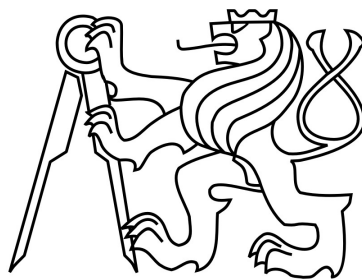


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ
FAKULTA STAVEBNÍ
Katedra materiálového inženýrství a chemie



DIPLOMOVÁ PRÁCE
Vliv pucolánu na vlastnosti ternárních malt
na bázi sádry

Tomáš Ondračka

2016

Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Alena Vimmrová, Ph.D.

Poděkování

Poděkování patří především vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Aleně Vimmrové Ph.D. za vedení práce, ochotu, vstřícnost, připomínky a za čas, který mi věnovala. Dále patří poděkování Ing. Magdaleně Doležalové a Bc. Jitce Krejsové za pomoc při výrobě vzorků i při experimentech samotných. V neposlední řadě děkuji i Ing. Lence Scheinherrové za pomoc při interpretaci termické analýzy.

Abstrakt

Tato práce popisuje vliv pucolánových příměsí na vlastnosti síranovápenatých malt uložených ve vlhkém prostředí. Konkrétně byl zkoumán křemičitý úlet, jemně granulovaná vysokopecní struska a cihelný prach. Jako aktivátor pucolánové reakce byl zvolen hydroxid vápenatý.

První část práce se zabývá obecně charakteristiky sádry a vzdušného vápna jako stavebních materiálů. Dále jsou zde popsány nejvýznamnější latentně hydraulické a pucolánové příměsi a je zde uveden i přehled vícesložkových pojiv založených na síranu vápenatém s latentně hydraulickými a pucolánovými příměsemi.

Experimentální část se věnuje návrhu směsi ternárních malt a popisu zkušebních metod, které byly následně provedeny na zkušebních vzorcích. Zkoumána byla pórovitost, pevnostní a difuzní vlastnosti. Malty byly podrobeny i termické analýze a zkoumány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Výsledky ukázaly, že pucolánové příměsi výrazně mění vlastnosti malty založené na síranovápenaté bázi. Dvě ze tří nových ternárních malt při uložení ve vlhkém prostředí dosáhly mnohem lepších pevnostních vlastností než referenční malta bez pucolánových příměsí.

Klíčová slova: sádra, vápno, pucolány, křemičitý úlet, vysokopecní struska, cihelný prach, ternární malta, vlhké prostředí

Abstract

This thesis describes the influence of pozzolan admixtures on properties of calciumsulfate based mortars kept in wet. Concretely the influence of silica fume, fine granulated blast furnace slag and brick powder. The Calcium hydroxid was chosen as the activator of pozzolan reaction.

The first part of thesis is about the general characteristics of gypsum and lime and their application as construction materials. Farthermore there are described the most important latent hydraulic and pozzolan admixtures and then there is also mentioned overview of different type component binders based on calcium sulfate with latent hydraulic and pozzolan admixtures.

The experimental part of thesis deals with the mixture design of ternary mortars and also describes experimental methods used on experimental samples. Points of interest were porosity, mechanical and diffuse properties. Mortar samples were also researched by scanning electron microscope and thermic analysis. Results showed that pozzolan admixtures significantly changed properties of gypsum-lime based mortars. Two of three new mortars which were kept in wet achieved much better results in mechanical experiments than the referential mortars without any pozzolan admixture.

Key words: gypsum, lime, pozzolans, silica fume, fine granulated blast furnace slag, brick powder, ternary mortars, wet condition

Obsah

1	Úvod.....	7
2	Materiály pro výrobu ternárních malt	8
2.1	Sádra	8
2.1.1	Historie a chemické složení.....	8
2.1.2	Mineralogie sádry.....	8
2.1.3	Základní druhy sádry a pojiv na bázi sádry.....	12
2.1.4	Tuhnutí sádry a sádrových pojiv	14
2.1.5	Vliv vlhkosti na vlastnosti sádry	14
2.2	Latentně hydraulické a pucolánové materiály	17
2.2.1	Mechanismus pucolánové reakce.....	18
2.2.2	Popílek.....	20
2.3	Křemičitý úlet (mikrosilika).....	22
2.3.2	Jemně mletá vysokopecní struska	24
2.3.3	Metakaolin.....	26
2.3.4	Cihelný prach	28
2.4	Aktivátory pucolánové reakce	29
2.4.1	Vzdušné vápno	29
2.5	Pojiva na bázi síranu vápenatého s latentně hydraulickými nebo pucolánovými vlastnostmi.....	31
2.5.1	Hydratace síranovápenatých pojiv s latentně hydraulickými a pucolánovými příměsemi.....	32
2.5.2	Možné složky pro výrobu síranovápenatých materiálů s latentně hydraulickými a pucolánami příměsemi	33
2.5.3	Vlastnosti síranovápenatých pojiv s latentně hydraulickými a pucolánovými složkami ³⁴	
2.6	Maltová ternární pojiva	35
3	Experimentální část.....	36
3.1	Metody měření a získané naměřené veličiny	36
3.1.1	Hmotnostní vlhkost	36
3.1.2	Objemová hmotnost	36
3.1.3	Pórovitost a distribuce velikosti pórů.....	38
3.1.4	Pevnost v tahu za ohybu.....	38
3.1.5	Pevnost v tlaku	39

3.1.6	Termická analýza	40
3.1.7	Difúzní vlastnosti	42
3.1.8	XRD (X-ray Powder Diffraction)	43
3.1.9	XRF (Rentgenová fluorescenční spektrometrie).....	44
3.1.10	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	45
3.2	Ternární malty na bázi sádry	46
3.2.1	Materiály pro ternární malty	46
3.2.2	Popis jednotlivých složek.....	47
3.2.3	Návrh směsi.....	52
3.3	Příprava ternárních směsí	55
3.4	Výsledky a diskuze.....	56
3.4.1	Hmotnostní vlhkost, objemová hmotnost a pórovitost.....	56
3.4.2	Distribuce velikosti pórů ternárních malt.....	58
3.4.3	Objemové změny materiálů	60
3.4.4	Termická analýza ternárních malt	62
3.4.5	Mechanické vlastnosti ternárních malt.....	67
3.4.6	Difúzní vlastnosti ternárních malt	71
3.4.7	Rastrovací elektronová mikroskopie ternárních malt.....	72
4	Závěr	80
	Literatura	81
	Seznam obrázků	86
	Seznam tabulek	87

1 Úvod

Sádra je jedním z historicky nejdéle využívaných stavebních materiálů. Nicméně její využití vždy bylo jen velmi omezené. Sádra je vhodná pro aplikaci v interiérových omítkách, kde pomáhá ke stabilizaci vlhkosti. V posledních dekádách stoupá její význam i díky využití v sádrokartonu a v minulosti našla uplatnění jako interiérová štuková výzdoba. Naproti tomu v exteriérech nebo v místech s větší relativní vlhkostí vzduchu je použití sádry nevhodné kvůli ztrátě pevnost a také její částečné rozpustnosti.

Sádra díky tomu, že obsahuje velké množství chemicky vázané vody, je vynikající protipožární materiál. Proto se i v dřívějších dobách používala jako protipožární ochrana dřeva. Vzhledem k tomu, že se v dnešní době soustavně zvyšují nároky na požární bezpečnost, roste i význam sádry jako protipožárního materiálu.

Dalším důvodem, hovořícím pro větší využití sádry, je snaha snižovat ekologickou zátěž plynoucí z průmyslové výroby. Podstatnou složku tvorby skleníkových plynů připadající na průmyslovou výrobu tvoří výroba stavebních materiálů. Jedná se zejména o výrobu cementu a vápna. Teplota při výrobě těchto materiálů překračuje více než 1000°C a je tedy velmi energeticky náročná. Jen v České republice zdejší cementárny vyprodukují okolo 2,5 mil tun oxidu uhličitého [1] a dohromady se výroba stavebních hmot podílí zhruba na 4 % celkové produkce skleníkových plynů. [2]. Výroba sádry z přírodního sádrovce vzniká za mnohem nižších teplot a je tedy energeticky méně náročná. Sádra také vzniká jako odpadní produkt dalších odvětví průmyslu a její využití ve stavebním průmyslu je tedy žádoucí.

Cílem této práce bylo vytvořit maltu na bázi sádry, jejíž mechanické vlastnosti by při vystavení vlhkému prostředí byly odolnější než běžné sádrové malty a zároveň si uchovaly ostatní vlastnosti, pro něž je sádrová malta využívána.

Pro zlepšení mechanických vlastností byly použity pucolánové příměsi, které vznikly jako vedlejší produkt průmyslové výroby, konkrétně se jednalo o křemičitý úlet, vysokopecní strusku a cihelný prach. Jako aktivátor pucolánové reakce byl zvolen hydroxid vápenatý.

V první části této práce jsou popsány jednotlivé složky a jejich vlastnosti, ze kterých byly malty vytvořeny. Popsány jsou zde i další složky, které pro výrobu ternárních malt také přichází v úvahu. V druhé části práce jsou popsány vlastní experimenty na nových materiálech.

2 Materiály pro výrobu ternárních malt

2.1 Sádra

2.1.1 Historie a chemické složení

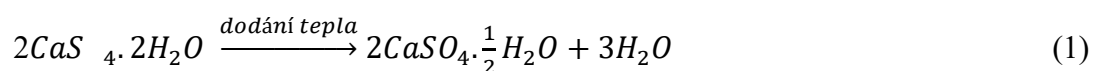
Sádra je jeden z historicky nejstarších stavebních materiálů, používaných tisíce let. Sádru využívali například staří Římané a jako pojivo byla nalezena i v Cheopsově pyramidě (2650 př.n.l.).

Po chemické stránce je sádra hemihydrát síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a získává se tepelným zpracováním sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Sádrovec můžeme získávat z více zdrojů. První možností je těžba přírodního sádrovce z evaporitových ložisek, vzniklých odpařováním vody z mořských nebo jezerních pánví, v současnosti (od roku 1964) je v České republice v provozu jediný lom u obce Koberžice. [3]

Jako výhodnější se jeví získávání průmyslového (syntetického) sádrovce. Ten vzniká buď při odsiřování spalin tepelných elektráren a jedná se o tzv. energosádrovec, nebo vzniká jako vedlejší produkt v chemickém, potravinářském a sklářském průmyslu (chemosádrovec). Vzhledem k tomu, že se jedná o odpadní látku, je opětovné využití průmyslového sádrovce velmi žádoucí. Obsah čistého sádrovce se pohybuje kolem 90% a na rozdíl od přírodního sádrovce má menší velikost zrna a zpravidla i vyšší vlhkost.

2.1.2 Mineralogie sádry

Rozhodující vliv na vlastnosti sádry má její mineralogické složení. Rovnice (1) zobrazuje dehydrataci dihydrátu síranu vápenatého (sádrovce) na hemihydrát síranu vápenatého (sádry) za dodání energie (teplota 110°- 150°C):



Podle tepelného zpracování vznikají různé krystalické formy hemihydrátu, které se liší svými vlastnostmi:

α – hemihydrát – vzniká při teplotě větší než 115°C v prostředí plně nasyceném vodní parou (např. autoklávovací proces). α – hemihydrát má poměrně kompaktní, uspořádanou krystalovou strukturu a vytváří pravidelně uspořádané, jehlicovité krystaly. K následné

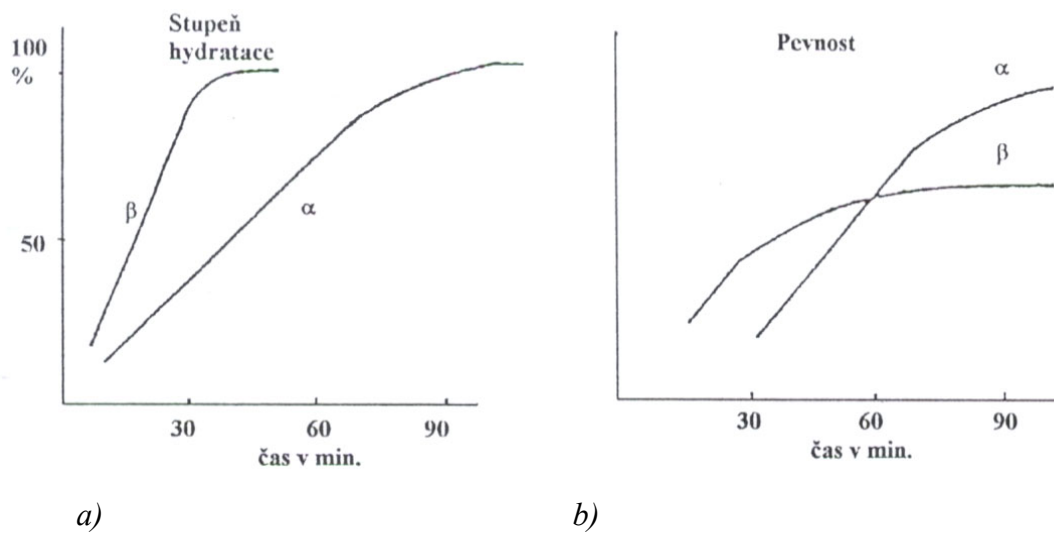
hydrataci postačuje menší vodní součinitel ($w=0,4$), rychleji tuhne (do 20 minut) a dosahuje i vyšších pevností.

β – hemihydrát – vzniká v prostředí, které není plně nasyceno vodní parou, tzn. při běžném zahřívání a teplotě 100-150°C za atmosférických podmínek. K výrobě β – hemihydrátu je potřebná co nejvyšší čistota sádrovce (>90%), případná přítomnost anhydritu (CaSO_4) negativně ovlivňuje kvalitu výsledného produktu. Struktura β – hemihydrátu je pórovitější a má nepravidelný tvar s větším počtem poruch v krystalické mřížce, při stejné zrnitosti má větší měrný povrch než α - hemihydrát, a proto je potřeba dodat větší množství záměsové vody ($w = 0,60$). [4]

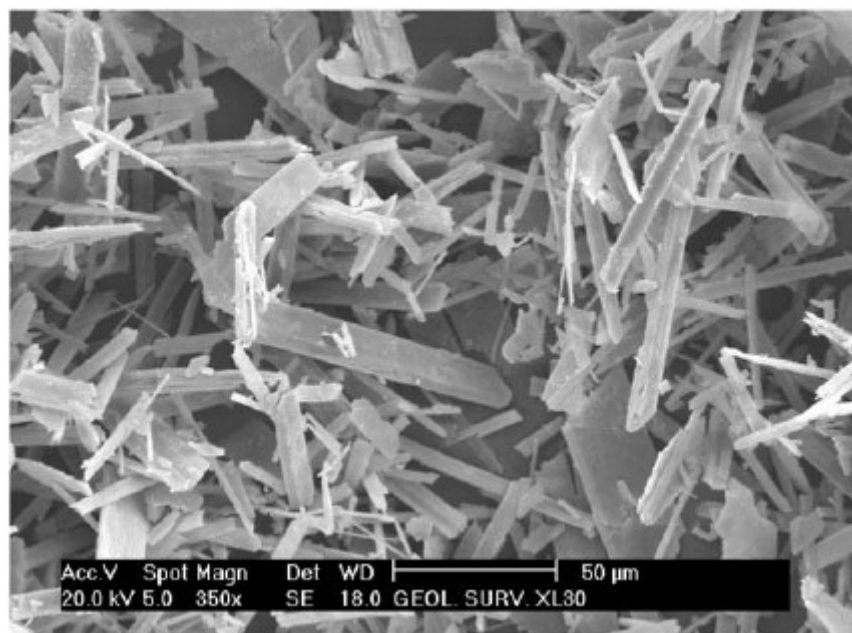
Základní rozdíly mezi α a β - hemihydrátem jsou uvedeny v tab. 1 a na obr. 2.

Tab. 1 Porovnání α a β - hemihydrátu. Podle Gregerové (1996) [5], Adámka et al. (1997) [6] a Svobody et al. (2004). [7]

vlastnost	α - hemihydrát	β - hemihydrát
teplota vzniku hemihydrátu (°C)	115	107
teplota úplné dehydratace (°C)	200 - 210	170 - 180
hustota ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	2,72 - 2,73	2,67 - 2,68
velikost částic (μm)	10-20	1-5
porosita částic	není porézní	je porézní
měrný povrch	menší	větší
doba dehydratace podle vývinu tepla (min.)	17 - 20	7 - 12
objemové zvětšení (střední)	0,0028	0,0016
začátek tuhnutí (min.)	6,5	24
doba tuhnutí (min.)	9	30
pevnost v tahu za ohybu po 1 hod. $v/s = 0,7$ (MPa)	4,2	2,6
pevnost v tahu za ohybu po 1 hod. $v/s = 1,7$ (MPa)	2,4	1,6
pevnost v tahu za ohybu po vysoušení $v/s = 0,7$ (MPa)	6,2	4,2
pevnost v tahu za ohybu po vysoušení $v/s = 1,0$ (MPa)	3,6	2,6
pevnost v tlaku po 1 hod. $v/s = 0,7$ (MPa)	8,4	6,0
pevnost v tlaku po 1 hod. $v/s = 1,0$ (MPa)	4,7	3,2
pevnost v tlaku po vysoušení $v/s = 0,7$ (MPa)	15,5	12,6
pevnost v tlaku po vysoušení $v/s = 1,0$ (MPa)	9,6	7,0



Obr. 1 Srovnání průběhu hydratace a nárůstu pevnosti u (a) α - a (b) β -sádry. Podle Gregerové (1996). [5]



Obr. 2 Snímek rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) krystalů sádry bez přídavku aditiv [8]

2.1.3 Základní druhy sádry a pojiv na bázi sádry

Sádry a maltoviny na bázi sádry můžeme rozdělit podle různých kritérií, např.: podle použití, podle způsobu výroby, anebo podle technologických vlastností. Rozdělení podle technologických vlastností:

- rychle tuhnoucí sádra,
- pomalu tuhnoucí sádra,
- přídatkem modifikované sádrové maltoviny,
- anhydritové maltoviny.

Rychle tuhnoucí sádra je tvořena především α - a β - hemihydrátem a menším množstvím anhydritu. Obvykle vzniká při teplotě do 150°C (maximálně až do 170°C). Používá se například jako štukatérská sádra. V případě, že dominantní zastoupení má β - hemihydrát, jedná se o stavební sádry, ze které se vyrábí např.: stavební dílce, sádrokartonové a sádrovláknité desky a omítky. Dále se z rychle tuhnoucí sádry vyrábí i modelářská sádra, tvořená zejména α - hydrátem, která se používá v keramickém průmyslu pro výrobu sádrových forem.

Pomalou tuhnoucí sádra se vyrábí výpalem sádrovce při teplotách 800 – 1000 °C. Síran vápenatý se za této teploty rozkládá na oxid vápenatý (CaO) a oxid siřičitý (SO₂). Výsledným produktem je materiál, který je tvořen přibližně z 80 % z anhydritu, dále z volného oxidu vápenatého (5%) a zbylou složku tvoří hemihydrát (tzn. 15%). Pomalu tuhnoucí sádra začíná nabývat na pevnosti po dvou až pěti hodinách a může tvrdnout i 40 hodin. Používá se jen ve stavebnictví a to na podlahy, obkladové desky a omítky. Obecně bývá nazývána jen jako anhydrit.

Modifikovaná sádra je sádra s přidáním další složky, která vylepšuje její vlastnosti, může se jednat o pucolány nebo jiné latentně hydraulické látky nebo přísady ovlivňující zpracovatelnost a jiné potřebné vlastnosti sádry. Můžeme sem zařadit i tzv. historické sádroviny, které vznikaly výpalem sádrovce s kamenci nebo boraxem. [4]

Podle ČSN 72 2301 [9] se sádra rozlišuje podle:

- pevnosti v tlaku (v MPa) na třídy G-2, G-3, G-4, G-5, G-6, G-7, G-10, G-13, G-16, G-19, G-22 a G-25, kde číslo u každé pevnostní třídy udává nejmenší pevnost v MPa po dvou hodinách,
- doby tuhnutí na rychle tuhnoucí, normálně tuhnoucí a pomalu tuhnoucí,
- jemnosti mletí na hrubě mletou, středně mletou a jemně mletou.

Požadavky na doby tuhnutí a jemnosti mletí jsou uvedeny v tab. 2. Doporučené použití jednotlivých tříd sádry ve stavebnictví a průmyslu je prezentováno v tab. 3.

Tab. 2 Požadavky na doby tuhnutí a jemnosti mletí sádry podle ČSN 72 2301. [9]

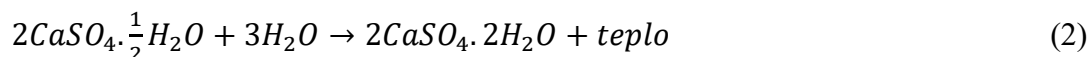
druh	označení tuhnutí	počátek	konec tuhnutí max.
rychle tuhnoucí	A	2 min	15 min
normálně tuhnoucí	B	6 min	30 min
pomalou tuhnoucí	C	20 min	není stanoven
druh	označení	zbytek na síť 0,2 mm nejvýše (%)	
hrubě mletá	I	30	
středně mletá	II	15	
jemně mletá	III	2	

Tab. 3 Doporučené použití sádry podle ČSN 72 2301. [9]

	použití	doporučené třídy a druhy
1	sádrové stavební odlitky všech druhů	G-2 až G-7 (A-B-C, I-II-III)
2	tenkostěnné stavební výrobky a dekorační prvky	G-2 až G-7 (A-B, I-II)
3	omítky, spárování, speciální účely	G-2 až G-25 (B-C, II-III)
4	výroba forem a modelů v průmyslu (výroba porcelánu, keramiky, strojírenství), lékařské účely	G-5 až G-25 (B, III)
5	lékařské účely	G-2 až G-7 (A-B, II-III)

2.1.4 Tuhnutí sádry a sádrových pojiv

Tuhnutí sádry je opačný proces než výroba sádry ze sádrovce, průběh reakce je znázorněn rovnicí (2):



Po smíchání sádry s vodou vznikne přesycený roztok, ve kterém začne krystalizovat dihydrát síranu vápenatého a postupně dochází ke „srůstu“ krystalů a výsledný produkt tak nabývá na pevnosti. Rychlost tuhnutí závisí na množství anhydritu obsaženém v pojivu, tzn. teplotě, při které byla sádra vypálena. Čím byla teplota vyšší, tím bude výsledný produkt tuhnout pomaleji. Rychlost tuhnutí lze modifikovat i dalšími způsoby. Zrychlení je možno docílit pomocí redukce množství záměsové vody, teplotou záměsové vody, delší dobou míchání nebo přidáním urychlovače tuhnutí. Zpomalit tvrdnutí je naopak možno přidáním zpomalovače (např. kyselina citrónová). [4]

2.1.5 Vliv vlhkosti na vlastnosti sádry

Použití sádry ve stavebních konstrukcích má svá úskalí. Jedním z problémů je částečná rozpustnost zatvrdlé sádry ve vodě, ve 100 gramech vody se rozpustí přibližně 256 mg sádry. To znamená, že při dlouhodobém kontaktu sádry nebo materiálu na bázi sádry (sádrokartony, sádrové bloky, sádrové omítky) dochází k pozvolnému rozpuštění zatvrdlého sádrového pojiva. Množství takto rozpuštěného materiálu závisí na množství vody, které přijde do kontaktu s materiálem. Rozpuštění je intenzivnější, pokud je voda obměňována, jelikož nedochází k nasycení roztoku. Rozpustnost sádry ve vodě omezí přítomnost vápenných nebo síranových iontů, naopak v roztocích, které obsahují kyseliny nebo jiné ionty, se rozpustnost sádry zvyšuje. Jako příklad se uvádí, že obsah 100 g NaCl v 1 litru vody zvýší rozpustnost hydratované sádry třikrát. Rozpustnost může být časem i příčinou ztráty soudržnosti.

Problémem ve využití chemicky čisté sádry (tj. bez přidání přísad a příměsí), je i to, že sádra se změnou vlhkosti a teploty mění podstatně i své mechanické vlastnosti. Zvýšení vlhkosti sádry o 12% snižuje pevnost přibližně o 50% a z tohoto důvodu se nedoporučuje používat sádru v prostředí, kde relativní vlhkost vzduchu přesahuje 60%.

Posledním důležitým faktorem omezujícím použitelnost sádry při zvětšené vlhkosti je její korozní působení na kovy. To nastává, pokud roztok síranu vápenatého dosahuje pH 5 a

menší (při RH větší než 60%). Při této vlhkosti dochází ke korozi železa, které je v kontaktu se sádrou a vytvoří se rezavé skvrny na povrchu sádry. [10]

2.1.5.1 Ochrana sádry proti vlhkostní degradaci

Pro zlepšení odolnosti sádry proti vlhkosti se nabízí několik řešení:

- použití hydrofobizátorů
 - vnitřních (přidáním do sádrové kaše),
 - vnějších (nátěry),
- použití plastifikátorů – snížení vodního součinitele,
- přidáním polymerů,
- přidáním příměsí (vápno, pucolány, portlandský cement),
- technologie zpracování – vibrování nebo lisování,
- přídavek přísad, které na povrchu krystalů vytvářejí podmínky pro pravidelný růst krystalů a jejich srůstání. [11]

2.1.5.2 Hydrofobizace

V dnešní době se převážně upřednostňuje hydrofobizace vnitřní. Běžně používané hydrofobizační prostředky, které nacházejí uplatnění např. u vápenocementových omítek, sádrou hydrofobizují jen málo. Jako hydrofobizátory se zkoumaly různé druhy organokřemičitých sloučenin v práškové i kapalně formě, stearan zinečnatý a hlinitý, akryláty a metakryláty, redispergované prášky a další. Účinnost u některých ze zmíněných hydrofobizátorů se neprokázala ani po přidání do 4% hmotnosti. S rostoucí koncentrací hydrofobizátoru se navíc snížila pevnost sádry, ale nasákavost nijak výrazně neklesla. Jako vhodné hydrofobizátory se ukázaly silikonové oleje (aplikují se v koncentraci do 1% hm), které nasákavost sádry výrazně snižují. [12]

2.1.5.3 Přidání polymerů

Çolak [45] a Westerman [46] zkoušeli vylepšit vlastnosti sádry přidáním polymerů. Jako jedna z polymerních příměsí, vylepšující vlastnosti sádry byla zkoumána akrylátová polymerní disperze (kopolymer esteru metakrylové kyseliny se styrenem). Při větším přídavku hmotnostních procent (15%) akrylátového polymeru do sádry se prodloužil počátek

tuhnutí sádry až devítinásobně (z 6 minut na 54 minut). Akrylátová disperze měla vliv na snížení vodního součinitele sádrové kaše. U směsi s 15% hm. akrylátové disperze bylo sníženo množství záměsové vody o 36% se zachováním konzistence materiálu. Snížení množství záměsové vody mělo za následek menší porozitu materiálu. To přímo souvisí se snížením nasákavosti sádry. Použití polymerní akrylátové disperze zajistí, v porovnání s jinými podobnými systémy, dobrou zpracovatelnost, ta se začíná projevovat od přídavku většího než 5% disperze. Snížení vodního součinitele má pozitivní vliv na pevnost v tahu za ohybu i tlakovou pevnost. Naopak odolnost proti působení vody takto modifikované sádry se oproti běžné sádře zhoršila. [12]

2.1.5.4 Přidání plastifikátorů

Další možností, jak dosáhnout menšího vodního součinitele v sádrové směsi, je přidání plastifikátorů. Vimmrová zkoušela možnost modifikace sádry z lomu u obce Kobeřice. Vyzkoušeny byly plastifikátory Melment F10G (navržen speciálně pro sádro), Stachment, Stachesil a super plastifikátor Melflux PP 100F. Byl proveden rozlivový test dle ČSN 72 2301. Výsledky testu jsou uvedeny v tabulce 5. Největší vliv na sádrovou směs měl superplastifikátor (Melflux PP 100F), který snížil obsah záměsové vody ve směsi téměř o 30%. V kontrastu s tím, se neukázal žádný zásadní rozdíl mezi plastifikátory speciálně navrženými pro sádro a běžnými plastifikátory. [13]

Tab. 4 Rozlití sádrových směsí po přidání plastifikátoru, hodnoty rozlití jsou v centimetrech. [13]

Plastifikátor	Melment F10 G	Stachment NN	Stachesil	Melflux PP 100F
Množství [%]				
0				18
0,1				21,5
0,2				27
0,5	27	25,3		31
0,75				32,5
1	26,5	27,6		34,2
1,5	31	28,9		
2	31	29,6		
2,5	30,7	28		
5			14	
10			15	
15			12	

2.1.5.5 Přidání přísad

Vylepšit vlastnosti sádry je možno dosáhnout i pomocí použití pucolánových příměsí. Řada autorů popisuje u těchto materiálů zvýšení odolnosti vůči vlhkosti.

Pucolány pro svoje aktivní zapojení vyžadují přítomnost hydroxidu vápenatého ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nebo portlandského cementu, jejichž přidání zvýší pH směsi a může tak dojít k pucolánové reakci. Ve směsi bez zásaditých příměsí by pucolány působily jen jako inertní plnivo.

Materiály založené na sádrovém pojivu s příměsí pucolánu a budiče (hydroxid vápenatý, portlandský cement) se označují jako ternární pojiva. Ternární pojiva si z velké části uchovávají vlastnosti sádry, ale vyznačují se například vyšší objemovou hmotností a tepelnou vodivostí. Stejně jako sádru je můžeme považovat za difúzně otevřené, nicméně difúzní otevřenost klesá například u materiálů s obsahem metakaolinu, obzvláště pokud jsou uloženy ve vlhkém prostředí. U ternárních pojiv byly zkoumány i mechanické vlastnosti a ukázalo se, že při uložení ve vlhkém prostředí po sedmi dnech nabývají na pevnosti v tlaku i v tahu za ohybu větší než vzorky uložené na suchu. [14]

2.2 Latentně hydraulické a pucolánové materiály

Latentně hydraulické látky jsou takové látky, které po promíchání s vodou nejsou schopny hydratační reakce nebo reagují jen velmi neochotně a pomalu. Pro aktivaci potřebují v záměsové směsi přítomnost dalšího materiálu (budiče). Podmínkou pro vznik chemické reakce je zásadité prostředí v roztoku, které je docíleno právě pomocí budiče hydraulicity, mohou být například síranové nebo alkalické. Latentně hydraulické schopnosti se vyskytují u některých látek vzniklých jako vedlejší produkt při tepelných průmyslových procesech. Příkladem může být vysokopeční struska vzniklá jako vedlejší produkt při výrobě železa nebo elektrárenský popílek vznikající při spalování uhlí v tepelných elektrárnách.

Pucolány jsou křemičité nebo hlinitokřemičité anorganické látky, které samostatně nevykazují žádné pojivové vlastnosti nebo jen velmi malé. U pucolánové reakce jemně mleté frakce ve vodném roztoku chemicky reagují s hydroxidem vápenatý (obsaženém například v cementu). Vznikají tak sloučeniny s pojivovými vlastnostmi. Schopnost pucolánů vytvářet hydratační produkty označujeme jako pucolánovou aktivitu. Ta závisí na množství oxidu vápenatého, se kterým jsou pucolány schopny reagovat a na kinetice reakce. Pucolánovou aktivitu můžeme stanovit přímou a nepřímou metodou. Přímá metoda sleduje počáteční a koncové množství

hydroxidu vápenatého ve směsi, kde došlo k pucolánové reakci. Úbytek hydroxidu vápenatého se sleduje například termogravimetrickou analýzou nebo chemickou titrací (Fratinniho test, Saturated lime test). Nepřímé metody sledují fyzikální vlastnosti materiálu, které souvisí s pucolánou aktivitou, například vývin hydratačního tepla, elektrickou vodivost nebo pevnost. [14] Nejběžnější nepřímou metodou je stanovení indexu pevnostní aktivity (SAI - strength activity index). Pro posuzování SAI existují tři hlavní světově uznávané normy posuzující zejména použitelnost popílků a přírodních pucolánů (BS 3892, EN 196-5 a ASTM C311). SAI porovnává pevnost materiálu bez pucolánové příměsi a s pucolánovou příměsí, rovnice (3) pro stanovení SAI:

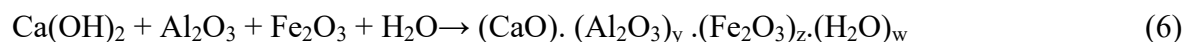
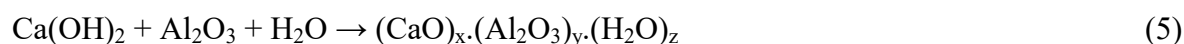
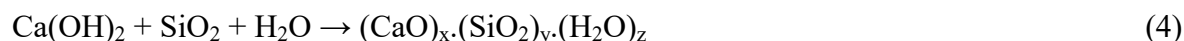
$$SAI = \frac{A}{B} \cdot 100 [\%] \quad (3)$$

kde A je tlaková pevnost vzorku s pucolánem a B je pevnost kontrolního vzorku. Podle normy BS 3892 je potřeba dosáhnout hodnoty 80% SAI po 28 dnech, aby se popílek dal označit jako pucolánově aktivní a mohlo dojít k nahrazení až 30% cementu. Norma ASTM C618 požaduje SAI větší než 75% pro nahrazení 20% cementu. [15]

2.2.1 Mechanismus pucolánové reakce

Pucolánová reakce vede k redukování hydroxidu vápenatého v reakční směsi. Například u betonu je to žádoucí děj, neboť krystalický hydroxid vápenatý (Portlandit) inhibuje přímý růst C-S-H krystalů. V případě že krystal C-S-H je namáhán kolmo na svou rovinnou plochu dochází i ke vzniku prasklin. Snižování velikosti krystalů portlanditu je možnost, jak zvyšovat únosnost a odolnost betonů.

Když je pucolánová příměs přidána do cementové nebo jiné reakční směsi s obsahem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dochází během hydratace k „napadení“ povrchu pucolánu reaktantem $(\text{OH})^-$, a vytvoří se slabý film kolem pucolánového zrna. Dále dojde k rozpadu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. V roztoku se rychle zvýší koncentrace Ca^{2+} a OH^- iontů, to stimuluje rozrušení SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 a dojde tak k reakcím:



Výše vypsané nově vzniklé produkty zvyšují pevnost a odolnost výsledného materiálu. [16] Tyto reakce začínají obvykle jeden nebo i více týdnů později než například cementová hydratace u betonu. Tato prodleva je přičítána závislosti pucolánové reakce na vytvoření krystalického hydroxidu vápenatého (Portlanditu) a změně pH na úroveň, která umožňuje rozvázání jednotlivých kompozit pucolánu. Nicméně ani vzhledem k výše uvedenému, stále není plně porozuměno některým vzájemně závislým fyziko-chemikálními změnám během procesu.

Při pohledu na průběh reakcí (4, 5, 6) pucolánová příměs musí obsahovat adekvátní množství amorfního SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 k dosažení chemické reaktivity. Dalším důležitým faktorem je velikost zrn. Ta musí být dostatečně jemná, aby byl garantován dostatečně velký reaktivní povrch pro pucolánovou reakci. Výpis některých pucolánů a latentně hydraulických materiálů uvádí tabulka 6.

Tab. 5 Chemické složení pucolánových materiálů. [17]

pucolánový materiál	chemické složení (hm. %), určené pomocí XRF(X-Ray fluorescence analysis)									průměrná velikost zrna [μm]	medián velikosti zrna [μm]	BET měrný povrch [m^2/kg]
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	SO_2	nerozpustné zbytky			
křemičitý úlet	94,00	0,40	0,10	0,10	0,40	0,90	0,10	1,50	2,70	0,10	-	-
metakaolin	52,10	0,07	41,00	4,32	0,19	0,63	0,26	0,00	0,60	-	-	-
elektrárenský popílek	53,50	3,38	20,40	8,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86	13,90	-	1,20
popel z rýžových slupek	84,75	2,78	0,16	0,00	2,32	2,57	0,37	0,60	3,72	-	10,00	-
popel z palmového oleje	65,30	6,40	2,60	2,00	3,10	5,70	0,30	0,50	10,10	-	10,10	-
popel ze splaškového kalu	50,60	1,93	12,80	7,21	1,48	1,70	0,32	2,38	21,58	-	-	1,09
vysokopeční struska	35,11	37,56	17,63	0,35	5,52	0,00	0,32	0,00	0,75	-	-	-
zeolit	67,79	1,68	13,66	1,44	1,20	1,42	2,04	0,50	0,00	-	-	-
skelný prášek	72,80	4,90	1,40	0,00	3,40	0,30	16,30	0,00	0,00	150,00	-	-
cihelňý prach	67,03	0,11	19,95	6,29	1,37	3,54	0,21	0,00	0,47	-	-	3,00

Vybrané pucolány jsou popsány níže.

2.2.2 Popílek

Popílek vzniká jako odpadní produkt při spalování v uhelných elektrárnách. Během spalování, se minerální nečistoty v uhlí (jíly, živce, křemeny, skořápky živočichů) rozpustí v suspenzi a poté spolu s kouřovými plyny opustí spalovací komoru. Plyny jsou zachycovány v mechanických nebo elektrických odlučovačích, případně pytlými filtry. Jak plyny chladnou, dochází ke slnutí materiálu a vytvrzení v kulovité sklovité částice. Ty mají jemnozrný, prachovitý charakter. V závislosti na systému zachytávání částic je přibližně 85-99% ze spalinového kouře zachyceno ve formě popela. Popílek tvoří zhruba 75-85% z celkového uhelného popela, zbytek tvoří škvára a struska.

Popílek produkovaný tepelnými elektrárnami je různorodý materiál a to z několika důvodů, například díky mineralogickému složení uhlí, množství nečistot obsažených v uhlí, způsobu spalování, zachycování a skladování před použitím. Ani dvě várky ze stejné tepelné elektrárny nemusí mít stejné vlastnosti a složení. Podle obsahu CaO se popílek klasifikuje na dvě třídy C a F. Třída F obecně obsahuje pod 15% CaO a naopak má větší zastoupení křemičitých, hlinitých a železitých složek (nad 70 %). Popílek třídy C obsahuje mezi 15-30% CaO a díky tomu nabývá částečně schopnosti hydraulicity. [18]

Velikost zrn popílku primárně závisí na způsobu zachycování. Obecně jsou zrna menší než zrna Portlandského cementu a řádově menší než je obvyklá zrnitost stavební sádry. Průměr zrn popílku se pohybuje mezi 1-100 μm . Chemické složení popílku je determinováno typem a relativním množstvím nespalitelných materiálů obsažených v uhlí a je značně variabilní. Všechny popílky ale obsahují podstatné množství oxidu křemičitého (SiO_2) a to v amorfni i krystalické formě, dále oxid hlinitý (Al_2O_3) a oxid vápenatý (CaO). [48]

2.2.2.1 Skladování popílku

Zachycený popílek se obvykle přepravuje na pneumatickém dopravníku z elektrostatického precipitátoru ESP nebo ze zásobníku tkaninového filtru (zachycovače popílku) do sil, kde je popílek uskladňován a uchováván v suchu až do doby použití nebo je popílek smíšen s vodou a dopraven do skladovací nádrže. Ze sil a skladovacích nádrží může být dopravován pneumatickým vyprazdňovacím zařízením nebo komorovým podavačem, případně potrubím pomocí podtlaku i přetlaku.

2.2.2.2 Environmentální výhody použití popílku

Využití popílku, který v podstatě představuje odpadní materiál, přináší mnohé výhody jako je

- zvýšení životnosti betonových silnic a staveb, díky zvýšení odolnosti betonu,
- redukce spotřebované energie a snížení emisí skleníkových plynů, díky nahrazení cementu popílkem
- snížení množství odpadu z uhelných elektráren, jež by jinak muselo jít na skládku
- zachování přírodních zdrojů.

2.2.2.3 Vlastnosti popílku

Jak bylo zmíněno výše, průměr zrn popílku se pohybuje mezi 1-100 μm . Tyto malé, sklovité, kulovité částičky zlepšují tekutost a zpracovatelnost v použité směsi (většinou betonové, jako náhrada cementu). Malá velikost částic je jednou z důležitých vlastností, přispívajících k pucolánové reaktivitě popílku.

Barevnost závisí na chemickém a mineralogickém složení a může se pohybovat od žlutohnědé po tmavě šedivou. Světlejší barvy zapříčiňuje větší množství vápencových minerálů, hnědou barvu oxidy železa, tmavě šedou až černou má na svědomí obsah uhlíku.

Zrnitost popílku závisí na vlastnostech uhlí, jako je lámavost a obrusnost. Pro popílek aplikovaný do betonu je jemnost (zrnitost) definována jako procento hmotnosti zadržené na 5 μm sítu. Frakce popílku má velké zastoupení mezi 1-3 μm , živičné popílků mohou dosahovat i menších frakcí. Hrubší frakce v popílků mohou vést k menší reaktivitě a mohou obsahovat větší množství uhlíku.

Popílek je latentně hydraulický materiál. Pucolánová reaktivita popílku závisí na zrnitosti, obsahu vápníku, struktuře, specifickém povrchu a obsahu zbytkového uhlíku (LOI). Bylo pozorováno, že popílek s jemnější frakcí vykazuje značný nárůst pucolánové aktivity, nicméně jako limitní se ukazuje hodnota specifického povrchu 6000 cm^2/g , pod kterou není rozdíl v aktivitě signifikantní.

Chemické složení popílku zahrnuje oxid křemičitý (SiO_2), oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid vápenatý (CaO), oxid železitý (Fe_2O_3), oxid hořečnatý (MgO), oxid titaničitý (TiO_2), oxid draselný (K_2O), oxid sodný (Na_2O), sírany ($(\text{SO}_3)^{-2}$) a nespálené zbytky uhlí (LOI). Z toho dohromady na

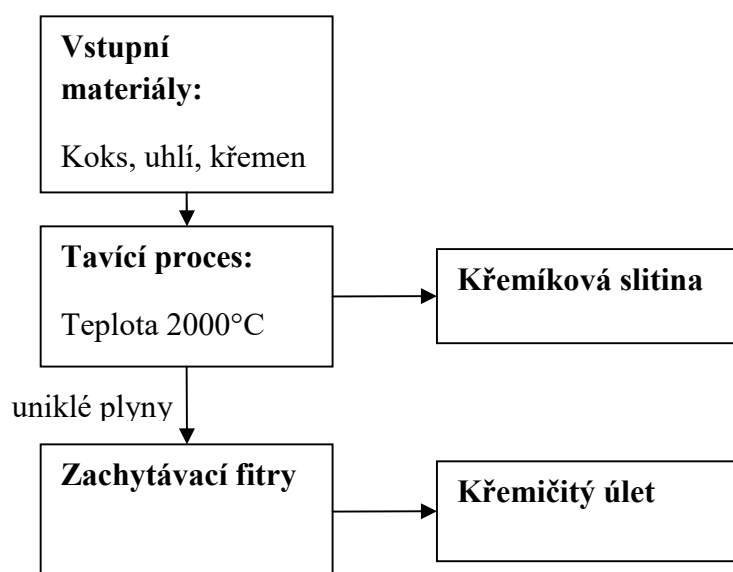
SiO₂ a Al₂O₃ připadá 45-80%. U uhlí s menším množstvím živičných minerálů a u hnědého uhlí se vyskytuje poměrně velké množství CaO a MgO a méně SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃.

2.2.2.4 Reakční mechanismus

Pokud jsou v hydratované směsi příznivé podmínky, tzn. zásadité prostředí a obsah hydroxidu vápenatého dochází k pucolánové reakci. Během hydratace pomalu uvolňovaný hydroxid vápenatý reaguje s amorfními alumino-silikáty obsaženými v popílku viz reakce (4, 5, 6). [48]

2.3 Křemičitý úlet (mikrosilika)

Křemičitý úlet je vedlejší produkt tavícího procesu při výrobě křemíkových slitin a slitin ferosilicia. Pro získání vysoké čistoty křemíku z křemene je třeba zahřát křemen až na teplotu větší než 2000°C. Za této teploty vznikají výpary SiO₂, které oxidují a kondenzují v zóně s nižší teplotou na malinké amorfní částičky. Tyto částičky označujeme jako křemičitý úlet, případně mikrosilika nebo jen zkráceně silika. V závislosti na způsobu výroby mohou obsahovat 60% až 98% amorfního SiO₂. Obvykle je křemičitý úlet tmavě šedivý, prachovitý, částečně podobný Portlandskému cementu nebo některým popílkům, nabývat může i téměř čistě bílé barvy.



Obr. 3 Schéma produkce křemičitého úlet [48]

Křemičitý úlet je používán do příměsí pro svojí pucolánovou reaktivitu, do značné míry zvyšuje mechanické vlastnosti v použité směsi. Při použití v betonových směsích s dodáním superplastifikátorů je relativně snadné dosáhnout v laboratorních podmínkách pevnosti v tlaku 100-150 MPa. Křemičitý úlet také zvyšuje odolnost takovýchto směsí, díky snížení pórovitosti, vedoucí k redukci difúze nepříznivých iontů do materiálů.

2.3.1.1 Skladování křemičitého úletu

Křemičitý úlet je dostupný ve dvou variantách: jako suspenze nebo suchý. Suchý může být dodáván, tak jak je produkován při výrobě slitin nebo zhutněný a to s nebo bez dalších suchých příměsí. Skladován je v silech. Suspenze křemičitého úletu je skladována spolu s menším či větším množstvím chemických přísad v tancích.

2.3.1.2 Fyzikální vlastnosti křemičitého úletu

Zrna křemičitého úletu jsou velmi jemná, 95% zrn je menších než 1 μ m. Typické vlastnosti křemičitého úletu jsou uvedeny v tabulce (7)

Tab. 6 Fyzikální vlastnosti křemičitého úletu [49]

vlastnosti	hodnota
velikost zrn	<1 μ m
sypná hmotnost	
po výrobě	130-430 kg/m ³
suspenze	1320-1440 kg/m ³
zhutněný	480-720 kg/m ³
hustota	2200 kg/m ³
měrný povrch (BET)	13.000-30.000 m ² /kg

2.3.1.3 Chemické složení

Křemičitý úlet je tvořen téměř čistým oxidem křemičitým v nekystalické formě. Rentgenová difrakční analýza (XRD) na různých křemičitých úletech ukázala, že materiál je složen jen z velmi malé části sklovitým křemenem, hlavně ve formě crystobalitu (nečistota - opravit) a dominantní složka je zastoupena amorfním oxidem křemičitým vytvářejícím velmi jemná

kulovitá zrna. Křemičitý úlet obecně obsahuje více než 90% SiO₂. Může obsahovat i malé množství železa, hořčíku a alkalických oxidů.

2.3.1.4 Reakční mechanismus

Kvůli extrémní jemnosti a vysokému podílu amorfního oxidu křemičitého je křemičitý úlet velmi reaktivní pucolánový materiál. Ve směsi s hydroxidem vápenatým (CaOH) tvoří dodatečnou pojivovou složku CSH (kalcium silicate hydrate), velmi podobnou CSH gelu vznikajícímu při hydrataci Portlandského cementu. Ta vylepšuje vlastnosti hydratované směsi z těchto důvodů:

- snižuje velikost pórů v matrici, a tím zhutňuje materiál,
- reaguje s volnými vápennými ionty, které jinak bývají zdrojem oslabení materiálu a vzniku trhlin,
- u směsi s kamenivem snižuje porozitu v tranzitní zóně, a tím zvyšuje přilnavost pojiva a kameniva.

2.3.2 Jemně mletá vysokopecní struska

Vysokopecní struska vzniká jako vedlejší produkt při výrobě surového železa. Vysoká pec se shora plní železnou rudou, koksem a struskovými přísadami (vápenec, dolomit), zdola je vháněn teplý vzduch obohacený o kyslík. Železné rudy jsou postupně redukovány na surové železo a to stéká ke dnu vysoké pece. Struska vzniká při redukcí rudy reakcí příměsí (hlušiny) se struskovými přísadami. Struska se nemísí se surovým železem, ale vzhledem k nižší hustotě na něm plave a chrání tak železo před oxidací s horkým vzduchem. Přebytečná struska se následně vypouští horní výpustí. Z hlušiny se do strusky dostanou zejména křemičité a hlinité složky původně ze železné rudy, které se spojí s oxidy z vápence (nebo jiné struskové přísady). Po vypuštění z vysoké pece je stále ještě roztavená struska ochlazována pomocí vysokotlakových vodních trysek a dochází ke granulaci strusky. Při takto rychlém zchlazení vznikají zrna strusky o maximální velikosti 5mm a je tak předcházeno vzniku větších zkrystalizovaných zrn. Až 95% vysokopecní strusky tvoří nekystalické vápeno-hlinito-křemičitany. Granulovaná struska je následně vysoušena a v rotačním drtiči je rozmělněna na velmi jemné frakce.

Jako přímá náhrada cementu může být vysokopecní struska použita v poměru 1:1 (váhově) a to v rozmezí 30 – 85% z původní hmotnosti cementu.

2.3.2.1 Skladování vysokopecní strusky

Skladování a manipulace s vysokopecní struskou je obdobná jako u Portlandského cementu. Skladuje se ve vodotěsných silech a převáží se autocisternami.

2.3.2.2 Environmentální výhody použití vysokopecní strusky

Výhoda použití strusky jako náhradního materiálu do cementu nebo jiných směsí přináší podobné výhody jako u použití popílku. Snižuje množství spotřebované energie a skleníkových plynů potřebné pro vytvoření jiných pojivových materiálů (cementu) a dochází i k zachovávání přírodních zdrojů.

2.3.2.3 Fyzikální vlastnosti

Jemně mletá vysokopecní struska je sklovitý materiál. Barva bývá světle béžová až šedobílá v závislosti na obsažené vlhkosti, chemickém složení a způsobu granulace. Shrnutí vlastností dle různých autorů v tabulce 8. [48]

Tab. 7 Fyzikální vlastnosti vysokopecní strusky

vlastnosti	Tasong a kol. [50]	Oner a Akyuz [51]	Hui-sheng a kol. [52]
Hustota	2900 kg/m ³	2870 kg/m ³	2890 kg/m ³
sypná hmotnost	1200 kg/m ³		
měrný povrch (BET)	425-470 m ² /kg	425 m ² /kg	371 m ² /kg

Maximální průměr zrn se pohybuje dle způsobu drcení od 9 do 14 μm a měrný povrch od 500 do 700 m²/kg. Stejně tak tvar zrn závisí na způsobu drcení.

2.3.2.4 Chemické složení jemně mleté vysokopecní strusky

Vysokopecní struska se skládá téměř výhradně z křemičitanů, hlinito-křemičitanů a z vápenných složek. Jednotlivé složky nabývají krystalické i amorfni (sklovité) formy. Sklovité formy způsobují podobné vlastnosti vysokopecní strusky, jaké známe u cementu. Tyto formy jsou obsaženy ve strusce z 85 až 90 %. Chemické složení také odpovídá Portlandskému cementu, struska ale má jiný poměr jednotlivých složek.

2.3.2.5 Hydratační reakce

Reakce vysokopecní strusky vyžaduje aktivaci alkalickými a síranovými složkami. Hydratační produkty vysokopecní strusky jsou jiné než v běžném Portlandském cementu. Výsledná struktura u vytvrzeného materiálu obsahuje menší množství kapilárních pórů, nicméně se objevuje větší množství malých gelových pórů a výsledná pórovitost zůstává stejná. Vysokopecní struska také způsobuje pomalejší tvrdnutí.

Použití vysokopecní strusky zlepšuje chemickou odolnost materiálu, který obsahuje i menší množství volného nezreagovaného vápna. Snížení množství kapilárních a větších pórů vede také k menší propustnosti a lepší odolnosti. [48]

2.3.3 Metakaolin

Metakaolin je uměle vyrobenou příměsí schopnou pucolánové reakce. Vzniká vypálením kaolinů, kaolinických jílů nebo jiných vhodných jílových zemin. Výpal probíhá při teplotě mezi 500°C až 800°C. Při teplotě mezi 100°C až 200°C ztrácí jílovité minerály většinu absorbované vody, po dosažení teplot nad 500°C dochází ke kalcinaci kaolinu, tzn. dojde ke ztrátě vody (dehydroxylaci). Kaolin, který se používá pro výrobu metakaolinitu, je jemný, bílý, jílovitý minerál. Slouží tradičně i k výrobě porcelánu.

Dehydroxylace kaolinu na metakaolin je tepelně náročný proces. Pro odebrání chemicky vázané vody je zapotřebí velké množství energie. Při vyšší teplotě než je teplota výpalu se u metakaolinu vytváří dvě možné krystalické struktury. V případě, že chceme vyrobit metakaolin schopný pucolánové reaktivity, je nutné teplotu výpalu držet přibližně na teplotě, kdy dochází k dehydroxylaci. Za takovýchto podmínek vzniká amorfni, pucolánově velmi reaktivní materiál. Pokud dojde k přehřátí kaolinu, dojde ke slinutí materiálu, ztratí se schopnost pucolánové reaktivity a vznikne materiál zvaný mullit. [48]

2.3.3.1 Fyzikální vlastnosti metakaolinu

Zrna metakaolinu jsou velmi malá. Velikost se pohybuje do 3 μm . Barva je špinavě bílá. Některé fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 8.

Tab. 8 Fyzikální vlastnosti metakaolinu [53]

vlastnosti	hodnota
průměrná velikost zrn	1 μm
hustota	2500 kg/m ³
měrný povrch (BET)	12.000-30.000 m ² /kg

2.3.3.2 Chemické složení metakaolinu

Hlavní složkou metakaolinu jsou oxidy křemíku (SiO_2) a hliníku (Al_2O_3), ostatní oxidy jsou zastoupeny méně, viz. tabulka 9.

Tab. 9 Chemické složení metakaolinu dle Ambroise a kol. [58]

složka [%]	hodnota
SiO_2	51,52
Al_2O_3	40,18
Fe_2O_3	1,23
CaO	2
MgO	0,12
K_2O	0,53
SO_3	-
TiO_2	2,27
Na_2O	0,08
L.O.I	2,01

2.3.3.3 Hydratační reakce

Metakaolin reaguje ve směsi s hydroxidem vápenatým za běžné teploty. Hlavními produkty této reakce jsou vápenokřemičité hydráty (C-S-H), gehlenitický hydrát (C_2ASH_8) a tetrakalciumalumino-hydrát (C_4AH_{13}). Díky vzniku sekundárního C-S-H se snižuje celková

porozita zreagované směsi, dojde k částečnému zacelení pórů a tím dojde ke zvýšení pevnosti a nepropustnosti získaného materiálu. [52]

2.3.4 Cihelný prach

Cihelný prach můžeme získat buď cílenou úpravou jílových zemin na keramický střep a následným rozdrčením cihelného střepu na prach nebo recyklací z demolic zděných objektů. Další možností a to jednodušší a ekonomicky méně náročnou je použití cihelného prachu z řezání a obrusu cihelných prvků při výrobě broušených cihel. Ukazuje se, že pokud je vhodné chemické a mineralogické složení a výpal cihelného střepu proběhl ve vhodném rozsahu, je i jemnost obrusu dostatečná pro použití cihelného prachu jako pucolánové příměsi.

Cihelný prach je v podstatě tepelně upravený jílovitý materiál. Pucolánová reaktivita je nižší než u metakaolinu. Příčinou je použití méně kvalitních jílových zemin při výrobě cihelného střepu, které obvykle obsahují menší množství kaolinitu.

2.3.4.1 Environmentální výhody použití cihelného prachu

Výhodou použití cihelného prachu jako pucolánové příměsi je zejména to, že se jedná o odpadní materiál, který je zapotřebí pouze rozemlít na co nejjemnější frakce, není tedy spotřebováno mnoho energie na jeho výrobu. Navíc dochází i k ekonomické úspoře.

2.3.4.2 Fyzikální vlastnosti cihelného prachu

Fyzikální vlastnosti cihelného prachu jsou různorodé v závislosti na mineralogickém původu keramického střepu a případnému domletí.

2.3.4.3 Chemické a mineralogické složení cihelného prachu

Aby z jílových zemin mohl vzniknout cihelný prach schopný pucolánové reakce, musí obsahovat více než 80% $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Toto kritérium splňuje většina jílových zemin [Hea a kol. (1995)]. Další oxidy, které se vyskytují v hojnějším zastoupení, jsou TiO_2 a CaO . Z mineralogického hlediska je u jílových zemin důležitá přítomnost minerálů jako je kaolinit, montmorillonit, illit, divit, heloysit. Teplota, při které dochází ke kalcinaci jednotlivých minerálů, je různá a odvíjí se od ní výsledné složení a struktura (krystalická, amorfni) produktů. Teploty rozkladu jednotlivých minerálů se obvykle pohybují mezi 450°C – 800°C.

2.3.4.4 Hydratační reakce

Pucolánová reaktivita závisí hlavně na teplotě kalcinace, chemickém a mineralogickém složení jílových zemin a cihelného střepu, dále na velikosti zrn a měrném povrchu výsledného cihelného prachu. U cihelného prachu probíhá podobná pucolánová reakce jako u použití metakaolinu, nicméně vzhledem k výrobě z méně kvalitních zemin s nižším obsahem kaolinitu nedosahuje produkt hydratace tak dobrých mechanických vlastností. [19]

2.4 Aktivátory pucolánové reakce

Aktivátory pucolánové reakce jsou alkalické materiály s obsahem hydroxidu vápenatého. Příkladem jsou cementy např. Portlandský a hlinitanový nebo vzdušné vápno.

2.4.1 Vzdušné vápno

Pálením vápence nebo dolomitu vzniká vzdušné vápno. Vzdušné vápno je běžně používané vzdušné pojivo a patří k historicky nejdéle používaným pojivům. Výpal probíhá za teploty pod mez slinutí, tzn. 1000 – 1250°C. Chemicky je vápno v podstatě oxid vápenatý (CaO) s různým podílem oxidu hořečnatého (MgO). Podle obsahu MgO se vzdušné vápno dělí na :

- vápno vzdušné bílé (obsah MgO < 7%) a
- dolomitické vzdušné vápno (obsah MgO > 7%).

2.4.1.1 Historie

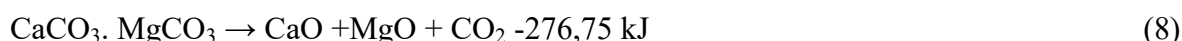
Vápenná pojiva byla nalezena na stavbách datovaných do doby až 7000 let př. n. l, nacházející se na území dnešní Sýrie. Písemné zmínky o vzdušném vápně se nacházejí i ve Starém zákoně. Vápno ve směsi se sádrou se prokazatelně používalo i při stavbě pyramid ve Starověkém Egyptě, složení malty odpovídalo zhruba 45% sádry, 40% uhličitanu vápenatého a přibližně 15% tvořil nerozpustný zbytek. Dalším příkladem použití vápenatého pojiva nalezneme například u Šalomounova chrámu v Jeruzálema nebo ve Velké čínské zdi. Z Egypta se výroba a použití vápna rozšířila i do Starověkého Říma, kde došlo i k technologickému vylepšení. Hydraulické vápno (hydroxid vápenatý), připravené z vápna páleného, se smísilo s vulkanickými tufy (přírodní pucolány) a vznikl tak důležitý materiál pro stavbu akvaduktů a silnic. [5], [20]

2.4.1.2 Výroba vzdušného vápna

Jak již bylo zmíněno výše, vzdušné vápno se vyrábí pálením vápenců (chemicky CaCO_3) nebo dolomitických vápenců (chemicky $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) a to v různých typech pecí při teplotách 1000°C - 1250°C . Používají se ostře tříděné vápence, tj. frakce 80 – 100 mm nebo 120 – 180 mm. Produktem výpalu je oxid vápenatý (CaO), který jinak nazýváme pálené vápno. Proces dekarbonatizace vápence popisuje rovnice (7):



Hmotností bilance reakce vypadá následovně: za ideálních podmínek při úplném rozkladu vznikne ze 100 kg vápence (CaCO_3) 56kg páleného vápna (CaO) a 44kg oxidu uhličitého (CO_2). Dekarbonatizace uhličitanu vápenatého začíná na teplotách okolo 600°C , v závislosti na vnějších podmínkách. Při výrobě se vyšší teplota volí z důvodu urychlení reakce (Škvára 1995a). Pro úplnost rovnice (8) dekarbonizace dolomitu ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$):



S rostoucí teplotou výpalu a rychlostí reakce dochází k nárůstu podílu zrn větší frakce, které se vyznačují menší reaktivitou, tento produkt se označuje jako tvrdě pálené vápno. Využívá se pro výrobu autoklávovaného pórobetonu. Pro výrobu malt a omítek je potřeba, aby výpal probíhal za nižších teplot. Vápno je pak reaktivnější, pórovitější, má nižší objemovou hmotnost a větší měrný povrch. Vápno vypálené za nižších teplot se označuje jako měkce pálené. Rozdíly ve vlastnostech vápna dle teploty výparu zobrazuje tabulka 11.

Tab. 10 Vliv teploty výpalu na pórovitost vápna. [7]

teplota výparu	900°C	1300°C
pórovitost	53%	34%
objemové smrštění	10%	22%
objemová hmotnost	1200 kg.m ³	1700 kg.m ³

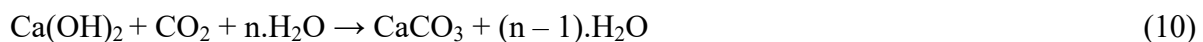
2.4.1.3 Tuhnutí a tvrdnutí vápna

Aby mohlo vápno plnit svoji pojivovou funkci je potřeba pálené vápno (CaO) promístit s vodou. O tomto procesu hovoříme jako o hašení vápna. Hašením se z oxidu vápenatého stává hydroxid vápenatý (Ca(OH)₂). Hašení lze provádět tzv. za sucha (ve vápence ve speciálním mísícím zařízení) nebo za mokra (v hasnici na stavbě, za přebytku vody). Proces hašení vápna vyjadřuje rovnice (9):



Reakce je exotermní a dochází k velkému vývinu tepla. Z toho důvodu je důležité hašení řídit, aby nedošlo k „přepálení“ vápna a teplota nepřesáhla 100°C, jinak dochází ke znehodnocení pojivových vlastností.

Zhydratované vápenné pojivo vytvoří koloidní gel. Tuhnutí je docíleno odpařováním vody z roztoku. Proces tvrdnutí je způsoben karbonatací vápna (uhličitanové tvrdnutí), kdy oxid uhličitý přítomný ve vzduchu reaguje s hydroxidem vápenatým a produktem tohoto procesu je uhličitan vápenatý (CaCO₃). Rovnice popisující proces (10):



Vzhledem k nízké koncentraci oxidu uhličitého ve vzduchu (0,03 obj.%), probíhá proces karbonatace velmi pomalu. [4]

2.5 Pojiva na bázi síranu vápenatého s latentně hydraulickými nebo pucolánovými vlastnostmi

U sádrových pojiv není možné pouze část materiálu nahradit latentně hydraulickými a pucolánovými příměsemi jako například u portlandského cementu nebo vápna. Důvodem je nevyhovující prostředí v sádrovém pojivu s pH kolem 5 až 8, ve kterém jak pucolánové, tak i latentně hydraulické příměsi nejsou schopny reagovat a plní pouze funkci plniva a v případě pucolánových příměsí také nepřítomnost hydroxidu vápenatého. Vhodné prostředí v sádrovém pojivu je možné docílit právě přidáním hydroxidu vápenatého, a to buď přímo, nebo jako produkt hydratace cementu. U latentně hydraulických materiálů není přídavek hydroxidu vápenatého nezbytný, nicméně je třeba vytvořit alkalické prostředí a zajistit přítomnost aktivátoru. Jako aktivátor je možné použít například anhydrit (anhydrit síranu

vápenatého) či sádrovec. Možnosti využití sádry s pucolány jsou zkoumány relativně krátkou dobu, zhruba od konce 20. stol.

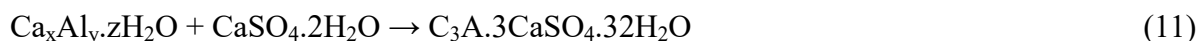
2.5.1 Hydratace síranovápenatých pojiv s latentně hydraulickými a pucolánovými příměsemi

Hydratace a tuhnutí síranovápenatých pojiv s latentně hydraulickými a pucolánový příměsemi je velmi komplexní děj, kterého se účastní složité $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ systémy. Nejvýznamější produkty vznikající při této reakci jsou:

- ettringit ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$),
- vápenokřemičitanové hydráty (CSH),
- hlinitovápenaté hydráty (CAH),
- sádrovec ($\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$).

[21]

Z reakce hlinitanů vápenatých (přítomných zejména u pojiv na bázi cementu), vzniklých pucolánovou reakcí s hydroxidem vápenatým a sádrovcem vzniká ettringit. Průběh reakce znázorňuje rovnice (11):



Přítomnost ettringitu byla prokázána analytickými metodami jako je DTA (derivační termická analýza), XRD (difrakce rentgenového záření nebo pomocí elektronové mikroskopie (SEM)). Morfologie ettringitu se vyznačuje jehličkovým tvarem krystalů.

Obava ze síranové koroze spojené se sekundárním vznikem ettringitu, která je problematická u betonu, kde sekundární ettringit způsobuje rozpínání a ztrátu pevnosti, se u směsi složené ze síranových pojiv a pucolánových nebo latentně hydraulický příměsí nenaplnuje. Naopak bylo zjištěno, že dochází k nárůstu pevnosti i po delší době (90 až 360 dní). Interpretovat se to dá vznikem ettringitu převážně v pórech, jehož důsledkem je zpevnění materiálu.

Avšak některými výzkumy bylo zjištěno, že různé receptury mají své limity, při překročení určité hranice podílu jedné ze složek dochází ke skokovému expanznímu chování. Expanzní chování zapříčiňující vznik trhlin bylo zjištěno u binárního pojiva s hlinitovápenatým nebo síranohlinitanovým cementem se síranem vápenatým. Po překročení prahového množství došlo ke skokovému expanznímu nárůstu a vzniku trhlin [22] Další autoři uvádějí případ, kdy

došlo k rozpínání tříložkového pojiva tvořeného vápenosíranohlinitanovým cementem, dihydrátem a anhydritem síranu vápenatého při obsahu CaSO_4 nad 50% [23].

U materiálů obsahujících jinou zásaditou složku než je cement bylo také pozorováno rozpínání, ale jen v menší míře. Například materiál z 50% fosfosádrovce, 40% popílku a 10% vápenného hydrátu uložený ve vodě po čase ztratil na pevnosti a vytvořily se v něm expanzní trhliny [24].

2.5.2 Možné složky pro výrobu síranovápenatých materiálů s latentně hydraulickými a pucolánami příměsemi

Obvykle se síran vápenatý (hydratovaný i dehydratovaný) přidává do pojiv jako zpomalovač tuhnutí nebo jako přísada omezující smrštění. Jeho objemové zastoupení nepřekračuje jednotky procent. Vícesložková pojiva s větším až dominantním zastoupením síranu vápenatého nejsou v současnosti úplně běžná a jejich podrobnější zkoumání probíhá až v posledních letech.

Nejčastěji se ve směsných pojivech používají síranové produkty vzniklé jako odpadní nebo vedlejší látky v chemickém, metalurgickém nebo chemickém průmyslu. Největší zastoupení má energosádrovec, fosfosádrovec a fluorosádrovec, ve formě kalcinované (hemihydrát, anhydrit) i nekalcinované (dihydrát). Kalcinace na anhydrit se uskutečňuje hlavně v případě fosfosádrovce, protože je zapotřebí se zbavit nečistot, hlavně oxidu fosforečného (P_2O_5). Kalcinace probíhá za teplot výpalu kolem 1000 °C a vzniká inertní, ve vodě nerozpustný difosforečnan vápenatý ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Jak bylo zmíněno výše, pokud se do směsi se síranovým pojivem přidává latentně hydraulický nebo pucolánový materiál, je třeba přidat budič nebo alkalický materiál pro reaktivní zapojení těchto příměsí. Nejčastěji se používá portlandský cement, hlinitanový cement nebo vápno. Při použití cementu existují obavy ze síranového rozpínání, nicméně až na řídké úkazy se tato obava nenaplnňuje.

Jako latentně hydraulické a pucolánové složky je opět výhodné využití odpadních a vedlejších produktů průmyslu. Proto se nejčastěji používá granulovaná vysokopecní struska a popílek. Z ekonomických a environmentálních důvodů se již méně setkáváme s využitím metakaolinu, křemičitého úletu nebo přírodních pucolánů (např. křemeliny). Možností je i využití více příměsí najednou.

V případě, že je jako síranovápená složka použit anhydrit, je obvykle přidáván i aktivátor. Tím může být hydroxid vápenatý, síran sodný, síran železnatý, hydroxid sodný apod. [14]

2.5.3 Vlastnosti síranovápenatých pojiv s latentně hydraulickými a pucolánovými složkami

Zatímco u cementových pojiv se latentně hydraulické a pucolánové materiály používají jako náhrada za výrobu energeticky náročného cementu a kritériem použitelnosti je zejména zachování původních vlastností, u síranovápenatých pojiv je účelem odstranění největších nedostatků těchto pojiv, což je nízká odolnost vůči vlhkosti a ztráta pevnosti ve vlhkém prostředí. Problémem bývá i obecně nízká pevnost síranovápenatých pojiv, která se dá za použití latentně hydraulických a pucolánových materiálů značně zvýšit. Výhodou je i vznik materiálu s nízkou energetickou náročností na výrobu, vzhledem k tomu, že hlavní složky často vznikají jako vedlejší produkt při průmyslové výrobě.

Zvýšení odolnosti síranovápenatých pojiv s latentně hydraulickými a pucolánovými složkami proti vlhkosti bylo zkoumáno již v několika pracích. Například byl porovnáván čistě sádrový a anhydritový materiál s materiály, které navíc obsahují vysokopeční strusku (15%) a metakaolin (10%) [25]. Vzorky byly ponořeny na 360 dní a byla porovnávána jejich pevnost po 360 dnech v porovnání s jejich jednodenní pevností. Zatímco vzorky bez pucolánové příměsi ztratily 50% své jednodenní pevnosti, vzorky s pucolánou příměsí dosáhly hodnot pevnosti až čtyřikrát větší v porovnání se svou pevností jednodenní. [26] Další autoři sledovali pevnost panelů umístěných po tři roky v exteriéru. Panely vyrobené z čisté sádry dosáhly třetinové pevnosti ze své pevnosti původní, panely s pucolánovou příměsí (opět se jednalo o strusku a metakaolin) zůstaly v podstatě na své původní pevnosti.

Na vzorcích modifikovaných pucolány a cementem provedl Çolak [27] zkoušku odolnosti proti mrazu. Ta ukázala, že oproti čisté sádře odolnost vícesložkového pojiva podstatně stoupla. Důležitým faktorem použitelnosti stavebních materiálů je i jejich odolnost vůči agresivnímu prostředí. Ta byla zatím zkoumána poměrně zřídka, ale z existujících výzkumů vyplývá, že s obsahem síranu vápenatého roste odolnost materiálu vůči agresivnímu prostředí. [28]

2.6 Maltová ternární pojiva

Sádra, vápno a jíly jsou historicky tři nejpoužívanější pojiva pro výrobu malt. Toto tvrzení platilo zhruba do první poloviny 20. století, kdy tato pojiva začala být postupně nahrazována přírodními cementy a poté i Portlandským cementem, který se dnes stal dominantním pojivem ve stavebním průmyslu. V Evropě převažovaly hlavně vápenná pojiva, potažmo malty. Sádrová pojiva se objevovaly spíše na blízkém východě, v Evropě byla používána například v Paříži a okolních regionech nebo na severu Německa. Spojení vápna, sádry a kameniva využívaly pro výrobu vápenosádrové malty na Kypru již v Neolitickém období. [29] Malty s vápnem a přírodními pucolány (pyroklastické kameny) byly používány ve Starověkém Řecku a Římě [30]. Nicméně zmínka o výrobě malty, kde by pojivová složka byla založena na sádře s příměsí vápna a pucolánů se v literatuře neobjevuje.

Opětovná snaha využít sádro ve stavebních konstrukcích se projevuje v posledních desetiletích, díky tomu, že zdroje poskytuje řada odvětví průmyslu, kde sádra vzniká jako vedlejší produkt a je tedy poměrně dostupná. Vylepšení vlastností sádrových malt pomocí různých příměsí není zatím příliš obvyklé a zabývá se jím jen málo autorů. Chen Yu, Gao Ying-li a Wang Sheng-ming zkoumali kompozitní maltu, kde pojivo bylo tvořeno ze 75% až 85% sádro a zbylou část pojiva tvořil popílek. U této směsi autoři vyzdvihují dobrou zpracovatelnost, dostatečné mechanické vlastnosti, méně smršťovacích trhlin a obecně větší odolnost proti tvorbě trhlin než u malty tvořené pouze sádrovým pojivem [31]. Maltu tvořenou FGD sádro (sádra vzniká jako vedlejší produkt při zachytávání kouřových plynů z uhelných elektráren), popílkem a jemně mletou vysokopecní struskou zkoumali v Číně Shiyun Zhong a kol. Poměr pojiva a kameniva byl zvolen 1:3 a zkoušeny byly různé poměry pojivových složek. Největší hodnoty tlakové pevnosti dosáhla směs s poměrem sádra : popílek : vysokopecní struska 1 : 3 : 1. Tlaková pevnost po 28 dnech se blížila hodnotě 25 MPa a ohybová pevnost se pohybovala lehce pod 5 MPa, tedy hodnoty byly výrazně vyšší než u běžné sádrové malty. Nevýhodou těchto vzorků byla špatná zpracovatelnost, zlepšení autoři dosáhli po přidání bentonitu a superplastifikátoru. XRD analýza vzorků ukázala, že hlavními hydratačními produkty byly ettringit a C-S-H fáze [32].

3 Experimentální část

Pro popsání materiálových charakteristik je zapotřebí zjistit vlastnosti, které vystihují chování materiálu. Metody měření a získané naměřené veličiny jsou popsány v této kapitole.

3.1 Metody měření a získané naměřené veličiny

3.1.1 Hmotnostní vlhkost

Hmotnostní vlhkost byla určována gravimetrickou metodou. Zlomky zkušebních vzorků (po provedení mechanických zkoušek) byly po 28 dní uloženy ve vodě a zváženy. Poté byly vysušeny do ustálené hmotnosti při teplotě 50 °C a opětovně zváženy. Hmotnostní vlhkost se následně stanovila ze vztahu (12):

$$w_h = \frac{m_w - m_d}{m_d} \cdot 100\% \quad [\%] \quad (12)$$

kde m_w je hmotnost vodou plně nasyceného vzorku [g],

m_d je hmotnost vysušeného vzorku [g],

w_h je hmotnostní vlhkost [-].

3.1.2 Objemová hmotnost

Objemová hmotnost udává poměr hmotnosti tělesa k jeho celkovému objemu, tj. včetně pórů, mezer a dutin. Objemová hmotnost nebyla počítána standardní gravimetrickou metodou, ale byla dopočítána nepřímou. Nejprve se změřily a zvážily trámečky pro měření pevnosti v tlaku a tahu za ohyb, které byly uloženy před zkouškou ve vodě. Každý rozměr byl změřen třikrát a to na středu a na krajích vzorku, naměřené hodnoty byly zprůměrovány a byl dopočítán objem vzorku. Z údajů měřených pro výpočet hmotnostní vlhkosti byl vypočítán poměr suchého a vodou plně nasyceného vzorku ($\frac{m_d}{m_w}$ [-]). Objemová hmotnost vzorků byla dopočtena dle rovnice (13):

$$\rho_v = \frac{m_{sat} \cdot \frac{m_d}{m_w}}{V_V} \left[\frac{kg}{m^3} \right], \quad (13)$$

kde $\rho_v \left[\frac{kg}{m^3} \right]$ je objemová hmotnost materiálu plně nasyceného vodou,

$m_{sat} [kg]$ je hmotnost saturovaného trámečku,

m_w je hmotnost úlomku vodou plně nasyceného vzorku, ze kterého byla dopočítávána hmotnostní vlhkost [g],

m_d je hmotnost úlomku vysušeného vzorku, ze kterého byla dopočítávána hmotnostní vlhkost [g],

$V_V [m^3]$ je objem trámečku.

Pro všechny materiály byla vypočtena i objemová hmotnost saturovaných vzorků ze vztahu (14):

$$\rho_{v,sat} = \frac{m_{sat}}{V_V} \left[\frac{kg}{m^3} \right], \quad (14)$$

kde $\rho_v \left[\frac{kg}{m^3} \right]$ je objemová hmotnost materiálu plně nasyceného vodou,

$m_{sat} [kg]$ je hmotnost saturovaného trámečku,

$V_V [m^3]$ je objem trámečku.

3.1.3 Pórovitost a distribuce velikosti pórů

Celková porozita byla spočtena pomocí rovnice (15):

$$\Psi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_V}\right) \cdot 100\% [\%] \quad (15)$$

Kde ρ je hustota materiálu $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$,

ρ_V je objemová hmotnost materiálu $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$.

Distribuce velikosti pórů byla měřena metodou rtuťové porozimetrie, která je založena na jevu kapilární deprese. Po ponoření pevné porézní látky do rtuti, která má úhel smáčení větší než 90°C (nesmáčivá kapalina), rtuť proniká do pórů pouze účinkem vnějšího tlaku. Čím je vnější tlak větší, tím je rtuť schopna proniknout do menších pórů a vyplnit tak větší množství zkoumaného materiálu. Princip rtuťové porozimetrie tedy spočívá v monitorování závislosti vnějšího tlaku na množství rtuti, která z nádoby pronikne do měřeného materiálu. [33]

Metodou rtuťové porozimetrie byla měřena distribuce velikosti pórů v průměrech mezi 0,003 μm až 100 μm pomocí přístroje Pascal 140+440 (Thermo). Póry o průměru větším než 100 μm byly určeny z rozdílu celkového objemu pórů vypočteného dle rovnice (15) a objemu pórů zjištěným pomocí rtuťové porozimetrie.

3.1.4 Pevnost v tahu za ohybu

Na zkušebních trácích o rozměrech 40x40x160 mm byla provedena standardní tříbodová zkouška pevnosti v tahu za ohybu. Zkouška byla provedena dle normy ČSN EN 13454-2 [33]. Vzorky byly vyjmuty z vody těsně před zkouškou a byly pouze osušeny na povrchu. Pokaždé byla pevnost v tahu za ohybu měřena na třech vzorcích a výsledná hodnota byla doložena z průměru platných výsledků. Pevnost byla naměřena na vzorcích o stáří 7, 28, 90 a 128 dní. Přístroj, na kterém byla zkouška provedena je FP 100 (VEB Industriewerk Ravenstein).

Při zkoušce pevnosti v tahu za ohybu se měří mezní napětí R_f [MPa], při kterém dojde k porušení trámce osamělou silou, působící ohybovým momentem na prostě podepřený trámec, a která u tříbodové zkoušky definuje místo porušení trámce (uprostřed, kde je vyvozen největší ohybový moment). Trámce jsou vloženy na podpory svou boční plochou.

V místě namáhání dojde u spodního povrchu trámce ke vzniku trhlin způsobených tahovými silami.

Pevnost v tahu za ohybu byla vypočtena podle rovnice (16):

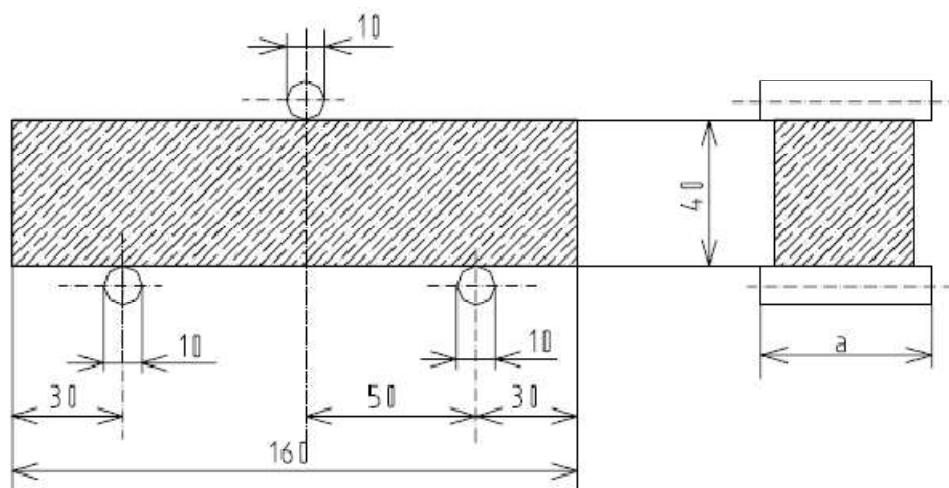
$$R_f = (1,5 \cdot F_f \cdot l) / b^3 \quad (16)$$

kde R_f je mezní napětí při kterém došlo k porušení trámce [MPa],

F_f je síla působící na střed trámce, při které došlo k porušení [N],

l je rozměr vzdálenosti podpor [mm],

b je rozměr boční strany průřezu trámce.



Obr. 4 Třibodová zkouška pevnosti v tahu za ohybu [34]

3.1.5 Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku byla měřena na zlomcích vzorků po zkoušení pevnosti v tahu za ohybu. Zkoušeno bylo pokaždé 6 vzorků (poloviny trámců). Zkouška byla provedena opět dle normy ČSN EN 13454-2 [33]. Očištěné zlomky byly vloženy do lisu boční plochou (kolmo na směr hutnění), délkově se orientovaly tak, aby koncové plochy přesahovaly zhruba o 10 mm na obou stranách destičky lisu. Rychlost zatěžování byla $2400 \pm 200 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$ do porušení vzorku. Pevnost v tlaku byla vypočtena dle rovnice (17):

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (17)$$

kde R_c je pevnost v tlaku [MPa],

F_c je nejvyšší zatížení při porušení [N],

1600 je zatěžovací plocha destiček lisu (40X40 mm) [mm].

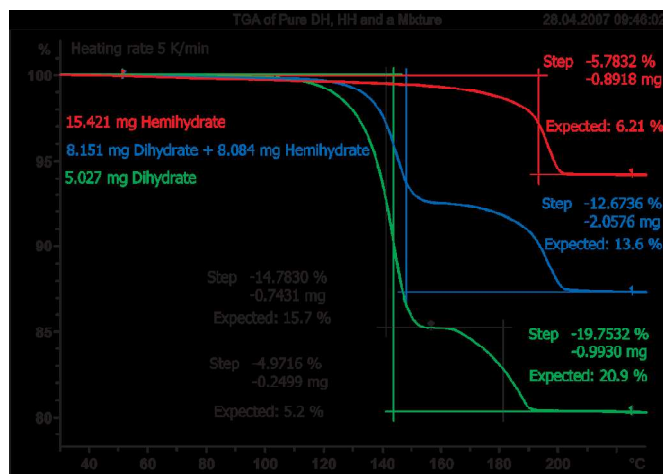
Výslednou hodnotou je aritmetický průměr šesti hodnot pevnosti v tlaku. Pokud jedna z hodnot přesáhla odchylky více než 10% od aritmetického průměru, byla vyřazena a tlaková pevnost byla dopočítána z ostatních hodnot. Zkouška by byla neplatná, pokud by za stejných kritérií bylo nutno vyřadit 2 a více hodnot [34].

3.1.6 Termická analýza

Pomocí metod termické analýzy se sledují změny vlastností a složení probíhající při dodání nebo odebrání tepla studovanému systému. Studovanými systémy mohou být různé látky a jejich směsi. Při tepelném zatížení vzorku dochází k vyvolání nebo změně intenzity procesu chemické reakce, fázové přeměně, dehydrataci, rozkladu. Tyto jevy jsou doprovázeny změnou hmotnosti, objemu, spotřebě energie nebo uvolňování energie do okolí, změnou vodivosti atd. Podle sledované vlastnosti, která se mění se změnou teploty, rozlišujeme i příslušné analytické metody. V současnosti existuje celá řada termoanalytických metod, mezi nejpoužívanější patří termogravimetrická analýza (TG), diferenční termická analýza (DTA) a diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC).

3.1.6.1 Termogravimetrie (TG)

Termogravimetrie je základní metoda termické analýzy. Studuje změny hmotnosti měřeného systému v závislosti na teplotě. Výstupem měření je termogravimetrická křivka znázorňující závislost hmotnosti na teplotě nebo na čase. Z průběhu křivky můžeme odečíst teploty, při kterých dochází k hmotnostním změnám. Odvozenou metodou je derivační termogravimetrie (DTG). Křivka DTG uvádí rychlost hmotnostní změny v závislosti na teplotě. Používá se, pokud změny hmotnosti nejsou dostatečně zřetelné nebo pokud k nim dochází v rychlém sledu [35],[36].



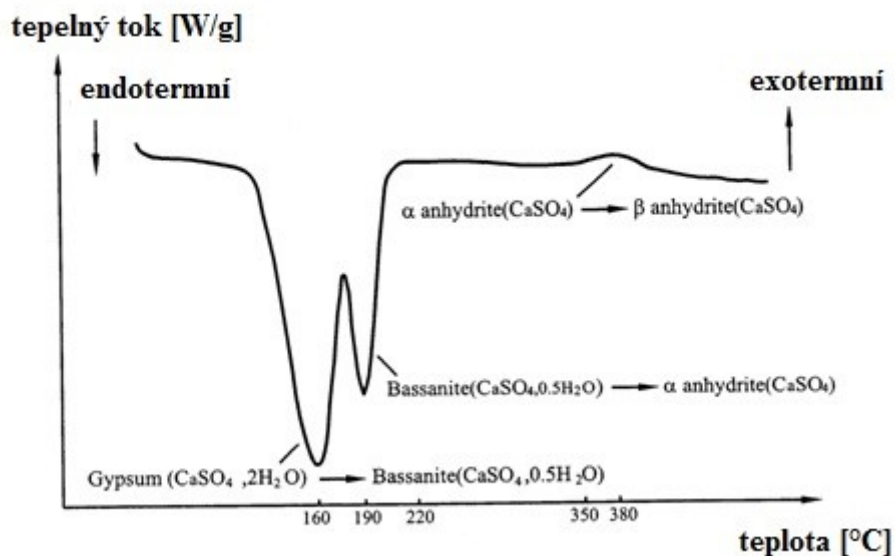
Obr. 5 TG analýza dihydrátu, hemihydrátu uhličitanu vápenatého a jejich směsi. [37]

3.1.6.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Diferenční kompenzační kalorimetrie je metoda založená na měření rozdílu teplot mezi analyzovaným a referenčním vzorkem. Princip metody spočívá v udržení stejné teploty obou vzorků. Toho se docílí přidáním energie do měřeného vzorku, pokud dochází k endotermnímu ději nebo do referenčního vzorku, pokud dochází k ději exotermnímu.

Výhodou metody DSC je vysoká rychlost ohřevu (až 80°C/min). Plocha vrcholu DSC křivky je úměrná teplu spotřebovanému nebo uvolňovanému při reakci a výška píku je přímo úměrná rychlosti reakce. Kinetické přechody (vypařování, rozklad, atd.) posunou vrcholy k vyšším teplotám při vyšší rychlosti, vyšší rychlost ohřevu zvyšuje i citlivost, ale snižuje možnost rozlišení dějů. Nejčastěji jsou sledovány děje jako tání, krystalizace, teploty skelného přechodu a oxidační stability.

Pro lepší popis dějů probíhajících v analyzovaném vzorku během teplotního zatěžování je vhodné použití více metod. Pro zkoumání více fyzikálních vlastností najednou (během jednoho měření) a na jednom vzorku se používají simultánní metody (STA). Kladem STA je dodržení stejných experimentálních podmínek: Nejčastěji se provádí metody TG-DTA a TG-DSC. Pomocí přístroje LabSys EVO (výrobce SETARAM Instrumentation) byla provedena TG-DSC pro měření zkoumaných materiálů, [34],[35].



Obr. 6 průběh DSC křivky sádry [38]

3.1.7 Difúzní vlastnosti

Pro zjištění difúzních vlastností zkoumaných materiálů byla použita misková metoda. Pro tuto metodu se využívají vzorky válcového tvaru o průměru podstavy 120 mm a výšce vzorku 30 až 35 mm. Pro experiment byly vyrobeny tři vzorky pro každý materiál a uschovány byly ve vodě po dobu 28 dní. Před použitím se vzorky vysušily a po obvodu se nanas epoxidový nátěr, aby bylo zabráněno difúzi vodní páry bočními plochami.

Misková metoda se skládá ze dvou fází dry cup a wet cup. Pro metodu dry cup se na dno hliníkové misky vložil silikagel a do horní části misky se vložil vzorek. Mezera mezi vzorkem a miskou se utěsní pomocí technické plastelíny, aby vodní pára procházel jen skrz měřený materiál. Miska s materiálem se vloží do termostatické skříně s nastavenou teplotou a relativní vlhkostí, teplota během experimentu byla nastavena na 21°C a 50% relativní vlhkosti. Pomocí digitální laboratorní váhy se dvakrát denně po dobu jednoho až dvou týdnů, měřil nárůst hmotnosti misky se vzorkem způsobený schopností silikagelu vázat vlhkost. Tím se vytvořil parciální tlakový rozdíl mezi prostředím uvnitř misky a okolním prostředím. Následek toho je difúze vodní páry do misky, jež je absorbována silikagelem.

Druhá fáze probíhá obdobně. Místo silikagelu se do misky nalije voda a měří se úbytek hmotnosti misky se vzorkem. Probíhá tedy difúze vodní páry z prostředí plně nasyceného do okolního prostředí s nižší relativní vlhkostí. Popis měření miskovou metodou obsahuje norma ČSN EN ISO 12572 [38].

Součinitel difúze vodní páry se vypočte pomocí vztahu (18):

$$D = \frac{\Delta m \cdot d \cdot R \cdot T}{S \cdot t \cdot M \cdot \Delta p_p} \quad \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (18)$$

Kde Δm je množství vodní páry jež projde vzorkem [kg],

d je tloušťka vzorku [m],

R je univerzální plynová konstanta [J/mol.K],

T je teplota [K],

S je plocha vzorku v kontaktu s vodní parou [m²],

t je čas odpovídající hmotnosti prošlé vodní páry Δm [s],

M je molární hmotnost vody [kg/mol],

Δp_p je rozdíl parciálních tlaků v prostředí uvnitř misky a okolním prostředí [Pa].

V závislosti na relativní vlhkosti prostředí uvnitř misky se mění i hodnoty součinitele difúze vodní páry. Vzhledem k tomu, že u fáze dry cup je relativní vlhkost nižší (5% pro vnitřní prostředí, 50% pro vnější prostředí) je nižší i hodnota součinitele difúze vodní páry. Pro fázi wet cup je relativní vlhkost zhruba 97% vnitřní a 50% vnější.

Pro výpočet faktoru difúzního odporu byl použit vztah (19):

$$\mu = \frac{D_a}{D} \quad [-], \quad (19)$$

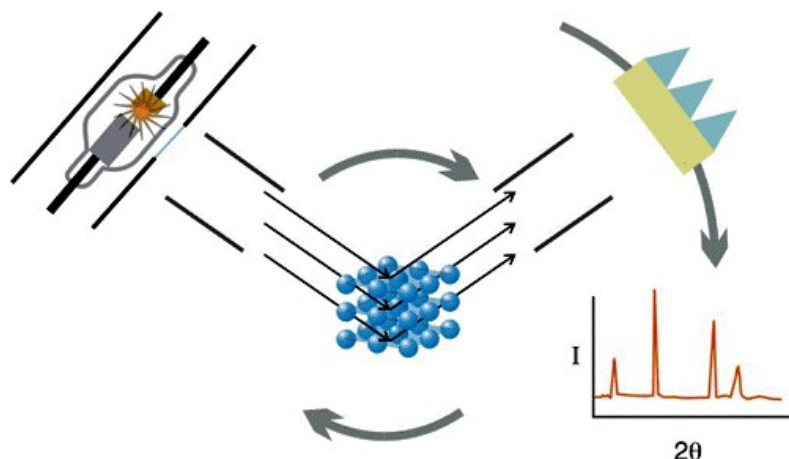
Kde D_a je součinitel difúze vodní páry ve vzduchu [m²/s],

D je součinitel difúze vodní páry material [m²/s].

3.1.8 XRD (X-ray Powder Diffraction)

XRD je rychlá analytická metoda primárně používaná pro studium fázové analýzy, strukturní analýzy nebo identifikaci krystalických materiálů. Analyzované materiály jsou velmi jemně rozemleté a homogenizované. Po záření rentgenovými vlnovými délkami na zkoumanou krystalickou hmotu dochází k interakci rentgenového záření s elektrony atomů a to má za

následek třírozměrnou difrakci způsobenou krystalickou mřížkou specifickou pro jednotlivé materiály. Každá krystalická látka se vyznačuje jedinečným difraktogramem, podle kterého je možné krystaly identifikovat. Z výsledného difrakčního obrazce je možné opětovné studium krystalického složení a mikrostruktury. V experimentu byly studovány vzorky staré 28 dní pomocí přístroje X'PertPRO MPD od výrobce PANalytical. [40],[41].

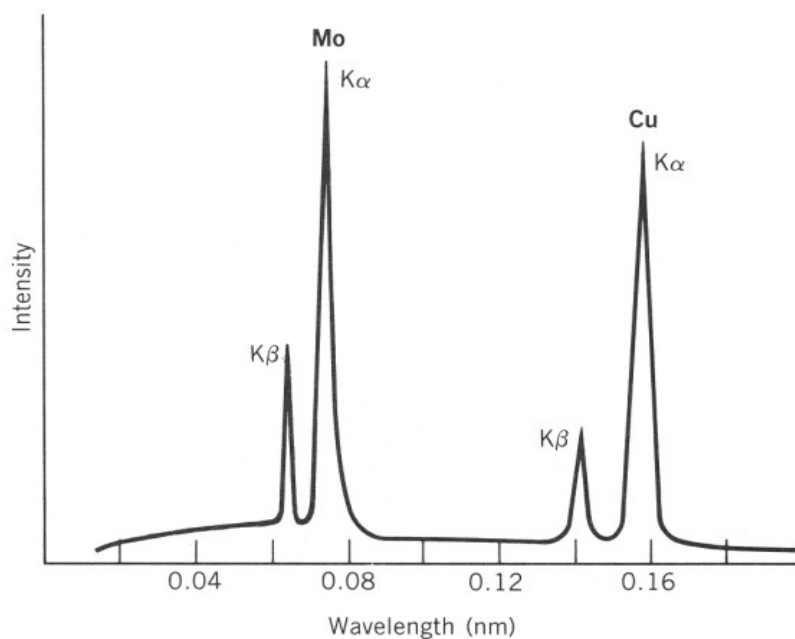


Obr. 7 Schéma principu fungování XRD [40]

3.1.9 XRF (Rentgenová fluorescenční spektrometrie)

Rentgenová fluorescenční analýza je další z metod analytické chemie, zkoumající chemické složení vzorků. Metoda je založená na měření a detekci fluorescenčního záření, které je emitováno vzorkem v rentgenovém spektru. Analyzovaný vzorek je stejně jako u metody XRD rozemlet na prášek. Poté je ozářen vysokoenergetickým rentgenovým spektrem. To má za následek vybuzení elektronů atomů z nižších energetických sfér do valenční sféry atomu. Při zaplňování valenčních pozic jsou atomy vyzařována kvanta specifická pro jednotlivé prvky. Vznikne tak opět RTG záření, jež je charakterizováno souborem emisních čar s definovanou energií a intenzitou. Podle charakteristiky záření lze identifikovat prvky ve studovaném materiálu a dle intenzity záření lze kvantifikovat zastoupení jednotlivých prvků. [43], [44].

Pro účely experimentů byl použit přístroj Spectroscan MAKC GVII.



Obr. 8 Graf výsledku XRD analýzy [42]

3.1.10 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pro zkoumání mikrostruktur materiálu se používají zařízení umožňující opticky zvětšit zorný úhel. Tyto zařízení se nazývají mikroskopy a dělí na optické a elektronové. Elektronová mikroskopie je zobrazovací metoda využívající vlnových vlastností elektronů. Svazek elektronů vystřelený z elektronové trysky (např.: žhavené wolframové vlákno) je urychlen elektromagnetickými cívkami o napětí až 50 kV a dopadne na velmi malou plochu tuhého vzorku (průměr svazku je 1-5 μm). Po dopadu elektronů dochází k několika procesům současně. Část elektronů dopadlých na povrch je absorbována, část je odražena (pružné elektronové srážky), dále dochází i k emisi elektronů ze zobrazovaného materiálu (sekundární elektrony) a emisi rentgenového záření. Z celkového proudu elektronů tvoří 50 – 90% absorbované elektrony. Odražené elektrony mají řádově srovnatelnou energii, sekundární elektrony mají energii podstatně menší, než byla původní energie svazku elektronů. Podle analyzování odražených a sekundárních elektronů je možné určit morfologii povrchu vzorků. Metoda zobrazující povrch na základě analýzy odražených a sekundárních elektronů se nazývá rastrovací elektronová mikroskopie, anglicky Scanning Elektron Microscopy (SEM). Pomocí elektromagnetických cívek je svazek elektronů vychylován v osách x a y, tak aby byl vzorek snímán řádek po řádku tak, aby byl složen celý obraz vzorku.

Emitované rentgenové záření je analyzováno na spektrometru. Spojení elektronového mikroskopu a lokální rentgenové analýzy se nazývá elektronová mikroanalýza EMA. [45]

Pro účely této práce byl použit rastrovací elektronový mikroskop Spectroscan MAKC GVII.

3.2 Ternární malty na bázi sádry

Nízká pevnost a malá odolnost proti vlhkosti jsou hlavní deficity sádrových pojiv. Naopak pro využití sádrových pojiv hovoří malá energetická náročnost na výrobu sádry z přírodního sádrovce nebo využití vedlejších produktů průmyslu při využití syntetického sádrovce.

Vylepšení mechanických vlastností lze docílit pomocí přidání latentně hydraulických nebo pucolánových přísad. Ty pro svoje aktivní zapojení potřebují přítomnost hydroxidu vápenatého, jinak fungují jen jako inertní plnivo.

3.2.1 Materiály pro ternární malty

Receptura všech zkoumaných směsí byla vytvořena tak, aby dominantní pojivovou složku tvořila sádra. Jako pucolánové materiály byly vybrány křemičitý úlet, jemně mletá vysokopecní struska a cihelný prach. Tyto materiály byly vybrány proto, že se jedná o odpadní nebo vedlejší produkty při průmyslové výrobě. Jako třetí složka s obsahem hydroxidu vápenatého byl zvolen vápenný hydrát. Důvodem je, že sádra a vápno jsou spolu ve směsi historicky využívány a cement, který také obsahuje hydroxid vápenatý je nutno dodat do směsi ve větším poměru k sádře. Nevýhodou je i velká pevnost cementu, která by mohla zastínit účinky pucolánových přísad. V neposlední řadě je důvodem snaha panující v posledních letech, využívat i jiné materiály než cement, a to vzhledem k velké energetické náročnosti na výrobu.

Jako plnivo byl použit křemičitý písek rozdělený do tří složek podle zastoupených frakcí v poměru 1:1:1.

3.2.2 Popis jednotlivých složek

Obecné charakteristiky jednotlivých materiálů jsou popsány v kapitole 2 Pojivové materiály. Níže se práce zabývá jen specifikováním konkrétních pojivových složek a plniva použitých v rámci experimentů.

3.2.2.1 Sádra

Pro účely experimentu byla použita šedá sádra vyrobená z přírodního sádrovce těženého v dolech u obce Kobeřice ze společnosti GYPSTREND s.r.o. Konkrétně se jednalo o sádrové pojivo třídy G 2 B II, které se běžně používá jako stavební sádra.

Tab. 11 Vlastnosti sádrového pojiva třídy G 2 B II [54]

zatřídění podle EN 13279-1[čsn13279]	počátek tuhnutí [min.]	konec tuhnutí [min.]	vodní součinitel [-]	pevnost po 2 hodinách [MPa]
sádrové pojivo třída A	≥ 6	≤ 30	0,7 – 0,85	2 – 3,5

Tab. 12 Chemické složení udávané výrobcem

	množství [hm. %]
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	80 – 95
Ztráta žiháním	4 – 6
SiO_2 + nerozpustný zbytek	8 – 12
CaSO_4	0 – 0,5

Pro lepší identifikaci látek obsažených v sádře byla provedena XRF analýza. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce 13:

Tab. 13 XRF analýza sádry Gypsternd

látka	hmotnostní zastoupení [%]
MgO	0,55
Al ₂ O ₃	2,53
SiO ₂	6,97
SO ₃	45,66
K ₂ O	0,42
CaO	41,81
TiO ₂	0,30
Fe ₂ O ₃	0,99
SrO	0,60

Dále byl proveden rozbor pomocí XRF analýzy (Obr 9). Z grafu na obrázku je zřejmé, že sádra kromě hemihydrátu (na grafu označen mineralogickým názvem bassanite) obsahuje i menší množství vápence (kalcit), kaolinitu (kaolinite), slídového minerálu muskovitu (muskovite) a další nečistoty.

CVUT Keppert Vimřrova Sadra sarze 06/14

46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂

05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃

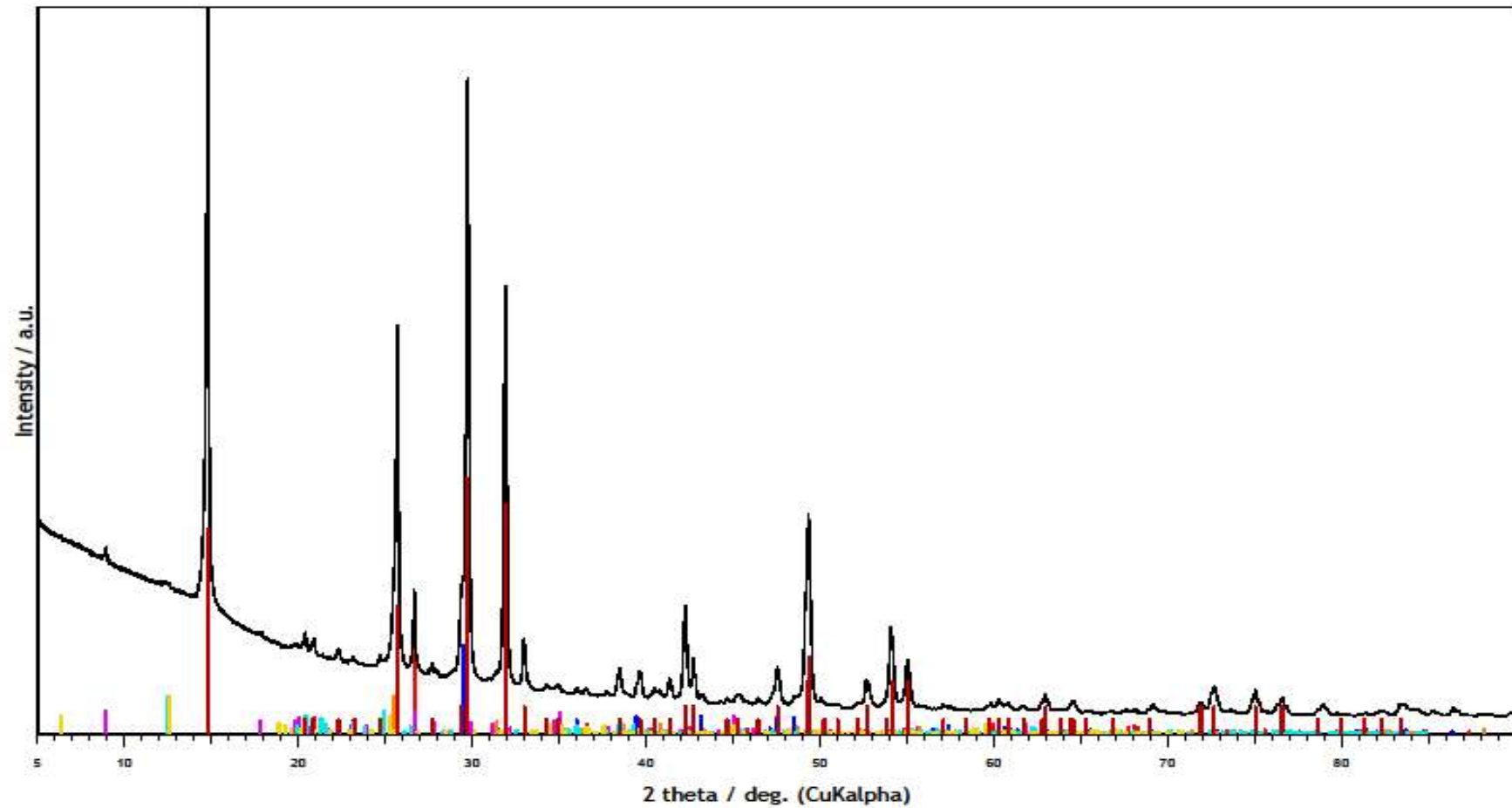
07-0032 (D) - Muscovite 2M1, syn - KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂

41-0224 (I) - Bassanite, syn - CaSO₄·0.5H₂O

37-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄

80-0885 (C) - Kaolinite 1 ITA RG - Al₂(Si₂O₅)(OH)₄

87-2163 (C) - Chlorite 1 ITM R01b - (Mg₅-0.36Fe₄-9.64)Al₂-72.4(OH-70Al₂-300O)₂(OH)₁₆



Obr. 9 XRF analýza sádry GYPSTREND G 2 B II

3.2.2.2 Hydroxid vápenatý

Hydroxid vápenatý byl vyroben firmou Vápenka Čertovy Schody a.s. Dle údaje výrobce se jeho chemické složení skládá z čistého hydroxidu vápenatého (100 hm. %). XRF analýza toto tvrzení potvrdila. Naměřené množství nečistot ve vápenném hydrátu bylo menší než 1 %.

XRF analýza hydroxidu vápenatého je uvedena v příloze.

3.2.2.3 Křemičitý úlet

V experimentu byl použit křemičitý úlet ze společnosti Stachema, konkrétně jde o výrobek Stachesil S, který se používá jako příměs do betonových směsí. Chemické složení se dle výrobce skládá minimálně z 90% z amorfního SiO₂, zbylou část tvoří inertní nečistoty.

3.2.2.4 Jemně mletá vysokopecní struska

Pro účely měření byla použita Struska Kotouč Štramberk. Její chemické složení zjištěné pomocí XRF analýzy je zobrazeno v tabulce 14.

Tab. 14 Chemické složení vysokopecní strusky

chemický vzorec	podíl [hm%]
SiO ₂	36,0
Al ₂ O ₃	9,0
Fe ₂ O ₃	0,3
CaO	43,5
MgO	8,3
K ₂ O	0,5
Na ₂ O	0,5
TiO ₂	0,3
SO ₃	0,5

Chemické složení ukázalo vysoký podíl oxidu hořečnatého, takže existovala obava z objemových změn způsobených hydratačními produkty tohoto oxidu. Dále bylo zjištěno i fázové složení (tab 15).

Tab. 15 Fázové složení vysokopecní strusky

mineralogické složení	chemický vzorec	podíl [hm%]
Amorfní podíl	-	87,7
Kalcit	CaCO_3	6,2
Akermanit	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	2,8
Merwinit	$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	3,2

3.2.2.5 Cihelný prach

Cihelný prach pro účely experimentu vznikl jako odpadní materiál při obrusu cihelných výrobků. Výrobce je společnost Heluz Olomouc.

Před použitím byl cihelný prach proset, aby neobsahoval frakce větší než 250 μm .



Obr. 10 Prosévání cihelného prachu pro oddělení větších frakcí

Chemické složení bylo zjištěno opět metodou XRF. Výsledky rozboru jsou zobrazeny v tabulce 16.

Tab. 16 Chemické složení cihelného prachu

chemický vzorec	podíl [hm%]
SiO ₂	51,0
Al ₂ O ₃	20,0
Fe ₂ O ₃	6,1
CaO	11,6
MgO	4,7
K ₂ O	3,2
Na ₂ O	1,3
TiO ₂	0,8
SO ₃	1,0

Amorfní podíl SiO₂ v cihelném prachu byl 45,3%.

3.2.2.6 Plnivo

Jako plnivo byl použit normalizovaný písek těžný v závodě Filtrační písky s.r.o v Chlumci. Jedná se o křemičitý písek s vysokou chemickou čistotou s nízkým obsahem oxidů železa.

Jak bylo zmíněno výše, plnivo, tedy křemičitý filtrační písek, bylo dodáno ve třech frakcích (0 - 0,5 mm, 0,5 – 1 mm a 1 – 2 mm), které byly přidány do směsí v poměru 1 : 1 : 1. Na jeden kilogram pojiva bylo použito 1,35 kg křemičitého písku.

3.2.3 Návrh směsi

Aby se jednalo o směs na bázi sádry, bylo rozhodnuto, že pojivová složka bude ze sádry tvořena minimálně z 50 %. Dále bylo rozhodnuto, že vápenný hydrát bude mít ve všech směsích konstantní zastoupení a to 15 % pojivové směsi. Pucolánová složka byla navržena tak, aby poměr látkového množství vápníku ve vápenném hydrátu a křemíku v amorfním SiO₂ obsaženém v pucolánu byl roven 1,5. Tato hodnota byla navržena na základě předchozích experimentů. V případě, že by byla hodnota nižší hrozilo by, že dojde k rychlému vyčerpání hydroxidu vápenatého a ve směsi nebudou vznikat produkty pucolánové hydratace, pokud by byl poměr naopak větší, mohlo by u některé směsi dojít k nesplnění podmínky procentuálního zastoupení sádry. Postup pro výpočet obsahu pucolánu je uveden níže.

Rovnice (19) pro výpočet látkového množství potřebná pro výpočet návrhu směsí:

$$n = \frac{m}{M} \quad (19)$$

kde n je látkové množství [mol]

m je hmotnost [g]

M je molární hmotnost [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Postup pro výpočet zastoupení pojivových složek a plniva:

1. Byla určena molární hmotnosti vápníku M_{Ca} v $\text{Ca}(\text{OH})_2$
2. Byla určena molární hmotnosti křemíku M_{Si} v SiO_2
3. Z rovnice (19) $\frac{n_{\text{Ca}}}{n_{\text{Si}}} = 1,5$ byl dopočten poměr hmotnosti vápníku a křemíku $\frac{m_{\text{Ca}}}{m_{\text{Si}}}$

Kde n_{Ca} je látkové množství vápníku [mol],

n_{Si} je látkové množství křemíku [mol],

1,5 je požadovaný poměr látkových množství.

4. Pro jednotlivé pucolány bylo z jejich chemického a fázového složení vypočítáno procentuální hmotnostní zastoupení křemíku (v amorfním SiO_2) v materiálu.
5. Dále bylo dopočteno, kolik kilogramů musí vážit pucolán, aby v něm byl obsažen přesně 1 kg křemíku v amorfním SiO_2 .
6. Následně bylo vypočteno, kolik musí být vápenného hydrátu, aby byl dodržen poměr $\frac{m_{\text{Ca}}}{m_{\text{Si}}}$ (bod 3.) a ze zastoupení vápníku ve vápenném hydrátu byla získána celková hmotnost vápenného hydrátu připadající na hmotnost pucolánu vypočteného v bodě 5.
7. Z poměru hmotnosti vápenného hydrátu vypočteného v bodě 6 a hmotnosti pucolánu vypočteného v bodě 5 byl stanoven poměr pucolánu a vápenného hydrátu v hydratační směsi
8. Hmotnostní zastoupení pucolánu v 1kg pojivové složky bylo dopočteno podělením hmotnosti vápenného hydrátu poměrem zjištěným v bodě 7.
9. Hmotnostní zastoupení sádry v 1kg pojivové složky byl získán jako zbytek po odečtení hmotnosti vápenného hydrátu a pucolánu.

Bylo rozhodnuto, že množství plniva bylo v každé směsi konstantní a to 1,35 násobek množství plniva. Množství plniva bylo zvoleno na základě předchozích experimentů, tak aby materiál byl snadno zpracovatelný a zhutnitelný.

Z postupu pro výpočet pojivových složek vyšlo, že by na 1 g křemičitého úletu mělo přijít 1,75 g vápenného hydrátu. Tato hodnota byla zaokrouhlena, tak aby poměr křemičitého úletu a hydroxidu vápenatého byl 1:1,8. Na 1 kg vápenatého hydrátu tedy přišlo 556 g křemičitého úletu.

Dále dle stejného postupu vyšlo, že na 1 g vápenného hydrátu by mělo přijít 1,54 g vysokopecní strusky. Na základě předchozích experimentů bylo rozhodnuto, že zastoupení vápenatého hydrátu a vysokopecní strusky bude ve všech směsích shodné, tedy na 1 kg vápenného hydrátu připadne 1 kg vysokopecní strusky.

Poslední pojivová složka byla dopočítána tak, že na 1 g vápenného hydrátu by mělo přijít 2,17 g cihelného prachu. Pro snadnější vážení směsi byl poměr vápenného hydrátu a cihelného prachu stanoven 1:2, v navržené směsi tak připadlo na 1 kg vápenného hydrátu 2 kg cihelného prachu.

3.2.3.1 Stanovení vodního součinitele

Při stanovení vodního součinitele bylo na základě předchozích experimentů rozhodnuto, že hodnota rozlivu všech maltových směsí se bude pohybovat mezi 185 – 190 mm, aby čerstvé směsi byly dobře zpracovatelné a nedocházelo k příliš rychlému tuhnutí materiálu. Za účelem zjištění chování směsí byly provedeny rozlivové zkoušky dle ČSN EN 13454 [34]. Vodní součinitel byl počítán na pojivovou složku směsí (tj. celkové množství sádry, vápna i pucolánové příměsi).

3.2.3.2 Označení a složení směsí s hodnotami vodního součinitele a rozlití

V tabulce 17 jsou uvedeny označení a složení směsí s hodnotami vodního součinitele a rozlití.

Tab. 17 Složení ternárních malt, vodní součinitel je určen z poměru hmotnosti vody a pojivových složek

označení směsi	pucolánový materiál		vápno [g]	sádra [g]	kamenivo [g]	vodní součinitel [-]	rozliv [mm]
	druh	množství [g]					
KU	křemičitý úlet	85	150	765	1350	0,8	189
R		0	150	850	1350	0,73	185
VS	vysokopeční struska	150	150	700	1350	0,75	189
CP	cihelný prach	300	150	550	1350	0,7	189

Směsi byly označeny podle prvních písmen použité pucolánové směsi, tedy KU pro křemičitý úlet, VS pro vysokopeční strusku a CP pro cihelný prach, písmeno R bylo použito pro referenční směs bez příměsi pucolánové složky.



Obr. 11 Zkouška rozlivu ternární malty

3.3 Příprava ternárních směsí

Každá směs byla připravována stejným způsobem. Jednotlivé složky byly naváženy podle receptury. Do jedné misky byly přidány pojivové složky a pečlivě na sucho promíchány. Do druhé misky bylo nasypáno plnivo ve třech frakcích, z nichž každá byla zastoupena stejně, a

opět byly na sucho promíchány. Pomocí odměrného válce bylo do míchací nádoby odměřeno potřebné množství vody dle vodního součinitele a poté byl do ní nasypán obsah misky s pojivovými složkami. Následně byla míchací nádoba vložena do standardní laboratorní míchačky. Míchání probíhalo, nejprve 30 sekund nízkou rychlostí, během této doby bylo postupně dosypáváno plnivo horním plněním míchačky, poté byla celá směs vyjmuta z míchačky a ze stěn míchací nádoby byla pomocí špachtle setřena nepromíchaná část směsi. Po setření se míchací nádoba opět vložila do míchačky, kde probíhalo míchání dalších 60 sekund. Promíchaná směs byla uložena do bednicích forem a zhutněna několika poklepy formou o stůl. Vzorky byly po zatuhnutí odformovány a na 24 hodin uloženy v laboratorním prostředí (teplota 20°C a relativní vlhkost 50% ± 15%). Poté byly uloženy do vody až do doby zkoušek. Z každé směsi bylo vyrobeno 18 zkušebních trámečků o rozměrech 160x40x40 mm a tři válečky o průměru podstavy 120 mm a výšce 30 mm.

Na vyrobených vzorcích byly zjišťovány tyto vlastnosti:

- hmotnostní vlhkost,
- objemová hmotnost,
- pórovitost,
- distribuce velikosti pórů,
- termická analýza (TG, DSC),
- pevnost v tahu za ohybu (po 7, 28, 90 a 180 dnech),
- pevnost v tlaku (po 7, 28, 90 a 180 dnech),
- faktor difúzního odporu.

3.4 Výsledky a diskuze

3.4.1 Hmotnostní vlhkost, objemová hmotnost a pórovitost

Vzhledem k tomu, že pro potřeby experimentu byly vzorky uloženy ve vlhkém prostředí, bylo třeba zjistit jak velké zastoupení má v materiálech volná voda. Za tímto účelem byla u vzorků o stáří 28 dní změřena hmotnostní vlhkost. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Spolu s těmito hodnotami je uvedena i objemová hmotnost a hustota matrice, ta byla vypočtena na základě měření provedeného pomocí přístroje Pascal 140+440 (Thermo). Nejedná se o normativní postup ke stanovení hustoty matrice a hodnota je tedy jen orientační. Stejně tak naměřená porozita je pouze orientační a nejedná se o skutečnou porozitu. Roli u měření hraje i

přítomnost písku ve směsi, ale vzhledem k tomu, že ve všech směsích je použito konstantní množství písku, může být toto měření pro vzájemné srovnání směsí použito.

Tab. 18 Základní fyzikální vlastnosti ternárních pojiv

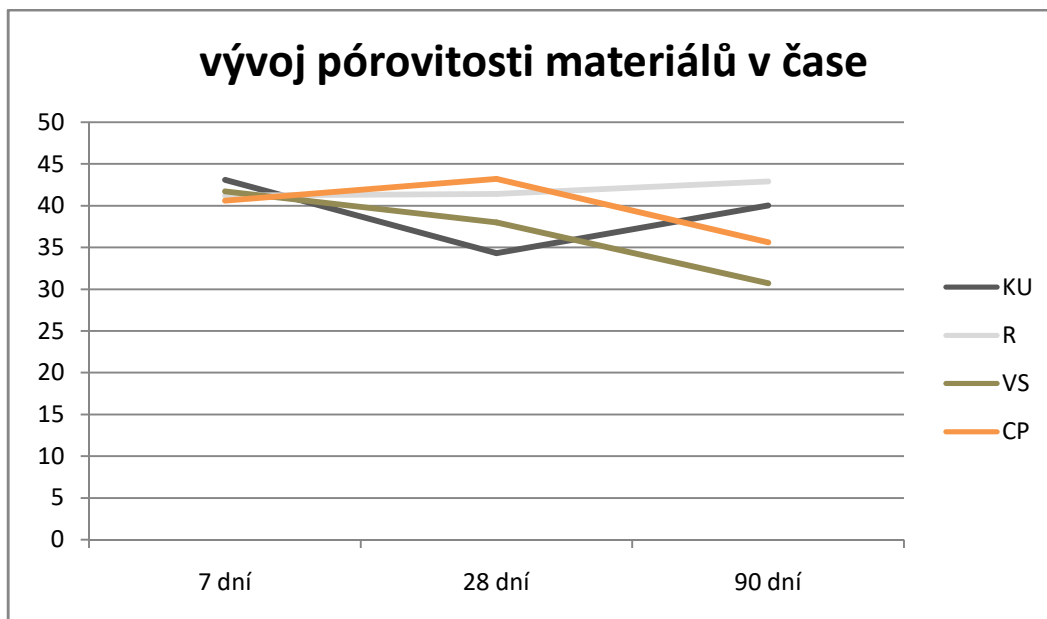
vzorek	hmotnostní vlhkost [%]	objemová hmotnost [kg.m ⁻³]	hustota * [kg.m ⁻³]	pórovitost *[% obj.]
KU	20,88	1586,1	2580,4	34,3
R	25,27	1506,1	2599,2	41,4
VS	20,82	1547,3	2663,8	38,0
CP	22,13	1525,5	2779,7	43,2

*hodnoty zjištěné přístrojem

Vzhledem k tomu, že písek tvoří největší část směsi a byl dávkován ve všech směsích stejně, jsou si výsledky poměrně podobné, rozdíly v hustotách jsou způsobeny rozdílnými hustotami pucolánových materiálů a jejich zastoupením ve směsi. Například křemičitý úlet má hustotu kolem 2200 kg.m⁻³, zatímco vysokopecní struska má hustotu téměř 2900 kg.m⁻³. Roli hraje i poměrné zastoupení pucolánu ve směsi. Víme, že největší část směsi tvoří plnivo a díky tomu hustota dosahuje poměrně velkých hodnot. Nicméně i vzhledem k těmto skutečnostem je překvapivá změřená hustota u směsi CP, kde pucolánovou složku tvoří cihelný prach. Jak bylo zmíněno v teoretické části, keramický prach může mít velmi rozdílné vlastnosti, ale zde bude vyšší hustota způsobena spíše chybou měření.

U hodnot objemové hmotnosti a pórovitosti jsou rozdíly v materiálech jen malé. Je to způsobené hlavně podobným vodním součinitelem, nicméně i tak je možné vidět jisté změny chování materiálů s pucolánovými příměsemi. Všechny směsi s pucolánovými příměsemi vykazují větší objemovou hmotnost než směs R, kde pojivou složku tvoří jen sádra s vápenným hydrátem. Zajímavá je větší objemová hmotnost a nižší pórovitost u směsi KU, kde pucolánovou složku tvoří křemičitý úlet. Z výsledků je patrné, že tento velmi jemný materiál spolu s hydroxidem vápenatým vytvořil po hydrataci směsi očekávanou CSH fázi a sekundární ettringit, tedy produkty které zaplňují póry v materiálu. Podobný vývoj, ale v menší míře je vidět i u směsi VS s vysokopecní struskou. Naproti tomu pórovitost u materiálu ze směsi CP je větší než u směsi R.

Pro podrobnější pochopení dějů v materiálu je na následujícím grafu ukázán průběh vývoje v pórovitosti v čase.



Obr. 12 Vývoj pórovitosti ternárních malt v čase

Z grafu na obrázku 12 je patrný očekávaný mírný nárůst pórovitosti u směsi R, kde při uložení materiálu ve vodě by mělo docházet k rozpouštění sádry, což má za následek zvětšení objemu pórů. Dále je jasně patrný mírný pokles pórovitosti u směsi VS, kde postupem času dochází k nárůstu CSH fáze a ettringitu, které vyplňují póry materiálu. Něco podobného lze očekávat i u směsi CP, ta po počátečním zvětšení pórovitosti vykazuje lehký pokles, který ukazuje na to, že dochází ke vzniku sekundárních produktů hydratace, ale jejich vznik je pomalejší než u směsi VS. Lehce překvapivý je vývoj pórovitosti u směsi KU, kde byl očekáván podobný vývoj trendu jako u směsi VS a CP, ale v čase 90 dní došlo téměř k návratu na hodnotu pórovitosti, kterou měl vzorek ve stáří 7 dní. Jedním z možných vysvětlení ke změřené zvýšené pórovitosti u vzorku KU může být i výběr náhodně použitého vzorku. To potvrzují i výsledky mechanických zkoušek, kdy došlo k výraznému nárůstu pevnosti.

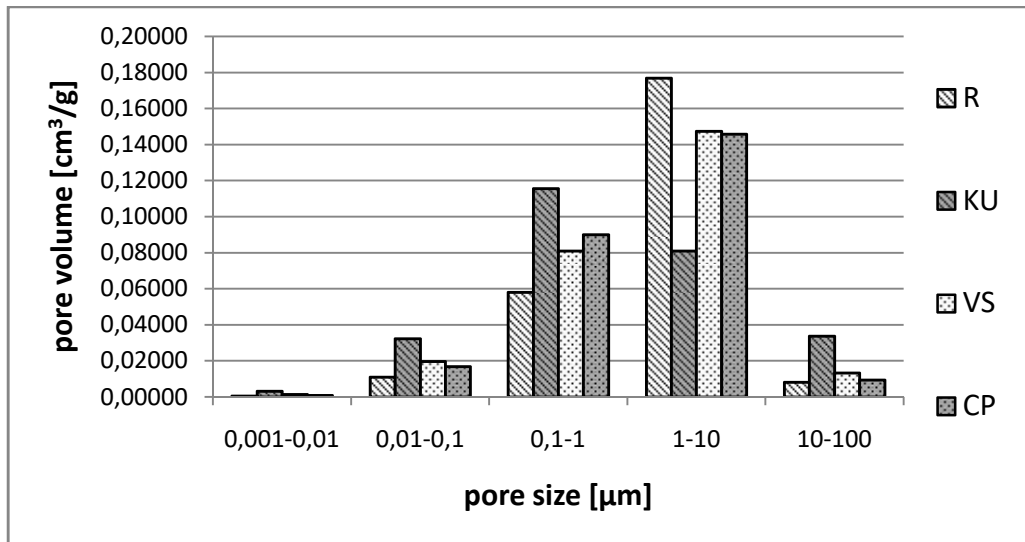
3.4.2 Distribuce velikosti pórů ternárních malt

Distribuce velikosti pórů v jednotlivých materiálech, rozdělená dle stáří je zobrazena na obrázcích 13,14,15. Na nich můžeme vidět, že z počátku měly největší objemové zastoupení póry o velikostech 1-10 μm . Výjimkou byla směs KU s mikrosilikou. Ta díky malé velikosti částic pomáhá zaplňovat větší póry.

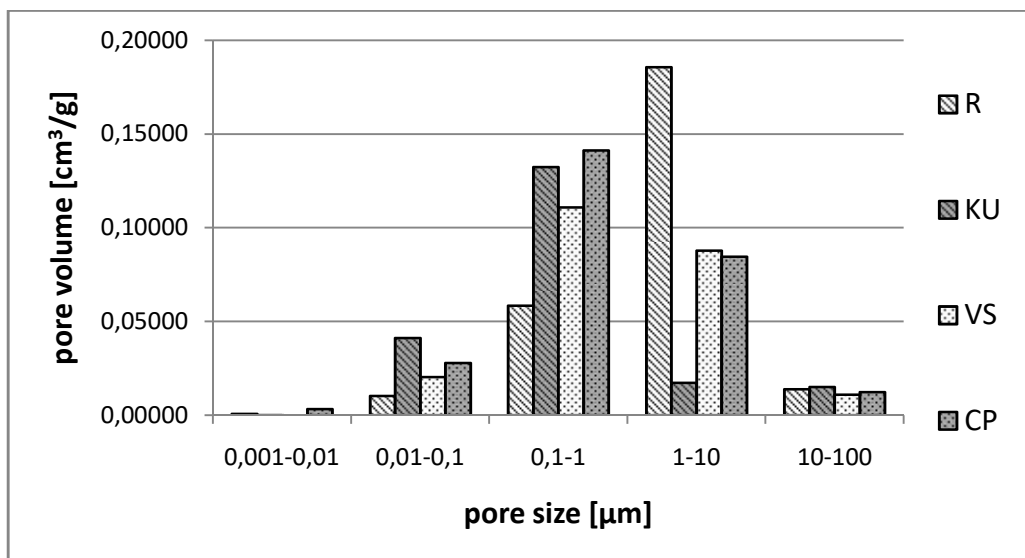
Na grafech na obr. 14 a 15 vidíme, že u směsi s purolánovými příměsemi dochází postupem času k redistribuci pórů do oblasti, kde jejich velikost je menší než 1 μm . Zejména u směsi KU

je i signifikantní nárůst pórů v oblasti menší než 0,1 μm , což ukazuje, že došlo ke vzniku CSH fáze, pro kterou jsou charakteristické velmi malé póry (pod 0,1 μm).

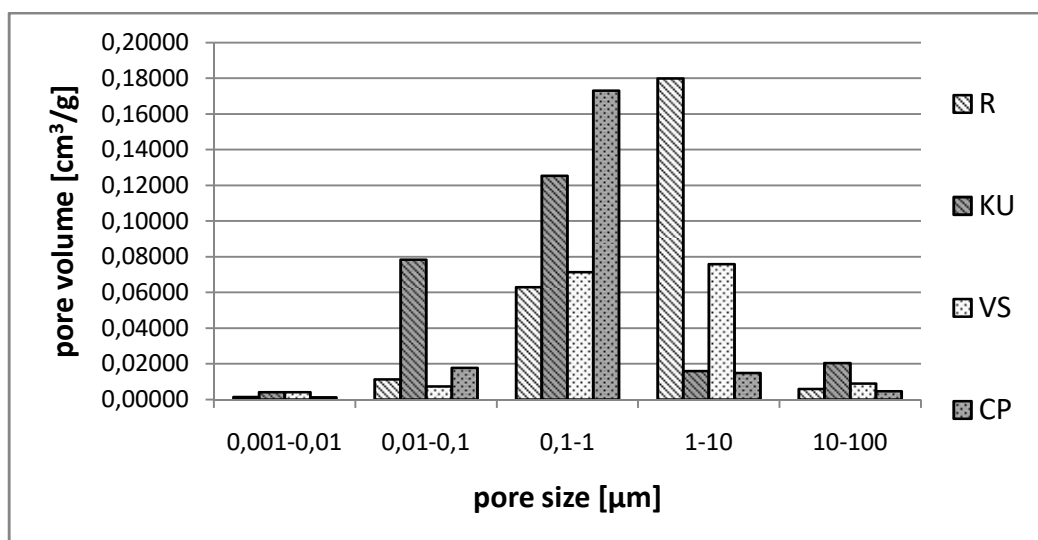
Póry v oblasti 10-100 μm jsou zastoupeny jen minimálně a u všech materiálů dochází postupem času ke snížení jejich celkového zastoupení. Počáteční vyšší obsah pórů u směsi KU je pravděpodobně způsoben horším ztuhnutím materiálu při výrobě. Póry o rozměru menším než 0,01 μm se téměř nevyskytují v žádné směsi.



Obr. 13 Distribuce velikosti pórů (stáří vzorků 7 dní)



Obr. 14 Distribuce velikosti pórů (stáří vzorků 28 dní)



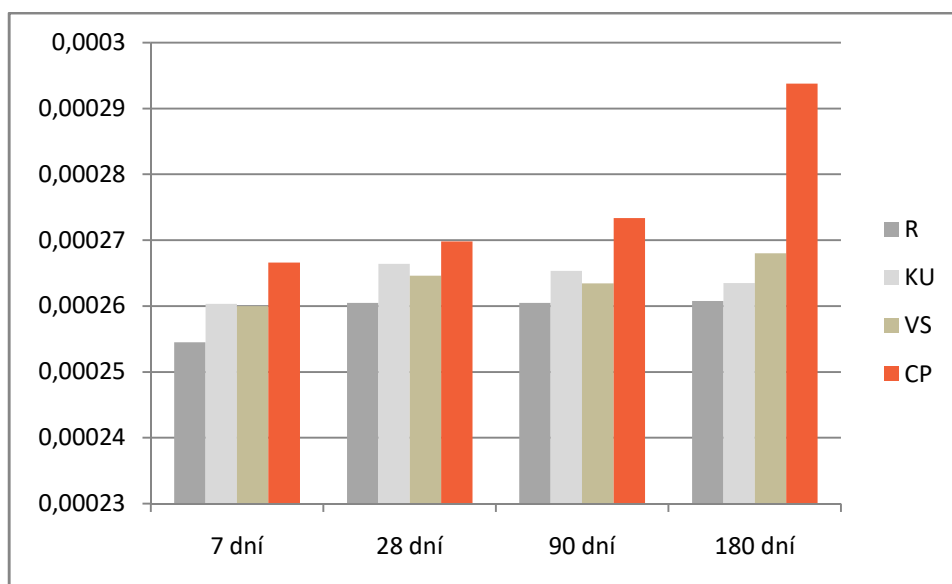
Obr. 15 Distribuce velikosti pórů (stáří vzorků 90 dní)

Z grafů je patrné, že postupem času došlo u materiálů s pucolánovou příměsí k posunu distribuce velikosti pórů směrem k menším průměrům. Z toho je zřejmé, že tyto materiály „pracují“, respektive stále dochází ke vzniku nových hydratačních produktů v čase. Největší zastoupení pórů o velikosti 0,01-0,1 mm má materiál KU. To svědčí o vzniku CSH fáze v materiálu, která se vyznačuje malým průměrem pórů. Naopak u referenčního vzorku vidíme, že se chová poměrně konzistentně a lehký nárůst velikosti pórů ukazuje na částečné rozpouštění krystalů sádrovce v pojivu.

Pro čistě sádrové materiály je charakteristická téměř unimodální distribuce pórů. Ta se potvrzuje u směsí R a CP. Zbylé dvě směsi mají distribuci pórů ve stáří vzorků 90 dní rovnoměrnější.

3.4.3 Objemové změny materiálů

Trámečky pro zkoušení mechanických vlastností byly před každou zkouškou měřeny. Vzhledem k tomu, že u některých materiálů došlo v čase k velkým objemovým změnám je jejich vývoj popsán v obr. 16.



Obr. 16 Změna objemu trámeček v čase

Z grafu je zřejmé, že u všech materiálů došlo k nárůstu objemu oproti jejich 7 dennímu objemu. Nejvíce objemově stabilní se ukázal referenční materiál R. Ten dosáhl svého maximálního objemu v čase 28 dní a poté si svůj objem zachoval. Materiály s pucolánovou příměsí měly průběh objemu v čase složitější. Materiál s křemičitým úletem KU zvětšil svůj objem mezi prvním a druhým měřením (7 denní a 28 denní) o 2,3 %. Dále už docházelo jen k poklesu objemu a celkový nárůst 180 denního objemu oproti 7 dennímu byl jen 1,2 %. Materiál s příměsí vysokopecní strusky R zvětšil svůj objem mezi prvním a druhým měřením a třetím a čtvrtým měřením o zhruba 1,8% naopak mezi druhým a třetím měřením zaznamenal lehký pokles (0,4 %). Celkově svůj objem zvětšil o 3,1%. Největších objemových změn doznal materiál s příměsí cihelného prachu CP. Expanzní chování se u něj projevilo ve všech sledovaných časech a celkový nárůst 7 denního objemu oproti 180 dennímu dosáhl více než 10 %. Přehled vývoje objemu v čase je uveden v tabulce 19.

Tab. 19 Změna objemu ternárních malt v čase

materiál	změna objemu v čase			celkový nárůst
	7 -28 dní	28 -90 dní	90-180 dní	
29KU	2,3%	-0,4%	-0,7%	1,2%
30R	2,3%	0,0%	0,1%	2,5%
31VS	1,8%	-0,4%	1,7%	3,1%
32CP	1,2%	1,3%	7,5%	10,2%



Obr. 17 Objemové změny malty CP po 180 dnech, na obrázku jsou dobře patrné trhliny

3.4.4 Termická analýza ternárních malt

Strukturu zkoumaných materiálů lze sledovat i pomocí metod termické analýzy. Na ternárních maltách byla provedena DSC a termogravimetrická analýza. Materiály byly zkoušeny ve stáří 7, 28 a 180 dní. Výsledky jsou zobrazeny na grafech (obr. 18 až 23).

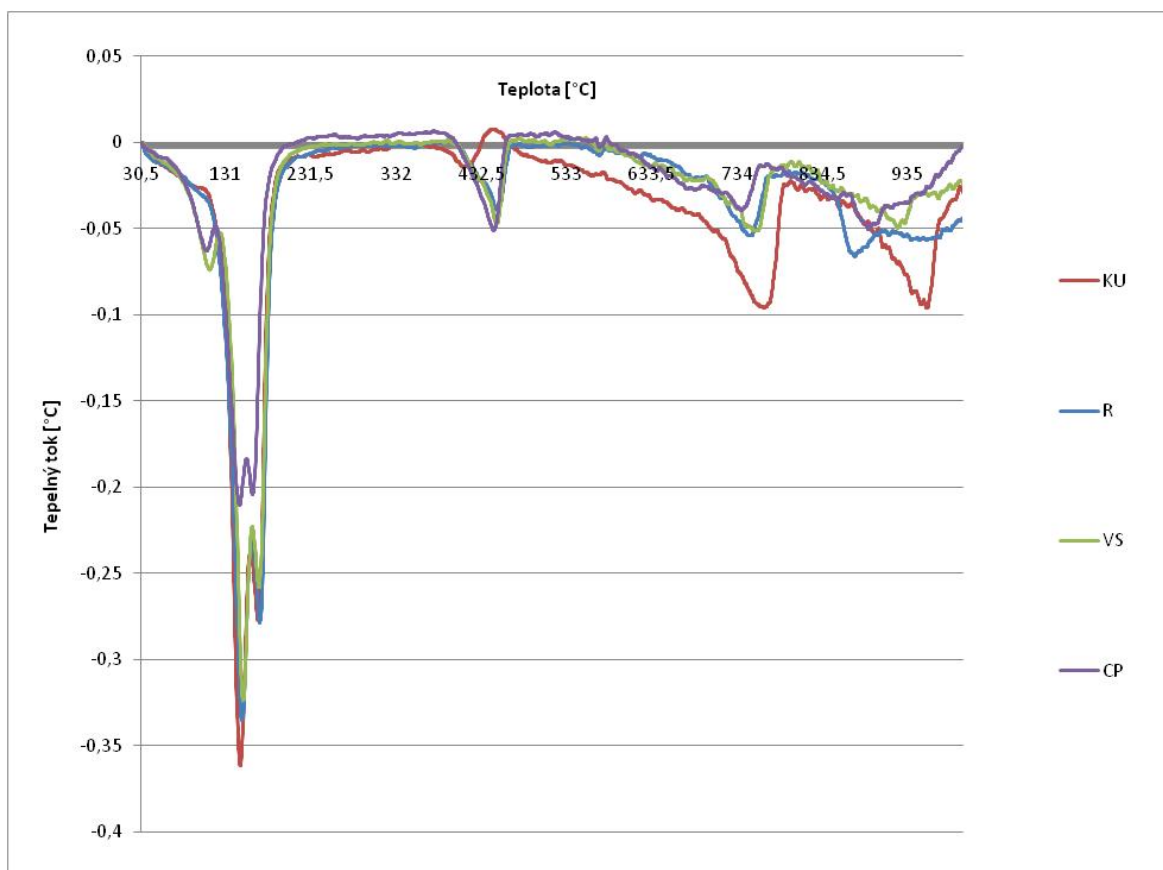
Na materiálech jejichž stáří bylo 7 dní, vidíme první vrcholy okolo teploty 130°C [55] (VS, CP). Při této teplotě dochází k rozkladu CSH fáze a ettringitu. Za těchto teplot dochází také k odpaření veškeré volné vody v materiálu, ale vzhledem k tomu, že byly všechny vzorky před měřením vysušeny, tuto variantu můžeme vyloučit. U směsi VS rozbor pórovitosti a distribuce pórů nasvědčoval tomu, že se v materiálu vytvořilo již po sedmi dnech menší množství CSH fáze. Tento jev byl žádoucí i u materiálu CP. Překvapivě žádný větší vrchol se za této teploty neobjevil u materiálu KU. U tohoto materiálu bylo očekáváno, že bude naopak největší vrchol, neboť křemičitý úlet, jehož příměs materiál obsahoval, je z použitých pucolánových příměsí nejreaktivnější. Vysvětlením může být splynutí tohoto vrcholu s vrcholem následujícím.

Za teplot mezi 160 – 190 °C dochází k postupné dehydrataci sádrovce na hemihydrát a anhydrit. Charakteristický pro tento vrchol je dvojitý vrchol. Vidíme, že velikost vrcholu závisí na množství sádrové složky ve směsi. Největší vrchol je u materiálů R (bez pucolánové příměsi) a KU (nejmenší hmotnostní podíl pucolánové směsi v pojivu), nejmenší u materiálu CP (nejmenší množství sádry ve směsi). Na TG křivce je patrný velký pokles relativní hmotnosti materiálů díky tomu, že vzorky opouští velké množství původně v sádrovci chemicky vázané vody.

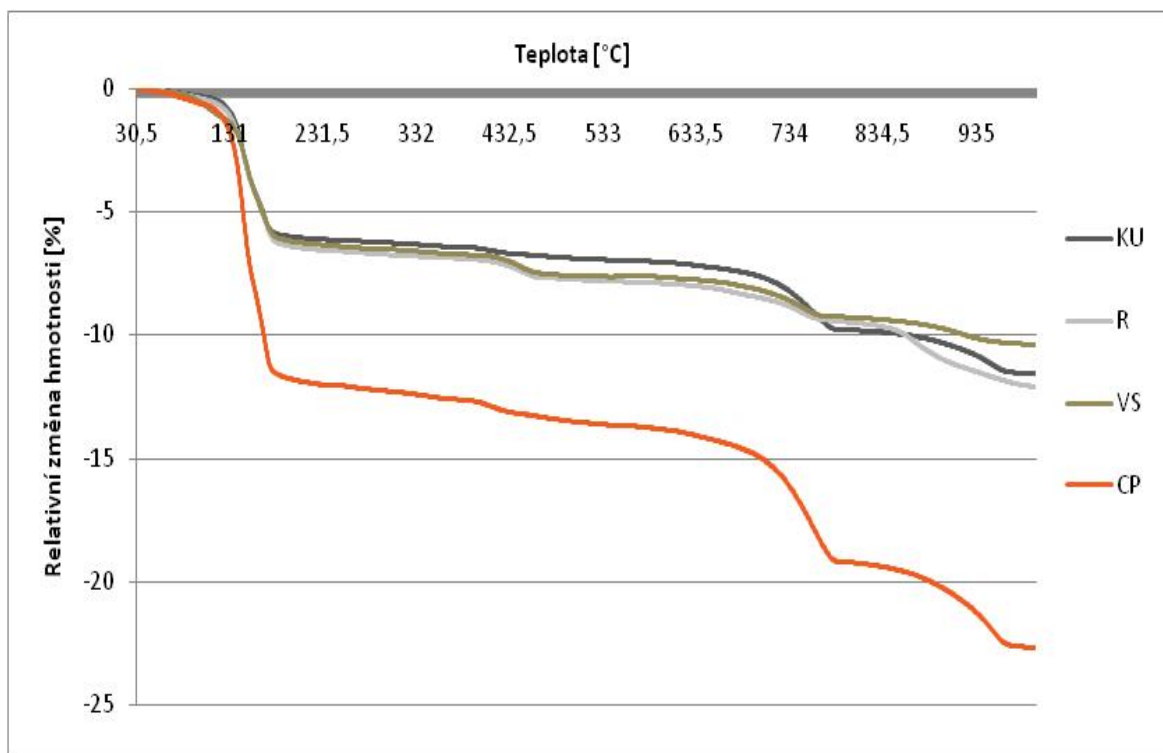
Další změna u materiálů nastává za teploty kolem 450 – 500 °C. Za této teploty se rozkládá portlandit na oxid vápenatý a vodu. Na sedmidenních vzorcích můžeme na TG křivce pozorovat, že za těchto teplot dojde k lehce strmějšímu poklesu relativní hmotnosti u všech materiálů až na KU. To by odpovídalo poměrně rychlé pucolánové reakci v materiálu, při které je spotřebován hydroxid vápenatý (portlandit) na vznik CSH fáze.

Na grafu vidíme, že další vrchol následuje za teploty kolem 750°C. Při této teplotě se rozkládá vápenec na oxid vápenatý a oxid uhličitý, který opouští měřenou soustavu. Nepředpokládá se, že by v materiálech došlo k větší karbonataci hydroxidu vápenatého, vzhledem k uložení vzorků ve vodě. Vápenec, který je ve směsi přítomný, pochází spíše ze sádrového pojiva. Přítomnost vápence v sádrovém pojivu byla potvrzena XRD analýzou (viz. kap. složky). Jelikož by v čase nemělo docházet k nárůstu ani úbytku množství vápence v materiálu, případná změna vrcholů v čase při teplotě kolem 750°C by měla mít příčinu v přítomnosti jiného hydratačního produktu.

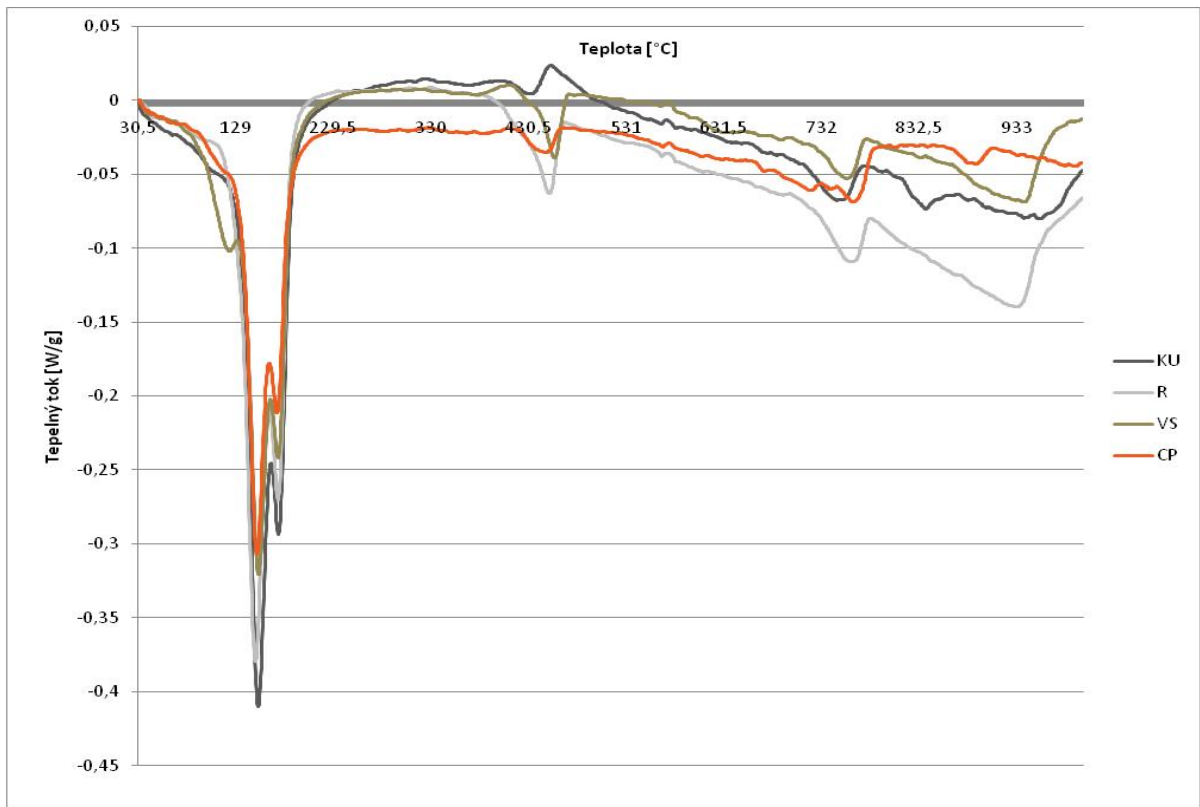
Poslední větší vrcholy zaznamenáváme při teplotách okolo 850 až 950 °C, kdy dochází k rozpadu dalších složek například sádrovce na oxid vápenatý a sírový.



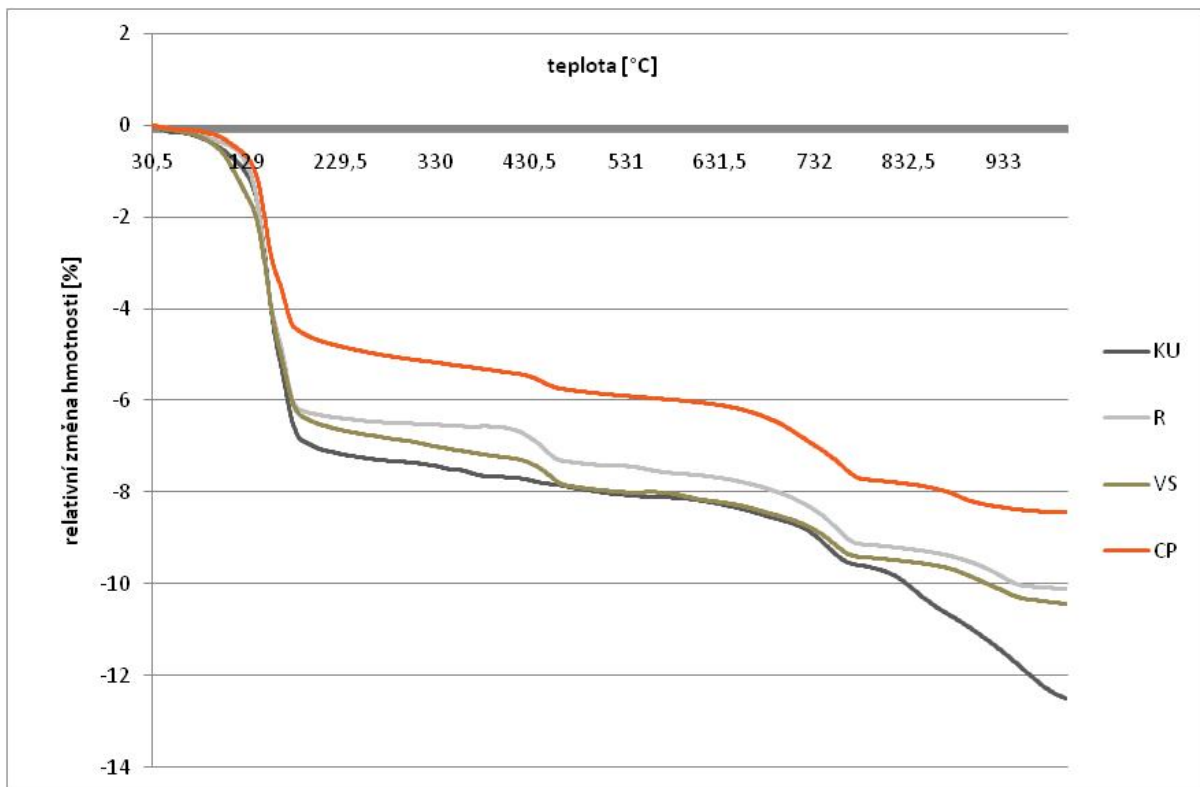
Obr. 18 DSC analýza ternárních malt (stáří 7 dní)



Obr. 19 TG analýza ternárních malt (stáří 7 dní)

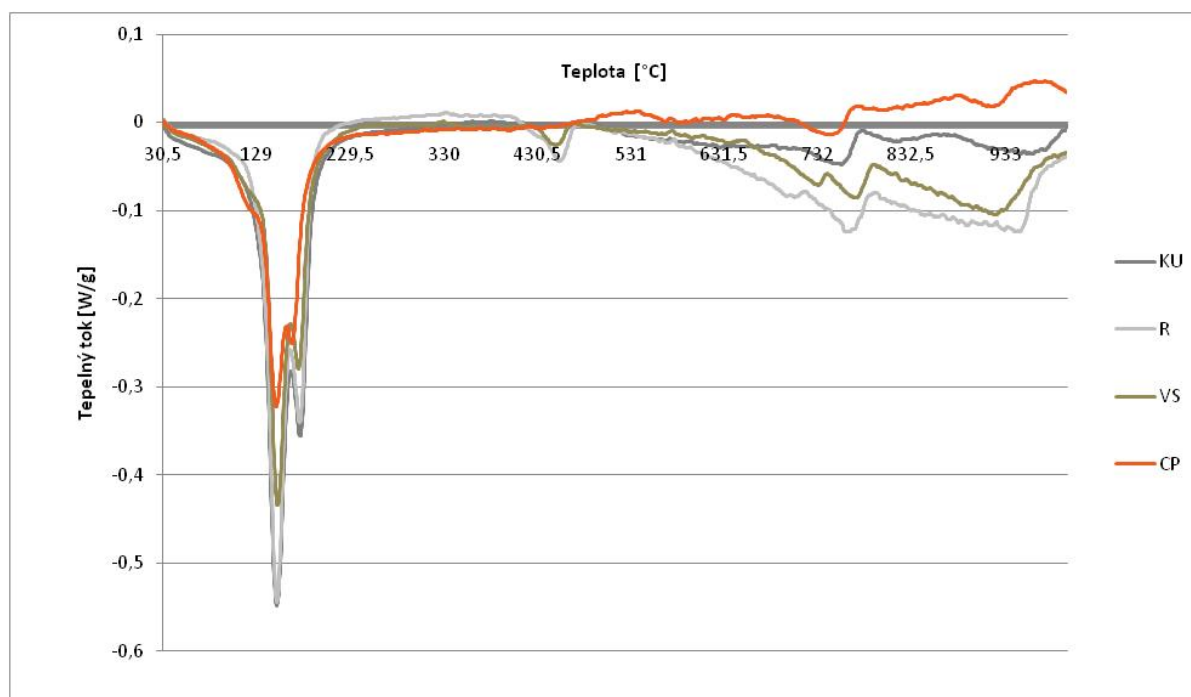


Obr. 20 DSC analýza ternárních malt (stáří 28 dní)

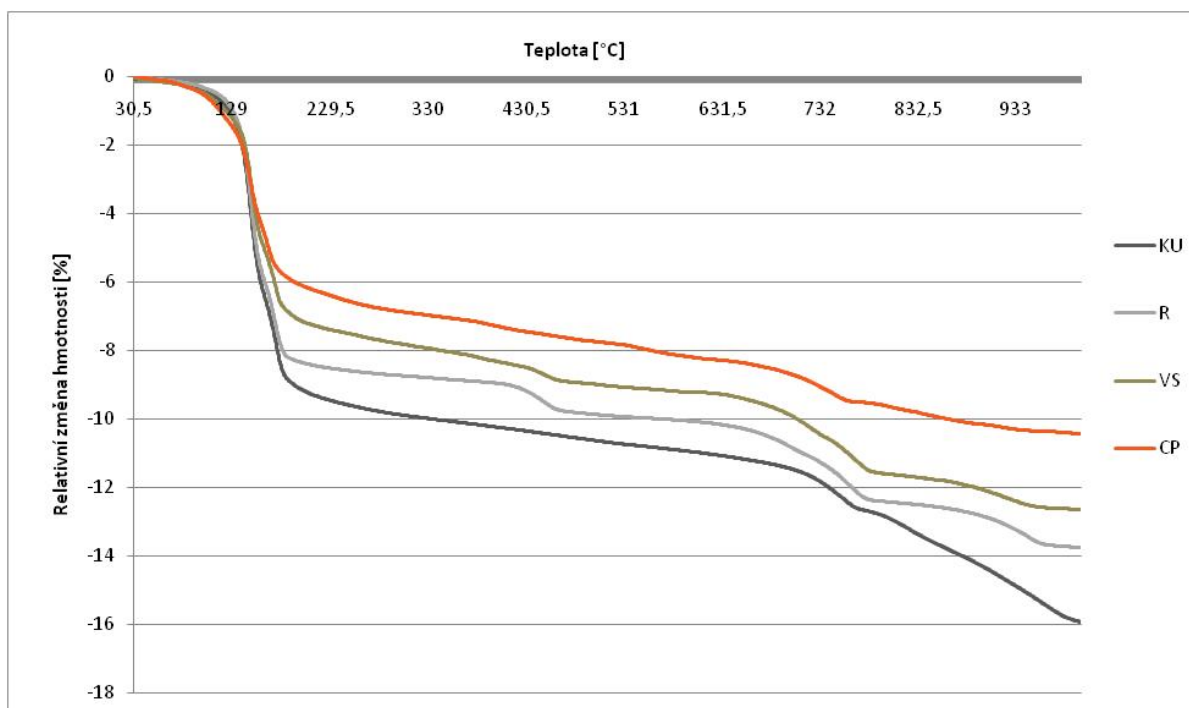


Obr. 21 TG analýza ternárních malt (stáří 28 dní)

Po 28 dnech vidíme podobný průběh křivek jako po 7 dnech. První vrchol je viditelný už jen u materiálu VS, ale na průběhu DSC křivky je patrné, že hodnoty tepelného toku se při teplotě kolem 130°C pohybují pod křivkou R referenčního vzorku. To naznačuje přítomnost amorfních fází (CAH, CSH) a ettringitu u zbylých materiálů. Dále je stále dobře patrný dvojitý vrchol charakterizující výskyt sádrovce. Na TG křivce je zřejmé, že na materiálech s příměsí pucolánů došlo ke zmenšení skoku za teploty kolem 450°C, došlo tedy k úbytku vápenného hydrátu v materiálu. Přitom nedošlo k většímu úbytku hmotnosti při teplotě kolem 750 °C, nevznikl tedy kalcit (uhličitan vápenatý). To opět ukazuje na vznik amorfních fází a ettringitu. Další průběh křivek vykazuje stejné vrcholy jako křivky po 7 dnech, dochází tedy k rozpadu vápence a sádrovce, další produkty hydratace se ve vyšších teplotách neprojevují.



Obr. 22 DSC analýza ternárních malt (stáří 180 dní)



Obr. 23 TG analýza ternárních malt (stáří 180 dní)

Po 180 dnech už není patrný vrchol s vrcholem za teploty 130°C ani na jednom z materiálů. Došlo tedy ke splnutí vrcholu s vrcholem následujícím u všech křivek. Na TG křivce je opět patrné, že u materiálů s pucolánovou příměsí došlo k poklesu množství portlanditu, u směsi KU došlo k vyčerpání portlanditu už po 7 dnech, po 180 dnech došlo k vyčerpání portlanditu i u směsi CP. I u materiálu VS byla po 180 dnech křivka v oblasti portlanditu také téměř hladká. Za delší časový horizont by s vysokou pravděpodobností došlo k úplnému vyčerpání portlanditu i u této směsi.

Průběh křivek termické analýzy u všech materiálů s pucolánovou příměsí ukazuje velmi podobný trend. Jak ukazuje úbytek portlanditu v čase, křemičitý úlet se dle očekávání ukazuje jako nejreaktivnější příměs, cihelný prach a struska reagují pozvolněji. Nicméně křivky ukázaly, že vzorky jsou pucolánově aktivní. Podrobnější rozbor hydratačních produktů může dát kompenzační elektronová mikroskopie, jejíž výsledky jsou popsány níže.

3.4.5 Mechanické vlastnosti ternárních malt

Na trámečcích o rozměrech 40x40x160 mm byly zkoušeny pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Postupně byly zkoušeny 7, 28, 90 a 180 denní pevnosti (tab. 20 a 21).

U všech materiálů kromě VS došlo minimálně v jednom měřeném období k poklesu pevnosti. Vzhledem k tomu, že jsou všechny malty založeny na bázi sádry, která je částečně rozpustná ve vodě je pokles pevnosti pochopitelný.

Trend vývoje mechanických vlastností se u všech materiálů značně liší. Z toho je zřejmé, jak jsou pucolánové příměsi různorodé a jak se liší průběh pucolánové reakce a tedy i jejich hydratační produkty.

Tab. 20 Vývoj pevnosti v tahu za ohybu [MPa]

	7 dní	28 dní	90 dní	180 dní
KU	1,1	2,7	3,6	3,3
R	0,9	0,9	0,7	0,9
VS	1	1,6	1,9	2,3
CP	0,6	0,6	0,7	0,9

Tab. 21 Vývoj pevnosti v tlaku [MPa]

	7 dní	28 dní	90 dní	180 dní
KU	2,1	5,3	7,1	6,6
R	2	1,9	1,5	1,7
VS	1,8	3,1	3,4	4,4
CP	1,1	1,4	0,8	1,7

Jak je z tabulek 1 a 1 patrné, malta s příměsí vysokopeční strusky VS a malta s příměsí křemičitého úletu KU dosáhly po 180 dnech výrazně vyšší pevnosti než referenční malta R. Počáteční nárůst pevnosti byl u všech malt poměrně pozvolný a pevnostní charakteristiky se po prvním zkoušení lišily jen velmi málo, pouze malta CP dosahovala menších pevností. Pomalý nárůst pevnosti odpovídá předpokladu, že pucolánová reakce v maltách se projeví až v delším časovém horizontu.

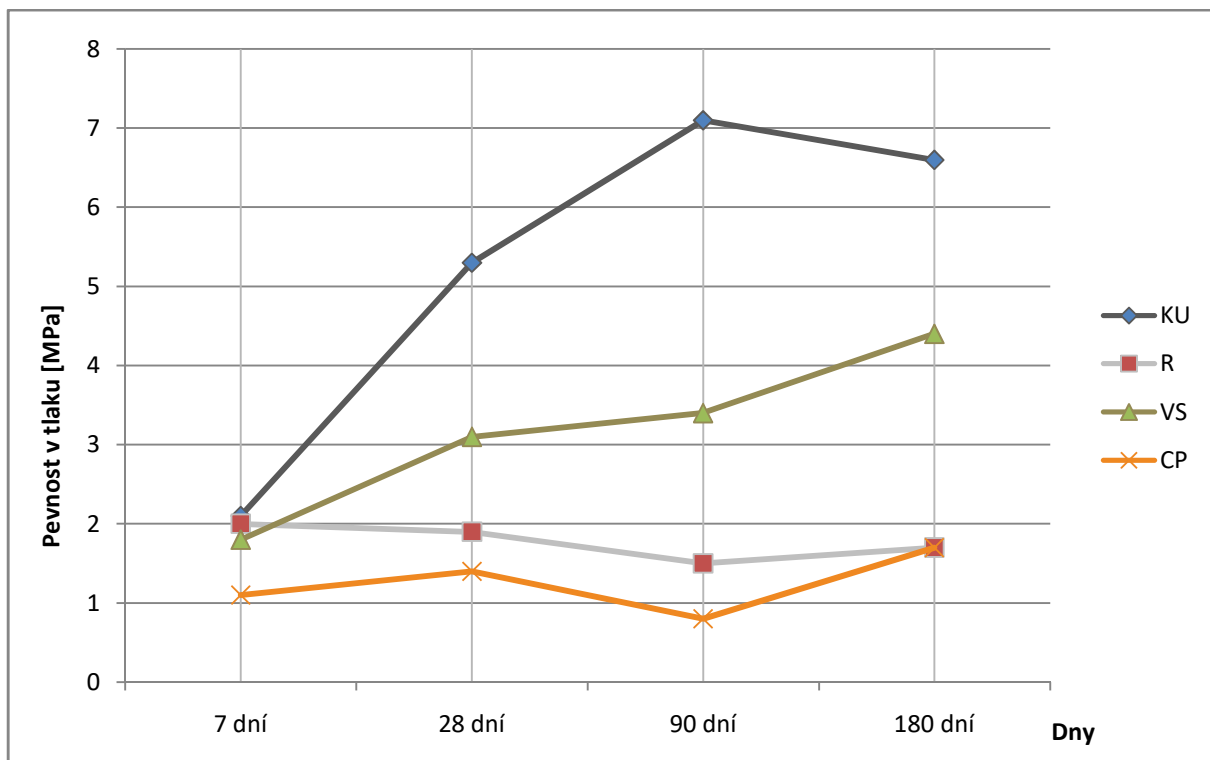
Při druhém měření se již vliv pucolánových příměsí projevil. Zatímco referenční malta po 28 dnech trochu ztratila na pevnosti, ostatní malty zaznamenaly nárůst. Malta KU dosáhla více než dvou a půl násobku tlakové pevnosti a trojnásobku pevnosti v tahu za ohybu než referenční malta R. To je výrazný posun i v porovnání s běžnými sádrovými omítkami (např. Cemix 016 F). Větších pevností než referenční malta dosáhla po 28 dnech i malta VS. U těchto malt již došlo ke zpevnění vlivem růstu krystalů sekundárních hydratačních produktů.

Po 90 dnech dosáhla malta KU svých maximálních pevností. Především pevnost v tahu za ohybu 3,6 MPa je větší než u cementových malt (TBG Pražské malty). Nárůst pevnosti pokračoval i u malty VS. Naopak referenční malta R na pevnosti dále ztrácela a značný pokles zaznamenala malta CP, u které vlivem expanzních změn v materiálu poklesla tlaková pevnost na hodnotu menší, než jakou měla po sedmi dnech.

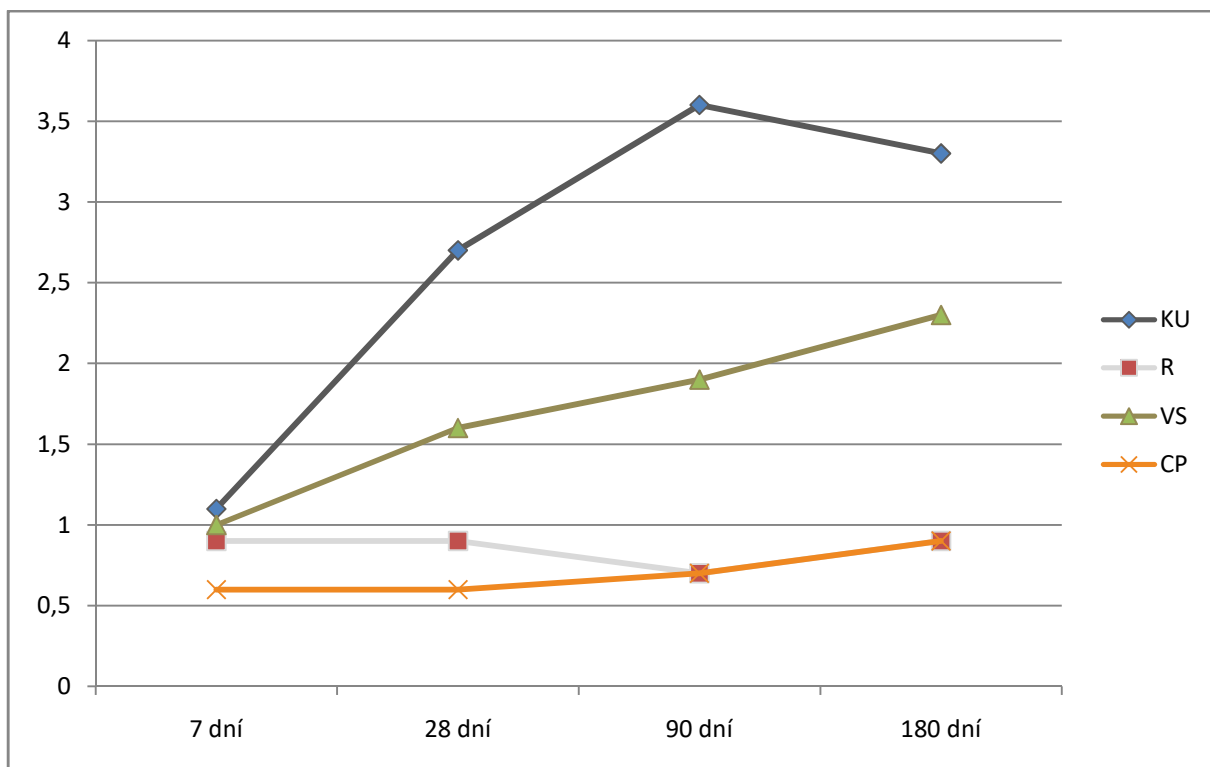
Malty při konečném měření mírně nabyly na pevnosti. Malta VS potvrdila svůj stoupající trend. Lehké zlepšení dosáhla také referenční malta R. Navzdory enormní expanzi se podstatně zlepšily mechanické vlastnosti malty CP, nicméně dostaly se pouze na hodnoty referenční malty. Výjimku tvořila jen malta KU, u ní nastal pokles hodnot o cca 7%, i tak ale dosáhla nejlepších výsledků.

Z vývoje pevností vidíme, že křemičitý úlet a vysokopecní struska spolu s hydroxidem vápenatým měly velmi příznivý efekt na mechanické vlastnosti malt, jejichž hlavní pojivou složkou je sádra. Naopak použití cihelného prachu jako pucolánové příměsi se při uložení ve vlhkém prostředí ukázalo jako nevhodné. Nárůst objemu a celkově nízkou pevnost ternární směsi s cihelným prachem lze pravděpodobně odůvodnit vyšším obsahem jílovitých částic, které naznačila i SEM analýza (viz následující kapitola).

Grafický vývoj pevností ternárních malt je zobrazen na obr. 24 a 25.



Obr. 24 Vývoj pevnosti v tlaku ternárních malt



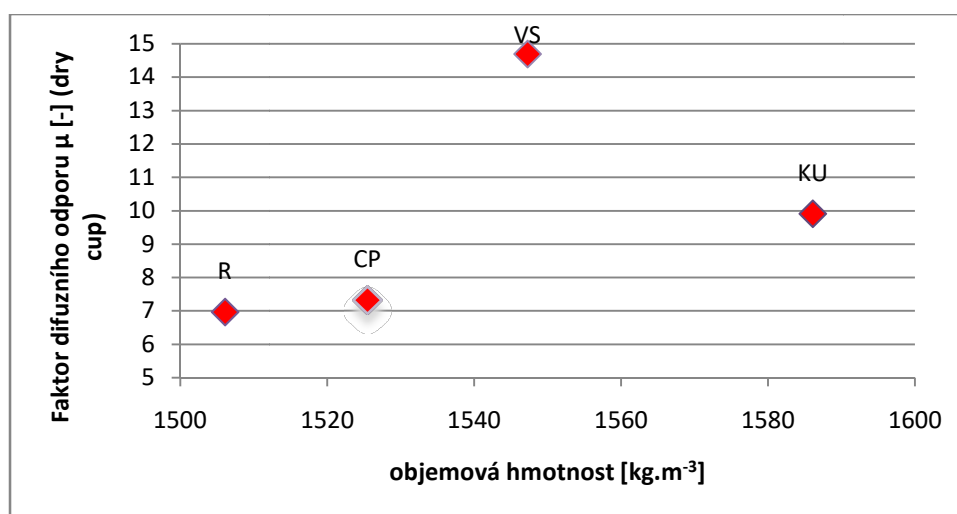
Obr. 25 Vývoj pevnosti v tahu za ohybu ternárních malt

3.4.6 Difúzní vlastnosti ternárních malt

Sádra a materiály na bázi sádry jsou obecně považovány za difuzně otevřené materiály. Jestli si ternární malty uchovaly tuto vlastnost, bylo zkoušeno pomocí miskové metody. Difuzní vlastnosti mají obvykle přímou spojitost s objemovou hmotností. Objemová hmotnost materiálů se pohybovala na přibližně stejné úrovni, nejmenší objemovou hmotnost měla referenční malta. Z tohoto pohledu není překvapivé, že nejmenší faktor difuzního odporu byl naměřen referenční maltě R. Nízký faktor difuzního odporu měla i malta s příměsí cihelného prachu, to opět odpovídá nižší objemové hmotnosti a větší pórovitosti, která byla u tohoto materiálu naměřena. Za ještě poměrně difuzně otevřenou se dá považovat malta KU, u které byl naměřen faktor difuzního odporu pod 10 [-]. U malty VS byl naměřen největší faktor difuzního odporu, který svou hodnotou spíše odpovídal běžně prodávaným vápenným omítkám (hodnoty μ kolem 15). V tabulce 22 jsou shrnuty výsledky měření faktoru difuzního odporu měřeného při fázi dry cup.

Tab. 22 Faktor difuzního odporu ternárních malt zjištěný při fázi drycup

materiál	faktor difuzního odporu μ [-]
KU	9,37
R	5,91
VS	14,49
CP	7,95



Obr. 26 Závislost objemové hmotnosti na faktoru difuzního odporu změřeného metodou dry cup

Pro účely experimentu byla měřen faktor difuzního odporu i při fázi wetcup, nicméně díky většímu objemu pórů menších rozměrů se projevila kapilarita u malt KU a VS, která ovlivnila výsledky měření a není pro to uváděna.

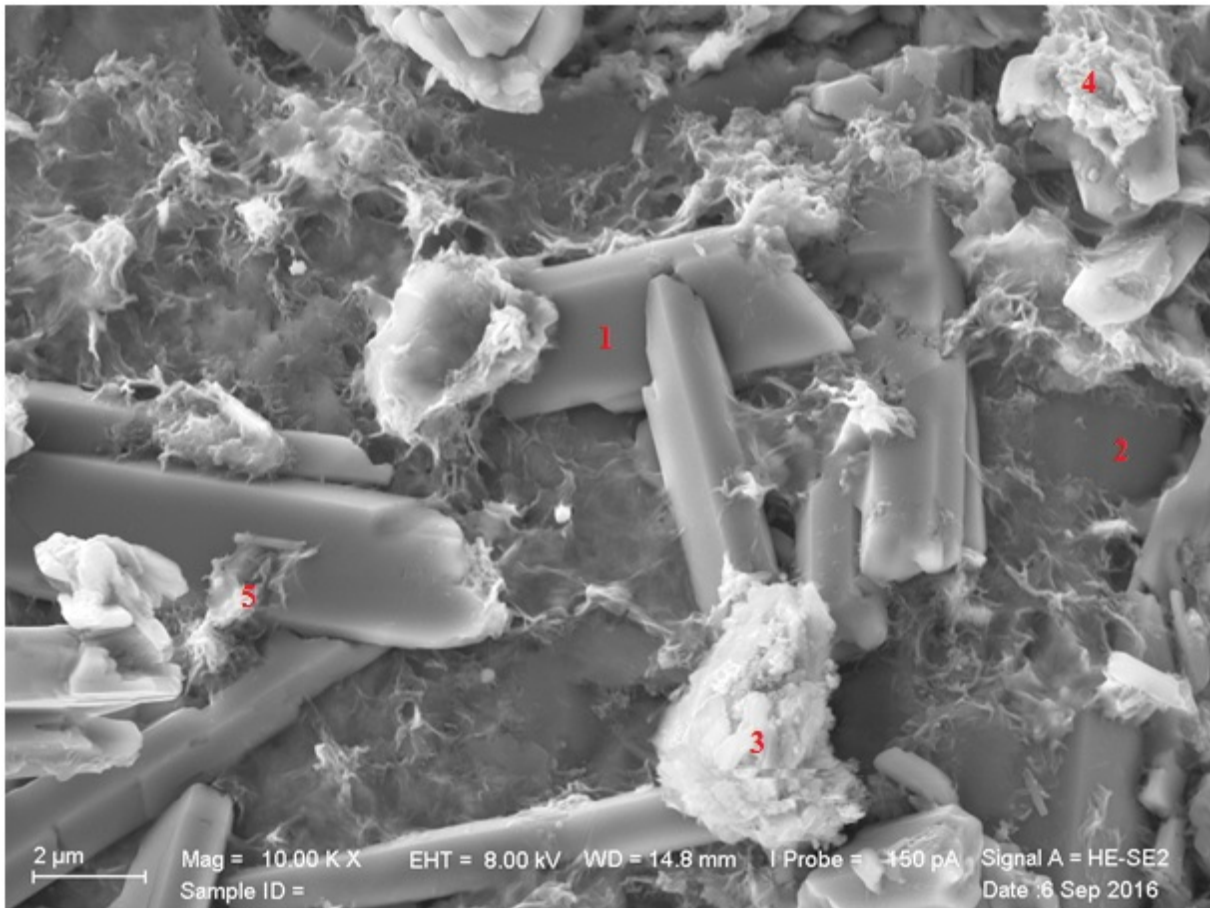
3.4.7 Rastrovací elektronová mikroskopie ternárních malt

Pro zjištění dějů, které se v maltách odehrávaly, byly všechny malty ve stáří 28 dní odeslány na rastrovací elektronovou mikroskopii. Zjišťovala se morfologie materiálů a pomocí lokální rentgenové analýzy bylo zkoumáno kvalitativní i kvantitativní prvkové složení krystalů

Z fotografií získaných pomocí rastrovací elektronové mikroskopie je patrný velký rozdíl mezi jednotlivými materiály. Jak je ze snímků (obr. 26, 28, 29 a 30) patrné, hydratační produkty materiálů jsou u všech malt velmi různorodé a díky tomu i mikrostruktura je pro každý vzorek specifická.

Výrazná je proměna krystalů sádry. U běžné sádry bez přísad aditiv mají krystaly sádry podlouhlý, lehce zploštělý tvar a délka krystalů snadno přesáhne 50 μm . Na snímcích malt vidíme, že krystaly sádry dosahují délky pouze v jednotkách mikrometrů. Délku krystalů ovlivňuje zejména tranzitní zóna mezi zrnem písku a sádrou. Na tvar zrn má vliv přítomnost příměsí.

Na všech snímcích je vždy dobře patrný tmavý hladký povrch zrna kameniva, na kterém rostou hydratační produkty. Drobné amorfní bez tvaré fáze jsou produktem pucolánových reakcí. Jednotlivé produkty jsou popsány pod snímky níže.



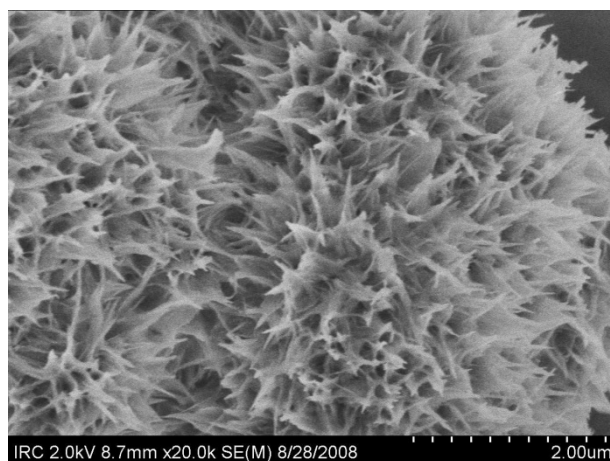
Obr. 27 Mikrostruktura malty KU zobrazena pomocí SME

Tab. 23 Výsledky elektronové mikroanalýzy (EMA) malty KU, hodnoty určují procentuální zastoupení atomů

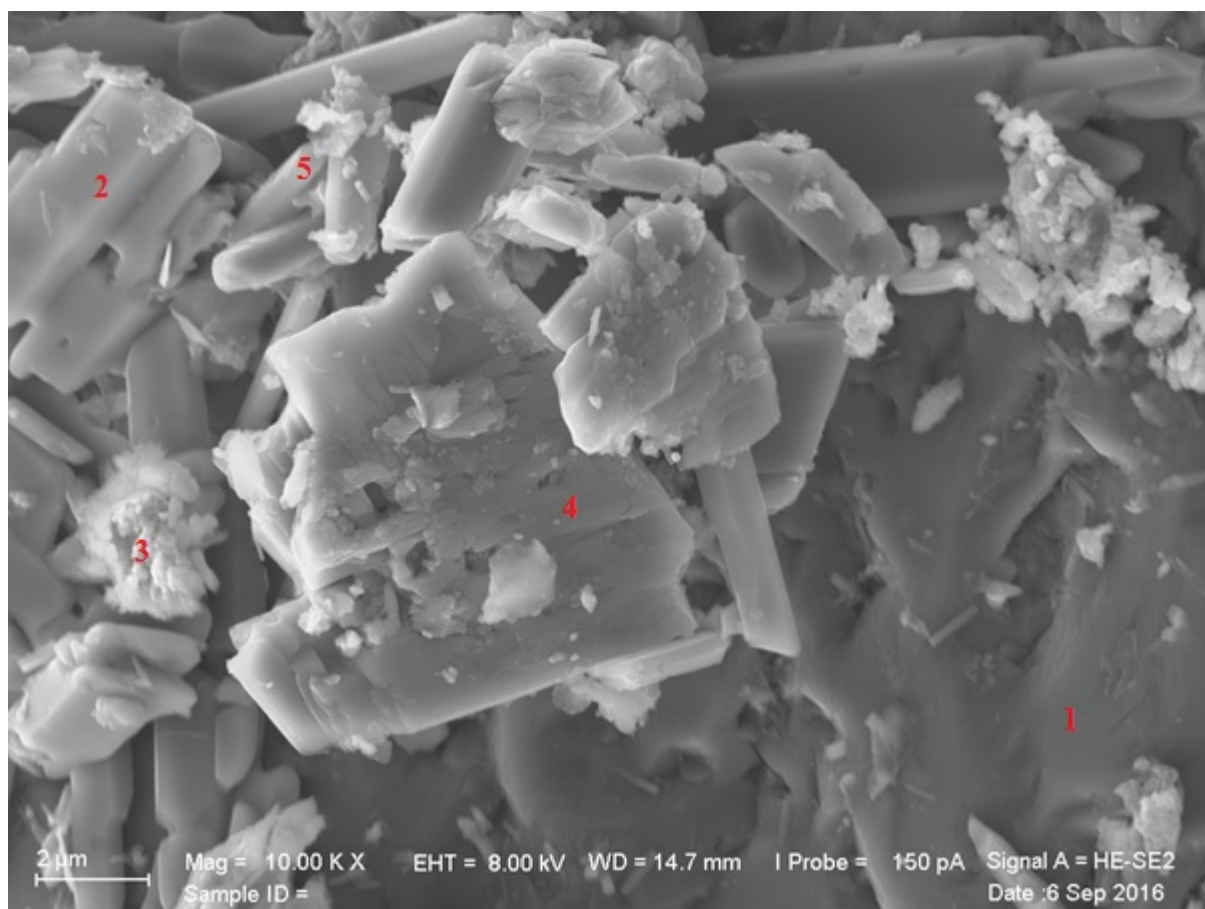
	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	identifikace
Bod 1	78.9				10.6		10.4	sádrovec
Bod 2	66.1			33.9				písek
Bod 3	68.4	1.0	3.9	15.7	3.6	1.9	5.3	amorfní struktura

Na obr. 27 jsou dobře zřetelné krystaly sádrovce (bod 1). Mají hladký povrch, délka krystalů se pohybuje do 10 μm a tvar je lehce zploštělý. V bodě 2 je dobře viditelná hladká plocha křemičitého zrna písku. Struktura v bodě 3 je obtížně identifikovatelná, jak je vidět z tabulky 3, prvkové zastoupení je různorodé a obsahuje i atomy hořčíku, křemíku a hliníku, které by se v materiálu v ideálním případě neměly vyskytovat. Zdrojem nečistot je pravděpodobně sádra.

Struktura fáze je spíše amorfní a může být produktem složité hydratační reakce mezi MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ a K_2O . Body 4 a 5 nebyly podrobeny EMA analýze, ale díky „chomáčovitému“ tvaru a amorfní struktuře můžeme téměř jistě konstatovat, že se jedná o C-S-H fázi, jejíž vznik v materiálu napovídají i další experimenty provedené na materiálu. Pro srovnání je na obrázku 1 vidět C-S-H fáze v portlandském cementu.



Obr. 28 C-S-H fáze v portlandském cementu. [56]

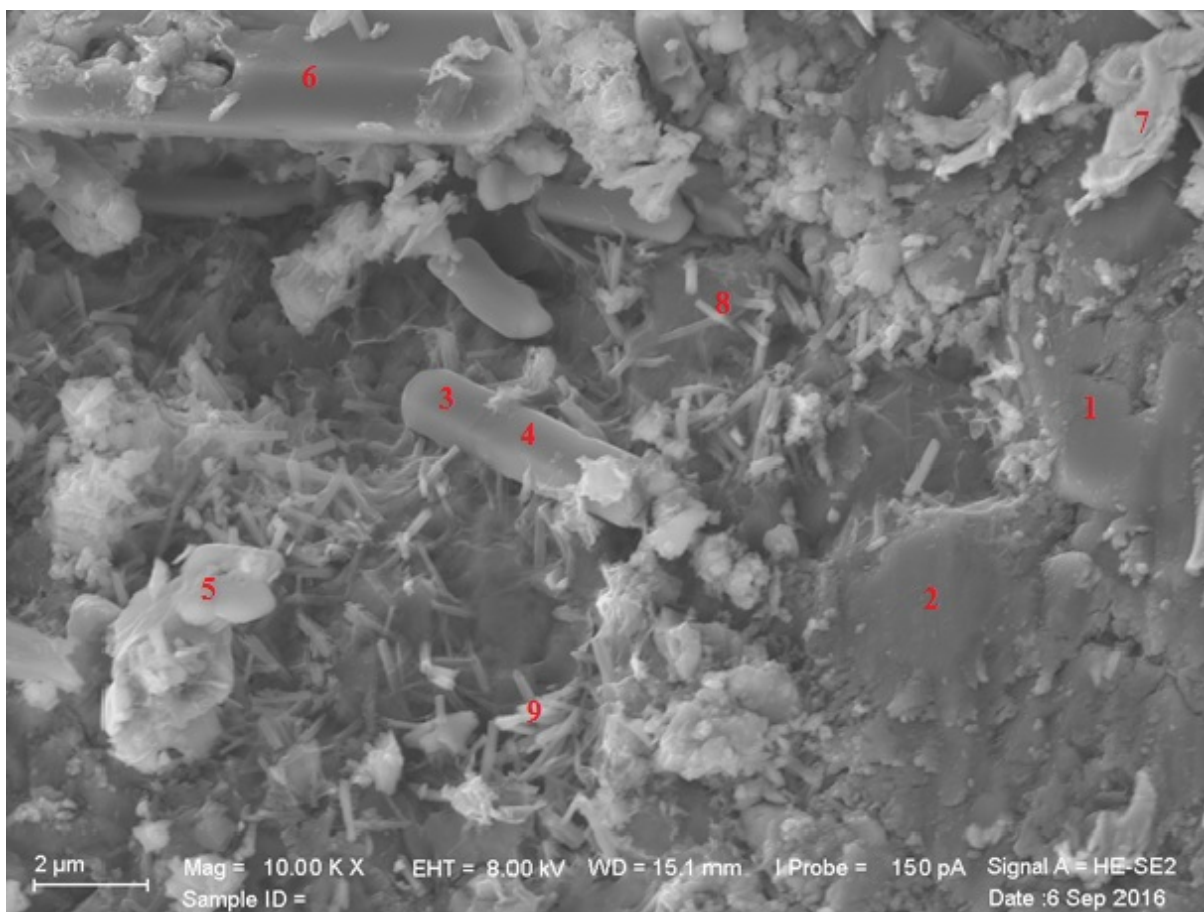


Obr. 29 Mikrostruktura malty R zobrazena pomocí SME

Tab. 24 Výsledky elektronové mikroanalýzy (EMA) malty R, hodnoty určují procentuální zastoupení atomů

	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	identifikace
Bod 1	73,0			27,0					písek
Bod 2	80,9				9,8		9,2		sádrovec
Bod 3	78,1	0,9	3,7	7,9	1,1	0,8	6,0	1,4	amorf. struktura
Bod 4	72,3			0,4	14,5		13,3		sádrovec

Na obr. 29 je znázorněna morfologie malty R. Na rozdíl od malty KU nejsou vidět C-S-H fáze, jinak je struktura velmi podobná. Opět je dobře patrné zrno písku (bod 1). V bodě 2 a 4 jsou vidět krystaly sádrovce. Na rozdíl od čisté sádry, kde krystaly sádrovce tvoří podlouhlé útvary, v maltě s přítomností písku a hydroxidu vápenatého, mohou mít krystaly sádrovce i téměř deskovitý tvar. V bodě 3 je opět zřetelná amorfní struktura s podobným složením jako u malty KU. Bod 5 nebyl zkoumán pomocí lokální rentgenové analýzy a není tedy známo prvkové zastoupení v krystalu, pravděpodobně se opět jedná o krystal sádrovce, ale tvar by mohl odpovídat i krystalu portlanditu, který byl ve směsi prokázán termickou analýzou. V horní části snímku nad bodem 4 je vidět krystal lehce hexagonálního tvaru, který by opět mohl odpovídat portlanditu, případně kalcitu, jenž byl přítomen v sádře.

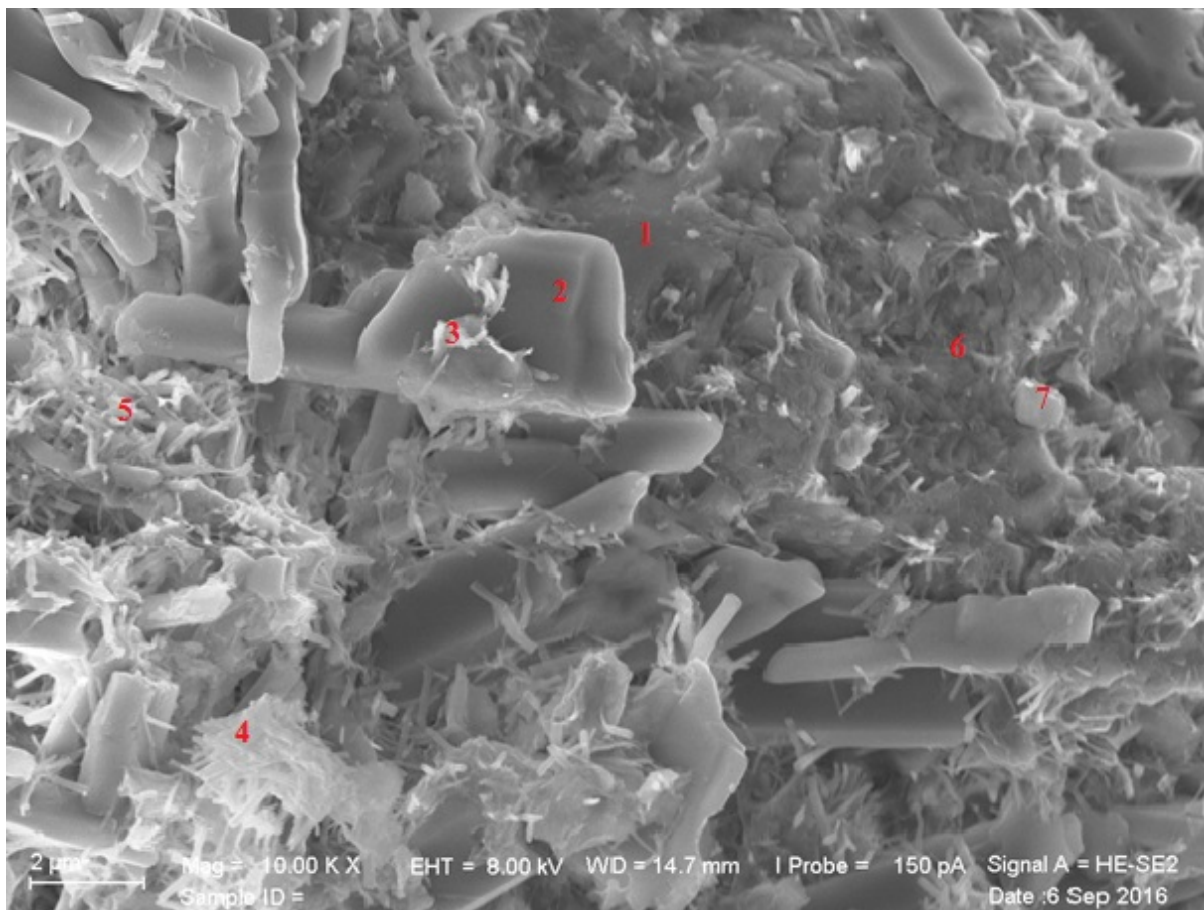


Obr. 30 Mikrostruktura malty VS zobrazena pomocí SME

Tab. 25 Výsledky elektronové mikroanalýzy (EMA) malty VS, hodnoty určují procentuální zastoupení atomů

	O	Na	Al	Si	S	Ca	Fe	Ni	Identifikace
Bod 1	74,9			25,3					písek
Bod 2	74,6			25,9					písek
Bod 3	33,9			26,9	18,4	20,5			thaumasit
Bod 4	63,25		0.3	16,4	9,7	9,9			thaumasit
Bod 5	76,4	0.6		2,2	4,4	16,6			kalcit
Bod 6	74,1			0.8	10,8	15,0			sádrovec
Bod 7	63,7		0.8	4,5	4,4	7,7	17	1,8	
Bod 8	72,6		0.3	25,5	0.5	0.8			písek
Bod 9	65,7	0.5	1.5	23,1	2,8	6,3			CSH, ettringit

Na obrázku 30 můžeme pozorovat, že struktura materiálu VS se poměrně výrazně liší od obou předchozích. Ubylo krystalů sádrovce, naopak můžeme pozorovat množství krystalů neurčitého tvaru a velké množství malých jehlicovitých krystalů. Body 1, 2 a 8 jsou umístěny na písečném zrně. Bod 3 a 4 leží na krystalu s velkým množstvím atomů křemíku, síry i vápníku, tvar zrna je podlouhlý. Tyto charakteristiky odpovídají krystalu thaumasitu, který patří do skupiny ettringitů (chemické složení $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) a objevuje se například v dálničních betonech jako nežádoucí produkt sekundární hydratace (expanzní chování). V bodě 5 je beztvářý útvar, který svým chemickým složením odpovídá kalcitu, případně portlanditu. Vzhledem k tomu, že se v jeho těsné blízkosti nachází velké množství drobných jehlovitých krystalků (ettringitu) a amorfni hmoty (CSH, CAH) jedná se spíše o portlandit, který je „napaden“ při vzniku pucolánové reakce. V bodě 6 je jediný větší krystal sádrovce zobrazený na snímku 1. Bod 7 leží na fázi s velkým zastoupením atomů železa, které pochází z vysokopecní strusky. Tato fáze vznikla pravděpodobně při slinutí strusky po odstranění z vyjmutí z vysoké pece. Bod 9 leží na CSH fázi v jejíž těsné blízkosti jsou i malé jehlicovité krystalky ettringitu. Oba tyto produkty vznikají v maltě VS v hojné míře, jak je z obr.30 patrné. V případě pozdějšího snímání materiálu pomocí SME by bylo zastoupení těchto produktů pravděpodobně ještě větší. Při srovnání s maltou KU vidíme, že CSH fáze má u vzorku KU odlišnou strukturu.

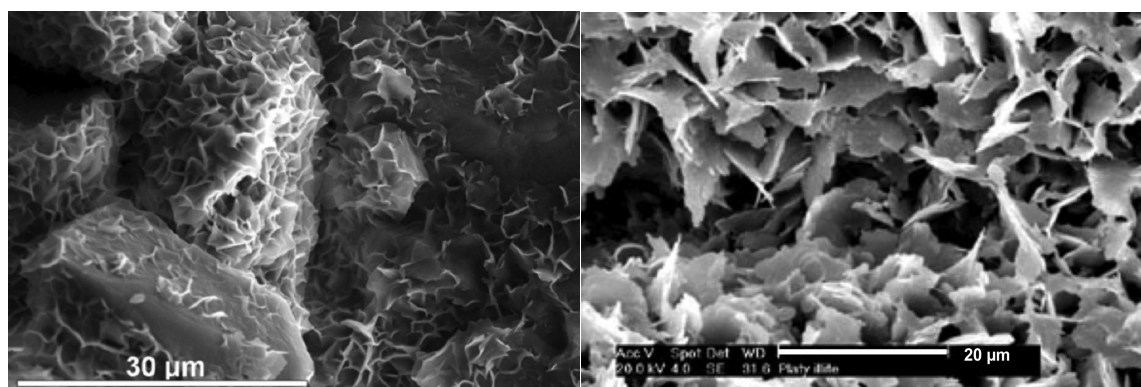


Obr. 31 Mikrostruktura malty CP zobrazena pomocí SME

Tab. 26 Výsledky elektronové mikroanalýzy (EMA) malty CP, hodnoty určují procentuální zastoupení atomů

	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	identifikace
Bod 1	50,3			49,3					písek
Bod 2	74,8				12,7		12,6		sádrovec
Bod 3	73,63	3,4	4,4	11,1	0,4	1,3	1,3	3,4	amorfní fáze
Bod 4	78,7		2,0	3,1	5,1		11,4		amorfní fáze
Bod 5	44,2	0,8	4,7	8,3	9,5		32,2		amorfní fáze
Bod 6	68,4			31,2					písek
Bod 7	71,0			12,7	7,6		8,7		

Na obr. 31 je dobře viditelné, že struktura malty CP je výrazně odlišná od ostatních malt. Tvar krystalů sádrovce je více beztvářý, mnohdy se zaoblenými hranami. Dobře vyvinutý krystal sádrovce je patrný v bodě 2. Na povrchu krystalů sádrovce jsou zřetelné nové hydratační produkty, buď amorfni, nebo jen s málo vyvinutými krystaly. Množství nových hydratačních produktů je výrazně větší než u předchozích malt. Pokud se podíváme na prvkové zastoupení těchto produktů, vidíme, že se jedná z hlediska chemického složení o nekonzistentní různorodé produkty. V bodě 3 se nachází amorfni struktura s různorodým zastoupením chemických prvků. Struktura a chemické složení s velkým množstvím atomů kyslíku, naznačující velké množství chemicky vázané vody, je blízké například jílovým minerálům illitu ($K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$) a montmorillonitu ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2$). Jílové minerály jsou obecně známé pro své bobtnání, kdy výrazně zvětšují svůj objem. To by mohlo odpovídat i naměřeným velkým objemovým změnám této malty, kdy se její objem zvětšil až o 10%. Snímek struktury těchto minerálů je na obr. 32.



a)

b)

Obr. 32 snímky jílových minerálů pořízený pomocí SEM, na snímku a) je viditelná téměř amorfni fáze tvořená velmi malými krystalky montmorillonitu [57], na obrázku b) [57] je plně vyvinutá struktura minerálu illitu tvořící tmel v pískovci.

Případně bod 3 může odpovídat složitým CSH, CAH, CAFH fázím. Body 4 a 5 leží na drobných krystalcích ettringitu (thaumasitu), tyto krystaly pojmu do své krystalické mřížky také velké množství chemicky vázané vody a mají tedy za následek expanzní chování materiálu. V maltě CP vidíme velké množství těchto krystalů. Pro jejich růst je spotřebováván sádrovec, proto je tvar krystalů sádrovce v maltě CP odlišný od krystalů ve zbylých maltách, kde nevzniká tak velké množství krystalů ettringitu. V bodě 1 a 6 je patrné zrno písku, které ještě není pokryto sekundárním hydratačními produkty.

V maltě CP vzniklo velké množství krystalů a amorfních fází s expanzním chováním, to se nejprve projevilo na velkém vnitřním prnutí uvnitř materiálu, které vedlo ke snížení pevnosti malty CP a následně došlo i k velkým objemovým změnám. Pro lepší pochopení dějů v čase je třeba vzorek malty CP podrobit XRD analýze, ke kterému zatím z časových důvodů nedošlo.

4 Závěr

Cílem této práce bylo vyvinout maltu na bázi sádry, jež by byla použitelná ve venkovním prostředí a v místech s vyšší relativní vlhkostí. Nově vyvinuté ternární malty se svými vlastnostmi výrazně lišily v závislosti na použité pucolánové složce.

Nejlepších mechanických vlastností dosáhla malta KU s křemičitým úletem. Při uložení ve vlhkém prostředí dosáhla po devadesáti dnech více než trojnásobně větších hodnot pevnosti v tlaku i v tahu za ohybu než referenční malta bez pucolánových příměsí. I když při dalším měření (po 180 dnech) bylo zjištěno, že mechanické vlastnosti se lehce zhoršily, stále zůstaly lepší než u zbylých malt. Zároveň malta s křemičitým úletem zůstala poměrně difúzně otevřená s faktorem difúzního odporu menším než 10, to je sice více než mají například běžné sádrové omítky, ale méně než omítky vápenné nebo vápenocementové. Ani při delším uložení ve vodě nedošlo k výrazným objemovým změnám a i celkový objem pórů zůstal konzistentní, změnilo se jen objemové zastoupení pórů, když došlo k nárůstu objemu u pórů menších rozměrů. Na snímcích rastrovací elektronové mikroskopie pak byl prokázán výskyt CSH fáze, která právě způsobila zlepšení mechanických vlastností a změnu pórovitosti.

Malta VS, kde pucolánovou příměs tvořila vysokopecní struska, dosáhla také výrazně vyšších pevností než referenční malta R a ve všech zkouškách vykazovala stoupající trend. Pomocí termické analýzy bylo zjištěno, že ani po 180 dnech nebyl vyčerpán veškerý hydroxid vápenatý, který reaguje s pucolánovou složkou za vzniku amorfních fází (CSH, CAH) a ettringitu. Na základě tohoto údaje je pravděpodobné, že i v delším časovém horizontu by malta VS stále nabývala na pevnosti. Uložení ve vlhkém prostředí ani u této malty nezpůsobilo větší objemové změny. Z toho je zřejmé, že malta VS je vhodná i k použití v exteriéru. Vlastnost, kterou si malta VS neuchovala, je difúzní otevřenost, naměřený faktor difúzního odporu byl téměř roven 15, to je hodnota shodná s vápenatými a vápenocementovými omítkami.

Pro použití ve vlhkém prostředí se jako nevhodná ukázala malta CP, tedy malta s příměsí cihelného prachu. Hydratační produkty v této maltě už při prvním měření pevnosti, tedy po sedmi dnech, vyvolaly uvnitř materiálu velké vnitřní napětí, které podstatně snížilo pevnosti a to na hodnoty nižší než u referenční malty a posléze došlo i k velkým objemovým změnám (po 180 dnech trámeček 160x40x40 mm zvětšil svůj objem o více než 10 %).

Z naměřených údajů a pozorování chování tedy vyplývá, že malty KU a VS jsou vhodné pro použití v exteriéru a mohou najít využití jako venkovní omítky, které si zachovají estetické přednosti sádrových omítek a zároveň se na jejich výrobu použijí ekologicky přijatelnější materiály, jejichž výroba je energeticky mnohem méně náročná než u vápenných a vápenocementových omítek. Struska a různé druhy sádrovců (energosaádrovce, chemosaádrovce) vznikají jako vedlejší (často odpadní) produkt těžkého průmyslu a uhelných elektráren. V zemích jako je například Čína, kde vzniká velké množství těchto materiálů, se nabízí využití podobné maltoviny jako VS místo nízkopevnostního (C5/10) podkladového betonu například do podzákladí. Materiály podobné maltám KU a VS by mohly najít uplatnění i v dalších odvětvích, kde je používána sádra, neboť pucolánové příměsi neovlivnily nijak významně zpracovatelnost ani dobu tuhnutí.

Literatura

[1] VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA, Cementárny a green cement v 21. Století s.r.o [online]. Svaz výrobců cementu ČR. Praha, Výzkumný ústav matovin, květen, 2015 [2.1.2017] http://www.vumo.cz/wp-content/uploads/2015/05/cementarny_a_emise_sklenikovych_plynu.pdf

[2] CENIA, česká informační agentura životního prostředí, Multimediální ročenka životního prostředí [online] Praha 2013 [2.1.2017] http://vitejtenazemi.cz/cenia/index.php?p=vyroba_stavebnich_hmot_env&site=spotreba

[3] JIRÁSEK, Jakub a Martin SIVEK. *Ložiska nerostů: multimediální učební text*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy, 2007. ISBN 978-80-248-1276-2.

[4] JIRÁSEK, J., Vavro, M.: *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3

- [5] GREGOROVÁ, M.: *Petrografie technických hmot*. Brno: skripta PřF Masarykovy univerzity v Brně, 1996. 139 s.
- [6] ADÁMEK, J. et al.: *Stavební materiály*. Brno: skripta FAST VUT v Brně, Akademické nakladatelství CERM, 1997. 205 s.
- [7] SVOBODA, L. et al.: *Stavební hmoty*. Bratislava: Jaga, 2004. 471 s
- [8] RASHAD, M. M., et al. *Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminum and magnesium ions*. Journal of crystal growth, 2004, 267.1: 372-379.
- [9] ČSN 72 2301 (1980) Sádrová pojiva. Klasifikace. Všeobecné technické požadavky. Zkušební metody. Třídící znak: 722301
- [10] ROVNANÍKOVÁ, Pavla, Pavel ROVNANÍK a Jitka MALÁ. *Stavební chemie*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014. Studijní opory pro studijní programy s kombinovanou formou studia. ISBN 978-80-7204-902-8.
- [11] WITZANY, J., Čejka, T., Wasserbauer, R., Zigler, R.: PDR – poruchy, degradace, rekonstrukce, učební texty ČVUT, Praha 2010
- [12] ČERNÝ, Robert, Pavla ROVNANÍKOVÁ a Zbyněk KERŠNER. *Vlastnosti modifikované sádry*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2009. ISBN 978-80-214-3988-7.
- [13] VIMMROVÁ, Alena. *Formulation of gypsum foam materials*. Prague: Czech Technical University in Prague, 2009. CTU reports. ISBN 8 97 -80-01-04413-1.
- [14] VIMMROVÁ, Alena, *Nové materiály na bázi siranu vápenatého*, Praha 2015. Habilitační práce, Fakulta stavební Českého vysokého učení technického, Katedra Materiálového inženýrství.
- [15] DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32.2: 121-127.
- [16] HOSSAIN, Khandakar M. Anwar; LACHEMI, Mohamed. Strength, durability and micro-structural aspects of high performance volcanic ash concrete. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37.5: 759-766.

- [17] WANG, Yu, et al. Recycling of switchgrass combustion ash in cement: Characteristics and pozzolanic activity with chemical accelerators. *Construction and Building Materials*, 2014, 73: 472-478.
- [18] BERRY, E. E.; MALHOTRA, V. Mohan. Fly ash for use in concrete-A critical review. In: *Journal Proceedings*. 1980. p. 59-73.
- [19] VEJMEJKOVÁ, Eva, *Vliv vybraných reaktivních minerálních příměsí na vlastnosti betonu*, Praha 2015. Habilitační práce, Fakulta stavební Českého vysokého učení technického, Katedra Materiálového inženýrství.
- [20] BLÁHA, J. et al.: *Vápno*. Praha: Společnost pro technologie opravy památek, 2001. 76 s.
- [21] MARINKOVIC, S.; KOSTIC-PULEK, A. Examination of the system fly ash–lime–calcined gypsum–water. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68.5: 1121-1125.
- [22] BIZZOZERO, Julien; GOSSELIN, Christophe; SCRIVENER, Karen L. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate. *Cement and concrete research*. Vol. 56, pp. 190-202, 2014. ISSN: 0008-8846
- [23] IOANNOU, Socrates; REIG, Lucia; PAINE, Kevin; et al. Properties of a ternary calcium sulfoaluminate–calcium sulfate–fly ash cement. *Cement and concrete research*. Vol. 56, pp.75-83, 2014. ISSN: 0008-8846
- [24] DEGIRMENCI, Nurhayat. Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products. *Construction and building materials*. Vol. 22, No. 8, pp. 1857-1862, 2008. ISSN: 0950-0618
- [25] FRAIRE-LUNA, PE; ESCALANTE-GARCIA, JI; GOROKHOVSKY, A. Composite systems fluorgypsum–blastfurnance slag–metakaolin. *Cement and concrete research*. Vol. 36, No. 6, pp.1048-1055, 2006. ISSN: 0008-8846
- [26] YAN, P.Y.; YANG, W.Y. The cementitious binder derived with fluorogypsum and low quality of fly ash. *Cement and concrete research*. Vol. 30, No. 2, pp. 275-280, 2000. ISSN: 0008-8846
- [27] COLAK, Adnan. The long-term durability performance of gypsum–Portland cement–natural pozzolan blends. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32.1: 109-115.

- [28] KUMAR, S. A perspective study on fly ash-lime-gypsum bricks and hollow blocks for low cost housing development. *Construction and building materials*. Vol. 16 , No. 8, pp. 519-525, 2002. ISSN: 0950-0618
- [29] VALEK, Jan. *Historic mortars: characterisation, assessment, conservation and repair*. New York: Springer, 2012. ISBN 9789400746343
- [30] ELSSEN, Jan. Microscopy of historic mortars—a review. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36.8: 1416-1424.
- [31] CHEN, Yu; GAO, Ying-li; WANG, Sheng-ming. Experimental study and application of fly ash-desulfurization gypsum double-blended mortar [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2010, 2.
- [32] ZHONG, Shiyun; NI, Kun; LI, Jinmei. Properties of mortars made by uncalcined FGD gypsum-fly ash-ground granulated blast furnace slag composite binder. *Waste management*, 2012, 32.7: 1468-1472.
- [33] ÚSTAV ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE, Laboratorní práce: Rtuťová porozimetrie [online] VŠCHT, Praha uat.vscht.cz/download.php?d=11&n=1_porozimetrie.pdf
- [34] 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.
- [35] ŠTARHA, P, Trávníček, Z., *Termická analýza*, Univerzita palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie, Olomouc 2011
- [36] KLOUŽKOVÁ A., Zemanová P., Kloužek J., Pabst W., *Termická analýza*, VŠCHT PRAHA 2012
- [37] Application published in METTLER TOLEDO Thermal Analysis UserCom 26Mettler-Toledo AG, Analytical, CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland, www.mt.com/ta
- [38] COUTURIER J., Method for producing an anhydrite III or α based hydraulic bonding agent, <http://www.google.com/patents/US6706113>, 2004, Google Patents,US Patent 6,706,113
- [39] ČSN EN ISO 12572 (730547) Tepelně vlhkostní chování stavebních materiálů a výrobků – Stanovení prostupu vodní páry, 91.100.01 Stavební materiály obecně

- [40] MÁSilKO J., *Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích*, Chempoint, <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich> [vid. 2.1.2017]
- [41] GEOCHEMICAL INSTRUMENTATION AND ANALYSIS, *X-ray Powder Diffraction (XRD)*, http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html [vid. 2.1.2017]
- [42] HURLBURT, C. S.; KLEIN, Cornelis. *Manual of mineralogy*. Wiley, New York, 1977.
- [43] NĚMCOVÁ, Irena; ČERMÁKOVÁ, Ludmila; RYCHLOVSKÝ, Petr. *Spektrometrické analytické metody I*. Univerzita Karlova, 2004.
- [44] VÁVRA, V., Losos Z., *Multimediální studijní texty z mineralogie*, Masarykova univerzita, 2009, <http://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps09/9045979/web/kapitola5/1.html> [vid. 2.1.2017]
- [45] CHVÁTALOVÁ, Lucie. *Elektronové mikroskopy*. VUT Brno [cit. 2015-01-02]. Dostupné z: http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace_2003/20_elektronove_mikroskopy.pdf, 2003.
- [46] ÇOLAK, A. Characteristics of Acrylics Latex Modified and Partially epoxy Impregnated Gypsum. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, 1539-1547.
- [47] WESTERMAN, J. I. et al., Gypsum composition with styrene butadiene latex additive. US 6755907, 2014.
- [48] KHATRI, R. P.; SIRIVIVATNANON, Vute; GROSS, Walter. Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25.1: 209-220.
- [49] SILICA FUME ASSOCIATION: Silica fume manual.38860 Siera Lane, Lovettsville, VA 20180, USA 2015
- [50] TASONG, W.A., Wild, S., Tilley, R.J.D.: *Mechanism by which ground granulated blast furnace slag prevents sulfate attack of lime stabilized kaolinite*, *Cem. Concr. Res.* 29(7), 975-982 (1999)
- [51] ONER, A.; AKYUZ, S. An experimental study on optimum usage of GGBS for the compressive strength of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2007, 29.6: 505-514.

[52] SHI, Hui-sheng; XU, Bi-wan; ZHOU, Xiao-chen. Influence of mineral admixtures on compressive strength, gas permeability and carbonation of high performance concrete. *Construction and Building Materials*, 2009, 23.5: 1980-1985.

[52] HE, Changling; OSBAECK, Bjarne; MAKOVICKY, Emil. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and concrete research*, 1995, 25.8: 1691-1702.

[53] AL-AKHRAS, Nabil M. Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. *Cement and concrete research*, 2006, 36.9: 1727-1734.

[54] GYPSTREND, Technické listy [online] <http://www.gypstrend.cz/?clanek=35&kategorie=7> [vid. 4.1.2017]

[55] SHA, W.; O'NEILL, E. A.; GUO, Z. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29.9: 1487-1489.

[56] ALIZADEH, R., Cement Lab., [online] <http://www.cementlab.com/cement-art.htm> [vid. 4.1.2017]

[57] MINERALOGICAL SOCIETY OF GREAT BRITAIN & IRELAND AND THE CLAY MINERALS SOCIETY, *Images of Clay Archive* [online] <http://www.minersoc.org/photo.php?id=118> [vid. 4.1.2017]

[58] AMBROISE, Jean; MAXIMILIEN, Sandrine; PERA, Jean. Properties of metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials*, 1994, 1.4: 161-168.

Seznam obrázků

Obr. 1 Srovnání průběhu hydratace a nárůstu pevnosti u α a β - sádry.

Obr. 2 Snímek rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) krystalů sádry bez přídavku aditiv

Obr. 3 Schéma produkce křemičitého úlet

Obr. 4 Tříbodová zkouška pevnosti v tahu za ohybu

Obr. 5 TG analýza dihydrátu, hemihydrátu uhličitanu vápenatého a jejich směsi.

Obr. 6 průběh DSC křivky sádry

Obr. 7 Schéma principu fungování XRD

Obr. 8 Výsledky XRD analýzy

- Obr. 9* XRF analýza sádry GYPSTREND G 2 B II
- Obr. 10* Prosévání cihelného prachu pro oddělení větších frakcí
- Obr. 11* Rozlivová zkouška ternární malty
- Obr. 12* Vývoj pórovitosti ternárních malt v čase
- Obr. 13* Distribuce velikosti pórů (stáří vzorků 7 dní)
- Obr. 14* Distribuce velikosti pórů (stáří vzorků 28 dní)
- Obr. 15* Distribuce velikosti pórů (stáří vzorků 90 dní)
- Obr. 16* Změna objemu trámečků v čase
- Obr. 17* Objemové změny malty CP po 180 dnech
- Obr. 18* DSC analýza ternárních malt (stáří 7 dní)
- Obr. 19* TG analýza ternárních malt (stáří 7 dní)
- Obr. 20* DSC analýza ternárních malt (stáří 28 dní)
- Obr. 21* TG analýza ternárních malt (stáří 28 dní)
- Obr. 22* DSC analýza ternárních malt (stáří 180 dní)
- Obr. 23* TG analýza ternárních malt (stáří 180 dní)
- Obr. 24* Vývoj pevnosti v tlaku ternárních malt
- Obr. 25* Vývoj pevnosti v tahu za ohybu ternárních malt
- Obr. 26* Závislost objemové hmotnosti na faktoru difuzního odporu změřeného metodou dry cup
- Obr. 27* Mikrostruktura malty KU zobrazena pomocí SME
- Obr. 28* C-S-H fáze v portlandském cementu.
- Obr. 29* Mikrostruktura malty R zobrazena pomocí SME
- Obr. 30* Mikrostruktura malty VS zobrazena pomocí SME
- Obr. 31* Mikrostrukura malty CP zobrazena pomocí SME
- Obr. 32a a 32b* snímky jílových minerálů pořízený pomocí SEM

Seznam tabulek

Tab. 1 Porovnání α a β - hemihydrátu.

Tab. 2 Požadavky na doby tuhnutí a jemnosti mletí sádry podle ČSN 72 2301.

Tab. 3 Doporučené použití sádry podle ČSN 72 2301.

Tab. 4 Rozlití sádrových směsí po přidání plastifikátoru

Tab. 5 Chemické složení pucolánových materiálů.

- Tab. 6** Fyzikální vlastnosti křemičitého úletu
- Tab. 7** Fyzikální vlastnosti vysokopecní strusky
- Tab. 8** Fyzikální vlastnosti metakaolinu
- Tab. 9** Chemické složení metakaolinu dle Ambroise a kol.
- Tab. 10** Vliv teploty výpalu na pórovitost vápna.
- Tab. 11** Vlastnosti sádrového pojiva třídy G 2 B II
- Tab. 12** Chemické složení udávané výrobcem
- Tab. 13** XRF analýza sádry Gypsternd
- Tab. 14** Chemické složení vysokopecní strusky
- Tab. 15** Fázové složení vysokopecní strusky
- Tab. 16** Chemické složení cihelného prachu
- Tab. 17** Složení ternárních malt
- Tab. 18** Základní fyzikální vlastnosti ternárních pojiv
- Tab. 19** Změna objemu ternárních malt v času
- Tab. 20** Vývoj pevnosti v tahu za ohybu
- Tab. 21** Vývoj pevnosti v tlaku
- Tab. 22** Faktor difuzního odporu ternárních malt zjištěný při fázi drycup
- Tab. 23** Výsledky elektronové mikroanalýzy (EMA) malty KU
- Tab. 24** Výsledky elektronové mikroanalýzy (EMA) malty R
- Tab. 25** Výsledky elektronové mikroanalýzy (EMA) malty VS
- Tab. 26** Výsledky elektronové mikroanalýzy (EMA) malty CP