



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta stavební

Katedra materiálového inženýrství a chemie

**Změny ve struktuře a vlastnostech materiálů na bázi sádry
po zatížení vysokými teplotami**

**Changes in Structure and Properties of Gypsum Based Materials
at High Temperatures**

DISERTAČNÍ PRÁCE

Ing. Jitka Krejsová

Doktorský studijní program: Stavební inženýrství

Studijní obor: Fyzikální a materiálové inženýrství

Školitel: doc. Ing. Alena Vimmrová, Ph.D.
prof. Ing. Eva Vejmelková, Ph.D.

Praha, 2022



PROHLÁŠENÍ

Jméno doktoranda: Ing. Jitka Krejsová

Název disertační práce: Změny ve struktuře a vlastnostech materiálů na bázi sádry po zatížení vysokými teplotami

Prohlašuji, že jsem uvedenou disertační práci vypracoval/a samostatně pod vedením školitele doc. Ing. Aleny Vimmrové, Ph.D.

Použitou literaturu a další materiály uvádím v seznamu použité literatury.

Disertační práce vznikla v souvislosti s řešením projektů:

GA 16-01438S: Použití ternárních pojiv na bázi sádry v kompozitních materiálech a

GA 19-08605S: Vliv plniv na strukturu a vlastnosti síranovápenatých kompozitů.

V Praze dne 29.8.2022

.....
podpis

Poděkování:

Mé poděkování patří především vedoucí mé disertační práce Doc. Ing. Aleně Vimmrové, Ph.D., které vděčím za cenné rady, odborné připomínky a čas, který mi věnovala při zpracovávání této práce. Děkuji také kolegům z katedry materiálového inženýrství a chemie, kteří se podíleli na některých experimentech.

Dále děkuji panu prof. RNDr. Radomíru Kuželovi, CSc. za důležitá data naměřená na rentgenovém difraktometru během zahřívání vzorků.

Můj dík patří i Ing. Petru Svorovi, Ph.D. za možnost použít elektronový mikroskop Merlin (ZEISS) a za zkušenosti získané v oblasti elektronové mikroskopie.

V neposlední řadě děkuji svému manželovi a celé své rodině za podporu při psaní této práce.

Anotace

Tato práce se zabývá účinkem vysokých teplot na vlastnosti sádrové pasty (sádrové omítky vzniklé smícháním vody a sádry) a sádrové malty (ve které je navíc drobné kamenivo). V teoretické části práce jsou shrnuty dosavadní poznatky týkající se této problematiky a také kapitoly zabývající se strukturní analýzou a dalšími analytickými metodami.

Experimentální část je zaměřena na chování sádrové pasty a sádrové malty během zahřívání na teploty až 1300 °C a po ochlazení na laboratorní teplotu. Chování sádrové pasty během zahřívání bylo sledováno pomocí termické analýzy (včetně dilatometrie) a rentgenové difrakční analýzy (XRD) s vyhřívanou komůrkou. Změny ve struktuře sádrové pasty i sádrové malty po ochlazení byly testovány pomocí elektronové mikroskopie, rentgenové difrakční analýzy (XRD) a rtuťové porozimetrie. Dále byly sledovány změny základních fyzikálních a mechanických vlastností past i malt a změny schopnosti transportovat vodní páru a vlhkost.

Přínosné jsou zejména poznatky o teplotních rozmezích, ve kterých existují jednotlivé fáze (sádrovec, hemihydrát síranu vápenatého a jednotlivé formy anhydritů AlIII a AlI), dále o změnách v mikrostruktuře (popraskání krystalů při dehydrataci; fragmentace a slinování anhydritu AlI při teplotách nad 700°C apod.) a jejich vnějších projevech (např. změnách pevnosti a smršťování). Sádrová malta vykazovala v porovnání s pastou lepší objemovou stálost během zahřívání (její objem klesl při 1 000 °C cca o 10 %) v porovnání s pastou (její objem klesl při této teplotě cca o 50 %), ale horší mechanické vlastnosti kvůli porušení mezifázové přechodové zóny mezi pojivem a plnivem.

Abstract

This thesis deals with the effect of high temperatures on the properties of gypsum paste (prepared by mixing water and calcium sulfate hemihydrate) and gypsum mortar (gypsum paste + fine aggregate). The theoretical part of the thesis summarizes the existing knowledge related to this issue as well as chapters dealing with structural analysis and other analytical methods.

The experimental part is focused on the behavior of the gypsum paste and the gypsum mortar during heating to temperatures up to 1300 °C and after cooling to room temperature. The behavior of the gypsum paste during heating was monitored by thermal analysis (including dilatometry) and X-ray diffraction (XRD) analysis with a heated chamber. The structural changes of the gypsum paste and the gypsum mortar after cooling were tested by electron microscopy, X-ray diffraction analysis (XRD) and mercury porosimetry. Furthermore, the changes in the basic physical and mechanical properties of the pastes and mortars and changes in the ability to transport water vapor and moisture were monitored.

Interesting knowledge about the existence of the individual phases (gypsum, calcium sulfate hemihydrate and forms of anhydrites AIII and AII), about the microstructure (cracking of crystals during dehydration; fragmentation and sintering of anhydrite AII at temperatures above 700 °C etc.) and about their external consequences (changes in strength, shrinkage) has been gained. The gypsum mortar had better volume stability during heating (its volume decreased at 1000 °C by approx. 10%) compared to the gypsum paste (its volume decreased by approx. 50% at 1000 °C), but worse mechanical properties due to the interfacial transition zone failure.

Obsah

1	Úvod.....	8
2	Rešerše	9
2.1	Historie sádry ve stavebnictví.....	9
2.2	Sádra a její zdroje	10
2.3	Výroba sádry	12
2.4	Hydratace	13
2.5	Chování sádrových pojiv za vysokých teplot.....	14
2.6	Vlastnosti fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	18
2.7	Základy strukturní analýzy.....	21
2.7.1	Krystalová mřížka	21
2.7.2	Indexy krystalových rovin	26
2.8	Mikrostruktura fází síranu vápenatého.....	27
2.9	Metody pro zjišťování struktury	29
2.9.1	Elektronová mikroskopie	29
2.9.2	Rentgenová difrakční analýza	32
3	Cíle práce.....	34
4	Experimentální část.....	35
4.1	Použité suroviny.....	35
4.2	Příprava vzorků.....	37
4.3	Použité metody	41
4.3.1	Změny mikrostruktury.....	41
4.3.2	Analýza složení vzorků.....	42
4.3.3	Základní fyzikální vlastnosti	46
4.3.4	Délkové a objemové změny.....	48

4.3.5	Tepelné a vlhkostní vlastnosti	49
4.3.6	Mechanické vlastnosti	51
4.4	Výsledky a diskuze	53
4.4.1	Změny mikrostruktury.....	53
4.4.2	Analýza složení vzorků.....	63
4.4.3	Základní fyzikální vlastnosti	84
4.4.4	Délkové a objemové změny	90
4.4.5	Tepelné a vlhkostní vlastnosti	94
4.4.6	Mechanické vlastnosti	97
5	Souhrn výsledků	101
6	Závěr	111
7	Literatura	115
8	Seznam příloh.....	123
9	Seznam obrázků	124
10	Seznam tabulek	127

1 Úvod

Sádrové výrobky jsou ve stavebnictví využívány tisíce let. Jedním z důvodů je jejich dobrá požární odolnost, díky které jsou dnes součástí mnohých systémů protipožární ochrany. Využívány jsou zejména pro výrobu omítek, sádrokartonových desek a anhydritových podlah. Méně tradiční je jejich využití např. ve formě sádrových tvárnic [1] a malt [2, 3]. Za zmínku stojí také používání sádry pro regulaci tuhnutí cementu. Zvýšené teploty způsobují v zatuhlé sádře ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) strukturní změny, které se navenek projevují změnami jejich základních vlastností. V případě zatuhlé sádry jsou strukturními změnami myšleny především přechody z dihydrátu síranu vápenatého (sádrovce, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na hemihydrát síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) a na anhydrit (CaSO_4), tedy dehydratace, dále pak změny hemihydrátu a anhydritu na jejich různé modifikace a rozklad anhydritu.

Současné výzkumy dehydratace zatuhlé sádry vycházejí převážně ze starší literatury, ve které není zřejmé, jakým způsobem byly poznatky získány, a jednotlivé zdroje se mnohdy značně liší např. v hraničních teplotách. Kromě teplot fázových přechodů jsou ve starší literatuře popisovány také některé vlastnosti jednotlivých fází, např. rozpustnost, stabilita (zda daná modifikace samovolně přechází po snížení teploty na jinou formu) a charakteristika krystalické mřížky [4, 5]. V dostupné literatuře nebyla nalezena práce, která by dostatečně popisovala chování materiálů na bázi sádry za vysokých teplot.

Cílem disertační práce je proto ověřit a doplnit dosud získané poznatky o změnách ve struktuře a vlastnostech materiálů na bázi sádry způsobených vysokými teplotami pomocí moderních analytických metod, které v době úvodních studií nebyly známy či používány.

2 Rešerše

2.1 Historie sádry ve stavebnictví

Sádra je jedním z nejdéle známých stavebních materiálů. Počátky jejího používání jako stavebního pojiva sahají do dob Asyrské říše [6] a starověkého Egypta. V Egyptě byla používána pro interiéry pyramid již kolem roku 3700 př.n.l., protože její hladký povrch byl ideálním podkladem pro malované fresky [7]. Sádru znali i staří Řekové, kteří sádrovec pojmenovali „Gypsos“ - toto slovo bylo spojením slov „pálit“ a „země“ (protože sádra se vyrábí tepelnou úpravou horniny sádrovce při teplotách do 180 °C, dnes je tento způsob výroby nazýván kalcinace) [6, 7, 8]. Staří Řekové i Římané ze sádry vytvářeli ozdobné leštěné omítky nazývané „stucco“ [6]. Řekové sádrovec používali i v průsvitné formě nazývané selenit nebo také „měsíční kámen“ [7]. Později význam sádry ve stavebnictví poklesl především z důvodu rozšíření civilizací do vlhčích a chladnějších zeměpisných poloh, ve kterých sádru pro nízkou odolnost vůči vlhkosti nebylo možné používat.

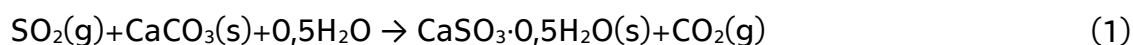
Ve středověku sádra nacházela širší využití v interiérech. V 16. století byla sádrová omítka například podkladem pro Michelangelovy malby v Sixtinské kapli v Římě [7]. Jako protipožární materiál si sádra získala oblibu po velkém požáru v Londýně v roce 1666, kdy král Ludvík XIV. vydal nařízení zakrýt dřevěné konstrukce sádrou tak, aby se předešlo dalšímu podobnému požáru [7]. Velký rozmach sádry nastal počátkem 20. století po vynálezu stroje na výrobu sádrokartonových desek Američanem Augustinem Sackettem [7]. V této podobě je sádra nejhojněji používána dodnes. Široké uplatnění nachází také ve formě vnitřních omítek, zdících bloků a samonivelačních podlah. Význam sádry v současnosti stoupá také díky jejím příznivým ekologickým vlastnostem.

2.2 Sádra a její zdroje

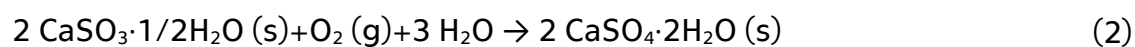
Sádra, chemicky $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, je anorganické vzdušné pojivo, které je široce využíváno nejen ve stavebnictví, jako součást pojiv, omítek, přiček, podlahových směsí apod., ale i v jiných průmyslových odvětvích, např. při výrobě keramiky, v lékařství a v modelářství. Přírodním zdrojem pro výrobu sádry je hornina sádrovec, která obsahuje vysoký podíl stejnojmenného minerálu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Přírodní sádrovec se vyskytuje v rozmanitých tvarech, barvách a rozměrech. Jeho formy jsou známy např. jako alabastr, selenit, mariánské sklo apod. Největší ložiska přírodního sádrovce se vytvořila vysrážením mořské vody, menší ložiska vznikla zvětráváním sulfidů a vysrážením kapilární vody v pouštních píscích (tzv. pouštní růže). V České republice je opavská pánev jedinou známou lokalitou, ve které se nalézají ložiska přírodního sádrovce [9]. Proto je důležitým zdrojem sádry v České republice průmysl, kde syntetický sádrovec vzniká jako vedlejší produkt v řadě provozů.

Příkladem jsou tepelné elektrárny, kde tzv. energosádrovec vzniká při odsiřování spalin [10] metodou zvanou mokrá vápencová vypírka (Obr. 1). Tento proces se skládá ze čtyř kroků [11, 12]:

- 1) Odsíření – spaliny $\text{SO}_2(\text{g})$ v prvním obvodu jsou postříkány suspenzí jemně mletého vápence $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 0,5\text{H}_2\text{O}$. Reakce při pH 7 až 8 probíhá podle rovnice (6) [12]:

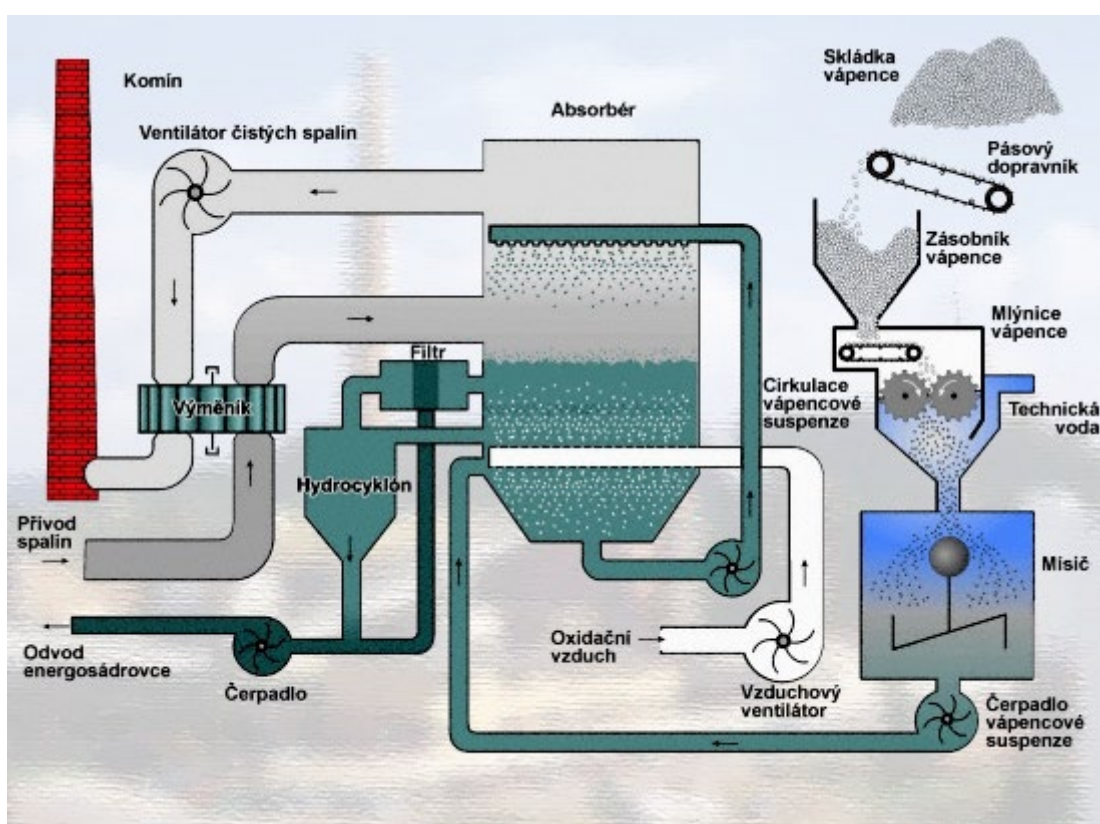


- 2) Nucená oxidace – ve druhém obvodu reaguje hemihydrát síranu vápenatého $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ s atmosférickým kyslíkem $\text{O}_2(\text{g})$ při pH 5. Zpočátku vzniká rozpustný hydrogensířičitan vápenatý, který následně oxiduje na sádrovec. Děj popisuje rovnice (2) [13]:



Během tohoto procesu krystaly sádrovce rostou do průměrné velikosti 30 až 70 μm .

- 3) Separace sádrovce – krystaly sádrovce jsou v hydrocyklónu odděleny a zbaveny pevných nečistot.
- 4) Praní a odvodňování sádrovce – krystaly sádrovce jsou zbaveny vody z předchozích kroků pomocí filtrů nebo centrifugy (odstředivky) a umyty čistou vodou, aby došlo k odstranění nežádoucích solí rozpustných ve vodě.



Obr. 1. Vznik energosádrovce v tepelné elektrárně [14]

V chemické výrobě vzniká tzv. chemosádrovec, (např. fosfosádrovec z výroby kyseliny fosforečné, červený sádrovec, tzv. titanosádrovec, z výroby oxidu titaničitého, fluorosádrovec z výroby kyseliny fluorovodíkové, citrosádrovec z výroby organických kyselin a sádrovec vzniklý při výrobě organických polymerů [13]).

Ze zmíněných zdrojů sádrovce je pro výrobu sádry nejvhodnější energosádrovec, v angličtině označovaný jako „FGD (Flue Gas Desulfurization) gypsum“, který obvykle obsahuje nejmenší podíl nečistot (do 5 %). Mezi běžné nečistoty patří hlinité částice, břidlice, křída, anhydrit (CaSO_4), křemen, magnezit, sloučeniny železa apod. [4, 15]

Sádra může být také vyráběna recyklací např. sádrových střeptů ze starých forem [15].

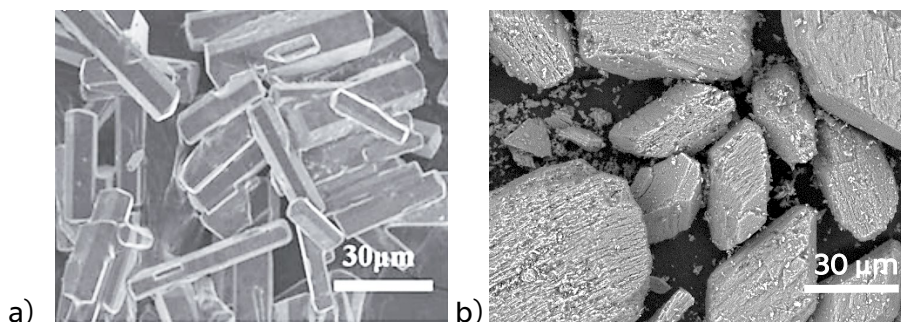
2.3 Výroba sádry

Výroba sádry ze sádrovce se nazývá kalcinace a spočívá v uvolnění krystalicky vázané vody účinkem teploty v rozmezí 107 až 160 °C [16]. Probíhá podle rovnice (3) [16]:



Před samotnou kalcinací je výchozí surovina nejprve zbavena nečistot, drcena a tříděna podle velikosti. Je-li odpadní sádrovec v podobě kalů, je třeba ho předem vysušit. Kalcinace pak probíhá např. za pomoci rotačních nebo šachtových pecí, sušících mlýnů, vařáků (starší způsob výroby) nebo autoklávů. Kalcinací za normální teploty a tlaku vzniká tzv. β -sádra, zatímco kalcinací za zvýšeného tlaku a při současném nasycení vodní parou vzniká tzv. α -sádra, která je považována za kvalitnější pojivo. Je charakteristická hutnější strukturou, pravidelnějším uspořádáním krystalů a po zatvrdnutí vyšší pevností. V poslední době je vyvíjen také výrobní postup α -sádry metodou dehydratace v solném roztoku (např. NaCl a KCl) [17] při kterém vznikají krystaly s menším počtem defektů [6]. Porovnání obou typů sádry je na Obr. 2.

Po kalcinaci je sádra mleta na předepsanou jemnost [18].



Obr. 2. Krystaly α -sádry (a) [19], β -sádry (b) [archiv autorky]

V literatuře [4] bývá zmiňována také výroba „pomalu tuhnoucí sádry“ při teplotách nad 500 °C podle rovnice (4) [16]:



Při takové teplotě se již nejedná o výrobu hemihydrátu, ale anhydritu II, který tuhne pomaleji. Toto síranové pojivo pálené při vysokých teplotách bývá označováno také jako zednická nebo estrichová sádra [4]. Při ještě vyšších teplotách (800 až 1 100 °C) vzniká kalcinovaná (podlahová) sádra, která obsahuje určité množství CaO. Využívá se pro vnitřní podlahy a má dobrou odolnost proti opotřebení [20].

2.4 Hydratace

Po smíchání mleté sádry s vodou nastává zpětná hydratace podle rovnice (5) [16, 21]:



Během hydratace dochází ke krystalizaci, k uvolnění hydratačního tepla, růstu viskozity, a růstu pevnosti. Vnější projevy hydratace jsou označovány jako tuhnutí a tvrdnutí [4]. Rychlost hydratace je ovlivněna mnoha faktory, např. množstvím anhydritu, dobou míchání, vodním součinitelem, teplotou záměsové vody a přidáním regulátorů tuhnutí [4, 5].

Výsledná hmota je značně pórovitý materiál tvořený propletenými jehlicovitými a destičkovitými krystaly. Jejich tvar, velikost a uspořádání

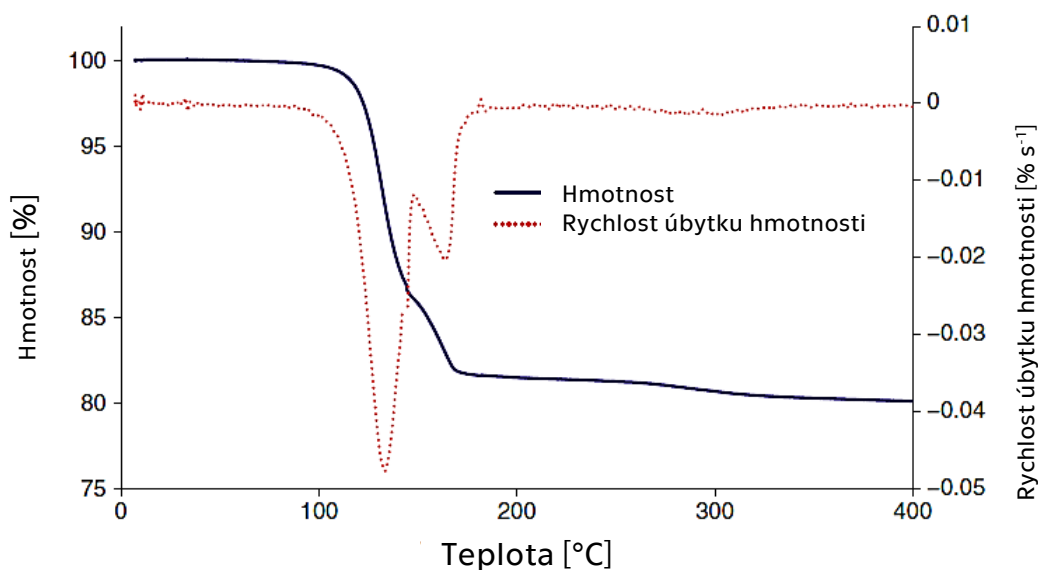
rozhodují o výsledných vlastnostech materiálu [21]. Vliv na mikrostrukturu a tedy i výsledné vlastnosti materiálu mají podmínky, za kterých hydratace probíhala [22] (teplota, tlak apod.), chemické látky, které bývají do sádry přidávány za účelem modifikace vlastností (jedná se např. o regulátory tuhnutí, plastifikátory a hydrofobizační přísady [23]) a případná plniva (vlákna, kamenivo apod.).

Přesný mechanismus hydratace byl předmětem mnohých výzkumů v posledních desetiletích a stále není zcela objasněn. Poměrně často bývají zmiňovány teorie krystalizační a koloidní [4, 16, 23]. Zjednodušeně lze hydrataci rozdělit do tří period. V první, tzv. indukční, dochází ke tvorbě přesyceného roztoku síranu vápenatého a ke vzniku krystalizačních zárodků (nukleí). Ve druhé periodě rostou krystaly sádrovce, uvolňuje se značné množství hydratačního tepla a rychle roste viskozita. V místech s nadkritickým počtem zárodků vznikají agregáty dihydrátu. Mezi jednotlivými krystaly dihydrátu vznikají mezikrystalové kontakty, krystaly mezi sebou prorůstají a směs přechází v tuhou látku. Ve třetí periodě dochází k rekrystalizaci a shromažďovací krystalizaci v ještě vlhkém zhydratovaném materiálu.

2.5 Chování sádrových pojiv za vysokých teplot

Molekula zatuhlé sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) obsahuje velké množství vody. Z poměru molárních hmotností CaSO_4 a $2\text{H}_2\text{O}$ (136 g/mol a 36 g/mol) vychází, že hydratovaná sádra obsahuje 20,9 hm. % chemicky vázané vody. Značné množství vody je také zadržováno v pórovém systému. Při vysokých teplotách se voda vypařuje, přičemž díky svému velkému skupenskému teplu vypařování pohlcuje tepelnou energii. K částečné dehydrataci zatuhlé sádry dochází podle [4, 12] již při teplotách nad 40 °C (60 °C [24]; nad 70 °C [16, 25], 73 °C [26]), kdy současně klesá pevnost [16]. Uvolněná voda pak vytváří vnitřní clonu, která po určitou dobu zabraňuje zvyšování teploty uvnitř materiálu. Rychlému šíření vysoké teploty v hydratované sádře brání částečně i její tepelně-izolační vlastnosti, které jsou v porovnání např. s betonem velmi dobré a při dehydrataci se ještě

zlepšují vlivem zvyšující se pórovitosti [27] (do chvíle, než nastane slinování – při teplotách blízkých 1 000 °C, kdy prudce roste tepelná vodivost [28]). Dehydratace hydratované sádry je dobře patrná při diferenční termické analýze (DTA, Obr. 3), při které se projevuje dvěma minimy relativně blízko u sebe [16, 29]. První minimum je způsobeno rozkladem na hemihydrát a druhé odvodněním hemihydrátu na anhydrit III (AIII, CaSO₄).



Obr. 3. DTA a TG (termogravimetrická) křivka hydratované sádry [30]

Pomocí elektronového mikroskopu lze pozorovat změny v mikrostruktuře (např. porušení krystalů), ke kterým dochází při teplotách nad 80 °C [16]. Při dalším zvyšování teplot dochází k přeměnám na různé formy anhydritu a následně k jeho rozpadu na CaO a SO₃.

Teplotní hranice zmíněných jevů jsou udávány v literatuře různě. Důvodem jsou rozdílné metody měření a podmínky při experimentech (např. rychlost nárůstu teploty, vlhkost, tlak, pH, apod.). Podle některých zdrojů [31] k fázovým přechodům nedochází při jedné teplotě, ale v určitém rozmezí teplot. Nelze proto konstatovat, že při konkrétní teplotě došlo např. k přeměně veškerého AIII (anhydritu III, rozpustného anhydritu) na AI (nerozpustný anhydrit), jelikož existuje rozmezí, ve kterém dochází ke koexistenci obou fází [31, 32]. Kromě toho závisí na i na prostředí, ve kterém se zkoušený vzorek vyskytuje (pH, vlhkost). Příkladem je

mezipřechod α -hemihydrátu na β -hemihydrát, ke kterému dochází před dehydratací na anhydrit AIII jen za určitých podmínek [31].

V Tab. 1 je znázorněna dehydratace sádrovce. Vlastnosti jednotlivých fází jsou pak blíže popsány v kapitole 2.6.

Tab. 1. Schéma dehydratace sádrovce a vznik forem CaSO_4 [33]

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$\downarrow 115\text{ }^\circ\text{C}$	$\downarrow 107\text{ }^\circ\text{C}$
Prostředí nasycené vodní parou, zvýšený tlak	Prostředí nenasycené vodní parou, normální tlak
$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
200 až 210 $^\circ\text{C}$ \downarrow	170 až 180 $^\circ\text{C}$ \downarrow
$\alpha\text{-CaSO}_4$ III ($\alpha\text{-AIII}$), rozpustný	$\beta\text{-CaSO}_4$ III ($\beta\text{-AIII}$), rozpustný
nad 200 $^\circ\text{C}$ \downarrow	
CaSO_4 II (AII-T, AII-N, AII-E)	
nad 800 $^\circ\text{C}$ \downarrow	
CaSO_4 I (AI)	
Rozklad na CaO a SO_3	

V Tab. 2 jsou uvedeny teploty přechodů mezi fázemi $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ podle dalších zdrojů. Obsáhlá tabulka podle [12] je uvedena v příloze 1 a.

Tab. 2. Teploty [°C] přechodů mezi fázemi $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ podle vybraných zdrojů

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AIII}$	AIII \rightarrow AII	AII \rightarrow AI	Poznámka	Zdroj
100 až 180		340	> 1190	Slinování AII při > 500 Rozklad AI při > 1 200	[6]
70 až 100	nad 100	-	-	FGD sádrovec, β -hemihydrát	[16]
45 až 200	110 až 220	> 300	> 1180	-	[21]
částečně 60; 95 až 170	165	-	-	-	[24]
109 až 140 99 ¹ až 118 ²	165 až 172	280 až 462	-	α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	[31]
> 40	45 až 200	200 až 1180	> 1180	AII-s 300 až 500; AII-u 500 až 700 AII-E > 700	[12]
> 117	-	-	-	Monokrystal, autokláv	[35]
-	69 až 110	181 až 380	-	-	[36]
do 200		225 až 500	1200	-	[37]
> 70; 97 (α)	177 až 210	400	-	-	[38]
100 až 120	-	-	-	-	[39]

V případě hemihydrátu i anhydritu AIII se lze v literatuře [12, 40] setkat s dělením na formy α , β a β' . Vznik forem α i β hemihydrátu je popsán v kapitole 2.3. Zjednodušeně platí, že zahříváním α -hemihydrátu vzniká anhydrit α -AIII a zahříváním β -hemihydrátu anhydrit β -AIII [4, 40] (závisí na podmínkách při zahřívání) a platí, že teploty fázových přechodů

¹ ve vodním prostředí docházelo k přeměně $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ při 99 °C, dále pak z α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ na β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ při 118 °C a k přechodu z β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ na AIII při 169 °C [31],

² v kyselém prostředí (ve vodním roztoku s obsahem HNO_3) docházelo při 118 °C k přeměně $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ který byl stabilní až do 190 °C, kdy přecházel rovnou na nerozpustný AII [31] (podobně tomu bylo i v roztoku vody a LiCl, kdy se jen mírně lišila teplota první přeměny),

jsou pro formy α a β odlišné [39]. Rozdíl mezi anhydrity β -AIII a β -AIII' spočívá v tom, že β -AIII' vzniká přímo z dihydrátu (ne z hemihydrátu) a jeho specifický povrch je až desetkrát větší než v případě β -AIII. Hemihydrát vzniklý hydratací β -AIII' by měl být značen β' - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Dále jsou v literatuře popisovány fáze $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ s různými hodnotami x (α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$; β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ aj.) [31, 41]. Těmito fázemi se tato práce podrobněji zabývat nebude.

Vysoké teploty způsobují kromě výše zmíněných jevů také změny tvaru a velikosti krystalů jednotlivých fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Nejnovější výzkumy se zaměřují na tyto krystalové změny, avšak zatím jich je velmi málo [6, 37]. Tyto změny jsou pozorovatelné elektronovým mikroskopem. Problém je, že při vysoké teplotě dochází ke zhoršení kvality obrazu a může dojít ke kontaminaci mikroskopu a jeho poškození. Navíc je zapotřebí zajistit vyhřívání vzorku uvnitř mikroskopu. Alternativou je vzorky pozorovat až po ochlazení, přičemž ale může dojít k zániku nestabilních fází.

2.6 Vlastnosti fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Z hlediska stavební praxe jsou důležité především výsledné vlastnosti zatuhlé (hydratované) sádry (sádrovce, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), které jsou zároveň nejsnadněji zjištělné. Základní vlastnosti zatuhlé sádry jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3. Vlastnosti zatuhlé sádry

Veličina	Symbol	Jednotky	Hodnota	Zdroj
Nárůst objemu během hydratace	ΔV	[%]	0,1 – 1	[12]
Pevnost v tlaku	R_c	[MPa]	2 - 30	[23]
Modul pružnosti	E	[GPa]	2,8	[12]
Vodní součinitel	w	[-]	0,46 - 0,8	[12]
Součinitel tepelné vodivosti	λ	[W/(m·K)]	0,18 - 0,56	[23]
Měrná tepelná kapacita	c	[J/(kg·K)]	840 - 1050	[12]
Objemová hmotnost	ρ	[kg/m ³]	600 – 1200 (α až 1600)	[12, 23]
Lineární součinitel tepelné roztažnosti	α	[K ⁻¹]	20·10 ⁻⁶	[12]
Faktor difúzního odporu	μ (dry)	[-]	4	[23]
Faktor difúzního odporu	μ (wet)	[-]	10	[23]

V případě, že je hydratovaná sádra vystavena vysokým teplotám např. při požáru, dochází k její postupné dehydrataci a k přeměnám na jiné fáze. Některé fáze jsou nestálé a při následném snížení teploty se přeměňují, jiné zůstávají zachovány. Základní vlastnosti sádrových výrobků po vystavení vysokým teplotám nejsou příliš dobře známy. Kromě dihydrátu a přírodního anhydritu bývají fáze síranu vápenatého v literatuře popisovány především jako prášková pojiva nikoliv jako soudržný materiál. Základní vlastnosti síranových fází jakožto práškového pojiva jsou shrnuty v Tab. 4.

Tab. 4. Vlastnosti fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ jako práškového pojiva

Fáze	Poznámka	
$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Velké krystaly [6], nižší vodní součinitel [39]	Používá se přebytek vody [4]
$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Malé krystaly s velkým počtem defektů [6], vyšší vodní součinitel [39]	
AIII	Tzv. rozpustný anhydrit [12], $\gamma\text{-CaSO}_4$ [36, 41], nestabilní ($\rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)	
All	Tzv. nerozpustný anhydrit, $\beta\text{-CaSO}_4$, hydratuje za přítomnosti budičů [4], používá se menší množství vody (část tvoří plnivo) [4], někdy dělen na pomalu rozpustný, nerozpustný a estrichovou sádro [12]	
AI	Tzv. vysokoteplotní anhydrit, $\alpha\text{-CaSO}_4$, nestabilní (\rightarrow All), komerčně se nevyrábí [12]	

Pro určité formy $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ jsou ve stavební praxi zažité i jiné termíny, časté jsou zejména:

- FGD (fuel gas desulfurized) gypsum = energosádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vzniklý při odsiřování tepelných elektráren)
- plaster of Paris = sádra $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (α i β forma) [38], běžně obsahuje i menší podíl anhydritu
- stucco = hydratovaná sádra ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve formě ozdobné leštěné omítky [6]

Provést fázovou analýzu fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ je poměrně složité, zejména co se týká anhydritů, protože nestačí provést chemický rozbor. Fázová analýza bývá prováděna např. rentgenovou difrakcí, infračervenou spektroskopií, mikroskopií a kalorimetrií [12]. Pro konkrétní fáze platí:

- obsah $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lze stanovit diferenciální termickou analýzou,
- poměrné množství $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ a $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ může být odhadnuto pomocí mikroskopu,
- rozlišit All-s a All-u lze změřením doby hydratace,

- fáze All-u a All-E lze kvalitativně zjistit podle hodnoty pH, která je pro All-E > 9, v jiném případě se hodnota pH pohybuje okolo 6.

Fázové přeměny jsou doprovázeny odevzdáváním nebo přijímáním energie a díky tomu je lze zkoumat i pomocí termické analýzy. V Tab. 5 je shrnuto, které přeměny jsou endotermické a které exotermické podle [6].

Tab. 5. Rozdělení fázových přeměn $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ na endotermické a exotermické

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Alll}$	Alll \rightarrow All	All \rightarrow Al	Poznámka	Zdroj
Endo- termická	Endo- termická	Exo- termická	Endo- termická	Slinování All při > 500 Rozklad Al při > 1 200	[6, 42]

2.7 Základy strukturní analýzy

Tato kapitola byla zařazena, protože vlastnosti pevných látek úzce souvisí s jejich strukturou, a protože dvě stěžejní metody této práce (rentgenová difrakční analýza a elektronová mikroskopie) využívají znalosti ze strukturní analýzy.

Pevné látky jsou tvořeny základními částicemi (atomy, molekulami nebo ionty), které jsou mezi sebou v určitém vazebném kontaktu a díky tomu si pevné látky zachovávají objem a tvar [5]. Pokud jsou tyto základní částice zjevně uspořádány pravidelně, jedná se o krystalické látky. Jestliže prostorové uspořádání není patrné, jedná se o látky amorfní, které v této práci nebudou podrobněji popisovány.

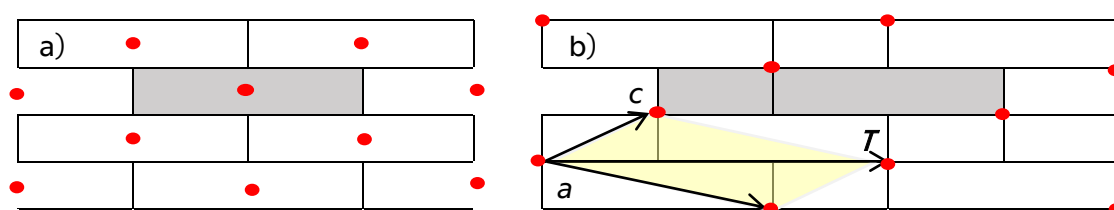
2.7.1 Krystalová mřížka

Pravidelným opakováním základních částic v pevných látkách vzniká krystal. Reálný krystal má konečnou velikost a není dokonalý. Pro usnadnění popisu krystalů je obvykle využíváno zjednodušení krystalu na ideální krystal - nemá poruchy, je nekonečný a má zcela pravidelnou

strukturu. Základní stavební jednotkou ideálního krystalu je určitý motiv. Možností, jak opakovat motiv v prostoru tak, aby vznikl ideální krystal, je více. Jedná se o tzv. operace opakování (operace symetrie) - translace, otáčení, zrcadlení, inverze a jejich kombinace.

Pro zavedení pojmu krystalická mřížka je využita operace translace, protože ta se vyskytuje u všech periodických vzorů. Ideální krystal vznikne nekonečnou translací báze. Báze je tvořena jednou nebo více částicemi umístěnými v trojrozměrném prostoru (v případě organických materiálů se může jednat o molekulu složenou z tisíce atomů) [43, 44]. Na Obr. 4a může být báze pro operaci translace jedna cihla, ale na Obr. 4 musí být báze větší.

Nekonečnou translaci lze popsat pomocí translačních vektorů (Obr. 4b). Koncové body vektorů vytváří mříž (krystalickou mřížku) a platí, že všechny body této mříže mají stejné a stejně orientované okolí (je tedy jedno, kde je zvolen počátek mříže).



Obr. 4. Vyznačení báze (šedě), mřížkových bodů (červeně) a základní buňky (žlutě) - jedna z možných variant

V trojrozměrném prostoru je rozlišováno 14 tzv. Bravaisových krystalových mřížek. Krystalová mřížka souvisí se strukturou krystalu, ale není to totéž. Pojem struktura krystalu označuje prostorové uspořádání atomů. Pojem mřížka popisuje jen translační periodicitu. Strukturu krystalu lze popsat mimo jiné právě popsáním mřížky a tím, jak jsou umístěny atomy v jedné buňce mřížky [44]. Níže jsou zmíněné pojmy popsány podrobněji.

Elementární buňka

Je dána třemi elementárními translačními vektory \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} (nazývanými také mřížkové vektory), které procházejí jejími hranami. Při popisu krystalických mřížek jsou používány mřížkové parametry $a = |\mathbf{a}|$, $b = |\mathbf{b}|$, $c = |\mathbf{c}|$ a α , β , γ (úhly mezi směry \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) [45]. Způsob, jakým jsou elementární buňky v krystalové mřížce uspořádány, lze charakterizovat mřížkovým (translačním) vektorem (6):

$$\mathbf{T}_{[mnp]} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (6)$$

kde m , n , p jsou celá čísla a \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} jsou mřížkové vektory [46]. Mřížkový vektor spojuje uzlové body mřížky, které mají totožné okolí, a popisuje mřížkovou translaci [47].

Elementární buňky vykazují také prvky symetrie. Tyto prvky jsou označovány jako operace bodové symetrie a patří mezi ně identita, n -četná osa rotace, n -četná osa rotace se zrcadlením podle roviny kolmé k ose, zrcadlení (podle horizontální, vertikální nebo diagonální roviny) a inverze [48]. Nejvíce prvků symetrie má kubická krystalografická soustava, nejméně trojklonná.

Značení symetrie

Pro popis symetrie krystalů je používáno značení, které je patrné v Tab. 6. Značení vyjadřuje prvky symetrie uzavřených transformací (uzavřenou transformaci je myšlena transformace, jejímž opakováním nevznikají nové prvky; opakem uzavřené transformace je transformace otevřená, která vzniká při uplatnění translace.). V Tab. 6 je uvedeno Schoenfliesovo i Hermannovo-Mauguinovo značení. První systém značení byl používán ve starších krystalografických pracích, druhý je v souladu s pravidly mezinárodní krystalografické unie (IUC).












Ve druhém systému značení je pracováno s tzv. četností n (řádem n), která charakterizuje souměrnost vzhledem k rotační ose. V krystalografii může n nabývat hodnot 1, 2, 3, 4 a 6. Pro $n = 1$ je osa rotace jednočetná

a operací souměrnosti je rotace o 360° , prvek symetrie je pak nazýván identita. Pro n platí: $\varphi = 360^\circ/n$, kde φ je úhel, o který je nutné n -krát otočit bodem (tělesem) kolem osy, aby se přes nerozlišitelné ekvivalentní polohy vrátil do původního stavu. Kromě zmíněných tzv. vlastních rotačních os souměrnosti existují také tzv. nevlastní osy souměrnosti, osy rotačně inverzní (značeny \bar{n}) a rotačně reflexní (značeny \tilde{n}). Rotačně inverzním osám přísluší transformace složená z otočení o úhel $360^\circ/n$ a současné inverze v bodě ležícím na této ose. Rotačně reflexním osám odpovídá transformace složená z otočení o úhel $360^\circ/n$ a současné zrcadlení na rovině souměrnosti, která je k ose kolmá. V tomto systému značení jsou dále používány symboly: $\bar{1}$ (střed inverze), $\bar{2}$ (rovina souměrnosti, také značena m), $\bar{3} = 3 + \bar{1}$ (střed inverze leží na ose 3), $\bar{6} = 3 + \bar{2} = 3 + m$ (rovina souměrnosti je kolmá k ose 3. Operace symetrie (souměrnosti) jsou podrobněji vysvětleny např. v [45].

Tab. 6. Značení makroskopických prvků souměrnosti [49]

Prvek souměrnosti	Označení	
	Schoenfliesovo	Hermannovo-Mauguinovo
Rotační osa	C_n	N
Střed inverze	i	$\bar{1}$
Rovina souměrnosti	σ	$m, \bar{2}$
a) Horizontální	σ_h	
b) Vertikální	σ_v	
c) Diagonální	σ_d	
Rotačně inverzní osa	C_{ni}	\bar{n}
Rotačně reflexní osa	S_n	\tilde{n}
Identita	I	I

Pro Hermannovo-Mauguinovo značení jsou dále používány symboly uvedené na Obr. 5.

Symbol	
mezinárodní	grafický
1	žádný
2	
3	
4	
6	
$\bar{1}$	o
$\bar{2},m$	
$\bar{4}$	
2/m	
$\bar{3}$	
4/m	
$\bar{6}$	
6/m	

Obr. 5. Hermannovo-Mauguinovo značení a grafické značky makroskopických prvků souměrnosti ve směru kolmém k nákrešně. Symboly 2/m, 3/m, 6/m značí ještě střed souměrnosti. [50]

Bravaisovy mřížky

Podle geometrického uspořádání je rozlišováno 7 základních krystalografických soustav krystalových mřížek. V rámci jedné soustavy mohou být částice uspořádány pouze v rozích základní buňky (primitivní buňka $P = S$ - simple), v rozích základní buňky i ve středu základní buňky (prostorově centrovaná $I = BC$ - body-centered), v rozích základní buňky i ve středu ploch (plošně centrovaná $F = FC$ - face-centered), nebo v rozích základní buňky i ve středu bazálních ploch (bazálně centrovaná C - centered). Při uvažování zmíněných možností uspořádání částic v základní buňce existuje celkem 14 krystalových mřížek (tzv. „Bravaisovy mřížky“), které popisují všechna možná uspořádání krystalu. V Tab. 7 je charakteristika všech krystalových mřížek a jejich zařazení do krystalografických soustav. Je třeba si uvědomit, že obvykle je používáno zkrácené značení, kdy např. mmm značí $2/m \ 2/m \ 2/m$ (ze tří navzájem

kolmých rovin vyplývají tři navzájem kolmé dvojčetné osy). Graficky jsou mřížky zobrazeny v příloze 2 [51].

Tab. 7. Parametry krystalografických soustav [43, 45, 47, 48]

Krystalografická soustava	Počet mřížek	Typ mřížky a její souměrnost	Strany	Úhly
Kubická = krychlová	3	$P m\bar{3}m$ $I m\bar{3}m$ $F m\bar{3}m$	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonální = čtverečná	2	$P 4/mmm$ $I 4/mmm$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboedrická = trigonální = klencová	1	$P \bar{3}m$	$a = b = c$	$120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Rombická = ortorombická = kosočtverečná	4	$P mmm$ $C(B, A) mmm$ $I mmm$ $F mmm$	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonální = šesterečná	1	$P 6/mmm$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoklinická = jednoklonná	2	$P 2/m$ $B(C) 2/m$	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Triklinická = trojklonná	1	$P \bar{1}$	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma (\neq 90^\circ)$

Celkem existuje 230 unikátních kombinací pro trojrozměrné symetrie, podle kterých je uspořádání děleno do tzv. prostorových grup. Jsou číslovány od 1 do 230 a řazeny do sedmi krystalografických soustav.

2.7.2 Indexy krystalových rovin

Pro hodnocení vlastností v různých krystalografických rovinách a směrech je zaveden jednotný popis rovin a směrů v krystalových mřížkách pomocí Millerových indexů. Převod souřadnic na Millerovy indexy je následující.

Konkrétní bod v buňce je dán třemi souřadnicemi (x, y, z) , přičemž počátek souřadnicového systému je v rohu buňky a každá souřadnice je zlomkem mřížkových konstant a, b, c , tj. délek hran elementární buňky. Např. poloha centrálního atomu v elementární buňce krychlové soustavy je

vyjádřena jako $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ [43]. Rovinu lze zadat třemi body. V tomto případě jsou třemi body průsečíky roviny s osami mřížky vyjádřené prostřednictvím mřížkových konstant, např. $\{3,2,2\}$. Pro převod na Millerovy indexy je provedena následující úprava. Převrácená hodnota těchto čísel je převedena na celá čísla stejným poměrem ($\frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) \rightarrow děleno $\frac{1}{6} \rightarrow (233)$. Odpovídající rovina je označena (233) . Všechny roviny k ní rovnoběžné jsou označeny jako ekvivalentní roviny $\{233\}$. Normála k rovině (233) je označena $[233]$ a všechny rovnoběžné vektory jsou označeny jako ekvivalentní směry $\langle 233 \rangle$ [48].

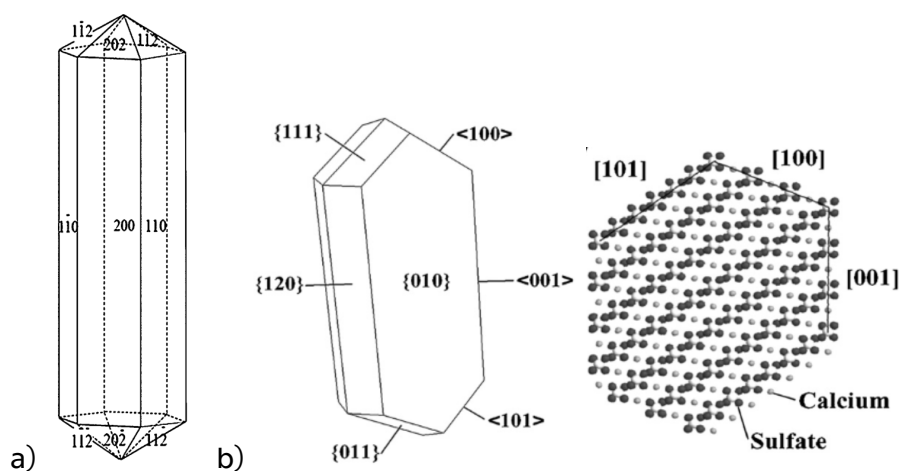
2.8 Mikrostruktura fází síranu vápenatého

Odlišné chování jednotlivých fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ vyplývá ze změn v jejich mikrostruktuře (viz Tab. 8.). Podrobná tabulka podle [12] je uvedena v příloze 1 b.

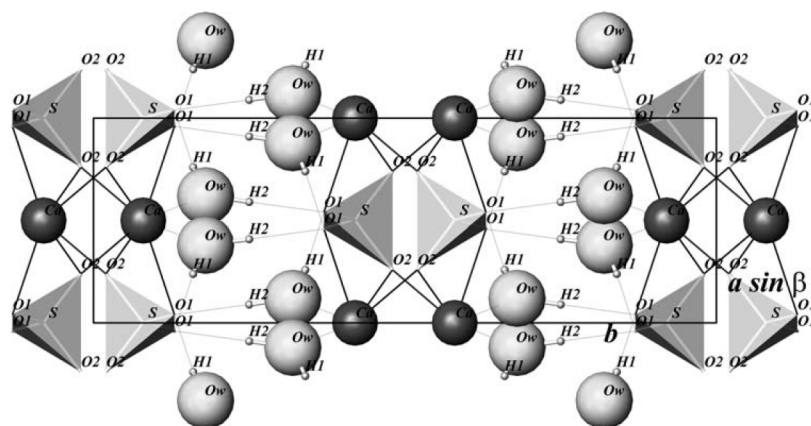
Tab. 8. Vlastnosti fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ z hlediska mikrostruktury

Fáze	Krystalická mřížka	Měrný povrch [cm^2/g], prostorové uspořádání	Poznámka
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Jednoklonná [12, 52]	7 000 – 10 000 [52], $I121$ [12], $I2/a$ [31]	Hustota = 2,31 g/cm^3 [19, 12]
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Šesterečná [52]	$C3_22$ [21]	
$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Jednoklonná [21, 12]	5 000 [52], $I121$ [12]; $C121$ [31]	Hustota = 2,757 g/cm^3 [12]
$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Klencová [21]	75 000 – 80 000 [52], $P3121$ [31]	Hustota = 2,619 Až 2,637 g/cm^3 [12]
AIII	Šesterečná [35] Kosočtverečná ($C222$) [12]	150 000 [35] $P6_222$ [27, 36], $C222$ [12, 31]	Hustota = 2,58 g/cm^3 Formy: $\beta\text{-AIII}$, $\beta\text{-AIII}'$, $\alpha\text{-AIII}$ [12]
AI	Krychlová [12]		
AI	Kosočtverečná ($Amma$) [12, 52]	5 000 (přírodní) 60 000 $Amma$ [12]	Hustota = 2,93 Až 2,97 g/cm^3 formy: AI-s (pomalu rozpustný), AI-u (nerozpustný), AI-E (Estrichová sádra) [12]

Pro představu o rozdílnosti krystalu sádry a sádrovce je uveden Obr. 6. a Obr. 7.



Obr. 6. Morfologie krystalu sádry a) [53] a sádrovce b) [54] a atomová struktura sádrovce v rovině (010) [54]



Obr. 7. Atomová struktura sádrovce v rovině podél [001] [55]

Na tomto místě je třeba upozornit, že vnější tvar (tzv. habitus) krystalu se může i v rámci jedné fáze (např. sádrovce) značně lišit. Krystaly mohou být destičkovité, jehlicovité, válcovité, mohou mít více či méně pravidelné tvary a dosahovat různých rozměrů. Ve vnějším tvaru krystalu jsou někdy patrné rovné plochy. Každá plocha je rovnoběžná s nějakou osnovou mřížových rovin krystalové mříže [56]. To, která z rovin se při růstu skutečně vyvine jako krystalová plocha, závisí na podmínkách růstu, tj. na rychlosti růstu, teplotě, obsahu nečistot v precipitačním prostředí atd. [56] Podrobněji se této problematice pro případ sádry/sádrovce věnují např. [57, 58].

2.9 Metody pro zjišťování struktury

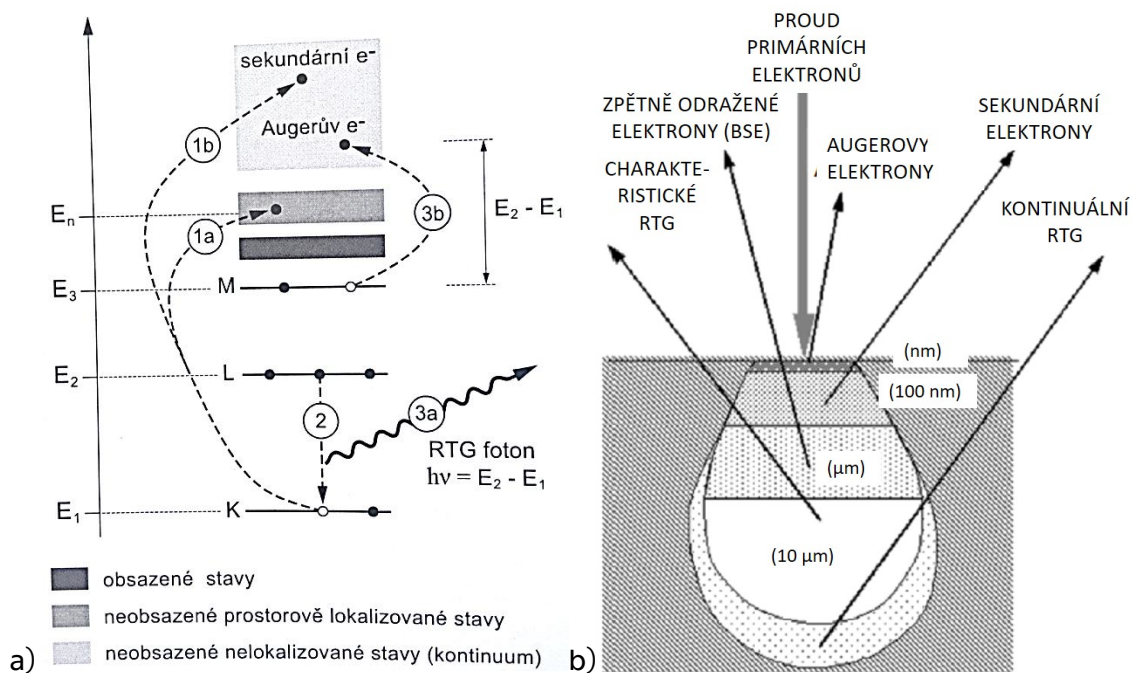
Elektronová mikroskopie a rentgenová difrakční analýza jsou důležité metody, o které se opírá tato práce, proto byly zařazeny speciální kapitoly vysvětlující alespoň jejich základní principy.

2.9.1 Elektronová mikroskopie

Princip elektronových mikroskopů obecně spočívá v použití svazku elektronů, který je analogií ke světelnému paprsku u světelných mikroskopů. Místo skleněných čoček jsou k usměrnění elektronů v elektronových mikroskopech použity dlouhé elektromagnetické cívky [59]. Jako zdroj elektronů slouží elektronové trysky, ze kterých jsou

elektrony uvolňovány zahřátím (termoemisní trysky) nebo působením silného elektrostatického pole (autoemisní trysky, tzv. FEG – field emission gun [60]), popř. kombinací obojího (termoautoemisní trysky). Elektrony jsou následně urychleny a prolétají skrz tzv. tubus mikroskopu, ve kterém je jejich trajektorie upravena elektromagnetickými čočkami [61]. Výhodou je, že ohniskovou vzdálenost čoček lze upravit změnou procházejícího proudu. Nevýhodou je, že elektromagnetické pole je nehomogenní – to způsobuje některé zobrazovací vady, tzv. aberace. Kvůli těmto vadám není rozlišení (nejmenší rozlišitelná vzdálenost mezi dvěma body) elektronových mikroskopů o pět řádů lepší než u světelných mikroskopů, jak to vychází z teoretických výpočtů, ale jen asi o tři řády.

Aby bylo zabráněno srážkám elektronů s molekulami ve vzduchu a s tím spojenému snížení energie elektronů a k vychýlení elektronů ze směru, je zapotřebí, aby bylo v tubusu vakuum. Po průletu tubusem elektrony dopadají na vzorek a dochází k interakci elektronů se vzorkem. Pokud jsou letící elektrony (primární elektrony) vychýleny ze směru letu působením jader atomů vzorku (mohou se vychýlit i tak značně, že se jeví jako odražené), jsou označovány za zpětně odražené elektrony (tzv. BSE = back-scattered electron) a tato interakce je nazývána pružný (elastický) rozptyl. Opakem je nepružný rozptyl (Obr. 8 a), při kterém se urychlené elektrony „sráží“ s elektrony vázanými v obalu atomů preparátu a tím se výrazně snižuje jejich energie. Elektrony v obalu atomů preparátu mohou být vyraženy z elektronového obalu (jsou pak označovány jako sekundární elektrony) nebo může dojít k excitaci (přenesení elektronu v obalu do vyšší energetické hladiny) a následné emisi rentgenového záření, případně k emisi Augerových elektronů (elektrony z vnější vrstvy, které přijaly energii uvolněnou při přechodu jiného elektronu z vnější vrstvy do nezaplňené vrstvy s nižší energií) nebo ke katodoluminiscenci (při které dochází k vyzaření fotonu ve viditelné oblasti). Každý doprovodný jev, případně jejich kombinaci, lze detekovat a využít pro měření specifických vlastností vzorku [59].



Obr. 8. Excitace atomu při nepružné interakci a následná deexcitace (a) [62] a interakční diagram (b) [63]

Tvorba obrazu je obvykle založena na detekci primárních nebo sekundárních elektronů. Sekundární vystupují z povrchu preparátu a vypovídají více o jeho topografii. Zpětně odražené elektrony vycházejí z větší hloubky (Obr. 8 b) a vypovídají více o tzv. materiálovém kontrastu - chemickém složení vzorku (vzorek tvořený těžšími prvky, např. kovy, produkuje více odražených elektronů a hloubka průniku primárních elektronů je menší).

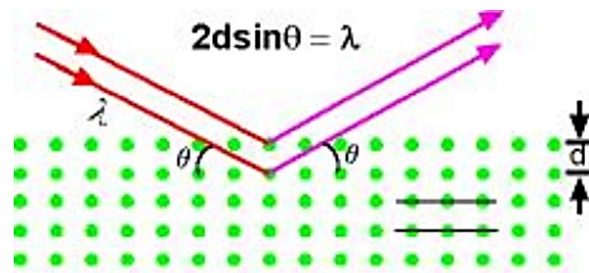
Elektronové mikroskopy lze rozdělit na dvě hlavní skupiny – SEM (skenovací, rastrovací, řádkovací) a TEM (transmisní). SEM mají detektory umístěné nad preparátem a analyzují převážně jeho povrch (bod po bodu celý povrch postupně skenují). TEM mají detektory pod preparátem a obraz vzniká, když elektrony procházejí vzorkem. TEM dosahují lepšího rozlišení oproti SEM, avšak za cenu složité přípravy vzorků (do tenkých výbrusů).

Pro strukturní analýzu v elektronových mikroskopech lze využít difrakci zpětně odražených elektronů (EBSD - electron back scatter diffraction) [64]). Tato metoda umožňuje např. identifikovat fáze, určit velikost zrn, hranice mezi zrny a orientaci zrn. Pro prvkovou analýzu

preparátu v elektronových mikroskopech bývá využita metoda EELS (electron energy loss spectroscopy, spektroskopie ztrát energie elektronů) a rentgenová mikroanalýza [64, 65, 66], a to pomocí detektorů EDS (energieově disperzní spektrometr) nebo WDS (vlnově disperzní spektrometr). Rentgenová mikroanalýza pomocí EDS je využita v experimentální části této práce. Je založena na detekci fotonů charakteristického rentgenového záření (obvykle polovodičovým krystalem) a jeho rozdělení podle energie. Toto záření vzniklé při přechodu elektronu mezi dvěma konkrétními vrstvami (hladinami, z nichž každá má své označení, např. L_3 , K) má svou charakteristickou energii a své označení (např. $K_{\alpha 1}$). Každý chemický prvek má jedinečné rozložení energetických hladin a jedinečné hodnoty energií při všech možných povolených přechodech mezi dvěma hladinami. Díky tomu lze zjistit kvalitativní i kvantitativní chemické složení prvků v preparátu [59].

2.9.2 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je využívána ke kvalitativní i kvantitativní analýze krystalických látek. Tato metoda využívá rentgenové záření nasměrované na krystal vzorku. Výhodou rentgenového záření je jeho vlnová délka, která je řádově srovnatelná se vzdálenostmi mezi atomy [67]. Díky pravidelnému uspořádání atomů v krystalu dochází k rozptylu záření, k jeho interferenci pod určitými úhly a vzniku difrakčních maxim [68]. Úhly, při kterých dochází ke vzniku difrakčních maxim, jsou dány Braggovým zákonem (Obr. 9), který popisuje vztah mezi vlnovou délkou (λ) použitého záření, úhlem (θ), pod kterým záření dopadá na vzorek, a mezivinnými vzdálenostmi (d) v atomu.



Obr. 9. Braggův zákon [69]

Výsledkem měření jsou difrakční obrazce na stínítku nebo tzv. difraktogram – graf znázorňující závislost měřené difraktované intenzity (v pulsech za jednotku času; závisí na počtu dopadajících fotonů rentgenového záření) na difrakčním úhlu 2θ [70]. Každá krystalická látka má svůj specifický difraktogram. Pokud máme přístup do databáze difraktogramů, která obsahuje zkoumané krystalické látky, lze podle polohy, intenzity a tvaru difrakčních maxim (vrcholů) určit kvalitativní i kvantitativní mineralogické složení vzorku. Pro amorfní materiály tato metoda není vhodná, protože nemají pravidelné uspořádání na dlouhé vzdálenosti a nevznikají difrakční obrazce [67].

Podle typu vzorku lze rentgenovou difrakční analýzu dělit na práškovou (u polykrystalů) a na analýzu na monokrystalech. Častěji bývají použity práškové vzorky, protože jejich příprava a vyhodnocení je snadnější. Pro práškovou difrakční analýzu je používána zkratka PXRD. Kromě určení fázového složení krystalických látek lze pomocí PXRD stanovit také např. mezivěkové vzdálenosti, přednostní orientaci a parametry krystalické mřížky [67]. Pokud je cílem stanovit strukturu (např. parametry krystalické mřížky), bývá využívána spíše analýza monokrystalů.

3 Cíle práce

Cílem práce je popsat chování sádrové pasty³ a sádrové malty během zahřívání na teploty až 1300 °C a po ochlazení na laboratorní teplotu. V literatuře zatím chybí dostatečně provázání např. mezi fázovými přechody, fotografiemi struktury materiálu a mechanickými vlastnostmi. V rámci této práce budou proto provázány výsledky použitých metod mezi sebou a pozorované jevy budou vysvětleny na základě různých analýz. Mezi experimentální metody, které budou použity pro popis chování sádrové pasty během zahřívání, patří termická analýza a rentgenová difrakční analýza (XRD) s vyhřívanou komůrkou. Změny po ochlazení budou v případě sádrové pasty i sádrové malty sledovány pomocí elektronové mikroskopie, XRD analýzy a porozimetrie. Dále budou zjištěny změny základních fyzikálních, mechanických, tepelných a vlhkostních vlastností těchto materiálů.

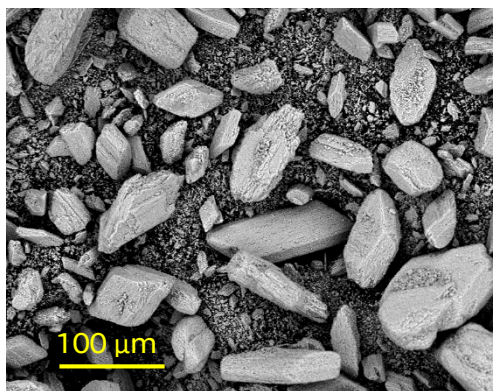
³ Termín pasta je v této práci použit, protože nejlépe vystihuje složení – sádrové pojivo + voda. Malta navíc obsahuje drobné kamenivo. Termín sádrová omítka zahrnuje široké spektrum materiálů, proto nebyl zvolen pro označení zkoumaných materiálů.

4 Experimentální část

4.1 Použité suroviny

Sádra

Jako sádrové pojivo byla použita elektrikářská sádra od výrobce Rigips (Obr. 10). Technický list viz příloha 3 a prohlášení o vlastnostech viz příloha 4.



Obr. 10. Elektrikářská sádra od výrobce RIGIPS [archiv autorky]

Prvkové složení sádry Rigips bylo zjištěno rentgenovou fluorescenční analýzou (XRF) pomocí sekvenčního vlnově disperzního rentgenfluorescenčního spektrometru Spectroscan MAKC GVII. Vzorek byl nejprve upraven lisováním do podoby tablety a následně podroben bezkalibrační analýze s vyhodnocením v programu FPM. Množství jednotlivých složek bylo vypočteno metodou fundamentálních parametrů [71]. Výsledné složení je uvedeno v Tab. 9. Protokol je v příloze 5.

Tab. 9. Prvkové složení sádrového pojiva Rigips zjištěné XRF analýzou

Ca	S	Si	Mg	Al	Fe	Jiné
64,2	34,5	0,39	0,34	0,28	0,23	< 0,1

Mineralogické složení sádry Rigips zjištěné pomocí XRD analýzy rentgenovým práškovým difraktometrem PANalytical Aeris (zdroj $\text{CoK}\alpha$;

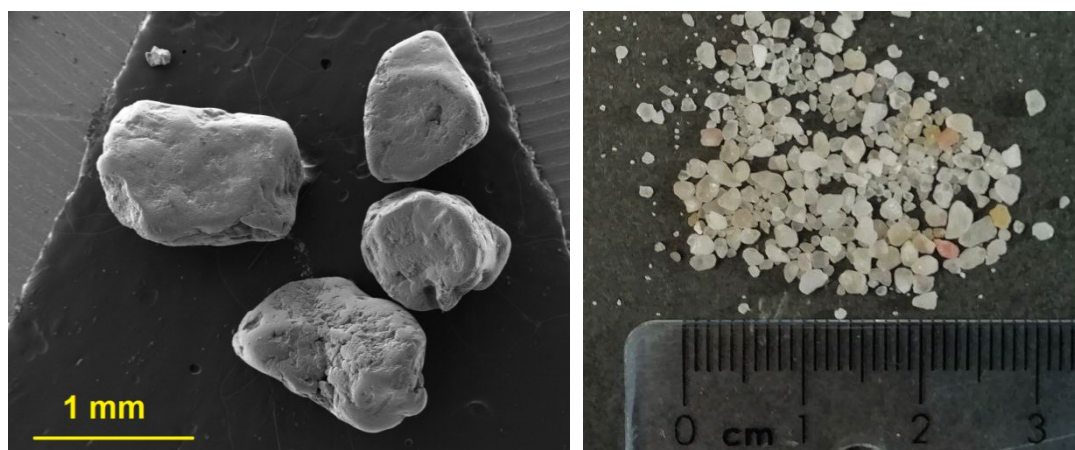
40 kV; 7,5 mA) je uvedeno v Tab. 10. Difraktogram s popsanými vrcholy z XRD analýzy je v příloze 6.

Tab. 10. Složení sádrového pojiva Rigips podle výsledků z XRD analýzy

Minerál	Bassanit	Sádrovec	Anhydrit	Kalcit	Jiné
	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	CaCO_3	-
[% hm.]	74,2	14,4	7,3	4,1	< 1

Křemičitý písek

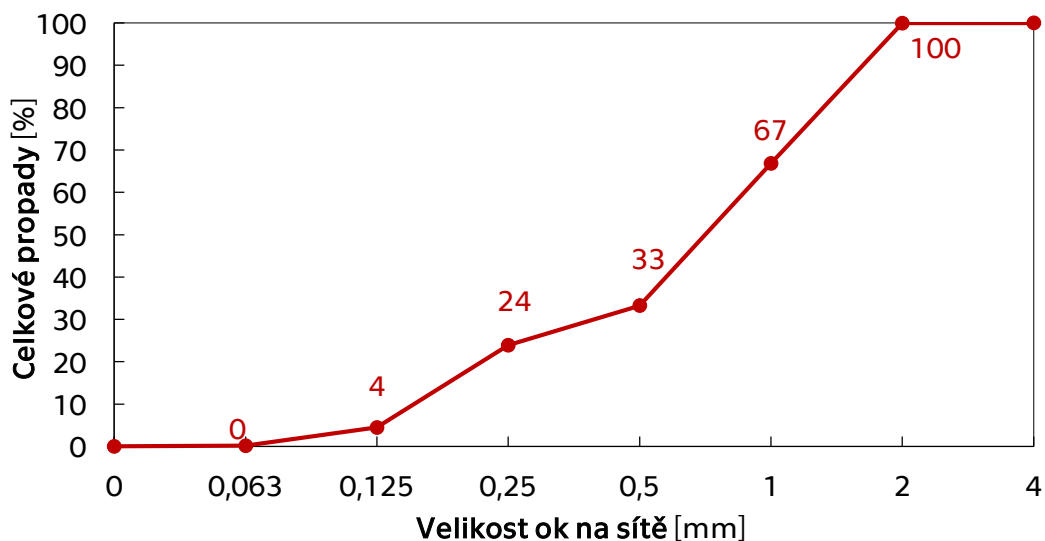
Jako drobné kamenivo byl použit povrchově těženy normalizovaný (křemičitý) písek (podle ČSN EN 196-1 [72]) od firmy Filtrační písky s r.o. Fotografie typických zrn viz Obr. 11.



Obr. 11. Normalizovaný písek (vlevo – fotografie z elektronového mikroskopu Phenom XL; vpravo – fotografie z digitálního fotoaparátu) [archiv autorky]

V případě křemičitého písku bylo pomocí rentgenového práškového difraktometru PANalytical Aeris (zdroj $\text{CoK}\alpha$; 40 kV; 7,5 mA) potvrzeno, že se chemicky jedná o čistý oxid křemičitý (SiO_2). Difraktogram je v příloze 7.

Stanovení zrnitosti normalizovaného písku probíhalo podle normy ČSN EN 933-2 [73]. Byla použita síta o jmenovité velikosti otvorů 0,063 mm, 0,125 mm, 0,250 mm, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm a 4 mm. Navážka byla prosévána mechanicky a prosévání bylo dokončeno pro každé síto ručně. Hmotnost zbytků na každém síte byla vyjádřena v procentech hmotnosti původní vysušené navážky. Výsledná křivka je na Obr. 12 (viz také [74]).



Obr. 12. Křivka zrnitosti normalizovaného písku

4.2 Příprava vzorků

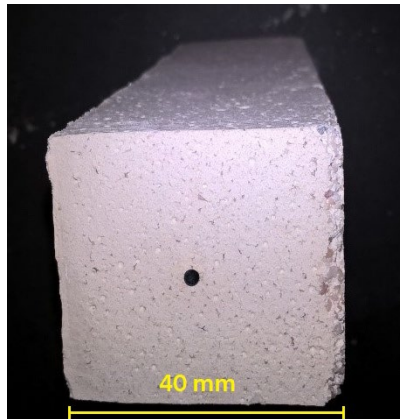
Příprava zkušebních těles

V rámci experimentů byly vyrobeny vzorky sádrových past (dále značeny GP; sádrové pojivo s vodou; vodní součinitel 0,6) a sádrových malt (dále značeny GM; sádrové pojivo s vodou a s drobným kamenivem; kamenivo a pojivo v poměru 2 : 1; vodní součinitel 0,72⁴).

Příprava vzorků probíhala podle ČSN EN 13454-2+A1 [75], přičemž vzhledem ke krátké době zpracovatelnosti byl míchací cyklus zkrácen na 1 minutu. Během míchacího cyklu proběhlo nasypání suché směsi do mísy se záměsovou vodou, ruční promíchání 20 s a míchání v automatické laboratorní míchačce (E093, Matest) 30 s při rychlosti 140 otáček/s. Po nalití do formy byly vzorky zhutněny deseti údery o stůl. Tvar a velikost vzorků pro jednotlivé experimenty jsou upřesněny v následujících kapitolách. Po dvou hodinách byly vzorky odformovány a uloženy v laboratorních podmínkách (při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti

⁴ poměr vody : pojivu

50 ± 5 %) po dobu 28 dní. Do zkušebních těles pro měření délkové roztažnosti, tj. trámečků o rozměrech 40 x 40 x 160 mm, byly navíc zapíchnuty ocelové hroty do středů stěn 40 x 40 mm (viz Obr. 13) tak, aby byla délka měřena vždy ve stejném bodě (z toho důvodu byly tyto vzorky částečně odformovány dříve - cca po 10 minutách).



Obr. 13. Umístění ocelového hrotu ve vzorku [archiv autorky]

Po 28 dnech byla část vzorků ponechána bez sušení (dále značeny GP lab, GM lab). Ostatní byly sušeny při 50 °C do ustálené hmotnosti (cca 24 hodin) a byla zjištěna jejich objemová hmotnost (postup viz kapitola 4.3.3). Pak byly vzorky (GP a GM) vystaveny teplotám [°C]: 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 a 1 000. Pro teploty do 200 °C byla použita sušárna (HS 61A, Chirana), ve které byly vzorky ponechány po dobu 24 hodin. Pro teploty od 300 °C byla použita pec (CLASIC CZ, Czech Republic), ve které byla teplota zvyšována rychlostí 1 °C/min až na požadovanou hodnotu, která byla udržována 4 hodiny. Po vychladnutí byly vzorky testovány dále.

Odběr vzorků pro analýzu složení a struktury

Malé vzorky pro analýzu složení a struktury (pro elektronovou mikroskopii, XRD analýzu, termickou analýzu a pyknometr) byly odebírány z vnitřní části zkušebních těles po zkoušce pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu (viz kapitola 4.3.6). Byla zvolena vždy část, ve které zkušební těleso nebylo zatěžováno. Malé části zkušební tělesa byly odštěpeny kladivem tak, aby nedošlo k jejich mechanickému poškození.

Příprava vzorků pro elektronovou mikroskopii

Malé vzorky odštěpené z trámečků byly před měřením vysušeny a naloženy do acetonu. Před fotografováním byly ponechány v exsikátoru při nízkém tlaku, aby se aceton vypařil. Následně byly vzorky umístěny na ocelový držák pomocí uhlíkové lepicí pásky (Obr. 14). Vzorky nebyly broušeny a leštěny, aby na fotografiích vynikl tvar krystalů. Snímkování bylo zopakováno u vybraných vzorků po 6 týdnech, kdy byly vzorky znovu odebrány z trámečků. Sádrové pasty byly dále fotografovány po roce (byly odebrány úlomky z částí trámečků, které byly rok uschovány ve vzduchotěsných sáčcích).



Obr. 14. Vzorky připravené pro SEM [archiv autorky]

Příprava leštěných vzorků pro elektronovou mikroskopii

Před pozorováním v mikroskopu byly malé vzorky odštěpené z trámečků sušeny při teplotě 50 °C (kromě GP lab) a naloženy do acetonu. Po vypaření acetonu ze vzorků byly vzorky zality do dvojsložkové epoxidové pryskyřice Struers (Obr. 15). V případě některých vzorků byly do pryskyřice přidány uhlíkové částice (Obr. 16) určené k redukci nabíjení vzorku při pozorování v elektronovém mikroskopu. Množství vzduchových bublinek v pryskyřici bylo zredukováno podtlakem (pomocí exsikátoru s vývěvou připojenou ke kompresoru). Po zatvrdnutí pryskyřice následovalo broušení a leštění na leštičce Tegramin 20.



Obr. 15. Zalévání vzorku do epoxidové pryskyřice [archiv autorky]



Obr. 16. Vzorky v pryskyřici s uhlíkovými částicemi [archiv autorky]

Vyleštěné vzorky byly krátce čištěny ultrazvukem v technickém lihu, a poté byly největší kapky lihu ze vzorků jemně sfouknuty stlačeným vzduchem. Část leštěného vzorku určená k pozorování byla ohraničena uhlíkovou páskou (Obr. 17). V jednom místě byla uhlíková páska protažena až do spodní části vzorku. Následovalo pokovení tenkou vrstvou (paladium : zlato = 80 : 20) pomocí naprašovačky (Quorum SC7620)

a pozorování mikroskopem Phenom XL (Thermo Fisher Scientific). Díky uhlíkové pásce byl náboj při pozorování v mikroskopu odváděn ze vzorku do držáku a tím bylo výrazně zredukováno nežádoucí nabíjení vzorku. Tento postup se osvědčil více než přidání uhlíkových částic do pryskyřice, protože v případě špatného dávkování uhlíkových částic nedochází ke svedení náboje do držáku. Uhlíkové částice zároveň komplikovaly broušení a leštění.



Obr. 17. Vzorek určený pro EDS analýzu [archiv autorky]

4.3 Použité metody

4.3.1 Změny mikrostruktury

Elektronová mikroskopie

Fotografie mikrostruktury vzorků byly pořízeny elektronovými mikroskopy Merlin (ZEISS) a Phenom XL (Thermo Fisher Scientific). Vybrané vlastnosti těchto mikroskopů jsou uvedeny v Tab. 11. Fotografovány byly vzorky ve formě malých úlomků i leštěné vzorky.

Tab. 11. Vlastnosti použitých mikroskopů

	Merlin (Zeiss)	Phenom XL (Thermo Fisher Scientific)
Zdroj elektronů	Schottkyho katoda (termoautoemisní)	CeB6 (termoemisní)
Urychlovací napětí [kV]	0,02 až 30	4,8 až 20,5
Detektory	EsB (BSE), In-Lens (SE), HE-SE2 (SE, BSE), EDX (EDS), WDS, EBSD, AsB4, aSTEM	BSE, SE, EDS
Další příslušenství	Přetlaková komora, kompenzátor náboje, plazmový čistič	-

4.3.2 Analýza složení vzorků

Termická analýza

Termická analýza (podrobně viz [76]) je označení skupiny metod, které sledují změnu určité vlastnosti (hmotnosti, energie, rozměru apod.) vzorku v závislosti na teplotě nebo čase, zatímco teplota vzorku je řízeně měněna. Při experimentech byly využity metody TG (termogravimetrie), DTG (derivační termogravimetrie), EGA (Evolved Gas Analysis, tj. analýza uvolněných plynů) a DSC (diferenční kompenzační kalorimetrie). Patří sem i metoda TDA (dilatometrie neboli termodilatometrická analýza), která je zařazena do kapitoly 4.4.4. Porovnání použitých metod termické analýzy je v Tab. 12.

Tab. 12. Porovnání použitých metod termické analýzy

Metoda	Sledovaná vlastnost
TG	změna hmotnosti vzorku
DTG	rychlost změny hmotnosti vzorku
EGA	plyny unikající ze vzorku
DSC	tepelný tok dodávaný do referenční látky (tepelný tok vyrovnává teplotní rozdíl mezi vzorkem a referenční látkou)
TDA	délkové změny vzorku

Pro termickou analýzu (kromě dilatometrie) byly použity vzorky sádrové pasty (GP) ve formě malých úlomků (viz 4.2). Odebrané úlomky byly usušeny do ustálené hmotnosti při teplotě 50 °C v sušárně (HS 61A, Chirana) a naloženy v acetonu⁵. Testování probíhalo po vypaření acetonu ze vzorků.

TG, DTG, DSC

Pro metody TG, DTG a DSC byly vzorky sádrové pasty ručně rozdrceny v achátové misce a zahřívány v argonové atmosféře z 25 °C do teploty 1 000 °C a více s nárůstem teploty 3 °C/min a 5 °C/min. Byl použit simultánní analyzátor Labsys Evo (Setaram), který umožňuje na jednom vzorku aplikovat současně více metod, např. TG a DSC.

EGA

EGA analýza je méně tradiční metodou, při které jsou detekovány a zaznamenávány plyny unikající při ohřevu. Detekce je umožněna přenosem plynů do detektoru (spektrometru) pomocí nosného plynu. EGA analýza byla použita pro určení změn složení (resp. stability některých fází) sádrové pasty (GP) během ohřevu. Měření probíhalo na termickém analyzátoru Setsys Evolution-16-MS (Setaram) připojenému ke hmotnostnímu spektrometru. Atmosféra byla vzduchová, kelímek na vzorek byl z Al₂O₃.

Rentgenová mikroanalýza pomocí EDS

Rentgenová mikroanalýza pomocí EDS byla provedena řádkovacím elektronovým mikroskopem (SEM) Phenom XL (Thermo Fisher Scientific, software ProSuite).

⁵ Aceton, popř. isopropanol, bývá standardně využíván k zastavení hydratace (to je důležité spíše u materiálů na bázi cementu, kde hydratace probíhá déle) a k odstranění zbylé vlhkosti z pórů.

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Mineralogické složení sádrových past (GP) bylo stanoveno rentgenovou difrakční analýzou (XRD) ve vzdušné atmosféře.

Při testování sádrových past byly zvoleny tři různé postupy měření:

- A) **po vychladnutí** – byly použity malé úlomky sádrové pasty (viz kapitola 4.2) vystavené teplotám 50 až 1 000 °C. Po rozdrcení byly vzorky vloženy do rentgenového práškového difraktometru PANalytical Aeris (zdroj CoK α ; 40 kV; 7,5 mA).
- B) **při vysokých teplotách** – byly použity malé úlomky sádrové pasty (viz kapitola 4.2), a to sušené při 50 °C i nesusšené (GP lab). Úlomky byly naloženy do acetonu⁶. Před měřením byly vzorky odebrány z acetonu. Po jeho vypaření byly vzorky testovány pomocí difraktometru PANalytical X'Pert Pro-MPD X-ray (zdroj CuK α ; 40kV; 35mA) při současném zahřívání rychlostí 10 °C/min. Na vybraných hodnotách byla teplota držena po dobu nezbytně nutnou k měření a poté zahřívání pokračovalo.
- C) **při vysokých teplotách v závislosti na čase** – postup stejný jako B), s tím rozdílem, že na vybraných teplotách byl růst teploty pozastaven a měření probíhalo každou hodinu. Když se difraktogram (a tedy i fázové složení) přestal měnit, bylo pokračováno v zahřívání vzorku.

K vyhodnocení všech výsledků byl použit program Profex (ver. 3.12.1). Díky databázi obsahující difraktogramy všech fází ve vzorku lze fázovou analýzou jednotlivé fáze detekovat a určit jejich zastoupení (k tomu program používá Rietveldovu analýzu). Kromě zastoupení

⁶ aceton, popř. isopropanol, je používán k zastavení hydratace a k vysušení vzorku

jednotlivých fází ve vzorcích byly porovnávány také difraktogramy jednotlivých vzorků.

Testované vzorky obsahovaly především fáze $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a dále minerály kalcit, portlandit a volné vápno. Parametry těchto fází uvažovaných při vyhodnocení v Profexu jsou v Tab. 13 a v Tab. 14.

Tab. 13. Profex – parametry fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

	Sádrovec	Bassanit	Anhydrit AllI	Anhydrit All
Chemický vzorec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	CaSO_4
Symetrie mřížky	Jednoklonná	Jednoklonná	Hexagonální	Ortorombická
Prostorová grupa	15 (I12/a1)	5 (I121)	180 (P6_222)	63 (C2/m2/c2_1/m)
Přibližná rentgenová hustota ⁷ [g/cm ³]	2,29	2,72	2,56	2,92

Tab. 14. Profex – parametry méně zastoupených fází

	Kalcit	Volné vápno	Portlandit
Chemický vzorec	CaCO_3	CaO	Ca(OH)_2
Symetrie mřížky	trigonální	kubická	trigonální
Prostorová grupa	167 (R-32/c)	225 (F4/m-32/m)	164 (P-32/m1)
Přibližná rentgenová hustota [g/cm ³]	2,73	3,34	2,26

Pro vyhodnocení byly dále staženy modely anhydritu z databáze Pearson's Crystal Data (Crystal Structure Database for Inorganic Compounds) [77] viz Tab. 15. Tyto modely byly převedeny z formátu str do formátu cif. Nalezené modely All mají téměř totožné difraktogramy

⁷ hustota vypočítaná programem Profex (ver. 3.12.1); pro jednotlivá měření se mírně liší

(stejně tak modely AIII) a při kvantitativní fázové analýze bylo dosahováno velmi podobných výsledků při použití různých modelů.

Tab. 15. *Modely vybraných anhydritů - symetrie mřížky, prostorová grupa, Hermann-Mauguinovo značení [77]*

Anhydrit AIII	Anhydrit AII	Vysokotlaký anhydrit AI
Hexagonální, 180 (P6 ₂ 22)	Ortorombická, 63 (C2/m2/c2 ₁ /m)	Ortorombická, 62 (P2 ₁ /n2 ₁ /m2 ₁ /a)
Ortorombická, 21 (C222)	Ortorombická, 63 (A2 ₁ /m2/m2/a)	Jednoklonná, 14 (P12 ₁ /c1)

Při teplotách okolo 1 000 °C záznamu z měření dobře neodpovídal žádný model z databází. Z tohoto důvodu byly kromě zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích porovnávány také difraktogramy jednotlivých vzorků. Porovnání difraktogramů sloužilo zároveň ke kontrole.

pH

Na úlomcích trámečků byla zjištěna přibližná hodnota pH jednoduchým testem pomocí pH indikátorových proužků. Na testovaný vzorek byla nanesena vrstva vody a poté byl přiložen indikátorový proužek. Hodnota pH byla odečtena na základě zbarvení proužku.

4.3.3 Základní fyzikální vlastnosti

Hustota

Hustota sádrové pasty (GP) a sádrové malty (GM) vystavených teplotám 50 až 1 000 °C byla stanovena heliovým pyknometrem Pycnomatic ATC EVO (Thermo Scientific). Použity byly vzorky ve formě malých úlomků (viz kapitola 4.2).

Objemová hmotnost

Hmotnost zkušebních těles byla stanovena digitálními laboratorními vahami s rozlišením 0,01 g. Objem zkušebních těles V [m³] byl vypočítán podle rovnice (7):

$$V = a \times b \times c \quad (7)$$

kde a, b, c [m] jsou rozměry trámečku zjištěné posuvným měřítkem DIGITAL CALIPER s rozsahem 0 až 200 mm. Objemová hmotnost ρ_v [kg/m³] byla poté stanovena gravimetrickou metodou na vysušených trámečcích o rozměrech 40 x 40 x 160 mm podle rovnice (8):

$$\rho_v = \frac{m}{V} \quad (8)$$

kde m [kg] je hmotnost trámečku a V [m³] je jeho objem. Výsledná objemová hmotnost byla určena jako průměr objemových hmotností tří trámečků.

Pórovitost a distribuce velikosti pórů

Vzorky sádrové pasty (GP) a sádrové malty (GM) ve formě malých úlomků (viz 4.2) byly usušeny do ustálené hmotnosti při teplotě 50 °C v sušárně (HS 61A, Chirana). V případě vzorků značených GP lab a GM lab bylo sušení vynecháno. Následovalo naložení do acetonu, aby byla zastavena hydratace a došlo k odstranění zbylé vody z pórů. Testování probíhalo po vypaření acetonu ze vzorků. Distribuční křivky vyjadřující procentuální zastoupení jednotlivých velikostí pórů byly stanoveny rtuťovou porozimetrií pomocí porozimetru Pascal 140 – 400 (Thermo Electron). Celková pórovitost ψ [-] byla dopočítána ze známé hustoty ρ [kg/m³] (stanovené heliovým pyknometrem viz 4.3.3) a objemové hmotnosti ρ_v [kg/m³] podle vztahu (9):

$$\psi = V_p/V = (V - V_h)/V = 1 - V_h/V = 1 - h = (1 - \rho/\rho_v) \quad (9)$$

kde V_p [m³] je objem pórů, V_h [m³] objem pevné fáze, V [m³] celkový objem materiálu a h [-] hutnost materiálu [78].

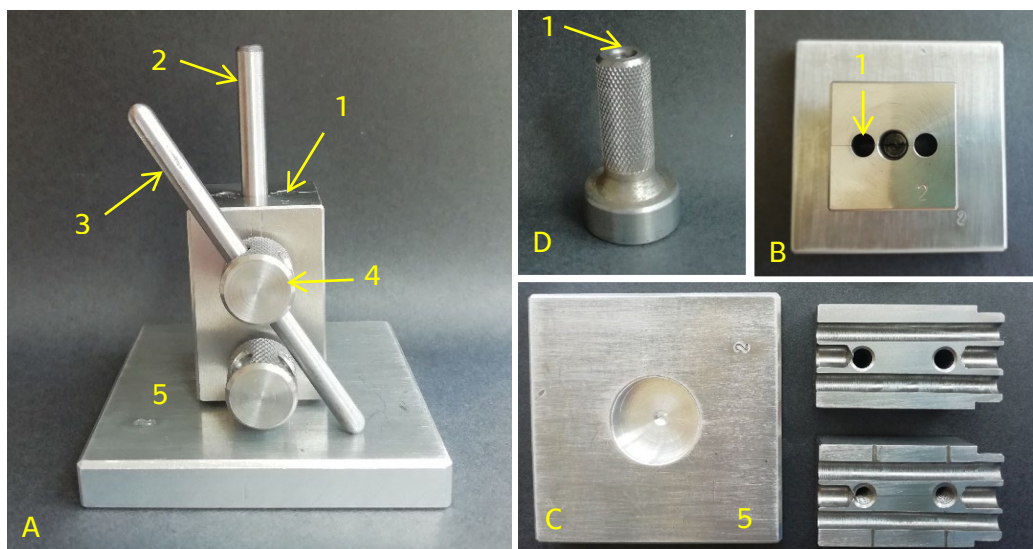
4.3.4 Délkové a objemové změny

Přímé měření rozměrů

Rozměry trámečků byly měřeny před výpalem i po výpalu pomocí posuvného měřítka DIGITAL CALIPER s rozsahem 0 - 200 mm. Objem byl vypočítán podle rovnice (7). Změna délky i objemu byla vyjádřena v procentech a vztažena k hodnotě před výpalem.

Dilatometrie (TDA)

Pro dilatometrii [79] bylo použito speciální zkušební těleso ze sádrové pasty (GP) tvaru válce s délkou 49 mm a průměrem 5 mm. Pro tento účel byla vyvinuta speciální forma a nástavec na broušení (viz Obr. 18). Zkušební těleso bylo před testováním lehce zabroušeno pomocí smirkového papíru a nástavce tak, aby bylo dosaženo dostatečné rovinnosti obou podstav.



Obr. 18. Forma na vzorky pro dilatometrii A) pohled B) shora C) rozložená a D) nástavec na broušení. Legenda: 1 - otvor na vzorek; 2 - aretační tyč; 3 - utahovací kolík, 4 - šroubek, 5 – spodní deska

Testování probíhalo na dilatometru NETZSCH (DIL 402SE) při teplotě 25 °C až 800 °C s náběhem 10 °C/min. Držák byl z Al₂O₃.

4.3.5 Tepelné a vlhkostní vlastnosti

Transport tepla

Součinitel tepelné vodivosti λ [W/(m·K)] a objemová tepelná kapacita c_v [J/(m³·K)] sádrové malty (GM) a sádrové pasty (GP) byly zjišťovány na krychlích o rozměrech 70 x 70 x 70 mm pomocí přístroje Isomet 2114 (Applied Precision), který pomocí kruhové sondy vysílá impulsy tepelného toku do materiálu a měří jeho teplotní odezvy. Jako výsledek byl zapsán průměr ze dvou hodnot naměřených ve dvou různých směrech na tomtéž vzorku. Měrná tepelná kapacita c [J/(kg·K)] byla dopočítána na základě známé objemové hmotnosti vzorku.

Transport vodní páry

Difúzní vlastnosti sádrové malty (GM) a sádrové pasty (GP) před výpalem a po výpalu na vybrané teploty byly stanoveny miskovou metodou na vzorcích tvaru válce o průměru 120 mm a výšce 30 mm. Principem této metody je měření hmotnostních změn způsobených navlháním a vysycháním materiálu v závislosti na rozdílných parciálních tlacích na spodní a na horní straně materiálu. Transportu vlhkosti ve vodorovném směru je zabráněno natřením boku vzorků vrstvou epoxidu. Metoda zahrnuje dvě fáze – tzv. wet cup a tzv. dry cup, kdy jsou zjišťovány „suché“ a „mokrě“ veličiny. Suché jsou značeny indexem „d“ (dry), a mokré indexem „w“ (wet). Důvodem tohoto rozdělení jsou normy ČSN 730540-3 [80] a ČSN 730540-4 [81] z roku 2005 (podrobněji v [82]).

Při dry cup byl na dno speciální hliníkové misky nasypán silikagel, nad silikagel byl umístěn vzorek a mezera mezi bokem vzorku a stěnou misky byla utěsněna technickou plastelínou. Vzorek i s miskou byl zvážen pomocí digitálních laboratorních vah s přesností na setinu gramu a umístěn do termostatické skříně Climacell 111 (BMT Medical Technology s.r.o.) s průměrnou relativní vlhkostí 50 % a teplotou 25 °C. Vážení bylo opakováno několikrát denně po dobu několika dní. Dále bylo pracováno

jen s hodnotami, při kterých křivka vyjadřující závislost hmotnostních změn na čase vykazovala přímkový charakter s hodnotou spolehlivosti $R \doteq 1$. Při wet cup byl silikagel nahrazen vodou, dále byl postup stejný.

Z vybraných hodnot byl dopočítán součinitel difúzní vodivosti δ [s] podle rovnice (10):

$$\delta = \frac{\Delta m \cdot d}{A \cdot t \cdot \Delta p_p} \quad (10)$$

kde Δm [kg] je hmotnost páry prošlé vzorkem, d [m] je výška válcového vzorku, A [m²] je plocha vzorku v kontaktu s vodní párou, t [s] je časový rozdíl mezi prvním a posledním uvažovaným vážením a p_p [Pa] je rozdíl parciálních tlaků v nádobě pod vzorkem a v prostředí nad vzorkem.

Součinitel difúze pro vodní páru D [m²/s] a faktor difúzního odporu μ [-] byly poté dopočítány podle vztahů (11) a (12):

$$D = \frac{\delta \cdot R \cdot T}{M} \quad (11)$$

$$\mu = \frac{D_{\text{vzduch}}}{D} = \frac{1}{N \cdot \delta} \quad (12)$$

kde R [J/(mol·K)] je univerzální plynová konstanta, T [K] je teplota, M [kg/mol] je molární hmotnost vody, D_{vzduch} [m²/s] je součinitel difúze vodní páry ve vzduchu a $N \sim 5,45 \times 10^9$ [s] je přibližná hodnota difúzního odporu vzduchu [78]. Výsledné hodnoty veličin pro každou z vybraných směsí byly určeny jako průměr ze tří hodnot.

4.3.6 Mechanické vlastnosti

Pevnost v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu byla zjišťována standardní tříbodovou zkouškou na zkušebních tělesech tvaru trámečku o rozměrech 40 x 40 x 160 mm podle normy ČSN EN 13454-2 [75]. Byla zkoušena sádrová malta (GM) i sádrová pasta (GP) po vystavení teplotám 50 až 1 000 °C. V případě sádrové pasty byla testována i jedna sada GP_lab (tj. nesusšená v sušárně). Testování probíhalo na mechanickém lisu FP 100 (VEB Industriewerk Ravenstein).

Trámeček byl uložen jednou z bočních ploch na válcové podpory vzdálené od sebe 100 mm tak, aby byl uložen kolmo na směr hutnění, tedy pootočen o 90° oproti pozici ve formě. Uprostřed rozpětí byl trámeček zatěžován zatěžovacím válcem. Zátěž byla zvyšována rovnoměrnou rychlostí (50 + 10) N/s až do zlomení trámečku. Pevnost v tahu za ohybu R_f [MPa] pak byla určena ze vztahu (13):

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot l}{bh^2} \quad (13)$$

kde b [mm] je šířka trámečku (vodorovný rozměr), h [mm] je výška trámečku, F_f [N] je maximální síla působící na střed trámečku a l [mm] je vzdálenost válcových podpor. Pevnost v tahu za ohybu byla vyhodnocena a určena jako průměr ze tří hodnot.

Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku byla zjišťována podle normy ČSN EN 13454-2 [75] na polovinách trámečků, které zbyly po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu. Polovina trámečku byla položena na boční plochu (kolmo na směr hutnění) do speciálního zkušebního nástavce. Následovalo zatěžování mechanickým lisem FP 100 (VEB Industriewerk Ravenstein) do porušení. Pevnost v tlaku R_c [MPa] poloviny trámečku byla stanovena jako poměr

nejvyššího zatížení F_c [N] a tlačné plochy A [mm²]. Výsledná pevnost každé směsi byla určena jako průměr ze šesti hodnot.

Modul pružnosti

Youngův dynamický modul pružnosti E [Pa] byl zjišťován v případě sádrové malty (GM) i sádrové pasty (GP) po vystavení teplotám 50 až 1 000 °C. K testování byly použity trámečky o rozměru 40 x 40 x 160 mm sušené při 50 °C. Testování probíhalo ultrazvukovými přístroji DiO562 (Starman Electronics, Obr. 19 A) a Pundit Lab (Obr. 19 B). Sondy byly přikládány na protilehlé plochy trámečku o rozměrech 40 x 40 cm a byla stanovena rychlost šíření ultrazvukových vln testovaným materiálem. Při testování na každém trámečku byly zapsány tři hodnoty, které byly následně zprůměrovány a využity k vypočtení dynamického modulu pružnosti podle vzorce (13):

$$E = \rho \cdot v_L^2 \quad (14)$$

kde ρ [kg/m³] je objemová hmotnost testovaného materiálu a v [m/s] je rychlost šíření ultrazvukového impulsu testovaným materiálem.



Obr. 19. DIO 562 LC-2CH, Starmans (A) a Pundit Lab (B)

4.4 Výsledky a diskuze

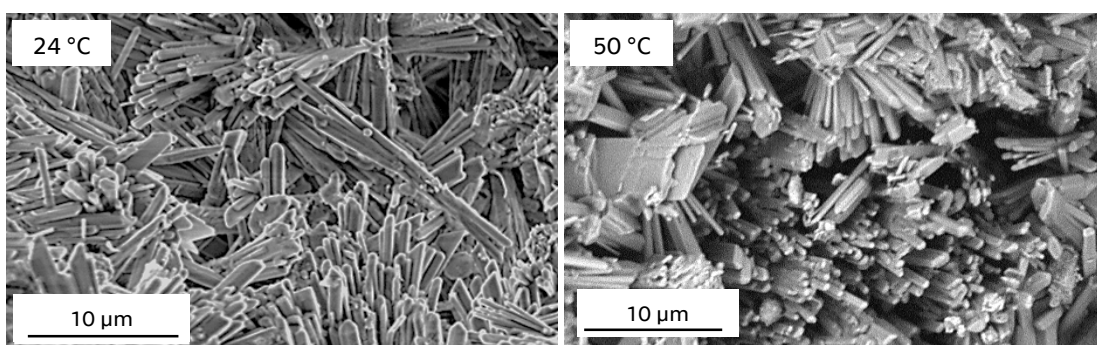
Tato kapitola shrnuje výsledky experimentů. Pro lepší orientaci jsou v grafech výsledky týkající se sádrové pasty značeny v odstínech modré barvy a výsledky týkající se sádrové malty v odstínech červené.

4.4.1 Změny mikrostruktury

V této kapitole jsou posouzeny změny mikrostruktury na základě fotografií z elektronového mikroskopu. Je potřeba zdůraznit, že všechny fotografie jsou pořízené na vzorcích ochlazených na laboratorní teplotu. Popsány jsou nejprve změny ve struktuře sádrové pasty (GP) a následně změny ve struktuře sádrové malty (GM), u které byl kladen důraz zejména na mezifázovou přechodovou zónu (MPZ) na rozhraní mezi pojivem a plnivem.

Mikrostruktura sádrové pasty

Mezi strukturou sádrové pasty sušené při 50 °C a nesusušené sádrové pasty (GP lab) nebyly pozorovány žádné výrazné rozdíly (Obr. 20). Obě pasty byly tvořeny dlouhými neporušenými jehlicovitými krystaly sádrovce.

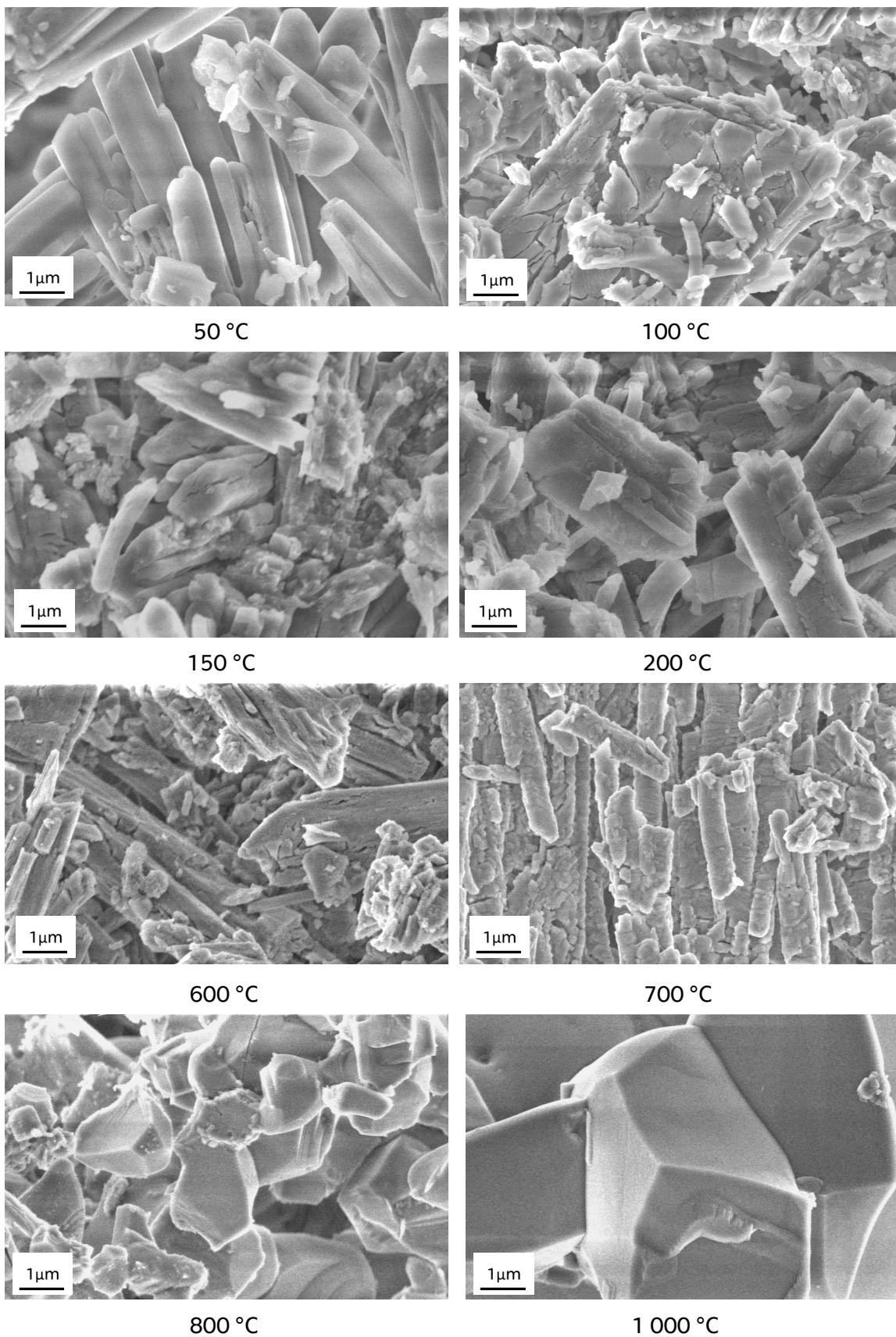


Obr. 20. Porovnání GP lab (vlevo) a GP 50 °C (vpravo); Phenom

Na Obr. 21 jsou vybrané fotografie pasty vystavené teplotám 50 °C až 1 000 °C (viz také [32] a [83]) fotografované mikroskopem Merlin (Zeiss). V příloze 8 jsou fotografie jiné sady past pořízené mikroskopem Phenom XL (Thermo Fisher Scientific). Z fotografií je patrné, že pasta vystavená

teplotě 100 °C má převážně menší, značně popraskané krystaly a jejich tvar je těžko definovatelný. Např. lze nalézt shluky malých částic, popraskané jehlice, shluky jehlic, náznaky šestihranných masivních jehlicovitých krystalů, které se podélně rozpadají na jehlice, a ploché popraskané deskovité krystaly (u kterých převažují dva rozměry). Porušení krystalů při teplotách okolo 100 °C bylo pozorováno již dříve [16, 37]. Jedná se o důsledek dehydratace, při které se uvolňuje voda vázaná v krystalech.

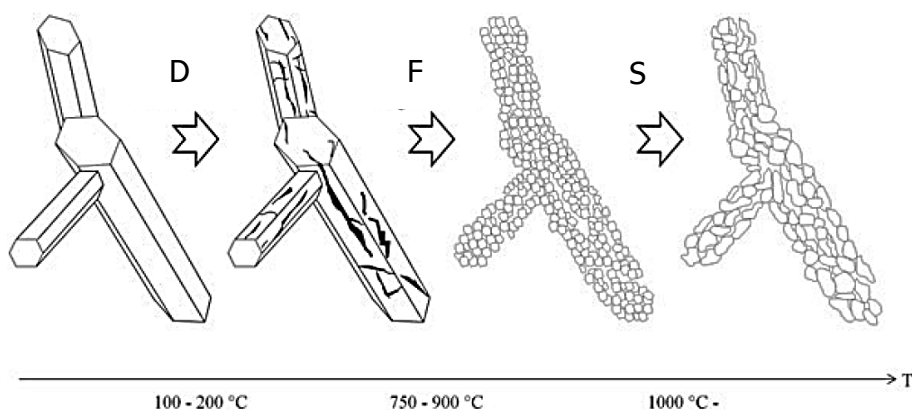
Dále na fotografiích není patrná žádná výrazná změna mikrostruktury až do 700 °C, přitom by v tomto rozmezí podle literatury [4, 6, 21, 12, 31, 36, 37, 38] mělo docházet k postupné přeměně z hemihydrátu přes anhydrit AIII na anhydrit AII. Mikrostruktura hemihydrátu a anhydritu AII v tomto měřítku nevykazuje velké rozdíly. Anhydrit AIII není stabilní a je možné, že se v pozorovaných částech vzorků během fotografování už nenacházel.



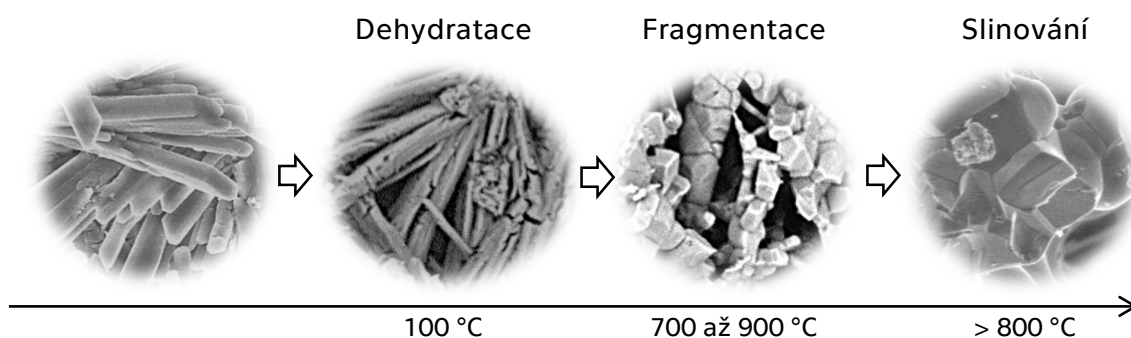
Obr. 21. Mikrostruktura sádrové pasty po vystavení vysokým teplotám; Merlin

Velká změna nastává při teplotě 700 °C. Krystaly mají sice stále jehlicovitý tvar, ale nemají rovné plochy – jsou členitější. Při 700 °C pravděpodobně začíná překrystalizování, které pokračuje s nárůstem teploty. V sádrové pastě vystavené 800 °C lze už pozorovat krystaly, které mají všechny rozměry řádově stejné, tj. krystaly nejsou podlouhlé, jehlicovité. Dřívější výzkumy tento jev nevysvětlují. Předmětem zkoumání se stal až v posledních letech [6, 37]. Výstižně se jej povedlo znázornit v [37] viz Obr. 22, kde je proces zahřívání krystalu sádrovce rozdělen z hlediska morfologického vývoje krystalu na tři fáze: D (dehydrataci, vznik trhlin, 100 až 200 °C), F (fragmentaci, 750 až 900 °C) a S (slinování, 1 000 °C). Krystaly vznikající při teplotách asi 700 až 900 °C spadají přesně do fáze fragmentace popisované v [37]. Proto budou dále v této práci označeny také jako „fragменты“.

Z fotografií na Obr. 21 a v příloze 8 je patrné, jak se v rozmezí 800 °C až 1 260 °C fragmenty spojovaly (sliňovaly), až došlo ke spojení v jeden celek, tedy ke slinutí. S tím bylo spojené zhuštění struktury. Schéma na Obr. 22 lze nahradit fotografiemi a teplotami z experimentů – viz Obr. 23.

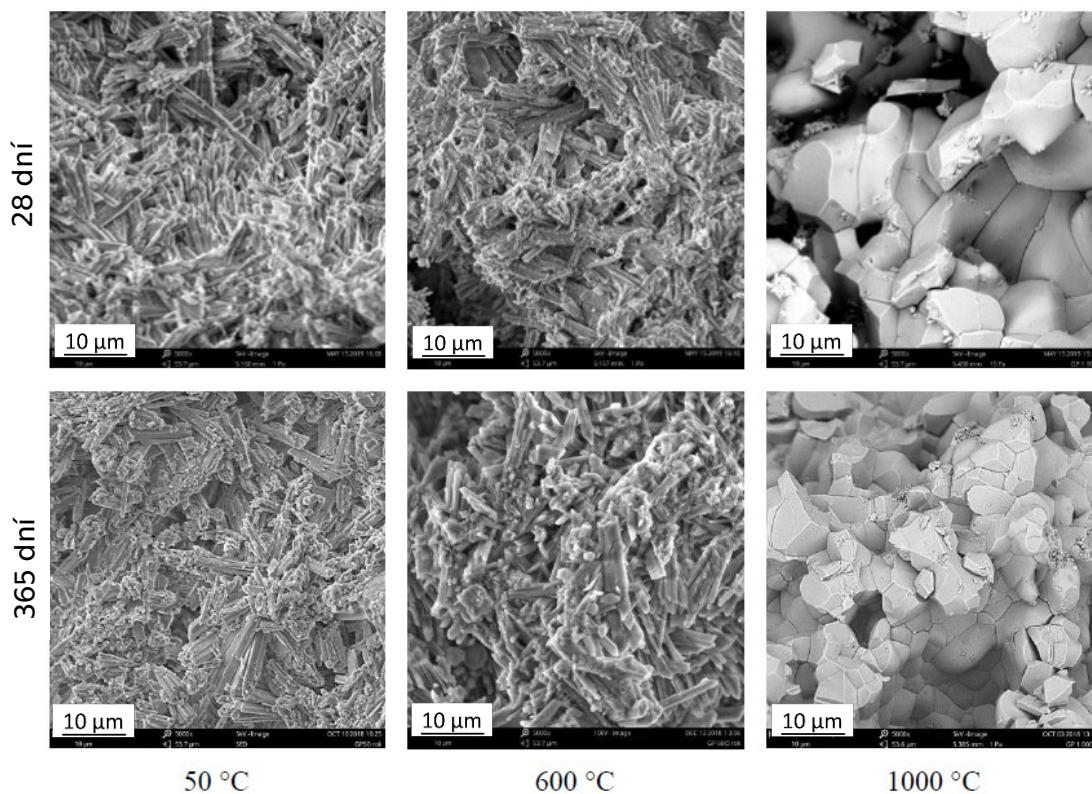


Obr. 22. Schéma dehydratace, fragmentace a slinování krystalu sádrovce [84]



Obr. 23. Dehydratace, fragmentace a slinování skutečných krystalů sádrovce

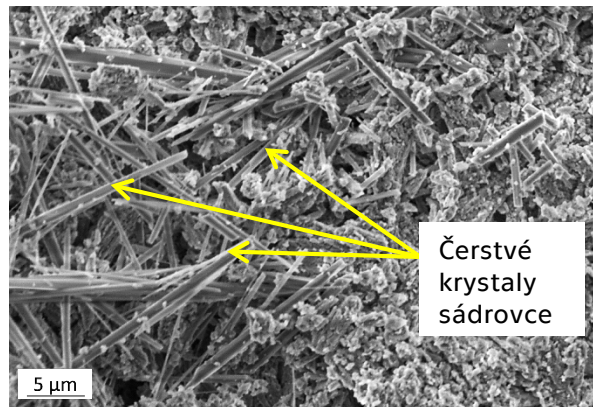
V případě vzorků fotografovaných po 42 a po 365 dnech nebyly pozorovány žádné výrazné rozdíly v mikrostruktuře. Na Obr. 24 jsou vybrané fotografie vzorků v čase 28 dní (nahore) a 365 dní (dole).



Obr. 24. Změny mikrostruktury v čase

Drobná změna byla zjištěna u sádrové pasty GP 100 (pálené na 100 °C) fotografované po 365 dnech (Obr. 25). Na rozdíl od vzorku fotografovaného po 28 dnech byly místy patrné krystaly sádrovce ve formě dlouhých, tenkých, neporušených jehlic. U vzorků pálených na 100 °C lze

předpokládat značné množství hemihydrátu, ze kterého mohl sádrovec vlivem vlhkosti vykrystalizovat v této podobě.

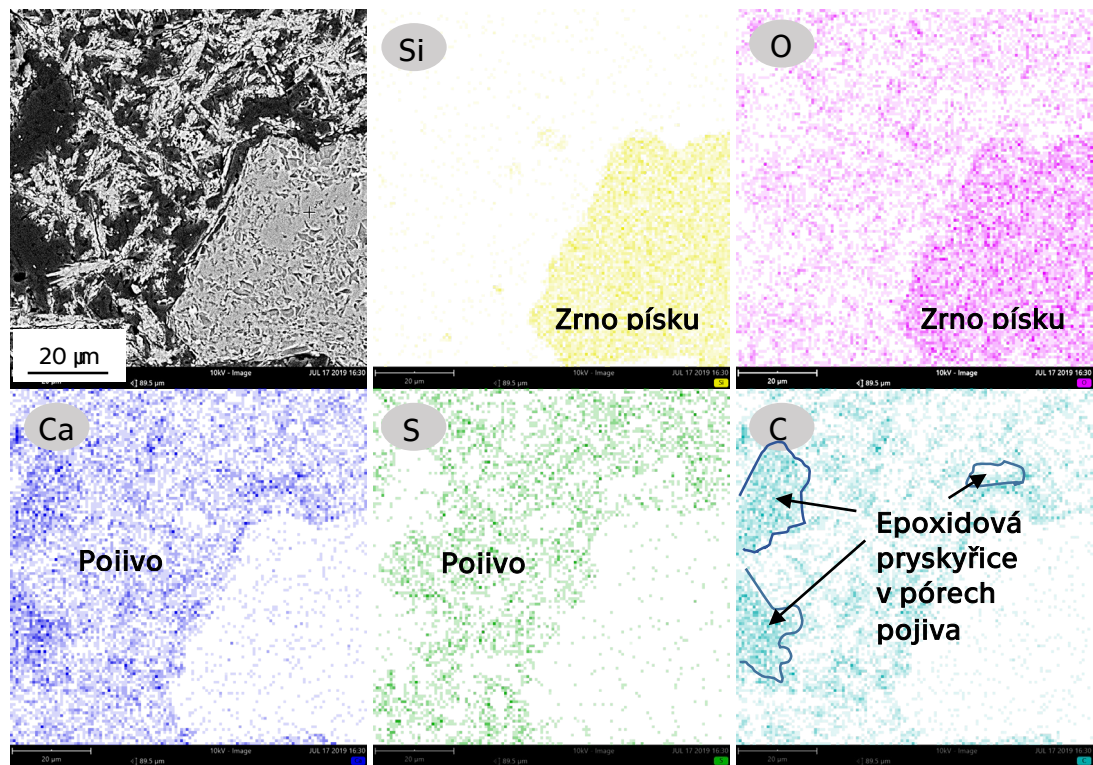


Obr. 25. Rehydratace sádrovce – GP 100 °C; 365 dní

Mikrostruktura sádrové malty

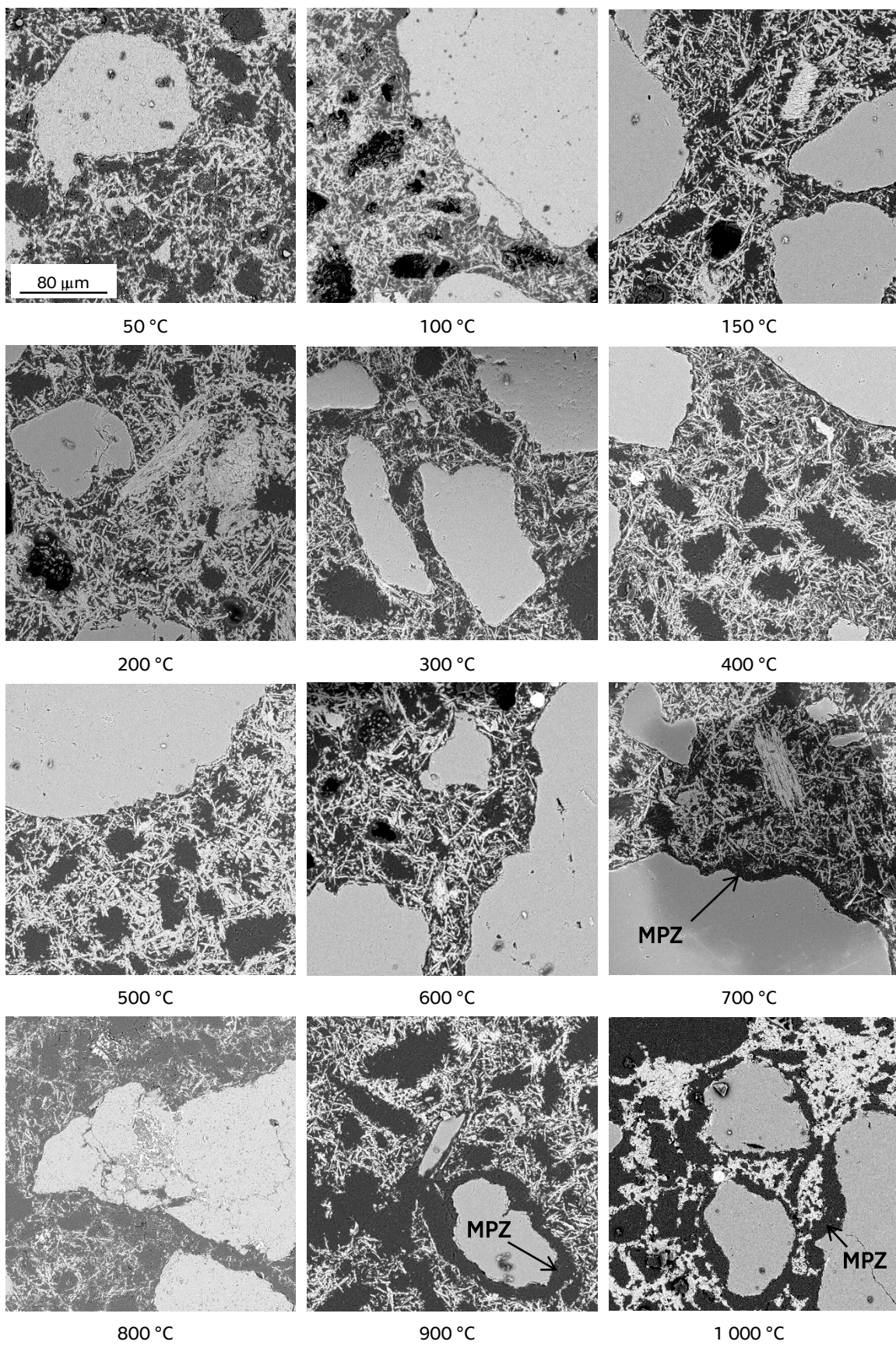
V pojivu sádrové malty probíhaly stejné změny tvaru krystalů, jako v případě sádrové pasty. V této kapitole je proto kladen důraz na mezifázovou přechodovou zónu (MPZ) na rozhraní mezi pojivem a plnivem. Dobře je MPZ pozorovatelná na fotografiích leštěných vzorků zalitých v pryskyřici. Výhodou je, že je zachycen řez vzorkem a nehrozí zkreslení vlivem neznámého úhlu při fotografování, jak je tomu u fotografií úlomků. Kromě toho jsou leštěné vzorky vhodnější pro rentgenovou mikroanalýzu pomocí EDS. Nevýhodou leštěných vzorků je riziko porušení MPZ během leštění a možné vyplavení částí pojiva. Na fotografiích leštěných malt navíc přibývá další složka – epoxidová pryskyřice. Pro jednoznačnou identifikaci jednotlivých složek leštěných malt byla proto použita rentgenová mikroanalýza pomocí EDS. Na Obr. 26 je využit tzv. „mapping“, při kterém je určeno zastoupení jednotlivých chemických prvků v celém zorném poli. Na fotografii je ukázka mappingu vzorku GM 50 (sušeného při 50 °C). Sytější barva značí větší koncentraci daného prvku. V místech největší koncentrace křemíku (Si) a kyslíku (O) se nacházejí křemičitá zrna písku (plnivo). V místech, kde je současně zastoupen vápník (Ca), síra (S) a kyslík (O), je sádrové pojivo. Velká koncentrace uhlíku značí

epoxidovou pryskyřici. Z výsledků mikroanalýzy vyplývá, že nejtmaší části na elektronových fotografiích (tj. černobílých) obsahují pryskyřici. Zrna i pojivo jsou mnohem světlejší. Důvodem je obsah těžších prvků, které odrážejí (popř. emitují) více elektronů.



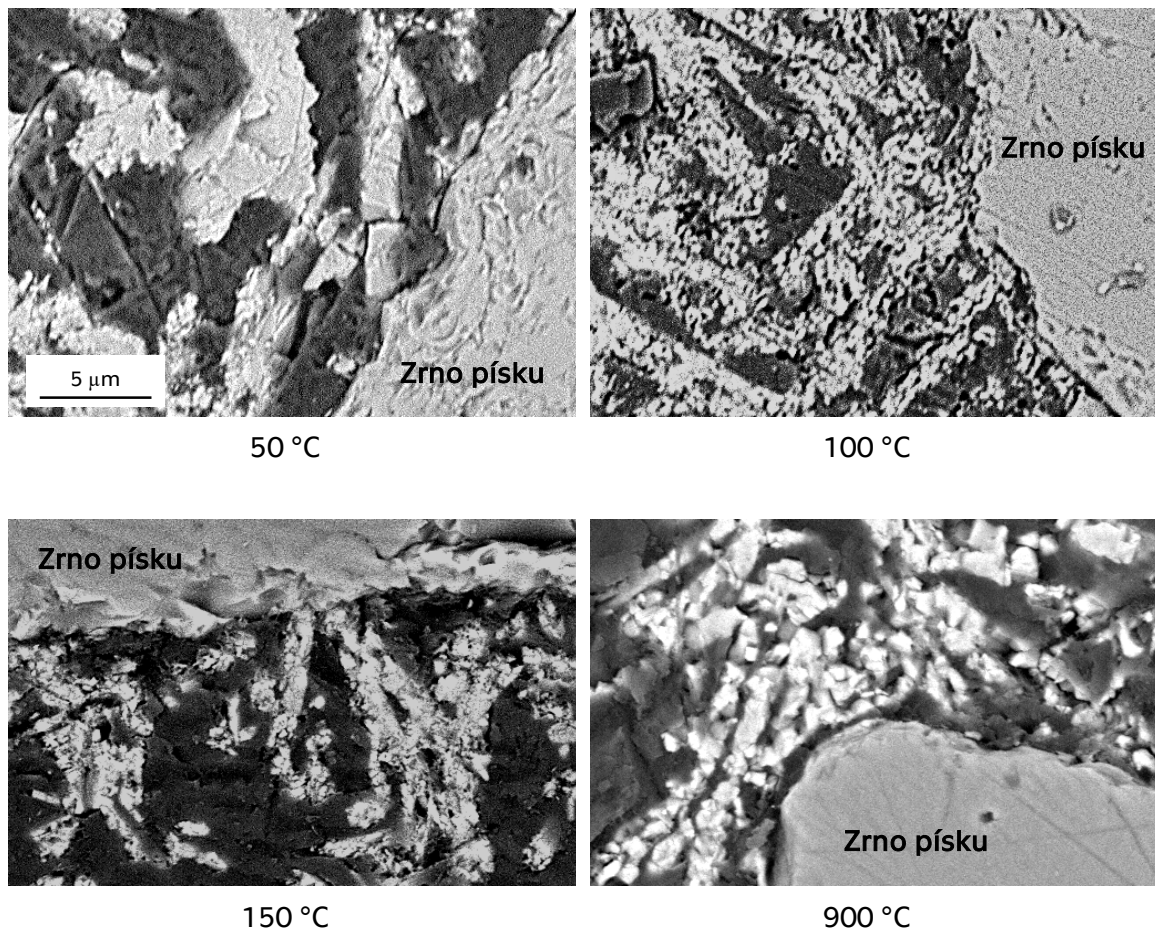
Obr. 26. Rentgenová mikroanalýza sádrové malty (GP 50 °C) pomocí EDS

Na Obr. 27 je porovnání leštěných malt pálených na 50 až 1 000 °C (viz také [85]) ve stejném měřítku. Na některých fotografiích je patrné porušení v oblasti mezifázové přechodové zóny (MPZ) viz šipky. Zejména při 1 000 °C došlo k oddělení zrn od pojiva (tedy porušení MPZ) vlivem slinování pojiva. Tím malta ztratila soudržnost.



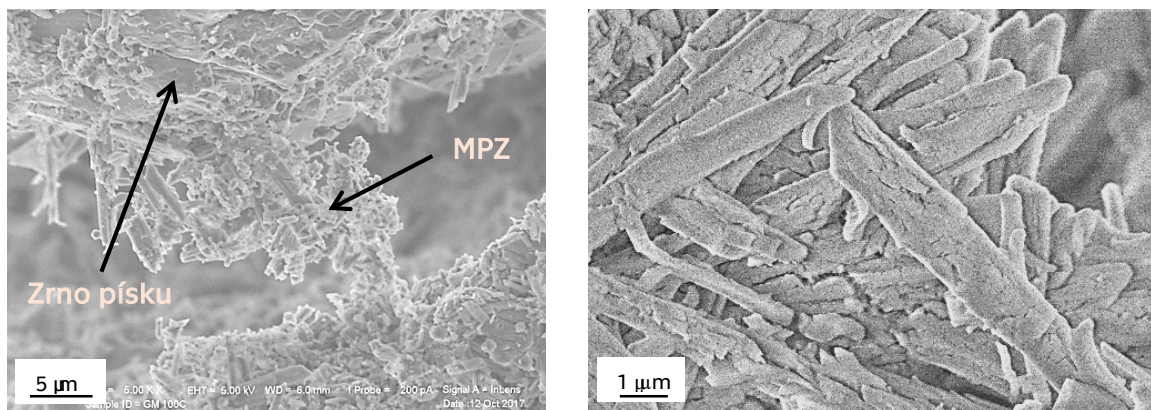
Obr. 27. Mikrostruktura sádrové malty po vystavení vysokým teplotám; Phenom

Pojivo malty pálené při 1 000 °C také už nemá jehlicovité krystaly. Došlo ke slnutí, ke zhutnění struktury a zániku nejmenších pórů (viz sádrová pasta). Při takto vysokých teplotách plnivo vytvářející pevnou kostru brání velkému smrštění celého kompozitu (zrna se o sebe zapřou), ale pojivo se smršťuje a mezery mezi pojivem a plnivem se zvětšují. Detaily vybraných sádrových malt na Obr. 28. potvrzují změny tvaru krystalů popsané u sádrových malt. Při 50 °C jsou krystaly dobře vyvinuté a kompaktní. Při 100 °C jsou krystaly velmi porušené vlivem uvolňování krystalicky vázané vody. Trhliny jsou pozorovatelné i při teplotách 150 °C a vyšších. Na fotografii malty pálené při 900 °C už nastala fragmentace. Krystaly se rozdělily na fragmenty, které již nemají trhliny.



Obr. 28. Detaily vybraných leštěných malt (všude stejné měřítko)

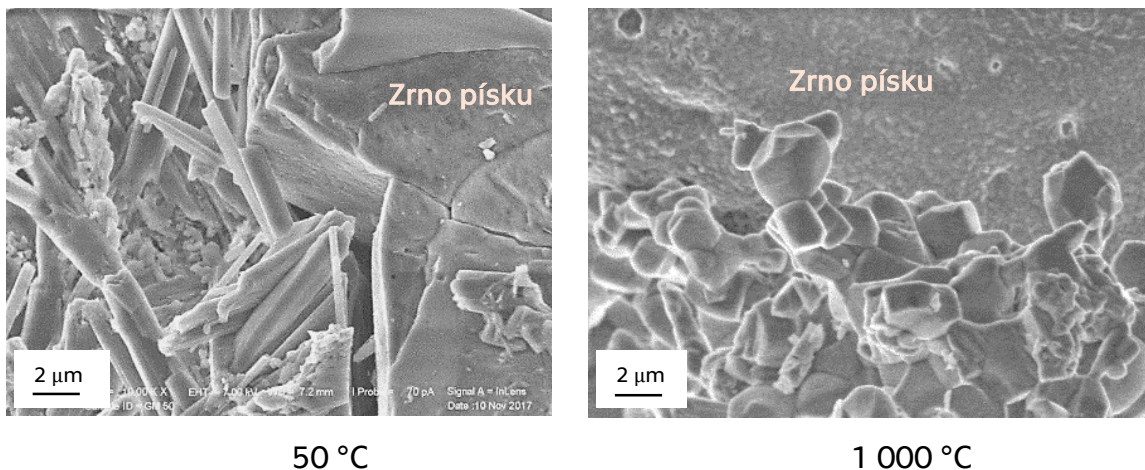
Pro doplnění jsou uvedeny ještě vybrané fotografie neleštěných malt. Na Obr. 29 je vidět malta pálená při 100 °C. Na fotografii vlevo je značně porušená MPZ této malty. Jedná se o porušení, ke kterému došlo pravděpodobně mechanicky při odběru vzorku, protože v ostatních místech takto velké trhliny nevznikly. Fotografie byla i přesto vybrána, protože je na ní dobře vidět část pojiva v oblasti MPZ, a také protože dokazuje, že MPZ patří mezi nejméně pevná místa malty. Na fotografii vpravo se podařilo dobře zachytit porušené krystaly v sádrové maltě pálené při 100 °C.



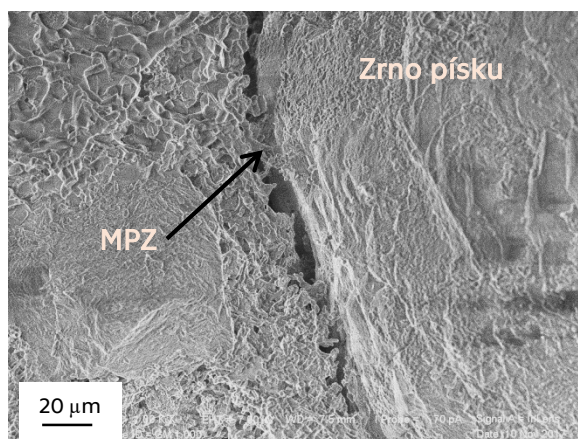
Obr. 29. GM 100 °C: Porušení v oblasti MPZ (vlevo) a popraskané krystaly (vpravo)

Na Obr. 30 je porovnání sádrové malty (GM) sušené při 50 °C a GM pálené při 1 000 °C v oblasti MPZ. V případě GM 1 000 °C již začalo slinování.

Obr. 31 poukazuje na špatnou soudržnost pojiva a plniva v maltě pálené na 1 000 °C a na to, že MPZ je nejslabším článkem v maltě. Při slinování se pojivo smršťovalo a v místě MPZ došlo k porušení.



Obr. 30. Porovnání MPZ sádrových malt: 50 °C a 1 000 °C



Obr. 31. Nesoudržnost pojiva a plniva, GM 1 000 °C

4.4.2 Analýza složení vzorků

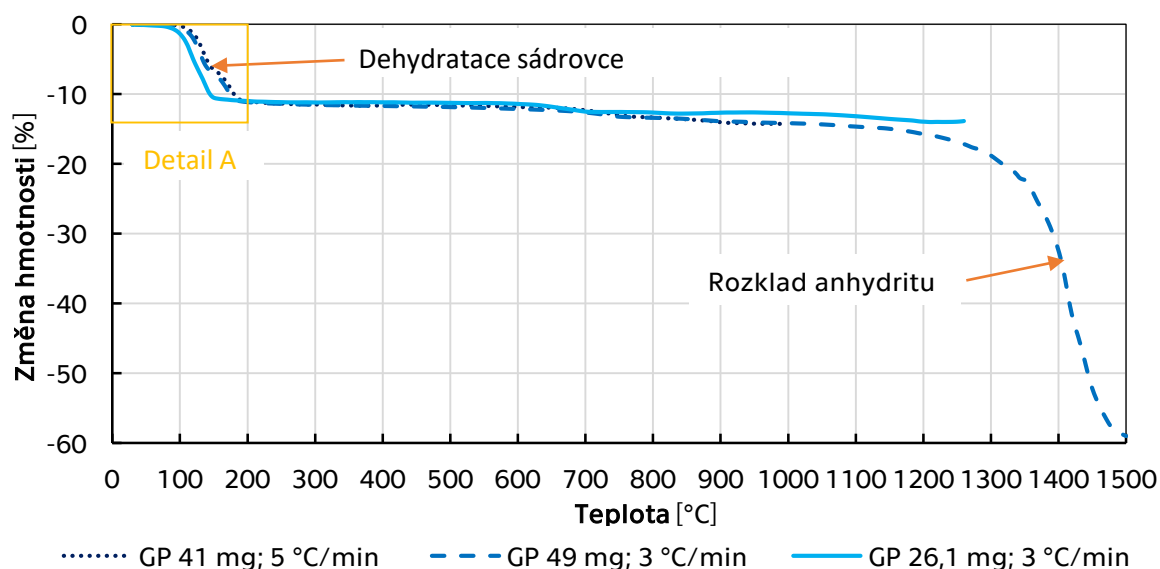
Termická analýza

Termogravimetrické křivky tří vzorků sádrové pasty (GP) sušené při 50 °C jsou na Obr. 32 a v detailech na Obr. 33. Tyto křivky se liší teplotním krokem (3 °C/min; 5 °C/min) a hmotností vzorku (26 až 49 mg). Hmotnostní změny nastaly dříve u vzorku s nižší hmotností a při rychlejší zvyšování rychlosti, což je v souladu s literaturou [86].

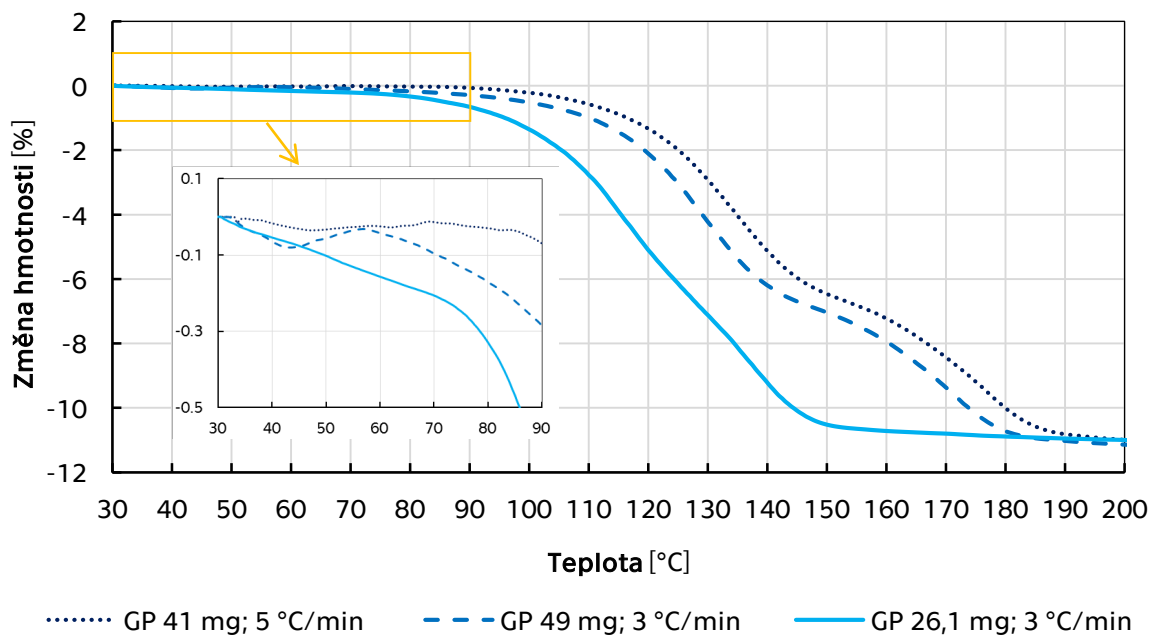
V teplotním rozmezí přibližně 50 až 200 °C je na křivkách vidět dehydratace, tj. přechod z dihydrátu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) přes hemihydrát ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) na anhydrit. Dehydratace se vyznačuje únikem vodní páry a poklesem hmotnosti vzorků, a z detailu na Obr. 33 je patrné, že při experimentu jednoznačně začala při teplotách nižších než 100 °C

(v závislosti na hmotnosti vzorku). Na křivce derivační termogravimetrie (DTG) se dehydratace sádrovce vyznačuje typickým dvojitým vrcholem. Podle křivky DTG na Obr. 34 a Obr. 35 dehydratace u všech tří vzorků probíhala již okolo 80 °C podobně jako např. v [16] a v [25]. Podle [42] může dehydratace na dihydrát začít při dlouhodobém zahřívání dokonce už při 40 °C, a to zejména u vzorků připravených ze syntetické sádry.

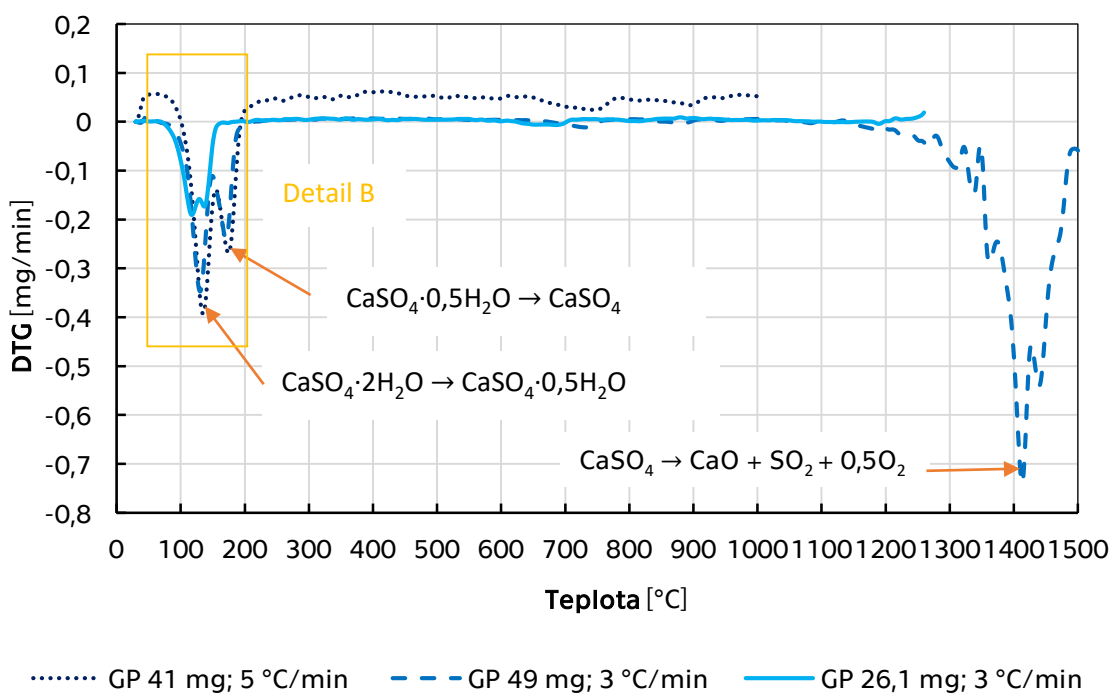
V případě vzorku testovaného při vyšší teplotě je na křivce TG i DTG vidět ještě pokles hmotnosti způsobený rozkladem anhydritu při teplotách nad 1100 °C.



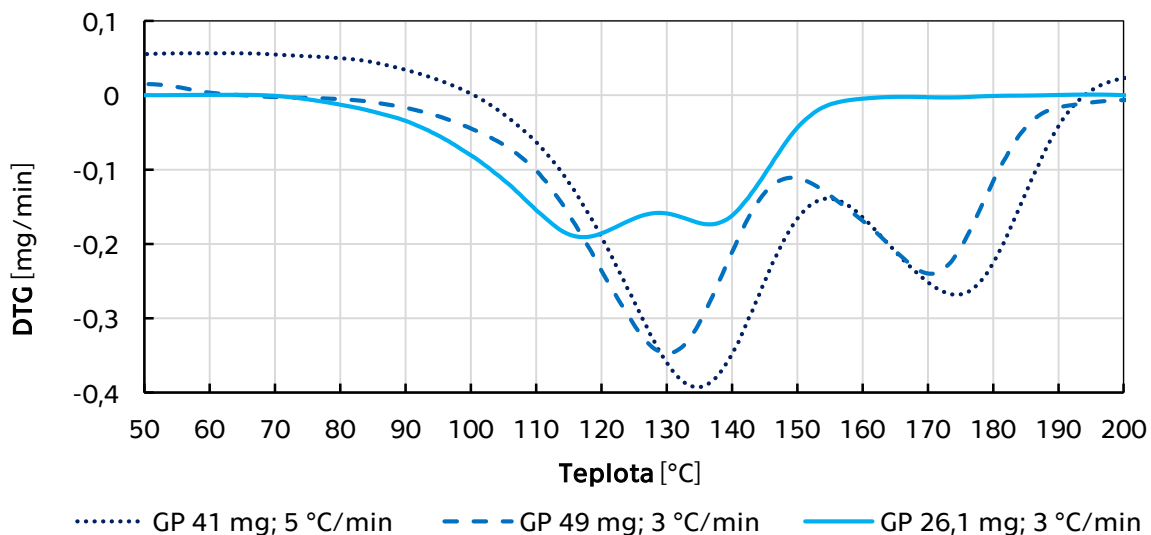
Obr. 32. Termogravimetrická křivka sádrové pasty (GP)



Obr. 33. Termogravimetrická křivka sádrové pasty (GP) – detail A

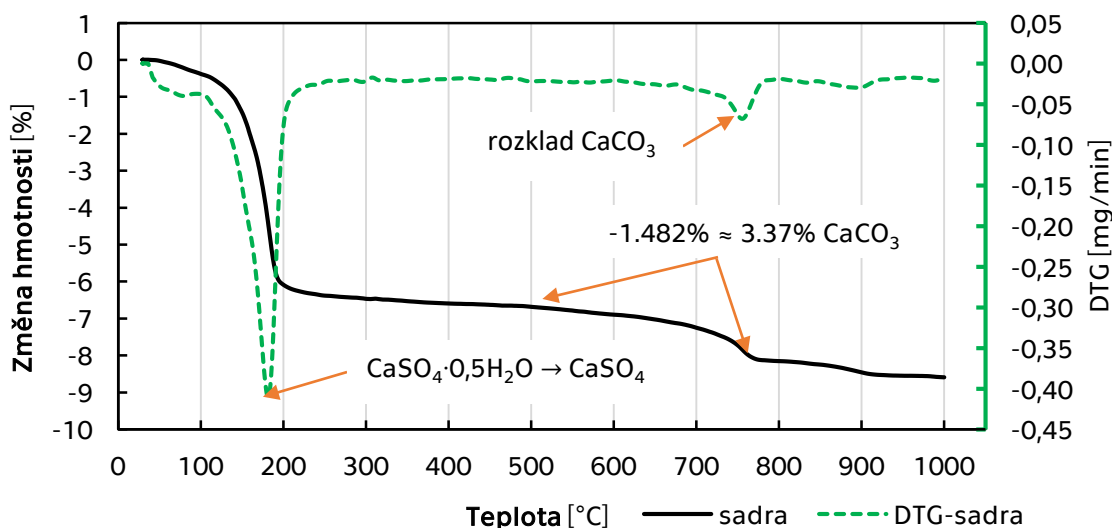


Obr. 34. DTG sádrové pasty (GP)



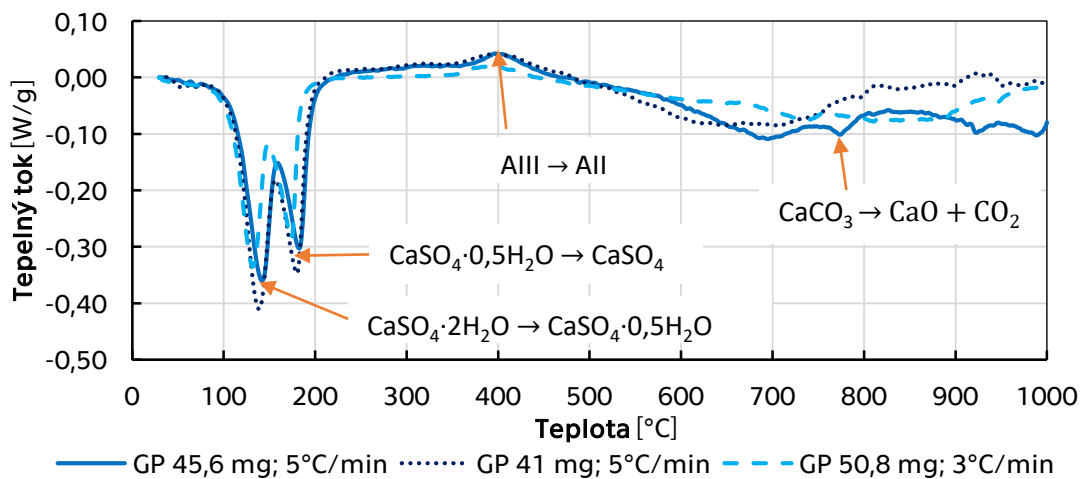
Obr. 35. DTG sádrové pasty (GP) – detail B

Z termogravimetrické křivky nezhydratovaného sádrového pojiva a z její derivace (Obr. 36) je opět patrný přechod z hemihydrátu na anhydrit. Dále je vidět vrchol mezi 700 a 800 °C nasvědčující úniku CO_x . K tomu dochází v důsledku tepelného rozkladu kalcitu, který byl podle XRD analýzy (viz níže) zastoupen v nezhydratovaném sádrovém pojivu v množství cca 4,1 % hm. V případě TG a DTG sádrové pasty byl únik CO_x méně patrný.

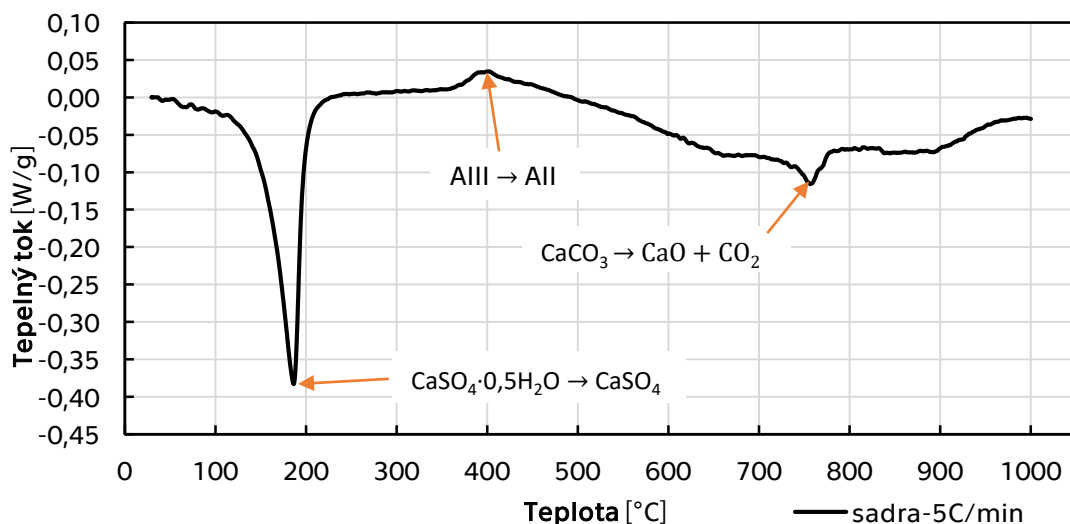


Obr. 36. TG a DTG sádrového pojiva

Výsledky diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) sádrové pasty (Obr. 37) i sádrového pojiva (Obr. 38) vypovídají kromě dehydratace, charakteristické endotermickým dvojitým vrcholem [6, 16], také o exotermickém ději při teplotě asi 400 °C. Podle literatury [6, 42] se jedná o přechod z anhydritu AIII na anhydrit AII. Zejména z DSC sádrového pojiva (Obr. 38) je vidět také exotermický vrchol mezi 700 a 800 °C v oblasti rozkladu kalcitu. Některé výzkumy [29] poukazují také na možnost provedení DSC při zvýšeném tlaku, kdy lze kromě fází popisovaných v této práci definovat i existenci subhydrátů typu $\text{CaSO}_4 \cdot 0,662\text{H}_2\text{O}$ apod.



Obr. 37. DSC sádrové pasty (GP)



Obr. 38. DSC sádrového pojiva

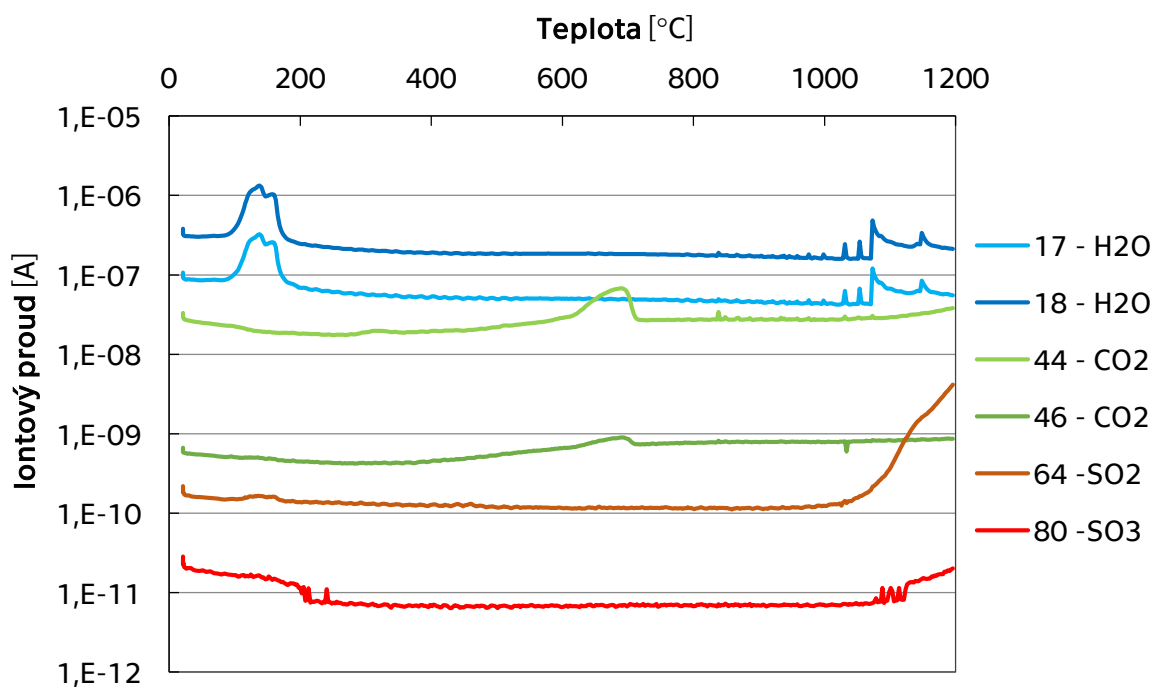
EGA

EGA analýza (viz Obr. 39) potvrdila výsledky z TG a DSC. Dehydratace se opět projevila dvojitým vrcholem při teplotách do 200 °C na modré křivce značící únik vodní páry. Další vrcholy, které nasvědčují úniku vodní páry při teplotách nad 1 000 °C, jsou na základě dosavadních výzkumů považovány za šum.

Na zelených křivkách je při teplotě okolo 700 °C patrný únik oxidu uhličitého, který značí rozklad kalcitu přítomného ve vzorcích jako nečistota. Červené a hnědé křivky přísluší SO_x a lze z nich usuzovat, že při teplotách nad 1 000 °C již dochází k rozpadu anhydritu podle rovnic (15) a (16):



Rozmezí teplotní zátěže do 1 000 °C se tedy jeví jako vhodné pro další testování vzorků.



Obr. 39. EGA analýza sádrové pasty

Rentgenová mikroanalýza pomocí EDS

Část výsledků z rentgenové mikroanalýzy pomocí EDS byla již zmíněna v 4.4.1, konkrétně „mapping“ sádrových malt. Na základě toho bylo možné s jistotou definovat jednotlivé části zorného pole. Kromě „mappingu“ byla provedena také bodová analýza leštěných vzorků. Průměrné prvkové složení malt zjištěné bodovou analýzou je v Tab. 16. Jedná se vždy o průměry ze dvou bodů (dva v oblasti pojiva a dva v oblasti plniva). Množství jednotlivých chemických prvků není uvedeno ve hmotnostních poměrech, ale v atomárních poměrech. Znamená to, že např. křemičité plnivo (SiO_2) by mělo obsahovat 33,3 % křemíku a 66,6 % kyslíku (součet by měl být 100 %, pokud nejsou obsaženy i jiné prvky), resp. poměr křemíku a kyslíku by měl být 1:2. U hydratované sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) by měl být výsledek 8,3 % vápníku, 8,3 % síry, 50 % kyslíku a 33,3 % vodíku (vodík však není možné touto metodou detekovat), resp. poměr vápníku, síry a kyslíku by měl být 1:1:6. V hemihydrátu ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) poměr vápníku, síry a kyslíku vychází 2:2:9 a pro anhydrit (CaSO_4) je to 1:1:4.

Z hlediska kvalitativního prvkového složení jsou výsledky v Tab. 16 až na uhlík v souladu s XRF a XRD analýzou, přičemž je zapotřebí vzít v úvahu, že prvky obsažené ve velmi malém množství a prvky lehčí než uhlík nelze pomocí EDS spolehlivě detekovat. Také je zapotřebí si uvědomit, že prostorové rozlišení při této analýze se obvykle pohybuje okolo jednoho mikrometru a je tedy horší než rozlišení na elektronové fotografii (viz interakční diagram na Obr. 8 v kapitole 2.9.1). Uhlík detekovaný při této analýze pochází především z organické pryskyřice, dále pak z kalcitu, který je jako nečistota obsažený v sádrovém pojivu a menší množství uhlíku ulpívá na vzorcích také ze vzduchu.

Z kvantitativního hlediska velmi dobře vychází poměr vápníku a síry v oblasti pojiva, který je ve všech bodech v plnivu přibližně 1:1. To potvrzuje, že vzorky neobsahovaly velké množství CaCO_3 , protože pak by vápník převažoval nad sírou. Poměr vápníku, síry a kyslíku v pojivu a poměr křemíku a kyslíku v plnivu vyšel poměrně dobře ve výsledcích označených zeleným písmem. Při pohledu na výsledky ostatních vzorků je ale vidět, jak je stanovení uhlíku a kyslíku pomocí EDS nepřesné. Důvodem je především to, že se jedná o lehké prvky, a také to, že jsou obsaženy i v pryskyřici. Při vyhodnocení byl u vzorků GM300 a GM1000 záměrně vyloučen kyslík - na poměr Ca a S to nemá vliv, ale změnil se poměr kyslíku a křemíku.

Porovnání vzorků pálených při různých teplotách nepřineslo žádné nové poznatky. Teoreticky by vzorky pálené nad $800\text{ }^\circ\text{C}$ měly obsahovat např. méně uhlíku (vzhledem k rozkladu kalcitu), ale tyto lehčí prvky se nepodařilo s dostatečnou přesností na detektoru EDS kvantitativně určit. Problém je i rozlišení uhlíku a kyslíku, protože kyslík i uhlík mají jen jednu energii přechodu ($K\alpha$), a to 277 eV (uhlík) a 525 eV (kyslík). Tyto dvě hodnoty jsou si poměrně blízké vzhledem k udávanému rozlišení EDS (cca 125 eV).

Tab. 16. Prvkové složení zjištěné bodovou analýzou [atom. %]

vzorek	pojivo				plnivo		
	O	Ca	S	C	O	Si	C
GM50	57	11	11	21	53	22	21
GM100	75	9	11	5	73	22	4
GM150	50	13	12	25	55	27	18
GM200	40	11	10	39	50	19	31
GM300	70	15	15	0	67	32	0
GM400	32	7	7	53	40	13	47
GM500	38	7	6	49	49	17	35
GM600	23	8	8	41	49	17	34
GM700	42	4	6	39	61	15	24
GM800	50	11	11	28	50	19	32
GM900	40	6	6	42	46	15	39
GM1000	41	8	7	44	67	33	0

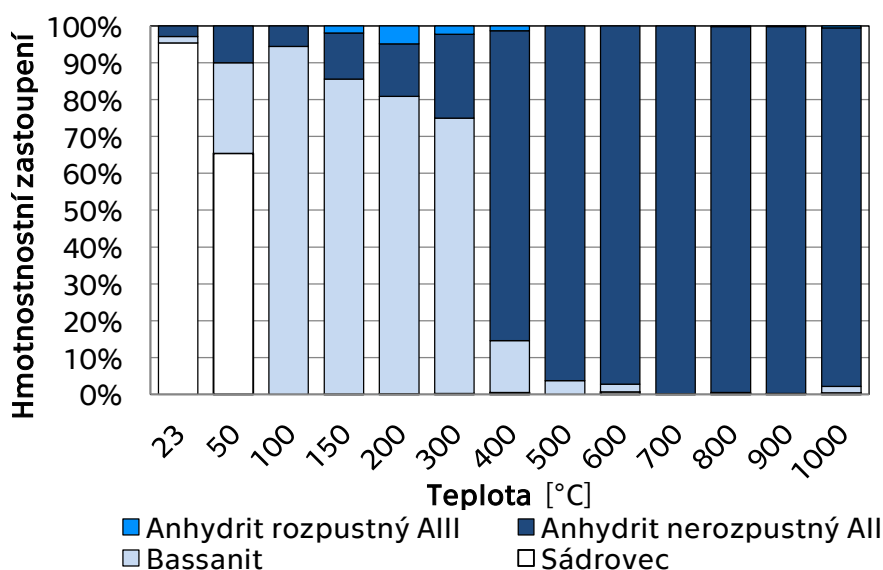
Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Mineralogické složení sádrových past (GP) bylo provedeno rentgenovou difrakční analýzou (XRD) třemi různými postupy (viz 4.3.2):

- A) po vychladnutí (čerstvě a po 365 dnech)
- B) při vysokých teplotách
- C) při vysokých teplotách v závislosti na čase

Výsledky této analýzy jsou vyjádřeny pomocí grafů na Obr. 40, Obr. 41, Obr. 42, Obr. 46, Obr. 47 a Obr. 48 a difraktogramů na Obr. 43, Obr. 44 a Obr. 45 (viz také [32] a [34]). V grafech jsou záměrně uvedeny jen síranové fáze $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, které převažovaly. Nečistoty obsažené ve vzorcích - kalcit (v množství do 5 % hm – přítomen do 600 °C) a portlandit (v množství do 1 % hm) jsou v grafech vynechány, protože nejsou předmětem zkoumání.

V grafu na Obr. 40 (viz také [32]) je porovnání vzorků vystavených různým teplotám a analyzovaných po vychladnutí A). XRD analýza u těchto vzorků proběhla maximálně 2 dny po výpalu.



Obr. 40. XRD sádrové pasty A) – čerstvě po výpalu

Vzorek, který nebyl vystaven vysokým teplotám (ani nebyl předsušen), jen byl ponechán při laboratorní teplotě 23 °C, obsahoval převážně sádrovec (dihydrát) a jen malé množství (1,7 %) nezreagovaného hemihydrátu (1,7 %; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, minerál bassanit) a nerozpustného anhydritu All (3 %). Po sušení při 50 °C vzrostlo množství hemihydrátu (na 25 %) i množství anhydritu (ze 3 na 10 %). Lze tedy konstatovat, že dehydratace začala již při teplotě 50 °C, což je poměrně překvapivý výsledek, protože tato teplota bývá často považována za bezpečnou při sušení hydratované sádry (tj. sádrovce) [4, 6, 39].

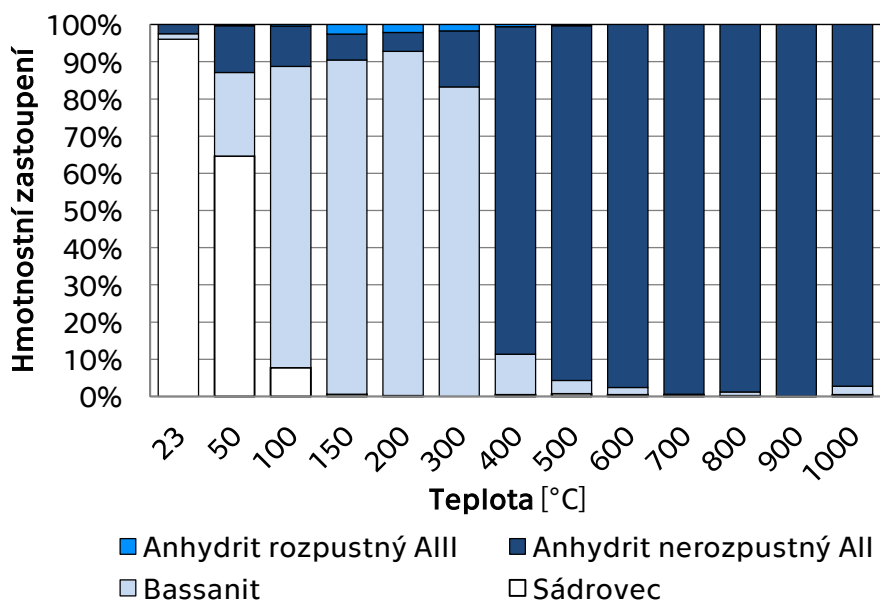
Při 100 °C všechno sádrovec (dihydrát) přešel na hemihydrát. Množství nerozpustného anhydritu All bylo menší, než při 50 °C (pokles z 10 na 6 %). Tento pokles lze vysvětlit zpětnou hydratací na hemihydrát způsobenou únikem vodní páry při dehydrataci sádrovce (ke stejnému závěru došel také [29], kde rehydratace anhydritu na hemihydrát nastala působením zvýšeného tlaku a vodní páry. Výsledky níže nasvědčují také tomu, že anhydrit II v menší míře vzniká již při teplotách mezi 50 a cca 90 °C. Pokud jsou tyto teploty přeskočeny, anhydrit All téměř nevzniká, znovu začne více přibývat až při teplotách nad 200 °C.

Při vyšších teplotách dehydratace pokračovala a množství nerozpustného anhydritu All rostlo. Při 400 °C dehydratace proběhla z více než 80 %. K celkové dehydrataci spolehlivě došlo až při 700 °C, kdy vzorek obsahoval pouze nerozpustný anhydrit All.

V grafu si lze všimnout také malého množství (do 5 %) rozpustného anhydritu Alll v teplotním rozmezí 150 až 400 °C. Je pravděpodobné, že během výpalu bylo jeho množství větší, ale vzhledem k nestabilitě tohoto anhydritu [40] došlo po ochlazení k přeměně na hemihydrát. Pro určení množství anhydritu Alll při dané teplotě je vhodnější postup B) při vysokých teplotách (viz níže).

Výsledky XRD lze porovnat s výsledky z TG, DSC a EGA analýz. Oproti těmto analýzám došlo k přechodu na hemihydrát při XRD analýze při nižších teplotách a k celkové dehydrataci naopak při vyšších teplotách. To lze přisoudit odlišným podmínkám při těchto experimentech (velikost vzorků, doba zahřívání a atmosféra). Teplotní rozmezí zániku anhydritu Alll bylo ve všech analýzách srovnatelné.

Rentgenová analýza byla zopakována 365 dní po výpalu (vzorky byly do té doby uchovány v laboratoři při relativní vlhkosti 50 ± 5 %). Výsledek je na Obr. 41 (viz také [32]). Oproti čerstvým vzorkům mají tyto vzorky lehce odlišné složení po výpalu na 100, 150, 200 a 300 °C. Působením vzdušné vlhkosti došlo k hydrataci části hemihydrátu na dihydrát u vzorku páleného na 100 °C. Krystaly tohoto rehydratovaného sádrovce byly vidět také na fotografii v 4.4.1 (Obr. 25). Vzdušná vlhkost dále způsobila úbytek anhydritu Alll (u vzorků pálených při 150 °C, 200 °C a 300 °C) a v menší míře i úbytek anhydritu All. Vzorky pálené při teplotě 400 °C a víc se během roku nijak zásadně nezměnily.



Obr. 41. XRD sádrové pasty A) – 365 dní po výpalu

Výše zmíněné výsledky XRD analýzy byly provedeny až po ochlazení vzorků, kdy už mohlo dojít k zániku některých nestabilních fází. Proto byla provedena také XRD analýza při vysokých teplotách. V tomto případě B) byla daná teplota vždy držena po dobu nezbytně nutnou k určení složení pomocí XRD analýzy, pak následovalo zvýšení na další teplotu. Porovnání složení při vysokých teplotách B) a po ochlazení A) je na Obr. 42 (graf složení po ochlazení je zde zopakován kvůli přehlednosti; viz také [34]).

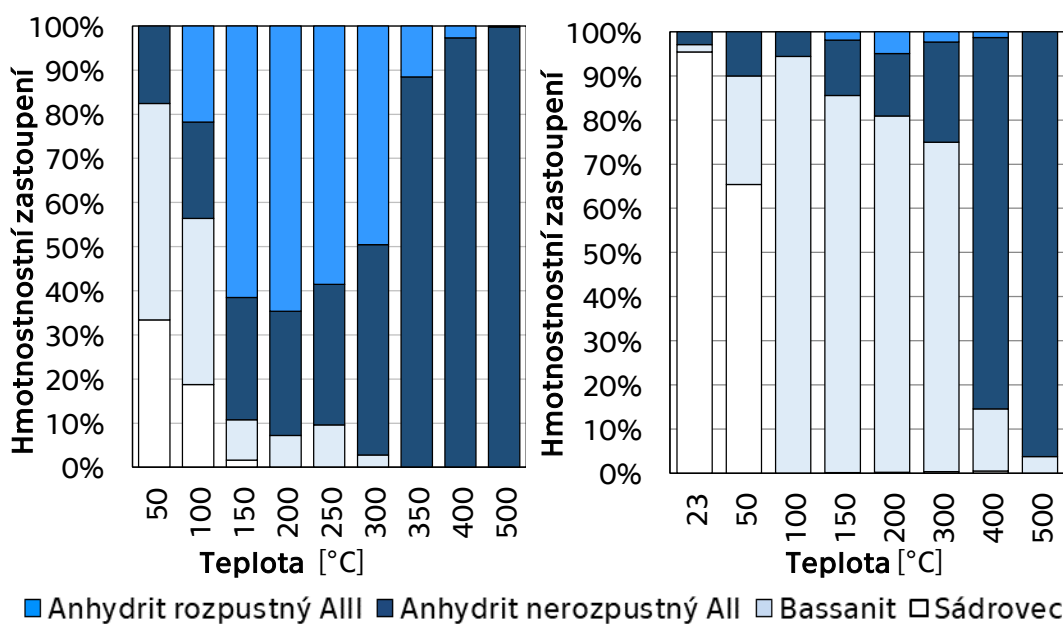
Už při 50 °C bylo ve vzorku jen 42 % sádrovce (jedná se o vzorek, který byl před testováním sušen při 50 °C a této teplotě byl tedy vystaven podruhé). Malé množství sádrovce při této teplotě je patrné i při porovnání difraktogramů na Obr. 43 a Obr. 44. Při zvyšování teploty množství sádrovce klesalo, a to na 19 % při 100 °C a na 2 % při 150 °C. Z výsledků XRD po ochlazení a také z výsledků níže vyplývá, že sádrovec při delším zahřívání zcela zaniká už při teplotě 100 °C.

Množství hemihydrátu bylo při 50 °C 44 %, při 100 °C 37 % a při 150 °C kleslo na 9 %. Celková dehydratace nastala mezi 300 °C a 400 °C - to je dříve, než podle výsledků XRD analýzy po ochlazení, protože po ochlazení byl detekován hemihydrát vzniklý přechodem z anhydritu AllI.

V porovnání s TG, EGA a DSC analýzou proběhla celková dehydratace pozvolněji (při těchto analýzách proběhla cca do 250 °C).

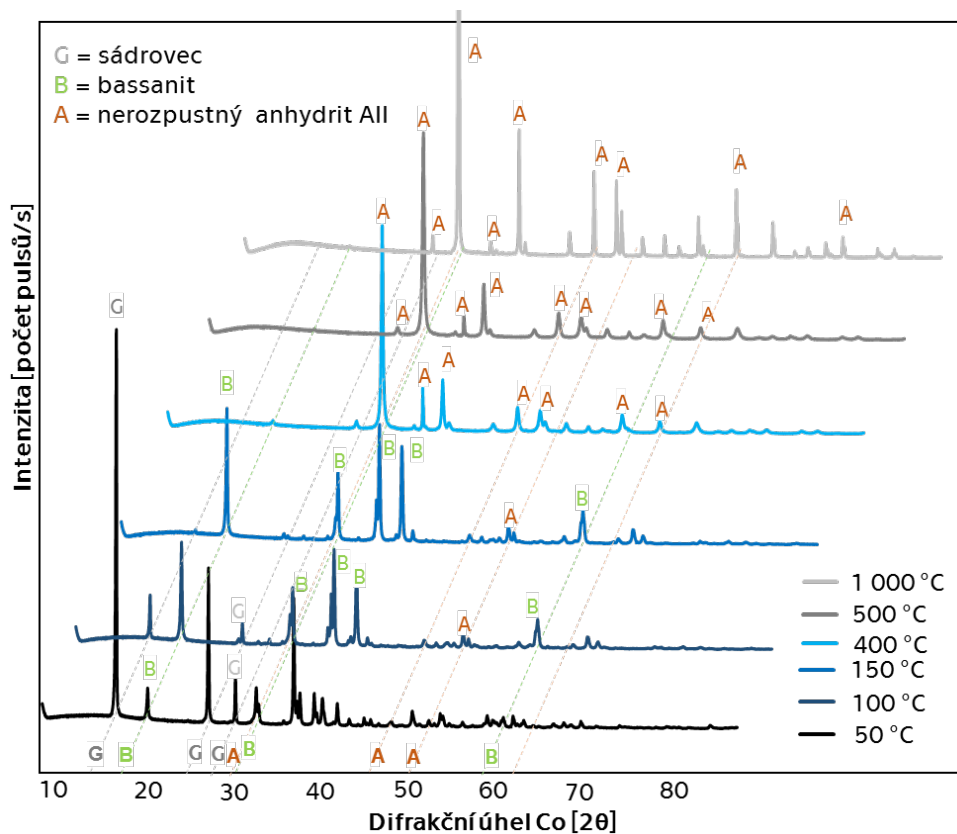
Teplotní rozmezí, při kterém byl detekován rozpustný anhydrit AlII bylo 100 °C (22 %) až 400 °C (3 %). Nejvíce se vyskytoval při 200 °C v množství 64 %. V porovnání s hodnotami po ochlazení (kde se vyskytoval do 5 %) se jedná o velké množství – data tedy dokazují nestabilitu tohoto anhydritu při laboratorní teplotě (23 °C). Po ochlazení za přítomnosti vlhkosti (stačí vzdušná vlhkost) poměrně rychle [40] hydratuje na hemihydrát. Důvodem je podle [40, 41] podobná struktura anhydritu AlII a hemihydrátu. Oproti tomu anhydrit AlI má odlišnou strukturu a podle [40] nepřechází na hemihydrát, ale nejprve se rozpouští a následně hydratuje rovnou na dihydrát.

Anhydrit nerozpustný AlI se vyskytoval už při 50 °C (18 %), tedy ve větším množství než při experimentu s vychladlými vzorky, ale je třeba připomenout, že se jedná o předsušený vzorek (při 50 °C). Při zvyšování teploty jeho množství lehce rostlo, ale výrazný nárůst nastal až při teplotě 300 °C (18 %), a při 350 °C tento anhydrit už převažoval (85 %). Při teplotách nad 500 °C byl v obou případech ve vzorcích obsažen jen nerozpustný anhydrit AlI.



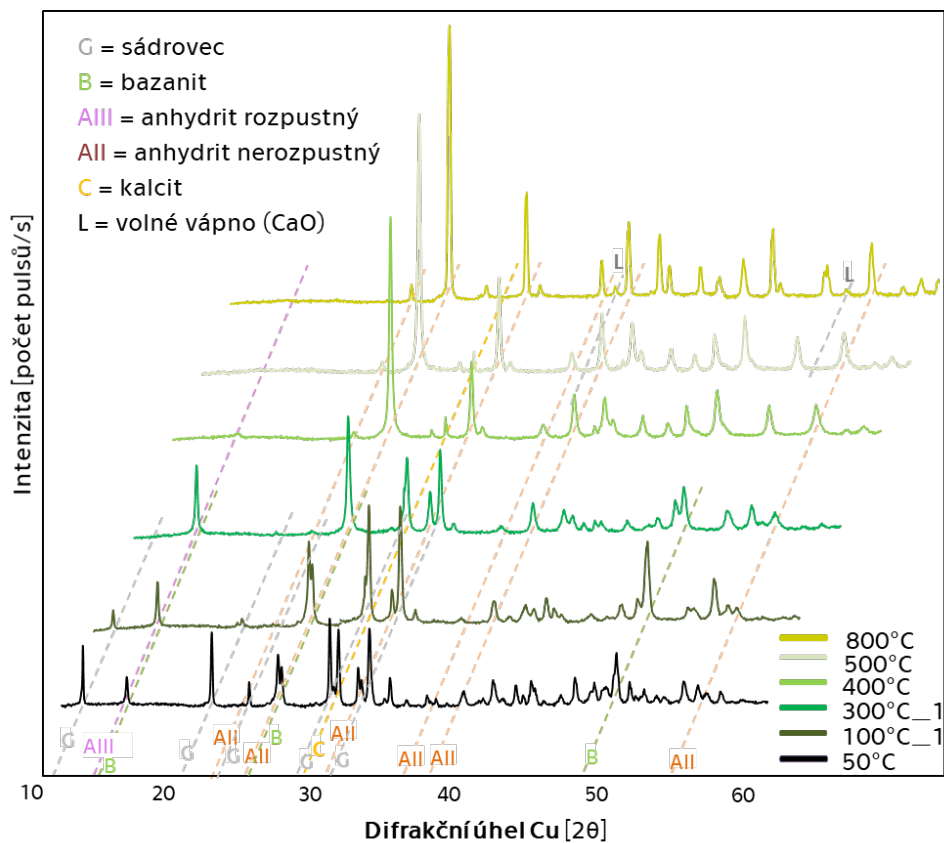
Obr. 42. XRD sádrové pasty B) během výpalu (vlevo) a A) po ochlazení (vpravo)

Pro vysokoteplotní anhydrit Al se nepodařilo nalézt vhodný model z databáze, díky kterému by program Profex mohl vyhodnotit přítomnost této fáze. Proto bylo složení při nejvyšších teplotách (až do 1300 °C) analyzováno také na základě difraktogramů na Obr. 43, Obr. 44 a Obr. 45 a v příloze 9 (v příloze jsou i oblasti difrakčních maxim sledovaných fází podle databáze). Důvodem pro uvedení difraktogramů je také kontrola správnosti vyhodnocení. Do difraktogramů bylo doplněno označení difrakčních maxim (vrcholů, píků) – např. vrchol označený G přísluší sádrovci (gypsum), B značí bassanit (tj. hemihydrát) atd. Difraktogramy na Obr. 44, které jsou označeny podtržítkem a jedničkou (např. 300 °C_1), byly získány při jiném experimentu (při testování složení v závislosti na čase C) než ostatní hodnoty. Dále je třeba upozornit, že na difraktogramu na Obr. 43 bylo použito kobaltové záření (Co), zatímco na ostatních byla zdrojem záření měď (Cu) - důsledkem je změna poloh difrakčních maxim.

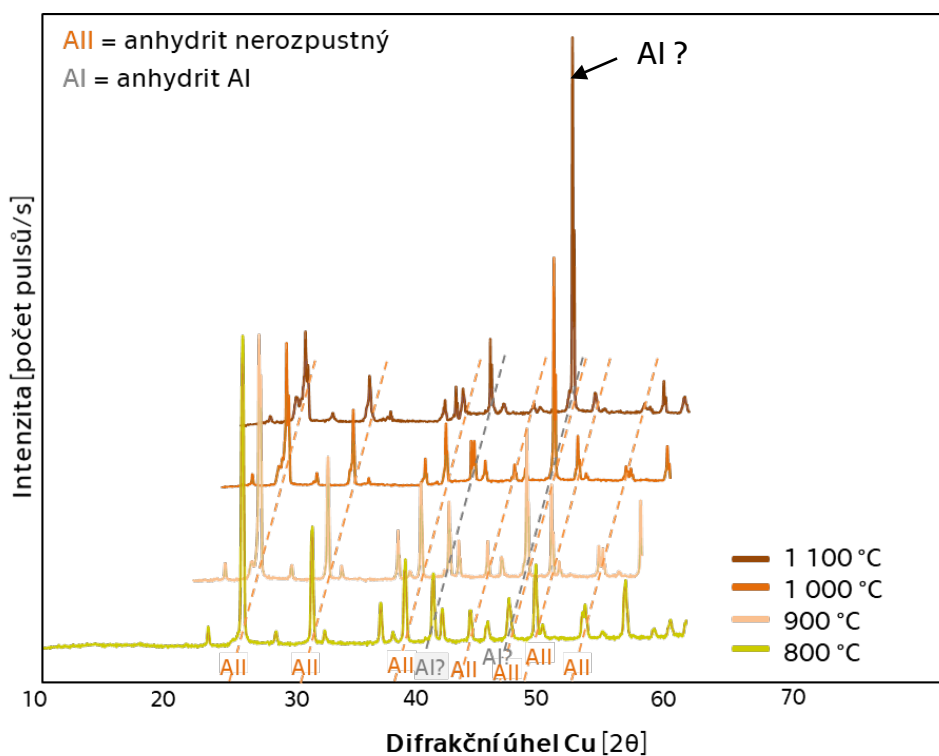


Obr. 43. Difraktogramy ochlazených sádrových past

Na difraktogramech je např. dobře patrný úbytek sádrovce mezi 50 a 100 °C (sádrovci přísluší zejména vrcholy v oblasti menších difrakčních úhlů). Dále vidět, že při testování ochlazených vzorků (Obr. 43) vzorky sušené při 50 °C skutečně obsahovaly větší množství sádrovce než během zahřívání (Obr. 44 a Obr. 45), protože během zahřívání byly použity vzorky předsušené ve formě malých úlomků při 50 °C (ne ve formě trámečků). V případě ochlazených vzorků (Obr. 43) došlo mezi 500 °C a 1 000 °C k zúžení vrcholů a ke zvýšení intenzity, ale poloha vrcholů se nezměnila, převažoval nerozpustný anhydrit All. Podobně tomu bylo i při XRD během zahřívání (Obr. 44 a Obr. 45) mezi 500 °C a 800 °C. Mezi 800 °C a 1 100 °C se nijak zdatelně nezměnila poloha většiny vrcholů, ale vrchol s největší intenzitou se přesunul do oblasti větších difrakčních úhlů.



Obr. 44. Difraktogramy sádrových past při teplotách 50 °C až 800 °C



Obr. 45. Difraktogramy sádrových past při teplotách 800 °C až 1 300 °C

V příloze 9 je také difraktogram zaznamenaný po ochlazení, den po měření 1200 °C (kdy tato teplota byla držena jen krátce) a také difraktogram zaznamenaný po ochlazení, týden po měření 1300 °C_1. Den po ochlazení se na difraktogramu objevují dva velké neznámé vrcholy (jeden z nich byl zaznamenan i při teplotách nad 800 °C – zejména při 1 000 °C), které by mohly příslušet anhydritu AI. Dále byl přítomen All a volné vápno. Týden po ochlazení z 1 300 °C se na difraktogramu vyskytovalo volné vápno a anhydrit All. Výsledky tedy připouštějí možnost existence vysokoteplotního anhydritu AI, ale vzhledem k nenalezení vhodného modelu z databází se to nepodařilo potvrdit. Pokud nepřirazené vrcholy na difraktogramu skutečně odpovídají anhydritu AI, znamená to, že tento anhydrit může vznikat už při teplotách nad 800 °C, tedy při teplotách, kdy zároveň probíhá slinování.

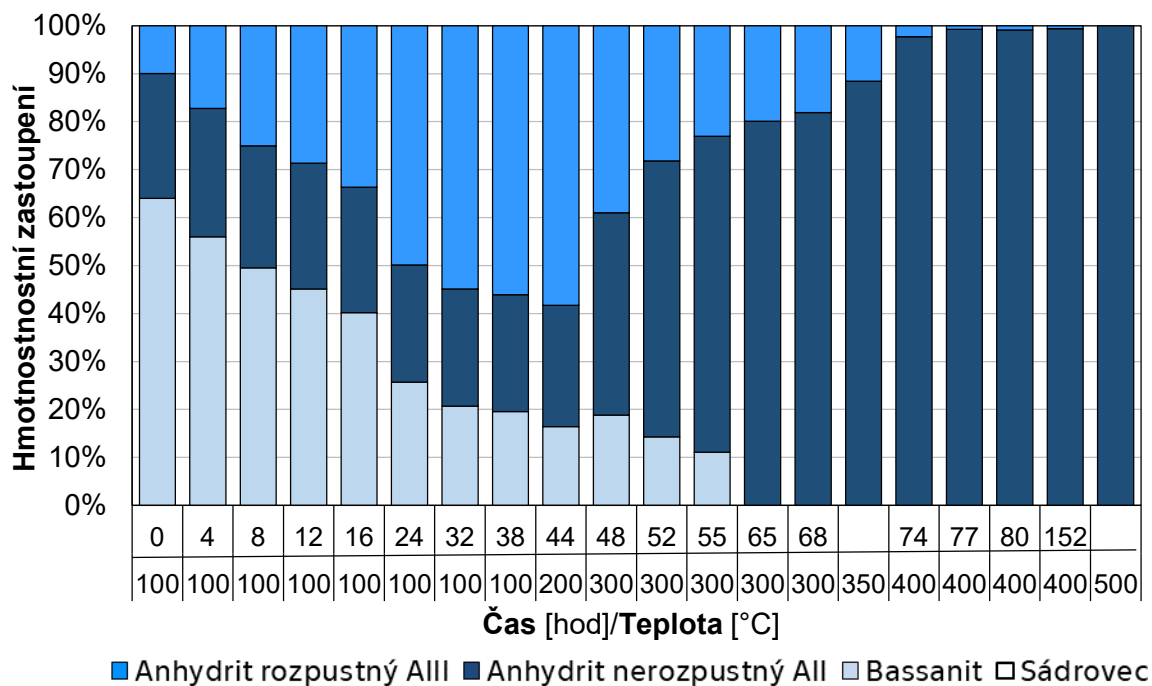
Při výše popisovaném testování během zahřívání nebylo čekáno na ustálený stav. Pokud by vzorky byly vystaveny dané teplotě po jinou dobu, výsledky by se lišily. Podobně tomu je u výsledků z TG, DSC a EGA. Z tohoto pohledu jsou nejvíce vypovídající výsledky C) z XRD analýzy v závislosti na čase, kdy bylo při daných teplotách zjišťováno složení v různých časech. Byla snaha vždy teplotu držet až do ustáleného složení. Kromě toho byla zjišťována i změna složení při ochlazení z vybraných teplot a po opětovném zahřátí.

Na grafu na Obr. 46 je výsledek z měření na vzorku předsušeném při 50 °C. Hodnoty s nezapsaným časem jsou převzaty z měření B) z předchozích výsledků. V době, kdy bylo provedeno první měření při 100 °C, již nebyl přítomen sádrovec. Množství hemihydrátu se po 38 hodinách při 100 °C ustálilo na 19 %. K celkové dehydrataci došlo při 300 °C.

Množství nerozpustného anhydritu All při teplotách 100 a 200 °C bylo přibližně 25 %. Při 300 °C bylo anhydritu All přes 80 % a při 400 °C už téměř 100 %.

Rozpustný anhydrit AIII při dlouhém udržení teploty 100 °C převažoval (53 %) a jeho množství při 200 °C ještě lehce vzrostlo. Při 300 °C ho zbylo méně než 20 % a při 400 °C méně než jedno procento.

Množství nerozpustného anhydritu AI bylo při 100 a 200 °C asi 25 %. Při 300 °C tento anhydrit začal přibývat na úkor anhydritu AIII až na hodnotu 78 %. Při 400 °C tato přeměna pokračovala a vytvořilo se 96 % anhydritu AI (zbytek tvořil kalcit a necelé jedno procento anhydrit AIII).



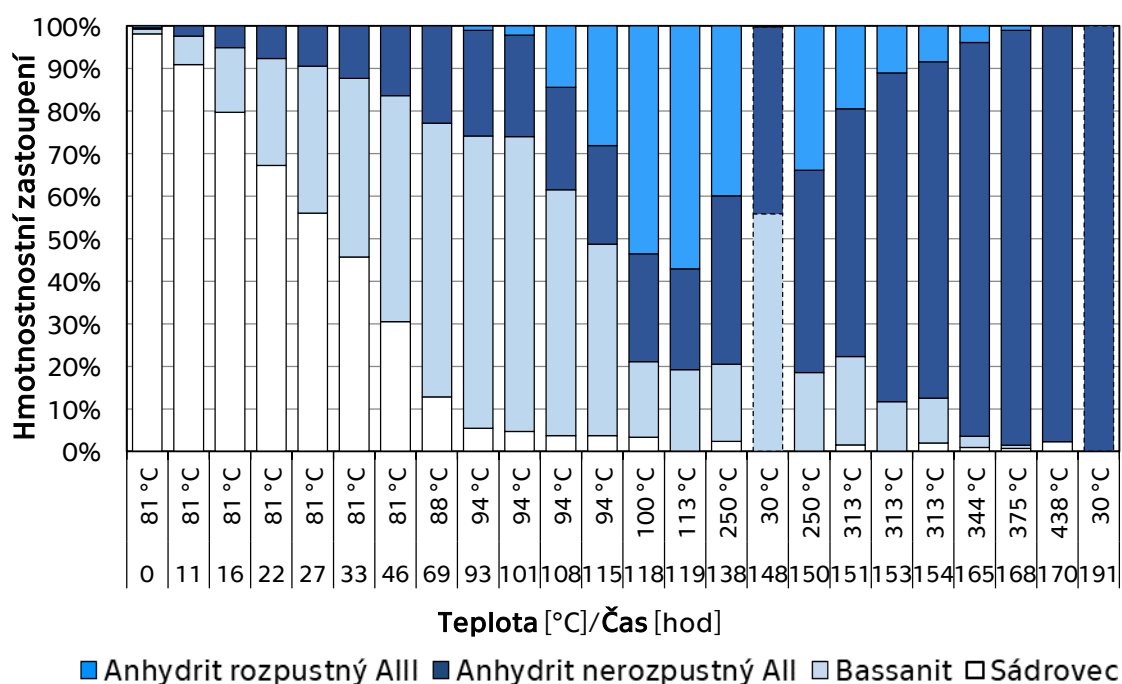
■ Anhydrit rozpustný AIII ■ Anhydrit nerozpustný AI □ Bassanit □ Sádrovec
Obr. 46. XRD sádrové pasty C) během výpalu v závislosti na čase

Na grafech na Obr. 47 a Obr. 48 je výsledek z měření na nesušeném vzorku. Tomu také odpovídá téměř 100% obsah dihydrátu (sádrovce) na začátku experimentu při prvním měření při 81 °C na Obr. 47. Po dvou dnech kleslo množství sádrovce na necelých 30 %. Při 88 °C následoval další pokles na 12 %. Zcela sádrovec zanikl při 113 °C (malá množství na grafu při vyšších teplotách lze považovat za nepřesnost při vyhodnocení).

Teplota 81 °C je zajímavá současným přibýváním anhydritu AI a hemihydrátu při teplotě, při které ještě nevznikl anhydrit AIII. Dosud bylo

v literatuře [4, 5, 38] obvykle využíváno schéma sádrovec → hemihydrát → AIII → AII → AI. Výsledky XRD ale dokazují, že při teplotě 88 °C může vznikat hemihydrát i nerozpustný anhydrit AII, ale anhydrit AIII nevzniká. Anhydrit AIII vzniká od teploty 90 °C. Od chvíle, kdy začal přibývat anhydrit AIII se neměnilo množství anhydritu AII. Obsah anhydritu AII opět stoupal až poté, co začalo klesat množství anhydritu AIII.

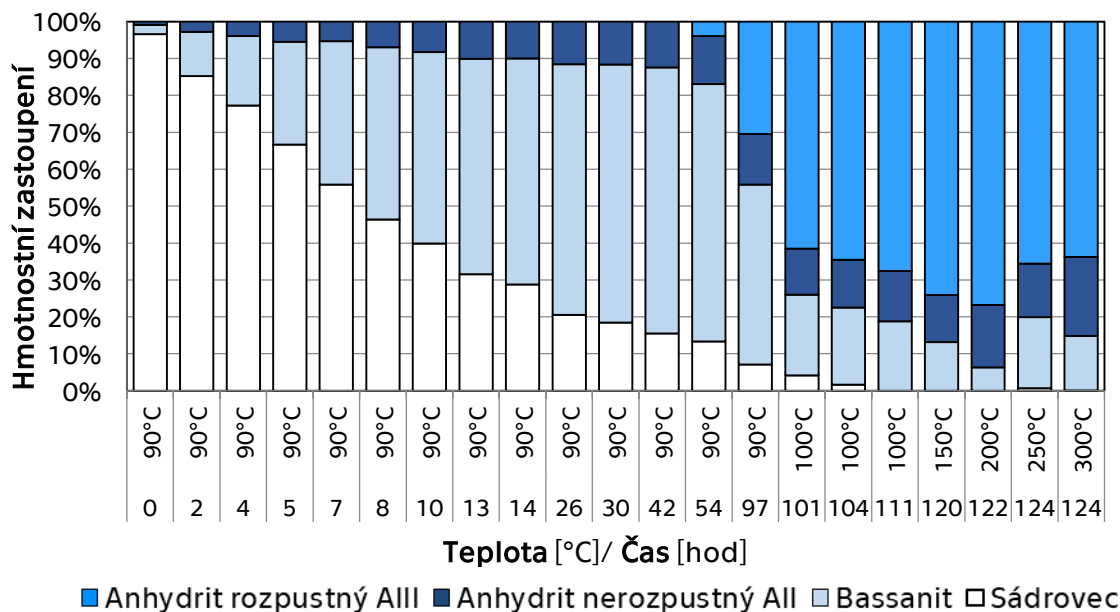
Při tomto experimentu bylo také ověřeno, že při ochlazení z 250 °C na 30 °C anhydrit AIII přechází na hemihydrát během několika hodin, a že při ohřátí na 250 °C opět vzniká, a to poměrně rychle (do 2 hod). Při teplotě okolo 400 °C anhydrit AIII zanikl přibližně ve stejném rozmezí, jako hemihydrát (v předchozích experimentech zanikl hemihydrát dříve).



Obr. 47. XRD sádrové pasty C) během výpalu v závislosti na čase

Na grafu na Obr. 48 je vidět opět současný vznik anhydritu AII a hemihydrátu, tentokrát při 90 °C. Je ale patrné, že při této teplotě už může vznikat rozpustný anhydrit AIII (po více než dvou dnech zahřívání). Po čtyřech dnech zahřívání bylo přítomno dokonce 29 % AIII. Od chvíle, kdy začal vznikat rozpustný anhydrit AIII, přestalo vzrůstat množství anhydritu AII (stejně jako v předchozím případě).

Přírůstek hemihydrátu při teplotě nad 200 °C je pravděpodobně pouze nepřesnost vyhodnocení.



■ Anhydrit rozpustný All ■ Anhydrit nerozpustný All ■ Bassanit □ Sádrovec

Obr. 48. XRD sádrové pasty C) během výpalu v závislosti na čase

Podobných experimentů bylo provedeno více a kromě předchozího z nich plyne, že:

- Při 75 °C docházelo nejprve k částečné dehydrataci ze sádrovce na hemihydrát (5 %) a až po 24 hodinách začal vznikat také anhydrit All.
- Při rychlejším zahřátí (1 °C/min) ze 30 °C na 125 °C vzorky obsahovaly kromě kalcitu (v tomto vzorku 10 %) jen hemihydrát (přes 50 %) a rozpustný anhydrit All (necelých 40 %). Anhydrit All nevznikl, protože nebyla dostatečně dlouho podržena teplota do 90 °C. Po ochlazení na 30 °C je ve vzorku jen hemihydrát.
- Při rychlejším zahřátí (1 °C/min) ze 30 °C na 188 °C byl výsledek stejný jako v předchozím bodě s tím rozdílem, že hemihydrátu vzniklo o několik procent více a anhydritu méně.
- Při rychlejším zahřátí (1 °C/min) ze 30 °C na 250 °C vznikl hemihydrát (asi 30 %), anhydrit All (nejprve 67 %, při podržení dané teploty jeho množství kleslo na 39 %) i anhydrit All (5 %, jeho množství pak vzrostlo na 22 %). Pak byla teplota zvyšována

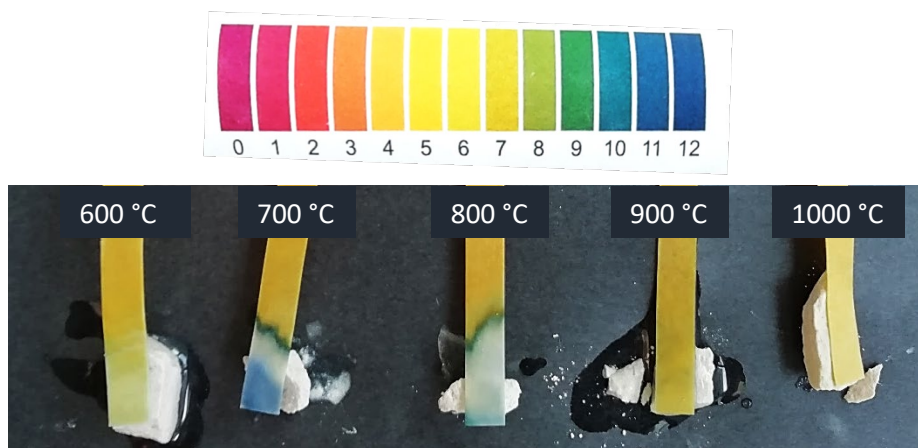
a anhydrit All převažoval při 313 °C (obsah hemihydrátu i anhydritu byl do 10 %).

Teploty přechodů mezi jednotlivými fázemi při této XRD analýze byly nižší, než je obvykle udáváno. Je to dáno použitím syntetické sádry [42] a také pomalým zahříváním (čekáním na ustálený stav). Podobné výsledky získal např. [42], kdy dehydratace ze sádrovce na hemihydrát nastala již při 40 °C a dehydratace z hemihydrátu na anhydrit již při 50 °C.

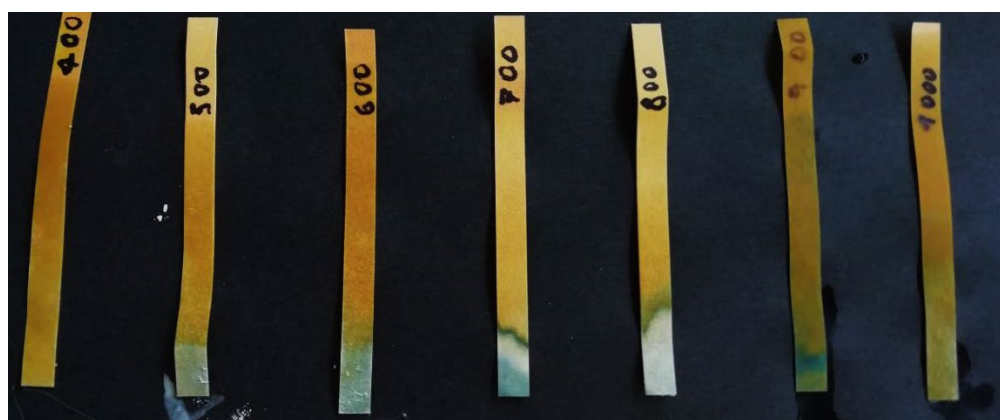
pH

V literatuře [12] bývá zmiňována souvislost mezi hodnotou pH a typem anhydritu. Hodnoty pH určené jednoduchým testem pomocí pH indikátorových proužků (Obr. 49 a Obr. 50) se pohybovaly u vzorků do 400 °C okolo hodnoty 6. U vzorků pálených na 500 °C a více pH přesahovalo hodnotu 10.

Při tomto pokusu byla dále pozorována odlišná rozpustnost vzorků, protože některé vzorky zabarvily proužek rychleji (Obr. 49). Ze vzorků s vysokým pH (vzorky pálené nad 500 °C) se jednoznačně nejrychleji zabarvil proužek vzorek pálený na 700 °C. Tento vzorek měl podle fotografií z elektronového mikroskopu vysoký měrný povrch jehlicovitých krystalů (málo hladkých ploch, povrch krystalů byl členitější). Jako druhý reagoval vzorek pálený při 800 °C, u kterého byla na fotografiích z elektronového mikroskopu už jednoznačně patrná fragmentace (rozdělení krystalů na menší krystaly). Se zvyšující se teplotou (900 °C a 1 000 °C) rozpustnost klesala, což lze vysvětlit rostoucí velikostí krystalů, hutnější strukturou a hladším povrchem krystalů. Tyto vzorky (900 °C a 1 000 °C) byly tvořeny tzv. silně přepálenou sádr (estrichovou sádr) [87], která je díky pomalému rozpouštění pomalutuhnoucí a také po rozdrčení a zatuhnutí lépe odolává vlhkosti [87]. Obsahuje jednotky procent volného vápna (CaO), které při smíchání s vodou funguje jako katalyzátor [87]. Používala se dříve například pro výrobu umělého mramoru nebo mozaik.



Obr. 49. vzorky 3 min po přiložení pH papírků



Obr. 50. Vzorky 30 min po přiložení pH papírků (400 až 1 000°C)

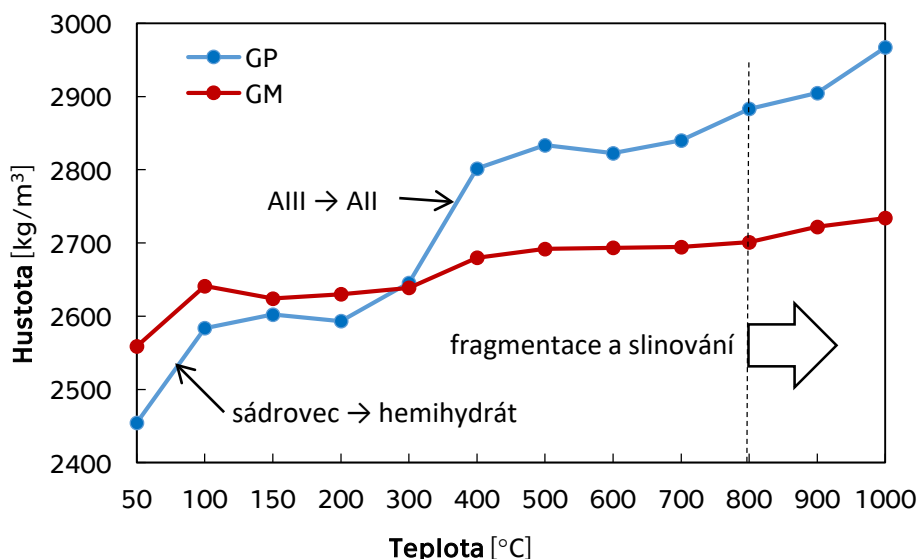
4.4.3 Základní fyzikální vlastnosti

Hustota

Hustota vzorků sádrové pasty (GP) i malty (GM) po výpalu je na grafu na Obr. 51 (GP viz také [32]). V případě sádrové malty (GM) jsou změny méně výrazné, protože značnou část malty tvoří křemičitý písek. Hustota hydratované sádry se zvyšující se teplotou roste, zatímco hustota křemičitého písku podle literatury [88, 89] klesá při 573 °C (přechod z α -křemene na β -křemen, nárůst objemu o 3,9 % pokles hustoty z 2,65 g/cm³ na 2,55 g/cm³) a při 870 °C (přechod z β -křemene na tridymit, nárůst objemu o 14,3 %, pokles hustoty na 2,23 g/cm³).

V případě sádrové pasty i malty je na grafu patrný nárůst hustoty mezi 50 a 100 °C, tedy při teplotách, kdy docházelo k dehydrataci na hemihydrát. V rozmezí 100 až 200 °C se hustota nijak výrazně neměnila

i přesto, že přibýval anhydrit AIII na úkor hemihydrátu. Důvodem je podle [40, 41] podobná struktura anhydritu AIII a hemihydrátu a také nestabilita anhydritu AIII při laboratorní teplotě. Výrazný nárůst hustoty nastal mezi 200 a 500 °C jako důsledek přechodu anhydritu AIII na anhydrit AII. To odpovídá také literatuře [31], podle které v teplotním rozmezí 200 °C až 500 °C koexistují AIII a AII, kdy zpočátku výrazně převažuje AIII s menší objemovou hmotností a při 500 °C už je téměř všechen přeměněný na AII s vyšší objemovou hmotností. Od 700 °C do 1 000 °C hustota lehce rostla během fragmentace krystalů anhydritu (viz 4.4.1) a následného slinování. Výsledky experimentu jsou v souladu s [12], kde je udávána hustota sádrovce 2,31 g/cm³, β-hemihydrátu 2,62 g/cm³, anhydritu AIII 2,58 g/cm³ a anhydritu AII 2,93 g/cm³.



Obr. 51. Hustota sádrové pasty (GP) a malty (GM) v závislosti na teplotě

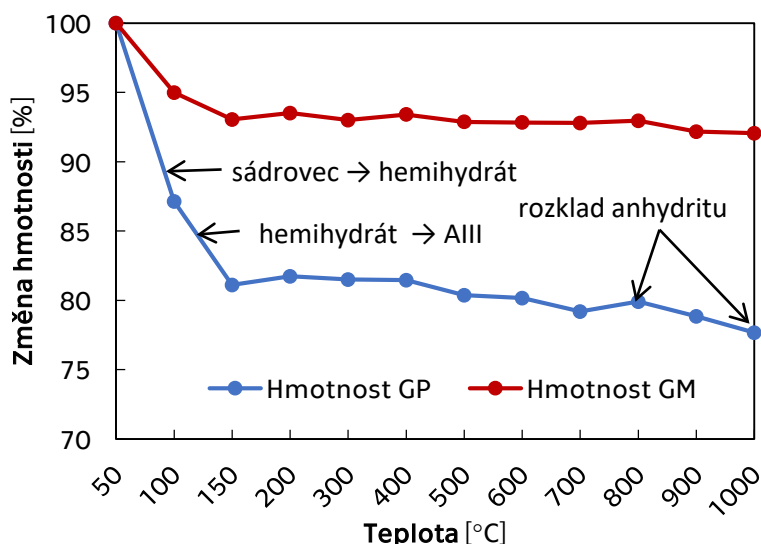
Hmotnost

Procentuální změny hmotnosti sádrové malty a pasty jsou na grafu na Obr. 52 (malta viz také [85]). Hmotnostní změny byly způsobené především uvolněním vody ze sádrového pojiva, proto byly asi třikrát větší v případě sádrové pasty. Nejvýraznější pokles nastal mezi 50 a 150 °C. Z poměru hmotnostních poklesů lze odvodit, že při 100 °C trámečky obsahovaly především hemihydrát (hmotnost pasty poklesla o 13 %) a při

150 °C obsahovaly zejména anhydrit (na základě XRD analýzy anhydrit AIII; hmotnost pasty poklesla o 19 % oproti původní hodnotě, přičemž teoreticky dihydrát obsahuje 20,9 hm. % chemicky vázané vody).

Oproti XRD analýze byly testovány mnohonásobně větší vzorky (40 x 40 x 160 mm), proto dehydratace trvala až do 150°C. Výhodou těchto velkých vzorků byla pomalá rehydratace rozpustného anhydritu AIII zpět na hemihydrát při laboratorní teplotě (jinak by byl pozorován nárůst hmotnosti alespoň u některé z teplot 150 až 400 °C a pak opět pokles při teplotě, kdy převažuje anhydrit AII). Při XRD analýze po ochlazení (A) byl detekován hemihydrát ještě při vyšších teplotách (přes 70 % hemihydrátu při 300 °C), protože se jednalo o hemihydrát rehydratovaný vzdušnou vlhkostí z anhydritu AIII. Výsledky hmotnostních změn jsou proto zásadní pro vysvětlení např. mechanických vlastností v dalších kapitolách, protože poukazují na přítomnost rozpustného anhydritu AIII ve větších vzorcích.

Kromě poklesu hmotnosti způsobeného vypařením vody je na grafu vidět i pokles hmotnosti při 900 a 1 000°C, který je způsobený únikem oxidů síry z částečně se rozkládajícího anhydritu.



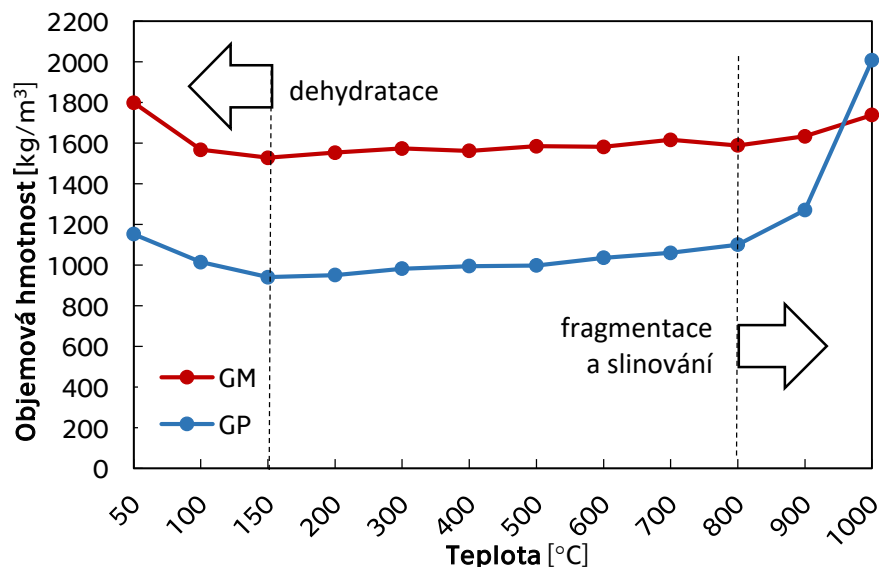
Obr. 52. Hmotnostní změny sádrové pasty (GP) a malty (GM) v závislosti na teplotě

Objemová hmotnost

Závislost objemové hmotnosti sádrové pasty (GP) a sádrové malty (GM) na teplotě je na grafu na Obr. 53 (pasta viz také [32]). Únik vodní páry

a oxidů síry během zahřívání přispívá k poklesu objemové hmotnosti. Naopak smršťování vzorku (při dehydrataci, fragmentaci a slinování) způsobuje nárůst objemové hmotnosti. Tyto děje jdou proti sobě, proto jsou změny objemové hmotnosti během zahřívání procentuálně menší než např. změny objemu nebo hmotnosti.

Na grafu je vidět, že do 150 °C objemová hmotnost vlivem dehydratace klesala. Od 200 °C do 500 °C objemová hmotnost mírně rostla, protože vznikal anhydrit All (který má větší hustotu než hemihydrát a anhydrit AIII). Prudký nárůst objemové hmotnosti nastal mezi 800 a 1 000 °C při fragmentaci a slinování.



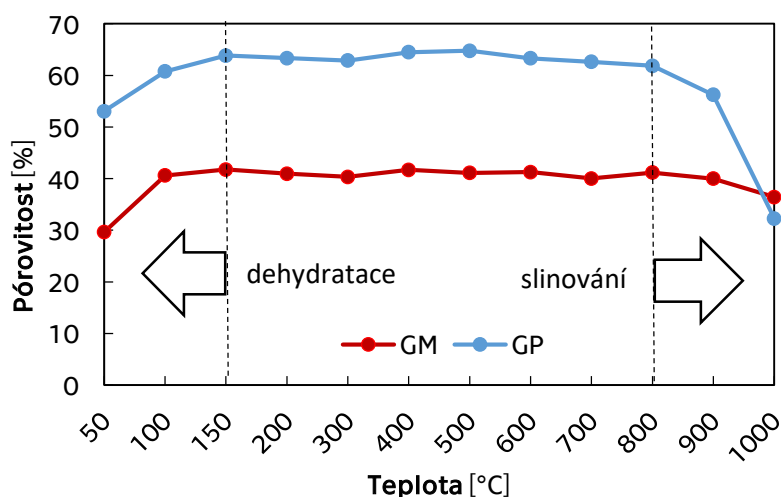
Obr. 53. Objemová hmotnost sádrové pasty (GP) a malty (GM) v závislosti na teplotě

Objemová hmotnost sádrové pasty byla zjišťována i na třech sadách nesusušených vzorků (uložených při 23 °C) a dosahovala hodnot 1 155 až 1 165 kg/m³. Usušením při 50°C klesla na 1150 kg/m³, tedy o necelé 1 %. Tento výsledek je v rozporu s XRD analýzou (viz 4.4.2), kdy při 50 °C docházelo již ke značným změnám. Důvodem je rozdíl ve velikosti vzorku – při XRD byly použity malé vzorky (které byly sušeny před testováním ve formě malých úlomků).

Pórovitost a distribuce velikosti pórů

Graf na Obr. 54 vyjadřuje změny celkové pórovitosti sádrové pasty (GP) a sádrové malty (GM). V rozmezí 50 až 150 °C vzrostla pórovitost sádrové malty i pasty vlivem dehydratace. Na grafu je vidět, že v případě sádrové malty (GM) byla dehydratace rychlejší a proběhla z velké části už mezi 50 a 100 °C (podobný výsledek byl i na grafu změn hmotnosti na Obr. 52). Mezi 200 °C a 500 °C se celková pórovitost téměř nezměnila. Následně pórovitost pasty lehce klesala, zatímco pórovitost malty byla téměř konstantní. Při 900 a 1 000 °C nastal velký pokles (mezi 800 °C a 1 000 °C poklesla pórovitost pasty o 50 %).

Změny pórovitosti sádrové pasty korespondují s předchozími výsledky. V případě malty změny souvisí se změnami v pojivu, v plnivu a v mezifázové přechodové zóně na rozhraní mezi pojivem a plnivem. Křemičitý písek vytvořil pevnou kostru, která částečně bránila smršťování. Zejména při teplotách nad 800 °C došlo k oddělení pojiva od zrn a ke vzniku pórů a mikrotrhlin hlavně v oblasti mezi pojivem a plnivem (viz fotografie z elektronového mikroskopu v 4.4.1).

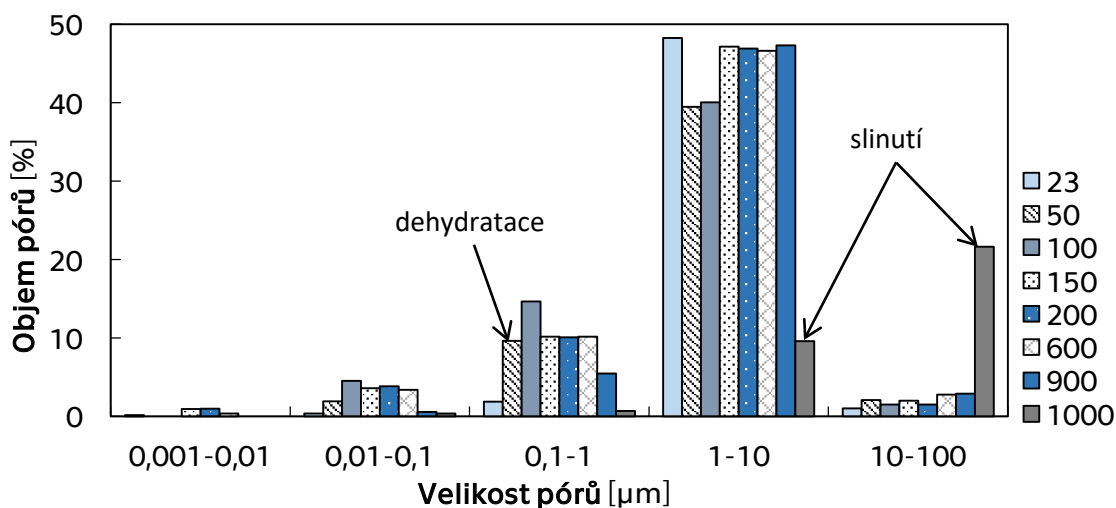


Obr. 54. Celková pórovitost sádrové pasty (GP) a malty (GM)

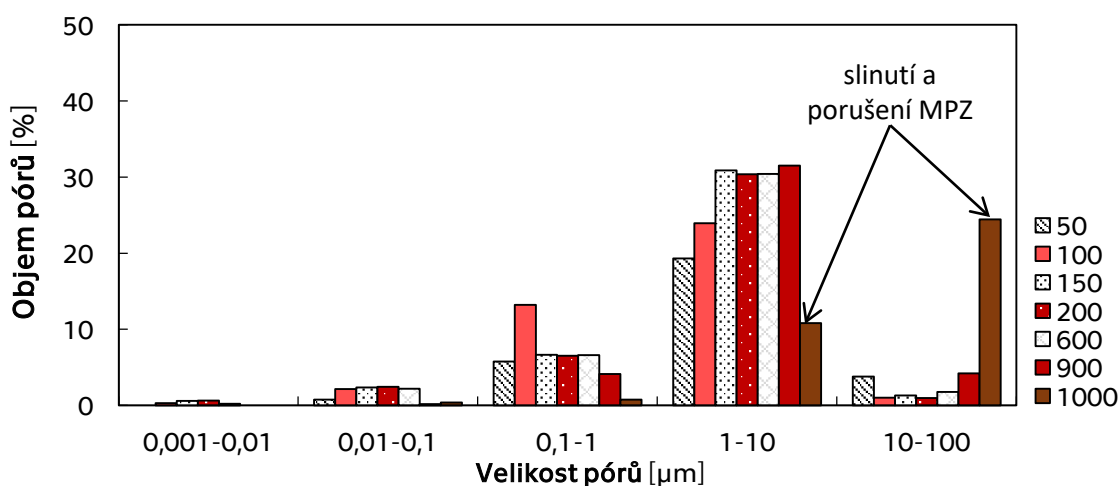
Distribuce velikosti pórů je na grafech na Obr. 55 a Obr. 56, kde je zastoupení daných pórů vztaženo k celkovému objemu vzorku. Kvůli přehlednosti byly pro graf vybrány jen některé teploty. V případě pasty

byla testována i pórovitost na vzorku sušeném jen při laboratorní teplotě (23), který byl v případě malty vynechán. Distribuce velikosti pórů sádrové malty (GM) koresponduje s distribucí velikosti pórů sádrové pasty (GP) s tím rozdílem, že zastoupení pórů všech velikostí je v případě malty menší (kromě vzorku páleného při 1 000 °C), protože malta má menší celkovou pórovitost.

Póry v nepálené sádrové pastě byly tvořeny z více než 90 % póry o průměru 1 až 10 mm, což je typické pro sádrové materiály. Dehydratace do 100 °C způsobila přírůstek pórů zejména do 1 μm. Velký rozdíl mezi nesušeným vzorkem a vzorkem sušeným při 50 °C je způsobený tím, že se jednalo o malý vzorek (odebraný z trámečku, ale sušený ve formě malého úlomku), ve kterém dehydratace probíhala rychleji. Mezi 100 °C a 150 °C dehydratace podle předchozích výsledků (např. podle hmotnostních změn a celkové pórovitosti) ještě pokračovala, a podle grafů způsobila zvětšení pórů o velikosti 0,1 až 1 μm (proto jejich množství ubylo a přibyly póry v rozmezí 1 až 10 μm). U vyšších teplot rozdíly v distribuci pórů nebyly příliš výrazné až do rozmezí 900 až 1 000 °C, kdy v důsledku slinování téměř zanikly póry do 1 μm, výrazně ubyly póry velké 1 až 10 μm a přibyly póry o velikosti 10 až 100 μm, což bylo patrné i z fotografií na elektronovém mikroskopu v kapitole 4.4.1. V maltě je těchto velkých pórů více než v pastě, přitom v maltě je méně pojiva - je to dáno vznikem pórů a trhlin v mezifázové přechodové zóně mezi pojivem a plnivem, což bylo patrné i z fotografií z elektronového mikroskopu.



Obr. 55. Distribuce velikosti pórů sádrové pasty GP vztažená k objemu vzorku



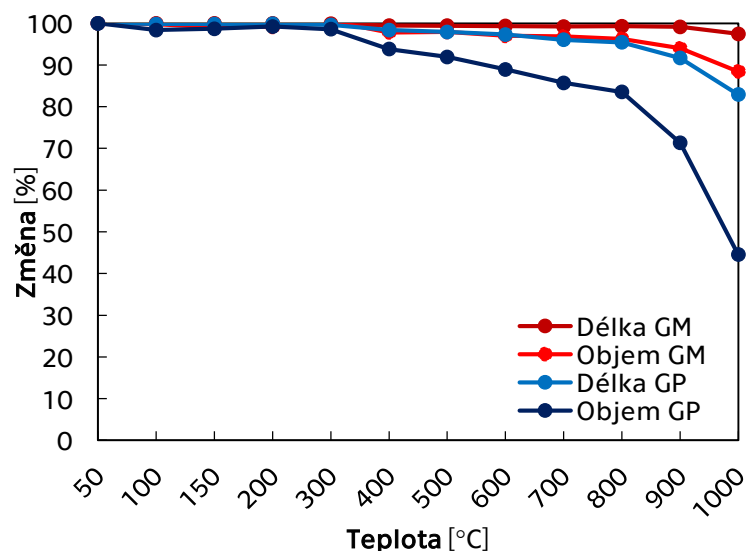
Obr. 56. Distribuce velikosti pórů sádrové malty GM vztažená k objemu vzorku

4.4.4 Délkové a objemové změny

Přímé měření rozměrů

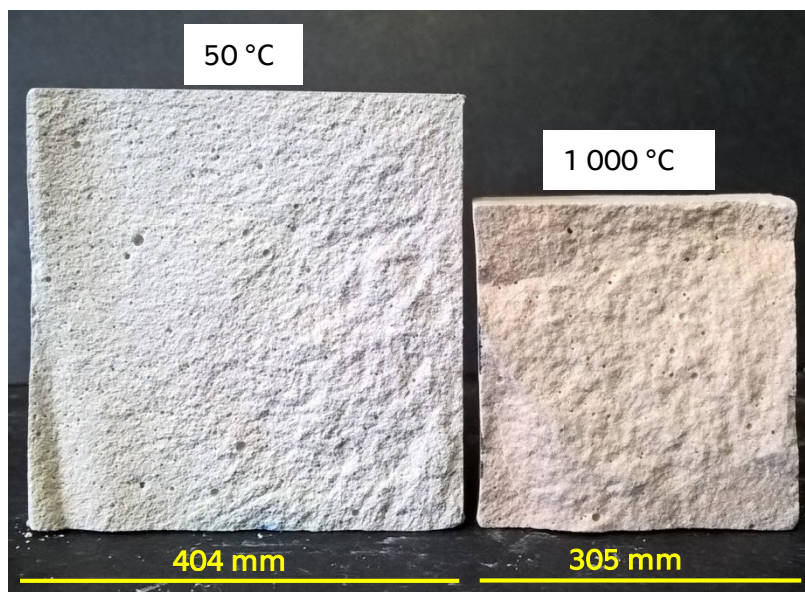
Procentuální změny délky a objemu sádrové pasty i malty zjišťované na trámečcích jsou v grafu na Obr. 57. Do 300 °C se délka a objem obou materiálů téměř neměnily. Při dehydrataci tedy rostla pórovitost, ale k velkému smrštění nedošlo. Mezi 300 °C a 400 °C došlo ke smrštění obou materiálů v důsledku přechodu větší části anhydritu AIII na anhydrit AI, který má větší hustotu. Do 800 °C smršťování v menší míře pokračovalo. Mezi 800 a 1 000 °C délka i objem značně poklesly vlivem fragmentace a slinování, a to zejména v případě sádrové pasty, kde objem vzorků tvořil

jen 45 % z původního objemu a délka byla 83 % z původní délky. V případě sádrové malty byly změny menší (při 1 000 °C délka 98 % a objem 88 %), protože v sádrové maltě rostl objem křemičitého písku (při 573 a 870 °C), dále protože zastoupení pojiva bylo menší než v případě pasty, a také protože křemičitý písek vytvořil pevnou kostru bránící smršťování.

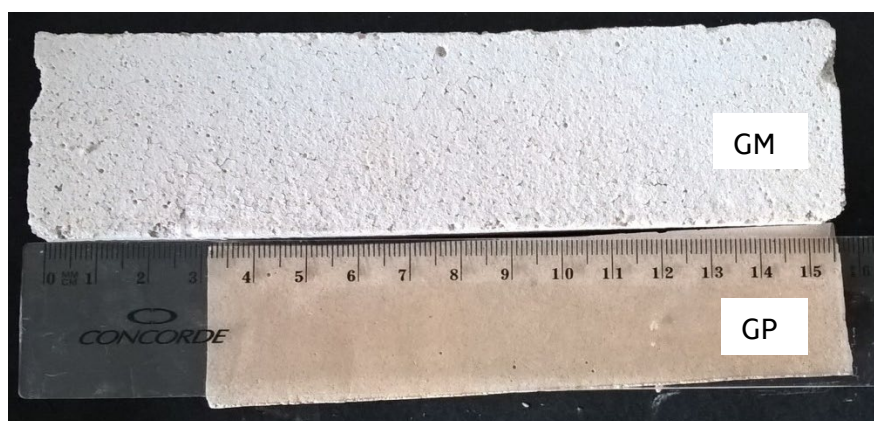


Obr. 57. Změna objemu a délky sádrové pasty (GP) a malty (GM)

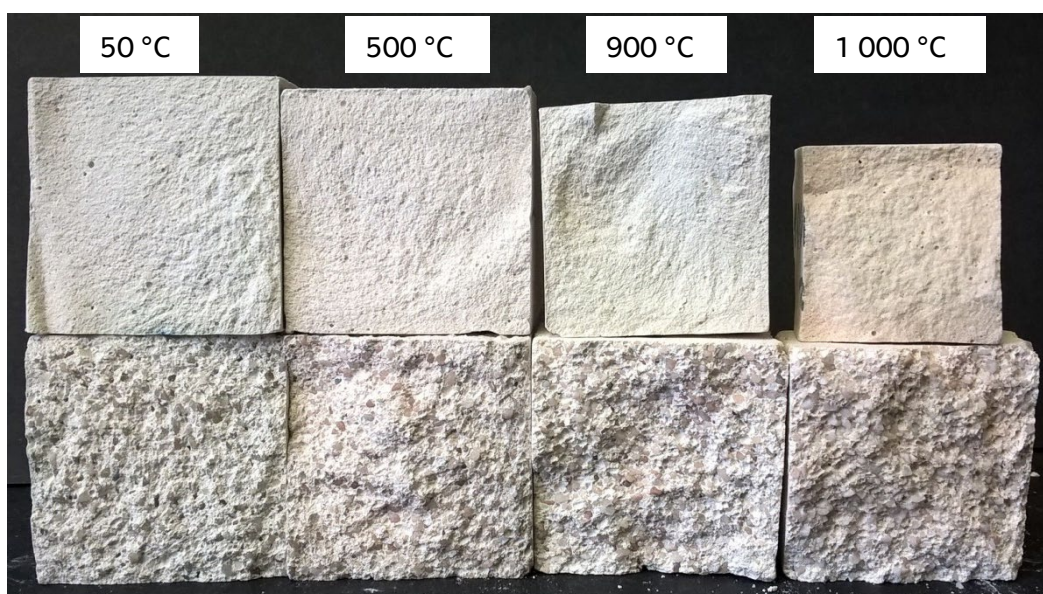
Změny rozměrů způsobené teplotami jsou patrné i na fotografiích trámečků (viz také [32 a 85]). Na Obr. 58 je lomová plocha sádrové pasty (GP) před výpalem a po výpalu na 1 000° C. Porovnání vzorků sádrové pasty a sádrové malty, které měly původně stejné rozměry (40 x 40 x 160 mm), po zatížení teplotou 1 000 °C je na Obr. 59. Postupná změna objemu je vidět na Obr. 60. Kromě rozdílu ve velikosti je na fotografiích vidět, že při výpalu nedošlo k porušení a k rozpadu vzorků. Dále je vidět rozdíl v zabarvení - trámeček pálený při 1 000 °C není šedo-bílý, ale má spíše světle hnědou barvu.



Obr. 58. Lomová plocha sádrové pasty (GP)



Obr. 59. Vzorek sádrové malty (GM) a sádrové pasty (GP) po výpalu na 1 000° C

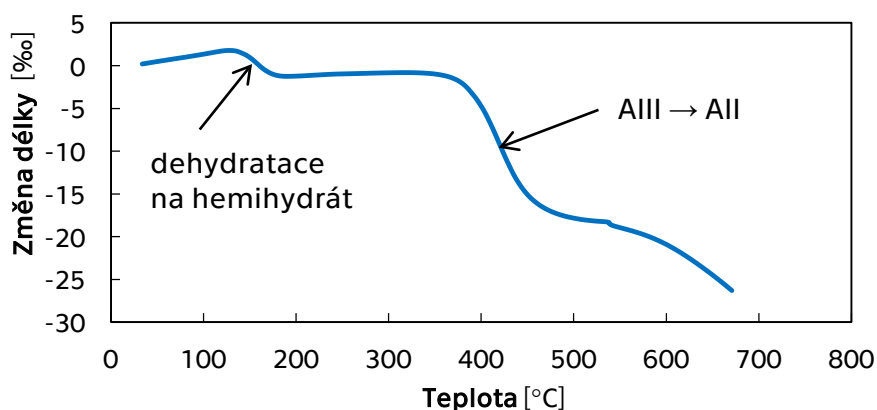


Obr. 60. Lomové plochy vzorků sádrové pasty GP (nahore) a malty GM (dole)

Dilatometrie (TDA)

Záznam z dilatometrie sádrové pasty je na Obr. 61. Zatěžování probíhalo rychlostí 10 °C/min a délka vzorku byla 49 mm. Průběh je velmi podobný jako v [37] a při dilatometrii sádrového krystalu v [6]. V první fázi převažuje rozpínání dihydrátu v důsledku teplotní roztažnosti. Toto rozpínání nemohlo být zaznamenáno při přímém měření rozměrů ochlazených vzorků, protože během ochlazení došlo opět ke smrštění. V další fázi nastává smrštění v oblasti vzniku hemihydrátu (na grafu v okolí teploty 150 °C), kdy podle [6] krystaly sádrovce praskají podél jednotlivých štěpných rovin dehydratace. Při přechodu hemihydrátu na anhydrit AIII ke smrštění podle [6] nedochází, což je také v souladu s [40], podle kterého je struktura hemihydrátu a anhydritu AIII velmi podobná (liší se obsahem molekul vody). Na grafu v teplotním rozmezí přibližně 160 až 360 °C délka vzorku jen lehce kolísala ($\pm 0,1$ % původní délky) a pokračovala dehydratace na anhydrit AIII. Mezi 350 a 500 °C délka klesla o 1,67 % (na grafu 16,7 ‰). Podobné smrštění bylo naměřeno i u trámečků, a to 2 % mezi 200 a 500 °C a 1,7 % mezi 300 a 500 °C. Toto smrštění souvisí s nárůstem hustoty sádrové pasty při přechodu z anhydritu AIII na anhydrit AII. Mezi 500 a 670 °C byl pokles délky při dilatometrii 0,84 % a u trámečků 0,6 % mezi 500 a 600 °C a 1,2 mezi 600 a 700 °C. Toto smrštění je podle [6] způsobeno slinováním. Podle [37] ale ke slinování dochází až při teplotách od 1 000 °C. Předtím dochází nejprve ke vzniku trhlin na krystalech (jejich částečnému rozpadu, degradaci) a od cca 800 °C je smršťování způsobeno fragmentací. Výsledky výše (viz fotografie z elektronového mikroskopu v 4.4.1) odpovídají spíše výsledkům [37], avšak slinování nastává již při nižších teplotách - mezi 800 a 1 000 °C.

Pro vyšší teploty dilatometrie nebyla použita, aby nedošlo k poškození přístroje.



Obr. 61. Záznam z dilatometrie sádrové pasty (GP)

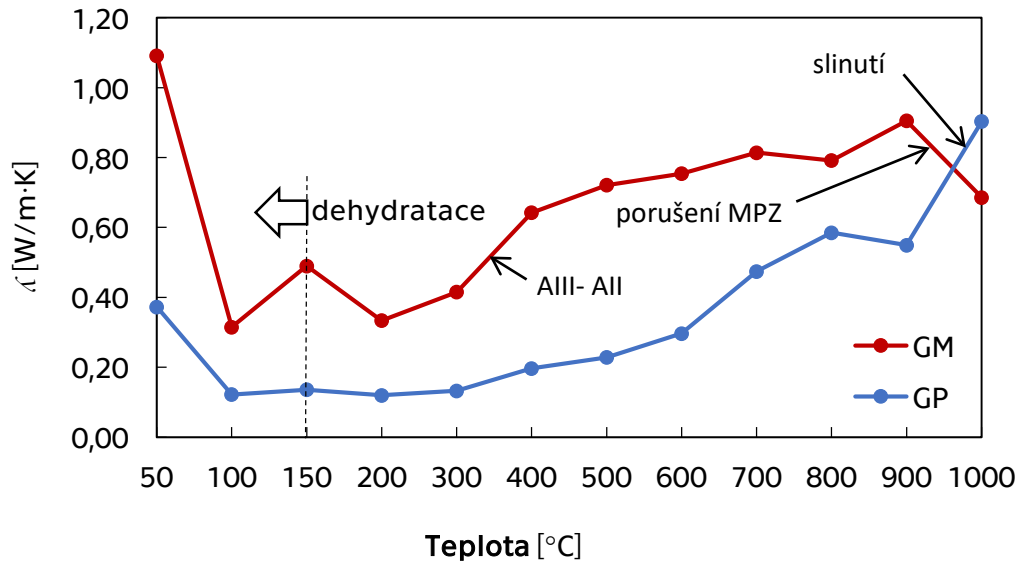
4.4.5 Tepelné a vlhkostní vlastnosti

Transport tepla

Součinitel tepelné vodivosti λ [W/(m·K)] a měrná tepelná kapacita c_v [J/(kg·K)] sádrové malty (GM, viz také [85]) a sádrové pasty (GP) po zatížení vysokými teplotami jsou na grafech na Obr. 62 a na Obr. 63. Změny těchto veličin jsou způsobeny zejména změnou hustoty, pórovitosti a distribuce pórů.

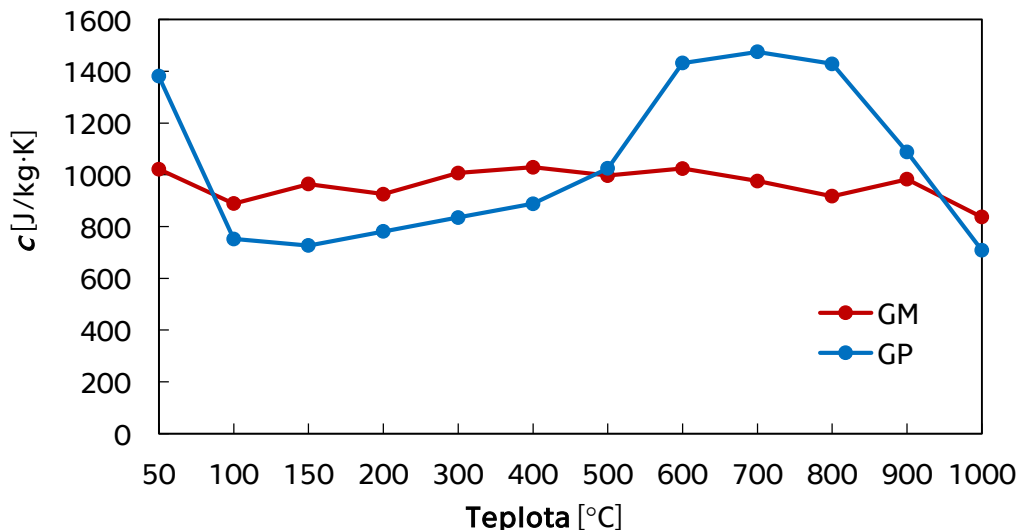
Po sušení při 50 °C byl součinitel tepelné vodivosti sádrové pasty 0,37 W/(m·K), což je v souladu s literaturou [23]. V případě malty, která je méně pórovitá než pasta, byla hodnota vyšší, a to 1,09 W/(m·K) - podobně jako u běžných vápenných a vápenocementových malt. Při dehydrataci rostla celková pórovitost, a proto klesl součinitel tepelné vodivosti. Od 200 °C součinitel tepelné vodivosti mírně rostl, protože docházelo k přechodu anhydritu AIII na anhydrit AI, který má větší hustotu. Další růst tepelné vodivosti byl způsobený smršťováním. Mezi 900 a 1 000 °C se lišilo chování pasty a malty. V obou materiálech docházelo ke slinutí, které v případě sádrové pasty způsobilo úbytek pórů, smrštění a zvýšení tepelné vodivosti. Zvýšení tepelné vodivosti (v sádrokartonu) při teplotě 1150 °C bylo popsáno v [90], kde je upozorněno na zvětšení kontaktních ploch mezi krystaly během slinování. V sádrové maltě došlo u vzorků při slinutí ke vzniku pórů a mikrotrhlin v oblasti mezifázové přechodové zóny (MPZ) na rozhraní mezi pojivem a plnivem – tím lze vysvětlit snížení součinitele

tepelné vodivosti. V krychlích určených pro měření tepelné vodivosti došlo lokálně i ke vzniku trhlin viditelných pouhým okem (viz Obr. 64).

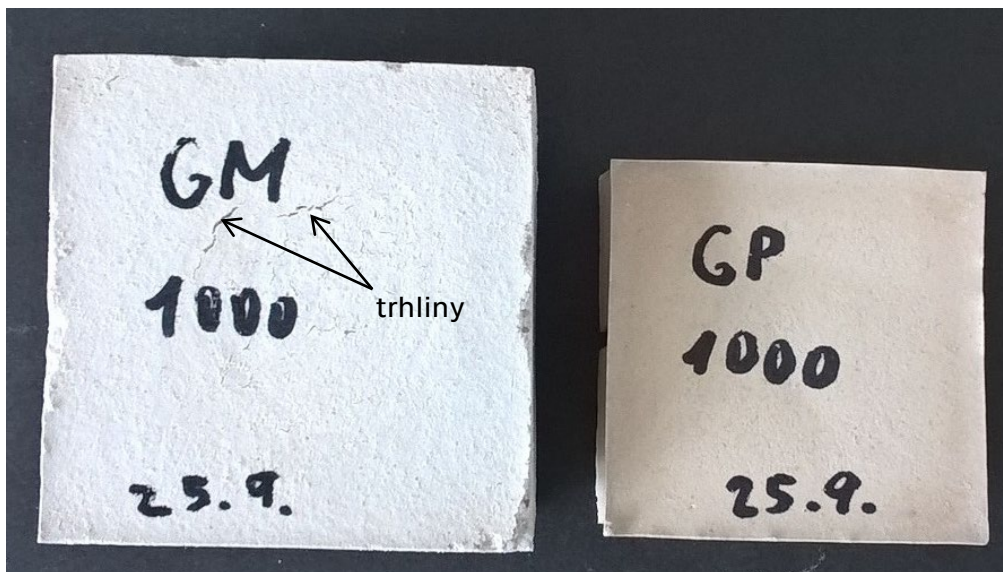


Obr. 62. Součinitel tepelné vodivosti GP a GM v závislosti na teplotě

Měrná tepelná kapacita sádrové malty vykazovala na grafu podobný průběh jako součinitel tepelné vodivosti s tím rozdílem, že procentuální změny byly menší. V případě pasty tepelná kapacita výrazně vzrostla mezi 500 a 600 °C a pak značně klesla mezi 800 a 1 000 °C.



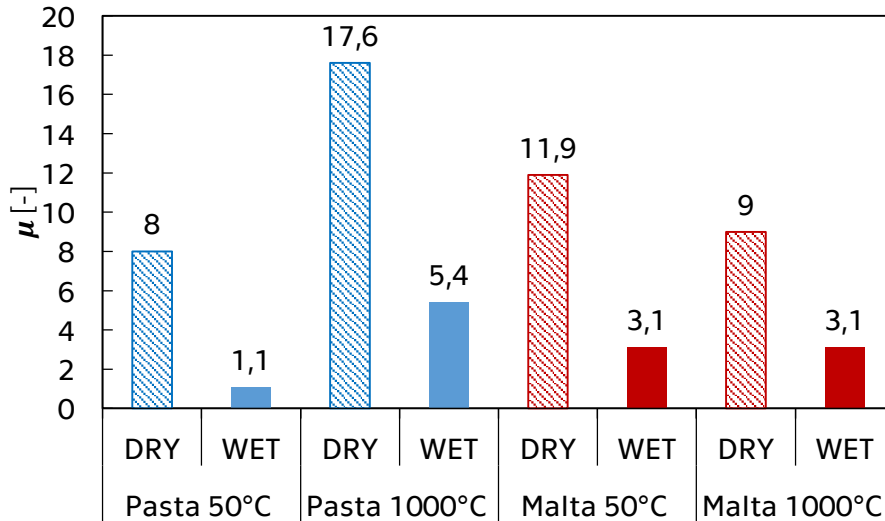
Obr. 63. Měrná tepelná kapacita sádrové malty (GM) a pasty (GP)



Obr. 64. Vzorky pro testování tepelných vlastností

Transport vodní páry

Faktor difúzního odporu μ [-] sádrové pasty (GP) i sádrové malty (GM) je na grafu na Obr. 65. Jeho přesné hodnoty, hodnoty součinitele difúzní vodivosti δ [-] a součinitele difúze pro vodní páru D [m^2/s] jsou v Tab. 17. Vzorky s větším faktorem difúzního odporu měly menší hodnoty součinitelů, což je v pořádku. Podobně jako u tepelných vlastností hraje i u transportu vodní páry důležitou roli pórovitost, distribuce pórů a hustota materiálu. V případě sádrové pasty má snížení celkové pórovitosti po výpalu na 1 000 °C za následek zvýšení faktoru difúzního odporu. V případě malty byla pórovitost při 1 000 °C naopak větší než při 50 °C, proto klesl faktor difúzního odporu. Při metodě wet cup vyšly hodnoty faktoru difúzního odporu μ [-] nižší než při metodě dry cup, což je běžné pro všechny materiály.



Obr. 65. Faktor difúzního odporu sádrové pasty (GP) a malty (GM)

Tab. 17. Vlhkostní vlastnosti sádrové pasty (GP) a sádrové malty (GM)

		μ	δ	D
		[-]	[$\cdot 10^{-11}$]	[$\cdot 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$]
GP 50°C	DRY	8,0	2,1	2,9
	WET	1,1	16,8	26,6
GP 1 000°C	DRY	17,6	1,0	1,3
	WET	5,4	4,3	6,0
GM 50°C	DRY	11,9	1,4	1,9
	WET	3,1	5,5	7,5
GM 1 000°C	DRY	9,0	1,9	2,6
	WET	3,1	5,6	7,6

4.4.6 Mechanické vlastnosti

Pevnost v tlaku, pevnost v tahu za ohybu a dynamický modul pružnosti zkoušených vzorků jsou vyjádřeny grafy na Obr. 66 a Obr. 67 (výsledky také viz [32, 83, 85]). Modul pružnosti označený E1 byl zjištěn přístrojem Starmans a modul pružnosti označený E2 byl zjištěn přístrojem Pundit Lab. Modul pružnosti E2 sloužil pro ověření správnosti výsledků E1. Hodnoty E2 sádrové pasty pálené při 400 °C a 800 °C se nepodařilo naměřit z důvodu porušení ploch trámce při vytahování ocelových hrotů, ve všech ostatních bodech vykazovaly obě metody podobné výsledky (hodnota E2

byla vždy lehce vyšší než E1). Výsledný tvar pevnostních křivek na grafech odpovídá křivkám modulů pružnosti, a to v případě pasty i malty.

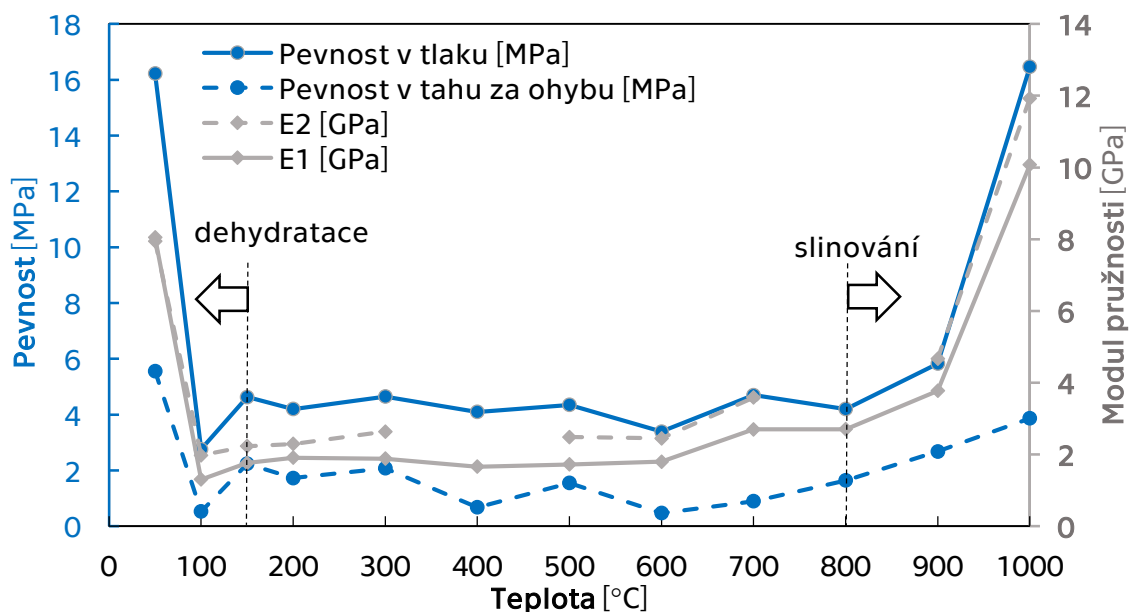
Hodnoty v grafech začínají na teplotě 50 °C. V případě sádrové pasty bylo ověřeno, že při této teplotě nedochází k příliš výrazným změnám mechanických vlastností oproti stavu bez sušení (alespoň pokud jsou testovány větší vzorky, tj. trámečky 40 x 40 x 160 mm, u kterých změny probíhají pomaleji, a pokud sušení netrvá déle než 48 hodin). Pevnost tlaku nesusušených vzorků (GP_lab) byla 14,0 MPa, tedy mírně nižší než po sušení, a pevnost v tahu za ohybu byla 7,1 MPa, tedy mírně vyšší než po sušení (tj. v souladu s [6], kde vzorky při 0% vlhkosti vykazovaly mírný nárůst pevnosti v tlaku a mírný pokles pevnosti v tahu za ohybu).

Mezi 50 a 100 °C nastalo značné zhoršení mechanických vlastností v souvislosti s částečnou dehydratací sádrovce, která podle fotografií z elektronového mikroskopu vede k popraskání krystalů (viz 4.4.1). Při 100 °C nebyla dehydratace dokončena – ve vzorku převažoval hemihydrát síranu vápenatého, což dokazují hmotnostní změny trámečků (viz 4.4.3). K převaze anhydritu AIII došlo na základě hmotnostních změn až při 150 °C - s tímto je spojeno zvýšení pevnosti a modulu pružnosti. Výsledky výše ukázaly, že u tohoto experimentu byla důležitá velikost vzorku. Vzorek byl dostatečně velký na to, aby bylo zabráněno zpětné hydrataci anhydritu AIII na hemihydrát během testování hmotnostních a mechanických vlastností (lze předpokládat, že rehydratace nastala jen lokálně, např. na povrchu vzorků). Nízká pevnost při 100 °C byla zmíněna i v [4], kde došlo k nárůstu pevnosti mezi 100 °C a 400 °C, a také v [91, 92, 93].

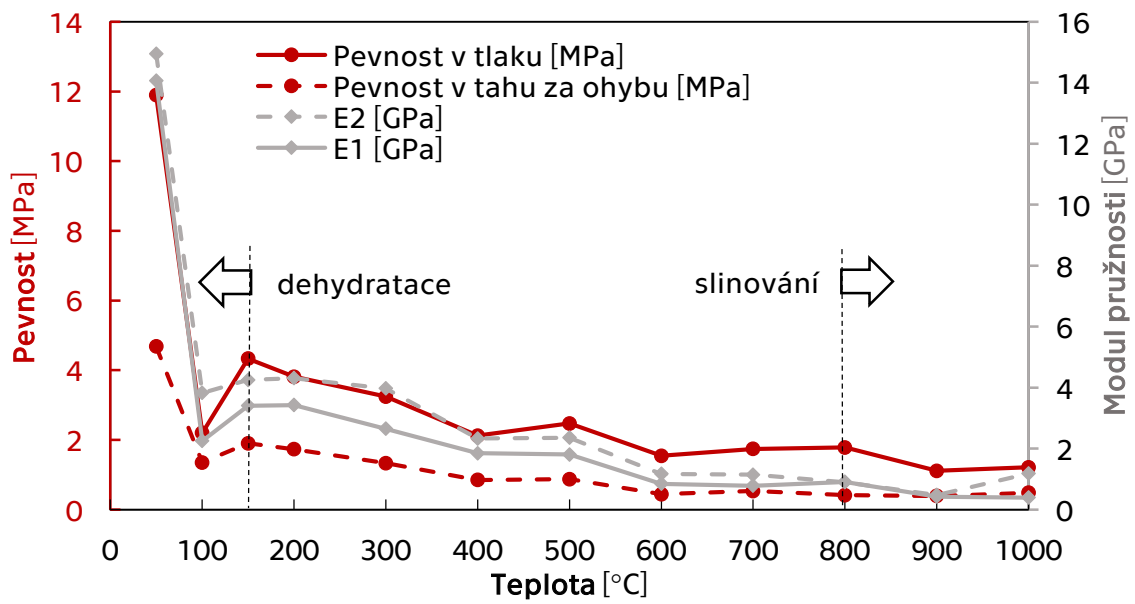
V případě sádrové malty klesala pevnost i modul pružnosti po zvyšování teploty nad 150 °C. Důvodem byla odlišná tepelná rozpínavost pojiva a plniva a také překrystalizování křemičitého písku při 573 °C a při 870 °C [88, 89]. Během těchto jevů došlo k porušení mezifázové přechodové zóny na rozhraní mezi pojivem a plnivem.

V případě sádrové pasty se mechanické vlastnosti výrazně neměny mezi 150 °C a 800 °C, kdy podle [4] dochází k přechodům mezi anhydrity AIII, AII-T, AII-N a AII-E. Při dalším zvýšení teploty pevnost vzrůstala, a při 1 000 °C pevnost dosahovala přibližně původní hodnoty (pevnost v tlaku byla vyšší, pevnost v tahu za ohybu nižší). Nárůst pevnosti při 1 000 °C byl způsoben slinutím sádrové pasty a koresponduje s předchozími experimenty, např. se snížením pórovitosti a zvýšením hustoty.

Zmíněné změny pevnosti v důsledku tepelné zátěže do 600 °C jsou v souladu např. s [94] - podle toho článku pevnost roste při sušení sádrovce, následně prudce klesá při dehydrataci sádrovce na hemihydrát, pak roste při dehydrataci z hemihydrátu na anhydrit AIII a následně lehce klesá při přechodu z anhydritu AIII na anhydrit AII. Nárůst pevnosti při teplotách nad 600 °C lze připisovat změnám v krystalické struktuře anhydritu AII, kdy docházelo k defragmentaci a následně ke slinování – tím se měnil tvar krystalů, velikost kontaktních ploch mezi jednotlivými krystaly a klesala pórovitost.



Obr. 66. Změny pevností a dynamického modulu pružnosti sádrové pasty GP (E1 zjištěn přístrojem Starmans; E2 zjištěn přístrojem Pundit Lab)



Obr. 67. Změny pevností a dynamického modulu pružnosti sádrové malty GM (E1 zjištěn přístrojem Starmans; E2 zjištěn přístrojem Pundit Lab)

5 Souhrn výsledků

V této kapitole jsou stručně a přehledně shrnuty experimentálně zjištěné poznatky. V tabulce Tab. 18 je porovnání vlastností fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ při laboratorní teplotě a v Tab. 19 je složení a struktura sádrových vzorků v závislosti na teplotě (složení se může lišit v závislosti na době a historii zahřívání; uvedené složení platí pro postupné zahřívání, tj. v jednotkách minut za sekundu, a delší podržení dané teploty, tj. řádově v hodinách). Vybrané výsledky jsou shrnuty na Obr. 68 a Obr. 69. V závěrečné tabulce Tab. 20 je posouzena shoda s dříve publikovanými pracemi a jsou zmíněny další přínosy práce. Originalita získaných výsledků spočívá zejména v rozsahu experimentů, v provázanosti výsledků mezi sebou a grafickém znázornění poznatků.

Tab. 18. Vlastnosti fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (testováno na sádrové pastě GP)

Hustota	AII(s) > AII > AIII, H > D
Objemová hmotnost	AII(s) > D > AII > H, AIII
Pórovitost	H, AIII, AII > D > AII(s)
Tepelná vodivost	AII(s) > D > AII > H, AIII
Pevnost + modul pružnosti	D, AII(s) > AIII, AII > H

Legenda.: D = dihydrát síranu vápenatého; H = hemihydrát síranu vápenatého; AIII = anhydrit AIII; AII = anhydrit AII pálený při 500 °C; AII(s) = anhydrit AII částečně slinovaný (při 1 000 °C)

Tab. 19. Složení a struktura sádrových vzorků při dané teplotě

23 °C	dihydrát síranu vápenatého; neporušené dlouhé jehlicovité krystaly;
50 °C	dihydrát síranu vápenatého (+ menší množství hemihydrátu síranu vápenatého a anhydritu AII); neporušené dlouhé jehlicovité krystaly;
100 °C	hemihydrát síranu vápenatého (+ dihydrát síranu vápenatého + anhydrit AIII ^{8**} + anhydrit AII); jehlicovité krystaly + menší popraskané krystaly s těžko definovatelným tvarem ^{9*} ;
150 °C	anhydrit AIII ^{**} + hemihydrát síranu vápenatého (+ menší množství anhydritu AII); jehlicovité krystaly + menší popraskané krystaly s těžko definovatelným tvarem*;
200 °C	anhydrit AIII ^{**} + hemihydrát síranu vápenatého (+ menší množství anhydritu AII); jehlicovité krystaly + menší popraskané krystaly s těžko definovatelným tvarem*;
300 °C	anhydrit AIII ^{**} + anhydrit AII (+ menší množství hemihydrátu síranu vápenatého); jehlicovité krystaly + menší popraskané krystaly s těžko definovatelným tvarem*
400 °C	anhydrit AII + anhydrit AIII ^{**} ; jehlicovité krystaly + menší popraskané krystaly s těžko definovatelným tvarem*;
500 °C	anhydrit AII; jehlicovité krystaly + menší popraskané krystaly s těžko definovatelným tvarem*;
600 °C	anhydrit AII; jehlicovité krystaly + menší popraskané krystaly s těžko definovatelným tvarem*;
700 °C	anhydrit AII; členitější jehlicovité krystaly s méně rovnými plochami + menší popraskané krystaly s těžko definovatelným tvarem*; začíná fragmentace;
800 °C	anhydrit AII; fragmentace pokračuje, kromě členitých jehlicovitých krystalů se objevují krystaly, které mají všechny rozměry řádově stejné (fragmenty)
900 °C	anhydrit AII; větší fragmenty + členité jehlicovité krystaly, fragmentace pokračuje, lokálně začíná slinování
1 000 °C	anhydrit AII; fragmenty větší než při 900 °C, slinování pokračuje

^{8 **}(po ochlazení účinkem vzdušné vlhkosti přechod na hemihydrát, rychlost závisí na velikosti vzorku)

^{9*}(shluky malých částic, popraskané jehlice, shluky jehlic, náznaky šestihranných masivních jehlicovitých krystalů, které se podélně rozpadají na jehlice, ploché popraskané deskovité krystaly)

Další poznatky

K metodice:

- Fázové složení vzorku při dané teplotě závisí na způsobu testování - na velikosti vzorku; době, po kterou je vzorek vystaven dané teplotě; historii tepelného zatěžování (rychlost zvyšování teploty do cílové teploty atd.), pecní atmosféře apod.
- Výsledky získané pomocí nestacionárních metod neodpovídají přesně výsledkům získaných stacionárními metodami (při dosažení rovnovážného stavu).

K síranovým fázím v závislosti na teplotě:

- Anhydrit II v menší míře vzniká již při teplotách mezi 50 a cca 90 °C (současně se vznikem hemihydrátu), kdy ještě nevzniká AIII. Pokud byly tyto teploty přeskočeny, anhydrit AI téměř nevzniká. Opět přibýval až při teplotách nad 200 °C.
- Při 75 °C docházelo nejprve k částečné dehydrataci ze sádrovce na hemihydrát (5 %) a až po 24 hodinách začal vznikat také anhydrit AI.
- Anhydrit AIII vzniká od teploty 90 °C.
- Fragmentace se na difraktogramu projevila přesunem vrcholu s největší intenzitou do oblasti větších difrakčních úhlů. Poloha většiny vrcholů se nezměnila.
- Při teplotách nad 1100 °C se rozkládal anhydrit a začal převažovat oxid vápenatý (CaO).
- V maltě (ze sádrového pojiva a křemičitého písku) dochází při vysokých teplotách k menším objemovým změnám než v pastě bez plniva, ale také k porušení mezifázové přechodové zóny (MPZ) mezi pojivem a plnivem, což negativně ovlivňuje pevnost.

K vlastnostem síranových fází:

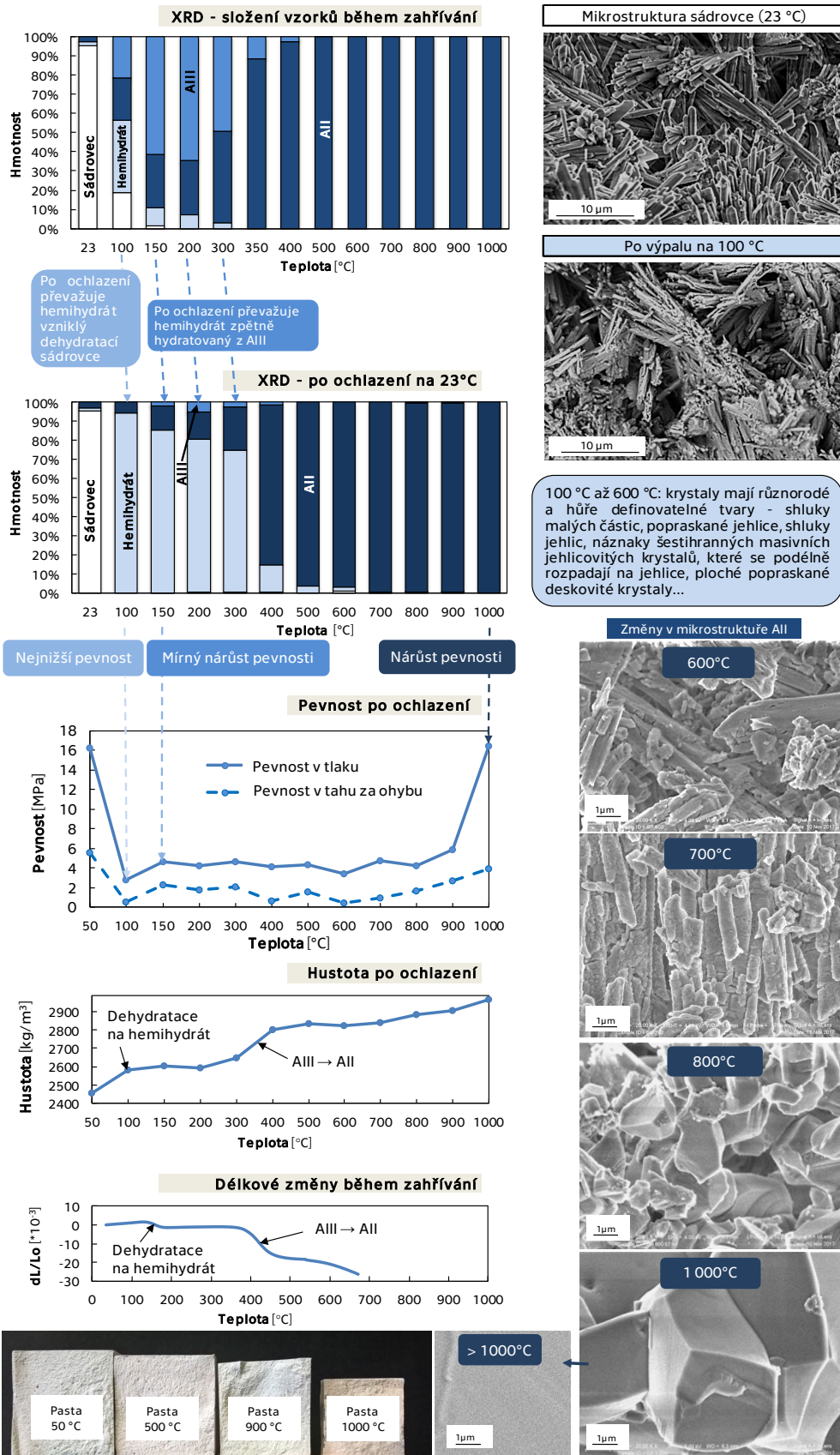
- Anhydrit AI má větší hustotu než anhydrit AIII.

- Vzorke obsahující převážně anhydrit All mají vyšší hodnotu pH.
- V pórech starších vzorků obsahujících nezhydratovanou sádro vznikají působením vzdušné vlhkosti tenké dlouhé jehlicovité krystaly sádrovce.

Tab. 20. Závěrečná tabulka – zhodnocení přínosu práce

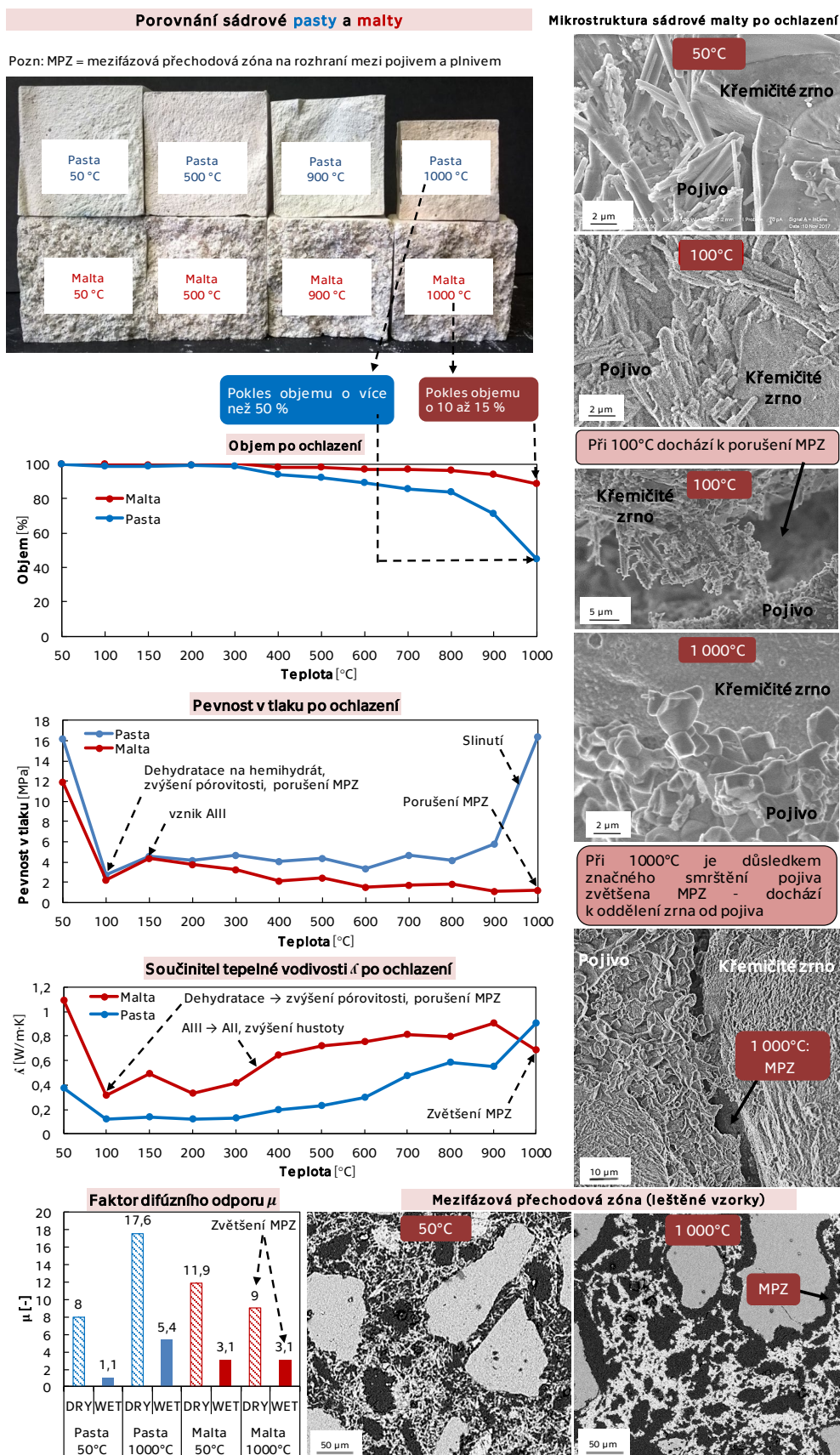
Experiment	Příklady předchozích výzkumů, zhodnocení originality a přínosu
Popis změn v mikrostruktuře síranových fází po tepelné zátěži	[6, 16, 19, 32, 37, 95]; originální z hlediska rozsahu a popisu souvislosti s fyzikálními aj. vlastnostmi; popsány změny v morfologii krystalu sádrovce během dehydratace, fragmentace a slinování a změny v mezifázové přechodové zóně mezi pojivem a plnivem v sádrové maltě
Potvrzení změn ve složení materiálu pomocí TG, DTG, DSC, EGA	[6, 16, 24, 29, 32, 42, 96, 97]; potvrzení dřívějších výzkumů; soulad s ostatními výsledky; omezená možnost rozlišení vzniku anhydritu AIII a AI (kromě DSC); odchylky v porovnání s XRD kvůli dané rychlosti zvyšování teploty
Určení fázového složení pomocí XRD po ochlazení	[28, 29, 31, 32, 95]; originální částečně, zejména z hlediska zvolených teplot; určení vztahu k ostatním vlastnostem a použití difraktogramů
Určení fázového složení pomocí XRD za zvýšené teploty	[29, 98, 99]; originální např. popisem vzniku anhydritu AI při teplotách do 90 °C (když ještě nevzniká anhydrit AIII) a zohledněním doby, po kterou byl vzorek vystaven dané teplotě
EDS vzorků po ochlazení	originální, ale přínos experimentu byl malý
Testování základních fyzikálních vlastností	[4, 6, 12, 32, 100]; originální z hlediska rozsahu a vysvětlení těchto změn na základě ostatních výsledků; popsán vliv slinování na fyzikální aj. vlastnosti
Testování délkových a objemových změn	[6, 32, 37]; porovnání změn během zahřívání dilatometricky (TDA) a po ochlazení (měřením rozměrů); potvrzení výsledků TDA v [6] (na krystalu) a [37]; vyvinuty formy pro výrobu vzorků pro TDA - přínos pro budoucí výzkumy;
Testování tepelných a vlhkostních vlastností	[28, 100, 101, 102] originální z hlediska volby zvolených teplot a zdůvodnění změn v pastách i maltách
Testování mechanických vlastností	[6, 32, 103] originální z hlediska rozsahu a vysvětlení založeného na analytických metodách; popsán např. důvod poklesu pevnosti při 100 °C a následného vzrůstu pevnosti a důvod vzrůstu pevnosti při 1 000 °C

ZMĚNY SÁDROVÉ PASTY ZPŮSOBENÉ ZAHŘÍVÁNÍM



Obr. 68. Závěrečné schéma – sádrová pasta (GP)

ZMĚNY SÁDROVÉ MALTY ZPŮSOBENÉ ZAHŘÍVÁNÍM



Obr. 69. Závěrečné schéma – sádrová malta (GM)

Během testování se kromě původních otázek, které vedly k tomuto výzkumu, vyskytly další nejasnosti.

První nejasnost se týká vzniku nerozpustného anhydritu All při teplotách do 100 °C ještě před vznikem hemihydrátu a anhydritu Alll. Mnohé zdroje udávají počátek dehydratace sádrovce již při teplotách okolo 40 °C [4, 12, 100]. Nejčastěji bývá uváděno schéma dehydratace síranu vápenatého v pořadí dihydrát → hemihydrát → Alll → All → Al, proto by se dalo očekávat, že při teplotách nad 40 °C může docházet nejdříve ke vzniku hemihydrátu. Některé velmi staré práce [100] udávají, že při těchto teplotách vzniká nejprve nerozpustný anhydrit, a to rovnou ze sádrovce, ještě před vznikem hemihydrátu. Např. podle [104] viz [100]: vzniká při 63 až 66°C ze sádrovce - nerozpustný anhydrit All, při 89 až 93°C vzniká ze sádrovce rozpustný anhydrit Alll a až asi od 107 °C vzniká ze sádrovce hemihydrát. Při použití gravimetrických metod nemůže být s jistotou odhaleno, jestli při dané teplotě vznikl jen hemihydrát, nebo i anhydrit. Pomocí DSC také nelze odhalit vznik anhydritu All při teplotách, kdy vzniká současně hemihydrát. Jako vhodná metoda se proto jeví rentgenová difrakční analýza (XRD). Na základě XRD analýzy popsané v této práci opravdu docházelo ke vzniku anhydritu a hemihydrátu při teplotách do 100 °C. Značné množství hemihydrátu a nerozpustného anhydritu All bylo nalezeno ve vzorcích sušených při 50 °C - tento jev byl ale pozorován jen u malých vzorků (o hmotnosti řádově v gramech) testovaných po ochlazení. Podobný závěr je popsán i v [105], kde již při teplotách nad 40 °C je popisováno více různých forem $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. U větších vzorků (sušených 1 až 2 dny při 50 °C) na základě hmotnostních změn jednoznačně převažoval sádrovec (dihydrát).

Velký přínos přinesly výsledky XRD analýzy získané během zahřívání, kdy sádrovec částečně dehydratoval při 75 °C nejprve na hemihydrát (vzniklo 5 % hemihydrátu) a po 24 hodinách začal vznikat také anhydrit All. Při 81 °C vznikal současně hemihydrát a nerozpustný anhydrit All. Rozpustný anhydrit Alll vznikal od teploty asi 90 °C, kdy přestal přibývat

anhydrit All – to pokračovalo až do teploty asi 200 °C, kdy začal ubývat rozpustný anhydrit AIII a opět přibýval nerozpustný anhydrit All. Existovalo tedy teplotní rozmezí (asi 90 až 200 °C), ve kterém se množství anhydritu All (téměř) neměnilo.

Na základě této práce je možné zahřívání sádrovce zjednodušeně vyjádřit schématem v Tab. 21.

Tab. 21. Existence fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ během zahřívání

Teplota [°C]	Přítomné fáze
0 až 40	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
40 až 90	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{All}^*$
90 až 200	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{AIII}^* (+ \text{All}^{**} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$
200 až 400	$\text{AIII} + \text{All} (+ \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})$
400 až 700	All
nad 800	All (fragmentace a následné slinování) + Al ?
nad 1 100	All (slinování) + Al ? + rozklad na CaO a SO_3

*All = nerozpustný anhydrit; AIII = rozpustný anhydrit

**závisí na rychlosti dosažení teploty

Převážná část dosavadních výzkumů se s touto prací shoduje v tom, že rozpustný anhydrit AIII vzniká z hemihydrátu, a že tyto dvě fáze mají velmi podobnou strukturu. Např. už v [106] bylo publikováno, že obě fáze mají stejnou krystalickou mřížku a navíc v hemihydrátu jsou určité mezery (kanály) mezi ionty Ca^{2+} a CO_3^{2-} , mezi kterými mohou proudit molekuly vody. Za zmínku stojí fakt, že při prvopočátcích zkoumání býval hemihydrát zaměňován za anhydrit AIII [100], protože anhydrit AIII rychle hydratuje na hemihydrát. Kvůli tomu začal být anhydrit AIII považován za "rozpustný" anhydrit, přitom se o jeho rozpustnosti ve skutečnosti příliš

zjistit nedá [100]. Pro doplnění je vhodné také zmínit, že při ochlazování je anhydrit AIII stabilní do 36 °C (při relativní vlhkosti 50 %) [107].

Téměř v souladu s dosavadní literaturou je i teplotní rozmezí cca 200 až 400 °C, ve kterém rozpustný anhydrit AIII přechází na nerozpustný anhydrit AI (podle literatury 200 až 500 °C). V rámci tohoto rozmezí koexistují tyto dva anhydrity a jejich poměr závisí na konkrétní teplotě.

Teplotám nad 700 °C zatím v předchozích výzkumech (až na výjimky [6, 37]) nebyla věnována velká pozornost. V rámci této práce byly proto podrobněji popsány změny ve struktuře anhydritu AI vzniklé při těchto teplotách a jejich účinek na vlastnosti tohoto materiálu.

6 Závěr

Tato disertační práce vysvětlila chování sádrové pasty a sádrové malty během zahřívání a po následném ochlazení. Byly popsány změny ve strukturách těchto materiálů během zahřívání a po ochlazení. Dále byla upřesněna teplotní rozmezí, ve kterých sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) postupně přechází na jiné fáze – hemihydrát síranu vápenatého, anhydrit AIII a anhydrit AII. Byl testován také vliv teplotní zátěže na základní fyzikální, mechanické, vlhkostní a tepelné parametry zkoumaných materiálů. Změny těchto parametrů byly připsány konkrétním změnám v mikrostruktuře. Při porovnání jednotlivých experimentů byla zohledněna velikost vzorků, doba trvání tepelné zátěže a teplotní krok.

Cílem bylo zpočátku zejména vysvětlit změny mechanických a fyzikálních vlastností (které jsou důležité pro stavební praxi) způsobené tepelnou zátěží pomocí moderních analytických metod. Vzhledem k hojnému využívání materiálů na bázi sádry jako protipožární ochrany mnohých stavebních konstrukcí je toto téma zásadní. V rámci této práce byly průběžně porovnávány dosavadní poznatky o této problematice a nové výsledky experimentů. Kromě původních otázek se během výzkumu vyskytly i některé nové nejasnosti, které byly z větší části objasněny.

Souhrn výsledků této práce byl zařazen jako zvláštní kapitola kvůli lepší přehlednosti, a také proto, že jednotlivé výsledky spolu úzce souvisí.

V rámci této práce bylo zejména prokázáno, že:

- Fázové složení vzorku při dané teplotě závisí na způsobu testování – např. na velikosti vzorku a na historii tepelného zatěžování (na době, po kterou je vzorek vystaven dané teplotě, na teplotním kroku apod.).
- Dehydratace sádrovce může nastat už při teplotách cca 50 °C.
- Dehydratace sádrovce neprobíhá striktně v pořadí dihydrát → hemihydrát → AIII → AII. Sádrovec částečně dehydratoval při

75 °C nejprve na hemihydrát (vzniklo 5 % hemihydrátu) a po 24 hodinách začal vznikat také anhydrit All. Při 81 °C vznikal současně hemihydrát a nerozpustný anhydrit All. Rozpustný anhydrit Alll vznikal z hemihydrátu od teploty asi 90 °C, kdy přestal přibývat anhydrit All – to pokračovalo až do teploty asi 200 °C, kdy začal ubývat rozpustný anhydrit Alll a opět přibýval nerozpustný anhydrit All. Existovalo tedy teplotní rozmezí (asi 90 až 200 °C), ve kterém se množství anhydritu All (téměř) neměnilo.

- Mezi 200 a 400 °C přibývá anhydrit All a ubývá hemihydrát a anhydrit Alll.
- V rozmezí 400 až 600 °C se mikrostruktura anhydritu All výrazně nemění.
- Po výpalu na 700 °C jsou jehlicovité krystaly anhydritu All členitější a mají méně rovných ploch. Při dalším zvyšování teplot dochází k fragmentaci – původní jehlicovité krystaly se rozdělují na menší fragmenty, které už nejsou jehlicovité - mají všechny rozměry řádově stejné a také mají větší kontaktní plochy.
- Od asi 800 °C probíhá slinování – s rostoucí teplotou dosahují fragmenty větších rozměrů.
- Při teplotách nad 1100 °C se rozkládá anhydrit a začíná převažovat oxid vápenatý (CaO).

Ohledně stability jednotlivých fází bylo zjištěno, že:

- Anhydrit Alll přechází při laboratorních podmínkách na hemihydrát v případě malých vzorků (řádově v gramech) během několika minut až hodin. V případě větších vzorků (např. trámečků 40 x 40 x 160 mm) trvá tato přeměna déle.
- Hemihydrát obsažený v trámečcích (vzniklý při výpalu na 100 °C) působením vzdušné vlhkosti hydratuje na dihydrát – v místech s dostatečným prostorem, tj. v pórech, tak vznikají tenké jehlicovité krystaly.

Důsledkem přechodů mezi jednotlivými fázemi a změn tvaru krystalů dochází ke změnám hustoty a pórovitosti sádrové pasty. Konkrétně:

- Při dehydrataci roste pórovitost (přibývají zejména póry o průměru do 1 μm).
- Při slinování klesá pórovitost (zanikají nejmenší póry a přibývají póry větší než 10 μm).
- Hustota roste při dehydrataci (zejména z dihydrátu na hemihydrát), při přechodu anhydritu AIII na anhydrit AII a při slinování.

Změny hustoty a pórovitosti sádrové pasty se navenek projevují např. změnami:

- objemu (po výpalu na 1 000 °C poklesl objem o více než 50 %),
- tepelné vodivosti (do 100 °C součinitel tepelné vodivosti klesá, od 200°C mírně roste, od 600 °C roste výrazně, při 1 000 °C je větší než před výpalem),
- vlhkostní vodivosti (po výpalu na 1 000°C je faktor difúzního odporu vyšší než před výpalem),
- pevnosti (pevnost roste při sušení, prudce klesá při dehydrataci na hemihydrát, roste při dehydrataci z hemihydrátu na anhydrit AIII, lehce klesá při přechodu z anhydritu AIII na anhydrit AII, roste během defragmentace a slinování anhydritu AII),
- modulu pružnosti (průběh je podobný jako v případě pevnosti).

Působením vysokých teplot se také mění pH a rozpustnost.

Ohledně sádrové malty s křemičitým pískem bylo zjištěno, že:

- Díky plnivu dochází k menším objemovým změnám.
- Účinkem vysokých teplot je porušena mezifázová přechodová zóna mezi pojivem a plnivem což negativně ovlivňuje pevnost.

Tato práce doplnila některé zásadní informace o chování materiálů na bázi sádry po zatížení vysokými teplotami. Výsledky ukázaly, že chování materiálů na bázi sádry za zvýšených teplot není tak jednoznačné, jak by se mohlo na první pohled zdát. Hranice přechodů mezi jednotlivými síranovými fázemi nejsou pevně dané, ale existují teplotní rozmezí, ve kterých dochází ke koexistenci více fází. Složení při dané teplotě závisí také na historii tepelného zatížení. Poměrně složité bylo specifikovat vlastnosti anhydritu AlI, protože jeho mikrostruktura a vlastnosti se značně mění s teplotou výpalu, jak dokazují např. fotografie z elektronového mikroskopu. V budoucnosti by mohly být podrobněji prozkoumány mezilehlé teploty mezi teplotami zvolenými v této práci a také by mohly být doplněny informace o anhydritu Al.

7 Literatura

- [1] ČSN EN 12859 *Sádrové tvárnice – Definice, požadavky a metody*. ICS: 91.100.10. ÚNMZ, srpen 2011.
- [2] ČSN EN 13279-1 *Sádrová pojiva a sádrové malty pro vnitřní omítky - Část 1: Definice a požadavky*. ICS: 91.100.10. ÚNMZ, Duben 2009.
- [3] Gold Bond Two-Way Hardwall Gypsum Plaster. *Gold Bond*. [online]. Charlotte, North Carolina [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <https://www.goldbondbuilding.com/products/conventional-plaster/two-way-hardwall-plaster>
- [4] SCHULZE, Walter. *Necementové malty a betony*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1990. ISBN 80-030-0188-9.
- [5] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. 3. vyd. Bratislava: Jaga, 2013. ISBN 978-80-260-4972-2.
- [6] PRITZEL, C., T. KOWALD, Y., SAKALLI, R. TRETIN a H. PÖLLMANN. 9. Binding materials based on calcium sulphates. PÖLLMANN, Herbert, ed. *Cementitious Materials* [online]. Berlin, Boston: De Gruyter, 2017, 2017-12-18, s. 285-310 [cit. 2021-05-05]. ISBN 9783110473728. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/9783110473728-010>
- [7] About Gypsum. *Gypsum Products Development Association* [online]. [cit. 2021-5-5]. Dostupné z: <https://gpda.com/gypsum/>
- [8] DONALDSON, J. *A Treatise on Manures, their nature, preparation, and application. With a description of the most approved British Grasses. To which is added, a miscellaneous article on farming; with an estimate and description of an example-farm of three hundred acres*. 1846.
- [9] GYPSTREND *Sádrovcové doly* [online]. [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: <http://www.gypstrend.cz>
- [10] Mokrá vápencová vypírka spalin. *SKUPINA ČEZ* [online]. [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html
- [11] VENTA, G.J. Life cycle analysis of gypsum board and associated finishing products. *The Athena project: Gypsum Board and Associated Finishing products* [online]. Athena Sustainable Materials Institute, Canada. Duben 1997. [cit. 2021-07-30]. Dostupné z: https://calculatelca.com/wp-content/themes/athenasoftware/images/LCA%20Reports/Gypsum_Wallboard.pdf
- [12] WIRSCHING, Franz. Calcium Sulfate. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000 [cit. 2021-06-16]. DOI: 10.1002/14356007.a04_555. ISBN 3527306730. Dostupné z: <https://zh.booksc.eu/book/26383178/ca1bed>
- [13] LANCIA, A., M. PRISCIANDARO a D. MUSMARRA. Calcium sulphate. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. 5. vyd. John Wiley, 2012, s. 1-36 [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/316553029_Calcium_sulphate_-_Kirk-Othmer_Encyclopedia_of_Chemical_Technology_Fifth_Edition
- [14] Schéma odsíření mokrou vápencovou cestou. In: Mokrá vápencová vypírka spalin. *SKUPINA ČEZ* [online]. [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html

- [15] VIMMROVÁ, Alena. *Formulace materiálu na bázi sádrové pěny*. Praha, 2007. Disertační práce. ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Katedra materiálového inženýrství a chemie. Vedoucí práce Doc. Ing. Luboš Svoboda, CSc.
- [16] ČERNÝ, R., P. ROVNANÍKOVÁ a Z. KERŠNER. *Vlastnosti modifikované sádry*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2009. ISBN 978-80-214-3988-7.
- [17] FRIDRICHOVÁ, M., K. DVOŘÁK a D. GAZDIČ. Alpha Plaster Produced by Pressureless Method of Dehydration in Salt Solution. [online]. *Ceramics – Silikáty*. **58**(1), 21-27, 2013. [cit. 2021-05-21]. Dostupné z: https://www.ceramics-silikaty.cz/2014/pdf/2014_01_021.pdf
- [18] JIRÁSEK, J., M. VAVRO: *Nerostné suroviny a jejich využití*. [online]. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3 [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html
- [19] Scanning electron micrographs of the α -calcium sulfate hemihydrates prepared in the ethanol/water/ CaCl_2 solutions with various ethanol/water volume ratios (R, v/v). (a), (d) O. [SEM fotografie]. In: PAN, Z., G. YANG, Y. LOU, et al. Morphology Control and Self-Setting Modification of α -Calcium Sulfate Hemihydrate Bone Cement by Addition of Ethanol. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2013, 10, E219-E225 [cit. 2021-5-26]. ISSN 1546542X. DOI:10.1111/j.1744-7402.2012.02800.x. Dostupné z: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1744-7402.2012.02800.x>
- [20] CRESSEY, G. 4 - Gypsum Decorative Materials. *Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Building Decorative Materials* [online]. 54-74, 2011. ISBN 9780857092571. [cit. 2021-06-11] Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857092571500048>
- [21] SINGH, N.B. a B. MIDDENDORF. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* [online]. 2007, **53**(1), 57-77. ISSN 0960-8974. [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960897407000034>
- [22] YU, Q.L. a H.J.H. BROUWERS. Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration proces. *Construction and Building Materials* [online]. **25**(7), 2011, 3149-3157. ISSN 0950-0618. [cit. 2021-06-02]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810006823>
- [23] VIMMROVÁ, Alena. *Nové materiály na bázi síranu vápenatého*. Praha, 2015. Habilitační práce. ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Katedra materiálového inženýrství a chemie.
- [24] STRYDOM, C.A. et al. The thermal dehydration of synthetic gypsum. *Thermochimica Acta*, Vol. 269/270, 1995, 631-638.
- [25] WIRSCHING, F. Drying and Agglomeration of Flue Gas Gypsum. In: *The Chemistry and Technology of Gypsum*, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1984, 161-174.
- [26] TYDLITÁT, V., et al. Vliv teploty na hydrataci sádry a její stabilitu. *Stavební obzor 8/2007*. 2007, **8**, 231-234.
- [27] LEJSEK, L. Využití sádry ve stavebnictví. In: *Sádra ve stavebnictví: celostátní konference: 30.-31. květen 1967 - Brno*. Brno: ČSVTS, 1967. 155 s.
- [28] RAHMANIAN, I., Y. WANG. Thermal Conductivity of Gypsum at High Temperatures. A Combined Experimental and Numerical Approach. *Acta Polytechnica*. 2009, **49**(1), 16-20.

- [29] LÓPEZ BECEIRO, J., C. GRACIA-FERNÁNDEZ, J. TARRÍO-SAAVEDRA, S. GÓMEZ-BARREIRO, R. ARTIAGA. Study of gypsum by PDSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2012, **109**, 1177-1183. [cit. 2021-07-19]. DOI: 10.1007/s10973-012-2335-1. 109. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/237616556_Study_of_gypsum_by_PDSC
- [30] TG and DTG plots obtained with open crucibles [graf]. In: LÓPEZ BECEIRO, J., C. GRACIA-FERNÁNDEZ, J. TARRÍO-SAAVEDRA, S. GÓMEZ-BARREIRO, R. ARTIAGA. Study of gypsum by PDSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2012, **109**, 1179. [cit. 2021-07-19]. DOI: 10.1007/s10973-012-2335-1. 109. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/237616556_Study_of_gypsum_by_PDSC
- [31] CHRISTENSEN, Axel Nørlund, Maja OLESEN, Yngve CERENIUS a Torben R. JENSEN. Formation and Transformation of Five Different Phases in the $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ System: Crystal Structure of the Subhydrate $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and Soluble Anhydrite CaSO_4 . *Chemistry of Materials* [online]. 2008, **20**(6), 2124-2132. DOI: 10.1021/cm7027542. ISSN 0897-4756. [cit. 2021-07-19]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm7027542>
- [32] VIMMROVÁ, A., J. KREJSOVÁ, L. SCHEINHERROVÁ, M. DOLEŽELOVÁ a M. KEPPERT. Changes in structure and composition of gypsum paste at elevated temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020, **142**, 19-28. ISSN 1388-6150.
- [33] Schéma dehydratace sádrovce a vznik forem CaSO_4 [schéma]. In: SCHULZE, Walter. *Necementové malty a betony*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1990, s 65. ISBN 80-030-0188-9.
- [34] KREJSOVÁ, J., at. al. Formation of Anhydrite III at Gypsum Samples at Elevated Temperatures. *Mezinárodní konference ICNAAM*. 2020, 17-23 září, Sheraton Hotel, Rhodos, Řecko.
- [35] ŠATAVA, V. Equilibrium in the System $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. *Journal of The American Ceramic Society*. Semptember 1974. 385-387.
- [36] BALLIRANO, P., E. MELLS. The thermal behaviour of $\gamma\text{-CaSO}_4$. *Phys Chem Minerals* [online]. 2009, **36**, 319-327. [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0280-0>
- [37] PAYRAUDEAU, N., S. MEILLE, J. CHEVALIER, E. MAIRE a J. ADRIEN. In situ observation of plaster microstructure evolution during thermal loading. *Fire and Materials*. 2016, **40**(7), 973-984. DOI: 10.1002/fam.2357.
- [38] KUTHANDI, S.K. *Laboratory Scale Study of Calcium Sulfate Hydration Forms* [online]. 2014. Disertační práce a odborný projekt. [cit. 2021-06-] Dostupné z: <https://digitalcommons.wku.edu/theses/1467/>
- [39] FÉJEAN, J., C. LANOS, Y. MÉLINGE a C. BAUX. Behaviour of Fire-Proofing Materials Containing Gypsum, Modifications Induced by Incorporation Of Inert Filler. *Trans IChemE*. 2003, **81**.
- [40] SEUFERT, S., C. HESSE, F. GOETZ-NEUNHOEFFER, J. NEUBAUER. Quantitative determination of anhydrite III from dehydrated gypsum by XRD. *Cement and Concrete Research* [online]. 2009, **39**(10), 936-941. [cit. 2020-06-29] Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001483>
- [41] BEZOU, C., A. NONAT, J.-C. MUTIN, A.N. CHRISTENSEN, M.S. LEHMANN. Investigation of the crystal structure of $\gamma\text{-CaSO}_4$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ by powder diffraction methods. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 1995, **117**, 165-176. ISSN 0022-4596. doi:10.1006/jssc.1995.1260. [cit. 2020-06-16] Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459685712601>

- [42] DEUTSCH, Y., Y. NATHAN a S. SARIG. Thermogravimetric evaluation of the kinetics of the gypsum-hemihydrate-soluble anhydrite transitions. *Journal of Thermal Analysis*. 1994, **42**, 159-174.
- [43] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics* [online]. [cit. 2017-09-15]. 2004, 8. vydání. ISBN 0-471-41526-X. Dostupné z: <https://archive.org/details/IntroductionToSolidStatePhysics>
- [44] VALVODA, V., M. POLCAROVÁ a P. LUKÁČ. *Základy strukturní analýzy*. Praha: Karolinum, 1992. ISBN: 80-200-0280-4
- [45] KRAUS, Ivo. *Struktura a vlastnosti krystalů*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1993. 275 s. ISBN 80-200-0372-X.
- [46] 1.4 Krystalová mřížka. VÁVRA, V. a Z. LOSOS. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno., 2006, 11. 1. 2013 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_1_4_mrizka/kap_1_4_mrizka.htm
- [47] 2. TEORETICKÉ ZÁKLADY NAUKY O MATERIÁLU. *Ústav materiálového inženýrství: Fakulta strojní* [online]. [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/2_teoreticke-zaklady-nauky-o-materialu.pdf
- [48] SOUBUSTA, Jan. *Fyzika pevných látek SLO/PL*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3095-9.
- [49] Značení makroskopických prvků souměrnosti [tabulka]. In: KRAUS, Ivo. *Struktura a vlastnosti krystalů*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1993, 275 s. ISBN 80-200-0372-X.
- [50] Hermannovo-Mauguinovo značení a grafické značky makroskopických prvků souměrnosti ve směru kolmém k nákrešně [tabulka]. In: KRAUS, Ivo. *Struktura a vlastnosti krystalů*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1993, 275 s. ISBN 80-200-0372-X.
- [51] *Obecná mineralogie: Základní buňka* [online]. [cit. 2017-09-24]. Dostupné z: http://muzeum.mineral.cz/mineralogie/ucebnice/obecna_min/o_312.php#
- [52] TURK, D. H., L. BOUNINI. The Effect of Sorbed Water on the Determination of Phase Composition of CaSO₄.H₂O Systems by Various Methods. In *The Chemistry and Technology of Gypsum*, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1984, 49–56.
- [53] Illustration of the crystal structure evolution of the α-calcium sulfate hemihydrates prepared in the ethanol/water/CaCl₂ solutions with various ethanol/water volume ratios (R, v/v), (a) 0 [ilustrace]. In: PAN, Zongyou, Guangyong YANG, Yi LOU, et al. Morphology Control and Self-Setting Modification of α-Calcium Sulfate Hemihydrate Bone Cement by Addition of Ethanol. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2013, 10, E223 [cit. 2021-5-26]. ISSN 1546542X. DOI:10.1111/j.1744-7402.2012.02800.x. Dostupné z: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1744-7402.2012.02800>.
- [54] Atomic structure of a gypsum (010) growth slice, (b) gypsum crystal morphology with forms (010), (120), (011) and <111> which are commonly observed. In: BOSBACH, D., J.L. JUNTA-ROSSO, U. BECKER, M.F. HOCELLA JR. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **60**(17), 1995, 3295.
- [55] Crystal structure of gypsum as seen along [001]. In: BALLIRANO, P., E. MELIS. Thermal behaviour and kinetics of dehydration of gypsum in air from in situ real-time laboratory parallel-beam X-ray powder diffraction. *Phys Chem Minerals*. 2009, **36**, 392. DOI 10.1007/s00269-008-0285-8

- [56] IV.(b) SYMETRIE KRYSTALŮ A KRYSTALOVÉ TŘÍDY: 4. Tvar krystalů. *Krystalografická společnost: Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA)* [online]. Praha [cit. 2022-03-26]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kryst/str04-2a.htm>
- [57] AQUILANO, D. et al. Three study cases of growth morphology in minerals: Halite, calcite and gypsum. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2016, **62**(2), 227-251.
- [58] HILDYARD, R.C., et al. Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Analysis of Bassanite Transformation Textures and Crystal Structure Produced from Experimentally Deformed and Dehydrated Gypsum. *Journal of Petrology*. 2011, **52**(5), 839-856. DOI:10.1093/petrology/egr004
- [59] KUBÍNEK, R., K. ŠAFÁŘOVÁ a M. VŮJTEK. *Elektronová mikroskopie* [online]. Katedra experimentální fyziky a centrum výzkumu nanomateriálů, Univerzita Palackého v Olomouci, 2011 [cit. 2016-05-05]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/elmikro.pdf>. Skriptum.
- [60] KARLÍK, M. Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů. *Čs. čas. fyz.* 2005, **55**, 457- 464.
- [61] KARLÍK, Miroslav. *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN 978-80-01-04729-3.
- [62] Excitace atomu při nepružné interakci a následná deexcitace. In: KARLÍK, Miroslav. *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN 978-80-01-04729-3.
- [63] Interakční diagram. In: ZHOU, W. a Z. L. WANG. *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. New York: Springer, 2007. ISBN 0-387-39620-9. ISBN 0-387-33325-8.
- [64] ZHOU, W. a Z. L. WANG. *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. New York: Springer, 2007. ISBN 0-387-39620-9. ISBN 0-387-33325-8.
- [65] WILLIAMS, D.B., C.B. CARTER. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. 1996, 729 s. ISBN 978-0-387-76500-6.
- [66] GOLDSTEIN, I. J. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Druhé vydání. 1992. ISBN: 978-1-4612-7653-1.
- [67] CHAUHAN, A. and P. CHAUHAN. Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology. *Journal of Analytical and Bioanalytical techniques* [online]. 2014, **5**. Cit. [2021-07-30]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Dr-Ashish-Chauhan/publication/343788388_XRD_for_science_and_technology/links/5f3f9663299bf13404da5017/XRD-for-science-and-technology.pdf
- [68] MÁŠILKO, J. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. *CHEMPOINT: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. Fakulta chemická, VUT v Brně [cit. 2016-10-28]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovychvzorcich>
- [69] Bragg's Law. In: X-ray Basics. *MATERIALS RESEARCH LABORATORY AT UCSB: AN NSF MRSEC* [online]. The Regents of the University of California [cit. 2021-08-05]. Dostupné z: <http://www.mrl.ucsb.edu/centralfacilities/x-ray/basics>
- [70] Kurs krystalografie a strukturní analýzy. *Krystalografická společnost* [online]. [cit. 2021-08-05]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kurs/>
- [71] ROUSSEAU, R. How to Apply the Fundamental Parameters Method to the Quantitative X-ray Fluorescence Analysis of Geological Materials. *Journal of Geosciences and Geomatics* [online]. 2013, **1**(1),1-7. Cit. [2022-08-18]. Dostupné z:

- https://www.researchgate.net/publication/283459770_How_to_Apply_the_Fundamental_Parameters_Method_to_the_Quantitative_X-ray_Fluorescence_Analysis_of_Geological_Materials
- [72] ČSN EN 196-1. *Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti*. ICS: 91.100.10. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [73] ČSN EN 933-2 *Zkoušení geometrických vlastností kameniva - Část 2: Stanovení zrnitosti - Zkušební síta, jmenovité velikosti otvorů*. ICS 91.100.20. Český normalizační institut, duben 1997.
- [74] DOLEŽELOVÁ, M., J. KREJSOVÁ a A. VIMMROVÁ. Gypsum mortars with different types of aggregates: Design and properties. *Special Concrete and Composites 2016*. Bystřice nad Pernštejnem, Lísek, 13.10.2016 - 14.10.2016. Curich: Trans Tech Publications. 2017, s. 337-342. Key Engineering Materials. ISSN 1013-9826. ISBN 978-3-0357-1079-3.
- [75] ČSN EN 13454-2+A1 *Pojiva, kompozitní pojiva a průmyslově vyráběné maltové směsi pro podlahové potěry ze síranu vápenatého – Část 2: Zkušební metody*. ICS: 91.100.10; 91.100.50. Praha: ÚNMZ, únor 2008.
- [76] SPEYER, R. *Thermal Analysis of Materials* [online]. Vol. 5. Taylor & Francis Group, 1993, 300 s. [cit. 2021-9-1]. ISBN 9781482277425. Dostupné z: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/cvut/detail.action?docID=5379161&query=thermal+analysis>
- [77] VILLARS, Pierre a Karin CENZUAL, ed. *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*. 2018.
- [78] PAVLÍKOVÁ, Milena, Zbyšek PAVLÍK a Jiří HOŠEK. *Materiálové inženýrství I*. 2.přepřac. vyd. V Praze: České vysoké učení technické, 2011. 283 s. ISBN 978-80-01-04932-7.
- [79] VYAZOVKIN, S., N. KOGA a Ch. SCHICK, ed. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Recent Advances, Techniques and Applications* [online]. Elsevier Science & Technology, 2018. [cit. 2021-9-1]. ProQuest Ebook Central. Dostupné z: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/cvut/detail.action?docID=5322100>
- [80] ČSN 73 0540-3 *Tepelná ochrana budov - Část 3: Návrhové hodnoty veličin*. Praha: ÚNMZ, 2005.
- [81] ČSN 73 0540-4 *Tepelná ochrana budov - Část 4: Výpočtové metody*. Praha: ÚNMZ, 2005.
- [82] SLANINA, Petr. *Difúzní vlastnosti materiálů z pohledu nových tepelně technických norem* [online]. FSv, ČVUT v Praze, 2005 [cit. 2021-09-15]. Dostupné z: http://slanina.cz/publikace/files/14_slanina_difuzni_vlastnosti_materialu_z_pohledu_novych_tepelne_technickych_norem.pdf
- [83] KREJSOVÁ, J., M. DOLEŽELOVÁ a A. VIMMROVÁ. Microstructure of gypsum paste at elevated temperatures. In: *18th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM VIENNA GREEN 2018, Vídeň, 2018-12-03/2018-12-06*. Sofia: STEF92 Technology Ltd., 2018. s. 471-478. sv. 18. ISSN 1314-2704. ISBN 978-619-7408-71-3. DOI 10.5593/sgem2018V/6.4/S09.059
- [84] Evolution of gypsum crystal morphology during heating. In: PAYRAUDEAU, N., S. MEILLE, J. CHEVALIER, E. MAIRE a J. ADRIEN. In situ observation of plaster microstructure evolution during thermal loading. *Fire and Materials*. 2016, **40**(7), 978. DOI: 10.1002/fam.2357.
- [85] DOLEŽELOVÁ, M., J. KREJSOVÁ, a A. VIMMROVÁ. Structure and Properties of the Gypsum Mortar with Silica Sand Under Temperature Load. *Int J Thermophys* **43**, 93 (2022).

- [86] KLOUŽKOVÁ, A. et al. *Termická analýza: Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály* [online]. VŠCHT Praha, 2012 [cit. 2021-11-16]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>.
- [87] Building materials I: Gypsum. *University of Babylon* [online]. [cit. 2022-01-19]. Dostupné z: https://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_12_26717_5011.pdf
- [88] KUMAR SARNA, Satyendra. Silica Refractories. *Ispatguru* [online]. 2015 [cit. 2022-01-19]. Dostupné z: <https://www.ispatguru.com/silica-refractories/>
- [89] GREGEROVÁ, Miroslava, Pavel POSPÍŠIL a Miloš SUK. Technolologie. *Petrografie* [online]. [cit. 2022-01-19]. Dostupné z: <http://petrol.sci.muni.cz/Technolologie/skripta/cesky/Technolologie-skripta.htm>
- [90] GHAZI WAKILI K., et al. Thermal conductivity of gypsum boards beyond dehydration temperature. *Fire and Materials*. 2015, **39**, 85-94. DOI: 10.1002/fam.2234 Dostupné z: https://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_12_26717_5011.pdf
- [91] VOBORSKÁ, J., M. DOLEŽELOVÁ a A. VIMMROVÁ. Effect of high temperatures on gypsum paste and mortar. In: MEDVEĎ, I. a A. TRNÍK, eds. *THERMOPHYSICS 2016: 21ST INTERNATIONAL MEETING*. Terchová, 2016-10-12/2016-10-14. Melville, NY: AIP Publishing, AIP, the American Institute of Physics, 2016. AIP Conference Proceeding. ISSN 0094-243X. ISBN 978-0-7354-1410-5. DOI 10.1063/1.4955248.
- [92] DOLEŽELOVÁ, M., J. KREJSOVÁ a A. VIMMROVÁ. Influence of fine aggregate on some properties of gypsum mortars. In: *International Conference Building Materials, Products and Technologies*. 21st International Conference on Building Materials, Products and Technologies, Blansko, 2018-05-29/2018-05-31. Bristol: IOP Publishing Ltd, 2018. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. sv. 379. ISSN 1757-8981. DOI 10.1088/1757-899X/379/1/012005.
- [93] KREJSOVÁ, J., M. DOLEŽELOVÁ a A. VIMMROVÁ. Behavior of gypsum-based mortars with silica fume at high temperatures. In: TRNÍK, A., J. AVSEC a I. MEDVEĎ, eds. *THERMOPHYSICS 2017: 22nd International Meeting of Thermophysics 2017 and 4th Meeting of EnRe 2017*. 22nd International Meeting of Thermophysics 2017 and 4th Meeting of EnRe 2017, Těrchová, 2017-09-12/2017-09-14. Santa Fe: American Institute of Physics AIP, 2017. AIP Conference Proceedings. sv. 1866. ISSN 1551-7616. ISBN 978-0-7354-1546-1. DOI 10.1063/1.4994502
- [94] OHNO, H., S. NAKANO, K. MIYAKAWA, K. WATANABE a N. SHIOKAWA. Effects of phase transformations of silicas and calcium sulfates on the compressive strength of gypsum-bonded investments at high temperatures. *J Dent Res*. 1982, **61**(9), 1077–82. DOI: 10.1177/00220345820610091001.
- [95] Newman, E. S.. Behavior of calcium sulfate at high temperatures. In: *Journal of research of the National Bureau of Standards*. 1941, **27**, 191.
- [96] POWELL, D. A. Transformation of the α - and β -Forms of Calcium Sulphate Hemihydrate to Insoluble Anhydrite. [online] In: *Nature* **182**, 1958, 792 [cit. 2022-03-06]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/182792a0>.
- [97] FLECK, W. E. P., et al. The Differential Thermal Analysis of Natural and Synthetic Hydrates of Calcium Sulphate. *Can J. Chem* [online]. 1960, **38**(6), 936-943. [cit. 2022-03-04]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1139/v60-131>

- [98] KRAUSE, F. et al. Reactivity of Gypsum-Based Materials Subjected to Thermal Load: Investigation of Reaction Mechanisms. *Materials* [online]. 2020, 13(6):1427 [cit. 2021-11-16]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma13061427>
- [99] GAZDIČ, D., I. HÁJKOVÁ, M. FRIDRICOVÁ. High-Temperature X-Ray Powder Diffraction of Secondary Gypsum [online]. In: *International Journal of Civil and Environmental Engineering* 2014, 8(11), 1169 – 1172 [cit. 2022-03-06]. Dostupné z: <https://publications.waset.org/9999742/high-temperature-x-ray-powder-diffraction-of-secondary-gypsum>
- [100] POSNJAK, E. The System, CaSO₄-H₂O. *American Journal of Science*. 1938, XXXV-A(V), 247-272.
- [101] RYAN, J. V. Study of Gypsum Plasters Exposed to Fire [online]. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards-C. Engineering and Instrumentation*. 1962, 66C (4), 373-394.
- [102] NGUYEN, V. T. a H. TRAN. Research on the parameters influencing the thermal conductivity of gypsum plasterboard under fire conditions. *Cogent Engineering* [online]. 2019, 6(1). [cit. 2022-03-04]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/330450902_Research_on_the_parameters_influencing_the_thermal_conductivity_of_gypsum_plasterboard_under_fire_condition
- [103] DOLEŽELOVÁ, M. et al. Effect of high temperatures on gypsum-based composites. *Construction and Building Materials*. 2018, 168, 82-90.
- [104] HOFF, J. H. *Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen*. 1909, II, s. 42 a s. 72. Braunschweig.
- [105] HOANG T., H. M. ANG a A. L. ROHL. Effects of temperature on the scaling of calcium sulphate in pipes. *Powder Technology*. 2007, 179(1). DOI:10.1016/j.powtec.2006.11.013
- [106] CASPARI, A. Calcium Sulphate Hemihydrate and the Anhydrites I - Crystallography. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* [online]. 1935 [cit. 2022-03-04]. Dostupné z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/epdf/10.1098/rspa.1936.0083>
- [107] LUNDGREN, C.J. a HESSE N. *Phase Transformation Temperature in Calcium Sulfate Hemihydrate Measured by Vapor Sorption Analysis* [online]. 2007 [cit. 2022-03-04]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA341a%20%20Phase%20Trans%20Temp%20Cal%20Sulf%20Hemihydrate%20by%20VS.pdf>

8 Seznam příloh

- 1 Vlastnosti fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [12]
- 2 Grafické znázornění krystalových mřížek [51]
- 3 Technický list elektrikářské sádry Rigips
- 4 Prohlášení o vlastnostech elektrikářské sádry Rigips
- 5 Protokol XRF – prvkové složení sádrového pojiva Rigips
- 6 Difraktogram elektrikářské sádry Rigips s popsányými vrcholy
- 7 Difraktogram normalizovaného písku
- 8 Mikrostruktura pálené sádrové pasty
- 9 Difraktogramy sádrových past vystavených vysokým teplotám

9 Seznam obrázků

Obr. 1.	Vznik energosádrovce v tepelné elektrárně [14]	11
Obr. 2.	Krystaly α -sádry (a) [19], β -sádry (b) [archiv autorky]	13
Obr. 3.	DTA a TG (termogravimetrická) křivka hydratované sádry [30]	15
Obr. 4.	Vyznačení báze (šedě), mřížkových bodů (červeně) a základní buňky (žlutě) - jedna z možných variant.....	22
Obr. 5.	Hermannovo-Mauguinovo značení a grafické značky makroskopických prvků souměrnosti ve směru kolmém k nákresně. Symboly 2/m, 3/m, 6/m značí ještě střed souměrnosti. [50]	25
Obr. 6.	Morfologie krystalu sádry a) [53] a sádrovce b) [54] a atomová struktura sádrovce v rovině (010) [54].....	28
Obr. 7.	Atomová struktura sádrovce v rovině podél [001] [55]	29
Obr. 8.	Excitace atomu při nepružné interakci a následná deexcitace (a) [62] a interakční diagram (b) [63]	31
Obr. 9.	Braggův zákon [69].....	33
Obr. 10.	Elektrikářská sádra od výrobce RIGIPS [archiv autorky]	35
Obr. 11.	Normalizovaný písek (vlevo – fotografie z elektronového mikroskopu Phenom XL; vpravo – fotografie z digitálního fotoaparátu) [archiv autorky]	36
Obr. 12.	Křivka zrnitosti normalizovaného písku	37
Obr. 13.	Umístění ocelového hrotu ve vzorku [archiv autorky]	38
Obr. 14.	Vzorky připravené pro SEM [archiv autorky]	39
Obr. 15.	Zalévání vzorku do epoxidové pryskyřice [archiv autorky].....	40
Obr. 16.	Vzorky v pryskyřici s uhlíkovými částicemi [archiv autorky].....	40
Obr. 17.	Vzorek určený pro EDS analýzu [archiv autorky]	41
Obr. 18.	Forma na vzorky pro dilatometrii A) pohled B) shora C) rozložená a D) nástavec na broušení. Legenda: 1- otvor na vzorek; 2 - aretační tyč; 3 - utahovací kolík, 4 - šroubek, 5 – spodní deska	48
Obr. 19.	DIO 562 LC-2CH, Starmans (A) a Pundit Lab (B)	53
Obr. 20.	Porovnání GP lab (vlevo) a GP 50 °C (vpravo); Phenom.....	54
Obr. 21.	Mikrostruktura sádrové pasty po vystavení vysokým teplotám; Merlin	55
Obr. 22.	Schéma dehydratace, fragmentace a slinování krystalu sádrovce [84].....	56
Obr. 23.	Dehydratace, fragmentace a slinování skutečných krystalů sádrovce	57
Obr. 24.	Změny mikrostruktury v čase	57
Obr. 25.	Rehydratace sádrovce – GP 100 °C; 365 dní	58
Obr. 26.	Rentgenová mikroanalýza sádrové malty (GP 50 °C) pomocí EDS	59
Obr. 27.	Mikrostruktura sádrové malty po vystavení vysokým teplotám; Phenom.....	60

Obr. 28.	Detaily vybraných leštěných malt (všude stejné měřítko).....	61
Obr. 29.	GM 100 °C: Porušení v oblasti MPZ (vlevo) a popraskané krystaly (vpravo)	62
Obr. 30.	Porovnání MPZ sádrových malt: 50 °C a 1 000 °C.....	63
Obr. 31.	Nesoudržnost pojiva a plniva, GM 1 000 °C.....	63
Obr. 32.	Termogravimetrická křivka sádrové pasty (GP)	64
Obr. 33.	Termogravimetrická křivka sádrové pasty (GP) – detail A.....	65
Obr. 34.	DTG sádrové pasty (GP).....	65
Obr. 35.	DTG sádrové pasty (GP) – detail B	66
Obr. 36.	TG a DTG sádrového pojiva	66
Obr. 37.	DSC sádrové pasty (GP).....	67
Obr. 38.	DSC sádrového pojiva.....	68
Obr. 39.	EGA analýza sádrové pasty	69
Obr. 40.	XRD sádrové pasty A) – čerstvě po výpalu	72
Obr. 41.	XRD sádrové pasty A) – 365 dní po výpalu	74
Obr. 42.	XRD sádrové pasty B) během výpalu (vlevo) a A) po ochlazení (vpravo).....	76
Obr. 43.	Difraktogramy ochlazených sádrových past.....	77
Obr. 44.	Difraktogramy sádrových past při teplotách 50 °C až 800 °C	78
Obr. 45.	Difraktogramy sádrových past při teplotách 800 °C až 1 300 °C	78
Obr. 46.	XRD sádrové pasty C) během výpalu v závislosti na čase	80
Obr. 47.	XRD sádrové pasty C) během výpalu v závislosti na čase	81
Obr. 48.	XRD sádrové pasty C) během výpalu v závislosti na čase	82
Obr. 49.	vzorky 3 min po přiložení pH papírků.....	84
Obr. 50.	Vzorky 30 min po přiložení pH papírků (400 až 1000°C).....	84
Obr. 51.	Hustota sádrové pasty (GP) a malty (GM) v závislosti na teplotě	85
Obr. 52.	Hmotnostní změny sádrové pasty (GP) a malty (GM) v závislosti na teplotě	86
Obr. 53.	Objemová hmotnost sádrové pasty (GP) a malty (GM) v závislosti na teplotě .	87
Obr. 54.	Celková pórovitost sádrové pasty (GP) a malty (GM).....	88
Obr. 55.	Distribuce velikosti pórů sádrové pasty GP vztažená k objemu vzorku	90
Obr. 56.	Distribuce velikosti pórů sádrové malty GM vztažená k objemu vzorku	90
Obr. 57.	Změna objemu a délky sádrové pasty (GP) a malty (GM).....	91
Obr. 58.	Lomová plocha sádrové pasty (GP)	92
Obr. 59.	Vzorek sádrové malty (GM) a sádrové pasty (GP) po výpalu na 1 000° C	92
Obr. 60.	Lomové plochy vzorků sádrové pasty GP (nahore) a malty GM (dole).....	92
Obr. 61.	Záznam z dilatometrie sádrové pasty (GP).....	94
Obr. 62.	Součinitel tepelné vodivosti GP a GM v závislosti na teplotě	95
Obr. 63.	Měrná tepelná kapacita sádrové malty (GM) a pasty (GP)	95
Obr. 64.	Vzorky pro testování tepelných vlastností	96
Obr. 65.	Faktor difúzního odporu sádrové pasty (GP) a malty (GM).....	97

Obr. 66.	Změny pevností a dynamického modulu pružnosti sádrové pasty GP (E1 zjištěn přístrojem Starmans; E2 zjištěn přístrojem Pundit Lab)	99
Obr. 67.	Změny pevností a dynamického modulu pružnosti sádrové malty GM (E1 zjištěn přístrojem Starmans; E2 zjištěn přístrojem Pundit Lab.....	100
Obr. 68.	Závěrečné schéma – sádrová pasta (GP).....	106
Obr. 69.	Závěrečné schéma – sádrová malta (GM).....	107

10 Seznam tabulek

Tab. 1.	Schéma dehydratace sádrovce a vznik forem CaSO_4 [33]	16
Tab. 2.	Teploty [$^{\circ}\text{C}$] přechodů mezi fázemi $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ podle vybraných zdrojů	17
Tab. 3.	Vlastnosti zatuhlé sádry	19
Tab. 4.	Vlastnosti fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ jako práškového pojiva	20
Tab. 5.	Rozdělení fázových přeměn $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ na endotermické a exotermické.....	21
Tab. 6.	Značení makroskopických prvků souměrnosti [49].....	24
Tab. 7.	Parametry krystalografických soustav [43, 45, 47, 48].....	26
Tab. 8.	Vlastnosti fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ z hlediska mikrostruktury	28
Tab. 9.	Prvkové složení sádrového pojiva Rigips zjištěné XRF analýzou.....	35
Tab. 10.	Složení sádrového pojiva Rigips podle výsledků z XRD analýzy	36
Tab. 11.	Vlastnosti použitých mikroskopů	42
Tab. 12.	Porovnání použitých metod termické analýzy.....	42
Tab. 13.	Profex – parametry fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	45
Tab. 14.	Profex – parametry méně zastoupených fází.....	45
Tab. 15.	Modely vybraných anhydritů - symetrie mřížky, prostorová grupa, Hermann-Mauguinovo značení [77].....	46
Tab. 16.	Prvkové složení zjištěné bodovou analýzou [atom. %].....	71
Tab. 17.	Vlhkostní vlastnosti sádrové pasty (GP) a sádrové malty (GM)	97
Tab. 18.	Vlastnosti fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (testováno na sádrové pastě GP)	101
Tab. 19.	Složení a struktura sádrových vzorků při dané teplotě.....	102
Tab. 20.	Závěrečná tabulka – zhodnocení přínosu práce	105
Tab. 21.	Existence fází $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ během zahřívání	109

Table 1. Phases in the CaSO₄-H₂O system

Characteristic	Calcium sulfate dihydrate	Calcium sulfate hemihydrate	Anhydrite III	Anhydrite II	Anhydrite I
Formula	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	CaSO ₄ · 1/2 H ₂ O	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄
Molecular mass <i>M_r</i>	172.17	145.15	136.14	136.14	136.14
Thermodynamic stability, °C	< 40	metastable*	metastable*	40 – 1180	> 1180
Forms or stages	two forms: α β	three stages: β-anhydrite III β-anhydrite III' α-anhydrite III	three stages: β-anhydrite III β-anhydrite III' α-anhydrite III	three stages: AII-s, slowly soluble anhydrite AII-u, insoluble anhydrite AII-E, <i>Estrichgips</i>	high-temperature anhydrite
Other names, often based on the application	gypsum raw gypsum synthetic gypsum chemical gypsum byproduct gypsum set gypsum hardened gypsum FGD gypsum	α-form: α-hemihydrate autoclave plaster α-plaster β-form: β-hemihydrate stucco plaster β-plaster plaster of Paris [26499-65-0]	soluble anhydrite	raw anhydrite natural anhydrite anhydrite synthetic anhydrite chemical anhydrite byproduct anhydrite calcined anhydrite	high-temperature anhydrite
Synthesis conditions: temperature, °C, and atmosphere	< 40	α-form: > 45, from aqueous solution β-form: 45 – 200 in dry air	α- and β-AIII: 50 and vacuum or 100 in air β-AIII': 100 in dry air	200 – 1180	> 1180
Production temperature, °C	< 40	α-form: 80 – 180 β-form: 120 – 180	β-AIII and β-AIII': 290 α-AIII: 110	300 – 900, specifically AII-s: < 500 AII-u: 500 – 700 AII-E: > 700	not produced commercially

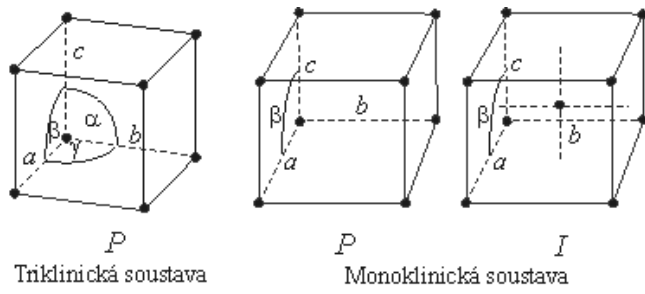
* Metastable in dry air.

Table 2. Physical properties of the CaSO₄.x H₂O

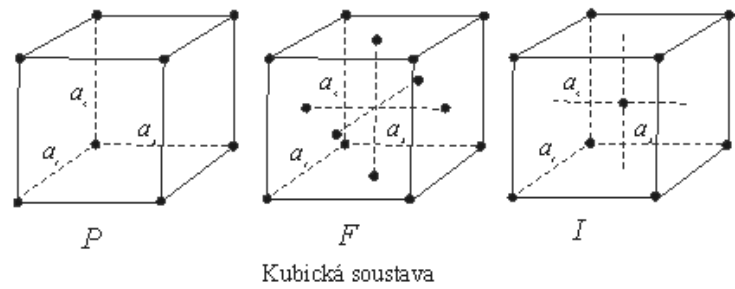
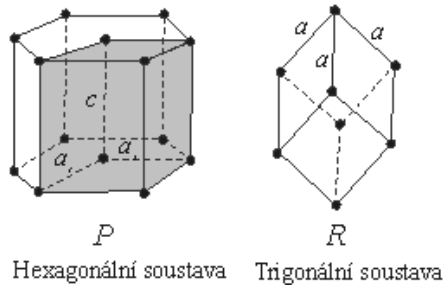
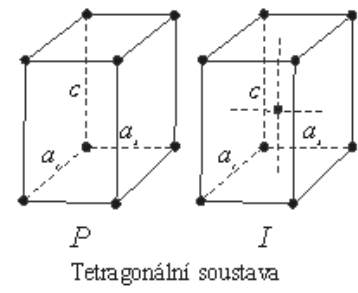
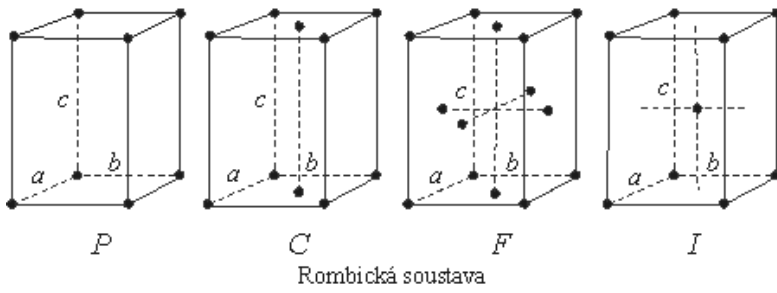
Property	Calcium sulfate dihydrate	Calcium sulfate hemihydrate			Anhydrite I
		α-form	β-form	Anhydrite III	
Water of crystallization, wt %	20.92	6.21	6.21	0.00	0.00
Density ρ, g/cm ³	2.31	2.757	2.619 – 2.637	2.580	undetermined
Hardness, Mohs	1.5	–	–	–	–
Solubility in water at 20 °C, g CaSO ₄ per 100 g of solution	0.21	0.67	0.88	hydrates to the hemihydrate	–
Refractive indices					
n_{α}	1.521	1.559*	–	1.501	undetermined
n_{β}	1.523	1.5595*	–	1.501	–
n_{γ}	1.530	1.584	–	1.546	–
Optical character	+	–	–	+	undetermined
Optical orientation	$n_{\beta} \parallel b$ $n_{\gamma/c} = 52^{\circ}$	$c \parallel n_{\gamma}$	–	$c \parallel n_{\gamma}$	undetermined
Axial angle 2V	58 – 60 °	14 °	–	$\approx 0^{\circ}$	undetermined
Lattice symmetry	monoclinic	monoclinic	–	orthorhombic	undetermined
Space group	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>I</i> 121	–	<i>C</i> 222	undetermined
Lattice spacing, nm					
<i>a</i>	0.5679	1.20317	–	1.20777	undetermined
<i>b</i>	1.5202	0.69269	–	0.69723	undetermined
<i>c</i>	0.6522	1.26712	–	0.63040	undetermined
β	118.43°	90.27°	–	–	undetermined

* Average.

Příloha 2 _ Grafické znázornění krystalových mřížek [51]



Obr. 3.8: Čtyřnáct typů Bravaisových buněk (mřížek).



Sádra Rigips

pro elektroinstalační, vodoinstalační,
topenářské a jiné stavební práce

Popis výrobku:

Jedná se o sádrovou hmotu vyrobenou vypálením z energosádrovce. Chemicky se jedná o hemihydrát síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ s přísadami.

Sádrové pojivo pro přímé použití na stavbě – skupina A2 podle EN 13 279-1:2009

Oblast použití:

Sádra je především určena pro elektroinstalační práce. Dále je vhodná pro práce vodoinstalační, topenářské a jiné stavební práce (opravy poškozených míst, vyspravení prasklin apod.)

Technická data:

Předkládané hodnoty jednotlivých technických dat jsou průměrné (skutečné vlastnosti mohou vykazovat jisté odchylky).

Vlastnost	Hodnota
Třída reakce na oheň	A1
Počáteční doba tuhnutí	>8 min
Konec doby tuhnutí	<20 min
Směsný poměr s vodou	0,55 až 0,8 litru na 1 kg
Pevnost v tlaku	> 2MPa
Barva	Běžovo-bílá
Skladovatelnost	12 měsíců

VYDÁNO: 3.12.2018

Saint-Gobain Construction Products CZ a.s., Divize Rigips
 Smrčková 2485/4, 180 00 Praha 8 – Libeň
 tel.: 220 406 606, mobil: 724 600 800, e-mail: ctp@rigips.cz

Změny poměru sádry a vody se projeví ve vlastnostech zpracované sádry, zejména době tuhnutí a výsledné pevnosti.

Sádrové výrobky nejsou dále použitelné, jsou-li nevhodně uloženy tj. v otevřeném obalu, vystaveny účinku vyšší vzdušné vlhkosti.

Zpracování:

Podklad

Aplikace se provádí při teplotě prostředí, podkladu a materiálu od +5 až 30 °C. Podklad musí být v souladu s platnými normami, objemově stálý, soudržný, suchý, čistý, nepromrzlý, zbavený prachu, mastnoty či nesoudržných vrstev a jiných nečistot.

Zpracování

Suchou směs důkladně promícháme s vodou v množství 0,55 až 0,8 litru na 1 kg suché směsi do hladké konzistence, tak aby nevznikly hrudky (sádra se vsypává do čisté vody). Do rozmíchané směsi nepřisypávejte suchý materiál, hrozí tvorba hrudek.

Pokud kotvíte hmoždinku, doporučujeme ji zatěžovat min. po 24 hodinách. Používáme čisté nádoby a nářadí, zbytky sádry zkracují dobu zpracovatelnosti.

Namíchanou směs spotřebujte v co nejkratší době, nejlépe cca do 10 minut. Do materiálu, u kterého již začal proces tuhnutí, se nesmí dolévat voda a nesmí být dál zpracováván.

Skladování:

Při skladování v původních neotevřených obalech a v suchém prostředí a při teplotě od +5°C do 30°C, je záruční doba stanovena na 12 měsíců od data výroby uvedeného na obale. Působením vlhkosti na produkt před jeho zpracováním může nastat změna fyzikálních vlastností (snížení reaktivnosti s vodou). K ochraně produktu během nebo před jeho zpracováním se musí otevřené nebo porušené obaly náležitě ochránit před působením vzdušné vlhkosti.

Bezpečnost a ochrana zdraví při práci:

Před započítím práce věnujte pozornost pokynům, které jsou uvedeny na obalu výrobku. Dodržujte obecná pravidla bezpečnosti a ochrany zdraví při práci. Při práci s výrobkem nejezte, nepijte, nekuřte a používejte předepsané ochranné pracovní pomůcky.

Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc. Při požití vypít dostatečné množství vody malými doušky a vyhledejte lékařskou pomoc. Při kontaktu s pokožkou omýt vodou a mýdlem. Uchovávejte mimo dosah dětí. Prázdný obal patří do tříděného odpadu.

Bezpečnostní list pro produkt není zpracován. Podle Nařízení 1278/2008/ES směs nebyla klasifikována jako nebezpečná a nesplňuje podmínky stanovené v článku 31 nařízení 1907/2006, při jejichž splnění je nutno bezpečnostní list zpracovat.

Likvidace odpadů:

Postupujte podle zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech, v platném znění.

Balení:

1,5 kg/ks 400 pytlů /paleta 600 kg

5 kg/ks 144 pytlů /paleta 720 kg

20 kg/ks 42 pytlů /paleta 840 kg



PROHLÁŠENÍ O VLASTNOSTECH

číslo: Elektrikářská sádra PV - 17b/2013-CZ

Elektrikářská sádra

1. Jedinečný identifikační kód typu výrobku:
Elektrikářská sádra
2. Typ, série nebo sériové číslo nebo jakýkoli jiný prvek umožňující identifikaci stavebních výrobků podle čl. 11 odst. 4 :
Elektrikářská sádra
Lot.nr../dat prod. Na obalu výrobku
3. Zamýšlené použití nebo zamýšlená použití stavebního výrobku v souladu s příslušnou harmonizovanou technickou specifikací podle předpokladu výrobce:
Sádrové pojivo pro přímé použití na stavbě A2 podle EN 13279-1:2009
4. Jméno, firma nebo registrovaná obchodní známka a kontaktní adresa výrobce podle čl. 11 odst. 5:
Saint-Gobain Construction Products CZ a.s.,
Divize Rigips,
Smrčková 2485/4,
180 00 Praha 8 – Libeň
5. Případně jméno a kontaktní adresa zplnomocněného zástupce, jehož plná moc se vztahuje na úkoly uvedené v čl. 12 odst. 2:
Není relevantní
6. Systém nebo systémy posuzování a ověřování stálosti vlastností stavebních výrobků, jak je uvedeno v Příloze V:
Systém 4
7. V případě prohlášení o vlastnostech týkajících se stavebního výrobku, na který se vztahuje harmonizovaná norma:
Počáteční zkoušky typu a kontrola řízení výroby u výrobce

8. V případě prohlášení o vlastnostech týkajících se stavebního výrobku, pro který bylo vydáno evropské technické posouzení:

Není relevantní

9. Vlastnosti uvedené v prohlášení:

Základní charakteristiky	Vlastnost	Harmonizované technické specifikace
Reakce na oheň	A1	EN 13279-1:2009
Vzduchová neprůzvučnost	NPD	EN 13279-1:2009
Tepelný odpor	NPD	EN 13279-1:2009

10. Vlastnost výrobku uvedená v bodě 1 a 2 je ve shodě s vlastností uvedenou v bodě 9.

Toto prohlášení o vlastnostech se vydává na výhradní odpovědnost výrobce uvedeného v bodě 4

Podepsáno za výrobce a jeho jménem:

V Praze dne 01.10.2017



.....
Ing. Nikola Hoffmann
Ředitel Divize Rigips

Příloha 5 __ Protokol XRF - prvkové složení sádrového pojiva Rigips

ARL 9400 Rh 60kV LiF200 LiF220 Ge111 TlAP
 \uq4\ASC\Kdata.asc 2001-05-15 ..\ChData.asc 2010-02-01
 Calculated as : Elements Matrix (Shape & ImpFc) : 4 Ca..
 X-ray path = Vacuum Film type = 2 PP 4mikr
 Case number = 0 Known Mass, Area, Rest, Dilution
 Eff.Diam. = 25.0 mm Eff.Area = 490.6 mm2
 KnownConc = 0 %
 Rest = 0 % Viewed Mass = 810.986 mg
 Dil/Sample = 0 Sample Height = 1.00 mm

< means that the concentration is < 50 mg/kg
 <2e means wt% < 2 StdErr. A + or & means: Part of 100% sum

Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%
11 Na	<		29 Cu	<		52 Te	<
12+Mg	0.336	0.029	30 Zn	<		53 I	<
13+Al	0.276	0.026	31 Ga	<		55 Cs	<
14+Si	0.390	0.031	32 Ge	<		56 Ba	<
0.059			33 As	<		SumLa..Lu	0.011
15 P			34+Se	<		72 Hf	<
15+Px	0.0124	0.0056	35 Br	<		73 Ta	<
16+Sx	34.45	0.24	37 Rb	<		74 W	<
16 S			38+Sr	0.0333	0.0091	75 Re	<
17+Cl	0.0220	0.0074	39 Y	<		76 Os	<
18 Ar	<		40+Zr	<		77 Ir	<
19+K	0.042	0.010	41+Nb	<		78 Pt	<
20+Ca	64.15	0.24	42 Mo	<		79 Au	<
21 Sc	<		44 Ru	<		80 Hg	<
22+Ti	0.044	0.010	45 Rh	<		81 Tl	<
23 V	<		46 Pd	<		82 Pb	<
24 Cr	<		47 Ag	<		83 Bi	<
25+Mn	<2e	0.0027	48 Cd	<		90 Th	<
26+Fe	0.230	0.024	49 In	<		92 U	<
27 Co	<		50 Sn	<		94 Pu	<
28 Ni	<		51 Sb	<		95 Am	<

==== Light Elements ===== Noble Elements ===== Lanthanides
 =====

SumBe..F	0	0	44 Ru	<		57 La	<
4 Be			45 Rh	<		58 Ce	<
5 B			46 Pd	<		59 Pr	<
6 C			47 Ag	<		60 Nd	<
7 N			75 Re	<		62 Sm	<
8 O			76 Os	<		63 Eu	<
9 F			77 Ir	<		64 Gd	<
			78 Pt	<		65 Tb	<
			79 Au	<		66 Dy	<
						67 Ho	<
						68 Er	<
						69 Tm	<
						70 Yb	<
						71 Lu	<

KnownConc= 0 REST= 0 D/S= 0
 Sum Conc's before normalisation to 100% : 70.2 %

60000

40000

20000

0

Intensity [counts]

Příloha 6

- I observed
- I calculated
- I difference
- Background
- Gypsum
- Bassanite
- ANHYDRITE
- Calcite
- Portlandite

Qgypsum=0.1443+-0.0013
 Qbassanite=0.7415+-0.0019
 Qanhydrite=0.0729+-0.0012
 Qcalcite=0.0406+-0.0012
 QPortlandite=0.00068+-0.00021

G

B

G

B

G

B

B

G

B

G

B

B

B

B

B

B

A

Diffraction Angle [°2θ]

80.00

70.00

60.00

50.00

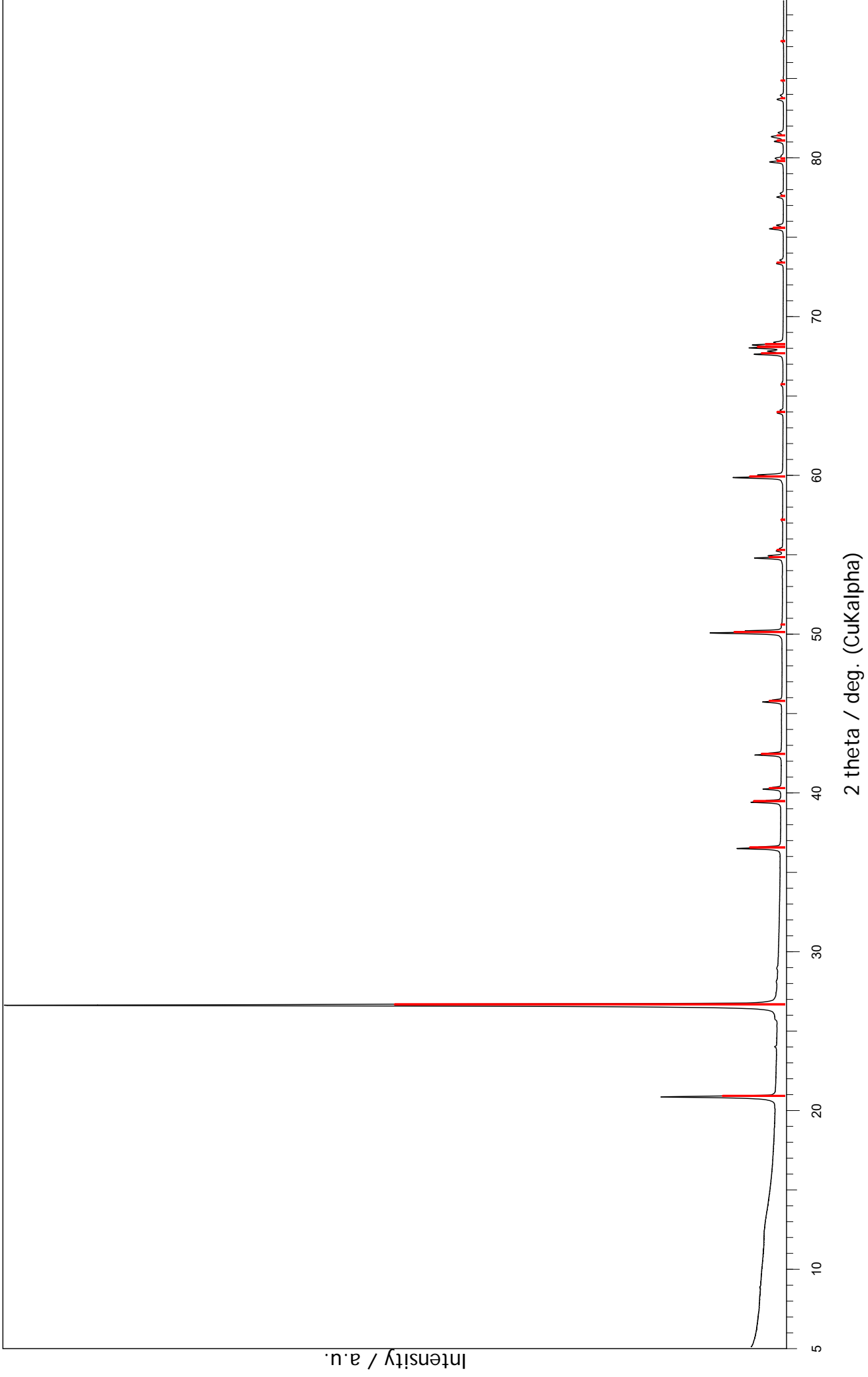
40.00

30.00

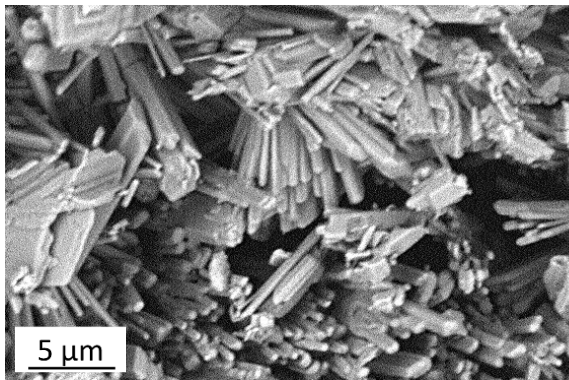
20.00

10.00

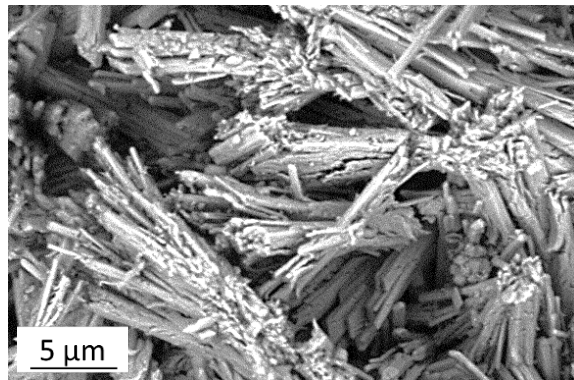
CVUT-Keppert-R-as-received
46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2



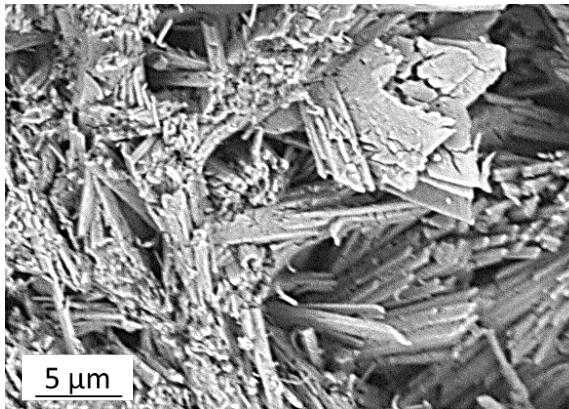
Příloha 8 - Mikrostruktura pálené sádrové pasty (GP); Phenom XL



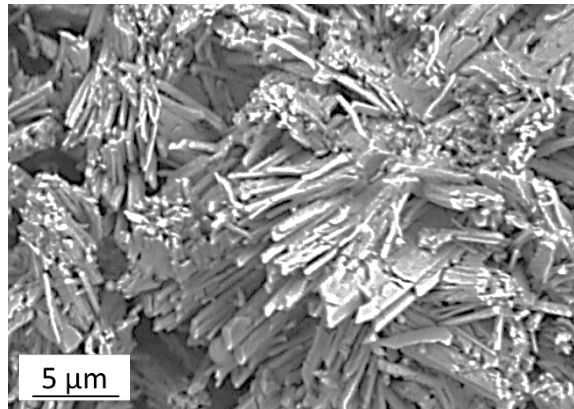
50 °C



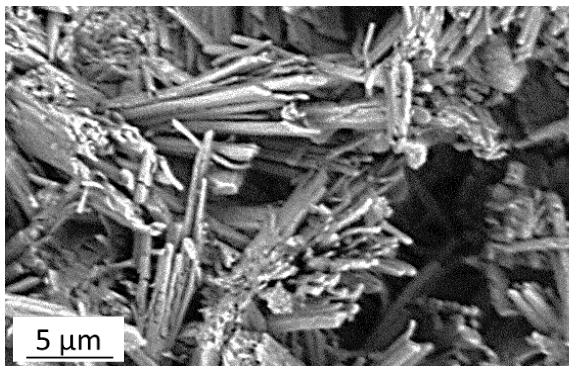
100 °C



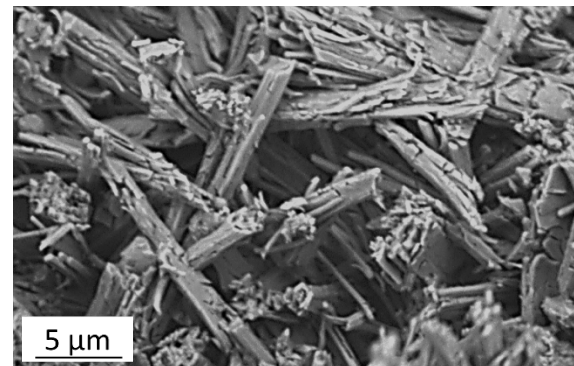
150 °C



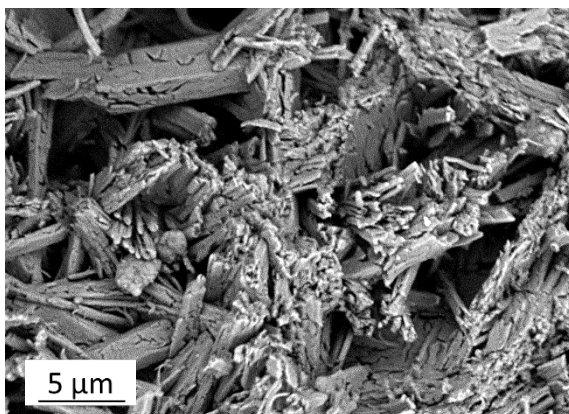
200 °C



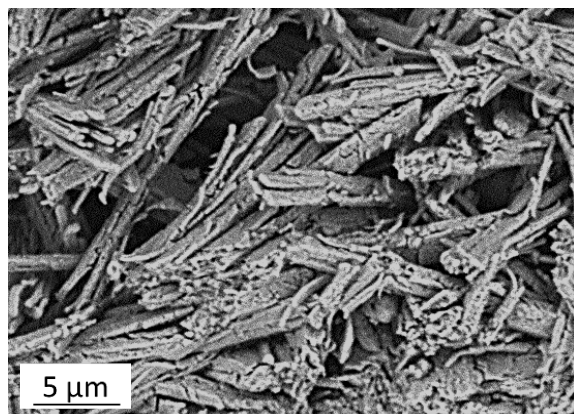
300 °C



400 °C

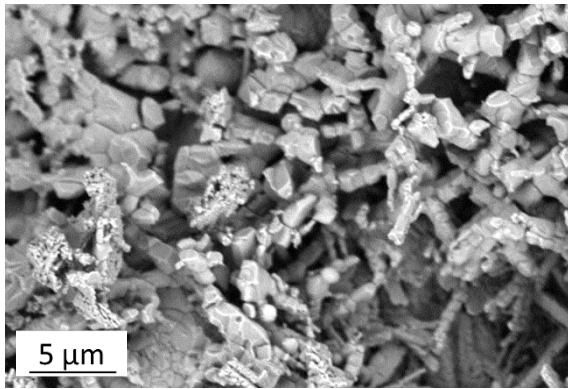


500 °C

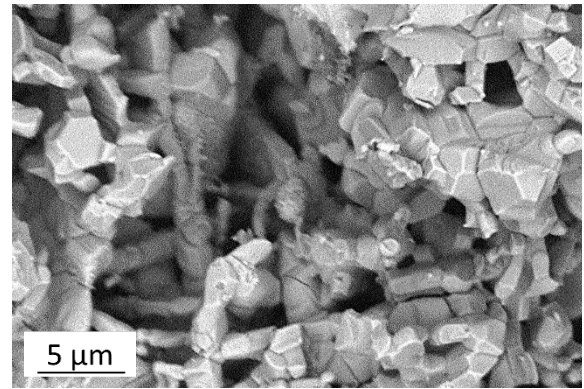


700 °C

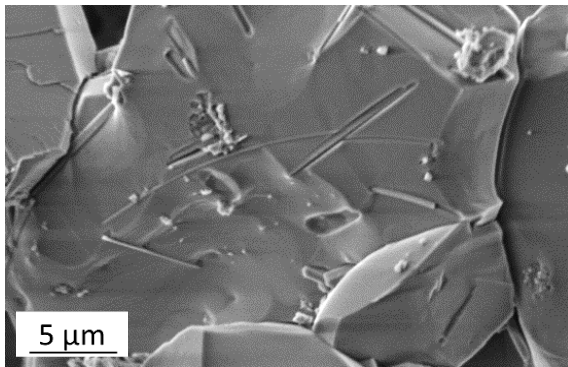
Příloha 8 - Mikrostruktura pálené sádrové pasty (GP); Phenom XL



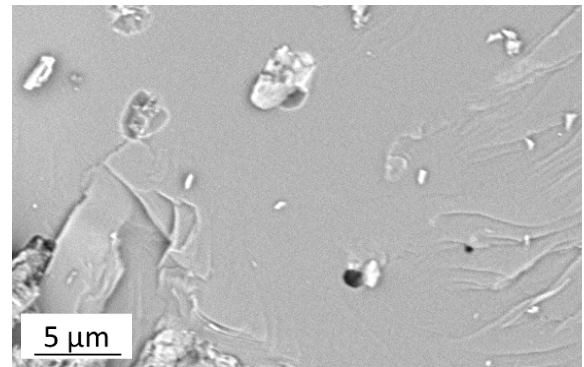
800 °C



900 °C



1000 °C



1260 °C

Obr. 1. Fotografie sádrové pasty GP (Phenom XL)

Příloha 9_Difraktogramy sádrových past vystavených vysokým teplotám

