



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STUDIUM KARBONATACE PORTLANDITU POMOCÍ IN-SITU RENTGENOVÉ DIFRAKČNÍ ANALÝZY

INVESTIGATION OF PORTLANDITE CARBONATION USING THE IN-SITU X-
RAY DIFFRACTION ANALYSIS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lukáš Růžička

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Másilko, Ph.D.

BRNO 2016



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0961/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Lukáš Růžička	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Jiří Másilko, Ph.D.	
Konzultanti:	doc. Ing. František Šoukal, Ph.D. Ing. Jiří Švec, Ph.D.	

Název bakalářské práce:

Studium karbonatace portlanditu pomocí in-situ rentgenové difrakční analýzy

Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- studium karbonatace portlanditu v závislosti na relativní vlhkosti, teplotě a popřípadě parciálním tlaku CO₂
- stanovení celkové míry karbonatace

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

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

Lukáš Růžička
Student(ka)

Ing. Jiří Másilko, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

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

ABSTRAKT

Práce se zabývá studiem karbonatace portlanditu pomocí in-situ rentgenové difrakční analýzy. Karbonatace portlanditu probíhá v betonových konstrukcích a je již poměrně široce popsána. Je zodpovědná za korozi a degradaci železobetonových stavebních prvků, a tím pádem je její vliv vnímán velmi negativně. Cílem této práce je určení ideálních podmínek pro průběh karbonatace portlanditu. V práci je sledován průběh karbonatace v závislosti na relativní vlhkosti a teplotě, který je následně vyhodnocován pomocí termických analýz (TG/DTA) a rentgenové práškové difrakce.

ABSTRACT

Thesis deals with carbonation of portlandite using in-situ X-ray diffraction analysis. The carbonation of portlandite progress in concrete structures and it is already quite widely discussed. It is responsible for corrosion and degradation of reinforced concrete elements, and thus its influence is perceived very negatively. The main goal of this work is to determine the ideal conditions for the progress of carbonation of portlandite. In this work the progress of carbonation depending on the relative humidity and temperature was observed. The amount of carbonated portlandite was evaluated by means of thermal analyzes (TG / DTA) and X-ray analysis.

KLÍČOVÁ SLOVA

karbonatace, portlandit, relativní vlhkost, teplota

KEYWORDS

Carbonation, portlandite, relative humidity, temperature

RŮŽIČKA, L. *Studium karbonatace portlanditu pomocí in-situ rentgenové difrakční analýzy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 39 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Másilko, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za odbornou pomoc, ochotu a trpělivost. Dále pak Ing. Jiřímu Švecovi, Ph.D. za pomoc s termickými analýzami a doc. Ing. Josefovi Čáslavskému, CSc. za cenné informace o použitých analytických metodách.

OBSAH

1	Úvod.....	6
2	Teoretická část.....	7
2.1	Portlandit	7
2.2	Vzdušné vápno	7
2.2.1	Výroba vzdušného vápna	8
2.2.2	Tuhnutí a tvrdnutí vzdušného vápna.....	11
2.3	Karbonatace betonu	13
2.3.1	Čtyři etapy karbonatace	14
2.3.2	Závislost rychlosti karbonatace na vlhkosti	15
2.3.3	Stanovení hloubky karbonatace betonu a její vliv na korozi výztuže	17
2.3.4	Opatření proti karbonataci a ochraně výztuže.....	18
3	Experimentální část.....	19
3.1	Vstupní suroviny.....	19
3.2	Experiment	20
3.2.1	Karbonatace portlanditu ve speciálně upraveném boxu	20
3.2.2	Karbonatace portlanditu při různých vlhkostech.....	21
3.3	Použité analytické metody	22
3.3.1	Termické analýzy.....	22
3.3.2	Rentgenová difrakční analýza	22
3.3.3	Spalovací elementární analýza	24
4	Výsledky a diskuze	25
4.1	Vyhodnocení termických analýz	25
4.1.1	Vápno p.a	25
4.1.2	Speciálně upravený box, doba 24 hodin	26
4.1.3	Speciálně upravený box, doba 16 hodin	28
4.1.4	Vlhkostní komora – 25 °C.....	29
4.1.5	Vlhkostní komora – 50 °C.....	31
4.2	In-situ rentgenová difrakční analýza.....	32
5	Závěr	36
6	Literatura.....	37
7	Seznam použitých zkratk.....	39

1 ÚVOD

V současnosti díky velkému rozvoji průmyslové výroby vzrůstají problémy týkající se životního prostředí. Tyto problémy se neustále zhoršují a mají vliv nejen na lidskou populaci a živou přírodu, ale působí velmi nepříznivě i na stavební konstrukce a jejich následný provoz. V důsledku účinků vnějšího prostředí, častokrát velmi agresivního, projevují tyto konstrukce větší i menší poruchy, které však následně snižují trvanlivost stavby a mohou i způsobit značné hospodářské škody.

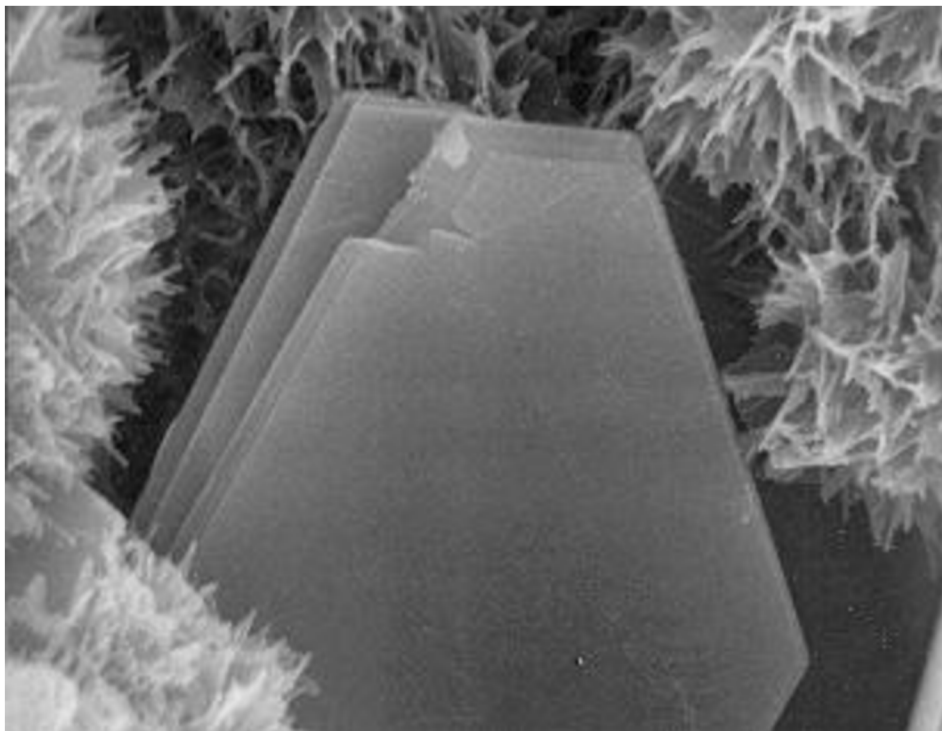
Nedostatky vzniklé využíváním betonových konstrukcí ve volné atmosféře dokazují, že znalosti o životnosti betonu a celkově betonových konstrukcích jsou pro zvýšené provozní nároky nedostačující, a to jak v projekční přípravě, tak při realizaci staveb a vlastním využívání konstrukcí.

Avšak tyto problémy nejsou spojeny pouze s betonovými konstrukcemi, ale dotýkají se i hašeného vápna. Hašené vápno je další nedílnou součástí stavebních materiálů a je nutné mu věnovat větší pozornost. Zjištěním ideálních podmínek jeho karbonatace by bylo možné zlepšit celkové vlastnosti stavebních prvků a tím i prodloužit jejich životnost.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Portlandit

Portlandit (chemickým vzorcem $\text{Ca}(\text{OH})_2$) se v přírodě vyskytuje velice vzácně ve formě minerálu s hexagonální strukturou (P-3m1). Fyzikální vlastnosti portlanditu jsou: tvrdost o hodnotě 2 na Mohsově stupnici, částečná houževnatost a rozpustnost ve vodě činí $2,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ za vzniku alkalického roztoku. Po optických vlastnostech se jedná o čirý minerál. Může být bezbarvé, bílé až nazelenalé barvy. Vyskytuje se pouze ve formě sloučenin. Například v modifikovaných produktech křemičitanů vápenatých v larnito-spurrítové kontaktní metamorfni hornině (Scaft Hill, Irsko), ve fumarolech (Vesuv, Itálie), jako sraženina z alkalických pramenů odvozených z ultramafických hornin (Jebel Awq, Omán), v množství spáleného uhlí (Čeljabinská uhelná pánev, Rusko) a v sedlinových ložiscích metamorfováním za vysoké teploty a nízkém tlaku ze samovzněcujícího asfaltu (Hatririm Formation, Izrael, Maqarin oblast, Jordánsko). Jeho objevení se datuje do roku 1933. Hašenému vápnu se dává mineralogický název portlandit pro jeho vztah k Portlandskému cementu, kde se řadí k jednomu z jeho hlavních produktů hydratace [1, 2].



Obrázek 1: Zobrazení struktury portlanditu v betonu [3].

2.2 Vzdušné vápno

Vzdušné vápno patří k tradičním vzdušným pojivům. Používáno bylo zřejmě již od starověku (cca 600 r. před n. l. v Babyloně). Na našem území pocházejí nejstarší nálezy fragmentů vápenných omítek s freskovou výzdobou z období Velké Moravy. První zachované předpisy na výrobu vápna pocházejí z období přibližně 200 r. před n. l. Pochopení chemických reakcí probíhajících při výrobě přinesly ovšem až práce J. Blacka, které můžeme datovat rokem 1760 [4]. Vzdušné vápno se skládá především z oxidu nebo hydroxidu

vápenatého (hm. CaO + MgO > 70 %). Je považováno za vzdušnou maltovinu, tzn. tuhne i tvrdne na vzduchu. Hlavním jeho zdrojem je čistý vápenec. Vápenec je hornina, která je tvořena kalcitem (CaCO₃) a popřípadě je znečištěna jílovými minerály nebo dolomitem (CaCO₃·MgCO₃ - dolomitický vápenec).

2.2.1 Výroba vzdušného vápna

Výroba vzdušného vápna probíhá ve dvou stupních. Nejprve se pálením rozemletých vápenců, dolomitických vápenců nebo dolomitů připraví pálené vápno, v obchodech označované též jako vápno nehašené. Z chemického hlediska je pálené vápno tvořeno převážně oxidem vápenatým (CaO) vzniklým dekarbonací uhličitanu vápenatého:



Dekarbonatace uhličitanu vápenatého začíná probíhat již od 600 °C. Ve výrobních zařízeních (pecích) se provádí při teplotě 900 – 1100 °C, aby celý proces probíhal dostatečně rychle. Dekarbonatace uhličitanu hořečnatu-vápenatého (dolomitu) probíhá podobně. Postačí však o něco nižší teplota.



Tabulka 1: Druhy vzdušného vápna [4].

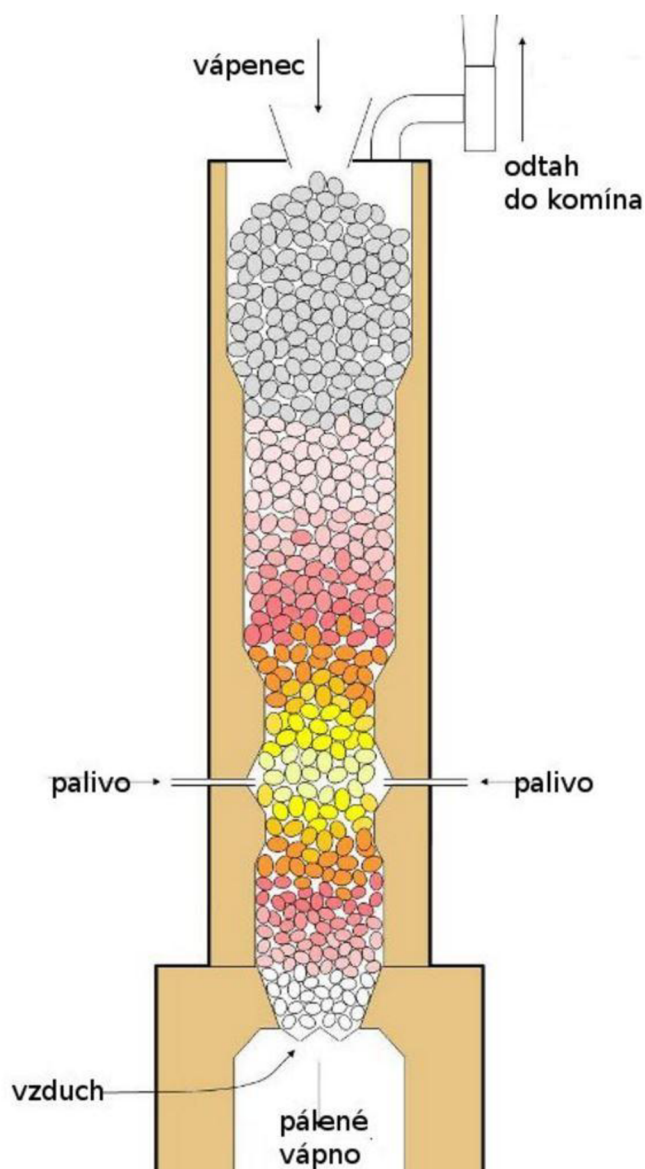
Označení	Značení	Obsah CaO+MgO ¹⁾	Obsah MgO ^{1,2)}	Obsah SO ₃ ¹⁾
Bílé vápno 90	CL90	≥ 90	≤ 5	≤ 2
Bílé vápno 80	CL80	≥ 80	≤ 5	≤ 2
Bílé vápno 70	CL70	> 70	< 5	≤ 2
Dolomitické vápno 85	DL85	≥ 85	≥ 30	≤ 2
Dolomitické vápno 80	DL80	≥ 80	≥ 5	≤ 2
Doplňující třídění	Přípona			
Nehašené vápno	Q			
Hašené vápno bílé	S			
Polohašené vápno dolomitické	S1			
Plně hašené vápno dolomitické	S2			
¹ Hodnoty jsou uvedeny v hm. %. Pro nehašené vápno platí přímo, u hašeného vápna a vápenné kaše po odpočtu volné a vázané vody.				
² Vyhoví-li zkoušce objemové stálosti podle ČSN EN 459-2, připouští se až 7 hm. %.				

S vyšší teplotou a vyšší rychlostí výpalu vzrůstá podíl hutnější a méně reaktivní struktury a výsledný produkt je označován jako tvrdě pálené vápno. Toto vápno se dobře hodí pro výrobu autoklávovaného porobetonu. Pro přípravu omítkových malt je vhodnější měkce pálené vápno, které je reaktivnější. Při výraznějším překročení správně teploty výpalu vzniká mrtvě pálené vápno, které pak reaguje s vodou jen obtížně.

Tabulka 2: Vliv teploty výpalu na pórovitost vápna [4].

Teplota výpalu	900 °C	1300 °C
Pórovitost	53 %	34 %
Objemové smrštění	10 %	22 %
Objemová hmotnost	1 200 kg·m ⁻³	1 700 kg·m ⁻³

V současnosti se u nás pálené vápno vyrábí prakticky výhradně v kontinuálně pracujících šachtových pecích. Příkladem mohou být pece využívané v Čebíně, dřínové nebo Lažánkách. Kontinuální pece dělíme na pece s postupujícím žárovým pásmem, kde vsázka vápence a vypáleného vápna zůstává při výpalu na jednom místě peciště, a na pece, u kterého žárové pásmo zůstává ve stejné části pece a vsázka se pohybuje. Do první skupiny pecí patří kruhové pece, do druhé skupiny šachtové pece s různým způsobem otopu, rotační pece a pece tunelové. [8]

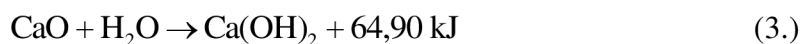


Obrázek 2: Výroba páleného vápna v šachtové peci [12].

Tabulka 3: Tradiční druhy páleného vápna podle velikosti částic.

Druh vápna	Frakce (mm)	Nadsítné (%)	Obsah zrn > 0,2 mm (%)
Kusové	6,3/neurčeno		
Drcené	0/25	5	
Práškové	0/3,1	5	
Hrubě mleté	0/2,5	3	
Jemně mleté	0/0,2	8	
Velmi jemně mleté	0/0,09	8	2

Před použitím se pálené vápno hašením převádí na hydroxid vápenatý. Silně exotermickou hydratační reakci vzniká z oxidu vápenatého hydroxid vápenatý a zároveň dochází k rozpadu původních zrn oxidu na řádově menší hydroxidová zrnka.



Mokrý hašení spočívá ve skrápění vrstvy páleného vápna vodou v ploché otevřené nádobě zvané hasnice (karb). Celý proces vyžaduje jistou řemeslnou zručnost, protože nejlepší produkt se získává při hašení prováděném takovou rychlostí, aby teplota reakční směsi byla těsně pod bodem varu vody. Na 100 kg páleného vápna se při hašení dávkuje 240 – 320 litrů vody.

Vzniklé vápenné mléko se po ukončení reakce přepouští přes síto do odležovací jámy, ve které ztratí vsáknutím přebytečnou vodu a vznikne vápenná kaše bílé nebo šedé barvy. Vápenná kaše je fakticky suspenzí hydroxidu vápenatého obsahující 30 – 55 % pevné fáze. Objemová hmotnost vápenné kaše se pohybuje mezi 1200 – 1350 kg·m⁻³. Voda je ve vápenné kaši sorbována na povrchu zrn hydroxidu vápenatého, který se mineralogicky označuje jako portlandit. V důsledku oddálení portlanditových zrn vrstvičkami sorbované vody nabývá vápno na objemu. Toto zvětšení se nazývá vydatnost vápna a je do určité míry i jakostním ukazatelem, protože vápno s větší vydatností lépe váže (vytváří soudržnější maltu). Z jednoho kilogramu vápna má vzniknout nejméně 2,6 litru vápenné kaše. Při příliš pomalém hašení způsobeném přílišným množstvím vody se hašená směs dostatečně neprohřeje. V důsledku toho neprobíhá reakce dostatečně rychle, nedochází k rozpadu části zrn (utopené vápno). Nekvalitní produkt vzniklý naopak příliš rychlým mokřím hašením prováděným s nedostatečným množstvím vody má typickou nahnědlou barvu (spálené vápno). V obou případech zůstává v kaši určitý podíl nedohašeného oxidu vápenatého. Jestliže není vápno dokonale vyhašeno, dochází k jeho dohašování až v maltě, což se nepříznivě projevuje zejména v omítkách. Dodatečné hašení částic vápna provázejí objemové změny vedoucí k poškození povrchu omítky trhlinami, d'olíčky nebo puchýřky. Může dojít i k oddělení částí vrstvy omítky od podkladu. Mokřím způsob hašení způsobil v minulosti mnoho očních úrazů. Při správném provádění však poskytuje velmi kvalitní vápennou kaši, která se dobře uplatní i při náročných restaurátorských zákrocích na historických stavbách. Nejvyšší

vápenná kaše se získává dlouhodobým uložením. Takzvané šestileté vápno je minimálně 6 let uleželé v podzemních, dřevem obložených a automatickým zvlhčovacím systémem vybavených nádržích. Podstatou zvýšené kvality uleželého vápna jsou rekrystalizační procesy, které vedou k tvorbě menších zrn. Podobného efektu je možné docílit použitím vhodného dispergačního zařízení, ve kterém se původní agregáty krystalického portlanditu mechanicky rozruší.

Modernějším a dnes zcela převažujícím způsobem přípravy hydroxidu vápenatého je suché hašení, které se uskutečňuje ve speciálním mísícím zařízení. V tomto zařízení nazývaném hydrátor se na oxid vápenatý působí vodou dávkovanou přibližně v dvojnásobku stechiometrického množství. Na 100 kg páleného vápna při tomto způsobu hašení připadá asi 65 - 70 litrů vody. Přebytná voda přesahující teoretickou spotřebu odchází ve formě páry. Výsledným produktem je práškovitý vápenný hydrát, který je skladovatelný až 6 měsíců a z něhož se vápenná kaše v okamžiku potřeby snadno připraví přidáním potřebného množství vody. U vápenného hydrátu výrobce zpravidla uvádí sypanou hmotnost, která se u čistě vápenných (bílých) hydrátů pohybuje v rozmezí 300 až 600 kg·m⁻³ a u dolomitických hydrátů leží v blízkosti výše uvedené horní meze (600 kg·m⁻³). Vápenný hydrát se dodává ve frakci 0/0,09 mm, nadsítině i zbytek na síti 0,2 mohou být maximálně 2 %. Ve zcela čerstvé kaši připravené z vápenného hydrátu je nedostatečný podíl nejjemnějších zrn. Jejich podíl v kaši postupně v důsledku rekrystalizačních procesů vzrůstá. Proto je vhodné před přípravou omítkové malty nechat vápennou kaši tak týden v klidu odležet. Jelikož hydratace oxidu hořečnatého probíhá velmi neochotně, můžeme se v praxi setkat s dolomitickým polohašeným vápnem, které obsahuje vedle Ca(OH)₂ pouze nevyhašený oxid hořečnatý (je prakticky bez Mg(OH)₂).

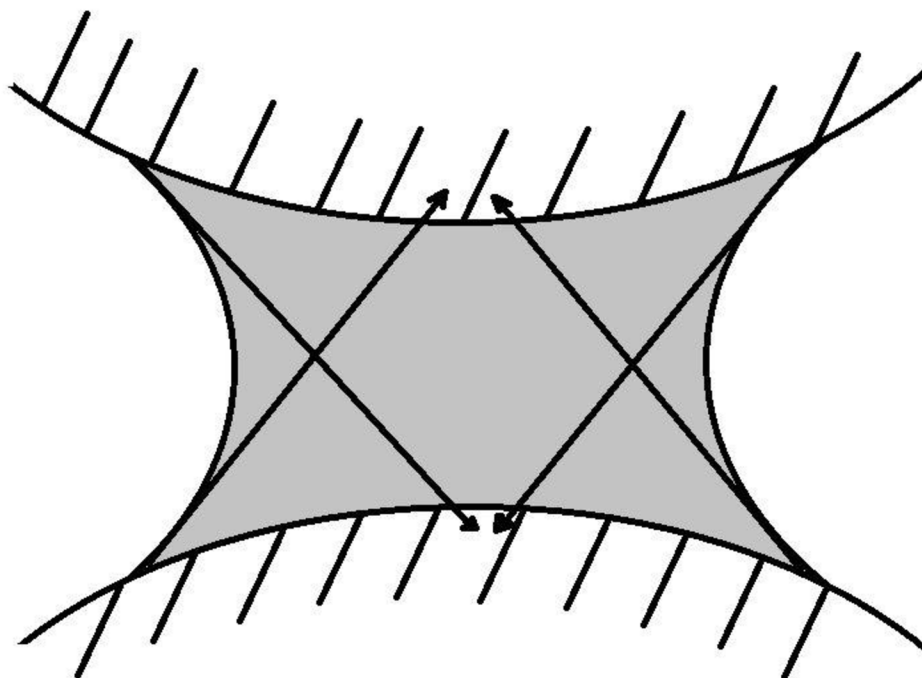
Zvláštní druh vápenné kaše představuje karbidové vápno, které odpadá při výrobě acetyleny z karbidu vápenatého:



Z 1 tuny karbidu vápenatého vzniká skoro 2,5 tuny vápenné kaše. Na pracovištích, kde nebyla na závadu tmavší barva způsobena zbytky koksu, byla tato kaše použitelná jako laciné vápenné pojivo. Soudobé chemické továrny však karbidové vápno už většinou neprodávají. Původně odpadní vápenná kaše jim slouží jako surovina pro další výroby.

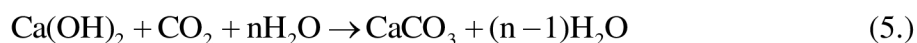
2.2.2 Tuhnutí a tvrdnutí vzdušného vápna

Tuhnutí vápenné malty probíhá jako sesychání koloidního gelu vápenného pojiva. Tuhnutí je vyvolané odpařováním přítomné vody a malta ze vzdušného vápna tedy pod vodou vůbec netuhne. Odpařující se voda unika z mezi-zrnných prostorů kapilárního charakteru a účinkem kapilárních sil dochází ke shlukování submikroskopických částic hydroxidu vápenatého a jejich následnému srůstu.

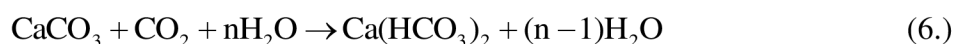


Obrázek 3: Sesychání částic koloidního gelu hydroxidu vápenatého [1].

Rozpustnost $\text{Ca}(\text{OH})_2$ není zanedbatelná (při 20 °C se v 1 dm³ vody rozpouští 1,6 g hydroxidu vápenatého) a ztuhlá struktura proto není trvale vodovzdorná. Rekrystalizační a srůstové procesy se podílejí i na tvrdnutí vápenné malty. Hlavní složkou vytvrzování však je karbonatace (uhličitanové tvrdnutí). Ke karbonataci dochází působením vzdušného oxidu uhličitého.



Karbonatace vyžaduje přítomnost alespoň malého množství vody v tvrdnoucí maltě a vzhledem k malé koncentraci (0,03 obj. %) CO_2 ve vzduchu probíhá pomalu. Karbonatační reakcí vzniká z hydroxidu vápenatého uhličitan vápenatý a vytvrzená vápenná malta nabývá charakteru vápencového slepence. Ani pak však není trvale odolná vůči vodě. Na vině je zřejmě porozita vzniklé struktury, rozpouštění ještě nezkarbonatované části vápna a také možnost přechodu uhličitanu vápenatého na rozpustnější hydrogenuhličitan účinkem oxidu uhličitého přítomného ve vodě.

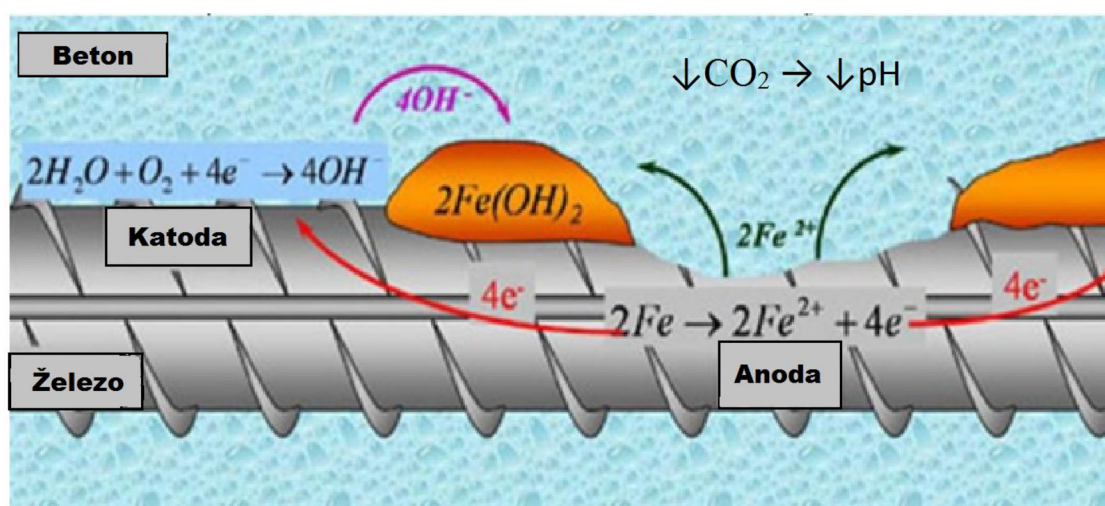


Při stejném obsahu oxidu uhličitého se jako agresivnější projevuje voda s nízkým obsahem vápenatých solí (měkká voda). Karbonatace do hlubších vrstev malty je proces řízený rychlostí průniku (difúzí) oxidu uhličitého a tloušťka zkarbonatované vrstvy vzrůstá lineárně s druhou odmocninou stáří omítky. Jeden měsíc bývá považován za dobu dostatečnou k tomu, aby vápenná omítka ztratila v bezprostřední blízkosti svého povrchu alkalický charakter. Po jednoměsíčním zrání je proto možné místnosti opatřené vápennými omítkami vymalovat, aniž by hrozilo poškození křehkého pojiva malířské hmoty [1].

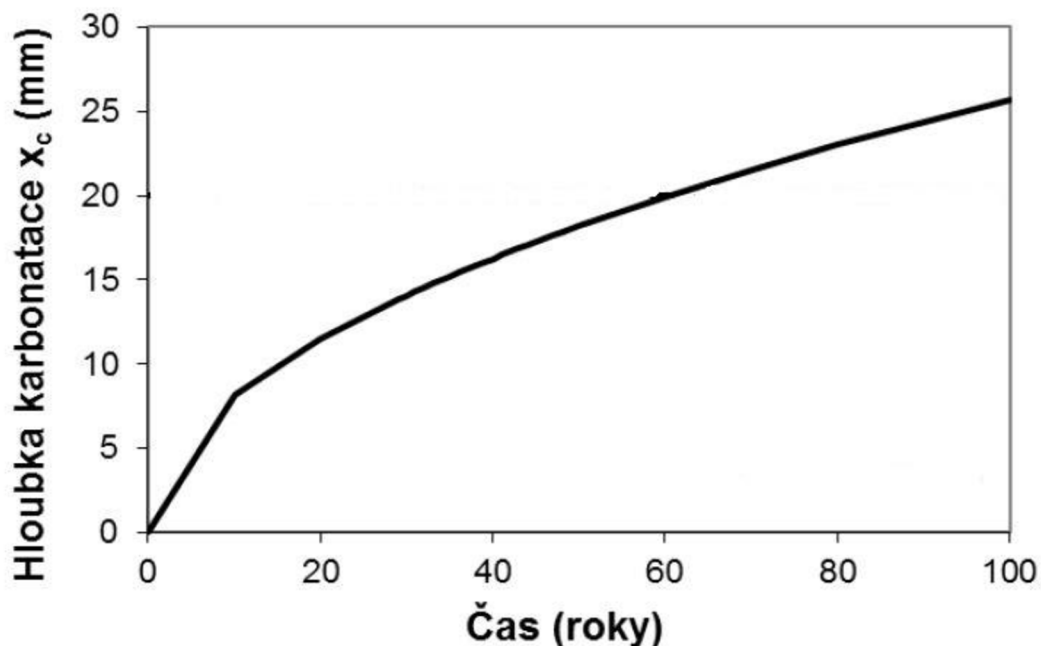
2.3 Karbonatace betonu

Beton je pórovitý kompozit skládající se z kameniva a cementového tmelu. V betonu bývají zalaty výztuže, které jsou ve většině případů z uhlíkové oceli. Povrch oceli je v novém betonu pasivován, neboť zásoba volného hydroxidu vápenatého vytváří po průniku vody do betonu pórový roztok, který má pH 12,5 až 13,5 (v závislosti na obsahu alkalických kovů v cementu). Tato alkalita zaručuje samovolnou pasivaci oceli a tím pádem její velmi malou korozní rychlost. Oxidační schopnost pórového roztoku je dána přístupem kyslíku z atmosféry. Korozní agresivita pórového roztoku v betonu je závislá především na přístupu oxidu uhličitého a chloridů k výztuži.

Karbonatace betonu je chemický proces, při kterém reaguje oxid uhličitý s dalšími složkami cementového tmelu. Díky tomuto procesu dochází k postupnému snižování pH v pórovém roztoku až na hodnotu 8,3. Jestliže postoupí linie neboli čelo karbonatace tímto způsobem z povrchové vrstvy betonu (20 až 30 mm) až k výztuži, dojde k narušení pasivační vrstvy na povrchu výztuže, která pak může začít v přítomnosti kyslíku a vlhkosti korodovat. Je-li beton kompaktní, bez trhlin, pronikají molekuly CO_2 rovnoměrně od povrchu betonu do jeho vnitřních vrstev difúzí a čelo zkarbonatované vrstvy tak přesně opisuje povrch betonu. Je-li však beton porušen menšími trhlinkami, stávají se právě tyto trhlinky místem, kudy mohou do struktury betonu ve větší míře pronikat plyny z vnějšího prostředí. V těchto místech jsou vytvářeny podmínky pro rozvoj karbonatace. Z technického hlediska je přijatelná průměrná korozní rychlost do 1 až 2 mm za rok, což odpovídá životnosti železobetonové konstrukce na 100 let. Důsledkem korozního napadení je vznik objemných korozních produktů (2 až 3 krát objemnějších než původní kov), které způsobí vznik trhlin v betonu a zároveň zmenšení průřezu výztuže (přijatelný je pokles do 10 %). Pro prodloužení doby životnosti ocelové výztuže je třeba používat co nejkvalitnější beton (vodní součinitel voda / cement < 0,5; dostatečný obsah kvalitního cementu; složky pro přípravu betonu bez chloridových iontů) [5, 6, 13].



Obrázek 4: Znázornění vlivu karbonatace na korozi ocelové výztuže [7].



Obrázek 5: Závislost hloubky karbonatace na čase [13].

2.3.1 Čtyři etapy karbonatace

Základní proces karbonatace vystihuje pouze přeměny základních hydratačních produktů cementu oxidem uhličitým. Avšak bližším zkoumáním tohoto procesu byla objevena určitá role vlhkosti při karbonatačních reakcích. Díky tomuto faktu bylo možné souhrnně formulovat čtyři základní etapy karbonatace, uplatňující se při korozi výztuže oceli v betonových konstrukcích [18].

V první etapě karbonatace se přeměňuje $\text{Ca}(\text{OH})_2$, popř. jeho roztok, v mezizrnečném prostoru na nerozpustný CaCO_3 , který přitom částečně zaplňuje póry. Hlavní vlastnosti betonu se v tomto stádiu stávají výhodnějšími, v důsledku zaplnění porů a mikrotrhlin a tím dochází ke snížení poréznosti betonu.

Ve druhé etapě probíhají přeměny ostatních hydratačních produktů cementu. Vznikající modifikace CaCO_3 společně s amorfním gelem kyseliny křemičité zůstávají přitom v pseudomorfózách po hydratačních zplodinách maltovin, resp. jako velmi jemnozrnné krystalické novotvary CaCO_3 . Hrubozrnné krystalické novotvary se tu vyskytují jen ojediněle. Vlastnosti betonu ve druhém období karbonatace se příliš nemění, mechanické vlastnosti pak kolísají kolem původních hodnot.

Třetí etapa se vyznačuje překrystalováním dříve vzniklých uhličitánových novotvarů, a to z mezizrnečného roztoku. Přitom vznikají velmi početné a poměrně velmi rozměrné, proti dřívějším útvarům i víc než desetkrát větší, krystaly kalcitu a aragonitu. Současně mohou přitom méně stálé modifikace CaCO_3 vlivem vlhkosti a déle trvající karbonatace nebo i vyšší teploty přecházet na modifikace stálejší. Mechanické vlastnosti betonu se během třetího období postupně zhoršují. Dochází k výraznému snížení hodnoty pH betonu.

Čtvrtá etapa se vyznačuje téměř stoprocentním stupněm karbonatace, při němž hrubé krystaly aragonitu a zejména kalcitu prostupují celou strukturu cementového tmelu, což v krajním případě může mít za následek ztrátu jeho soudržnosti a pevnosti. V této etapě je hodnota pH tak nízká, že dochází k výrazné korozi výztuže.

2.3.2 Závislost rychlosti karbonatace na vlhkosti

Pronikání plynů do betonové konstrukce je vedeno převážně pomocí pórů a jiných defektů. Pokud jsou tyto póry vyplněny vodou, bude hlubší pronikání plynů do vnitřních částí betonu velmi obtížné, i když se ve vodě mohou rozpouštět, jak je tomu například třeba u CO_2 . Na druhou stranu přítomnost určité vlhkosti v betonu je podmínkou, aby karbonatace jakožto iontová reakce mohla probíhat. Úplně vysušený beton nebude s CO_2 a podobně i s jinými plyny vůbec reagovat. Existuje tedy určité optimum, respektive meze vlhkosti daného prostředí, při nichž karbonatace betonu bude probíhat nejrychleji.

Nejvhodnější vlhkost pro karbonataci uvádějí již starší prameny. Průběh karbonatace v závislosti na vlhkosti podle Verbecka nebo podle Venuata a Alexandrea [15] můžeme vidět na obrázcích 6 a 7. Z jejich výsledků vyplývá, že při relativní vlhkosti v rozmezí 50 – 60 % dochází k nejvyššímu stupni karbonatace a zároveň při těchto podmínkách probíhá karbonatace nejrychleji. Na základě prací Matouška [16,17] byly výše uvedené závislosti poněkud korigovány. Pro rychlost karbonatace vyjádřenou jako poměr stupně karbonatace a doby karbonatace, v závislosti na relativní vlhkosti prostředí, byla nalezena závislost, která je uvedena na obrázku 8. Matoušek uvádí, že se vzrůstající relativní vlhkostí roste strmě i rychlost karbonatace, ale pouze do hodnoty $\varphi = 50\%$. Po dosažení této vlhkosti se rychlost karbonatace zpomalí a se zvyšující se relativní vlhkostí stoupá již jen velmi pomalu. Karbonatační proces končí dosažením relativní vlhkosti okolo 90 %, kde dochází k prudkému poklesu rychlosti karbonatace až téměř k nule. Pokles je zřejmě způsoben zaplněním většiny pórů v betonu vodou, a tudíž se plynný CO_2 dostává do vnitřní struktury betonu jen velmi obtížně. Průnik CO_2 je poté silně ovlivněn rozpustností CO_2 ve vodě.

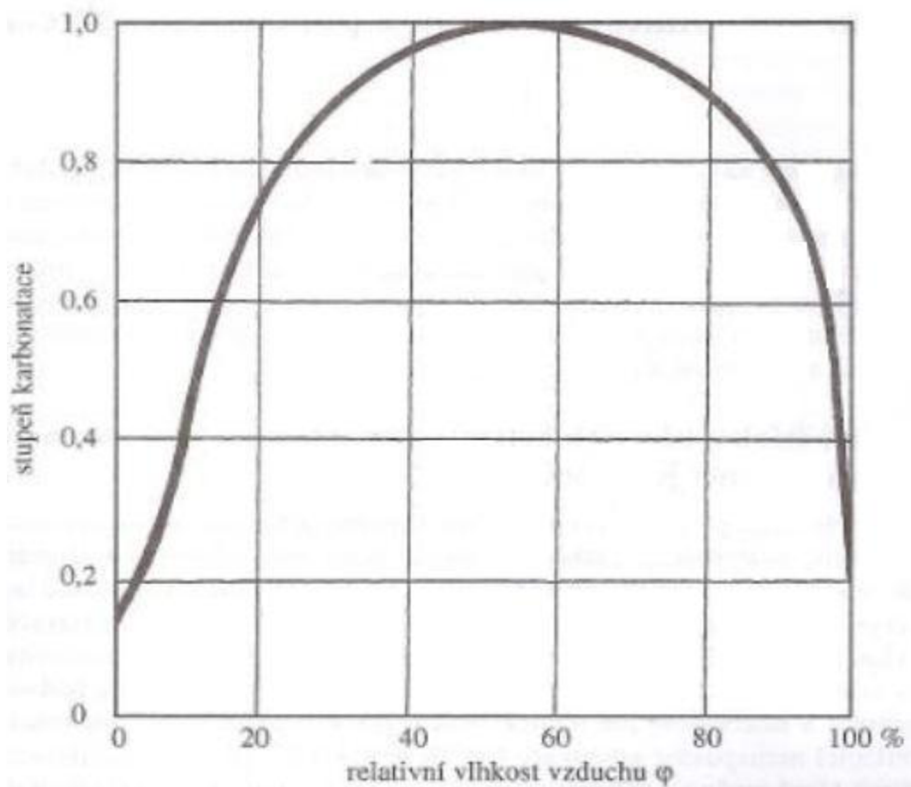
Pro pochopení grafů je nutné i porozumět pojmem stupeň karbonatace a rychlost karbonatace. Stupeň karbonatace $^{\circ}\text{K}$ je poměr zkarbonatovaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ k obsahu celkového CaO , schopného podlehnout karbonataci, vyjádřený v procentech. Tento stupeň se určí výpočtem z obsahu CaO a SO_3 , nalezených chemickým rozbořem podle ČSN 72 0113 a 72 0117 a z obsahu CO_2 , vázaného na jemnozrnný a hrubozrnný CaCO_3 . Nejprve se vypočítá obsah zkarbonatovaného CaO :

$$\text{CaO}_{\text{karb}} = 1,273 \cdot (\text{CO}_{2j} + \text{CO}_{2h}) \quad (7.)$$

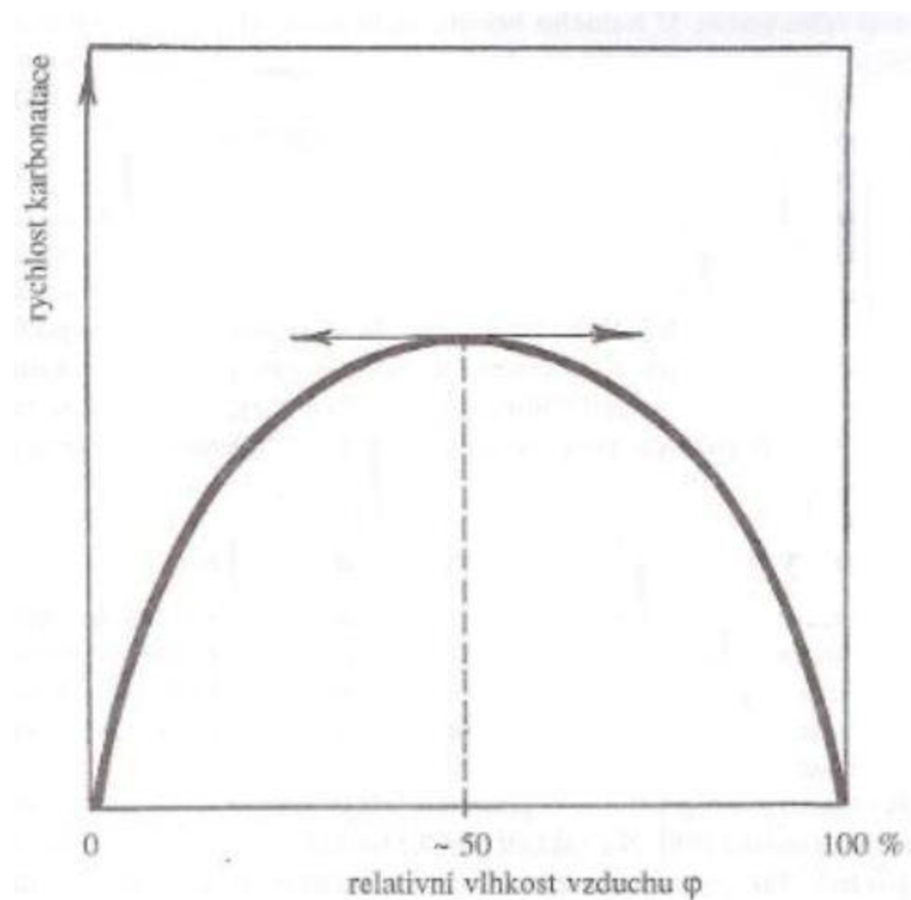
kde CO_{2j} je obsah CO_2 vázaného na jemnozrnný CaCO_3 v hm.% a CO_{2h} je obsah CO_2 vázaného na hrubozrnný CaCO_3 v %. Stupeň karbonatace $^{\circ}\text{K}$ (%) se pak určí ze vztahu

$$^{\circ}\text{K} = \frac{\text{CaO}_{\text{karb}}}{\text{CaO} - 0,700 \cdot \text{SO}_3} \cdot 100 \quad (8.)$$

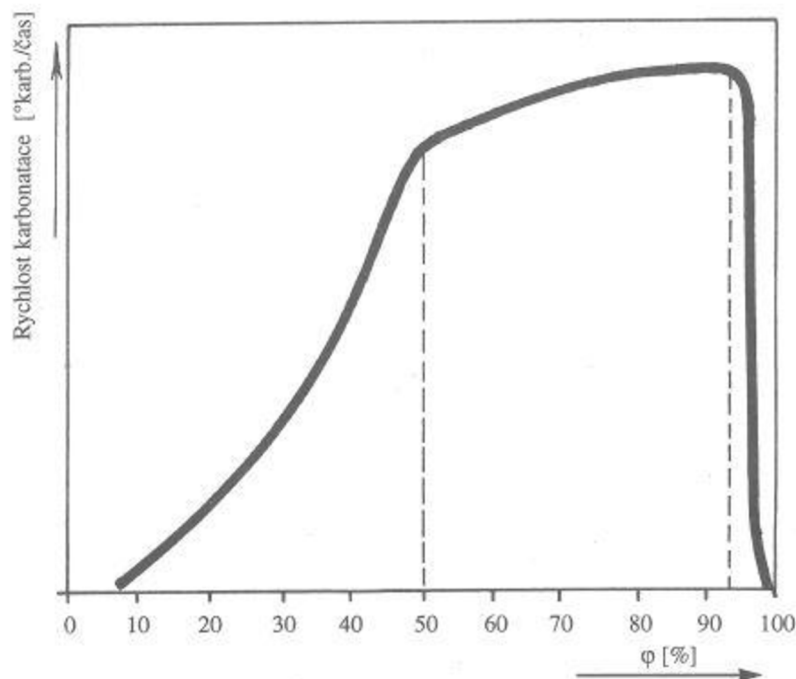
kde CaO a SO_3 jsou procentuální obsahy daných oxidů v dílčím vzorku. Rychlost karbonatace je poté závislost stupně karbonatace vztažený k jednotce času [20].



Obrázek 6: Závislost stupně karbonatice cementu na relativní vlhkosti vzduchu podle Verbecka [20].



Obrázek 7: Obecná závislost rychlosti karbonatice na relativní vlhkosti vzduchu podle Věnuata a Alexandria [20].



Obrázek 8: Obecná závislost rychlosti karbonatace na relativní vlhkosti vzduchu φ podle Matouška [20].

2.3.3 Stanovení hloubky karbonatace betonu a její vliv na korozi výztuže

Na stanovení hloubky karbonatace se využívá hned několik metod. Hlavními metodami jsou například chemický rozbor, diferenční termická analýza, fenolftaleinová zkouška, stanovení pH vodního výluhu nebo rentgenometrický rozbor.

Chemickým rozbohem lze zjistit prvkové složení zkarbonatované nebo nezkarbonatované oblasti betonu a tím se informovat o jeho případném stupni degradace [19]. Tato metoda stanoví zastoupené prvky ve vzorku a poté se matematickým přepočtem prvky převedou na příslušné oxidy. Jednotlivé oxidy jsou uvedeny v hmotnostních procentech.

Termogravimetrie a diferenční termická analýza jsou další z analýz pro stanovení hloubky karbonatace. Při termogravimetrii dochází ke ztrátě množství vzorku pomocí žihání, které je řízeno dle normy ČSN 72 0103. Z diferenční termické analýzy lze vyvodit stupeň karbonatace, množství jemnozrnného CaCO_3 a množství hrubozrnného CaCO_3 . Tyto analýzy jsou důležité pro výpočet hmotnostních procent konkrétních látek ve vzorku.

K posouzení hloubky karbonatace se také používá velmi jednoduchá fenolftaleinová zkouška. Povrch betonu po odvrtání, obroušení nebo rozdrčení se zkropí destilovanou vodou a nechá chvíli oschnout. Na povrch betonu se pak aplikuje 1% lihový roztok fenolftaleinu v 70 % ethylalkoholu. Tam, kde se povrch betonu zbarví červenofialovou barvou, má pórový roztok v betonu hodnotu pH vyšší než 9,5 a pokud zde nepůsobí jiné vlivy (nejsou např. přítomny chloridové ionty), je v této hloubce výztuž chráněna proti korozi. Je třeba zdůraznit, že tato zkouška je pro stanovení hloubky karbonatace pouze orientační.

Stanovení pH vodního výluhu je metoda založená na nasáknutí vody vzorkem, který se nechá ve vodě luhovat na třepačce alespoň 24 hodin. Poté se výsledný roztok přefiltruje a stanoví se jeho pH. Podle hodnoty pH výluhu je možné vzorek přiřadit k jednotlivé etapě karbonatace.

Rentgenometrickým rozbořem lze zjistit fázové složení vzorku. Portlandit, kalcit i další modifikace CaCO_3 mají krystalický charakter a je možné je touto metodou poměrně dobře stanovit. Nevýhodou této zkoušky je fakt, že betonový vzorek téměř vždy obsahuje i amorfni složky, které jsou pro tuto metodu neviditelné. Z tohoto důvodu je velmi obtížné přesně stanovit zastoupení krystalických fází ve vzorku.



Obrázek 9: Příklad stanovení karbonatace betonu pomocí fenolftaleinové zkoušky.

2.3.4 Opatření proti karbonataci a ochraně výztuže

Koroze ocelové výztuže v betonu je zřejmě nejvýznamnější technický korozní problém dneška jak z hlediska sanace, tak protikorozi ochrany a monitoringu. Na sanaci poškozených železobetonových staveb se v ČR vydávají přibližně 2 miliardy Kč ročně. Základní způsoby protikorozi ochrany výztuže betonu jsou:

- Omezení vstupu vlhkosti do betonu (izolace, nátěry povrchu betonu).
- Omezení přístupu stimulatorů koroze do betonu (Cl^- , H^+ , O_2).
- Povlaky výztuže (organické, zinkový).
- Inhibitory koroze.
- Alternativní materiály pro výztuže (korozi vzdorné oceli, ...).
- Elektrochemické metody.
- Katodická ochrana preventivní, ochranná.
- Realkalizace.
- Extrakce chloridů.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Vstupní suroviny

- Hydroxid vápenatý
- Oxid uhličitý
- Destilovaná voda

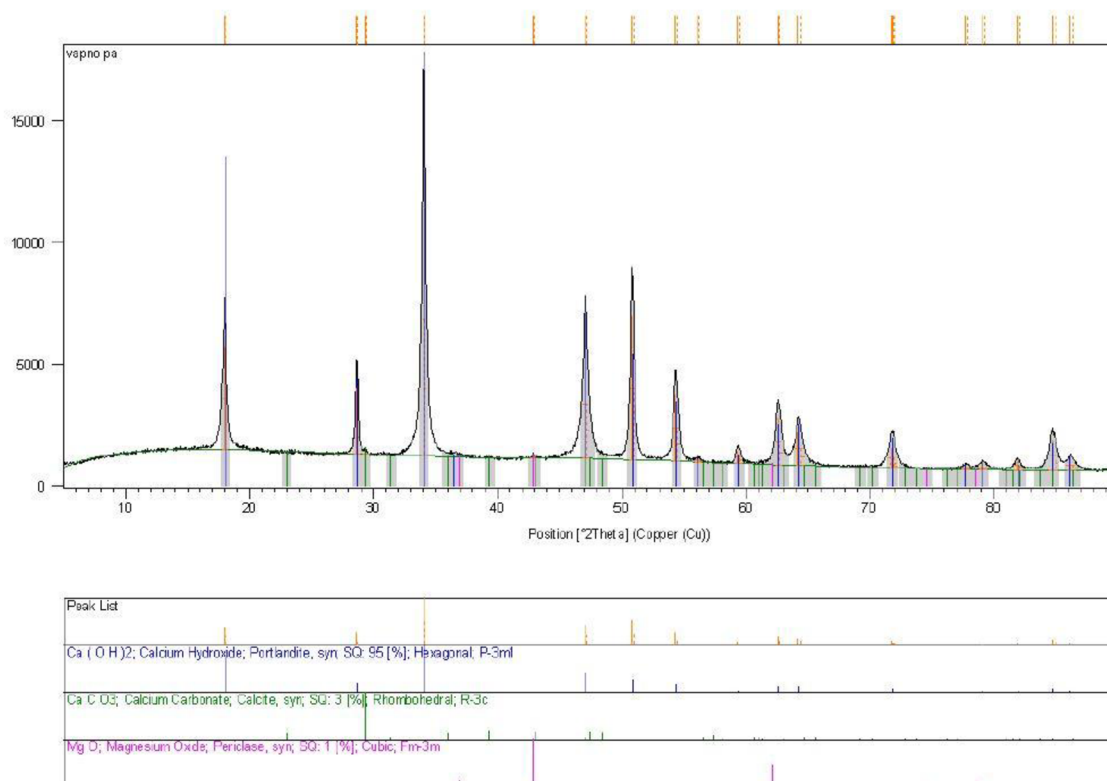
Hydroxid vápenatý

Pro experimentální část byl použit hydroxid vápenatý p.a. od firmy Penta s.r.o.. Výrobce uvádí několik specifikací pro tento materiál, které jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 4: Jednotlivé obsahy složek v použitém hydroxidu vápenatém.

Obsah složek	(hm.%)
Ca(OH) ₂	min. 96,0
Cl ⁻	max. 0,02
SO ₄ ²⁻	max. 0,05
Fe	max. 0,05
Těžké kovy (Pb)	max. 0,005
CaCO ₃	max. 4,0

Dále byla provedena kontrolní analýza obsahů složek deklarovaných výrobcem pomocí rentgenové difrakční analýzy. Získaný rentgenogram je uvedený na obrázku 10. V této analýze bylo zjištěno, že použitý hydroxid vápenatý obsahuje 95 % Ca(OH)₂, 3 % CaCO₃ a 1 % MgO. Výsledky se téměř shodují se specifikací výrobce s ohledem na to, že byla provedena pouze semikvantitativní analýza fázového zastoupení.



Obrázek 10: Rentgenogram použitého hydroxidu vápenatého.

Pomocí spalovací elementární analýzy bylo zjištěno procentuální zastoupení uhlíku a síry ve výchozí surovině. Analýza byla provedena dvakrát pro potvrzení správnosti měření. Procentuální zastoupení síry bylo dále převedeno na hmotnostní procenta SO_3 z důvodu využití této hodnoty pro výpočet stupně karbonatace portlanditu. Pro upřesnění obsahu CaCO_3 bylo převedeno procentuální zastoupení uhlíku taktéž na hmotnostní procenta CaCO_3 , čímž bylo potvrzeno splnění údajů deklarovaných výrobcem. Přitom bylo bráno v potaz, že veškerý uhlík přítomný ve vzorku byl ve formě uhličitanu vápenatého.

Tabulka 5: Jednotlivé obsahy CaCO_3 a SO_3 stanovené pomocí spalovací elementární analýzy.

	C (hm. %)	S (hm. %)	CaCO_3 (hm. %)	SO_3 (hm. %)
Vzorek 1	0,25924	0,01283	2,16023	0,03204
Vzorek 2	0,27259	0,01457	2,27148	0,03638
Průměr	0,26592	0,01370	2,21586	0,03421

Oxid uhličitý

Pro analýzy byl použit oxid uhličitý CO_2 technický 2.5 UN 1013 od firmy SIAD Czech spol. s.r.o..

3.2 Experiment

Cílem experimentu bylo určení ideálních podmínek pro průběh karbonatace portlanditu. Dílčími cíli bylo sledování průběhu karbonatace v závislosti na relativní vlhkosti, ale také na teplotě. Pro přípravu jednotlivých vzorků a pro vyhodnocení jejich vlastností byly použity dále popsané experimentální metody.

3.2.1 Karbonatace portlanditu ve speciálně upraveném boxu

Z důvodu velké vytíženosti rentgenu, byl nejprve proveden experiment ve speciálně upraveném boxu. Tato nádoba neumožňovala přesně řídit relativní vlhkost, proto byl experiment upraven tak, aby se hodnota relativní vlhkosti přibližovala 100 %. Vzorek portlanditu byl umístěn do speciálního držáku vzorku, který se používal i při měření ve vlhkostní komoře. Bylo to převážně z důvodu toho, aby byl zachován stejný povrch vzorku i jeho objem a obě metody se poté mohly porovnat mezi sebou.

Vzorek portlanditu byl pomocí špachtle umístěn do holderu, lehce upěchován a následně byl přebytečný vzorek seškrábnut žiletkou pro zarovnění povrchu. Holder se vzorkem byl umístěn do Petriho misky, která se společně s další Petriho miskou naplněnou destilovanou vodou a vlhkoměrem vložila do připraveného boxu. Box byl neprodyšně uzavřen a pomocí hadiček s kohouty umístěných na víku nádoby byl přiváděn po dobu cca 1 minuty plynný CO_2 . Vzduch přítomný v boxu byl pomocí CO_2 vytlačen, poněvadž je lehčí. Tím bylo dosaženo čistě CO_2 atmosféry v reakční nádobě. Po uplynutí této doby byly kohouty uzavřeny a nádoba se vzorkem byla umístěna do sušárny. Takto bylo možné řídit teplotu a čas experimentu, přičemž volná hladina destilované vody v Petriho misce zajišťovala téměř 100 % relativní vlhkost. Experiment byl zopakován pro teploty 25, 50, 60, 70, 80 a 90 °C a pro různé časy, a to 16 a 24 hodin. Zkarbonatované vzorky byly dále podrobeny termickým analýzám.



Obrázek 11: Speciálně upravený box pro karbonataci portlanditu.

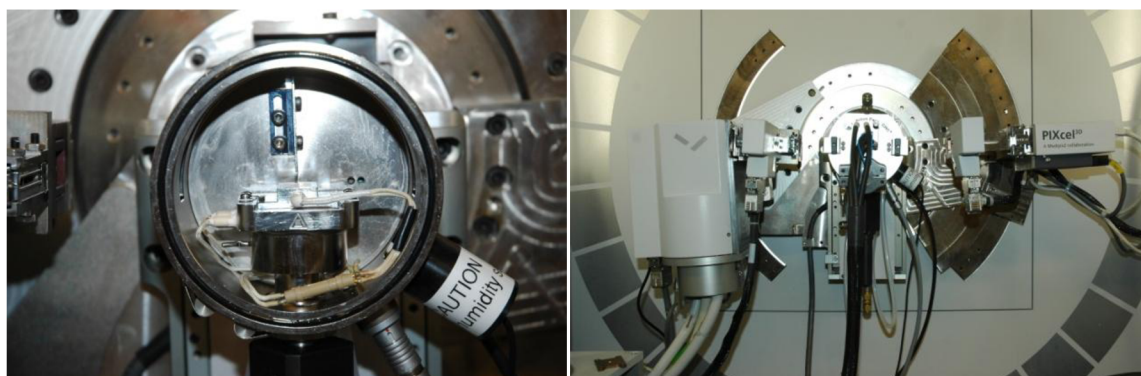
3.2.2 Karbonatace portlanditu při různých vlhkostech

Řízení vlhkosti probíhalo ve vlhkostní komoře CHC^+ od firmy Anton Paar. Tato komora je přidružena jako příslušenství k rentgenovému difraktometru a je tedy možné měřit in-situ fázové složení vzorku v průběhu chemických procesů, které probíhají uvnitř komory. U komory je možné řídit relativní vlhkost v rozmezí 2 – 95 % při teplotách 10 – 60 °C a při teplotách od 60 – 80 °C v rozmezí 2 – 70 %. Dále je možné aplikovat různou atmosféru, která je zároveň nosným plynem pro generovanou vlhkost. Průtok plynu je možné volit v rozmezí 100 – 500 ml·min⁻¹.

Vzorek portlanditu byl umístěn do speciálního držáku vzorku pro vlhkostní komoru, který byl použit i u předchozího experimentu. Holder byl umístěn do vlhkostní komory a byl sepnut program měření. Jednotlivá měření byla nastavena takto:

- teplota experimentu – 25 a 50 °C
- relativní vlhkost – 40, 50, 60, 70, 80 a 90 %
- průtok CO_2 – 100 ml·min⁻¹
- doba experimentu – 16 hodin
- XRD analýza – každých 30 minut počínaje nulou

Všechny zkarbonatované vzorky byly opět vyjmuty z holderu a podrobeny termickým analýzám.



Obrázek 12: Pohled na vlhkostní komoru CHC^+ od firmy Anton Paar.

3.3 Použité analytické metody

3.3.1 Termické analýzy

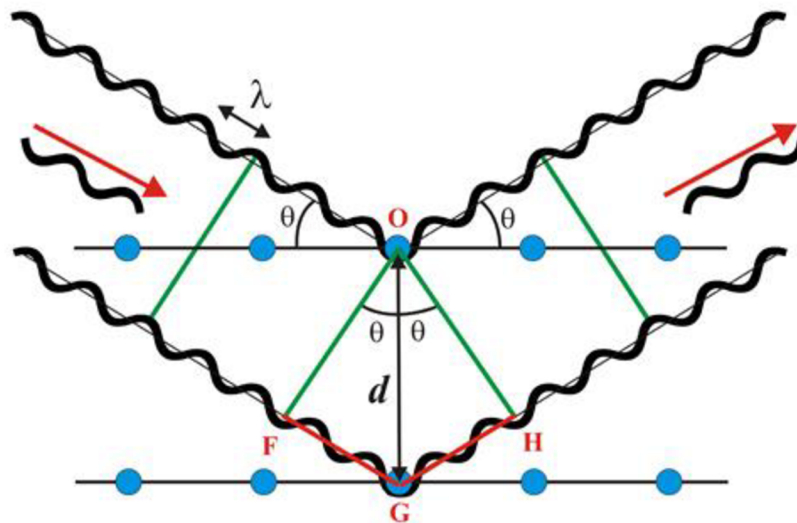
Termogravimetrie (TG) je základní metoda termické analýzy. Studuje změny hmotnosti, které probíhají v měřeném systému v závislosti na teplotě. Výsledkem je termogravimetrická křivka, která znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě nebo na čase a lze z ní odečíst teploty hmotnostních změn. Odvozenou metodou je derivační termogravimetrie (DTG), kde výsledná křivka uvádí rychlost hmotnostní změny na teplotě. Ta se používá, pokud změny hmotnosti neposkytují zřetelnou změnu, je vhodná k odlišení těsně po sobě jdoucích efektů. [9,10]

Diferenční termická analýza je jednou ze základních termických metod. Jejím principem je měření teplot mezi dvěma vzorky, a to studovaným - T_s a referenčním - T_r , který je v měřeném intervalu inertní (nejčastěji oxid hlinitý a karbid křemíku). Oba vzorky musí být zahřívány stejným způsobem (stejný program, stejná pecní atmosféra atd.), a proto jsou umístěny v peci vedle sebe. Při zahřívání probíhají ve vzorku různé reakce, které je možné rozdělit dle tepelného zabarvení na endotermní a exotermní. Při procesech endotermních se teplo spotřebovává a vzorek se oproti inertní látce ochlazuje. Patří sem dehydratace (ztráta H_2O), dehydroxylace (ztráta $(OH)^-$), dekarboxylace (např. $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) a přeměna polymorfních modifikací (např. křemen). Exotermní procesy jsou oproti tomu doprovázeny vydáním tepla, a proto se vzorek oproti inertnímu standardu zahřívá. Patří sem oxidace (např. $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) a krystalizace v pevném stavu. [11,14]

Všechna měření v rámci této práce byla prováděna na přístroji TA Instruments SDT Q600. K vlastní analýze bylo do platinového kelímku naváženo ~15 mg vzorku, který byl zahříván rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na teplotu $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Měření bylo provedeno s použitím korundu jako srovnávacího vzorku.

3.3.2 Rentgenová difrakční analýza

U rentgenového záření může docházet k interakci s hmotou i bez vzájemné výměny energie. A to v případě difrakce záření na krystalové struktuře. Každý krystal je charakterizován trojrozměrnou strukturou. V případě anorganických solí jsou základní stavební jednotky struktury iontů konkrétní soli, které jsou uspořádané určitým způsobem, charakteristickým pro danou látku. Organické látky tvoří většinou molekulové krystaly, v nichž jsou základními stavebními jednotkami molekuly dané látky. Dopadá-li na krystal svazek monochromatického záření, jehož vlnová délka je srovnatelná se vzdáleností mezi ionty, tzn. řádově 0,1 nm, paprsky mohou být v určitém směru zesíleny, v ostatních směrech zase vyrušeny.



Obrázek 13: Znáznornění odrazu záření od rovnoběžných rovin [4].

Krystalickou mřížkou lze proložit nekonečný počet krystalografických rovin. Difrakci rentgenového záření si můžeme představit jako odraz záření od soustavy rovnoběžných rovin, viz obrázek 13, spojený s interferencí. Jestliže se rozdíl drah paprsků odražených ze dvou různých rovin rovná celému násobku délky vlny $2 \cdot FG = n \cdot \lambda$ dojde k zesílení záření. Protože $FG = OG \cdot \sin \Theta$, kde Θ je úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu a také úhel, který svírají strany trojúhelníka FO a OG , (tyto dva trojúhelníky mají na sebe kolmé strany) a OG je vzdálenost mezi dvěma sousedními rovinami krystalu, označovaná jako d (mřížková konstanta), získáme vztahy

$$2 \cdot FG = 2 \cdot OG \cdot \sin \Theta = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta, \quad (9.)$$

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta. \quad (10.)$$

Výše uvedená rovnice popisuje tzv. Braggovu podmínku, která vyjadřuje závislost dopadajícího a difraktovaného RTG záření na velikosti mřížkových parametrů. V případě, že je tato podmínka splněna, záření je zesíleno a můžeme jej detekovat. Difrakce je tedy dosaženo pouze při určité hodnotě vlnové délky λ a úhlu Θ . [4]

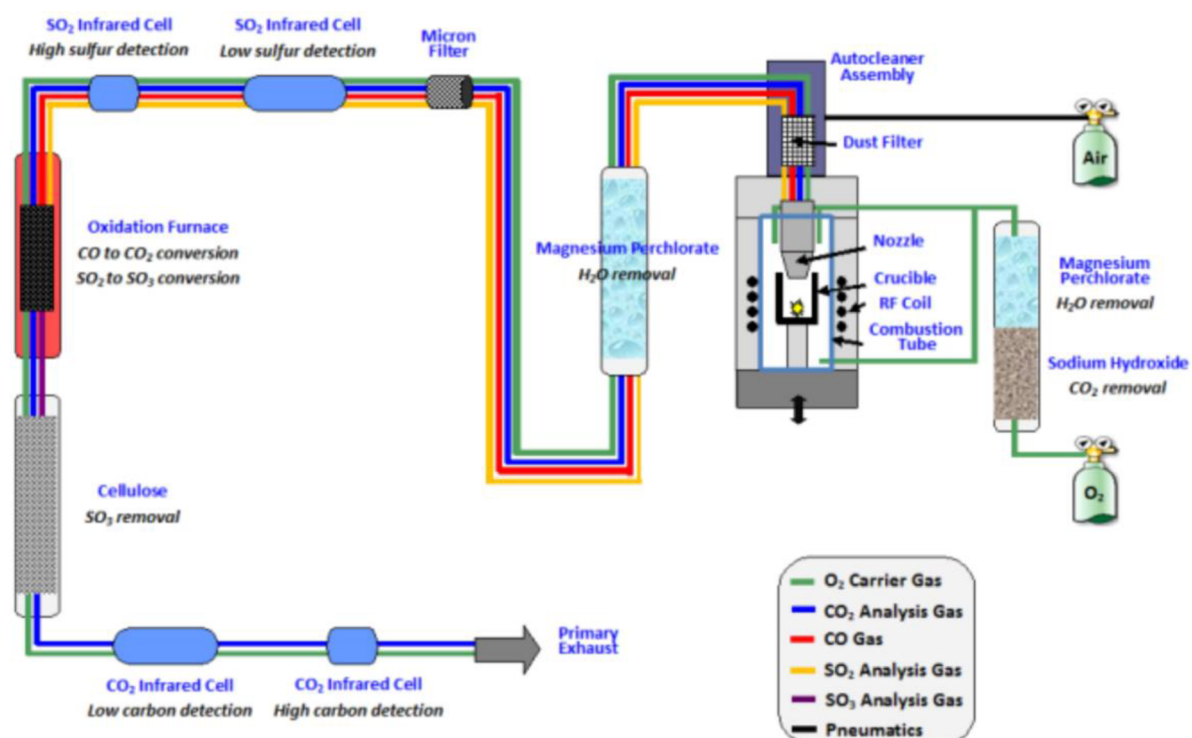
Analýza byla provedena na přístroji Empyrean od firmy Panalytical s použitím vlhkostní komory, ve které bylo možné řídit relativní vlhkost, teplotu a řízenou atmosféru.

Podmínky měření jednotlivých skenů byly stanoveny takto:

- Scan Axis Gonio
- Start Position [$^{\circ}2\text{Th.}$] 5.0012
- End Position [$^{\circ}2\text{Th.}$] 89.9822
- Step Size [$^{\circ}2\text{Th.}$] 0.0130
- Scan Step Time [s] 95.8800
- Anode Material Cu
- K-Alpha1 [\AA] 1.54060
- K-Alpha2 [\AA] 1.54443
- Generator Settings 30 mA, 40 kV

3.3.3 Spalovací elementární analýza

Tato metoda využívá totálního spálení vzorku a následné infračervené detekce spalin. Jde o velmi rychlou a vysoce spolehlivou metodu s výbornou citlivostí, která umožňuje snadno analyzovat jak vysoké tak i nízké obsahy uhlíku a síry. Vzorky byly měřeny na analyzátoru G4 ICARUS od firmy Bruker. Princip stanovení uhlíku a síry ve vzorku můžeme vidět na obrázku 14. Vzorek byl umístěn do keramického kelímku spolu s tzv. akcelerátorem (Fe, W) podporujícím proces spalování. Dále byl vzorek spálen ve vysokofrekvenční peci v proudu kyslíku. Vzniklé spaliny obsahující uhlík a síru byly pomocí reagentů převedeny na oxid uhličitý a oxid siřičitý. Tyto oxidy byly následně nosným plynem (O_2) dopraveny do solid-state IR detektorů s dvojitým rozsahem, které přesně a selektivně stanoví jejich přesné množství. Celý proces trval necelé 2 minuty [21].



Obrázek 14: Blokový diagram znázorňující primární komponenty a tok plynů v G4 ICARUS [21].

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

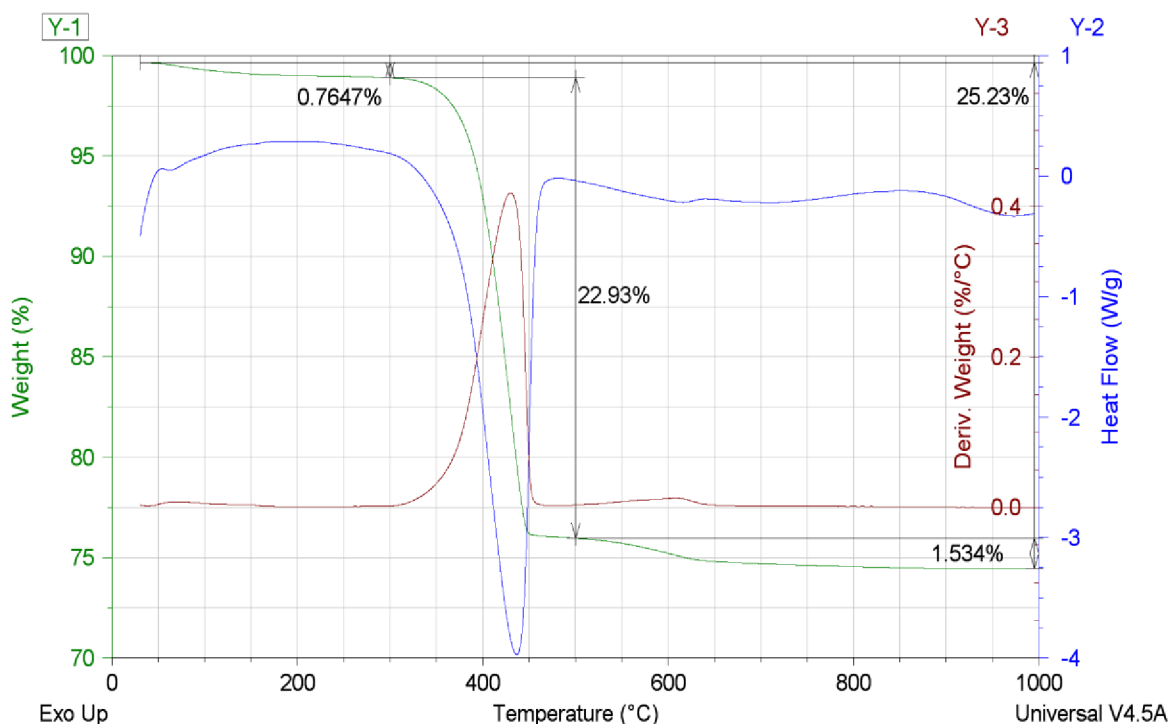
4.1 Vyhodnocení termických analýz

Termické analýzy, termogravimetrie (TG) a diferenční termická analýza (DTA), poskytují informace o procentuálních poklesech hmotnosti původního vzorku v závislosti na zvyšující se teplotě a zároveň i o charakteru reakce. Tyto informace jsou dále hodnoceny v následujících jednotlivých analýzách.

4.1.1 Vápno p.a

Pro zjištění obsahu jednotlivých fází v dodaném vzorku byla provedena termická analýza. Zajímá nás hlavně obsah portlanditu a také obsah uhličitanu vápenatého. Výsledný digram můžeme vidět na obrázku 15, kde zelená křivka zastupuje hmotnostní úbytek vzorku během zahřívání, modrá křivka zaznamenává teplotní tok probíhajících dějů a hnědá křivka reprezentuje derivaci hmotnostního úbytku na teplotě.

Počáteční pokles hmotnosti hydroxidu vápenatého na TG křivce do teploty 300 °C je spojen s odpařováním fyzikálně vázané vody a možnou dehydroxylací chemicky vázané vody v případných hydrátech, které by zde mohly být přítomny. Tento proces se vyznačuje endotermní reakcí, která má maximum na DTA křivce zhruba při 60 °C. Mezi teplotami 300 – 500 °C dochází k dalšímu poklesu, který je silně endotermní a jeho maximum je při teplotě okolo 430 °C. V tomto intervalu teplot probíhá dehydroxylace portlanditu na oxid vápenatý a přitom se uvolňuje molekula H₂O. Poslední pokles okolo teploty 500 – 700 °C je spojen s dekarbonací kalcitu a je doprovázen endotermním efektem. Celkový úbytek hmotnosti činil 25,23 hm. %.



Obrázek 15: TG-DTA analýza použitého vápna (vstupní surovina).

Do následující tabulky byly vybrány tři intervaly teplot z obrázku 14. První interval, který je v rozmezí 25 – 300 °C se dá označit za oblast fyzikálně vázané vody. Druhý interval v rozmezí 300 – 500 °C za oblast dehydroxylace portlanditu a třetí interval v rozmezí 500 – 1000 °C za oblast dekarbonatace uhličitanu vápenatého. Poslední interval byl brán do teploty 1000 °C za účelem omezení chyby v získaném úbytku při odečítání z TG křivky. V třetím sloupci jsou uvedeny hmotnostní úbytky odečtené z TG křivky v příslušných teplotních intervalech. Poslední sloupec v tabulce vyjadřuje přepočítaný hmotnostní úbytek na jednotlivé sloučeniny, a to v řadě: H₂O, Ca(OH)₂, CaCO₃. Z výsledků vyplývá, že dodaný hydroxid vápenatý odpovídá deklarovanému složení výrobce. Pro další studium připravených vzorků byly použity pouze dva poslední teplotní intervaly, které demonstrují hmotnostní zastoupení nezkarbonatovaného portlanditu a vzniklého uhličitanu vápenatého. První teplotní interval byl z výsledků vynechán, poněvadž nenese žádnou stěžejní informaci, pouze vypovídá o zbytkové vlhkosti vzorku.

Tabulka 6: Jednotlivé hmotnostní úbytky ve vybraných intervalech teplot.

Interval (°C)	Sloučenina	Δm_{TG} (hm. %)	Δm_p (hm. %)
25 – 300	H ₂ O	0,7647	0,76
300 – 500	Ca(OH) ₂	22,93	94,31
500 – 1000	CaCO ₃	1,534	3,49

4.1.2 Speciálně upravený box, doba 24 hodin

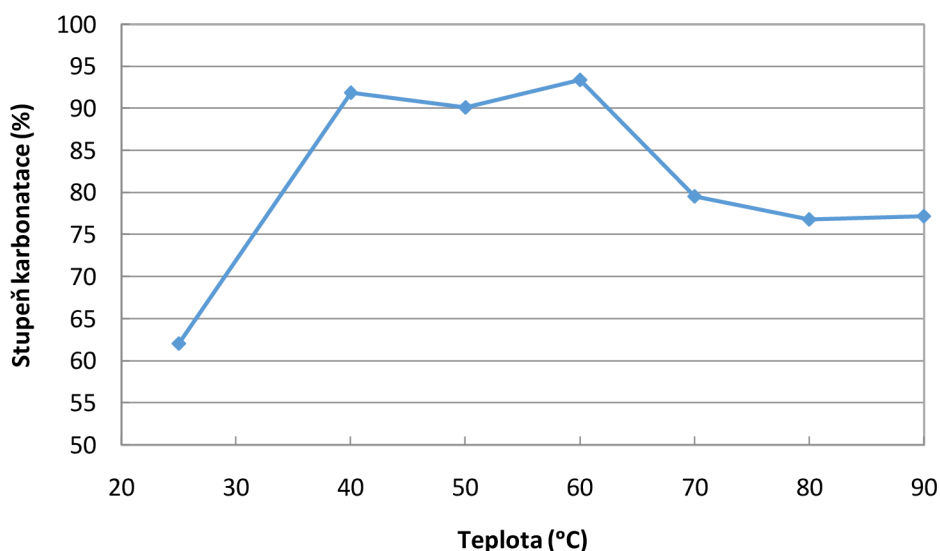
Pro zjištění průběhu karbonatace bylo nutné si zvolit několik stěžejních podmínek. První z nich byl čas, po který bude karbonatace v boxu probíhat z důvodu zachování stejných reakčních podmínek. Další zkoumanou proměnou byly různé reakční teploty. Tyto teploty byly voleny tak, aby bylo možné zachytit celkový průběh karbonatace v reálných podmínkách. To znamená od laboratorní teploty do teploty 90°C.

Z grafů termických analýz byly odečteny procentuální úbytky portlanditu a uhličitanu vápenatého. Tyto hmotnostní úbytky byly následně převedeny na hmotnostní procenta jednotlivých sloučenin. Dále byl vypočítán stupeň karbonatace podle rovnice 8. Pro výpočet stupně karbonatace bylo však nutné ještě dopočítat množství zkarbonatovaného a nezkarbonatovaného oxidu vápenatého dle rovnice 7 uvedené v teoretické části. Všechny vypočítané hodnoty jsou přehledně uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Přehled vypočítaných hodnot pro speciálně upravený box, doba 24 hodin.

Teplota (°C)	Sloučenina	Δm_{TG} (hm. %)	Δm_p (hm. %)	CaO _{karb.} (hm. %)	CaO _{nezkarb.} (hm. %)	°K (%)
25	Ca(OH) ₂	7,54	30,99	38,32	23,46	62,05
	CaCO ₃	30,10	68,45			
40	Ca(OH) ₂	1,46	6,01	51,26	4,55	91,89
	CaCO ₃	40,27	91,58			
50	Ca(OH) ₂	1,76	7,24	49,82	5,70	90,13
	CaCO ₃	39,77	90,44			
60	Ca(OH) ₂	1,21	4,99	52,97	3,78	93,38
	CaCO ₃	41,61	94,63			
70	Ca(OH) ₂	3,92	16,10	47,25	12,19	79,53
	CaCO ₃	37,12	84,42			
80	Ca(OH) ₂	4,38	18,02	45,08	13,64	76,80
	CaCO ₃	35,41	80,53			
90	Ca(OH) ₂	4,36	17,94	45,80	13,58	77,17
	CaCO ₃	35,98	81,83			

Dále byla vynesena závislost stupně karbonatace na teplotě (obrázek 16). V rozmezí teplot 25 – 40 °C je znát prudký nárůst hodnot. V rozmezí 40 – 60 °C do teploty 50 °C hodnoty mírně klesají a do 60 °C rostou. Mezi teplotami 60 až 70 °C nastává prudký pokles, který se pozvolna zmírňuje až nakonec zůstane téměř konstantní při konečné teplotě 90 °C. Nejvyššího stupně karbonatace, a to 93,38 %, dosáhl vzorek připravený při teplotě 60 °C. Vzorky připravené při teplotě 40, 50 a 60 °C dosahovaly stupně karbonatace vyšší než 90 %. Je možné, že množství zkarbonatovaného portlanditu bylo ovlivněno délkou karbonatace, přičemž mohlo dojít ke zpomalení karbonatační reakce.



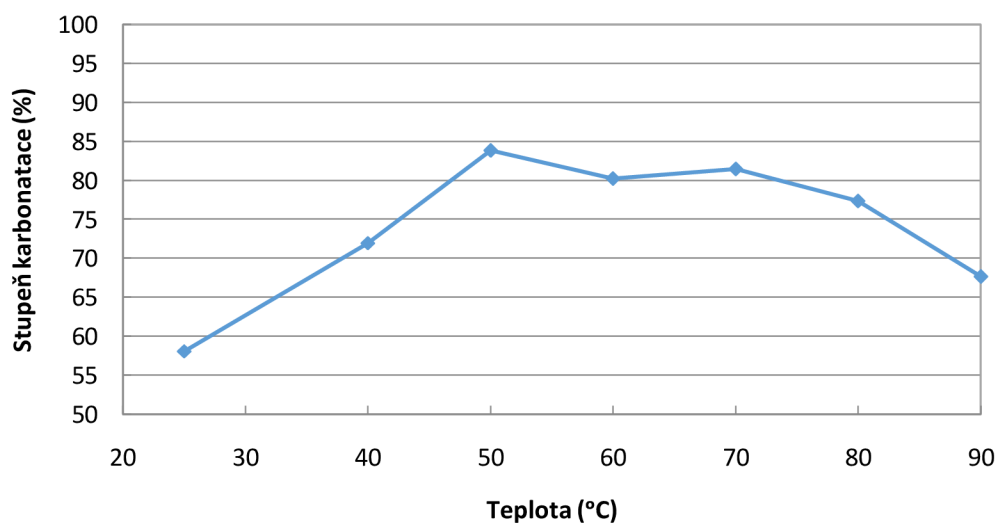
Obrázek 16: Závislost stupně karbonatace na teplotě – 24 hodin.

4.1.3 Speciálně upravený box, doba 16 hodin

Při karbonataci po dobu 24 hodin bylo zjištěno, že při teplotách v rozmezí 40 – 60 °C dochází k výraznému zkarbonatování počátečního portlanditu. Stupeň karbonatace se pohyboval nad 90 %. Z tohoto důvodu byl celkový experiment opakován ještě pro dobu 16 hodin, tak aby bylo zamezeno přílišnému nasycení uhličitanu vápenatého ve vzorku. Při vyšších koncentracích by mohlo docházet ke zpomalování karbonatace, a tím by byl celkový stupeň karbonatace silně ovlivněn. Postup při experimentu a výpočtu jednotlivých hodnot zůstal stejný jako při době 24 hodin. Všechny vypočítané hodnoty jsou opět přehledně uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Přehled vypočítaných hodnot pro speciálně upravený box, doba 16 hodin.

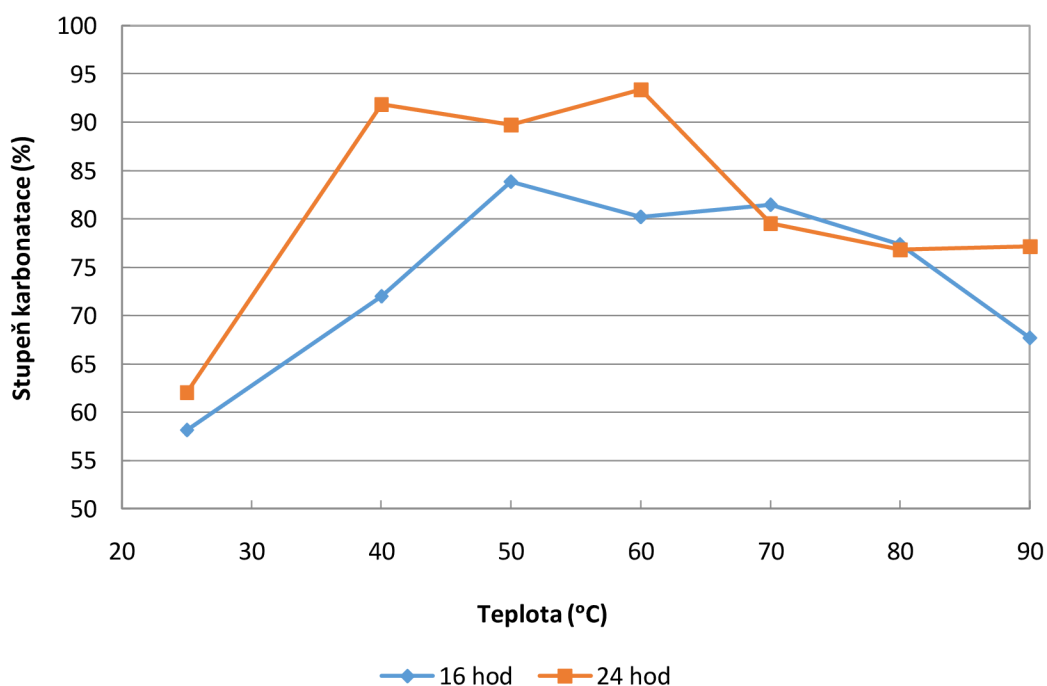
Teplota (°C)	Sloučenina	Δm_{TG} (%)	Δm_p (hm. %)	CaO _{karb.} (hm. %)	CaO _{nezkarb.} (hm. %)	°K (%)
25	Ca(OH) ₂	8,25	33,93	35,61	25,68	58,12
	CaCO ₃	27,97	63,61			
40	Ca(OH) ₂	5,38	22,11	42,94	16,73	71,99
	CaCO ₃	33,73	76,71			
50	Ca(OH) ₂	3,02	12,42	48,63	9,40	83,84
	CaCO ₃	38,20	86,87			
60	Ca(OH) ₂	3,67	15,08	46,21	11,41	80,23
	CaCO ₃	36,30	82,55			
70	Ca(OH) ₂	3,43	14,11	46,85	10,68	81,47
	CaCO ₃	36,80	83,69			
80	Ca(OH) ₂	4,27	17,58	45,44	13,30	77,38
	CaCO ₃	35,69	81,17			
90	Ca(OH) ₂	6,34	26,06	41,29	19,73	67,70
	CaCO ₃	32,44	73,77			



Obrázek 17: Závislost stupně karbonatace na teplotě – 16 hodin.

Opět byla vynesena stejná závislost stupně karbonatace na teplotě (obrázek 17). Při karbonatační době 16 hodin bylo zjištěno, že do teploty 50 °C stupeň karbonatace prudce roste. Od této teploty stupeň karbonatace pozvolna klesá a výrazný pokles je patrný až od teploty 70 °C. Lze tedy usuzovat, že při teplotě 50 °C dosahuje stupeň karbonatace svého maxima.

Z porovnání grafů závislostí stupně karbonatace na teplotě (obrázek 18) je vidět rozdílný průběh hodnot při teplotě 50 °C. Zatímco při karbonatační době 16 hodin lze vidět maximum stupně karbonatace, tak při karbonatační době 24 hodin dochází k poklesu hodnoty. Tento pokles hodnoty může být ovlivněn přesycením vzorku, přičemž se průběh karbonatace mohl zpomalovat, než by bylo dosaženo stoprocentní přeměny portlanditu. Avšak i přes evidentně rozdílný nárůst i pokles hodnot v průběhu karbonatační doby lze spatřit v rozmezí 70 – 80 °C podobný průběh závislostí. Teplotou ve které se obě závislosti téměř rovnají, je teplota 80 °C. Od této teploty se závislosti opět rozcházejí. Z porovnání je zřejmé, že takovéto stanovení není absolutně spolehlivé a ke správnému řešení je třeba znát přesný průběh a charakter karbonatační reakce.



Obrázek 18: Srovnání závislostí stupně karbonatace na teplotě při době 24 hodin a 16 hodin.

4.1.4 Vlhkostní komora – 25 °C

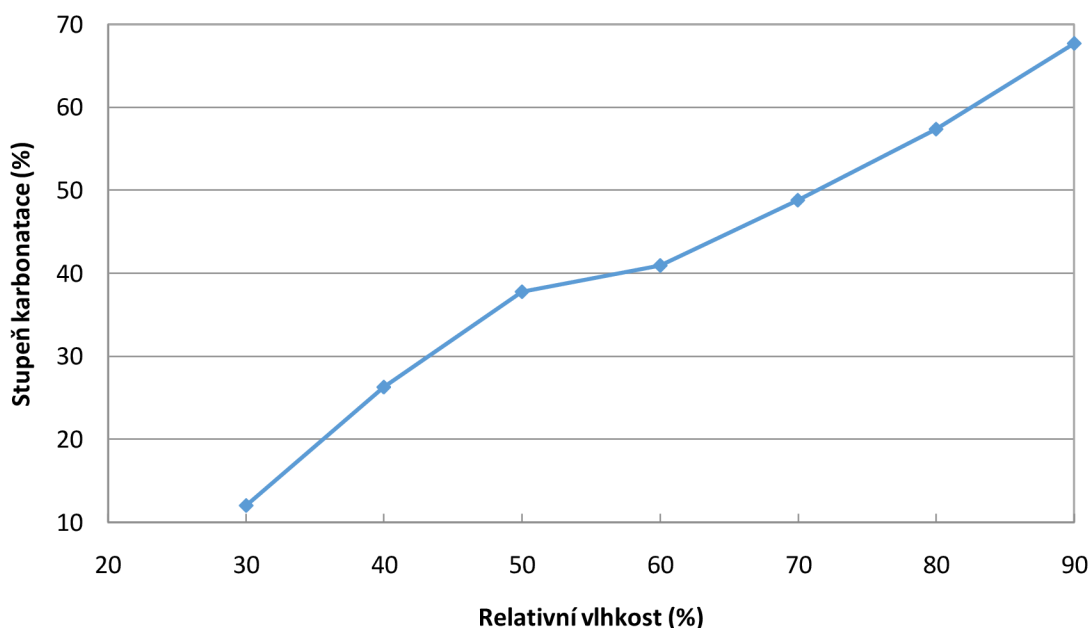
V předchozích experimentech byla zjišťována závislost stupně karbonatace na zvyšující se teplotě při různých teplotách při téměř 100% vlhkosti. Tyto podmínky však nejsou zcela reálné pro normální prostředí, a proto byla měněna relativní vlhkost pomocí vlhkostní komory při konstantní teplotě.

Příprava vzorku k experimentu zůstala stejná jako při předchozích experimentech, ale dále bylo využito vlhkostní komory, která byla řízena pomocí PC. Relativní vlhkost byla nastavena na 30, 40, 50, 60, 70, 80 a 90 %, přičemž celý experiment probíhal při teplotě 25 °C. Výpočet jednotlivých hodnot byl opět stejný. Všechny vypočítané hodnoty jsou přehledně uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9: Přehled vypočítaných hodnot pro vlhkostní komoru, teplota 25 °C.

Vlhkost (%)	Sloučenina	Δm_{TG} (hm. %)	Δm_p (hm. %)	CaO _{karb.}	CaO _{nekarb.}	°K (%)
30	Ca(OH) ₂	19,46	80,04	8,26	60,58	12,01
	CaCO ₃	6,49	14,76			
40	Ca(OH) ₂	15,80	64,98	17,55	49,18	26,31
	CaCO ₃	13,79	31,36			
50	Ca(OH) ₂	12,77	52,52	24,12	39,75	37,78
	CaCO ₃	18,95	43,10			
60	Ca(OH) ₂	12,33	50,71	26,62	38,38	40,97
	CaCO ₃	20,91	47,55			
70	Ca(OH) ₂	10,12	41,62	30,03	31,50	48,82
	CaCO ₃	23,59	53,65			
80	Ca(OH) ₂	8,41	34,58	35,19	26,18	57,36
	CaCO ₃	27,64	62,86			
90	Ca(OH) ₂	6,17	25,39	40,26	19,22	67,72
	CaCO ₃	31,63	71,93			

Byla vynesena závislost stupně karbonatce na relativní vlhkosti (obrázek 19). Tato závislost má lineární charakter do relativní vlhkosti 50 %. Zde je vidět mírný pokles rychlosti karbonatce v závislosti na vlhkosti. Od 60 % relativní vlhkosti je možné pozorovat opětovný nárůst stupně karbonatce. Do 90 % relativní vlhkosti je průběh opět téměř lineární. Měření při nižších relativních vlhkostech než 30 % nemělo takový význam, jelikož portlandit při těchto podmínkách téměř nekarbonatuje. Při 30 % RH dosáhl stupeň karbonatce pouze 12,01 %. Ve srovnání s literaturou [20] průběh karbonatce zcela nekorresponduje s naměřenými výsledky. K určitému zpomalení karbonatce dochází kolem 50 % relativní vlhkosti, ale při vyšších vlhkostech je průběh karbonatce zcela odlišný.



Obrázek 19: Závislost stupně karbonatce na relativní vlhkosti při teplotě 25 °C.

4.1.5 Vlhkostní komora – 50 °C

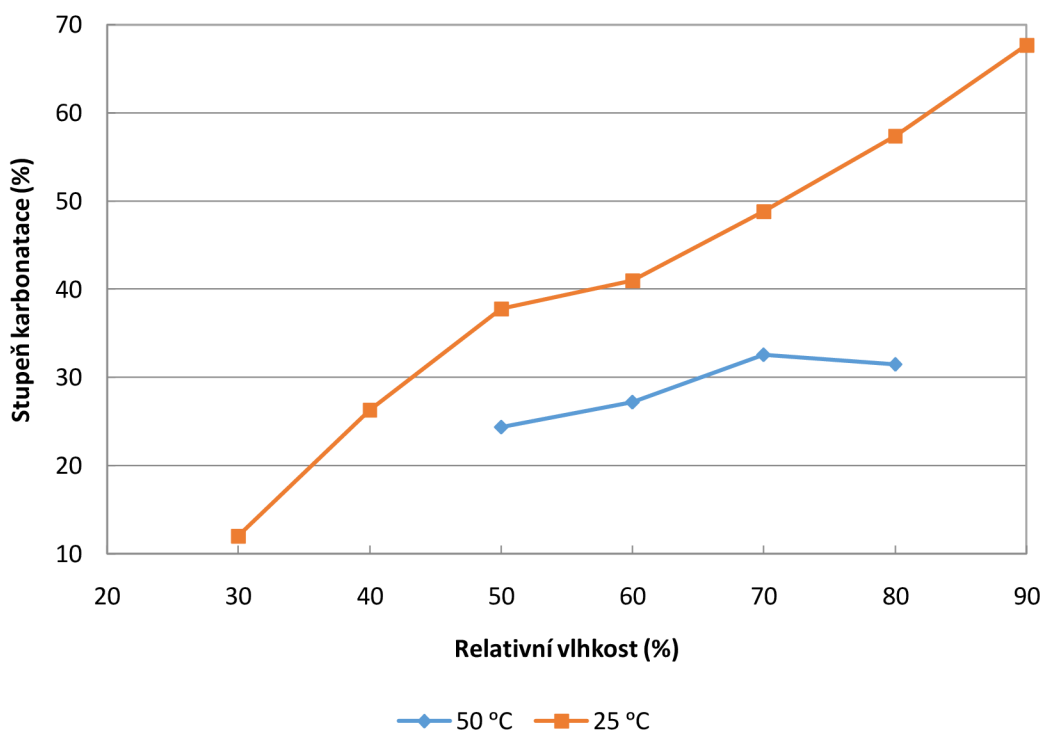
Experiment ve vlhkostní komoře při teplotě 50 °C vychází z doposud zjištěných výsledků. První proměnou je teplota, zjištěná ze závislosti stupně karbonatace na teplotě ve speciálně upraveném boxu s karbonatační dobou 16 hodin, při které dosahuje stupeň karbonatace maximální hodnoty. Za druhou proměnou se dá označit zajímavá část závislosti uvedené na obrázku 19 v rozmezí 50 – 80 % relativní vlhkosti při teplotě 25 °C.

Příprava vzorku k experimentu zůstala stejná jako při experimentu ve vlhkostní komoře při teplotě 25 °C. Všechny vypočítané hodnoty jsou přehledně uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10: Přehled vypočítaných hodnot pro vlhkostní komoru, teplota 50 °C.

Vlhkost (%)	Sloučenina	Δm_{TG} (hm. %)	Δm_p (hm. %)	CaO _{karb.}	CaO _{nezkarb.}	°K (%)
50	Ca(OH) ₂	16,55	68,07	16,56	51,52	24,34
	CaCO ₃	13,01	29,59			
60	Ca(OH) ₂	16,11	66,26	18,73	50,15	27,20
	CaCO ₃	14,71	33,45			
70	Ca(OH) ₂	14,37	59,10	21,56	44,73	32,54
	CaCO ₃	16,94	38,52			
80	Ca(OH) ₂	14,74	60,62	21,08	45,88	31,49
	CaCO ₃	16,56	37,66			

Opět byla vynesena závislost stupně karbonatace na relativní vlhkosti (obrázek 20), která byla rovnou srovnána s předchozím měřením. Křivka stupně karbonatace při teplotě 50 °C má velmi podobný průběh jako křivka pořízená při teplotě 25 °C. Pouze poslední bod při relativní vlhkosti 80 % má klesající charakter na rozdíl od teploty 25 °C. Z předchozích měření bylo očekáváno, že karbonatace bude při 50 °C probíhat rychleji. Tento předpoklad se však nepotvrdil. Je možné, že je to způsobeno samotnou konstrukcí vlhkostní komory, kdy podmínky karbonatace neodpovídají prostředí karbonatačního boxu. Nebo se zde uplatňují jiné faktory, které by bylo dobré prozkoumat. Zajímavé by bylo proměření všech možných vlhkostí při různých teplotách v rozmezí 20 – 90 °C. Takto rozsáhlý experiment ovšem přesahuje rozsah této bakalářské práce.

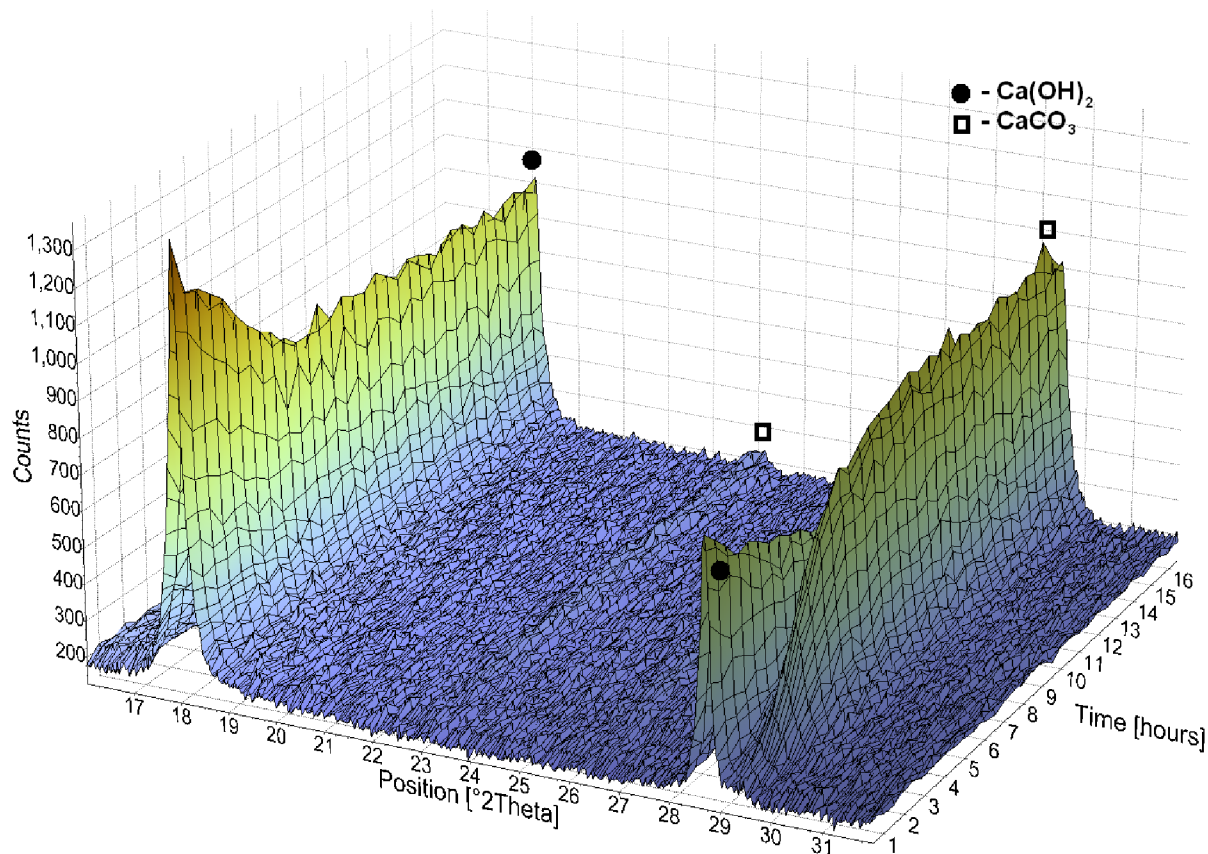


Obrázek 20: Srovnání závislosti stupně karbonatace na relativní vlhkosti při teplotě 25 °C a 50 °C.

4.2 In-situ rentgenová difrakční analýza

In-situ rentgenová difrakční analýza (XRD) poskytuje informace o fázových změnách zkoumaného vzorku za určitý předem stanovený časový úsek. Výhodou této metody je přímé pozorování vzniku krystalických produktů v průběhu reakce. Využití vysokoteplotní nebo vlhkostní komory nám umožňuje sledovat tyto změny, buď za zvýšených teplot, nebo při různých vlhkostních podmínkách. Nastavené podmínky mohou poté výrazně ovlivnit průběh chemických reakcí nebo vznik nových krystalických produktů.

Změřené difraktogramy se mohou následně poskládat za sebe v závislosti na proměnné (čas, vlhkost, teplota, ...) a vznikne tak výsledný 3D graf, který je možné vidět na obrázku 21. Zde je uvedený 3D graf vzorku karbonatovaného při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 60 %. Byla vybrána detailní oblast, tak aby bylo možné zároveň pozorovat změny portlanditu a uhličitanu vápenatého. Na úhlech 18,0 a 28,6 °2 θ leží difrakční maxima portlanditu. Difrakční maxima uhličitanu vápenatého (kalcitu) jsou na úhlech 23,0 a 29,5 °2 θ . Na ose z je vynesena časová závislost průběhu karbonatace. Je patrné, že na počátku karbonatačního procesu vzorek obsahoval téměř pouze čistý portlandit a jen nepatrné množství kalcitu. Což je potvrzeno i ze vstupní analýzy portlanditu. S přibývajícím dobou karbonatace můžeme pozorovat pokles difrakčních maxim portlanditu a nárůst difrakčních maxim kalcitu. Po určité době dojde k zastavení celého procesu a difrakční maxima jsou dále lineární. Tento jev je způsoben zkarbonatováním celého povrchu vzorku. Použitá analýza snímá pouze povrchovou vrstvu vzorku v řádech mikrometrů, tudíž i přes dále probíhající karbonataci ve vnitřních vrstvách vzorku není schopná karbonataci zaznamenat.



Obrázek 21: 3D rentgenogram vzorku karbonatovaného při 25 °C a 60 % relativní vlhkosti.

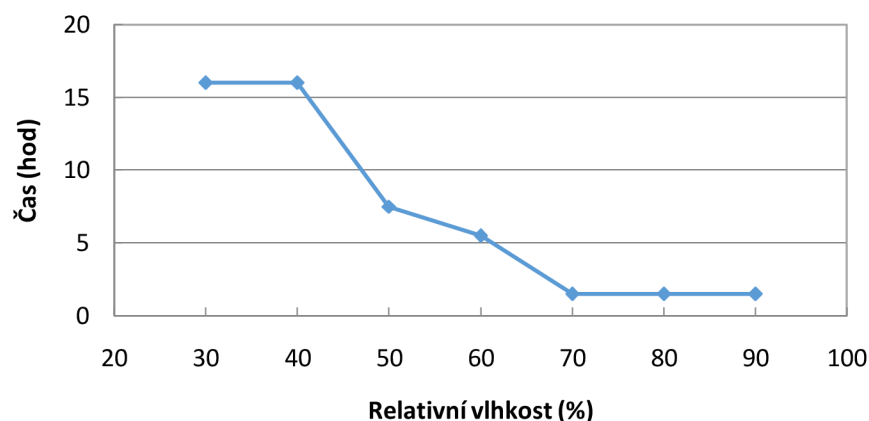
Za pomoci 3D rentgenogramů získaných ze vzorků karbonatovaných při 25 °C a různých relativních vlhkostech byly určovány doby, při kterých se ustaví rovnováha mezi difrakčními maximy portlanditu a kalcitu. Na uvedeném 3D grafu tato doba nastala kolem 5,5 hodiny. Odečtené doby ustavených rovnováh jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11: Doby ustavených rovnováh mezi portlanditem a kalcitem.

Relativní vlhkost (%)	30	40	50	60	70	80	90
Čas (hod)	16	16	7,5	5,5	1,5	1,5	1,5

Ze zjištěných dob byla vytvořena závislost doby ustavení rovnováhy na relativní vlhkosti (obrázek 22). Při relativních vlhkostech 30 % a 40 % nebylo možné určit rovnováhy, protože při 30 % nebyl téměř pozorovatelný nárůst difrakčního maxima kalcitu. Při 40 % se rovnováha neustavila a difrakční maximum portlanditu se stále snižovalo a kalcitu stále narůstalo. Ke zlomu však dochází při 50 % relativní vlhkosti, kdy se rovnováha začíná pomalu ustavovat. Průběh karbonatace je od této doby na první pohled lineární, ale při detailnějším pozorování stále mírně stoupá. Toto mírné stoupání se dá označit za dobu, která uplyne, než by se celá vrstva nasýtla na 100 %, pokud by experiment trval nekonečně dlouhou dobu. Od vyšších vlhkostí (70 – 90 %) je v hodnotách určení doby rovnováhy jistá nepřesnost, která je způsobena rychlostí generace požadované vlhkosti ve vlhkostní komoře.

Při vkládání vzorku musí být komora otevřená, tudíž trvá několik minut (maximálně cca do 20 minut) než relativní vlhkost dosáhne požadované vlhkosti. Tento problém se právě projevuje při vysokých vlhkostech. Při 70 – 90 % RH je doba rovnováhy stanovena na 1,5 hodiny. Z výsledků je ale patrné, že u 80 a 90 % RH by tato hodnota měla dále klesat, pokud by se vzorek vkládal přímo do požadovaných podmínek. Výsledkem vynesení grafu je zjištění závislosti rychlosti karbonatace portlanditu na relativní vlhkosti. Je zřejmé, že čím vyšší bude relativní vlhkost, tím rychleji bude docházet ke karbonataci.

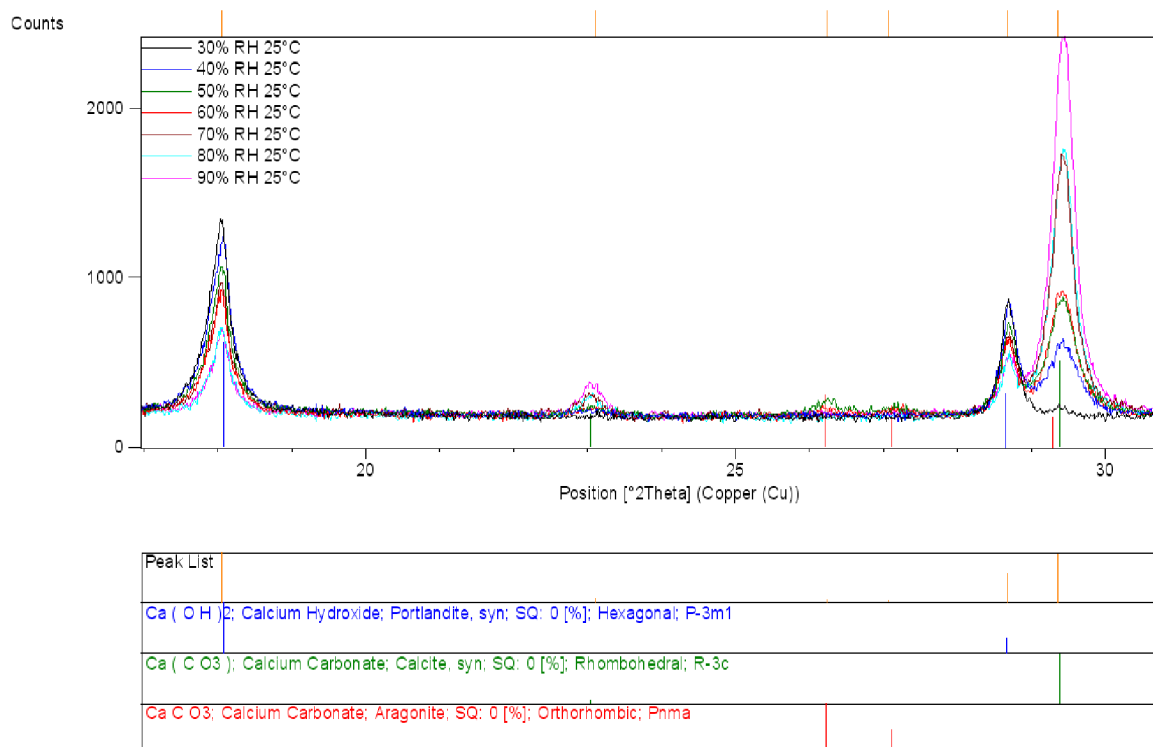


Obrázek 22: Závislost doby ustavení rovnováhy na relativní vlhkosti.

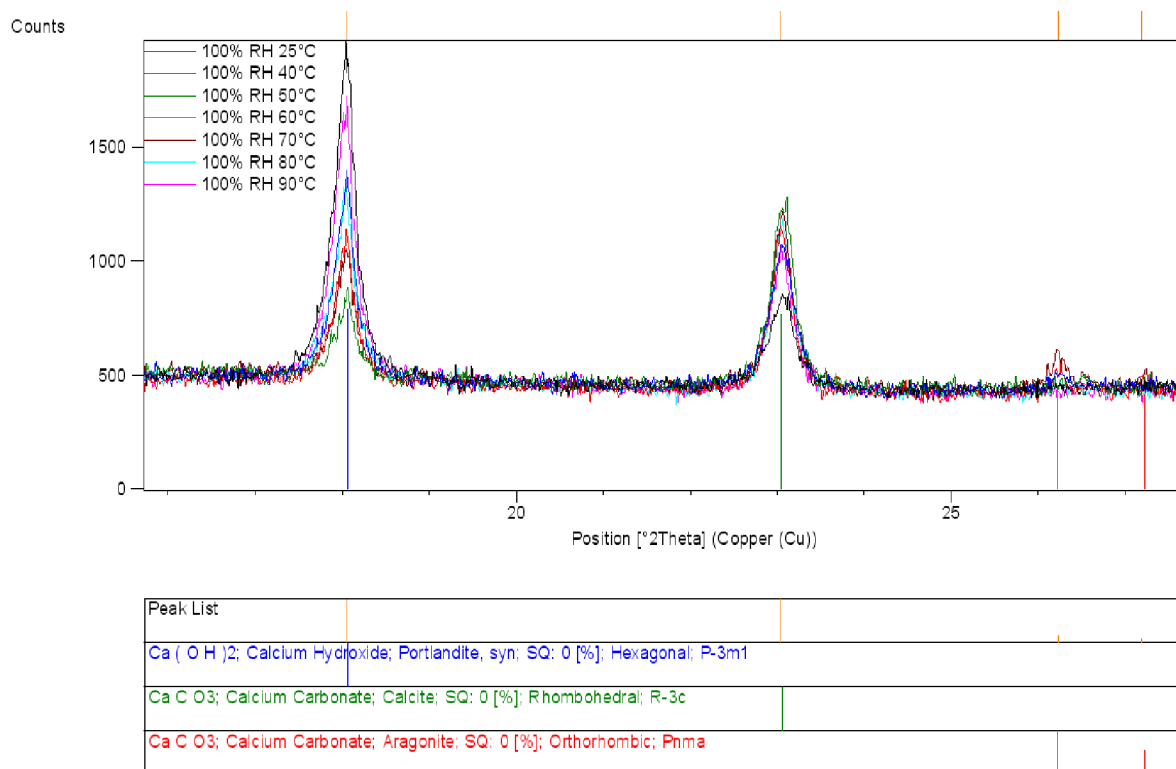
Poslední dva rentgenogramy znázorňují průběh karbonatace v závislosti na relativní vlhkosti (obrázek 23) a průběh karbonatace v závislosti na teplotě (obrázek 24). U obou rentgenogramů jsou sledovány změny intenzit difrakčních maxim portlanditu, kalcitu a popřípadě i aragonitu.

Z průběhu karbonatace v závislosti na relativní vlhkosti při 25 °C vyplývá, že difrakční maximum portlanditu při zvyšující se relativní vlhkosti klesá a difrakční maximum kalcitu rapidně roste. Největší skoky v nárůstu difrakčních maxim kalcitu lze pozorovat při 70 – 90 % relativní vlhkosti. Dále je možné pozorovat vznik aragonitu, což je po chemické stránce také uhličitán vápenatý, ale krystalizuje v ortorombické (kosočtverečné) soustavě. Jedná se tedy o jednu z alotropických modifikací uhličitánu vápenatého. Aragonit byl nejvíce detekován u vzorku karbonatovaného při 50 % RH, v menším množství také u vzorku připraveného při 60 % RH. Vznik aragonitu může být spojen s poklesem stupně karbonatace v rozmezí relativní vlhkosti 50 – 60 % (obrázek 19). Za normálních podmínek má aragonit o trochu nižší entalpii oproti kalcitu ($\Delta H_{\text{aragonit}} = -1207,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{kalcit}} = -1206,92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [22], což znamená, že za těchto podmínek je stabilnější a termodynamicky výhodnější vznik kalcitu. Je tedy možné, že při 50 a 60 % RH dochází ke změně mechanismu reakce, kde částečně vzniká aragonit na úkor kalcitu a tím dochází ke zpomalování karbonatační rychlosti.

Vznik aragonitu byl pozorován i při karbonataci v závislosti na teplotě, a to při teplotách 40, 60 a 70 °C. Přičemž při 70 °C bylo aragonitu detekováno nejvíce. Je zajímavé, že při teplotě 50 °C nebyly detekovány difrakční maxima aragonitu. Výskyt aragonitu opět koresponduje s výsledky stupně karbonatace v závislosti na čase (16 hodin). Kdy nejvyššího stupně karbonatace bylo dosaženo při teplotě 50 °C. Je tedy možné tvrdit, že vznik aragonitu opět negativně ovlivňuje rychlost karbonatace.



Obrázek 23: Složené rentgenogramy průběhu karbonatace v závislosti na relativní vlhkosti.



Obrázek 24: Složené rentgenogramy průběhu karbonatace v závislosti na teplotě.

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo studium karbonatace portlanditu pomocí in-situ rentgenové difrakční analýzy. V literatuře se můžeme často setkat s velmi prozkoumanou karbonatací betonu, kde hlavní složkou, která podléhá karbonataci, je právě portlandit. Z tohoto důvodu byl pro experimentální část za výchozí surovinu zvolen čistý portlandit. Výhodou oproti betonu byly vždy stejné reakční podmínky. Ve smyslu stejně velkého specifického povrchu portlanditu a jednoduchého systému pro karbonataci bez cizích příměsí, které by mohly karbonataci ovlivňovat.

Pro studium byly zvoleny 2 stěžejní metody. Karbonatace portlanditu ve speciálně upraveném boxu při téměř 100 % RH (reakční doba 24 a 16 hodin) za různých teplot. U druhé metody byla konstantní teplota a měnila se relativní vlhkost, přičemž karbonatace probíhala ve vlhkostní komoře propojené s XRD analyzátozem. Výsledky experimentů byly podrobeny termogravimetrické a diferenční termické analýze z důvodu zjištění hmotnostních úbytků jednotlivých sloučenin ve vzorku při zahřívání.

Při karbonataci ve speciálně upraveném boxu po dobu 24 hodin bylo zjištěno, že při teplotách v rozmezí 40 – 60 °C docházelo k výraznému zkarbonatování počátečního portlanditu a zjištěný stupeň karbonatace se pohyboval nad 90 %. Získané výsledky mohly být ovlivněny přílišným nasycením uhličitanu vápenatého ve vzorku a z tohoto důvodu byl experiment opakován ještě pro dobu 16 hodin. Tento předpoklad se potvrdil a z výsledků pro 16 hodin vyplývá, že ideální teplota pro karbonataci je 50 °C. Při druhém experimentu za různých vlhkostí bylo dosaženo zajímavých výsledků, které zcela neodpovídaly předchozím studiím. Mezi 50 – 60 % RH došlo ke zmírnění nárůstu stupně karbonatace, jak udává literatura, ale při vyšších vlhkostech se stupeň karbonatace opět zvýšil. Na základě tohoto zjištění bylo využito XRD analýzy. XRD analýzou byl při 50 – 60 % RH detekován vznik aragonitu, který může být spojen se snížením rychlosti karbonatace. Za normálních podmínek má aragonit o trochu nižší entalpii oproti kalcitu, tudíž je za těchto podmínek stabilnější a termodynamicky výhodnější vznik kalcitu. Lze se tedy domnívat, že při 50 a 60 % RH dochází ke změně mechanismu reakce, kde částečně vzniká aragonit na úkor kalcitu a tím dochází ke zpomalování karbonatační rychlosti.

S rozvojem stavebnictví se i zvyšují požadavky na kvalitu stavebních konstrukcí. Karbonatace portlanditu si určitě zaslouží mnohem hlubší výzkum. Bližší určení podmínek karbonatace by výrazně pomohlo vyřešit problémy spojené s korozí železobetonových konstrukcí. Jako výhodné se jeví proměření celé škály teplot a relativních vlhkostí, které by dalo vzniknout kompletnímu 3D grafu popisujícího karbonataci tohoto systému. Při karbonataci portlanditu dále vznikají i různé karbonatační produkty a studium mechanismů těchto reakcí by mohlo přinést nové poznatky k této problematice.

6 LITERATURA

- [1] Portlandite. *Handbook Of Mineralogy* [online]. [cit. 2015-11-22]. Dostupné z: <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/portlandite.pdf>
- [2] Portlandite. *Mindat* [online]. [cit. 2015-11-22]. Dostupné z: <http://www.mindat.org/min-3264.html>
- [3] Le ciment : fabrication et prise. *Le béton* [online]. [cit. 2015-11-22]. Dostupné z: <http://lebeton.free.fr/ciment.html>
- [4] Deriving an informal interpretation of Bragg's Law. *Cristalografia* [online]. 1996 [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html
- [5] Chromá, M., Rovnaník, P., Teplý, B., Karbonatce betonů - modely pro betony ze směsných cementů, Betony ze směsných cementů - aplikace software *RC LifeTime - SCM*. Dílčí výzkumná zpráva k TL 1.1.3.2-6,7, CIDEAS 2006.
- [6] Koroze v betonu. *Koroze kovů* [online]. [cit. 2015-11-22]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/p_beton.htm#obr4
- [7] *Corrosion of Embedded Metals* [online]. Illinois: Portland Cement Association, 2015 [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: <http://www.cement.org/for-concrete-books-learning/concrete-technology/durability/corrosion-of-embedded-materials>
- [8] HELAN, B., KLEMENT, K. *VÁPNO. Výroba a použití*. 1.vydání. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, n.p., 1960. 228 s.
- [9] BLAŽEK, A. *Moderní metody v analytické chemii*. Praha: SNTL Praha, 1972.
- [10] VACULÍKOVÁ, L., PLEVOVÁ, E: *Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks*. Acta Geodyn. Geomater. 2005, Vol. 2, No. 2, (138) 165-175.
- [11] JELÍNEK, E.: *Moderní analytické metody v geologii*, Praha, 2008.
- [12] *Hornická skripta* [online]. - [cit. 2016-03-21]. Dostupné z: <http://www.hornictvi.info/prirucka/vapcem/vapcem.htm>
- [13] CHROMÁ, Markéta. *Studium a modelování karbonatce betonu* [online]. Brno, 2012 [cit. 2016-03-26]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=47247. Dizertační. Fakulta chemická VUT. Vedoucí práce Prof. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.
- [14] MÁSILKO, Jiří. *Syntéza vysokopevnostních kompozitů na bázi anorganického cementu a polymeru*. Brno, 2012. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=46431. Dizertační. Fakulta chemická VUT. Vedoucí práce Prof. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.
- [15] Matoušek, M. a kol., Kondenzace a odpařování vodní páry v plochých střeších. Zpráva k výzkumnému úkolu P 12-326-030, VUT Brno 1972.
- [16] Klopfer, H.: *Die Carbonatisation von Schichtbeton und ihre Bekämpfung*. Bautenschutz+Bausanierung. 1978, No. 3.

- [17] Knöfel, D.: *Treiberscheinungen an nichtmetallisch – anorganischen Baustoffen als Ursache von Bauschaden*. Betonwerk+Fertigteil+Technik. 1976, Vol. 2, No. 12, 623-626.
- [18] Lach, V.: *Problémy karbonatce lehkých betonů*. Stavební výzkum. 1971, Vol. 15, No. 4, 1-7.
- [19] VILLAIN, Géraldine, Mickaël a Gérard. *Cement and Concrete Research*. 2007, **37**(8). DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.04.015. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607001044>
- [20] MATOUŠEK, Milan a Rostislav DROCHYTKA. *Atmosférická koroze betonů*. Vyd. 1. Praha: IKAS, 1998. ISBN 80-902-5580-9.
- [21] ANALYZÁTOR G4 ICARUS CS HF - TYP C. *SPEKTROMETRY.CZ* [online]. Blansko: BAS Rudice s.r.o., 1990 [cit. 2016-04-23]. Dostupné z: http://www.spektrometry.cz/analyzatory/spalovaci_analyzator_c_s_g4_icarus_hf_typ_c.php
- [22] VOHLÍDAL, Jiří. *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada, 1999. ISBN 80-716-9855-5.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

obj. %	objemová procenta
hm. %	hmotnostní procenta
TG	termogravimetrie
DTA	diferenční termická analýza
XRD	rentgenová difrakční analýza
RH	relativní vlhkost