VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ÚLOHA SÍRANU ŽELEZNATÉHO JAKO REGULÁTORU TUHNUTÍ A REDUKČNÍHO ČINIDLA PORTLANDSKÉHO SLÍNKU

THE ROLE OF FERROUS SULPHATE AS A SETTING REGULATOR AND A PORTLAND CLINKER REDUCTION AGENT

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. Miroslava Mončeková

ŠKOLITEL
SUPERVISOR

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

BRNO 2016

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	**FCH-DIZ0126/2015**	Akademický rok: **2015/2016**
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	**Ing. Miroslava Mončeková**	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (P2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808V016)	
Vedoucí práce	**prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.**	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Úloha síranu železnatého jako regulátoru tuhnutí a redukčního činidla portlandského slínku

Zadání dizertační práce:

1.Sepsat literární rešerši pojednávající o hydratačních procesech probíhajících v portlandském slínku a cementu, analozích AFt a AFm fází, výskytu šestimocného chromu a jeho redukce v průběhu hydratace portlandského slínku.
2. Prověřit vliv síranu železnatého na množství uvolněného šestimocného chromu při hydrataci portlandského slínku.
3. Objasnit hydratační procesy směsi portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého.
4. Prozkoumat mechanizmus zabudování chromu a železa do hydratačních produktů vznikajících v průběhu hydratace portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého.

Termín odevzdání dizertační práce: 31.8.2016

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

- -	- -	- -
Ing. Miroslava Mončeková Student(ka)	prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc. Vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 16.9.2015

- -
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V roce 2003 byla směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2003/53/ES stanovena maximální hodnota rozpustného šestimocného chromu na 0,0002 % (vztaženo na celkovou hmotnost suchého cementu). Dodržení tohoto limitu vyžaduje úpravu standardního portlandského cementu pomocí přídavku vhodného redukčního činidla, čímž se studium možností redukce šestimocného chrómu stává velmi diskutovaným a žádaným tématem.

Primárním cílem této práce je základní výzkum, který popisuje vliv síranu železnatého na redukci šestimocného chromu a současně také jeho vliv na hydratační mechanizmus samotného portlandského slínku. Redukční schopnost železnatých iontů byla ověřena UV/VIS spektrometrií. Mechanizmus a vliv síranu železnatého na hydrataci portlandského slínku byl sledován izotermickou kalorimetrií a pevnostními charakteristikami. XRD metoda, SEM-EDS analýza a Ramanská mikroskopie byly použity pro identifikaci vznikajících hydratačních produktů. Studium hydratačního mechanizmu probíhajícího v tomto systému bylo zaměřeno na sledování odchylek od běžné hydratace portlandského cementu. Důležité informace o chování chromu během hydratace (substituce resp. uvolňování) poskytla analýza pórového roztoku.

Zabudování chromu do struktury hydratačních produktů během redukčního procesu bylo sledováno v čistém systému trikalciumaluminátu s cíleným obsahem Cr^{6+}. Tato práce poukazuje na možný mechanismus substituce třímocného i šestimocného chromu do struktury monosulfátové (AFm) fáze.

KLÍČOVÁ SLOVA

portlandský slínek, hydratace, redukce, šestimocný chrom, síran železnatý, substituce

ABSTRACT

In 2003, the European Community Obligation (directive 2003/5C/EC) regulates a maximal value of soluble hexavalent chromium to 0.0002% (per weight of dry cement). This limitation leads to modifications of the regular Portland cement by using of suitable reduction agents. Therefore, the possibilities of chromium reduction become a very actual topic.

The primary goal of this work is a basic research of the ferrous sulphate influence on hexavalent chromium reduction and also its influence on Portland clinker hydration process. The reduction ability was determined by UV/VIS method. The mechanism and ferrous sulphate influence on Portland clinker hydration process was observed by isothermal calorimetry and mechanical strength tests. XRD method, SEM-EDS analysis and Raman microscopy were used for identification of formed hydration products. Study of hydration mechanism occurring in this system was focused on the divergence observations from the regular Portland cement hydration. Pore solution analysis provided significant information about chromium behavior during the hydration process (substitution and releasing).

Chromium incorporation into structure of hydration products during the reduction process was also studied in the pure tricalciumaluminate system with targeted Cr^{6+} content. This work suggests the possible substitution of the trivalent and hexavalent chromium into structure of monosulphate (AFm) phase.

KEYWORDS

Portland clinker, hydration, reduction, hexavalent chromium, ferrous sulfate, substitution

MONČEKOVÁ, M. *Úloha síranu železnatého jako regulátoru tuhnutí a redukčního činidla portlandského slínku.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 121 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem školitele a děkana FCH VUT.

……..

podpis doktoranda

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych vyjádřila poděkování vedoucímu disertační práce prof. Ing. Jaromíru Havlicovi DrSc. a školitelovi specialistovi doc. Ing. Františkovi Šoukalovi Ph.D. za odporné rady a pomoc při vypracování disertační práce. Děkuji i spolupracovníkům – členům výzkumné skupiny Anorganické materiály Centra materiálového výzkumu za jejich rady a připomínky při získávání a vyhodnocování parciálních výsledků práce. Dále děkuji projektu Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně – udržitelnost a rozvoj, r.č. LO1211, za finanční podpory Národního programu udržitelnosti I (Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy) za jehož podpory tato disertační práce vznikla.
Mé nejdůležitější a největší poděkování patří mému manželovi a celé mé rodině za psychickou podporu a důvěru ve mně v průběhu celého studia.

OBSAH

CÍLE PRÁCE **8**

ÚVOD **9**

1 TEORETICKÁ ČÁST **10**

1.1 PORTLANDSKÝ CEMENT 10
1.1.1 Výroba cementu 10
1.1.2 Hydratace portlandského cementu 11
1.1.2.1 Trikalciumsilikát a jeho hydratace 13
1.1.2.2 Dikalciumsilikát a jeho hydratace 14
1.1.2.3 Srovnání hydratace silikátů 14
1.1.2.4 Trikalciumaluminát a jeho hydratace 14
1.1.2.5 Kalciumaluminátferit a jeho hydratace 15
1.1.3 Úloha sádrovce v portlandském cementu 16
1.1.3.1 Falešné vs. bleskové tuhnutí 16
1.1.4 Trikalciumaluminátové fáze AFt 17
1.1.4.1 Ettringit $3CaO{\cdot}Al2O3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$ 17
1.1.4.2 Nejvýznamnější analogy ettringitu 18
1.1.5 Monokalciumaluminátové AFm fáze 25
1.1.5.1 Monosulfát $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaSO_4{\cdot}12H_2O$ 25
1.1.5.2 Nejvýznamnější analogy AFm fáze 26
1.2 VÝSKYT CHROMU V CEMENTU 33
1.2.1 Redukce šestimocného chromu 34
1.2.1.1 Redukce šestimocného chromu síranem železnatým 34
1.2.1.2 Redukce šestimocného chromu síranem železnatým a přírodního zeolitu 35
1.2.1.3 Vliv železnatých/železitých solí na hydrataci portlandského cementu 36

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST **37**

2.1 STUDIUM HYDRATACE PORTLANDSKÉHO SLÍNKU V PŘÍTOMNOSTI HEPTAHYDRÁTU SÍRANU ŽELEZNATÉHO 37
2.1.1 Studium přídavku síranu železnatého na redukci šestimocného chromu 37
2.1.2 Studium vlivu přídavku síranu železnatého na vývoj hydratačního tepla a pevností 38
2.1.3 Studium vlivu přídavku síranu železnatého na tvorbu hydratačních produktů 38
2.2 STUDIUM MECHANIZMU ZABUDOVÁNÍ CHROMU DO HYDRATAČNÍCH PRODUKTŮ TRIKALCIUMALUMINÁTOVÉ FÁZE 39
2.3 INSTRUMENTÁLNÍ METODY 41
2.3.1 Rentgenová fluorescenční spektrometrie XRF 41
2.3.2 Rentgenová difrakční analýza XRD 41
2.3.3 Rentgenová fotoelektronová spektrometrie XPS 42
2.3.4 UV/VIS spektrofotometrie 42
2.3.5 Infračervená spektrometrie 43
2.3.6 Ramanská mikroskopie 43
2.3.7 ICP-OES 44
2.3.8 Iontová chromatografie 45
2.3.9 Termické metody 46
2.3.10 Skenovací elektronová mikroskopie 47
2.3.11 Izotermická kalorimetrie 48
2.3.12 Pevnostní charakteristiky 48
2.3.13 Analýza pórového roztoku 50
2.4 POUŽITÉ SUROVINY A MATERIÁLY 51
2.5 PŘÍPRAVA VZORKŮ 51
2.5.1 UV/VIS spektrofotometrie 51
2.5.2 Izotermická kalorimetrie 52
2.5.3 Pevnostní charakteristiky 52
2.5.4 Rentgenová difrakční analýza XRD 52
2.5.5 Ramanská mikroskopie 53

2.5.6 Analýza pórového roztoku 53
2.5.7 Příprava trikalciumaluminátu 55
2.5.8 Hydratace trikalciumaluminátu v přítomnosti šestimocného chromu 55
2.5.9 Hydratace trikalciumaluminátu v přítomnosti šestimocného chromu a síranu železnatého 56

3 VÝSLEDKY A DISKUZE 57

3.1 CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH SUROVIN 57
3.1.1 Portlandský slínek 57
3.1.2 Trikalciumaluminát 58
3.2 STUDIUM HYDRATACE PORTLANDSKÉHO SLÍNKU V PŘÍTOMNOSTI HEPTAHYDRÁTU SÍRANU ŽELEZNATÉHO 59
3.2.1 Vliv přídavku síranu železnatého na redukci šestimocného chromu 59
3.2.1.1 Kalibrační křivka šestimocného chromu 59
3.2.1.2 Redukce šestimocného chromu v portlandském slínku zelenou skalicí ve formě roztoku 60
3.2.1.3 Redukce šestimocného chromu v portlandském slínku zelenou skalicí v krystalické formě 61
3.2.1.4 Vyluhování šestimocného chromu v závislosti na době hydratace 62
3.2.2 Vliv přídavku síranu železnatého na vývoj pevností 65
3.2.3 Vliv přídavku síranu železnatého na vývoj hydratačního tepla 67
3.2.4 Vliv přídavku síranu železnatého na tvorbu hydratačních produktů 73
3.2.4.1 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 2 hm. % SO_3 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 74
3.2.4.2 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 1 hm. % SO_3 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 87
3.2.4.3 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 3 hm. % SO_3 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 91
3.2.4.4 Shrnutí 96
3.3 STUDIUM MECHANIZMU ZABUDOVÁNÍ CHROMU DO HYDRATAČNÍCH PRODUKTŮ TRIKALCIUMALUMINÁTOVÉ FÁZE 97
3.3.1 Hydratace trikalciumaluminátu v přítomnosti šestimocného chromu 97
3.3.2 Hydratace trikalciumaluminátu v přítomnosti šestimocného chromu a síranu železnatého 100
3.4 SHRNUTÍ 107

4 ZÁVĚR 109

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ 112

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ 118

SEZNAM OBRÁZKŮ 119

SEZNAM TABULEK 121

CÍLE PRÁCE

1. Sepsat literární rešerši pojednávající o hydratačních procesech probíhajících v portlandském slínku a cementu, vyskytovaných analozích AFt a AFm fází, výskytu šestimocného chromu a jeho redukce v průběhu hydratace.
2. Prověřit vliv síranu železnatého na množství uvolněného šestimocného chromu při hydrataci portlandského slínku.
3. Objasnit hydratační procesy směsi portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého.
4. Prozkoumat mechanizmus zabudování chromu a železa do hydratačních produktů vznikajících v průběhu hydratace portlandského slínku.

ÚVOD

Portlandský cement je nejvíce používaným druhem cementu při výrobě betonu a malty. Surovinová moučka, skládající se ze surovin těžených přímo z povrchových lomů, obsahuje krom žádoucích oxidů i řadu nežádoucích prvků. Mezi tyto prvky se řadí také chrom. Během výpalu slínku dochází k oxidaci jeho neškodné (Cr^{3+}) formy na toxickou šestimocnou. Cement obsahující šestimocný chrom nejčastěji způsobuje kožní dermatitidu, perforace nosní přepážky a podráždění dýchacích cest. Do styku s tímto hydraulickým pojivem přichází řada osob při balení, transportu a hlavně při výstavbách betonových konstrukcí.

Na základě zpřísnění požadavků byla přijata 18. 3. 2003 směrnice Evropského parlamentu a Rady 2003/53/ES, která uvádí cement jako nebezpečnou látku. Legislativa zakazuje používat a uvádět na trh cementy, které po smíchání s vodou obsahují více než 0,0002 % (2 ppm) vodorozpustného šestimocného chromu vztaženo na celkovou hmotnost suchého cementu.

Výsledky předchozích výzkumů potvrzují, že nárůst vyluhovatelného šestimocného chromu nad 2 ppm způsobuje přídavek sádrovce k portlandskému slínku, který má roli regulátoru tuhnutí. Z tohoto důvodu je nutné k cementu přidávat i další látku, která by uvolněný chrom redukovala na třímocnou formu.

Hlavní myšlenkou této práce bylo úplné nahrazení přidávaného sádrovce k portlandskému slínku síranem železnatým. Síran železnatý byl zvolen na základě dvou kritérií. Prvním je přítomnost síranových iontů, které by měly plnit roli sádrovce – tedy regulátoru tuhnutí. Druhým kritériem je schopnost redukce šestimocného chromu přítomnými železnatými ionty. Motivací je použití pouze jedné látky ve výrobním procesu portlandského cementu namísto dvou, potřebných v současné době.

Práce sleduje vliv síranu železnatého na množství uvolněného šestimocného chromu při hydrataci portlandského slínku nejen v čerstvém betonu (příp. maltě nebo pastě), ale také v průběhu prvních dnů hydratace. Podrobně zkoumá hydratační procesy, které jsou odlišné od známých hydratačních procesů probíhajících v portlandském cementu. Značná část práce je také věnovaná objasnění mechanizmu zabudovávání chromu a železa do hydratačních produktů směsi portlandského slínku a síranu železnatého. Z důvodu nízkých koncentrací těchto prvků a vzhledem k detekčním limitům dostupných analytických technik, byla tato část výzkumu prováděna v systému obsahujícím pouze jeden slínkový minerál – C_3A, který se nejvýznamněji účastní reakcí se síranovými ionty.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 PORTLANDSKÝ CEMENT

Portlandský cement je základní složkou všech moderních hydraulických pojiv (s výjimkou hlinitanového cementu). Základem výroby portlandského cementu je pálení směsi přírodních nebo průmyslových surovin (vápence, jíl, pyritové výpražky atd.). Vzniká tak slínek, který se dále mele v kulovém mlýnu. Pomletý slínek sám o sobě nemůže být v praxi používán, protože po smíchání s vodou reaguje tak rychle, že by nebylo možné beton zpracovat. Ovšem, pokud je slínek semlet s vhodným množstvím síranu vápenatého (3,5–4 % SO_3 podle pevnostní třídy), tuhne portlandský cement tak, jak má. Proto je sádrovec nebo anhydrit označován jako regulátor tuhnutí. [1]

1.1.1 Výroba cementu

Výroba cementu probíhá v několika základních krocích:

*Těžba, drcení a skladování surovin***.** Rozpojování horniny se provádí clonovými odstřely. Vysokokapacitními nakladači a automobily je hornina přepravována na drtírnu, ve které se kámen upravuje na potřebnou velikost. Z lomu je podrcená surovina dopravována pomocí pásového dopravníku do zastřešené surovinové skládky v závodě.

Výroba surovinové moučky. Ze skládky se dopravuje již podrcená surovina včetně potřebného množství korekční složky do oběhových surovinových mlýnů, kde je mleta a sušena. Rozemletá surovina postupuje přes homogenizační sila do zásobních sil. V průběhu výrobního postupu jsou prováděny zkoušky, na jejichž základě lze složení surovinové moučky upravit.

Výpal portlandského slínku. Nejdůležitějším procesem výroby cementu je výpal slínku. Surovinová moučka prochází cyklonovým výměníkem, kde dochází k předehřátí suroviny na teplotu 800 °C, do rotační pece. Ve výměníku dochází k využití tepla kouřových plynů a k dokonalému zachycení SO_3, který se přemění na neškodný $CaSO_4$. Pálením na mez slinutí (cca 1450 °C) se tvoří tzv. slínkové minerály, které se následným prudkým ochlazením v chladiči stabilizují, a vzniká slínek. Ten je následně dopraven do slínkového sila.

*Mletí cementu***.** Ze slínkového sila se slínek odebírá pro mletí v oběhových mlýnech, kde se mele společně s regulátorem tuhnutí (chemosádrovec, energosádrovec), případně dalšími složkami (struskou, popílkem, odprašky apod.) na jemný prášek – cement. Hotový cement je skladován v cementových silech a po přezkoušení kvality se uvolňuje k expedici.

Expedice cementu. Cement se expeduje jako volně uložený v autocisternách, ve speciálních železničních vagónech anebo balený v papírových pytlích. Naplněné pytle postupují z baličky na paletizační linku, kde jsou ukládány na dřevěné palety. Paletovaný cement (s fólií i bez) se expeduje na nákladních autech nebo v železničních vagónech.

Kontrola kvality a centrální řízení výroby. Kontrolu a řízení jakosti provádí laboratoř, vybavená moderní chemickou a fyzikálně mechanickou zkušebnou. Laboratorní zkoušky se

nevztahují jen na zkoušení hotového výrobku, ale zahrnují také rozbory všech vstupních surovin a meziproduktů, lomem počínaje a expedicí konče. Cementárna je plně automatizována a řízena pomocí výpočetní techniky. [2]

1.1.2 Hydratace portlandského cementu

Slínek obsahuje dva kalciumsilikáty (asi 80 %), které jsou důležité pro tvrdnutí a dva kalciumaluminát (asi 20 %), které hrají důležitou roli během procesu tuhnutí.

Při hydrataci vznikají řady kalciumhydroaluminátů a kalciumhydrosilikátů s různým množstvím chemicky vázané vody. Vzhledem k tomu, že tyto hydráty jsou méně rozpustné, tvoří se přesycený roztok a hydráty se srážejí v drobné krystalky. Kolem prvních krystalků jako jader se vytvářejí krystalky hydratovaných složek, které stále narůstají a prodlužují se. Vlivem molekulárních sil jsou krystaly přitahovány, střetávají se navzájem, proplétají, což přispívá k pevnosti. [3] Rychlost hydratace klesá ve směru:

$$C_3A > C_3S > C_4AF > \beta\text{-}C_2S \quad (1)$$

Podle C. Verneta [4] se dá hydratace rozdělit do 5 stádií:

1. *Smíchání s vodou.* V průběhu tohoto stádia jsou z různých fází portlandského cementu uvolňovány ionty do roztoku. Proces rozpouštění je poměrně rychlý a hydratační proces je exotermický. Povrch částic cementu se začíná pokrývat hydratovaným kalcium-silikátem (CSH gel) vytvořeným z Ca^{2+}, $H_2SiO_4^{2-}$ a OH^- iontů, pocházejících ze silikátových fází slínku, a ettringitem ($C_6A\bar{S}H_{32}$) vytvořeným reakcí iontů Ca^{2+}, $[Al(OH)_4]^-$, SO_4^{2-} a OH^- pocházejících z intersticiální fáze a různých forem síranu vápenatého, přimílaného k portlandskému slínku.

2. Indukční perioda. Rychle vzrůstající hodnota pH a koncentrace Ca^{2+} iontů v záměsové vodě snižuje spolu s hydráty vytvořenými na povrchu částic rozpustnost fází portlandského slínku. Vývoj tepla se značně zpomalí. V průběhu tohoto stadia se vytvoří malé množství CSH gelu. Pokud je v portlandském cementu správně vyvážen poměr mezi množstvím aluminátovch fází a síranových iontů, vznikne také malé množství ettringitu. V průběhu indukční periody se záměsová voda stane nasyceným roztokem Ca^{2+}, přesto však nedochází k precipitaci portlanditu $Ca(OH)_2$, pravděpodobně díky malé rychlosti tvorby krystalizačních zárodků v porovnaní s konkurenční tvorbou CSH gelu. Do jisté míry také dochází ke flokulaci zrn.

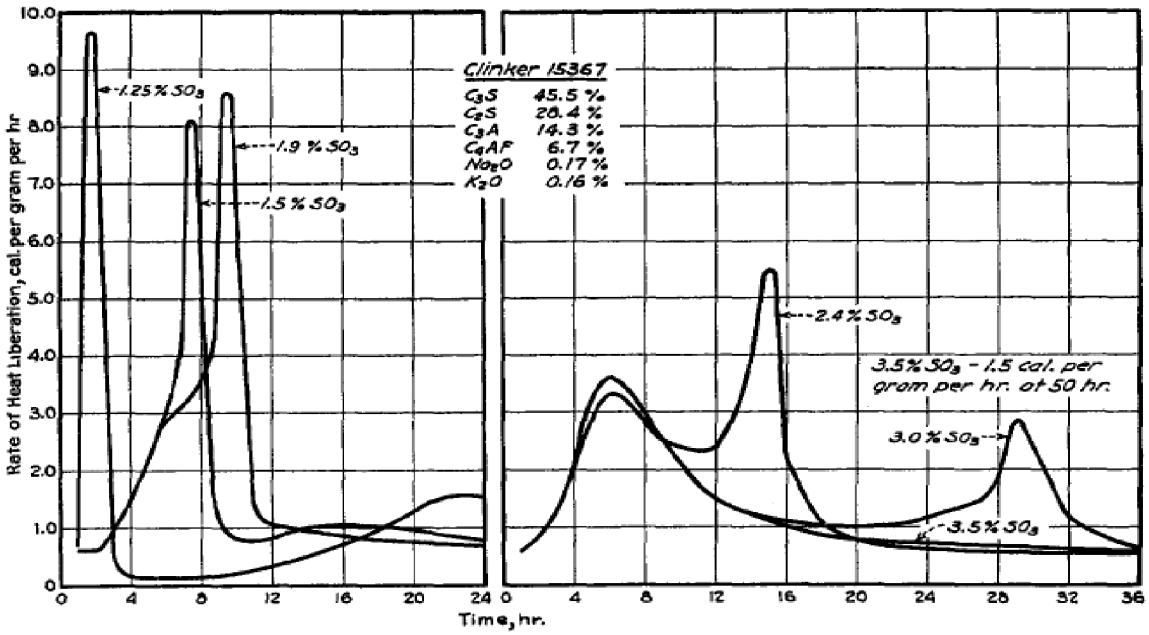
3. Počátek tuhnutí. Hydratace je na konci indukční periody aktivována snížením koncentrace Ca^{2+} iontů v roztoku precipitací portlanditu. Ta nastává v době, kdy v záměsové vodě již prakticky nejsou žádné anionty $H_2SiO_4^{2-}$. Náhlé snížení koncentrace Ca^{2+} a OH^- iontů opětovně nastartuje rozpouštění všech fází portlandského cementu. Vývoj tepla se zrychlí zpočátku mírně (protože precipitace portlanditu je endotermická reakce a část tepla se spotřebuje), později se rychlost vývoje tepla stále zvyšuje. Počátek tuhnutí většinou spadá do této doby zrychlení vývoje tepla, s výjimkou případu tuhnutí z důvodu tvorby jehličkovitých krystalů ettringitu, případně

tvorby sádrovce. Hydratované silikátové a aluminátové fáze portlandského slínku začínají mezi částicemi vytvářet vazby, následkem čehož pasta tuhne.

4. Tvrdnutí. Většina portlandských cementů neobsahuje takové množství síranu vápenatého, které by bylo dostačující na reakci s veškerými aluminátovými fázemi portlandského slínku. V průběhu indukční periody dojde tedy tvorbou ettringitu k vyčerpání SO_4^{2-} iontů. To se stane většinou po 9 až 15 hodinách po smíchání cementu s vodou. Poté se ettringit stane nestabilní složkou a dojde k jeho rekrystalizaci za vzniku monosulfátu ($C_4A\bar{S}H_{12}$). Díky reakci se v systému generuje další teplo a dochází k urychlení hydratace silikátových fází.
Hydratační produkty utvořené v průběhu prvních stádií jsou označovány jako vnější produkt, protože rostou ze zrn cementu ven, do mezer mezi nimi. Jedná se o porézní a volnou síť vláknitého CSH gelu, jehliček ettringitu, destiček monosulfátu a hexagonálních krystalků portlanditu.

5. Zpomalení hydratace. V tomto stádiu jsou zrna jednotlivých fází slínku pokryta vrstvou hydrátů, která je stále silnější. Molekuly vody obtížněji pronikají touto vrstvou k nezhydratovaným částicím slínku. Hydratace se zpomaluje, protože je z větší části kontrolována rychlostí difuze molekul vody vrstvou nově vytvořených hydrátů. Hydratovaná cementová pasta má vzhled kompaktní amorfní hmoty, která se označuje jako vnitřní produkt.
Hydratace portlandského cementu je ukončena buďto ve chvíli, kdy již není v systému přítomna další nezhydratovaná fáze (dobře ošetřený beton o vysokém vodním součiniteli), nebo když voda již nemůže proniknout k nezhydratovaným částicím (velmi kompaktní systémy), případně když již není v systému k dispozici volná voda (při velmi nízkém vodním součiniteli). [4]

Podle Lercha hydrataci samotného portlandského slínku nebo slínku s malým množstvím sádrovce (<1wt.%) doprovází tzv. bleskové tuhnutí, které se vyznačuje obrovským nárůstem teploty (*obr. 1*). S postupným zvyšováním přidávaného sádrovce dochází k poklesu uvolňovaného tepla a pasta se stává plastickou. V tomto stádiu dochází k rapidnímu rozpouštění nezhydratovaných aluminátů a ke krystalizaci hydratovaných kalciumalumiátových fází. V případě přídavku sádrovce, po tomto ději dochází k nasycení roztoku vápenatými a síranovými ionty, čím dochází k zabrzdění reakce díky klesající koncentraci hliníku v roztoku. Bylo totiž prokázáno, že hliník je v roztoku s vápenatými a síranovými ionty méně rozpustný v porovnání s pouze vápenatým roztokem. Tento jev zabraňuje zmiňovanému bleskovému tuhnutí. Po nasycení roztoku vápenatými a síranovými ionty dochází k pomalému rozpouštění hydratovaných aluminátových fází a jejich reakcí se síranovými ionty vznikají kalciumsulfoaluminátové fáze. Zároveň dochází k rozpouštění kalciumsilikátových fází, které tvoří hydratované kalciumsilikáty. Tyto děje probíhají v tzv. indukční periodě. Po proběhnutí reakcí dochází opět k uvolnění tepla. Hydratací dochází k zhydratování menších částic, větší částice se stávají menšími, měrný povrch nezhydratovaných fází klesá. Zároveň dochází k precipitaci hydratačních produktů na zrnech. Kombinací těchto dvou reakcí se zpomaluje hydratace. Postupně jsou síranové ionty vyčerpány na tvorbu kalciumsulfoaluminátů. Při poklesu



Obr. 1 Vývoj hydratačního tepla portlandského slínku s přídavkem sádrovce [67]

síranových iontů v roztoku dojde opět k zvýšení rozpustnosti hliníku a v případě dostatečného množství trikalciumaluminátu dochází k rychlé reakci. Tenhle děj se projevuje vznikem třetího píku na kalorimetrických křivkách nárůstem hydratačního tepla (*obr. 1*). Stav, kdy se pík charakterizující vyčerpání síranových iontů nachází za silikátovým píkem a nejsou navzájem překryty, naznačuje optimální množství sádrovce. [4,67]

1.1.2.1 Trikalciumsilikát a jeho hydratace

C_3S je díky svému největšímu objemovému zastoupení nejdůležitější složkou cementu, je nejvíce odpovědný za množství uvolněného hydratačního tepla, výsledné pevnosti cementu, jakož i dotvarování, smršťování a dalších vlastností cementu. C_3S se v závislosti na teplotě vyskytuje v 7 formách (viz rovnice 2): 3 triklinické (T), 3 monoklinické (M) a 1 romboedrická.

$$T_1 \xleftrightarrow{620\ °C} T_2 \xleftrightarrow{920\ °C} T_3 \xleftrightarrow{980\ °C} M_1 \xleftrightarrow{990\ °C} M_2 \xleftrightarrow{1060\ °C} M_3 \xleftrightarrow{1070\ °C} R \qquad (2)$$

C_3S je stabilní mezi 1 250–1 800 °C, a inkongruentně taje při 2 150 °C. [1] Pro hydrataci C_3S existuje více formulací, nicméně tyto formulace se vždy liší pouze v poměrech množství zreagované vody a vzniklých produktů. V obecném tvaru se tak dá zapsat pomocí parametrů „*x*“ a „*y*“:

$$2\,C_3S + (3 - x + y)\,H \rightarrow C_xS_2H_y + (3 - x)\,CH \qquad (3)$$

Produkty této hydratace jsou dva typy CSH gelu a $Ca(OH)_2$. Typ vzniklého CSH gelu je závislý na parametrech „*x*“ a „*y*“. CSH (I), tj. destičkovité útvary, vzniká, pokud se „*x*“ nachází v intervalu 0,5 až 1,5 a „*y*“ v intervalu 0,5 až 2,5. CSH (II), tj. vláknitá struktura, vzniká, pokud se „*x*“ nachází v intervalu 1,5 až 2,0 a „*y*“ v intervalu 1,0 až 4,0. [3]

1.1.2.2 Dikalciumsilikát a jeho hydratace

C_2S je druhou nejobsáhlejší složkou v cementu a vyskytuje se v 5 polymorfních modifikacích (rovnice 4). Při chlazení slínku je nutné zabránit přeměně β modifikace na γ, jelikož γ modifikace je hydraulicky neaktivní. Také dochází k nárůstu objemu asi o 10 %, což způsobuje rozpadání slínku. U rychle chlazených slínků se vyskytuje určitý obsah α modifikace, což se projevuje vysokými pevnostmi. [5]

$$\alpha \xleftrightarrow{1425\ ^\circ C} \alpha'_H \xleftrightarrow{1160\ ^\circ C} \alpha'_L \xleftrightarrow{630\text{–}680\ ^\circ C} \beta \xrightarrow{\langle 500\ ^\circ C} \gamma \xrightarrow[780\text{–}860\ ^\circ C]{} \alpha'_L \tag{4}$$

Hydratace C_2S je velmi podobná hydrataci C_3S. Stechiometricky se reakce β-C_2S opět definuje nejlépe pomocí proměnné „*x*“. Hodnota „*x*“ se pohybuje nejčastěji okolo 4, a proto je vzniklý gel spíše typu (II), tj. vláknité struktury. [6]

$$C_2S + (0{,}3 + x)H \rightarrow C_{1,7}SH_x + 0{,}3\ CH \tag{5}$$

C_2S je druhým nejdůležitějším nositelem pevnosti, smršťování a dotvarování. Díky své delší a pozdější hydrataci přispívá spíše ke dlouhodobé pevnosti cementu. [7]

1.1.2.3 Srovnání hydratace silikátů

U obou silikátů dochází procesem hydratace ke vzniku 2 produktů: CSH gelu a portlanditu. Množství portlanditu, vznikajícího během hydratace, je vyšší pro C_3S (30–40 %), než pro C_2S (10–15 %), protože C_2S obsahuje daleko méně vápníku. C_3S ve srovnání s C_2S reaguje rychleji a také vývoj pevností je rychlejší. Ovšem pro oba silikáty je vývoj pevností v prvních hodinách zanedbatelný, avšak po dlouhé době hydratace jsou pevnosti téměř identické. Nositelem pevnosti je právě CSH gel, který se tvoří na površích hydratujících zrn. Jeho vlákna se postupně začínají dotýkat a poté přemosťovat mezery mezi hydratujícími zrny. V prvním stádiu hydratace reakce ještě nezačala probíhat, a proto je systém zcela tekutý. Následuje počátek tuhnutí, kdy se vlákna od jednotlivých zrn začínají dotýkat, pak vlákna postupně rostou, prodlužují se a díky přemosťování mezer mezi zrny a prorůstání vláken dochází k tvrdnutí. [8]

1.1.2.4 Trikalciumaluminát a jeho hydratace

Reakce C_3A je silně ovlivněna přítomností sádrovce. Při hydrataci cementu bez obsahu sádrovce reaguje C_3A rychle a uvolňuje velmi mnoho hydratačního tepla. Hydratačními produkty

jsou při teplotě okolo 20 °C nestabilní C_4AH_{19} a C_2AH_8, které se dále rozpadají a přeměňují se na C_3AH_6 a vodu. Tyto produkty ve struktuře vytvářejí póry snižující výsledné mechanické vlastnosti cementu. Experimenty prokázaly, že při hydrataci kolem 80 °C již nedochází k vytváření meziproduktů a C_3A přímo reaguje na C_3AH_6 a vodu.

Reakci bez přítomnosti sádrovce lze popsat následovně:

$$2\,C_3A + 27\,H \rightarrow C_4AH_{19} + C_2AH_8 \rightarrow 2\,C_3AH_6 + 15\,H \qquad (6)$$

Při reakci cementu s obsahem sádrovce dochází ke vzniku ettrignitu. V počátečních fázích reakce tak vzniká především trisulfát ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$), označovaný jako Aft, jehož krystaly mají hexagonální tvar (rovnice 7). Ten se při dostatku C_3A přeměňuje v pozdní fázi hydratace na monosulfát ($C_4A\bar{S}H_{12}$), označovaný jako AFm, mající tvar pseudohexagonálních destiček (rovnice 8). Vznik ettrignitu lze popsat následujícími reakcemi:

$$C_3A + 3\,C\bar{S}H_2 + 26\,H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \qquad \text{(trisulfát)} \qquad (7)$$

$$C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2\,C_3A + 4\,H \rightarrow 3\,C_4A\bar{S}H_{12} \qquad \text{(monosulfát)} \qquad (8)$$

V případě nedostatku sádrovce v pozdějších fázích hydratace reaguje přebytečný C_3A stejně jak bylo popsáno výše při hydrataci cementu bez obsahu sádrovce. [3,7, 9]

V přítomnosti $CaCO_3$ dochází také ke vzniku hemikarbonátu a monokarbonátu. [10,11]

$$C_3A + 0{,}5\,C\bar{C} + 0{,}5CH + 11{,}5\,H_2O \rightarrow C_4A\bar{C}_{0{,}5}H_{12} \qquad \text{(hemikarbonát)} \qquad (9)$$

$$C_3A + C\bar{C} + 11\,H_2O \rightarrow C_4A\bar{C}H_{11} \qquad \text{(monokarbonát)} \qquad (10)$$

1.1.2.5 Kalciumaluminátferit a jeho hydratace

Reakce C_4AF je mnohem pomalejší než reakce C_3A a je výrazně ovlivněna množstvím železa. Podobně jako C_3A vytváří i C_4AF za přítomnosti sádrovce trisulfát, tuto reakci lze popsat následovně:

$$C_4AF + 3\,C\bar{S}H_2 + 30\,H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + CH + FH_3 \qquad (11)$$

Tento vztah je platný pro pokojové teploty, při teplotě hydratace okolo 70 °C se C_4AF přeměňuje spíše na monosulfát.

Přítomnost hliníku a zejména železa spočívá ve snížení teploty výpalu slínku, což přispívá ke snížení výrobní ceny portlandského cementu. Při výpalu vzniká C_3A a C_4AF, které po smíchání s vodou reagují za vzniku C-A-H (kalcium-aluminát-hydrátu). Vznikající C-A-H není jedna chemicky čistá látka, která by se dala popsat vzorcem, ale představuje celou škálu hydratačních

produktů kalciumaluminátů (C_3AH_6, C_2AH_8 a C_4AH_{13}). Označení C-A(F)-H je akronymem $C_3A(F)H_6$, $C_2A(F)H_8$ a $C_4A(F)H_{13}$, tedy složek, ve kterých je hliník částečně nahrazen železem.

C_4AF a C_3A reagují s vodou velmi rychle, ovšem k pevnosti příliš nepřispívají. Rychlá reakce aluminátů s vodou souvisí s rychlou ztrátou plasticity (rychlým tuhnutím). Tento jev je důsledkem morfologie CAH. Tyto složky mají lupínkový charakter, proto ve srovnání s jehlicovitým charakterem CSH gelu přispívá k pevnosti jen nepatrně. [3,7,9]

1.1.3 Úloha sádrovce v portlandském cementu

Jemně mletý portlandský slínek p-cement obvyklého složení by byl rychle tvrdnoucí, proto se ke slínku přimílá zpomalovač tuhnutí, sádrovec $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ nebo anhydrit ($CaSO_4$). Ten nejen, že modifikuje reakční rychlosti, ale také mění reakční produkt, kterým se místo C-A-H stává ettringit $C_6A\overline{S}_3H_{32}$. Optimální obsah sádrovce je proto volen na základě dvou aspektů:

- sádrovec je potřebný na zpomalení tuhnutí cementu pouze v době, kdy je beton plastický,
- jehlicová morfologie ettringitu přispívá k počáteční pevnosti a ke snížení smrštění betonu daleko více než C-A-H fáze [1]

V minulosti byl síran vápenatý do cementu přimílán téměř výhradně ve formě sádrovce. Z řady důvodů mohou portlandské cementy v současnosti obsahovat jiné formy síranu vápenatého, například přírodní krystalický anhydrit, sádrovec, hemihydrát (sádra), dehydratovaný sádrovec (rozpustný anhydrit), síran vápenatý (energosádrovec). [4] Jednotlivé druhy síranu vápenatého mají odlišné rozpustnosti, což má za následek rozdílné množství vytvořeného ettringitu (čím vyšší rozpustnost, tím vyšší tvorba AFt). Rozpustnost síranu klesá v pořadí:

$$\beta\text{-hemihydrát} \rightarrow \text{dihydrát} \rightarrow \text{anhydrit} \qquad (12)$$

Někdy se na retardaci hydratace C_3A používají směsi dihydrátu a přírodního anhydritu. Tento fakt je úzce spojen také s uvolňováním šestimocného chromu do roztoku. Podle Magistri M. [12] v přítomnosti chromanů dochází nejprve ke vzniku chromanového analogu ettringitu. Tento analog se s narůstajícím množstvím síranových iontů v roztoku přeměňuje na stabilnější síranový ettringit za uvolňování toxického šestimocného chromu do roztoku (dále viz kap. 1.1.4).

1.1.3.1 Falešné vs. bleskové tuhnutí

Při hydrataci portlandského cementu s nedostatečným množstvím sádrovce, dochází k tzv. bleskovému tuhnutí (flash set). Bleskové tuhnutí se vyznačuje prudkým zatuhnutím pasty, betonu nebo malty a nelze jej vykompenzovat opětovným mícháním. Tento jev je doprovázen uvolněním velkého množství tepla. Výsledkem je systém hydratovaných kalciualuminát hydrátů, který dosahuje nízké výsledné pevnosti. Bleskové tuhnutí je ojedinělým jevem, protože množství sádrovce je přísně kontrolováno před samotnou expedicí cementu.

Falešné tuhnutí, neboli false set se projevuje rapidním tuhnutím pasty, betonu nebo malty bez uvolnění velkého množství tepla. Nastává v momentě, kdy část sádrovce je dehydratována při kontaktu s horkým slínkem, nebo vysokou teplotou při mletí. Opětovně pak dojde k rehydrataci za vzniku sádrovce při hydrataci cementu. Vzniklé dlouhé krystaly sádrovce způsobí zatuhnutí pasty. Zatuhnutí je možné rozehnat opětovným mícháním bez přídavku vody (obvykle po dobu 15 minut od zamíchání). Obecně se doporučuje, aby byla směs, kde dochází k falešnému tuhnutí zamíchána, ponechána cca 5 minut odstát a znovu promíchána. Tím by mělo dojít k eliminaci falešného tuhnutí. [13]

1.1.4 Trikalciumaluminátové fáze AFt

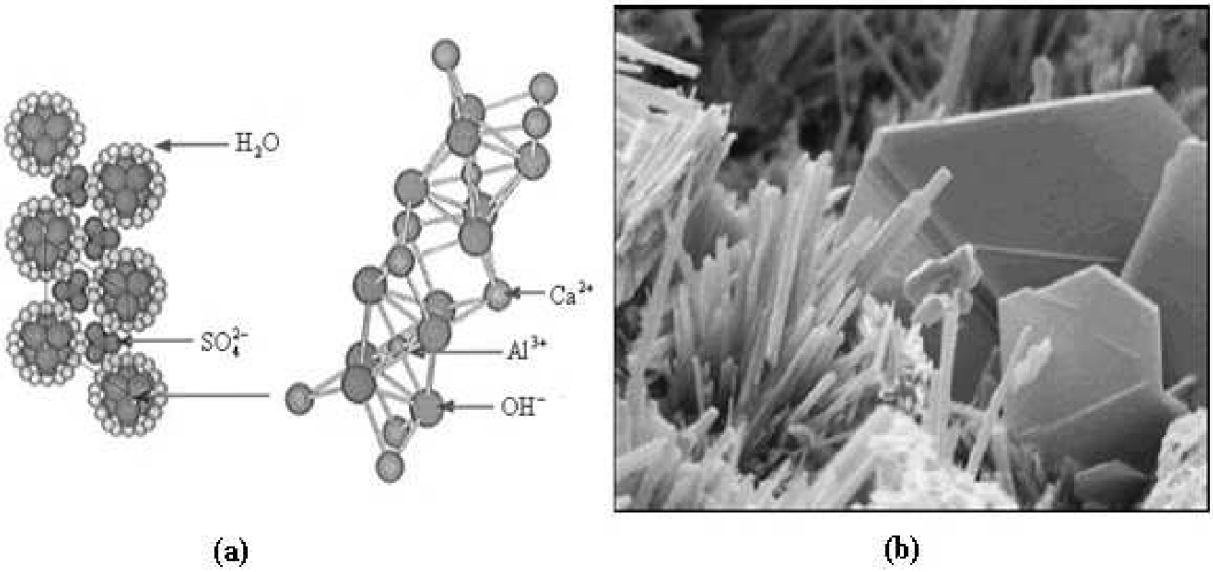
Trikalciumaluminátové fáze, neboli AFt (Al_2O_3-Fe_2O_3-tri) fáze, představují hydratační produkty s obecným vzorcem $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot (X)_3 \cdot y\ H_2O$, kde $y \leq 2$ a X představuje jednu vzorcovou jednotku s nábojem −2 anebo dvě aniontové jednotky s nábojem −1. Termín AFt znamená přítomnost tří CaX molekul. Tyto fáze vznikají za podobných podmínek jako je tomu u AFm fází, avšak při vyšším poměru CaX ku $C_3(A,F)$ a zřídka kdy při teplotě nad 90 °C. Rozsah aniontů a kationtů, které jsou schopné zabudovávat se do struktury AFt fáze, je poměrně malý. Mezi nejznámější patří anionty uhličitanové a chromanové a z kationtů chromité a železité. Nejvýznamnějším a nejdůležitějším členem AFt fází je ettringit, který se tvoří v prvních minutách hydratace.

1.1.4.1 Ettringit 3CaO·Al2O3·3CaSO$_4$·32H$_2$O

Struktura ettringitu je trubkovitého charakteru, sestavená z jednotlivých sloupců a kanálků. Sloupce se skládají z hlinitých oktaedrů a vápenatých mnohostěnů. Vápenaté mnohostěny mají tvar trojbokého hranolu, kde molekuly vody a hydroxidové skupiny zaujímají pozici všech čtyř vrcholů. Struktura sloupce je tvořena řetězcem jednoho hlinitého oktaedru a třemi vápenatými hranoly, což představuje $\{Ca_6[Al(OH)_6]_2 \cdot 24H_2O\}^{6+}$ strukturu. Kanálky mezi sloupci obsahují $[(SO_4)_3 \cdot 2H_2O]^{6-}$ iontů (*obr. 2a*).

Ettringit, velmi často označován také jako Aft fáze (t-trisulfát), vzniká reakcí trikalciumaluminátu se síranem vápenatým. Ettringit vznikající v prvních minutách po smíchaní cementu s vodou, se označuje jako primární ettringit, na rozdíl od sekundárního, který může vznikat v pozdějších stádiích v důsledku různých procesů.

Primární ettringit zpomaluje rychlost reakce tím, že ve formě malých jehliček (*obr. 2b*) pokrývá povrch C_3A a C_4AF, čímž zabraňuje dalšímu kontaktu mezi vodou a kalciumaluminát. Pokud by nebyl přítomen sádrovec, došlo by k rychlému vzniku plochých krystalů C-A-H a C-A(F)-H, které působí jako můstky mezi cementovými zrny a tím způsobují ztrátu plasticity cementové pasty (bleskové tuhnutí). [1]



Obr. 2 Struktura ettringitu (a) [13], SEM snímek ettringitu – jehličkovité krystaly (b) [14]

Větší množství sádrovce by mohlo vést k tvorbě ettringitu ještě dlouho po tuhnutí cementu, což by se projevilo vznikem trhlin v zatvrdlém betonu. V literatuře se vyskytuje také pod názvem sekundární nebo opožděný (delayed ettringite formation, DEF) ettringit. K jeho tvorbě může dojít například po vystavení cementové pasty teplotám vyšším než 70 °C, kdy dochází k rozpadu primárního ettringitu na síranové ionty a oxid hlinitý, které jsou pevně vázány ve vzniklém CSH gelu. Dochází také ke vzniku monosulfátu, který je schopen se v přítomnosti síranových iontů přeměňovat zpět na ettringit. Tato přeměna je doprovázena objemovou expanzí. [15]

Tvorba ettringitu je závislá na několika faktorech, jako je např. obsah síranů a jejich dostupnost, pH roztoku, dostupnost hydroxidu vápenatého. Vyšší obsah alkálií způsobuje nárůst dostupnosti síranových iontů v roztoku, ale to neznamená, že bude ettringit vznikat. Záleží také na jeho rozpustnosti. Ettringit je stabilní v rozmezí pH 10,7–13,0. V tomto rozmezí je pouze částečně rozpustný podle následující rovnice: [16]

$$Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O \rightarrow 6\,Ca^{2+} + 2\,Al(OH)_4^- + 4\,OH^- + 3\,SO_4^{2-} + 26\,H_2O \qquad (13)$$

1.1.4.2 Nejvýznamnější analogy ettringitu

Analog ettringitu s olovem

V závislosti na vlastnostech ettringitu se do jeho mřížky může olovo zabudovávat dvěma způsoby. První je zabudování olova ve formě Pb^{2+}, $Pb(OH)_2$, anebo $PbSO_4$ jako náhrada za Ca^{2+}, $Ca(OH)_2$, anebo $CaSO_4$. Druhou možností je zabudování olova jako $Pb(OH)_3^-$, anebo PbO_2^{2-} jako substituci za SO_4^{2-}. Podle toho by mohlo dojít k vzniku 3 druhu substitucí:

- Pb analog ettringitu – $Pb_6[Al(OH)_6]_2 \cdot 3SO_4 \cdot 26H_2O$
- Ca-Pb ettringit – $(Ca,Pb)_6[Al(OH)_6]_2 \cdot 3SO_4 \cdot 26H_2O$
- PbO_2 ettringit – $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2CaPbO_2 \cdot 31H_2O$

Podle Junkang L. et al. [17] byla prokázána existence Ca-Pb ettringitu metodou XRD, kdy došlo vlivem přítomnosti olova v mřížce k posunu píku ve srovnání s čistým ettringitem. Také bylo prokázáno, že vápenaté ionty mohou být substituovány olovnatými v případě, že je kapalná fáze bohatá na Ca^{2+} ionty. Na rozdíl od Ca-Pb ettringitu, plně substituovaný olovnatý ettringit nemůže vznikat, což bylo potvrzeno XRD analýzou. Jinými slovy, olovnaté ionty nemohou být chemicky zabudovány do mřížky ettringitu, jestliže se v kapalné fázi nenacházejí vápenaté ionty.

Na základě vzniku krátkých tyčinek na rozdíl od klasických dlouhých jehlicovitých krystalů ettringitu byla XRD měřením společně se SEM analýzou vyvrácena možnost vzniku PbO_2 ettrinigitu. Z toho vyplývá, že $Pb(OH)_3^-$ anebo PbO_2^{2-} nemůže být plně substituován za síranové ionty. Jinými slovy, pokud se v roztoku nevyskytují SO_4^{2-} ionty, nedojde k vzniku PbO_2 ettringitu. [17]

Analog ettringitu s chromem

Substituce hliníku (III) chromem (III) ve struktuře ettringitu sehrává důležitou úlohu při použití odpadních surovin, jako jsou například popílky, v cementářské technologii. Vznik chromitého analogu, známého také pod označením bentorit, probíhá za laboratorní teploty a přesně definovaných podmínek (pH, koncentrace Cr^{3+} a poměr Cr^{3+}/CaO). [18] Průběh reakce se dá vystihnout následovnou rovnicí:

$$Cr_2(SO_4)_{3\,aq} + 6\,CaO \rightarrow 3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O \qquad (14)$$

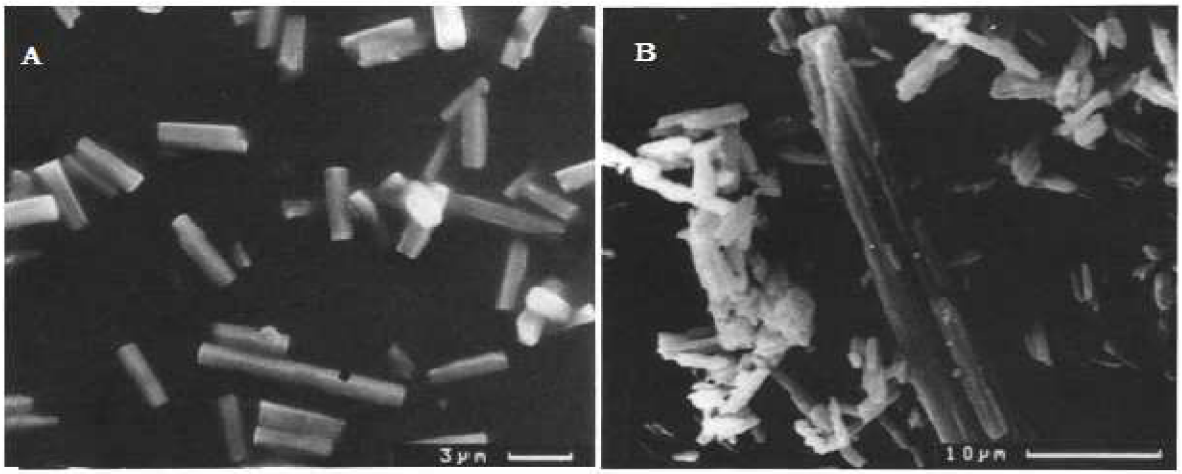
K samotné tvorbě chromitého ettringitu v některých případech dochází za současného vzniku jiných produktů jako např. $Ca(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ a $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Jak je uvedeno v literatuře [18], hodnota pH, při které probíhá syntéza, sehrává důležitou úlohu podporující vznik Cr^{III}-ettringitu. Zásaditost ovlivňuje tvorbu chromitého hydroxokomplexu, který je nezbytný pro vznik ettringitu.

$$Cr^{3+} + 6\,OH^- \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-} \qquad (15)$$

Navíc rovnovážný stav této reakce závisí také na koncentraci třímocného chromu. Vhodnou volbou těchto dvou parametrů může dojít pouze ke vzniku chromitého ettringitu, anebo i dalších produktů (tab. 1). Obecně platí, že relativně vysoká koncentrace reaktantů vyvolává srážení $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ a nestabilní pH má vliv na tvorbu $Ca(OH)_2$ a/anebo $Cr(OH)_3$. [18,19]

Tab. 1 Experimentální podmínky použité pro syntézu Cr^{III}-ettringitu a ostatních produktů [20]

pH	koncentrace Cr^{3+} ($mol.dm^{-3}$)	připravené fáze
11,29	0,003	Cr^{III}-ettringit, $Cr(OH)_3$
12,15	0,050	Cr^{III}-ettringit, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
12,20	0,100	Cr^{III}-ettringit, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(OH)_2$
9,55	0,015	Cr^{III}-ettringit
9,57	0,014	Cr^{III}-ettringit
11,09	0,037	Cr^{III}-ettringit, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
11,14	0,036	Cr^{III}-ettringit, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$



Obr. 3 SEM snímek $Ca_6[Al(OH)_6]_2(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$ připraveného metodami: „saccharat-method"(A) a „paste reaction" (B) [22]

Výsledky z XRD měření ettringitu a jeho chromitého analogu jsou velice podobné, což naznačuje, že tyhle dvě sloučeniny budou mít podobnou krystalovou mřížku. Teplotní stabilita Cr^{III}-ettringitu je pouze do 100 °C. Nad touto teplotou dochází k dehydrataci, která probíhá v několika krocích do 400 °C. Za vyšších teplot následuje rozklad na krystalické produkty $CaSO_4$, $CaCrO_4$, CaO a Cr_2O_3. [20]

Z roztoku, který obsahuje vápenaté a hlinité kationty a zároveň i chromanové anionty, vzniká srážením sloučenina se vzorcem $Ca_6[Al(OH)_6]_2(CrO_4)_3 \cdot 26H_2O$. K tvorbě dochází při alkalickém pH a vzniklý produkt má malou rozpustnost. K rozkladu chromanového analogu dochází v momentě, kdy se začnou do roztoku uvolňovat síranové anionty. Ty se totiž začnou zabudovávat do struktury ettringitu, čím dojde ke zpětnému uvolňování chromanových iontů do roztoku. Z toho vyplývá, že mezi síranovým a chromanovým ettringitem dochází ke vzniku tuhých roztoků, výměnou jednotlivých aniontů v krystalické struktuře. Podle Poellmanna [21], se tuhé roztoky dají připravit dvěma způsoby. První metoda je označována jako tzv. „paste

reaction", kde dochází ke smísení vápenatých solí obsahujících různé anionty, kalciumaluminátu a CaO v nadbytku vody. Druhou metodou je „saccharat-method", která zahrnuje komplex vápno-sacharóza. Tuhý roztok vzniklý sacharátovou metodou je silně závislý na pH, při kterém dochází ke tvorbě ettringitu, a na nízké dostupnosti CaO z vápeno-sacharátového komplexu. Na zvoleném postupu také závisí výsledný tvar krystalů. Při použití sacharátové metody dojde ke vzniku krátkých hranolků, zatímco při druhém postupu dojde ke vzniku dlouhých hranolů (*obr. 3*). [22, 12]

Analog ettringitu s křemíkem

Dalším významným analogem AFt je $CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O$ neboli $C_3S\bar{S}\bar{C}H_{15}$, vyskytující se v přírodě jako minerál thaumasit, který vzniká kombinovaným působením síranů a uhličitanů. Jako zdroj uhličitanů může sloužit vápenec v samotném cementu, anebo atmosférický CO_2. V pozdějším stádiu také uhličitan vápenatý vzniklý karbonatací. Vznik thaumasitu je nejčastěji popsán jako reakce CSH gelu:

$$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 2\,CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2\,CaCO_3 + 24\,H_2O \rightarrow 2CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O + Ca(OH)_2 \quad (16)$$

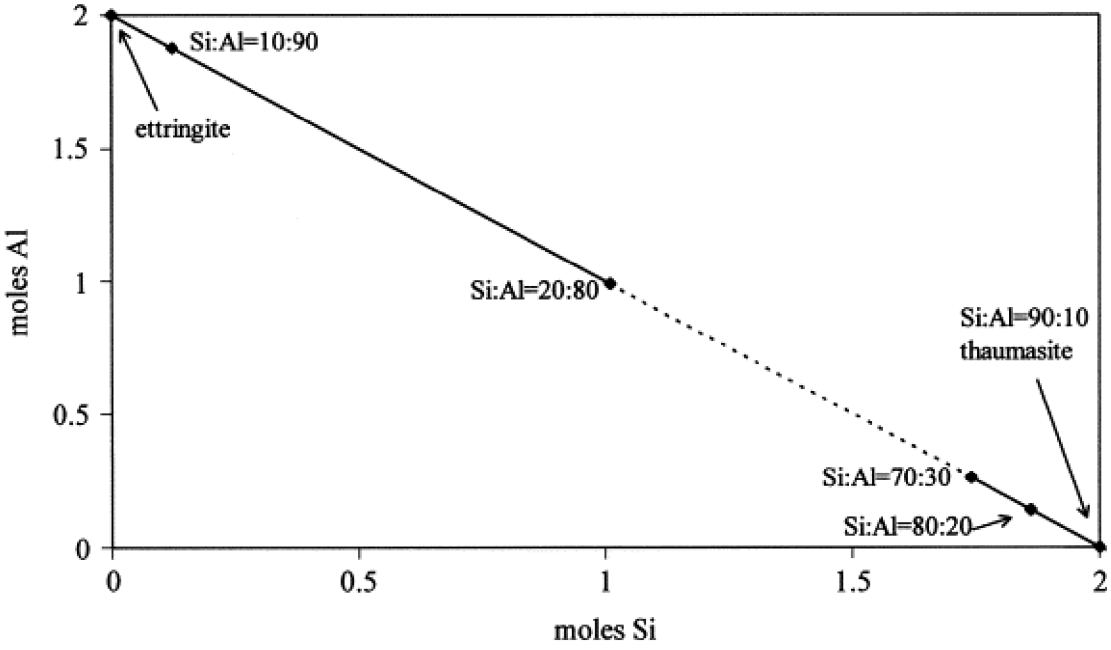
Thaumasit je stabilnější při nižších teplotách, kde má křemík vyšší tendenci nacházet se v oktaedrické koordinaci. I přesto se podařilo připravit tento analog ettringitu při 20 a 30 °C. Jeho krystalografická struktura je velmi podobná ettringitu. Atom křemíku je oktaedricky koordinován. Al^{3+} kation v ettringitu je nahrazen Si^{4+} kationtem. Rozdíl mocenství je kompenzován náhradou části aniontové skupiny ($SO_4^{2-} + CO_3^{2-}$ na místo SO_4^{2-} skupiny).

Mnoho autorů zastává myšlenku, že tvorba thaumasitu následuje po ettringitu, podle následující rovnice:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 2\,CaCO_3 + 4\,H_2O \rightarrow 2CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2\,Al(OH)_3 + 4\,Ca(OH)_2 \quad (17)$$

Z tohoto tvrzení vyplývá, že množství a rychlost vzniku thaumasitu bude do určité míry záviset na obsahu C_3A v cementu, i když samotný thaumasit neobsahuje žádný hliník. V cementu s malým obsahem hliníku je množství síranů potřebných na tvorbu ettringitu malé, a proto více síranů je přístupné pro tvorbu sádrovce a thaumasitu. Naopak u cementů s vysokým obsahem C_3A dojde k redukci vzniklého thaumasitu, protože více síranů je potřebných na tvorbu ettringitu. [23]

Thaumasit lze morfologicky popsat jako tenké hranolové jehlice, jejichž délka se pohybuje kolem 50–200 µm a tloušťka je 0,5–2 µm. Thaumasit a ettringit spolu nejsou dokonale mísitelné. Dochází ke vzniku tuhého roztoku, jak je znázorněno na *obr. 4*. [3,24]



Obr. 4 Znázornění tuhého roztoku ettringitu s thaumisitem. Tečkovaná čára znázorňuje oblast nemísitelnosti. [25]

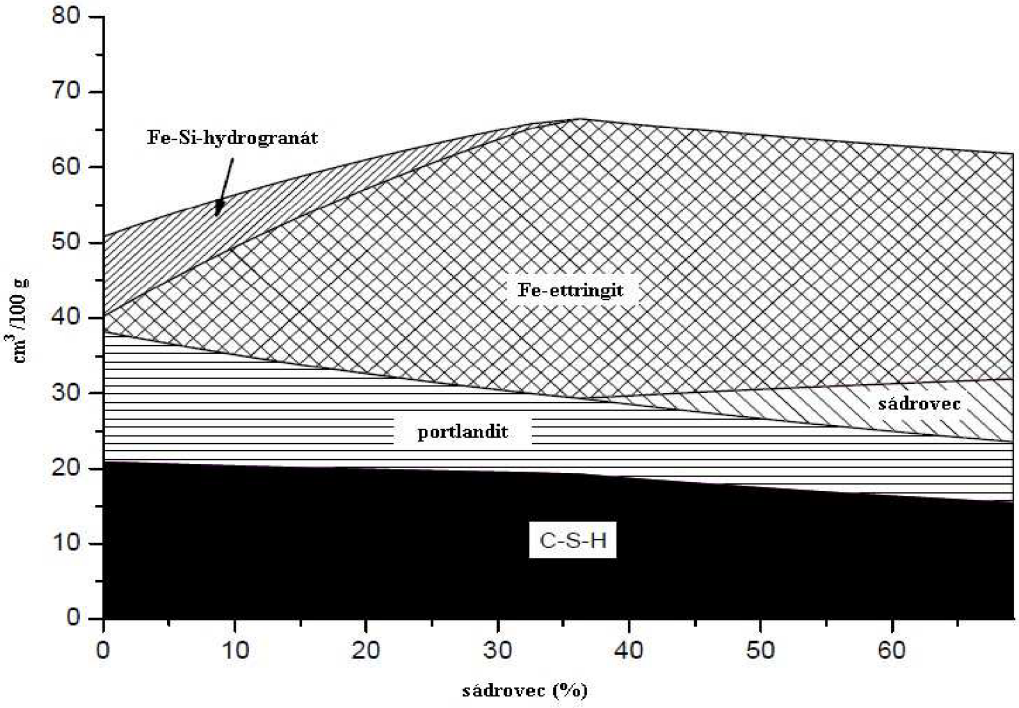
Fe analogy ettringitu

Železitý kationt přítomný ve ferritu může částečně nahrazovat hliník ve struktuře ettringitu, nebo jiných hydratačních produktech cementu, jako je například monosulfát, hydrogranát, nebo se může srážet jako $Fe(OH)_3$ či Ca-Al-Fe-gel. Vzhledem k tomu, že je koncentrace železa velmi malá, není podporovaná tvorba Fe-AFm fáze, a proto se Fe přednostně zabudovává do křemíkového hydrogranátu s obecným vzorcem $Ca_3(Al,Fe)SiH_4$. Ten je však v přítomnosti sádrovce a Fe-ettringitu nestabilní. Podle Dilnesa [26] výsledný produkt závisí na obsahu sádrovce v systému (*obr. 5*). Přítomnost sádrovce výrazně zpomalí reakci ferritu, zatím co reakce alitu je urychlená a vede ke vzniku Fe-ettringitu. Tvorba Fe-ettringitu (*obr. 6*) je mnohem pomalejší než Al-ettringitu a může probíhat podle následující rovnice:

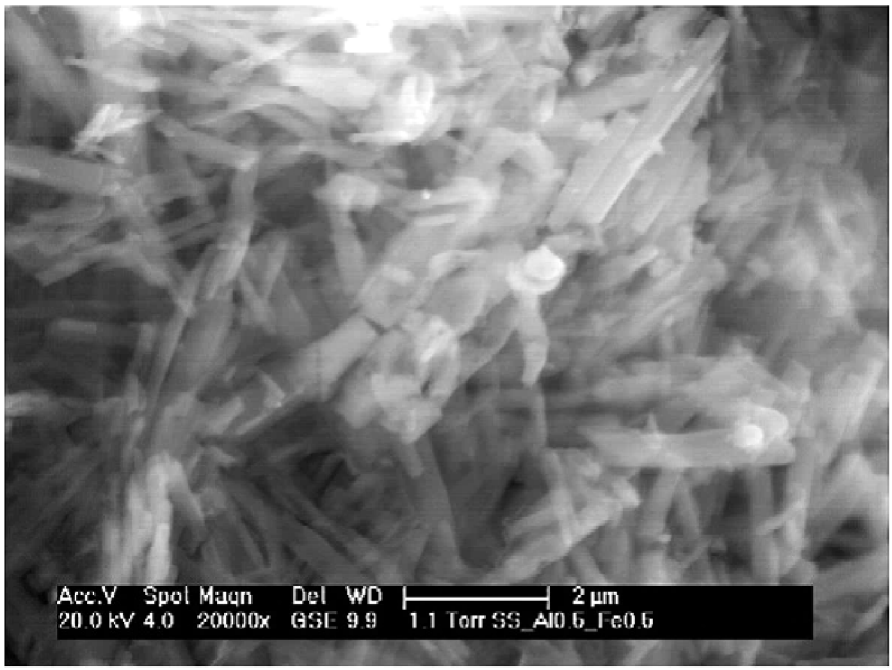
$$6\,Ca^{2+} + 2\,Fe(OH)_4^- + 3\,SO_4^{2-} + 4\,OH^- + 26\,H_2O \rightarrow Ca_6Fe_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O \qquad (18)$$

V porovnání s Al-AFt má železitý analog mírně vyšší rozpustnost a jeho stabilita je menší. Proto je velmi omezeně přítomný v hydratovaném cementu. Naopak železitý analog monosulfátu je více stabilní než Al-AFm. Stabilita Fe-AFt závisí na poměru $(SO_3/(Al,Fe)_2O_3)$. Pokud je poměr vyšší než 2, Fe-AFt je v portlandském cementu stabilní. Během prvních hodin hydratace je ve směsi přebytek $CaSO_4$ což vede ke vzniku obou fází, tedy Al- a Fe-ettringitu. Postupně však dochází k poklesu poměru $SO_3/(Al,Fe)_2O_3$, čímž vzniká systém stabilní pouze pro Al-ettringit, Al-monosulfát a Fe-monosulfát (v přítomnosti kalcitu vzniká monokarbonát). [26] Stabilita Fe-ettringitu je také závislá na hodnotě pH. Ke tvorbě železitého ettringitu dochází při hodnotách

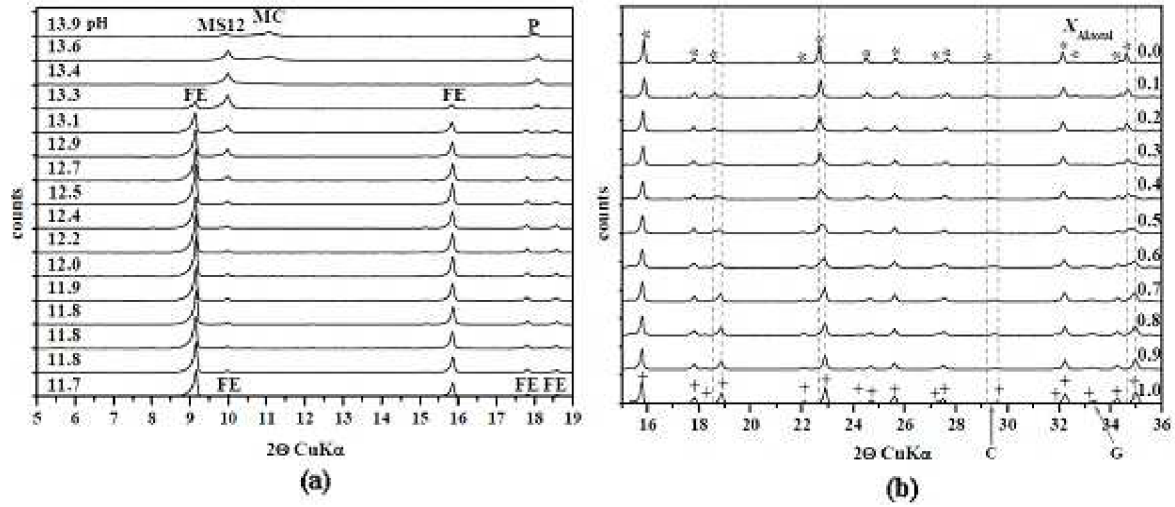
od 11,6 do 13,2. Nad pH 13 se Fe-ettringit stává nestabilním za vzniku Fe-monosulfátu a Fe-monokarbonátu (*obr. 7a*). [27]



Obr. 5 Přehled stabilit jednotlivých hydratačních produktů při syntéze Fe-cementu v závislosti na rozdílném množství sádrovce



Obr. 6 SEM snímek ettringitu (substituce železem 1 : 1) [28]



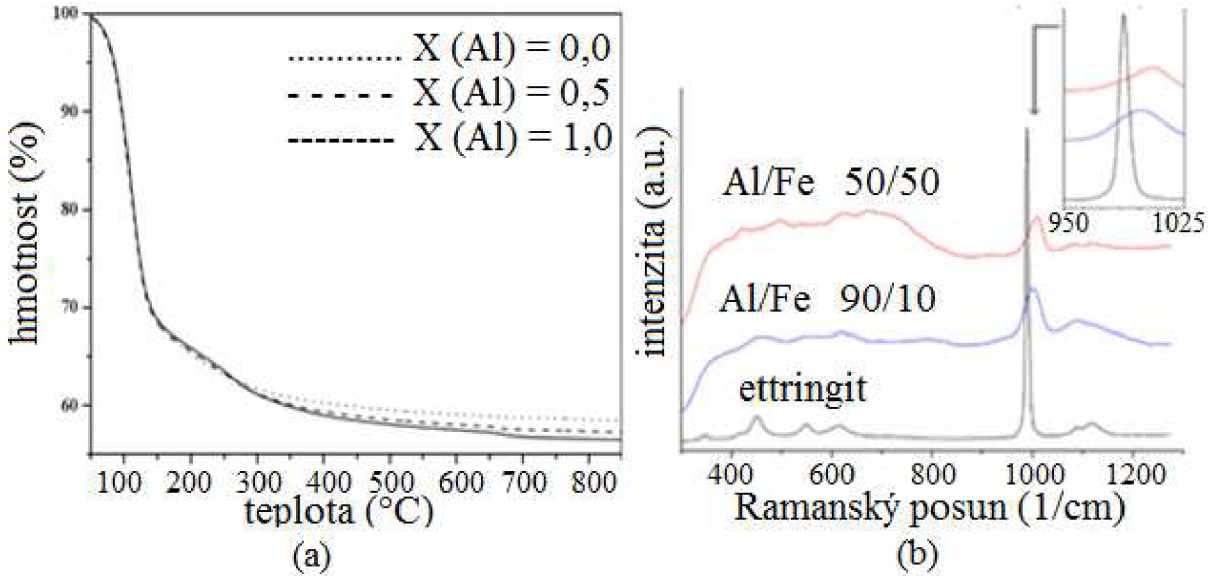
Obr. 7 XRD difraktogramy vzávislosti na pH prostředí pro Fe-ettringit (FE-Fe-ettringit, MS12-Fe-monosulfát, MC-Fe-monokarbonát, P-portlandit) (a), a pro Fe-ettringit subsitutovaný hliníkem (b)

Mezi hlinitým a železitým ettringitem dochází ke vzniku pevných roztoků. Detekce XRD analýzou je velice obtížná. Dochází zde k malému posunu difrakce v důsledku menšího poloměru atomu hliníku vůči železu (0,51 Å v porovnaní s 0,64 Å). U čtyř píků dochází v rozmezí 0,3–0,6 (čili 30–60% náhrada železa hliníkem v Fe-ettringitu) k rozšíření. Přítomnost dvou píku, může podle Möschnera [28] odpovídat oblasti nemísitelnosti těchto dvou fází (*obr. 7b*). Kromě píků pro Al- a Fe-ettringit zde byly identifikovány i další sloučeniny, jako je např. $Ca_4[Al(OH)_6]_2(OH)_2 \cdot 12H_2O$ ($x_{Al,\ total}$ = 0,5 až 1,0) a sádrovec ($x_{Al,\ total}$ = 0,6 až 1,0). Názory na oblast nemísitelnosti jsou různé. Podle Buhlerta a Kuzela [29] k nemísitelnosti Al- a Fe- ettringitu dochází v oblasti od 0,2 do 0,3 (tedy, 20–30% náhrada železa hliníkem).

SEM analýza prokázala, že oba, Al- i Fe-ettringit, precipitují v jejich typických jehlicovitých krystalcích (*obr. 6*). [28]

Další metodu, kterou lze použít pro identifikaci Fe-ettringitu je termogravimetrická analýza. Podle Lothenbach [30] vykazuje Al-ettringit mírně vyšší ztrátu hmotnosti než ettringit substituovaný železem. Tento fakt vyvolává přítomnost železa, protože čím více železa je přítomno v pevné fázi, tím je tento materiál těžší a obsah vody je menší. Teoretická ztráta hmotnosti u Al-ettringitu je 45,9 % a u Fe-ettringitu 43,9 %. Hlavním znakem pro Al-ettringit je přítomnost druhého termického efektu při přibližně 250 °C, který se vyskytuje v ettringitových fází, kde je dominantním prvkem hliník. Při Fe-ettringitu nebyla zaznamenána přítomnost tohoto píku (*obr. 8a*).

Přítomnost železa v ettringitu může být prokázána také Ramanskou mikroskopií. V porovnání s hlinitým ettringitem dojde k výraznému posunu vibrace vyjadřující valenční vibraci SO_4^{2-} skupiny z 990 cm^{-1} na 1001 cm^{-1} při substituci železem 9 : 1. Při substituci 1 : 1 dojde k posunu píku až na hodnotu 1008 cm^{-1}. Dalším znakem pro substituci ettringitu železem je přítomnost širokých pásů v rozmezí od 650 do 780 cm^{-1}, charakteristické pro [Fe-O] vibrace (*obr. 8b*). [31]



Obr. 8 TGA analýza Al-ettringitu substituovaného železem (a) [30], Ramanské spektrum Al-ettringitu substituovaného železem (b) [32]

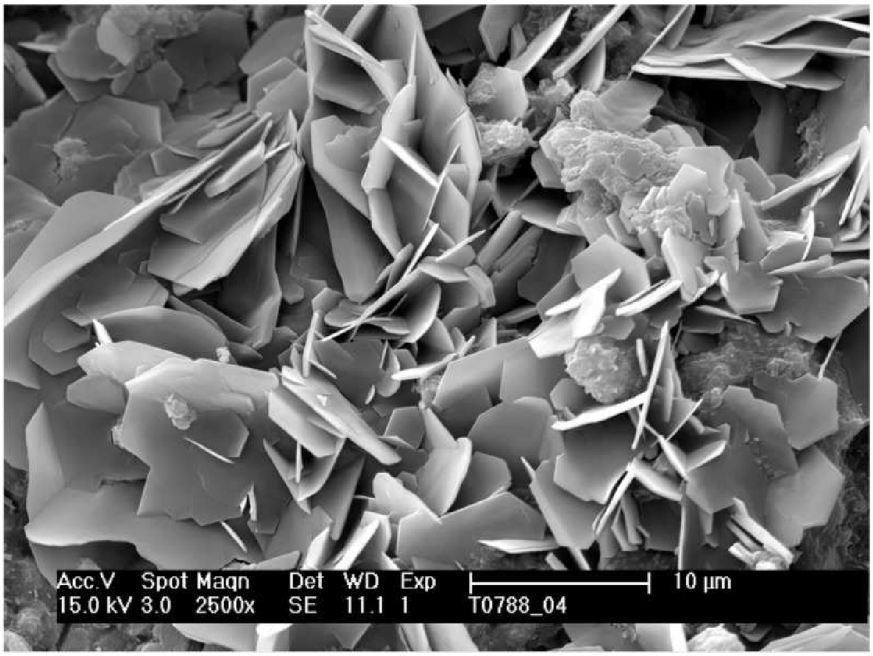
1.1.5 Monokalciumaluminátové AFm fáze

AFm fáze, označované také jako (Al_2O_3-Fe_2O_3-mono) zahrnují hydratační produkty s obecným složením $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6 \cdot (X)] \cdot yH_2O$, kde X představuje jednu vzorcovou jednotku s nábojem −1, nebo polovinu z jednotky s nábojem −2. Mnoho rozličných aniontů může představovat X, pro portlandský cement jsou nejčastější OH^-, SO_4^{2-} a CO_3^{2-}. AFm fáze se dají připravit také s jinými třímocnými kationty, jako je např. Cr^{3+} a Fe^{3+}.

AFm fáze vzniká, když se příslušné ionty nacházejí v odpovídajících koncentracích ve vodném systému při pokojové teplotě. Další možnost vzniku je v přítomnosti vody pod tlakem a za teploty vyšší než 100 °C. Některé AFm fáze, vzniklé za příznivých podmínek, mají rovinný hexagonální tvar krystalického charakteru, ale většina se vyznačuje malou krystalinitou a mísí se s C-S-H gelem. Mnohé AFm fáze podléhají změnám v množství obsažené vody a aniontové výměně. [1]

1.1.5.1 Monosulfát $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$

$C_4A\bar{S}H_{12}$ fáze je známá jako monosulfát, monosulfoaluminát (*obr. 9*). Množství vázané vody se může lišit. Obsah vody ve dvou nejvyšších hydrátech je neurčitý. V literatuře byly zmíněny hydráty s obsahem vody 16 a 15. Nejčastěji se vyskytující monosulfát obsahuje 12 vázaných molekul vod $C_4A\bar{S}H_{12}$, která tvoří pevné roztoky, ve kterých je polovina SO_4^{2-} nahrazena OH^- skupinou. V přítomnosti přebytku portlanditu nedochází ke tvorbě vyšších hydrátů. Vznik této fáze je popsán v kap. 1.1.2.4. Molekula monosulfátu je schopná vyměňovat přítomné kationty i anionty. [1]



Obr. 9 SEM snímek monosulfátu [32]

1.1.5.2 Nejvýznamnější analogy AFm fáze

Analog monosulfátu se železem

V předcházejících kapitolách bylo popsáno, že Fe^{3+} kationt může být substituován za Al^{3+}. Stejně jako u ettringitu dochází ke vzniku železitého analogu, dochází i ke vzniku železitého analogu monosulfátu.

Fe-monosulfát je složen z kladně nabité vrstvy $[Ca_2Fe(OH)_6]^+$ a záporně nabité mezivrstvy $[1/2SO_4 \cdot 3H_2O]^-$. Krystalizuje v trigonální $R\bar{3}$ soustavě a je strukturně stejný jako Al-AFm. Fe-monosulfát může být připraven syntézou z C_2F, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, CaO v prostředí KOH podle následující rovnice:

$$2CaO \cdot Fe_2O_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaO + 10\,H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O \qquad (19)$$

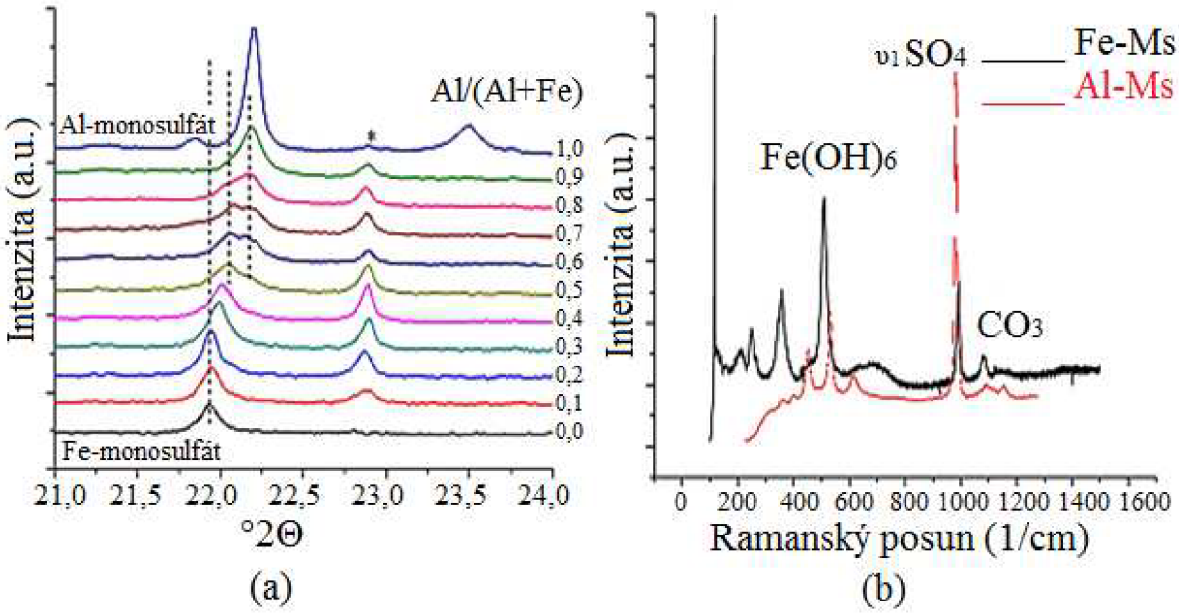
Hydroxid draselný slouží na úpravu pH, čili na pH podobné v cementu, ve kterém vzniká monosulfát. Při nižší koncentraci KOH dojde ke vzniku Fe-ettringitu. Dilnesa [33] popisoval vznik Fe-Ms při 50 a 80 °C. Bylo prokázáno, že při obou teplotách došlo ke vzniku fáze do 7 dní. Teplota, při které dochází ke vzniku, má vliv na stabilitu. Fe-Ms vzniklý při 50 °C zůstal stabilním i po 360 dnech. Naopak, Fe-Ms vzniklý při 80 °C se již po 28 dnech začal rozkládat na portlandit, Fe-hydroxid a postupně až na hematit.

TG-DTG analýza prokázala odbourávání vody v několika stádiích stejně, jak je tomu u Al-monosulfátu. Pokles hmotnosti do 300 °C odpovídá ztrátě molekul vody ze struktury

$3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}CaSO_4{\cdot}12H_2O$. Byly zaznamenány tři teplotní schodky v okolí 100 °C, 150 °C a 200 °C. Teplotní průběh je komplikován přítomnosti amorfního Fe-oxidu/hydroxidu.

Přítomnost Fe-monosulfátu může být prokázána také Ramanskou mikroskopií (*obr. 10b*). Charakteristickým vlnočtem je vibrace SO_4^{2-} skupiny, která se nachází při 992 cm^{-1}. Pro porovnání, v Al-monosulfátu se tento pík nachází při 982 cm^{-1}. Dalším poznávacím znakem je pík skupiny $Fe(OH)_6$, který se nachází při 508 cm^{-1}, na rozdíl od 532 cm^{-1}, což je hodnota charakteristická pro $Al(OH)_6$. Uvedené Ramanské posuny odpovídají plně substituovaným monosulfátům. Posuny u jednotlivých vibračních pásů mohou indikovat částečnou náhradu železa za hliník a vznik tuhých roztoků.

Mnoho autorů se shodlo, že mezi Al- a Fe-monosulfátem dochází ke vzniku tuhých roztoků. Jejich názory se však liší v otázce mísitelnosti a nemísitelnosti. Dilnesa [33] tvrdí, že existence nemísitelnosti se nachází v oblasti $0{,}5 \leq Al/(Al+Fe) \leq 0{,}9$ (50–90 % Al substituováno za Fe). Z toho vyplývá, že železo může být hliníkem substituováno na Fe-monosulfát, zatímco hliník v Al-monosulfátu může být železem substituován jen v omezeném množství. V této studii [33] byly dále pozorovány změny v XRD difraktogramu (*obr. 10a*). V oblasti od 0,0–0,45 a 0,95–1,0 (Al/(Al+Fe) dochází k systematickému posunu difrakce, což naznačuje přítomnost tuhého roztoku. V oblasti mezi 0,45–0,95 dochází k nemísitelnosti Al- a Fe-monosulfátu, což se projevuje rozšířením a zdvojením původního píku. Autor článku uvádí, že uvedené hranice nemísitelnosti jsou odhadnuty, protože se její počátek nachází mezi 0,4–0,5 a konec mezi 0,9–1,0.



Obr. 10 XRD difraktogram fáze $3CaO \cdot (Al_xFe_{1-x})_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (a), Ramanské spektrum Fe-monosulfátu v porovnaní s Al-monosulfátem (b) [33]

Analog monosulfátu s uhličitanovou skupinou

CO_3^{2-} analog monosulfátu známý pod názvem monokarbonát, vzniká při působení oxidu uhličitého na AFm. Jeho obecný vzorec je $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaCO_3{\cdot}11H_2O$, dá se jednoduše připravit smícháním roztoků kalciumaluminátu, hydroxidu vápenatého a uhličitanu sodného. Obecně platí, že nejdříve dochází ke vzniku hemikarbonátu, který se v přítomnosti kalcitu přeměňuje na monokarbonát. Monokarbonát je stabilní do 60 °C, nad touto teplotou se stává nestabilním. [34]

V praxi v cementu nejdříve vzniká ettringit, který se v nadbytku C_3A přeměňuje na monosulfát. Stupeň této přeměny závisí na množství C_3A, které je v nadbytku. Pokud je v cementu přítomný i uhličitan vápenatý, začne docházet k jeho rozpouštění, a bude postupně reagovat s monosulfátem, nebo s CAH hydráty za vzniku AFm uhličitanových fází, které jsou stabilnější v důsledku jejich nižší rozpustností. Tyto děje probíhají podle následujících rovnic [35]:

$$C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 2\,C_3A + 4\,H_2O \rightarrow 3C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O \qquad (20)$$

$$3C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O + 2\,CaCO_3 + 18\,H_2O \rightarrow 2C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O + C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O \qquad (21)$$

Uhličitanový analog monosulfátu s železem

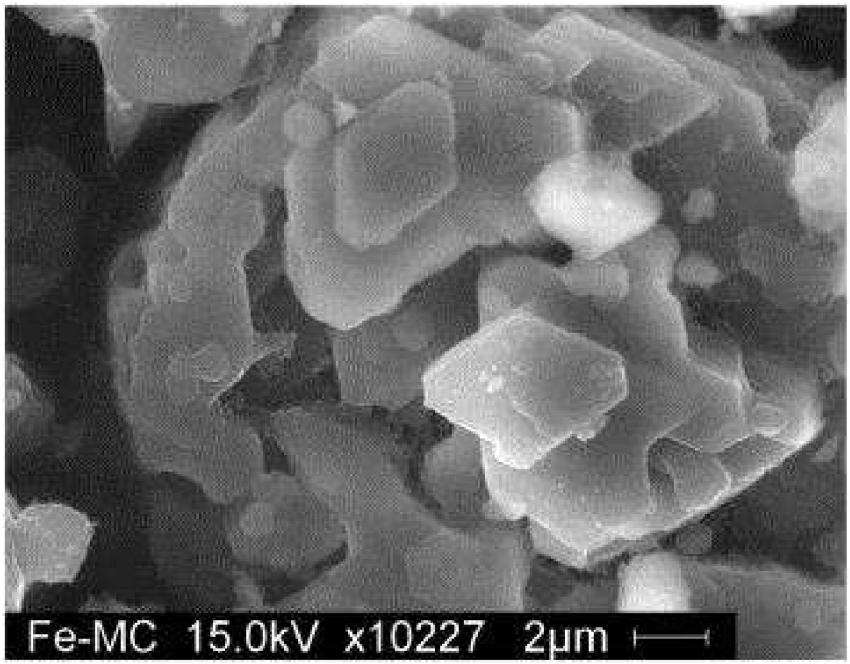
V případě působení oxidu uhličitého na železité AFm analogy, může dojít ke karbonataci za vzniku hemikarbonátu $3CaO(Al_xFe_{1-x})_2O_3{\cdot}(CaCO_3)0{,}5{\cdot}nH_2O$ a/anebo mono-karbonátu $3CaO(Al_xFe_{1-x})_2O_3{\cdot}(CaCO_3)\cdot mH_2O$ (*obr. 11*), kde $x = 0–1$. Ke vzniku hemikarbonátu dochází, jestliže je v roztoku přítomen jenom vápník, železo, hydroxidy a uhličitany. Dilnesa [36] popsal přípravu hemikarbonátu a monokarbonátu podle následujících reakcí:

$$2CaO \cdot Fe_2O_3 + 0{,}5\,CaCO_3 + 1{,}5\,CaO + 10\,H_2O \rightarrow 3{,}5CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot (CaCO_3)_{0,5} \cdot 10H_2O \qquad (22)$$

$$2CaO \cdot Fe_2O_3 + CaCO_3 + CaO + 12\,H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot (CaCO_3) \cdot 12H_2O \qquad (23)$$

XRD analýzou byl prokázán vznik monokarbonátu po době delší než 180 dnů. Načervenalá barva pevné látky znamenala přítomnost amorfního hydroxidu železitého. Reakce čistého feritu byla za pokojové teploty velmi pomalá. Po 120 dnech byla naměřená přítomnost obou fází. Po třech letech došlo k zaznamenání pouze Fe-Mc s malým množstvím kalcitu a portlanditu. Vznik C_4FH_{13} ($4CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}13H_2O$) nebyl prokázán. Přítomnost kalcitu destabilizuje tuto fázi, což vede ke vzniku Fe-AFm fáze. Tento jev byl pozorován u Al-analogů.

Při 50 °C byl urychlen vznik Fe-Mc a Fe-Hc fází. První náznak vzniku Fe-Mc byl zaznamenán již po 7 dnech. Při teplotách 50–80 °C XRD analýza zaznamenala přítomnost hematitu (Fe_2O_3). Nad 80 °C docházelo k rozkladu Fe-Mc na hematit, kalcit a portlandit, z čehož vyplývá, že Fe-Mc je nad 80 °C nestabilní.



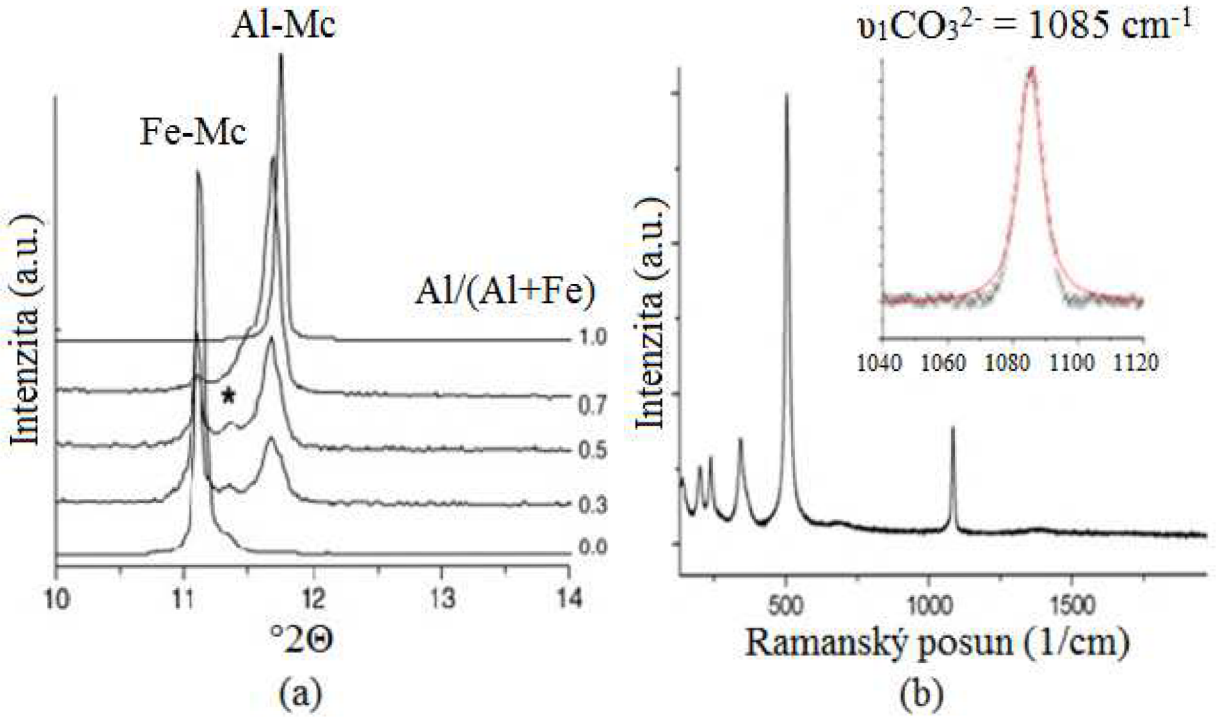
Obr. 11 SEM snímek Fe-Mc [36]

Fakt, že se jedná o Fe-Mc byl potvrzen i Ramanským spektrem, kde se vyskytovala symetrická valenční vibrace uhličitanové skupiny při 1085 cm^{-1}. V případě Al-Mc je tato vibrace výrazně posunutá k Ramanskému posunu 1068 cm^{-1} (*obr. 12b*).

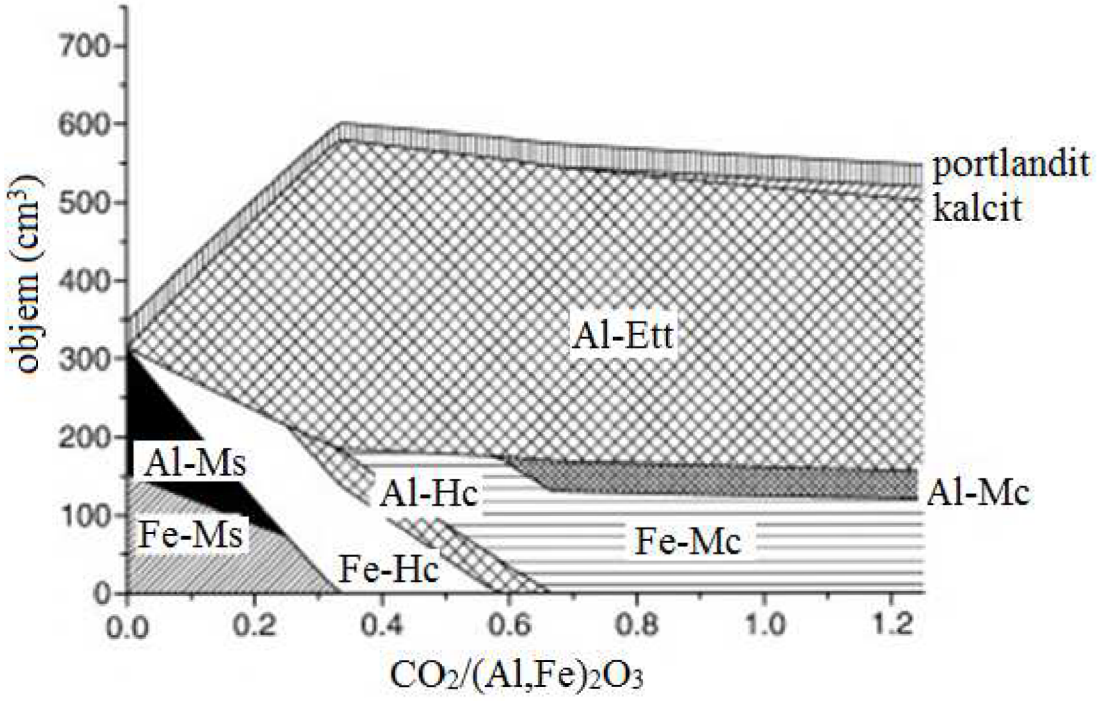
Fe-Mc krystalizuje v romboedrické $R\bar{3}c$ grupě, tj. v grupě s nejvyšší symetrií pro AFm fáze. Struktura Fe-Mc byla popsána 7 atomovými pozicemi: jedna pozice pro železo, vápník, OH^- ionty, pro molekuly vody vázané na vápník, pro molekuly vody slabě vázané ve středu mezivrstvy, pro uhlík a kyslík z CO_3^{2-} skupiny.

Vznik pevných roztoků mezi Fe-Mc a Al-Mc byl vyloučen. Po smíchání těchto dvou fází došlo ke vzniku dvou samostatných stabilních fází (dvě samostatné difrakce na *obr. 12a*).

Podle Dilnesy [36] jsou v systému C_3A-C_2F-$CaSO_4$-CaO-H_2O (bez přítomnosti $CaCO_3$) dominantní fáze Al-Ms a Fe-Ms (*obr. 13*). V přítomnosti $CaCO_3$ jsou stabilní Al-ettringit, Al-Mc a Fe-Mc, zatímco Fe-ettringit zde není přítomen. Fe-ettringit je stabilní pouze v případě, že poměr $SO_3/(Al,Fe)_2O_3$ je vyšší než dva, což se děje v prvních hodinách hydratace, kdy reaguje pouze malé množství aluminátů a feritů. V pozdějších stádiích, poté co dojde k poklesu poměru $SO_3/(Al,Fe)_2O_3$, jsou stabilní Fe-Ms (Fe-Mc v přítomnosti kalcitu) spolu s Al-ettringitem a Al-Ms (Al-Mc) (*obr. 13*).



Obr. 12 XRD difraktogram Al/Fe-Mc při 20 °C (a), (- zvyšující se počet vod v Mc), Ramanské spektrum Fe-Mc v rozmezí 200–1800 cm^{-1} (b) [36]*



Obr. 13 Změna celkového objemu fází hydratační směsí sestavené z Al_2O_3, Fe_2O_3, a fixního množství poměru $SO_3/(Al,Fe)_2O_3$=1 v závislosti na obsahu kalcitu ($CO_2/(Al,Fe)_2O_3$) [36]

Analog monosulfátu s chromem

Substituce šestimocného chromu v monosulfátu je zajímavá z důvodu jeho akutní toxicity, teratogenity, mutagenity a karcinogenity. V alkalických roztocích se šestimocný chrom vyskytuje primárně jako CrO_4^{2-} aniont. Z důvodu podobné struktury se tento anion zdá být vhodný jako náhrada SO_4^{2-} iontů v monosulfátu za vzniku $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaCrO_4{\cdot}12H_2O$. Chromanový analog AFm-fáze je složen z kladně nabité hlavní vrstvy $Ca_4[Al_2(OH)_{12}]^{2+}$ a negativně nabité mezivrstvy $[CrO_4 \cdot nH_2O]^{2-}$ obsahující anion a různé množství vody. Množství vody závisí na teplotě, typu aniontu a relativní vlhkosti.

Podle DSC analýzy k první dehydrataci $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaCrO_4{\cdot}12H_2O$ dochází již při 35 °C následované dalšími šesti dehydratačními kroky. Při 250 °C začíná dehydratovat hlavní vrstva AFm-fáze a sloučenina se stávala amorfní. Při 255 °C je zaznamenána také redukce Cr^{6+} na Cr^{3+}. Po destrukci AFm mřížky docházelo ke vzniku nových fází jako $C_{12}A_7$ (mayenit), $3CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}CaCrO_4$, $Ca_5[(OH)/(CrO_4)_3]$, $CaCrO_4$ a CaO v rozlišných množstvích.

Chromanový analog AFm se může vyskytovat v pevném roztoku spolu s hydroxy-AFm $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Ca(OH)_2{\cdot}12H_2O$. V případě, že se v systému nachází CrO_4^{2-} anionty o koncentraci 17 mol%, dochází ke vzniku dvou fází:

- $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1/6CaCrO_4{\cdot}5/6Ca(OH)_2{\cdot}12H_2O$ (17 mol% chromát)
- $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1/2CaCrO_4{\cdot}1/2Ca(OH)_2{\cdot}12H_2O$ (hemichromát)

V případě, že $2OH/CrO_4 = 1$, dochází ke vzniku pouze jedné hemichromátové fáze. Hydráty hemichromátů s 8 a 6 molekulami vody byly prokázány XRD analýzou. Nejvyšší počet molekul H_2O ve struktuře hemichromátu byl určen na 14.

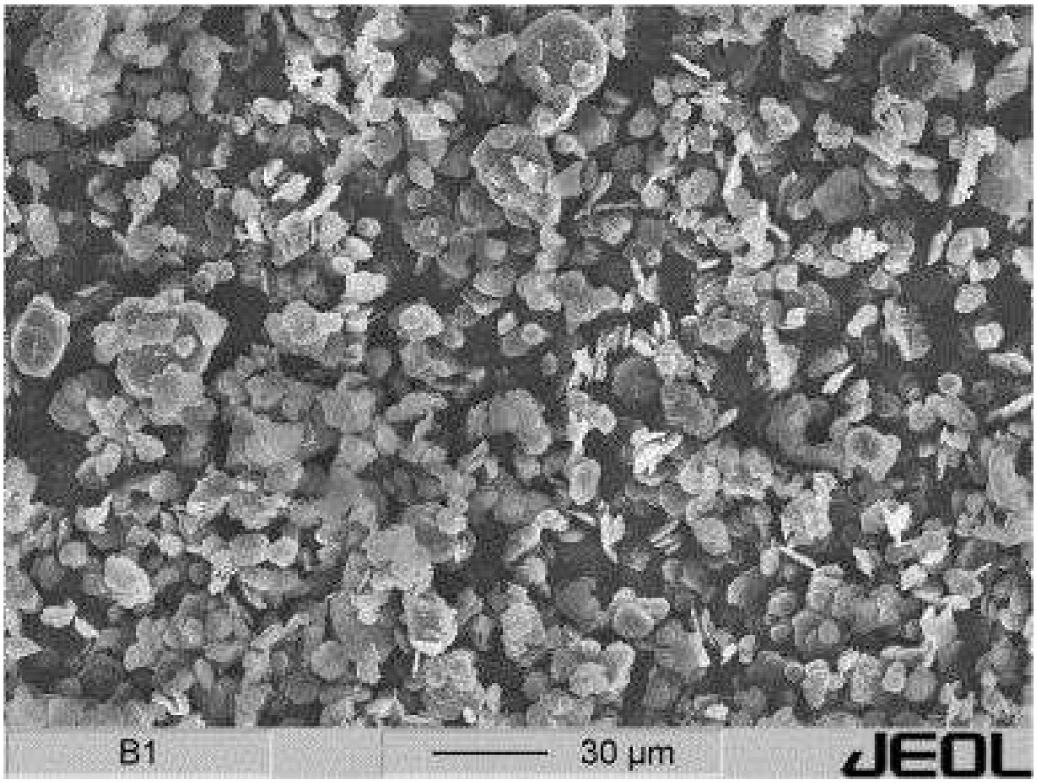
Chromanové AFm fáze jsou jasně žlutě zbarvené, čím vyšší koncentrace CrO_4^{2-}, tím sytější žlutá. Vyskytují se v hexagonálních rovinných útvarech (*obr. 14*). [37]

Analog monosulfátu s chlorem Friedlova sůl

$C_3A{\cdot}CaCl_2{\cdot}10H_2O$ nebo $[Ca_2Al(OH)_6]Cl{\cdot}2H_2O$ (Friedlova sůl) může vznikat v betonu vystavenému chloridovému roztoku. Známé jsou 2 typy Friedlovy soli. β-forma je vysokoteplotní forma, vzniklá reverzibilní přeměnou z α při 28 °C. Ke vzniku Friedlovy soli dochází po smíchání kalciumaluminát hydrátu a rozpustného zdroje chloridů podle následujících rovnic:

$$CaCl_2\,(aq) + 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O\,(s) + 4\,H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O\,(s) \quad (24)$$

$$2\,NaCl\,(aq) + 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O\,(s) + Ca(OH)_2\,(s) + 4\,H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O\,(s) + 2\,NaOH\,(aq) \quad (25)$$



Obr. 14 $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaCrO_4{\cdot}nH_2O$ (chromanový analog AFm) při 25 °C [37]

Friedlova sůl nevzniká, je-li v systému přítomen kalcit. S přídavkem chloridu sodného do čerstvého cementu dojde k nárůstu pH, což aktivuje hydrataci cementu a výsledkem je hutná cementová pasta s menšími póry. [38] Friedlova sůl je stabilnější než hydroxy-AFm. Její stabilita závisí na zásaditosti okolního cementu. Rozpustnost soli narůstá se stupněm karbonatace betonu. Disociace probíhá podle následovné rovnice:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O \leftrightarrow 4\,Ca^{2+} + 2\,Cl^- + 4\,OH^- + 2\,Al(OH)_3 \quad (26)$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \leftrightarrow Al(OH)_4^- \quad (27)$$

Z předcházejících tvrzení vyplývá, že s nárůstem pH systému dojde ke karbonataci a uvolnění chloridových iontů z Friedlovy soli do roztoku. V tomto případě jsou kovové výztuže v betonu vystaveny vysokému nebezpečí koroze. To potvrzuje i fakt, že v případě nízkých koncentrací Cl^- v cementovém systému, který není vystavený CO_2, ke korozi nedochází. [39]

V případě vysokého obsahu C_4AF a malého obsahu C_3A fáze v cementu, dojde ke vzniku ferritového chlorokomplexu $3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}CaCl_2{\cdot}10H_2O$. Kinetika tvorby je v porovnání s C_3A velmi pomalá. Mezi těmito dvěma fázemi může docházet ke vzniku tuhých roztoků. [40]

1.2 VÝSKYT CHROMU V CEMENTU

Chrom se primárně vyskytuje v dvou oxidačních stavech Cr^{3+} a Cr^{6+}. Třímocný chrom je relativně bezpečný a vyskytuje se ve sloučeninách obtížně rozpustných. Šestimocný chrom se zařazuje mezi toxické prvky a jeho sloučeniny jsou dobře rozpustné. Imobilizace šestimocného chromu je v cementářském průmyslu velmi žádoucí proces. Jednou z alternativ je jeho chemická redukce následovaná vysrážením hydroxidu chromitého. Nevýhodami těchto procesů je vysoká cena a také možnost zpětné oxidace na toxický chrom, který může být vyvolán přítomností látky s vysokým chemickým potenciálem. Jinou alternativou je imobilizace chromu v hydratačních produktech cementu. Tato metoda se zdá být finančně méně náročná a také technologicky jednoduší na provedení. Jak bylo zmíněno v předchozích kapitolách, jako vhodné produkty hydratace se jeví AFt, AFm a také CSH gel. Podle HE Hongye [41] je struktura monosulfátu schopna zabudovat více šestimocného chromu, a to i v kratším čase v porovnání s ettringitem. Přibližně do 6 hodin dochází v případě monosulfátu k poklesu obsahu Cr^{6+} ze vstupní hodnoty 50 ppm na hodnotu <0,05 ppm, zatímco u ettringitu dochází k poklesu po 3 hodinách pouze na na 36 ppm a dál už neklesá. CSH gel projevuje nejmenší schopnost zabudovávání. Při hydrataci C_3S a C_2S dochází k poklesu chromu pouze na hodnotu cca 40 ppm.

Podle mocenství, ve kterém se přítomný chrom nachází, může docházet ke vzniku různých typů sloučenin. $Cr^{4,6+}$ a Cr^{5+} jsou schopné tvořit sloučeniny $Ca_5Cr_3O_{12}$ a $Ca_5Cr_2SiO_{12}$. Šestimocný chrom se zabudovává do $Ca_5(CrO_4)_3OH$, $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$ a $Al_2(OH)_4CrO_4$, $CaCr_2O_7$ a třímocný do $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$.

Přítomnost chromu v portlandském cementu ovlivňuje nejen jeho samotnou hydrataci, ale také vzniklé produkty. Ve směsi s přídavkem chromu dochází k poklesu podílu vzniklého portlanditu a také amorfního CSH gelu v porovnání s čistým systémem. Byl zaznamenán i vliv přítomnosti chromu na pevnosti, kde bylo prokázáno, že s rostoucím množstvím chromu dochází k výraznému poklesu pevnosti v tlaku. Se zvyšujícím se přídavkem chromu dochází k prodloužení doby tuhnutí. [42]

Množství vyluhovatelného šestimocného chromu je přibližně rovné chromu celkovému. Vyluhovatelnost třímocného chromu a jeho obsahujících jednotek je mnohem nižší než u šestimocného. Tento jev může být vysvětlen rozdílnými rozpustnostmi jednotlivých druhu chromu – šestimocný chrom je vysoce rozpustný v porovnání s třímocným, třímocný je mírně rozpustný, zatímco $Cr^{4,6+}$ a Cr^{5+} jsou nerozpustné. To je důvod, proč šestimocný chrom představuje cca 80–90 % chromu ve výluhu. [42]

Množství uvolněného chromu ovlivňuje jemnost mletí slínku, druh síranu vápenatého a ostatní přísady. Jemnost mletí slínku ovlivňuje jak rychlost hydratačních procesů, tak i množství imobilizovaného chromu. Jemněji pomletý slínek se vyznačuje vyšší reaktivitou všech fází. Množství uvolněného chromu bude v tomto případě menší, protože vznikne větší množství hydratačních produktů schopných zabudovat chrom než v případě hrubšího slínku.

Síran vápenatý se do slínku může přidávat jako anhydrit, sádrovec nebo β-hemihydrát. Ve stejném pořadí stoupá jejich rozpustnost ve vodě a zároveň dochází ke snížení imobilizace šestimocného chromu, a tedy ke zvýšení jeho uvolňování do roztoku. Vysvětlením pro tyto děje

je fakt, že s větším množstvím síranů v roztoku bude docházet k větší tvorbě ettringitu, který má nízkou tendenci k zabudování chromátů do struktury. Z toho plyne, že při použití β-hemihydrátu bude do roztoku uvolňováno největší množství chromu.

Vysvětlení pro opětovné uvolňování šestimocného chromu do roztoku může spočívat v přítomnosti síranových iontů. V momentě, kdy jsou v systému přítomny chromanové skupiny, dochází ke vzniku určitého množství chromanového analogu ettringitu. Tento analog je ve srovnání s klasickým síranovým ettringitem méně stabilní, a proto v momentě, kdy dojde k rozpuštění přítomného síranu vápenatého v potřebném množství, dochází k rozkladu chromanového analogu za vzniku klasického síranového ettringitu. [12]

1.2.1 Redukce šestimocného chromu

Problematika redukce šestimocného chromu v cementu je známa celému světu. Novou vyhláškou č. 284/2006 Sb., kterou se mění vyhláška č. 221/2004 Sb., se stanovují seznamy nebezpečných chemických látek a nebezpečných chemických přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno nebo jejichž uvádění na trh, do oběhu nebo používání je omezeno. V příloze vyhlášky č. 2 je jako 47. látka uveden cement a přípravky obsahující cement, které se nesmějí používat ani uvádět na trh, jestliže po smíchání s vodou obsahují více než 0,0002 % rozpustného šestimocného chromu vztaženo na celkovou hmotnost suchého cementu (2 ppm). [43]

1.2.1.1 Redukce šestimocného chromu síranem železnatým

Při redukci šestimocného chromu síranem železnatým je třeba klást důraz na množství redukční příměsi a také na teplotu, ve které reakce budou probíhat. Redukce za optimálních podmínek probíhá podle rovnice:

$$CrO_4^{2-} + 3\,Fe^{2+} + 4\,OH^- + 4\,H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + 3\,Fe(OH)_3 \qquad (28)$$

Podle reakce pro redukci chromu železem musí být dodrženo: 3 mol Fe^{II} na 1 mol Cr^{VI} anebo 3,22 mg Fe^{II} na 1 mg Cr^{VI}/kg cementu (ppm).

V případě, že množství síranu železnatého je v přebytku a teplota je vyšší než 70 °C, dochází ve směsi cementu k neutralizační reakci. Kyselý síran reaguje s alkalickým cementem za vzniku hydratovaného oxidu železitého a síranu vápenatého. Výsledkem je přítomnost tvrdších hrudek, které způsobují značné problémy v průmyslu. Tento jev se označuje jako falešné tuhnutí. [44]

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O + \text{cement} \xrightarrow{\rangle 70\,^\circ C} FeO(OH) + CaSO_4 \cdot x\,H_2O \qquad (29)$$

Pro redukci se v dnešní době využívá více druhů síranu železnatého s rozdílným množstvím účinné redukující složky, která bude záležet na čistotě použitých surovin. V případě 100% čistoty se účinnost redukující látky zvyšuje se snižujícím se množstvím navázané vody (viz tab. 2). Účinnost bude také záviset na velikosti krystalů redukční příměsi. Jemnější částice se budou projevovat lepší redukci. [45]

Tab. 2 Účinnost redukující složky v závislosti od druhu síranu železnatého [45]

Chemický vzorec	Aktivní složka
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	200,8 g Fe/kg
$FeSO_4 \cdot 6H_2O$	214,7 g Fe/kg
$FeSO_4 \cdot H_2O$	328,6 g Fe/kg

V silně alkalickém prostředí (cement) může být redukce šestimocného chromu popsána rovnicí (30), která dále pokračuje: [46]

$$x\,Cr^{III} + (1-x)\,Fe^{III} + 3\,OH^- \rightarrow (Cr_xFe_{1-x})(OH)_3\ (s) \tag{30}$$

nebo

$$Fe(OH)_2 + Cr^{VI} + OH^- \rightarrow (Fe, Cr)(OH)_3 \tag{31}$$

V kyselých a neutrálních podmínkách reakce probíhá velice rychle ve stechiometrickém poměru $Fe^{II} : Fe^{III} = 3 : 1$. V alkalickém prostředí je redukce zpomalována a a její výtěžnost je přibližně 50%. Proto je nutné poměr zvýšit na 6 : 1 až 12 : 1. Tento děj se dá vysvětlit dvěma způsoby:

- V průběhu procesu dochází k precipitaci hydroxidu železnatého (green rust), který může být oxidován na železitý pomocí Cr^{VI}. $Fe(OH)_2$ je potom zabudován do Fe-Cr sraženiny. Tento produkt vytvoří jakousi bariéru kolem nezoxidovaných Fe^{2+} iontů a tím zabrání redukci šestimocného chromu. Následná redukce může být způsobena přeměnou $Fe(OH)_2$ na goethit.
- Zpomalení redukce může způsobit přítomnost stopového množství kyslíku. V tomto případě bude úspěšnost redukce šestimocného chromu záviset na množství železa, které nepodlehlo oxidaci přítomným kyslíkem. [47] V přítomnosti rozpuštěného kyslíku a při pH vyšší jak 8,0 byla redukce chromu železem prudce potlačena. Důvodem byla rapidní oxidace dvoumocného železa na třímocné. [48]

1.2.1.2 Redukce šestimocného chromu síranem železnatým a přírodního zeolitu

Tento způsob snížení ve vodě rozpustného chromu Cr^{VI} v cementu spočívá v přídavku aktivní přísady na bázi přírodního zeolitu a technických hydrátů síranu železnatého v množství do 5 hm. % v závislosti na obsahu Cr^{VI} v cementu a na obsahu síranu železnatého v přísadě. Přídavek redukční přísady k cementu vyžaduje následnou homogenizaci. Výhodné je přidávat redukční přísadu do mlýna v průběhu mletí cementu. Přísada obsahuje kromě redukční složky – krystalohydrátů síranu železnatého i povrchově aktivní přírodní surovinu – zeolit. Vhodnou kombinací těchto dvou složek je možné snížit obsah vodorozpustného Cr^{VI} účinněji než samotným síranem železnatým.

Další velkou výhodou je snadná manipulace s touto přísadou, snadné dávkování a možnost dlouhodobého skladování bez snížení redukčního účinku. Přídavek zeolitu vzhledem na své

pucolánové vlastnosti neovlivňuje negativně užitné vlastnosti cementu. Provoz této inovativní technologie vyžaduje dodatečné investiční náklady na manipulaci, skladování a dávkování směsi do výrobní linky. Tyto náklady však nejsou vysoké. [49,50]

1.2.1.3 Vliv železnatých/železitých solí na hydrataci portlandského cementu

Přítomnost železitých iontů ve slínkovém minerálu C_4AF a hydratačních produktech portlandského cementu je v dnešní době v literatuře hojně popsána. Železnaté ionty jsou s cementem spojovány pouze v oblasti redukce šestimocného chromu. Poznatky o vlivu železnatých nebo železitých solí na samotnou hydrataci portlandského cementu a na jeho výsledné vlastnosti jsou však velmi malé. Vzhledem k této situaci je část této práce zaměřena na prozkoumání hydratačních produktů po samotné redukci a vliv přítomných iontů na kinetiku hydratace cementu a pevnosti produktů.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Portlandský cement obsahuje krom hlavních slínkových minerálů také přídavek sádrovce. Hlavní úlohou síranových iontů pocházejících se sádrovce je zabránění bleskovému tuhnutí portlandského slínku. Nevýhodou přidávaných síranů je jejich negativní vliv na uvolňování šestimocného chromu do roztoku. Z tohoto důvodu je potřebné k portlandskému cementu přidávat také redukční přísadu tak, aby hodnota vyluhovatelného šestimocného chromu nepřesáhla hranici 2 ppm. Tento limit je definován směrnicí Evropského parlamentu z roku 2003. V dnešní době jsou nejčastěji používanou redukční přísadou různé formy síranu železnatého.

Cílem této práce bylo ověřit vliv síranu železnatého, jako náhrady sádrovce, na mechanismus a kinetiku hydratace portlandského slínku a popsat mechanismus redukce šestimocného chromu. Motivací pro výběr síranu železnatého byla současná přítomnost železnatých kationtů schopných redukce chromu a zároveň síranových aniontů schopných regulace rychlosti tuhnutí v jedné látce.

Experimentální část práce se člení do dvou hlavních kapitol. První kapitola (2.1) podrobně zkoumá vliv síranu železnatého na hydrataci portlandského slínku a objasňuje mechanizmus hydratace. Druhá kapitola (2.2) popisuje obdobné procesy ve zjednodušeném systému s jediným slínkovým minerálem – C_3A, přičemž zkoumá zejména mechanizmus zabudování chromu do hydratačních produktů.

2.1 STUDIUM HYDRATACE PORTLANDSKÉHO SLÍNKU V PŘÍTOMNOSTI HEPTAHYDRÁTU SÍRANU ŽELEZNATÉHO

2.1.1 Studium přídavku síranu železnatého na redukci šestimocného chromu

Prvním cílem definovaným pro tuto práci bylo ověřit, zda síran železnatý má pozitivní vliv na redukci šestimocného chromu nacházejícího se v portlandském slínku (nikoliv cementu). Postup stanovení vyluhovatelného chromu popisuje norma ČSN EN 196-10, kde se výluh ze směsi získává mícháním s vodou po dobu 20 minut. Úmyslem bylo prověřit přídavek síranu železnatého jak v kapalné (ve formě vodného roztoku), tak i pevné podobě (ve formě krystalické zelené skalice – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) a zjistit jejich účinnost v závislosti na dávkování. U přídavku krystalického síranu byla pozorována také účinnost redukce chromu v závislosti na distribuci velikosti částic, a to dle zmíněné normy hned po smíchání s vodou i v průběhu prvních 14 dnů hydratace. Jednotlivé krystalické frakce byly před samotným experimentem důkladně zhomogenizovány s portlandským slínkem a až poté smíchány s vodou. V případě kapalného přídavku byl síran železnatý předem rozpuštěn v potřebném množství vody a tento roztok byl přidán k portlandskému slínku. Podrobný postup získávání a úpravy jednotlivých vzorků je popsán v kapitole 2.5.1.

2.1.2 Studium vlivu přídavku síranu železnatého na vývoj hydratačního tepla a pevností

Po ověření schopnosti síranu železnatého redukovat šestimocný chrom v samotném portlandském slínku byla také ověřena jeho schopnost zpomalit hydrataci portlandského slínku v závislosti na různých přídavcích. Pro tuto charakterizaci byla vybrána, jako optimální metoda, izotermická kalorimetrie. Vzorky byly připraveny těsně před samotným měřením a to jedno-minutovou ruční homogenizací. Přídavky síranu železnatého byly rozpuštěny v destilované vodě, jejíž množství odpovídalo vodnímu součiniteli 0,4. Výsledky kalorimetrie ukázaly významný vliv síranu železnatého na hydrataci portlandského slínku, a proto byl v této souvislosti prověřen také vliv na pevnostní charakteristiky těchto směsí. Vývoj pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku byl měřen na trámcích 20 mm × 20 mm × 100 mm po dobu 90 dnů hydratace. Samotná příprava a uchovávání vzorků je podrobně popsána v kapitole 2.5.3. Výsledky izotermické kalorimetrie a vývoje pevností ukázaly, že při hydrataci slínku v přítomnosti síranu železnatého se uplatňují dva rozdílné mechanismy v závislosti na jeho obsahu. Předmětem následujících experimentů bylo popsat tyto mechanismy a přesněji určit hraniční koncentraci síranu železnatého, kdy dochází ke změně mechanismu hydratace.

2.1.3 Studium vlivu přídavku síranu železnatého na tvorbu hydratačních produktů

Prvním krokem byla charakterizace fázového složení metodou XRD. Měření probíhalo na čerstvě zamísené pastě s vodním součinitelem 0,4 metodou „in situ“ (viz kapitola 2.5.4) po dobu 2 hodin. Na základě identifikace rozdílných hydratačních produktů bylo stanoveno přesné množství síranu železnatého, které způsobuje náhlé odchýlení od hydratačního mechanizmu známého z portlandského cementu. Z řady směsí portlandského slínku s rostoucím dávkováním síranu železnatého byly dále studovány ty směsi, mezi nimiž ke změně mechanismu hydratace dochází, a to směsi s 1, 2 a 3 hm. % přepočteného SO_3.

Následující experimenty se tedy zaměřily na popis vývoje hydratačních produktů v průběhu hydratace. Opět zde byla zvolena metoda XRD „in situ“, přičemž vzorky byly měřeny po dobu 50 hodin od začátku hydratace. Délka experimentu, jakožto i později diskutovaná významná stádia hydratace (časy hydratace), byly zvoleny na základě tvaru kalorimetrické křivky, což je podrobně vysvětleno v kapitole 2.5.6.

Vzorky byly paralelně charakterizovány také Ramanskou mikroskopií, neboť její výhodou je schopnost ve vzorku excitačním laserem vyhledat konkrétní místo a identifikovat fáze, které jsou v případě XRD pod detekčním limitem. Ramanská mikroskopie zároveň umožnila potvrdit interpretaci difraktogramů v případě minerálů s málo intenzivními difrakcemi. Příprava vzorků pro měření touto technikou je popsána v kapitole 2.5.5.

Stanovení celkového množství hydratačních produktů a přesnější kvantifikace některých vznikajících minerálů (zejména portlanditu) byla realizována metodami termické analýzy, konkrétně TG-DTA-EGA. Vzorky (směs portlandského slínku s přídavkem zelené skalice a

vodním součinitelem 0,4) měřené těmito metodami byly uchovávané ve vlhkém prostředí. V požadované časy (stejné časy jako u XRD) byla část vzorku odebrána a pomleta. U takto připraveného vzorku byla zastavená hydratace pomocí acetonu a vzorek byl dále uschovaný v exsikátoru.

Vzhledem k tomu, že výsledky výše uvedených metod studia hydratačních produktů neposkytly informace o zabudování chromu do některého z hydratačních produktů, byla následně hledána metoda, která by byla schopná identifikovat chrom i v tak malém množství jako představoval popisovaný systém. Jedinou možností bylo podívat se na systém z opačného úhlu, a to nehledat chrom, který se zabudoval, ale hledat chrom, který se v průběhu hydratace uvolňoval do roztoku. Tento předpoklad byl založen na výsledku získaném ze stanovení šestimocného chromu UV/VIS metodou v první části této práce, kde bylo prokázáno, že v průběhu hydratace dochází k uvolňování chromu do roztoku. To vedlo ke stanovení množství chromu v kapalné fázi, tedy v pórovém roztoku. Pórový roztok byl získán vylisováním z hydratující směsi v požadovaných časech. Časy odběru pórového roztoku byly stejné jako v předchozích případech z důvodu lepšího pochopení mechanizmu hydratace. Celý postup získávání pórového roztoku je popsán v kapitole 2.5.6. Prvkové složení pórového roztoku bylo analyzováno metodou ICP-OES. Metoda IC byla použita pro stanovení síranových aniontů, kvůli rozlišení mocenství síry. Mocenství chromu vzhledem k jeho malé koncentraci nebylo možné dostupnými metodami identifikovat. Koncentrace hydroxidových aniontů byla stanovena titračně. Měřeno bylo také pH roztoku, což poskytlo informace o stabilitě jednotlivých fází v systému. Analýza pórového roztoku se ukázala jako vyhovující, protože na základě získaných výsledků, kdy k uvolňování chromu docházelo souběžně se síranovými ionty, se dalo předpokládat, že chrom je zabudovaný ve struktuře obsahující síranové ionty. V čase uvolňování těchto iontů do roztoku byl po srovnání metodou XRD in situ zaznamenán rozpad monosulfátové fáze, což vedlo k myšlence pravděpodobné substituce chromu do struktury AFm fáze. Potvrdit tuto myšlenku v tak složitém systému jako je portlandský cement nebylo možné, proto se závěrečná část této práce zaměřila na identifikaci hydratačního produktu s obsahem chromu ve zjednodušeném systému s jediným slínkovým minerálem, a to C_3A.

2.2 STUDIUM MECHANIZMU ZABUDOVÁNÍ CHROMU DO HYDRATAČNÍCH PRODUKTŮ TRIKALCIUMALUMINÁTOVÉ FÁZE

Jediným způsobem jak prokázat zabudování chromu v hydratačních produktech portlandského slínku, bylo prozkoumat hydrataci čisté fáze C_3A v přítomnosti šestimocného chromu. Na základě výsledků z analýzy pórového roztoku se ukázalo, že mechanismus zabudování/uvolňování chromu úzce souvisí se síranovými ionty. V průběhu hydratace portlandského slínku jsou síranové ionty schopné ze všech slínkových minerálů reagovat pouze s trikalciumaluminátem. To byl hlavní důvod, proč byl studován čistý systém pouze s obsahem C_3A bez obsahu ostatních slínkových fází. Příprava čistého C_3A je popsána v kapitole 2.5.7. Zdrojem chromu byl dichroman draselný, který má výbornou rozpustnost. Přítomnost draslíku nepředstavuje žádný problém, protože jeho substituce do hydratačních produktů je velmi

nepravděpodobná. Celý experiment trval 40 minut, což představovalo čas dostatečný na tvorbu hydratačních produktů, jelikož C_3A reaguje velmi rychle, a zároveň bylo zabráněno případnému rozpadu vzniklých hydratačních produktů, jak tomu naznačovaly výsledky z analýz pórového roztoku a metody XRD. V průběhu experimentu byl odebírán podíl kapalné fáze přes injekční filtr, ve kterém se na základě poklesu chromu ověřovala jeho schopnost zabudovat se do hydratačního produktu. Na konci experimentu byla suspenze zfiltrována a již vizuálním pohledem bylo na pevném produktu možné potvrdit substituci chromu. Příprava směsi pro popisovaný experiment je uvedena v kapitole 2.5.8.

Po filtraci suspenze byla u pevného podílu zastavena jeho hydratace pomocí acetonu a vzorek byl podroben fázové analýze XRD. I když bylo vstupní množství chromu více než desetinásobně navýšené v porovnání s portlandským cementem, XRD analýza nebyla ani v tomto případě schopna identifikovat sloučeninu s obsahem chromu, to umožnila až charakterizace Ramanskou mikroskopií. Na základě srovnání spekter získaných ze systému čistého C_3A a systému C_3A s obsahem chromu byla touto metodou zaznamenána přítomnost chromu v hydratačním produktu. S ohledem na nemožnost podložit Ramanské výsledky informacemi z literatury, byla pro ověření použita SEM-EDS analýza. Tato analýza potvrdila přítomnost chromu ve struktuře typu AFm na základě typických tvarů krystalů AFm fázi a také na základě poměrů jednotlivých prvků.

V dalším kroku byl studován mechanismus redukce chromu síranem železnatým v čistém systému C_3A. Příprava směsi a postup experimentu je popsán v kapitole 2.5.9. Metodou ICP-OES byla opět ve vzorcích odebíraných v průběhu a také na konci experimentu stanovena koncentrace jednotlivých prvků. Nejdůležitější bylo sledování koncentrace chromu. Na konci experimentu byl získán filtrací pevný produkt, u kterého byla zastavena hydratace pomocí acetonu. Stejně jako v předchozím případě, metoda XRD v důsledku nízkého detekčního limitu nezaznamenala žádný hydratační produkt obsahující chrom. Možností jak dosáhnout změření hydratačního produktu s obsahem chromu na XRD by bylo extrémně navýšit vstupní množství chromu, což by znamenalo i vyšší přídavek síranu železnatého potřebného k redukci. Tato cesta by však mohla vést k změně hydratačního mechanizmu, což je nepřípustné.

Identifikaci třímocného chromu v hydratačním produktu bylo možné provést opět Ramanskou mikroskopií. V důsledku minima dostupných informací nebylo možné naměřená data podložit literaturou, a proto byly výsledky podpořeny potvrzením oxidačního stavu chromu metodou XPS. Rozhodující metoda pro ověření substituce chromu do AFm fáze byla SEM-EDS analýza, která potvrdila interpretaci Ramanských spekter.

Čistý systém C_3A s obsahem chromu a síranu železnatého byl navíc využit na popsání mechanizmu oxidace železnatých iontů a tvorbu souvisejících produktů. Jako první byla použita metoda XRD pro identifikaci produktu s obsahem železa. Zvýšené pozadí na XRD difraktogramu ovšem naznačovalo přítomnost amorfní fáze, jejíž tvorba je pro železité sloučeniny v alkalickém prostředí typická. S ohledem na tento fakt byla pro identifikaci hydratačního produktu zvolena metoda Ramanské mikroskopie. Ideální metodou pro potvrzení stavu i sloučeniny, v jaké se železo nacházelo, se ukázala být XPS.

2.3 INSTRUMENTÁLNÍ METODY

2.3.1 Rentgenová fluorescenční spektrometrie XRF

Rentgenová fluorescenční spektrometrie je metoda, jejíž počátky sahají až do prvních let 20. století. Principem metody je interakce rentgenového záření, které emituje rentgenka, se vzorkem. Při této interakci dochází k vyražení elektronů z vnitřních slupek zkoumané látky. Následně dojde k přesunu elektronu z vyšších energetických hladin a vyzáření sekundárního rentgenového záření, které je charakteristické pro všechny prvky. Toto záření je poté detekováno na detektoru. Fluorescenční spektrometry dělíme na dva základní typy – vlnově dispersní a energiově dispersní. Zatímco u vlnově dispersních spektrometrů dochází k separaci rentgenového záření na krystalu na základě různých vlnových délek, u energiově disperzních spektrometrů dochází k detekci na základě různých energií fotonů sekundárního rtg. záření. [51]

Pro přesnější kvantifikaci byly vzorky vytaveny do perel pomocí zařízení Vulcan od firmy Fluxana. Jako tavivo byl použit $Li_2B_4O_7$. Kvantifikace byla provedena pomocí metody „Regrese“, při použití 15 cementových standardů. Všechna měření proběhla ve vakuu při emisním proudu 680 μA, urychlovacím napětí 20 kV, po dobu 300 s.

2.3.2 Rentgenová difrakční analýza XRD

Rentgenové záření se při dopadu na látku z malé části odráží a rozptyluje, z větší části však vstupuje do látky, kde se rozptyl opakuje na částicích mřížkových rovin krystalických struktur. Při určitém úhlu dopadu se interferencí zesilují paprsky rozptýlené na rovnoběžných rovinách krystalové mřížky. Tento jev se řídí Braggovou rovnicí pro reflexi rentgenového záření na krystalové mřížce. Ze změřeného úhlu lze vypočítat vzdálenost mřížkových rovin krystalu dosazením vlnové délky prošlého rentgenového záření do Braggovy rovnice. Z hodnoty mřížkových vzdáleností se vypočítá délka hran základní buňky, tj. mřížková konstanta, která charakterizuje krystalovou soustavu. [52]

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{32}$$

n = řád reflexe, λ = vlnová délka rentgenového záření, d = mezirovinná vzdálenost krystalu, θ = Braggův úhel.

Vzorky byly měřeny rentgenovým difraktometrem EMPYREA za podmínek: skenovací osa – Gonio; počáteční pozice [°2θ] 5; konečná pozice [°2θ] 90; velikost jednotlivých kroků [°2θ] 0,013; čas skenu jednoho kroku [s] 95,880; materiál anody – Cu; K-Alpha1 [Å] 1.5406; K-Alpha2 [Å] 1.54443; nastavení generátoru – 40 mA, 45 kV. Výsledky jsou měřeny metodou RIR (reference intensity ratio) - semikvantitativní analýza je založena na základě porovnání s referenčními vnitřními standarty (např. α-Al_2O_3).

2.3.3 Rentgenová fotoelektronová spektrometrie XPS

Principem techniky XPS je nepružná srážka fotonu s elektronem atomu v analyzované látce, při níž je elektron emitován do vakua. Elektrony jsou následně v hemisférickém analyzátoru separovány podle jejich kinetické energie a četnosti. Díky známé hodnotě energie fotonů budícího záření a zjištěné hodnotě kinetické energie umožňuje tato technika sledovat vazebnou energii elektronů každého prvku s atomovým číslem Z > 2. Naměřená spektra jsou vyhodnocena pomocí elektrostatického štěpení čar (tzv. multiplet splitting) dle modelu Gupta a Sen. K elektrostatickému štěpení čar dochází, pokud se vážou nespárované jaderné a valenční elektrony, což má za následek štěpení slupek. [53] Vzorky byly měřeny rentgenovým fotoelektronovým spektrometrem s AlKα monochromatickým zdrojem.

2.3.4 UV/VIS spektrofotometrie

Principem UV/VIS spektrofotometrie je absorpce UV/VIS záření při průchodu vzorkem, přičemž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Kyvety pro měření se používají buď skleněné, plastové, nebo pod 300 nm kyvety z křemenného skla.

Principem stanovení obsahu šestimocného chromu v cementech je chemická reakce 1,5-difenylkarbazidu na 1,5-difenylkarbazon, který s chromany nebo dichromany v kyselém vodním prostředí tvoří červeno-fialově zbarvený komplex. Absorbance zabarveného roztoku je v lineárním vztahu s koncentrací šestimocného chromu a měří se fotometricky při vlnové délce 540 nm.

Pro výpočet koncentrace šestimocného chromu v cementu byl použit vztah:

$$K = c \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right) \cdot \left(\frac{V_1}{M}\right) \cdot 10^{-4}, \text{ kde} \qquad (33)$$

K = obsah Cr^{VI} v cemente (hm. %),
c = koncentrace Cr^{VI} odečtená z kalibrační křivky (mg/l),
V_3 = objem odměrné baňky (cm^3),
V_2 = objem filtrátu odebraného pro stanovení (cm^3),
V_1 = objem vody v pastě (cm^3),
M = hmotnost cementu (g),
V_3/V_2 = faktor ředění,
V_1/M = vodní součinitel.

Měření absorbance bylo vykonáno za použití přístroje Spektrofotometr HACH LANGE DR 2800. Tento přístroj je schopný měřit absorbanci v rozsahu vlnové délky 340–900 nm. Roztoky a celý postup měření byl prováděn podle normy ČSN EN 196-10. [54]

2.3.5 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie je optická nedestruktivní analytická metoda, která se využívá pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin, a také pro stanovení anorganických látek. Měření IČ spektra lze provést u látek všech fyzikálních skupenství, v pevném stavu v roztoku i ve směsi. Infračervená spektrometrie měří pohlcení infračerveného záření o různých vlnových délkách v rozsahu 0,78–1 000 mm. Závislost intenzity absorpce na vlnové délce se vyjadřuje jako závislost absorpce na převrácené hodnotě vlnové délky, tj. vlnočtu. Rozsah vlnočtů je ve škále 12 800–10 cm^{-1}. Celá oblast IR je rozdělena do tří částí:

- blízká IR oblast 12 800 – 4 000 cm^{-1}
- střední IR oblast 4 000 – 200 cm^{-1}
- daleká IR oblast 200–10 cm^{-1}

Při průchodu infračerveného záření vzorkem dochází k absorpci, dopadající polychromatické IR záření je z částí vzorkem pohlceno a část ho vzorkem prochází. Molekuly pohlcují pouze takové fotony, které vyhovují Bohrově resonanční podmínce, což znamená, že energie je shodná (je v rezonanci) s rozdílem energie nějakých dvou vibračních, nebo rotačně vibračních stavů molekuly. Je-li splněna Bohrova rezonanční podmínka, pak molekula při interakci s fotonem využije jeho energii k přechodu z nižší vibrační hladiny na hladinu vyšší. Při dopadu záření na vzorek a po následném průchodu vzorkem chybějí v záření fotony, které byly v důsledku rezonanční absorpce vzorkem pohlceny. Projevy absorpce se experimentálně zkoumají porovnáním spektrálního složení dopadajícího a vystupujícího záření. [55] Infračervené spektrometry využívající Fourierovu transformaci pracují na principu interference záření a měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Výsledkem je jednopaprskové spektrum, závislost intenzit signálu na vlnočtu záření, vyjadřovaného nejčastěji v tzv. reciprokých centimetrech (cm^{-1}). [56]

Stanovení bylo provedeno pomocí FT-IR analyzátoru (Nicolet IS10) připojeného k přístrojům termoanalytických metod.

2.3.6 Ramanská mikroskopie

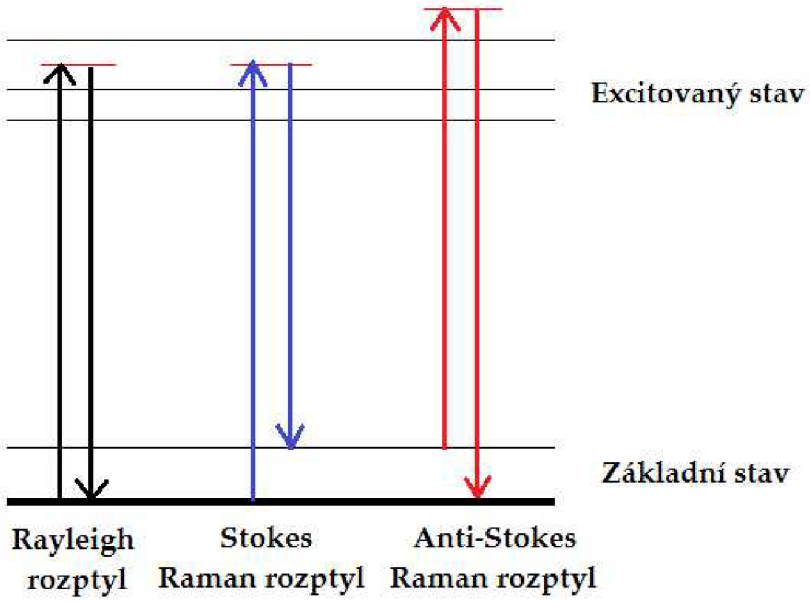
Ramanská mikroskopie je metodou vibrační molekulové spektroskopie. Podstatou Ramanova rozptylu (*obr. 15*) je zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly, jejichž energie jsou E_1 a E_2, vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci $v_0 > |E_2 - E_1| / h$, kde h je Planckova konstanta, a provázený vyzářením fotonu rozptýleného záření o frekvenci v_R. Tento rozptylový efekt si lze zjednodušeně představit jako současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou, kdy molekula přechází na virtuální energetickou hladinu, a emisi sekundárního fotonu, za splnění podmínky zachování energie:

$$hv_R = hv_0 \pm (E_2 - E_1) \tag{34}$$

V případě, že molekula emituje záření s nezměněnou frekvencí, hovoříme o Rayleighovu rozptylu. V případě, že dojde ke změně, souhrnně označujeme tento děj jako Ramanův rozptyl. Ten se rozděluje na Stokesův (záření s nižší frekvencí) a anti-Stokesův rozptyl (záření s vyšší frekvencí).

Ramanova spektra stejně jako infračervená spektra poskytují informace o vibračních (a rotačních) pohybech polyatomických částic (molekul, krystalů atd.). Frekvence normálních vibračních modů závisí na hmotnostech zúčastněných atomů a na síle vazeb mezi nimi, tj. na základních parametrech popisujících strukturu molekuly. V Ramanově spektru je intenzita pásů úměrná druhé mocnině změny polarizovatelnosti během vibračního pohybu $(\delta\alpha/\delta q)$ 2, zatímco v infračerveném spektru je úměrná druhé mocnině změny dipólového momentu. [57]

Ramanská spektra byla získána přístrojem Nanofinder S od společnosti Solar TII. Podmínky pro měření byly následující: kalibrace na křemík 521,981 cm^{-1}, laser 633 nm, doba expozice 120 s, polopropustné zrcátko, mřížka 600/600.



Obr. 15 Energetický model Rayleighova, Stokesova a Anti-Stokesova rozptylu

2.3.7 ICP-OES

Metoda ICP-OES je stopová analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje analyzovat téměř všechny prvky periodické tabulky, které je možno převést do roztoku, citlivostí od jednotek ppb po stovky ppm.

Roztok analytického vzorku je zmlžen a vzniklá mlha je proudem argonu vedena do hořáku, ve kterém je udržováno argonové plazma o teplotě 6 000–10 000 K. Za takových podmínek se rozpouštědlo okamžitě odpaří a zanikají chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Energie v plazmatu je dostatečná k tomu, aby došlo k excitaci elektronů přítomných atomů do

vyšších energetických hladin. Protože excitovaný stav atomu je nestabilní, vrací se vybuzené elektrony zpět na své původní energetické hladiny a přitom emitují světlo o přesně definované vlnové délce, určené energetickým rozdílem obou hladin.

$$\Delta E = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda} \tag{35}$$

kde ΔE je energetický rozdíl hladin elektronu v atomu, v je frekvence světelného vlnění, h je Planckova konstanta (6.626×10^{-34} J · s), c je rychlost světla ve vakuu a λ je vlnová délka světla.

Emitované světlo je poté vedeno na velmi výkonný monochromátor, který rozdělí zachycené světelné záření podle jeho vlnových délek a fotony tohoto rozděleného světla dopadají na citlivý detektor, který převede intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál. Intenzita signálu odpovídající charakteristické vlnové délce světla vznikajícího přechodem energetických stavů analyzovaného prvku pak odpovídá množství prvku přítomného v analyzovaném roztoku. [58]
Měření probíhalo na přístroji ICP-OES spektrometr Horiba Jobin Yvone Ultima 2.

2.3.8 Iontová chromatografie

Principem chromatografie je rozdílná rychlost pohybu látek v soustavě mobilní a stacionární fáze. Vzorek, který obsahuje několik složek, je unášen mobilní fází. Podle toho, jak jsou jednotlivé složky poutány ke stacionární a mobilní fázi dochází k tomu, že některé složky se pohybují rychleji a jiné pomaleji. Výstupem metody chromatografie je chromatogram. Z chromatogramu lze pro každou látku určit buď retardační faktor, nebo retenční čas. Látky se vzájemně odlišují retardačním faktorem, tzn. zpožděním oproti čelu mobilní fáze.
Iontoměnič je polymerní látka, která na svém povrchu obsahuje skupiny schopné disociace v roztoku. V roztoku se z ionexu uvolňují ionty a ionex se sám stává iontem, který se však díky obří molekule nerozpustí. Aktivní povrch ionexu pak interaguje s dalšími ionty v roztoku. Ionty se liší afinitou k iontoměniči. Při pohybu mobilní fáze obsahující ionty pak dochází k zadržování některých iontů a následně pak k jejich postupnému vymývání. Iontoměnič lze regenerovat, jakmile je dostatečná koncentrace iontů, které původně obsahoval.
Katex – iontoměnič reagující s kationy. Tyto iontoměniče obsahují nejčastěji kyselé skupiny jako je SO_3H nebo –COOH. Sulfonová skupina se chová jako silný katex, karboxylová skupina jako slabý katex. Běžně se používají kopolymery styrenu s podílem 4-ethenylbenzensulfonové kyseliny.
Anex – iontoměnič obsahující zásadotvorné skupiny, jako jsou kvartérní amonné ionty. Jako anexy se opět používají kopolymery se styrenem. [59]
Měření síranových iontů bylo provedeno přístrojem Metrohm 850 Professional.

2.3.9 Termické metody

V současné době existuje řada termoanalytických metod, mezi nejpoužívanější patří TG, DTA a DSC. Tyto metody lze označit jako tzv. primární, na ně navazují další, sekundární metody (např. při TG dojde rozkladem ke změně hmotnosti s uvolněním plynných produktů, které jsou následně detekovány další metodou EGA, Evolved Gas Analysis). [60]

Termogravimetrie (TG) je základní metoda termické analýzy, studuje změny hmotnosti, které probíhají v měřeném systému v závislosti na teplotě. Výsledkem je termogravimetrická křivka, která znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě nebo na čase a lze z ní odečíst teploty hmotnostních změn. Odvozenou metodou je derivační termogravimetrie (DTG), kde výsledná křivka uvádí závislost rychlosti hmotnostní změny na teplotě. [61] TG se používá pro kvalitativní (identifikace děje) i kvantitativní hodnocení (odečtení velikosti příslušných změn), např. ke sledování sušení, dehydroxylace, tepelného rozkladu, tepelné oxidace, reakce v pevné fázi, reakce pevné a plynné fáze (oxidace, redukce, koroze), katalýzy, studiu reakční kinetiky a reakčních mechanismů, identifikaci sloučenin popř. studiu nových sloučenin, stanovení čistoty chemických sloučenin. [62]

Diferenční termická analýza je jednou ze základních termických metod. Jejím principem je měření teplot mezi dvěma vzorky – studovaným a referenčním, který je v měřeném intervalu inertní (nejčastěji oxid hlinitý a karbid křemíku). Oba vzorky musí být zahřívané stejným způsobem (stejný program, stejná pecní atmosféra atd.), a proto jsou umístěny v peci vedle sebe. Teplotní rozdíl se zaznamenává graficky jako teplotní, resp. časová závislost. Vykazuje maxima a minima podle toho zda se jedná o exotermní nebo endotermní reakci. Závislost mezi plochou píku a reakčním teplem lze vyjádřit vztahem:

$$A = \frac{m \cdot \Delta H}{k \cdot \lambda} \tag{36}$$

kde A je plocha píku, m je hmotnost vzorku, ΔH je reakční teplo pro 1 g vzorku, k je geometrický faktor (charakterizuje tvar vzorku), λ - tepelná vodivost vzorku. [63]

Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA – Evolved Gas Analysis) určuje plynné složky, stanovuje i chemické složení plynných směsí. Používá se v kombinaci s různými spektrometry či chromatografy. V sestavě na *obr. 16* je plynová cela umístěna v FT-IR analyzátoru. Do cely je vzorek plynu přiváděn vyhřívanou kapilárou z pece. Nesporně velkou výhodou této metody je schopnost měřit emise vznikající při tepelném zatěžování v TG-DTA analyzátoru v čase.

Měření byla prováděna na přístroji SDT Q 600 (TA Instruments) v inertní atmosféře do 1 000 °C.

Obr. 16 Uspořádaní termické analýzy (IR-analyzátor Thermo Nicolet IS10 a TG-DTA TA Instruments SDT Q600 přepojeno vyhřívanou kapilárou) [64]

2.3.10 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop využívá sekundární elektrony (SE) na pozorování vyšetřovaného povrchu. Jeho výhodou je velká hloubka ostrosti, která je větší než u světelného mikroskopu při stejném zvětšení. Další výhodou je trojrozměrný obraz, který je možno lehce interpretovat. Obraz ve skenovacím elektronovém mikroskopu je vytvořený řádkováním (rastrováním) úzkého paprsku elektronů po povrchu vzorku. Podmínkou úspěšných a kvalitních výsledků je dokonalý preparát, čistota mikroskopu a dostatečné vakuum. Na preparát jsou kladeny vysoké nároky; musí být suchý, vodivý, mechanicky pevný a stabilní, nesmí být poškozený, buď manipulací anebo metodickým postupem, a povrch preparátu musí být opticky přístupný, tj. z povrchu musí být odstraněny nečistoty. Na nevodivých preparátech se v rastrovacím elektronovém mikroskopu hromadí záporný elektrický náboj, který svým elektrickým polem působí rušivě. Obraz místy ztrácí kontrast a různě se deformuje. Aby k těmto jevům nedocházelo, povrch nevodivých preparátů se pokrývá velmi tenkou vrstvou kovu (20–30 nm). Kontrast je vytvářen rozdílnou topografií povrchu (reliéfní kontrast) a různým protonovým číslem vzorku (materiálový kontrast). Náboj na povrchu vzorku způsobuje napěťový kontrast. Změna urychlujícího napětí mění hloubku penetrace, čím se mění distribuce elektronů interagujících se vzorkem. Hloubka penetrace elektronů do vzorku závisí na atomové hmotnosti vzorku, protonového čísla, hustoty materiálu a urychlujícího napětí. Průměrná hloubka, ze které vycházejí sekundární elektrony, je 50–500 Å.

Bodová EDX analýza detekuje zastoupení prvků v kruhové oblasti s průměrem 0,01 µm na povrchu vzorku. Vzhledem k velikosti interakčního objemu, který je při použitých experimentálních podmínkách zhruba 3 µm, což je zřejmě více, než je tloušťka analyzované vrstvy krystalů, mohou být detekovány i prvky z jiných hloubek. Objem, ze kterého vycházejí elektrony po interakci se vzorkem, má hruškovitý tvar. Při poklesu urychlujícího napětí anebo při růstu protonového čísla se hruškovitý tvar mění na polokouli. Úhel mezi primárním paprskem a povrchem vzorku sehrává velmi důležitou úlohu při emisi signálu. Změna o jeden nebo dva stupně může způsobit značnou změnu jasnosti a kontrastu. [65]

V této práci byl použit skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F s energodisperzním analyzátorem rentgenového záření (EDS). Samotná struktura byla pozorována na lomových plochách. Vzorky byly před analýzou opatřené vodivou páskou a pouhličeny. Dále byl použit rastrovací elektronový mikroskop ZEISS EVO LS 10, který je vybaven energodisperzním analyzátorem RTG záření pro prvkovou analýzu a prvkové mapování.

2.3.11 Izotermická kalorimetrie

Kalorimetrii můžeme obecně definovat jako měření tepelných pochodů při určité chemické reakci. Během reakce mezi cementovou nehydratovanou fází a vodou dochází ke značnému vývinu reakčního tepla, které lze kalorimetricky velmi snadno zaznamenat. Získaná data tepelných toků (mW) v závislosti na čase nám potom pomáhají analyzovat hydratační chování betonů, cementů, či jeho fází. Celkové naměřené teplo zahrnuje tepla jednotlivých elementárních procesů, které se podílejí na celkové hydratační reakci, ať už je to smáčení, rozpouštění jednotlivých složek, srážení za vzniku hydratačních produktů atd., a proto je kalorimetrie z hlediska zkoumání chemického chování látek velmi důležitá.

Pro měření je nezbytné vyrovnání teplotního gradientu chlazením nebo zahříváním reakční ampule s umístěným vzorkem. Mezi ampulí a okolním systémem se většinou nachází pasivní Peltierův článek (Seebeckův teplotní senzor) měřící přenos tepla, který je rovněž v kontaktu s chladičem. Vytápění kalorimetru nejčastěji zajišťuje termostat nebo opět Peltierův článek, tentokrát aktivní. [66]

V této studii byl použit izotermní neboli tepelně vodivostní kalorimetr TA Instruments, který udržuje reakční systém při konstantní teplotě (25 °C).

2.3.12 Pevnostní charakteristiky

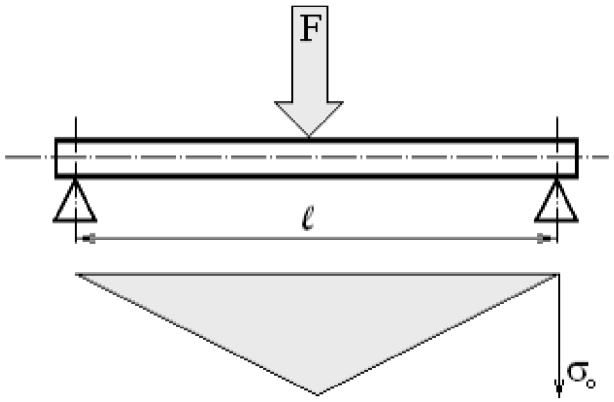
Počáteční pevností cementu se rozumí pevnost po 2 a 7 dnech. Stanovení se provádí podle ČSN EN 196-1. Pro každou třídu normalizovaných pevností se rozeznávají dvě podtřídy podle počátečních pevností, a to podtřída s normálními počátečními pevnostmi (N) a podtřída s vysokými počátečními pevnostmi (R).

Tab. 3 Požadavky na mechanické vlastnosti uvedené jako charakteristické hodnoty [68]

Pevnostní třída	**Pevnost v tlaku** (MPa)			
	Počáteční pevnost		**Normalizovaná pevnost**	
	2 dny	**7 dnů**	**28 dnů**	
32,5 N	---	≥ 16,0	≥ 32,5	≥ 52,5
32,5 R	≥ 10,0	---		
42,5 N	≥ 10,0	---	≥ 42,5	≥ 62,5
42,5 R	≥ 20,0	---		
52,5 N	≥ 20,0	---	≥ 52,5	---
52,5 R	≥ 20,0	---		

Tříbodový ohyb

Při zkoušce tříbodovým ohybem je zkušební těleso podepřeno jako nosník dvěma podpěrami a konstantní rychlostí prohýbáno trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr tak dlouho, dokud se těleso nezlomí. Rozložení napětí na povrchu vzorku během tříbodového ohybu je znázorněno na *obr. 17*



Obr. 17 Rozložení ohybového napětí na povrchu vzorku tříbodovým ohybem [69]

Jak je z tohoto schematického obrázku vidět, ohybové napětí lineárně roste z nulové hodnoty (místo kontaktu vzorku s podporami) do místa maximálního ohybového napětí, které se nachází v polovině délky podpor. Ohybové napětí je závislé na aktuální zatěžovací síle F. Výpočet maximálního ohybového napětí na povrchu vzorku, u zkoušky tříbodovým ohybem, je uveden ve vzorci (37). [69]

$$\sigma_0 = \frac{F \cdot l}{4W_0} \tag{37}$$

Pevnost v tlaku

Zkouška se provádí na polovinách trámečků, které vznikly po zkoušce pevnosti v ohybu. Měří se maximální tlaková síla potřebná na porušení struktury prvku. Z naměřených hodnot se stanoví průměrná pevnost cementu v tlaku.
Při tlakové zkoušce působí síla v ose zkušebního tělíska, ale má opačný smysl než při zkoušce tahem. Provádí se hlavně u křehkých materiálů namáhaných na tlak – např. u litiny, ložiskových kovů, apod. a u stavebních materiálů (cihly, beton, kámen apod.). Pro houževnatý a tvárný materiál má tato zkouška velmi omezený význam, většinou se provádí jako zkouška technologická. Křehké materiály se při zkoušce poruší náhle, téměř bez předchozí deformace, a to v rovinách, kde tangenciální napětí dosáhne maximální hodnoty, tj. pod úhlem 45 stupňů. V tomto případě odpovídá smluvní napětí při lomu (porušení) pevnosti materiálu v tlaku σ_{pd}:

$$\sigma_{pd} = \frac{F_{max}}{S_0}, \tag{38}$$

kde F_{max} je maximální zatěžující síla a S_0 je původní průřez. [70]

2.3.13 Analýza pórového roztoku

Pórový roztok je roztok nacházející se v pórech cementové pasty. Jeho objem je obvykle malý (1–5 ml). Čím delší je doba tvrdnutí a obsah hydratačních produktů je vyšší, tím je objem roztoku menší. Obecně se u pórových roztoků dá očekávat nárůst koncentrace alkálií zvyšující se stupněm hydratace během tuhnutí, které způsobuje snižování množství kapalné vody a souběžně postupný nárůst koncentrací rozpuštěných látek v ní. [10]

Trvanlivost betonu je velmi silně závislá na složení pórového roztoku. Podle něj lze odhadovat riziko ASR, síranové koroze, mořské vody a mnoho dalších. Po smísení cementu s vodou dochází k chemickým reakcím. Použitá voda je specifikovaná jako „pitná", která se v průběhu několika minut mění díky chemickým reakcím na roztok s vysokou iontovou silou. Složení pórového roztoku je silně závislé od použitého cementu. Ke změně koncentrací u klasického cementu dochází postupně, nejvíce však v prvním dni hydratace. [71]

Pórový roztok se vyznačuje vysokým obsahem alkálií. Podle Taylora koncentrace těchto prvků závisí na celkovém obsahu alkálií v cementu, použitém vodním součiniteli a na hydratačním stupni. Alkálie se v cementu nachází jako rozpustné sírany a také částečně vázané v hlavních slinkových minerálech. U alkalických síranů dochází k okamžitému rozpuštění, čím se do roztoku dostávají ještě před hydratací silikátových fází. Alkálie vázané v slinkových fázích budou uvolňovány, až dojde k hydrataci a rozpouštění těchto fází. Přibližně 40–60 % sodných a 50–70 % draselných iontů se nachází v pórovém roztoku (část také v majoritních cementových fázích nebo část zabudována v CSH gelu). [72]

Kromě dominantních draselných, sodných a vápenatých iontů se v pórovém roztoku vyskytují také síranové a hydroxidové anionty. V mnohem nižší míře pak křemík, hliník, železo a hořčík. Do jedné sekundy od zamíchání cementu s vodou dochází k uvolnění síranových, draselných

a sodných iontů. Typická koncentrace sodíku je cca 5–50 mmol · dm^{-3} (114–1 140 mg · dm^{-3}) a cca 20–400 mmol.dm^{-3} draslíku (791–15 636 mg · dm^{-3}). Obvykle je koncentrace draslíku vyšší, protože většina alkálií je přítomna jako K_2O. Koncentrace síranových iontů je daná rozpustností alkalických síranů a také rozpustností síranu vápenatého. Koncentrace křemíku je po smíchání s vodou relativně vysoká, okamžitě však padá pod 0,05 mmol · dm^{-3} (1,4 mg · dm^{-3}). Koncentrace vápenatých iontů naopak postupně stoupá, až může dosáhnout 20 mmol · dm^{-3} (801,6 mg · dm^{-3}) co představuje roztok nasycený $Ca(OH)_2$. [73]

V závislosti na pH dochází ke vzniku různých struktur ettringitu. Čím vyššího pH, způsobeného obsahem alkálií v pórovém roztoku, bude dosaženo, tím spíše bude docházet ke vzniku jemných krystalů, které jsou typické expanzivními vlastnostmi. [74]

2.4 POUŽITÉ SUROVINY A MATERIÁLY

- Portlandský slínek z cementárny Mokrá byl dodán ve formě velkých slinutých hrud. Slínek byl pomlet a cyklónovým třídičem byla odstraněna frakce nad 100 μm. Takto upravený slínek byl sítován (63 μm). Pro jednotlivá měření byla použita podsítná frakce.
- Síran železnatý heptahydrát (zelená skalice) p.a. Maximální výskyt chloridů ve vzorku je 0,01 %, železitých iontů 0,2 % a látek nerozpustných ve vodě 0,01 %.
- Síran vápenatý dihydrát srážený, čistý.
- Uhličitan vápenatý p.a.
- Oxid hlinitý p.a.
- Demineralizovaná voda

2.5 PŘÍPRAVA VZORKŮ

2.5.1 UV/VIS spektrofotometrie

Kalibrační roztoky pro sestrojení kalibrační křivky byly připraveny podle následovného postupu. Do odměrných baněk o objemu 50 cm^3 bylo vneseno 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 a 15,0 cm^3 připraveného standardního roztoku chromanu o koncentraci 5 g · dm^{-3}. K roztoku bylo přidáno 5,0 cm^3 roztoku indikátoru difenylkarbazidu a 5 cm^3 kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,04 mol · dm^{-3}. Baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku. Kalibrační roztoky obsahovaly 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 a 1,5 mg · dm^{-3} chrómu (Cr^{6+}). Absorbance roztoků byla měřena při 540 nm v době 15 až 20 minut po přidání roztoku indikátoru. Z naměřených dat byla sestrojena kalibrační křivka.

Výluh pro stanovení šestimocného chromu byl připraven v kádince o objemu 100 cm^3, kam byl převeden portlandský slínek a odpovídající množství síranu železnatého rozpuštěného ve 25 cm^3 destilované vody. V případě přídavku redukční látky v krystalické formě byla směs obsahující portlandský slínek a odpovídající množství síranu železnatého nejprve důkladně zhomogenizovaná a poté bylo přidáno 25 cm^3 vody. Celková hmotnost suché směsi byla 25 g.

Směs byla míchaná pomocí laboratorní míchačky po dobu 15 min a následně odfiltrovaná suchým filtrem do suché odsávací baňky. Do kádinky 100 cm^3 bylo převedeno 5 cm^3 filtrátu, 5 cm^3 indikátoru 1,5-difenylkarbazidu a 20 cm^3 destilované vody. pH roztoku bylo upraveno roztokem 1 $mol \cdot dm^{-3}$ HCl na rozmezí hodnot 2,1–2,5. Úprava pH musela být provedena do 30 sekund od přídavku indikátoru. Roztok byl následně převeden do odměrné baňky 50 cm^3 a doplněn destilovanou vodou po značku. Měření absorbance probíhalo po 20 minutách.

V případě ověření vlivu velikosti částic na vyluhování šestimocného chromu byl síran železnatý pomlet na různé frakce. Ve všech měřeních bylo přidáno stejné množství redukční přísady (0,5 hm. % SO_3). Směs portlandského slínku a síranu železnatého byla nejdřív nasucho důkladně zhomogenizována a poté byla přidaná voda potřebná na získání výluhu. Dále byl postup stejný jako v předchozím odstavci.

Vzorky potřebné pro ověření vyluhování chromu v průběhu hydratace (prvních 14 dnů) byly připraveny homogenizací portlandského slínku s 0,5 hm. % SO_3 určité frakce síranu železnatého a odpovídajícím množstvím vody (w/c = 0,4). Vzorky byly uskladněny ve vlhkém prostředí. V jednotlivé dny bylo odebráno množství potřebné pro analýzu šestimocného chromu. Vzorek byl pomlet, prosítován přes síto 63 μm a byla u něj zastavena hydratace pomocí acetonu. Takto upravený vzorek byl analyzován postupem popsaným výše UV/VIS spektrometrií.

2.5.2 Izotermická kalorimetrie

Vzorky pro izotermickou kalorimetrii byly připraveny smísením portlandského slínku s odpovídajícím množstvím síranu železnatého, který byl předem rozpuštěn v destilované vodě. Celkové množství směsi bylo 30 g s vodním součinitelem 0,4. Směs byla 1 minutu důkladně homogenizována a poté přemístěna do přístroje.

2.5.3 Pevnostní charakteristiky

Měření mechanických vlastností probíhalo na zkušebních trámečcích o velikosti 20 mm × 20 mm × 100 mm. Vypočtené množství síranu železnatého bylo rozpuštěno v potřebném množství vody a za současného míchání přidané k portlandskému slínku. Všechny vzorky byly míchány 5 minut a po převedení do forem zhutněny pomocí vibračního stolku. Naplněné formy byly vloženy do PE sáčku a po 1 resp. 2 dnech byly odformovány. Poté byly vzorky uchované ve vlhkostní komoře. Pevnostní charakteristiky byly měřeny po 1, 2, 7, 28 a 90 dnech. Pro měření byly použité tři trámce pro pevnost v ohybu a 6 měření pro pevnost v tlaku.

2.5.4 Rentgenová difrakční analýza XRD

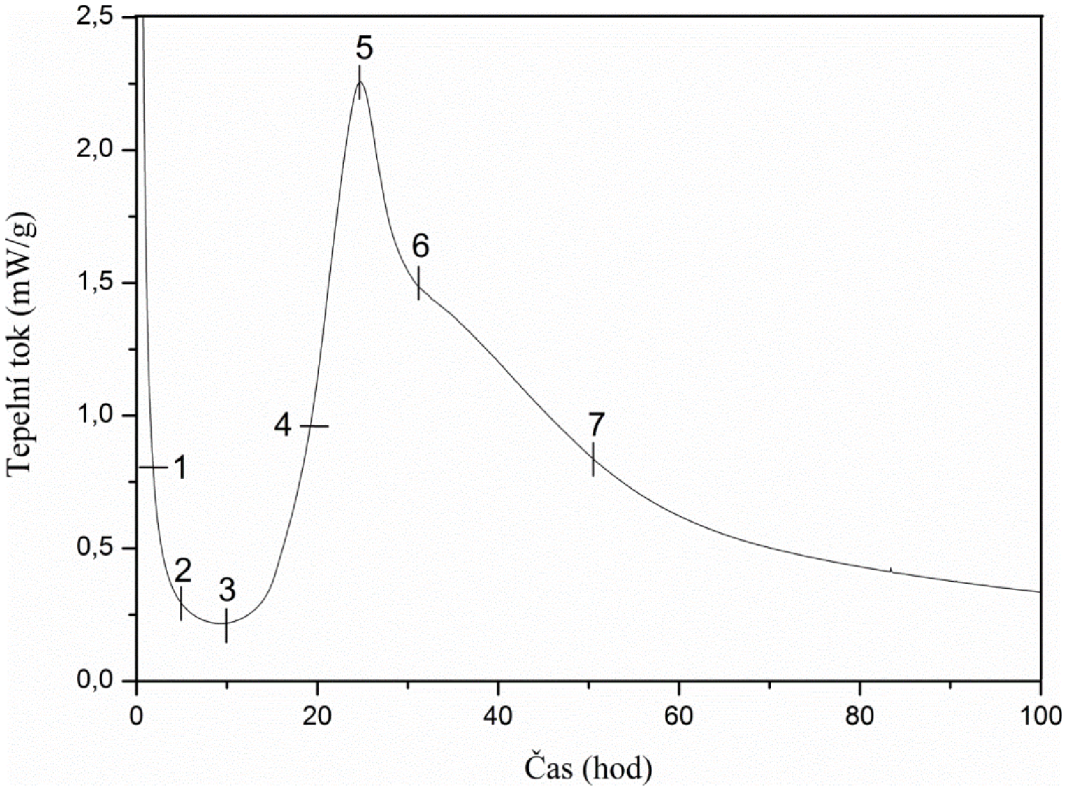
Vzorky pro stanovení fázového složení in situ byly připraveny smísením odpovídajícího množství zelené skalice, portlandského slínku a vody (w/c = 0,4) a ihned měřeny. V průběhu měření byly vzorky přikryty captonovou fólií. Měření probíhalo 50 hodin s intervaly skenování 10 minut. V případě analýzy starších vzorků, byly jednotlivé vzorky uložené ve vlhkém prostředí a před samotnou analýzou byly pomlety.

2.5.5 Ramanská mikroskopie

Malé množství cementové pasty s odpovídajícím množstvím zelené skalice a destilované vody (w/c = 0,4) bylo ihned po zamíchání umístěno na mikroskopické sklíčko. V požadovaných časech bylo změřeno Ramanské spektrum. V případě jiného typu měření je postup uveden přímo u výsledků.

2.5.6 Analýza pórového roztoku

Pórový roztok poskytoval informace o koncentraci jednotlivých prvků, zejména chromu, železa a síranových iontů. Měření koncentrace bylo prováděno metodou ICP-OES a IC (síranové ionty). Měření makroprvků (Ca, K, Na) probíhalo ve 100× zředěném roztoku, neředěné vzorky byly použity pro měření minoritních prvků (Al, Fe, Mg, Si, Cr). Časy pro odběr pórového roztoku byly voleny podle kalorimetrické křivky, např. pro 2% přídavek SO_3 (*obr. 18*): 30 minut – počátek hydratace, 3 hodiny – období klesajícího tepla (1), 6 hodin – indukční perioda (2), 8,5 hodin – konec indukční periody (3), 20 hodin – silikátový pík (4), 25 hodin – maximum silikátového píku (5), 31 hodin – síranový pík (6), 50 hodin – pozvolná hydratace (7).



Obr. 18 Kalorimetrická křivka se znázorněnými časy pro odběry pórového roztoku

Podmínky pro získání pórového roztoku:

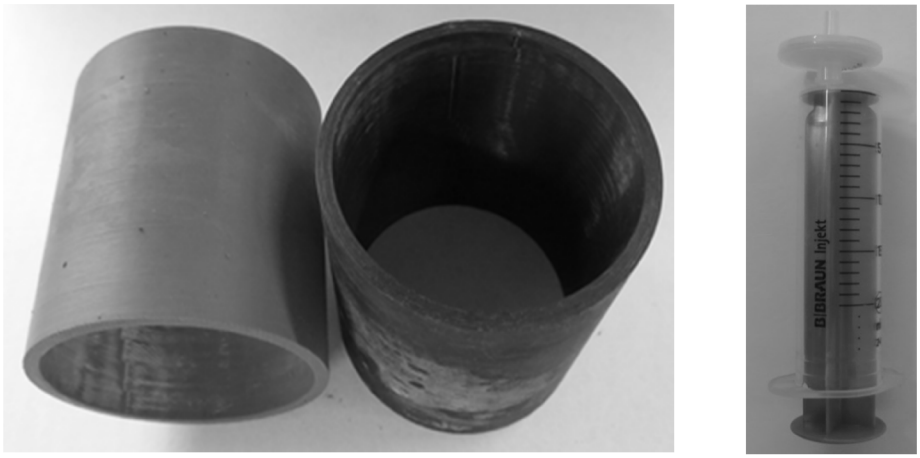
Lisovací forma (obr. 19):

Požadavkem pro lisovací formu byla schopnost odolat tlaku maximálního zatížení lisu (3000 kN). Forma byla vyrobena z ušlechtilé oceli 15142.7 (42CrMo4 QT) a její tloušťka byla vypočítaná odborníkem.

Obr. 19 Lisovací forma pro získávání pórového roztoku

Forma pro vzorky určené na lisován (obr. 20)í:

Vzorky pro lisování by měly mít stejný tvar jako samotná lisovací forma. Čím méně volného prostoru je v lisovací formě, tím snazší bude dostat pórový roztok. Tento fakt je obzvláště důležitý u starších vzorků. Vzhledem k problémům s pořízením přesných rozměrů formy byla volena možnost 3D tisku ve firmě MCAE systems, s. r. o. Požadavky na materiál formy byly minimální, protože ve formách docházelo pouze ke zrání pasty.



Obr. 20 Forma pro zrání vzorků (vlevo) a pomůcka pro injekční odebírání s nástavcem pro filtrování (vpravo)

Typ lisování:

Do úvahy připadaly dva typy lisování: jednopístové a dvoupístové. Oba tyto způsoby byly ověřeny. Jako vhodnější se zpočátku zdálo lisování pomocí dvou pístů, z důvodu vytékání pórového roztoku na podložku pod pístem a tím jeho jednoduché odebíraní. Ukázalo se, že dohromady s pórovým roztokem docházelo i k nežádoucímu vytlačování cementové pasty (hlavně u vzorků s kratší dobou hydratace), čímž byl celý pórový roztok znehodnocen a nebylo možné jej použít pro analýzy.

Druhým způsobem bylo jednopístové lisování (lisování tlakem na horní část vzorku), kde nedocházelo k vytlačování cementové pasty ze spodní části formy (jako u dovupístového), přičemž pórový roztok vytékal přímo pod formou. Z toho důvodu bylo potřebné použít vyšší tlaky, aby došlo k dostatečnému vytečení pórového roztoku mimo formu. Nevýhodou bylo, že při odebírání roztoku bylo vzhledem ke konstrukci lisu nutné přerušit zatěžování, čímž došlo k nasátí vytlačeného roztoku zpět pod formu. Bylo tedy nutné upravit způsob odebírání vzorku.

Způsob odebírání vzorku:

V případě lisování s jedním pístem docházelo s povolením tlaků k nasátí roztoku pod formu. Tento jev se projevoval hlavně u starších vzorků, kde již nebylo možné vylisovat větší množství kapaliny. Odebrání vzorku bylo tedy možné pouze při probíhajícím lisování, resp. držení tlaků na konstantní hodnotě. Z hlediska bezpečnosti nebylo možné manipulovat injekční stříkačkou přímo pod zapnutým lisem. Problém byl vyřešen s použitím dlouhé pipety, kde pomocí pipetovacího balónku a pipety mohlo dojít k odebrání roztoku z bezpečné vzdálenosti. Roztoky bohaté na vápník téměř okamžitě podléhají v přítomnosti vzdušného CO_2 karbonataci. Z tohoto důvodu bylo potřebné provést odebírání a následnou filtraci vzorku v co nejkratším čase. Cesta filtrace vzorku za sníženého tlaku se ukázala jako zdlouhavá a došlo k precipitaci uhličitanu vápenatého. Proto bylo zvoleno použití injekčního odebírání a filtrování vzorku přes injekční filtry. Póry filtrů byly velikosti 0,45 μm. Vzorky byly měřeny v co nejkratší době po jejich získání.

2.5.7 Příprava trikalciumaluminátu

Uhličitan vápenatý byl smíchán s oxidem hlinitým v molárním poměru 3 : 1. Směs byla uložena do platinového kelímku, který byl vložen do pece. Samotný proces výpalu zahrnoval 2 etapy. V první etapě byla teplota 900 °C po dobu 3 hodin, čímž bylo zabezpečeno odstranění CO_2 ze vzorku. Směs byla následně rozemleta a znovu podrobena výpalu na 1430 °C po dobu 7 hodin. Po zchladnutí pece byl vzorek vyjmut, ochlazen a znovu rozemlet. Reakce probíhá podle rovnice:

$$3\,CaCO_3 + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 + 3\,CO_2 \qquad (39)$$

2.5.8 Hydratace trikalciumaluminátu v přítomnosti šestimocného chromu

Suspenze pro určení substituce chromu do hydratačních produktů C_3A obsahovala 20 g trikalciumaluminátu a 250 cm^3 zásobního roztoku chromu o koncentraci 50 $mg \cdot dm^{-3}$ Cr.

Zásobní roztok chromu byl připraven z předem vysušeného dichromanu draselného. Za současného míchání bylo v jednotlivých časech odebíráno cca 5 ml vzorku pro analýzu přístrojem ICP-OES. Odběr byl vykonáván injekční stříkačkou, na které byly nasazeny nylonové stříkačkové filtry s velikosti pórů 0,45 mm. Po skončení experimentu byla suspenze zfiltrovaná a po vysušení produktu byla provedena jeho analýza. U vzorku byla pomocí acetonu zastavena hydratace.

2.5.9 Hydratace trikalciumaluminátu v přítomnosti šestimocného chromu a síranu železnatého

Výchozí směs pro analýzu obsahovala trikalciumaluminát (20 g) a roztok s koncentrací chromu 50 mg · dm^{-3} (250 cm^3). Během první minuty hydratace bylo za neustálého míchání k suspenzi přidáno odpovídající množství síranu železnatého potřebného na redukci veškerého šestimocného chromu (0,8 g). V pravidelných intervalech bylo injekčním způsobem odebráno cca 5 ml roztoku pro ICP-OES analýzu. Na konci experimentu byl získán pevný produkt, u kterého byla pomocí acetonu zastavena hydratace, a ten byl následně podroben dalším analýzám.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH SUROVIN

Následující kapitoly obsahují výsledky metod použitých pro analyzování vstupních surovin potřebných pro jednotlivé experimenty.

3.1.1 Portlandský slínek

Zastoupení velikosti částic portlandského slínku použitého ve všech experimentech této práce je uvedeno v tab. 4. Prvkové a fázové složení portlandského slínku bylo ověřeno metodou XRD a XRF (tab. 5 a 6).

Tab. 4 Distribuce velikosti částic portlandského slínku

zastoupení	**velikost částic** (μm)
$\mathbf{X_{50}}$	6,77
$\mathbf{X_{90}}$	36,31
$\mathbf{X_{99}}$	69,36

Tab. 5 Prvkové složení portlandského slínku získané metodou XRF

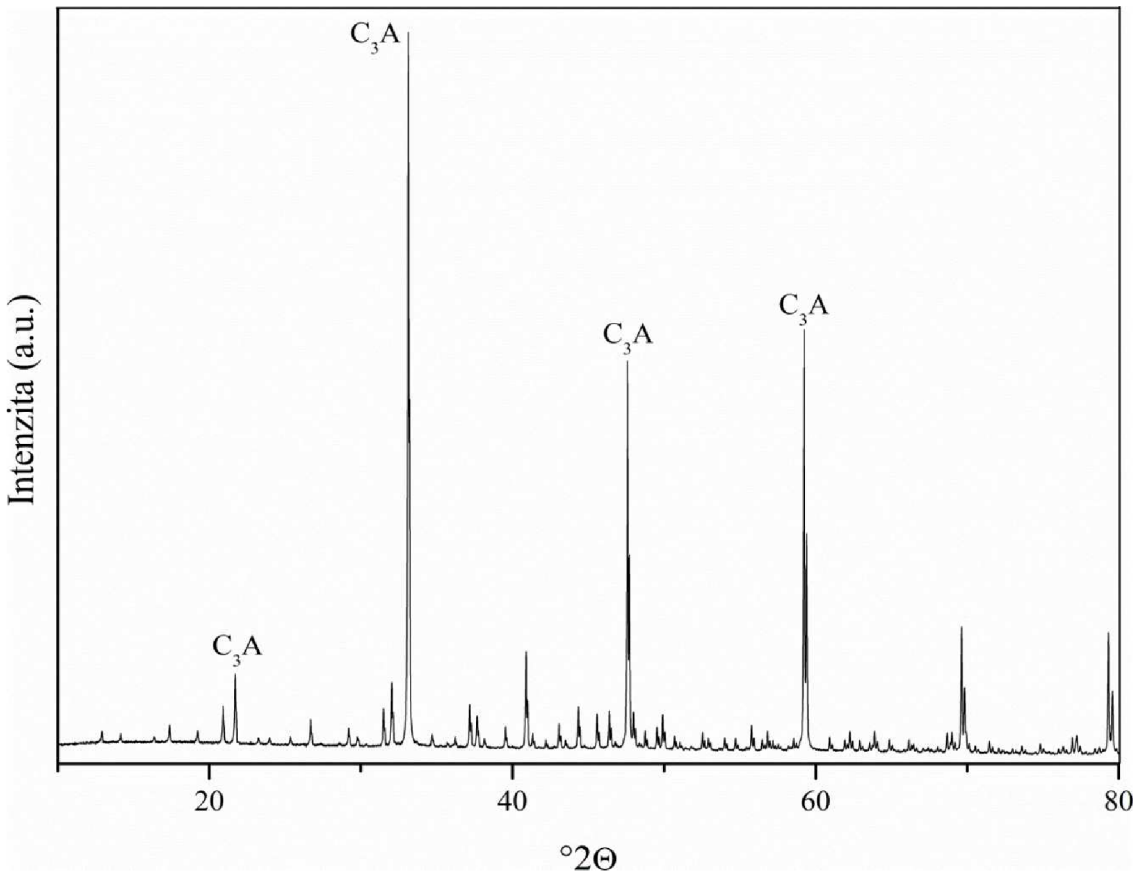
oxid	**obsah** (hm. %)	**oxid**	**obsah** (hm. %)
MgO	1,28	$\mathbf{SiO_2}$	20,43
$\mathbf{Fe_2O_3}$	3,32	$\mathbf{Al_2O_3}$	5,39
MnO	0,24	$\mathbf{Na_2O}$	0,34
CaO	64,94	**SrO**	0,05
$\mathbf{K_2O}$	0,59	$\mathbf{TiO_2}$	0,28
$\mathbf{SO_3}$	2,96	$\mathbf{P_2O_5}$	0,16

Tab. 6 Fázové složení portlandského slínku stanovené metodou XRD

fáze	**obsah** (%)
$\mathbf{C_4AF}$	11,9
$\boldsymbol{\beta}$**-**$\mathbf{C_2S}$	10,5
$\mathbf{C_3S}$	72,2
$\mathbf{C_3A}$	5,4

3.1.2 Trikalciumaluminát

Fázové složení trikalciumaluminátu syntetizovaného pro potřeby některých experimentů bylo ověřeno XRD analýzou. V difraktogramu (*obr. 21*) se vyskytovaly pouze difrakce trikalciumaluminátu, z čehož vyplývá, že výsledkem byl čistý produkt C_3A. Obecně lze říct, že C_3A je jednou z kalciumaluminátových fází, které lze snadno připravit (viz kap. 2.5.7) a výsledný produkt dosahuje vysokou čistotu hned po prvním výpalu.



Obr. 21 Rentgenový difraktogram připraveného C_3A

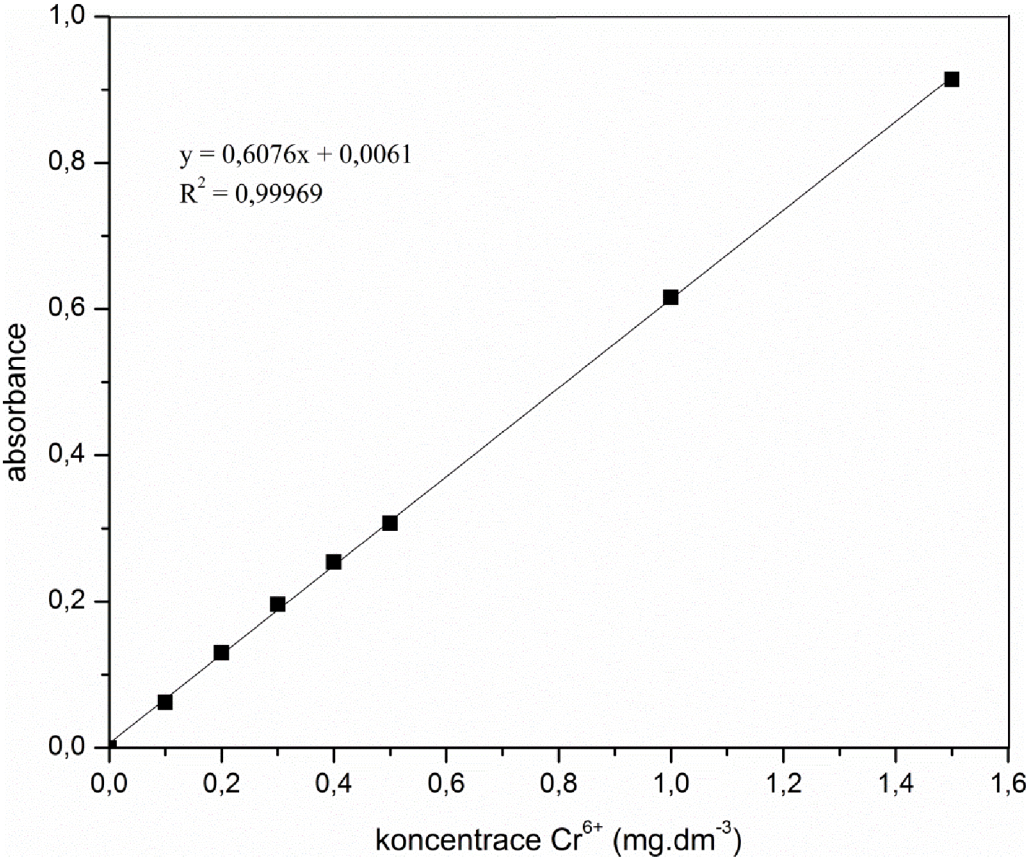
3.2 STUDIUM HYDRATACE PORTLANDSKÉHO SLÍNKU V PŘÍTOMNOSTI HEPTAHYDRÁTU SÍRANU ŽELEZNATÉHO

3.2.1 Vliv přídavku síranu železnatého na redukci šestimocného chromu

Redukční schopnost síranu železnatého byla sledována ve dvou formách – přídavek redukční látky v roztoku a v krystalické formě. V případě krystalického prášku byl sledován vliv velikosti částic redukční přísady na účinnost redukce nejen v momentu prvního kontaktu s vodou, ale také v průběhu prvních dnů hydratace.

3.2.1.1 Kalibrační křivka šestimocného chromu

Pomocí UV/VIS spektrometrie byla změřena absorbance kalibračních roztoků připravených podle postupu uvedeném v kap. 2.5.1. Vynesením závislosti absorbance na koncentraci kalibračních roztoků (*obr. 22*) byla sestrojena kalibrační křivka. Pomocí funkce byla získána rovnice regrese, ze které byly počítány koncentrace Cr^{6+} ve vzorcích.



Obr. 22 Kalibrační křivka šestimocného chromu

Tab. 7 Hodnoty absorbance kalibračních roztoků získané UV/VIS spektrometrií

c(Cr^{6+}) ($mg \cdot dm^{-3}$)	**A**
0	0
0,1	0,062
0,2	0,130
0,3	0,196
0,4	0,254
0,5	0,307
1,0	0,616
1,5	0,914

3.2.1.2 Redukce šestimocného chromu v portlandském slínku zelenou skalicí ve formě roztoku

Jak ukázaly výsledky diplomové práce [75], přídavek sádrovce ke slínku způsobuje skokový nárůst koncentrace Cr^{6+} ve výluhu nad přípustnou hodnotu 2 ppm (tab. 8). Jak bylo v teoretické části uvedeno (kap. 1.2), podle některých autorů dochází při hydrataci portlandského slínku ke tvorbě chromanového analogu ettringitu, který se v přítomnosti síranových iontů stává nestabilním za přednostní tvorby síranového ettringitu a dochází k uvolnění Cr^{6+} do roztoku. To vysvětluje zvýšenou koncentraci chromu v roztoku s přídavkem sádrovce.

Tab. 8 Hodnoty šestimocného chromu ve výluhu ze směsi portlandského slínku a sádrovce [75]

SO_3 (%)	**$CaSO_4 \cdot 2H_2O$** (%)	**pH**	**A**	**c Cr^{6+}** (ppm)
0	0	2,363	0,022 5	0,85
1,18	2,0	2,428	0,320 5	12,44
1,77	3,0	2,234	0,295 0	11,46
2,36	4,0	2,358	0,325 5	12,64

Cílem této části bylo zjistit, zda bude k uvolňování chromu docházet i s přídavkem síranu železnatého v případě úplného nahrazení sádrovce. Mechanizmus by měl být podobný jako v případě sádrovce. Chromanové ionty budou v důsledku přítomnosti síranových iontů uvolněné do roztoku. V případě síranu železnatého by však mohlo dojít k jejich okamžité redukci přítomnými železnatými ionty. Předpokládaným výsledkem byla koncentrace šestimocného chromu nacházející se vždy pod 2 ppm a také pod hodnotu šestimocného chromu v samotném portlandském slínku.

Tab. 9 Hodnoty šestimocného chromu ve výluhu ze směsi portlandského slínku se zelenou skalicí

SO_3 (%)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (%)	pH	A	c Cr^{6+} (ppm)
0	0	2,363	0,022 5	0,27
0,1	0,34	2,364	0,010 0	0,06
0,2	0,69	2,123	0,009 0	0,05
0,3	1,03	2,148	0,009 0	0,05
0,4	1,38	2,282	0,010 0	0,07
0,5	1,72	2,320	0,009 5	0,06

Jak je vidět z výsledků (tab. 9), ve směsi se projevila redukční schopnost železnatých iontů přítomných v roztoku. Všechny hodnoty se pohybují pod hodnotou šestimocného chromu v samotném portlandském slínku. Redukce chromu a zároveň oxidace železnatých iontů na železité je doprovázená rezavým zbarvením cementu. Větší procentuální přídavek síranů nebylo nutné zkoumat, protože byl dostatečný redukční efekt dokázán již s malým přídavkem.

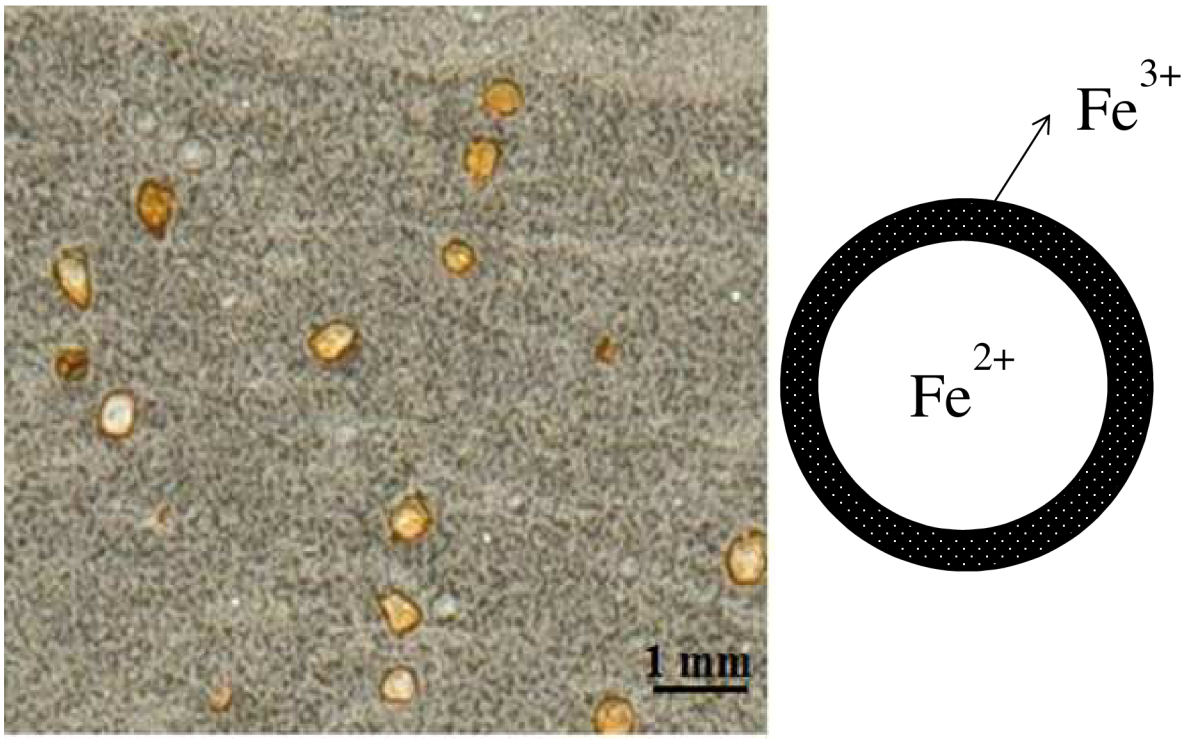
3.2.1.3 Redukce šestimocného chromu v portlandském slínku zelenou skalicí v krystalické formě

Redukční činidlo může být ke směsi portlandského cementu přidáváno jako látka v roztoku nebo v pevném stavu s různou velikostí částic. I když je tato práce zaměřena na přídavek redukční složky ve formě roztoku, prozkoumán byl i vliv velikosti částic na redukci šestimocného chromu. Vzorky s přídavkem redukční přísady v pevné formě byly připraveny podle postupu uvedeném v kapitole 2.5.1.

Výsledky měření poukazují na závislost mezi velikostí částic redukční látky a vyluhovatelnosti šestimocného chromu. Čím hrubší je redukující přísada, tím dochází k redukci v menší míře a tedy k většímu uvolňování Cr^{6+} do roztoku (tab. 10). Vysvětlením by mohl být fakt, že v případě větších zrn dojde k vytvoření zoxidované železité vrstvy kolem zrn redukční látky, což zabrání přístupu vody k nezoxidovanému středu částice. Redukce chromu se tedy může zúčastnit pouze část přítomného železa. Tohle tvrzení je podloženo *obr. 23*, kde je zachycena lomová plocha vzorku s velikostí částic redukující složky 400– 500 μm. Při pozorném sledování je možné si povšimnout okrové barvy kolem částic, přičemž jejich střed je světlejší barvy, případně až bělavý. Barevné přechody lze vysvětlit změnou oxidačního čísla železa. Síran železnatý s velikostí částic v rozmezí 63–100 μm vykazuje stejnou redukční schopnost jako redukující složka ve formě roztoku. V případě jemnějších částic je v pórovém roztoku dostatek železnatých iontů schopných redukovat přítomný chrom.

Tab. 10 Vliv velikosti částic síranu železnatého na vyluhovatelnost šestimocného chromu v prvních minutách hydratace

velikost částic (μm)	**pH**	**A**	**$\bar{c}$ Cr^{6+}** (ppm)
63–100	2,450	0,010 0	0,06
100–250	2,414	0,034 0	0,46
250–400	2,427	0,036 0	0,49
400–500	2,487	0,038 0	0,53



Obr. 23 Lomová plocha vzorku portlandského slínku se zrny síranu železnatého (400–500 μm) po 4 dnech hydratace před rozemletím

3.2.1.4 Vyluhování šestimocného chromu v závislosti na době hydratace

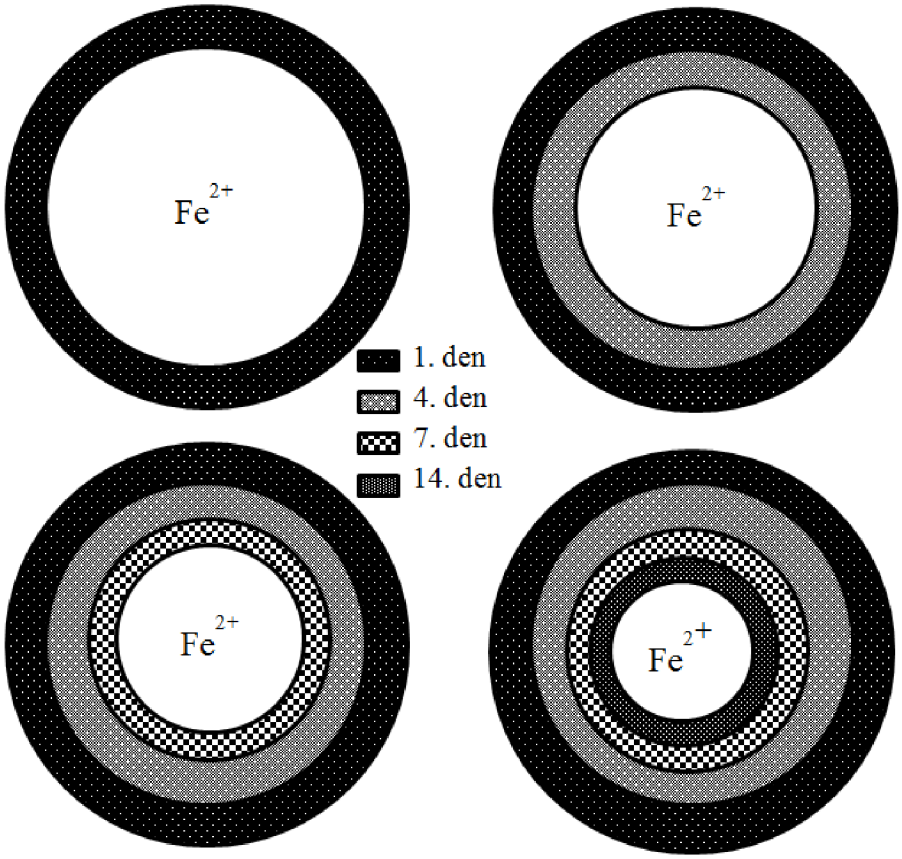
Dalším problémem při redukci šestimocného chromu je jeho opětovné vyluhování do roztoku s postupným časem hydratace. V současné literatuře zatím není jasně vysvětleno, kdy a jak dochází k těmto procesům. V předchozí kapitole byla prokázána závislost množství uvolněného chromu do roztoku v prvních minutách hydratace na velikosti částic redukčního činidla. Cílem této části je prozkoumat zda velikost částic má vliv i na množství uvolněného chromu v prvních dnech hydratace. Postup stanovení koncentrace šestimocného chromu v roztoku je uveden

v kapitole 2.5.1. Tab. 11 obsahuje informace o výsledcích a pro lepší ukázku je zde i grafické znázornění (*obr. 25*).

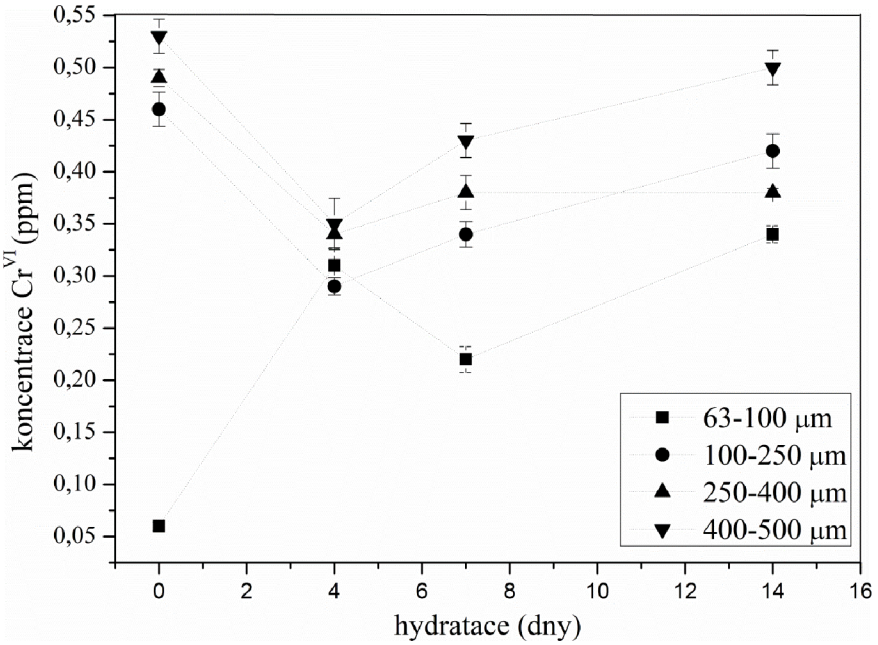
Obsah šestimocného chromu ve výluzích zaznamenal po 4. Dnu hydratace pokles (s výjimkou velikosti částic 63–100 μm). V případě částic 63–100 μm k poklesu nemohlo dojít, protože již po smíchání s vodou došlo k oxidaci veškerého přítomného železa (stejná hodnota chromu jako v případě redukce s roztokem). Po 7. a 14. dnu byly hodnoty stále nižší v porovnání s prvním měřením získaným z prvních minut hydratace (tab. 10), ale vyšší než po 4. dnu. V předchozí kapitole bylo u větších částic poukázáno na nižší redukční účinnost chromu kvůli vzniku oxidované železité vrstvy kolem redukční přísady. To má pravděpodobně vliv i na uvolnění chromu v začátcích hydratace. Pokles hodnot naměřených po 4. dnu může být způsoben pomletím materiálu (operace potřebná pro získání vzorku, viz kap. 2.5.1.), kde dojde k porušení zoxidované železité „skořápky" a bude umožněna pozdější redukce pomocí reaktivovaných železnatých iontů pocházejících ze středu nerozpuštěné redukční přísady. Nárůst hodnot po 7. a 14. dnu v porovnání s hodnotami po 4. dnu může být vysvětlen díky postupné oxidaci zatím nezoxidovaného středu redukční přísady okolním vzduchem (*obr. 24*).

Tab. 11 Vliv velikosti částic síranu železnatého na vyluhovatelnost šestimocného chromu v čase

4. den			
velikost částic (μm)	**pH**	**A**	**$\bar{c}$ Cr^{6+}** (ppm)
63–100	2,433	0,026 0	0,31
100–250	2,417	0,023 5	0,29
250–400	2,480	0,027 0	0,34
400–500	2,313	0,027 5	0,35
7. den			
63–100	2,64	0,019 8	0,22
100–250	2,33	0,026 8	0,34
250-400	2,343	0,029 0	0,38
400–500	2,32	0,032 7	0,43
14. den			
63–100	2,176	0,026 5	0,34
100–250	2,243	0,031 5	0,42
250-–00	1,894	0,029 3	0,38
400–500	2,282	0,036 0	0,50



Obr. 24 Grafické znázornění postupné oxidace železnatého středu redukční přísady



Obr. 25 Grafické znázornění závislosti koncentrace šestimocného chromu uvolněného do roztoku na velikosti částic síranu železnatého v prvních dnech hydratace

3.2.2 Vliv přídavku síranu železnatého na vývoj pevností

Přídavek síranu železnatého k portlandskému slínku může způsobit řadu hydratačních změn, což může ovlivnit výsledné pevnosti cementových past. Z tohoto důvodu byly provedeny pevnostní zkoušky na připravených trámcích (kap. 2.5.3). S narůstajícím množstvím zelené skalice ve zkušebních vzorcích docházelo k výraznější barevné změně (*obr. 28*).

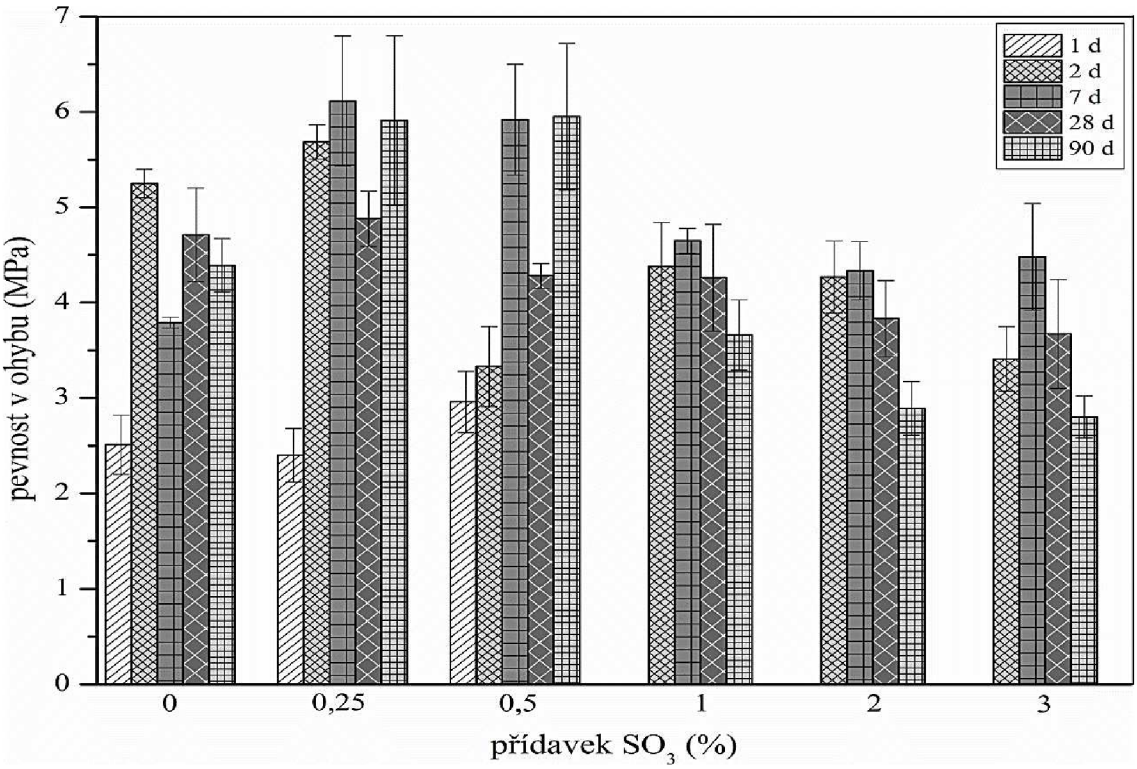
Síran železnatý velmi negativně ovlivňuje pevnosti. Již na první pohled je z grafu pevnosti v ohybu (*obr. 26*, tab. 12) patrný rozdílný průběh vývoje pevností cementové pasty s různými přídavky síranu železnatého. Vzorky s 0,25 a 0,50% přídavkem síranů mají podobný trend, kdy po 28 dnech dojde k prudkému poklesu pevností, které se však po 90 dnech vrátí přibližně k hodnotě naměřené po 7 dnech. U všech přídavků byly nejvyšší pevnosti v ohybu naměřeny po sedmi dnech. U vzorků s přídavky 1, 2 a 3 hm. % byl pozorován trend klesajících pevností po 7 dnech. Dle výsledků ověřujících poznatky z diplomové práce [75], pevnosti pasty z portlandského slínku a síranu vápenatého vykazují v průběhu hydratace narůstající trend.

V případě pevností v tlaku (*obr. 27*, tab. 12) docházelo s přídavky 0,25 a 0,50 % SO_3 k jejich nárůstu v průběhu hydratace. Směsi s těmito přídavky dosahovaly nejlepších pevností. Přídavky 1, 2 a 3 hm. % způsobily pomalé tuhnutí pasty, a proto nebylo možné tyto vzorky po jednom dnu hydratace odformovat. Z tohoto důvodu byly měřeny pevnosti po 2 dnech, kde byl očekáván pokles pevností v porovnání s portlandským slínkem. Směs s přídavkem 1 a 3 hm. % vykazovaly v průběhu hydratace pevnosti nižší než samotný portlandský slínek. Přídavky síranu vápenatého způsobují po celou dobu hydratace zvyšování pevností v tlaku. [75]

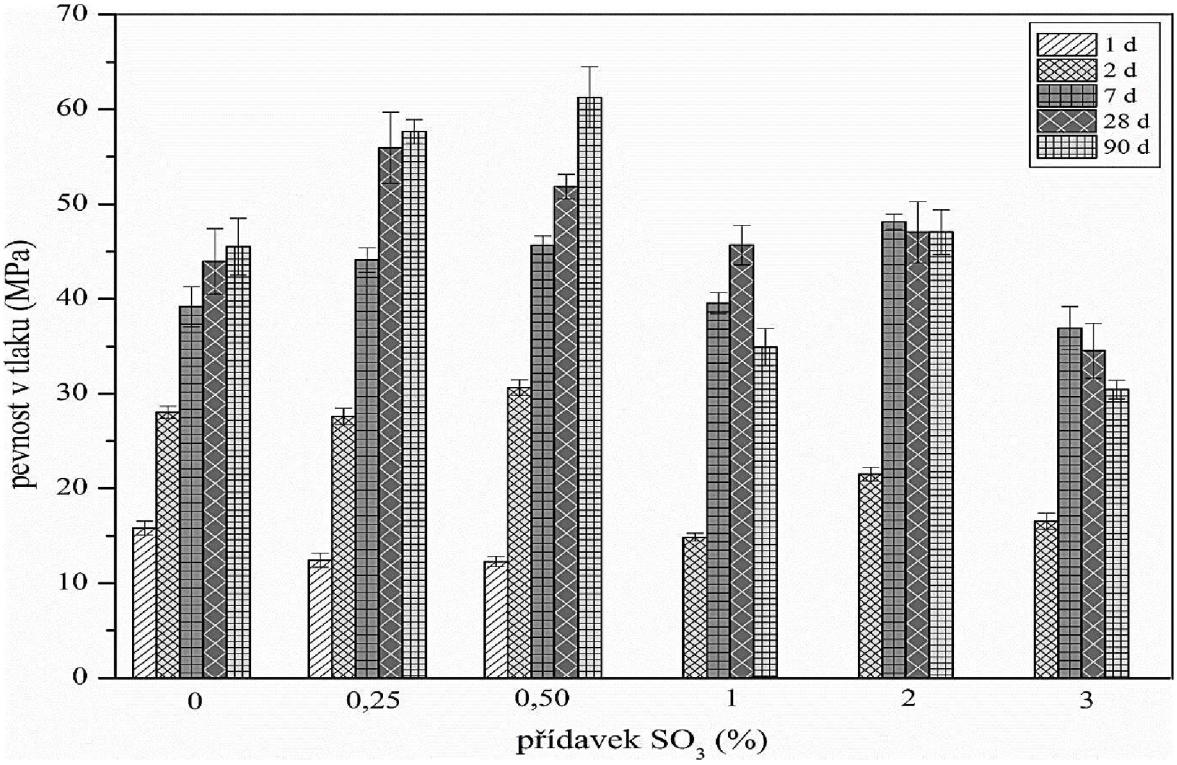
Závěrem lze říct, že přídavky do 0,5 hm. % SO_3 mají pozitivní vliv na vývoj pevností v čase ve srovnání s portlandským slínkem, vyjma mírného poklesu jednodenních pevností. S přídavky ≥1 hm. % zelená skalice výrazně negativně ovlivňuje krátkodobé pevnosti a od 7 dnů dochází ke stagnaci nebo dokonce poklesu pevností. Podle odlišného chování jednotlivých přídavků (0,25–0,5 a 1–3 % SO_3) lze předpokládat odlišný hydratační mechanizmus.

Tab. 12 Naměřené hodnoty pevností v tahu za ohybu a pevností v tlaku u směsi portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého

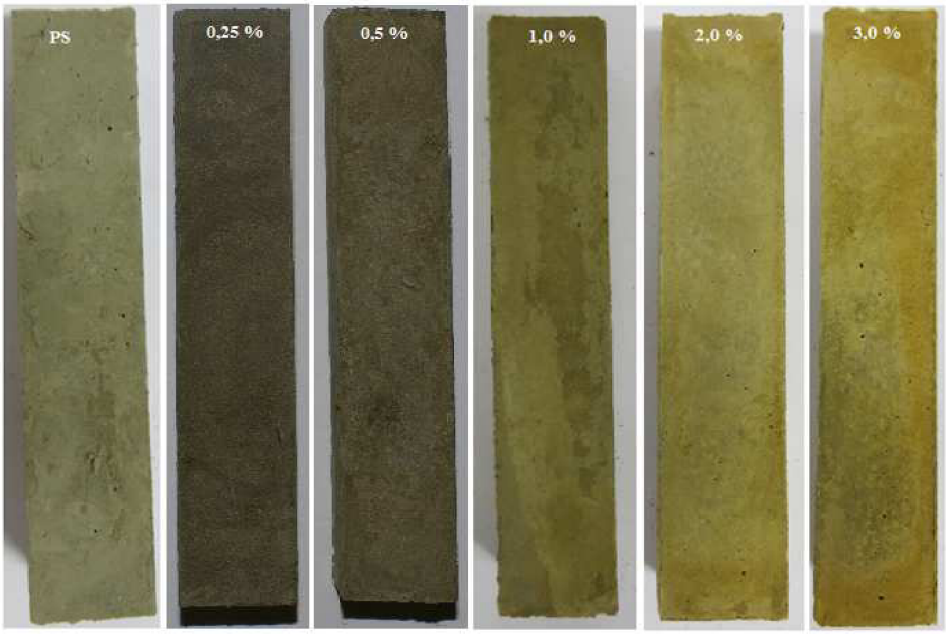
Pevnost (MPa)										
SO_3 (hm. %)	1 den		2 dny		7 dnů		28 dnů		90 dnů	
	ohyb	tlak	ohyb	tlak	ohyb	tlak	ohyb	Tlak	Ohyb	tlak
0	2,5	15,8	5,3	28,0	3,8	39,2	4,7	44,0	4,4	45,5
0,25	2,4	12,4	5,7	27,6	6,1	44,1	4,9	55,9	5,9	57,7
0,5	3,0	12,3	3,3	30,6	5,9	45,7	4,3	51,9	6,0	61,37
1,0	-	-	4,4	14,9	4,7	39,6	4,3	45,7	3,7	34,9
2,0	-	-	4,3	21,5	4,3	48,1	3,8	47,0	2,9	47,0
3,0	-	-	3,4	16,6	4,5	36,9	3,7	34,5	2,8	30,4



Obr. 26 Pevnosti v tahu za ohybu portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého



Obr. 27 Pevnosti v tlaku portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého



Obr. 28 Vzorky portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého po 7 dnech hydratace

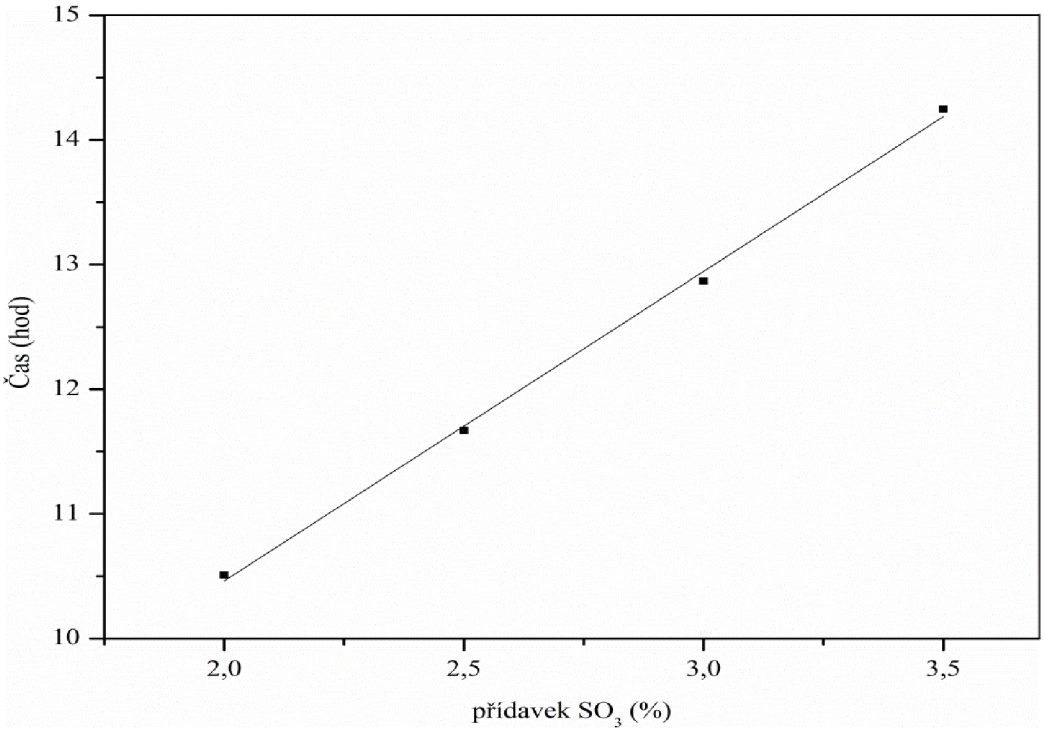
3.2.3 Vliv přídavku síranu železnatého na vývoj hydratačního tepla

Izotermická kalorimetrie nejlépe popisuje kinetiku hydratace portlandského slínku. Přídavek vody k portlandskému slínku způsobuje uvolnění velkého množství hydratačního tepla. To způsobuje v tuhnoucí cementové pastě tepelné napětí, které může mít negativní vliv zejména na výslednou pevnost a trvanlivost. Pro porovnání a lepší pochopení role síranu železnatého při hydrataci portlandského slínku bylo provedeno kalorimetrické měření stejného typu portlandského slínku také se sádrovcem. Vzorky obsahující portlandský slínek a přídavek zelené skalice ve formě roztoku byly připraveny podle postupu v kap. 2.5.2.

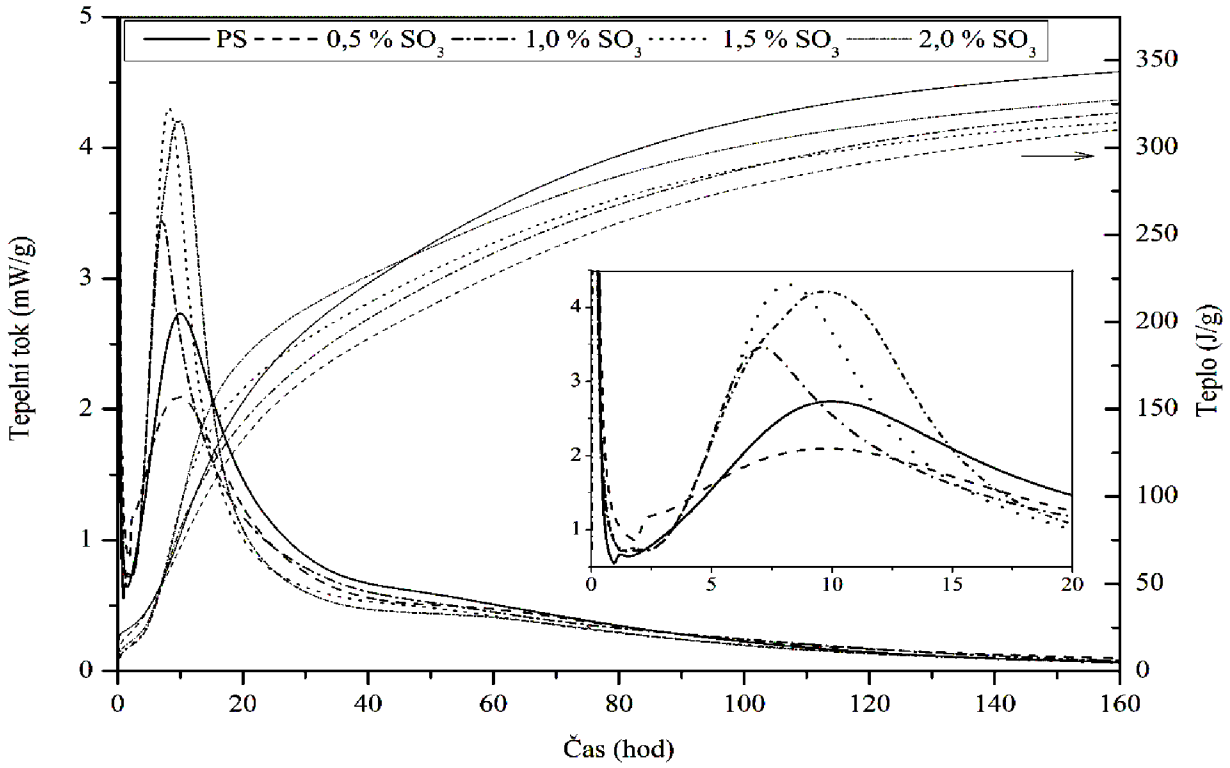
Z výsledků vyplývá, že přítomnost účinného množství sádrovce nijak zásadně neovlivňuje polohu druhého silikátového píku. U přídavku 2,0 až 3,5 % SO_3 je pozorována přítomnost síranového píku, které charakterizující vyčerpání síranových iontů. Fitováním kalorimetrických křivek v programu Origin Pro (přídavek 2,0–3,5 hm. % SO_3), byla odhalena lineární závislost mezi polohou maxim síranových píků a procentním přídavku síranů. (tab. 13, *obr. 29*). Optimální množství sádrovce (viz kap. 1.1.2.6) pro bezpečnou hydrataci se jeví 2,5 %, protože poloha síranového píku se nachází za píkem silikátovým a navzájem se nepokrývají (*obr. 31*).

Tab. 13 Přehled maxim v závislosti na čase při hydrataci PS s přídavkem sádrovce

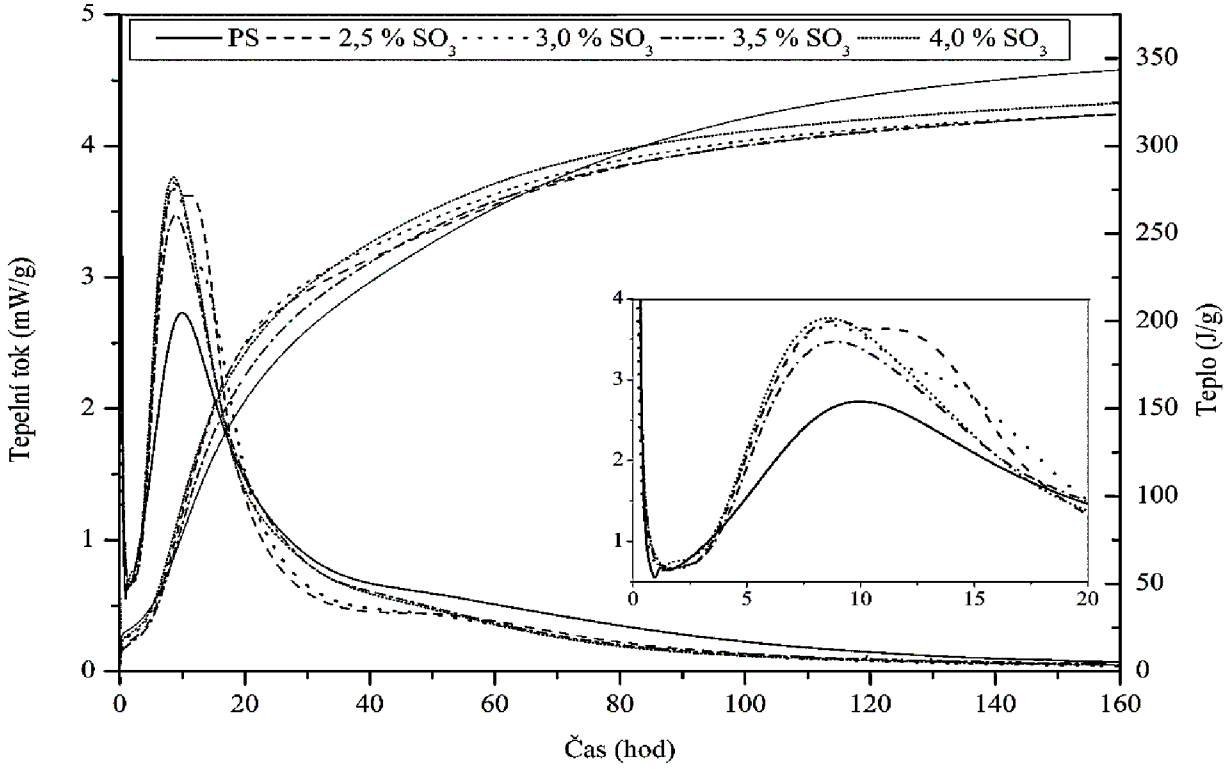
přídavek sádrovce (% **SO_3**)	**maximum píku** (hod)	
	síranový	silikátový
0	-	9,98
0,5	-	9,81
1,0	-	7,08
1,5	-	8,19
2,0	10,51	9,68
2,5	11,67	8,84
3,0	12,87	8,78
3,5	14,25	8,88
4,0	-	8,88



Obr. 29 Maxima síranových píku v závislosti na procentuálním přídavku SO_3 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)



Obr. 30 Hydratace portlandského slínku s 0 až 2% SO_3 přídavkem ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)



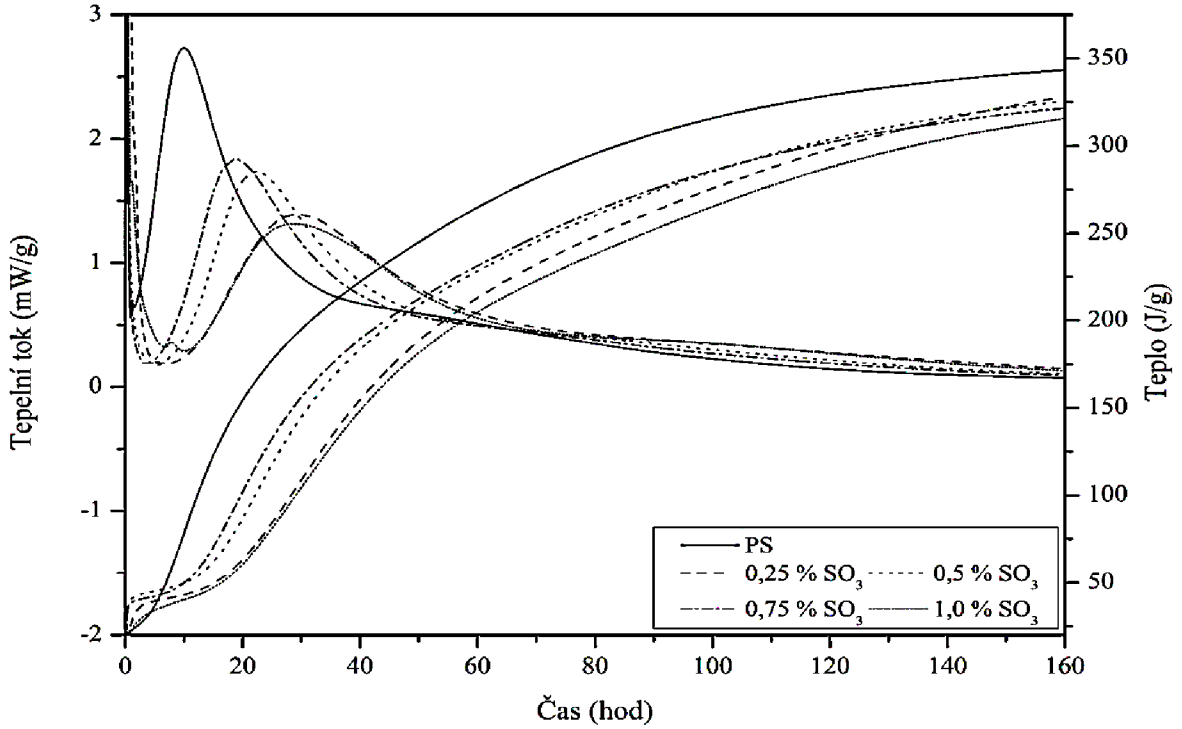
Obr. 31 Hydratace portlandského slínku s 2,5 až 4% SO_3 přídavkem ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

Výsledky z kalorimetrického měření portlandského slínku s přídavkem síranů, kde jako jejich zdroj byl použit síran železnatý, jsou uvedeny v *obr. 32* a *obr. 33*. S přídavkem 0 až 1 % SO_3 byla pozorována přítomnost dvou viditelných píků. První pík představuje hydrataci trikalciumaluminátu probíhající v prvních minutách, kde dochází k uvolnění velkého množství tepla. Dosažení maxima druhého píku (silikátový) se s 0,25% přídavkem skalice posouvá z 10 hodin na 29 hodin, s vyššími přídavky dochází ke zkracování indukční periody, kdy maximum silikátového píku nastává při cca 22 a 18 hodinách (0,5 a 0,75 %). S přídavkem 1 % SO_3 dochází opět k prodlužování a maximum je dosaženo po cca 29 hodinách (přibližně ve stejný čas jako u 0,25% přídavku).
Od přídavku 1,5 % SO_3 výše byla pozorována změna tvaru kalorimetrické křivky. Hydratace silikátové fáze byla doprovázena přítomností dalšího píku, jehož poloha byla v závislosti na obsahu přítomných síranových iontů buď před nebo za silikátovým píkem. Stejný děj byl pozorován s přídavkem sádrovce (*obr. 31*), proto nazveme tento pík síranový. Jeho intenzita s přídavkem síranů stoupá do 2,5 % a dále postupně klesá. Zároveň dochází k posunu k delším časům. Až s přídavkem 3,5 a 4 % SO_3 je patrný posun síranového píku za pík silikátový. Pomocí funkce Peak Analyzer v programu Origin Pro byly jednotlivé křivky nafitovány a vyhodnoceny časy maxim silikátových a síranových píku (tab. 14). Jak je vidět z *obr. 34*, závislost maxim síranových píku na čase je lineární, dá se tedy předpokládat, že v případě vyšších procentuálních přídavku, by stále docházelo k posunu silikátového píku k delším časům. Naopak maxima silikátových píků v časové závislosti nevykazují stejný průběh, jako tomu bylo u přídavku síranů ze sádrovce (*obr. 34*).

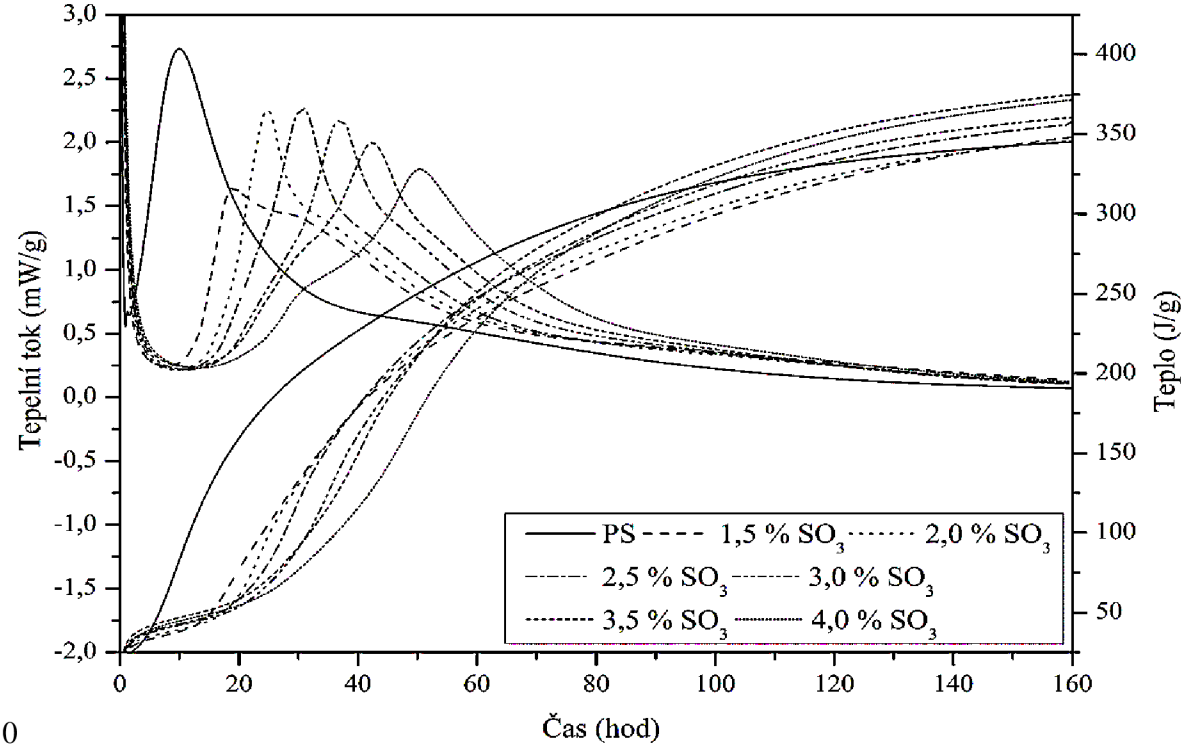
Podle Lercha [67] přítomnost síranových iontů ze sádrovce ovlivňuje jak umístnění síranového píku, tak i intenzitu silikátového píku, nikoliv však jeho umístnění. Ve výsledcích však docházelo k posunům silikátového píku, což může být zdůvodněno přítomnosti železnatých iontů. Přídavek železnatých iontů k portlandskému cementu okamžitě způsobí redukci toxického šestimocného chromu na třímocný. Zoxidované železité ionty mohou vytvořit kolem zrn trikalciumsilikátu nepropustnou gelovou bariéru bohatou na Fe^{3+} ionty. Tím dochází k zabránění přístupu vody k zrnům, což způsobí zabrzdění hydratace trikalciumsilikátu. [76] Tomuto tvrzení odpovídají i naměřená data, kde s vyšším přídavkem železnaté soli dochází k prodloužení indukční periody. Zvyšující se množství železitých iontů je možné pozorovat také na zbarvení cementové pasty použité pro kalorimetrické měření (*obr. 35*).

Pro objasnění dějů v prvních hodinách hydratace, byly vybrané časy podle kalorimetrických křivek porovnány s výsledky XRD (dále viz kap. 3.2.4.1). Krystalizací portlanditu dochází k nastartování hydratace silikátových fází. Podle XRD současně s krystalizací hydroxidu vápenatého dochází k rozpouštění, nebo rekrystalizaci monosulfátu. Zánik této fáze odpovídá přechodu síranového píku v silikátový, kde je v systému stabilní ettringitová fáze.
Jak je patrné z *obr. 32* a *obr. 33*, přídavek zelené skalice způsobí pomalejší a mírnější uvolňování tepla. S přídavkem 0,25 až 0,75 % SO_3 dochází po 7 dnech k dosažení nižšího vývinu hydratačního tepla, než dosahuje samotný portlandský slínek. Směsi s přídavky od 1,5 % SO_3 dosahují vyššího vývinu tepla, což naznačuje, že zde dochází ke vzniku většího

množství hydratačních produktů. Jako nejvíce hydratována směs po 7 dnech, na základě množství uvolněného tepla (*obr. 33*), se jeví PS s přídavkem 3,5 hm. % SO_3.



Obr. 32 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 0 až 1% SO_3 ($FeSO_4$)

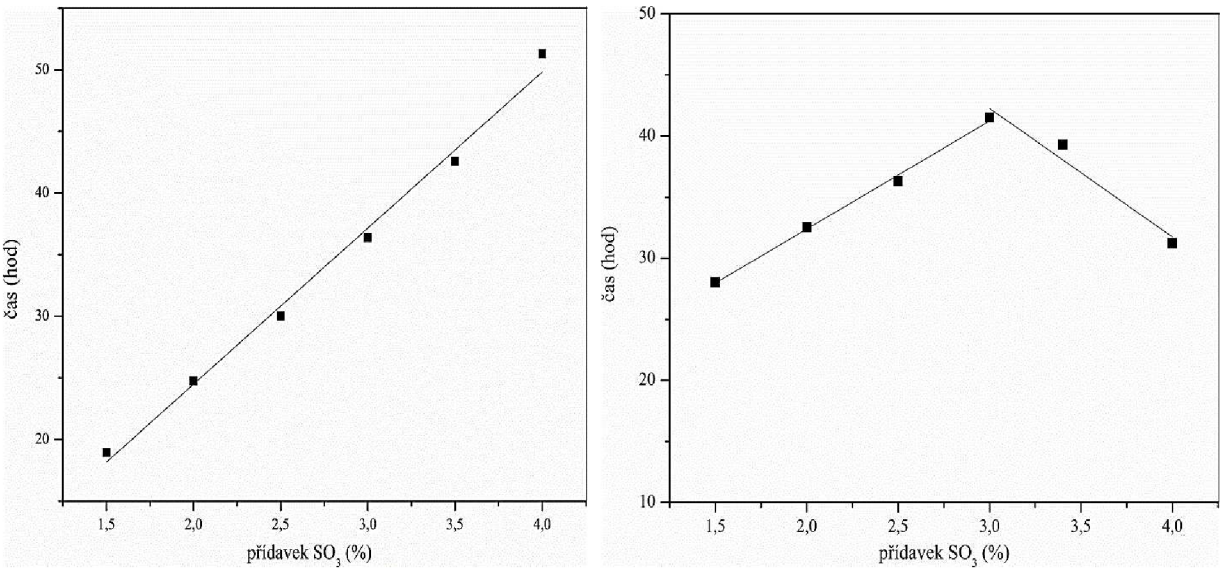


0

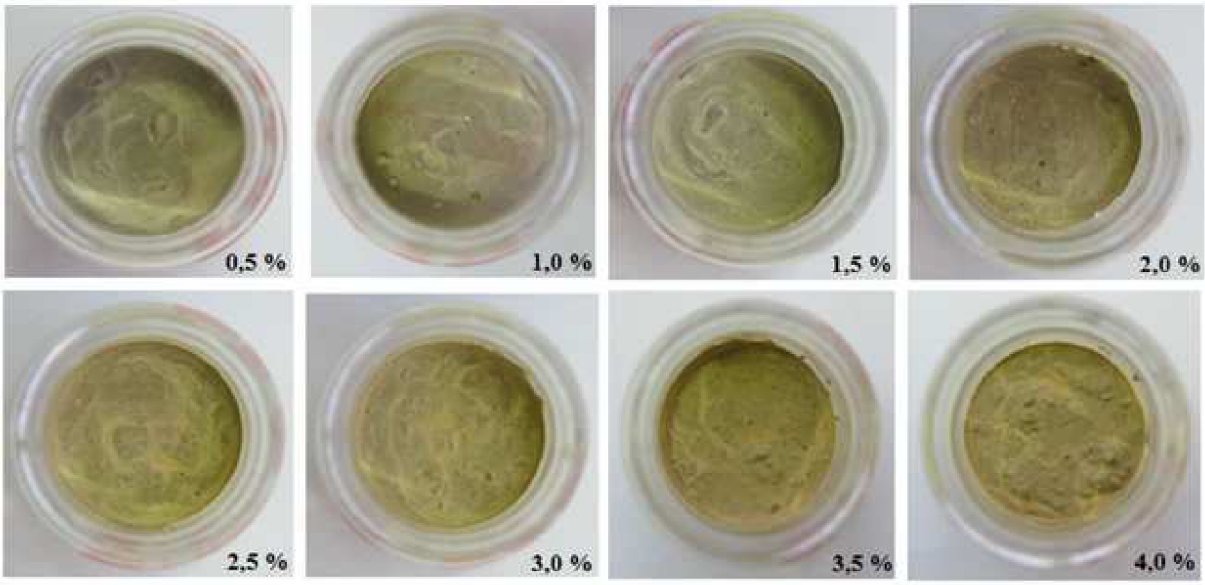
Obr. 33 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 1,5 až 4 % SO_3 ($FeSO_4$)

Tab. 14 Přehled silikátových a síranových maxim v závislosti na čase při hydrataci PS s přídavkem zelené skalice

přídavek SO_3 (%)	**maximum píku** (hod)	
	síranový	silikátový
0	-	9,98
0,25	-	28,95
0,5	-	22,38
0,75	-	18,77
1,0	-	28,83
1,5	18,94	28,03
2,0	24,75	32,54
2,5	30,01	36,30
3,0	36,39	41,52
3,5	42,57	39,30
4,0	51,30	31,24



Obr. 34 Dosažení maxim síranových (vlevo) a silikátových (vpravo) píků v závislosti na procentuálním přídavku zelené skalice



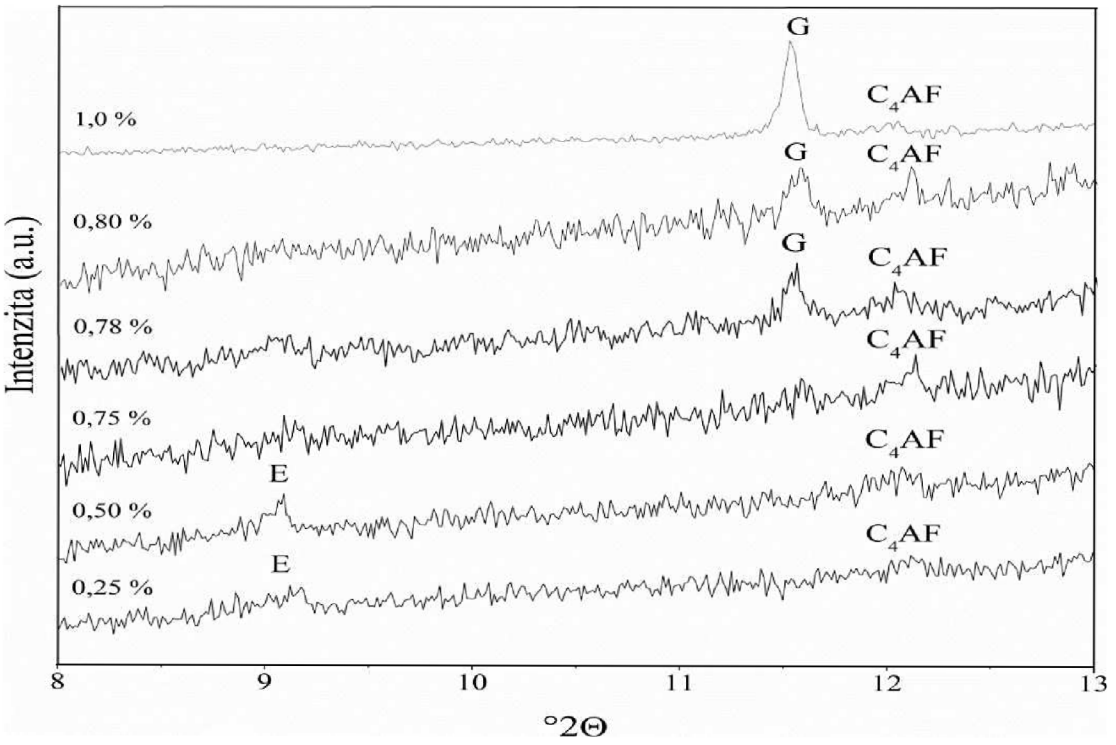
Obr. 35 Vzorky PS s přídavkem zelené skalice po kalorimetrickém měření

3.2.4 Vliv přídavku síranu železnatého na tvorbu hydratačních produktů

Předcházející kapitoly poukazovaly na odlišné chování hydratace portlandského slínku s přídavky do jednoho procenta SO_3 ve srovnání s přídavky vyššími. Cílem této kapitoly je pomocí XRD analýzy odhalit, v čem spočívá zmiňovaný rozdíl, a identifikovat hydratační produkty vznikající v prvních minutách hydratace. Vzorky byly těsně před analýzou zamíchány (portlandský slínek s přídavkem síranů předem rozpuštěných v destilované vodě) a ihned měřeny.

Jako první byly testovány přídavky 0,25, 0,5, 0,75 a 1,0 hm. % SO_3 (*obr. 36*). V případě prvních dvou přídavků v procesu hydratace docházelo ke vzniku ettringitu. S přídavkem 1 hm. % SO_3 docházelo ihned po zamíchání ke vzniku sádrovce, což má za následek značné problémy se zpracovatelností (viz kap. 1.1.3.1). U přídavku 0,75 % bylo vyhodnocení obtížnější, protože nebylo možné s jistotou říci, zda v tomto případě docházelo ke vzniku ettringitu nebo již sádrovce. Toto měření poukazovalo na blížící se hranici, kdy s daným přídavkem zelené skalice bude docházet ke vzniku sádrovce. Další měření probíhalo s přídavkem 0,80 %, kde byla okamžitě naměřena přítomnost sádrovce. Pro zúžení oblasti vzniku sádrovce bylo provedeno další měření s přídavkem 0,78 hm. %, kde stejně jako v předchozím případě došlo ke vzniku sádrovce.

Analýzou směsí portlandského slínku s přídavkem zelené skalice do 0,75 hm. % SO_3, dochází k procesu hydratace stejnému jako v portlandském cementu. Dochází ke vzniku ettringitu jako prvního hydratačního produktu. Přídavek větší jak 0,75 hm. % SO_3 způsobí ve směsi vznik sádrovce, který má negativní vliv na zpracování, a také jak již bylo prokázáno, negativně ovlivňuje pevnosti cementové pasty. Vzhledem k tomu, že tyto hydratační procesy nejsou podrobně prozkoumány, další část práce byla zaměřena na přídavky $\geq$ 1 hm. %.



Obr. 36 Rentgenový difraktogram směsí portlandského slínku s přídavkem zelené skalice

3.2.4.1 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 2 hm. % SO_3 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

Na základě výsledků z předchozích kapitol byl předpokládán odlišný hydratační mechanizmus ve směsích portlandského slínku s přídavky ≥ 1 hm. % SO_3. Z tohoto důvodu byla směs portlandského slínku s přídavkem 2 hm. % SO_3, speciálně její hydratační produkty, podrobně prozkoumána metodami XRD, Ramanskou mikroskopií, SEM-EDS analýzou, termickými analýzami a analýzou pórového roztoku. Jednotlivé metody byly použity pro vzájemné potvrzení získaných výsledků.

XRD analýza

Cílem metody XRD bylo sledovat fázové složení krystalických látek. Díky použití metody in situ na pastách připravených těsně před měřením, bylo možné pozorovat vznik a zánik jednotlivých hydratačních produktů. Měření probíhalo každých 10 minut. Na *obr. 37* jsou zobrazeny difraktogramy ve vybraných časech hydratace (výběr časů je popsán v kap. 2.5.6).

Primárním krokem při hydrataci směsi portlandského slínku s vyšším přídavkem síranu železnatého je interakce síranových iontů s vápenatými ionty uvolněnými z cementové pasty. K uvolnění vápenatých iontů dochází např. rozpouštěním trikalciumaluminátu:

$$C_3A \rightarrow 3\,Ca^{2+} + 2\,Al(OH)^{4-} + 4\,OH^- \qquad (40)$$

Výsledkem této reakce je tvorba sádrovce $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

$$Ca^{2+} + Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + Fe^{2+} + 2\,OH^- \qquad (41)$$

Dlouhé jehlicovité krystalky dihydrátu síranu vápenatého způsobují tzv. falešné tuhnutí (false set). Na rozdíl od bleskového tuhnutí (flash set), může být falešné tuhnutí pasty zvráceno opětovným zamícháním. [77] Vznik sádrovce (*obr. 37* 30 min) může být způsoben nejmenší rozpustností možných vznikajících solí, nebo je důsledkem příliš nízké koncentrace vápenatých iontů pro vznik jiných produktů. Důležitou roli hraje i pH, kde pod hodnotou 10 jsou stabilní pouze hlinité sírany a sádrovec. Postupně bude docházet k rozpuštění Ca^{2+} do roztoku, a tedy k nárůstu pH, kde se stává sádrovec již nestabilním a dochází k jeho rozpouštění. V tomto stádiu roztok obsahuje nízkou koncentraci $(Al(OH)_4)^-$ iontů produkovaných rozpouštěním C_3A a velmi rychle dochází k nasycení vápenatými a síranovými ionty (ze sádrovce). [78] Vymizení sádrovce ze systému nastává po cca 14 hodinách.

Uvolněné ionty v roztoku mohou reagovat s trikalciumaluminátovou fází za vzniku monosulfátu (*obr. 37* – 6 a 20 hod) nebo s hydratovanými kalciumaluminohydráty.

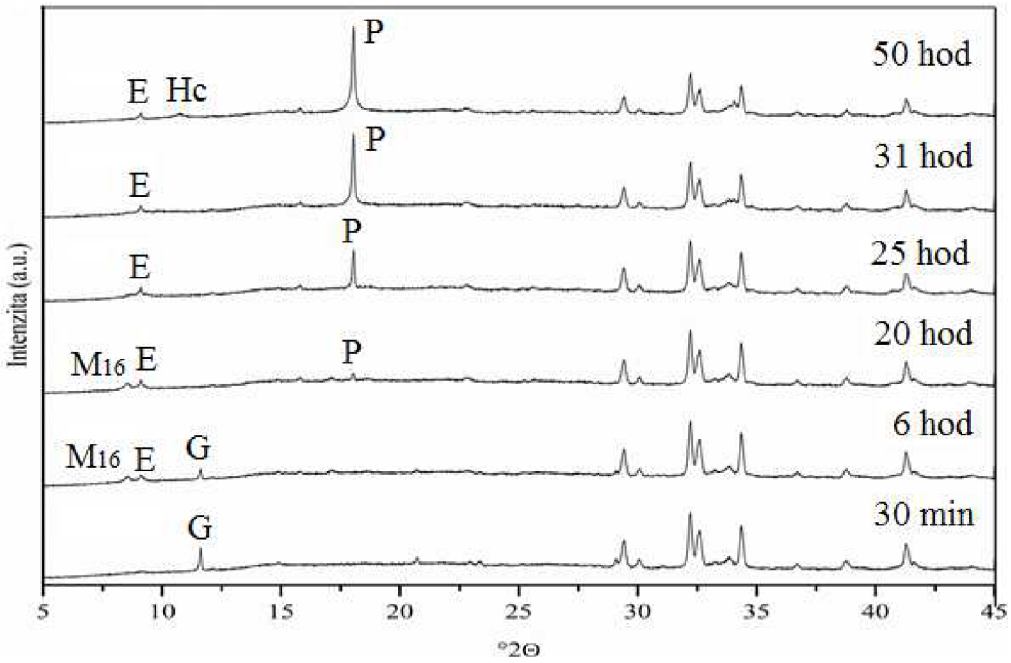
$$3CaO \cdot Al_2O_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + x\,H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot xH_2O \qquad (42)$$

Při vzniku monosulfátu se v roztoku stále nachází síranové ionty (viz tab. 15), které mohou s hydratovanou fází AFm reagovat za vzniku ettringitu, až dojde k vyčerpání veškerého monosulfátu (*obr. 37* – 25 hodin).

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 16H_2O + 2\ CaSO_4 \cdot 2H_2O + 12\,H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O \qquad (43)$$

Na rozdíl od klasického portlandského cementu, ve směsi portlandského slínku a síranu železnatého, nedochází primárně k tvorbě ettringitu. Pomocí XRD je detekována přítomnost, jak vysoce hydratovaného monosulfátu $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 16H_2O$, tak i ettringitu $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (až po 20 min). Monosulfát pravděpodobně okamžitě reaguje s přítomnými síranovými a vápenatými ionty a přechází na ettringit. K vymizení veškerého monosulfátu dochází ve směsi portlandského slínku s 2% přídavkem síranů přibližně po 27 hodinách. Množství ettringitu se naopak zvyšuje (30 min, 6 hod a 20 hod). Dále pak začíná klesat. Důvodem je fakt, že ettringit je stabilní pouze v rozmezí pH 10–13 (viz kap. 1.1.4.1). Po 25 hodinách je pH 13,295 a jeho hodnota dál stoupá.

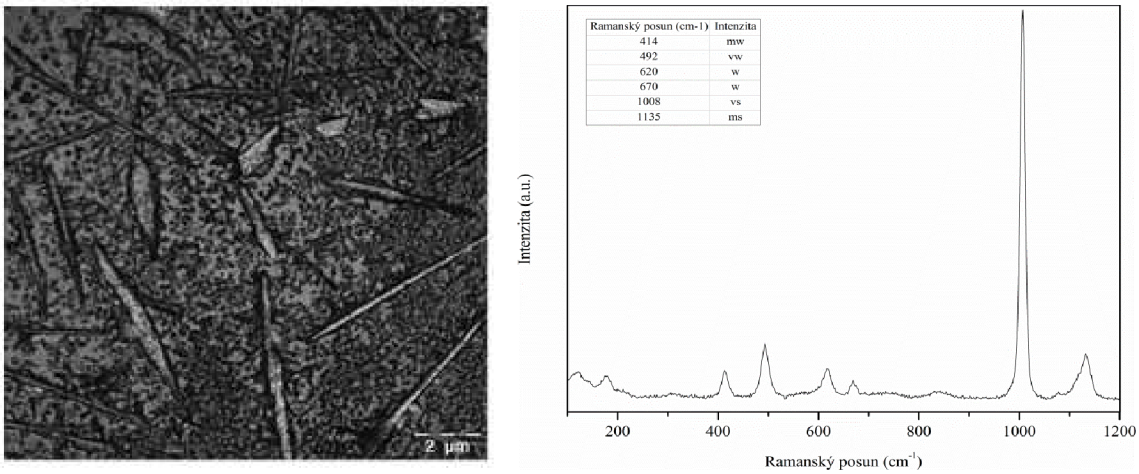
Po 50 hodinách byla metodou XRD zaznamenána přítomnost nové AFm fáze $3CaO.Al_2O_3.0{,}17CaSO_4.0{,}17Ca(OH)_2.0{,}66CaCO_3.xH_2O$, kde je větší část síranových skupin nahrazena uhličitanovými. Krystalizace portlanditu podle XRD nastává od cca 18. hodiny. Uvedené časy jsou přibližné s ohledem na detekční limit XRD, který se pohybuje kolem jednotek procent.



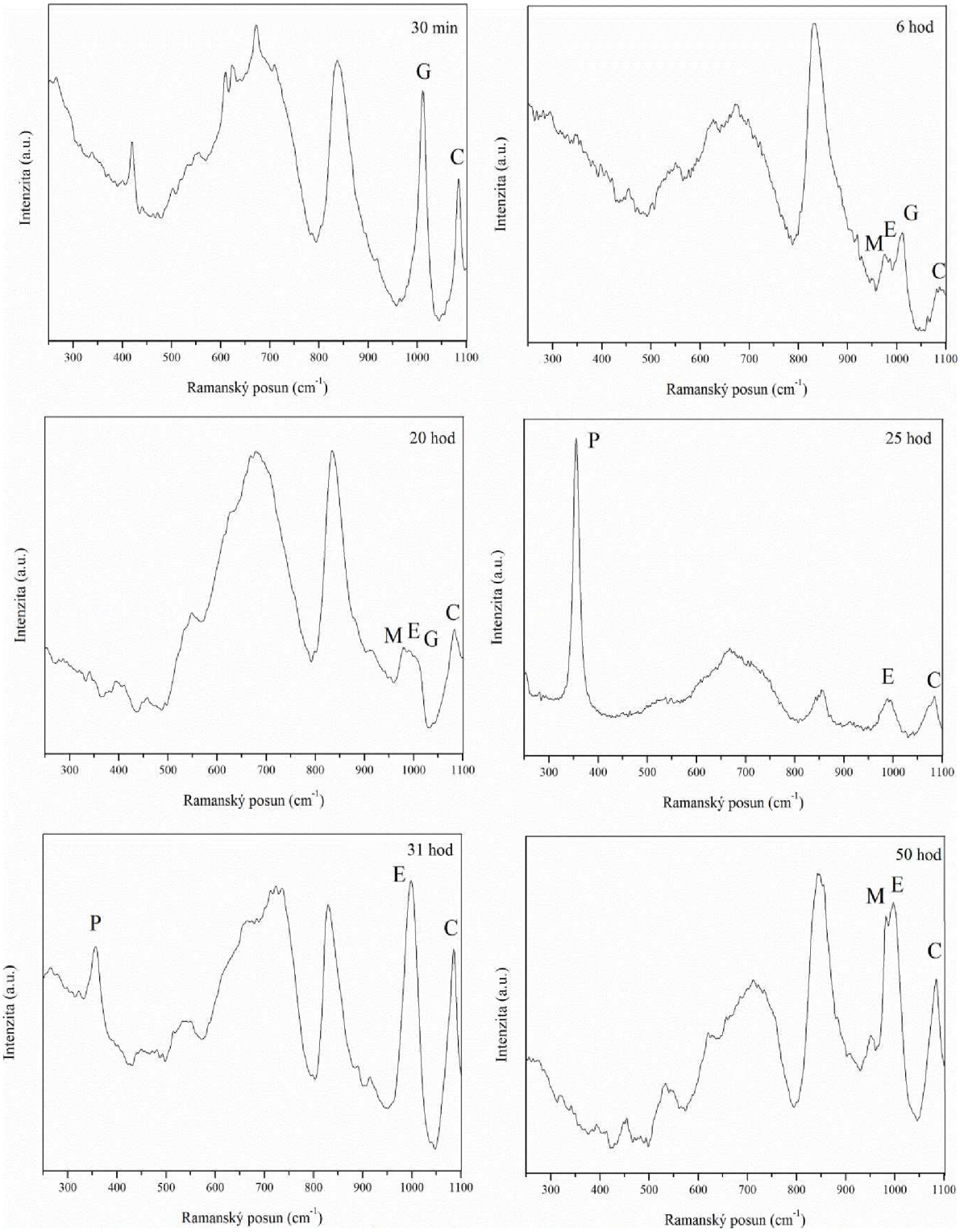
Obr. 37 XRD difraktogram PS s přídavkem 2 hm. % SO_3
(E-ettringit, P-portlandit, M16-monosulfát, G-sádrovec, Hc-karbonátová fáze)

Ramanská mikroskopie

Ve směsi portlandského slínku s 2 hm. % SO_3 (sírany přidávané ve formě roztoku) dochází ihned po zamíchání ke vzniku shluků (cca 2 mm) ve formě malých aglomerátů (hrudek). Pomocí Ramanského mikroskopu byly tyto aglomeráty analyzovány cca po 30 minut od smíchání. Na *obr. 38* vlevo je mikroskopický snímek středu aglomerátu, kde můžeme vidět podlouhlé krystalky. Analýzou těchto míst bylo získáno Ramanské spektrum, které bylo vyhodnoceno pomocí databáze Rruff jako spektrum sádrovce.



Obr. 38 Mikroskopický snímek aglomerátu cementové pasty (vlevo), Ramanské spektrum sádrovce (vpravo).



Obr. 39 Sledování hydratačních produktů směsi portlandského slínku s 2 hm. % SO_3 Ramanskou mikroskopií

(E-ettringit, M-monosulfát, G-sádrovec, P-portlandit, C-kalcit)

Po 6 hodinách (*obr. 39*) hydratace byl Ramanským mikroskopem na vzorku hydratované cementové pasty pozorován vznik nové látky s charakteristickým Ramanským posunem při 983 cm^{-1}, který náleží monosulfátu. Hodnota Ramanského posunu síranové skupiny se ve struktuře monosulfátu pohybuje od 977 do 983 cm^{-1} v závislosti na množství vázané vody. Konkrétně, pro hydrát s 12 molekulami vody je vlnočet 977, pro 14 molekul 981 a pro 16 molekul vody 983 cm^{-1}. [79] Tento výsledek koreluje s identifikací struktury monosulfátu $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}16H_2O$ pomocí XRD. Dále byla pozorována vibrace při 989 cm^{-1}. Tento vlnočet je charakteristický pro síranovou skupinu ettringitu, který se může pohybovat v rozmezí 987–992 cm^{-1} v závislosti na zvoleném vodním součiniteli cementové pasty. [79]

Po 25. hodinách (*obr. 39*) byl pozorován vznik nové krystalické fáze s vlnočtem při 357 cm^{-1}, který byl vyhodnocen jako portlandit, což odpovídá i výsledkům z XRD analýzy. V každém z naměřených spekter v různých časech hydratace se vyskytoval kalcit (1088 cm^{-1}).

Po 50 hodinách (*obr. 39*) se ve spektru objevuje vibrace s nízkou intenzitou s vlnočtem 980 cm^{-1}, který je pravděpodobně známkou přítomnosti monosulfátu. Podle XRD se však jedná o monosulfát substituovaný uhličitanovou skupinou. Tvrdit, zda v průběhu hydratace dochází k nárůstu nebo poklesu množství uhličitanové fáze (v našem případě kalcitu), a tedy možnost zabudování CO_3^{2-} skupiny do monosulfátu, by bylo na základě Ramanské mikroskopie velice nespolehlivé.

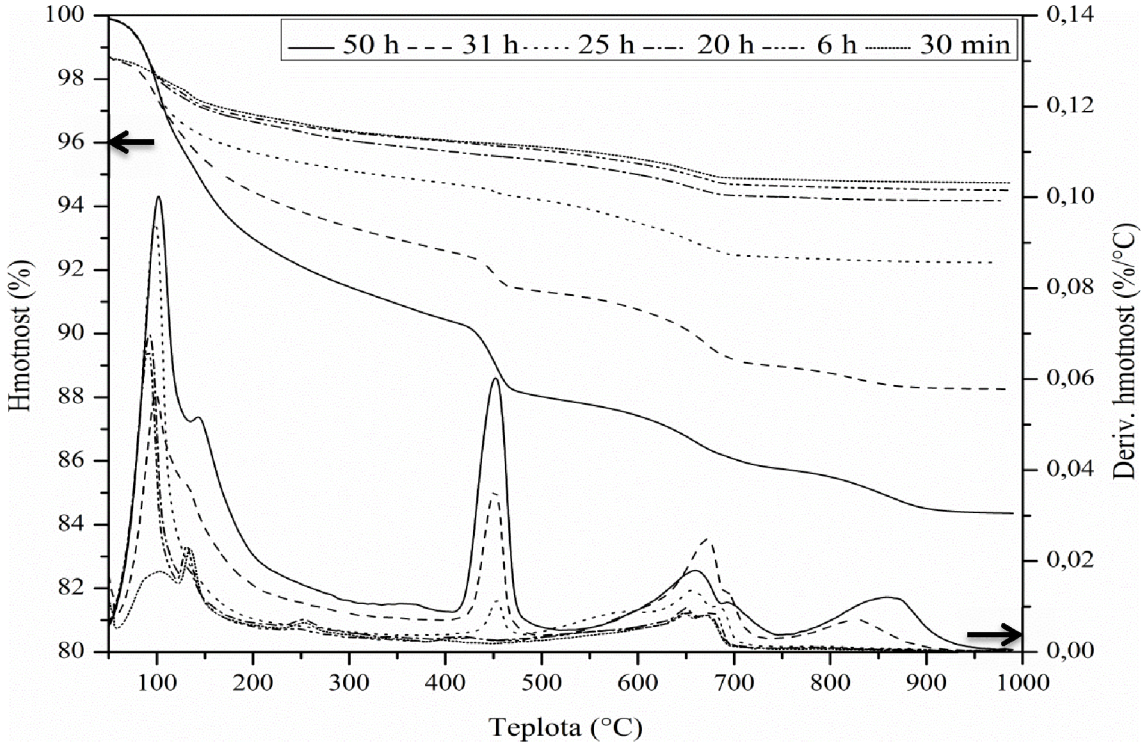
Termické analýzy

Křivky TG, DTG a DTA analýz směsi portlandského slínku s 2 hm. % SO_3 v různých časech hydratace jsou zobrazeny na *obr. 40* a *obr. 41*. Rozhodujícím kritériem pro výběr času byl tvar kalorimetrické křivky (dále viz kap. 2.5.6). Ve vzorcích byla i po zastavení hydratace acetonem přítomna vlhkost, což způsobí pokles procentuální hmotnosti na začátku měření (*obr. 40*). Na křivkách jsou patrné endotermické píky doprovázené hmotnostním schodkem.

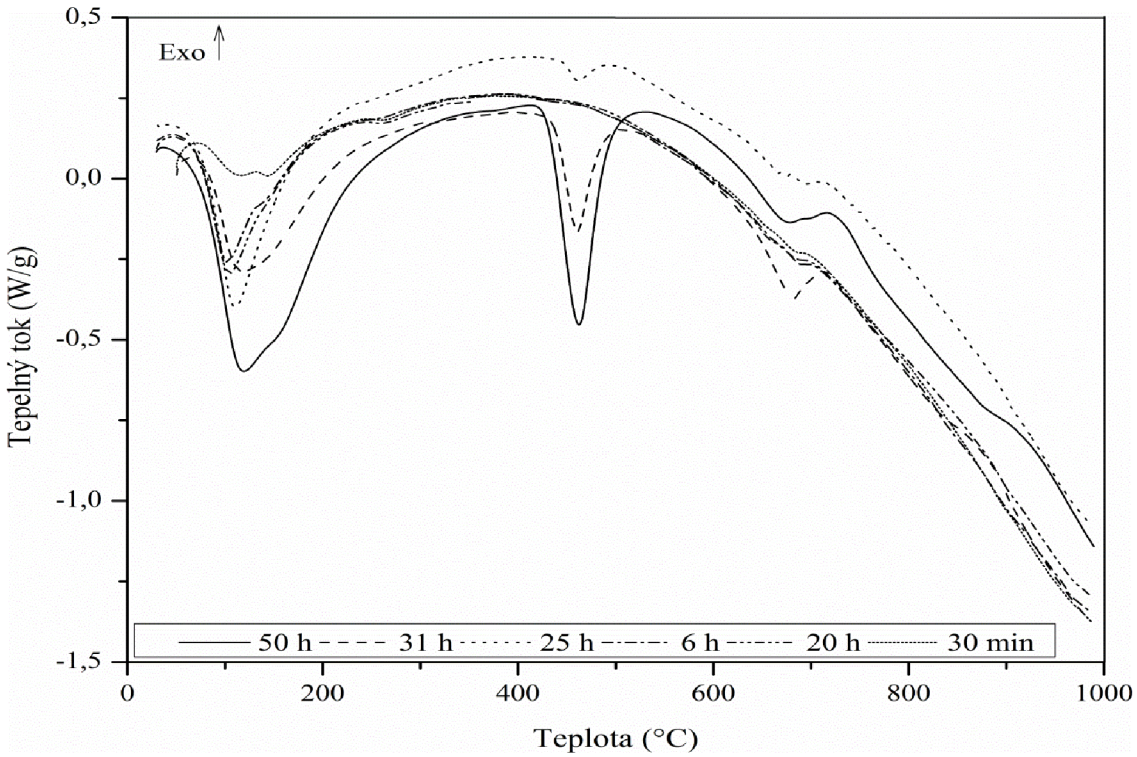
Zpočátku se křivky vyznačují pouze dvěma skupinami endotermů, a to při ~ 30–300 °Ca ~ 500–750 °C. Postupně s delší dobou hydratace (20 a 25 hodin) se objevují další endotermické efekty při ~ 420–500 °C a po 31 a 50 hodinách hydratace při ~ 800–920 °C.

První skupina endotermů do 300 °C je charakteristická pro odpařování navázané vody, dehydroxylaci CSH gelu a také dehydrataci ettringitu. U některých fází je obtížná identifikace, protože ke ztrátě vody z jejich struktury dochází ve stejných teplotních intervalech, jako je tomu třeba u ettringitu a monosulfátu.

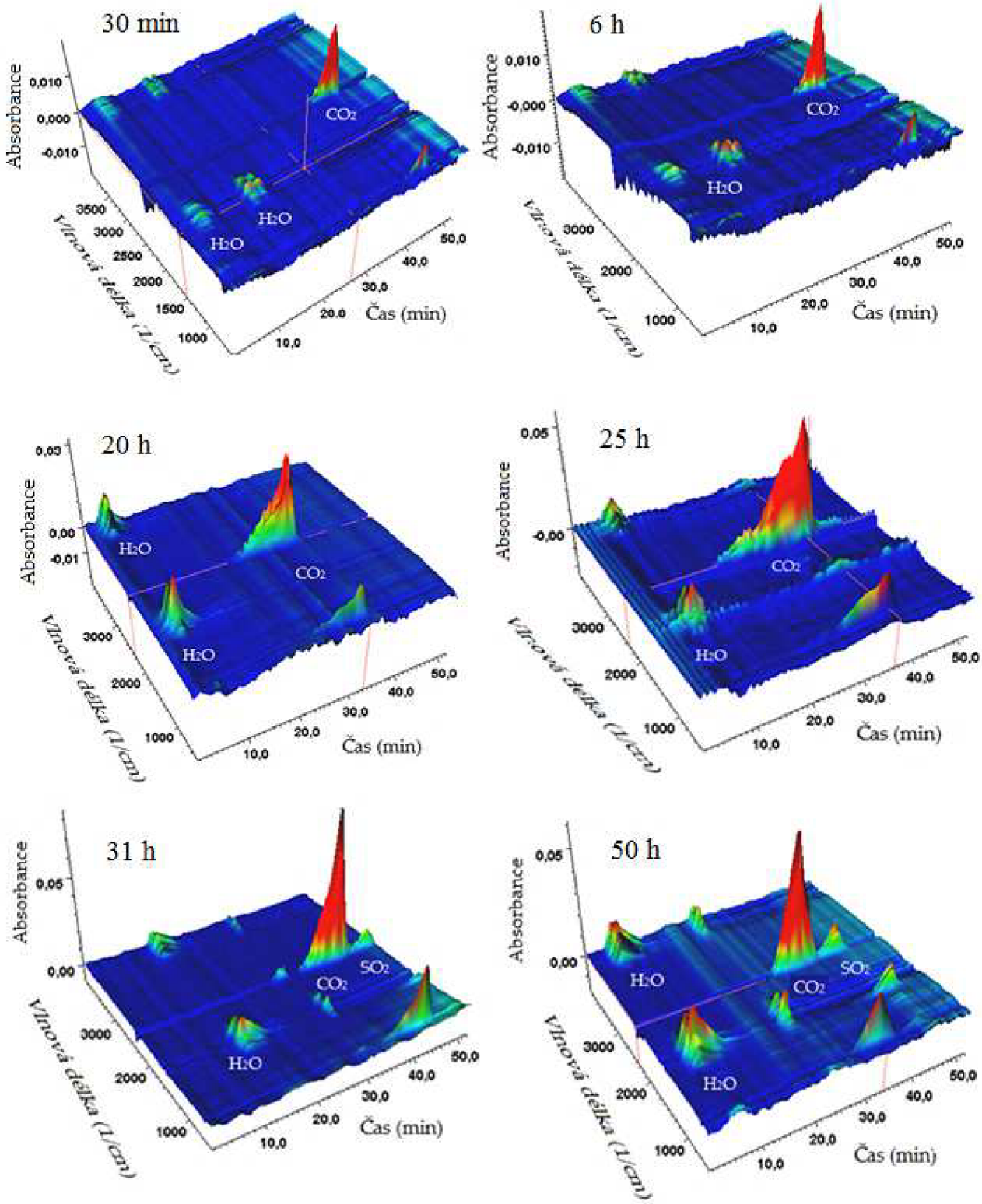
Další ztráta hmotnosti přibližně do 400 °C je pozorovaná u tepelného rozkladu hydratovaných silikátových a aluminátových fází. Že se jedná o vázanou vodu, dokazuje EGA-FTIR měření (*obr. 42*), kde do cca 40 minut u každého vzorku nedochází k uvolňování jiného plynného produktu. Poté následuje tepelný rozklad portlanditu. Intenzita příslušného endotermu postupně s dobou hydratace stoupá, co naznačuje, že jeho množství stoupá. Z *obr. 39* lze vyčíst, že ke vzniku portlanditu dochází až po 20 hodinách hydratace a jeho množství postupně s dobou hydratace stoupá.



Obr. 40 Srovnání TG a DTG křivek směsi PS s 2 hm. % SO_3 v různých časech hydratace



Obr. 41 Srovnání DTA křivek směsi PS s 2 hm. % SO_3 v různých časech hydratace



Obr. 42 EGA analýzy směsi PS s 2 hm. % SO_3 v různých časech hydratace

Při teplotě kolem 700 °C je patrný další pokles hmotnosti zapříčiněný rozkladem uhličitanových fází a kalcitu. EGA analýzou byla přibližně po 40. minutě zaznamenaná přítomnost jiného plynu, který byl pomocí IČ vyhodnocen jako CO_2, což potvrzuje tyto předpoklady. Po 50 hodinách dochází k poklesu množství $CaCO_3$. Toto zjištění může potvrzovat fakt, že dochází ke vzniku uhličitanem dopovaného monosulfátu, jak potvrzují i výsledky z XRD analýzy.

U křivek popisujících 31. a 50. hodinu hydratace dochází k hmotnostnímu úbytku při značně vysokých teplotách. Podle EGA-FTIR se jedná o SO_2, z čehož vyplývá, že se bude jednat o rozklad síranových fází (kalciumsulfoaluminátů). XRD ukázalo, že k vymizení sádrovce a 16vodého monosulfátu dochází po cca 14 a 27 hodinách a jedinou stabilní síranovou fází v systému zbývá ettringit. Proto se pravděpodobně bude jednat o rozklad reziduí ettringitu po jeho dehydrataci.

SEM analýza

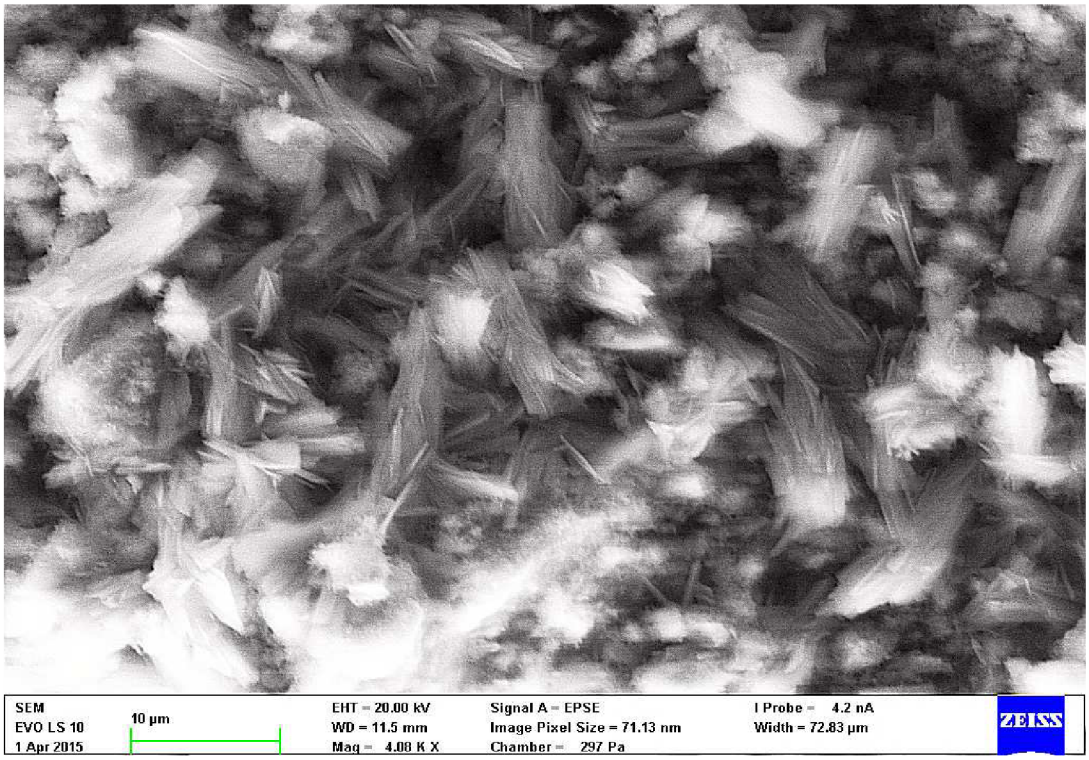
Struktura hydratačních produktů směsi portlandského slínku s 2 hm. % SO_3 byla pozorována SEM analýzou na lomové ploše vzorku uloženého ve vlhkém prostředí.

Po 5 hodinách hydratace byla prokázaná přítomnost sádrovce (*obr. 43*) a po 48 hodinách přítomnost ettringitu (*obr. 44*). Poměr Al : S ve struktuře ettringitu odpovídá hodnotě 2 : 3, což odpovídá i hodnotám získaným pomocí EDS analýzy (tab. 15). Poměr Ca/S ve struktuře sádrovce je 1 : 1. Hodnoty naměřené EDS jsou přibližné. Vyšší množství vápníku může být vysvětleno větším interakčním objemem, čímž se vápník detekuje z větší plochy než samotné krystaly sádrovce. Vzniklý monosulfát nebylo možné identifikovat v důsledku destrukce struktury elektronovým svazkem.

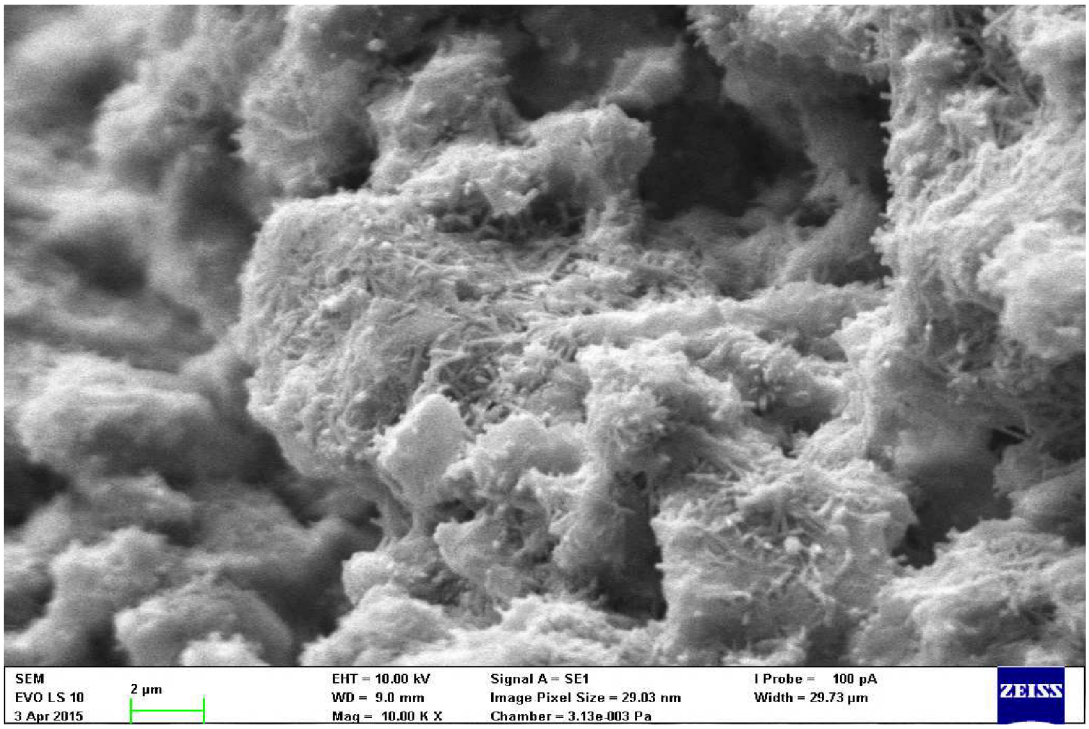
Cílem této metody bylo také pozorovat hydratační produkty se zabudovaným chromem. Detekční limit EDS analýzy pro chrom byl však tak malý, že tímto způsobem nebylo možné identifikovat danou fázi.

Tab. 15 EDS analýza hydratačního produktu po 5 (sádrovec) a 48 (ettringit) hodinách

		Ca	**Al**	**S**
sádrovec	hm. %	14,45	1,47	8,69
	at. %	7,49	1,13	5,62
ettringit	hm. %	22,31	2,33	3,69
	at. %	11,33	1,76	2,34



Obr. 43 SEM snímek sádrovce (směs PS s přídavkem 2 hm. % SO_3 po 5 hodinách hydratace)



Obr. 44 SEM snímek ettringitu (směs PS s přídavkem 2 hm. % SO_3 po 48 hodinách hydratace)

Analýza pórového roztoku

V průběhu hydratace cementové pasty dochází ke změně koncentrace jednotlivých iontů nacházejících se v pórovém roztoku. Výsledky acidometrické titrace, ICP a IC analýzy pórového roztoku získaného ze směsi PS s 2 hm. % SO_3 jsou uvedené v tab. 16. Pro lepší orientaci je uvedeno i grafické znázornění (*obr. 45* a *obr. 46*). Postup získávání pórového roztoku a kritérium pro výběr jednotlivých časů hydratace je popsán v kap. 2.5.6. V průběhu indukční periody směsi PS s 2 % SO_3 dochází v pórovém roztoku k malým změnám, což neznamená, že se v systému nic neděje, ale že systém dosahuje přibližné rovnováhy mezi rozpouštěním cementových fází a srážením produktů.

Na počátku hydratace bylo v roztoku naměřeno malé množství vápníku, které se s dobou hydratace výrazně zvyšovalo. Nasycený roztok hydroxidu vápenatého při 20 °C dle tabelovaných hodnot obsahuje 865 mg · dm^{-3} vápníku. Po indukční periodě by mělo docházet k precipitaci portlanditu, což bude znamenat pokles koncentrace vápenatých iontů v roztoku. Tento fakt je podložen naměřenými daty, kde koncentrace vápníku klesá na minimum.

Podle kalorimetrického měření PS s přídavkem 2 hm. % SO_3 (síran železnatý) dochází k ukončení indukční periody po cca 18 hodinách (*obr. 33*). V tomto momentu dochází k pozvolné precipitaci portlanditu (potvrzeno metodou XRD in situ). Vápenaté ionty jsou dále spotřebovávány také precipitací monosulfátu a ettringitu, čemuž odpovídá i snižující se koncentrace hlinitanových a síranových iontů po 20 hodinách. Po 25 hodinách dochází k nárůstu koncentrace síranových iontů, což může být vysvětleno rozkladem jedné ze síranových fází. Podle XRD v této době dochází k rozkladu monosulfátu. Zajímavostí je, že s postupným uvolňováním síranů do roztoku dochází také k vylučování chromu. Pokud se tedy jedná o rozklad struktury monosulfátu, je velmi pravděpodobné, že chrom se nachází zabudován právě v této struktuře. Ve vzorku po 31 hodinách hydratace dochází k nárůstu koncentrace hlinitanových iontů, což naznačuje opětovné rozpouštění trikalciumaluminátu. Ten může reagovat spolu s ettringitem za vzniku monosulfátové fáze, popř. v přítomnosti uhličitanových iontů za vzniku karbonátových fází.

V roztoku musí být udržována elektrická neutralita. Pokles síranových iontů proto musí být kompenzován. Nedochází však k prudkému poklesu na straně kationtů, ale elektrická neutralita je zajištěna současným nárůstem (výměnou za síranové ionty) hydroxidových iontů. To způsobuje nárůst hodnoty pH po indukční periodě. Současně se změnou pH dochází k poklesu vápenatých iontů na minimum. Koncentrace sodných a draselných iontů se s dobou hydratace zvyšuje, což má za následek vznik vysoce koncentrovaného pórového roztoku. Ke zvýšení pH v portlandském cementu docházet nemusí. Bylo prokázáno, že v přítomnosti přebytku sádrovce, dochází k vyčerpání trikalciumaluminátu ještě před spotřebováním síranových iontů z roztoku. Tím se do roztoku nebudou vylučovat OH^- ionty kvůli zachování elektrické neutrality a nedojde ke zvyšování pH. [76,79] pH pórového roztoku bylo měřeno pH metrem a pro srovnání bylo dopočteno i pH z naměřené koncentrace OH^- iontů (tab. 17).

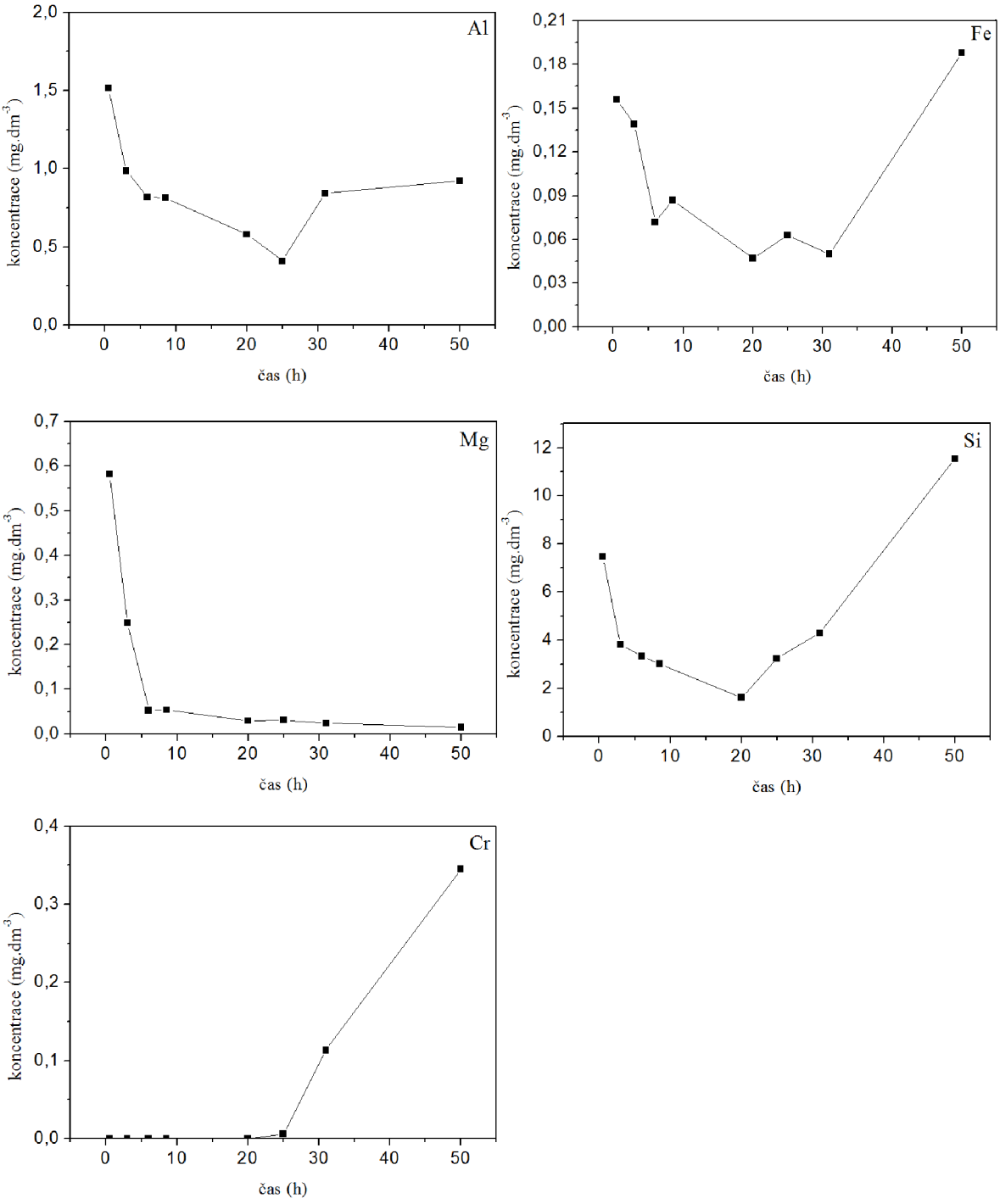
Tab. 16 Koncentrace prvků a iontů v pórovém roztoku směsi PS s přídavkem 2 hm. % SO_3

čas (hod)	**koncentrace** (mg · dm^{-3})									
	Ca[(1)]	**K**[(1)]	**Na**[(1)]	**Al**[(1)]	**Cr**[(1)]	**Fe**[(1)]	**Mg**[(1)]	**Si**[(1)]	**SO_4^{2-}**[(2)]	**OH^-**[(3)]
0,5	250,1	7 211,4	473,7	1,51	-	0,16	0,58	7,49	8 538,7	1 738,4
3,0	754,7	8 547,7	601,4	0,98	-	0,14	0,25	3,83	8 468,1	2 041,7
6,0	615,4	8 338,9	566,4	0,82	-	0,07	0,05	3,34	7 976,6	1 902,3
8,5	610,2	7 286,8	506,5	0,82	-	0,09	0,05	3,02	7 928,8	2 184,5
20,0	695,5	10 434,9	864,3	0,58	-	0,05	0,03	1,62	-	2 782,9
25,0	207,3	10 015,5	897,9	0,41	0,006	0,06	0,03	3,24	808,0	5 213,9
31,0	217,4	12 051,2	1245,6	0,84	0,113	0,05	0,02	4,30	586,5	6 269,6
50,0	70,8	13 150,5	2594,7	0,92	0,345	0,19	0,02	11,55	495,7	6 825,7

[1] ICP-OES [2] IC [3] acidometrická titrace

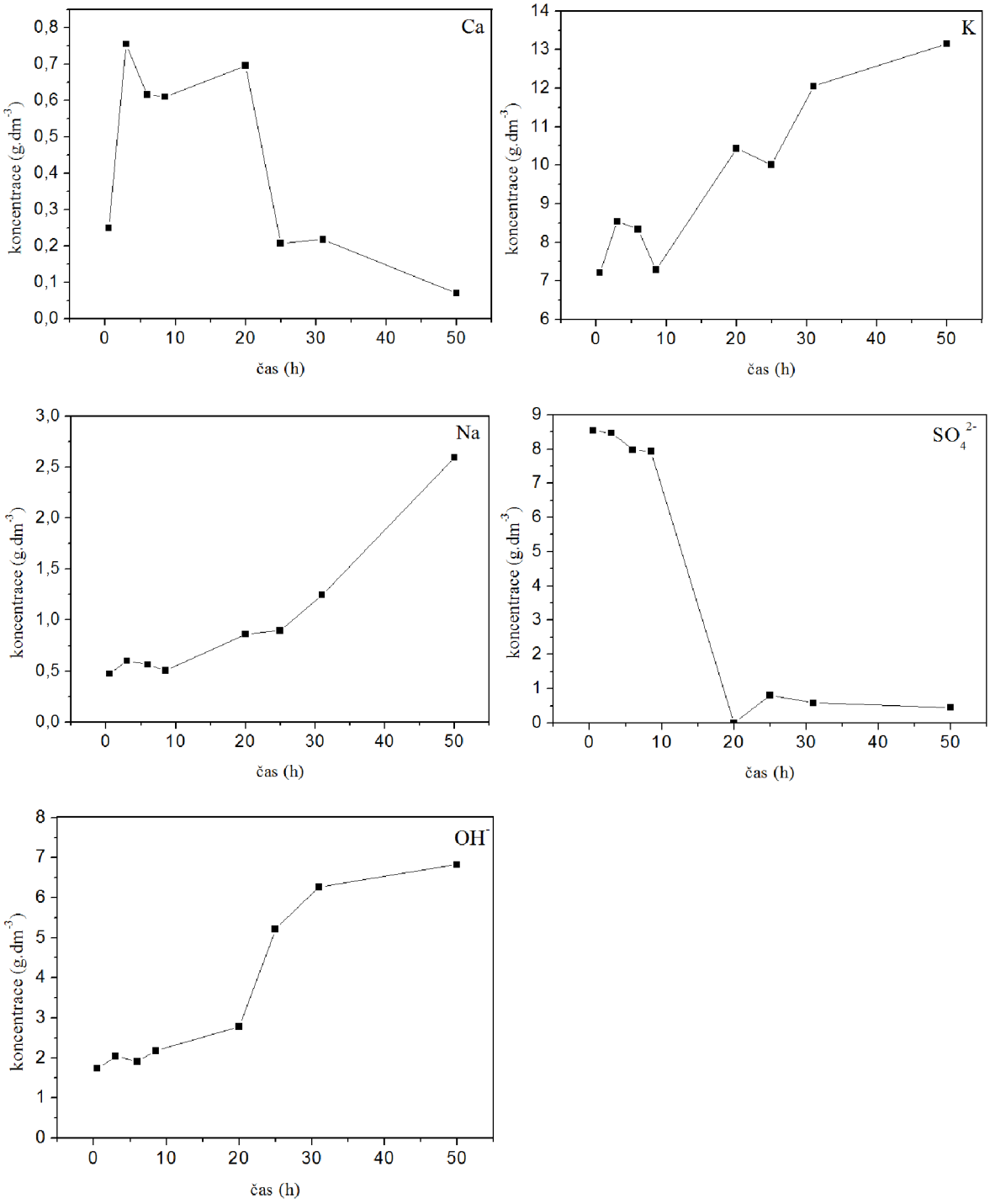
Tab. 17 pH pórového roztoku směsi PS s přídavkem 2 hm. % SO_3 v závislosti na době hydratace vzorku.

čas (hod)	**pH** (naměřeno)	**pH** (vypočteno)
0,5	12,813	13,009
3	12,838	13,080
6	12,824	13,049
8,5	12,875	13,109
20	13,002	13,214
25	13,295	13,487
31	13,338	13,567
50	13,395	13,604



Obr. 45 Koncentrace minoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS s 2 hm. % SO_3

(spojnice trendu slouží pouze pro lepší orientaci)



Obr. 46 Koncentrace majoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS s 2 hm. % SO_3

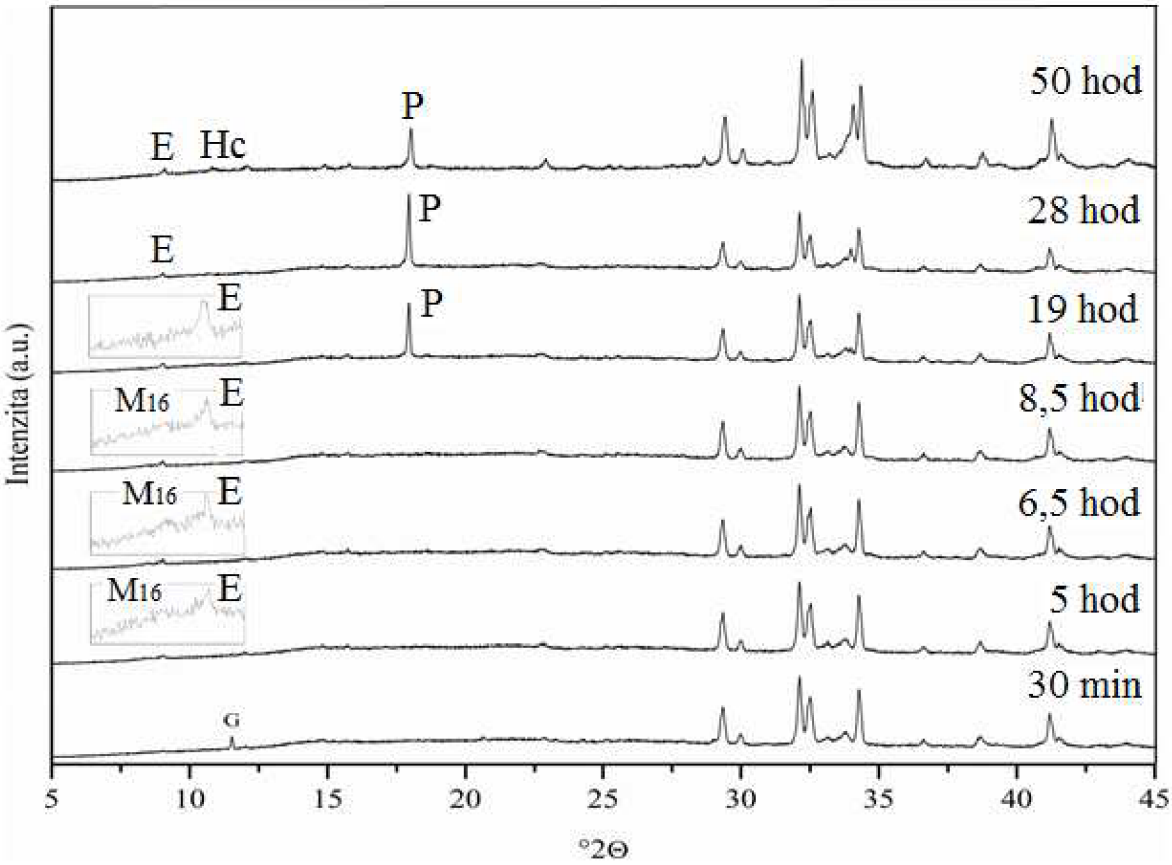
(spojnice trendu slouží pouze pro lepší orientaci)

3.2.4.2 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 1 hm. % SO_3 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

Pro ověření zda u jiných vyšších přídavků síranu železnatého také dochází ke stejným hydratačním procesům, byly vybraným analýzám podrobeny i směsi s 1 a 3 hm. % síranů. Metody XRD in situ a analýza pórového roztoku poskytují důležité informace o mechanizmu hydratace, proto byly vybrané jako hlavní metody pro prostudování těchto dějů. Podmínky pro měření a přípravu vzorků byly stejné jako v předchozí kapitole.

XRD analýza

Směs s přídavkem 1 % SO_3, stejně jako u přídavku 2 hm. %, vykazuje ihned po zamíchaní známky falešného tuhnutí. Toto tuhnutí je projevem vzniku sádrovce, jak již bylo prokázáno v předchozí kapitole a jak je patrné také z difraktogramu naměřeného pro tuto směs (*obr. 47*). Dále dochází ke vzniku 16vodého monosulfátu a ettringitu. Přibližně po 3 hodinách dochází k vymizení sádrovce ze systému a po cca 10 hodinách k rozkladu monosuflátu. S rozkládajícím se monosulfátem dochází ke krystalizaci portlanditu. Po 50 hodinách hydratace je zaznamenána přítomnost karbonátové fáze, jako tomu bylo i u 2% síranového přídavku.



Obr. 47 XRD difraktogram směsi PS s přídavkem 1 hm.% SO_3
(E-ettringit, P-portlandit, M16-monosulfát, G-sádrovec, Hc-karbonátová fáze)

Analýza pórového roztoku

Lisováním hydratující směsi portlandského slínku s 1% síranovým přídavkem byl získán pórový roztok. V případě této směsi byla pozorována odlišnost na kalorimetrické křivce a to přítomností malého píku před samotnou hydratací silikátu (*obr. 31*, cca 10 hodin). Časy pro odběr pórového roztoku popisují jak zmiňovaný, tak i silikátový a síranový pík. Koncentrace jednotlivých prvků je uvedena v tab. 18 a grafické znázornění zobrazují *obr. 48* a *obr. 49*.

Zajímavostí v porovnání s přídavkem 2 a 3 % SO_3 je fakt, že koncentrace vápníku po 30 minutách byla 748,5 mg · dm^{-3}, což se přibližuje hodnotě nasycení. V oblasti objevení malého píku po cca 10 hodinách hydratace (viz kalorimetrické křivky na *obr. 32*) dochází k prudkému poklesu koncentrace vápenatých iontů, která se směrem k maximu stále snižuje. Dále pak dochází k nárůstu, přičemž koncentrace stoupá až do oblasti silikátového píku. Podle měnící se koncentrace lze usuzovat, že v čase odpovídajícím prvnímu píku dochází ke krystalizaci portlanditu, který nebylo možné zachytit metodou XRD v důsledku malého množství vzniklého produktu. Popsání tohoto děje je obtížné, protože jej není možné podložit žádnými informacemi dostupnými z literatury.

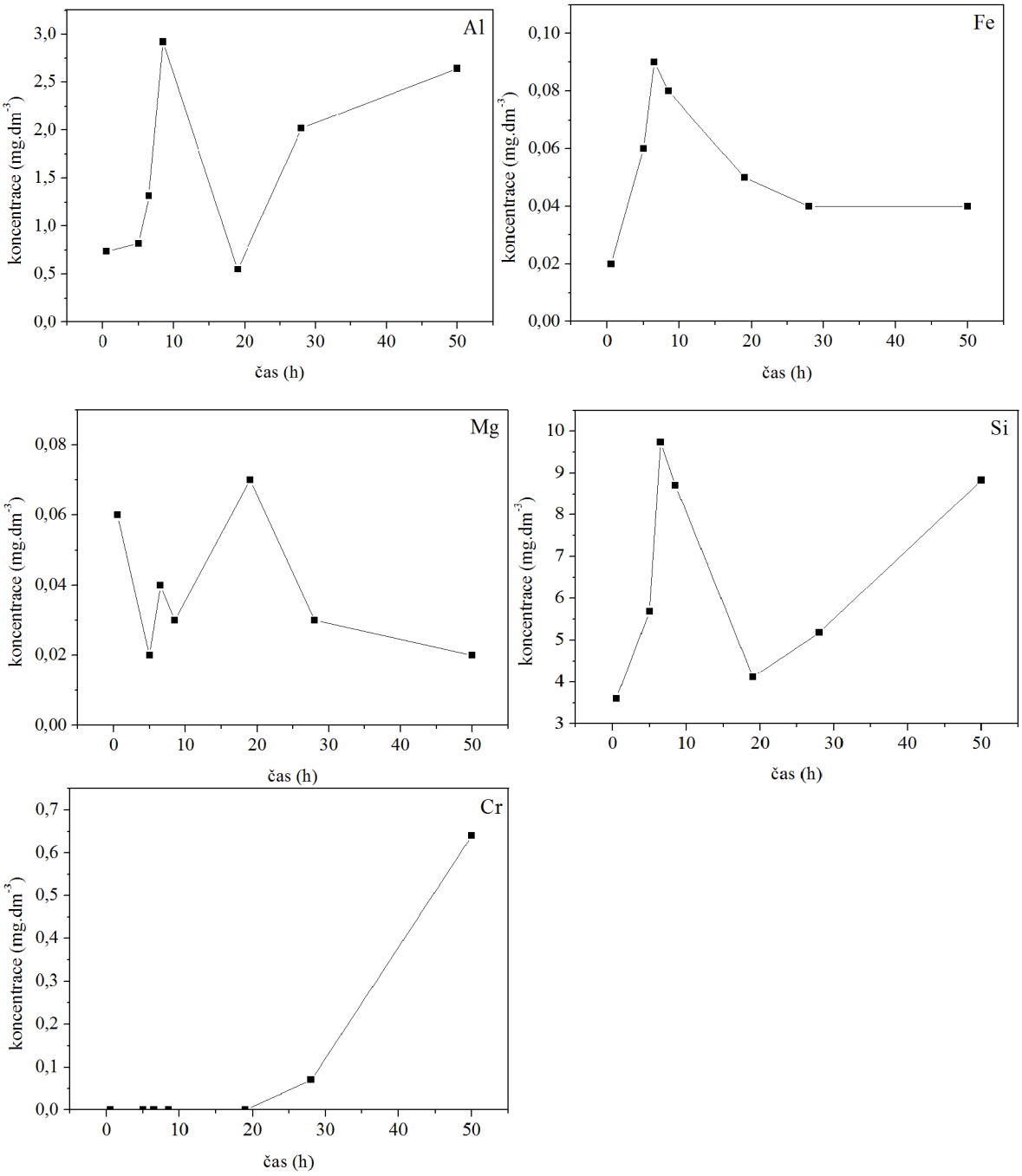
Koncentrace draslíku, sodíku a hydroxidových iontů se stejně jako u ostatních vzorků zvyšuje. Koncentrace hlinitých iontů se však odklání od normálu, ve kterém by se měla jeho koncentrace snižovat až do vykrystalizování portlanditu. Jak již bylo zmíněno v části 1.1.2, zvyšující se koncentrace vápníku v roztoku způsobuje snižování rozpustnosti hlinité fáze. V případě přídavku 1 % však dochází nejdříve k nárůstu, pak k poklesu a následně po vykrystalizování portlanditu opět k nárůstu. Naměřená data však navzájem odpovídají koncentraci vápníku, kde byla potvrzena závislost rozpustnosti jednotlivých fází.

Hodnoty pH (tab. 19) vykazují narůstající trend stejně jako v předchozím experimentu. Stejné chování je pozorované také v případě uvolnění chromu do roztoku, ke kterému dochází až po 28 hodinách hydratace (po dosažení maxima silikátového píku), a to společně se síranovými ionty.

Tab. 18 Koncentrace prvků a iontů v pórovém roztoku směsi PS s přídavkem 1 hm. % SO_3

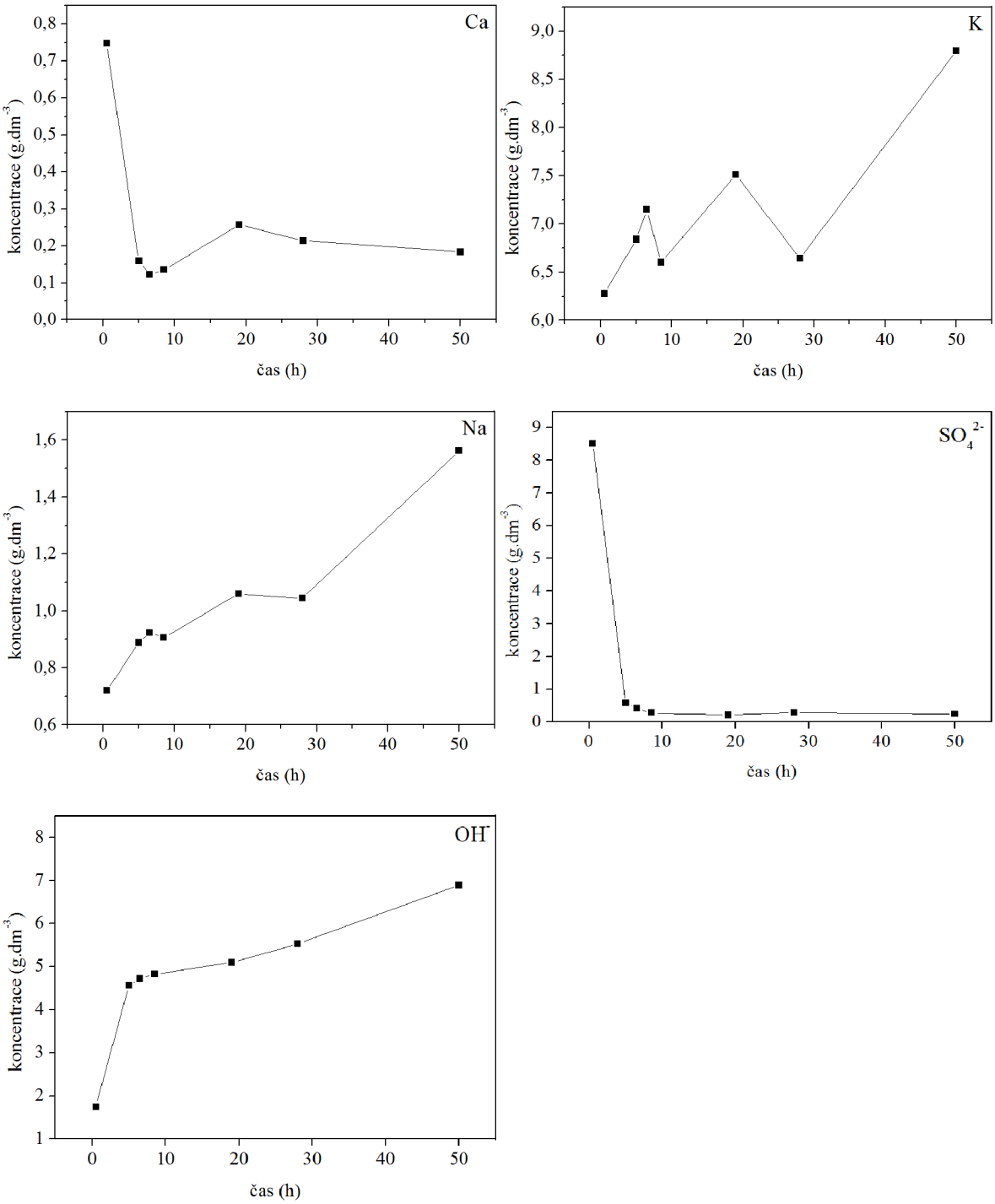
čas (hod)	**koncentrace** (mg · dm^{-3})									
	$Ca^{(1)}$	**$K^{(1)}$**	**$Na^{(1)}$**	**$Al^{(1)}$**	**$Cr^{(1)}$**	**$Fe^{(1)}$**	**$Mg^{(1)}$**	**$Si^{(1)}$**	**$SO_4^{2-\,(2)}$**	**$OH^{-\,(3)}$**
0,5	748,5	6 276,3	720,0	0,74	-	0,02	0,06	3,60	8 518,1	1 747,9
5,0	158,9	6 839,6	889,8	0,82	-	0,06	0,02	5,68	575,4	4 563,9
6,5	121,5	7 149,5	924,5	1,32	-	0,09	0,04	9,73	417,3	4 721,7
8,5	134,9	6 602,6	908,6	2,92	-	0,08	0,03	8,70	277,3	4 830,9
19,0	256,7	7 510,7	1 061,1	0,55	-	0,05	0,07	4,12	213,5	5 098,0
28,0	213,8	6 643,8	1 044,9	2,02	0,07	0,04	0,03	5,18	283,9	5 534,9
50	182,9	8 799,1	1 563,3	2,64	0,64	0,04	0,02	8,83	249,8	6 894,4

[1] ICP-OES [2] IC [3] acidometrická titrace



Obr. 48 Koncentrace minoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS s 1 hm. % SO_3

(spojnice trendu slouží pouze pro lepší orientaci)



Obr. 49 Koncentrace majoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS + 1 hm. % SO_3 (spojnice trendu slouží pouze pro lepší orientaci)

Tab. 19 pH pórového roztoku směsi PS s přídavkem 1 hm. % SO_3

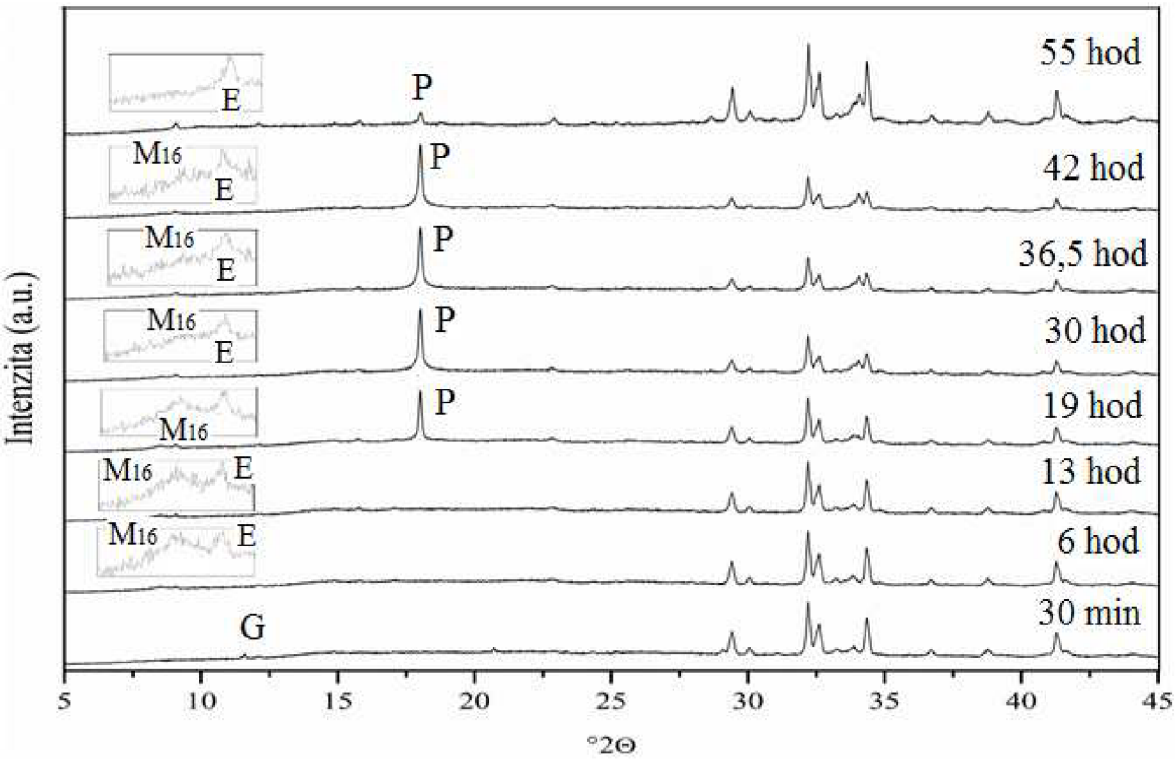
čas (hod)	**pH naměřeno**	**pH vypočteno**
0,5	12,818	13,012
5,0	13,233	13,529
6,5	13,263	13,444
8,5	13,283	13,454
19,0	13,320	13,477
28,0	13,347	13,513
50,0	13,435	13,608

3.2.4.3 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 3 hm. % SO_3 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

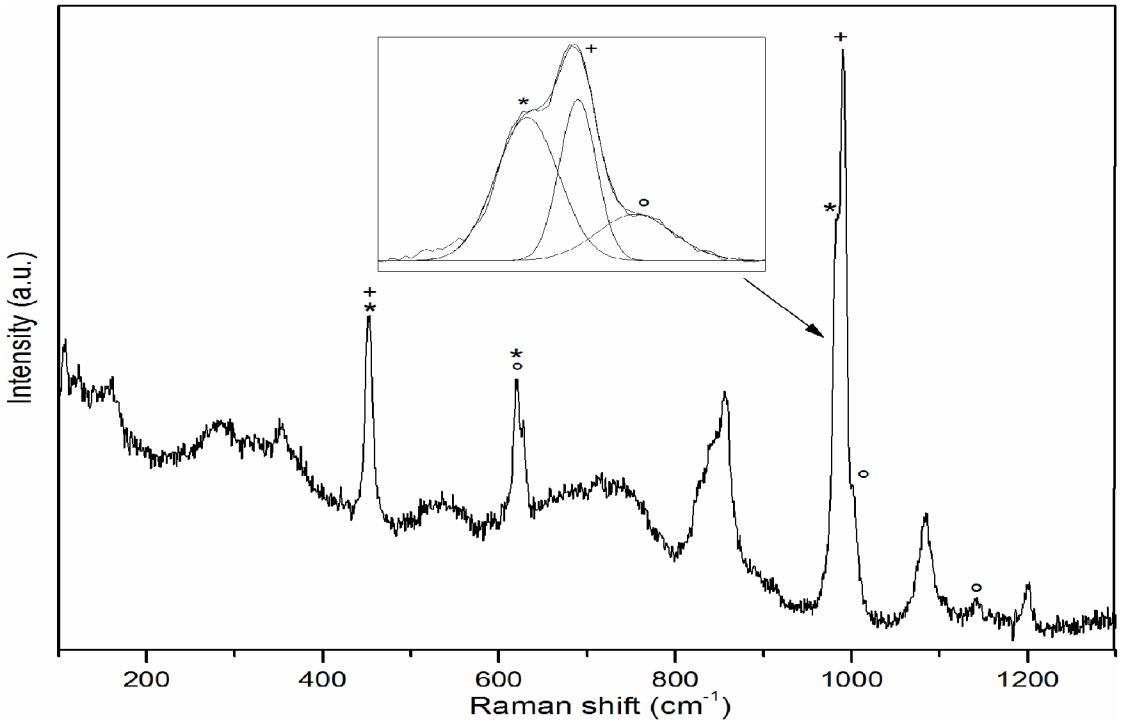
XRD analýza a Ramanská mikroskopie

Fázové složení směsi portlandského slínku se 3 hm. % síranů bylo opět sledováno metodou XRD in situ. Jak je patrné z *obr. 50*, dochází zde ke vzniku stejných fází jako u směsi s 2 hm. %. Rozdíl týkající se tohoto přídavku je patrný pouze v časech, kdy dochází k vymizení monosulfátu ze systému (u jednoprocentního přídavku po cca 10 hodinách, u dvouprocentního po cca 26 hodinách, u tříprocentního po cca 42 hodinách). Tento výsledek je logický, protože v této směsi je vstupní množství síranů nejvyšší, a tudíž vznikne největší množství monosulfátu, které se bude delší dobu rozkládat. Jednotlivé časy rozpadu monosulfátu v systému vykazují lineární závislost. Na rozdíl od 1 a 2% přídavku nebyla v tomto případě zaznamenána přítomnost karbonátové fáze. Předpokládá se však, že bude postupně docházet k rozkladu ettringitu a postupné karbonataci vzniklých fází, jako tomu bylo u předchozích vzorků, pouze v pozdějším čase.

Vzhledem k poměrně vysokému zastoupení síranových iontů byla v tomto případě volena metoda Ramanské mikroskopie pro ověření a potvrzení přítomnosti síranových fází (*obr. 51*). Měření probíhalo na cementové pastě po 120 minutách od zamíchání. Na základě výsledků je pravděpodobné, že v systému se současně může nacházet jak vzniklý sádrovec, který se postupně rozpouští, tak monosulfát i ettringit. To potvrzuje myšlenku postupné tvorby monosulfátu a ettringitu ze sádrovce.



Obr. 50 XRD difraktogram směsi PS s přídavkem 3 hm. % SO_3
(E-ettringit, P-portlandit, M16-monosulfát, G-sádrovec)



Obr. 51 Ramanské spektrum směsi PS s 3% SO_3 120 min po zamíchání
*(° sádrovec, + ettringit, * monosulfát[16])*

Analýza pórového roztoku

Naměřené koncentrace jednotlivých iontů a prvků nacházejících se v pórovém roztoku směsi portlandského slínku s přídavkem 3 hm. % SO_3 jsou uvedené v tab. 20. Grafické znázornění je zobrazeno na *obr. 52* a *obr. 53*. Po smíchání slínkové směsi s vodou dochází ke zvyšování koncentrace vápenatých iontů stejně jako je tomu u vzorků s 2 hm. %. Koncentrace stoupá až do dosažení nasyceného roztoku (konec indukční periody) a pak dochází ke krystalizaci portlanditu což se projeví poklesem koncentrace vápníku v roztoku (tab. 20).

Tab. 20 Koncentrace prvků a iontů v pórovém roztoku směsi PS s přídavkem 3 hm. % SO_3

čas (hod)	**koncentrace** (mg · dm^{-3})									
	$Ca^{(1)}$	**$K^{(1)}$**	**$Na^{(1)}$**	**$Al^{(1)}$**	**$Cr^{(1)}$**	**$Fe^{(1)}$**	**$Mg^{(1)}$**	**$Si^{(1)}$**	**$SO_4^{2-\,(2)}$**	**$OH^{-\,(3)}$**
0,5	312,1	4934,8	400,4	0,60	-	0,32	0,02	1,43	6664,8	1305,9
6,0	472,2	5651,6	537,7	0,64	-	0,15	0,02	1,41	7372,4	1446,1
13,0	577,1	6250,3,	650,3	0,59	-	0,08	0,01	1,15	7158,4	1940,4
19,0	593,1	6072,3	653,5	0,67	-	0,06	0,01	0,84	6769,1	2014,2
30,0	598,4	7138,9	841,9	0,63	-	0,05	0,01	0,89	6581,7	2206,0
36,5	120,7	6718,7	894,8	0,21	-	0,06	0,01	1,32	1569,9	4375,2
42,0	66,4	8966,9	1416,0	0,24	0,001	0,07	0,01	4,51	711,5	6013,1
55,0	61,4	9557,1	1628,2	0,69	0,200	0,07	0,01	8,51	804,1	6927,9

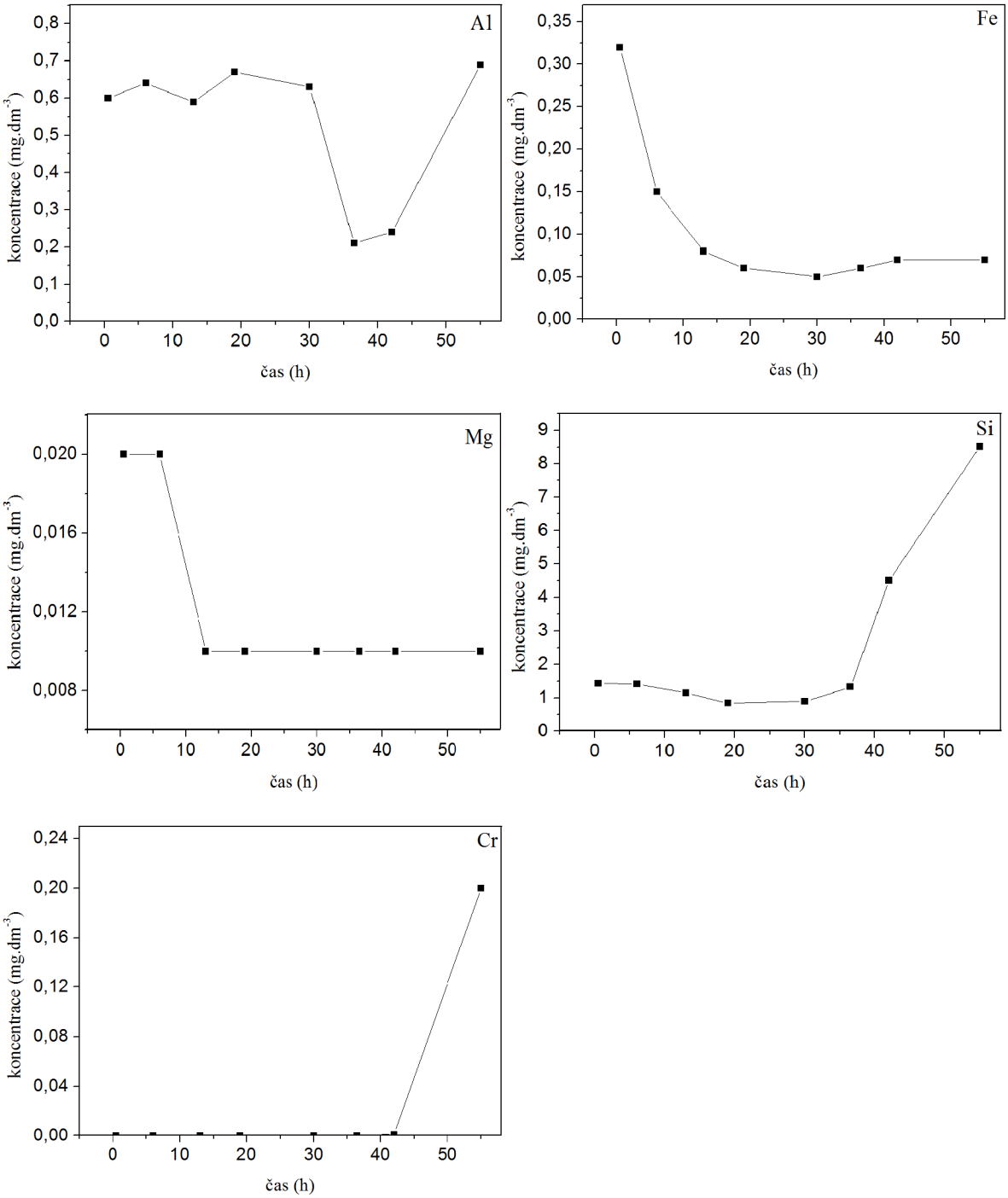
[1] ICP-OES [2] IC [3] acidometrická titrace

Tab. 21 pH pórového roztoku směsi PS s přídavkem 3 hm. % SO_3

čas (hod)	**pH** (naměřeno)	**pH** (vypočteno)
0,5	12,607	12,885
6,0	12,701	12,930
13,0	12,734	13,057
19,0	12,771	13,074
30,0	12,803	13,113
36,5	13,078	13,410
42,0	13,199	13,549
55,0	13,245	13,610

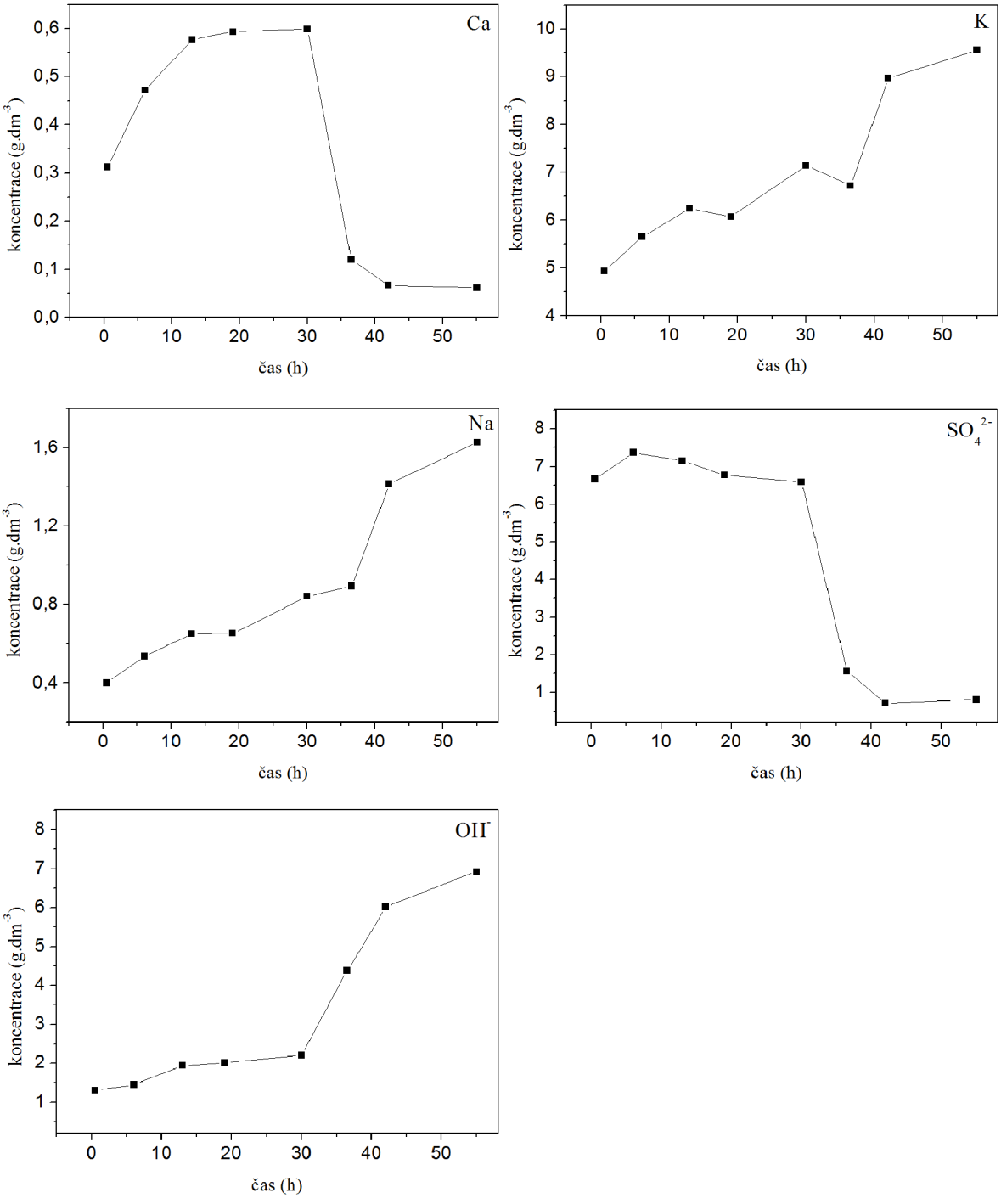
U koncentrací dalších prvků si můžeme povšimnout stejného trendu jako u ostatních vzorků. Koncentrace síranů postupně klesá k minimu, přičemž po 31 hodinách se opět začala zvyšovat.

Stejně jako v předchozích případech došlo souběžně s uvolněním síranových iontů také k vyloučení malého množství chromu do roztoku a hodnota pH se neustále zvyšovala (tab. 21).



Obr. 52 Koncentrace minoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS s 3 hm. % SO_3

(spojnice trendu slouží pouze pro lepší orientaci)



Obr. 53 Koncentrace majoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS s 3 hm. % SO_3

(spojnice trendu slouží pouze pro lepší orientaci)

3.2.4.4 Shrnutí

Cílem této kapitoly bylo objasnit průběh hydratace v případě přídavku síranových iontů vyšších než 0,75 %. Různými metodami bylo potvrzeno, že prvním hydratačním produktem vznikajícím v tomto systému je sádrovec. Postupně dochází ke vzniku monosulfátu a ettringitu. Ettringit je v této směsi na rozdíl od klasického portlandského cementu méně stabilní. Postupem času dochází k jeho rozkladu za vzniku karbonátové fáze. Důvodem pro nízkou stabilitu může být vyšší pH.

Ze získaných výsledků charakterizace pórového roztoku ze tří sérií se potvrdil trend draslíku u všech vzorků, kdy dochází k poklesu jeho koncentrace v čase ukončení indukční periody a také v maximu silikátového píku. Trend je pozorovatelný i u koncentrace chromu, kde k uvolnění chromu dochází až po dosažení maxima silikátového píku. Vzhledem k velmi malé koncentraci uvolněného chromu, nebylo možné dostupnými metodami analyzovat jeho mocenství. K uvolnění chromu dochází za současného uvolňování síranových iontů do roztoku, což naznačuje, že chrom se zabudovává v hydratačním produktu, který obsahuje SO_4^{2-} skupinu. Výsledky charakterizace pórového roztoku a XRD poukazují na zabudování chromu do struktury monosulfátu. Veškerými dostupnými metodami se však nepodařilo potvrdit toto tvrzení, proto se přistoupilo k základnímu výzkumu v čistém systému (viz následující kapitola).

Koncentrace železa se s postupným časem hydratace nijak zvlášť nezvyšovala, z čeho vyplývá, že ionty železa (po oxidaci již železité) se nacházejí v nerozpustné formě. V tak složitém systému jako je cement, bylo velmi obtížné najít hydratační produkt obsahující železo, stejně jako v případě chromu především díky nízké koncentraci prvku v systému. Důkaz o zabudování železa je podložen v následující kapitole.

3.3 STUDIUM MECHANIZMU ZABUDOVÁNÍ CHROMU DO HYDRATAČNÍCH PRODUKTŮ TRIKALCIUMALUMINÁTOVÉ FÁZE

V předchozí kapitole bylo prokázáno, že k uvolnění chromu do pórového roztoku dochází až po určité době hydratace. Z toho vyplývá, že chrom musí být ihned na začátku hydratace zabudován do hydratačního produktu. Pro objasnění tohoto děje byl proveden základní výzkum s čistými složkami. Trikalciumaluminát je složkou portlandského slínku, která jako první reaguje s vodou, případně s přítomnými síranovými ionty za vzniku kalciumaluminátových, resp. kalciumaluminátsulfátových hydrátů. Z tohoto důvodu je pravděpodobné, že přítomný chrom se bude zabudovávat právě do hydratačních produktů C_3A fáze.

3.3.1 Hydratace trikalciumaluminátu v přítomnosti šestimocného chromu

Hydratační procesy trikalciumaluminátu jsou popsané v kapitole 1.1.2 a přehled analogů hydratačních produktů v 1.1.4 a 1.1.5. Cílem této části bylo zjistit, zda dochází k zabudování šestimocného chromu do struktury některého z produktů hydratace.

Suspenze složená z trikalciumaluminátu, šestimocného chromu ($K_2Cr_2O_7$) a destilované vody byla připravena podle postupu uvedeného v kapitole 2.5.8. Pro srovnání byl připraven i vzorek bez obsahu chromu, který vznikl stejným způsobem a za stejných podmínek.

Analýza odfiltrovaného roztoku ze suspenze

Metodou ICP byla stanovena koncentrace prvků přítomných v roztoku. Vstupní hodnota chromu v roztoku byla 50 $mg \cdot cm^{-3}$. Hodnoty chromu naměřené po určitém čase (tab. 22) poukazují na jeho okamžité zabudovávání do hydratačních produktů. Hodnoty měřených prvků nejsou příliš konstantní ani nejeví žádný trend. Důvodem může být ustalující se rovnováha mezi vznikajícími produkty a roztokem. Zabudování chromu do pevného produktu bylo patrné již po zfiltrování suspenze. Filtrační koláč bez Cr byl jasně bílý, zatímco vzorek obsahující chrom měl citronově žlutou barvu (*obr. 54*).

Tab. 22 Koncentrace prvků v roztoku při hydrataci C_3A v přítomnosti Cr^{VI}

čas (min)	**c Ca** ($mg \cdot dm^{-3}$)	**c Al** ($mg \cdot dm^{-3}$)	**c Cr** ($mg \cdot dm^{-3}$)
2	6555,4	235,7	0,002
5	419,9	665,3	0,004
10	446,5	694,8	0,007
20	409,6	597,9	0,005
40	454,8	647,1	0,011

Obr. 54 Vzorek z filtračního koláče hydratačních produktů s obsahem chromu (vpravo) a bez chromu (vlevo)

Ramanská mikroskopie

Ramanskou mikroskopii byly změřeny dva vzorky hydratačních produktů vzniklých za přítomností a bez přítomnosti Cr^{6+} v roztoku.

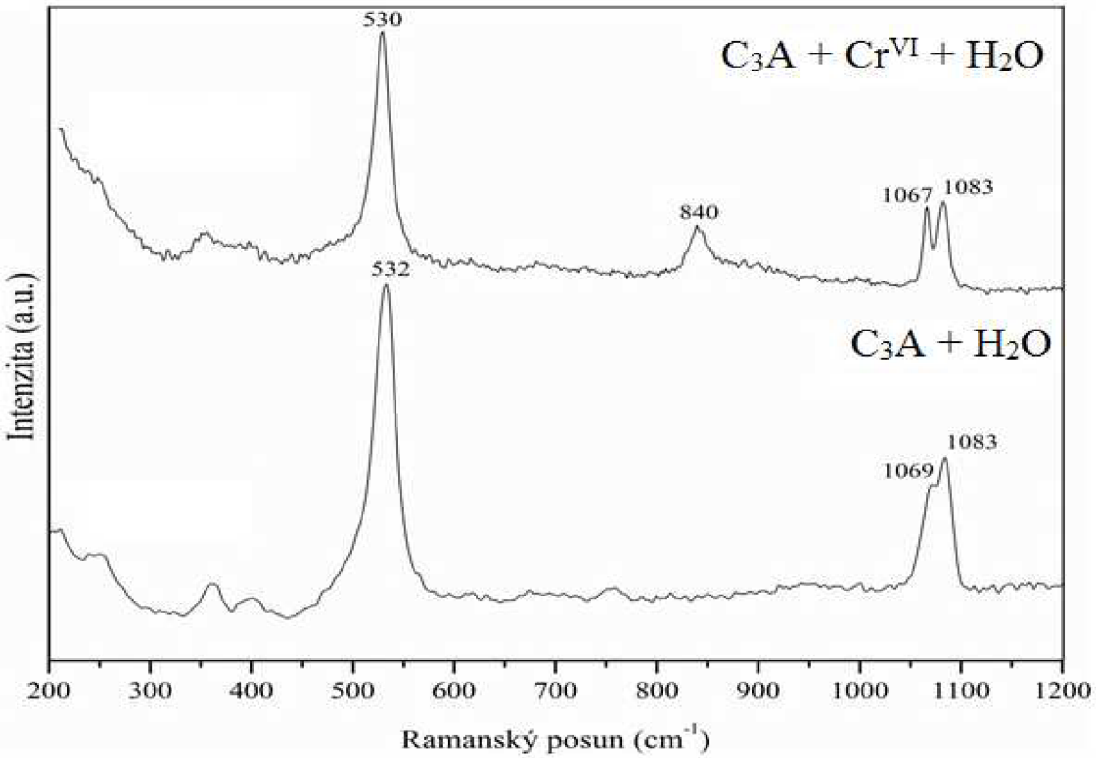
Naměřené spektrum bez přídavku chromu bylo vyhodnoceno jako směs hemikarbonátu (532 a 1083 cm^{-1}) a monokarbonátu (1069 cm^{-1}). Posuny těchto vibrací po přídavku roztoku chromu mohou být zanedbatelné.

Spektrum hydratačních produktů vzniklých v přítomnosti chromu je odlišné přítomností nového vibračního pásu při 840 cm^{-1}, který naznačuje navázání určité skupiny do struktury hemi- a monokarbonátu. Hodnota vibrace 840 cm^{-1} odpovídá hodnotě naměřené pro CrO_4^{2-} anion v roztoku. [80] Z tohoto měření tedy vyplývá, že chromanový anion pravděpodobně substituoval uhličitanovou skupinu AFm fáze (*obr. 55*).

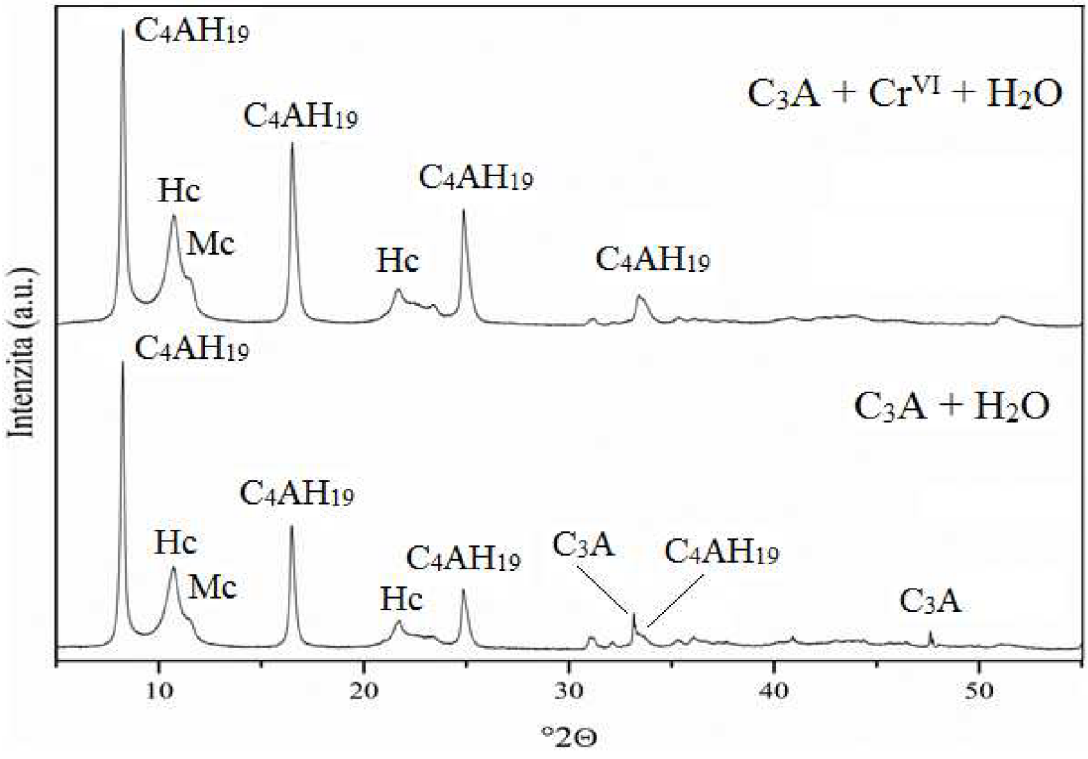
Podle Matschei et al. [81] struktura hemikarbonátu obsahuje 3,9 hm. % CO_2, což je poměrně nízké číslo. Podmínky experimentu byly co nejvíce podobné reálnému prostředí, proto byla použita demineralizovaná voda, ve které CO_2 nebyl nijak odstraňován. Z tohoto důvodu je možný i vznik karbonátové fáze kromě klasických CAH fází.

XRD analýza

XRD analýzou byl potvrzen vznik obou karbonátových fází. Kromě nich byl naměřen také nezhydratovaný C_3A a další hydratační produkt C_4AH_{19} (*obr. 56*). Vzhledem k malému množství chromu, nebylo možné pomocí této metody identifikovat fázi, do které se chrom zabudoval. Oba difraktogramy jsou téměř totožné. Jediným rozdílem je větší množství nezreagovaného trikacliumaluminátu v systému bez obsahu chromu.



Obr. 55 Ramanské spektra hydratačních produktů C_3A

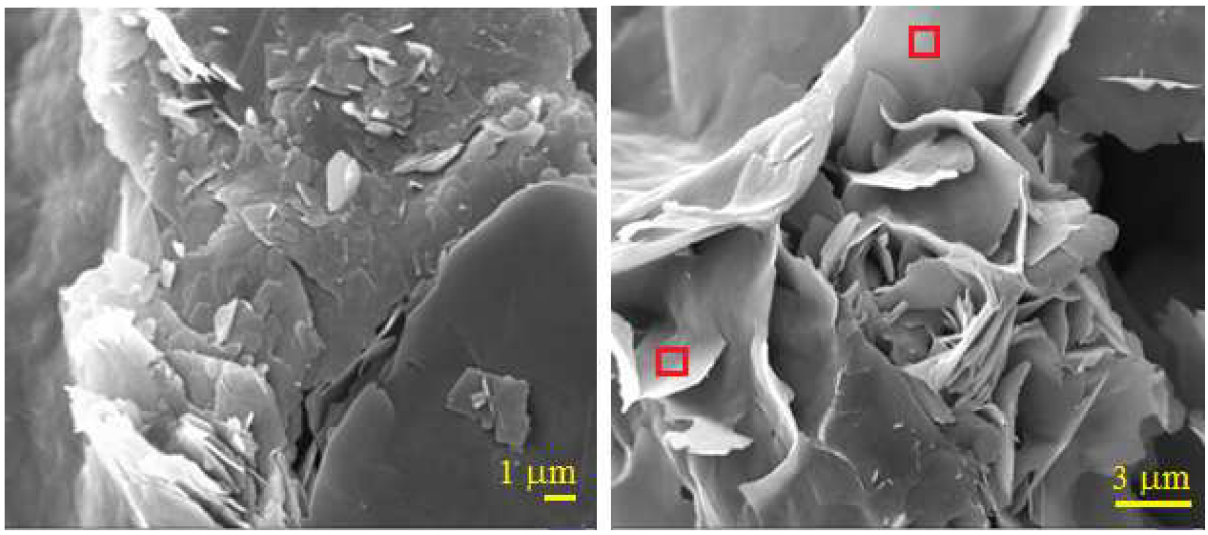


Obr. 56 Rentgenový difraktogram hydratačních produktů C_3A
(Hc – hemikarbonát, Mc – monokarbonát)

SEM analýza

Skenovací elektronovou mikroskopií byla pozorovaná struktura vzniklých hydrátů (*obr. 57*) u vzorků C_3A s obsahem šestimocného chromu, u kterého byla zastavena hydratace pomocí acetonu.

Pomocí EDS byla provedena prvková analýza lístkových útvarů, které jsou typické pro strukturu AFm fází. Poměr Ca/Al byl přibližně 2 : 1, což odpovídá poměru ve struktuře hemicarbonátu/monokarbonátu. V těchto místech byla naměřena i přítomnost chromu (0,3 hm. %).



Obr. 57 SEM analýza hydratačních produktů C_3A s obsahem chromu

3.3.2 Hydratace trikalciumaluminátu v přítomnosti šestimocného chromu a síranu železnatého

Síran železnatý byl použit jako redukující složka šestimocného chromu. Příprava směsi pro následovný experiment je popsaná v kapitole 2.5.9.

Analýza odfiltrovaného roztoku ze suspenze

Na základě výsledků ICP analýzy složení matečného roztoku v průběhu hydratace lze konstatovat, že koncentrace Cr v roztoku vykazuje stejný trend (tab. 23) jako v systému bez síranu železnatého. Téměř veškerý Cr byl zabudován v hydratačních produktech, přičemž postupně dochází k jeho pozvolnému uvolňování. Hliník z roztoku je z počátku reakce spotřebován, po 20 minutách však dochází k jeho zpětnému uvolňování do roztoku. Tento děj by mohl souviset s tvorbou CAH hydrátů a jejich následným rozpadem ve prospěch AFm fází. Stejný trend je pozorován i u železa. Toto souběžné zabudování a uvolňování iontů do roztoku může naznačovat alespoň částečnou substituci hliníku železem v hydratačních produktech. Jak

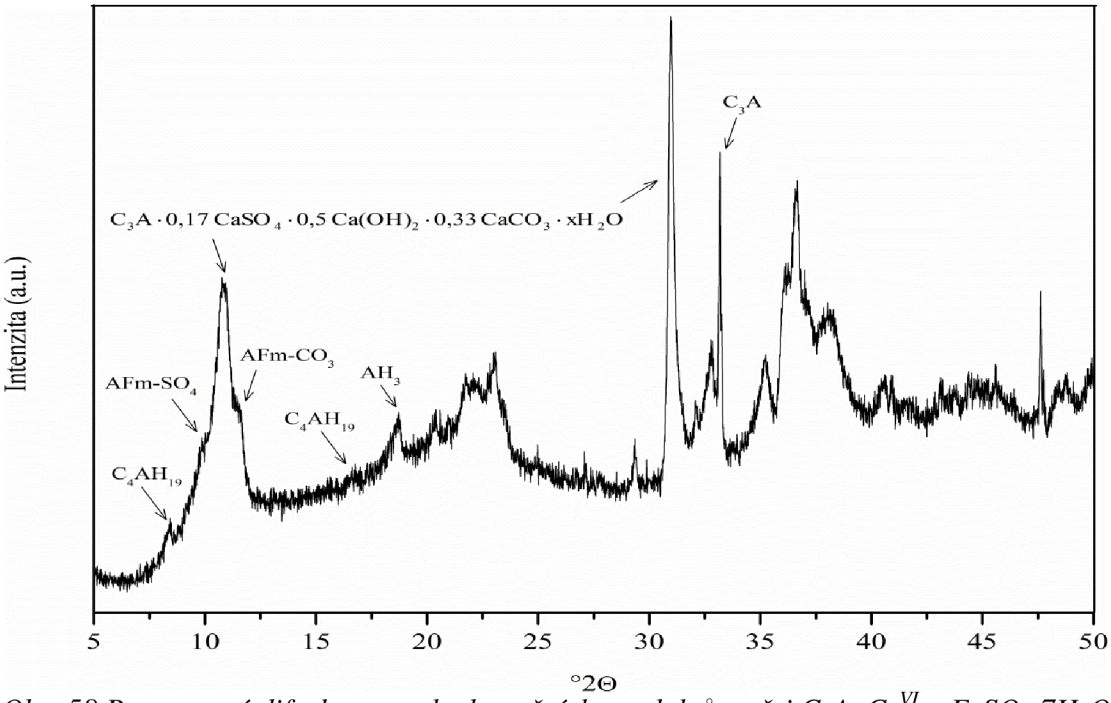
bude v následujících výsledcích ukázáno, železo je přítomno v čistém železitém produktu. Z tohoto důvodu je množství železa, které by bylo schopné případné substituce hliníku v hydratačních produktech tak malé, že žádná z dostupných metod by nebyla schopna jeho detekce.

Tab. 23 Koncentrace prvků při hydrataci trikalciumaluminátu v přítomnosti síranu železnatého a chromu

čas (min)	**c Ca** (mg · dm^{-3})	**c Al** (mg · dm^{-3})	**c Fe** (mg · dm^{-3})	**c Cr** (mg · dm^{-3})
2	113,580	73,852	0,362	0,003
5	29,425	69,530	0,031	0,007
10	76,065	15,345	0,011	0,008
20	48,894	22,437	0,088	0,010
40	32,713	98,879	1,110	0,032

XRD analýza

U pevného produktu, který byl získán filtrací výchozí směsi (po 40 minutách), byla zastavena hydratace. Metodou XRD byla zjištěna přítomnost AFm fází – čistého monosulfátu ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaSO_4{\cdot}12H_2O$), karbonátové fáze AFm ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaCO_3{\cdot}12H_2O$) a dále částečně substituované monosulfátové fáze uhličitanovou skupinou s obecným vzorcem $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}0{,}17CaSO_4{\cdot}0{,}5Ca(OH)_2{\cdot}0{,}33CaCO_3{\cdot}xH_2O$ (*obr. 58*). Krom těchto dominantních fází byla zaznamenaná přítomnost minoritního množství C_4AH_{19} a gibbsitu. Na základě vyhodnocení jednotlivých difrakcí nebyla zjištěna přítomnost krystalické fáze obsahující železo. Na *obr. 58* je patrné zvýšené pozadí, což naznačuje přítomnost amorfní fáze. Železo je tedy pravdepodobně přítomno jako amorfní oxohydroxid železitý, jehož přítomnost byla potvrzena metodou XPS a Ramanskou mikroskopií, což bude diskutováno v dalších kapitolách.
Stejně jako v předchozím případě nebyla přítomnost chromu zaznamenaná, a to pravděpodobně v důsledku nízkého procentuálního zastoupení. Pro analýzy vyžadující větší procentuální podíl byla namíchaná koncentrovanější směs, nicméně detekce chromu XRD analýzou se neprojevila ani zde. Možným řešením by bylo připravit směs o vysoké koncentraci chromu. Tím by však bylo zapotřebí zvýšit i množství zelené skalice, čímž by mohlo dojít ke vzniku jiných hydratačních produktů, např. ettringitu, a tím by se výzkum odklonil od požadovaného systému.



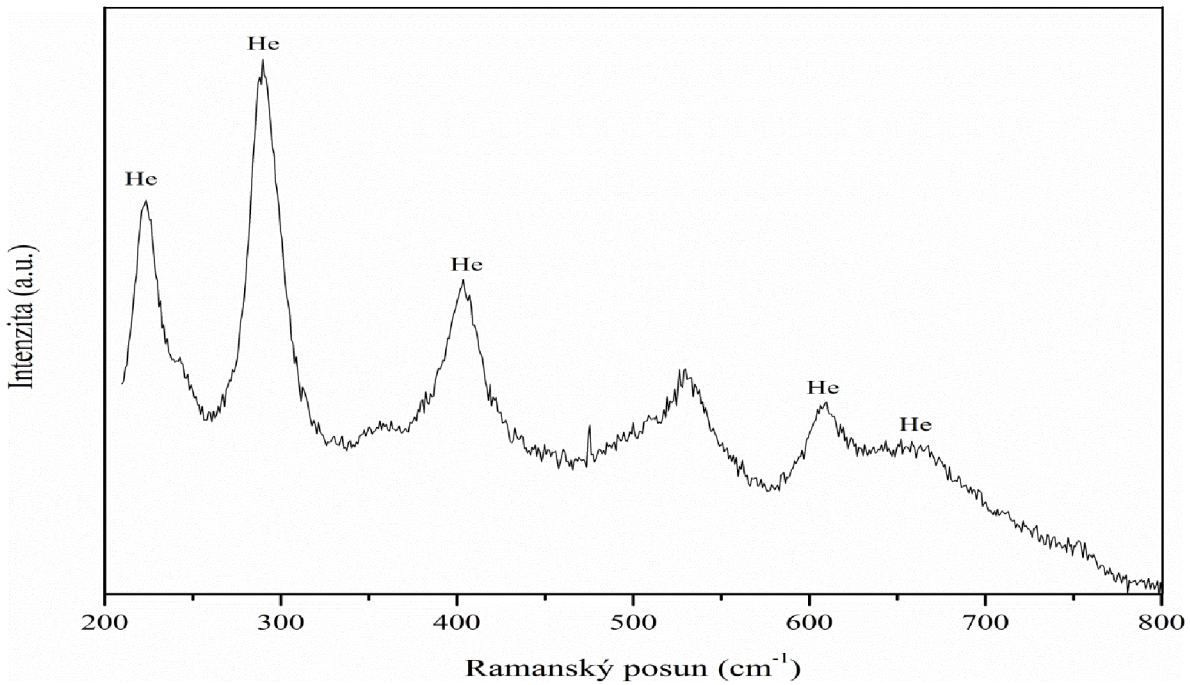
Obr. 58 Rentgenový difraktogram hydratačních produktů směsi C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Ramanská mikroskopie

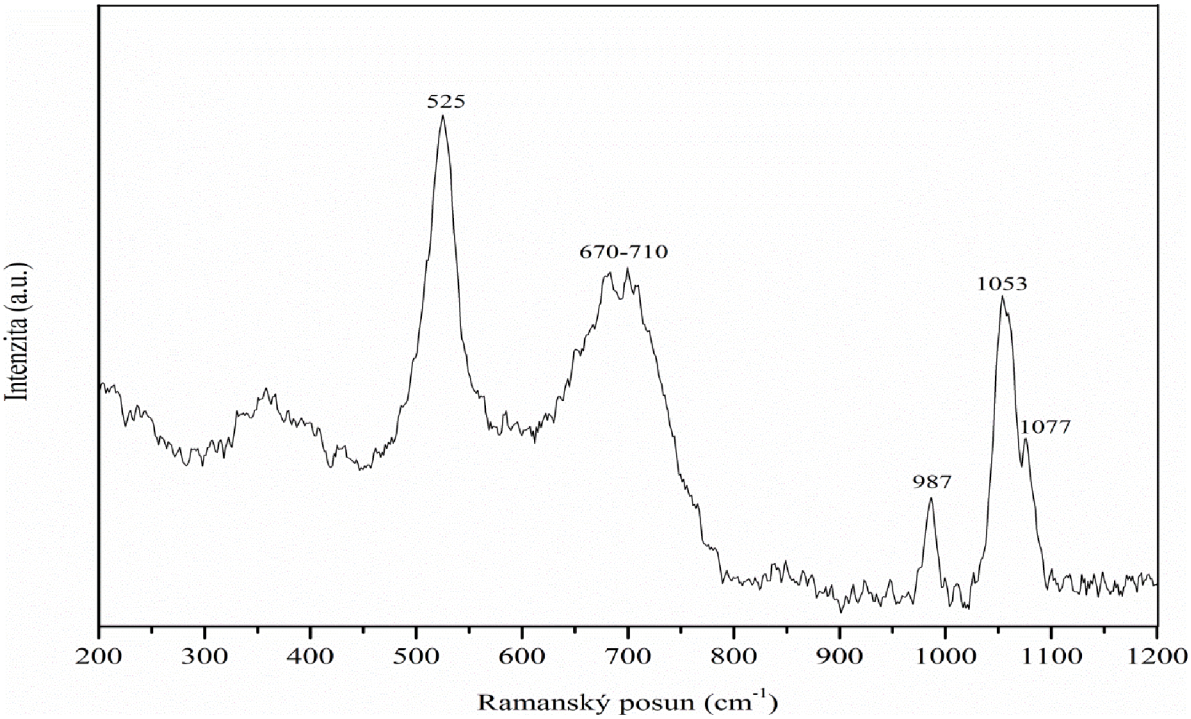
Přítomnost oxohydroxidu železitého byla potvrzena mapováním pevného vzorku se zastavenou hydratací po 40 minutách Ramanskou mikroskopií, kde bylo získáno spektrum, které odpovídá oxidu železitému (*obr. 59*). Vzhledem k obecným poznatkům o vzniku oxidu železitého lze vyloučit tvorbu samotného oxidu při hydrataci. Hydratační cestou dochází ke vzniku oxohydroxidu železitého, který se teplem dehydratuje na oxid železitý, k čemuž zřejmě došlo v důsledku použití excitačního laseru Ramanského mikroskopu.

Pomocí mapování vzorku Ramanskou mikroskopií byl hledán hydratační produkt s obsahem chromu. Ve spektrech byly očekávány vibrace v oblasti 673–710 cm^{-1}, které odpovídají substituci třímocného chromu za hliník. [82] V současné literatuře jsou informace o substituci třímocného chromu do hydratačních cementových produktů velmi slabé, proto nebylo možné naměřená data srovnat s dalšími poznatky a podložit tak jejich správnost.

Ve spektru na *obr. 60* je vidět široký pás ve zmiňované oblasti, který byl přiřazen třímocnému chromu. Společně s ním byly pozorované vibrace, které náleží síranovým (987 cm^{-1}) a uhličitanovým (1053 a 1077 cm^{-1}) skupinám. Hodnota 525 cm^{-1} odpovídá oktaedrickým $Al(OH)_6$ vibracím. Z těchto poznatků bylo usouzeno, že přítomné spektrum odpovídá AFm fázi. Vzhledem k intenzitě jednotlivých píků se jedná o AFm-CO_3 částečně dopované síranovými skupinami. V čistém systému monosulfátu jsou pozice jednotlivých píku 532 a 982 cm^{-1}. V železitém monosulfátu dochází k posunu na 508 a 992 cm^{-1}. [83] Při substituci železa za hliník dochází tedy k posunům (u $Al(OH)_6$ vibrací k nižším vlnočtům, u síranových skupin k vyšším). Za předpokladu, že chrom ovlivňuje polohy píku podobně jako železo, by mohla být potvrzena jeho substituce za hliník do struktury AFm.



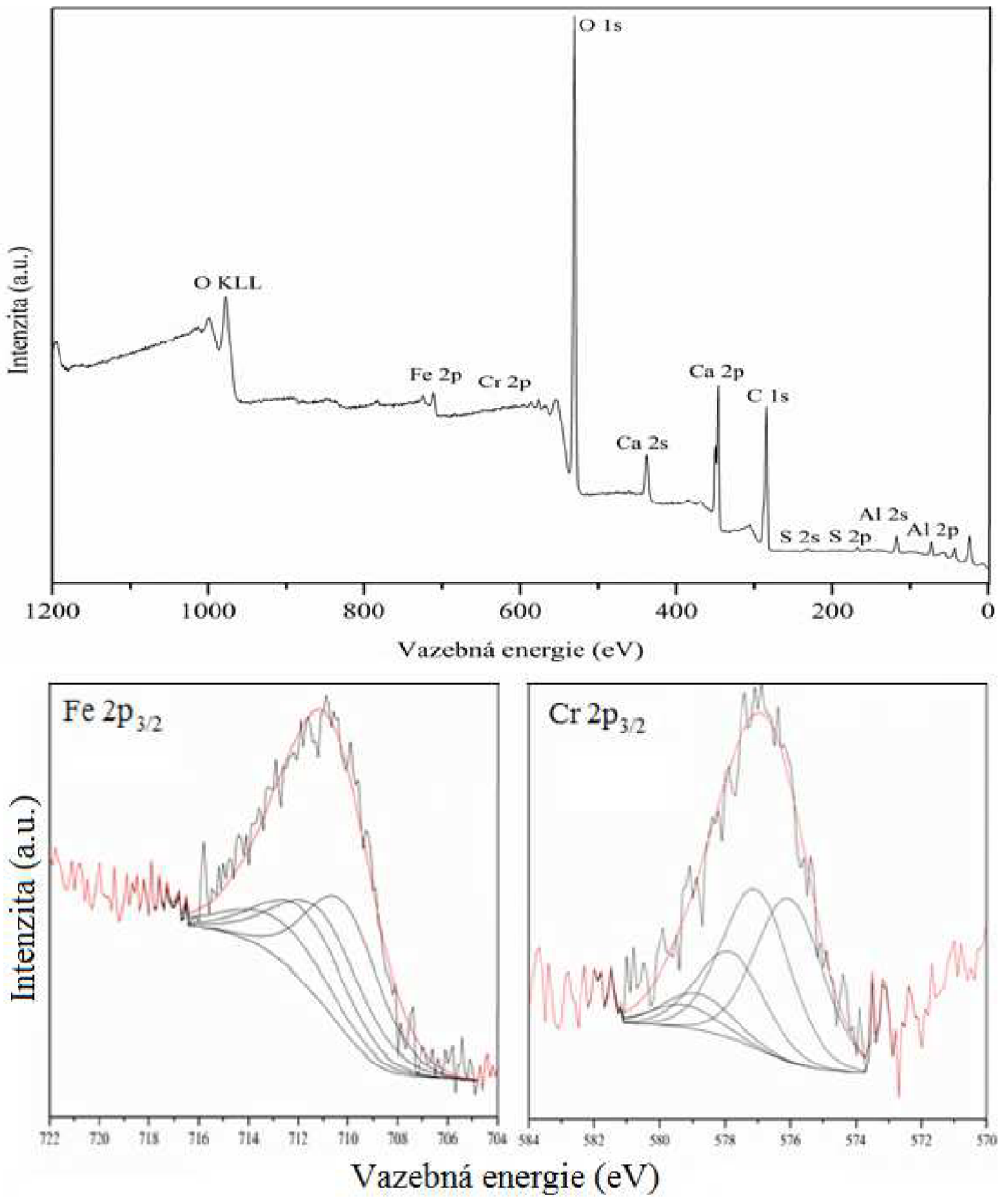
Obr. 59 Ramanské spektrum hematitu (He) ve směsi C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$



Obr. 60 Ramanské spektrum hydratační směsi C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

XPS analýza

Celková redukce chromu a zároveň oxidace železa byla potvrzena metodou XPS na pevném vzorku získaného filtrací suspenze, u kterého byla zastavena hydratace. Naměřené spektra byly vyhodnoceny metodou multiplet splitting (*obr. 61*). Na základě hodnot vazebných energií (tab. 24) byla spektra vyhodnocena jako oxohydroxid železitý a oxid chromitý. Z výsledků také vyplývá, že veškeré železo se nachází v třímocném oxidačním stavu a veškerý přítomný šestimocný chrom byl zredukován na třímocný, což podporuje vyhodnocení výsledků z Ramanské mikroskopie.



Obr. 61 XPS analýza hydratačního produktu C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Tab. 24 Hodnoty vazebných energií

	VE_1 (eV)	VE_2 (eV)	VE_3 (eV)	VE_4 (eV)	VE_5 (eV)
FeOOH	710,7	711,9	712,6	714,29	-
Cr_2O_3	576,1	577,2	578,0	579,0	579,4

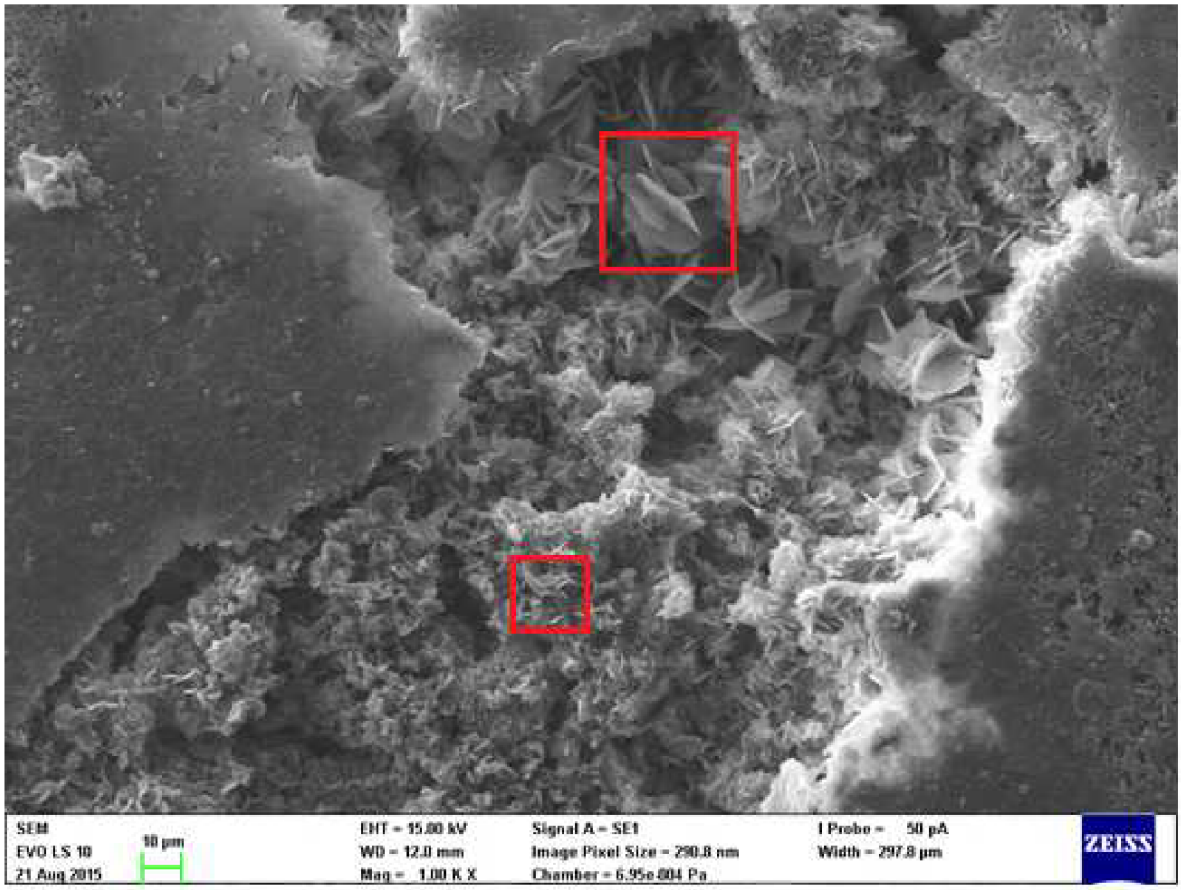
SEM-EDSanalýza

Přítomnost chromu ve struktuře monosulfátu byla ověřena i skenovací elektronovou mikroskopií. Pomocí EDS analýzy byla určena přibližná procenta zastoupení jednotlivých prvků.

Celý povrch zkoumané pasty byl hustě pokryt krystalky destičkovitých (částečně hexagonálních) tvarů různé velikosti (*obr. 62*). Analýzou jednotlivých typů těchto krystalů bylo zjištěno jejich odlišné složení. U větších krystalů se v hojné míře vyskytoval vápník a hliník v poměru přibližně (2 : 1). Vzhledem k velmi malé přítomnosti síry, která mohla být zachycená z okolí, byly tyto krystalky vyhodnoceny jako krystalky C_4AH_x. Při analýze menších krystalů (přibližně 2 μm) byl poměr vápníku a hliníku přibližně stejný (za předpokladu substituce chromu hliníkem), s tím rozdílem, že se zde vyskytovala i síra a také chrom (tab. 25). Množství síry bylo pro strukturu monosulfátu příliš nízké, avšak dostatečně vysoké, aby se nejednalo o C_4AH_x. Z tohoto hlediska bylo usouzeno, že se jedná o strukturu AFm-CO_3 dopovanou sírany, což potvrzuje i strukturu vyhodnocenou XRD analýzou. Spolu se sírou byl vždy naměřen i chrom, což potvrzuje výsledky z Ramanské mikroskopie, že chrom je zabudovaný ve struktuře AFm. Dalším potvrzujícím znakem je velikost krystalků AFm, která se podle literatury pohybuje kolem 2 μm. Výsledky z této části jsou ve shodě s literaturou. [84]

Tab. 25 Výsledky EDX analýzy lístkových útvarů ve směsi C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

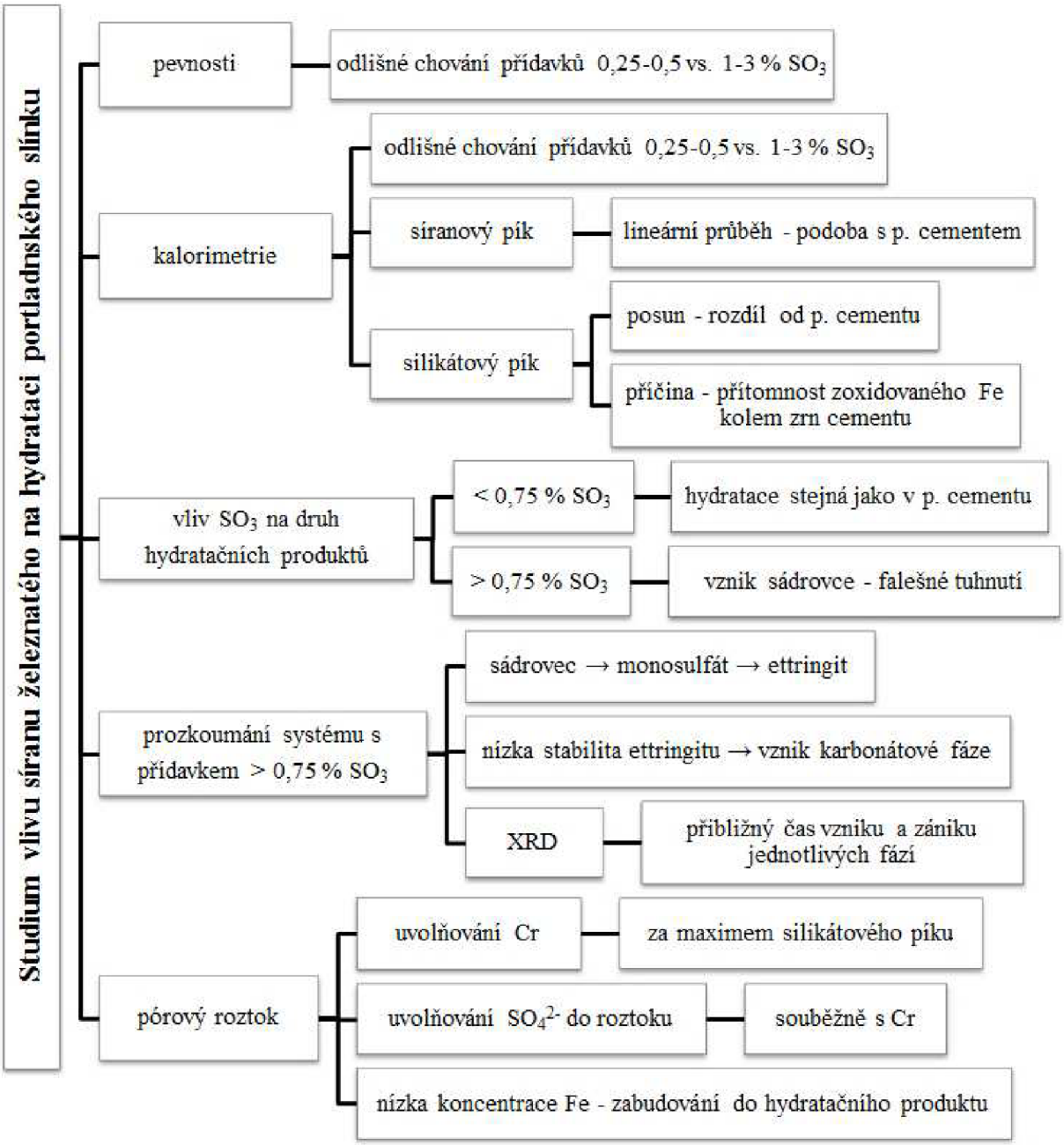
		Ca	Al	S	Cr
velké lístky	hm. %	21,76	8,09	0,18	0,12
	at. %	10,10	5,58	0,10	0,04
malé lístky	hm. %	25,90	7,25	1,61	2,36
	at. %	13,70	5,70	1,06	0,96



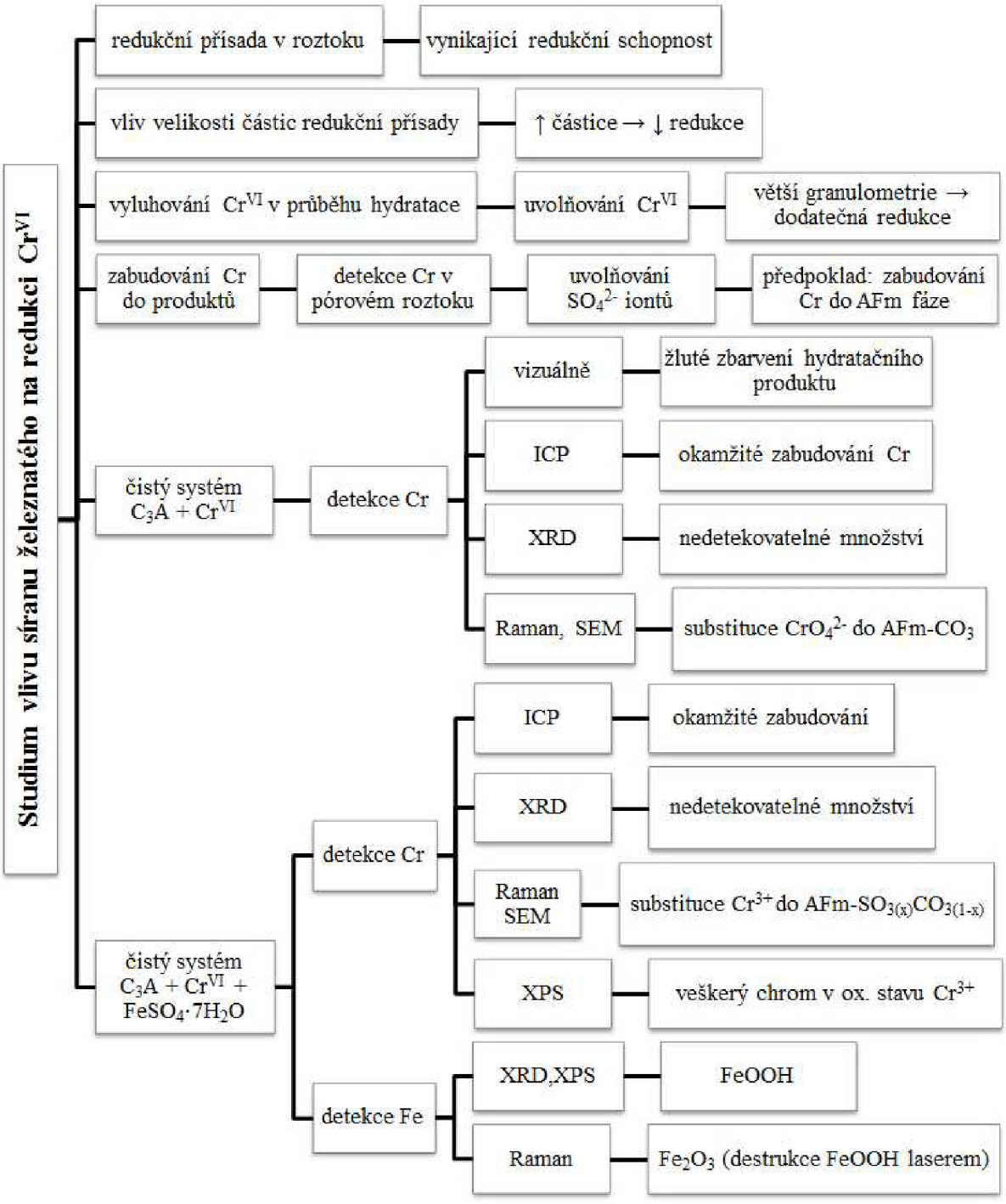
Obr. 62 Mikroskopický snímek směsi C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ po 40 min hydratace

3.4 SHRNUTÍ

Následující obrázky udávají přehled jednotlivých metod použitých v této práci a přehled získaných výsledků.



Obr. 63 Přehled sledovaných vlastností v průběhu hydratace portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého



Obr. 64 Přehled sledovaných vlastností v průběhu redukce šestimocného chromu pomocí síranu železnatého

4 ZÁVĚR

Hlavní motivací dizertační práce bylo prostudovat mechanizmus hydratace portlandského slínku s přídavkem heptahydrátu síranu železnatého.

Prvním cílem definovaným pro tuto práci bylo ověřit vliv síranu železnatého na redukci šestimocného chromu pocházejícího z portlandského slínku. Měřením samotného portlandského slínku bylo poukázáno na fakt, že při hydrataci slínku nedochází k uvolnění významného množství šestimocného chromu do roztoku. Ovšem, v přítomnosti síranových iontů dojde k okamžitému uvolnění chromu nad přípustnou hranici 2 ppm.

Síran železnatý byl zkoumán jako redukční činidlo v roztoku ale také jako krystalická látka. Redukční látka v roztoku vykazovala výborné redukční schopnosti šestimocného chromu. Již přídavek 0,1 % SO_3 způsobí pokles vodorozpustného šestimocného chromu ve výluhu na hodnotu 0,06 ppm. V případě použití síranu železnatého v krystalické formě, byla odhalena závislost mezi množstvím zredukovaného šestimocného chromu a velikosti částic redukční přísady. Čím hrubší jsou částice redukční látky, tím je redukce šestimocného chromu méně účinná. Důvodem tohoto chování, je vytvoření zoxidované železité vrstvy kolem redukční částice, čímž dojde k zabránění přístupu vody k nezoxidovaným železnatým iontům. Redukce chromu se tedy může zúčastnit pouze část přítomného železa.

V práci byl také ověřen vliv velikosti částic na množství vyluhovatelného chromu v prvních dnech hydratace. Částice s větší granulometrií způsobily po 4 dnech pokles koncentrace šestimocného chromu ve výluhu v porovnání s výsledky získanými během prvních minut hydratace. Mechanizmus poklesu koncentrace šestimocného chromu je opět vysvětlen tvorbou oxidované železité vrstvy okolo nezoxidovaného středu částice. Díky pomletí hydratovaného vzorku, které bylo potřebné provést před samotnou přípravou výluhu, jsou železnaté ionty opětovně dostupné a jsou schopné další redukce přítomného chromu. V dalších dnech byla hodnota koncentrace chromu již vyšší, což naznačuje pomalou oxidaci zatím nezoxidovaných železnatých iontů uprostřed částice okolním vzduchem.

Druhým cílem práce bylo prozkoumat vliv síranu železnatého na hydrataci portlandského slínku a prověřit zda dochází ke stejnému hydratačnímu mechanizmu jako u portlandského cementu.

Kalorimetrickým měřením bylo provedeno srovnání vývoje hydratačního tepla portlandského cementu vůči směsi slínku se síranem železnatým, kde byly zaznamenány dva rozdíly. První rozdíl spočívá v lineárním posunu síranového píku na kalorimetrické křivce způsobené přídavky síranu vápenatého, zatímco poloha silikátového píku nebyla nijak výrazně ovlivněna a byla téměř konstantní. Naopak přídavky síranu železnatého způsobily lineární posun síranového píku až od přídavku 1,5 hm. % SO_3 a poloha silikátového píku nebyla konstantní jako v předchozím případě. Posun silikátového píku byl způsoben přítomností železnatých iontů. Tyto ionty jsou při styku s portlandským slínkem zoxidované a jsou schopné vytvořit kolem zrn C_3S nepropustnou gelovou bariéru, která brání přístupu vody k zrnům a tím zpomalí hydrataci.

Druhým rozdílem pozorovaným na kalorimetrických křivkách byla délka indukční periody. V případě sádrovce docházelo s narůstajícím množstvím síranů k prodlužování indukční periody. S přídavky síranu železnatého (0–0,75 hm. % SO_3) docházelo ke zkracování indukční periody, naopak s vyššími přídavky síranu železnatého (1,0–4,0 hm. % SO_3) docházelo k prodloužení.

Pevnosti slínkové pasty s přídavkem 0–3,0 hm. % SO_3 byly sledovány po dobu 90 dnů. Jednotlivé vzorky v závislosti na množství přidávaného síranu železnatého vykazovaly stejně jako v případě izotermické kalorimetrie dvojí chování. Směs portlandského slínku s přídavky 0,25–0,50 hm. % SO_3 dosahovaly lepších výsledků jako vyšší přídavky. Vzorky s vyššími přídavky zelené skalice (1,0–3,0 hm. % SO_3) vykazovaly klesající trend pevností jak v tahu za ohybu, tak v tlaku. Rozdílné chování jednotlivých přídavků bylo způsobeno odlišnými hydratačními procesy, což bylo potvrzeno v další části této práce. Vyšší přídavky síranu železnatého způsobily rezavé zbarvení cementové pasty pozorované na připravených trámcích.

Značná část této práce byla věnována objasnění a prozkoumaní hydratačních procesů ve směsi portlandského slínku se síranem železnatým. Metodou XRD bylo určené maximální množství přídavku SO_3 na 0,75–0,78 hm. %, kdy v průběhu hydratace nedocházelo ke vzniku sádrovce. Pod touto hranicí docházelo ke vzniku ettringitu a mechanizmus hydratace byl stejný jako v portlandském cementu. Nad zmiňovanou hranicí byl mechanizmus hydratace zcela odlišný.
V případě vyšších přídavků docházelo k tzv. falešnému tuhnutí, které bylo způsobené vykrystalizováním síranu vápenatého. Na rozdíl od bleskového tuhnutí je falešné tuhnutí možné opětovně rozmíchat. V průběhu hydratace postupně docházelo k rozpouštění vzniklého sádrovce. Uvolněné síranové ionty reagovaly dále s C_3A za vzniku vysoce hydratovaného monosulfátu, který postupně rekrystalizoval na ettringit. Časem docházelo k rozkladu ettringitu a v systému se objevila struktura hemicarbonátu. Rozklad ettringitu by mohl být odůvodněn zvyšujícím se pH v pórovém roztoku.

Posledním cílem dizertační práce bylo objasnit mechanizmus zabudování chromu do hydratačních produktů portlandského slínku a provést jejich identifikaci. Množství chromu nacházející se v portlandském slínku bylo příliš malé na jeho detekci v pevné struktuře. Jedinou cestou, jak bylo možné prokázat zabudování chromu do hydratačních produktů, bylo změřit jeho koncentraci v pórovém roztoku. Výsledky analýz poukazovali na uvolňování síranových a Cr iontů do roztoku. Z pohledu kalorimetrických křivek k uvolňování chromu docházelo u všech vzorků ($\geq$ 1 hm. % SO_3) vždy až po dosažení maxima silikátového píku. Ve stejném čase docházelo podle výsledků XRD k rozpadu AFm fáze, což naznačovalo možnost zabudování chromu právě do této fáze. Prokázání této teorie bylo v tak složitém systému jako portlandský slínek neproveditelné a proto byl zkoumaný systém zjednodušen na čistý systém s obsahem C_3A.

V prvním případě probíhala hydratace C_3A pouze v přítomnosti šestimocného chromu. Během prvních 2 minut došlo k zabudování více jak 99 % chromu do struktury hydratačního produktu. Výsledný produkt obsahující chrom měl jasně žlutou barvu. Ramanskou mikroskopií byla potvrzena přítomnost šestimocného chromu ve struktuře hemi/monokarbonátu. Jelikož současná literatura neobsahuje žádné Ramanské informace týkající se substituce hydratačních

produktů cementu šestimocným chromem, tato práce přinesla nové poznatky o Ramanských spektrech. Výsledky popisující zabudování šestimocného chromu do struktury AFm byly potvrzeny také SEM-EDS analýzou.

Druhý experiment obsahoval kromě C_3A a šestimocného chromu i přídavek síranu železnatého. Výsledky Ramanské mikroskopie poukazovaly na možnost substituce třímocného chromu do struktury uhličitanové fáze AFm částečně dopovanou síranovými ionty. Stejně jako v předchozím případě, jsou naměřená data nová, a tedy ničím nepodložená. Substituce chromu za hliník do struktury AFm byla také potvrzena SEM-EDS metodou.

Připravený čistý systém bylo navíc možné použít i na popsání výskytu železa. Ramanskou mikroskopií byla detekována přítomnost oxidu železitého, který pravděpodobně vznikl dehydratací oxohydroxidu železitého působením laseru Ramanského mikroskopu. Metodou XPS byla potvrzena přítomnost oxohydroxidu železitého.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] COLLEPARDI, Mario. The new concrete. 2nd ed. S.l.: Grafiche Tintoretto, 2006, VII, 421 s. ISBN 88-901-4694-X.

[2] TARABA, J. Výroba cementu. Masarykova univerzita. [online]. 2007 [cit. 2013-11-12]. Dostupné z: is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps07/taraba/pdf/cementarna.pdf

[3] TAYLOR, Harry F. Cement chemistry. 2nd ed. London: Telford, 1997, xviii, 459 s. ISBN 07-277-2592-0.

[4] AÏTCIN, Pierre-Claude. Vysokohodnotný beton. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.

[5] BÁRTA, Rudolf. Chemie a technologie cementu. 1. vyd. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1961, 1107 s.

[6] HILLS, Linda M. and JOHANSEN, Vagn C., Hexavalent Chromium in Cement Manufacturing: Literature Review, SN2983, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2007, 16 pages.

[7] PYTLÍK, P. Technologie betonu.VUT v Brně,Vutium. 2. vydání. 2000. ISBN 80-214-1647-5

[8] COLLEPARDI, M., MASSIDDA, L. Hydration of tricalcium silicate, Journal American Ceramic Society, Vol. 54, pp. 419 – 422, 1971.

[9] HANSEN T. C., RADJY F., SELLEVOLD E. J., Cement paste and concrete,Annual Reviews Material Science, 1973, 233-268

[10] ODLER, I., 1998. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: Hewlett, P. C. (Ed.), Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Arnold, London.

[11] STARK, J. and WICHT, B., 2000. Zement und Kalk. F. A. Finger Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar, Weimar.

[12] MAGISTRI, M., et al. "The Effect of Cement Hydration on the Release Mechanism of Soluble Chromates."

[13] Flash set and false set. Concrete Setting [online]. 2000 [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: http://www.concreteconstruction.net/Images/Flash%20Set%20and%20False%20Set_tcm45-589602.pdf

[14] Sample Preparation for and Examination With The Scanning Electron Microscope. FHWA Works [online]. 2012 [cit. 2013-11-25]. Dostupné z:http://www.fhwa.dot.gov/-publications/research/infrastructure/pavements/pccp/04150/ch apt14.cfm

[15] DAY, Robert L., The Effect of Secondary Ettringite Formation on the Durability of Concrete: A Literature Analysis, RD108, Portland Cement Association, 1992.

[16] MEDALA, M., LABBEZ, C., POCHARD, I., NONAT, A., Ettringite surface chemistry: Interplay of electrostatic and ion specificity, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 354, Issue 2, 15 February 2011, Pages 765-770, ISSN 0021-9797,http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.031. 35

[17] LAN, J., DING K.; WU, M. ; LIU, B. Chemical Entrapment of Divalent Lead By Ettringite. In: 2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (Icbbe 2009) [online]. Piscataway: IEEE, 2009 [cit. 2013-11-15]. ISBN 9781424429011.

[18] Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes. Editor R Spence, Caijun Shi. Boca Raton: CRC Press, c2005, 378 s. ISBN 15-667-0444-8.
[19] PAWŁOWSKI, Ł.. Chemistry for the protection of the environment 3. New York: Plenum Press, c1998, x, 344 p. ISBN 03-064-6026-2.
[20] WIECZOREK-CIUROWA, K., et. al. Chromium (III)-ettringite formation and its thermal stability. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2001, č. 65, s. 655-660.
[21] POELLMANN, H., AUER, St., KUZEL, H.-J., WENDA, R., Solid solution of ettringites: Part II: Incorporation of B(OH)4− and CrO42− in 3CaO·Al2O3·3CaSO4·32H2O, Cement and Concrete Research, Volume 23, Issue 2, March 1993, Pages 422-430, ISSN 0008-8846, http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(93)90107-K. (http://www.sciencedirect.com/-science/article/pii/000888469390107K)
[22] PERKINS, R. CARL, B., PALMER, D., Solubility of Ca6[Al(OH)6]2(CrO4)3·26H2O, the chromate analog of ettringite; 5–75°C, Applied Geochemistry, Volume 15, Issue 8, 1 September 2000, Pages 1203-1218, ISSN 0883-2927, http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00109-2. (http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292799001092)
[23] COLLEPARDI, Mario, Thaumasite formation and deterioration in historic buildings, Cement and Concrete Composites, Volume 21, Issue 2, April 1999, Pages 147-154, ISSN 0958- 9465, http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00044-4.
[24] SCHMIDT, T., Sulfate attack and the role of internal carbonate on the formation of thaumasite. PhD thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2007.
[25] BARNETT, S.J., MACPHEE, D.E., LACHOWSKI, E.E., CRAMMOND, N.J., XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite, Cement and Concrete Research, Volume 32, Issue 5, May 2002, Pages 719-730, ISSN 0008-8846, http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00750-5.
(http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601007505)
[26] DILNESA B. Z.. Fe-containing hydrates and their fate during cement hydration: thermodynamic data and experimental study. Laussanne, 2011. École polytechnique fédérale de lausanne.
[27] MOESCHNER, G., et. al. Solubility of Fe-Ettringite and its Solid Solution with AlEttringite. International congress on the chemistry of cement -cd-rom edition-; TH1-09.1 Chemistry of cement International Congress; 12th, Chemistry of cement. 2007.
[28] MOESCHNER, G., et. al, Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite (Ca6[Al1-xFex(OH)6]2(SO4)3·26H2O), Cement and Concrete Research, Volume 39, Issue 6, June 2009, Pages 482-489, ISSN 0008-8846 http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.03.001.
(http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609000490)
[29] BUHLERT, R. and KUZEL, H.-J., 1971. Ueber den Einbau von Cr 3+ und Fe 3+ in Ettringit. Zement-Kalk-Gips 2, 83-85. 36
[30] LOTHENBACH, B., MATSCHEI, T., MÖSCHNER, G., GLASSER, F. P., Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, Cement and Concrete Research, Volume 38, Issue 1, January 2008, Pages 1-18, ISSN 0008-8846, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.017.
(http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607001998)

[31] YARWOOD, J.. Spectroscopic properties of inorganic and organometallic chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. ISBN 978-184-7559-180.
[32] Formation of monosulfate (AFm). Cement Lime Gypsum [online]. 2013 [cit. 2013-11- 25]. Dostupné z: http://www.zkg.de/en/artikel/bildpopup_en_137843.html?image=1
[33] DILNESA, B. Z., LOTHENBACH, B., RENAUDIN, G., WICHSER, A., WIELAND, E. a JENNINGS, H.. Stability of Monosulfate in the Presence of Iron. Journal of the American Ceramic Society. 2012, vol. 95, issue 10, s. 3305-3316. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05335.x. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2012.05335.x
[34] RAAHAUGE, Edited by Don Donaldson and Benny E. Essential readings in light metals. Danvers, MA: TMS. ISBN 978-111-8636-640.
[35] KLIEGER, Paul a R HOOTON. Carbonate additions to cement. Philadelphia, PA: ASTM, c1990, 81 p. ASTM special technical publication, 1064. ISBN 08-031-1454-0.
[36] DILNESA, B.Z., LOTHENBACH, B., SAOUT, G., RENAUDIN, L., MESBAH, G. A., FILINCHUK, Y., WICHSER, A., WIELAND, E., Iron in carbonate containing AFm phases, Cement and Concrete Research, Volume 41, Issue 3, March 2011, Pages 311-323, ISSN 0008-8846, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.017. (http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610002607)
[37] PÖLLMANN, H., AUER, S., Cr6+-containing phases in the system at 23 °C, Journal of Solid State Chemistry, Volume 185, January 2012, Pages 82-88, ISSN 0022- 4596, http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.022. (http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459611005640)
[38] PRUCKNER, F a O.E GJØRV. Effect of CaCl2 and NaCl additions on concrete corrosivity. Cement and Concrete Research. 2004, vol. 34, issue 7, s. 1209-1217. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.12.015. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603004393
[39] SURYAVANSHI, A.K. a R. NARAYAN SWAMY. Stability of friedel's salt in carbonated concrete structural elements. Cement and Concrete Research. 1996, č. 26, s. 729-741.
[40] Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate. Cement and Concrete Research. 1996, č. 26, s. 717-727
[41] HE, H., SUITO, H.. Immobilization of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution through the Formation of 3CaO (Al,Fe)2O3 Ca(OH)2 xH2O Phase, Ettringite and C-S-H Gel. ISIJ International [online]. 2002, 42(2): 139-145 [cit. 2015-07-15]. DOI: 10.2355/isijinternational.42.139.
[42] SINYOUNG, S,, P, SONGSIRIRITTHIGUL, S, ASAVAPISIT a P, KAJITVICHYA-NUKUL. Chromium behavior during cement-production processes: A clinkerization, hydration, and leaching study.Journal of Hazardous Materials [online]. 2011, 191(1-3): 296-305 [cit. 2015-07-15]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.077.
[43] IRZ. Chrom [online]. 2007 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/voda/chrom.pdf
[44] Chromate reduction in cement using ferrous sulfates [online]. 2011 [cit. 2015-09-07]. Dostupné z: http://www.kronosecochem.com/ehome_en.nsf/Multi%20Media%20Files/FA62B8054B9A76AB86257ABF0048BDF2/$File/KRONOS%20ecochem%20TI%206_01_EN.pdf?OpenElement

[45] Reduction of Water Soluble Hexavalent Chromium in Hydrated Portland Cement. Indian Journal of Science and Technology. 2015, (Vol 8(11). ISSN 0974-5645.
[46] MARSH, T. L., McINERNEY, M. J. (2001). "Relationship of hydrogen bioavailability to chromate reduction in aquifer sediments." Applied and Environmental Microbiology 67(4): 1517-1521.
[47] Chromate reduction and immobilization under high ph and high ionic strength conditions. Ohio, 2003. Disertační práce. The Ohio State University.
[48] LIN, C.-J. (2002). "The Chemical Transformations of Cr in Natural Waters - A Model Study." Water, Air, and Soil Pollution 139(1-4): 137-158.
[49] Prísada na zníženie vodorozpustného chrómu Cr(VI) v cemente, spôsob jej výroby, cement alebo suchá omietková zmes s obsahom uvedenej prísady a spôsob jeho výroby [patent]. Patentový spis, SK 28593 B6.
[50] FIGUEIREDO, Hugo et. al, Effect of the supporting zeolite structure on Cr biosorption: Performance of a single-step reactor and of a sequential batch reactor—A comparison study. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2010, **163**(1-2), 22-27 [cit. 2016-06-09]. DOI: 10.1016/j.cej.2010.07.015. ISSN 13858947.
[51] Rentgenová fluorescenční spektrometrie. ChemPoint [online]. 2011 [cit. 2015-05-27]. Dostupné z: http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektrometrie
[52] Rentgenová difrakční analýza [online], [cit.21.4.2008]. Dostupný z: http://home.zf.jcu.cz/public/departments/kpu/vyuka/pu/skripta_geologie/web_cviceni/ls /cvic-06_ls.pdf
[53] GROSVENOR, A. P., KOBE, B. A., BIESINGER, M. C., a MCINTYRE, N. S.. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. Surface and Interface Analysis [online]. 2004, 36(12): 1564-1574 [cit. 2015-05-13]. DOI: 10.1002/sia.1984. ISSN 0142-2421. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/sia.1984]
[54] ČSN EN 196-10. Metody zkoušení cementu - Část 10: Stanovení obsahu ve vodě rozpustného chrómu (Cr6+) v cementu. Český normalizační institut, 2006. 36 s.
[55] VŠCHT. Infračervená spektroskopie [online]. 2009 [cit. 2012-04-13]. Dostupné z: http://lms.Vscht.cz/Zverze/Infrared.htm
[56] KLÍČ, A., VOLKA, K., DUBCOVÁ, M.: Fourierova transformace. Příklady z infračervené spektroskopie. VŠCHT, Praha, 1994
[57] RAMANOVA SPEKTROMETRIE [online]. 2015 [cit. 2015-05-28]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf
[58] VITOULOVÁ, E. ICP-MS In Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy [online].[cit. 2009-02-11]. Dostupné z: https://smetana.fch.vutbr.cz/r_studenti/PREDMETY_CZ/MCA_ISA_P/PISA%202008_ n%C3%A1vody/PISA_08_2_ICP%20MS.pdf
[59] Prof. RNDr. Rolf KARLÍČEK, DrSc a kol., Analytická chemie pro farmaceuty, Karolinum, Praha 1998. ISBN 80-7184-095-5
[60] HANYKÝŘ, V Vliv keramických surovin na strukturu a vlastnosti pórovitého keramického střepu, Zpravodaj STOP, 2010, 12 (4), 4-11.
[61] VACULÍKOVÁ, L., PLEVOVÁ, E: Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks. Acta Geodyn. Geomater. 2005, Vol. 2, No. 2, (138) 165-175.

[62] BROWN, M. E. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. [online], Elsevier B.V.,1998.
[63] JELÍNEK, E.: Moderní analytické metody v geologii, Praha, 2008.
[64] Simultaneous Thermogravimetric, Differencial thermal and effluent gas analysis. 2015. Materials research centre [online]. [cit. 2015-05-14]. Dostupné z: http://www.materials-research.cz/en/laboratories/laboratory-of-ceramic-materials/simultaneous-thermogravimetric-differencial-thermal-and-effluent-gas-analysis/
[65] Uniba. Rastrovavia elektrónová mikroskopia [online]. 2006 [cit. 2012-04-21]. Dostupné z: http://www.fmed.uniba.sk/index.php?id=1729
[66] HAINES, P. Principles of thermal analysis and calorimetry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002, 220 s. ISBN 08-540-4610-0. Lea's chemistry of cement and concrete. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 2004. 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
[67] LERCH, WILLIAM. The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland Cement Pastes. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. 1946, (vol. 46), 41.
[68] ČSN EN 196-1. Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti. Praha: Český normalizační institut, 2005.
[69] JURČI P., SROLAŘ P.: Duplex Coating of P/M M2 grade Ledeburitic Steel, Materiali in Technologije, 36 (2002) 3-4, pp. 127-131
[70] Eamos. Statická zkouška tlakem [online]. 2002 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://eamos.pf.jcu.cz/amos/kat_tech/externi/kat_tech_2146/2.2.1_staticka_zkouska_tlakem.doc
[71] PAGE, Edited by C.L. Page and M.M. *Durability of concrete and cement composites*. Cambridge, Eng: Woodhead Pub, 2007. ISBN 1855739402.
[72] H.F.W. Taylor, A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions, Adv. Cem. Res. 1 (1987) 5 – 16.
[73] Pore Solution Analysis as a Tool for Studying Early Tool for Studying Early –Age Hydration & Predicting Future Hydration & Predicting Future Durability Durability [online]. 2009 [cit. 2015-05-05]. Dostupné z:http://blogs.cae.tntech.edu/hydration-kinetics/files/2009/07/pore-solutions-hooton-et-al.pdf
[74] DENG, M., MINGSHU, T.. "Formation and Expansion of Ettringite Crystals", Cement and Concrete Research, Vol. 24 (1994), pp. 119-126
[75] HAJDÚCHOVÁ, M. Možnosti redukce šestimocného chromu při hydrataci portlandského cementu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 101 s. Vedoucí diplomové práce Ing. František Šoukal, Ph.D..
[76] RAMACHANDRAN, V. Concrete admixtures handbook: properties, science, and technology. 2nd ed. Park Ridge, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, c1995, xxx, 1153 p. ISBN 0815513739.
[77] Lea's chemistry of cement and concrete. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
[78] BAPAT, J. D.. Mineral admixtures in cement and concrete. New York: Taylor, 2012, xxi, 290 p. ISBN 978-143-9817-926.

[79] EDITORS, Jack Yarwood. Spectroscopic properties of inorganic and organometallic chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. ISBN 9781847559180
[80] HU, J., CHEN, G. a LO, I. M.C.. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. Water Research [online]. 2005,39(18): 4528-4536 [cit. 2015-07-10]. DOI: 10.1016/j.watres.2005.05.051.
[81] MATSCHEI, T. et al., The AFm phase in Portland cement Cement and Concrete Research 37 (2007) 118–130
[82] CHAUVIRÉ, Boris l. Blue Spinel from the Luc Yen District of Vietnam. GEMS & GEMOLOGY. 2015, 51(1). Dostupné také z: http://www.gia.edu/gems-gemology/spring-2015-blue-spinel-luc-yen-district-vietnam
[83] RENAUDIN, G., SEGNI, R., MENTEL, D., NEDELEC, J.-M., LEROUX, F., TAVIOT-GUEHO, C., A raman study of the sulfated cement hydrates: ettringite and monosulfoaluminate, Journal of Advanced Concrete Technology, 5 (2007) 299-312.
[84] HE, Hongye a SUITO Hideaki. Immobilization of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution through the Formation of 3CaO (Al,Fe)2O3 Ca(OH)2 xH2O Phase, Ettringite and C-S-H Gel. ISIJ International [online]. 2002, 42(2): 139-145 [cit. 2015-07-15]. DOI: 10.2355/isijinternational.42.139.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

C_3S	alit, $3CaO \cdot SiO_2$
C_2S	belit, $2CaO \cdot SiO_2$
C_3A	celit, $3CaO \cdot Al_2O_3$
C_4AF	brownmillerit, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
$C_4A\bar{S}H_{12}$	monosulfát, AFm fáze, Ms, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$
$C_6A\bar{S}H_{32}$	ettringit, AFt fáze, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$
$C\bar{S}H_2$	sádrovec (gypsum), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
P, CH	portlanditu, $Ca(OH)_2$
C	kalcit, $CaCO_3$
Hc	hemicarobnát, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5CaCO_3 \cdot 11H_2O$
Mc	monocarbonát, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$
M_{16}	AFm, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 16H_2O$
PS	portlandský slínek
A	abosorbance
C	koncentrace
ČSN EN	česká technická norma
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
XRD	rentgenová difrakční analýza
XPS	rentgenová fotoelektronová spektrometrie
UV/VIS	molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
ICP-OES	indukční vázané plazma s opticky emisním spektrometrem
IC	iontová chromatografie
TGA	termogravimetrická analýza
DTA	diferenční termická analýza
EGA	Evolved Gas Analysis, detekce uvolnění plynů
IČ	infračervená spektrometrie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Vývoj hydratačního tepla portlandského slínku s přídavkem sádrovce [67] 13
Obr. 2 Struktura ettringitu (a) [13], SEM snímek ettringitu – jehličkovité krystaly (b) [14] 18
Obr. 3 SEM snímek $Ca_6[Al(OH)_6]_2(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$ připraveného metodami: „saccharat-method"(A) a „paste reaction" (B) [22] 20
Obr. 4 Znázornění tuhého roztoku ettringitu s thaumisitem. Tečkovaná čára znázorňuje oblast nemísitelnosti. [25] 22
Obr. 5 Přehled stabilit jednotlivých hydratačních produktů při syntéze Fe-cementu v závislosti na rozdílném množství sádrovce 23
Obr. 6 SEM snímek ettringitu (substituce železem 1 : 1) [28] 23
Obr. 7 XRD difraktogramy vzávislosti na pH prostředí pro Fe-ettringit (FE-Fe-ettringit, MS12-Fe-monosulfát, MC-Fe-monokarbonát, P-portlandit) (a), a pro Fe-ettringit subsitutovaný hliníkem (b) 24
Obr. 8 TGA analýza Al-ettringitu substituovaného železem (a) [30], Ramanské spektrum Al-ettringitu substituovaného železem (b) [32] 25
Obr. 9 SEM snímek monosulfátu [32] 26
Obr. 10 XRD difraktogram fáze $3CaO \cdot (Al_xFe_{1-x})_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (a), ... 27
Obr. 11 SEM snímek Fe-Mc [36] 29
Obr. 12 XRD difraktogram Al/Fe-Mc při 20 °C (a), (- zvyšující se počet vod v Mc),* 30
Obr. 13 Změna celkového objemu fází hydratační směsí sestavené z Al_2O_3, Fe_2O_3, a fixního množství poměru $SO_3/(Al,Fe)_2O_3$=1 v závislosti na obsahu kalcitu ($CO_2/(Al,Fe)_2O_3$) [36] 30
Obr. 14 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCrO_4 \cdot nH_2O$ (chromanový analog AFm) při 25 °C [37] 32
Obr. 15 Energetický model Rayleighova, Stokesova a Anti-Stokesova rozptylu 44
Obr. 16 Uspořádaní termické analýzy (IR-analyzátor Thermo Nicolet IS10 a TG-DTA TA Instruments SDT Q600 přepojeno vyhřívanou kapilárou) [64] 47
Obr. 17 Rozložení ohybového napětí na povrchu vzorku tříbodovým ohybem [69] 49
Obr. 18 Kalorimetrická křivka se znázorněnými časy pro odběry pórového roztoku 53
Obr. 19 Lisovací forma pro získávání pórového roztoku 54
Obr. 20 Forma pro zrání vzorků (vlevo) a pomůcka pro injekční odebírání s nástavcem pro filtrování (vpravo) 54
Obr. 21 Rentgenový difraktogram připraveného C_3A 58
Obr. 22 Kalibrační křivka šestimocného chromu 59
Obr. 23 Lomová plocha vzorku portlandského slínku se zrny síranu železnatého (400–500 μm) po 4 dnech hydratace před rozemletím 62
Obr. 24 Grafické znázornění postupné oxidace železnatého středu redukční přísady 64
Obr. 25 Grafické znázornění závislosti koncentrace šestimocného chromu uvolněného do roztoku na velikosti částic síranu železnatého v prvních dnech hydratace 64
Obr. 26 Pevnosti v tahu za ohybu portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého 66
Obr. 27 Pevnosti v tlaku portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého 66
Obr. 28 Vzorky portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého po 7 dnech hydratace 67
Obr. 29 Maxima síranových píku v závislosti na procentuálním přídavku SO_3 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 68
Obr. 30 Hydratace portlandského slínku s 0 až 2% SO_3 přídavkem ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 69
Obr. 31 Hydratace portlandského slínku s 2,5 až 4% SO_3 přídavkem ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 69
Obr. 32 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 0 až 1% SO_3 ($FeSO_4$) 71
Obr. 33 Hydratace portlandského slínku s přídavkem 1,5 až 4 % SO_3 ($FeSO_4$) 71

Obr. 34 Dosažení maxim síranových (vlevo) a silikátových (vpravo) píků v závislosti na procentuálním přídavku zelené skalice 72
Obr. 35 Vzorky PS s přídavkem zelené skalice po kalorimetrickém měření 73
Obr. 36 Rentgenový difraktogram směsí portlandského slínku s přídavkem zelené skalice 74
Obr. 37 XRD difraktogram PS s přídavkem 2 hm. % SO_3 76
Obr. 38 Mikroskopický snímek aglomerátu cementové pasty (vlevo), Ramanské spektrum sádrovce (vpravo). 76
Obr. 39 Sledování hydratačních produktů směsi portlandského slínku s 2 hm. % SO_3 Ramanskou mikroskopií 77
Obr. 40 Srovnání TG a DTG křivek směsi PS s 2 hm. % SO_3 v různých časech hydratace 79
Obr. 41 Srovnání DTA křivek směsi PS s 2 hm. % SO_3 v různých časech hydratace 79
Obr. 42 EGA analýzy směsi PS s 2 hm. % SO_3 v různých časech hydratace 80
Obr. 43 SEM snímek sádrovce (směs PS s přídavkem 2 hm. % SO_3 po 5 hodinách hydratace) 82
Obr. 44 SEM snímek ettringitu (směs PS s přídavkem 2 hm. % SO_3 po 48 hodinách hydratace) 82
Obr. 45 Koncentrace minoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS s 2 hm. % SO_3 85
Obr. 46 Koncentrace majoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS s 2 hm. % SO_3 86
Obr. 47 XRD difraktogram směsi PS s přídavkem 1 hm.% SO_3 87
Obr. 48 Koncentrace minoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS s 1 hm. % SO_3 89
Obr. 49 Koncentrace majoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS + 1 hm. % SO_3 90
Obr. 50 XRD difraktogram směsi PS s přídavkem 3 hm. % SO_3 92
*Obr. 51 Ramanské spektrum směsi PS s 3% SO_3 120 min po zamíchání (° sádrovec, + ettringit, * monosulfát[16])* 92
Obr. 52 Koncentrace minoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS s 3 hm. % SO_3 94
Obr. 53 Koncentrace majoritních prvků v pórovém roztoku směsi PS s 3 hm. % SO_3 95
Obr. 54 Vzorek z filtračního koláče hydratačních produktů s obsahem chromu (vpravo) a bez chromu (vlevo) 98
Obr. 55 Ramanské spektra hydratačních produktů C_3A 99
Obr. 56 Rentgenový difraktogram hydratačních produktů C_3A (Hc – hemikarbonát, Mc – monokarbonát) 99
Obr. 57 SEM analýza hydratačních produktů C_3A s obsahem chromu 100
Obr. 58 Rentgenový difraktogram hydratačních produktů směsi C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 102
Obr. 59 Ramanské spektrum hematitu (He) ve směsi C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 103
Obr. 60 Ramanské spektrum hydratační směsi C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 103
Obr. 61 XPS analýza hydratačního produktu C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 104
Obr. 62 Mikroskopický snímek směsi C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ po 40 min hydratace 106
Obr. 63 Přehled sledovaných vlastností v průběhu hydratace portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého 107
Obr. 64 Přehled sledovaných vlastností v průběhu redukce šestimocného chromu pomocí síranu železnatého 108

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Experimentální podmínky použité pro syntézu Cr^{III}-ettringitu a ostatních produktů [20] 20
Tab. 2 Účinnost redukující složky v závislosti od druhu síranu železnatého [45] 35
Tab. 3 Požadavky na mechanické vlastnosti uvedené jako charakteristické hodnoty [68] 49
Tab. 4 Distribuce velikosti částic portlandského slínku 57
Tab. 5 Prvkové složení portlandského slínku získané metodou XRF 57
Tab. 6 Fázové složení portlandského slínku stanovené metodou XRD 57
Tab. 7 Hodnoty absorbance kalibračních roztoků získané UV/VIS spektrometrií 60
Tab. 8 Hodnoty šestimocného chromu ve výluhu ze směsi portlandského slínku a sádrovce [75] 60
Tab. 9 Hodnoty šestimocného chromu ve výluhu ze směsi portlandského slínku se zelenou skalicí 61
Tab. 10 Vliv velikosti částic síranu železnatého na vyluhovatelnost šestimocného chromu v prvních minutách hydratace 62
Tab. 11 Vliv velikosti částic síranu železnatého na vyluhovatelnost šestimocného chromu v čase 63
Tab. 12 Naměřené hodnoty pevností v tahu za ohybu a pevností v tlaku u směsi portlandského slínku s přídavkem síranu železnatého 65
Tab. 13 Přehled maxim v závislosti na čase při hydrataci PS s přídavkem sádrovce 68
Tab. 14 Přehled silikátových a síranových maxim v závislosti na čase při hydrataci PS s přídavkem zelené skalice 72
Tab. 15 EDS analýza hydratačního produktu po 5 (sádrovec) a 48 (ettringit) hodinách 81
Tab. 16 Koncentrace prvků a iontů v pórovém roztoku směsi PS s přídavkem 2 hm. % SO_3 84
Tab. 17 pH pórového roztoku směsi PS s přídavkem 2 hm. % SO_3 v závislosti na době hydratace vzorku. 84
Tab. 18 Koncentrace prvků a iontů v pórovém roztoku směsi PS s přídavkem 1 hm. % SO_3 88
Tab. 19 pH pórového roztoku směsi PS s přídavkem 1 hm. % SO_3 91
Tab. 20 Koncentrace prvků a iontů v pórovém roztoku směsi PS s přídavkem 3 hm. % SO_3 93
Tab. 21 pH pórového roztoku směsi PS s přídavkem 3 hm. % SO_3 93
Tab. 22 Koncentrace prvků v roztoku při hydrataci C_3A v přítomnosti Cr^{VI} 97
Tab. 23 Koncentrace prvků při hydrataci trikalciumaluminátu v přítomnosti síranu železnatého a chromu 101
Tab. 24 Hodnoty vazebných energií 105
Tab. 25 Výsledky EDX analýzy lístkových útvarů ve směsi C_3A, Cr^{VI} a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 105