



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

Termodynamická stabilita ettringitu

The thermodynamic stability of ettringite

DISERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Radek Magrla

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

BRNO 2020

Abstrakt

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

Abstract

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

Klíčová slova

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

Keywords

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

OBSAH:

ÚVOD	3
CÍLE PRÁCE.....	4
1 METODIKA PRÁCE	5
1.1 Příprava ettringitu na bázi yeelimitového slínku	5
1.1.1 Příprava yeelimitu	5
1.1.2 Příprava ettringitu.....	5
1.1.3 Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu.....	6
1.1.4 Termodynamická stabilita ettringitu v prostředí C-S-H fází.....	6
1.2 Příprava ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého	6
2 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	7
2.1 Příprava ettringitu na bázi yeelimitového slínku	7
2.1.1 Příprava yeelimitu	7
2.1.1.1 Návrh surovinových směsí.....	7
2.1.1.2 Výpal vzorku K1.....	7
2.1.1.3 Výpal vzorku K2.....	8
2.1.1.4 Hydratace yeelimitových slínek K1 a K2	8
2.1.2 Příprava ettringitu.....	9
2.1.3 Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu.....	9
2.1.3.1 RTG-difrakční analýza	9
2.1.3.2 Termická analýza.....	10
2.1.4 Termodynamická stabilita ettringitu v prostředí C-S-H fází.....	17
2.1.4.1 RTG-difrakční analýza	17
2.1.4.2 Termická analýza.....	19
2.2 Příprava ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého	20
2.2.1 RTG-difrakční analýza	20
2.2.2 Elektronová rastrovací mikroskopie	20
2.2.3 Termodynamická stabilita adičně připraveného ettringitu v prostředí C-S-H fází	21
2.2.3.1 RTG-difrakční analýza	21
2.2.3.2 Elektronová rastrovací mikroskopie	21
3 DISKUZE VÝSLEDKŮ	22
ZÁVĚR	25
SEZNAM VYBRANÉ LITERATURY	26
SEZNAM OBRÁZKŮ	27
SEZNAM TABULEK	27

ÚVOD

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

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

S ochranou životního prostředí je také spojeno snižování emisí skleníkových plynů. V cementářském průmyslu je exhalace skleníkových plynů, především CO_2 , dána tepelným rozkladem vápence. Při něm vznikají přibližně dvě třetiny celkových emisí. Zbýlá třetina vzniká v důsledku spalování paliv.

Jednou z možností snižování emisí CO_2 je produkce vyššího množství směsných cementů, u kterých je určitý podíl slínku substituován vhodnou příměsí. Tato příměs by měla mít podobné vlastnosti, jako má portlandský slínek. Ekologicky i ekonomicky nejefektivnější je pro tento účel využít druhotné suroviny. Druhotnými surovinami jsou míněny vedlejší produkty průmyslové výroby. Mezi tyto produkty patří mimo jiné vysokopeční struska a popílků, které vznikly vysokoteplotním nebo fluidním spalováním uhlí. Na rozdíl od strusky a vysokoteplotních popílků, které jsou brány jako kvalitní druhotné suroviny, je na fluidní popílků nahlíženo s nedůvěrou, a to především kvůli jejich chemicko-mineralogickému složení.

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

CÍLE PRÁCE

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

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

1 METODIKA PRÁCE

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

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

1.1 Příprava ettringitu na bázi yeelimitového slínku

1.1.1 Příprava yeelimitu

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

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

Na základě výsledku byly vybrány vzorky s nejvyšším obsahem yeelimitu, které byly podrobeny 24 hodinové hydrataci. Následně byla provedena RTG-difrakční analýza pro stanovení míry přeměny yeelimitu na ettringit. Rovněž byl zvolen optimální pálicí režim.

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

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

1.1.2 Příprava ettringitu

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

1.1.3 Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu

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

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

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

1.2 Příprava ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého

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

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

2 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

2.1 Příprava ettringitu na bázi yeelimitového slínku

2.1.1 Příprava yeelimitu

2.1.1.1 Návrh surovinových směsí

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

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

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

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

2.1.1.2 Výpal vzorku K1

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

Při teplotě $600 \text{ }^\circ\text{C}$ došlo k úplné dehydrataci sádrovce a k jeho polymorfní přeměně na modifikaci anhydrit II, $\text{CaSO}_4 \text{ II}$ ($d_{\text{hkl}} = 3,49; 2,849; 2,328 \text{ \AA}$). Za této teploty byl pozorován prvotní rozklad kalcitu. Při teplotě $700 \text{ }^\circ\text{C}$ byl tento rozklad nepatrně výraznější. Úplný rozklad kalcitu nastal při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy byly pozorovány difrakční linie volného vápna, CaO ($d_{\text{hkl}} = 2,405; 2,778; 1,701 \text{ \AA}$). Při těchto teplotách zůstával obsah korundu nezměněný. Při teplotě $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ došlo k prvotní tvorbě yeelimitu, $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ($d_{\text{hkl}} = 3,754; 2,909; 3,915 \text{ \AA}$). Zřejmá přítomnost yeelimitu byla pak pozorována za teploty $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě bylo pozorováno prvotní, nepatrné snížení intenzit difrakčních linií korundu. K intenzivnímu zvýšení obsahu yeelimitu došlo při teplotě $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Soustava však nadále vykazovala poměrně značné podíly nezreagovaného anhydritu, korundu i volného vápna. S dalším nárůstem teploty docházelo ke zvyšování obsahu yeelimitu a tím ke snižování podílů anhydritu, korundu i volného vápna. Za teploty $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ byly tyto podíly jen těžko identifikovatelné. Při $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ se stal vedle reziduí anhydritu II a korundu prakticky jediným minerálem obsaženým ve vzorku yeelimit.

2.1.1.3 Výpal vzorku K2

Podobně jako u vzorku K1 byla před vlastním výpalem provedena RTG-difrakční analýza vzorku K2. Dominantní difrakční linie patřili platině, Pt ($d_{hkl} = 2,265; 1,961; 1,386$ Å). Z platiny je vyroben nosič vzorků. Z tohoto důvodu nebyly tyto difrakce brány v potaz. Z ostatních difrakčních linií byl v rentgenogramu surovinové směsi K2 identifikován sádrovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d_{hkl} = 7,55; 4,28; 3,07$ Å) a krotit, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_{hkl} = 2,98; 2,85; 2,42; 2,39; 1,909$ Å). Krotit je mineralogickou podstatou použitého hlinitanového cementu.

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

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

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

2.1.1.4 Hydratace yeelimitových slínek K1 a K2

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

V rentgenogramech byl patrný jak původní yeelimit, tak i nově vznikající ettringit, $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{hkl} = 9,8; 5,7; 4,9; 4,67$ Å). Je tedy zřejmé, že již během prvních 24 hodin hydratace dochází ke vzniku ettringitu jako hydratačního produktu yeelimitu.

Na závěr této etapy byl proveden výpal obou surovinových směsí K1 a K2 ve větším množství, a to v laboratorní korundové peci. Výpal probíhal režimem teplota 1250 °C / izotermická výdrž 5 hodin. Na těchto yeelimitových slíncích pak bylo sledováno rané stádium hydratačního procesu.

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

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

2.1.2 Příprava ettringitu

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

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

2.1.3 Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu

2.1.3.1 RTG-difrakční analýza

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

V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

- yeelimit (Y), $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ ($d_{hkl} = 3,754; 2,909; 3,915 \text{ \AA}$)
- ettringit (E), $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d_{hkl} = 9,8; 5,7; 4,9; 4,67 \text{ \AA}$)
- monosulfát (M), $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d_{hkl} = 8,92; 4,88; 4,46; 3,99 \text{ \AA}$)

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

V laboratorním prostředí vykazaly rentgenogramy všech tří šarží hydratovaných slínek Y0, Y1 a Y2 po jednom dni expozice přítomnost značného podílu yeelimitu a jen poměrně malého množství jeho hydratací vzniklého ettringitu. Dále byly v některých případech, a to zcela nepravidelně, pozorovány určité náznaky tvorby monosulfátu. Při krátkodobé expozici v tomto prostředí nebylo z kvantitativního hlediska pozorováno jakékoliv zvyšování obsahu ettringitu. Při dlouhodobé expozici

docházelo naopak ke určitému snižování intenzity difrakcí ettringitu. Lze předpokládat, že tento jev souvisí s pozvolným vysycháním ettringitu, při němž dochází ke ztrátě relativně volně vázaných molekulárních vod v dutinách jeho struktury. V rentgenogramech, které vykazovaly nižší intenzitu difrakčních linií ettringitu, nebyly identifikovány žádné dehydratační produkty či nové krystalické fáze. Tento jev podporuje názor, podle kterého má ztráta volně vázané molekulární vody za následek transformaci krystalického ettringitu na amorfni formu, která je v literatuře označována jako metaettringit [8]. Při vysokém obsahu ettringitu v zatvrdlém pojivu je pravděpodobné, že by tento děj mohl vést k objemovým změnám. Dále nelze vyloučit, že by mohlo dojít i ke ztrátě pevnosti dané matrice.

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

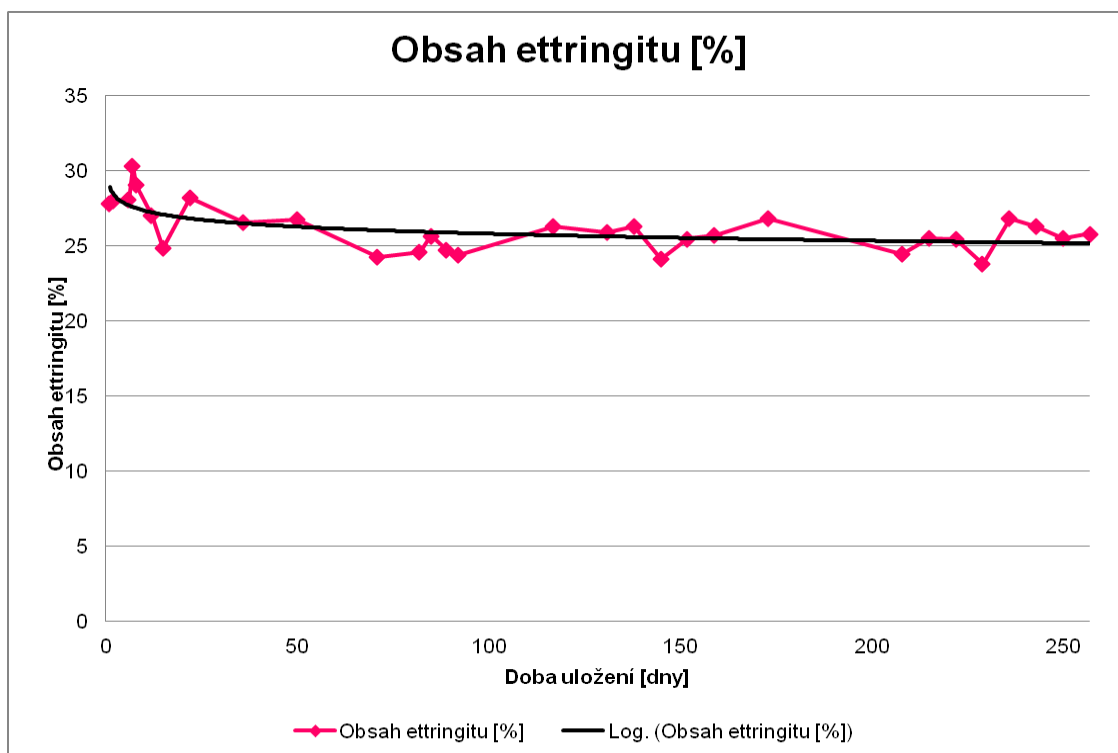
2.1.3.2 Termická analýza

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

U vzorků exponovaných v laboratorním prostředí bylo možné díky absenci jiných hydratačních zplodin kvantifikovat obsah ettringitu z průběhu TG křivky, viz tabulka 1 a obrázek 1. Na základě vyhodnocení teploty maxima první endotermy vzorků vystavených laboratornímu prostředí i prostředí nasycené vodní páry lze říci, že tato endoterma odpovídá ztrátě molekulární vody z ettringitu. Díky tomuto poznatku byl statisticky vyhodnocen poměr mezi ztrátou vody v první a druhé endotermě u vzorků, které obsahovaly pouze ettringit. U vzorků které obsahovaly vedle ettringitu také monosulfát, byl zbytek ztráty vody ve druhé endotermě, která byla nad výše uvedený poměr, přiřazen ztrátě vody způsobené dehydratací monosulfátu. Takto provedená kvantifikace obsahu ettringitu a monosulfátu ve vzorcích vystavených působení prostředí nasycené vodní páry je uveden v tabulce 2 a na obrázku 2.

Tab. 1: Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v laboratorním prostředí

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

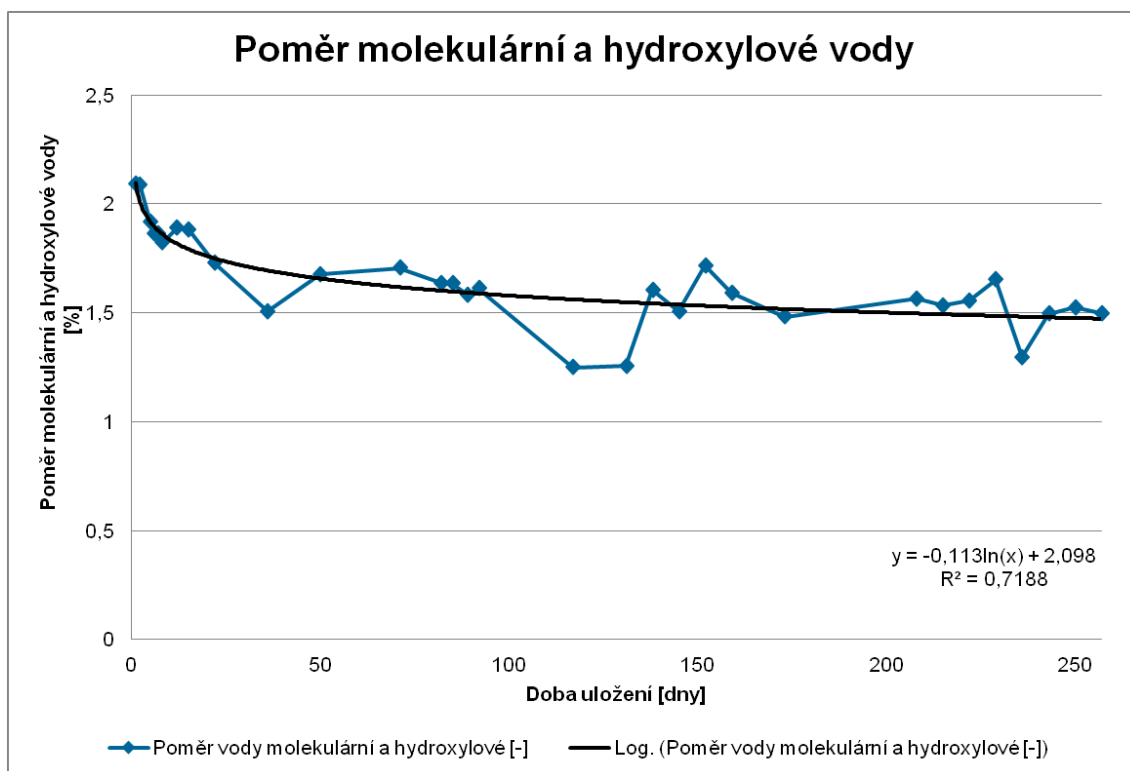


Obr. 1: Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slincích při expozici v laboratorním prostředí

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

Tab. 2: Poměr vody molekulární a hydroxylové v ettringitu při expozici v laboratorním prostředí

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

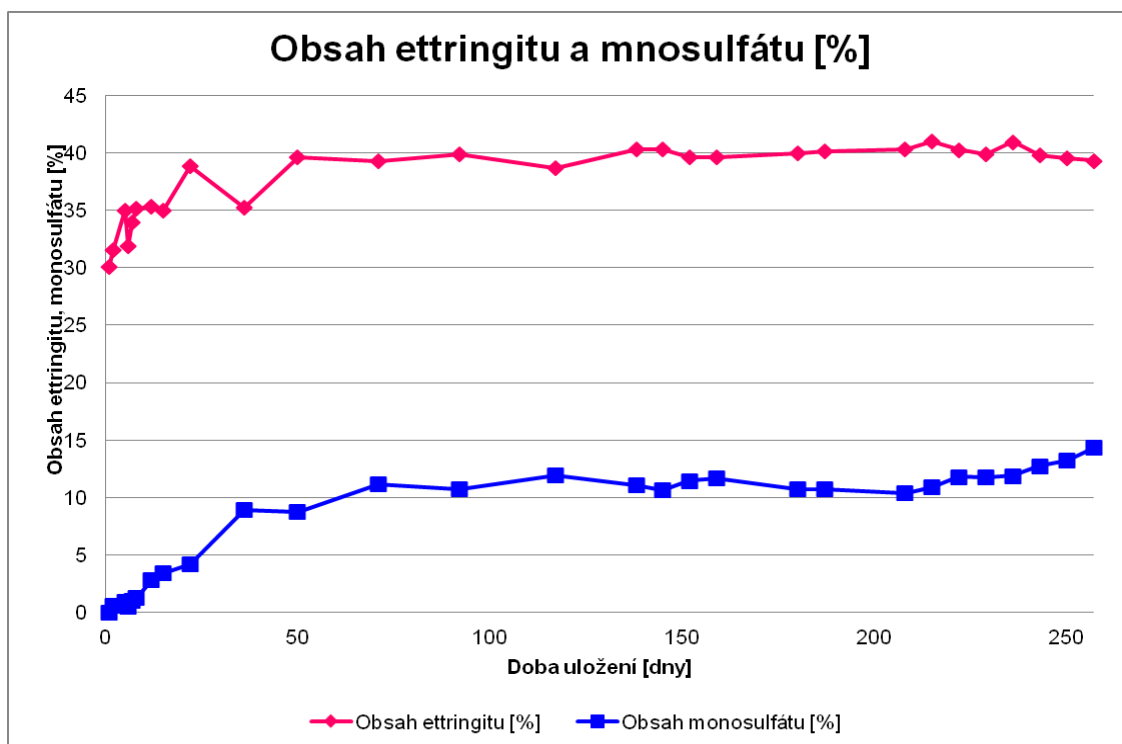


Obr. 2: *Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v laboratorním prostředí*

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

Tab. 3: Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v prostředí nasycené vodní páry

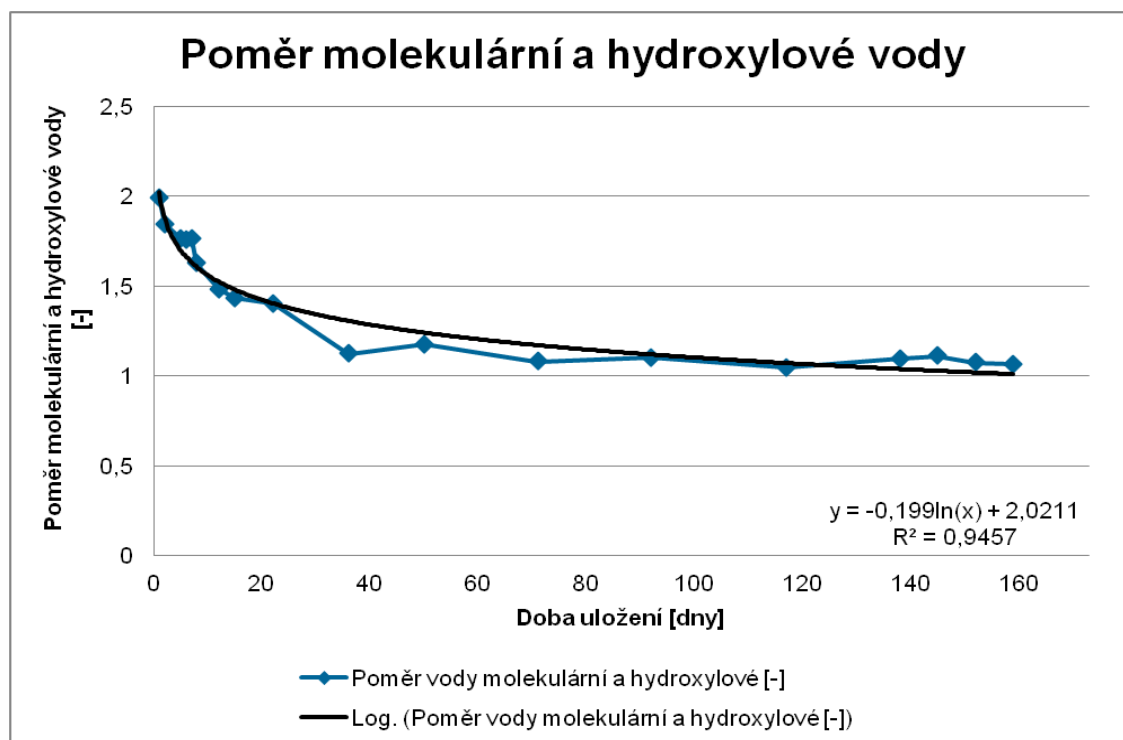
Doba uložení [dny]	Obsah ettringitu [%]	Obsah monosulfátu [%]
1	30,1	0,0
2	31,6	0,6
5	35,0	0,9
6	31,9	0,5
7	33,9	1,0
8	35,2	1,3
12	35,3	2,8
15	35,0	3,4
22	38,9	4,2
36	35,2	8,9
50	39,6	8,7
71	39,3	11,2
92	39,9	10,7
117	38,7	11,9
138	40,3	11,0
145	40,3	10,6
152	39,7	11,5
159	39,7	11,6
180	40,0	10,7
187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



Obr. 3: Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v prostředí nasycené vodní páry

Tab. 4: Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v prostředí nasycené vodní páry

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



Obr. 4: *Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v prostředí nasycené vodní páry*

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

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

2.1.4.1 RTG-difrakční analýza

Vstupní suroviny, alit a hydratovaný yeelimitový slínek Y2, byly nejprve podrobeny RTG-difrakční analýze. V rentgenogramu laboratorně vypáleného slínku byly jako jediné identifikovány difrakční linie alitu, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (d_{hkl} = 5,901; 3,022; 2,776; 2,730; 2,602 Å).

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

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

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

V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

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

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

Při teplotě 40 °C v laboratorním prostředí docházelo k porovnání s chladnějším prostředím k rychlejší hydrataci alitu na rentgenamorfní kalciumhydrosilikáty. Tato reakce opět postrádala přítomnost portlanditu, který byl spotřebováván při tvorbě C-A-H fází. Dále byla pozorována zvýšená rychlost rozkladu yeelimitu. Přibližně po 7 dnech uložení se ze soustavy začal vylučovat $\alpha\text{-C}_4\text{AH}_{13}$. Přibližně od 17. dne se v soustavě začal objevovat sádrovec a monosulfát. Dále docházelo k transformaci $\alpha\text{-C}_4\text{AH}_{13}$ na krystalograficky vyhraněnější formu C_4AH_{13} . Obsah C_4AH_{13} a sádrovce se s dobou uložení postupně zvyšoval.

Vzorky uložené v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 5 °C vykazovaly v počátcích hydratace intenzivní nárůst obsahu ettringitu. Ten však poměrně rychle přecházel na monosulfát. Kromě monosulfátu se objevovaly C-A-H fáze. Nejprve v podobě $\alpha\text{-C}_4\text{AH}_{13}$, který postupně přecházel na dokonalejší formu C_4AH_{13} . Dále byla v soustavě identifikována přítomnost sádrovce.

Při uložení vzorků v prostředí nasycené vodní páry za teploty 40 °C docházelo v soustavě k totožným procesům, jaké byly sledovány ve stejném prostředí za nižší teploty. Rychlost pozorovaných reakcí však byla podstatně vyšší. V době hydratace

63 dní se v soustavě již nevyskytoval žádný ettringit. Ten se transformoval do monosulfátu. Po určitou dobu bylo možné v soustavě sledovat nízkovápenatou fázi CAH_{10} a později též C_4AH_{13} .

2.1.4.2 Termická analýza

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

Na základě průběhu TG křivky byla provedena kvantifikace fází souvisejících s termodynamickou stabilitou ettringitu. Výsledky této kvantifikace, uvedené v tabulce 5 a 6, mohou být zatíženy chybou vzniklou v důsledku nezřetelnosti rozhraní jednotlivých endotermických efektů. Uvedená chyba je však systémová, a proto, i když výsledky nemusejí být v absolutní hodnotě jednoznačně správné, poskytují správné relace mezi sledovanými hodnotami porovnávaných vzorků.

Tab. 5: Kvantifikace jednotlivých fází ve vzorcích exponovaných v laboratorním prostředí

Teplota prostředí [°C]	Doba expozice [dny]	Obsah jednotlivých fází [%]		
		Ettringit	C_4AH_{13}	Sádrovec
5	63	44,1	0,0	0,0
	91	38,8	1,0	0,0
40	63	23,3	4,2	4,7
	91	22,5	4,4	5,2

Tab. 6: Kvantifikace jednotlivých fází ve vzorcích exponovaných v prostředí nasycené vodní páry

Teplota prostředí [°C]	Doba expozice [dny]	Obsah jednotlivých fází [%]			
		Ettringit	Monosulfát	C_4AH_{13}	Sádrovec
5	63	19,6	2,0	5,0	18,1
	91	9,6	8,5	6,0	26,0
40	63	0,0	7,5	7,5	17,6
	91	0,0	9,5	8,5	26,4

..

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

2.2 Příprava ettringitu metodou přímé adice hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého

2.2.1 RTG-difrakční analýza

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

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

Ettringit, vytvořený na bázi výše popsaných látek, byl exponován v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry. V rentgenogramech byly identifikovány difrakční linie těchto minerálů:

- ettringit (E), $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 9,8; 5,7; 4,9; 4,67; 3,87 \text{ \AA}$)
- sádrovec (S), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 7,56; 4,27; 3,79; 3,06; 2,867 \text{ \AA}$)
- monosulfát (M), $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,73 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu CAH_{10} (C) ($d_{\text{hkl}} = 7,16 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu C_2AH_8 (C2) ($d_{\text{hkl}} = 10,5 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu C_4AH_{13} (C4) ($d_{\text{hkl}} = 8,2 \text{ \AA}$)

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

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

2.2.2 Elektronová rastrovací mikroskopie

Morfologie vzniklých hydratačních produktů byla sledována pomocí elektronové rastrovací mikroskopie. Té byly podrobeny vzorky v době uložení 8 a 26 dnů.

Na základě snímků elektronové rastrovací mikroskopie byly potvrzeny závěry RTG-difrakční analýzy, které se týkají mechanismu reakce hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého. Vedle vzniku ettringitu, který se vyznačuje vysokou nukleační a krystalizační rychlostí a mechanismus jeho vzniku je adiční, došlo při laboratorním uložení i ke konkurenční reakci podvojně záměny. Tato reakce vedla k tvorbě sádrovce, který nahradil více rozpustný síran hlinitý. Poměry u vzorků exponovaných v laboratorním prostředí, jež nastaly krátce po proběhnutí popsaných dějů, se s dobou uložení prakticky neměnily. Oproti tomu u vzorků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry docházelo již v rané hydratační fázi k intenzivní tvorbě ettringitu a dále i k postupnému zreagování na počátku vzniklého malého množství sádrovce, C-A-H fází, příp. monosulfátu, rovněž na ettringit.

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

2.2.3.1 RTG-difrakční analýza

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

- ettringit (E), $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d_{hkl} = 9,8; 5,7; 4,9; 4,67; 3,87 \text{ \AA}$)
- monosulfát (M), $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d_{hkl} = 8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,73 \text{ \AA}$)
- alit, $3CaO \cdot SiO_2$ ($d_{hkl} = 5,901; 3,022; 2,776; 2,730; 2,602 \text{ \AA}$)
- portlandit, $Ca(OH)_2$ ($d_{hkl} = 4,92; 3,108; 2,627 \text{ \AA}$)
- kalcit, $CaCO_3$ ($d_{hkl} = 3,035; 3,86 \text{ \AA}$)

Rentgenogramy všech vzorků vykazaly jen nepatrné rozdíly jak z hlediska prostředí uložení, tak i z hlediska doby hydratace. Již po jednom dni hydratace byly ve vzorcích identifikovány dominantní difrakční linie ettringitu. Vedle něj vzorek obsahoval dosud nezhydratovaný alit a jeho hydratací vznikající portlandit. Zatímco se obsah alitu s dobou hydratace snižoval, obsah portlanditu postupně vzrůstal. Nejrychlejší proces hydratace alitu byl zaznamenán u vzorku V-E-A-V, který byl připraven z ettringitu vzniklého hydratací výchozích složek v prostředí nasycené vodní páry a alitu, při uložení tohoto vzorku ve vodě. Z nových hydratačních zplodin vzorky dále obsahovaly nepatrný podíl monosulfátu. Posledním identifikovaným minerálem byl kalcit, jehož nepatrný podíl vznikl karbonatací portlanditu.

2.2.3.2 Elektronová rastrovací mikroskopie

Morfologie vzniklých hydratačních produktů byla sledována pomocí elektronové rastrovací mikroskopie.

Vzájemné porovnání všech vzorků ukazuje, že rozdíly mezi nimi jsou v podstatě zanedbatelné.

3 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Na základě výše uvedených dosažených výsledků je možné konstatovat:

- pro syntetickou přípravu ettringitu byla v první etapě prací použita metoda hydratace yeelimitového slínku, navržená v rámci úvodní studie grantového zadání.
- příprava yeelimitového slínku probíhala výpalem surovinové směsi v laboratorních podmínkách. Za tímto účelem byly navrženy dvě surovinové báze. První byla tříložková, sestávala z vápence, oxidu hlinitého a sádrovce. Druhá surovinová báze byla dvousložková a byla tvořena hlinitanovým cementem a sádrovcem. Oba návrhy vycházely ze stechiometrických poměrů jednotlivých složek v yeelimitu.
- z mineralogického složení vypálených slínků vyplynulo, že yeelimit vznikl bez problémů, především bez nutnosti intenzivního chlazení po ukončení izotermické výdrže, a to jak při výpalu tříložkové surovinové báze, tak i při výpalu dvousložkové směsi.
- proces tvorby yeelimitového slínku byl s použitím vysokoteplotní komory difraktografu studován prostřednictvím fázových přeměn probíhajících během výpalu v soustavě surovinové směsi. Výsledkem uvedené studie byl jednak návrh existenční oblasti yeelimitu jako teplotního intervalu ukončeného hodnotou 1400°C a dále stanovení možného teplotního rozmezí tvorby yeelimitu ohraničeného hodnotami 1000 °C až 1400 °C.
- při sledování raných fází hydratačního procesu yeelimitového slínku bylo potvrzeno, že hydratací yeelimitu ettringit vzniká, a to značnou rychlostí. V soustavě však zůstává i nadále přítomen yeelimit.
- při expozici hydratovaného yeelimitového slínku v laboratorním prostředí se přeměna yeelimitu na ettringit s dobou uložení pozvolna zastavovala. V pozdějších stádiích uložení v tomto prostředí dokonce docházelo v důsledku postupného vysychání k dílčí transformaci vzniklého krystalického ettringitu na amorfní metaettringit. Při tomto procesu jde především o ztrátu volně vázané molekulární vody, která se nachází ve strukturních dutinách ettringitu. Oproti tomu hydroxylová voda zůstává vázaná ve strukturní jednotce metaettringitu. Lze předpokládat, že při dlouhodobé expozici hydratovaného yeelimitového slínku v laboratorním prostředí bude docházet k ustálení vlhkosti vzorku a zmíněná transformace ustane.
- u vzorků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry docházelo nejen k okamžité tvorbě ettringitu, ale v průběhu doby uložení i k nárůstu jeho počátečního množství. Mimo něj se však začal v soustavě objevovat i monosulfát. Množství ettringitu se zvyšovalo přibližně do 60. dne uložení, poté docházelo k určité stagnaci. Obsah monosulfátu ve vzorcích byl v raných fázích hydratace nízký, rychlost jeho tvorby se však s dobou uložení zvyšovala. S narůstajícím množstvím monosulfátu docházelo ve vzorcích ke snižování poměru mezi volně vázanou molekulární vodou a vodou hydroxylovou. Důvodem byla pokračující tvorba monosulfátu

vyznačujícího se nižším obsahem volně vázané molekulární vody. Je pravděpodobné, že ve vhodném prostředí, tj. v nasycené vodní páře či ve vodním prostředí, bude při dlouhodobém uložení z důvodu bližších stechiometrických poměrů pokračovat tvorba monosulfátu na úkor ettringitu.

- za účelem studia potenciální transformace ettringitu do thaumasitu byly v dalším sledovány děje probíhající v soustavě hydratovaný yeelimitový slínek - alit. Z hlediska kvalitativních změn se yeelimitový slínek v soustavě s alitem choval v daných prostředích obdobně jako při jeho samostatné hydrataci. Byla identifikována přítomnost ettringitu, monosulfátu, sádrovce a kalciumhydroaluminátů. V důsledku přítomnosti alitu v soustavě však byly shledány určité rozdíly v kvantitativních poměrech. Po rozmíchání s vodou docházelo ke zvyšování obsahu přítomného ettringitu, dále ke vzniku či nárůstu množství monosulfátu a rovněž k vydělování nadbytečných hlinitanových iontů z yeelimitu. Reakcí hydroxidu vápenatého, který vzniknul hydratací alitu s těmito hlinitanovými ionty, docházelo ke tvorbě C-A-H fází, především C_4AH_{13} . S prodlužující se dobou expozice byla pozorována tvorba sádrovce, vydávajícího se z yeelimitu.
- z pohledu kvantifikace byl výše popsán proces nejméně nápadný při uložení za teploty 5 °C. Soustava uložená za teploty 40 °C vykazovala poměrně vyšší reakční rychlosti. Při těchto podmínkách výrazně převládala tvorba C-A-H fází nad tvorbou monosulfátu. Soustava, ve které byl použit ettringit původně exponovaný v prostředí nasycené vodní páry, vykazovala vysokou reakční rychlost. Při uložení této soustavy ve vodním uložení za teploty 5 °C probíhal proces tvorby ettringitu, resp. monosulfátu a C-A-H fází poměrně rovnoměrně a množství vznikajícího sádrovce bylo marginální. Ovšem při teplotě 40 °C a expozici v tomto prostředí se sádrovec z yeelimitu vyděloval značnou rychlostí.
- z výše uvedených výsledků vyplývá, že pro posuzování a studii chování ettringitu za přítomnosti kalciumsilikátů nebyl yeelimitový slínek vhodnou vstupní složkou. Řídicím dějem v této soustavě byl rozklad yeelimitu, další navazující procesy byly poměrně složité. Tyto procesy pak jen málo vypovídají o chování ettringitu v této soustavě.
- druhá část experimentálních prací byla zaměřena na možnost adiční přípravy ettringitu na bázi síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého a následné založení expozice pro studium termodynamické stability takto připraveného ettringitu v soustavě s alitem. Důvodem pro tento krok bylo to, že adiční příprava ze síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého umožňuje přesné dodržení stechiometrických poměrů v ettringitu. Potvrdilo se, že takto vzniká prakticky čistý ettringit, u něhož lze sledovat jeho termodynamickou stabilitu bez ohledu na děje vyvolané disproporčním složením soustavy, jak tomu bylo u hydratovaných yeelimitových slínek.
- expozice adičně připraveného ettringitu v soustavě s alitem byla založena ve dvou prostředích, která usnadňují potenciálně probíhající reakce, a to v prostředí nasycené vodní páry a ve vodním uložení. Vzorky byly exponovány pouze za teploty 5°C, která se jeví pro potenciální transformaci ettringitu do thaumasitu jako optimální.

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

ZÁVĚR

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

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

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

Ve druhé etapě byl realizován principiálně odlišný způsob přípravy ettringitu. Jednalo se o přímou syntézu hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry. Důvodem změny přípravy ettringitu byla možnost sledování termodynamické stability ettringitu v soustavě s alitem bez negativního ovlivnění doprovodnými složkami. Stejně jako v první etapě byla z adičně připraveného ettringitu vytvořena soustava s alitem. Tato byla exponována ve dvou prostředích, a to v prostředí nasycené vodní páry a ve vodním uložení, ze kterých byly postupně odebírány vzorky ke sledování potenciálních fázových změn. Lze konstatovat, že během sledovaného období cca 40 až 50 dnů nebyl proces transformace ettringitu na thaumasit pozorován. V hydratované soustavě ettringit – alit by se totiž při potenciální transformaci těchto dvou AFt fází musel z ettringitu vydělovat hlinitý kation v podobě C-A-H fází, event. méně pravděpodobně, v podobě hydroxidu hlinitého. Nebyla však prokázána přítomnost ani jedné ze jmenovaných fází. Jelikož sledované hydratační období se vzhledem k nukleačním a krystalizačním schopnostem thaumasitu jeví jako prozatím dosti krátké, bude založená expozice sloužit pro další, dlouhodobé sledování termodynamické stability ettringitu.

SEZNAM VYBRANÉ LITERATURY

- [1] BÁRTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961.
- [2] DUDA, Wlter H. *Cement data-book*. Wiesbaden und Berlin : Bauverlag GmbH, 1985. 635 s. ISBN 3-7625-2137-9
- [3] Staněk, T. Vztah parametrů přípravy belitického cementu a jeho hydraulických vlastností. Brno, 2009. 85 s. Dizertační práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie materiálů. Školitel dizertační práce Doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [4] FRIDRICHOVÁ, M., GEMRICH, J., DVOŘÁK, K., GAZDIČ, D., KALIVODA K. Možnosti výroby směsných cementů na bázi fluidních popílků. *BETON TKS*. 2014, 4.
- [5] EUROMIN. *Ye'elimate*. [Online] [cit. 2017-01-10] Dostupné z: <http://euromin.w3sites.net/mineraux/YEELIMITE.html>.
- [6] HARGIS, C. W., TELESKA, A., MONTEIRO, P. J. M. Calcium sulfoaluminate (Yeelimate) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014, roč. 65. [cit. 2017-01-10] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001380>
- [7] CHATTERJEE, A. High Belite Cements - Present Status and Future Technological Options: Part I. Sv. *Cement and Concrete Research* [online]. 1996, roč. 26, č. 8 [cit. 2017-01-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884696000993>
- [8] ZHOU, Q., LACHOWSKI, E.E., GLASSER, F.P. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, roč. 34, č. 4 [cit. 2017-02-08]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603003788>
- [9] WESSELSKY, A., JENSEN, O. M. Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and Concrete Research* [online]. 2009, roč. 39, č. 11 [cit. 2017-02-14]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001744>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1:	Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v laboratorním prostředí	12
Obr. 2:	Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v laboratorním prostředí	14
Obr. 3:	Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v prostředí nasycené vodní páry	16
Obr. 4:	Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v prostředí nasycené vodní páry	17

SEZNAM TABULEK

Tab. 1:	Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v laboratorním prostředí	11
Tab. 2:	Poměr vody molekulární a hydroxylové v ettringitu při expozici v laboratorním prostředí	13
Tab. 3:	Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v prostředí nasycené vodní páry	15
Tab. 4:	Poměr molekulární a hydroxylové vody v ettringitu při expozici v prostředí nasycené vodní páry	16
Tab. 5:	Kvantifikace jednotlivých fází ve vzorcích exponovaných v laboratorním prostředí	19
Tab. 6:	Kvantifikace jednotlivých fází ve vzorcích exponovaných v prostředí nasycené vodní páry	19