



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

VLIV VLHKOSTI A TEPLoty NA STABILITU AFT FÁZÍ

THE EFFECT OF HUMIDITY AND TEMPERATURE ON STABILITY OF AFT PHASES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

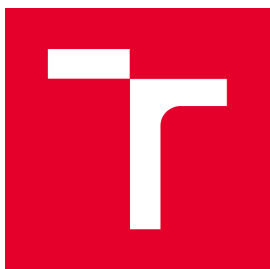
ZDEŇKA JANÍČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Zdeňka Janíčková
Název	Vliv vlhkosti a teploty na stabilitu AFt fází
Vedoucí práce	prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Datum zadání	30. 11. 2016
Datum odevzdání	26. 5. 2017

V Brně dne 30. 11. 2016

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.,

MBA

Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.,

MBA

Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

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

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

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

LACH, V., DAŇKOVÁ, M., Mikrostruktura stavebních látek, 2. vydání, VUT Brno, ISBN 80-214-0309-8.

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

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

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

V rámci výzkumného zadání je dlouhodobě studována problematika termodynamické stability AFt fází. Jako určitý parametr nestability ettringitu a jeho potenciální transformace do thaumasitu bylo v poslední době shledáno i kvalitativní složení použitého plniva, event. plastifikátoru. Proto je cílem práce sledování fázového složení jemnozrné cementové malty s vápencem a vybranými aditivami za zvolených teplotních a vlhkostních režimů.

Práce bude provedena v souladu s následujícími pokyny:

- Rešerše stavu poznání.
- Příprava jemnozrné malty s vápencem a vybranými plastifikátory.
- Sledování fázového složení malty ve vybraných vlhkostních a teplotních prostředích.
- Odzkoušení pevností ve zvolených prostředích exponovaných malt.

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně příloh.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

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

ABSTRAKT

Práce se soustřeďuje se na vývin AFt fází jako je ettringit a thaumasit, která je sledována v teplotních a vlhkostních prostředí. V závislosti na těchto faktorech je sledována stabilita AFt fází a následné vyhodnocení pomocí rentgenové difrakční analýzy, DTA a REM.

KLÍČOVÁ SLOVA

AFt fáze, Ettringit, Thaumasit

ABSTRACT

This thesis focused on the development of AFt phases such as ettringite and thaumasite, which is monitored in temperature and humidity environments. Depending on these factors is stability of the AFt phase and subsequent evaluation by X-ray diffraction analysis, DTA and REM monitored.

KEY WORDS

AFt phases, Ettringite, Thaumasite

Bibliografická citace VŠKP

Zdeňka Janíčková. *Vliv vlhkosti a teploty na stabilitu AFt fází*. Brno, 2017. 54 s.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 26. 5. 2017

.....

podpis autora
Zdeňka Janíčková

Poděkování

Na tomto místě bych především poděkovala paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnovala. Poděkování také patří panu Ing. Karlovi Dvořákovi, Ph.D. a všem zaměstnancům ÚTHD FAST VUT Brno, kteří mi v průběhu pomáhali. V neposlední řadě patří poděkování mé rodině a příteli, kteří mi byli po celou dobu oporou.

Obsah

ÚVOD.....	10
I. TEORETICKÁ ČÁST	11
1. AFt fáze.....	11
2. Ettringit	12
2.1. Vlastnosti ettringitu.....	12
2.2. Vznik ettringitu	13
2.2.1. Primární ettringit.....	13
2.2.2. Sekundární ettringit.....	14
2.3. Stabilita ettringitu	14
2.4. Dosavadní průzkum na ústavu THD.....	17
3. Thaumasit.....	18
3.1. Vznik thaumasitu	19
3.2. Faktory ovlivňující vznik thaumasitu	20
3.2.1. Vliv teploty	20
3.2.2. Vliv pH	20
3.3. Iontové prostředí pro tvorbu thaumasitu.....	21
3.3.1. Zdroj uhličitanů.....	21
3.3.2. Zdroj křemičitanů	22
3.3.3. Zdroj síranů.....	23
4. Přísady	23
4.1. Plastifikační přísady.....	23
II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	26
Cíl práce.....	26
1. Metodika práce	26
2. Postup práce	27
3. Použité suroviny a přístroje	28

3.1. Použité suroviny	28
3.2. Použité přístroje	28
4. Vyhodnocení výsledků	28
4.1. Návrh receptur	28
4.2. Stanovení množství záměsové vody	30
4.3. Pevnosti vzorků.....	30
4.4. Fázové složení vzorků	33
4.4.1. RTG – difrakční analýza.....	33
4.4.2. Termická analýza.....	35
4.4.3. Elektronická rastrovací mikroskopie	44
DISKUZE VÝSLEDKŮ	48
ZÁVĚR	49
Použitá literatura	50
Seznam tabulek	53
Seznam obrázků	53

ÚVOD

Beton je základním stavebním materiálem, který je nejrozšířenější na světě. Sestává ze dvou základních složek, kameniva, které plní funkci plniva, a cementové matrice, složené z cementu a vody. Doplnkovými složkami betonu jsou přísady a příměsi, které zlepšují jeho vlastnosti.

Významnou roli v betonu má cement, konkrétněji portlandský cement. Výroba cementu však vykazuje vzhledem k značným emisím CO₂ poměrně nepříznivý vliv na životní prostředí. Proto se v současné době věnuje značná pozornost vývoji a výrobě směsných cementů, kde je portlandský slínek částečně nahrazován jinými produkty, které jsou k životnímu prostředí více přátelské. Jsou to většinou sekundární suroviny nebo odpady, např. křemičité úlety, struska, vysokoteplotní a fluidní popílek nebo mletý vápenec. Tak jako neustále dochází k vývoji a optimalizaci skladby cementu, vyvíjí se a zdokonaluje se i příprava samotného betonu. Použití různých odpadů či sekundárních surovin však může vyvolat nejrůznější úskalí vzhledem k chemické odolnosti a trvanlivosti těchto stavebních materiálů.

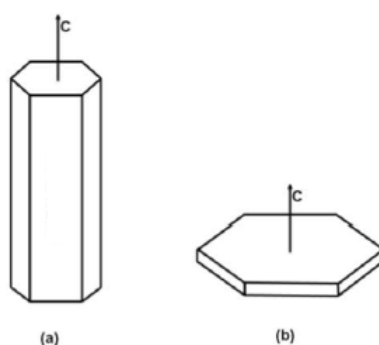
Bakalářská práce se proto zabývá stabilitou AFt fází v zatvrdlém cementovém tmelu, jejichž sekundární vznik bývá nejčastější příčinou degradace betonu. Cílem práce je sledovat fázové složení jemnozrnné malty s vápencem a vybranými aditivami v laboratorním prostředí, která bude vystavena teplotním a vlhkostním vlivům. Jde o to, že přítomnost mletého vápence v soustavě jemnozrnného betonu by mohla za určitých vlhkostních a teplotních podmínek vyvolat transformaci v cementovém kameni přítomného ettringitu do thaumasitu, v jehož komplexní molekule je zastoupen právě uhličitán vápenatý.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. AFt fáze

AFt fáze ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$) je jedna ze skupin nerostných surovin, které se tvoří při hydrataci portlandského cementu. Jejich chemický vzorec je obecně $\text{C}_6(\text{A,F})\text{X}_3\cdot\text{H}_y$, kde X zastupuje vázaný anion odpovídající třem iontům se záporným dvojnásobným nábojem, jimiž jsou zejména ionty OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} a y nabývá hodnot 30–32. Nejvýznamnějším zástupcem těchto fází je minerál ettringit $\text{C}_3\text{A}\cdot(\text{CaSO}_4)_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, který vzniká při rané hydrataci portlandských cementů. Mezi AFt fáze jsou zařazeny i sloučeniny, kde je ve vztahu k ettringitu substituován či částečně substituován kation Al^{3+} i aniony SO_4^{2-} a OH^- . Takovýmto minerálem je např. thaumasit, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. V porovnání s ettringitem je kation Al^{3+} nahrazen Si^{4+} a aniony SO_4^{2-} a OH^- částečně substituovány CO_3^{2-} . [1,8]

AFt fázím jsou podobné AFm fáze ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$). Struktura těchto fází je vrstevnatá, skládající se ze dvou opakujících se vrstev. Hlavní vrstva obsahuje $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]^+$ a mezivrstva $[\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$. Zástupcem AFm fází je minerál monosulfát, $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, který vzniká v pozdějším stádiu hydratace. [2]



Obrárek 1 : Morfologie krystalů a) AFt fáze, b) AFm fáze [36]

2. Ettringit

Ettringit, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ je vzácný minerál, který svým chemickým složením odpovídá síranu hlinitovápenatému, $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Ettringit také označujeme jako trisulfát, Candlotova sůl nebo cementový bacil. Je pozorován v raném období hydratace portlandského cementu. [3,8]

Ettringit je strukturně a krystalograficky stejný jako minerál thaumasit $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)(\text{OH})_6\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, jen Si^{4+} je nahrazeno za Al^{3+} , 3 molekuly SO_4^{2-} a 2 molekuly H_2O jsou nahrazeny dvěma molekulami SO_4^{2-} a CO_3^{2-} . Rozdíl v těchto minerálech je pouze v chemickém složení. [4,30]

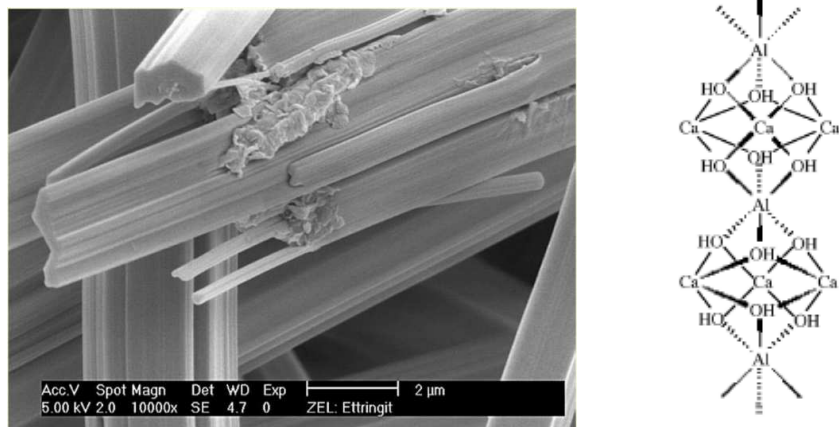


Obrázek 2: Pohled na minerál ettringit [5]

2.1. Vlastnosti ettringitu

Ettringit řadíme do skupiny hydratovaných sulfátů. Patří mezi měkkí minerály, jeho tvrdost podle Mohsovy stupnice je 2–2,5 hustota $1,77 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ a je dokonale štěpný $\{1010\}$. Krystalizuje v hexagonální soustavě. Krystaly jsou skelně lesklé, bílé barvy, ve výbrusu až průhledné. Ettringit se nejčastěji vyskytuje ve tvaru jehliček, které dosahují délky 20–30 μm o šířce 2–4 μm (obrázek 3). Dále se také může vyskytovat ve tvaru vláken, sloupců nebo vějířkovitých agregátů. [4, 5, 6]

Ettringit je stabilní minerál při $\text{pH} > 10,7$. U hodnot s pH mezi 10,7 a 9,5 došlo k nestejnomyernému rozpuštění sádrovce, Al-hydroxidu, Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} . Teplota rozkladu ettringitu je okolo $115 \text{ }^\circ\text{C}$. [23]



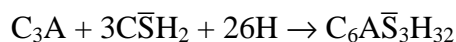
Obrázek 3: Tvar krystalu a mikroskopická struktura ettringitu [7,13]

2.2. Vznik ettringitu

Reakce mezi cementem a vodou vzniká okamžitě po smíchání, také počáteční hydratace přichází během několika minut. U portlandských cementů dochází během 5–15 minut. [5]

2.2.1. Primární ettringit

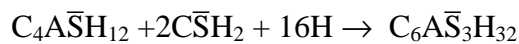
Ettringit hraje hlavní roli v cementovém tmelu, kde dokáže ovlivnit i některé jeho vlastnosti. Je nutno podotknout, že ne všechny formy ettringitu jsou škodlivé. Do portlandského cementu se přidává sádrovec jako zpomalovač tuhnutí, v tomto důsledku vzniká primární ettringit, který je běžný v hydratovaném portlandském cementu. Tato forma ettringitu nezpůsobuje žádnou degradaci. [6,7]



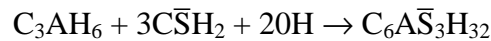
Reakce: Vznik primárního ettringitu

2.2.2. Sekundární ettringit

Sekundární ettringit má nepříznivé účinky, jelikož ovlivňuje odolnost portlandského cementu. Tato formace v betonu je relativně nedávný fenomén, který byl objeven v minulém století a v posledních letech je jeho výzkum velice rozsáhlý. Destruktivním projevem tvorby sekundárního ettringitu v zatvrdlém cementovém kameni je expanzivní tlak, způsobený reakcí monosulfátu či kalciumhydroaluminátů se síranovými ionty přítomnými např. v cementu, v síranových vodách nebo v aditivech.



Reakce: Přeměna monosulfátu na ettringit



Reakce: Vznik sekundárního ettringitu

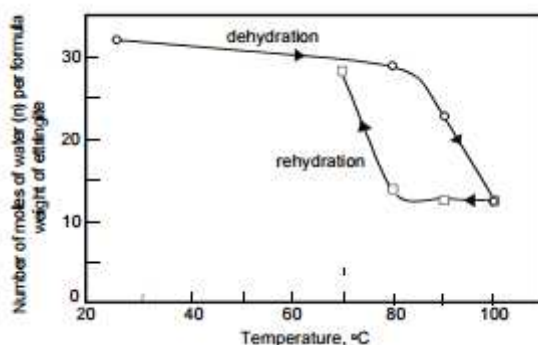
Expanze nastává i v důsledku odložené tvorby ettringitu z monosulfátu v cementovém kameni, který byl vystaven hydrataci za zvýšených teplot nebo hydrotermálnímu zpracování. Reakce je oddálena z toho důvodu, že vysoká teplota, tj. teplota 70 °C, jde nad horní mez termodynamické stability ettringitu, vzniklého v počáteční fázi hydratace. Po tepelném vytvrzení klesne teplota a monosulfát se za přítomnosti interního sulfátu vrátí zpět na ettringit. Tato reakce vyvolává škodlivé rozpínání, protože ettringit má několikanásobně větší objem než reaktanty. Expanze vede k popraskání zatvrdlého betonu. [7]

Sekundární ettringit může být nežádoucím důsledkem síranových iontů, které jsou přítomny přímo ve složkách betonu nebo v okolním prostředí. Jako zdroj síranů je cement, zpomalovače tuhnutí nebo i kamenivo.

2.3. Stabilita ettringitu

Rozklad ettringitu byl předmětem mnoha studií, kde nebyly plně objasněny přesné teploty rozkladu, ani mechanismy a kinetika tohoto procesu. Také autoři výzkumů mají na toto téma odlišné názory.

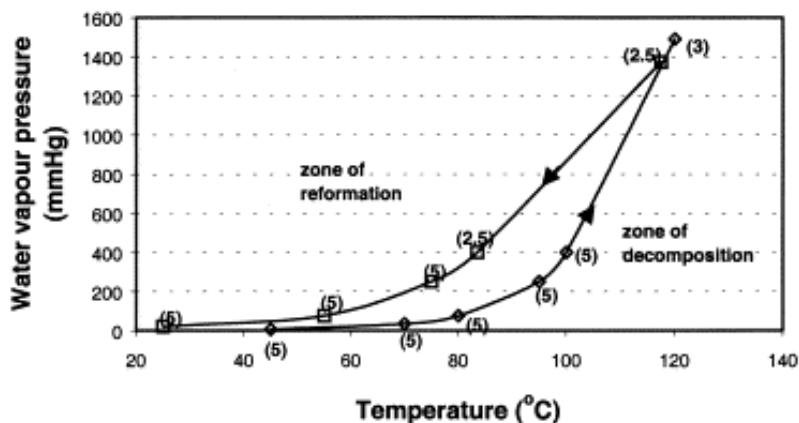
Ettringit byl nedávno identifikován jako potencionální tepelně akumulací materiál. Oboustranná dehydratace ettringitu se přemění na metaettringit při zvýšené teplotě za sucha. V této souvislosti mluvíme o teplotě až do 110 °C a vlhkosti (vytvrzení párou a suché vytvrzení) na stabilitu ettringitu.



Obrázek 4: Reverzibilita ettringitového rozkladu při tlaku páry 250 mm Hg [10]

Studie podle Glasser a Zhou [10], se shodují na faktu, že je ettringit nestabilní při zvýšené teplotě. Výsledek jejich výzkumu je znázorněn na obr., kde levá část představuje stabilní ettringit, který event. může přejít na metaettringit, ale za vhodných vlhkostních poměrů se znovu transformovat na ettringit. Pravá část odpovídá nestabilnímu ettringitu, který jakmile se rozloží, už jej nelze spontánně obnovit. Teplotu, mechanismus a reakční kinetiku ettringitového rozkladu se autorům nepodařilo jednoznačně objasnit. Nicméně o určení spontánního rozkladu se zasloužili autoři Šatava a Vepřek, kteří za pomoci DHA analýzy stanovili teplotu rozkladu na 125 °C. [10]

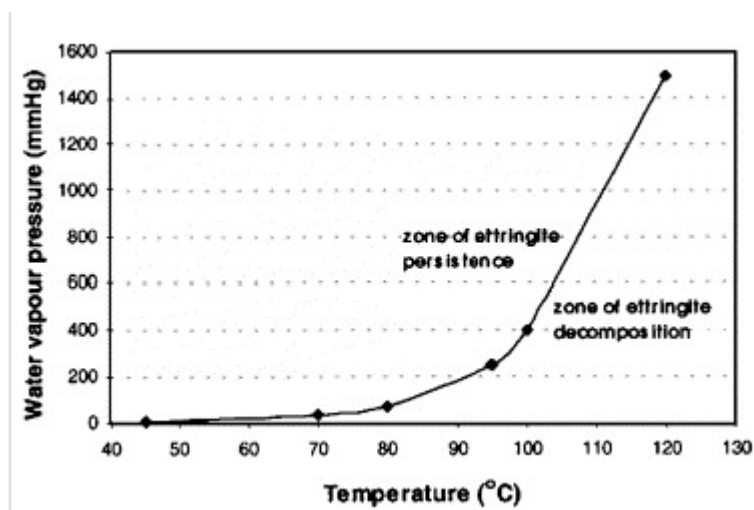
Ogawa a Roy [10] dosáhli také obdobného výsledku, a to při hydrotermálních podmínkách při teplotě 100 °C a vyšší. Hall a kol. také stanovili počátek rozkladu ettringitu na teplotu okolo 114 °C a tlaku vodní páry 1,63 bar = 163 kPa. Okrajově méně relevantní, ale pozoruhodná je studie podle Abo-el-Enein, který určil hmotnostní úbytek ettringitu při teplotě větší než 100 °C.



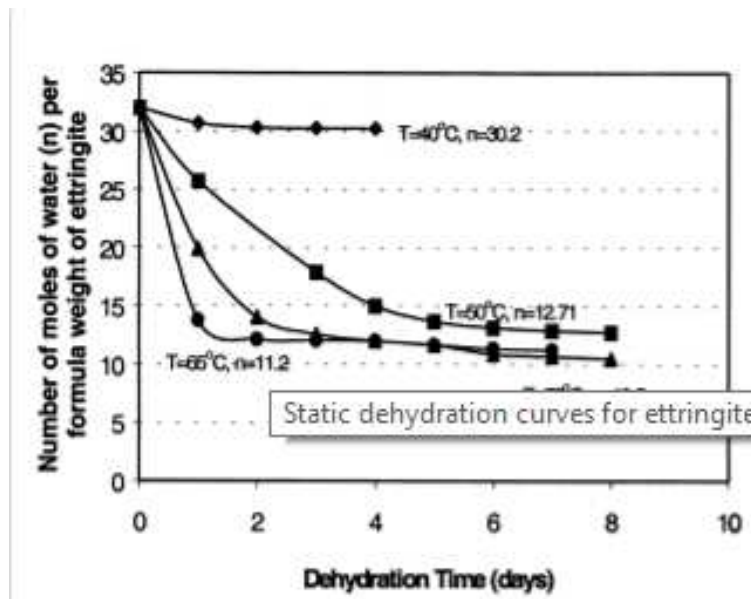
Obrázek 5: Křivka rozkladu ettringitu při různém tlaku vodní páry

Taylor a kol. [33] poukazují na to, že ettringit je vnitřně nestabilní při teplotě vyšší jak 70 °C. Pokud jsou ale v dostatečném množství přítomny sulfáty, je hranice teploty zvýšená na 90 °C.

Pourcher a kol. [34] sledovali stabilitu ettringitu a vývoj strukturních změn v průběhu tepelného rozkladu. Zjistili, že ettringit může být nestabilní při teplotě nižší než 120 °C v závislosti na tlaku vody, jak ukazuje Obrázek 6. Během dehydratace dochází k odstranění hydroxylových skupin a molekul vody ze struktury. Ettringit se rozkládá na metaettringit, který obsahuje 10 – 13 molekul H₂O, vyobrazeno na obrázku 7.



Obrázek 6: Rozklad metaettringitu, kdy levá zóna poukazuje na existenci ettringitu a pravá část rozklad ettringitu [10]



Obrázek 7: Dehydratační křivka rozkladu ettringitu při tlaku páry 6 mm Hg [10]

Zhou a kol. [10] podobně jako Owaga uvádí teplotu rozkladu 114 – 116 °C, v tomto okamžiku je tlak vody 760 Torr = 133 Pa. Rozkládající se ettringit vede k tvorbě hemihydrátu, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, vody a C-A-H fáze.

2.4. Dosavadní průzkum na ústavu THD

V rámci dlouhodobého výzkumného řešení na ÚTHD FAST VUT Brno bylo pomocí RTG-difrakční analýzy zjištěno, že po 180 dnech hydratace se ettringit exponovaný v laboratorním prostředí rozložil na sádrovec, gibbsit a kalcit. Pokus byl zopakován, ale ani tak se nepodařilo objasnit rozpad ettringitu, tento experiment zcela zpochybnil termodynamickou stabilitu. Závěrem by proveden experiment syntézy ettringitu hydratací trojsložkové soustavy z hlinitanového cementu, sádrovce a vápna, Vzniklé množství ettringitu však bylo jen velmi nízké. [22]

Následně [9] byla sledována termodynamická stabilita ettringitu v laboratorním prostředí a prostředí nasyceném vodní parou. Ettringit byl připraven dvěma způsoby, a to jednak hydratací yeelimitového slínku a jednak adiční reakcí mezi síranem hlinitým a hydroxidem vápenatým.

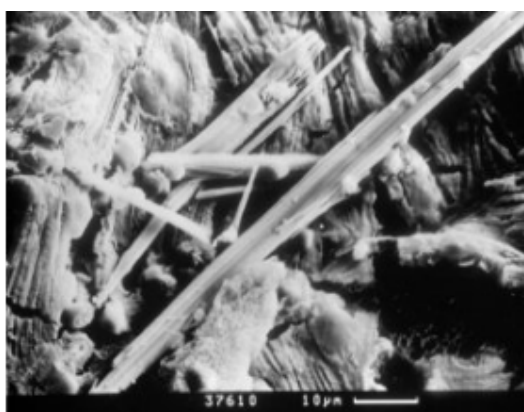
Stabilita ettringitu byla dále sledována i v soustavě yeelimitu s laboratorně vypáleným trikalciúmsilikátem v závislosti na zvoleném vlhkostním a teplotním prostředí. V laboratorním prostředí vlivem odpařování volně vázané molekulární vody docházelo k přeměně krystalického ettringitu na metaettringit. Také byla pozorována nepatrná tvorba C-A-H fází a sádrovce. V prostředí nasycené vodní parou docházelo k přeměně ettringitu na monosulfát a po 63 dnech uložení nebyl ettringit již prakticky přítomen. Z výsledků vyplynulo, že v dané soustavě při zvolených prostředích expozice k transformaci ettringitu do thaumasitu nedochází. [23]

3. Thaumasit

Thaumasit, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, zkráceně $\text{C}_3\text{S}\bar{\text{S}}\bar{\text{C}}\text{H}_{15}$, je málo obvyklý minerál, neboť jeho struktura obsahuje tři různé ionty, tj. uhličitany (CO_3^{2-}), sírany (SO_4^{2-}) a křemičitany ve formě $\text{Si}(\text{OH})_6$, spojené s kationy vápníku Ca^{2+} . [13]

Portlandský cement by mohl být velice náchylný na tvorbu thaumasitu v případě, že vápenec bude použit jako plnivo nebo jako hlavní složka směsného cementu. Tvorba thaumasitu vyžaduje zdroje křemičitanovým, síranových a uhličitanových iontů, nadměrnou vlhkost a nízkou teplotu. Thaumasit je minerál s hexagonální pyramidovou strukturou, morfologicky tvoří vlákna a jehly jako ettringit. Jeho zbarvení je bílé, ve výbrusu bezbarvý. Tvrdost na Mohsově stupnici 3,5 a jeho hustota je $1,89 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$. [11, 14, 15,]

Struktura thaumasitu je stejná jako ettringitu, jen kation Al^{3+} je substituován kationem Si^{4+} a jeden anion SO_4^{2-} se dvěma molekulami H_2O je nahrazen dvěma aniony CO_3^{2-} .



Obrázek 8: Tvar krystalu thaumasitu [11]

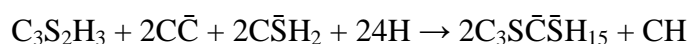


Obrázek 9: Minerál thaumasitu[35]

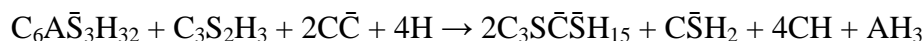
3.1. Vznik thaumasitu

Thaumasit je projevem síranové koroze v cementovém tmelu. Podmínkou vnějšího prostředí ke tvorbě thaumasitu je nízká teplota, ideálně 0 – 5 °C. Dále jsou zapotřebí zdroje síranů (např. sádrovec, sírany z podzemních vod), zdroje uhličitánů (jako je kalcit CaCO_3 nebo atmosférické CO_2) a zdroje křemičitanů (C-S-H gely z hydratovaného cementu) a také nadměrné množství vody. [14]

Bensted [30] popsal dvě možnosti syntetické přípravy thaumasitu. První možnost je tzv. přímá metoda, která je velmi pomalá a trvá i několik měsíců, aby dosáhla dostatečného množství thaumasitu. Vzniká reakce mezi C-S-H gely, Ca^{2+} ionty, sírany, uhličitany a vodou. Tato reakce je vyjádřena následovně:



Druhou možností je tvorba thaumasitu z ettringitu v přítomnosti C-S-H gelů, uhličitánů a dostatečným množstvím vody. Vyjádřeno rovnicí:



Výše uvedená rovnice potvrzuje tvrzení, že thaumasit vzniká přeměnou ettringitu. Začátek této reakce je pomalý, ale jakmile je vytvořen thaumasit, rychlost reakce je rychlý. Dochází ke zvětšení objemu, následnému vnitřnímu pnutí, které následně vede k popraskání a dochází k degradaci.

3.2. Faktory ovlivňující vznik thaumasitu

3.2.1. Vliv teploty

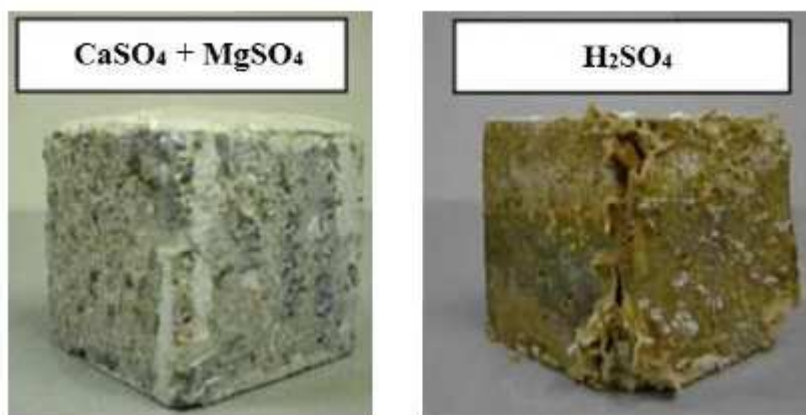
Ideální podmínkou pro tvorbu thaumasitu je nízká teplota do 15 °C, konkrétně 0 – 5 °C. V literatuře popisují dva důvody pro tvorbu thaumasitu při nízké teplotě. První je tzv. Kleberovo pravidlo, kde pokles teploty vede ke zvýšení koordinačního čísla a umožňuje tak snazší tvorbu křemičitých struktur. Druhým důvodem je to, že nízká teplota umožňuje lepší rozpustnost vápenatých solí. [16]

Výše zmíněné důvody potvrdila i studie, kdy vzorky vyrobené z portlandského cementu byly ponořeny v 5% roztoku Na_2SO_4 a vystaveny teplotám 5 °C, 10 °C a 20 °C. Výsledky ukázaly, že u vzorků vystaveným teplotě 5 °C, u kterých došlo po 6 měsících k degradaci povrchu, se neobjevily žádné hydratační produkty cementu, ale naopak vznik thaumasitu. U vzorků při teplotě 10 °C byla tvorba thaumasitu oproti teplotě 5 °C opožděná. Degradace vzorku po 1 roce byla shodná se vzorkem, který byl vystavený teplotě 5 °C po dobu 6 měsíců. Při 20 °C po dobu jednoho roku nebyla vyzorována žádná degradace, thaumasit nebyl identifikován. [17]

3.2.2. Vliv pH

Dalším faktorem ovlivňujícím tvorbu thaumasitu je hodnota pH. V odborných člancích se mluví o tom, že má nabývat hodnot vyšších jak 10,5 a čím vyšší, tím je větší tvorba thaumasitu.

Studie, při které byly vyrobeny betonové kostky ze tří druhů cementu a dvou druhů kameniva, byly uloženy do roztoků o různých hodnotách pH. Vzorky, které byly ponořeny v kyselině sírové, kde bylo nízké pH 2 – 7, došlo k degradaci, ale nikoliv k výskytu thaumasitu. Druhý směsný roztok CaSO_4 a MgSO_4 , jehož pH bylo větší jak 12, se už po 5 měsících objevil thaumasit. [18, 19]



Obrázek 10: Ukázka vzorků uložených v alkalickém roztoku a v kyselině sírové po dobu 12 měsíců [16]

Jallad [29] také zkoumal stabilitu thaumasitu při různých pH v přítomnosti chemických iontů jako jsou fosfáty, uhličitany a hydrogenuhličitany, které vystavil hodnotám pH v rozmezí 6 – 12 a poté hodnotám větším jak 12. Experiment byl založen na vzorcích thaumasitu o navážce 1 g, které se ponořily do příslušného roztoku po dobu 30 dnů. Bylo prokázáno, že u vzorků ponořených do směsi roztoku KH_2PO_4 a Na_2HPO_4 , který měl $\text{pH} = 6$, thaumasit nevzniknul, místo něj se objevil fosforečnan vápenatý. Pakliže ty samé látky byly vystaveny $\text{pH} 7$ a 8 , thaumasit se už vyskytnul, vedle něj pak aragonit a brushit, a při hodnotě $\text{pH} = 12$ byl přítomen thaumasit s malým podílem kalcitu. Ve druhém směsném roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a NaOH , kde byl thaumasit vystaven vysokým hodnotám $\text{pH} 12,45$ a $\text{pH} 13$, byl v prostředí s hodnotou $12,45$ přítomen kalcit a při $\text{pH} 13$ pouze thaumasit. Závěrem práce je, že thaumasit při nízkých hodnotách, $\text{pH} < 11$, reaguje s ionty přítomnými v roztocích. Při vysoce zásaditých podmínkách, $\text{pH} = 13$, se vyskytl stabilní thaumasit.

3.3. Iontové prostředí pro tvorbu thaumasitu

3.3.1. Zdroj uhličitánů

Zdroj uhličitánů pro tvorbu thaumasitu v cementovém tmelu nalezneme přímo ve struktuře betonu v podobě vápenců. Zdroje uhličitánů můžeme hledat i v podzemních vodách jako externí zdroj nebo z atmosférického CO_2 . Vápence najdeme například v portlandských směsných cementech. Použití těchto cementů má mnoho výhod, jak

z hlediska technického, tak i ekonomického. Norma ČSN EN 197-1 rozlišuje 4 typy směsných portlandských cementu, které obsahují 6 – 20 % vápence (řadí se sem CEM II/A-L, CEM II/A-LL) a 21 – 35 % vápence (CEM II/B-L, CEM II/B-LL). [21,22]

Skaropoulou [18] zkoumal průběh tvorby thaumasitu na množství vápence. Vzorky byly vytvořené z cementu a křemičitého nebo vápenného písku. Byl použitý portlandský cement, portlandský směsný cement s obsahem 15 % vápence a s 30 % vápence. Vzorky byly vytvrzeny ponořením do 1,8 % roztoku $MgSO_4$ při teplotě 5 °C a 25 °C po dobu 3 let. Tvorba thaumasitu proběhla u všech sledovaných vzorků. Se zvyšujícím se množstvím vápence rostla tvorba thaumasitu, která byla doprovázena degradací betonu. Tento jev proběhnul za nízké teploty. Dokonce i v betonu s nulovým obsahem vápence došlo k jeho tvorbě. Také druh písku má vliv na kvalitu betonu. Ukázalo se, že křemičitý písek je horší na kvalitu betonu než vápenný.

3.3.2. Zdroj křemičitanů

Hlavní složkou ve struktuře cementového tmelu jsou C-S-H gely, které jsou hlavním zdrojem křemičitanů ke tvorbě thaumasitu. Zjednodušeně řečeno, vznik thaumasitu v betonu má za následek rozklad C-S-H gelů, které pak vedou k destrukci betonu, jelikož tyto gely jsou nositeli výsledných pevností a také nabývají pojivých schopností. [32]

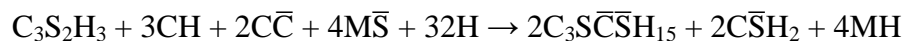
Bellmann [15] ve své studii sledoval, zda C-S-H gely s nízkým poměrem vápníku/křemíku jsou odolnější k tvorbě thaumasitu oproti vyššímu poměru vápníku/křemíku rovnému 1,7. Podle termodynamických výpočtů se ukázalo, že C-S-H gely s vyšším poměrem vápníku/křemíku (1,7), které se tvoří v přítomnosti portlanditu, mohou být transformovány do thaumasitu při velmi nízké koncentraci síranu. Čím vyšší je odolnost C-S-H gelů s nízkým poměrem $Ca/Si=1,1$, zmírňuje se tvorba thaumasitu v zatvrdlém betonu. Snížení poměru lze docílit přidáním dostatečného množství pucolánových nebo latentně hydraulických příměsí, kdy se při hydrataci cementu spotřebovává $Ca(OH)_2$ za tvorby C-S-H gelů a tím se sníží obsah vápníku.

Skaropoulou [33] sledoval tvorbu thaumasitu při použití různých příměsí jako byl přírodní pucolán, popílek, vysokopecní struska a metakaolin. Vzorky částečně nahrazovaly příměsí za portlandský směsný cement s vápencem, a byly ponořeny do

roztoku 1,8 % MgSO₄ po dobu 5 let při teplotě 5–25 °C. Pro porovnání výsledků byl vytvořen referenční vzorek z portlandského směsného cementu s vápencem bez příměsí. Výsledky ukázaly, že přidavek přírodního pucolánu vykazuje srovnatelné výsledky jako referenční vzorek, tudíž nebyl velmi účinný proti síranovému ataku. S přidavkem popílku se zpomalila tvorba thaumasitu a vzorek s metakaolinem a vysokopecní struskou podstatně zlepšil odolnost vůči tvorbě thaumasitu.

3.3.3. Zdroj síranů

Rozeznáváme dva druhy zdroje síranů, vnitřní a vnější zdroj. Vnitřní zdroj síranů je v podobě ettringitu, jehož transformace vede k tvorbě thaumasitu. Jako vnější zdroj síranů jsou síranové vody, které jsou nasyceny síranem vápenatým a dále mohou obsahovat rozpustné sírany hořčíku a sodíku. Jak je všeobecně známo, MgSO₄ reaguje nejen s hydroxidem vápenatým, ale také vede k rozkladu C–S–H gelů, což je zapříčiněno poklesem pH. Tuto reakci lze vyjádřit následovně: [19,20]



4. Přísady

Přísady jsou chemické sloučeniny, které se během míchání betonu či malt přidávají v množství 0,2 – 5 % z hmotnosti cementu. Přidávají se za účelem modifikace vlastností čerstvého i ztvrdlého betonu.

Podle funkce rozeznáváme:

- Plastifikátory, superplastifikátory
- Zpomalovače tuhnutí a tvrdnutí
- Urychlovače tuhnutí a tvrdnutí
- Provzdušňující přísady

4.1. Plastifikační přísady

Jsou to chemické látky, které se přidávají do betonů či malt pro zlepšení zpracovatelnosti. Plastifikační přísady se přidávají za účelem snížení záměsové vody

v betonu, čímž dochází k nárůstu počátečních i konečných pevností. Také zlepšují přílnavost betonu ke kamenivu nebo výztuži, mrazuvzdornost, trvanlivost a vyšší chemickou odolnost.

Základem mechanismu působení těchto přísad je jejich povrchová aktivita. Plastifikátory jsou vesměs tvořeny molekulami s polymerními řetězci zakončenými silně polární skupinou. V roztoku se chovají jako tenzidy a absorbují se na povrchu cementových zrn. Vzájemným působením s okolními molekulami vody vzniká elektrická dvojvrstva, která obaluje cementová zrna, a ta se navzájem odpuzují. Tyto odpuzující síly snižují tření mezi zrny a zvyšují pohyblivost kaše. Ke zvýšení pohyblivosti také přispívá mechanický efekt vodního obalu, působící jako membrána, která nedovolí vzájemné zaklínění zrn.

Nejdůležitějšími přísadami do betonu jsou plastifikátory a v posledních době i superplastifikátory, které výrazně snižují vodní součinitel při zachování stejné konzistence čerstvého betonu. Podle složení makromolekulárního řetězce rozdělujeme plastifikační a superplastifikační přísady na:

- Lignosulfáty s nízkým obsahem sacharidů
- Polykondenzát naftalensulfonátu s formaldehydem
- Polykondenzát sulfonovaného melaminu s formaldehydem
- Polykarboxyláty a polyakryláty – nová generace superplastifikátorů

Plastifikátory na bázi lignosulfátů patří mezi nejstarší přísady organických sloučenin, připravované izolací lignosulfonátu ze sulfitových výluhů membránovou filtrací. Sulfitové výluhy jsou odpadním produktem po chemickém zpracování dřeva.

Polykondenzáty naftalensulfátu s formaldehydem patří mezi moderní superplastifikátory na bázi naftalenu, jsou to synteticky vyráběné organické látky, které umožňují snížit množství záměsové vody až o 30 %. Tyto přísady jsou velmi účinné, nedochází k napěňování a mají téměř nulové retardační účinky.

Ztekucovače na bázi melaminu jsou po chemické stránce polykondenzáty sulfonovaného melaminu s formaldehydem. Výhoda těchto přísad je, že nejsou náchylné na předávkování a také snižují náklady na proteplování betonu. Přísady mohou mít tekutou formu, kterou je bezbarvá žlutavá barva, anebo práškovou formu v podobě bílého prášku.

Polyakraláty (polykarboxyláty) jsou v dnešní době nejmodernější, nejúčinnější a nejefektivnější superplastifikační přísady akrylátového typu. Jsou to syntetické organické polymery nesoucí karboxylové skupiny. Textura polykarboxylátů je v práškové nebo tekuté formě. Práškové přísady jsou v podobě bílého prášku, tekuté mají nažloutlou až hnědou barvu. [25,26]

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cíl práce

Cílem bakalářské práce je sledování stálosti ettringitu a thaumasitu v jemnozrnné maltě s vybranými plastifikátory. Jejich fázové složení bude sledováno ve vlhkostních a teplotních prostředích.

1. Metodika práce

V návaznosti na výzkumné zadání ÚTHD FAST VUT Brno, zaměřené na syntetickou přípravu a sledování vlastností AFt fází, je předložená práce studií ke sledování již konkrétní problematiky chování jemných vysokopevnostních cementových malt, resp. betonů, které mj. obsahují mletý vápenec a plastifikátory se sulfátovými skupinami. Během jiného výzkumného řešení, které se zabývá vývojem vysokohodnotných betonů, došlo totiž k tomu, že po proběhnutí zmrazovacích cyklů se zkoušené vzorky betonu rozpadly, přičemž bylo pozorováno jejich evidentní poškození skrumážemi jehlicovitých krystalů. Vzhledem k tomu, že receptura uvedených vzorků zahrnovala i mletý vápenec a plastifikátor se sulfátovými skupinami, vzniklo podezření, že během zmrazovacího cyklu mohlo dojít ke vzniku thaumasitu. Jeho přítomnost se však vzhledem k relativně nízkému zastoupení pojiva ve vzorku nepodařilo jednoznačně prokázat.

Proto v souvislosti s výše uvedeným výzkumným zadáním bylo v bakalářské práci navrženo připravit zkušební vzorek jemnozrnné malty, odlišující se od původního poškozeného jemnozrnného betonu vynecháním hrubozrnného kameniva, a současně připravit dle téže receptury dva vzorky referenční s tím rozdílem, že vápenec bude v jednom vzorku substituován inertním korundem a ve druhém inertním zirkonem granulometrie shodné s vápencem. Dále bylo navrženo všechny vzorky po nejnutnější době hydratace ve vodním prostředí rozdělit na tři sady, z těchto ihned jednu podrobit stanovení pevností, a zbylé dvě jednak podrobit zmrazovacím cyklům a jednak ponechat i nadále ve vodním prostředí. V době po ukončení zmrazovacích cyklů pak uskutečnit podrobný rozbor fázového složení i morfologie a provést závěrečné vyhodnocení pozorovaných rozdílů.

2. Postup práce

Dle navržené receptury byly všechny vzduchosuché suroviny nejprve naváženy na laboratorních vahách s přesností 0,01 g.

U připravených a zhomogenizovaných suchých vzorků bylo uskutečněno stanovení vodního součinitele na konstantní konzistenci malty metodou rozlitím kužele na průměr koláče 150 mm.

Malty připravené se stanovenou hodnotou vodního součinitele byly po rozmíchání v laboratorní míchačce zaformovány do zkušebních trámeček rozměrů 20x20x100 mm a ve vybraných případech též do zkušebních krychlí rozměrů 100x100x100 mm.

Po 24 hodinách byly vzorky malt odformovány a uloženy do vodního prostředí na dobu 7 dnů hydratace. Následně byla vždy jedna sada vzorků podrobena pevnostním zkouškám, druhá ponechána ve vodním uložení a třetí podrobena zmrazovacím cyklům takto:

- pokles teploty z 29°C na -18°C, následně izotermická výdrž 240 minut
- zalití vodou o teplotě 20° C, následná výdrž v tomto prostředí po dobu 120 minut
- uvedený cyklus se nepřetržitě opakuje dle požadovaného počtu, zde 100 krát

Po uplynutí zmrazovacích cyklů byly všechny vzorky podrobeny stanovení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Zbytky po těchto zkouškách byly dále použity ke stanovení fázového složení metodou RTG-difrakční analýzy, termické analýzy a sledování morfologie metodou elektronové rastrovací mikroskopie.

3. Použité suroviny a přístroje

3.1. Použité suroviny

Pro přípravu surovinových směsí byly použity tyto suroviny:

- CEM I 42,5 R
- Mikromletá granulovaná vysokopecní struska
- Velmi jemně mletý vápenec CaCO_3
- Korund Al_2O_3
- Zirkon ZrSiO_4
- Plastifikátor 1 – vyhovující na bázi polykarboxylátu
- Plastifikátor 2 – nevhovující na bázi naftalenu

3.2. Použité přístroje

V průběhu práce byly použity následující přístroje:

- Váhy KERN KB s váživostí $600 \pm 0,01$ g
- Planetový mlýn FRITSCH Pulverisette 6 s mlecími tělesy
- Mlýnek McCrone Micronising Mill
- Automatická míchačka HOBART HSM10
- Horkovzdušná sušárna BINDER ED, APT line II s nuceným oběhem
- Rentgenový difraktometr Empyrean PANalytical
- Diferenciální termická analýza byla provedena na přístroji TGA/8DTA851^e výrobce Mettler Toledo
- Rastrovací elektronový mikroskop REM Tescan MIRA3 XMU s prvkovou sondou EDX

4. Vyhodnocení výsledků

4.1. Návrh receptur

Receptura původního poškozeného vzorku jemnozrnného betonu byla upravena v tom, že kvůli zlepšení identifikace nových hydratačních zplodin v ní bylo vynecháno hrubozrnné kamenivo. V níže uvedených tabulkách 1, 2 a 3 je potom uvedeno reálné množství jednotlivých složek pojiva v původní receptuře s hrubozrnným kamenivem, které je pro jednotlivé vzorky přepočteno na procentuální zastoupení jednotlivých složek.

Tabulka 1: Složení zkušebních vzorků s vápencem

Složka pojiva	Reálný obsah složek pojiva v 1 m ³ betonu [kg]	Složení vzorku [%]	
		V-1	V-2
CEM I 42,5 R	220	62,86	62,86
Vápenec velmi jemně mletý	70	20,00	20,00
Struska jemně mletá	60	17,14	17,14
Plastifikátor 1	3,8	1,086	–
Plastifikátor 2	3	–	0,857

Tabulka 2: Složení zkušebních referenčních vzorků s korundem

Složka pojiva	Reálný obsah složek pojiva v 1 m ³ betonu [kg]	Složení vzorku [%]	
		K-1	K-2
CEM I 42,5 R	220	62,86	62,86
Korund velmi jemně mletý	70	20,00	20,00
Struska jemně mletá	60	17,14	17,14
Plastifikátor 1	3,8	1,086	–
Plastifikátor 2	3	–	0,857

Tabulka 3: Složení zkušebních referenčních vzorků se zirkonem

Složka pojiva	Reálný obsah složek pojiva v 1 m ³ betonu [kg]	Složení vzorku [%]	
		Z-1	Z-2
CEM I 42,5 R	220	62,86	62,86
Korund velmi jemně mletý	70	20,00	20,00
Struska jemně mletá	60	17,14	17,14
Plastifikátor 1	3,8	1,086	–
Plastifikátor 2	3	–	0,857

4.2. Stanovení množství záměsové vody

Množství záměsové vody, které bylo nutno použít na přípravu malt o konstantní konzistenci na rozlité kužele 150 mm, uvádí tabulka 4.

Tabulka 4: Množství záměsové vody u jednotlivých směsí

Označení vzorku	V-1	V-2	K-1	K-2	Z-1	Z-2
Množství záměsové vody w [-]	0,237	0,266	0,208	0,242	0,228	0,241

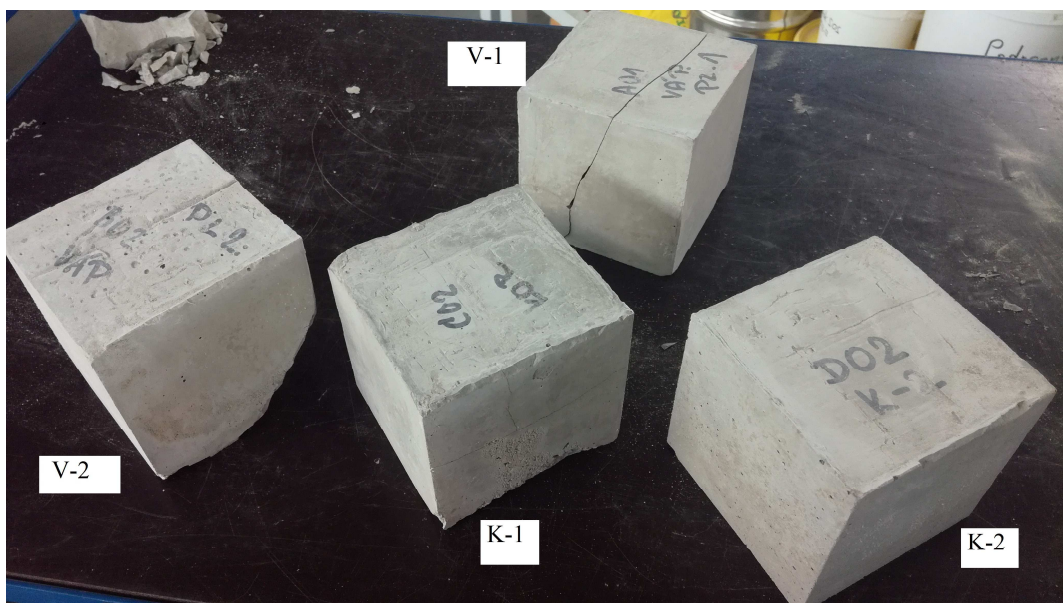
Z tabulky je zřejmé, že pro dosažení konstantní konzistence byly při nižším dávkování plastifikátoru 2 hodnoty vodního součinitele s ním připravených malt vyšší. Jelikož v návrhu vzorků bylo respektováno původní dávkování obou plastifikátorů, lze k uvedeným rozdílům ve vodním součiniteli konstatovat, že oproti poměrům v betonářské praxi by pro dosažení konstantního vodního součinitele a dodržení konstantní konzistence byla potřebná vyšší dávka plastifikátoru 2.

4.3. Pevnosti vzorků

Pevnosti vzorků jsou uvedeny v tabulce 5, 6, a 7. Vzorky jsou v tabulce uvedené jako pevnosti po 37 dnech uložení ve vodním prostředí, které byly odebrány ve stejné hydratační době jako vzorky podrobené zmrazovacím cyklům.



Obrázek 11: Pohled na trámce po zmrazovacích cyklech



Obrázek 12: Pohled na krychle po zmrazovacích cyklech

Tabulka 5: Pevnosti trámců v tahu za ohybu

Označení vzorku	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		
	7 dnů vodní uložení	37 dnů vodní uložení	Zmrazovací cykly - trámce
V-1	4,6	9,4	-
V-2	4,1	11,5	-
K-1	5,7	12,3	6,8
K-2	8,6	9,4	9,6
Z-1	9,8	8,0	-
Z-2	8,7	9,2	4,4

Tabulka 6: Pevnosti v tlaku stanovených na trámcích a krychlí

Označení vzorku	Pevnost v tlaku [MPa]			
	7 dnu uložení	37 dnů uložení	Zmrazovací cykly - trámce	Zmrazovací cykly - krychle
V-1	46,1	82,7	-	-
V-2	44,0	75,1	-	-
K-1	50,3	82,6	44,5	77,9
K-2	50,3	61,3	52,0	66,2
Z-1	48,5	74,4	-	-
Z-2	53,9	54,8	40,6	-

Z výsledků uvedených v tabulkách vyplývá:

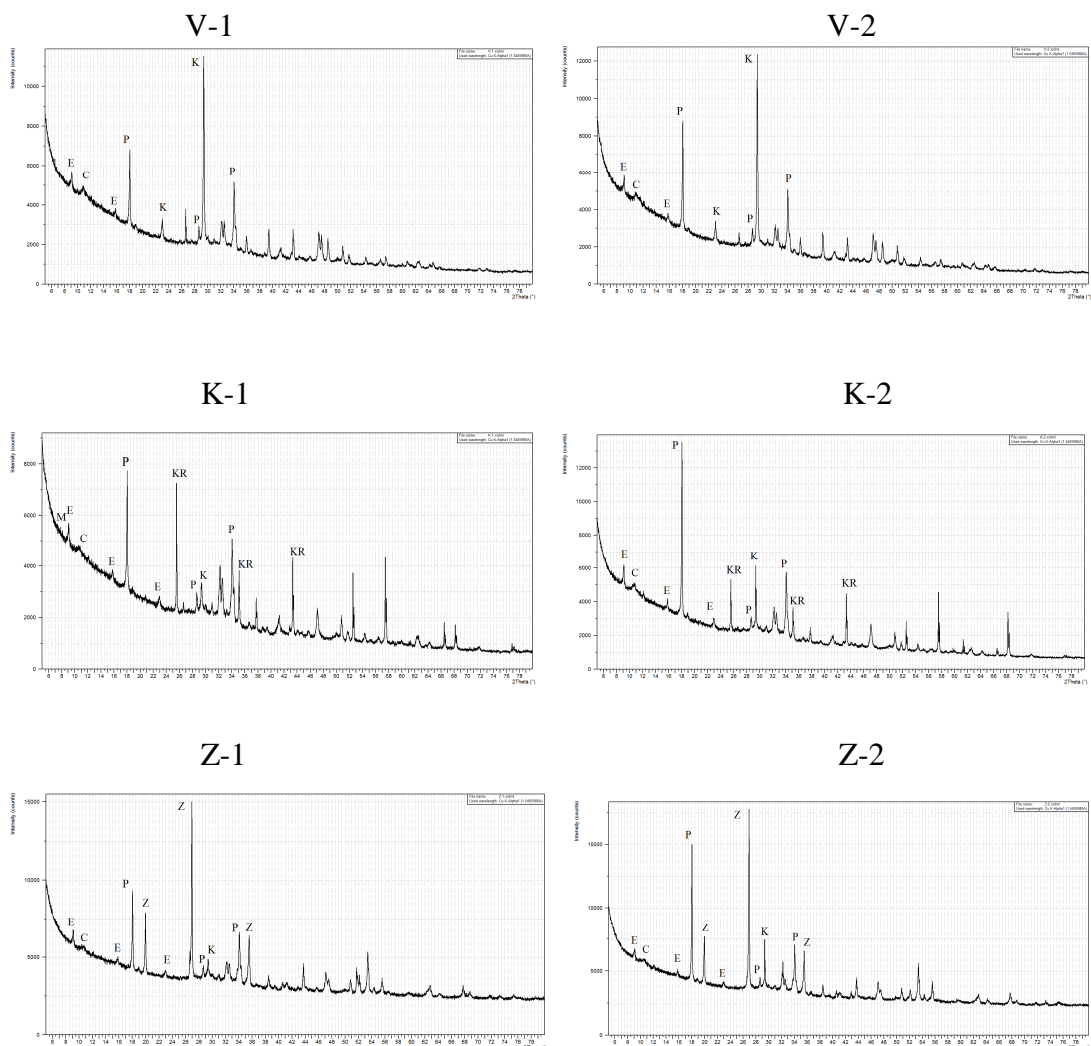
- pevnosti vzorků ve vodním uložení byly s plastifikátorem 2 pravidelně nižší než s plastifikátorem 1. Důvodem je vyšší stanovená hodnota vodního součinitele vzorků s plastifikátorem 2 než s plastifikátorem 1, kterého však bylo kvůli respektování původní receptury dávkováno méně. Účinnost obou přísad proto nelze objektivně porovnat
- s dobou uložení ve vodním prostředí se pevnosti všech vzorků zvyšovaly. Přitom ve většině případů byl nárůst tlakové pevnosti větší u vzorku s plastifikátorem 1 než u vzorku s plastifikátorem 2. Důvod lze opět spatřovat v nižší dávce plastifikátoru 2, a tudíž vyšší hodnotě vodního součinitele. Nejvyšší nárůst pevností s dobou uložení pak byl zaznamenán u vzorků s vápencem, naopak nejnižší u referenčních vzorků se zirkonem
- po zmrazovacích cyklech se rozpadly všechny trámce obsahující vápenec. Rozpad byl zaznamenán i u vzorku Z-1 zaformovaného do normového trámce. U vzorků K-1 a K-2 se pevnost po zmrazovacích cyklech sice snížila, ale úplný rozpad nenastal
- u krychlí po zmrazovacích cyklech nedošlo k rozpadu. Pouze u vzorku V-1 došlo k uštípnutí rohu a vzorek V-2 byl přepůlen rovnoběžně se směrem hutnění. Tato porucha nebyla zapříčiněna tvorbou AFt fází

4.4. Fázové složení vzorků

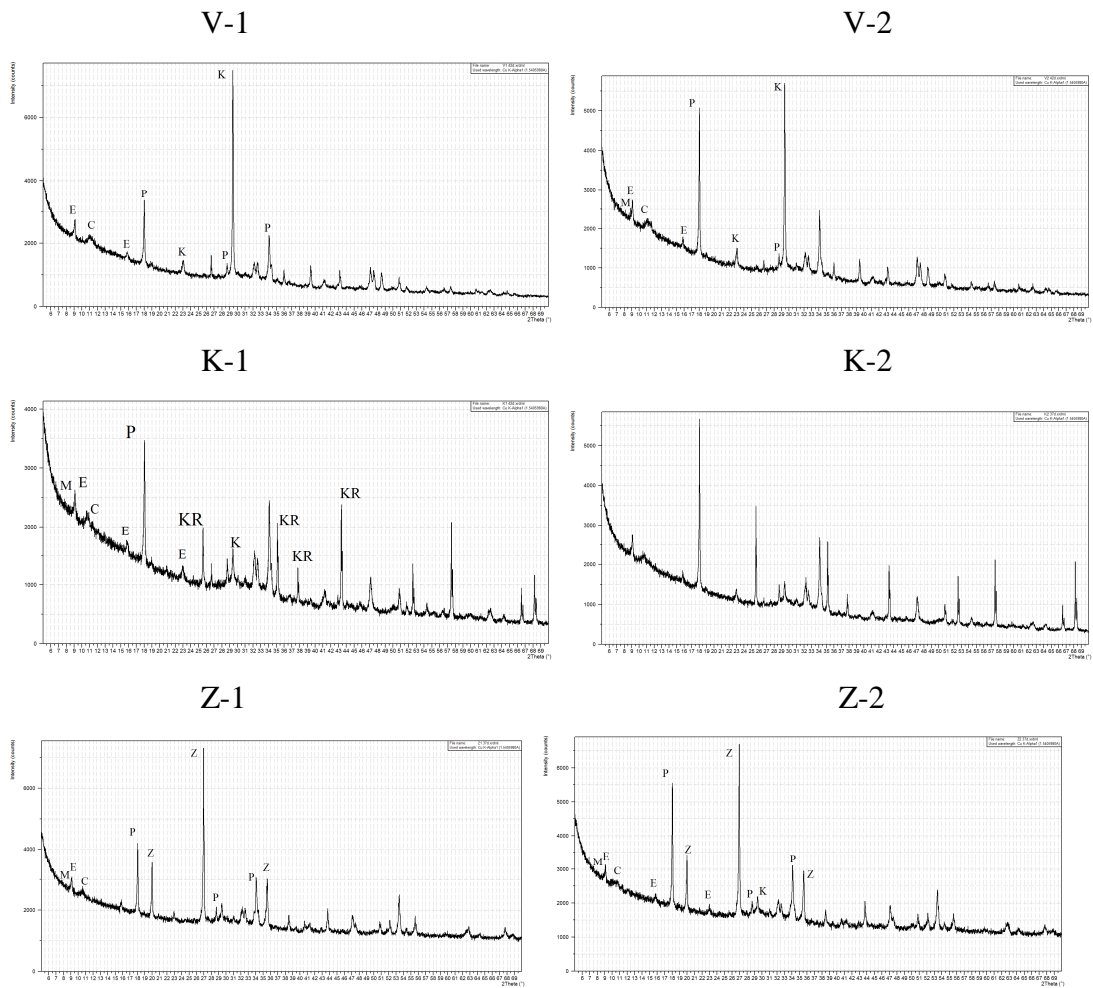
4.4.1. RTG- difrakční analýza

Rentgenogramy analyzovaných vzorků jsou uvedeny na obrázku 10, 11 a 12. V rentgenogramech vzorků byla identifikována přítomnost níže uvedených minerálů:

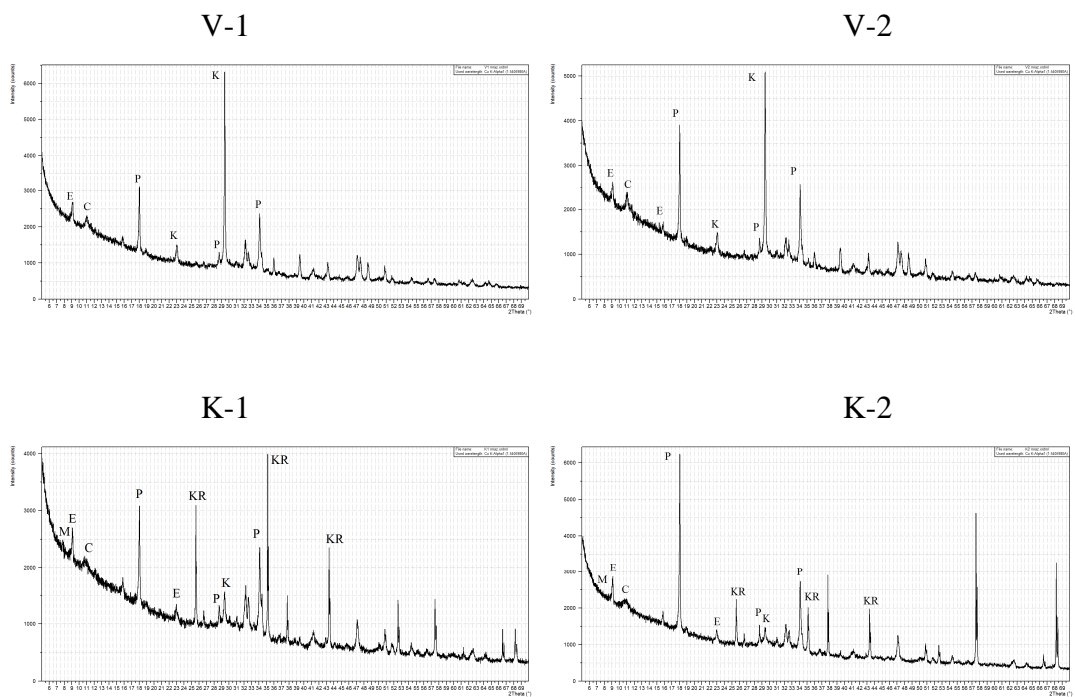
- Portlandit (P), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d_{\text{hkl}} = 4.92, 3.108, 2.627 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu C_4AH_{13} (C), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8.04 \text{ \AA}$)
- Ettringit (E), $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 9.8, 5.66, 3.86 \text{ \AA}$)
- Monosulfát (M), $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8.9 \text{ \AA}$)
- Kalcit (K), CaCO_3 ($d_{\text{hkl}} = 3.86, 3.035 \text{ \AA}$)
- Korund (KR), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{hkl}} = 3.47, 2.554, 2.38, 2.08 \text{ \AA}$)
- Zirkon (Z), ZrSiO_4 ($d_{\text{hkl}} = 4.43, 3.30, 2.518 \text{ \AA}$)

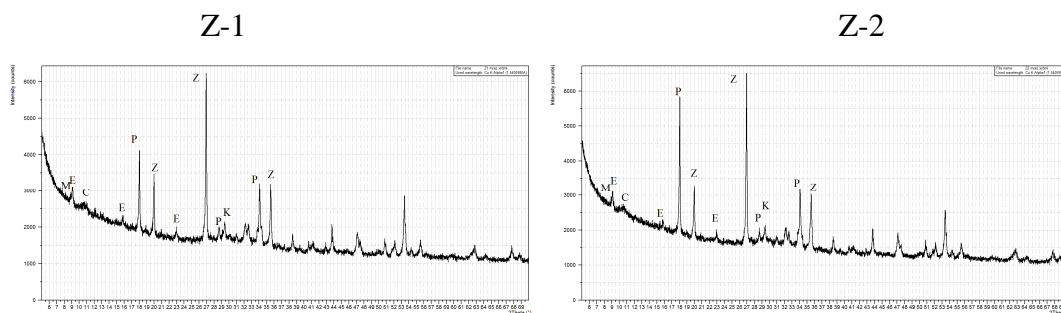


Obrázek 13: Rentgenogramy vzorků hydratovaných 7 dnů ve vodním uložení



Obrázek 14: Rentgenogramy vzorků hydratovaných 37 dnů ve vodním uložení





Obrázek 15: Rentgenogramy vzorků po zmrazovacích cyklech

Vedle rentgenamorfních, a tudíž touto metodou neidentifikovatelných C-S-H fází byl hlavním hydratačním produktem všech vzorků portlandit. Dále cementové pasty obsahovaly dle svého složení: vzorky V-1 a V-2 kalcit, vzorky K-1 a K-2 korund a vzorky Z-1 a Z-2 zirkon. Kalcit byl v nepatrném množství identifikován i v obou vzorcích referenčních, ovšem v tomto případě byl jeho vznik spojen s mírnou karbonatací portlanditu.

Co se týče AFt a AFm fází a kalciumhydroaluminátových fází lze říci:

- monosulfát se ve vzorcích díky jejich poměrně krátké době hydratace vyskytoval teprve v zanedbatelné míře, naopak byl přítomen ettringit a dosud na monosulfát nezreagovaná fáze C_4AH_{13}
- ze vzájemného porovnání všech vzorků se jeví přítomnost thaumasitu jako nepříliš reálná.

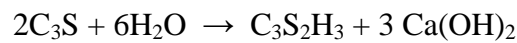
4.4.2. Termická analýza

Termogramy jednotlivých vzorků jsou uvedeny na obrázku 16, 17 a 18.

Na čáře diferenciálně termické byl patrný první hluboký zdvojený endotermický efekt dehydratace C-S-H fází a AFt fází typu ettringitu s maximy při 120 a 160°C. Po indiferentním pásmu následovala hluboká endoterma rozkladu hydroxidu vápenatého s maximem při 460°C. Na ni bezprostředně navázal od teploty 600° endotermní efekt rozkladu uhličitanu vápenatého s maximem při 760° C a u vzorků V-2 , V-2 s druhým maximem při 820°C. První maximum, pozorované u všech vzorků, odpovídalo

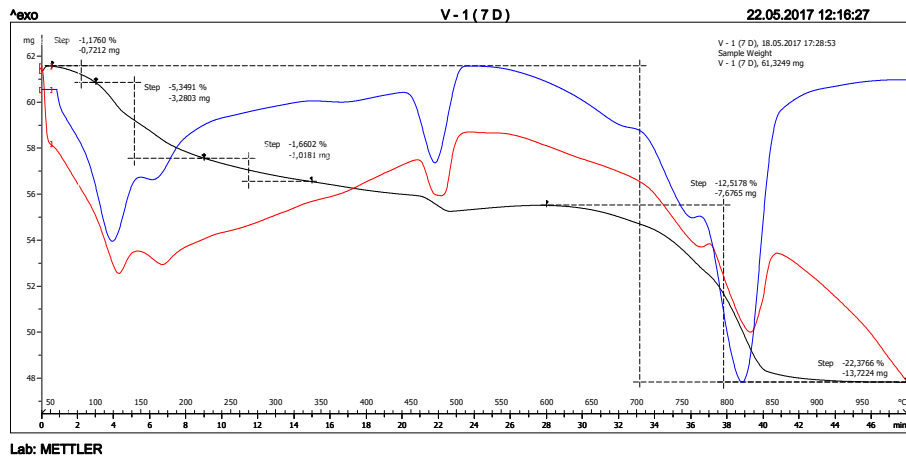
jemnozrně formě uhličitanu vápenatého vzniklého karbonatáci hydroxidu vápenatého. Druhé maximum u vzorků V-1 a V-2 odpovídalo rozkladu vápence, který byl ve formě filleru použit k jejich přípravě.

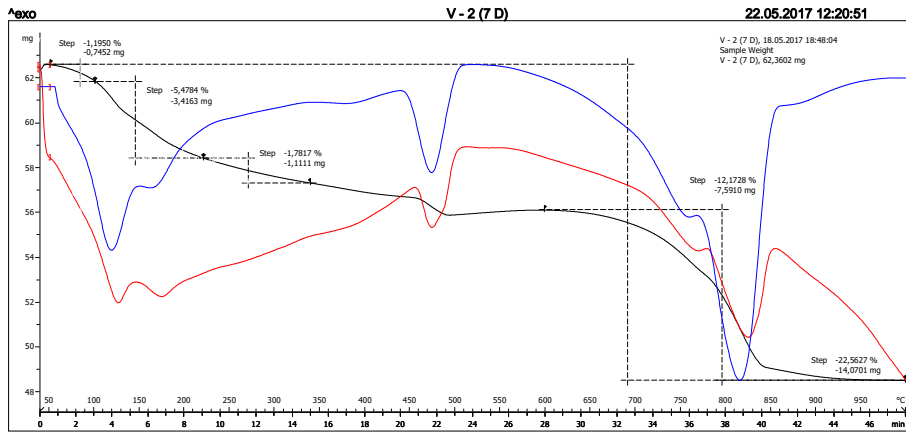
Z čáry termogravimetrické byla stechiometrickým přepočtem vyjádřena suma CaO z hydroxidu vápenatého a jeho karbonatáci vzniklého uhličitanu vápenatého, která odpovídá množství portlanditu vzniklého hydratací alitu (podíl belitu ve sledovaném hydratačním období na kvantifikaci je z důvodu jeho nízké hydratační rychlosti a relativně nízkého množství zanedbatelný). Dle základní hydratační rovnice tohoto slínkových minerálů:



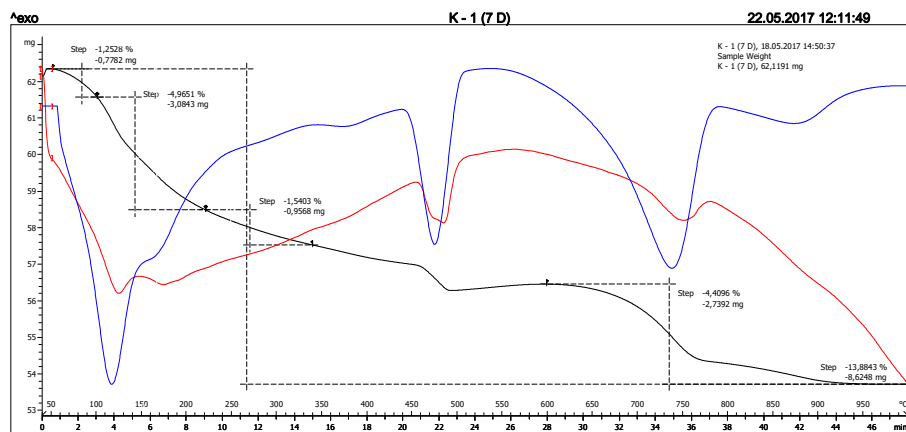
Je zřejmé, že stanovené množství CaO z hydroxidu (a uhličitanu) vápenatého stechiometricky odpovídá hydratačnímu produktu $C_3S_2H_3$ (afwillitu), a lze z něj proto stechiometrickým přepočtem vyjádřit obsah vody v této C-S-H fázi. Jestliže se takto vypočtené množství vody odečte od ztráty vody pod první endotermou, připadá stanovený zbytek na dehydrataci AfT fází, tj. ettringitu, event hledaného thaumasitu.

Popsaná kvantifikace vzorků je dále uvedena v tabulce 7, 8 a 9.

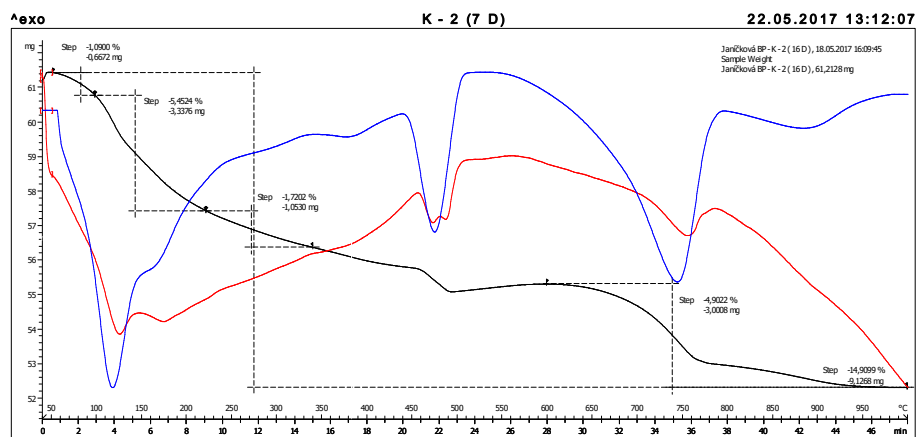




Lab: METTLER

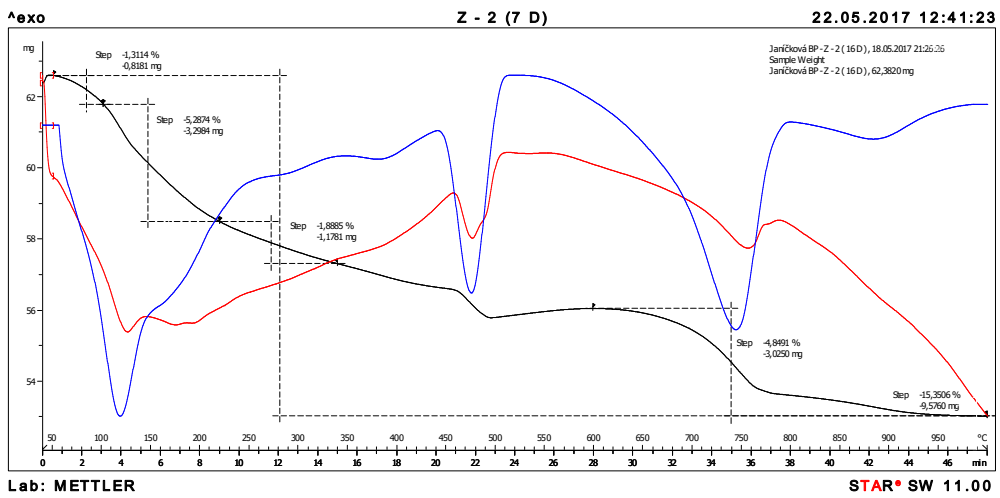
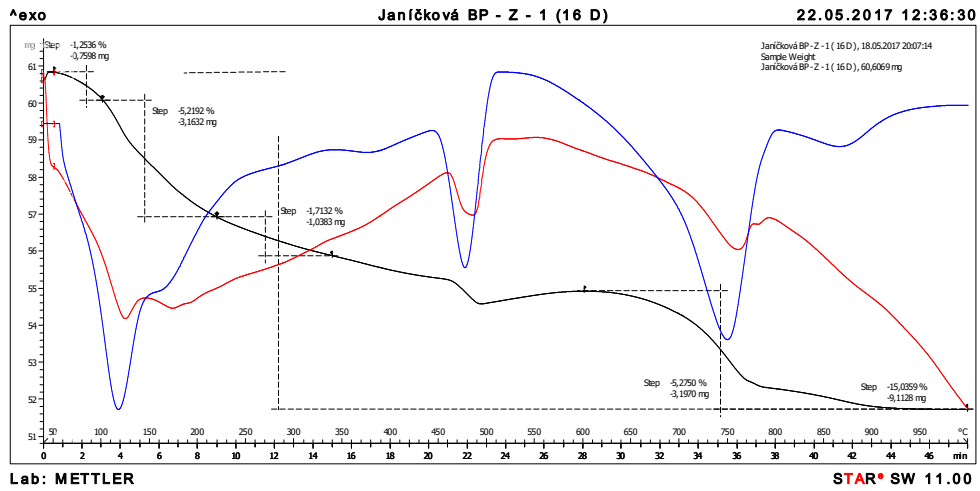


Lab: METTLER

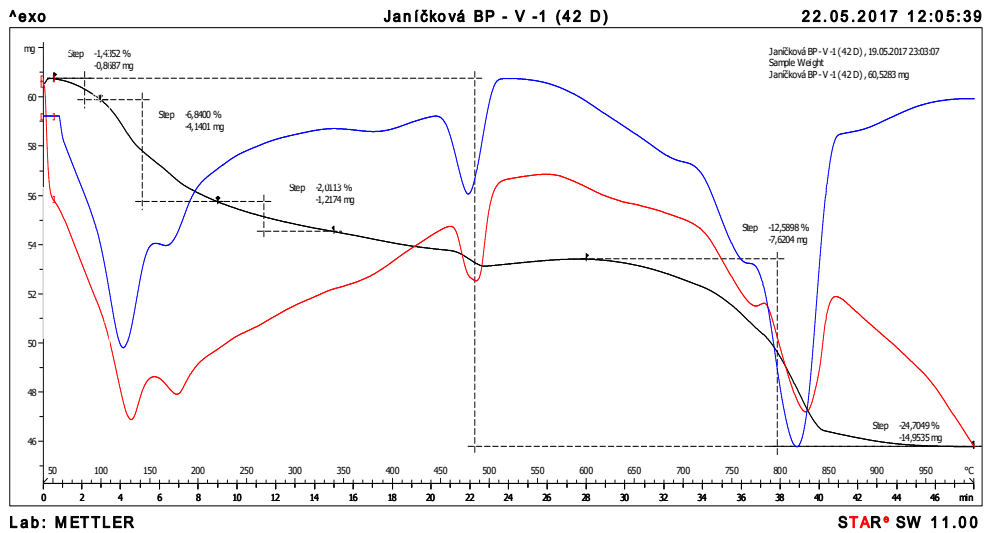


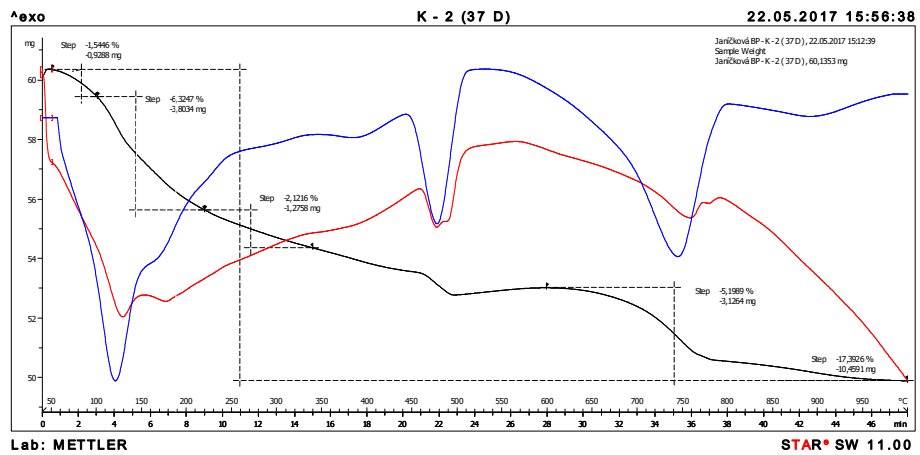
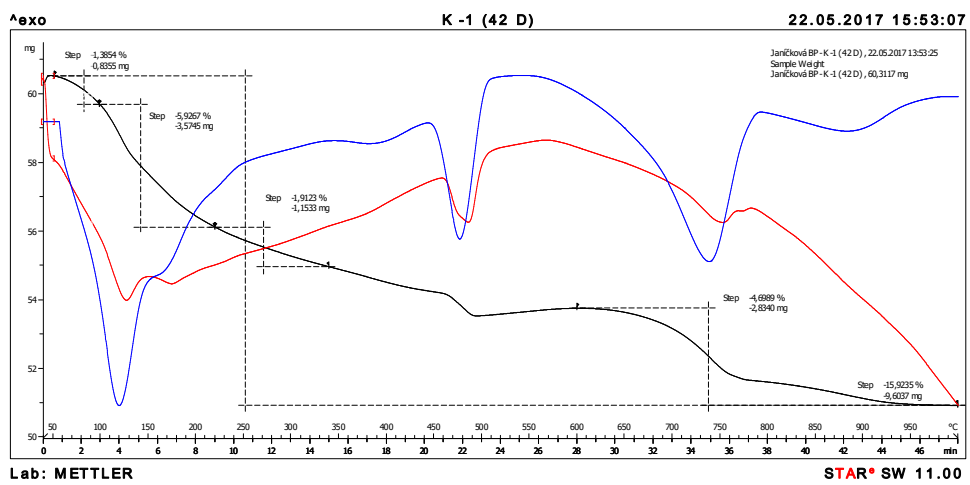
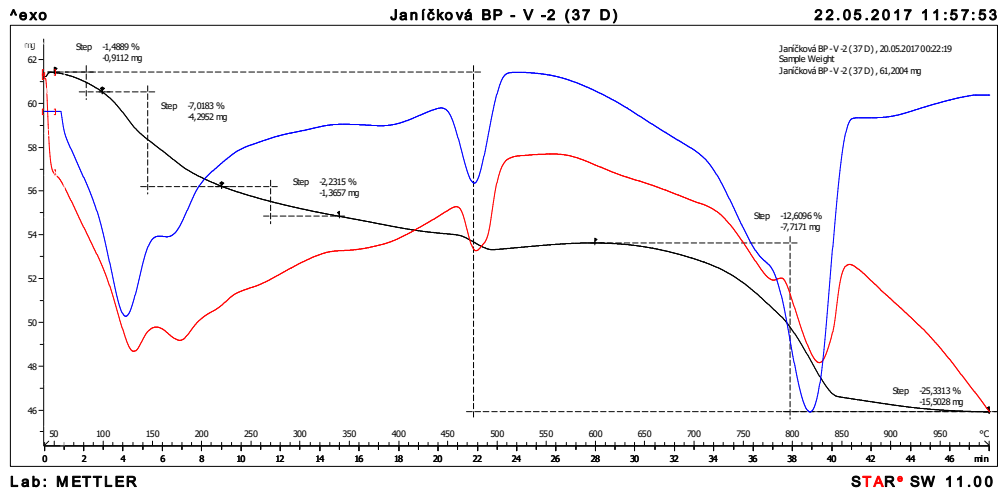
Lab: METTLER

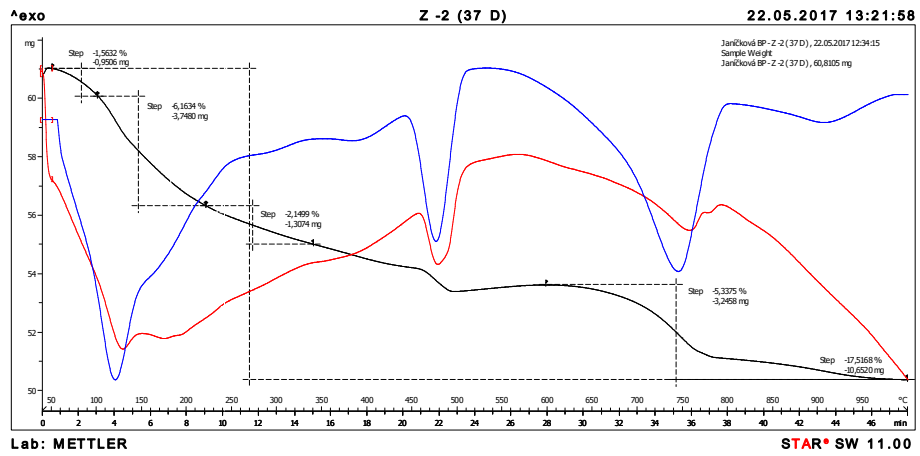
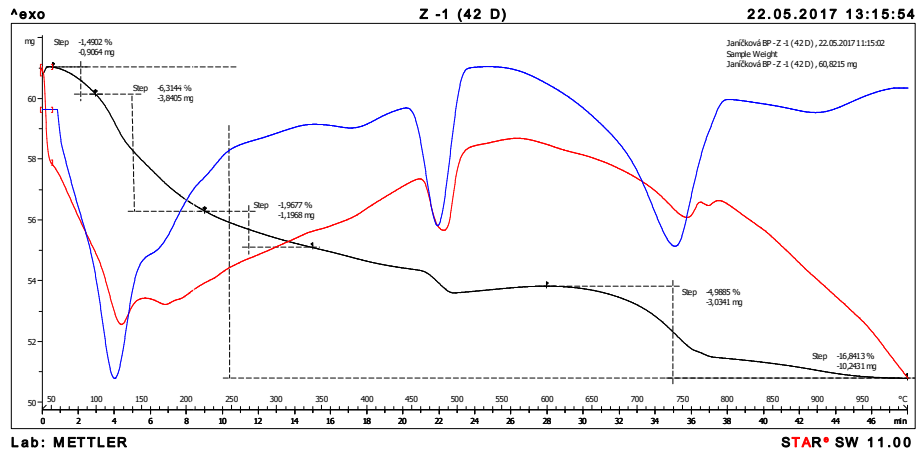
STAR® SW 11.00



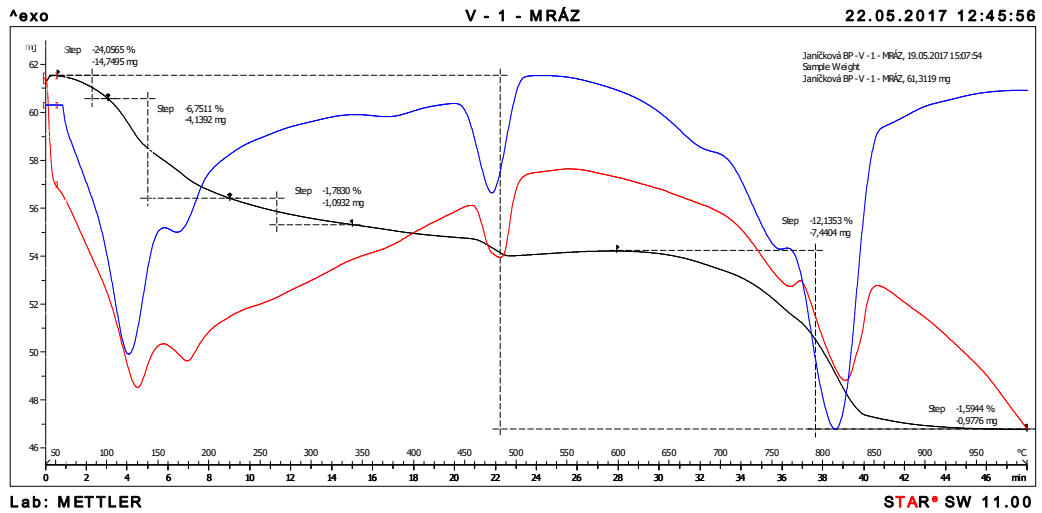
Obrázek 16: Termogramy vzorků hydratovaných 7 dnů ve vodním uložení

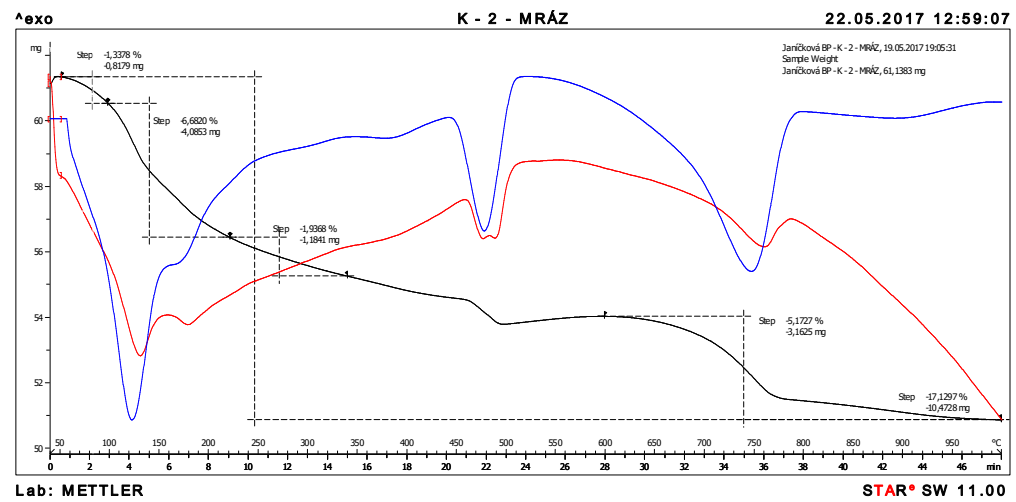
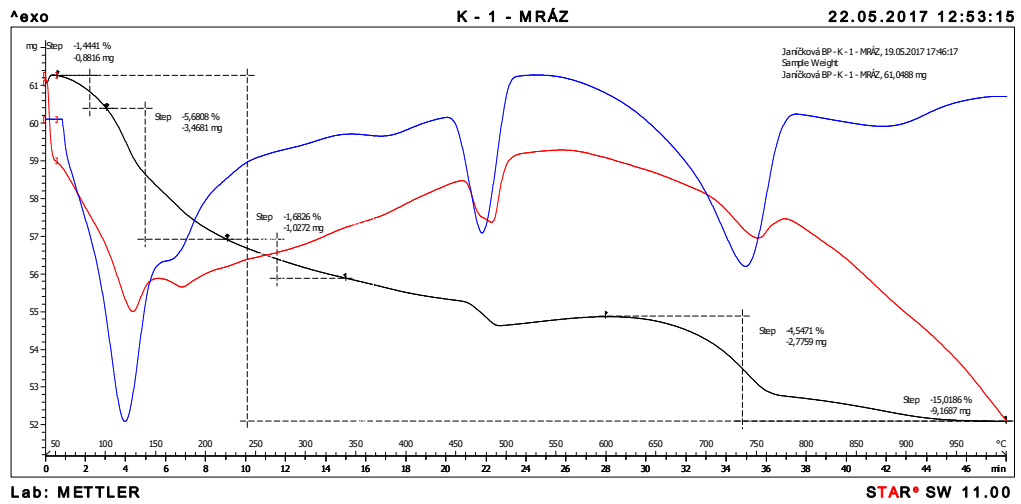
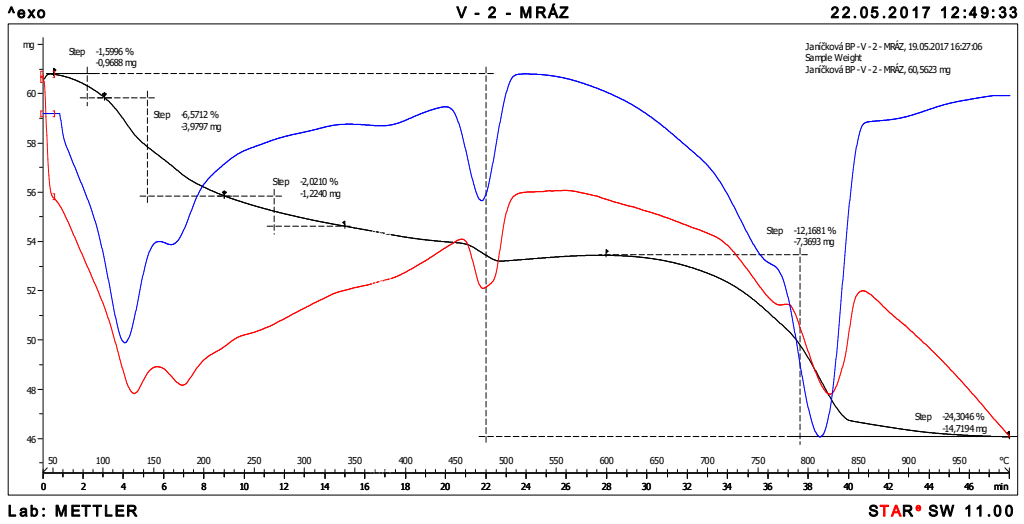


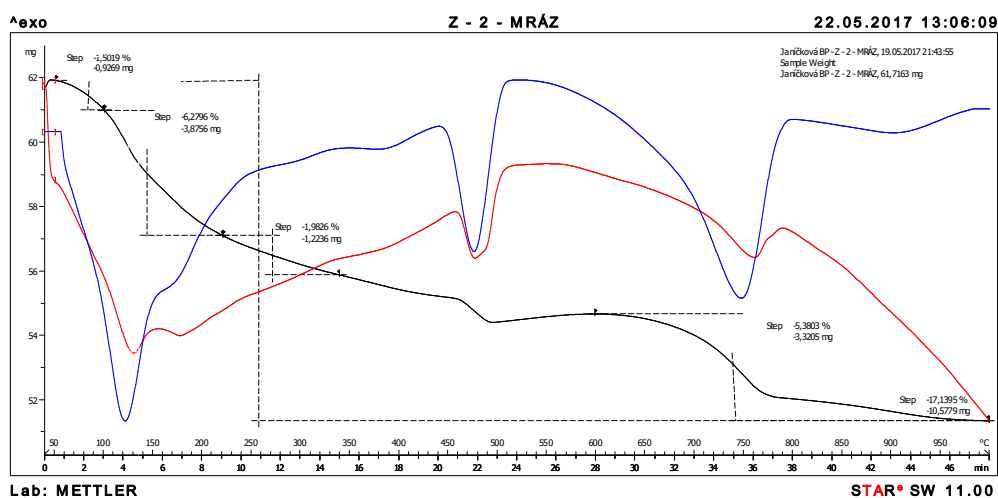
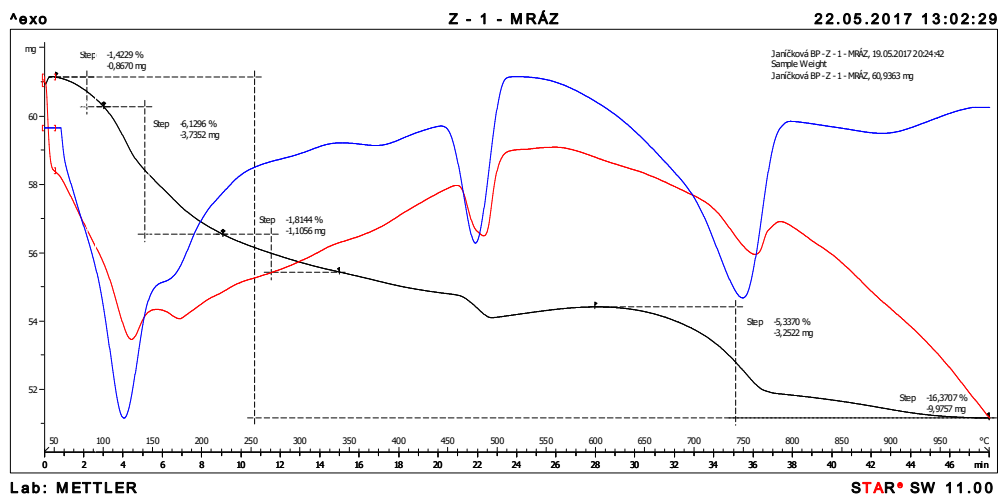




Obrázek 17: Termogramy vzorků hydratovaných 37 dnů ve vodním uložení







Obrázek 18: Rentgenogramy vzorků po zmrazovacích cyklech

Tabulka 7: Dílčí kvantifikace vzorků V-1 a V-2

Způsob uložení	Obsah látky [%]			
	Vzorek V-1		Vzorek V-2	
	CaO z Ca(OH) ₂	H ₂ O z AfT fází	CaO z Ca(OH) ₂	H ₂ O z AfT fází
7 dnů vodní uložení	9,94	2,15	10,31	2,34
37 dnů vodní uložení	10,51	3,46	11,02	3,47
Zmrazovací cykly	9,82	3,59	10,34	3,25

Tabulka 8: Dílčí kvantifikace vzorků K-1 a K-2

Způsob uložení	Obsah látky [%]			
	Vzorek K-1		Vzorek K-2	
	CaO z Ca(OH) ₂	H ₂ O z AFt fází	CaO z Ca(OH) ₂	H ₂ O z AFt fází
7 dnů vodní uložení	10,95	1,45	11,67	1,70
37 dnů vodní uložení	12,20	2,01	13,47	1,99
Zmrazovací cykly	10,97	2,15	12,80	2,57

Tabulka 9: Dílčí kvantifikace vzorků Z-1 a Z-2

Způsob uložení	Obsah látky [%]			
	Vzorek Z-1		Vzorek Z-2	
	CaO z Ca(OH) ₂	H ₂ O z AFt fází	CaO z Ca(OH) ₂	H ₂ O z AFt fází
7 dnů vodní uložení	11,61	1,49	12,44	1,29
37 dnů vodní uložení	12,82	2,19	13,96	1,68
Zmrazovací cykly	11,98	2,28	13,06	2,08

Z výsledků termické analýzy lze vyvodit tyto závěry:

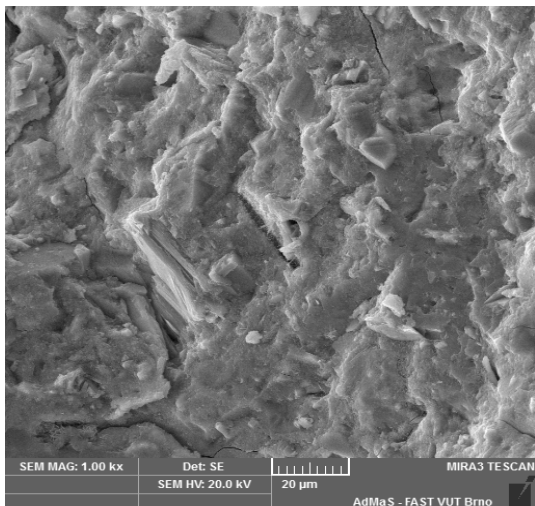
- rychlost hydratace vzorků modifikovaných plastifikátorem 2 byla ve všech případech poněkud vyšší než obdobných vzorků s plastifikátorem 1. Ačkoli si toto stanovení zdánlivě protirečí s dosaženými pevnostmi, které byly naopak vždy větší při použití plastifikátoru 1, měla patrně na jejich výši rozhodující vliv hodnota vodního součinitele, která pro vzorky s plastifikátorem 1 byla pravidelně menší
- vypočtený obsah vody připadající na AFt fáze vykázal při obou způsobech uložení i po zmrazovacích cyklech nejvyšší hodnotu u vzorků s vápencovým fillerem. Nelze tedy vyloučit, že tento filler podporuje vznik AFt fází již v počátečním stádiu hydratace
- ze srovnání vypočteného obsahu vody připadajícího na AFt fáze vzorků po zmrazovacích cyklech a vzorků stejného stáří uložených ve vodě vyplynulo, že

s jedinou výjimkou vykázaly vzorky po zmrazovacích cyklech tuto sledovanou hodnotu vyšší. Jediný vzorek, kde nastala opačná situace, byla cementová pasta V-2. Zde však může jít o chybu, způsobenou velmi nesnadným reprezentativním odběrem vzorku ze zcela rozpadlého trámečku. Zdá se tedy, že tato zvýšená hodnota může souviset s tvorbou AFt fáze během zmrazovacích cyklů, není vyloučeno, že by mohlo jednat o thaumasit.

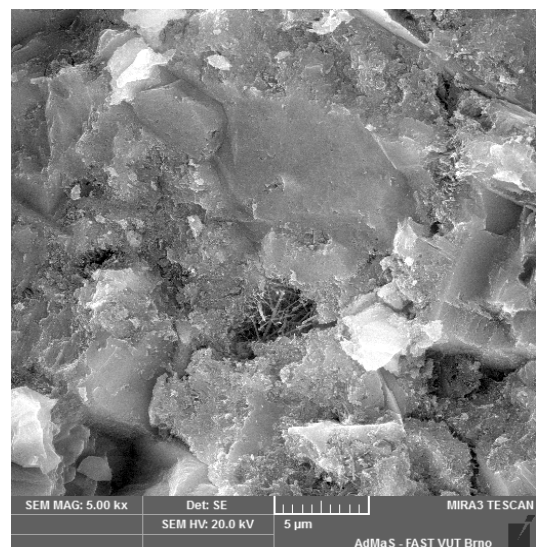
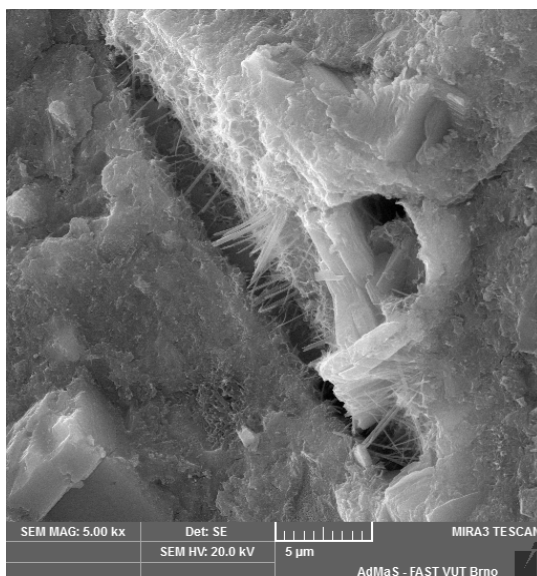
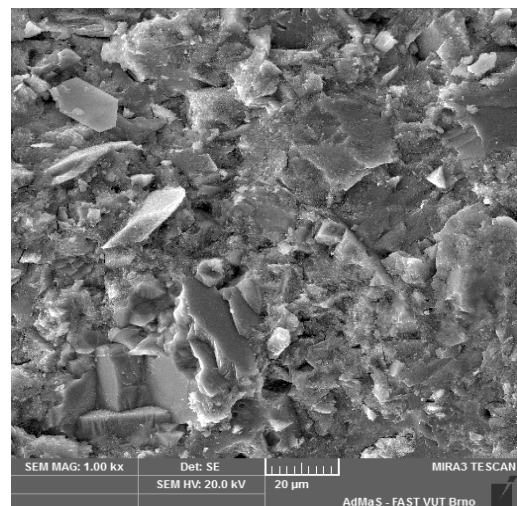
4.4.3. Elektronová rastrovací mikroskopie

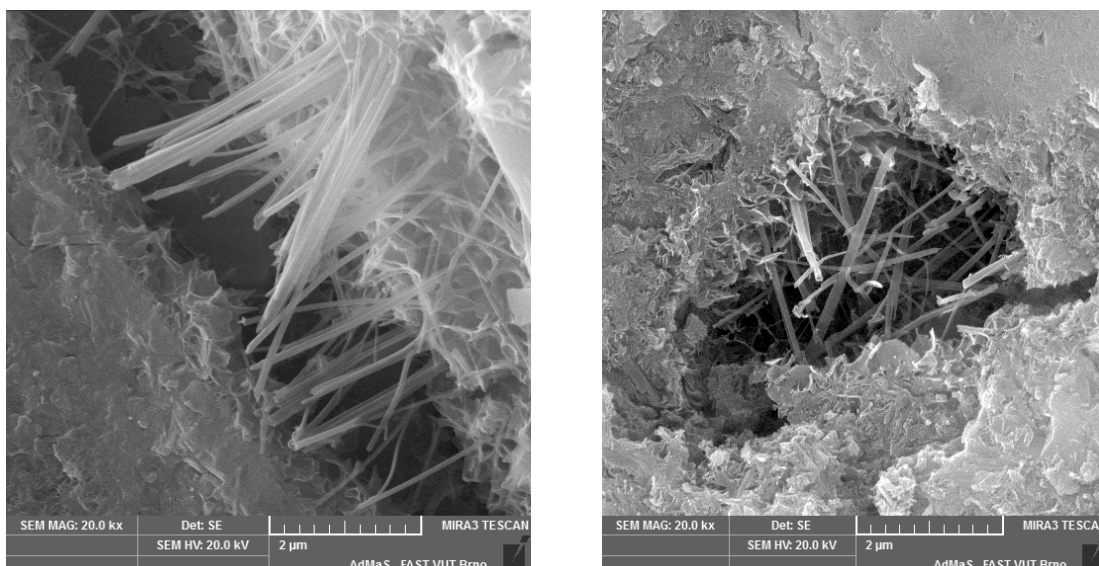
Sledování morfologie vzniklých produktů byly z důvodu časové náročnosti podrobeny pouze vzorky uloženy ve vodním uložení po dobu 37 dnů a po zmrazovacích cyklech.

a) V-2 37 dnů



b) V-2 mráz

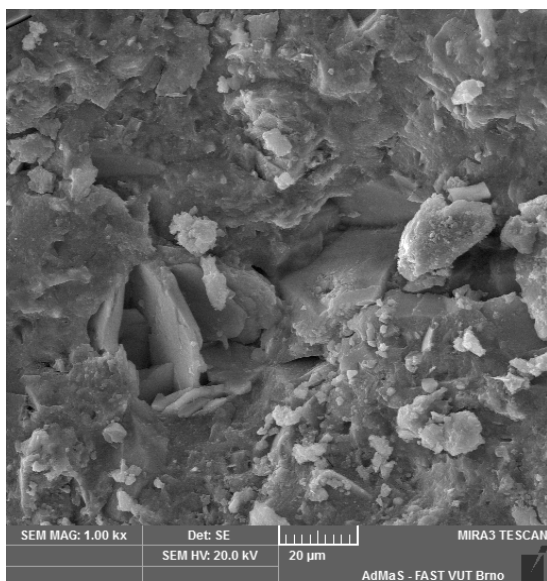




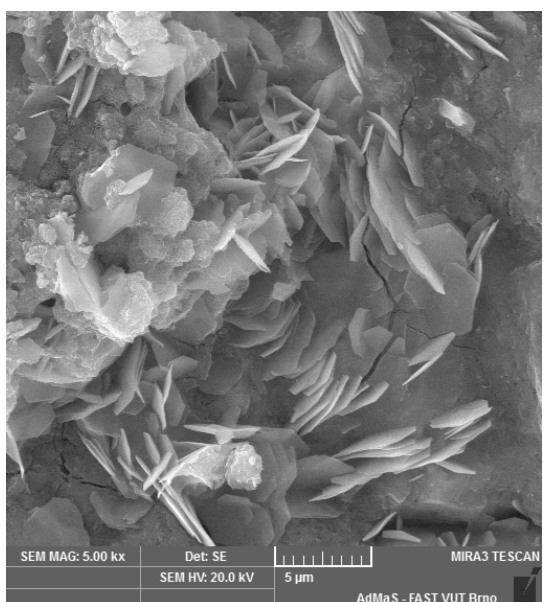
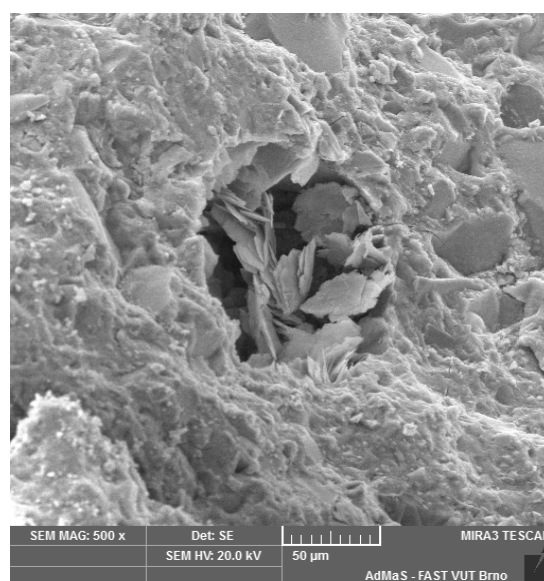
Obrázek 19: Morfologie vzorku V-2 exponovaného a) ve vodním uložení po dobu 37 dnů, b) po zmrazovacích cyklech při různém zvětšení

Na obrázku 19 a) lze pozorovat v celkovém pohledu strukturu vzorku, který je tvořen převážně C-S-H gelem. V celkovém pohledu na snímku 19b) je zřejmé, že struktura je podstatně pórovitější, a ve srovnání se stavem vzorku exponovaným ve vodním uložení evidentně poškozená. V detailních záběrech jsou patrné prizmatické krystaly AFt fáze, s nejvyšší pravděpodobností ettringitu, které jsou morfoloogicky shodné jak u vzorku uloženého ve vodě, tak u obdobného vzorku stejného stáří po zmrazovacích cyklech. Proto pro rozlišení, zda po zmrazovacích cyklem odpovídají tyto krystaly původnímu ettringitu, anebo transformací z tohoto minerálu vzniklému thaumasitu, by bylo nutné uskutečnit v krystalech prvkovou analýzu.

a) K-2 37 dnů



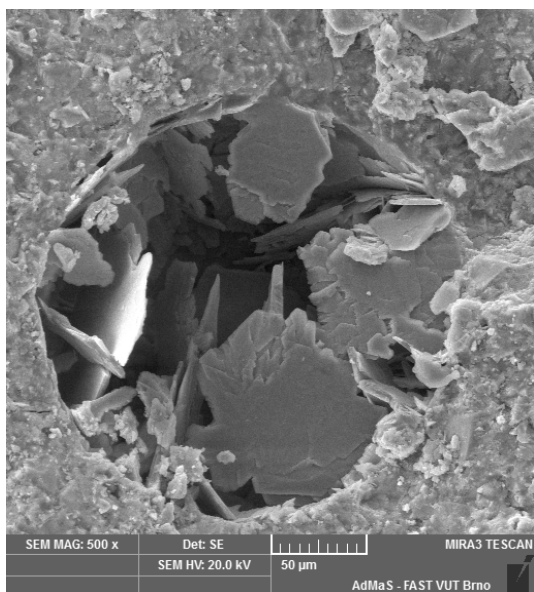
b) K-2 mráz



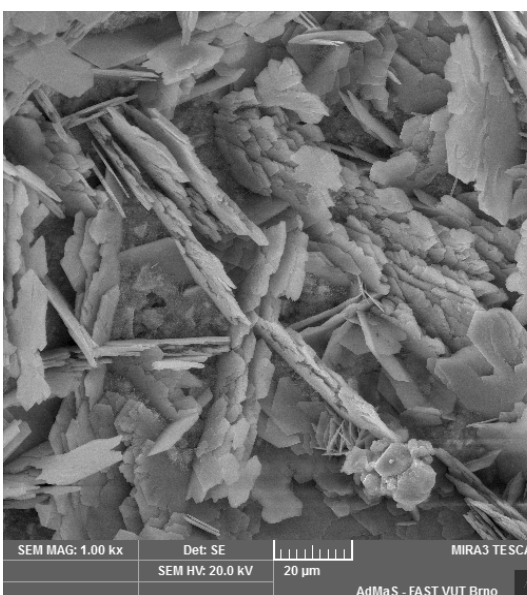
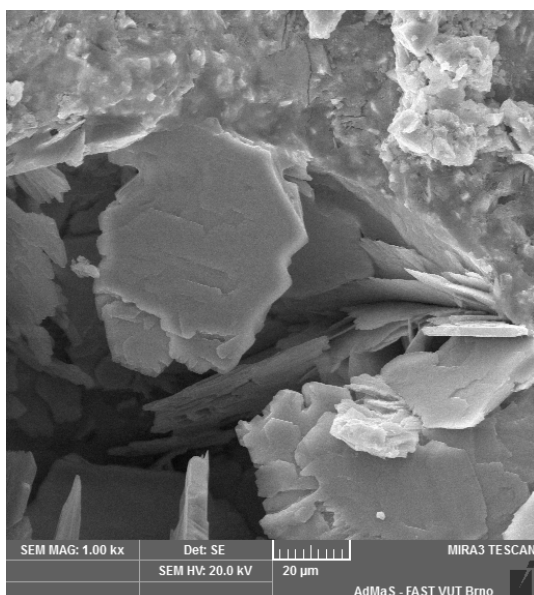
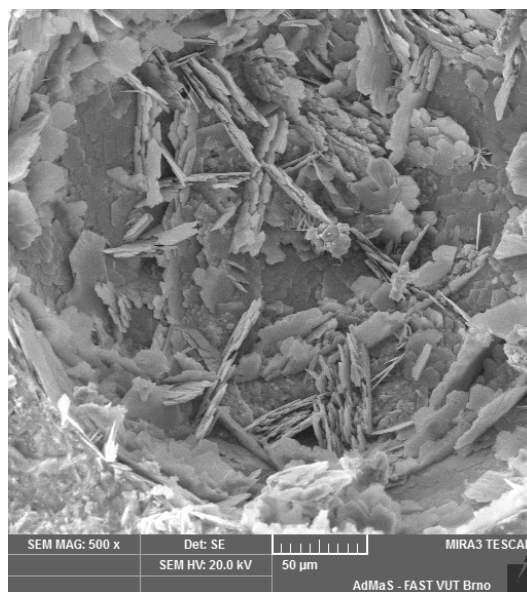
Obrázek 20: Morfologie vzorku K-2 exponovaného a) ve vodním uložení po dobu 37 dnů, b) po zmrazovacích cyklech při různém zvětšení

Na obrázku 20 a) je v celkovém pohledu identifikovatelný prakticky pouze C-S-H gel a uprostřed snímku pór s destičkovitými zrny portlanditu. V detailním záběru je tento C-S-H gel lépe viditelný, a to při horních okrajích snímku, ústřední pozici zaujímají velké a dobře vyvinuté hexagonální krystaly portlanditu. Na snímku 20 b) po proběhnutí zmrazovacích cyklů je v celkovém pohledu zřejmé celkové narušení struktury. Toto je pak zvláště dobře patrné na krystalech portlanditu při detailním zvětšení.

a) Z-2 37 dnů



b) Z-2 mráz



Obrázek 21: Morfologie vzorku Z-2 exponovaného a) ve vodním uložení po dobu 37 dnů, b) po zmrazovacích cyklech při různém zvětšení

Obrázek 21 a) i 21 b) představuje pohled do póru, ve kterém se nacházejí zrna typu „outer“, náležející portlanditu. Je zřejmé, že tato zrna jsou u vzorku po zmrazovacích cyklech více narušená. Obdobná situace je pozorovatelná i při detailním zvětšení, kdy zrna portlanditu po zmrazovacích cyklech jsou již více méně xenomorfní oproti automorfním až hypautomorfním zrnům téhož minerálu ve vzorku stejného stáří uloženému ve vodním prostředí.

DISKUZE VÝSLEDKŮ

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- výsledky sledování vlivu vápencového filleru na potenciální tvorbu thaumasitu během zmrazovacích cyklů jsou i nadále nejednoznačné
- ačkoli se oba zkoušené vzorky s vápencovým fillerem po provedených zmrazovacích cyklech rozpadly, nebyl u nich stanoven žádný významnější přírůstek vody na AFt fáze. Hypotetické vysvětlení by mohlo spočívat v teoreticky možné transformaci ettringitu do thaumasitu v době zmrazovacích cyklů, která by byla doprovázena strukturními změnami, vedoucími až k rozpadu vzorku. Pro potvrzení či vyvrácení této hypotézy by však bylo nutné uskutečnit prvkovou analýzu složení krystalů AFt fází ve vzorku po zmrazovacích cyklech a vzorku exponovaného ve vodě shodného stáří
- k rozpadu vzorku po zmrazovacích cyklech došlo navíc i u referenčního vzorku Z-2, jehož fillerem byl ortokřemičitan zirkoničitý, mineralogicky zirkon, který byl považován za inertní fázi. Jelikož se však zirkon strukturně shoduje se slínkovým minerálem belitem, nelze vyloučit, že by mohl během zmrazovacích cyklů způsobovat dílčí polymorfni substituci Si^{4+} za Al^{3+} v ettringitu, a vyvolat tak jeho dílčí transformaci do thaumasitu
- není bez zajímavosti, že oba vzorky s vápencovým fillerem vykazovaly vždy vyšší podíl vody připadající na AFt fáze, a tedy i reálně vyšší obsah AFt fází, než obdobné vzorky referenční. Hypoteticky by tak vápencový filler mohl podporovat již v raných stádiích hydratace tvorbu AFt fází. Uvedené konstatování potvrzují i výsledky sledování mikrostruktury vzorků pomocí elektronové rastrovací mikroskopie, kde typické prizmatické krystaly AFt fází byly identifikovány právě jen u vzorků s vápencovým fillerem, kdežto u vzorků s referenčním korundovým či zirkonovým fillerem patrné nebyly
- u všech sledovaných vzorků bylo při sledování elektronovou mikroskopií patrné porušení mikrostruktury cementové pasty ve stavu po zmrazovacích cyklech. Přitom nejvíce zmrazovacími cykly narušený byl právě vzorek s vápencovým fillerem.

ZÁVĚR

V souladu se zadáním bakalářské práce bylo sledovat stabilitu AFt fází v zatvrdlém cementovém kameni s vynecháním hrubozrnné frakce s vybranými fillery.

Fillery byly zastoupeny jednak vápencem, jehož chování při vystavení vzorků s ním připravené cementové pasty zmrazovacím cyklům bylo právě předmětem zkoumání. Dalšími fillery byly referenční látky jako je korund a zirkon, které by neměli reagovat s cementovou pastou. Připravené vzorky byly exponovány v referenčním vodním uložení a také byly vystaveny zmrazovacím cyklům. Po uplynutí zmrazovacích cyklů byly obě série vzorků stejného stáří podrobeny pevnostním zkouškám a fázového složení.

Bylo zjištěno, že vzorky s vápencovým fillerem podlely celkovému rozpadu, tudíž nemohla být stanovena pevnost. Rozpad byl také zaznamenán u vzorku s referenčním zirkonovým fillerem v kombinaci s plastifikátorem 2. Ačkoli podle sledovaných fyzikálně mechanických vlastností byly vzorky s vápencovým fillerem podstatně více náchylné k poškození mrazem než vzorky s referenčními fillery, nepodařilo se jednoznačně objasnit fyzikálně chemickou příčinu tohoto jevu. Jednou z možností je ta skutečnost, že cementové pasty s vápencovým fillerem obsahovaly již od počátečního stádia hydratace vyšší obsah ettringitu než referenční vzorky. Druhou možností je i to, že během zmrazovacích cyklů dochází k transformaci ettringitu do thaumasitu za současného porušení struktury. Spojením obou popsaných možností pak při použití vápencového filleru může dojít k tomu, že při vystavení zmrazovacím cyklům, resp. klimatickému působení záporných teplot, nastanou významné objemové změny a následně i destrukce cementové pasty.

Použitá literatura

- [1] TAYLOR, H.F.W., *Cement Chemistry* 2.vyd. LONDON: Thomas Telford Ltd, 1997, 480 s. ISBN 9780727725929.
- [2] BARRON, A.R., *Hydration of Portland Cement* [online] [cit. 201-04-15]. Dostupné z: <http://cnx.org/contents/Lbv3xcBF@11/Hydration-of-Portland-Cement>
- [3] Ettringit. *Petrografie* [online] [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: http://petrol.sci.muni.cz/mikroskopie/atlas_mineralu/ettringit.pdf
- [4] Ettringite. *Mindat.org* [online] [cit. 2017-4-3]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-1414.html>
- [5] Ettringite. *Ettringite Mineral Data* [online] [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Ettringite.shtml#.WP8vXdLyjIU>
- [6] Ettringite Formation and the Performance of Concrete. *Portland Cement Association* [online]. [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: http://www.cement.org/docs/default-source/fc_concrete_technology/is417-ettringite-formation-and-the-performance-of-concrete.pdf?sfvrsn=2
- [7] PennState, *Collage of Engineering* [online] [cit. 2017-04-5]. Dostupné z : <http://www.engr.psu.edu/ce/courses/ce584/concrete/library/chemical/sefmech.html>
- [8] BAUR, I., KELLER, P., MAVROCORDATOS, D., WEHRLI, B., JOHNSON, C.A. Dissolution-precipitation behavior of ettringite, monosulfate and calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research* [online] 2004, roč. 34, č. 2 [cit. 2015-11-25] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603002941>
- [9] MOKRÁ, J., Diplomová práce *Ověření termodynamické stability ettringitu*. Brno, Fakulta stavební, VUT, 2016
- [10] ZHOU, Q., GLASSER, P., Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120 °C. *Cement and Concrete Research*. [online] roč. 31, č. 9 [cit. 2017-04-2]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0008884601005580>
- [11] Thaumazit. *Petrografie* [online] [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: http://petrol.sci.muni.cz/mikroskopie/atlas_mineralu/thaumazit.pdf
- [12] FRIDRICHOVÁ, M., *Přednášky Maltoviny II*. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2013
- [13] PIPILIKAKI, P., PAPAGEORGIOU, D., TEAS, CH., CHANIOTAKIS, E., KATSIOTI, M., The effect of temperature on thaumasite formation, *Cement and Concrete Composites* [online] 2008, roč. 30, č. 10 [cit. 2017-03-26]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0958946508001169>
- [14] BELLMANN, F., STARK, J., Thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack, *Cement and Concrete Research* [online] 2007, roč. 37, č. 8 [cit.

- 2017-05-02] Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607000968>
- [15] CRAMMOND, N.J., The thaumasite form of sulfate attack in the UK. *Cement and Concrete Composites* [online] 2003, roč. 25, č. [cit. 2017-04-20]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0958946503001069>
- [16] ZHOU. Q., HILL. J., BYARS. E.A., CRIPPS. J.C., LYNSDALE. C.J., The role of Ph of thaumasite sulfate attack. *Cement and Concrete Research*. [online] 2006, roč. 36, č. 1 [cit. 2017-04-20]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0008884605000645>
- [17] RAHMAN. M.M., BASSUONI. M.T., Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation. *Construction and Building Materials* [online] 2014, roč. 73 [cit. 2017-04-20]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0950061814010502>
- [18] SKAROPOULOU. A., KAKALI. ., TSIVILIS. S., Thaumasite form of sulfate attack in limestone cement concrete: The effect of cement composition, sand type and exposure temperature. *Construction and Building Materials* [online] 2012, roč. 36 [cit. 2017-04-23] Dostupné z :
<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0950061812004400>
- [19] RAHMAN, M.M., BASSUONI, M.T., Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes. *Construction and Building Materials* [online] 2014, roč. 73 [cit. 2017-03-26]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S000888469001003>
- [20] HARTSHORN, S.A., SHARP, J.H., AWAMY. R.N., The thaumasite form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution. *Cement and Concrete Composites* [online] Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0958946501000877>
- [21] ŠAUMAN, Z. *Maltoviny I*. 1.vyd. Brno: PC-DIR, roč. 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0
- [22] HRDINA, M., Diplomová práce *Ověření možnosti syntetické přípravy ettringitu a thaumasitu*. Brno, Fakulta stavební, VUT, 2015
- [23] KŘIŽANOVÁ. L., Bakalářská práce *Termodynamická stabilita ettringitu*. Brno, Fakulta stavební, VUT, 2016
- [24] SKŘEČEK, M., Diplomová práce *Syntetická příprava thaumasitu*. Brno, Fakulta stavební, VUT, 2016
- [25] MCT-betonové výrobky a beton. *Přísady do betonu* [online] [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://www.mct.cz/soubor/prisady-do-betonu-i/>
- [26] ASB-portal.cz. Odborný stavební portál. *Chemické přísady do betonu a malt*. [online] [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://www.asb->

portal.cz/stavebnictvi/materialy-a-vyrobky/cihly-tvarnice/chemicke-prisady-do-betonu-amalt

- [27] SCHOLTZOVA. E., KUCKOVÁ. L., KOŽÍŠEK. J., TUNEGA. D., Structural and spectroscopic characterization of ettringite mineral-combined DFT and experimental study. *Journal of Molecular Structure* [online] 2015 roč. 1100 [cit. 2017-04-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0022286015301022>
- [28] MARTINEZ-RAMINEZ, S., BLANCO-VARELA, M.T., RAPAZOTE J. Thaumaside formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration, *Construction and Building Materials* [online] 2011, roč. 25, č. 1 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0950061810003107>
- [29] JALLAD, K.N., SANTHANAM, M., COHEN, M.D. Stability and reactivity of thaumasite at different pH levels, *Cement and Concrete Research* [online] 2003, roč. 33, č. 3 [cit. 2017-05-02] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602009717>
- [30] BENSTED, J., Thaumaside-direct, woodfordite and other possible formation routes, *Cement and Concrete Composites* [online] 2003, roč. 25, č. 8 [cit. 2017-05-02]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S095894650300115X>
- [31] SKAROPOULOU, A., TSIVILIS, S., KAKALI, G., SHARP, J.H., SWAMY, R.N. Thaumaside form of sulfate attack in limestone cement mortars: A study on long term efficiency of mineral admixtures *Construction and Building Materials* [online] 2009, roč. 23, č. 6 [cit. 2017-05-02] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061808003371>
- [32] COLLETT, G., CRAMMOND, N.J., SWAMY, R.N., SHARP, J.H. The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite, *Cement and Concrete Research* [online] 2004, roč. 34, č. 9 [cit. 2017-05-02] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604001097>
- [33] TAYLOR. H.F.W., FAMY. C., SCRIVENER. K.L., Delayed ettringite formation *Cement and Concrete Research* [online] 2001, roč. 31, č. 5 [cit. 2017-05-02]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0008884601004665>
- [34] POURCHEZ, J., VALDIVIESO, F., GROSSEAU, P., GUYONNET, R., GUILHOT, B. Kinetic modellin of the thermal decomposition of ettringite into metaettringite. *Cement and Concrete Research* [online] 2006, roč. 36, č. 11 [cit. 2017-05-02]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606001736>
- [35] Thaumaside. *RealGems.org* [online] [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: http://www.realgems.org/list_of_gemstones/thaumasite.html

[36] PTAČEK, P., *Strontium Aluminate-Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Application*. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/strontium-aluminate-cement-fundamentals-manufacturing-hydration-setting-behaviour-and-applications>

Seznam tabulek

Tabulka 1: Složení zkušebních vzorků s vápencem	29
Tabulka 2: Složení zkušebních referenčních vzorků s korundem.....	29
Tabulka 3: Složení zkušebních referenčních vzorků se zirkonem	29
Tabulka 4: Množství záměsové vody u jednotlivých směsí	30
Tabulka 5: Pevnosti trámců v tahu za ohybu	31
Tabulka 6: Pevnosti v tlaku stanovených na trámcích a krychlí.....	32
Tabulka 7: Dílčí kvantifikace vzorků V-1 a V-2.....	42
Tabulka 8: Dílčí kvantifikace vzorků K-1 a K-2.....	43
Tabulka 9: Dílčí kvantifikace vzorků Z-1 a Z-2	43

Seznam obrázků

Obrázek 1: Morfologie krystalu a) Aft fáze, b) AFm fáze [36].....	11
Obrázek 2: Pohled na minerál ettringit [5].....	12
Obrázek 3: Tvar krystalu a mikroskopická struktura ettringitu [7,13].....	13
Obrázek 4: Reverzibilní ettringitového rozkladu při tlaku páry 250 mm Hg [10].....	15
Obrázek 5: Křivka rozkladu ettringitu při různých tlacích vodní páry [10].....	16
Obrázek 6: Rozklad metaettringitu, kdy levá zóna poukazuje na existenci ettringitu a pravá část rozklad ettringitu [10]	16
Obrázek 7: Dehydratační křivka rozkladu ettringitu při tlaku páry 6 mm Hg [10].....	17
Obrázek 8: Tvar krystalu thaumasitu [11].....	18
Obrázek 9: Minerál thaumasit [35]	19
Obrázek 10: Ukázka vzorků uložených v alkalickém roztoku a v kyselině sírové po dobu 12 měsíců [16]	21
Obrázek 11: Pohled na trámce po zmrazovacích cyklech.....	30
Obrázek 12: Pohled na krychle po zmrazovacích cyklech.....	31
Obrázek 13: Rentgenogramy vzorků hydratovaných 7 dnů ve vodním uložení.....	33
Obrázek 14: Rentgenogramy vzorků hydratovaných 37 dnů ve vodním uložení.....	34

Obrázek 15: Rentgenogramy vzorků po zmrazovacích cyklech.....	35
Obrázek 16: Termogramy vzorků hydratovaných 7 dnů ve vodním uložení.....	38
Obrázek 17: Termogramy vzorků hydratovaných 37 dnů ve vodním uložení.....	40
Obrázek 18: Termogramy vzorků po zmrazovacích cyklech.....	42
Obrázek 19: Morfologie vzorku V-2 exponovaného a) ve vodním uložení po dobu 37 dnů, b) po zmrazovacích cyklech při různém zvětšení.....	45
Obrázek 20: Morfologie vzorku K-2 exponovaného a) ve vodním uložení po dobu 37 dnů, b) po zmrazovacích cyklech při různém zvětšení.....	46
Obrázek 21: Morfologie vzorku Z-2 exponovaného a) ve vodním uložení po dobu 37 dnů, b) po zmrazovacích cyklech při různém zvětšení.....	47