivní.

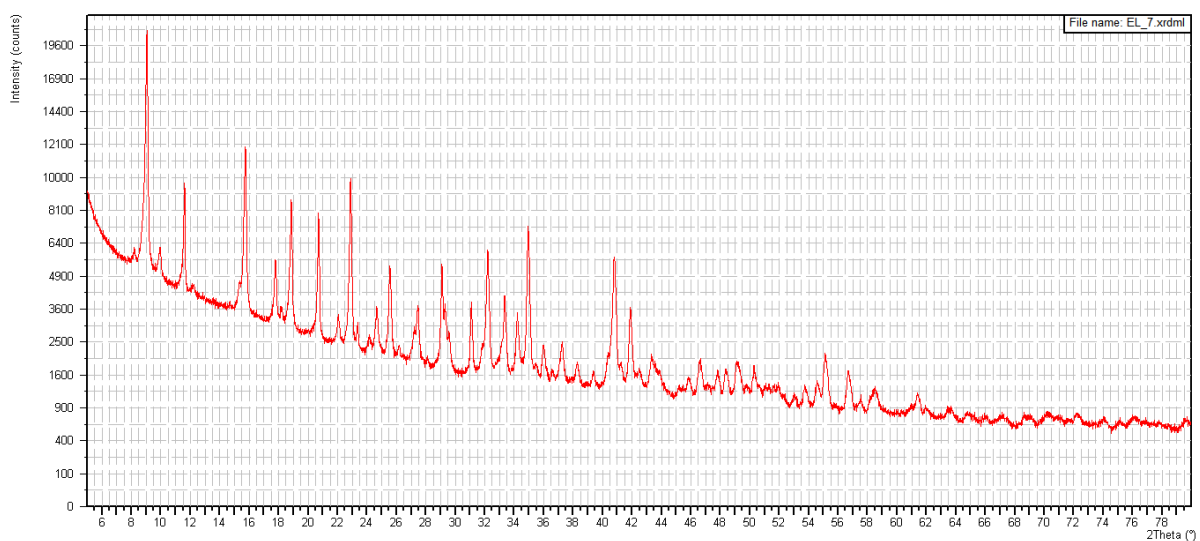
Rentgenogramy synteticky připraveného ettringitu exponovaného po dobu 15 dnů v laboratorním prostředí jsou patrné na obr. 20, 21, 22, 23 a vzorku exponovaného v prostředí nasycené vodní páry na obr. 24, 25, 26.



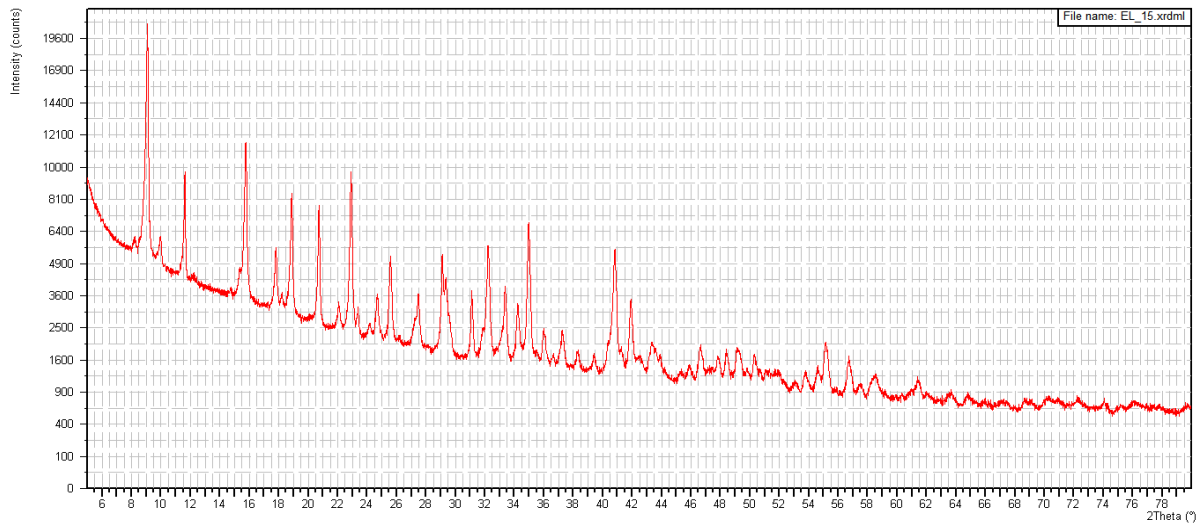
Obr. 20: Rentgenogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (1 den)



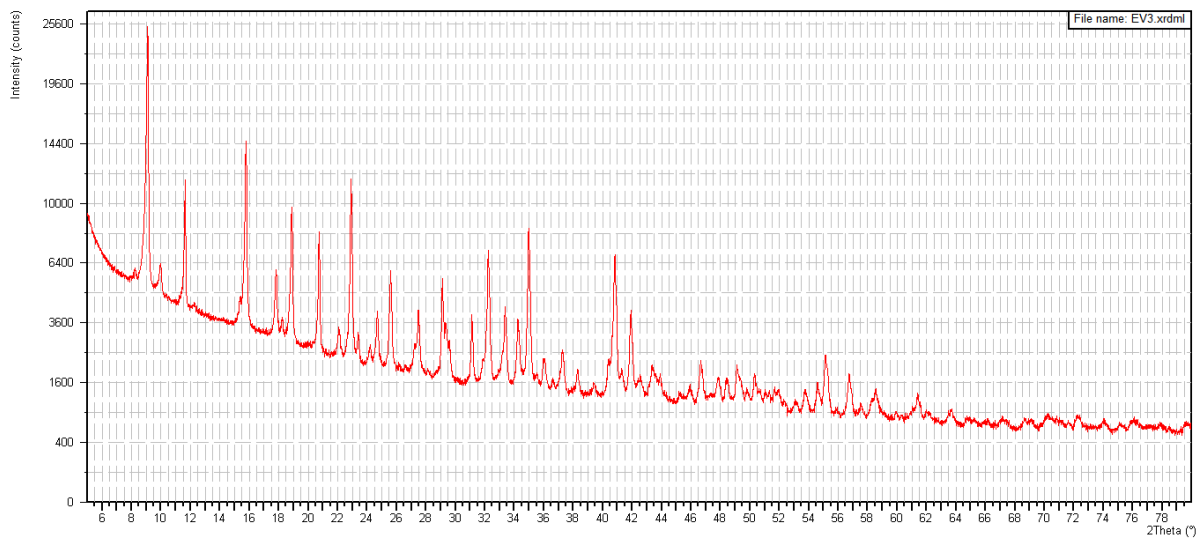
Obr. 21: Rentgenogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (3 dny)



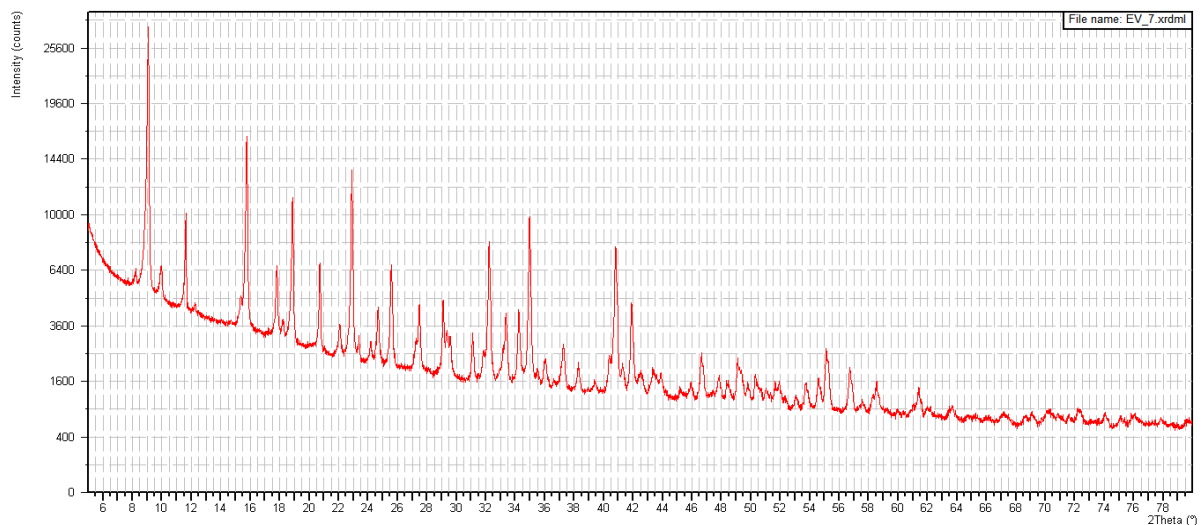
Obr. 22: Rentgenogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (7 dnů)



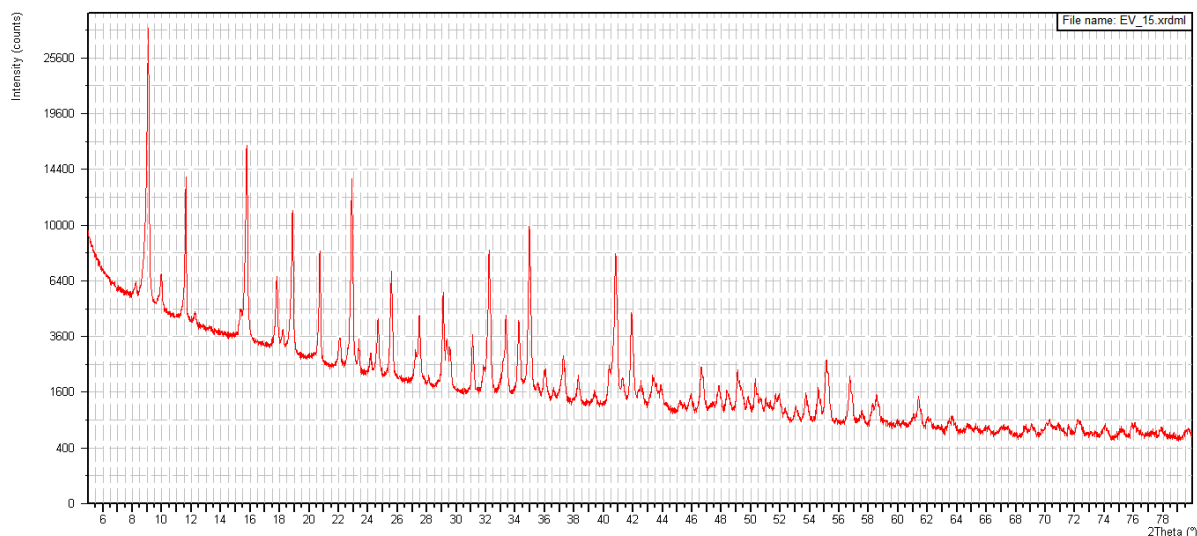
Obr. 23: Rentgenogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (15 dnů)



Obr. 24: Rentgenogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (3 dny)



Obr. 25: Rentgenogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (7 dnů)



Obr. 26: Rentgenogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (15 dnů)

Vzorek ettringitu vykázal již po 24 hodinách od uskutečněné syntézy přítomnost vysokého množství ettringitu. Vzhledem k tomu, že vápenný hydrát byl stechiometricky dávkován k síranu hlinitému na tvorbu ettringitu, a teprve dodatečně bylo zjištěno, že obsahuje mimo hydroxid i uhličitan vápenatý, nemohlo při nedostatku vápenatých iontů dojít k úplné syntéze vstupních látek na ettringit. Vedle něj pak byl ve vzorku identifikován určitý podíl sádrovce a není vyloučen i nepatrný podíl monosulfátu.

Mechanismus reakce probíhal tak, že nejprve došlo k hydrolýze síranu hlinitého za vzniku hlinitých a síranových iontů. Síranové ionty se okamžitě sloučily na méně rozpustný síran vápenatý dihydrát, kdežto hlinité kationty vytvořily vzhledem ke svému chování slabého elektrolytu v souladu s disociační konstantou hydroxid hlinitý. Obě sloučeniny poté stechiometricky zreagovaly s přítomnými vápenatými ionty a vodou na ettringit. Nadbytek dihydrátu síranu vápenatého a hydroxidu hlinitého zůstal zastoupen jako samostatná součást soustavy. Vzhledem k tomu, že v rentgenogramu nebyla identifikována žádná difrakční linie krystalického hydroxidu vápenatého (gibbsitu či bayeritu) a s přihlédnutím k poměrně vysokému pozadí

rentgenogramů lze soudit, že hydroxid hlinitý zůstal v soustavě v rentgenamorfní nevykrystalované podobě.

S dobou expozice v laboratorním prostředí byl pozorován téměř nezatelný pokles difrakčních linií ettringitu a naopak nepatrné zvýšení intenzity linií sádrovce. I když pro vyslovení jednoznačného závěru byl doposud sledovaný časový interval velice krátký, popsany kvantifikační posun naznačuje, že v laboratorním prostředí může časem docházet v ettringitu ke ztrátě vody a jeho pozvolnému rozkladu, event. transformaci do metaettringitu.

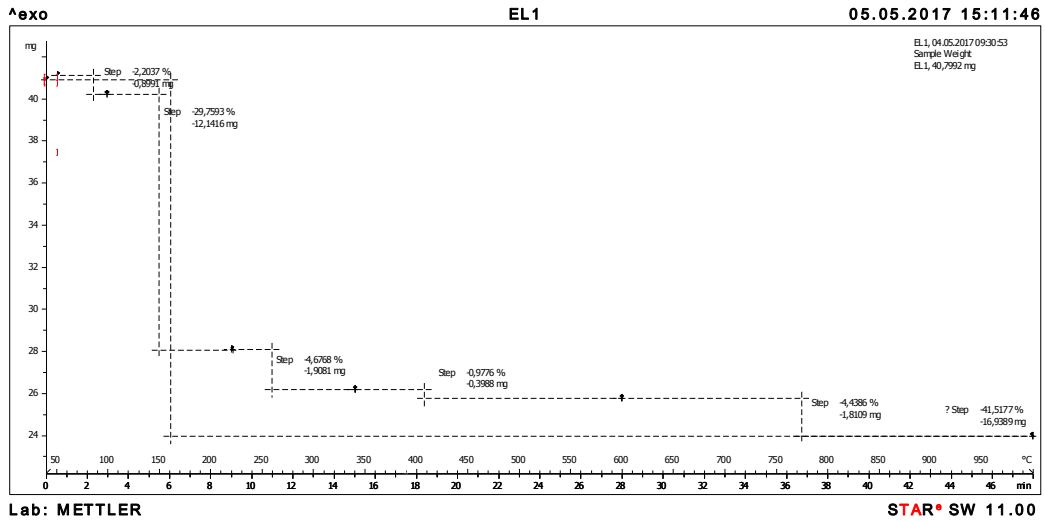
Při expozici v prostředí nasycené vodní páry nebyl výše popsany jev zaznamenán.

5.2 Termická analýza

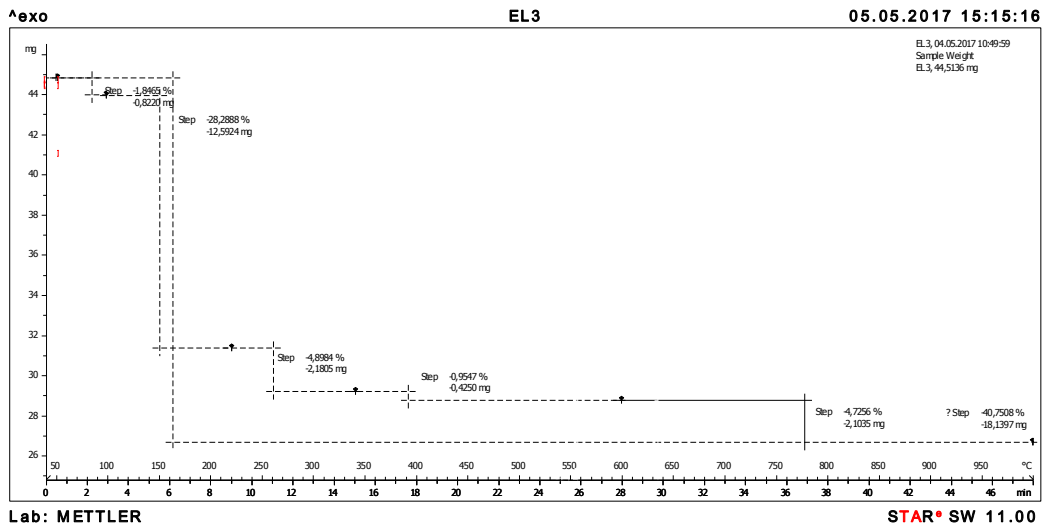
Termogramy vzorků ettringitu exponované v laboratorním prostředí jsou uvedeny na obr. 18, a vzorků ettringitu exponované v prostředí nasycené vodní páry na obr. 19.

U všech vzorků byla identifikována na čáře diferenciálně termické nejprve hluboká endoterma s maximem 150 °C odpovídající rozkladu ettringitu a sádrovce. Na ni navázala malá endoterma s maximem 270 °C až 280 °C odpovídající rozkladu hydroxidu hlinitého. Po dlouhém indiferentním pásmu byla identifikována jako poslední endoterma rozkladu uhličitanu vápenatého v oblasti od 600 °C s maximem okolo 850 °C

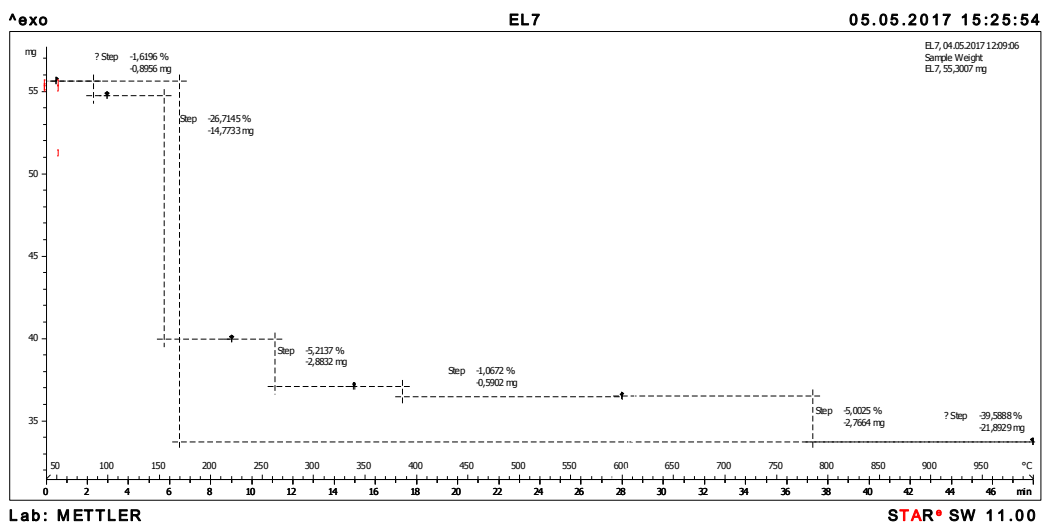
Na základě termogravimetrické analýzy byl dále kvantifikován obsah uhličitanu vápenatého a hydroxidu hlinitého a stechiometricky vyjádřen ze ztráty žíháním pod první endotermou obsah sádrovce a ettringitu, viz tab. 2 a tab. 3.



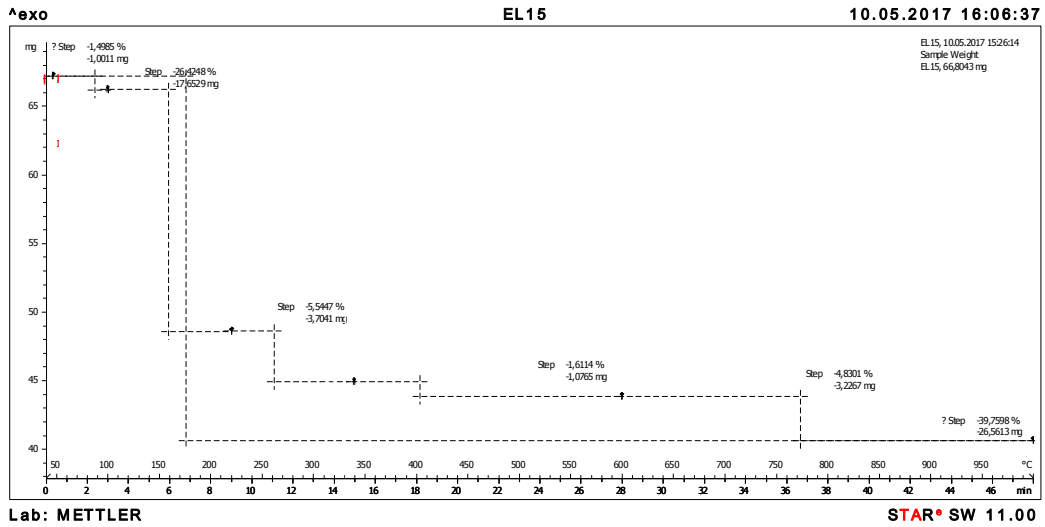
Obr. 27: Termogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (1 den)



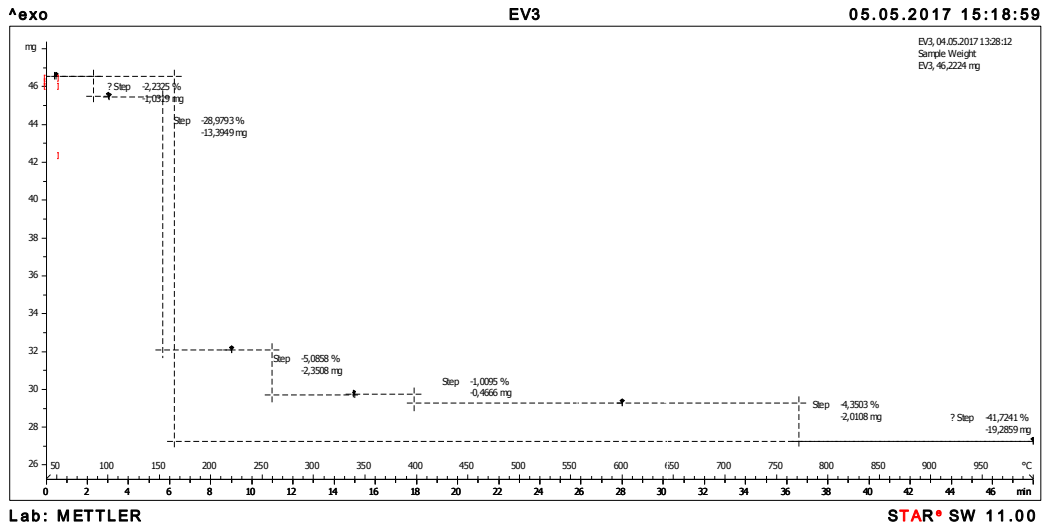
Obr. 28: Termogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (3 dny)



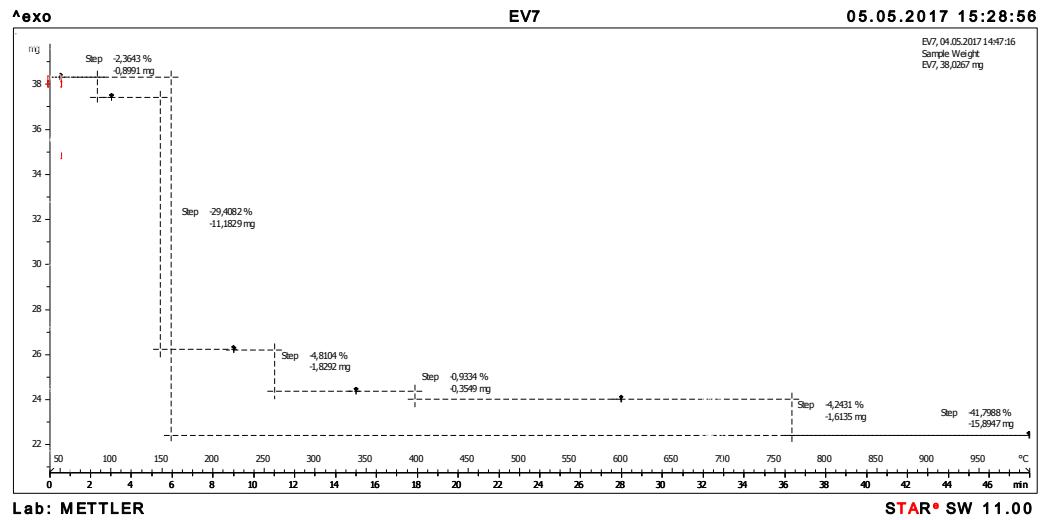
Obr. 29: Termogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (7 dnů)



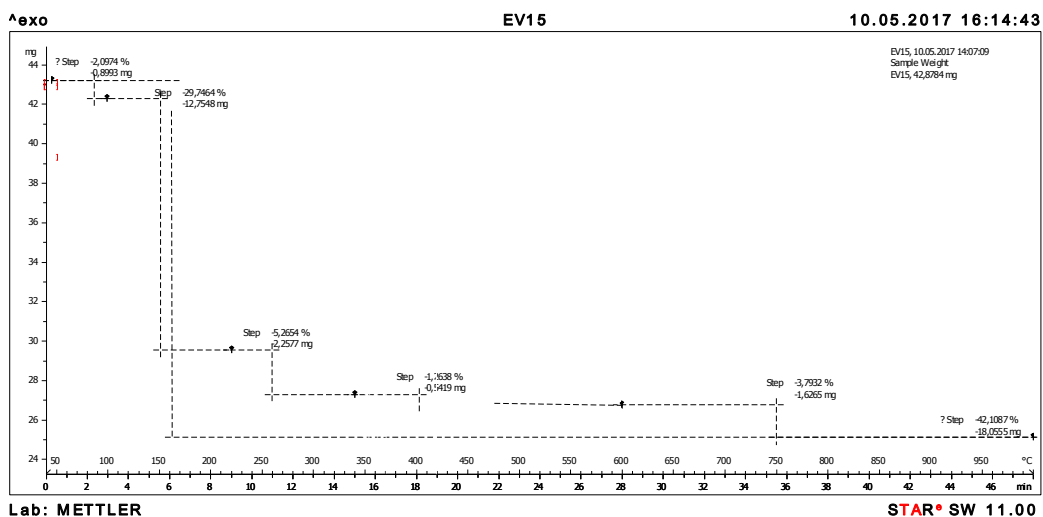
Obr. 30: Termogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (15 dnů)



Obr. 31: Termogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (3 dny)



Obr. 32: Termogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (7 dnů)



Obr. 33: Termogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (15 dnů)

Tab. 2: Kvantifikace vzorku ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí

Doba expozice	Obsah látky [%]					
	Ettringit	Sádrovec	Al(OH) ₃	CaCO ₃	Vlhkost	Celkem
1 den	56,6	18,0	13,5	10,1	2,2	100,4
3 dny	51,8	21,5	14,1	10,7	1,8	99,9
7 dnů	47,2	24,5	15,1	11,4	1,6	99,8
15 dnů	46,1	25,0	16,0	11,0	1,5	99,6

Tab. 3: Kvantifikace vzorku ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry

Doba expozice	Obsah látky [%]					
	Ettringit	Sádrovec	Al(OH) ₃	CaCO ₃	Vlhkost	Celkem
1 den	56,6	18,9	13,5	10,1	2,2	100,4
3 dny	52,6	23,0	12,6	9,9	2,2	100,3
7 dnů	55,1	19,5	13,9	9,7	2,4	100,6
15 dnů	56,8	17,5	15,2	8,6	2,1	100,2

Stejně jako z vyhodnocení RTG-difrakční analýzy vyplývá i z provedené kvantifikace termické analýzy závěr, že při expozici vzorku synteticky připraveného ettringitu v laboratorním prostředí bude patrně s dobou uložení docházet k jeho pozvolné transformaci směrem do metaettringitu, případně do monosulfátu.

Při expozici v prostředí nasycené vodní páry je závěr z provedené kvantifikace poněkud nejednoznačný. Pomine-li se kvantifikace vzorku po jednom dni uložení, v ostatních sledovaných termínech lze zaznamenat určité zvýšení obsahu ettringitu za současného snížení obsahu sádrovce i kalcitu, a naopak zvýšení obsahu hydroxidu hlinitého. Tento proces by znamenal dodatečnou tvorbu ettringitu z určitého malého množství v soustavě přítomného monosulfátu a sádrovce za současného vytěsňování alikvotního podílu hydroxidu hlinitého. Druhou, event. i souběžnou možností je pozvolná disociace uhličitanu vápenatého a vedoucí ke tvorbě dalších podílů ettringitu. Pokud se naopak vezme v úvahu i kvantifikace vzorku po jednom dni uložení, lze pouze konstatovat, že vypočtené hodnoty jsou spíše jen zatíženy chybou měření a obsah ettringitu zůstává v tomto prostředí prakticky beze změny.

6. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- bylo potvrzeno, že metoda přípravy ettringitu způsobem přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého je z hlediska kvantity a čistoty vzorku podstatně lepší než původně navržená metoda hydratace yeelimitu.
- úspěch metody však závisí mj. i na přesném dodržení dávkování obou výchozích látek ve správném stechiometrickém poměru. V daném případě nebyla tato podmínka dodržena, neboť ve snaze zopakovat přesně experiment z úvodní studie byly použity původní suroviny, přičemž vápenný hydrát, jak bylo zjištěno až dodatečnou analýzou, oproti výchozímu stavu byl již částečně zkarbonatovaný.
- jelikož za daných podmínek uhličitan vápenatý na rozdíl od hydroxidu vápenatého prakticky nedisociuje, vyskytl se ve vytvořené soustavě nedostatek vápenatých iontů pro tvorbu ettringitu. V důsledku této skutečnosti zůstal v soustavě vedle ettringitu zbylý sádrovec a amorfní hydroxid hlinitý, nelze vyloučit i nepatrný podíl monosulfátu, viz výše popsaný reakční mechanismus. Kromě uvedených fází vzorek samozřejmě dále obsahoval i určitý podíl kalcitu z použitého vápenného hydrátu.
- i přesto, že bylo sledováno prozatím jen rané stádium expozice vzorku ettringitu ve zvolených prostředích, byly již zaznamenány nenápadné projevy změn fázového složení. V prostředí nasycené vodní páry patrně docházelo k dosycování soustavy volnými vápenatými ionty vlivem pozvolné disociace uhličitanu vápenatého, a tím zvyšování obsahu ettringitu na úkor sádrovice i amorfní hlinité fáze. Naopak v laboratorním prostředí probíhala pozvolná ztráta hydrátové vody a transformace ettringitu do metaettringitu, event. i pozvolný rozklad na monosulfát a sádrovec.
- pro ověření výše uvedené hypotézy je však potřebné dlouhodobé sledování vzorků exponovaných ve sledovaných prostředích.

ZÁVĚR

V souladu se zadáním byly v bakalářské práci sledovány vlastnosti a mineralogické složení ettringitu získaného způsobem přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého. Prokázalo se, že tento způsob syntézy ettringitu je z hlediska množství a čistoty ettringitu mnohem výhodnější než způsob syntézy z yeelimitu. Z vyhodnocení RTG-difrakční analýzy i termické analýzy vyplývá, že u vzorku ettringitu uloženého v laboratorním prostředí bude patrně časem docházet k odpařování molekulární vody a tím následně k transformaci ettringitu na metaettringit, případně monosulfát. Naopak v prostředí nasycené vodní páry může docházet k dosycení soustavy volnými vápenatými ionty vlivem pozvolné disociace uhličitanu vápenatého, a tím zvyšování obsahu ettringitu na úkor sádrovce i amorfní hlinité fáze.

POUŽITÁ LITERATURA

1. MATSCHEI, T. B. LOTHENBACH a F. P. GLASSER. The AFm phase in Portland cement. Scotland, UK: ScienceDirect, EMPA, Swiss Federal Laboratories for Material Testing and research, Department of Chemistry, University of Aberdeen, 2006 [cit. 2016-04-05]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/223013672_The_AFm_phase_in_Portland_cement
2. BARNETT, S. J. D. E. MACPHEE a N. J. CRAMMOND. Extent of immiscibility in the ettringite–thaumasite system. Aberdeen, UK: Elsevier, 2003 [cit. 2016-04-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001161>
- 3 TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. 2. vyd. LONDON: Thomas Telford Ltd, 1997, 480 s. ISBN 9780727725929.
- 4 DILNESA, B.Z., A KOL., Iron in carbonate containing AFm phases, Cement and Concrete Research [online] 2011, roč. 41, č. 3 [cit. 2015-11-25] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610002607>
- 5 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. 2015-11-25] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603002941>
6. FRIDRICHOVÁ, M. Přednášky Maltoviny II. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců: 2016.
7. Petrografie [online]. Dostupné také z: http://petrol.sci.muni.cz/mikroskopie/atlas_mineralu/ettringit.pdf
8. mindat.org [online]. 31. 3. 2016 [cit. 2016-4.-10.]. Dostupné z: <http://www.mindat.org/min-1414.html>
9. Mineral.cz - databáze minerálů [online]. Dostupné také z: <http://www.mineral.cz/mineraly-ettringit-mineral-nerost-1320.html>
10. WARREN, C.J., READON, E.J. The solubility of ettringite at 25 °C. Cement and Concrete Research. [Online] 1994, roč. 24, č. 8. [cit. 2014-12-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com>
11. ODLER, I. Ettringite nomenclature. Cement and Concrete Research. [Online] 1997, roč. 27, č. 3. [cit. 2014-12-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com>
12. COLLEPARDI, M. Moderní beton. 1. vyd. Praha : ČKAIT, 2009. 342 s. ISBN 978-80-87093-75-7.
13. Šauman, Z. Maltoviny I, Nakladatelství PC-DIR, Brno, 1993
14. Bárta, R. Chemie a technologie cementu, Nakladatelství Československé AV, Praha, 1961.
15. Newman, J., Advanced concrete technology Constituent materials, London 2003, ISBN 0 7506 5103 2

16. EMMONS, P. H. – DROCHYTKA, R., JEŘÁBEK, Z.: Sanace a údržba betonu v ilustracích. 1. vydání. Brno: Akademické nakladatelství CERM, Brno, 1999, 334 s. ISBN 0-87629-286-4
17. MATOUŠEK, M. – DROCHYTKA, R.: Atmosférická koroze betonů. 1. vydání. IKAS, 1998, Praha, 171 s. ISBN 80-902558-0-9
18. SANTHANAM, M., COHEN, M.D., OLEK, J. Sulfate attack research — whither now? Cement and Concrete research. [Online] 2001, roč. 31, č. 6. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005105>.
19. HARGIS, C. W. T. A. a P. J. M. MONTEIRO. Calcium sulfoaluminate (Ye'elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. Elsevier Ltd. 2014 [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001380?np=y>
20. CUESTA, A. et al. Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimite. Elsevier, 2014 [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001161#>
21. MASÁROVÁ, A. Modifikácia vlastností portlandských cementov orientovaná na zníženie emisií CO₂. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2014. 93 s. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
22. SÁNCHEZ, M.J., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. C₄A₃Š hydration in different alkaline media. Cement and Concrete Research. [Online] 2013, roč. 46. [cit 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461300015X>
23. RAHMAN, M.M., BASSUONI, M.T. Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation, Construction and Building Materials [online] 2014, roč. 73 [cit. 2015-10-28] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814010502>
24. ČSN EN 197-1 ed. 2 Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody
25. 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, č. 42 [cit. 2014-12-9]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com>
26. AGUILERA, J., BLANCO VALERA, M.T., VÁZQUEZ, T. Procedure of synthesis of thaumasite. Cement and Concrete Research. [Online] 2001, roč. 31, č. 8. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0008884601005361>.
27. BULLERJAHN, F., SCHMITT, D., HAHA, M.B. Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker. Cement and Concrete Research, roč. 59. [Online] [cit. 2014-04-08] Dostupné z: http://ac.els-cdn.com/S0008884614000465/1-s2.0-S0008884614000465-main.pdf?_tid=36019918-c279-11e3-b472-00000aab0f27&acdnat=1397331340_d8edde54d4793b92bca67912e42c8a4d.

28. MINDAT. Ternesite. [Online] [cit. 2014-12-09] Dostupné z: <http://mindat.org>
29. TAYLOR, H. F. W. C. FAMY a K. L. SCRIVENER. Delayed ettringite formation. Pergamon, Maundry Bank, Lake Road, Coniston, Cumbria, UK; Lafarge, Laboratoire Central de Recherche, France, 2001. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601004665>
30. SCRIVENER, K. a J. SKALNY. Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation. Villars, Switzerland: RILEM Publications S.A.R.L. International RILEM TC 186-ISA Workshop, 2002 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=pLYoB7zoxYEC&printsec=frontcover&hl=c&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
31. ZHOU, Q. a F. P. GLASSER. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at 120°C. Scotland, UK: Elsevier, University of Aberdeen, Chemistry Department, 2001. Cement and Concrete Research [cit. 2016-05-09]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005580>
32. AITCIN, P. C. Vysokohodnotný beton. Betonové stavitelství. Praha: ČKAIT, 2005. ISBN 80-86769-39-9.
33. PTÁČEK, P. Strontium Aluminate - Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Rijeka (Croatia): InTech, 2014 [cit. 2016-04-10]. ISBN 978-953-51-1591-5. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/strontium-aluminate-cement-fundamentals-manufacturing-hydration-settingbehaviour-and-applications>
34. CEESAY, J. The influence of exposure conditions on delayed ettringite formation in mortar specimens. 2004 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://drum.lib.umd.edu/bitstream/handle/1903/1531/umi-umd-1517.pdf;jsessionid=7E856D55562B08E5273C5488DCC9A777?sequence=1>
35. HRDINA, M. Ověření možnosti syntetické přípravy ettringitu a thaumasitu. Brno: Fakulta stavební, VUT, 2015 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=97136
36. MOKRÁ, J. Ověření termodynamické stability ettringitu. Brno: Fakulta stavební, VUT, 2016.
37. IRRAN, E., TILLMANN, E., HENTSCHEL, G. Ternesite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, a new mineral from the Ettringer Bellerberg/Eifel, Germany. Mineralogy and Petrology [online]. 1997, roč. 60, č. 1-2. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01163138>
38. BCT-Technology - a new alternative binder concept. HeidelbergCement [online]. 2013 [cit. 2013-12-18]. Dostupné z: http://www.heidelbergcement.com/global/en/company/press_media/press_releases_2013/2013-03-26.htm
39. Havlica, J., Sahu, S., Tomková, V., Cem. & Concr. Res., 23,(1993) 93-699.
40. Palou, M. T., Majling, J., J. of Therm. Anal., 46, (1996) 549-556.
41. GHOSH, S. N. Cement and Concrete Science and technology. New Delhi, India: ABI Books Pvt. Ltd. Cement Research Institute (NCB), 1991 [cit. 2016-05-07]. ISBN 81-85522-00-6. Dostupné z: <https://books.google.cz/>

books?id=MWNYH0AXV_0C&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

42. HALL, C. et al. Thermal decomposition of ettringite. INIST CNSR, 1996 [cit.2016-05-03]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/250866921_Thermal_decomposition_of_ettringite_Ca6Al\(OH\)62SO4326H2O](https://www.researchgate.net/publication/250866921_Thermal_decomposition_of_ettringite_Ca6Al(OH)62SO4326H2O)

43. Kalousek G.L., 1941. Sulphoaluminates of calcium as stable and meta stable phase. Thesis,(Ph.D).University of Maryland

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Způsoby přípravy ettringitu.....	21
Tabulka 2: Kvantifikace vzorku ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí	42
Tabulka 3: Kvantifikace vzorku ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry.....	42

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Charakteristická morfologie krystalů a) AFt fází a b) AFm fází.....	10
Obrázek 2: Vnitřní uspořádání vrstev monosulfátu.....	12
Obrázek 3 a 4: Mikrostruktura ettringitu a jeho molekula.....	13
Obrázek 5: Úloha sádrovce.....	14
Obrázek 6: Vývin struktury vzávislosti na reakční schopnosti C ₃ A a na množství síranů v roztoku.....	15
Obrázek 7: Síranové rozpínání.....	16
Obrázek 8: Zóny existence ettringitu v závislosti na teplotě a tlaku vodní páry....	23
Obrázek 9: Závislost teploty a množství molů vody znázorňující vratnost rozkladu ettringitu.....	24
Obrázek 10: Křivka rozkladu ettringitu závislého na teplotě a tlaku vodní páry....	24
Obrázek 11: a) Stabilita ettringitu v zásaditém prostředí, b) trojrozměrné zobrazení diagramu CaO-Al ₂ O ₃ -CaSO ₄ -H ₂ O.....	25
Obrázek 12: Thaumazit.....	27
Obrázek 13 a 14: Thaumazit a ettringit.....	29
Obrázek 15 a 16: Ternesit umělý a přírodní.....	30
Obrázek 17: Rentgenogram Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O.....	33
Obrázek 18: Rentgenogram Ca(OH) ₂	34
Obrázek 19: Termogram vápenného hydrátu.....	34
Obrázek 20: Rentgenogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (1 den).....	36
Obrázek 21: Rentgenogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (3 dny).....	36
Obrázek 22: Rentgenogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (7 dnů).....	36
Obrázek 23: Rentgenogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (15 dnů).....	37

Obrázek 24: Rentgenogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (3 dny).....	37
Obrázek 25: Rentgenogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (7 dnů).....	37
Obrázek 26: Rentgenogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (15 dnů).....	38
Obrázek 27: Termogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (1 den).....	40
Obrázek 28: Termogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (3 dny).....	40
Obrázek 29: Termogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (7 dnů).....	40
Obrázek 30: Termogram ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí (15 dnů).....	41
Obrázek 31: Termogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (3 dny).....	41
Obrázek 32: Termogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (7 dnů).....	41
Obrázek 33: Termogram ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry (15 dnů).....	42