



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta stavební

Katedra materiálového inženýrství a chemie

Sádrová pojiva se zvýšenou odolností proti vlhkosti

Gypsum binders with increased moisture resistance

DISERTAČNÍ PRÁCE

Ing. Magdaléna Doleželová

Doktorský studijní program: Stavební inženýrství

Studijní obor: Fyzikální a materiálové inženýrství

Školitel: doc. Ing. Alena Vimmrová, Ph.D.

Praha, 2019



PROHLÁŠENÍ

Jméno doktoranda: Ing. Magdaléna Doleželová

Název disertační práce: Sádrová pojiva se zvýšenou odolností proti vlhkosti

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

Použitou literaturu a další materiály uvádím v seznamu použité literatury.

Disertační práce vznikla v souvislosti s řešením projektu: GAČR 16-01438S Použití ternárních pojiv na bázi sádry v kompozitních materiálech.

V Praze dne 24. 10. 2019

_____ podpis

Poděkování

V první řadě bych ráda poděkovala doc. Ing. Aleně Vimmrové Ph.D. nejen za odborné rady a zkušenosti, ale také za přístup k vedení mé práce, a z jisté části i mě samotné. Velký podíl na mých nově nabytých znalostech, především v oblasti chemie, nese také doc. Ing. Martin Keppert, Ph.D., kterému bych touto cestou také ráda poděkovala. Poděkování na tomto místě patří i kolegům, kteří pro mou práci prováděli některá měření a byli ochotni věnovat svůj čas i zkušenosti k interpretaci výsledků.

Díky rodině a přátelům, kteří byli po celou dobu zdrojem podpory a porozumění.

Anotace

Práce se věnuje možnostem zlepšení odolnosti materiálů na bázi sádry v prostředí se zvýšenou vlhkostí. Pro tento účel byla navržena a testována směsná sádrová pojiva s přídavkem pucolánů nebo latentně hydraulických materiálů. Jako pucolány/latentně hydraulické materiály byly zvoleny: cihelný prach, mikrosilika a granulovaná vysokopecní struska. Jako aktivátor pucolánové reakce byl do směsi také přidáván vápenný hydrát. Navržená směsná pojiva byla zkoušena ve formě past bez přídavku kameniva a ve formě kompozitů s křemičitým pískem.

U zkoušených materiálů jsou sledovány zejména změny mikrostruktury (pomocí XRD analýzy, termální analýzy, SEM a rtuťové porozimetrie) v souvislosti se změnami fyzických vlastností. Bylo prokázáno, že ve směsích s přídavkem pucolánu či latentně hydraulického materiálu dochází ke vzniku produktů pucolánové reakce (CSH fází a etringitu), které zlepšují odolnost těchto materiálů ve vlhkém prostředí, což potvrdily i výsledky mechanických zkoušek. Tepelně technické a vlhkostní parametry nebyly přídavkem pucolánu zásadně ovlivněny.

Práce je dále doplněna o zkoušky lomové houževnatosti a odolnosti materiálů vůči vysokým teplotám.

Klíčová slova: *sádra, ternární sádrové pojivo, vlhkostní odolnost, pucolán, latentně hydraulická příměs, mikrostruktura, pucolánová reakce*

Abstrakt

The work is focused on the modification of calcium sulfate-based binders with the aim of improving their moisture resistance. The calcium sulfate-based binders with supplementary cementitious materials (SCM) were designed for this purpose. Crushed ceramic, silica fume and granulated blast slag were added as SCMs. Hydrated lime was used as the activator of the pozzolanic reaction. The designed mixtures were tested in the form of pastes without filler and as composites with silica aggregates.

The changes of microstructures were observed by XRD, MIP, thermal and SEM analysis and they were compared with the changes of physical properties. Products of pozzolanic reaction (CSH and ettringite) were found in the pastes and composites containing SCMs. These products improved the moisture resistance of tested materials, as was also confirmed by the results of mechanical properties. Thermal and moisture properties were not significantly influenced by the addition of SCMs.

Keywords: *gypsum, ternary gypsum-based binder, moisture resistance, pozzolan, supplementary cementitious materials, microstructure, pozzolanic reaction*

OBSAH

1 Úvod.....	15
2 Teoretická část	17
2.1 Vzdušná pojiva na bázi síranu vápenatého	17
2.1.1 Surovinové zdroje pro výrobu síranových pojiv	18
2.1.2 Výroba síranových pojiv.....	20
2.1.3 Hydratace síranových pojiv	23
2.1.4 Chování sádry a vybrané vlastnosti.....	25
Požární odolnost	28
2.2 Modifikace síranových pojiv	29
2.2.1 Ternární pojiva na bázi síranu vápenatého	30
2.3 Síranová pojiva s přídavkem plniv	34
2.4 Pucolánové a latentně hydraulické příměsi	35
2.4.1 Použité pucolánové a latentně hydraulické materiály	37
Cihelný prach	37
Mikrosilika.....	38
Vysokopeční granulovaná struska	39
2.5 Vápenná pojiva	39
3 Metodika výzkumu	41
3.1 Použité materiály.....	41
3.2 Návrh směsí.....	43
3.2.1 Skladba past na bázi síranu vápenatého.....	43
3.2.2 Skladba kompozitů na bázi síranu vápenatého	45
3.3 Zkušební tělesa	46
3.3.1 Výroba zkušebních těles.....	46
3.3.2 Uložení zkušebních těles.....	46
3.3.3 Značení zkušebních těles a výsledků	46
3.4 Měřené veličiny a postupy měření	47
3.4.1 Kalorimetrie	47
3.4.2 XRD (rentgenová difrakční analýza)	48
3.4.3 Elektronová mikroskopie	49
3.4.4 Základní fyzikální vlastnosti	50
Hustota	50

Objemová hmotnost	50
Pórovitost a pórový systém	51
Hmotnostní vlhkost	53
3.4.5 Termická analýza	53
3.4.6 Mechanické vlastnosti.....	54
Pevnost v tahu za ohybu	55
Pevnost v tlaku	55
Lomová pevnost	55
3.4.7 Transport vlhkosti	56
Transport vodní páry	56
Transport kapalné vody	58
3.4.8 Tepelné vlastnosti	59
4 Výsledky a diskuze.....	61
4.1 Pasty na bázi sádry	61
4.1.1 Vývoj hydratačního tepla.....	61
4.1.2 Mineralogické složení past.....	63
4.1.3 Mikrostruktura past.....	65
4.1.4 Základní fyzikální vlastnosti past.....	70
4.1.5 Termická analýza past	72
4.1.6 Mechanické vlastnosti past.....	74
4.1.7 Vlhkostní parametry past	76
4.1.8 Tepelně technické vlastnosti past	78
4.1.9 Dílčí závěr – pasty na bázi sádry	79
4.2 Kompozity na bázi sádry.....	81
4.2.1 Mineralogické složení kompozitů.....	81
4.2.2 Mikrostruktura kompozitů	83
4.2.3 Základní fyzikální vlastnosti kompozitů.....	86
4.2.4 Mechanické vlastnosti kompozitů.....	89
4.2.5 Vlhkostní parametry kompozitů	93
4.2.6 Tepelně technické vlastnosti kompozitů	96
4.2.7 Dílčí závěr – kompozity na bázi sádry	96
4.3 Odolnosti vůči vysokým teplotám	98
4.4 Lomová energie – srovnání pasty a kompozitu s přídavkem mikrosiliky	100
5 Závěr.....	103
Seznam přístrojového vybavení	106
Seznam obrázků	107
Seznam tabulek.....	110

Seznam použité literatury	112
Přílohy.....	121

1 Úvod

Fyzikální a materiálové inženýrství je rozšířeným odvětvím stavebnictví, v některých případech je jeho role dokonce klíčová. Právě dobrá znalost vlastností stavebních materiálů a jejich vzájemné interakce může předejít mnoha problémům, ke kterým dochází při realizaci stavby nebo po dobu životnosti stavební konstrukce. Stejně jako dochází k výzkumu a vývoji v jiných odvětvích je třeba věnovat pozornost také výzkumu a vývoji nových stavebních materiálů, které pomohou rozšířit materiálovou základnu a posunout možnosti současného stavebnictví.

Dopad jakéhokoli odvětví, procesu nebo lidského jednání je v dnešní době posuzován s ohledem na globální světové problémy. Stavebnictví přispívá velkou měrou především vysokou produkcí skleníkových plynů. Limity a přípustné úrovně znečištění jsou v České republice řešeny zákonem č. 201/2012 Sb. [1]. Síranová pojiva jsou v tomto ohledu, v porovnání s ostatními pojivy, jedny s nejšetrnějších k životnímu prostředí. Surovina pro jejich výrobu může být přírodní, ale v současnosti je většina sádrovce produkována jako druhotný produkt, získaný při odsíření spalín tepelných elektráren, případně z jiných výrobních procesů. Při odsíření spalín vzniká umělý sádrovec (tzv. energosádrovec) a zároveň jsou kouřové plyny ze spalování zbaveny většiny oxidu siřičitého. Potřeba tepla pro následnou dehydrataci sádrovce je ve srovnání s teplem potřebným pro výrobu cementu více než 7krát nižší, což s sebou nese výrazně nižší produkci skleníkových plynů (v roce 2017 cementářský průmysl v České republice vyprodukoval 1.7 MtCO₂ [2]). Proces výroby i hydratace sádry je spojen s přijímáním nebo odevzdáváním vody vázané ve struktuře, sádra je tedy materiál, který můžeme velmi jednoduše recyklovat [3].

V současnosti jsou nejrozšířenějšími stavebními výrobky na bázi síranu vápenatého sádrokartony a anhydritové potěry. Sádrokartonové desky jsou populární především pro svoji nízkou objemovou hmotnost, snadnou montáž a výborné požární vlastnosti, které jsou spojeny se schopností přijímat a vydávat vodu vázanou na síran vápenatý. Schopnost pracovat s vlhkostí a interagovat tímto způsobem s okolím může být také s výhodou využita při použití sádrových omítek v interiérech. U anhydritových podlah je zásadní výhodou samonivelační schopnost a několikanásobně nižší smrštění než u cementových potěrů.

Zásadní problém však pro pojiva na bázi síranu vápenatého představuje nadměrná vlhkost a kapalná voda. Pokud je sádra vystavena těmto prostředím, dochází ke zhoršení jejích vlastností, což zásadním způsobem limituje širší použití ve stavební praxi, především v exteriérech. I po dokonalém zatvrdnutí je ve vlhkém prostředí nestálá a při dlouhodobém uložení ve vodě dochází k jejímu postupnému rozpouštění.

Jedním z řešení vlhkostní odolnosti je kombinace síranového pojiva s pucolány nebo latentně hydraulickými materiály, obsahujícími hydraulické oxidy, díky kterým by ve směsi měly vzniknout nerozpustné CSH fáze a ettringit. Takzvaná ternární směs (ve smyslu troj-pojivová) je složena ze síranu vápenatého, pucolánu/latentně hydraulického materiálu a budiče hydraulicity, například ve formě hydroxidu vápenatého, slínku nebo cementu.

Tato práce popisuje návrh ternárních past a malt na bázi síranu vápenatého. V první části jsou popsány složky ternárního systému, jejich vlastnosti a působení. V experimentální části je analyzována především mikrostruktura vzorků sádry modifikovaných přítomností rozdílných pucolánů či latentně hydraulických materiálů. Zkoumán je také vliv způsobu uložení na vývoj jednotlivých struktur. Diskutovány jsou výsledky základních fyzikálních, mechanických, vlhkostních a tepelně technických parametrů, které jsou zásadní pro stavební praxi.

2 Teoretická část

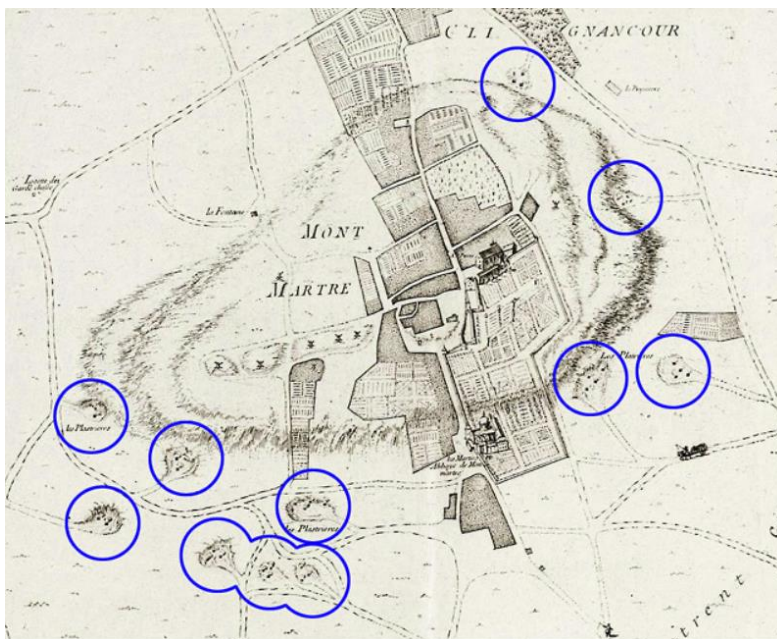
2.1 Vzdušná pojiva na bázi síranu vápenatého

Pojiva na bázi síranu vápenatého se spolu s vzdušným vápnem a hořečnatou maltovinou řadí mezi pojiva vzdušná. Mají schopnost tuhnout a tvrdnout pouze na vzduchu. Nejzásadnějším problémem síranových pojiv je výrazné zhoršení mechanických vlastností v prostředí se zvýšenou vlhkostí nebo při uložení ve vodě.

Historie těchto pojiv se datuje 7000 let př. n. l. kdy byly používány v Sýrii pro úpravu stěn. Přítomnost sádrového pojiva, v podobě zdící malty, byla také prokázána na stavbách starých Egyptanů, například v Cheopsově pyramidě. [4]

V raném novověku dosáhla síranová pojiva širokého uplatnění ve Francii, a to především v Paříži, v jejímž okolí se nacházela rozsáhlá naleziště přírodního sádrovce. Z tohoto období také pochází označení „Plaster de Paris“, které je dodnes používáno jako synonymum pro sádrové pojivo. Významná a velmi kvalitní ložiska se vyskytovala v oblastech Butte Montmartre (Obrázek 1), Buttes-Chaumont, Charonne a Ménilmontant. Těžba probíhala převážně v povrchových dolech, v jejichž blízkosti se nacházely pece pro dehydrataci a zpracování sádrového pojiva. Technologie výroby byla na poměrně vysoké úrovni, na obrázku 2 je znázorněn řez pecí pro výpal sádrovce. Pomocí největších kusů sádrovce bylo v každé z pecí vytvořeno několik kleneb s rozpětím půl metru, na něž byl následně nahromaděn sádrovec dle velikosti, od největších kusů po nejmenší. Zátop se prováděl pod klenbami s dobou expozice mezi 10 až 20 hodinami. Následoval proces mletí a skladování, kdy už tehdy byl kladen důraz na to, aby sádra zůstala v suchu. [5]

První vědecké zmínky o sádře pocházejí také z Francie, a to z období raného novověku. Francouzský šlechtic, právník, fyzik a chemik Antoine Lavoisier (1743-1794) je považován za otce moderní chemie. Položil základní kámen v pojmenování chemických látek a podílel se na tvorbě metrického systému. Jedním z prvních dokumentů, které přednesl na Francouzské akademii věd, byl článek pojednávající o fyzikálních a chemických vlastnostech sádry, kde popsal princip reakce s vodou a následné tvrdnutí struktury. [6, 7]



Obrázek 1: Umístění sádrovcových lomů v okolí Montmartre; Jovin de Rochefort – 1672 [5]



Obrázek 2: Uspořádání pece pro výpal sádrovce [5]

Významným milníkem v používání sádry ve stavebnictví se stal vynález sádrokartonových desek. Otcem myšlenky je Augustine Sackett (1841–1914), který si roku 1894 nechal patentovat „Sackett Board“ [8], která sestávala z vrstveného papíru na povrchu a jádra z Plaster de Paris. Sádrokartonové desky jsou dnes jedním z nejpoužívanějších stavebních materiálů na bázi síranu vápenatého.

2.1.1 Surovinové zdroje pro výrobu síranových pojiv

Vstupní surovinou pro výrobu síranových pojiv je sádrovec, z chemického hlediska dihydrát síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Sádrovec spolu s anhydritem (CaSO_4) jsou nejrozšířenější síranové minerály v zemské kůře. V přírodě se sádrovec vyskytuje v různých podobách, například jako selenit, pouštní růže, mariánské sklo

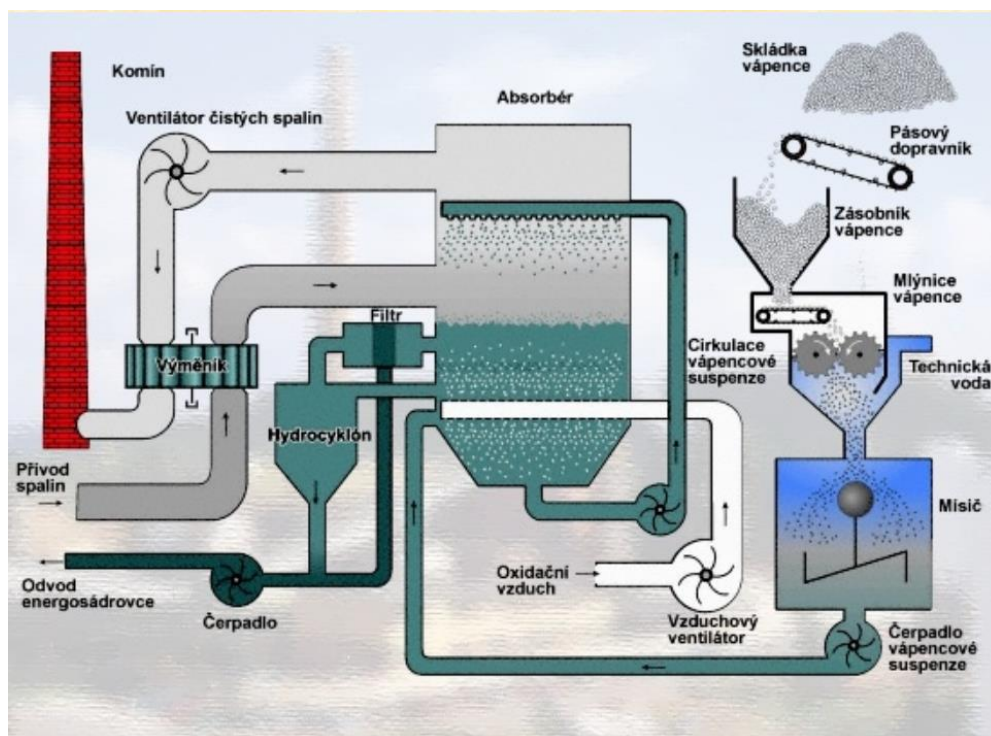
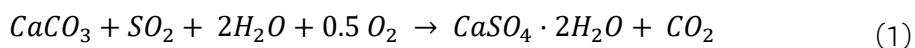
nebo alabastr. Raritou a zajímavým přírodním úkazem jsou sádrovcové jeskyně v Mexiku, kde krystaly selenitu dosahují délky až 14 m (Obrázek 3). Tyto přírodní nerosty jsou však v dnešní době při výrobě nahrazeny z velké části sádrovcem syntetickým.



Obrázek 3: Krystaly selenitu v jeskyni "Cueva de Las Espadas" [9]

Upřednostnění umělých sádrovců je v České republice motivováno na jedné straně malým množstvím ložisek přírodního sádrovce (jediným nalezištěm na našem území je lom v Kobeřicích) a na straně druhé snahou využití druhotné suroviny. Setkat se můžeme s takzvaným energosádrovcem nebo chemosádrovcem (např. odpad při výrobě kyseliny fosforečné nebo oxidu titaničitého). Oproti přírodnímu sádrovci se umělé sádrovce vyznačují vyšší čistotou, až 98 % [10].

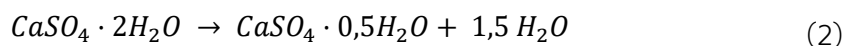
Energosádrovec je nejvýznamnějším zdrojem syntetického sádrovce, vzniká jako odpad při mokré vápencové vypírce. Ta je v současnosti nejrozšířenějším způsobem odsíření spalín tepelných elektráren. Odsíření se provádí za účelem snížení emisí SO_2 . Účinnost této metody je 96%. Princip odsíření probíhá následujícím způsobem: odpadní spaliny (o teplotě mezi 140 až 160 °C) vstupují do absorberu, kde jsou zkrápěny 25% suspenzí z vápence tak, aby co největší množství absorbovala procházející oxid siřičitý. Prostředí obsahuje velké množství nasycené vodní páry, proto je v horní části umístěn odlučovač vodních kapek. Ve spodní jímce absorberu se zachycuje suspenze siřičitanu vápenatého, který je následně oxidován. Ze směsi je poté separován energosádrovec. Proces je schematicky zachycen na obrázku 4 [11]. Bilanční rovnice vzniku energosádrovce vápencovou vypírkou je popsána rovnicí (1).



Obrázek 4: Schéma mokré vápencové vypírky při odsíření spalin tepelné elektrárny [11]

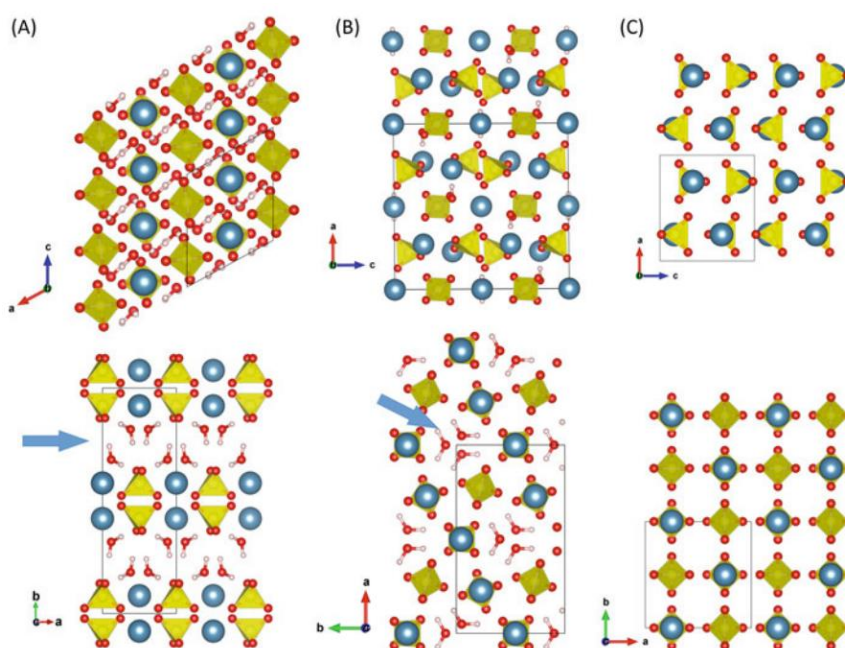
2.1.2 Výroba síranových pojiv

Výrobní proces síranového pojiva je založen na tepelném rozkladu sádrovce (neboli kalcinaci), kdy je z jeho struktury, působením teploty, odloučena krystalicky vázaná voda, jak je znázorněno rovnicí (2). Teplota je určující pro vznik různých forem síranu vápenatého, jejich přehled a vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1, uspořádání struktur je zachyceno na obrázku 5. Ve stavebnictví je velmi rozšířenou formou bassanit ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), jenž bývá zjednodušeně nazýván sádra, který nachází uplatnění v omítkách nebo maltách. Pro výrobu sádrokartonových desek nebo podlahových potěrů je naopak častěji používán anhydrit.



Tabulka 1: Charakterizace forem síranu vápenatého [12-15]

Mineralogicky	sádrovec	bassanit	anhydrit III	anhydrit II	anhydrit I
Chem. vzorec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-CaSO}_4$	$\beta\text{-CaSO}_4$	$\alpha\text{-CaSO}_4$
Výskyt v přírodě	selenit, alabastr	-	-	anhydrit	-
Tvrdost dle Mohse	2	-	-	3 - 3,5	-
Hustota	2,31 - 2,32 g·cm ⁻³	2,69 - 2,76 g·cm ⁻³	-	2,98 g·cm ⁻³	-
Stabilita	<60-90 °C na vzduchu, <40-60 °C ve vodě	metastabilní ve vodě	metastabilní ve vodě i na vzduchu	stabilní při <1200 °C	stabilní při >1200 °C
Další označení	DH (dihydrát)	PH (hemihydrát), Plaster of Paris	anhydrit rozpustný	anhydrit nerozpustný	anhydrit vysokoteplotní
Obsah vody	21%	6,2 - 8 %	0,1 %	-	-
Krystalografie	jednoklonná	pseudo-kosočtverečná	šestečná	kosočtverečná	krychlová
Krystalické formy	-	α, β	α, β	-	-

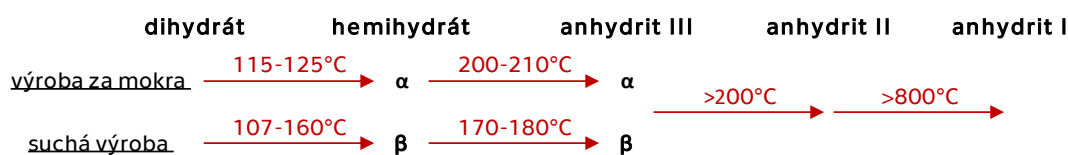


Obrázek 5: Struktura (A)-sádrovce, (B)-bassanitu a (C)-anhydritu II

čtyřstěny – síranové ionty, modré koule – ionty Ca; modré šipky – směr vodních vrstev [15, 16]

Schéma na obrázku 6 znázorňuje vznik forem síranu vápenatého v závislosti na teplotě a technologii výroby. Základní dělení výrobního procesu je na takzvaný „suchý“ nebo „mokrý“ způsob, jednotlivé technologie se liší prostředím, ve kterém dochází k dehydrataci sádrovce. Teplotní hranice pro rozklad jednotlivých fází se v literatuře mírně liší, důvodem je způsob přípravy vstupní suroviny a její případné nečistoty. Za povšimnutí stojí fakt, že teploty pro přeměnu sádrovce na hemihydrát se pohybují do 200 °C což je v porovnání s teplotami při výrobě vápna nebo

cementu, několikanásobně nižší hodnota, a tedy i produkce CO₂ je při výrobě sádry nižší. Právě tento environmentálně příznivý fakt vede ke snaze rozšířit používání sádrových pojiv a výrobků.



Obrázek 6: Schématické znázornění dehydratace sádrovce [12]

Pro vlastnosti výsledného produktu je zásadní, jak již bylo naznačeno, také použitá výrobní technologie. Po namletí suroviny volíme mezi „suchým“ nebo „mokrým“ způsobem výroby. Jedná se jednak o odlišnou technologii výroby, ale v první řadě každým ze způsobů získáme jiný výsledný produkt (α- nebo β-hemihydrát), a tedy i rozdílné vlastnosti. K výrobě β-hemihydrátu jsou používány rotační nebo roštové pece, případně vařáky s horizontální či vertikální osou, v těchto zařízeních je sádra kalcinována za normálního tlaku a tento způsob je nazýván „suchý“.

Výroba „mokrým“ způsobem probíhá v autoklávech, kde je prostředí nasyceno vodní parou s tlakem 1,2 až 1,3 atm, doba expozice 6 hodin. Tímto způsobem je získán α-hemihydrát. Při kalcinaci za mokra dochází k tvorbě α-hemihydrátu rekrystalizací přes vodný roztok, což vede k tvorbě krystalů s menším poručením v porovnání s β-hemihydrátem, kdy je působením teploty voda uvolňována ve formě vodní páry, jejímž tlakem dochází k většímu porušení krystalů. Právě způsob odstranění vody sebou tedy nese rozdíly v morfologii, které se projeví na vlastnostech jednotlivých typů hemihydrátu. Porovnání vlastností α- a β-hemihydrátu je provedeno v tabulce 2.

Tabulka 2: Srovnání vlastností α - a β -hemihydrátu [13, 17, 18]

	α - PH	β -PH
Velikost částic	10-20 μm	1-5 μm
Je porézní	-	ano
Měrný povrch	2,75 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,68 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Počátek/konec doby tuhnutí (min.)	6,5/15,5	24/54
Poruchy krystalové mřížky	<	
Množství záměsové vody	<	
Vývoj hydratačního tepla	<	
Rychlost vývoje pevnosti	<	
Konečná pevnost	>	

Při další teplotní expozici tvoří anhydrit III, ten je však za běžných podmínek nestálý a při poklesu teploty dojde vzdušnou vlhkostí k přeměně zpět na hemihydrát. Pokud však teplota přesáhne 200 °C, začne v poměrně širokém teplotním spektru vznikat anhydrit II, který lze dalším dělením rozčlenit rozpustný (Anhydrit II-T), nerozpustný (Anhydrit II-N) a takzvanou Estrichovu sádku (Anhydrit II-E) (Tabulka 3). Pro anhydrit II-T a anhydrit II-N platí, že reagují s vodou pomalu, a s rostoucí teplotou výpalu jejich reaktivita klesá. Reaktivitu lze urychlit přidáním zárodečných krystalů dihydrátu do anhydritové suspenze [19]. U Estrichovy sádky se reakční rychlost opět zvyšuje, což je dáno přítomností oxidu vápenatého (3), který ve směsi působí jako budič.

S dalším nárůstem teploty roste obsah oxidu vápenatého a dojde k přeměně na anhydrit I, který je stejně jako anhydrit III nestabilní a při poklesu teploty přechází zpět na anhydrit II.



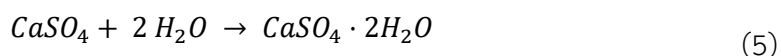
Tabulka 3: Formy anhydritu II

Označení	Anhydrit II-T	Anhydrit II-N	Anhydrit II-E (Estrichova sádka)
Teplota výpalu	200 - 300 °C	300 - 600 °C	>600 °C
Rozpustnost	těžce rozpustná	nerozpustný	-

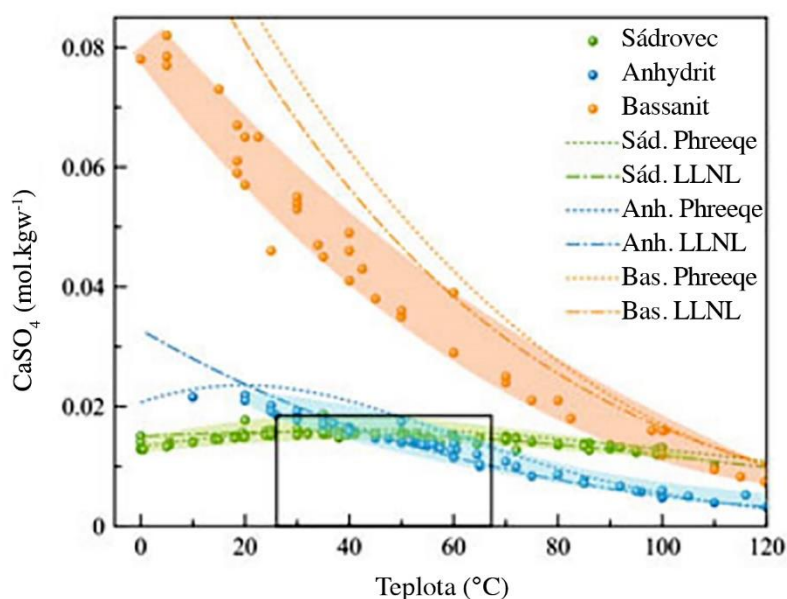
2.1.3 Hydratace síranových pojiv

Hydratace a následná tvorba hydratačních produktů je reverzibilní k procesu výroby. Po smíchání pojiva s vodou dojde k navázání vody na síran vápenatý a ten

přejde do formy dihydrátu, rovnice (4) a (5). Chemicky se jedná o totožný materiál, avšak jeho vnitřní struktura není identická s přírodním sádrovcem.



Zásadní roli při hydrataci síranových pojiv hraje jejich rozpustnost. V grafu na obrázku 7 je znázorněna rozpustnost jednotlivých forem v závislosti na teplotě, nejrozpuštěnější formou je bassanit (885 mg na 100g vody [12]). Body v grafu znázorňují experimentálně získaná data, čárkovaná a čerchovaná čára jsou získané výpočetně pomocí různých softwarů. Rozpuštěním sádry ve vodě vzniká přesycený roztok obsahující ionty Ca^{2+} a SO_4^{2-} , které následně krystalizují v pevnou hmotu [10]. Přeměna do pevného stavu je již od poloviny 19. století popisována ve dvou krocích kdy v první indukční fázi nejprve dojde k tvorbě nukleí, které následně ve druhé fázi krystalizují do formy dihydrátu [20, 21]. Rozpouštění a tvorba krystalů sádry je řešena ve článku [22], kde autoři pomocí rentgenové tomografie zkoumali a podrobněji popsali tyto hydratační procesy.



Obrázek 7: Křivka rozpustnosti sádrovce, bassanitu a anhydritu II [23]

Na rychlost hydratace má také vliv složení síranového pojiva, vyšší podíl anhydritu II a I prodlužuje dobu tuhnutí, naopak anhydrit III působí jako urychlovač. Proces hydratace je z praktického hlediska rozhodující především s ohledem na dobu zpracovatelnosti, která by měla být ukončena před začátkem krystalizační fáze. Dle ČSN 72 2301 [24] jsou rozlišovány tři druhy sádrového pojiva v závislosti,

na rychlosti tuhnutí, viz tabulka 4. Při tuhnutí sádra uvolňuje teplo a dochází k nadbývání na objemu kolem 1% [25].

Tabulka 4: Druhy sádrových pojiv dle doby tuhnutí (ČSN 72 2301)

Druh pojiva	Označení doby tuhnutí	Tuhnutí v minutách	
		Počátek nejdříve	Doba nejpozději
Rychletuhnoucí	A	2	15
Normálnětuhnoucí	B	6	30
Pomalutuhnoucí	C	20	nenormuje se

Prodloužit dobu zpracovatelnosti a zlepšit reologické vlastnosti je možné přidavkem nejrůznějších příměsí, jako jsou plastifikační přísady nebo zpomalovače tuhnutí [26]. Jako zpomalovače tuhnutí mohou být použity: kyselina citronová, cukr, hydrolyzáty z rohů a kopyt, borax, vínan sodno-draselný nebo kyselina vinná. Použití těchto zpomalovačů má vliv na mechanické vlastnosti sádry, avšak je možné dopad zmírnit modifikací pH přidavkem hydroxidu vápenatého nebo kyseliny chlorovodíkové, jako optimální se jeví pH 7 [27]. Přítomnost superplastifikátoru ve směsi prokázala snížení teploty a zvýšení expanze ve fázi hydratace [28].

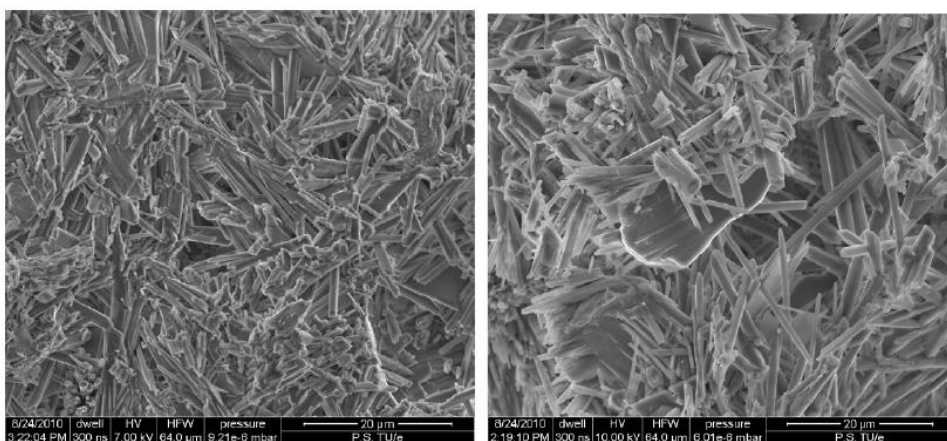
2.1.4 Chování sádry a vybrané vlastnosti

V případě sádrových malt nebo omítek, jež jsou hlavním tématem této práce, je třeba klást důraz na některé postupy při jejich zpracování a výrobě, protože jejich vlivem dochází k ovlivnění vlastností výsledného produktu. Prvotní a naprosto zásadní je čistota pomůcek a zařízení, ve kterých budou směsi vyráběny. Zbytky a nečistoty z předešlé výroby se mohou projevit rychlejším nástupem počátku tuhnutí vlivem rychlejší tvorby shluků a nukleí, a tedy zkrácením doby zpracovatelnosti. Rychlost hydratace je ovlivněna také jemností mletí pojiva, kdy pro sádra norma ČSN 72 2301 [24] rozlišuje tři druhy, tabulka 5. Čím jemněji je pojivo mleté, tím je hydratace a potažmo doba tuhnutí rychlejší.

Tabulka 5: Druhy sádrových pojiv dle jemnosti mletí (ČSN 72 2301)

Druh pojiva	Označení jemnosti mletí	Zbytek na síti s rozměrem otvorů 0,2 mm, nejvýše %
Hrubě mleté	I	30
Středně mleté	II	15
Jemně mleté	III	2

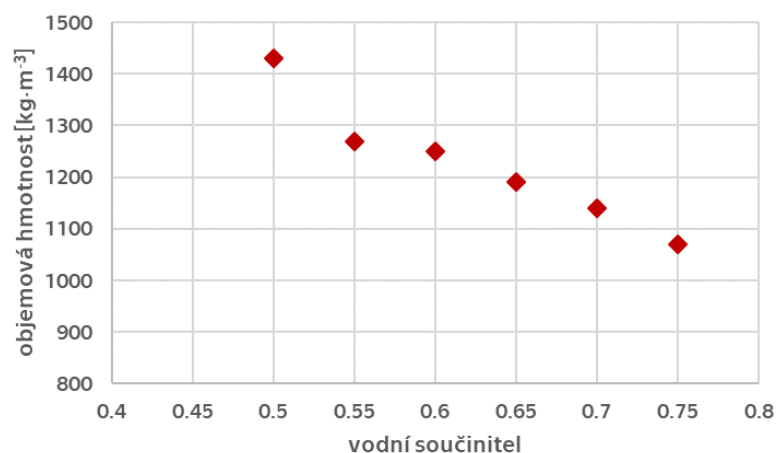
Množství a teplota záměsové vody jsou dalšími parametry, které mají vliv na rychlost hydratace. S narůstající teplotou dochází k urychlení hydratace, reakce s menším přebytkem vody je také rychlejší. Úprava množství záměsové vody sebou tedy nese významné změny ve struktuře a tedy i významné rozdíly ve vlastnostech výsledného produktu. Na obrázku 8 je znázorněna morfologie β -hemihydrátu s použitím různého vodního součinitele. Je patrné, že při nižším vodním součiniteli je struktura kompaktnější s menšími krystaly a pravidelněji vyvinutá.



Obrázek 8: Morfologie β -hemihydrátu s rozdílným vodním součinitelem; 0,65 – vlevo, 0,8 – vpravo [29]

V předešlých odstavcích byly popsány vztahy mezi způsobem zpracování a množstvím záměsové vody, které mají vždy dopad na proces hydratace a tuhnutí a zároveň sebou nesou i změny morfologie krystalů. To se ve výsledku projeví na fyzikálních, mechanických, tepelně technických a vlhkostních vlastnostech sádrových výrobků.

Změny fyzikálních vlastností odpovídají klasickému chování většiny stavebních materiálů, objemová hmotnost klesá se vzrůstajícím vodním součinitelem (Obrázek 9). Pro hydrataci sádry je v podstatě potřeba mnohem menší množství vody, než je potřeba pro její zpracovatelnost. Sádra je proto vždy míchána s přebytkem vody, tak abychom dostali plastickou hmotu, kterou je možné zpracovat. Přebytková voda, která není potřebná k hydrataci, se následně odpařuje a ovlivňuje tak strukturu. Se vzrůstajícím vodním součinitelem roste množství pórů [30], které jsou v přímé vazbě s objemovou hmotností.



Obrázek 9: Vliv vodního součinitele na objemovou hmotnost ztvrdlé sádry [31]

Během procesu tuhnutí dochází spolu s vývojem fyzikálních vlastností také k vývinu vlastností mechanických. Výsledná pevnost je závislá na morfologii hemihydrátu, která se odvíjí také od množství záměsové vody. Při práci s β -hemihydrátem je zapotřebí větší množství záměsové vody, a proto dosahuje nižších pevností než α -hemihydrát [32].

Sádra je, stejně jako vápno, vzdušná maltovina avšak na rozdíl od vápna nedochází v průběhu zrání k tvorbě nerozpustných sločenin odolných působení vlhkosti. Při uložení ve vlhkém prostředí hraje významnou roli hygroskopicitu (Obrázek 10). Při uložení ve vodě je zásadní nasákavost, v jejímž důsledku dochází k rozpouštění sádrovce ve hmotě sádrových vzorků. Rozpustnost dihydrátu je 0,275 g ve 100 g vody při 25 °C, s největšími problémy se budou potýkat vzorky, u kterých bude docházet k opakovanému smáčení čistou vodou. Vzorky se budou rozpouštět a postupem času dojde k úplné destrukci.



Obrázek 10: Schéma sádry při různém stupni relativní vlhkosti [33, 34]

Z praktického hlediska je nejcitelnější dopad vlhkosti na mechanické vlastnosti. Modul pružnosti sádry se pohybuje v rozmezí 3 - 6 GPa [35, 36] a jeho hodnota je silně závislá na vlhkosti vzorku, vysušené vzorky vykazují až o 64% vyšší hodnoty

modulu pružnosti než vzorky nesusšené [37]. Pevnost v tlaku pro sádro je dle normy ČSN 72 2301 [24] uváděna od 2 do 25 MPa, posuzováno na rozdíl od cementu po dvou hodinách od smíchání s vodou. V literatuře se můžeme setkat s tvrzením, že při změně vlhkosti o 0,1 hm% dojde ke snížení pevnosti o 8 % [12]. Z dalších zdrojů můžeme vidět, že při uložení ve vodě byl zjištěn pokles pevnosti mezi 7 a 28 dny o 28 % [31], nebo že vzorky uložené ve vodě a v prostředí s relativní vlhkostí 65 % vykazují v nasyceném stavu poloviční pevnost [38]. Negativní vliv na mechanické vlastnosti byl prokázán také při působení vyšších teplot, po vysušení na 80 °C došlo ke ztrátě pevnosti o více než 40 % oproti normálnímu stavu (20 °C) [30].

Tepelně vlhkostní parametry pro sádro jsou uvedeny v normě ČSN EN ISO 10456 [39]. Součinitel tepelné vodivosti je udáván v rozmezí 0,18 – 0,56 W·m⁻¹·K⁻¹, při objemové hmotnosti 600 - 1500 kg·m⁻³, měrná tepelná kapacita 1000 J·kg⁻¹·K⁻¹. Faktor difuzního odporu měřený miskovou metodou je udáván pro dry-cup 10, pro měření wet-cup hodnota 4.

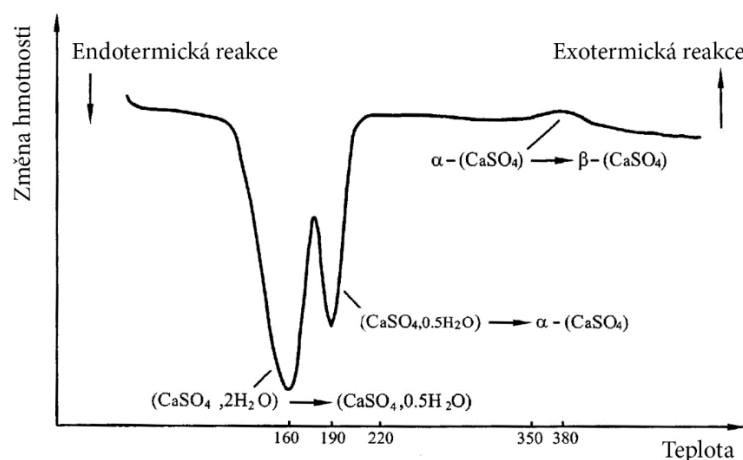
Požární odolnost

Dle normy ČSN EN 13501-1+A1 [40] jsou stavební materiály klasifikovány třídou reakce na oheň, která určuje, jakým způsobem použitý stavební materiál přispívá k rozvoji a intenzitě požáru. Sádrová pojiva a malty jsou zařazeny automaticky do kategorie A1 v případě, že neobsahují více než 1% organických materiálů (ČSN EN 13279-1 [41]). V kategorii A jsou zařazeny nehořlavé stavební materiály takzvané nepřispívající k ohni.

Schopnost vázat nebo odevzdávat vodu, jak bylo popsáno v kapitole 2.1.2, je při požáru velmi žádoucí. Působením narůstající teploty dojde nejprve k odpaření volné vody z materiálu a následně vody vázané (sádra obsahuje 21 % vody chemicky vázané a 4 % vody vázané fyzikálně, jejíž množství závisí na teplotě a relativní vlhkosti [42]). Voda vázaná v krystalové struktuře je uvolněna během dvou endotermických reakcí, ke kterým dochází v důsledku narůstající teploty (Obrázek 11). Nejprve dojde k rozkladu sádrovce na bassanit a následně úplné odvodnění do formy anhydritu. Při tomto procesu vzniká vrstva vodní páry při povrchu konstrukce. Tato vrstva zabraňuje přímému kontaktu ohně s konstrukcí, čímž snižuje její teplotu a zpomaluje šíření ohně. Tloušťka ochranné vrstvy závisí na druhu materiálu a jeho tloušťce. Rozhodujícím kritériem je také volba plniva, stárí vzorků a jejich vlhkost [43]. Požární odolnost sádry je převážně řešena

u sádrokartonových desek, které jsou v dnešní době ve stavebnictví hojně používány. Sádrokartonové desky jsou převážně tvořeny sádrou s vermikulitem, vlákny a dalšími přísadami, které závisí na výrobci. Princip odparu vody ze struktury je obdobný i pro malty a omítky na bázi sádry. Bylo prokázáno, že nejlepší chování za vysokých teplot vykazuje sádrové pojivo bez jakýchkoli přísad a příměsí [44].

Článek [45] je zaměřen na zkoumání termofyzikálních vlastností různých typů sádrokartonových desek. Autory bylo prokázáno, že zásadní je množství obsaženého sádrovce především v prvních 30 minutách požáru. Na základě experimentálních dat bylo dále provedeno modelování tepelné reakce v ocelovém nosníku chráněném zkoumanými deskami. Vzhledem k náročnosti požárních zkoušek je v současnosti velmi často přistupováno k počítačovému modelování těchto zátěžových situací. Článek [46] porovnává skutečné zkoušky, provedené na svislých i vodorovných konstrukcích tvořených sádrokartonovými deskami, a počítačem modelovaný průběh požáru. Autoři došli k závěru, že model je schopný velmi dobře předpovídat teplotní profily konstrukce především při plynulém zatížení narůstající teplotou.



Obrázek 11: Dehydratace sádrovce [47]

2.2 Modifikace síranových pojiv

Hlavní motivací při modifikaci síranových pojiv je zlepšení odolnosti ve vlhkém prostředí případně ve vodě. Toto zlepšení lze provádět několika způsoby. Zásadní je vždy vliv přidaných materiálů na výslednou strukturu, která se následně promítne do fyzikálních a mechanických vlastností výsledného produktu. Jednou z variant je použití superplastifikační přísady, která zhutní texturu krystalů a pozitivně se promítne na zvýšení pevnosti a lepší odolnosti proti vodě [48]. Dalšími možnostmi

jsou hydrofobizační přísady (vnější nebo vnitřní) nebo přídavek polymerů [49, 50]. V současnosti je možné se setkat také s vícefázovými síranovými pojivy (hemihydrát s anhydritovým jádrem) [51], jejichž kinetika hydratace je odlišná a dochází ke zlepšení mechanických vlastností.

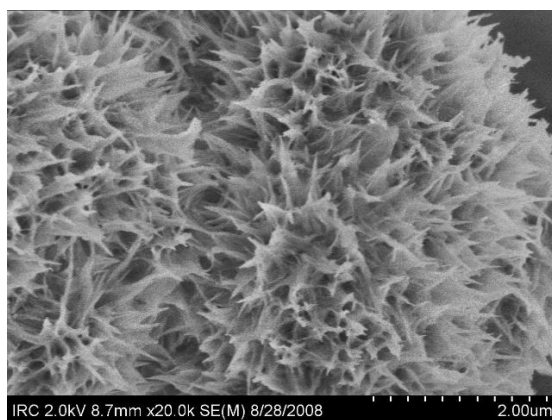
Tato práce je zaměřena na modifikaci sádry přídavkem latentně hydraulických nebo pucolánových příměsí. Hlavní neznámou při tvorbě těchto soustav je způsob spolupůsobení jednotlivých složek ve směsi. Je třeba popsat, zda se v soustavě chovají individuálně nebo dochází k jejich vzájemné synergii.

2.2.1 Ternární pojiva na bázi síranu vápenatého

Směsi s použitím latentně hydraulických nebo pucolánových příměsí je třeba vždy kombinovat s vhodným budičem hydraulicity, bez jehož přítomnosti by se tyto materiály ve směsi projevily pouze jako inertní plnivo. Ve vodném roztoku je vhodným budičem hydroxid vápenatý, který může být do směsi dodán v různých formách, nejčastěji v podobě vápenného hydrátu nebo cementu. Reakce je podmíněna nejenom přítomností budiče, ale také zásaditým prostředím, což je u sádry problematické, protože je mírně kyselá (nejčastěji pH 5-6). Hydroxid vápenatý je tedy vhodný i pro zvýšení pH. Pokud jsou latentně hydraulické a pucolánové příměsi vhodně aktivovány, dochází po dobu zrání ke zpevňujícím reakcím, které vytvářejí produkty schopné odolávat vlhkému prostředí. Pucolánová reakce je schematicky naznačena rovnicí (6) dle cementářské notace [52].



kde A = Al₂O₃, C = CaO, H = H₂O, S = SiO₂.



Obrázek 12: SEM snímek CSH fází [53]

Soustavy síran vápenatý-budič-pucolán jsou označovány jako ternární. Dominantní složkou těchto soustav je síran vápenatý, jehož vlastnosti jsou modifikovány CSH a CAH fázemi, případně ettringitem, které ve směsi vznikají v důsledku přítomnosti latentně hydraulické/pucolánové složky a budiče. Vznik všech těchto fází v systému β -hemihydrát-cement-granulovaná vysokopecní struska-popílek sebou nese snížení porozity a zvýšení pevnosti v porovnání s nemodifikovaným β -hemihydrátem [54]. Nahrazení části hemihydrátu anhydritem, při zachování ostatních složek ve stejném poměru, se projevilo příznivým dopadem na mechanické vlastnosti, jež nabývaly až dvojnásobných hodnot [55].

Vznik ettringitu ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) ve směsích se síranem vápenatým, se většinou neprojevuje expanzí a poškozením vzorků, jako je tomu u cementu, ale spíše se podílí na vyplnění pórů a tedy také na zlepšení mechanických vlastností. Jeho přítomnost byla potvrzena XRD analýzou, negativní vliv na mechanické vlastnosti ternárních systémů se neprojevil ani po 360 dnech [56]. Dalšími fázemi, se kterými se v těchto systémech můžeme setkat, jsou thaumasit ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{CaSO}_4\cdot15\text{H}_2\text{O}$) [57] nebo monosulfoaluminát ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$). Thaumasit vzniká transformací z primárního ettringitu působením CO_2 a vody. Vznik monosulfátu je podmíněn přítomností oxidu hlinitého, jehož zdrojem jsou některé latentně hydraulické nebo pucolánové příměsi. Monosulfát může dále reagovat se sádrovcem, kterého je ve směsi dostatek, za vzniku sekundárního ettringitu, který už by se mohl projevit již zmíněnými expanzními účinky.

V tabulkách 6 a 7 je uveden přehled prací, věnujících se studiu ternárních systémů na bázi síranu vápenatého, spolu s hodnotami pevností, které tyto systémy dosahovaly.

Tabulka 6: Temární systémy: Síran vápenatý-vápno-latentně hydraulická/pucolánová složka

Síran vápenatý		Vápno		Lat.hyd.p./Puc		Další přísady	Uložení	Pevnost v tlaku ⁴⁾					Ref.	
forma	%	forma	%	druh	%			1	3	7	28	90		180
α-B, PG	30	VH	40	P	30	alkalický aktivátor	-	5,6	5,9	6,8	7,2	-	-	[58]
	18-23	VH	8-12	P	65-74	-	-	-	-	~ 2,5-2,7	~ 3,6-3,7	-	-	[59]
H, PG	70	VH	2-3	ST	24	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	27 °C, 90 % RH	~ 12,5	~ 20	~ 23	~ 23	-	-	[60]
	50	VH	2-3	50	FeSO ₄ ·7H ₂ O	~ 19								~ 25
β-B, OS	40	VH	20	P	40	-	20-23°C/20-23°C, RH 30-60 % +voda	-	-	2,31	7,83/4,01	-	-	[61]
β-B, PG	40	VH	20	P	40	-	27 °C, RH 90 %	1,82	1,98	2,01	2,97	8,5	-	[62]
K	100	-	-	-	0	-	laboratorní prostředí/voda	-	-	1,33/1,24 ¹⁾	-	-	-	[63]
	99	-	-	MI	1	-		-	-	1,54/1,6 ¹⁾	-	-	-	
	99,6	-	-	R	0,4	-		-	-	1,51/1,56 ¹⁾	-	-	-	
	90	-	-	ST	10	-		-	-	1,59/1,73 ¹⁾	-	-	-	
B, NG	50	✓	0	-	50	-	laboratorní prostředí	-	-	3,92	6,68	-	-	[64]
	50	✓	1	LP	50	-		-	-	6,68	7,72	-	-	
	50	✓	5	-	50	-		-	-	5,07	8,23	-	-	
	50	✓	10	-	50	-		-	-	4,89	7,08	-	-	

¹⁾ 14 dní²⁾ 120 dní³⁾ 210 dní⁴⁾ Iomítka odděluje způsob uložení

~ hodnoty odečteny z grafů v příslušných částech

Sádra

G sádra
B bassanit
H anhydrit
K komerční om.

FG fluorosádrovec
PG fosfosádrovec
OS odsíření spalin
NI nitrosádra

Cement/vápno

SL slínek
PC cem. portlandský
PS cem. portl.sm.
HL cem.hlinitanový

VH vápenný hydrát
OV oxid vápenatý

Latentně hydraulická příměs/Pucolán

MI mikrosilica
ST struska
P popílek
LP ložový popel

PE pemza
OP opoka
R rýžové slupky

Tabulka 7: Ternární systémy: Síran vápenatý-cement-latentně hydraulická/pucolánová složka

Síran vápenatý		Cement		Lat.hyd.p./Puc		Další přísady	Uložení	Pevnost v tlaku ⁴⁾					Ref.
forma	%	druh	%	druh	%			1	3	7	28	90	180
FG	50	PC	16	P	34	-	16-23 °C/18-22 °C, voda	-	~ 7,5	~ 11	~ 13/22,5	~ 16/29	~ 16/31
	50		20		30			-	~ 7,5	~ 14	~ 19/24	~ 19/32,5	~ 19/47
	25		10		65			-	-	-	20,7	-	-
G	25	SL	15	PE	60	-	-	-	-	-	29,8	-	-
	25		20		55			-	-	-	34,1	-	-
H	60	PS	20	OP	20	-	20 °C, RH 98 %/28 dní - 20 °C, RH 98 %, dále ve vodě 4 °C	-	~ 6,5/6,5	~ 13/13	~ 23/23	~ 26/26 ²⁾	~ 27/27 ³⁾
B	60		20		20			-	~ 11/11	~ 14/14	~ 21/21	~ 22/18 ²⁾	~ 21/16 ³⁾
FG	31	PC	16	P	53	-	20 °C/voda	-	15,8/-	24,8/-	54,6/59	69,4/-	-
FG	31	HL	16	P	53	-	20 °C/voda	-	14,8/-	40,8/38,9	44,3/-	-	-
	50		40		10			~ 12	~ 12,3	~ 16,5	~ 23,5	~ 28	~ 30,5
FG	50		30	MI	20	Ca(OH) ₂ , Na ₂ SO ₄	18-22 °C, voda	~ 10	~ 10,5	~ 17,5	~ 23,5	~ 35	~ 35,5
	75	PC	20		5	superplastifikátor		~ 11	~ 13,5	~ 16,5	~ 23	~ 21,5	~ 23,5
	75		15		10			~ 7,5	~ 11	~ 14	~ 17,5	~ 21,5	~ 24
β-B, K	75	PC	10	MI/ST	12/3	-	voda	~ 1,4	-	-	-	~ 6,2 ²⁾	~ 7,1
	80		10		8/2			~ 2,2	-	-	-	~ 8,2 ²⁾	~ 11
OS	40	PC	30	P	30	0,3% kys.citron.	RH 100 %/voda	-	-	20/18,4	30,7/28,3	40,4/36,4	-

¹⁾ 14 dní²⁾ 120 dní³⁾ 210 dní⁴⁾ lomítko odděluje způsob uložení
~ hodnoty odečteny z grafů v příslušných článcích

Sádra	Cement/vápno				Vápenný hydrát				Latentně hydraulická příměs/Pucolán			
G sádra	FG fluorosádrovec	SL sílínek	VH vápenný hydrát	MI mikrosilica	PG fosfosádrovec	OV oxid vápenatý	ST struska	PE pemza	P popílek	OP opoka	R rýžové slupky	LP ložový popel
B bassanit		PC cem. portlandský										
H anhydrit	OS odsíření spalin	PS cem. portl.sm.										
K komerční om.	NI nitrosádra	HL cem.hlinitanový										

2.3 Síranová pojiva s přídavkem plniv

Sádra na rozdíl od vápna vykazuje jen velmi malé objemové změny, které není třeba kompenzovat přídavkem plniva, jako je tomu například u vápna, které má změny objemu až 20 % [73]. Není tedy příliš běžné kombinovat pojiva na bázi síranu vápenatého s klasickým křemičitým kamenivem. V novějších publikacích [57] se však můžeme setkat s ternárními maltami na bázi síranu vápenatého (40 %), s přídavkem cementu a popílků, kde byl použit písek jako plnivo, v poměru písek/pojivo 0,6. Tyto malty vykazují lepší hodnoty mechanických vlastností než pasty stejného složení.

Pokud se rozhodneme sádro kombinovat s nějakým typem plniva, je velmi často voleno plnivo lehké. Tento typ plniva sebou nese snížení objemové hmotnosti, které přináší zlepšení tepelně technických vlastností, avšak může se negativně projevit zhoršením vlastností mechanických. Přídavkem korku a odpadního papíru lze snížit hodnoty tepelné vodivosti až trojnásobně v porovnání s čistou sádrovou maticí [74], avšak jak bylo zmíněno, dojde k zásadnímu zhoršení mechanických vlastností. Zlepšení tepelně technických vlastností je možné dosáhnout také přídavkem perlitu, se kterým se můžeme setkat i v komerčních omítkových směsích na bázi síranu vápenatého. V literatuře je perlit dále modifikován za účelem dalšího zlepšení tepelně technických vlastností. Vakuově je prováděna adsorpce parafínu na povrchu perlitu, který je následně použit jako plnivo síranového pojiva [75].

V současnosti, kdy je kladen důraz také na co nejšetrnější přístup k životnímu prostředí, je zásadním tématem i recyklace. Ojeté pneumatiky v podobě kaučukového obrusu v kombinaci se sádrou vykazovaly velmi dobré akustické vlastnosti a schopnost tlumit vibrace [76]. V literatuře se můžeme setkat i se sádrou plněnou cibulovými slupkami a arašídovými skořápkami, kdy při vhodné kombinaci s dalšími plnivy (popílek, pemza, perlit, baryt) vznikne kompozit mimo jiné se sníženou propustností pro rentgenové záření [77].

Další alternativou a lehkého plniva je polystyren [78], u kterého se výzkum v dnešní době posunul opět směrem k udržitelnosti a je prováděna recyklace expandovaného (EPS) a extrudovaného polystyrenu (XPS), které jsou opětovně použity v sádrovém kompozitu [79]. Jako ideální se v tomto výzkumu jevila kombinace obou typů polystyrenu, kdy XPS poskytuje vyšší pevnost a EPS se výrazněji podílí na snížení objemové hmotnosti.

Specifickou skupinou plniv jsou vlákna, která jsou používána především při výrobě sádrokartonových desek, kde fungují jednak jako plnivo, ale také zlepšují

pružnost a snižují křehkost desek. Přídavek skleněných i konopných vláken dokáže potlačit křehkost sádry a zvýšit její houževnatost v porovnání s nevyztuženým vzorkem, který vykazuje typické selhání křehkého materiálu [80]. Konopná vlákna prokázala také velmi dobrou součinnost v sádrovém pojivu a menší ztráty pevnosti v ohybu při působení zvýšených teplot [81], což podporuje myšlenku použití těchto vláken jako plniva do protipožárních sádrokartonových desek.

Dalšími zástupci přírodních vláken používaných v kombinaci se sádrou jsou například vlákna z bavlníkových stonků [82], vlákna kokosová [81] nebo sisálová [83]. Velmi rozšířenou variantou jsou vlákna celulózová [84]. V literatuře se dále můžeme setkat s polyvinylakoholovými (PVA) nebo polypropylenovými (PP) vlákny, která zhoršují zpracovatelnost, avšak dochází ke zlepšení houževnatosti a pevnosti v tahu za ohybu a to především u vzorků s PVA vlákny [85].

Vzhledem k příznivému pH sádry je také možné velmi dobře použít vlákna skleněná, která se v kombinaci se sádrou nepotýkají s rozpadem způsobeným zásaditým prostředím. Naopak vlákna kovová, s výjimkou hliníkových, mohou mít v pH sádry problém, protože nedochází k jejich pasivaci.

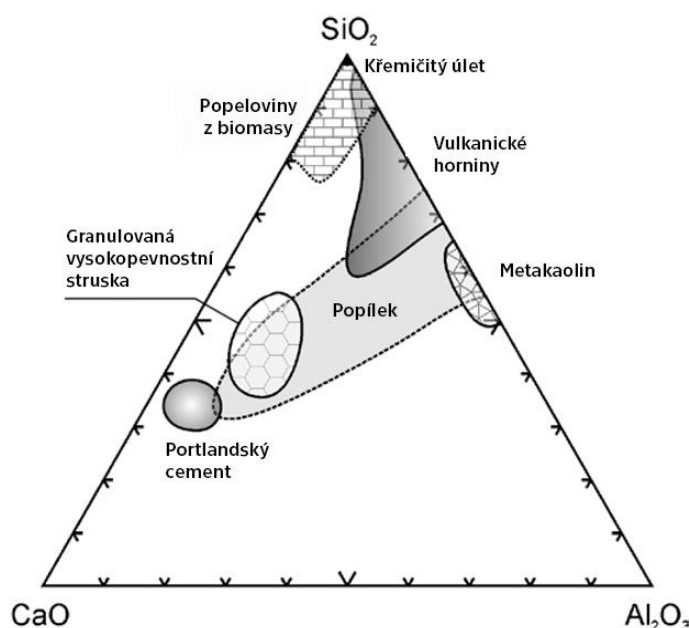
2.4 Pucolánové a latentně hydraulické příměsi

Z italštiny pocházející pojem pozzolana je označení pro horninu sopečného původu, kterou je možné použít jako hydraulické pojivo do malt nebo betonů. Název je odvozen od Italského města Pozzuoli, jež se nachází nedaleko Neapole a bylo jedním z největších producentů pucolánu v dobách starého Říma. V literatuře můžeme dohledat zmínky o římském přístavu Cosa [86, 87], budovaném před 2100 lety, jehož základy jsou tvořeny směsí vápna a pucolánu, tehdy se jednalo o jediné dostupné hydraulické pojivo. Do dnešní doby se dochovaly části přístavních mol ve velmi dobrém stavu.

V dnešní době pod pojmem pucolán chápeme křemičité nebo hlinitokřemičité materiály, které při normální teplotě za přítomnosti vody a hydroxidu vápenatého (aktivátor pucolánové reakce), tuhnou, tvrdnou a tvoří produkty s vlastnostmi podobnými cementovým materiálům [88, 89]. Nejpodstatnější část těchto materiálů tvoří oxid křemičitý SiO_2 v amorfni podobě a oxid hlinitý Al_2O_3 . Jako zdroj hydroxidu vápenatého můžeme použít např. vápenný hydrát nebo cement. Pro využití v sádrových směsích je nejpříjemnější alternativou vápenný hydrát,

neboť je běžně v kombinaci se sádkou používáno, zejména v omítkách. Stálost materiálů je prokázána jak na suchu tak i při uložení pod vodou.

Latentně hydraulické materiály se liší od pucolánových především vyšším obsahem oxidu vápenatého a není tedy třeba dodávat vápník ve větším množství. V základu jsou latentně hydraulické materiály stejně jako pucolány tvořeny reaktivními křemičitany a hlinitokřemičitany. Nejčastějšími zástupci jsou strusky a vysokoteplotní popílký vápenatého typu. Na obrázku 13 je do ternárního diagramu vyneseno chemické složení nejčastěji používaných pucolánových a latentně hydraulických materiálů.

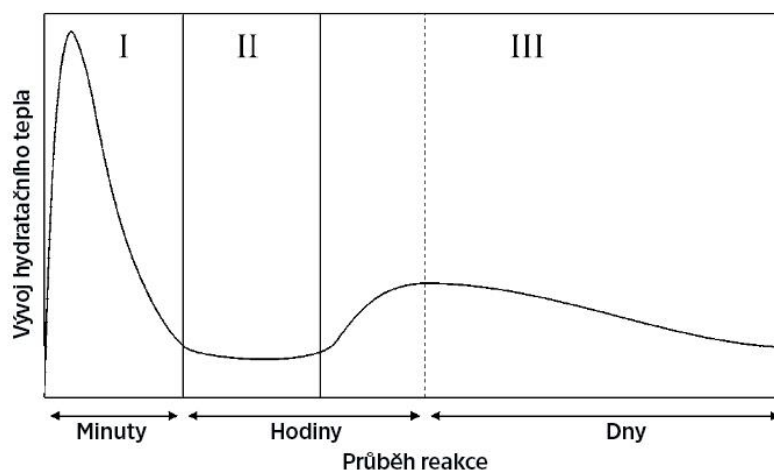


Obrázek 13: Ternární diagram $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hm.%) základních cementových příměsí (podle Glassera [90]) [52]

Dělit pucolány je možné také dle jejich původu a to na přírodní a technogenní. Z historického hlediska již byly zmíněny jemnozrnné materiály sopečného původu, ke kterým se řadí jako přírodní pucolány také horniny kusové, které je třeba před použitím do směsi namlít. Jedná se o tufy, tufity, křemelinu nebo zeolity. K technogenním pucolánům patří např. metakaolin, který vzniká výpalem kaolinitických a montmorillonitických jílu, nebo druhotné technogenní pucolány, které jsou odpadem z různých odvětví průmyslové výroby. Do této skupiny patří elektrárenské popílký a popely ze spalování organických přírodních materiálů [4], například popel ze slámy nebo rýžových slupek [91-93]. Významnou komoditou jsou také zbytky palmových vláken a skořápek, které jsou odpadem při výrobě palmového oleje, obsah SiO_2 v jejich popelu může být až 86 % [94, 95].

Kvalita pucolánu je hodnocena stupněm pucolánové aktivity. Jedná se o reaktivitu pucolánově aktivních látek s hydroxidem vápenatým za přítomnosti vody. Hodnotícími parametry je množství hydroxidu vápenatého, který se naváže na pucolán a rychlost této reakce. Zásadní je typ pucolánu a množství reaktivních fází. Tento způsob stanovení pucolánové aktivity je metodou přímého stanovení. Nepřímo lze pucolánovou aktivitu hodnotit například na základě změny fyzikálních vlastností, zejména pevností [96].

Na obrázku 14 Je schematicky znázorněn průběh hydratace pucolánu, konkrétně oxidu křemičitého. První fáze zachycuje vývoj tepla bezprostředně po smíchání s vodou, trvá řádově několik minut a vývoj tepla je největší. Následuje fáze nízké aktivity, která trvá řádově několik hodin. V závěrečné fázi dochází k obnovení reakce a tvorbě produktů pucolánové reakce. Trvání třetí fáze není časově omezeno, změny probíhají řádově až léta [97].



Obrázek 14: Rychlost uvolňování tepla v průběhu pucolánové reakce ($\text{SiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$); I- fáze rozpouštění, II- indukční perioda, III- hlavní pucolánová reakce [98]

2.4.1 Použité pucolánové a latentně hydraulické materiály

Cihelný prach

Cihelný prach je odpadní materiál, který vzniká při broušení kalibrovaných cihelných bloků. Při broušení cihelného bloku na přesně definované rozměry vzniká jemný cihelný obris. Poptávka po broušených cihelných blocích v současnosti roste a s tím je spojený i nárůst odpadního cihelného prachu. Částečně je možné tento odpad zpracovat opětovným přidáním do směsi při výrobě cihel. Tento způsob však neposkytuje řešení pro recyklaci celkového objemu tohoto odpadu. Nabízí se tedy využití jeho pucolánové aktivity především jako

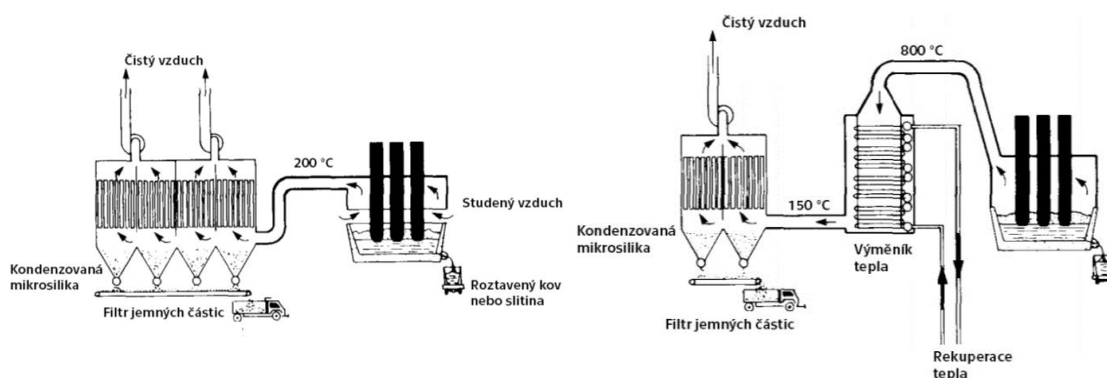
částečné cementové náhrady do betonových směsí [99] nebo v kombinaci s vápnem do maltových a omítkových směsí [100]. Pucolánová aktivita cihelného prachu v kombinaci s vápnem závisí zejména na obsahu amorfnní fáze, specifickém povrchu a velikosti částic [101]. Před užitím do směsí je tedy vhodné provést prosévací zkoušku a vytřídit případné příliš hrubé částice a sjednotit zrnitostní křivky pro specifická použití.

Mikrosilika

Křemičitý úlet vzniká jako druhotný produkt při výrobě křemičitých slitin, feroslitin a elementárního křemíku. Výroba probíhá v elektrické obloukové peci, na obrázku 15 jsou schematicky zachyceny dva způsoby získávání křemičitého úletu. Vpravo proces se zásobníkem pro zpětné získávání tepla a vlevo bez rekuperace. Na kvalitě získaného křemičitého úletu se podílí typ vyráběné slitiny i uspořádání zařízení, rozdíly se projeví v barvě a chemickém složení. [102]

Mikrosilika, nazývaná také křemičitý úlet, obsahuje vysoké procento amorfnního SiO_2 (80 - 98 %) a vyznačuje se velkým měrným povrchem (okolo $20\,000\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$), proto vykazuje velmi dobré pucolánové vlastnosti. Pro tyto vlastnosti je mikrosilika velmi často používána jako příměs do betonu a její cena je, i když se jedná o druhotnou surovinu, poměrně vysoká.

Mikrosilika má pozitivní vliv na mikrostrukturu betonu a zlepšuje jeho mechanické vlastnosti [103, 104]. Pokud křemičitý úlet použijeme jako přídavek do sádrových past, spolu s aktivátorem v podobě vápna, dochází ve struktuře ke tvorbě CSH fází avšak vzhledem k absenci oxidu hlinitého nedochází ke tvorbě ettringitu, jako je tomu při použití jiných pucolánů nebo latentně hydraulických příměsí.



Obrázek 15: Schématické znázornění pecí pro elektrotermickou redukci SiO_2 ; vlevo: bez zpětného získávání tepla, vpravo: S výměníkem pro zpětné získávání tepla [102]

Vysokopecní granulovaná struska

Struska je vedlejší produkt při výrobě surového železa. Struskotvorné přísady, např. vápenec a dolomit, jsou používány ke snížení tavicí teploty a brání opětovné oxidaci surového železa. Zpracovat odpadní strusku můžeme třemi způsoby: granulováním, peletizací nebo zakládáním do struskových jam. Struska získaná odléváním do struskových jam pomalu chladne a vytváří krystalickou strukturu a ve stavebnictví je využívána jako hrubé kamenivo. Při výrobě strusky granulované je naopak žádoucí co nejrychlejší zchlazení taveniny pod 800 °C. Teplota taveniny se pohybuje okolo 1500 °C a prudkým zchlazením vytvoří amorfni fázi, která je nositelem hydraulických vlastností. Tyto strusky mají ve stavebnictví uplatnění jako částečná náhrada slínku při výrobě cementů. [105]

V závislosti na rychlosti a způsobu ochlazení tedy získáme rozdílné množství amorfniho podílu. Platí, že čím pomaleji struska chladne, tím více je její struktura krystalická a její hydraulické vlastnosti jsou horší. Z hlediska hydraulických vlastností materiálu je tedy žádoucí rychlé zchlazení, tak aby vznikla struska s co největším podílem amorfni fáze. Dobře zchladlá struska má barvu žlutou, béžovou až šedou. Čím pomaleji struska chladne, tím je její barva tmavší. [106]

2.5 Vápenná pojiva

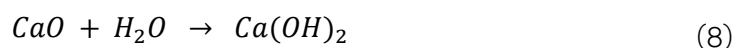
Historicky se vápenná pojiva řadí k jednomu z nejstarších pojiv. Jejich objevení bylo v dobách před naším letopočtem spíše dílem náhody, kdy zřejmě v ohništích došlo k rozpadu vápence. Později vápno používali Egypťané při stavbě pyramid. V Evropě pak bylo vápno hojně využíváno především Řeky a Římany. První písemné zmínky o vápně jsou dochovány z období Římské říše [107]. V současnosti, dle zprávy MPO z roku 2004, je produkce vápna v Evropě 28 mil. tun, což představuje 20 % celosvětové výroby [108].

Vápenná pojiva jsou tvořena převážně oxidem nebo hydroxidem vápenatým. Vstupní surovinou pro jejich výrobu jsou vápence, které by měly obsahovat co nejvyšší množství kalcitu CaCO_3 . Ten se při teplotách nad 900 °C rozkládá dle rovnice (7) a vzniká oxid vápenatý, který je označován jako bílé vápno. Pokud pro výrobu použijeme dolomit nebo dolomitický vápenec a objem MgO ve výsledném produktu přesáhne 5 %, musí být vápno dle normy [109] označováno jako vápno dolomitické. V případě, že surovina obsahuje hydraulické oxidy (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) vzniklé vápno disponuje hydraulickými vlastnostmi a je nazýváno hydraulické.

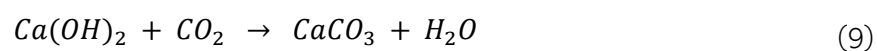


Při teplotním rozkladu je rozhodující technologie, teplota výpalu a doba teplotní expozice. Teplota výpalu je zásadní pro změny ve struktuře, za nižších teplot vzniká poréznější struktura, vápno pak v kontaktu s vodou reaguje rychleji. Tyto vápna jsou označována jako měkce pálená a jejich objemová hmotnost je řádově kolem $1200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Ostře pálená vápna mají objemovou hmotnost až dvojnásobnou a reagují s vodou velmi pomalu. [12]

V současnosti je nejpoužívanějším typem vápenného pojiva vápenný hydrát, který vzniká hašením vápna zasucha. Poměr voda/vápno je v rozmezí 0.6 – 0.7. Výroba probíhá ve speciálních hydratačních zařízeních (hydrátorech), kde je vzniklá směs povolna promíchávána a hašena, teplota by neměla překročit 100°C . Vyhašený vápenný hydrát se dále dle potřeby mele a balí k expedici. Proces hašení je popsán rovnicí (8), zápis je stejný jak pro suchý tak pro mokrý způsob hašení. Hašení za mokra probíhá za přebytku vody a vzniká takzvaná vápenná kaše a vápenná voda.



Zpevňování pojiva probíhá ve dvou krocích, nejprve probíhá koloidní sesychání a následně je struktura vytvrzována karbonatací. Karbonatací dochází k přeměně hydroxidu vápenatého na uhličitán vápenatý působením vzdušného oxidu uhličitého (9). Karbonatace probíhá od povrchu ke středu vzorku a její rychlost je závislá na mnoha proměnných. Rozhodující je především vlhkost, teplota a parciální tlak CO_2 .



3 Metodika výzkumu

Následující kapitola si klade za cíl představit a specifikovat materiály, které byly použity v této práci k tvorbě ternárních past a následně kompozitů. Další část je věnovaná metodice návrhu těchto směsí. Vzhledem k testování směsí s různými pucolány a latentně hydraulickými materiály byl hlavní důraz kladen na porovnatelnost měřených dat, a tedy bylo třeba v návrhu zohlednit především reaktivitu jednotlivých pucolánu/latentně hydraulických materiálů. Závěrečná část této kapitoly se věnuje popisu metodiky měření příslušných materiálových charakteristik.

3.1 Použité materiály

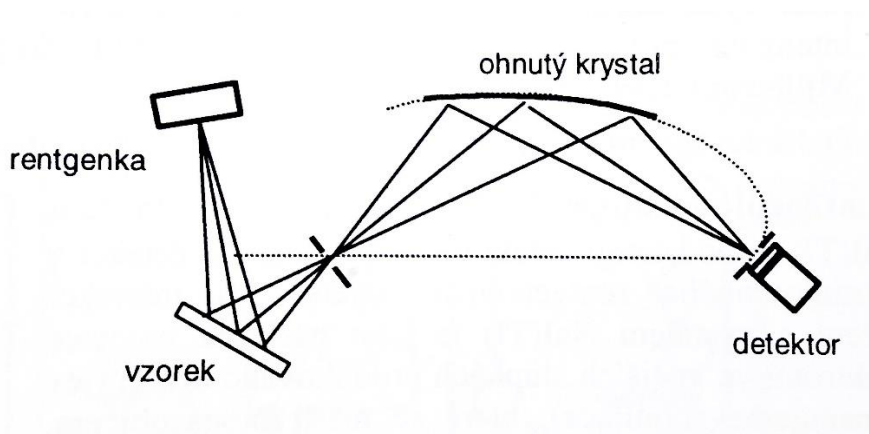
Pro výrobu zkoumaných ternárních směsí byla použita sádra, vápno, pucolánová/latentně hydraulická příměs a v případě malt také křemičitý písek, jako plnivo. Volba pucolánových/latentně hydraulických příměsí padla na cihelný prach, především s ohledem na jeho velkou produkci cihlářským průmyslem, mikrosiliku, která se vyznačuje vysokým obsahem SiO_2 a zanedbatelným množstvím znečišťujících látek, a granulovanou vysokopecní strusku, která je dostupným odpadním materiálem s ověřenými latentně hydraulickými vlastnostmi. Specifikace použitých materiálů jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Specifikace použitých materiálů

Složka	Označení	Výrobce	Poznámka
Sádrové pojivo	Sádrové pojivo třídy G 2 B II	Gypstrend s.r.o.	šedé sádrové pojivo třídy A
Vápenný hydrát	CL 90 S	Vápenka Čertovy schody a.s.	Vzdušné bílé vápno hašené
Cihelný prach	-	HELUZ cihlářský průmysl v.o.s.	odpad z cihlářského průmyslu
Mikrosilika	Stachesil S	STACHEMA CZ s.r.o.	prášková příměs do betonových směsí
Struska	Granulovaná vysokopecní struska (SMŠ 400)	KOTOUČ ŠTRAMBERK, spol. s r.o.	-
Plnivo	Normalizovaný písek (CEN, ČSN EN 196-1)	Filtrační písky spol. s.r.o. (Chlum)	povrchově těžený

Pro bližší představu o chemickém složení byly jednotlivé materiály analyzovány spektrometrem MAKČ GVII. Tato analýza je označována jako rentgenová

fluorescenční spektrometrie (XRF). Analyzovaný vzorek, v podobě lisované tablety, je vystaven primárnímu rentgenovému záření, které generuje sekundární fluorescenční rentgenové záření, na jehož základě je detekováno chemické složení vzorku. Princip schematicky znázorňuje obrázek 16. Chemické složení materiálů je uvedeno v tabulce 9.

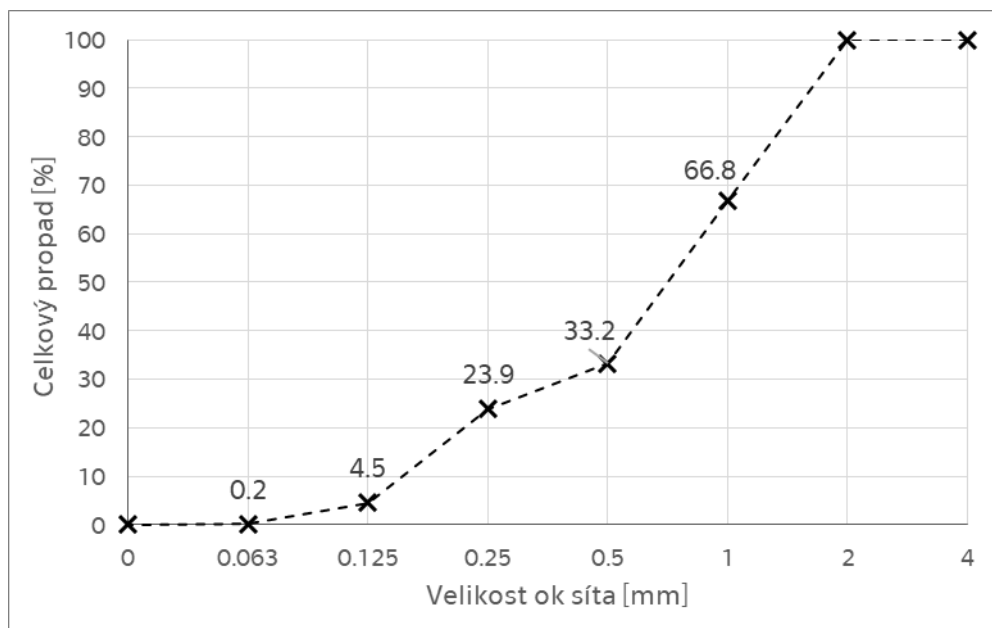


Obrázek 16: Schéma rentgenového fluorescenčního spektrometru [110]

Tabulka 9: Chemické složení použitých materiálů získané pomocí XRF

Stechiometrický vzorec	Sádrové pojivo	Vápenný hydrát	Cihelný prach	Mikrosilika	Vysokopecní granulovaná struska	Písek
[%]						
SO ₃	45,66	0,10	1,04	0,80	-	-
CaO	41,81	99,30	13,36	0,63	43,54	0,22
MgO	0,55	0,50	5,21	0,31	9,34	0,10
SiO ₂	6,97	-	49,77	93,60	35,08	97,70
Al ₂ O ₃	2,53	-	18,75	0,56	9,26	1,10
Fe ₂ O ₃	0,97	-	6,26	1,85	0,26	-
TiO ₂	0,30	-	0,80	0,02	0,34	0,19
K ₂ O	0,42	-	3,16	1,35	-	0,12
Na ₂ O	0,07	-	-	-	0,45	0,04

Jako kamenivo byl použit, křemičitý písek. Zrnitostní křivka použitého kameniva je znázorněna v grafu níže (Obrázek 17), hodnoty byly stanoveny prosévací zkouškou. Objemová hmotnost kameniva je 2580 kg·m⁻³. Povrch zrna kameniva je zachycen na obrázku 18.



Obrázek 17: Křivka zrnitosti kameniva



Obrázek 18: Snímek typického zrna použitého kameniva elektronovým mikroskopem

3.2 Návrh směsí

S ohledem na skutečnost, že sádra se ve formě kompozitu používá jen velmi zřídka, většinou se s ní setkáváme v podobě pasty, byl výzkum v počátku zacílen na ternární sádrové pasty. Následně byla práce rozšířena o ternární sádrové kompozity.

3.2.1 Skladba past na bázi síranu vápenatého

Sádrová pasta obsahovala tři pojiva: sádro, vápno a pucolánovou příměs. Základním požadavkem při návrhu jednotlivých směsí byla porovnatelnost výsledků. Proto bylo zvoleno dávkování pucolánové příměsi do směsi na základě amorfního podílu. Amorfní složka spolu s hydroxidem vápenatým tvoří základ pro tvorbu CSH fází a ettringitu. Právě tyto fáze propůjčují směsi hydraulické vlastnosti, které by měly zlepšit odolnost ve vlhkém prostředí.

Amorfní podíl byl zjištěn užitím rentgenové difrakční analýzy (XRD), s výjimkou mikrosiliky, kde byla použita hodnota, udaná výrobcem v technickém listu. V tabulce 10 je uveden přehled pucolánů a množství amorfní fáze spolu s výsledným dávkováním ve směsích. Výchozí množství, 10% zastoupení metakaolinu, bylo určeno na základě zkušeností z předchozích experimentů, kde se prokázalo jako optimální [111, 112]. Největší zastoupení ve směsi měl cihelný prach, který obsahoval nejmenší množství amorfní fáze.

Tabulka 10: Amorfní fáze pucolánů

Pucolán	Amorfní podíl	Zastoupení ve směsi
		[%]
Metakaolin	76,1	10,0
Cihelný prach	45,3	16,8
Mikrosilika	90,0	8,5
Struska	87,7	8,7

Vápno, které je ve směsi použito jako budič pucolánových a hydraulických vlastností příměsí, bylo ve všech směsích zastoupeno 10 %, opět s ohledem na srovnatelnost výsledků. Množství sádry ve směsi bylo provedeno dopočtem do 100 % suchých složek.

Množství záměsové vody bylo stanoveno zkouškou rozlivu na střešacím stolku s požadavkem na srovnatelnou zpracovatelnost, rozliv byl zvolen 185 ± 5 mm. Čerstvá směs byla umístěna do Vicatova prstence, který byl po naplnění pohybem vzhůru odstraněn, následovalo 15 úderů střešacím stolkem a následně byl změřen rozliv čerstvé směsi ve dvou na sebe kolmých směrech.

Výsledné složení past je uvedeno v tabulce 11. Pasta pod označením P byla vytvořena jako srovnávací a obsahuje kromě sádry pouze vápno, nikoli pucolán, jedná se tedy o binární pojivo na bázi sádry. Ostatní směsi jsou označovány jako ternární ve smyslu troj-pojivové (sádra, vápno, pucolánová příměs).

Tabulka 11: Složení ternárních sádrových past

Označení	Latetně hydraulická/ pucolánová příměs		Sádra	Vápno	Vodní součinitel
	[%]				[-]
PC	Cihelný prach	16,8	73,2	10,0	0,68
PM	Mikrosilika	8,5	81,5	10,0	0,73
PS	Struska	8,7	81,3	10,0	0,67
P	-		90,0	10,0	0,70

3.2.2 Skladba kompozitů na bázi síranu vápenatého

Sádrové kompozity byly složeny z binárního/ternárního pojiva a plniva v poměru 1:2. Pojivem byly sádrové pasty, popsané v předchozí kapitole (kap. 3.2.1, str. 43). Množství suchých složek (pojiv) bylo zachováno, vodní součinitel byl upraven, tak aby směsi vykazovaly rozliv 185 ± 5 mm. Výsledné složení je uvedeno v tabulce 12. Kompozity obsahují dvě srovnávací směsi, směs K a G. Směs K obsahuje binární pojivo, sádro a vápno. Směs G je pojena pouze sádro a v práci je uváděna jako sádrová malta, především pro zjednodušení při diskuzi výsledků.

Tabulka 12: Složení ternárních sádrových kompozitů

Označení	Latetně hydraulická/ pucolánová příměs		Sádra	Vápno	Písek	Vodní součinitel*
	[%]					[-]
KC	Cihelný prach	5,6	24,4	3,3	66,6	0,78
KM	Mikrosilika	2,8	27,2	3,3	66,6	0,82
KS	Struska	2,9	27,1	3,3	66,6	0,78
K	-		30,0	3,3	66,6	0,81
G	-		33,3	-	66,6	0,90

*Poměr vody k pojivu

3.3 Zkušební tělesa

V následující kapitole je popsán postup výroby zkušebních těles, jejich ošetřování a způsob uložení po dobu zrání.

3.3.1 Výroba zkušebních těles

Výroba past i kompozitů byla provedena v laboratorním prostředí při teplotě $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Suché složky byly odváženy v příslušném množství na laboratorních vahách. Suchá směs pojiva byla důkladně homogenizována a následně vsypána do záměsové vody, která byla odměřena pomocí odměrného válce. Vzniklá směs byla nejprve ručně promíchána. Další míchání bylo provedeno strojní míchačkou s cyklem míchání v délce 4 minuty. V první fázi je směs míchána na nízké otáčky po dobu 60 sekund, následně zazní signál, který udává okamžik, kdy se do směsi přidá plnivo a následuje 30 sekund míchání na vysoké otáčky. Další součástí cyklu je 90 vteřin v klidu, kdy je třeba mísu se směsí vyjmout z míchačky a ručně setřít směs z okrajů nádoby. V poslední fázi je směs míchána 60 sekund při vysokých otáčkách. Takto připravená směs byla neprodleně umístěna do příslušných forem, ručně zhutněna a zhruba po jedné hodině bylo možné zkušební tělesa odformovat,

3.3.2 Uložení zkušebních těles

Zkušební tělesa byla po vyjmutí z forem uložena 24 hodin v laboratorním prostředí a následně rozdělena do skupin, které byly po dobu zrání uloženy různými způsoby. První skupina těles byla po dobu zrání uložena v laboratorním prostředí. Druhá skupina byla uložena pod vodou, tak jak požaduje norma pro cementové kompozity.

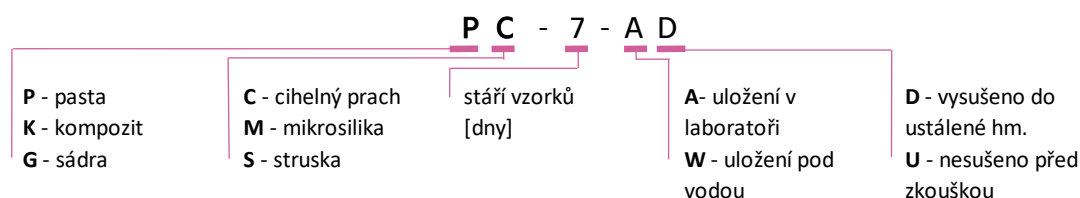
Příprava vzorků pro jednotlivé zkoušky a analýzy je uvedena v kapitole Měření veličiny a postupy měření (str. 47)

3.3.3 Značení zkušebních těles a výsledků

Pro lepší orientaci v interpretovaných výsledcích je v následující části popsán způsob značení výsledků. Nejkomplikovanější situace je v případě značení vzorků určených pro zkoušky mechanických vlastností. Tyto vzorky jsou nejen rozděleny do dvou skupin dle způsobu uložení (viz. 3.3.2, str. 46), ale i stav vzorků v průběhu

zkoušky byl dvojího druhu. V prvním případě byly vzorky odebrané před zkouškou vysušeny v sušárně při teplotě 50°C, do ustálení hmotnosti, a v případě druhém byly vzorky podrobeny zkoušce bez předchozího sušení. Pokud bylo zkoušení provedeno na nevysušených tělesech, byla po zkoušce odebrána část vzorku tak, aby bylo možné stanovit aktuální hmotností vlhkost vzorku v průběhu zkoušky.

Při značení výsledků je v první řadě třeba rozlišit, zda se jednalo sádrovou pastu nebo kompozit a jaký druh pucolánové příměsi směs obsahovala. Tato první část označení je ve shodě s označením směsí, které je uvedeno v kapitole výše (kap. 3.2.1 a 3.2.2, str. 43 a 45). Následně je uvedeno stáří vzorku a poslední část označení nese informace o uložení vzorku a jeho stavu v průběhu zkoušky. Na obrázku 19 jsou schematicky rozepsané jednotlivé části označení.



Obrázek 19: Systém značení vzorků a výsledků

3.4 Měřené veličiny a postupy měření

Tato kapitola je zaměřena na popis provedených metod a analýz na vzorcích past a kompozitů na bázi sádry. Jsou popsány tvary vzorků a následný postup jejich přípravy pro dané měření nebo analýzu. Dále jsou uvedeny vztahy a vzorce pro zpracování naměřených dat. V případě, že jsou dostupné normou stanovené postupy, které jsou vhodné pro zkoušení past nebo kompozitu na bázi sádry, byly zkoušky provedeny dle těchto norem. Normové postupy, případně převzaté části postupů, jsou uvedeny v textu s příslušným odkazem. Výrobce a bližší specifikace přístrojového vybavení jsou uvedeny na straně 106.

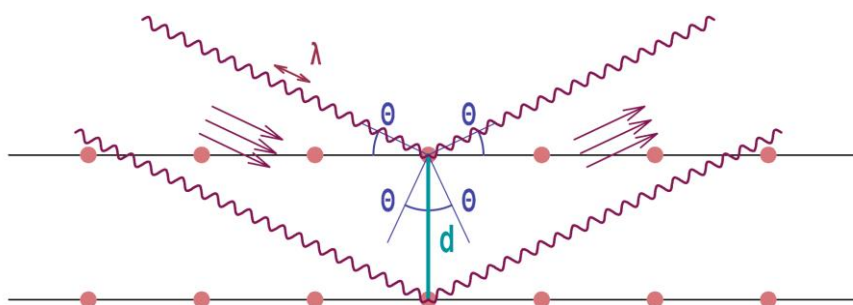
3.4.1 Kalorimetrie

Vývoj hydratačního tepla je většinou velmi rychlý (několik minut) ve srovnání s cementovými pojivy. V závislosti na druhu sádry je hydratace otázkou maximálně několika hodin. Vzhledem k tomu, že v této práci dochází ke kombinaci sádry s vápnem a pucolánovou příměsí, bylo předpokládáno, že nastane jistá změna v jeho vývoji a proto byly sádrové pasty podrobeny kalorimetrickému měření. K analýze vývoje hydratačního tepla byl použit kalorimetr KC01 (sestrojený týmem

na Fakultě stavební ČVUT v Praze [113, 114]). Kalorimetr se skládá s referenční a měrné nádoby (z mědi), které jsou osazeny na snímačích, které monitorují tepelný tok v průběhu hydratace. Vzorek suchých složek o hmotnosti 1 g je důkladně homogenizován, vložen do měrné nádoby a umístěn do komory, kde se temperuje při teplotě 25 °C po dobu 1 hodiny. Odměřené množství vody je temperováno stejným způsobem. Následně je vzorek smíchán s vodou, promíchán a kalorimetr je uzavřen. Sběr dat se provádí pomocí dataloggeru MS 2 (Comet) s rozsahem detekce signálu 0 - 100 mV a citlivosti 0,01 mV.

3.4.2 XRD (rentgenová difrakční analýza)

Rentgenové záření je část elektromagnetického spektra s určitou vlnovou délkou. Při rentgenové difrakční analýze je vzorek krystalické látky vystaven paprskům rentgenového záření a je vyhodnocován difrakční odraz od krystalické mřížky tohoto vzorku. Každá krystalická fáze je definována souborem krystalografických parametrů a při XRD analýze se vyznačuje svým specifickým difraktogramem. Při znalosti parametrů jednotlivých fází (jsou obsaženy v četných databázích) můžeme pomocí XRD identifikovat mineralogické složení zkoumaného vzorku.

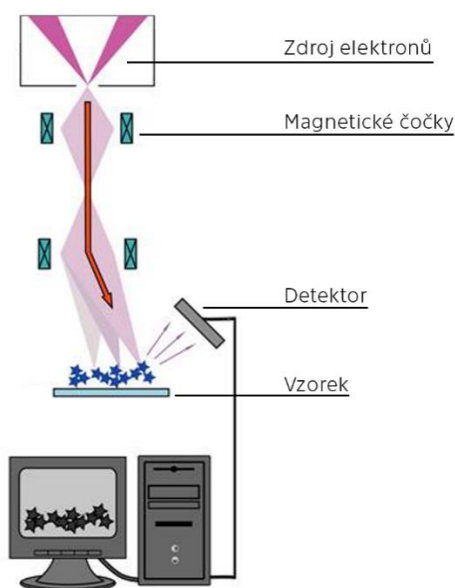


Obrázek 20: Difrakce rentgenových paprsků na krystalové mřížce

K měření byl použit velmi malý vzorek (o hmotnosti přibližně 2g), který byl jemně umletý a dobře homogenizovaný. Bylo použito měřicí zařízení PANalytical X'PertPRO s Cu zdrojem záření. Rozsah měření 5 - 90° 2θ s krokem 0.013° a dobou načítání 600 sec/krok. Jako nejvhodnější držák vzorku byla použita kyveta se zadním plněním. Naměřené difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí programu HighScorePlus, verze 4.7, a srovnány s databázovými údaji obsaženými v databázi JCPDS PDF4 release 2018. Odhady hmotnostních zlomků (QPA) jednotlivých krystalických fází jsme provedli pomocí Rietveldovy metody.

3.4.3 Elektronová mikroskopie

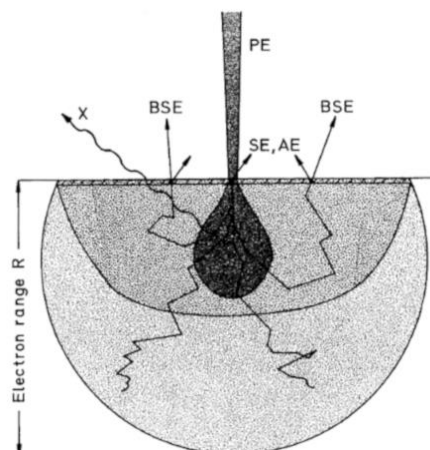
Pro jasnější představu o struktuře a popř. i chemickém složení byly vzorky analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu MERLIN (SEM). Při tomto měření je vzorek vystaven působení elektronů, které prochází a jsou usměrňovány elektromagnetickými čočkami. Vzorek vystavený působení primárních elektronů generuje různé signály. Na základě matematické úpravy získaných signálů dostaneme výslednou podobu povrchu vzorku. Schéma skenovacího elektronového mikroskopu je znázorněno na obrázku 21.



Obrázek 21: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) [115]

Analýza byla provedena na vzorcích starých 360 dní, poté co byly podrobeny zkoušce pevnosti v tlaku. Úlomky byly odebrány ze středové části vzorku (mimo oblast poškozenou působením tlaku). Vzorky byly následně vysušeny a uloženy do acetonu. Tento způsob uložení zajistí odstranění zbytkové vody a plynů z vnitřní struktury vzorku a případně zastaví další hydrataci.

Energiově disperzní spektrometrický detektor (EDS) je součástí SEM. Při interpretaci výsledku EDS je nutné zohlednit to, že paprsky primárních elektronů dopadají na vzorek pod určitým úhlem, a také zde hraje významnou roli takzvaný interakční objem (Obrázek 22), který udává oblast, ze které se elektrony dostanou ze vzorku zpět k detektoru. Prakticky to znamená, že uvedené hodnoty, především u drobnějších krystalů, mohou zahrnovat prvky bezprostředně sousedících krystalů.



Obrázek 22.: Dosah signálu (SE - sekundární elektrony; BSE – zpětně odražené elektrony; AE – Augerovy elektrony; X – rentgenové záření), pro kolmý dopad primárních elektronů (PE) [116]

3.4.4 Základní fyzikální vlastnosti

Hustota

Hustota udává hmotnost materiálu vztaženou k jednotkovému objemu (10). V případě, že se jedná o materiál s nulovou porozitou, je možné provést měření gravimetrickou metodou, jak je uvedeno v odstavci o objemové hmotnosti. Hustota a objemová hmotnost neporézních materiálů jsou stejné. Pasty a kompozity na bázi sádry, jako i většina stavebních materiálů, jsou materiály porézní, které mají svůj objem složen z matrice a pórů. U porézních materiálů platí, že jejich hustota je vždy vyšší než jejich objemová hmotnost.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (10)$$

kde m je hmotnost vzorku a V jeho objem bez dutin a pórů; [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].

Stanovení hustoty bylo provedeno pomocí heliového pyknometru Pycnomatic ATC, který umožňuje měření pevných i práškových materiálů. Do měřicí komory přístroje, o známém objemu, je vložen vysušený vzorek materiálu. Komora se vzorkem spolu s referenční komorou jsou následně napouštěny heliem o určitém tlaku. Poměr tlaků a objemů v těchto komorách pak slouží k výpočtu hustoty zkoušeného materiálu.

Objemová hmotnost

Objemová hmotnost ρ_v (11) je základní charakteristická hodnota pro daný materiál, pro její stanovení byla zvolena gravimetrická metoda. Jedná se o přímou metodu, kde je třeba získat hmotnost vzorku a jeho rozměry. Měření rozměrů bylo

provedeno pomocí digitálního posuvného měřidla a kvážení byla použita laboratorní váha. Pokud není stanoveno jinak, bylo měření a vážení prováděno na vzorcích vysušených do ustálené hmotnosti. Měření rozměrů bylo provedeno třikrát a pro výpočet byla použita průměrná hodnota z těchto měření. Hodnoty byly následně dosazeny do vztahu.

$$\rho_v = \frac{m}{V} \quad (11)$$

kde m je hmotnost vzorku a V jeho objem včetně dutin a pórů; $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$.

Pórovitost a pórový systém

Objemové zastoupení dutin a pórů v materiálu je označováno jako pórovitost (12). Pórovitost udává procentuální zastoupení dutin a pórů v celkovém objemu vzorku.

$$\Psi = \left(1 - \frac{V_h}{V}\right) \cdot 100 \% \quad (12)$$

kde V_h udává objem pevné fáze a V celkový objem materiálu.

Pórový systém má přímý vliv na další vlastnosti materiálů. Rozhodující je nejenom celková hodnota pórovitosti, ale také rozložení, tvar a velikost pórů. Póry můžeme rozdělit na otevřené a uzavřené. Z hlediska pronikání vlhkosti do materiálu jsou nevýhodné především póry otevřené, které jsou propojeny a povrchem materiálu. Vlhkost a soli jsou těmito póry velmi rychle transportovány do materiálu a následně do celé konstrukce. Otevřené póry v materiálu mají vliv především na navlhavost a vysychání materiálů, difuzní vlastnosti, ale ovlivňují i mechanické a tepelně technické parametry materiálu. Množství uzavřených pórů v materiálu není možné změřit. Otevřené póry v materiálu naopak můžeme stanovit různými metodami. V této práci byla pro stanovení otevřené pórovitosti užitá rtuťová porozimetrie, která nám poskytne představu o množství mesopórů a makropórů v materiálu.

Dělit póry dle velikosti můžeme například dle IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), kde klasifikujeme póry na:

mikropóry	< 2 nm
mesopóry	2-50 nm
makropóry	>50 nm

Podrobnější a pro užití v souvislosti se stavebními materiály lépe použitelné dělení je uvedeno v tabulce 13. Jedná se o klasifikaci pórů v betonu [117] a je velmi dobře použitelná také pro ostatní materiály používané ve stavebnictví.

Tabulka 13: Klasifikace pórů v betonu

Popis		Velikost
Kapilární póry	velké	10 μm - 50 nm
	střední	50 nm - 10 nm
Gelové póry	malé	10 nm - 2,5 nm
	mikropóry	2,5 nm - 0,5 nm

Měření rtuťovým porozimetrem Pascal 140 a 440 je založeno na principu kapilární deprese, kdy rtuť nesmáčí povrch měřeného vzorku a k pronikání rtuti do materiálu dochází na základě zvyšujícího se tlaku. Velikost pórů v závislosti na působícím tlaku vyjadřuje Washburnova rovnice [118, 119]

$$d_p = \frac{-4\gamma \cdot \cos \theta}{p} \quad (13)$$

kde γ udává povrchové napětí rtuti v závislosti na teplotě, θ je úhel smáčení a p značí tlak působící na vzorek.

Vysušený vzorek materiálu o dané hmotnosti je umístěn do skleněné nádoby (Obrázek 23) a umístěn do měřicí komory v přístroji Pascal 140. V prvním kroku přístroj provede odvakování dilatometru se vzorkem, následně provede plnění rtutí a v posledním kroku provede měření pórů o průměru 3,8 - 116 μm. Po přemístění dilatometru do tlakové komory přístroje Pascal 440 a je provedeno měření na úrovni mesopórů (0,0036 – 15 μm). Tento způsob měření je pro zkušební vzorek destruktivní, jednak dochází ke znehodnocení vzorku vtlačenou rtutí a dále může v důsledku působení vysokých tlaků (až 400 MPa) dojít k poškození jeho struktury. V současné době se jedná o nejrealističtější způsob měření. Výstupem měření jsou hodnoty celkové pórovitosti a data pro vynesení distribuční a kumulativní křivky pórů.



Obrázek 23: Skleněný dilatometr

Hmotnostní vlhkost

Hmotnostní vlhkost udává procentuální zastoupení vlhkosti, v podobě plynné nebo kapalné, ve stavebním materiálu. Parametry pro její stanovení jsou získávány přímou metodou, vážením studovaného materiálu.

$$w_m = \left(\frac{m_w - m_d}{m_d} \right) \cdot 100 \% \quad (14)$$

kde m_w hmotnost vlhkého materiálu a m_s hmotnost materiálu v suchém stavu.

3.4.5 Termická analýza

Termická analýza umožňuje popsat, na základě definovaných teplotních změn, složení a vlastnosti studovaného materiálu. Vlivem působící teploty probíhají v materiálu fázové změny a reakce, doprovázené vývinem nebo spotřebou tepla. Díky těmto změnám je možné zaznamenat krystalizaci nebo tání složek obsažených ve studovaném vzorku, rozkladné nebo oxidační reakce

Metod termické analýzy je několik druhů. Můžeme je používat odděleně nebo používat měřicí zařízení, která kombinují během jednoho měření několik metod. Kombinované metody jsou souhrnně nazývány jako simultánní termická analýza (STA) a jsou používány především s ohledem na produktivitu, výhodou je také jednodušší interpretace výsledků.

V práci byla použita simultánní termická analýza kombinující termogravimetrickou analýzu (TG) a diferenční kompenzační kalorimetrii (DSC). Termická analýza sleduje změny hmotnosti vlivem působící teploty, diferenční kompenzační kalorimetrie změny entalpie a tepelný tok. Použitý simultánní analyzátor LABSYS EVO umožňuje také měření diferenční termické analýzy (DTA), která sleduje rozdíly teplot.

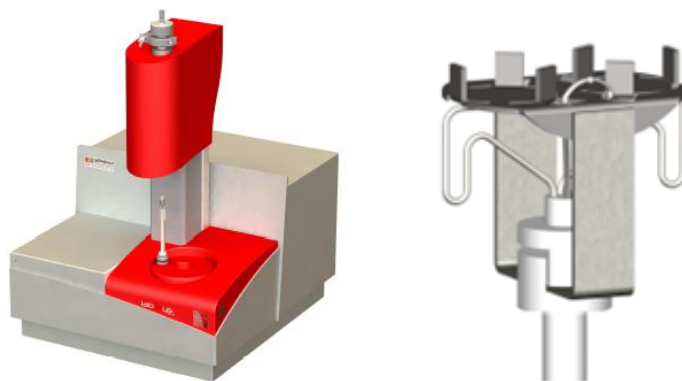
V případě stavebních materiálů jsou vzorky pro měření převážně v pevném stavu, vhodná metodika přípravy vzorku eliminuje nepřesnosti měření a umožňuje srovnatelnost naměřených dat. Velikost vzorku pro tento způsob analýzy se pohybuje okolo 20-50 µg, takže významnou roli hraje už samotný odběr vzorku, kde je třeba odebrat reprezentativní vzorek, který obsáhne všechny složky ve velmi malém objemu.

Vzorky před měřením jsou vysušeny do ustálené hmotnosti tak, aby došlo k odstranění fyzikálně vázané vody ve vzorku. V případě vzorků na bázi sádry probíhá sušení při teplotě do 50 °C, při vyšších teplotách dochází k odstranění chemicky vázané vody z materiálu, a tedy nežádoucím změnám ve struktuře.

Vysušený vzorek je následně rozdrcen v třecí achátové misce, uložen do korundového kelímku o objemu přibližně 100 mm³, který je opatřen víčkem, zvážen a připraven k uložení do analyzátoru. Pro TG analýzu jsou nejzásadnější částí velmi citlivé termováhy, na které se umísťuje DSC senzor s termočládky (Obrázek 24). Kovové prohlubně DSC senzoru slouží k umístění dvou kelímků, první se studovaným materiálem a druhý prázdný pro referenční měření. Následujícím krokem po umístění vzorku do analyzátoru je odaretování termovah a uzavření pece.

Z měřicí pece je odstraněn pomocí podtlakové vakuové pumpy vzduch a nahrazen inertním plynem. Dynamicky proudící plyn v peci během měření zajistí ochranu pece a senzorů před zplodinami, které vznikají v průběhu měření, a nepodporuje hoření. Posledním krokem před spuštěním experimentu je aktivace chladicího zařízení. Chlazení je prováděno vodní cirkulací s průtokem přibližně 2l/min.

Zatěžovací program v této práci byl následující. V prvním kroku byl vzorek ustálen při teplotě 25°C (počáteční teplota), následně byly vzorky zatěžovány kontinuálně se zvyšující teplotou 5°C/min až do teploty 1000°C. Po fázi zahřívání došlo k postupnému ochlazení zpět na počáteční teplotu.



Obrázek 24: Zleva: Simultánní termický analyzátor LABSYN EVO; DSC senzor

3.4.6 Mechanické vlastnosti

Měření mechanických vlastností bylo provedeno na zkušebních tělesech o rozměru 40×40×160 mm. Tvar a rozměry zkušebních těles spolu se zkušebními postupy vyplývají z normy pro sádrová pojiva a malty [120, 121] a normy zabývající se zkušebními postupy pro cement [122], na tuto normu se norma pro sádrová pojiva odkazuje.

Pro získání lepší představy o změnách pevnosti vlivem vlhkosti, je uložení a stav zkušebních těles připravených pro zkoušky odlišný než stanovuje norma a byl podrobně popsán v předchozích kapitolách. (kap. 3.3.2 a 3.3.3, str. 46)

Pevnost v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu f_f je zkoušena mechanickým lisem FP 100 v kombinaci s nadstavcem ELE International. Jedná se o zkoušku trojbodovým ohybem s rozponem spodních podpor 100 mm. Vzorek je do přístroje vkládán kolmo na směr hutnění. Maximální dosažená síla při zkoušce (F) je přepočtena na pevnost v tahu za ohybu dle vztahu:

$$f_f = 0,00234 \cdot F \quad (15)$$

Pevnost v tlaku

Zkoušení pevnosti v tlaku f_c bylo provedeno taktéž mechanickým lisem FP 100 za použití nadstavce pro tento typ zkoušky. Síla vyvolaná lisem byla přenášena na vzorek plochou čtvercovou deskou o rozměrech 40×40 mm. Použitím speciálního nadstavce je zaručeno dostředné a rovnoměrné působení síly na vzorek. Pevnost byla vypočtena ze vzorce

$$f_c = \frac{F}{1600} \quad (16)$$

Vyhodnocení zkoušky pevnosti v tlaku bylo provedeno pomocí Q-testu, který bývá také označován jako Dean-Dixonův test [123, 124]. V principu jde o stanovení horní a dolní meze intervalu spolehlivosti (Q_{\min} , Q_{\max}), z naměřených hodnot, a jejich následné porovnání s kritickou hodnotou Q . Kritická hodnota Q je stanovena tabulkově v závislosti na počtu vzorků (možné rozpětí je 3-10 vzorků) a konfidenční hladině. Kritická hodnota Q musí být větší než hodnoty horní a dolní meze (Q_{\min} , Q_{\max}), pokud nastane opačný případ, je daná hodnota vyloučena, z důvodů přílišné odlehlosti od datového souboru. Pro toto vyhodnocení byl použit volně dostupný program DDtest [125].

Lomová pevnost

Vzorky pro zkoušku lomové pevnosti byly uloženy pod vodou po dobu 28 dní. Před zkouškou byly vzorky vyjmuty z vody, povrchově osušeny a zkouška proběhla na vzorcích plně nasycených vodou. Den před zkouškou byl na trámčích proveden vrub, hloubky 10 mm, na jedné ze stěn rovnoběžných se směrem hutnění.

Metodika zkoušky je ve shodě s článkem FMC1 unie RILEM [126] Zkouška byla provedena přístrojem TIRatest 100 kN v kombinaci se siloměrem kapacity 2 kN, který je schopen zaznamenat velmi malé hodnoty sil. Rychlost zatěžování byla 0,2 mm/min. Průhyb vzorku během zkoušky monitorovala dvojice snímačů MMR1011. Hodnoty lomové energie byly přepočteny dle výrazu:

$$G_f = (W_0 + mg\delta_0) \cdot A_{lig}^{-1} \quad (17)$$

$$m = m_1 + 2m_2 \quad (18)$$

kde W_0 je plocha pod křivkou pracovního diagramu, tj. numericky spočítaný integrál funkce $F=F(\delta)$, m hmotnost zkušební vzorku mezi podporami, g značí tíhové zrychlení, δ_0 je konečná hodnota průhybu zkušební tělesa, A_{lig} je průřezová plocha zkušební tělesa oslabená vrubem.

3.4.7 Transport vlhkosti

Voda může být materiálem transportována ve dvou skupenstvích, buď jako kapalina nebo jako vodní pára. Obě formy mají vliv na vlastnosti materiálu. K rozlišení zda se voda v materiálu pohybuje jako vodní pára nebo kapalina se užívá Knudsenovo číslo, které označujeme jako K_n a je vyjádřeno:

$$K_n = \frac{\lambda}{d} \quad (19)$$

kde λ je střední volná cesta vodní páry a d je průměr pórů; [-].

V závislosti na hodnotách Knudsenova čísla poté rozlišujeme, v jaké formě je voda v pórovém systému přítomna. Pokud K_n nabývá hodnot > 1 , probíhá transport vlhkosti v materiálu v podobě izolovaných molekul vody a bývá označován jako Knudsenova difuze. Naopak je-li $K_n < 1$, je v pórech transportována vodní pára.

Vlhkost materiálu je veličina závislá na čase. V různých místech materiálu se vlhkost mění s časem, což je zapříčiněno gradientem tlaku, vlhkosti a teploty. Zásadní vliv na transport vlhkosti má skladba pórového systému a vazba molekul vody s materiálem. Tok vlhkosti v materiálu je závislý na vnějších podmínkách, kterým je materiál vystaven. Je vyvolán gradientem teploty a charakterizován součinitelem termodifúze.

Transport vodní páry

Transport vodní páry je nazýván difuze vodních par. Měření se provádí miskovou metodou (ČSN EN ISO 12572 [127]) na vzorcích kruhového nebo čtvercového tvaru [128]. Jedná se o nedestruktivní metodu měření, která je řízena rozdílem parciálních

tlaků nad a pod vzorkem. Proces měření je rozdělen na dvě etapy a předchází ho vysušení vzorků do ustálené hmotnosti. První etapa je označována jako dry-cup a v misce pod vzorkem je umístěn regenerovaný silikagel, který vytváří 0 % RH. Po skončení dry-cup měření je silikagel nahrazen vodou, případně roztokem solí, tato etapa je nazývána wet-cup, které vytvářejí pod vzorkem prostředí s relativní vlhkostí 98 %. Tato etapa je nazývána wet-cup.

Zkoušené vzorky měly válcový tvar o průměru 120 mm a tloušťce kolem 30 mm, uspořádání experimentu je znázorněno níže (Obrázek 25). Před osazením vzorků do misek byly vzorky ošetřeny po obvodu epoxidovou pryskyřicí, tak aby nedocházelo k průniku vodní páry obvodovou částí vzorku. Takto připravené vzorky byly uloženy do klimatické komory a periodicky váženy. V průběhu měření byla v klimatické komoře udržována předepsaná vlhkost vzduchu a teplota (50 % RH, 25°C). Při uspořádání dry-cup dochází k narůstání hmotnosti v čase, u metody wet-cup je naopak zaznamenáván hmotnostní úbytek. Délka měření je závislá na druhu materiálu a jeho pórové struktuře. Měření je ukončeno ve chvíli, kdy přírůstek/úbytek hmotnosti v čase má nelineární průběh.

U hutných materiálů je doba měření výrazně delší než u porézních materiálů, které transportují vodní páru rychleji.



Obrázek 25: Transport vodní páry - uspořádání experimentu

Z naměřených hodnot byl vypočten součinitel propustnosti pro vodní páru δ (20), následně součinitel difuze vodní páry D (21) a faktor difuzního odporu μ (22).

$$\delta = \frac{\Delta m \cdot d}{S \cdot t \cdot \Delta p_p} \quad (20)$$

kde Δm udává množství páry procházející vzorkem, d je tloušťka vzorku, S je plocha kterou prochází vodní pára, t je čas a Δp_p určuje rozdíl parciálních tlaků pod a nad vzorkem; [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].

$$D = \frac{\delta \cdot R \cdot T}{M} \quad (21)$$

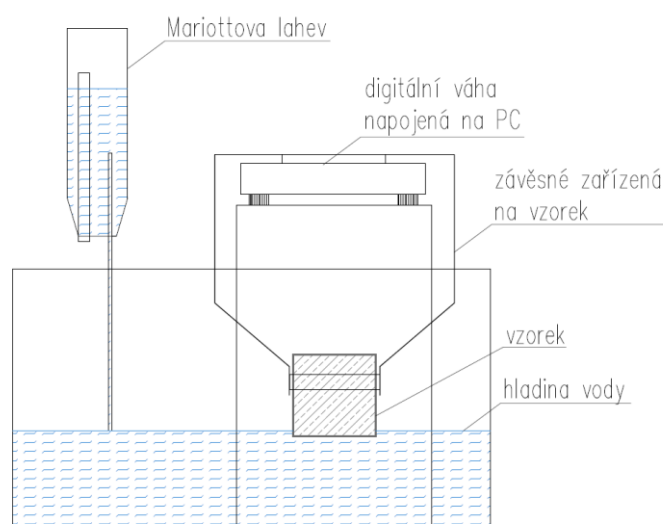
kde R je univerzální plynová konstanta, T značí teplotu a M molární hmotnost vody ($0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$); [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].

$$\mu = \frac{D_a}{D} \quad (22)$$

kde D_a je součinitel difuze vodní páry ve vzduchu ($2.3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) a D součinitel difuze vodní páry ve vzorku; [-].

Transport kapalné vody

Sorptivita popisuje schopnost absorpce vody nebo jiné kapaliny v pórovém prostoru materiálu. Pojem sorptivita byl zaveden a popsán Johnem Philipem v roce 1957 [129]. Měření může být prováděno manuálně nebo automaticky. Příprava vzorků spočívá v dokonalém zaizolování obvodových stran vzorku, který má většinou tvar krychle nebo kvádra, v této práci byly použity krychle o hraně 50 mm. Jedna z neizolovaných částí vzorku je poté vystavena působení vody (max. 5 mm nad ponořenou hranou). Transport vlhkosti probíhá jedním směrem. V daných časových intervalech probíhá převažování vzorků, díky němuž získáme přehled o absorpci vlhkosti daným materiálem.



Obrázek 26: Měření sorptivity - uspořádání experimentu

Sorptivita S , je definovaná vztahem (23), je získána vydělením rovnice (24) objemovou hmotností vody při specifické teplotě $\rho_w(T)$. Vztah mezi kumulativní

hmotností vody a absorpčním koeficientem pro kapalnou vodu je poté popsán rovnicí (25).

$$I = S \cdot t^{1/2} \quad (23)$$

kde I je kumulativní absorpce vody [m] a t je čas odpovídající absorpci [s].

$$i = A \cdot t^{1/2} \quad (24)$$

$$A = S \cdot \rho_w(T) \quad (25)$$

kde i značí kumulativní hmotnost vody [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$], A absorpční koeficient pro kapalnou vodu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$], $\rho_w(T)$ je objemová hmotnost vody při specifické teplotě [kg/m^3].

Na základě hodnot absorpčního koeficientu pro kapalnou vodu můžeme dále dopočítat absorpční koeficient pro kapalnou vodu κ , vypočtený ze vztahu

$$\kappa = \frac{A}{w_{sat}} \quad (26)$$

kde w_{sat} je kapilární obsah vlhkosti při přechodu z absorpce prvního stupně na absorpci stupně druhého.

3.4.8 Tepelné vlastnosti

Tepelné vlastnosti jsou dalším důležitým parametrem při studiu stavebních materiálů. Jsou ovlivněny strukturou a pórovitostí daného materiálu a rozhoduje i jeho vlhkost a teplota. Schopnost materiálů pohlcovat a uvolňovat teplo je především rozhodující u materiálů, které jsou využívány na rozhraní interiéru a exteriéru.

Schopnost materiálů vést teplo je označována jako tepelná vodivost. Charakteristickou veličinou je součinitel tepelné vodivosti λ [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]. Součinitel tepelné vodivosti získáme ze vztahu označovaného jako Fourierův zákon, který platí pro stacionární vedení tepla:

$$q = -\lambda \cdot \nabla t \quad (27)$$

kde q je vektor hustoty tepelného toku [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$], ∇t značí gradient teploty.

Tepelná kapacita materiálu je charakterizována veličinou, která je nazývána měrná tepelná kapacita c [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] a je vztažena na jednotku hmotnost. Tepelná kapacita (28) vyjadřuje množství tepla, které musíme předat materiálu, aby došlo k jeho ohřátí o 1 K.

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta t} \quad (28)$$

Kde Q udává teplo [J], m hmotnost materiálu [kg] a Δt je rozdíl teplot [K].

Měření výše zmíněných materiálových charakteristik bylo provedeno pomocí přístroje Isomet 2114 v kombinaci s plošnou sondou (Obrázek 27), jedná se o metodu nestacionárního měření, kdy plošná sonda vysílá impuls tepelného toku a sleduje odezvu materiálu. Tělesa pro tuto zkoušku měla tvar krychle o hraně 70 mm, tato velikost zaručuje dostatečnou plochu pro umístění sondy a dostatečnou výšku vzorku tak, aby impuls pronikal do měřeného materiálu nikoli do podložky pod vzorkem. Pro toto měření je také velmi důležitý dokonalý kontakt sondy a vzorku.



Obrázek 27: Přístroj ISOMET 2114

4 Výsledky a diskuze

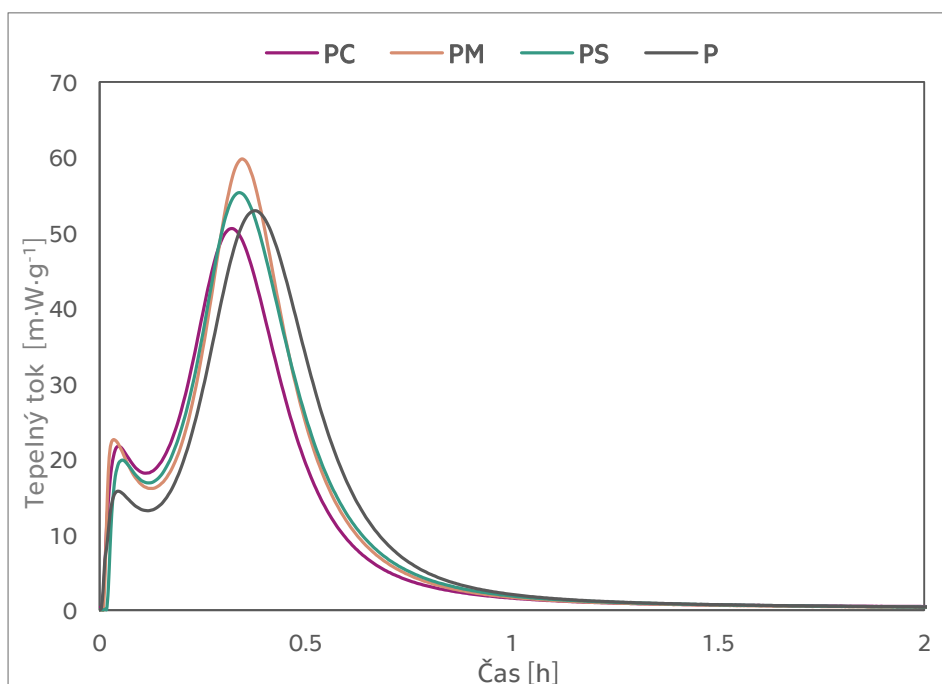
4.1 Pasty na bázi sádry

Pasty na bázi sádry byly složeny ze sádry, vápna a latentně hydraulické/pucolánové příměsi. Jako srovnávací byla vyrobena směs P, která obsahovala pouze sadru a vápno. Složení past je následující:

Označení	Latetně hydraulická/ pucolánová příměs		Sádra	Vápno	Vodní součinitel
	[%]				
PC	Cihelný prach	16,8	73,2	10,0	0,68
PM	Mikrosilika	8,5	81,5	10,0	0,73
PS	Struska	8,7	81,3	10,0	0,67
P	-		90,0	10,0	0,70

4.1.1 Vývoj hydratačního tepla

Průběh tepelného toku v prvních dvou hodinách od smísení suchých složek (1g) s vodou je vyneseno v grafu na obrázku 28. Všechny křivky jsou charakteristické dvěma vrcholy, mezi nimiž dochází k poklesu hydratačního tepla. Fischer [130] první vrchol, který vznikne bezprostředně po přidání záměsové vody, připisuje teplu, které vzniká přeměnou anhydritu III na hemihydrát. Druhé maximum pak představuje hydrataci hemihydrátu na dihydrát. Shodný tvar křivek byl také zaznamenán kolektivem autorů ve článku [114], kde jsou zkoumány taktéž sádrové pasty.



Obrázek 28: Graf tepelného toku v průběhu kalorimetrické zkoušky

Po odečtení časů pro jednotlivá maxima a minima (Tabulka 14) můžeme konstatovat, že vývoj hydratačního tepla je pro všechny typy past velice podobný. První maximum u past vzniká mezi 2-3,5 minutami od smíchání s vodou, následuje pokles mezi 7-8 minutou a druhého maxima pasty dosahují v čase okolo 20 minut. Cca po dvou hodinách můžeme konstatovat u všech směsí ukončení hlavních a nejbouřlivějších hydratačních procesů spojených s vývojem hydratačního tepla. Následný nárůst měrného hydratačního tepla je již minimální. Celková doba měření byla 20 hodin.

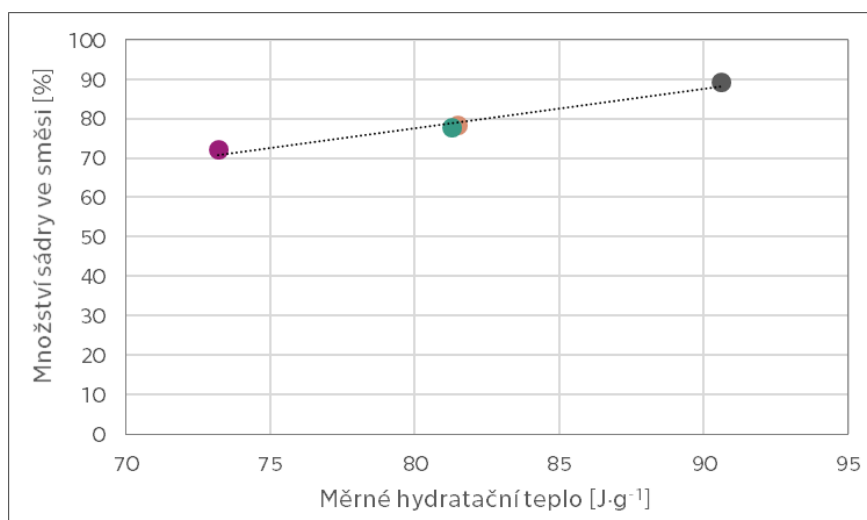
Tabulka 14: Vývoj hydratačního tepla sádrových past

	Počátek	Max. 1	Min.	Max. 2	Hydratační teplo
		[min]			[J·g ⁻¹]
PC	0,25	3,5	7,0	19,0	72,0
PM	0,25	3,0	8,0	21,5	78,2
PS	0,50	3,0	7,0	20,0	77,7
P	0,25	2,0	7,0	22,0	89,3

Pasta bez pucolánu (P), která obsahuje pouze vápno, má první maximum nižší a zároveň druhé maximum nastane později, než u past s latentně hydraulickou/pucolánovou příměsí. Tato odlišnost ve vývinu hydratačního tepla může být způsobena smáčením latentně hydraulické/pucolánové příměsi. Toto

tvrzení by však bylo třeba potvrdit kalorimetrických měření na směsi vápno-pucolán. Hlavní hydratační procesy latentně hydraulických/pucolánových příměsí mají počátek řádově v desítkách hodin až dní a při takto krátkodobém měření nebyla zaznamenána.

Na obrázku 29 je znázorněna závislost měrného hydratačního tepla na procentuálním množství sádry v jednotlivých pastách. Tato závislost je lineární, s narůstajícím množstvím sádry dochází k nárůstu hydratačního tepla. Stejný trend bychom mohli pozorovat i v případě, že bychom na svislou osu vynesli množství sádry a vápna ve směsi, protože množství vápna je ve všech směsích stejné.



Obrázek 29: Závislost měrného hydratačního tepla na množství sádry ve směsi

4.1.2 Mineralogické složení past

Rentgenová difrakční analýza (XRD) stanovila mineralogické složení zkoumaných past, stáří past bylo 360 dní. Difraktogramy jsou znázorněny níže (Obrázek 30, Obrázek 31). Odhady hmotnostních zlomků jednotlivých fází jsou uvedeny v tabulce 15. Před provedením analýzy byly vzorky vysušeny na 50°C , což může vést k částečnému uvolnění i chemicky vázané vody a přechodu dihydrátu na bassanit. Stabilita hemihydrátu je v některé literatuře uváděna do 42°C [12].

Tabulka 15: XRD - fázové složení sádrových past

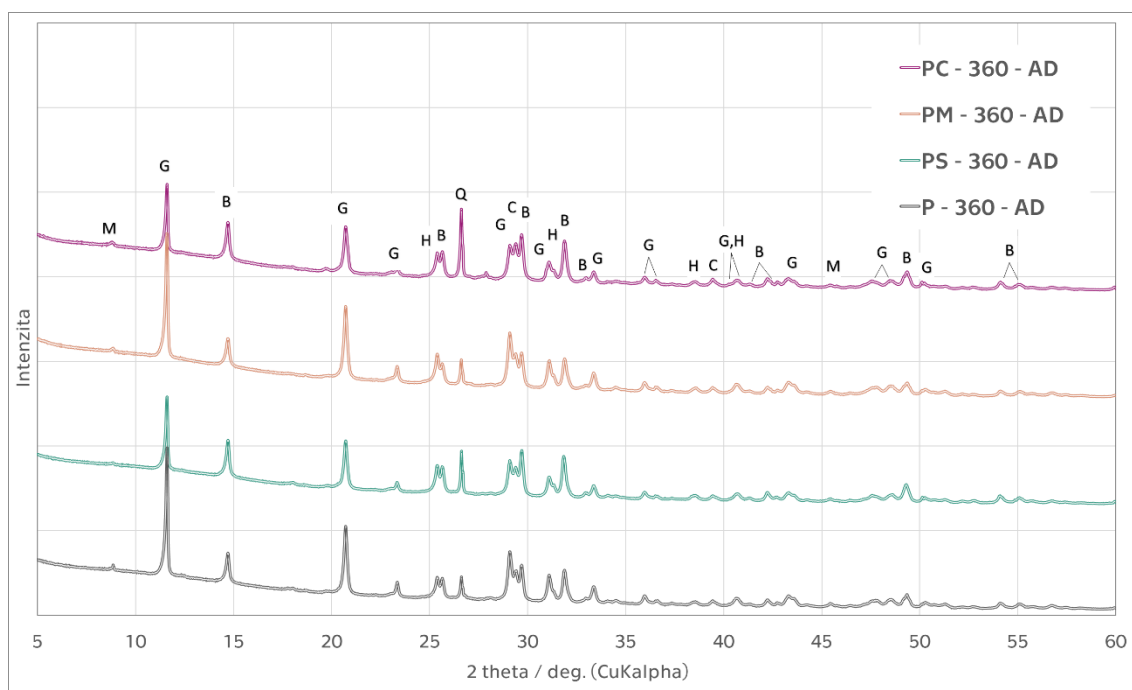
		A - uložení v laboratoři				W - uložení pod vodou			
		PC	PM	PS	P	PC	PM	PS	P
gypsum - G	CaSO₄·2H₂O	26,0	43,1	29,2	42,1	61,7	77,2	74,2	74,2
bassanite - B	CaSO₄·0.5H₂O	32,8	24,5	35,2	27,0	8,2	6,2	7,3	11,1
anhydrite - H	CaSO₄	8,0	10,6	10,4	8,1	0,6	1,7	1,0	1,4
portlandite - P	Ca(OH)₂	0,7	0,3	2,0	1,7	-	-	-	-
calcite - C	CaCO₃	13,3	12,7	10,7	11,2	5,4	7,5	8,0	5,5
ettringite - E		-	-	-	-	5,9	-	1,9	-
quartz - Q	SiO₂	9,5	4,1	5,5	3,9	8,8	3,2	3,4	3,4
muscovite - M		9,6	4,7	7,1	6,0	9,4	4,2	4,2	4,4

V závislosti na způsobu uložení můžeme vidět zřetelné rozdíly ve složení. Vzorky uložené pod vodou (W) obsahují větší množství dihydrátu (G) (více než 60 %), než vzorky uložené v laboratorním prostředí (A). Toto rozložení je důsledkem právě uložení pod vodou, bassanit po celou dobu zrání váže vodu a postupně dochází přeměně na dihydrát (G). U vzorků uložených v laboratoři (A) není přítomno dostatečné množství vlhkosti potřebné k těmto změnám.

Stejným způsobem dochází také k přeměně anhydritu (H), který váže vodu a mění se na bassanit (B) a následně na dihydrát (G). Jeho množství ve vzorcích uložených ve vodě (W) je také podstatně nižší.

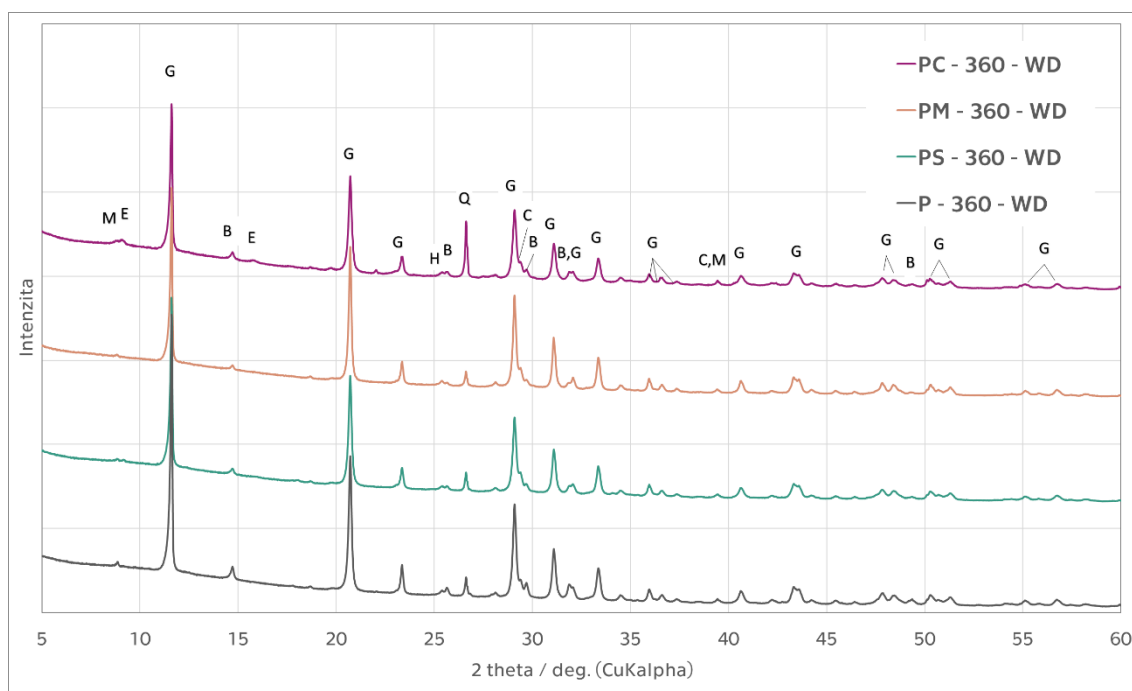
Karbonatace a pucolánová reakce jsou dvě konkurenční reakce, které probíhají v tomto typu materiálů. Obě tyto reakce spotřebovávají portlandit (P), který se v případě karbonatace mění na uhličitán vápenatý (C) působením vzdušného CO₂. Při pucolánové reakci portlandit (P) přechází na CSH a CAH fáze. U vzorků uložených ve vodě (W) můžeme vidět, že veškerý portlandit (P) byl již spotřebován, zatímco ve vzorcích uložených v laboratoři ho ještě menší množství zbylo. Vzhledem k uložení ve vodě (W) byla převážná část portlanditu (P) spotřebována pucolánovou reakcí, protože přístup CO₂ ke vzorkům byl minimální. To je také ve shodě s tím, že vzorky uložené na vzduchu obsahují větší množství uhličitán vápenatého (C). Intenzivnější pucolánovou reakci ve vodě potvrdila i termální analýza (viz kap. 4.1.5, str.72).

Dále můžeme u vzorků uložených ve vodě pozorovat vznik ettringitu (E). Vznik ettringitu je podmíněn přítomností oxidu hlinitého ve směsi, je tedy prokázán pouze u past obsahujících cihelný prach (PC) a strusku (PS). Výrazně vyšší množství ettringitu v pastě s cihelným prachem (PC) je také ve shodě s výsledky XRF, kdy bylo u cihelného prachu prokázáno dvojnásobné množství tohoto oxidu v porovnání se struskou.



Obrázek 30: Difraktogramy sádrových past uložených v laboratorním prostředí

G- dihydrát, B- hemihydrát, H- anhydrit, C- kalcit, Q- křemen, M- muskovit



Obrázek 31: Difraktogramy sádrových past uložených pod vodou

G- dihydrát, B- hemihydrát, H- anhydrit, C- kalcit, E- ettringit, Q- křemen, M- muskovit

4.1.3 Mikrostruktura past

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byly získány snímky zachycující morfologii zkoumaných past (stáří vzorků 360 dní). Toto měření bylo doplněno

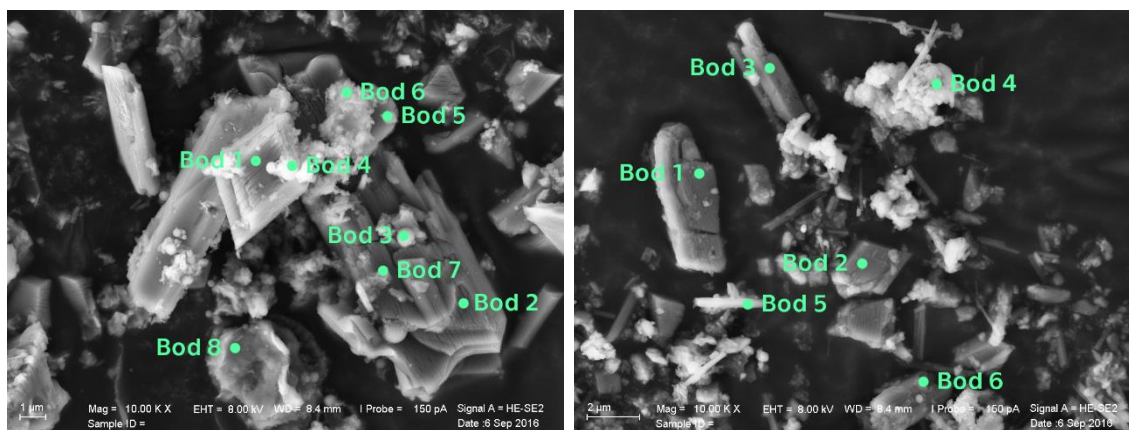
energiově disperzní spektroskopii (EDS), která určila prvkové složení ve vybraných bodech. Prvkové složení bodů, které jsou označeny ve snímcích z mikroskopu, je uvedeno níže v tabulkách s příslušným označením.

Morfologické rozdíly past jsou patrné jak při porovnání jednotlivých materiálů vůči sobě, tak při porovnání vzorků s různým způsobem uložení. Všechny vzorky obsahují značné množství krystalů síranu vápenatého ve všech jeho modifikacích (dihydrát, bassanit, anhydrit). Pomocí EDS nelze tyto modifikace jednoznačně rozpoznat, ale byly prokázány XRD analýzou, jak je popsáno v předešlé kapitole 4.1.2 (str.63). Tvarově se jedná převážně o podlouhlé zploštělé krystaly. Velikost těchto krystalů se pro jednotlivé pasty liší. Nejvýraznější krystaly obsahují pasty s cihelným prachem (PC) (Obrázek 32), kde krystaly dosahují velikosti více než 12 μm . Naopak nejmenší jsou tyto krystaly v pastě se struskou (PS) (Obrázek 34), kolem 5 μm . Nejzřetelněji jsou krystaly síranu vápenatého vidět na směsi, která neobsahuje pucolán (Obrázek 35).

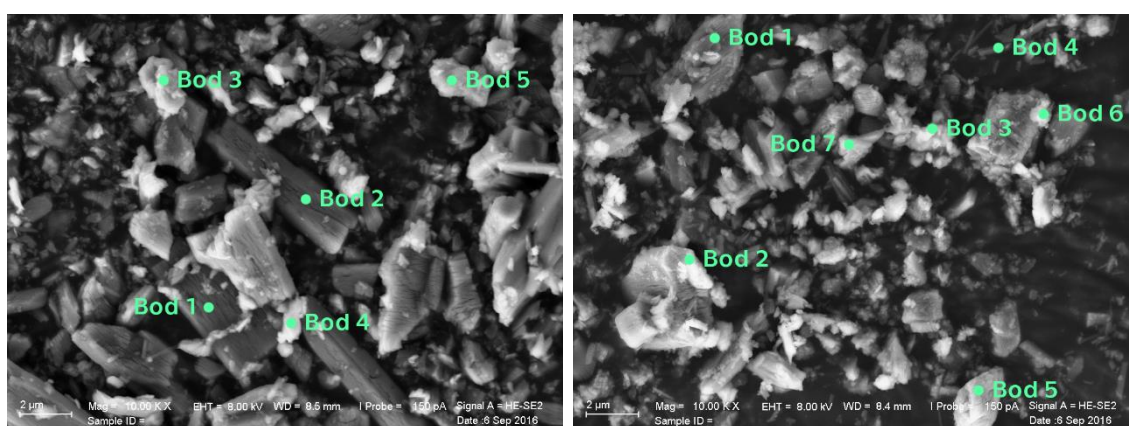
Porovnání jednotlivých směsí při různém způsobu uložení můžeme pozorovat značné rozdíly v morfologii. Vzorky s mikrosilikou (PM) (Obrázek 33) a struskou (PS) (Obrázek 34) mají zřetelně jemnější strukturu v případě, že jsou po dobu zrání uloženy pod vodou (W). Jemnější krystaly jehlicovitého tvaru jsou patrné také u vzorků s cihelným prachem (PC) (Obrázek 32). U vzorků bez pucolánu (P) (Obrázek 35) mají krystaly sádrovce v obou případech uložení srovnatelnou velikost i tvar.



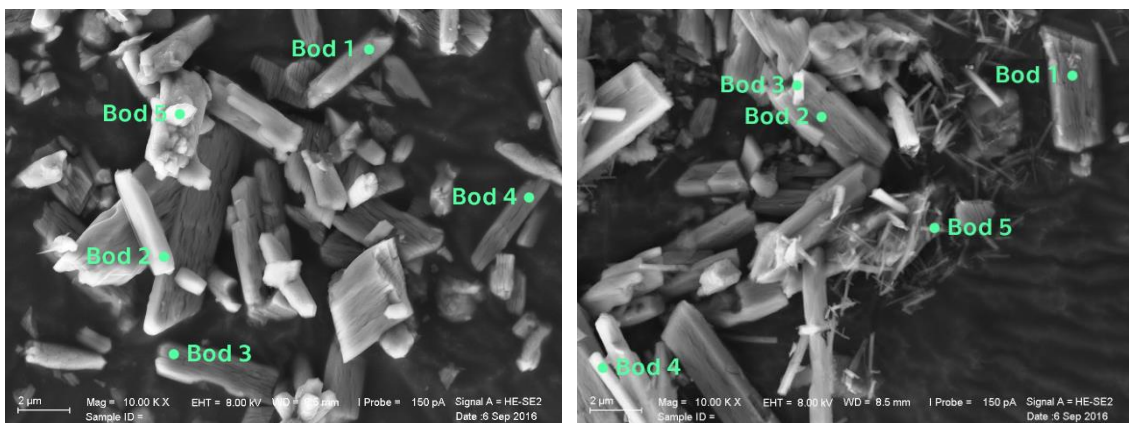
Obrázek 32: Struktura past s cihelným prachem (PC): (A)-vlevo, (W)-vpravo



Obrázek 33: Struktura past s mikrosilikou (PM): (A)-vlevo, (W)-vpravo



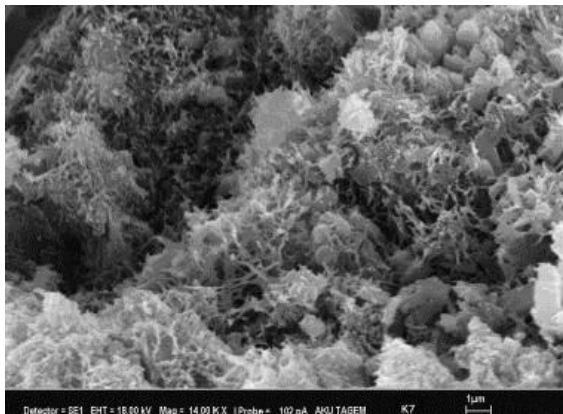
Obrázek 34: Struktura past se struskou (PS): (A)-vlevo, (W)-vpravo



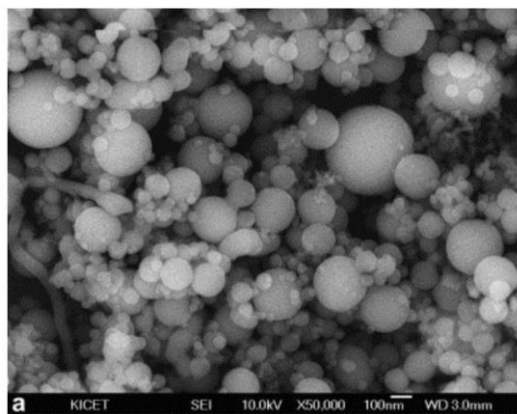
Obrázek 35: Struktura past bez pucolánu (P): (A)-vlevo, (W)-vpravo

Ve směsích obsahujících pucolány lze také sledovat CSH fáze a popřípadě i ettringit, vznikající reakcí hlinitokřemičitanů a síranu vápenatého. Tyto fáze mají převážně tvar chomáčů, viz obrázek 36. Útvary s různou morfologií můžeme pozorovat u všech směsí s obsahem pucolánu. Dobře můžeme tyto fáze rozpoznat například u vzorků s mikrosilikou PM (Obrázek 33), v bodě 6 u vzorku uloženého

v laboratoři (A) a bodě 4 vzorku uloženého po dobu zrání ve vodě (W). EDS v těchto bodech potvrzuje přítomnost těchto fází. Ve struktuře vzorků s mikrosilikou uložených v laboratorním prostředí (PM-A) můžeme dále pozorovat zbytky nezreagovaných zrn mikrosiliky, které mají kulovitý tvar, jak je pro mikrosiliku příznačné (Obrázek 37).



Obrázek 36: Struktura CSH gelu ve směsi sádra-
vápno-popólek-mikrosilika-expandovaný perlit
[131]



Obrázek 37: SEM snímek mikrosiliky [104]

Tabulka 16: Prvkové složení vybraných bodů past PC [%]

PC-360-A		Ca	S	O	C	Si	Al	Mg	K	Fe	Na
Bod 1	sádrovec*	10,2	10,8	79,0	-	-	-	-	-	-	-
Bod 2	sádrovec*	14,6	14,6	70,8	-	-	-	-	-	-	-
Bod 3	CSH	6,8	3,3	71,9	-	9,9	4,1	1,1	0,7	1,7	0,4
Bod 4	CSH	15,1	9,5	65,1	-	6,3	3,4	0,5	-	-	-
Bod 5	sádrovec*	14,9	13,8	71,0	-	0,4	-	-	-	-	-
PC-360-W											
Bod 1	sádrovec*	16,4	16,5	54,6	12,4	-	-	-	-	-	-
Bod 2	sádrovec*	19,9	19,9	44,0	16,2	-	-	-	-	-	-
Bod 3	CSH	6,3	3,7	41,2	46,4	1,3	1,1	-	-	-	-
Bod 4	CSH	4,9	1,3	41,1	48,6	3,5	0,6	-	-	-	-
Bod 5	CSH	6,3	1,3	32,9	51,7	5,5	1,4	0,9	-	-	-

*modifikace síranu vápenatého

Tabulka 17: Prvkové složení vybraných bodů past PM [%]

PM-360-A		Ca	S	O	C	Si	Al	Mg	K	Fe	Na
Bod 1	sádrovec*	10,1	10,8	62,7	16,4	-	-	-	-	-	-
Bod 2	sádrovec*	12,2	12,2	55,8	19,9	-	-	-	-	-	-
Bod 3	CSH/silica	0,7	1,0	56,9	26,1	15,3	-	-	-	-	-
Bod 4	CSH/silica	0,7	0,6	50,1	35,4	13,2	-	-	-	-	-
Bod 5	CSH	16,5	14,0	24,9	44,6	-	-	-	-	-	-
Bod 6	CSH	12,2	2,9	21,8	47,6	12,3	2,0	-	1,3	-	-
Bod 7	sádrovec*	13,7	8,7	49,2	26,9	1,5	-	-	-	-	-
Bod 8	CSH	-	-	54,0	25,6	10,8	5,9	1,0	1,6	1,1	-
PM-360-W											
Bod 1	sádrovec*	13,1	12,9	45,5	28,5	-	-	-	-	-	-
Bod 2	sádrovec*	10,3	10,2	51,7	27,8	-	-	-	-	-	-
Bod 3	sádrovec*	9,4	9,1	45,4	35,2	0,9	-	-	-	-	-
Bod 4	CSH	6,4	0,6	47,1	40,9	3,9	0,4	0,7	-	-	-
Bod 5	CSH	4,8	4,1	30,1	60,5	0,5	-	-	-	-	-
Bod 6	sádrov./CSH	4,0	3,5	40,8	46,9	4,8	-	-	-	-	-

*modifikace síranu vápenatého

Tabulka 18: Prvkové složení vybraných bodů past PS [%]

PS-360-A		Ca	S	O	C	Si	Al	Mg	K	Fe	Na
Bod 1	sádrovec*	10,0	10,4	56,7	22,9	-	-	-	-	-	-
Bod 2	sádrovec*	18,1	18,8	45,7	17,4	-	-	-	-	-	-
Bod 3	CSH	11,3	0,5	58,8	28,9	0,3	0,3	-	-	-	-
Bod 4	CSH	6,6	6,3	49,0	37,8	0,3	-	-	-	-	-
Bod 5	CSH	11,6	0,4	54,6	33,0	0,4	-	-	-	-	-
PS-360-W											
Bod 1	sádrovec*	19,2	18,5	38,0	24,3	-	-	-	-	-	-
Bod 2	sádrovec*	10,2	9,7	59,0	20,3	0,8	-	-	-	-	-
Bod 3	sádrov./CSH	6,3	5,7	42,5	44,9	0,5	-	-	-	-	-
Bod 4	CSH	1,6	0,9	9,5	88,0	-	-	-	-	-	-
Bod 5	sádrovec*	10,0	10,1	55,6	24,3	-	-	-	-	-	-
Bod 6	CSH	9,4	6,5	41,2	39,5	2,2	0,5	0,9	-	-	-
Bod 7	CSH	8,4	7,5	26,0	57,7	0,4	-	-	-	-	-

*modifikace síranu vápenatého

Tabulka 19: Prvkové složení vybraných bodů past P [%]

P-360-A		Ca	S	O	C	Si	Al	Mg	K	Fe	Na
Bod 1		30,5	1,0	35,4	33,1	-	-	-	-	-	-
Bod 2	sádrovec*	13,1	13,6	54,9	18,4	-	-	-	-	-	-
Bod 3	sádrovec*	9,6	10,3	55,7	24,4	-	-	-	-	-	-
Bod 4	sádrovec*	9,0	8,7	40,1	42,2	-	-	-	-	-	-
Bod 5		9,9	0,4	57,8	31,9	-	-	-	-	-	-
P-360-W											
Bod 1	sádrovec*	11,8	12,5	56,7	19,0	-	-	-	-	-	-
Bod 2	sádrovec*	11,1	11,3	59,9	17,7	-	-	-	-	-	-
Bod 3	sádrovec*	7,1	6,0	56,5	29,1	0,7	0,5	-	-	-	-
Bod 4	sádrovec*	7,5	7,4	49,2	35,8	-	-	-	-	-	-
Bod 5		7,6	5,1	24,7	60,9	1,0	0,7	-	-	-	-

*modifikace síranu vápenatého

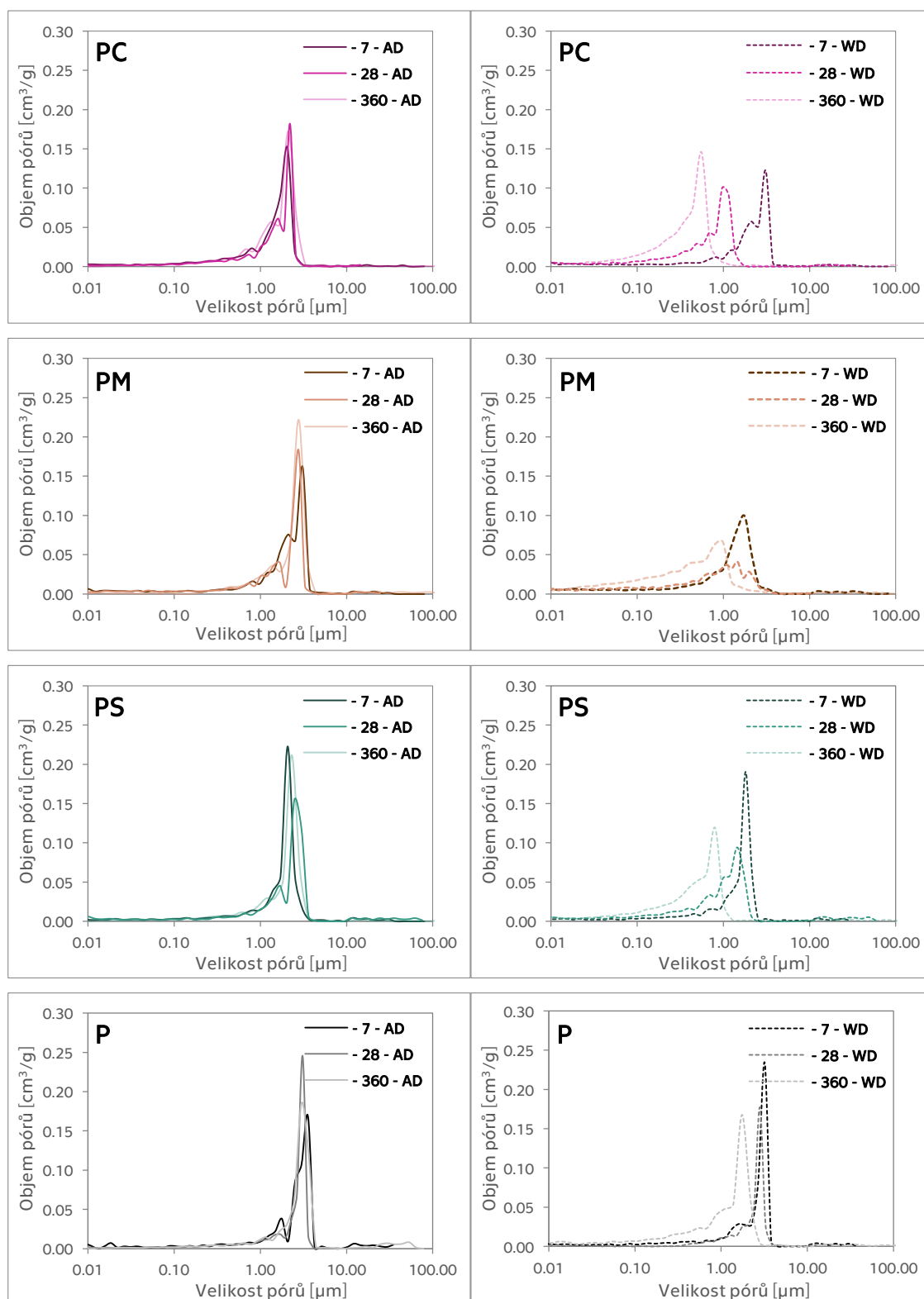
4.1.4 Základní fyzikální vlastnosti past

Objemová hmotnost past nevykazuje žádný časový trend. Její hodnoty se pohybují okolo $1050 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Celková pórovitost se u past pohybuje mezi 50-65 % ve všech případech. Zajímavé výsledky a změny však můžeme pozorovat v distribuci pórů.

Pórová struktura sádrových past je znázorněna na obrázku 38 pomocí distribučních křivek pórů pro jednotlivé pasty. Měření bylo provedeno v pěti časech: 7, 28, 90, 180 a 360 dní. Pro přehlednost jsou však v grafu uvedeny pouze křivky pro vzorky staré 7, 28 a 360 dní. Data pro vzorky staré 90 a 180 dní odpovídají trendům, které budou popsány níže.

Obecně jsou všechny distribuční křivky past charakteristické jedním dominantním vrcholem, jehož poloha se mění v závislosti na jemnosti jednotlivých struktur. V levém sloupci grafů jsou znázorněny vzorky uložené v laboratorním prostředí (A) a ve sloupci vpravo vzorky uložené ve vodě (W). Již na první pohled můžeme pozorovat rozdíly. Obecně můžeme říci, že vzorky uložené ve vodě (W) mají po celou dobu zrání dostatečné množství vody pro hydrataci a tvorbu krystalizačních produktů ve struktuře, to má za následek vytvoření pórové struktury s menšími póry a její výraznější změny, ve smyslu přesunu dominantního vrcholu. Menší póry a změna pórové struktury je velmi výrazně patrná u vzorků s cihelným prachem (PC-W), kdy u pasty staré 7 dní má převážná většina pórů velikost 1-10 μm , ale u pasty stárí 360 dní došlo ke zmenšení pórů s převahou o velikosti 0,1–1 μm .

Posun dominantního vrcholu křivek směrem doleva ukazuje postupnou tvorbu menších pórů v čase. Další vzorky s pucolány vykazují tento trend také, avšak posun ve velikosti pórů není tak výrazný.

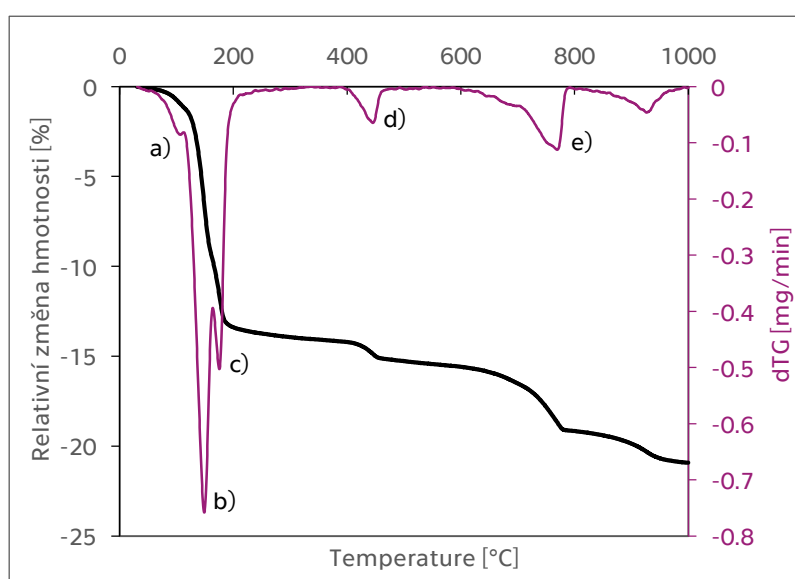


Obrázek 38: Distribuční křivky pórů sádrových past

Vzorek bez pucolánu (*P-W*) vykazuje mírný posun vlevo ve stáří 360 dní. Tyto změny by mohly být způsobeny rozpouštěním sádry ve vodě, kdy po vysušení vzorku před zkouškou, se struktura znovu zpevní, avšak obsahuje menší póry, které můžeme pozorovat i na obrázku 35 z elektronového mikroskopu.

4.1.5 Termická analýza past

Termické analýze byly podrobeny vzorky ve stáří 14, 35, 91, 181 a 360 dní. Tvar křivek je velmi podobný pro všechny použité materiály, proto je pro příklad na obrázku 39 uveden pouze výstup z měření pasty s cihelným prachem ve stáří 14 dní (*PC – 14 – AD*). Zatížení vzorků probíhalo rychlostí 5 °C/min do teploty 1000 °C.

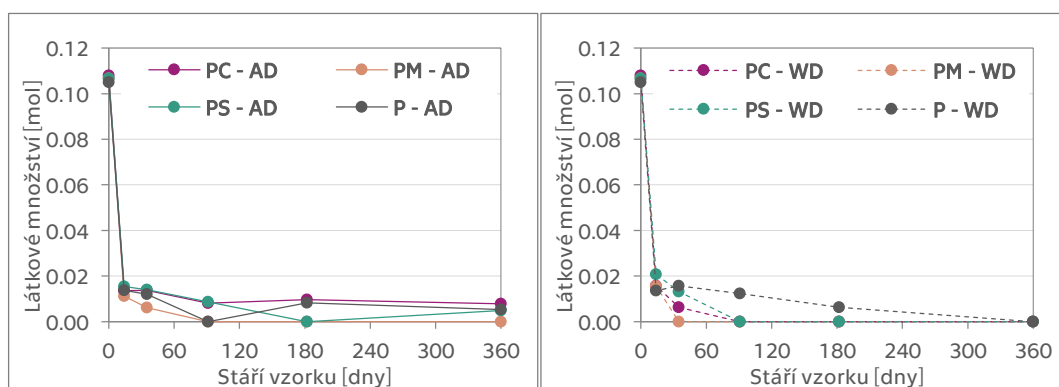


Obrázek 39: Termická analýza pasty s cihelným prachem *PC – 14 – AD*; a) CSH fáze + ettringit, b) dehydratace dihydrátu - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + CSH fáze + ettringit, c) dehydratace hemihydrátu - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ + CSH fáze + ettringit, d) portlandit - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e) uhličitán vápenatý – CaCO_3

Termická analýza past (*dTG* křivka) vykazovala pět vrcholů. První tři vrcholy (v obrázku 39 označeny a), b) a c)) přísluší rozkladu sádrovce, CSH fází a ettringitu. Je patrné, že vrcholy se překrývají a není tedy možné přesně určit množství CSH fází a ettringitu, jako je tomu například při studiu materiálů na bázi cementu [132], kde se sádrovec vyskytuje v zanedbatelném množství. Vrchol a) můžeme s velkou pravděpodobností přiřadit produktům pucolánové reakce (CSH fáze + ettringit), jejichž rozklad je v literatuře uváděn již od teploty 50 °C [133]. Konec rozkladné reakce těchto fází není možné v tomto případě určit. Dominantní pokles se dvěma vrcholy (b) a c)) pak odráží typický průběh dehydratace sádrovce, nejprve na hemihydrát a následně na anhydrit. Dehydratace sádrovce je v literatuře uváděna

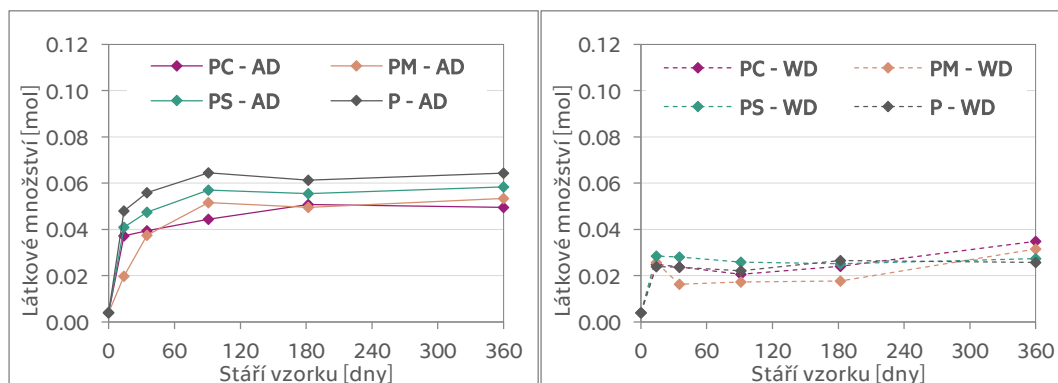
okolo 100 °C [12, 133], což je taktéž ve shodě naměřenými hodnotami. Vrcholy *d* a *e* odpovídají fázím, které do směsi vstupují přidavkem vápna. Vrchol *d*) reprezentuje přítomnost hydroxidu vápenatého a vrchol *e* uhličitan vápenatý.

Jak již bylo dříve řečeno, v systému ternárních past na bázi sádry probíhají v čase dva typy reakcí. Jednou je pucolánová reakce a druhou karbonatace. Obě tyto reakce spotřebovávají portlandit, tedy jeho množství v čase klesá. Pokles je pomocí látkového množství vyneseno v grafech na obrázku 40. Propojení jednotlivých bodů není významově správně, ale je voleno s ohledem na přehlednost výsledků. Můžeme pozorovat, že v obou případech je portlandit spotřebován nejrychleji v pastě s mikrosilikou (*PM*). Nejvýraznější změny jsou zřetelné při porovnání past s ohledem na způsob uložení. Při uložení v laboratoři *A* (graf vlevo) jsou úbytky portlanditu zřetelně menší než v případě, že jsou pasty uloženy ve vodě *W*. U past s pucolánovou příměsí uložených ve vodě *W* je portlandit vyčerpán do 90 dní (výjimkou je pasta se struskou, která ho ve 180 dnech obsahuje zanedbatelné množství). Úbytek portlanditu v pastě bez pucolánové příměsi (*P*), uložené ve vodě, je pomalejší. To vede k závěru, že významnější část portlanditu spotřebovávají směsi s pucolánem na tvorbu produktů pucolánové reakce. U směsi *P* je pokles způsoben pouze karbonatací, která pod vodou probíhá jen velmi pomalu.



Obrázek 40: Látkové množství portlanditu: (A)-vlevo, (W)-vpravo

Změny látkového množství uhličitanu vápenatého obsaženého v jednotlivých pastách jsou zaznamenány na obrázku 41. Větší množství uhličitanu vápenatého se v průběhu zrání vzorků vyskytuje v případě, že jsou vzorky uloženy v laboratorním prostředí *A* (graf vlevo). Uhličitan vápenatý vzniká ve vzorcích karbonatací portlanditu za přístupu vzduchu. U vzorků ve vodě *W* je karbonatace téměř pozastavena, tedy uhličitanu vápenatého vzniká podstatně méně, ale z úbytku portlanditu je zřejmé, že je z větší části spotřebován na tvorbu hydratačních produktů pucolánové reakce.



Obrázek 41: Látkové množství uhličitane vápenatého: (A)-vlevo, (W)-vpravo

4.1.6 Mechanické vlastnosti past

Mechanické vlastnosti jsou nejdůležitějším hodnotícím parametrem s ohledem na problémy sádry v prostředí se zvýšenou vlhkostí. Sádra sama o sobě se v kontaktu s vlhkostí potýká s významnými ztrátami pevnosti. Kombinace s pucolány by poklesům pevnosti měla zamezit. Pevnosti v tlaku, v různém stáří vzorků a pro různé způsoby uložení, jsou uvedeny v tabulce 20.

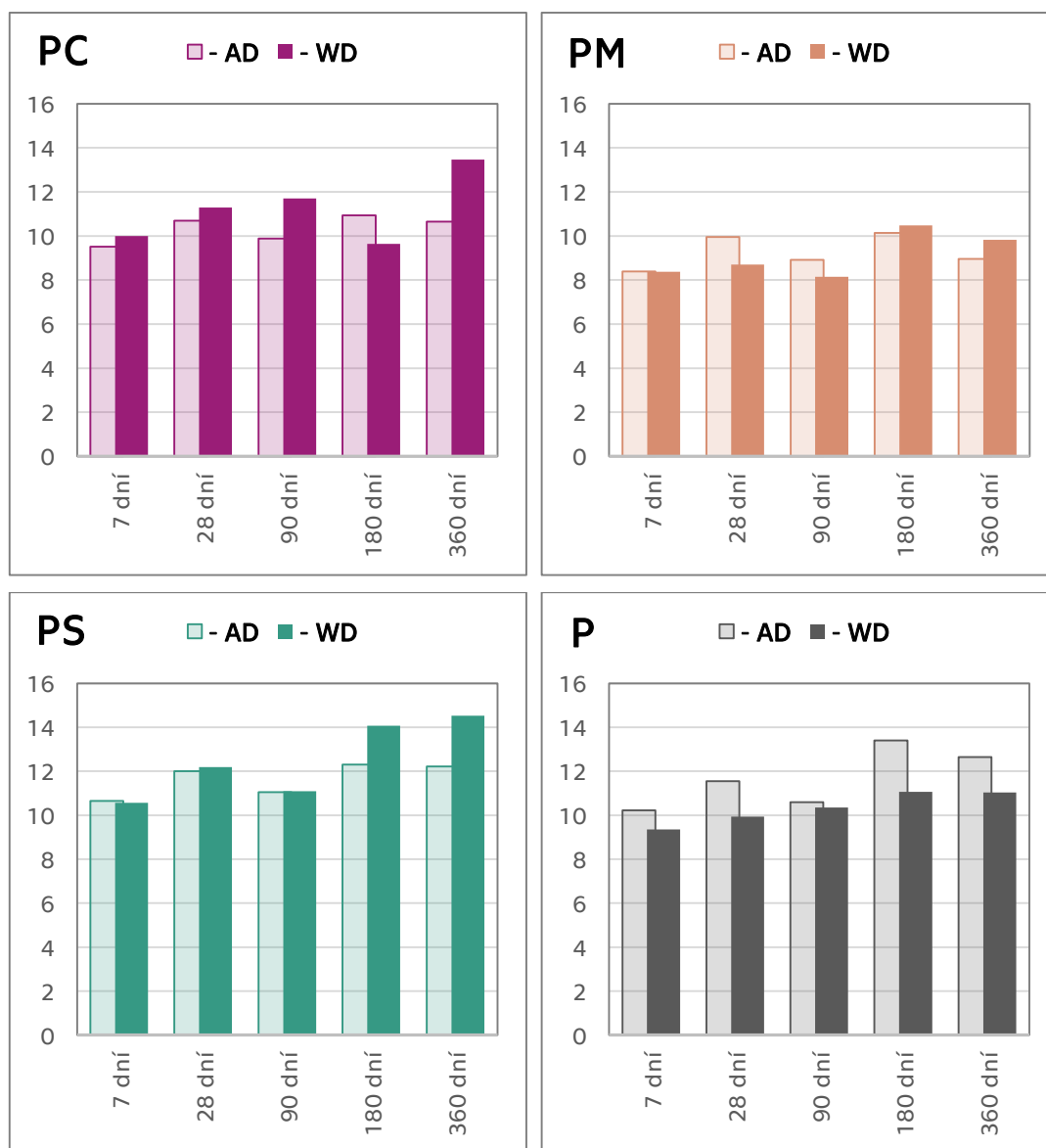
Ve sloupcích napravo jsou uvedeny směrodatné odchylky k příslušným hodnotám pevnosti. Pevnosti v tahu za ohybu sádrových past jsou uvedeny tabulkově v příloze 3. Nabývají hodnot v rozmezí 3,1 až 6 MPa.

Tabulka 20: Pevnosti v tlaku sádrových past

		Pevnost v tlaku [MPa]					Směrodatná odchylka [-]				
		7 dní	28 dní	90 dní	180 dní	360 dní	7 dní	28 dní	90 dní	180 dní	360 dní
PC	- AD	9,52	10,70	9,88	10,94	10,65	0,05	0,51	1,50	1,07	0,60
	- WD	9,99	11,29	11,70	9,64	13,47	0,38	0,48	1,03	0,66	1,12
PM	- AD	8,39	9,96	8,92	10,14	8,96	0,95	0,34	0,85	0,82	0,53
	- WD	8,38	8,70	8,15	10,48	9,82	0,44	0,34	0,34	0,65	0,40
PS	- AD	10,65	12,00	11,05	12,31	12,22	0,57	0,74	0,27	0,43	1,04
	- WD	10,57	12,19	11,10	14,08	14,53	0,81	1,11	0,95	0,66	0,93
P	- AD	10,23	11,55	10,60	13,41	12,65	0,81	0,38	0,99	0,83	1,05
	- WD	9,36	9,94	10,35	11,06	11,03	0,96	0,17	0,88	0,30	0,30

Vzhledem k velkému množství dat a s tím spojenému množství variant k porovnání jsou hodnoty pevnosti v tlaku uvedeny níže také v grafické podobě (Obrázek 42), kde je možnost lépe porovnat dosažené výsledky. Nejnižší hodnoty

bez ohledu na stáří vzorku byly naměřeny pro vzorky s mikrosilikou (PM). Hodnoty se pohybují v rozmezí 8 - 10 MPa. Ostatní pasty vykazovaly hodnoty pevnosti 9,3 MPa a vyšší. Po 360 dnech měly všechny vzorky s pucolánem vyšší pevnosti při uložení ve vodě než v laboratoři. Vzorky bez pucolánu (P) vykazovaly při uložení ve vodě (W) vždy nižší pevnosti, než když byly vzorky uloženy v laboratorním prostředí (A).



Obrázek 42: Pevnosti v tlaku [MPa] jednotlivých past v závislosti na čase a způsobu uložení

Obecně by bylo vhodné před zkouškou mechanických vlastností neprovádět vysoušení vzorků. Sušením totiž došlo k opětnému zpevnění struktury a znovunabytí pevnosti. Problémy s pevností jsou u sádry způsobené především rozpouštěním dihydrátu, který se v kontaktu s vlhkostí rozpustí a vznikne roztok obsahující síranové a vápenaté ionty, což vede k poklesu mechanických vlastností.

Pokud vzorky opětovně vysušíme, dojde k odpaření vody z roztoku, opětovnému vykrystalizování a struktura znovu nabyde pevnosti.

Nejlepších výsledků dosáhly pasty s přídavkem strusky (PS), do 90 dní dosahovaly srovnatelných pevností oba typy uložení. U vzorků starých 180 a 360 dní však hodnoty pevností v tlaku při uložení pod vodou (W) vykazovaly hodnoty až o 2 MPa vyšší než při uložení v laboratoři (A). CSH fáze a ettringit měly díky dostatečnému množství vlhkosti dobré podmínky pro svoji tvorbu a díky tomu došlo ke zlepšení mechanických vlastností.

4.1.7 Vlhkostní parametry past

Z parametrů pro transport plynné vlhkosti jsou v tabulce 21 uvedeny hodnoty součinitele difuze vodních par D a faktoru difuzního odporu μ . Hodnoty byly měřeny v 90 dnech. Měření bylo provedeno pouze metodou dry-cup, a to především s přihlédnutím k výrazným hygroskopickým vlastnostem sádry. Vyhodnocení výsledků metody wet-cup by bylo zatíženo chybou, způsobenou přeměnami síranu vápenatého. Vzorkem by tedy vodní pára procházela a zároveň by docházelo ke změnám ve struktuře. Tyto dva procesy není možné od sebe vzájemně oddělit a proto by hodnota wet-cup neměla vypovídající hodnotu.

Na základě výsledků můžeme konstatovat, že řádově je faktor difuzního odporu dry-cup pro všechny typy past stejný. Přídavkem pucolánu nedochází ke změně difuzních vlastností sádrové pasty. Rozdíly nevykazují pasty ani s ohledem na způsob uložení. Vzhledem ke zkušenostem, získaným při optimalizaci sádrových past stejného charakteru [111], kde byly tyto hodnoty měřeny také, můžeme konstatovat, že se jedná o hodnoty typické pro tento typ materiálu, který je považován za difuzně otevřený.

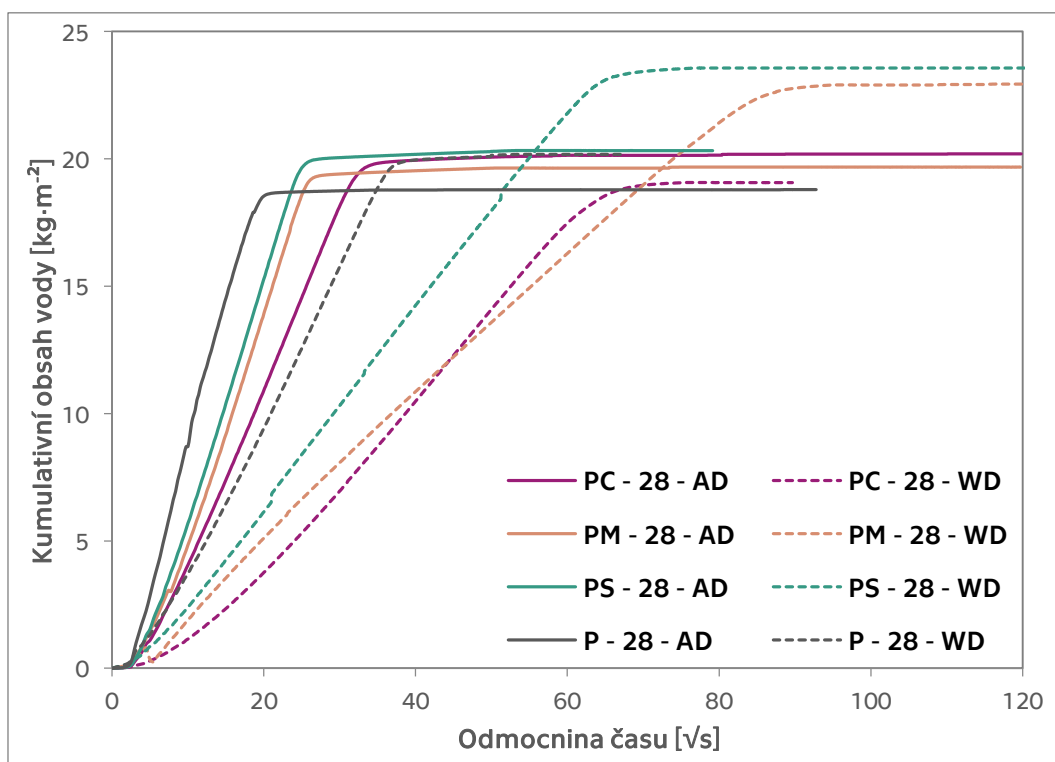
Tabulka 21: Parametry plynné vlhkosti pro sádrové pasty, metoda dry-cup

	A - uložení v laboratoři		W - uložení pod vodou	
	D [m ² ·s ⁻¹]	μ [-]	D [m ² ·s ⁻¹]	μ [-]
PC	4.69E-06	5,02	4.05E-06	5,69
PM	3.94E-06	5,85	4.07E-06	5,66
PS	4.44E-06	5,18	4.06E-06	5,66
P	4.28E-06	5,37	4.39E-06	5,24

Transport kapaln  vlhkosti byl testován na vzorcích starých 28 dn . Hodnoty absorpčního koeficientu A spolu se součinitelem vlhkostní vodivosti κ jsou uvedeny v tabulce 22. Můžeme konstatovat, že vzorky s pucolánem ulo en  ve vodě W (v obrázku 43 značeno čárkovanou čarou) podstatn  pomaleji p j maj  kapalnou vlhkost do své struktury, tomu odpovídají i nižší hodnoty součinitele vlhkostní vodivosti. Tento trend je ve shodě se strukturálními změnami, kter  jak j   bylo zmíněno v předcházejících kapitolách, jsou rychle   a v znamn     v případě, že vzorek s pucolánem je uložen ve vodě. Nejv razn     rozdíl je u past s mikrosilikou (PM), kdy je hodnota součinitele vlhkostní vodivosti při ulo en i ve vodě (v grafu   rkovan ) více než 10kr t nižší než při ulo en i v laboratorním prost ed i (v grafu pln    ra). Stejn  chov n i prokázaly i vzorky se struskou (PS). Ve vzorku bez pucolánu (P) je rozdíl mezi ulo en m v laboratoři a ve vodě nejmen   , což odpov d  tomu, že tento materiál nevykazoval téměř   dn  rozdíl v distribuci pórů (viz kap.4.1.4, str.70).

Tabulka 22: Parametry kapaln  vlhkosti sádrových past

	A - ulo�en�i v laborato�i		W - ulo�en�i pod vodou	
	A [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}^{-1/2}$]	κ [$\text{m}^2\cdot\text{s}$]	A [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}^{-1/2}$]	κ [$\text{m}^2\cdot\text{s}$]
PC	0,760	2.04E-06	0,348	3.54E-07
PM	1,037	4.61E-06	0,332	4.35E-07
PS	1,039	4.41E-06	0,348	4.59E-07
P	1,101	4.54E-06	0,644	1.39E-06



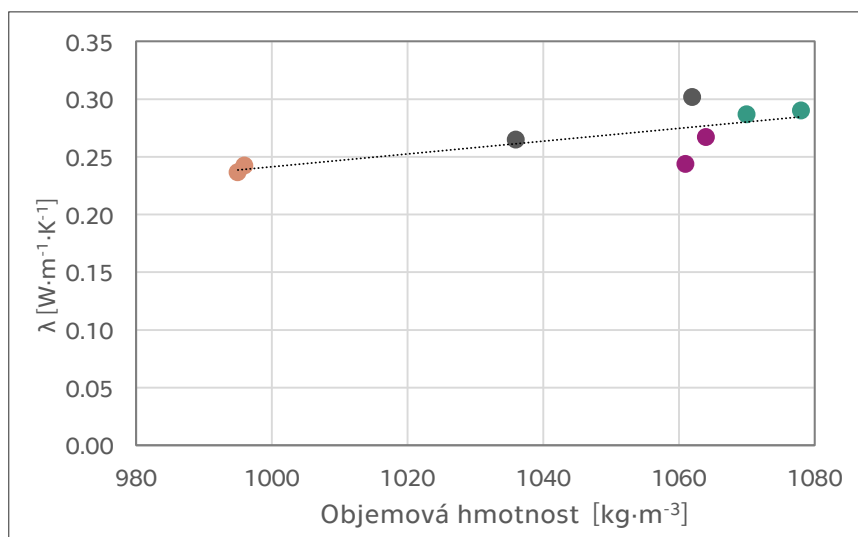
Obrázek 43: Křivka kumulace kapalně vlhkosti v sádrových pastách

4.1.8 Tepelně technické vlastnosti past

Přídavkem pucolánu do sádrové pasty nedochází k zásadním změnám v hodnotách tepelně technických vlastností. V tabulce 23 jsou uvedeny hodnoty součinitel tepelné vodivosti λ a měrné tepelné kapacity c (stáří vzorků 28 dní). Nejnižší hodnoty má pasta s přídavkem mikrosiliky (PM), což je ve shodě naměřenými hodnotami objemové hmotnosti. Hodnoty jsou mírně nižší, než udává norma ČSN EN 13279-2 [120], která pro objemovou hmotnost 1000 - 1100 kg·m⁻³ udává hodnoty součinitele tepelné vodivosti v rozmezí 0,34 – 0,39. V grafu na obrázku 44 je vynesena závislost součinitele tepelné vodivosti na objemové hmotnosti sádrových past. Je zřejmá lineární závislost, která ukazuje, že se snižující se objemovou hmotností dochází ke snížení hodnoty součinitele tepelné vodivosti.

Tabulka 23: Tepelně technické parametry sádrových past

	AD - uložení v laboratoři		WD - uložení pod vodou	
	λ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	λ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
PC	0,267	1419	0,243	1335
PM	0,242	1489	0,236	1473
PS	0,290	1417	0,286	1420
P	0,301	1474	0,264	1457



Obrázek 44: Závislost součinitele tepelné vodivosti na objemové hmotnosti

4.1.9 Dílčí závěr – pasty na bázi sádry

Předešlé kapitoly jsou věnovány sádrovým pastám s různými druhy latentně hydraulických/pucolánových příměsí. Je v nich popsán a diskutován vliv latentně hydraulické/pucolánové příměsi na charakteristické vlastnosti materiálu. Jako referenční byla použita binární pasta, která obsahovala pouze kombinaci sádry a vápna (P). Velmi zajímavé a cenné poznatky byly získány především v oblasti popisu struktury a jejích změn a vliv na materiálové charakteristiky, které dosud nejsou pro ternární sádrová pojiva příliš prozkoumány. Latentně hydraulická/pucolánová příměs byla do směsi přidána především pro zlepšení odolnosti proti působení vlhkosti, byl tedy zkoumán také vliv uložení.

Hlavní poznatky získané studiem sádrových past jsou:

- Průběh hydratace byl studován po dobu 20 hodin. Tvar křivek tepelného toku je pro všechny pasty charakterizován dvěma dominantními vrcholy. Pasta bez pucolánu (P) vykazuje mírně pomalejší reakci. Ta by mohla být způsobena absencí pucolánu, toto tvrzení je však třeba ověřit dalším měřením.
- XRD analýza prokázala významné změny ve složení produktů v závislosti na způsobu uložení. Množství uhličitanu vápenatého je při uložení na vzduchu (A) přibližně dvojnásobné, kromě vzorků se struskou, než při uložení pod vodou (W)

- Snímky z elektronového mikroskopu ukazují změny v morfologii, ke kterým došlo přidavkem latentně hydraulické/pucolánové příměsi i způsobem uložení. Nejznatelnější jsou krystaly sádrovce v pastě bez pucolánové příměsi (*P*). U ostatních vzorků jsou krystaly sádrovce jemnější a pokryté chomáčovitými útvary, které na základě EDS můžeme přisoudit CSH fázím. Vzorky s mikrosilikou (*PM*) a struskou (*PS*) mají jemnější strukturu v případě, že jsou po dobu zrání uloženy pod vodou (*W*).
- Při uložení past s latentně hydraulickou/pucolánovou příměsí ve vodě (*PC-W*, *PM-W*, *PS-W*) dochází ke změnám pórové struktury. Distribuční křivky pórů se v čase posunují směrem doleva, tedy do oblasti s menším průměrem pórů.
- Pomocí termické analýzy byly stanoveny změny látkových množství v průběhu zrání vzorků, úbytky portlanditu a přírůstky uhličitane vápenatého. Tyto poznatky prokázaly změny ve vzorcích v čase a zároveň odlišnosti dané prostředím, ve kterém byly vzorky uloženy. Vzorky uložené pod vodou (*W*) vykazují přibližně poloviční látkové množství uhličitane vápenatého a velmi rychlé spotřebování hydroxidu vápenatého. Můžeme tedy konstatovat, že při uložení ve vodě ve vzorcích vzniká větší množství CSH fází a ettringitu.
- Nejnížší hodnoty pevnosti v tlaku byly naměřeny u směsí s přidavkem mikrosiliky, do 10,48 MPa. Nejvyšší hodnotu pevnosti vykazovala pasta s přidavkem strusky ve 360 dnech při uložení ve vodě (*PS-360-WD*), 14,53 MPa.
- Všechny pasty s latentně hydraulickou/pucolánovou příměsí měly po 360 dnech vyšší pevnost při uložení ve vodě než při uložení v laboratoři, zatímco pevnost pasty bez pucolánu (*P*) měla pevnost při uložení ve vodě nižší.
- Na hodnoty faktoru difuzního odporu nemá přídavek latentně hydraulické/pucolánové příměsi vliv. Pro všechny typy past i jejich uložení jsou hodnoty mezi 5-6. Transport kapalně vlhkosti je nejpomalejší v případě, že pasty obsahovaly latentně hydraulickou/pucolánovou příměs a byly uloženy ve vodě (*PC-W*, *PM-W*, *PS-W*). Nejrychleji kapalnou vlhkost přijímá pasta bez pucolánové příměsi (*P*).
- Tepelně technické parametry jsou srovnatelné pro všechny pasty.

4.2 Kompozity na bázi sádry

Následující kapitola je zaměřena na ternární sádrové kompozity na bázi sádry. Použité pojivo složením odpovídá pastám popsaným v předešlé kapitole, plnivem je křemičité kamenivo. U kompozitů jsou vytvořeny dvě referenční směsi, první z nich, označená jako K, je pojena sádrrou a vápnem, druhá, značená G obsahuje pouze sádru. Složení sádrových kompozitů je následující:

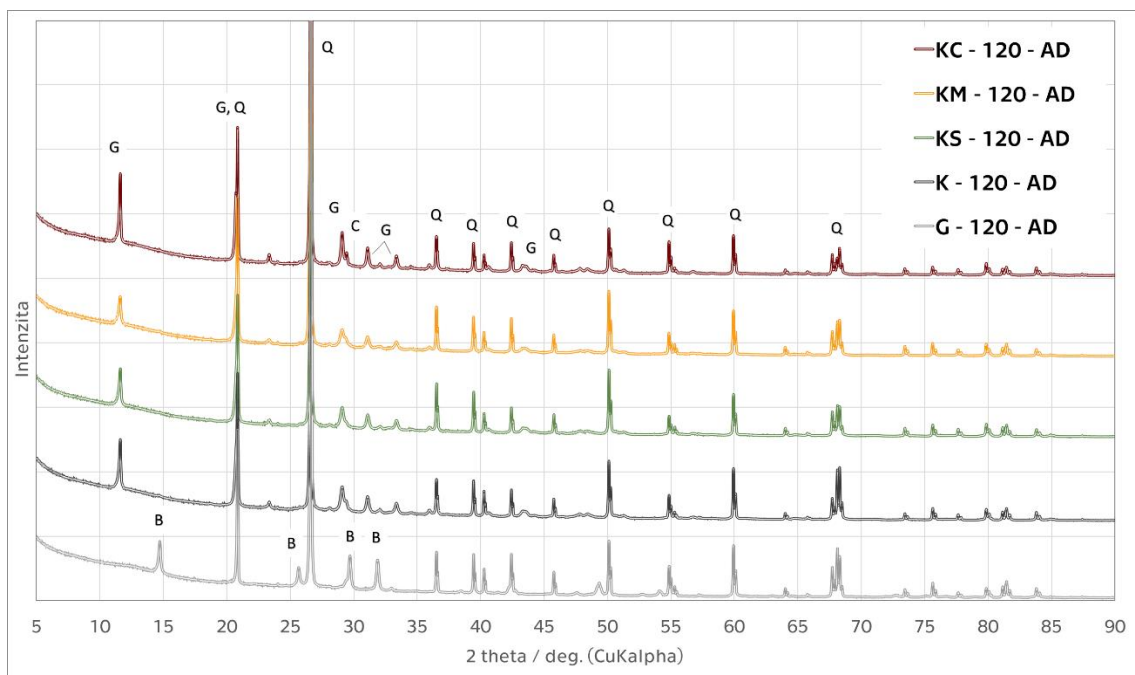
Označení	Latetně hydraulická/ pucolánová příměs		Sádra	Vápno	Písek	Vodní součinitel*
			[%]			[-]
KC	Cihelný prach	5,6	24,4	3,3	66,6	0,78
KM	Mikrosilika	2,8	27,2	3,3	66,6	0,82
KS	Struska	2,9	27,1	3,3	66,6	0,78
K	-		30,0	3,3	66,6	0,81
G	-		33,3	-	66,6	0,90

*Poměr vody k pojivu

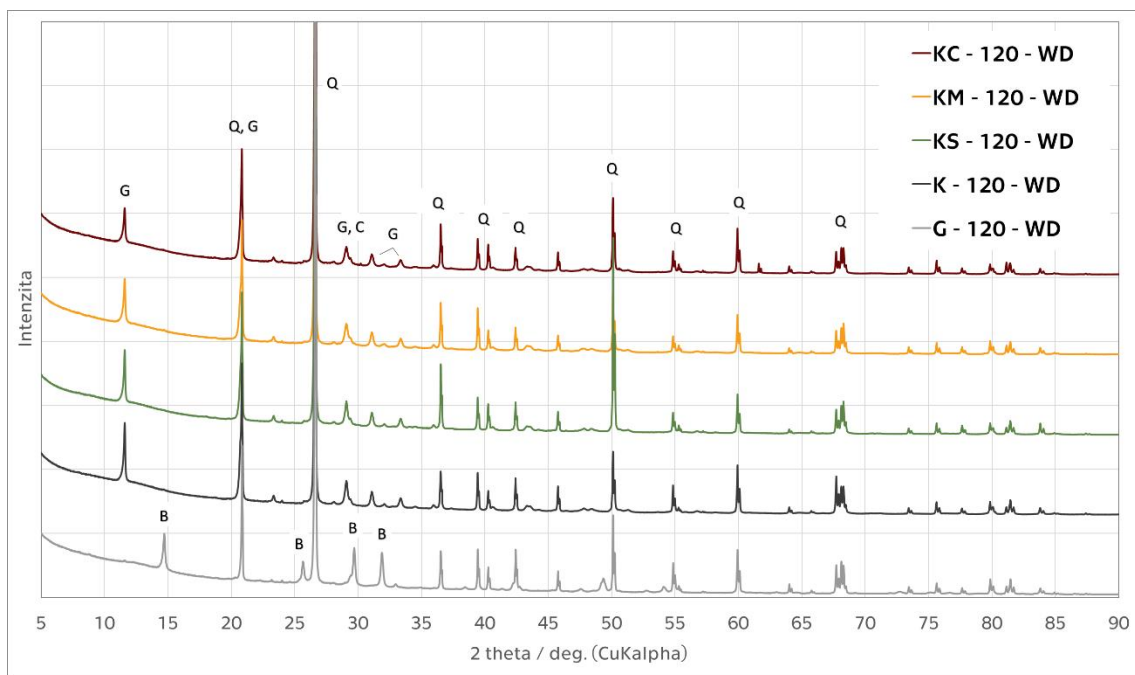
4.2.1 Mineralogické složení kompozitů

Mineralogické složení kompozitů bylo zjišťováno ve stáří vzorků 120 dní. Difraktogramy jednotlivých kompozitů a sádrové malty (G) jsou na obrázcích 45 a 46. Hmotnostní zastoupení jednotlivých fází obsažených ve vzorcích jsou shrnuty v tabulce 24. Vzhledem k tomu, že bylo měření provedeno na vzorcích, které obsahují křemičité kamenivo, jež je z více než 97 % tvořeno oxidem křemičitým (viz. výsledky XRF analýzy v kapitole 3.1, str. 41), je při analýze sádrových kompozitů a sádrové malty, dominantní především křemen, který upozaduje a znesnadňuje viditelnost jiných fází. Dále můžeme vidět, že je ve směsích přítomen sádrovec v různých formách, okolo 20-25 %.

Difraktogramy jednotlivých kompozitů jsou si velice podobné, bez ohledu na způsobu uložení. Sádrová malta (G) má odlišný tvar křivky v první části, kde je zaznamenán výskyt bassanitu (B).



Obrázek 45: Difraktogramy sádrových kompozitů a sádrové malty uložených v laboratorním prostředí
G- dihydrát, C- kalcit, Q- křemen



Obrázek 46: Difraktogramy sádrových kompozitů a sádrové malty uložených pod vodou
G- dihydrát, C- kalcit, Q- křemen

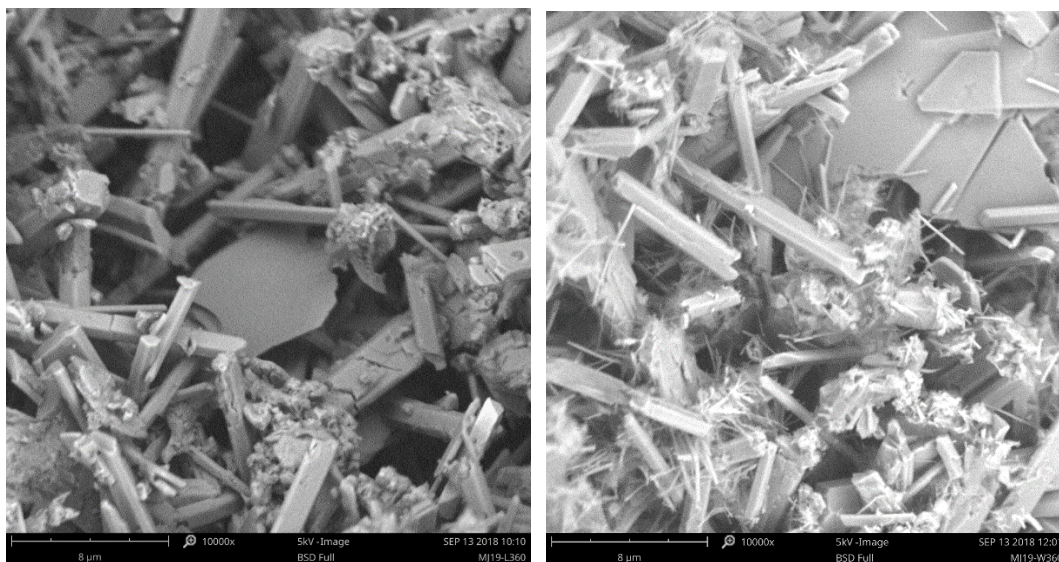
Tabulka 24: XRD - fázové složení sádrových kompozitů a sádrové malty [%]

		A - uložení v laboratoři					W - uložení pod vodou				
		KC	KM	KS	K	G	KC	KM	KS	K	G
gypsum - G	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24,5	18,3	21,7	21,8	0,4	17,4	21,0	16,9	18,7	1,1
bassanite - B	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1,5	2,4	1,2	1,7	19,5	1,4	1,1	0,4	0,5	21,9
anhydrite - H	CaSO_4	0,2	0,4	0,5	0,6	1,0	0,1	0,3	0,5	0,1	1,2
portlandite - P	Ca(OH)_2	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-
calcite - C	CaCO_3	2,7	1,1	1,5	2,9	1,3	2,1	2,6	2,2	1,9	1,6
ettringite - E		0,3	-	-	0,3	0,3	0,7	-	-	-	0,6
quartz - Q	SiO_2	70,7	77,4	75,1	72,6	77,5	78,3	74,9	79,7	78,8	73,6

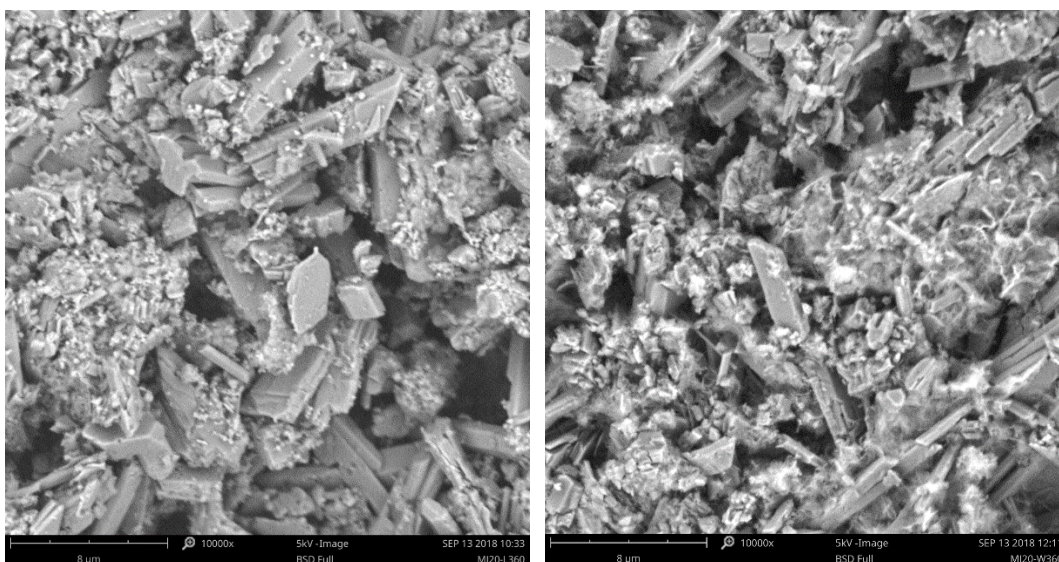
4.2.2 Mikrostruktura kompozitů

Kompozity na bázi sádry byly zkoumány stejně jako pasty pomocí elektronové skenovací mikroskopie. Analýza EDS nebyla provedena a porovnání vzorků je tedy možné pouze po vizuální stránce. Měření bylo provedeno na vzorcích starých 360 dní. Zvětšení a měřítko pro jednotlivé vzorky je vždy stejné. V levém sloupci jsou přiřazeny vzorky uložené v průběhu zrání v laboratorním prostředí (A), pravý sloupec obsahuje vzorky uložené pod vodou (W).

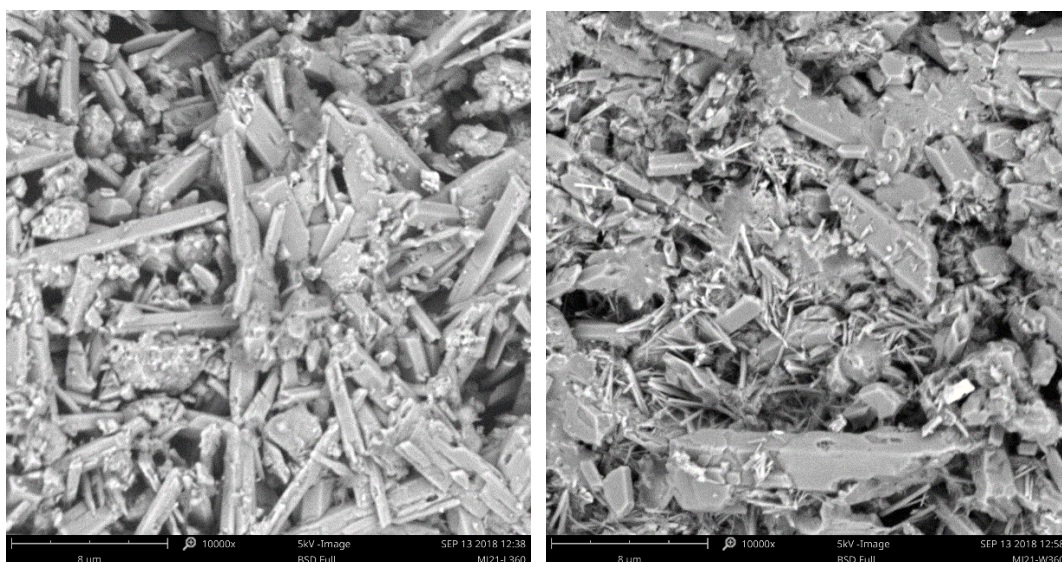
Nejjemnější strukturu vykazuje kompozit s přídavkem mikrosiliky KM (Obrázek 48), kde můžeme pozorovat velmi rozvinuté útvary („chomáče“) CSH fází, ty jsou výraznější při uložení pod vodou (W). Ostatní kompozity obsahující latentně hydraulické a pucolánové příměsi (KC, KS) (Obrázek 47 a 49) mají také výrazněji rozvinuté CSH fáze a ettringit, při uložení pod vodou (W). Velmi jemné jehlicovité krystaly, do velikosti 2 μm , které můžeme vidět u kompozitů KC-W, KS-W a K-W budou pravděpodobně krystaly uhličitanu vápenatého. A to především proto, že tyto krystaly se nevyskytují u sádrové malty G (W) a můžeme tedy předpokládat, že se nejedná o krystalizační produkt síranu vápenatého. Zároveň jsou přítomny i u kompozitu, který neobsahuje pucolán K (W), což znamená, že se nemůže jednat o krystalizační produkt pucolánové reakce. Karbonatace, tedy přeměna hydroxidu vápenatého na uhličitán vápenatý, probíhá pod vodou velmi omezeně, a proto jsou krystaly takto nevýrazného tvaru. Absence těchto krystalů ve struktuře kompozitu s mikrosilikou (KM-W), je pravděpodobně důsledkem rychlejší přeměny hydroxidu vápenatého na CSH produkty, což je ze snímků patrné.



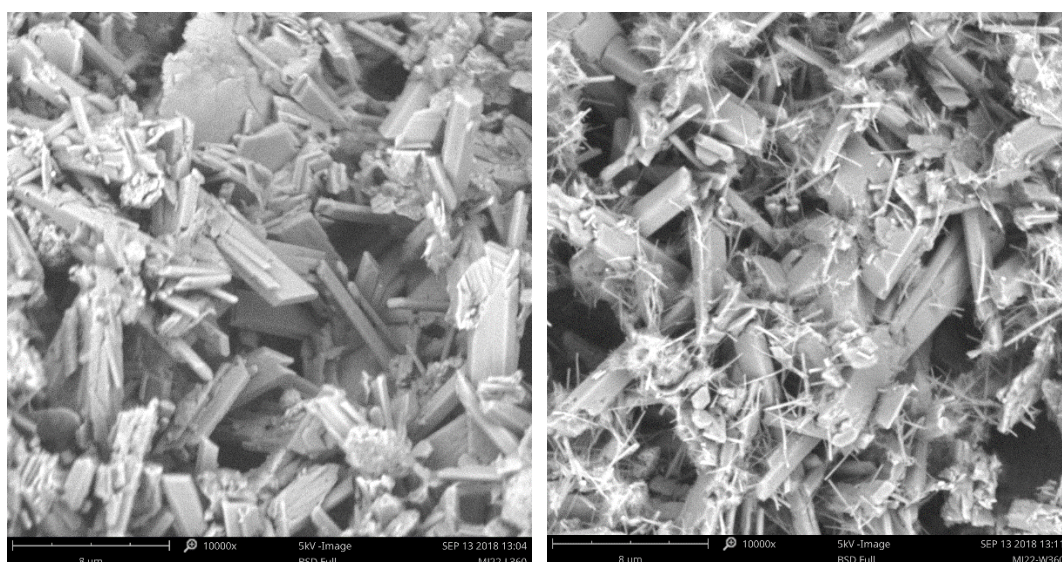
Obrázek 47: Struktura kompozitu s cihelným prachem (KC): (A)-vlevo, (W)-vpravo



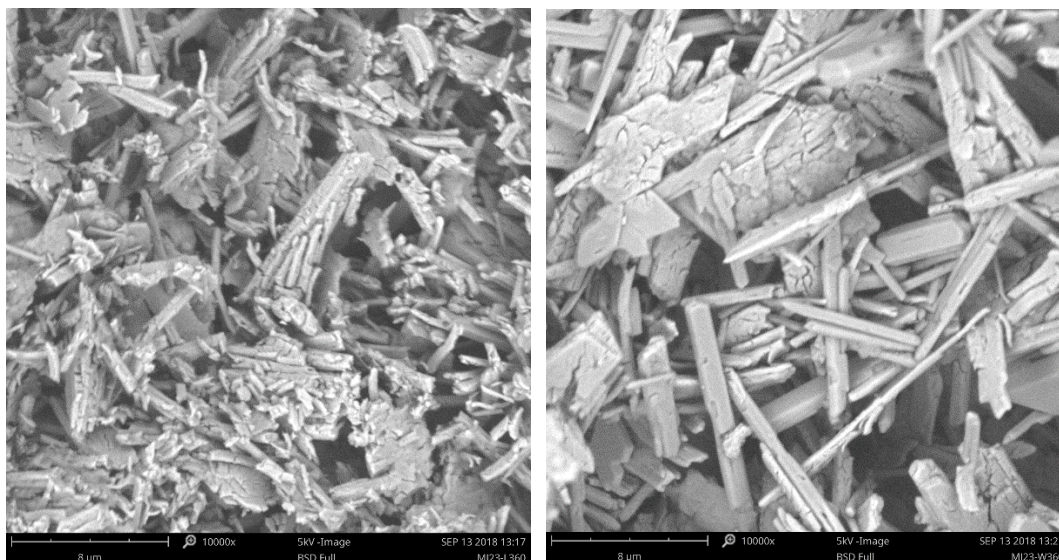
Obrázek 48: Struktura kompozitu s mikrosilikou (KM): (A)-vlevo, (W)-vpravo



Obrázek 49: Struktura kompozitu se struskou (KS): (A)-vlevo, (W)-vpravo



Obrázek 50: Struktura kompozitu bez pucolánu (K): (A)-vlevo, (W)-vpravo



Obrázek 51: Struktura sádrové malty (G): (A)-vlevo, (W)-vpravo

U všech vzorků jsou patrné podlouhlé kvádrovité krystaly síranu vápenatého dihydrátu, jejich velikost se liší s ohledem na příměs a způsob uložení. Velmi výrazný rozdíl je patrný u sádrové malty G (Obrázek 51), kdy při uložení ve vodě (W) došlo k pomalejšímu a důkladnějšímu vykrytalizování větších a jednoznačnějších krystalů síranu vápenatého dihydrátu, než při uložení směsi v laboratorním prostředí (A). Tyto vzorky jsou složeny pouze ze sádrového pojiva a křemičitého kameniva, takže veškeré krystaly na těchto snímcích představují síran vápenatý dihydrát. Popraskání krystalů může dokazovat začínající dehydrataci vlivem vysoušení, jak bylo popsáno v předcházející kapitole s výsledky XRD analýzy.

4.2.3 Základní fyzikální vlastnosti kompozitů

Hodnoty objemové hmotnosti, hustoty a pórovitosti vzorků jsou uvedeny v tabulce 25. Charakteristiky byly měřeny na vzorcích 28 a 360 dní starých. Hustota matrice se pro jednotlivé směsi nemění, ani v závislosti na čase ani při různém způsobu uložení. V závislosti na způsobu uložení však dochází ke změnám objemových hmotností a tedy i pórovitosti.

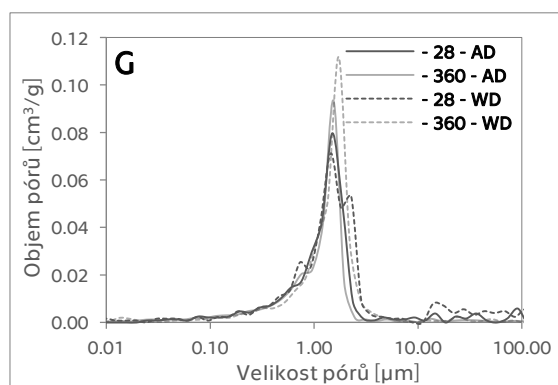
Můžeme pozorovat pokles pórovitosti u vzorků obsahujících pucolán a hydraulickou příměs (KC, KM, KS) z 36,2 - 37,5 % (při uložení v laboratorním prostředí (28 - A)), na 31,5 - 33,7 %, (při uložení pod vodou (28 - W)). Nejvýrazněji se změny pórovitosti projevují u vzorků obsahujících sádro a vápno (K). Snížení pórovitosti je u těchto vzorků způsobeno karbonatací, která pod vodou probíhá

pomaleji, a pokles je tedy u vzorků pod vodou (W) v čase méně výrazný než při uložení na vzduchu (A).

Tabulka 25: Objemová hmotnost, hustota a pórovitost kompozitů a sádrové malty

	A - uložení v laboratoři			W - uložení pod vodou		
	ρ_v [kg·m ⁻³]	ρ [kg·m ⁻³]	p [%]	ρ_v [kg·m ⁻³]	ρ [kg·m ⁻³]	p [%]
KC - 28	1627	2552	36,2	1709	2576	33,7
KM - 28	1576	2520	37,5	1698	2551	33,5
KS - 28	1629	2574	36,7	1747	2549	31,5
K - 28	1529	2553	40,1	1716	2540	32,5
G - 28	1459	2536	42,5	1511	2551	40,8
KC - 360	1635	2521	35,1	1733	2540	31,8
KM - 360	1592	2529	37,0	1670	2518	33,7
KS - 360	1642	2516	34,8	1718	2495	31,1
K - 360	1602	2515	36,3	1722	2511	31,4
G - 360	1500	2608	42,5	1495	2614	42,8

Pórovitost sádrové malty (G) je v rozmezí 40,8 – 42,8 % a tedy i vyšší než pórovitost sádrových kompozitů. Sádrová malta nevykazuje změnu pórovitosti při uložení v laboratorním prostředí (A), což je logický důsledek toho, že obsahuje pouze sádrové pojivo, v němž nedochází ke tvorbě nových sloučenin. Porovnáme-li vzorky staré 28 dní, je pórovitost při uložení ve vodě (W) nižší. To můžeme přisoudit zhydratování hemihydrátu do vyššího stupně v důsledku přítomnosti dostatečného množství vody. Následný nárůst pórovitosti ve 360 dnech můžeme přisoudit rozpouštění sádrového pojiva v maltě. Pokud se u těchto vzorků zaměříme na distribuční křivky pórů, které jsou uvedeny na obrázku 52, můžeme nepatrné změny ve struktuře pozorovat. Všechny křivky jsou charakteristické jedním dominantním vrcholem s velikostí pórů okolo 1 μm . Při uložení ve vodě (28 - W) však můžeme pozorovat i nezanedbatelné množství pórů v rozmezí 10 – 100 μm . Tyto póry se u vzorků 360 dní starých nevyskytují, ale dojde k navýšení objemu pórů v dominantním vrcholu, způsobené rozpouštěním.

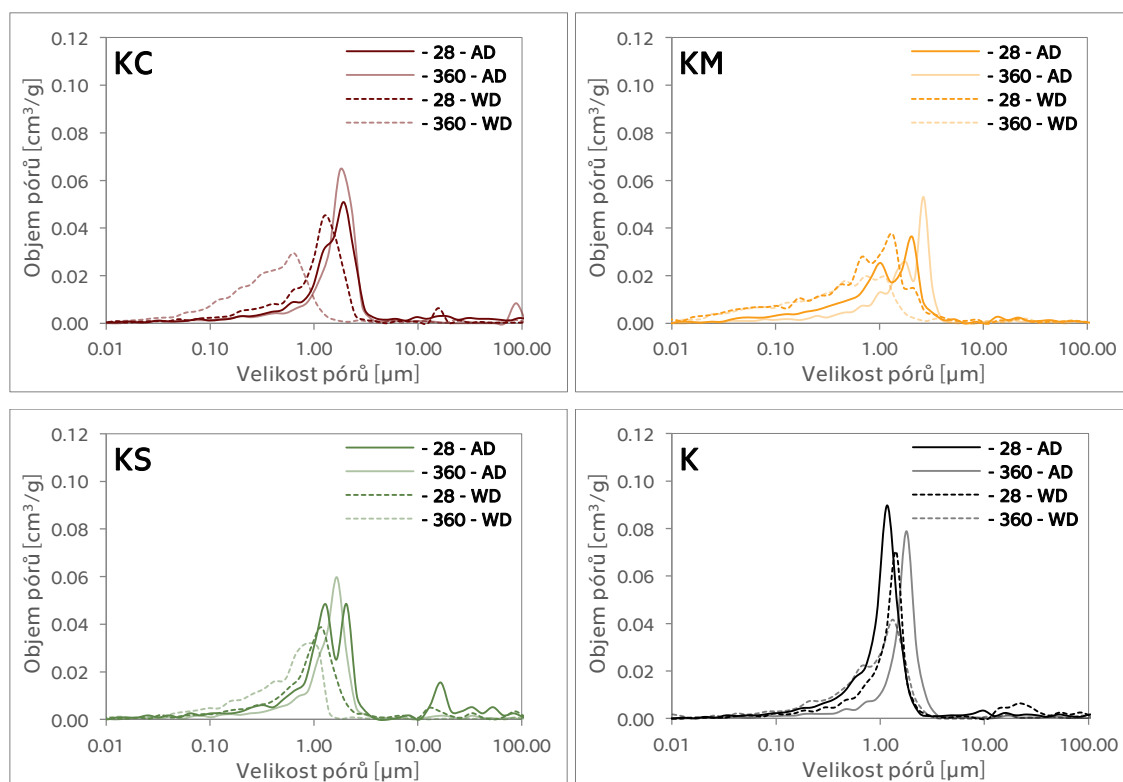


Obrázek 52: Distribuční křivky pórů sádrové malty

Distribuční křivky pórů pro jednotlivé kompozity jsou vyneseny v grafech na obrázku 53. Nejvýznamnější změny můžeme pozorovat u kompozitu, který obsahuje cihelný prach (KC). Mezi 28 a 360 dnů došlo při uložení ve vodě (W) k významnému posunu dominantního vrcholu směrem vlevo, což značí zjemnění pórové struktury, při uložení na vzduchu (A) zůstalo rozložení pórů prakticky beze změny. To opět potvrzuje, že pokud jsou sádrová kompozitní pojiva uložena pod vodou, dochází tvorbou CSH, resp. CAH fází k postupnému zaplňování pórů. Karbonátace je potlačena zhoršeným přístupem oxidu uhličitého k materiálu a hydratační produkty mají dostatečné množství vlhkosti, aby mohlo dojít k jejich vzniku. Toto se projevuje v různé míře u všech kompozitů obsahujících pucolánovou nebo hydraulickou příměs.

Kompozit s mikrosilikou (KM) uložený po dobu zrání pod vodou (W) obsahuje největší množství pórů v rozmezí 0.1 – 1 μm a zároveň má relativně velký podíl nejmenších pórů velikosti 0.01 – 0.1 μm . Tyto výsledky jsou ve shodě se snímky z elektronového mikroskopu (kap. 4.2.2, str. 83), kde se mikrostruktura s mikrosilikou taktéž jeví jako nejjemnější v porovnání s ostatními kompozity.

Vzorky obsahující strusku (KS) vykazují jen mírné zjemnění pórové struktury. V oblasti 10 – 100 μm je u vzorků ve 28 dnech patrně větší množství pórů, kdy postupem času postupně dojde k jejich vyplnění hydratačními produkty, takže ve 360 dnech je jejich množství, stejně jako u ostatních kompozitů zanedbatelné.



Obrázek 53: Distribuční křivky pórů sádrových kompozitů

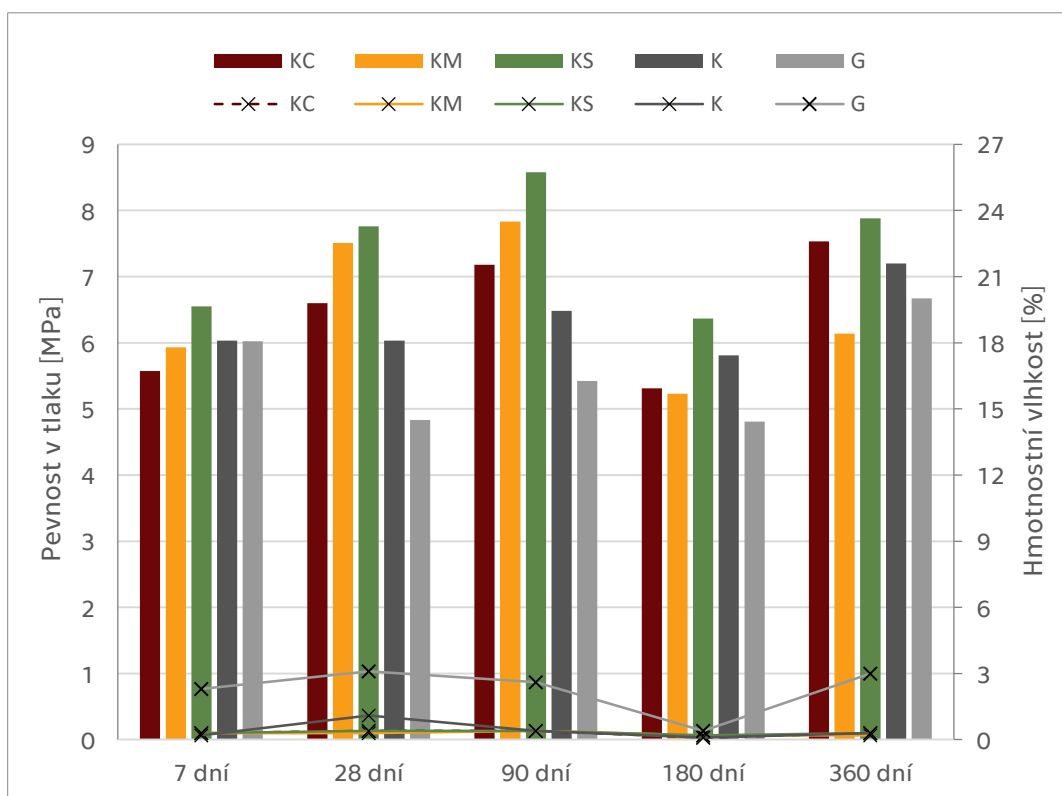
4.2.4 Mechanické vlastnosti kompozitů

Výsledné hodnoty pevnosti v tlaku, vyhodnocené pomocí Dean-Dixonůva testu, jsou zaznamenány v tabulce 26. Při zkouškách sádrových past byly všechny vzorky před zkouškou vysušeny. Po vyhodnocení výsledků sádrových past (kap. 4.1.5, str. 72) však bylo zjištěno, že hodnoty nevykazovaly zásadnější rozdíly (vysušením vzorků došlo ke zpětnému zpevnění struktury a nabytí pevnosti) a proto před provedením zkoušky mechanických vlastností nebyly vzorky kompozitů sušeny do ustálené hmotnosti a zkouška byla provedena na vzorcích jen povrchově osušených. V grafu na obrázku 54 a 55 jsou tedy zaznamenány hodnoty také hmotnostní vlhkosti (pro přehlednost jsou body spojeny čárkovanou čarou), která byla na vzorcích naměřena bezprostředně po provedení zkoušek mechanických vlastností.

Tabulka 26: Pevnost v tlaku sádrových kompozitů a sádrové malty

		Pevnost v tlaku [MPa]					Směrodatná odchylka [-]				
		7 dní	28 dní	90 dní	180 dní	360 dní	7 dní	28 dní	90 dní	180 dní	360 dní
KC	- AU	5,57	6,60	7,18	5,31	7,53	0,45	0,65	0,45	0,37	0,76
	- WU	1,23	1,56	2,49	3,96	4,31	0,09	0,12	0,22	0,06	0,37
KM	- AU	5,93	7,51	7,83	5,23	6,14	0,21	0,72	0,57	0,41	0,38
	- WU	1,94	4,13	6,21	6,38	6,04	0,13	0,16	0,22	0,56	0,28
KS	- AU	6,55	7,76	8,58	6,37	7,88	0,56	0,03	0,77	0,45	1,06
	- WU	1,64	2,11	2,72	3,79	3,18	0,20	0,18	0,35	0,45	0,27
K	- AU	6,03	6,03	6,48	5,81	7,20	0,49	0,63	0,66	0,54	0,45
	- WU	1,34	1,21	1,26	1,25	1,87	0,11	0,13	0,09	0,19	0,11
G	- AU	6,02	4,83	5,42	4,81	6,67	0,42	0,51	0,39	0,70	0,43
	- WU	0,64	0,25	0,31	0,27	0,13	0,06	0,02	0,03	0,04	0,01

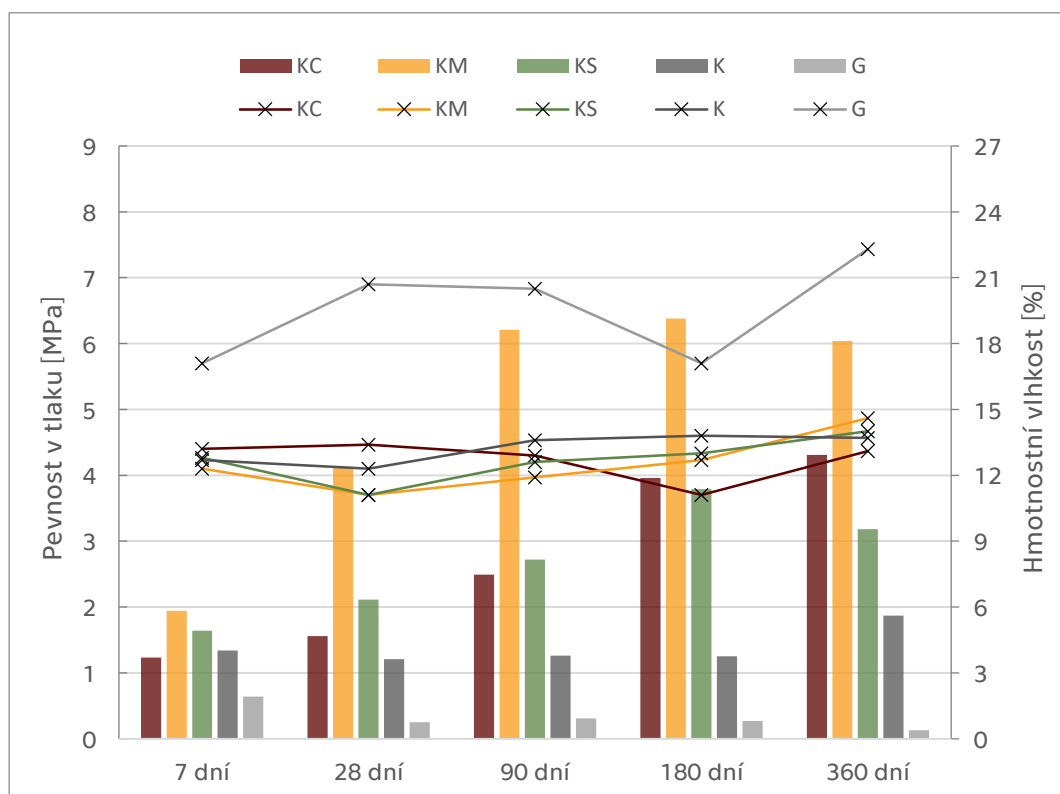
Hmotnostní vlhkost kompozitů uložených po dobu zrání na vzduchu (A) se pohybovala v rozmezí 0,1 – 0,4 %, U sádrové malty (G) se výrazně projevila její hygroskopicitá, která je pro sádra typická, a její hmotnostní vlhkost byla od 2,3 do 3,1 %. V grafu na obrázku 54 jsou vyneseny pevnosti v tlaku pro směsi uložené po dobu zrání v laboratoři. Nejsou patrné žádné významné ztráty pevností v závislosti na čase. To je samozřejmé, protože sádra nebyla vystavena zásadnějšímu vlhkostnímu zatížení. Velmi zajímavým se však jeví pokles pevností, které byly měřeny po 180 dnech. Pokles se projevil velmi výrazně především u vzorků, které obsahují pucolánovou příměs. Ve stáří 360 dnů pevnost opět vzrostla. Při dalším studiu těchto systémů by bylo vhodné provést v tomto období další analýzy, které by mohly tyto změny objasnit. Pokles pevností by mohl být způsoben například rekrystalizací CaCO_3 .



Obrázek 54: Pevnost v tlaku sádrových kompozitů a sádrové malty v závislosti na čase, uložení v laboratorním prostředí (A)

Uložení pod vodou (W) je pro nás z hlediska zkoumání odolnosti zásadnější (Obrázek 55). Sádrová malta (G) vykazovala chování, které můžeme u vzdušné maltoviny při styku s vodou očekávat, v čase docházelo k poklesu pevnosti a hodnoty byly řádově nižší než při uložení této směsi na vzduchu (A). Na obrázku 55 můžeme také pozorovat, že hmotnostní vlhkost byla vyšší, mezi 17,1 – 22,3 %. U kompozitů byla maximální vlhkost 14,6 %. Snížení pevnosti a vyšší hmotnostní vlhkost byla doprovázena také nárůstem objemu zkušebních těles, viz. foto dokumentace na obrázku 56.

Kompozit bez pucolánové příměsi (K) vykazoval nejnižší hodnoty pevnosti v tlaku v porovnání s ostatními kompozity. Hodnota pevnosti byla konstantní v čase. U kompozitů obsahujících pucolán nebo hydraulickou příměs (KC, KM, KS) docházelo v čase k postupnému nárůstu pevností. Kompozit s cihelným prachem (KC) měl nárůst pozvolný, a ve 360 dnech byla pevnost 3,5krát vyšší než 7 denní pevnost. Vzorky se struskou (KS) měly vývoj pevností ještě pozvolnější, ale nárůst není ani dvojnásobný (7 dní vs. 360 dní).



Obrázek 55: Pevnost v tlaku sádrových kompozitů a sádrové malty v závislosti na čase, uložení ve vodě (W)

Nejvyšší pevnosti byly naměřeny u vzorků s mikrosilikou (KM), a to ve všech časech. Ve 360 dnech byla pevnost 6,04 MPa a oproti hodnotě v 7 dnech byla více než trojnásobná. V grafu můžeme pozorovat, že nejzásadněji pevnosti stoupaly do 90 dní, poté jsou hodnoty téměř konstantní.

Pokud porovnáme chování kompozitu s mikrosilikou uloženého v laboratorním prostředí (KM – AU) a pod vodou (KM – WU) můžeme pozorovat, že při uložení v laboratoři jsou hodnoty pevnosti relativně konstantní ve všech časových intervalech. Naopak při uložení pod vodou dochází k postupnému nárůstu pevnosti v čase. Pod vodou je 7 denní pevnost trojnásobně nižší než při uložení v laboratoři, ale ve 360 dnech je pevnost okolo 6 MPa bez ohledu na způsob uložení.

Použití mikrosiliky jako pucolánové příměsi se tedy jeví jako velmi vhodné.



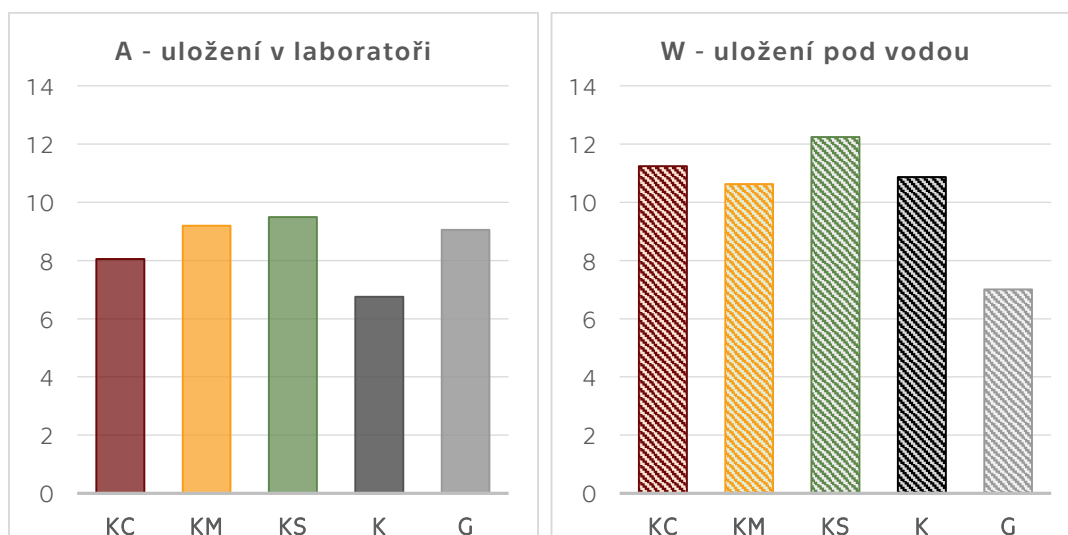
Obrázek 56: Fotodokumentace sádrových kompozitů a sádrové malty uložených ve vodě (stář 360 dní); zleva: cihelný prach-KC, mikrosilika-KM, struska-PS, srovnávací-K, sádrová malta-G

4.2.5 Vlhkostní parametry kompozitů

Hodnoty faktoru difuzního odporu μ jsou vyneseny v grafech na obrázku 57. Tabulkově jsou hodnoty spolu se součinitelem difuze vodních par D uvedeny v příloze 6. Měření bylo provedeno na vzorcích starých 90 dní a stejně jako u past bylo provedeno měření pouze metodou dry-cup. Řádově jsou hodnoty ve shodě s hodnotami dle normy ČSN EN ISO 10456 [39], která však udává hodnoty pouze pro sádro, nikoli pro maltu na bázi sádry.

V závislosti na způsobu uložení můžeme pozorovat rozdíl v difuzní propustnosti jednotlivých materiálů. Při uložení ve vodě (W) došlo u sádrových kompozitů k nárůstu faktoru difuzního odporu. Zhoršení propustnosti vodní páry je ve shodě se změnami pórové struktury (kap. 4.2.3, str. 86). V případě, že jsou kompozity, především ty s pucolány, uloženy ve vodě (W), je porozita nižší a zároveň je tvořena menšími póry, tedy odpor pro propustnost vodní páry se tedy zvyšuje.

U sádrové malty bylo chování opačné. Z hodnoty 9.05 při uložení v laboratorním prostředí došlo ke snížení na 7.01 při uložení ve vodě. To by mohlo být důsledkem rozpouštění a následného odparu vody vlivem vysoušení před zkouškou, kdy vznikla porézní struktura lépe propustná pro vodní páru. Rozlišná struktura s většími krystaly je zachycena mikroskopicky v kapitole 4.2.2 (str. 83).

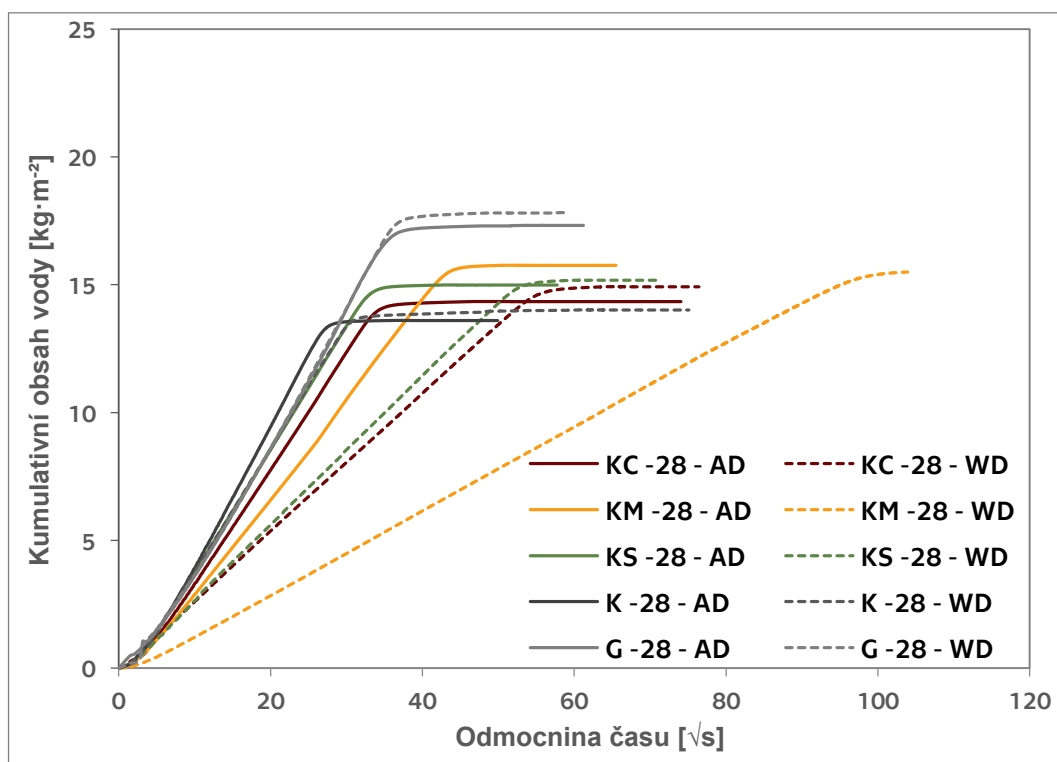


Obrázek 57: Faktor difuzního odporu sádrových kompozitů a sádrové malty, metoda dry-cup; stáří 90 dní

Hodnoty charakteristické pro transport kapalně vlhkosti, absorpční koeficient A a součinitel vlhkostní vodivosti κ , jsou zaneseny do tabulky 27. Měření bylo provedeno ve stáří 28 dní. Křivky kumulace vlhkosti v čase jsou na obrázku 58. U sádrové malty můžeme dobře pozorovat její hygroskopické vlastnosti, do struktury přijme vlhkost rychle a zároveň je její množství ve struktuře největší.

Tabulka 27: Parametry kapalně vlhkosti sádrových kompozitů a sádrové malty

	A - uložení v laboratoři		W - uložení pod vodou	
	A [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$]	κ [$\text{m}^2\cdot\text{s}$]	A [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$]	κ [$\text{m}^2\cdot\text{s}$]
KC	0,443	1.76E-06	0,271	6.60E-07
KM	0,370	1.17E-06	0,164	2.31E-07
KS	0,479	1.80E-06	0,292	6.68E-07
K	0,554	1.71E-06	0,488	1.32E-06
G	0,502	9.58E-07	0,531	1.07E-06



Obrázek 58: Křivka kumulace kapalně vlhkosti v sádrových kompozitech a sádrové maltě

Při uložení v laboratorním prostředí (A, v grafu plná čára) je zjevné, že hodnoty absorpčního koeficientu jsou si velmi podobné. To nasvědčuje tomu, že v 28 dnech nedošlo k výrazným změnám ve struktuře kompozitů s pucolánovou příměsí. Změny spojené s tvorbou CSH fází a ettringitu, jak již bylo diskutováno výše, jsou závislé na dostatečném množství vlhkosti v průběhu zrání vzorků. Nejpomaleji přijímaly vodu vzorky s mikrosilikou (KM-AD), absorpční koeficient byl o více než 25 % nižší než koeficient pro sádrovou maltu (G). Rychlejší příjem vody do struktury je důsledkem většího zastoupení hemihydrátu v sádrové maltě než v sádrových kompozitech, jak bylo prokázáno XRD analýzou (kap. 4.2.1, str.81)

Mezi vzorky uloženými ve vodě (W, v grafu čárkovaná čára) nejlepších vlastností vykazoval opět vzorek s mikrosilikou (KM-WD), hodnota byla dvojnásobně nižší než v případě, že tyto vzorky byly uloženy v laboratorním prostředí. Jeho struktura tedy obecně nejpomaleji přijímala vodu. Je zjevné, že došlo k nejvýraznějším změnám a to i s přihlédnutím k vývoji pevností těchto směsí. Můžeme konstatovat, že pucolánová příměs v kombinaci s dostatečným množstvím vlhkosti, měnila strukturu vznikem CSH fází což sebou nese zlepšení vlhkostních parametrů. Stejně chování, i když s méně výraznými výsledky, vykazovaly všechny kompozity s pucolánovou příměsí. Sádrová malta vykazovala velmi podobné výsledky při obou způsobech uložení.

4.2.6 Tepelně technické vlastnosti kompozitů

Hodnoty součinitele tepelné vodivosti λ a měrné tepelné kapacity c jsou uvedeny v tabulce 28 (*stáří vzorků 28 dní*). Hodnoty součinitele tepelné vodivosti odpovídají hodnotě běžné pro klasickou vápennou omítku, dle normy ČSN 73 0540-3 je udávána charakteristická hodnota udávána 0,88. Při porovnání sádrové malty (G) a sádrových kompozitů můžeme konstatovat, že u kompozitů došlo ke zhoršení tepelně technických parametrů. Navýšení součinitele tepelné vodivosti je pravděpodobně způsobeno přítomností vápna ve směsi, protože se projevilo i u kompozitu, který neobsahoval pucolánovou příměs (K). Ve sloupci vpravo (tabulka 28) jsou hodnoty měřené na vzorcích plně nasycených vodou (WU). V tomto stavu dochází k nárůstu hodnot součinitele tepelné vodivosti více než dvojnásobně v porovnání s hodnotami naměřenými na vysušených vzorcích, což je pochopitelné.

Tabulka 28: Tepelně technické parametry sádrových kompozitů

	AD - uložení v laboratoři		WU - uložení pod vodou	
	λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	c [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	c [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
KC	0,875	1029	2,026	1598
KM	0,829	1018	1,889	1059
KS	0,845	1019	1,996	1061
K	0,840	1047	1,926	887
G	0,607	1075	1,684	1056

4.2.7 Dílčí závěr – kompozity na bázi sádry

V předchozích kapitolách byly popsány výsledky měření na sádrových kompozitech a sádrové maltě. Sádrovými kompozity jsou nazývány směsi binárního/ternárního pojiva na bázi sádry a plniva (KC, KM, KS, K). Sádrová malta (G), tvořená pouze sádrou a křemičitým kamenivem, byla použita jako referenční materiál. Byl zkoumán především vliv uložení na vlastnosti studovaných systémů.

Základní poznatky týkající se výše popsaných materiálů, jsou:

- XRD analýza není v případě těchto materiálů příliš vhodná. Přítomnost křemičitého kameniva znesnadňuje charakterizaci ostatních fází. Analýza je lépe aplikovatelná a poskytuje lepší výsledky, pokud je provedena na

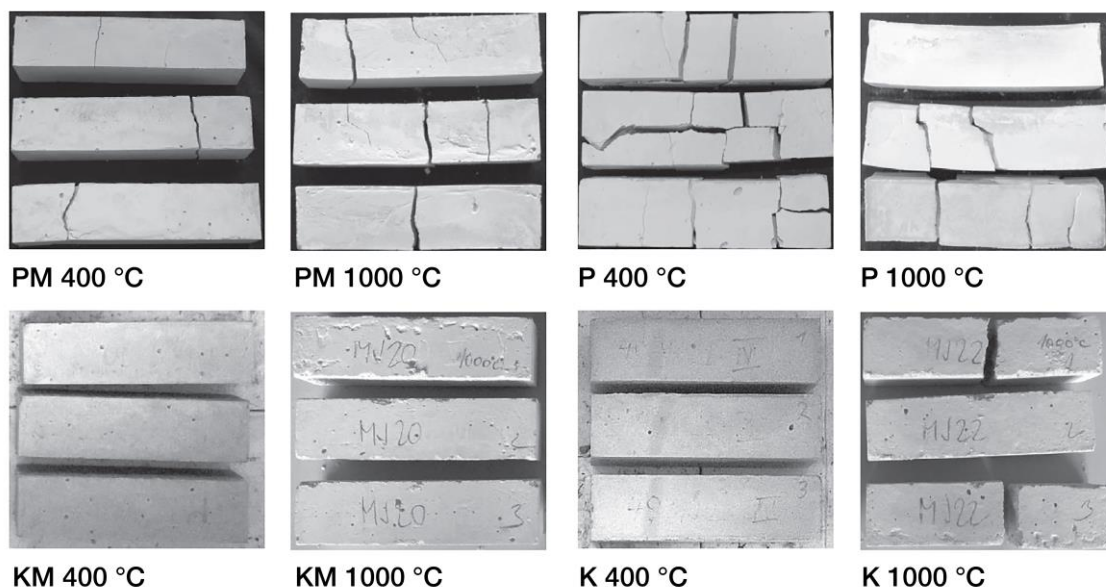
materiálu bez kameniva. Binární/ternární kompozity mají v první fázi (10-15 2 θ /deg.) odlišné difraktogramy než sádrová malta.

- Snímky z elektronového mikroskopu vizuálně potvrzují přítomnost CSH fází a ettringitu u ternárních pojiv s latentně hydraulickou/pucolánovou příměsí (*KC*, *KM*, *KS*). Je zřetelná modifikace mikrostruktury způsobená přítomností vápna a pucolánové příměsi. Vliv má i způsob uložení vzorků po dobu zrání. Vzorky s latentně hydraulickou/pucolánovou příměsí mají jemnější strukturu při uložení ve vodě a zřetelněji lze pozorovat přítomnost CSH fází a ettringitu..
- Základní fyzikální vlastnosti byly ovlivněny latentně hydraulickou/pucolánovou příměsí a způsobem uložení. Nejvýraznější změny můžeme pozorovat u kompozitů s latentně hydraulickou /pucolánovou příměsí uložených pod vodou, kde je možno pozorovat zjemnění pórové struktury v čase. Sádrová malta (*G*) změny v pórové struktuře nevykazovala.
- Změny mechanických vlastností v čase jsou nejzásadnější pro hodnocení odolnosti pojiv proti zvýšené vlhkosti. Při uložení pod vodou (*W*) vykázal nejvyšší pevnost kompozit s přídatkem mikrosiliky (*KM-W*), do 90 dní jeho pevnost v tlaku narůstala a následně zůstala konstantní až do 360 dní. Toto chování prokázaly i ostatní kompozity s latentně hydraulickou/pucolánovou příměsí, i když při nižších pevnostech. Sádrová malta dosahovala řádově nižších pevností, které se dále v čase snižovaly. Vzorky při uložení v laboratoři (*A*) vykazovaly ve 180 dnech pokles pevností, který by mohl mít spojitost s rekrystalizací CaCO_3 , tento předpoklad je třeba prokázat dalšími analýzami.
- Vlhkostní parametry korelovaly se změnami struktury, které bylo možno pozorovat na mikroskopických snímcích a distribučních křivkách pórů. Zjemnění pórové struktury vzorků s latentně hydraulickou/pucolánovou příměsí uložených ve vodě vedlo ke snížení prostupu vodní páry a k pomalejšímu přijímání kapalné vlhkosti.
- Tepelně technické parametry nebyly přidáním latentně hydraulické/pucolánové příměsi zásadním způsobem změněny.

4.3 Odolnosti vůči vysokým teplotám

Hlavním cílem experimentu bylo zjistit, jakým způsobem se projeví přidavek pucolánu v sádrové pastě a maltě v případě, že dojde k zatížení vysokou teplotou. Chování sádry za vysokých teplot je totiž jednou z jejích hlavních výhod. Porovnány byly celkem čtyři směsi. Ternární pasta s přídavkem mikrosiliky (*PM*), binární pasta bez pucolánové příměsi (*P*), ternární (*KM*) a binární kompozit (*K*). Zkušební tělesa (40×40×160 mm) byla vystavena dané teplotě a následně byly měřeny změny objemu a hodnoty pevnosti v tlaku. Sady zkušebních těles byly vystaveny teplotám 50, 100, 200, 400, 500, 650, 800 a 1000 °C.

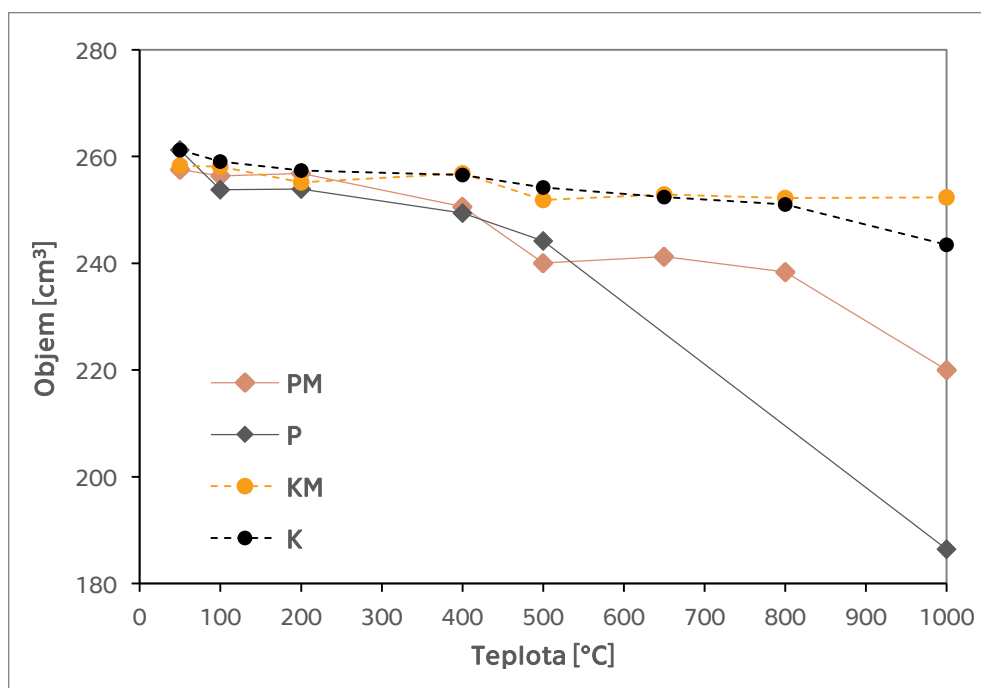
První hodnocení, které proběhlo bezprostředně po výpalu, bylo vizuální. Nejnižší teplota, při které došlo k rozkladu, byla 400 °C. Nejvýrazněji se projevila u sádrové pasty bez pucolánu (*P*) (Obrázek 59). Rozpad se projevil i při dalším nárůstu teploty a nebylo možno nad 200 °C provést zkoušky pevnosti v tlaku této směsi. Ternární pasta s mikrosilikou (*PM*), při teplotě 400 °C a vyšší, taktéž vykazovala porušení, avšak bylo možné provést měření pevnosti v tlaku, protože dekompozice nebyla tak zásadní jako v případě past bez pucolánu (*P*). Kompozity při teplotách mezi 400 – 800 °C zůstaly kompaktní. Jediný rozpad se projevil při teplotě 1000 °C u kompozitu bez pucolánu (*K*) (Obrázek 59), avšak v porovnání s pastou byl méně zásadní.



Obrázek 59: Vzorové vzorky past a kompozitů po tepelné zátěži 400 °C a 1000 °C

Jednoznačně bylo možné pozorovat, že přidavek plniva přispěl k soudržnosti vzorků, a to jak v binárním (*K*), tak i ternárním (*KM*) kompozitu. Tomu odpovídají

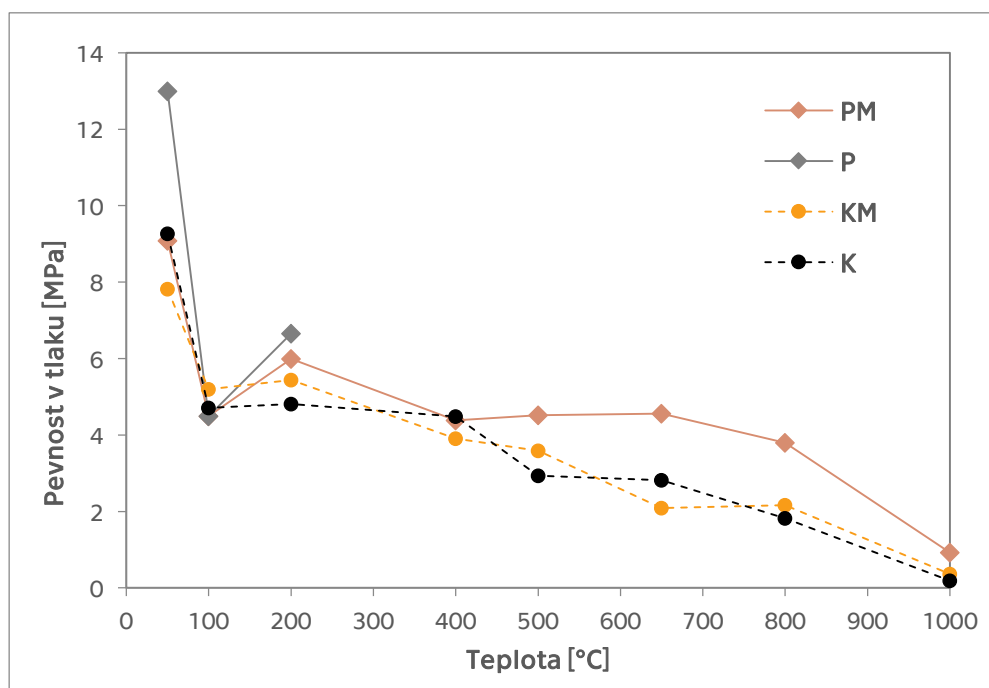
i výrazně menší objemové změny, jejichž hodnoty jsou vyneseny v grafu na obrázku 60. Smrštění je výrazně nižší než u zkoušených past. Nižší náchylnost ke změnám objemu sádrového kompozitu je způsobena menším množstvím sádry ve směsi a přidavkem křemičitého kameniva. Křemičité kamenivo není vhodné vystavovat vysokým teplotám, kvůli objemové expanzi. V materiálech na bázi sádry však nárůst objemu křemičitého písku úspěšně kompenzuje smrštění sádrového pojiva. Maximální změna objemu ternární pasty je 15 %, zatímco změna objemu ternární malty je pouze 3 %.



Obrázek 60: Změny objemu v závislosti na zvyšující se teplotě výpalu

Změny v tlakové pevnosti jsou vyneseny do grafu na obrázku 61. Ztráta pevnosti mezi 50 a 100 °C (rozklad dihydrátu na bassanit) je nejvýraznější u pasty bez pucolánu (*P*), která obsahuje největší množství sádry ze všech zkoušených směsí. Zvýšení pevnosti při teplotě 200 °C je způsobeno tvorbou anhydritu II, opět se výrazněji projevuje u past, které obsahují větší procento sádry. Následný pokles pevnosti při 400 °C, u materiálů s pucolánovou příměsí (*PM* a *KM*), může být spojen s dehydratací CSH fází, která nastává mezi 100 °C a 400 °C. Pokles u kompozitu bez pucolánu (*K*) není při této teplotě významný.

Nižší pevnosti, v rozmezí mezi 500 °C a 800 °C, u sádrových kompozitů (*KM* a *K*) jsou způsobeny objemovými změnami křemičitého kameniva. Konečná ztráta pevností je způsobena rozkladem CaCO_3 , tvorbou anhydritu I a začátkem rozkladu síranu vápenatého.



Obrázek 61: Vývoj pevností v tlaku se zvyšující se teplotou výpalu

Změny vlastností jsou u směsí způsobeny především změnami forem síranu vápenatého. K největšímu poklesu pevnosti dochází při 100 °C v důsledku dehydratace sádrovce. Změny při vyšších teplotách jsou způsobeny tvorbou modifikací síranu vápenatého, rozkladem hydroxidu vápenatého, uhličitanu vápenatého a také změnami objemu křemičitého kameniva. Všechny materiály vydržely teplotu 200 °C bez jakéhokoli viditelného poškození a jejich pevnost byla dokonce vyšší než pevnost při 100 °C, což lze připsat tvorbě pevnějšího anhydritu II, vzniklého z anhydritu III. Zbytková pevnost pasty při 1000 °C je větší než zbytková pevnost kompozitů, což lze připsat narušení mezifázové přechodové zóny v kompozitů v důsledku změn objemu v křemičitém písku. Rozdíl hodnot však není nikterak zásadní.

4.4 Lomová energie – srovnání pasty a kompozitu s přidavkem mikrosiliky

Lomová energie se neřadí ke zcela běžně prováděným zkouškám na omítkových směsích. S ohledem na dílčí výsledky, se jevílo jako velmi zajímavé zjistit, jaký vliv bude mít přidání kameniva do sádrové pasty z hlediska křehkosti vzorku. Zkoušky byly podrobeny sádrová pasta a kompozit s přidavkem mikrosiliky (PM, KM), tyto směsi byly vybrány proto, že vykazovaly konstantní výsledky, s potenciálem dalšího využití ve stavební praxi.

Jak sádrová pasta, tak sádrový kompozit vykazují velmi podobné chování, jak lze vidět z výsledků. Maximální dosažená síla v průběhu měření lomové energie je v rozmezí od 270,9 do 293,5 N. Deformace při porušení nabývá různých hodnot jak je patrné z grafů (Obrázek 62 a 63).

Pro výpočet hodnot lomové energie byla pro stanovení plochy pod křivkou zvolena pro všechny vzorky hodnota 0,14 (nejnižší hodnota deformace, při které došlo k porušení jednoho ze vzorků), tak aby bylo možné následně porovnat hodnoty lomové energie mezi sebou.

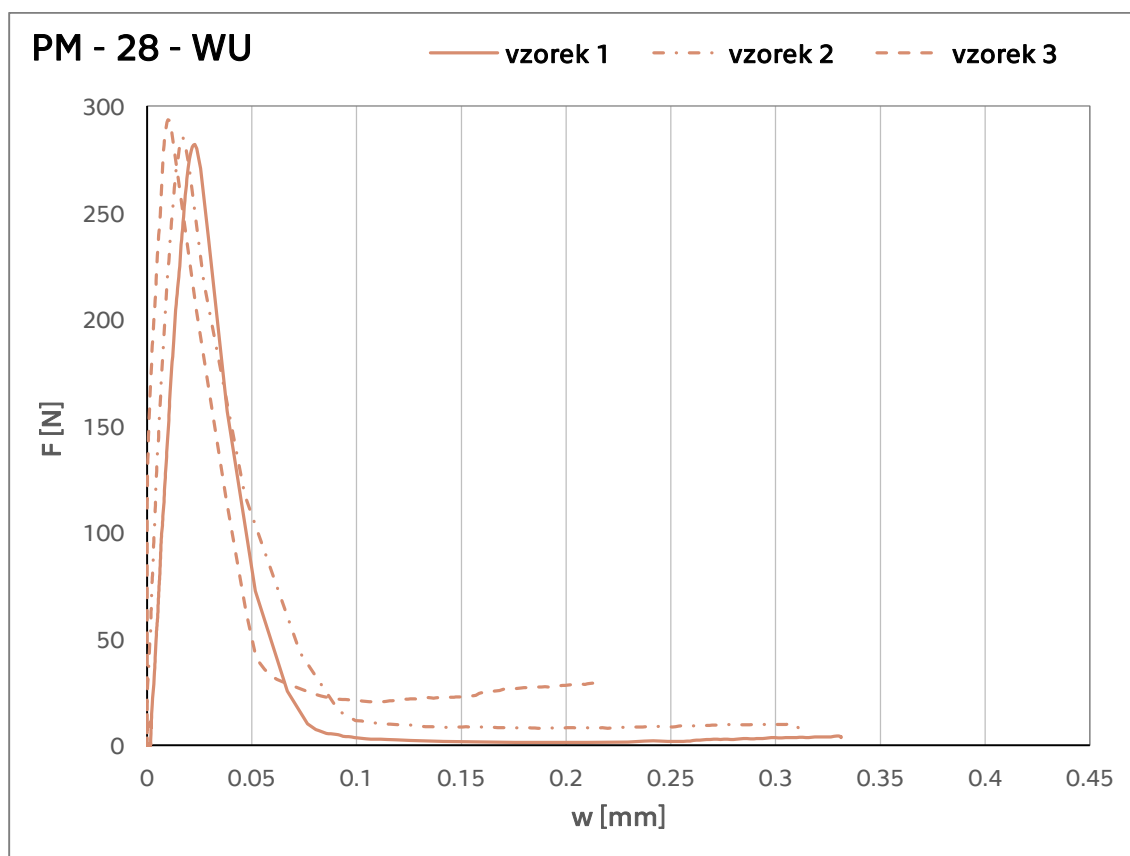
Tabulka 29: Hodnoty zatížení a lomové energie

		Maximální zatížení [N]	Lomová energie [N/m]
PM	vzorek 1	281,9	6,74
	vzorek 2	285,2	7,85
	vzorek 3	293,5	7,93
KM	vzorek 1	284,0	8,44
	vzorek 2	270,9	8,46
	vzorek 3	283,4	8,31

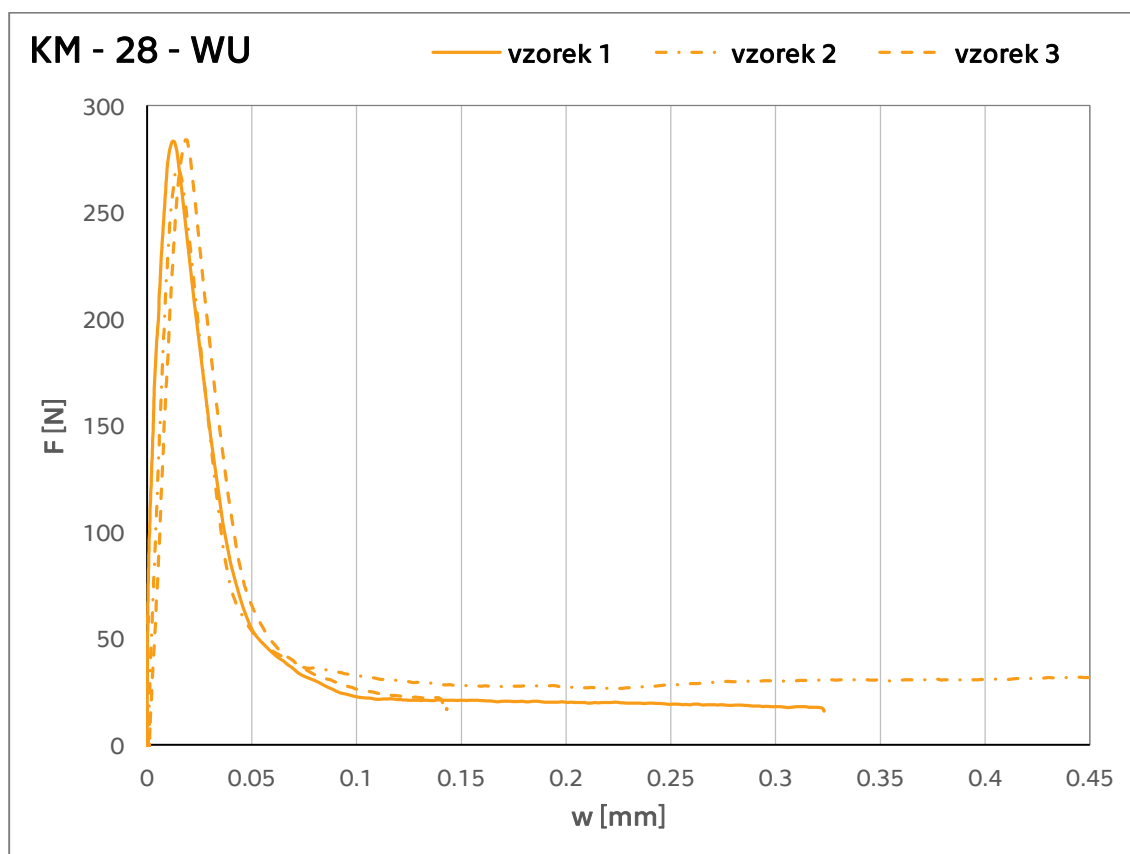
Chování materiálů během zkoušky lze rozdělit do několika částí. První část je lineární, v této části je deformace vzorku zanedbatelná, na ni bezprostředně navazuje stav, kdy v materiálu dochází ke vzniku mikrotrhlin. Vývoj mikrotrhlin je ukončen dosažením vrcholu křivky a následuje sestupná větev, která popisuje vznik makrotrhlin a jejich rozvoj až ke kolapsu zkoušeného vzorku.

Pevnost v tahu za ohybu pasty a kompozitu je téměř stejná (pasta: 1,25 MPa, kompozit: 1,24 MPa) avšak lomová energie kompozitních vzorků vykazuje asi o 10 % vyšší hodnoty. Můžeme tedy vyhodnotit, že přidavek kameniva vede ke zlepšení houževnatosti a snížení křehkosti sádrové pasty.

Ve článku [134] byly experimentálně získaná data použita pro počítačové modelování (s pomocí softwaru SIFEL [135]) poškození kompozitů na bázi síranu vápenatého.



Obrázek 62: Graf závislosti zatížení a deformace sádrové pasty s mikrosilikou (PM)



Obrázek 63: Graf závislosti zatížení a deformace sádrového kompozitu s mikrosilikou (KM)

5 Závěr

Předložená práce je zaměřena na ternární pojiva na bázi síranu vápenatého. Síranové pojivo bylo kombinováno s cihelným prachem, mikrosilikou a granulovanou vysokopecní struskou za účelem zlepšení odolnosti ve vlhkém prostředí a ve vodě.

Experimentální část je rozdělena na dvě dominantní části. První z nich se věnuje pastám a je následována kapitolou, která tyto pasty kombinuje s křemičitým kamenivem a vytváří tak kompozit, resp. maltu.

Zásadní poznatky týkající se ternárních past a kompozitů jsou:

- Průběh hydratace byl studován na sádrových pastách a nebyl prokázán zásadní vliv latentně hydraulické/pucolánové příměsi. Křivky tepelného toku vykazovaly dvě maxima, jak je pro sádro typické.
- XRD analýza byla provedena na pastách i kompozitech, avšak u kompozitu dle předpokladu významně dominoval křemen, který zastínil ostatní fáze. U past byly pozorovány rozdíly způsobené uložením. Ve vlhkém prostředí byl dominantní dihydrát, při uložení v laboratorním prostředí byly v síranovém pojivu významněji zastoupeny formy hemihydrátu a anhydritu. Při uložení ve vodě můžeme konstatovat lepší prohydratování sádry.
- Elektronová skenovací mikroskopie potvrdila přítomnost CSH fází a ettringitu a dále identifikovala změny v mikrostruktuře způsobené rozdílným uložením. Přítomnost CSH fází a ettringitu bylo možné pozorovat jak u past, tak i u kompozitů, s latentně hydraulickými/pucolánovými příměsemi. Při uložení pod vodou byla morfologie těchto ternárních systémů jemnější než při uložení v laboratorním prostředí. Na snímcích sádrové malty (sádra a kamenivo) bylo pozorováno porušení krystalů, způsobené teplotou vysoušení. U ostatních vzorků nebyly tyto poruchy zaznamenány, ternární a binární směsi jsou tedy méně náchylné na působení teploty.
- Pórová struktura ternárních past a kompozitů, tedy materiálů s obsahem latentně hydraulické/pucolánové příměsi, vykazuje výrazné změny při uložení ve vlhkém prostředí. Dochází k posunu dominantního vrcholu distribuční křivky pórů směrem doleva, což značí zmenšení pórů. Při uložení na vzduchu jsou změny minimální. Ve vodě dochází k lepší hydrataci struktury a tvorbě

CHS fází a ettringitu, tomu odpovídá i jemnější struktura, kterou můžeme pozorovat na snímcích z elektronového mikroskopu.

- Termická analýza provedená na pastách prokázala změny v látkovém množství portlanditu, který ubýval v čase, a naopak přibývá uhličitanu vápenatého. Ve vlhkém prostředí byl portlandit v ternárních pastách vyčerpán již v 90 dnech avšak přírůstky uhličitanu vápenatého byly nižší než při uložení v laboratorním prostředí. Při uložení ve vodě bylo totiž větší množství portlanditu spotřebováno v reakci s latentně hydraulickou/pucolánovou příměsí.
- Mechanické vlastnosti sádrových past ukázaly, že vysoušení vzorků před zkouškou je schopno opětovně zlepšit mechanické vlastnosti. Tento stav je v běžné praxi neaplikovatelný a nepřírozený, proto byly následně ternární kompozity zkoušeny dle zvyklostí pro cementové pasty, tedy bez vysoušení před zkoušením mechanických vlastností. Na zlomcích trámů byla bezprostředně po provedení zkoušky měřena hmotnostní vlhkost.

Sádrové pasty (sušeny před zkouškou) vykazovaly vyšší pevnosti než sádrové kompozity. Způsob uložení neměl zásadní vliv na hodnoty pevnosti sádrových past, u binární pasty (sádra a vápno) se projevilo jen mírné zhoršení při uložení pod vodou. U kompozitů uložených v laboratorním prostředí se projevil nežádoucí pokles pevností ve 180 dnech, avšak ve 360 dnech pevnost opět vzrostla. Pokles by mohl mít souvislost s rekrystalizačními změnami CaCO_3 . U kompozitů uložených ve vodě nebyl tento pokles zaznamenán. Pevnost ternárních kompozitů s cihelným prachem a mikrosilikou rostla v čase. U sádrové malty (sádra a kamenivo) byla pevnost řádově nižší než u kompozitů a její hmotnostní vlhkost byla výrazně vyšší. Nejlepší chování prokázal kompozit s mikrosilikou, který vykazuje téměř totožné hodnoty pevnosti na suchu i ve vodě ve stáří 360 dní.

- Přídavek latentně hydraulické/pucolánové příměsi zpomaluje transport kapalně i plynně vlhkosti, což se potvrdilo jak u ternárních past, tak i u ternárních kompozitů. Vlhkostní parametry a tepelně technické vlastnosti jsou ve shodě se strukturálními změnami.
- Experimentální část se zaměřila také na chování ternárních sádrových malt a kompozitů při zatížení teplotou (až do 1000 °C). Porovnány byly ternární pasta s mikrosilikou, ternární kompozit s mikrosilikou, binární pasta a binární kompozit. Kompozity v obou případech (ternární a binární) prokázaly lepší

soudržnost a menší změny objemu s narůstající teplotou. Přítomnost kameniva zmírnila dopad působící teploty, nedošlo k tak výrazné dekompozici jako u past, a porušeny byly pouze binární kompozity zatížené teplotou 1000 °C. Smrštění sádry při zvyšování teploty je v kompozitech zjevně kompenzováno expanzí křemičitého kameniva.

U sádrových past můžeme konstatovat, že přídavek mikrosiliky má vliv na chování pasty za vysokých teplot. K dekompozici sice dochází, ale není tak významná jako u pasty binární, kde od 400 °C došlo k rozpadu vzorků v takovém rozsahu, že nebylo možné provést zkoušky mechanických vlastností. Lze tedy říci, že přídavek mikrosiliky má pozitivní vliv na vlastnosti sádrové pasty.

- Zkoušky lomové energie ternární pasty a kompozitu s přídavkem mikrosiliky prokázaly, při stejné pevnosti v tahu za ohybu, křehčí chování ternární pasty v porovnání s ternárním kompozitem. Deformační křivky mají velmi podobný charakter, avšak hodnoty lomové energie jsou vyšší u ternárního kompozitu.

Disertační práce je zaměřena na studium ternárních sádrových pojiv. Experimentálně se podařilo prokázat, že přídavek latentně hydraulických/pucolánových příměsí zlepšuje odolnost síranového pojiva při uložení pod vodou. Všechny navržené směsi byly uloženy v laboratorním prostředí a ve vodě, tak aby bylo možné porovnat vliv vlhkosti. V ternárních pastách i kompozitech byla prokázána přítomnost CSH fází a ettringitu. I přes to, že je sádrové pojivo velmi citlivé na působení vlhkosti, přičemž dochází ke zhoršení mechanických vlastností, můžeme konstatovat, že v kombinaci s latentně hydraulickou/pucolánovou příměsí zajišťuje uložení ve vodě naopak lepší podmínky pro rozvoj CSH fází a ettringitu.

Z latentně hydraulických/pucolánových příměsí se jako nejvhodnější pro další použití jeví mikrosilika, a to i navzdory nejvyšším pořizovacím nákladům. Obzvláště pak ve formě kompozitu zmíněná mikrosilika vykazovala výrazně lepší hodnoty mechanických vlastností než cihelný prach a struska.

Motivace rozšířit materiálovou základnu o ternární sádrová pojiva je vedena především benefity v oblasti dopadu na životní prostředí. Sádra, jako taková, je jedním z nejšetrnějších materiálů. Vyráběna je převážně z druhotných surovin, za nízkých teplot a je snadno recyklovatelná. Při dalším studiu bude vhodné ověřit a upřesnit některé experimenty, tak aby se předešlo nepředvídatelným situacím při aplikaci těchto pojiv ve stavební praxi.

Seznam přístrojového vybavení

1. Spektrometr Spectroscan MAKC GVM; výrobce: Spectron
2. Rentgenový difrakční analyzátor X' PertPRO s Cu rentgenkou; výrobce: PANalytical
3. Automatická míchačka na maltové směsi E093; výrobce: Matest
4. Posuvné měřítko DIGITAL CALIPER, rozsah 0 - 200 mm
5. Laboratorní váhy KERN EN 6000-1; výrobce: KERN
6. Laboratorní váhy ADVENTURER PRO; výrobce: OHAUS
7. Sušárna HS 61A, rozsah 50 - 200°C; výrobce: Chirana
8. Termostatická skříň Climacell 111; výrobce: BMT Medical Technology s.r.o., Česká republika
9. Kalorimetr KC 01; výrobce: tým K123, ČVUT v Praze
10. MERLIN skenovací elektronový mikroskop; výrobce: ZEISS
11. Heliový pyknometr ATC EVO; výrobce: Thermo Scientific
12. Rtuťový porozimetr Pascal 140 - 440; výrobce: Thermo Fisher Scientific
13. Mechanický lis FP 100, použitý rozsah 0 - 20 kN; výrobce: VEB Industriewerk Ravenstein
14. Elektromechanický zkušební stroj TIRAtest 100 kN v kombinaci se siloměrem kapacity 2 kN
15. Simultánní termický analyzátor LABSYS EVO s TG-DSC senzorem; výrobce: SETARAM Instrumentation
16. Přístroj pro měření tepelné vodivosti Isomet 2114; výrobce: Applied Precision, Slovensko

Seznam obrázků

Obrázek 1: Umístění sádrovcových lomů v okolí Montmartre; Jovin de Rochefort – 1672 [5]	18
Obrázek 2: Uspořádání pece pro výpal sádrovce [5]	18
Obrázek 3: Krystaly selenitu v jeskyni "Cueva de Las Espadas" [9].....	19
Obrázek 4: Schéma mokré vápencové vypírky při odsíření spalin tepelné elektrárny [11].....	20
Obrázek 5: Struktura (A)-sádrovce, (B)-bassanitu a (C)-anhydritu II.....	21
Obrázek 6: Schématické znázornění dehydratace sádrovce [12].....	22
Obrázek 7: Křivka rozpustnosti sádrovce, bassanitu a anhydritu II [23].....	24
Obrázek 8: Morfologie β -hemihydrátu s rozdílným vodním součinitelem; 0,65 – vlevo, 0,8 – vpravo [29].....	26
Obrázek 9: Vliv vodního součinitele na objemovou hmotnost ztvrdlé sádry [31] ...	27
Obrázek 10: Schéma sádry při různém stupni relativní vlhkosti [33, 34]	27
Obrázek 11: Dehydratace sádrovce [47].....	29
Obrázek 12: SEM snímek CSH fází [53]	30
Obrázek 13: Ternární diagram $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hm.%) základních cementových příměsí (podle Glassera [90]) [52].....	36
Obrázek 14: Rychlost uvolňování tepla v průběhu pucolánové reakce ($\text{SiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$);	37
Obrázek 15: Schématické znázornění pecí pro elektrotermickou redukci SiO_2 ; vlevo: bez zpětného získávání tepla, vpravo: S výměníkem pro zpětné získávání tepla [102]	38
Obrázek 16: Schéma rentgenového fluorescenčního spektrometru [110].....	42
Obrázek 17: Křivka zrnitosti kameniva	43
Obrázek 18: Snímek typického zrna použitého kameniva elektronovým mikroskopem	43
Obrázek 19: Systém značení vzorků a výsledků.....	47
Obrázek 20: Difrakce rentgenových paprsků na krystalové mřížce.....	48
Obrázek 21: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) [115]	49

Obrázek 22.: Dosah signálu (SE - sekundární elektrony; BSE – zpětně odražené elektrony; AE – Augerovy elektrony; X – rentgenové záření), pro kolmý dopad primárních elektronů (PE) [116].....	50
Obrázek 23: Skleněný dilatometr	52
Obrázek 24: Zleva: Simultánní termický analyzátor LABSYN EVO; DSC senzor	54
Obrázek 25: Transport vodní páry - uspořádání experimentu.....	57
Obrázek 26: Měření sorptivity - uspořádání experimentu	58
Obrázek 27: Přístroj ISOMET 2114	60
Obrázek 28: Graf tepelného toku v průběhu kalorimetrické zkoušky	62
Obrázek 29: Závislost měrného hydratačního tepla na množství sádry ve směsi... 63	
Obrázek 30: Difraktogramy sádrových past uložených v laboratorním prostředí ... 65	
Obrázek 31: Difraktogramy sádrových past uložených pod vodou	65
Obrázek 32: Struktura past s cihelným prachem (PC): (A)-vlevo, (W)-vpravo	66
Obrázek 33: Struktura past s mikrosilikou (PM): (A)-vlevo, (W)-vpravo	67
Obrázek 34: Struktura past se struskou (PS): (A)-vlevo, (W)-vpravo	67
Obrázek 35: Struktura past bez pucolánu (P): (A)-vlevo, (W)-vpravo	67
Obrázek 36: Struktura CSH gelu ve směsi sádra-vápno-popílek-mikrosilika-expandovaný perlit [131].....	68
Obrázek 37: SEM snímek mikrosiliky [104]	68
Obrázek 38: Distribuční křivky pórů sádrových past.....	71
Obrázek 39: Termická analýza pasty s cihelným prachem PC - 14 – AD; a) CSH fáze + ettringit, b) dehydratace dihydrátu - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + CSH fáze + ettringit, c) dehydratace hemihydrátu - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ + CSH fáze + ettringit, d) portlandit - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e) uhličitán vápenatý – CaCO_3	72
Obrázek 40: Látkové množství portlanditu: (A)-vlevo, (W)-vpravo	73
Obrázek 41: Látkové množství uhličitánu vápenatého: (A)-vlevo, (W)-vpravo	74
Obrázek 42: Pevnosti v tlaku [MPa] jednotlivých past v závislosti na čase a způsobu uložení	75
Obrázek 43: Křivka kumulace kapalné vlhkosti v sádrových pastách	78
Obrázek 44: Závislost součinitele tepelné vodivosti na objemové hmotnosti	79
Obrázek 45: Difraktogramy sádrových kompozitů a sádrové malty uložených v laboratorním prostředí.....	82

Obrázek 46: Difraktogramy sádrových kompozitů a sádrové malty uložených pod vodou	82
Obrázek 47: Struktura kompozitu s cihelným prachem (KC): (A)-vlevo, (W)-vpravo	84
Obrázek 48: Struktura kompozitu s mikrosilikou (KM): (A)-vlevo, (W)-vpravo.....	84
Obrázek 49: Struktura kompozitu se struskou (KS): (A)-vlevo, (W)-vpravo	85
Obrázek 50: Struktura kompozitu bez pucolánu (K): (A)-vlevo, (W)-vpravo	85
Obrázek 51: Struktura sádrové malty (G): (A)-vlevo, (W)-vpravo.....	86
Obrázek 52: Distribuční křivky pórů sádrové malty.....	88
Obrázek 53: Distribuční křivky pórů sádrových kompozitů.....	89
Obrázek 54: Pevnost v tlaku sádrových kompozitů a sádrové malty v závislosti na čase, uložení v laboratorním prostředí (A).....	91
Obrázek 55: Pevnost v tlaku sádrových kompozitů a sádrové malty v závislosti na čase, uložení ve vodě (W)	92
Obrázek 56: Fotodokumentace sádrových kompozitů a sádrové malty uložených ve vodě (stáří 360 dní); zleva: cihelný prach-KC, mikrosilika-KM, struska-PS, srovnávací-K, sádrová malta-G	93
Obrázek 57: Faktor difuzního odporu sádrových kompozitů a sádrové malty, metoda dry-cup;.....	94
Obrázek 58: Křivka kumulace kapalné vlhkosti v sádrových kompozitech a sádrové maltě	95
Obrázek 59: Vzorky past a kompozitů po teplotní zátěži 400 °C a 1000 °C	98
Obrázek 60: Změny objemu v závislosti na zvyšující se teplotě výpalu	99
Obrázek 61: Vývoj pevností v tlaku se zvyšující se teplotou výpalu.....	100
Obrázek 62: Graf závislosti zatížení a deformace sádrové pasty s mikrosilikou (PM)	102
Obrázek 63:Graf závislosti zatížení a deformace sádrového kompozitu s mikrosilikou (KM)	102

Seznam tabulek

Tabulka 1: Charakterizace forem síranu vápenatého [12-15].....	21
Tabulka 2: Srovnání vlastností α - a β -hemihydrátu [13, 17, 18].....	23
Tabulka 3: Formy anhydritu II.....	23
Tabulka 4: Druhy sádrových pojiv dle doby tuhnutí (ČSN 72 2301).....	25
Tabulka 5: Druhy sádrových pojiv dle jemnosti mletí (ČSN 72 2301)	25
Tabulka 6: Ternární systémy: Síran vápenatý-vápno-latentně hydraulická/pucolánová složka	32
Tabulka 7: Ternární systémy: Síran vápenatý-cement-latentně hydraulická/pucolánová složka	33
Tabulka 8: Specifikace použitých materiálů.....	41
Tabulka 9: Chemické složení použitých materiálů získané pomocí XRF.....	42
Tabulka 10: Amorfni fáze pucolánů	44
Tabulka 11: Složení ternárních sádrových past	45
Tabulka 12: Složení ternárních sádrových kompozitů	45
Tabulka 13: Klasifikace pórů v betonu	52
Tabulka 14: Vývoj hydratačního tepla sádrových past.....	62
Tabulka 15: XRD - fázové složení sádrových past	64
Tabulka 16: Prvkové složení vybraných bodů past PC [%]	68
Tabulka 17: Prvkové složení vybraných bodů past PM [%]	69
Tabulka 18: Prvkové složení vybraných bodů past PS [%]	69
Tabulka 19: Prvkové složení vybraných bodů past P [%].....	70
Tabulka 20: Pevnosti v tlaku sádrových past	74
Tabulka 21: Parametry plynné vlhkosti pro sádrové pasty, metoda dry-cup.....	76
Tabulka 22: Parametry kapalné vlhkosti sádrových past	77
Tabulka 23: Tepelně technické parametry sádrových past.....	78
Tabulka 24: XRD - fázové složení sádrových kompozitů a sádrové malty [%]	83

Tabulka 25: Objemová hmotnost, hustota a pórovitost kompozitů a sádrové malty	87
Tabulka 26: Pevnost v tlaku sádrových kompozitů a sádrové malty.....	90
Tabulka 27: Parametry kapalně vlhkosti sádrových kompozitů a sádrové malty	94
Tabulka 28: Tepelně technické parametry sádrových kompozitů.....	96
Tabulka 29: Hodnoty zatížení a lomové energie	101

Seznam použité literatury

- [1] Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší.
- [2] CO₂ emissions. [online]. 2018 [cit. 2019-08-16]. Dostupné z: <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>.
- [3] Zhu C, Zhang J, Yi W, Cao W, Peng J a Liu J 2018 Research on degradation mechanisms of recycled building gypsum *Construction and Building Materials* 173 540-9
- [4] Rovnaníková P 2002 *Omítky* (Praha: Společnost pro technologie ochrany památek - STOP)
- [5] Viault N Les exploitations de gypse [online]. 2011 [cit. 2019-06-10]. Dostupné z: http://troglos.free.fr/dossiers_paris_ile_de_france/dossier_carrieres_paris/extraction_gypse/dossier.html.
- [6] Donovan A L Antoine Lavoisier. Encyclopædia Britannica, inc.
- [7] Yount L 2009 *Antoine Lavoisier: Founder of Modern Chemistry*: Enslow Publishers)
- [8] Sackett A US520123A - Inside wall covering [online]. [cit. 2019-06-10]. Dostupné z: <https://patentimages.storage.googleapis.com/da/b1/d9/e909b90392f24a/US520123.pdf>.
- [9] Giant Crystals of Naica. [online]. [cit. 2019-06-10]. Dostupné z: <https://www.atlasobscura.com/places/giant-crystals-naica>.
- [10] Černý R, Rovnaníková P a Keršner Z 2009 Vlastnosti modifikované sádry (*Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., Brno*)
- [11] Mokrý vápencová vypírka spalin. [online]. [cit. 2019-06-10]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html.
- [12] Schulze W, Tischer W, Ettel W-p a Lach V 1990 *Necementové maltý a betony* (Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury)
- [13] Škvára F 1995 *Technologie anorganických pojiv I: Vzdušné maltoviny, ostatní anorganická pojiva, technologické výpočty. Část 2* (Praha: Vysoká škola chemicko-technologická)
- [14] Gypsum, Bassanite, Anhydrite [online]. [cit. 2019-06-24]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/>.
- [15] Van Driessche A E S, Stawski T M, Benning L G a Kellermeier M 2017 *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth: From Solution Precursors to Solid Materials*, ed A E S Van Driessche, et al. (Cham: Springer International Publishing) pp 227-56
- [16] Momma K a Izumi F 2011 VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data *Journal of Applied Crystallography* 44 1272-6

- [17] Harmáček J 1961 *Stavební pojiva* (Praha: Státní nakladatelství technické literatury)
- [18] Lach V 1982 *Technologie pro 3. ročník SPŠ stavebních hmot: výroba stavebních pojiv, plniv a betonu* (Praha: SNTL)
- [19] Kontrec J, Kralj D a Brečević L 2002 Transformation of anhydrous calcium sulphate into calcium sulphate dihydrate in aqueous solutions *Journal of Crystal Growth* 240 203-11
- [20] Schierholtz O J 1958 The crystallization of calcium sulphate dihydrate *Canadian Journal of Chemistry* 36 1057-63
- [21] Smith B R a Sweett F 1971 The crystallization of calcium sulfate dihydrate *Journal of Colloid and Interface Science* 37 612-8
- [22] Adrien J, Meille S, Tadier S, Maire E a Sasaki L 2016 In-situ X-ray tomographic monitoring of gypsum plaster setting *Cement and Concrete Research* 82 107-16
- [23] Singh N B a Middendorf B 2007 Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 57-77
- [24] ČSN 72 2301 Sádrová pojiva. Klasifikace. Všeobecné technické požadavky. Zkušební metody Český normalizační institut. Praha 2003.
- [25] Kotlík P 1999 *Stavební materiály historických objektů: Vysoká škola chemicko-technologická*
- [26] Arian M a Sobolev K 2002 The optimization of a gypsum-based composite material *Cement and Concrete Research* 32 1725-8
- [27] Singh M a Garg M 1997 Retarding action of various chemicals on setting and hardening characteristics of gypsum plaster at different pH *Cement and Concrete Research* 27 947-50
- [28] Kovler K 1998 Setting and Hardening of Gypsum-Portland Cement-Silica Fume Blends, Part 1: Temperature and Setting Expansion *Cement and Concrete Research* 28 423-37
- [29] Yu Q L a Brouwers H J H 2011 Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process *Construction and Building Materials* 25 3149-57
- [30] Tesárek P, Drchalová J, Kolísko J, Rovnaníková P a Černý R 2007 Flue gas desulfurization gypsum: Study of basic mechanical, hydric and thermal properties *Construction and Building Materials* 21 1500-9
- [31] Karni J 1956 *Suggestions for the use of gypsum semihydrate in the local building industry*: Building Research Station)
- [32] Hlaváč J 1988 *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. (Praha: Státní nakladatelství technické literatury)
- [33] Schug B, Mandel K, Schottner G, Shmeliov A, Nicolosi V, Baese R, Pietschmann B, Biebl M a SEXTL G 2017 A mechanism to explain the creep behavior of gypsum plaster *Cement and Concrete Research* 98 122-9
- [34] Chappuis J 1999 A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 156 223-41

- [35] Tesárek P, Plachý T, Hájková A, Padevět P a Polák M 2010 Time evolution of "Grey gypsum" mechanical properties *Proceeding of Latest Trends on Engineering Mechanics, Structures, Engineering Geology*. Athens: WSEAS 413-7
- [36] Plachý T, Tesárek P, Ťoupek R a Polák M 2012 Monitoring of mechanical properties evolution of the cast gypsum *Procedia Engineering* 48 562-7
- [37] Finot E, Lesniewska E, Goudonnet J-P, Mutin J-C, Domenech M a Ait Kadi A 2001 Correlating surface forces with surface reactivity of gypsum crystals by atomic force microscopy. Comparison with rheological properties of plaster *Solid State Ionics* 141-142 39-46
- [38] Andrews H 1946 The effect of water contents on the strength of calcium sulphate plaster products *Journal of the Society of Chemical Industry* 65 125-8
- [39] ČSN EN ISO 10456 Stavební materiály a výrobky – Tepelně vlhkostní vlastnosti – Tabelované návrhové hodnoty a postupy pro stanovení deklarovaných a návrhových tepelných hodnot. Český normalizační institut. Praha; 2009.
- [40] ČSN EN 13501-1+A1 Požární klasifikace stavebních výrobků a konstrukcí staveb – Část 1: Klasifikace podle výsledků zkoušek reakce na oheň. Český normalizační institut. Praha; 2010.
- [41] ČSN EN 13279-1 Sádrová pojiva sádrové malty pro vnitřní omítky - Část 1: Definice a požadavky Český normalizační institut. Praha 2005.
- [42] Ibralebbe R, Keerthan P, Mahendran M a Ariyanayagam A 2015 *Thermal performance of magnesium oxide wall board using numerical modelling*
- [43] Ryan J 1962 Study of gypsum plasters exposed to fire *Journal of Research of the National Bureau of Standards C* 66 373-87
- [44] Dolezelova M, Scheinherrova L, Krejsova J a Vimmrova A 2018 Effect of high temperatures on gypsum-based composites *Construction and Building Materials* 168 82-90
- [45] Wakili K G a Hugl E 2009 Four types of gypsum plaster boards and their thermophysical properties under fire condition *Journal of Fire Sciences* 27 27-43
- [46] Thomas G 2002 Thermal properties of gypsum plasterboard at high temperatures *Fire and Materials* 26 37-45
- [47] Couturier J US Patent 6,706,113: Method for producing an anhydrite III or α based hydraulic bonding agent; 2004.
- [48] Pundir A, Garg M a Singh R 2015 Evaluation of properties of gypsum plaster-superplasticizer blends of improved performance *Journal of Building Engineering* 4 223-30
- [49] Çolak A 2001 Characteristics of acrylic latex-modified and partially epoxy-impregnated gypsum *Cement and Concrete Research* 31 1539-47
- [50] Kondratieva N, Barre M, Goutenoire F a Sanytsky M 2017 Study of modified gypsum binder *Construction and Building Materials* 149 535-42

- [51] Aranda B, Guillou O, Lanos C, Daiguebonne C, Freslon S, Tessier C, Laurans M a Baux C 2016 Effect of multiphasic structure of binder particles on the mechanical properties of a gypsum-based material *Construction and Building Materials* 102 175-81
- [52] Broekmans M A T M and Pöllmann H 2018 *Applied Mineralogy of Cement & Concrete*: De Gruyter
- [53] Alizadeh R CementLab. [online].[cit. 2019-01-10]. Dostupné z: http://www.cementlab.com/images/C3S-2week%20L2_os.jpg.
- [54] Singh M a Garg M 1996 Relationship between mechanical properties and porosity of water-resistant gypsum binder *Cement and Concrete Research* 26 449-56
- [55] O'Rourke B, McNally C a Richardson M G 2009 Development of calcium sulfate–ggbs–Portland cement binders *Construction and Building Materials* 23 340-6
- [56] Fraire-Luna P, Escalante-Garcia J a Gorokhovskiy A 2006 Composite systems fluorgypsum–blastfurnance slag–metakaolin, strength and microstructures *Cement and concrete research* 36 1048-55
- [57] Wansom S, Chintasonkro P a Srijampan W 2019 Water resistant blended cements containing flue-gas desulfurization gypsum, Portland cement and fly ash for structural applications *Cement and Concrete Composites* 103 134-48
- [58] Garg M, Jain N a Singh M 2009 Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders *Construction and Building Materials* 23 3138-43
- [59] Shen W, Zhou M a Zhao Q 2007 Study on lime–fly ash–phosphogypsum binder *Construction and Building Materials* 21 1480-5
- [60] Singh M a Garg M 1995 Activation of gypsum anhydrite-slag mixtures *Cement and Concrete Research* 25 332-8
- [61] Marinkovic S a Kostic-Pulek A 2007 Examination of the system fly ash–lime–calcined gypsum–water *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 1121-5
- [62] Singh M a Garg M 1995 Phosphogypsum—fly ash cementitious binder—its hydration and strength development *Cement and Concrete Research* 25 752-8
- [63] Khalil A A, Tawfik A a Hegazy A A 2018 Plaster composites modified morphology with enhanced compressive strength and water resistance characteristics *Construction and Building Materials* 167 55-64
- [64] Kostic-Pulek A, Marinkovic S, S P a J D 2005 Investigation of the possibility of the reutilization of some industrial wastes *Journal of the Serbian Chemical Society* 70
- [65] Yan P a Yang W 2000 The cementitious binder derived with fluorogypsum and low quality of fly ash *Cement and Concrete Research* 30 275-80
- [66] Allahverdi A, Kani E N a Abolhasani S 2011 Binary mixture of natural puzzolana/gypsum activated with portland cement clinker and chemical activators *CEMENT WAPNO BETON* 3 139-47

- [67] Žvironaitė J, Kerienė J, Makutėnienė D a Kizinievič V 2010 The peculiarities of hardening of composite anhydrite cement pozzolanna binding material with not burned natural anhydrite *Materials science (medžiagotyra)* 16 159-64
- [68] Yan P a You Y 1998 Studies on the binder of fly ash-fluorgypsum-cement *Cement and Concrete Research* 28 135-40
- [69] Yan P, Yang W, Qin X a You Y 1999 Microstructure and properties of the binder of fly ash-fluorogypsum-Portland cement *Cement and Concrete Research* 29 349-54
- [70] Escalante-García J I, Martínez-Aguilar O A a Gomez-Zamorano L Y 2017 Calcium sulphate anhydrite based composite binders; effect of Portland cement and four pozzolans on the hydration and strength *Cement and Concrete Composites* 82 227-33
- [71] Martinez-Aguilar O A, Castro-Borges P a Escalante-García J I 2010 Hydraulic binders of Fluorgypsum–Portland cement and blast furnace slag, stability and mechanical properties *Construction and Building Materials* 24 631-9
- [72] Magallanes-Rivera R X, Juarez-Alvarado C A, Valdez P a Mendoza-Rangel J M 2012 Modified gypsum compounds: An ecological–economical choice to improve traditional plasters *Construction and Building Materials* 37 591-6
- [73] Svoboda L, Bažantová Z, Myška M, Novák J, Tobolka Z, Vávra R, Vimmrová A a Výborný J 2005 *Stavební hmoty* (Jaga group)
- [74] Sair S, Mandili B, Taqi M a El Bouari A 2019 Development of a new eco-friendly composite material based on gypsum reinforced with a mixture of cork fibre and cardboard waste for building thermal insulation *Composites Communications* 16 20-4
- [75] Li M, Wu Z a Chen M 2011 Preparation and properties of gypsum-based heat storage and preservation material *Energy and Buildings* 43 2314-9
- [76] Herrero S, Mayor P a Hernández-Olivares F 2013 Influence of proportion and particle size gradation of rubber from end-of-life tires on mechanical, thermal and acoustic properties of plaster–rubber mortars *Materials & Design* 47 633-42
- [77] Binici H a Aksogan O 2017 Insulation material production from onion skin and peanut shell fibres, fly ash, pumice, perlite, barite, cement and gypsum *Materials Today Communications* 10 14-24
- [78] Sayil B a Gurdal E 1999 The physical properties of polystyrene aggregated gypsum blocks *Durability of building materials and components* 8 496-504
- [79] del Rio Merino M, Villoria Sáez P, Longobardi I, Santa Cruz Astorqui J a Porras-Amores C 2019 Redesigning lightweight gypsum with mixes of polystyrene waste from construction and demolition waste *Journal of Cleaner Production* 220 144-51
- [80] Iucolano F, Boccarusso L a Langella A 2019 Hemp as eco-friendly substitute of glass fibres for gypsum reinforcement: Impact and flexural behaviour *Composites Part B: Engineering* 175 107073
- [81] Iucolano F, Liguori B, Aprea P a Caputo D 2018 Thermo-mechanical behaviour of hemp fibers-reinforced gypsum plasters *Construction and Building Materials* 185 256-63

- [82] Li G, Yu Y, Zhao Z, Li J a Li C 2003 Properties study of cotton stalk fiber/gypsum composite *Cement and Concrete Research* 33 43-6
- [83] Fonseca Coelho A W, da Silva Moreira Thiré R M a Araujo A C 2019 Manufacturing of gypsum–sisal fiber composites using binder jetting *Additive Manufacturing* 29 100789
- [84] Rahman T, Lutz W, Finn R, Schmauder S a Aicher S 2007 Simulation of the mechanical behavior and damage in components made of strain softening cellulose fiber reinforced gypsum materials *Computational Materials Science* 39 65-74
- [85] Zhu C, Zhang J, Peng J, Cao W a Liu J 2018 Physical and mechanical properties of gypsum-based composites reinforced with PVA and PP fibers *Construction and Building Materials* 163 695-705
- [86] McCann A M, Bourgeois J, Gazda E K, Oleson J P and Will E L 1987 *The Roman Port and Fishery of Cosa A Center of Ancient Trade*: Princeton University Press)
- [87] McCann A M 1988 The Roman Port of Cosa *Scientific American* 258 102-9
- [88] ASTM C125 Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates. American Society for Testing and Materials. 2007.
- [89] Malhotra V M a Mehta P K 1996 *Pozzolanitic and Cementitious Materials* (Gordon and Breach)
- [90] Glasser F P, Diamond S a Roy D M 1986 Hydration Reactions in Cement Pastes Incorporating Fly Ash and Other Pozzolanitic Materials *MRS Proceedings* 85 167
- [91] Thomas M 2013 *Supplementary cementing materials in concrete*: CRC press)
- [92] Biricik H, Aköz F, Berktaş I I a Tulgar A N 1999 Study of pozzolanitic properties of wheat straw ash *Cement and Concrete Research* 29 637-43
- [93] Khalil A A, Tawfik A, Hegazy A A a El-Shahat M F 2014 Effect of some waste additives on the physical and mechanical properties of gypsum plaster composites *Construction and Building Materials* 68 580-6
- [94] Acquah C, Sie Yon L, Tuah Z, Ling Ngee N a Danquah M K 2016 Synthesis and performance analysis of oil palm ash (OPA) based adsorbent as a palm oil bleaching material *Journal of Cleaner Production* 139 1098-104
- [95] Foo K Y a Hameed B H 2009 Value-added utilization of oil palm ash: A superior recycling of the industrial agricultural waste *Journal of Hazardous Materials* 172 523-31
- [96] Donatello S, Tyrer M a Cheeseman C R 2010 Comparison of test methods to assess pozzolanitic activity *Cement and Concrete Composites* 32 121-7
- [97] Taylor R, Richardson I G and Brydson R M D 2010 Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag *Cement and Concrete Research* 40 971-83
- [98] Snellings R, Mertens G a Elsen J 2012 Supplementary Cementitious Materials *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 74 211-78

- [99] Wong C L, Mo K H, Yap S P, Alengaram U J a Ling T-C 2018 Potential use of brick waste as alternate concrete-making materials: A review *Journal of Cleaner Production* 195 226-39
- [100] Vejmelková E, Keppert M, Rovnaníková P, Keršner Z a Černý R 2012 Application of burnt clay shale as pozzolan addition to lime mortar *Cement and Concrete Composites* 34 486-92
- [101] Navrátilová E a Rovnaníková P 2016 Pozzolan properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars *Construction and Building Materials* 120 530-9
- [102] Malhotra V M 2018 *Condensed Silica Fume in Concrete: 0*: CRC Press)
- [103] Mazloom M, Ramezani pour A A and Brooks J J 2004 Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete *Cement and Concrete Composites* 26 347-57
- [104] Jo B-W, Kim C-H, Tae G-h a Park J-B 2007 Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles *Construction and Building Materials* 21 1351-5
- [105] Hornická skripta - technika a technologie. [online] [cit. 2019-01-10]. Dostupné z: <http://podzemi.solvayovylomy.cz/start.htm>.
- [106] Bárta R 1961 *Chemie a technologie cementu* (Nakl. Československé akademie věd)
- [107] Kotlík P 2001 *Vápno* (Praha: Společnost pro technologie ochrany památek)
- [108] PRŮMYSLOVÁ ODVĚTVÍ VÝROBY CEMENTU, VÁPNA A OXIDU HOŘEČNATÉHO. [online] [cit. 2019-05-10]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecistení/referencni-dokumenty-bref/2016/12/BREF-Cement-vapno_konecny.pdf.
- [109] ČSN 459-1 ed 3 Stavební vápno - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody. Český normalizační institut. Praha; 2015.
- [110] Klouda P 2003 Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd. (Ostrava: ISBN 80-863-6907-2) p 132
- [111] Vimmrova A, Doleželová M a Černý R 2014 Ternární směsi na bázi sádry se zlepšenými mechanickými vlastnostmi. In: *Stavební obzor*, pp 126-31
- [112] Doleželová M, Scheinherrová L a Vimmrová A 2015 Moisture resistance and durability of the ternary gypsum-based binders. In: *Materials Science Forum*: Trans Tech Publ) pp 81-7
- [113] Tydlitát V, Tesárek P, Mňahončáková E a Černý R 2007 Měření hydratačního tepla sádry pomocí různých typů kalorimetrů. In: *Stavební obzor*, pp 225-30
- [114] Tydlitát V, Tesárek P a Černý R 2008 Effects of the type of calorimeter and the use of plasticizers and hydrophobizers on the measured hydration heat development of FGD gypsum *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 91 791-6
- [115] Gudilin E A Electron microscopy [online]. [cit. 2018-08-07]. Dostupné z: http://www.nanometer.ru/2008/12/21/electron_microscopy_55002.html.
- [116] Ludwig R 1998 *Scanning Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg)

- [117] Thomas J a Jennings H The science of concrete [online]. 2012 [cit. 2018-08-07]. Dostupné z: <http://www.iti.northwestern.edu/cement/index.html>.
- [118] Washburn E W 1921 The Dynamics of Capillary Flow *Physical Review* 17 273-83
- [119] Rouquerol J, Baron G, Denoyel R, Giesche H, Groen J, Klobes P, Levitz P, Neimark A V, Rigby S, Skudas R, Sing K, Thommes M a Unger K 2012 Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report) *Pure and Applied Chemistry* 84 107-36
- [120] ČSN EN 13279-2 Sádrová pojiva a sádrové malty pro vnitřní omítky - Část 2: Zkušební metody Český normalizační institut. Praha 2005.
- [121] ČSN EN 13454-2 Pojiva pro podlahové potěry ze síranu vápenatého - Část 2: Zkušební metody Český normalizační institut. Praha; 2019.
- [122] ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu - Část1:Stanovení pevnosti Český normalizační institut. Praha; 2016.
- [123] Dean R B a Dixon W J 1951 Simplified Statistics for Small Numbers of Observations *Analytical Chemistry* 23 636-8
- [124] Dixon's Q-test: Detection of a single outlier. *EDUCATIONAL APPLETs* [online]. 2018 [cit. 2018-12-10]. Dostupné z: http://195.134.76.37/applets/AppletQtest/Applet_Qtest2.html.
- [125] Svoboda L DDtest [online] 2007 [cit. 2019-01-10]. Dostupné z: <http://people.fsv.cvut.cz/~svobodad/DDtest/>.
- [126] International Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures. RILEM Technical Recommendations for the Testing and Use of Construction Materials. London: E & FN Spon, 1994. ISBN 9780419188100.
- [127] ČSN EN ISO 12572 Tepelně vlhkostní chování stavebních materiálů a výrobků - Stanovení vlastností prostupu vodní páry - Misková metoda. Český normalizační institut. Praha; 2018.
- [128] ČSN EN 1015-19 Zkušební metody malt pro zdivo - Část 19: Stanovení propustnosti vodních par zatvrdlými maltami pro vnitřní a vnější omítky Český normalizační institut. Praha; 1999.
- [129] Philip R J 1957 The theory of infiltration: 4. sorptivity and algebraic infiltration equations. *Soil Science* pp 257-64
- [130] Fischer K W 1963 Eignung der Hydratationsthermokurven zur Beurteilung von Halbhydratplastern. *Silikattechnik* pp 26-33
- [131] Demir I a Serhat Baspinar M 2008 Effect of silica fume and expanded perlite addition on the technical properties of the fly ash–lime–gypsum mixture *Construction and Building Materials* 22 1299-304
- [132] Song H, Jeong Y, Bae S, Jun Y, Yoon S a Eun Oh J 2018 A study of thermal decomposition of phases in cementitious systems using HT-XRD and TG *Construction and Building Materials* 169 648-61
- [133] Scrivener K, Snellings R a Lothenbach B 2018 *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*: Crc Press)
- [134] Doleželová M, Maděra J a Vimmrová A 2018 Experimental determination of mechanical parameters for damage modeling of gypsum-based composites *AIP Conference Proceedings* 2040 040009

- [135] Kruis J a kol. SIFEL - Simple Finite Elements [software]. 2018. Dostupné z :
<http://mech.fsv.cvut.cz/~sifel/>.

Přílohy

Příloha 1.: Kompletní přehled objemových hmotností sádrových past

[kg·m ⁻³]	A - uložení v laboratoři				W - uložení pod vodou			
	PC	PM	PS	P	PC	PM	PS	P
7 dní	1048	990	1079	1030	1054	998	1077	1024
28 dní	1064	996	1078	1062	1061	995	1070	1036
90 dní	1066	1015	1060	1057	1048	997	1049	1006
180 dní	1073	1022	1085	1065	1018	1002	1069	1023
360 dní	1058	987	1101	1064	1065	997	1094	1050

Příloha 2.: Kompletní přehled pórovitosti sádrových past

[%]	A - uložení v laboratoři				W - uložení pod vodou			
	PC	PM	PS	P	PC	PM	PS	P
7 dní	58	55.4	60.5	61.2	47.8	57.2	64.7	62.4
28 dní	58.3	55.1	66.6	59.2	59.2	59.8	55.5	49.4
90 dní	59.4	59.3	55.5	55.4	33.4	52.1	54.8	64.9
180 dní	57.5	63.4	57.6	65.2	65.4	64.2	62.3	63.6
360 dní	58.9	62.1	62.3	62.7	56.7	57.2	57.9	57.9

Příloha 3.: Tabulka pevností v tahu za ohybu sádrových past

Pevnost v tahu za ohybu [MPa]						
		7 dní	28 dní	90 dní	180 dní	360 dní
PC	- AD	3.10	3.50	3.20	4.40	3.30
	- WD	3.40	5.40	4.50	3.60	4.90
PM	- AD	3.50	3.80	3.60	6.00	3.00
	- WD	4.30	5.20	4.40	4.00	3.80
PS	- AD	3.20	3.70	3.10	5.30	4.00
	- WD	3.50	5.30	5.20	5.60	5.00
P	- AD	3.90	4.30	4.40	5.00	3.80
	- WD	3.50	4.40	4.50	3.90	4.10

Příloha 4: Data výroby pro zkoušky mechanických vlastností (pasta)

	7 dní	28 dní	90 dní	180 dní	360 dní
PC - AD - WD	9.7.15	8.7.15	7.7.15	15.6.15	18.6.15
PM - AD - WD	9.7.15	8.7.15	7.7.15	15.6.15	18.6.15
PS - AD - WD	9.7.15	8.7.15	7.7.15	15.6.15	18.6.15
P - AD - WD	9.7.15	8.7.15	7.7.15	15.6.15	18.6.15

Příloha 5: Data výroby pro zkoušky mechanických vlastností (kompozit)

	7 dní	28 dní	90 dní	180 dní	360 dní
KC - AU - WU	28.2.17	28.2.17	28.2.17	6.3.17	6.3.17
KM - AU - WU	28.2.17	28.2.17	28.2.17	6.3.17	6.3.17
KS - AU - WU	28.2.17	28.2.17	28.2.17	6.3.17	6.3.17
K - AU - WU	28.2.17	28.2.17	28.2.17	6.3.17	6.3.17
G - AU - WU	28.2.17	6.3.17	6.3.17	6.3.17	6.3.17

Příloha 6: Parametry plynné vlhkosti pro sádrové kompozity a sádrovou maltu, metoda dry-cup

90 dní	A - uložení v laboratoři		W - uložení pod vodou	
	D [m ² ·s ⁻¹]	μ [-]	D [m ² ·s ⁻¹]	μ [-]
KC	2.86E-06	8.05	2.06E-06	11.24
KM	2.50E-06	9.20	2.17E-06	10.63
KS	2.43E-06	9.49	1.88E-06	12.24
K	3.41E-06	6.75	2.14E-06	10.87
G	2.56E-06	9.05	3.29E-06	7.01