



Jméno: Ing. Magdaléna Doleželová
Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství
Předmět: D32MPO **Mikromechanika a popis mikrostruktury materiálů**
Vyučující: Doc. Ing. Jiří Němeček
Datum: 10.6.2015

TERNÁRNÍ SMĚSI NA BÁZI SÁDRY

V současné době se sádra vyrábí převážně s druhotných surovin, tzv. energosádrovců nebo chemosádrovců, a je recyklovatelná. Další výhodou sádry je její energeticky nenáročná výroba, která je zásadní v dopadu na životní prostředí. Výpal sádry probíhá v rozmezí 120 -180°C, v závislosti na vstupní surovině a požadované formě konečného produktu.

Ve stavební praxi se dobře uplatní jako protipožární ochrana hořlavých částí konstrukcí, spadá do kategorie A1 – výrobky nepřispívající k ohni. Pro svoje hygroskopické vlastnosti je vhodná k regulaci vlhkosti v obytných místnostech. Hygroskopické vlastnosti sádry se však negativně odráží na mechanických vlastnostech. S nárůstem vlhkosti dochází k výrazné ztrátě pevnosti, což limituje použití sádrových výrobků pro nosné konstrukce. Řešením tohoto problému by mohla být tvorba ternární směsi, kdy by v ideálním případě došlo ke kompenzaci pevnostních ztrát pucolánovou příměsí a ostatní materiálové parametry by nebyly zásadním způsobem negativně ovlivněny.

I. Stávající práce a poznatky

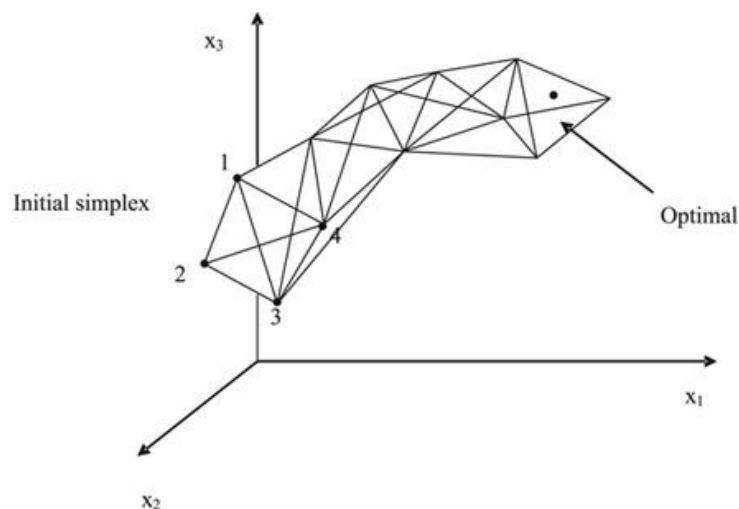
Zlepšení mechanických vlastností přidavkem metakaolinu

1) Optimalizace

Velkým problémem kompozitních materiálů je určení míry spolupůsobení jednotlivých složek. Synergické působení složek těchto směsí nelze odhadnout. Velmi efektivním způsobem při řešení návrhu kompozitních směsí je metoda flexibilního simplexu.

Simplex je n-rozměrný polyedr a jeho tvar je závislý na počtu proměnných (n). Velikost polyedru je vždy o jednu vyšší než je počet proměnných, tedy (n+1). Počet proměnných je dále roven rozměru prostoru. Vyhodnocení výsledků je založeno na

zrušení vrcholu s nejméně příznivými výsledky a jeho nahrazení vrcholem novým. Nový vrchol je vytvořen zrcadlově přes těžiště zbývajících vrcholů (Obr. 1). Tuto metodu navrhli v roce 1962 Spendley, Hext a Himsforth. Vyhodnocení úspěšnosti může probíhat i na základě protahování či zkracování výsledného polyedru, tuto modifikaci vytvořili Nelder a Mead v roce 1965 a bývá označována jako „pružný polyedr“. Optimalizaci je možno ukončit třemi způsoby. Prvním je požadavek na minimální „rozměr“ simplexu, druhým volba minimálního rozptylu hodnot hledané vlastnosti ve vrcholech simplexu a posledním způsobem je volba maximálního počtu iteračních kroků. [1]



Obr. 1: Příklad optimalizace sekvence pro trojrozměrný čtyřstěn [2]

2) Složení směsi

Jednotlivé směsi byly složeny ze sádry, vápna, metakaolinu a vody. Pro optimalizaci těchto složek byl zvolen program SOVA 1.0, ve kterém probíhá optimalizace složení na základě Nelder-Meadova modelu. Hlavním cílem optimalizace bylo zlepšit mechanické vlastnosti sádry a určit optimální množství metakaolinu tak, aby se ve směsi zapojila jeho pucolánová aktivita a jen minimálně působil jako inertní plnivo.

Použití vápna ve směsi slouží k regulaci jejího pH a vnesení hydroxidu vápenatého. Vytvoření alkalického prostředí a přítomnost $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vede k aktivaci metakaolinu. Pokud by byla směs vytvořena pouze ze sádry a metakaolinu, nedošlo by k jeho aktivaci a ve směsi by působil pouze jako inertní plnivo. Alkalicky aktivovaný pucolán naopak vytváří hydratační produkty podobné CSH gelům, ty propůjčí směsi hydraulické vlastnosti a podílejí se i na tvorbě pevnosti.

Tab. 1: Složení zkoušených směsí

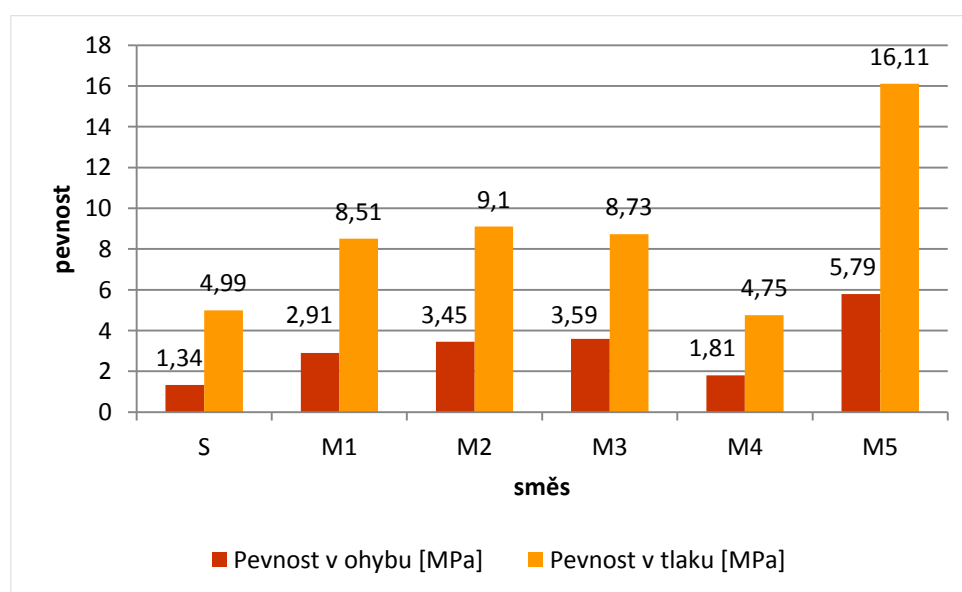
Směs	Sádra	Vápnó	Metakaolin	w/d _s *
	%	%	%	-
S	67	33	0	0,75
M1	65	27	8	0,7
M2	85	7	8	0,7
M3	65	19	16	0,7
M4	65	27	8	0,8
M5	68,3	22,36	9,34	0,75

*w/d_s – voda/suché složky směsi

Složení směsí je uvedeno v Tab. 1. S je označena směs srovnávací, která neobsahuje metakaolin. M1-4 jsou směsi výchozího simplexu, ten vznikl zadáním hraničního množství jednotlivých složek ve směsi (sádra 65-85%, meta 8-16%, voda 0,7-0,8 (w/d_s - voda/suché složky směs), vápnó – dopočteno mimo program do 100% suchých složek. Směs M5 je vytvořena prvním optimalizačním krokem, kdy byly programu zadány dosažené hodnoty pevnosti pro jednotlivé směsi výchozího simplexu.

3) Výsledky měření

V grafu na Obr. 2 jsou hodnoty pevností daných směsí. V prvním interakčním kroku vznikla směs M5, která při porovnání se srovnávací směsí S vykazuje trojnásobné hodnoty pevnosti v tlaku. Při srovnání M5 se směsí M3, která obsahuje zhruba 1,7krát více metakaolinu, je pevnost téměř dvojnásobná i při nižším množství metakaolinu a vyšším vodním součiniteli. Na tomto srovnání se potvrzuje synergické působení složek ve směsi M5. Hodnoty pevnosti dosažené v prvním interakčním kroku byly vyhodnoceny, jako dostačující a optimalizace byla ukončena.



Obr. 2: Pevnost v tlaku směsí

Objemové hmotnosti jednotlivých směsí jsou přímo úměrné pevnosti v tlaku a pohybují se v rozmezí 919 – 1171 kg/m³. Porozita těchto směsí se pohybuje v rozmezí 50 – 60 %. Optimalizovaná směs M5 má objemovou hmotnost 1171 kg/m³ a porozitu 50,3 %.

Vliv na vlhkostní parametry má spolupůsobení jednotlivých složek ve směsi a porozita. Tepelné vlastnosti vzorků se mírně liší, ale nevybočují s rozmezí, které je pro sádrové výrobky běžné. Prokazatelná je lineární závislost související s objemovou hmotností směsí.

4) Závěr

Simplexová optimalizace se ukázala jako výhodný nástroj pro optimalizaci vícesložkového systému. Optimalizace tímto způsobem prokázala, že poměr složek a jejich vzájemné spolupůsobení nelze předvídat. Jako optimální byla zvolena směs, která obsahuje přibližně 10 % metakaolinu, která mechanickými vlastnostmi předčila směs s podstatně vyšším množstvím metakaolinu (16 %). Další měření neprokázaly negativní vliv metakaolinu na ostatní materiálové parametry.

Podrobný popis všech výsledků, včetně postupů měření je součástí bakalářské práce (DOLEŽELOVÁ, Magdaléna. Zlepšování mechanických vlastností směsí na bázi sádry pomocí metakaolinu. 2013. Bakalářské práce. České vysoké učení technické v Praze.)

Trvanlivost směsí s metakaolinem ve vlhkém prostředí

1) Návrh směsí

Návrh směsí pro diplomovou práci vycházel z poznatků získaných v bakalářské práci, kde bylo optimalizační simplexovou metodou zjištěno optimální množství metakaolinu v sádrové směsi. Maximální obsah metakaolinu ve zkoušených směsích byl teda volen kolem 10 % (směs M2). Vzhledem k ceně metakaolinu byly zkoušky provedeny i na směsi s polovičním množstvím (M1). Směs S byla srovnávací a neobsahovala metakaolin. Použití plastifikační přísady bylo motivováno snížením vodního součinitele a tedy snížení porozity. Vodní součinitel byl volen s ohledem na srovnatelnou zpracovatelnost směsí.

Tab. 2: Složení zkoušených směsí

směs	Sádra	Vápno	Metakaolin	Plastifikátor	Voda
	[%]	[%]	[%]	[%]	[w/d _s]
S	77	21,2	0	1,8	0,5
M1	77	15,7	5,5	1,8	0,5
M2	77	10,2	11	1,8	0,45

w/d_s – poměr vody a suchých složek směsi

Cílem diplomové práce bylo ověřit, zda je metakaolin obsažený v sádrové směsi schopen kompenzovat ztráty pevnosti, které sádra vykazuje, pokud je uložena v prostředí se zvýšenou vlhkostí. Vzorky byly tedy vyhotoveny ve dvou sadách, z nichž jedna byla uložena v laboratorním prostředí (ozn. A) a druhá byla vystavena působení 97 % vlhkosti (ozn. W).

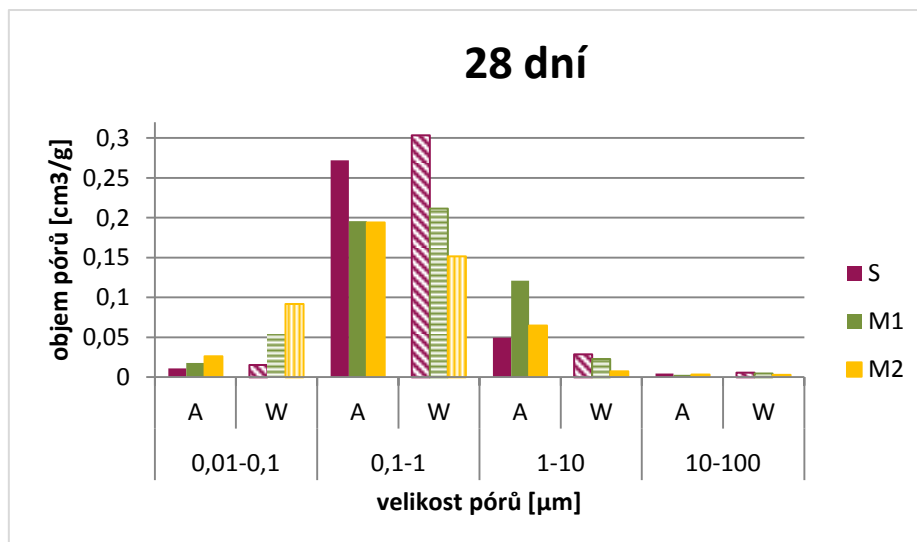
2) Výsledky měření

Všechna měření byla provedena na vzorcích vysušených při 50 °C až do ustálení hmotnosti. Objemová hmotnost vzorků je v rozmezí 1255 – 1365 kg/m³ (Tab. 3). Porozita jednotlivých směsí klesá se vzrůstajícím množstvím metakaolinu ve směsi. Dále můžeme u směsí s metakaolin pozorovat, že vzorky uložené ve vlhku (W) mají porozitu vždy nižší vzorky uložené v laboratorních podmínkách (A).

Tab. 3: Fyzikální vlastnosti směsí

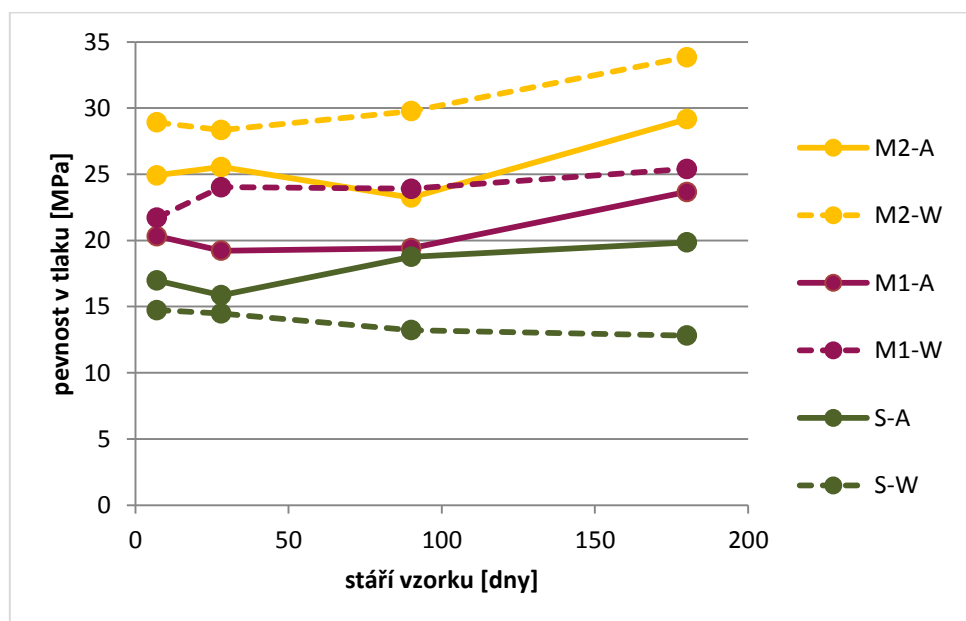
směs		Objemová hmotnost	Hustota		Porozita	
			[kg/m ³]		[%]	
		[kg/m ³]	7 dní	28 dní	7 dní	28 dní
S	A	1255	2334	2247	43,1	43,7
	W	1270	2324	2326	45,1	44,5
M1	A	1265	2362	2261	43,3	44,1
	W	1310	2168	2160	39	38,3
M2	A	1323	2291	2301	39,9	39,3
	W	1363	2189	2124	35,1	35,6

Rozložení pórů ve směsi je znázorněno na Obr. 3. Směs bez metakaolinu má převážnou většinu pórů v rozmezí 0,1 – 1 μm. U směsí s metakaolinem je v tomto rozmezí také převážná většina pórů, ale můžeme pozorovat zjemnění porézní struktury nárůstem objemu pórů v rozmezí 0,01 – 0,1 μm. Rozložení pórů se liší i v závislosti na uložení vzorků. Pokud porovnáme vzorky s metakaolinem uložené na vzduchu (A) a ve vlhku (W), můžeme pozorovat, že vzorky při uložení ve vlhkém prostředí mají hutnější strukturu a nižší porozitu. A proto předpokládáme, že pro vývoj hydratačních produktů metakaolin potřebuje dostatečné množství vlhkosti, které mu sádrová směs ani laboratorní podmínky nedokáží poskytnout.



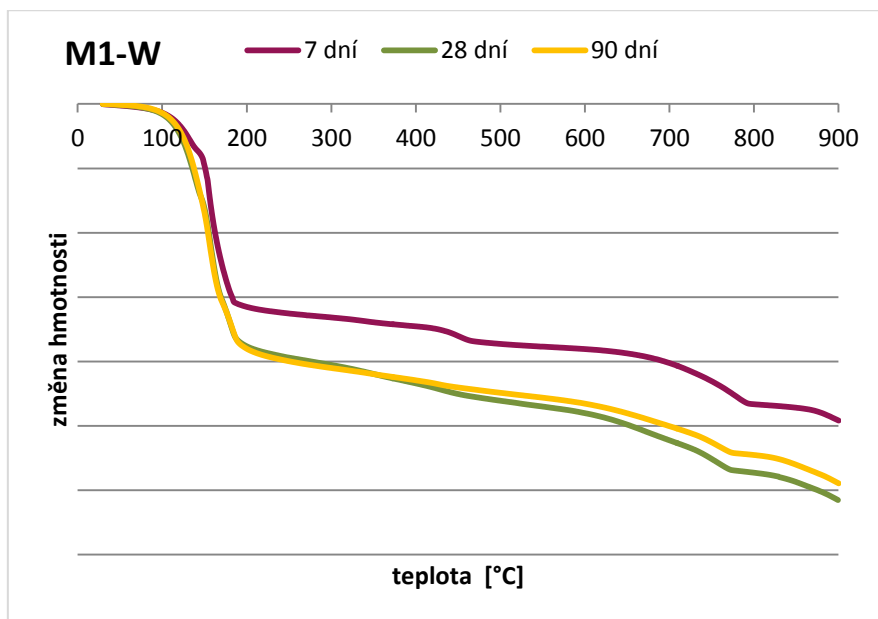
Obr. 3: Rozložení pórů ve směsích

Rozhodujícím kritériem pro vyhodnocení účinků metakaolinu na sádrovou směs byly mechanické vlastnosti (Obr. 4). Směs bez metakaolinu uložená v laboratorních podmínkách (S-A) vykazovala v čase mírný nárůst pevnosti, který bude způsoben karbonatací vápna ve směsi. Při uložení ve vlhku (S-W) došlo ke klasickému poklesu pevnosti, který sádra vykazuje, pokud je vystavena vlhkosti. U směsí, které obsahují metakaolin můžeme pozorovat vždy nárůst pevnosti v čase. Pokud jsou tyto směsi navíc uloženy ve vlhku (M1-W, M2-W) dosahují vyšších pevností, než při uložení na vzduchu (M1-A, M2-A), tento fakt odpovídá charakteru porézní struktury materiálů i předpokladu, že pro tvorbu CSH fází a ettringitu potřebuje metakaolin dostatečné množství vlhkosti.



Obr. 4: Pevnost v tlaku zkoušených směsí

Přítomnost CSH fází a ettringitu ve směsi lze prokázat DSC/TG analýzou. Kdy na termogravimetrických křivkách můžeme pozorovat výraznější úbytek hmotnosti v teplotním rozmezí charakteristickém pro rozklad těchto fází. Na Obr. 5 je pro ukázkou znázorněna křivka pro směs M1-W, kde můžeme pozorovat v teplotním rozmezí 120-180 °C větší úbytek hmotnosti ve 28 a 90 dnech. V tomto teplotním pásmu dochází k rozkladu sádrovce, CSH fází a ettringitu. Větší hmotnostní úbytek potvrzuje přítomnost CSH fází a ettringitu ve směsi. Dále můžeme s překrytí křivek ve 28 a 90 dnech usuzovat, že vývoj těchto fází byl ukončen již ve 28 dnech stáří vzorků.



Obr. 5: Termogravimetrická křivka směsi M1 pro různá časová období

3) Závěr

Cílem práce bylo zjistit, zda je metakaolin schopen kompenzovat ztráty pevnosti, které se u sádrových směsí a výrobků projevují v souvislosti s působením zvýšené vlhkosti. Výsledky pevnosti v tlaku prokázali, že je metakaolin schopen tyto ztráty kompenzovat a naopak je vlhkost při vývoji jeho struktury žádoucí.

Podrobný popis všech výsledků, včetně postupů měření je součástí diplomové práce (DOLEŽELOVÁ, Magdaléna. Trvanlivost ternárních směsí na bázi sádry. 2015. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze.)

II. Disertační práce

Téma disertační práce bude navazovat na poznatky získané v bakalářské a diplomové práci. Z předchozích prací budou převzaty především poznatky týkající se optimálního množství pucolánu ve směsi. Ternární směs (troj-pojivová) bude i nadále složena ze sádry, vápna a pucolánu, kde bude převážnou většinu směsi tvořit sádra.

Z teoretického hlediska bych ráda rozšířila svoje znalosti především v oblasti pucolánů. Výroba, zpracování a užití ve směsích podobného složení.

1) Návrh směsí

V současné době připravuji vzorky se čtyřmi druhy pucolánové příměsi. Tyto vzorky budou uloženy v laboratorních podmínkách a ve vodě. Trvanlivost těchto směsí bude hodnocena na základě výsledků pevnosti v tlaku, v závislosti na délce a způsobu uložení. Na hodnotách tepelně technických a vlhkostních parametrů bude zkoumáno, zda směsi nejsou pucolánem negativně ovlivněny. Porozimetrie a termogravimetrie by měla pomoci objasnit vývoj struktury v případě přidání pucolánu do sádrové směsi.

V Tab. 4 jsou uvedeny vybrané pucolány spolu s výrobcem a amorfním podílem v surovinové směsi. Právě na základě amorfní podílu v daném materiálu bylo zvoleno jeho množstevní zastoupení ve směsi. Výchozím bylo 10 % zastoupení metakaolinu na jehož základě došlo k dopočtu ostatních pucolánů, vždy tak aby bylo amorfního podílu ve směsi stejné množství.

Tab. 4: Přehled použitých pucolánů

pucolán	výrobce, název...	amorfní podíl [%]	zastoupení ve směsi [%]
cihelný prach	Heluz Olomouc	45,3	16,8
metakaolin	Mefisto L05	76,1	10
mikrosilica	Stachema, Stachesil S	90	8,5
vysokopeční granulovaná struska	Kotouč Štramberk	87,7	8,7

Složení jednotlivých směsí je uvedeno v Tab. 5, množství pucolánu je, jak již bylo zmíněno, odvozeno od obsahu amorfní fáze v surovině, vápno je ve všech směsích zastoupeno 10 %, množství sádry je dopočteno vždy do 100 % suchých složek. Množství záměsové vody je stanoveno zkouškou rozlivu na střešacím stolku s požadavkem na srovnatelné zpracovatelnosti směsi, jako optimální byl zvolen rozliv 185 ± 5 mm. Čerstvá směs byla umístěna do Vicatova prstence, který byl následně pohybem vzhůru odstraněn, následovalo 25 úderů střešacím stolkem, rozliv čerstvé směsi byl změřen ve dvou na sebe kolmých směrech. Množství vody je uváděno na 100 % suché směsi.

Tab. 5: Složení navržených směsí

ozn.	pucolán [%]		vápno [%]	sádra [%]	voda [ml/kg]
A	cihelný prach	16,8	10	73,2	680
B	metakaolin	10		80	700
C	mikrosilica	8,5		81,5	730
D	struska	8,7		81,3	670
S	-	-		90	700

Před výrobou těles bude ještě provedena zkouška doby tuhnutí pomocí Vicatova přístroje, na jejím základě bude zvolen způsob výroby jednotlivých těles (velikost záměsi). Vzhledem k velkému množství vzorků by bylo lepší provést odlití většího množství těles z jedné záměsi, není však zatím jasné zda to doba tuhnutí dovolí a je třeba počít s možností odlišného chování směsi ve větším množství. Tab. 6 obsahuje přehled předpokládaných zkoušek na směsích. DSC analýza je vzhledem k časové náročnosti měření zatím nerozplánována.

Tab. 6: Předpokládané zkoušky

	tělesa	doba uložení					rez.
		7	28	90	180	360	
dynamický modul, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku	sada trámčů	ano	ano	ano	ano	ano	ano
difuze	3x válce	ne	ne	ano	ne	ano	-
tep. tech. Vlastnosti	2x krychle 10cm	a/n	ano	ano	ano	ano	-
DSC/TG	libovolné						-
porozimetrie	libovolné	ano	ano	ano	ano	ano	-
nasákavost	krychle 5cm	ne	ano	ano	ano	ano	-

Seznam literatury:

- [1] TAUFER, I., DRABEK O. a JAJŮREK M., METODA SIMPLEXŮ – efektivní nástroj pro řešení optimalizačních úloh. *CHEMagazín: časopis pro chemicko-technologickou a laboratorní praxi* [online]. Pardubice: Ing. Miloslav Rotrekl, 2010, XXI, č. 6, s. 31-34 [cit. 2013 03-24]. ISSN 1210-7409. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XX_6_cl13.pdf
- [2] SANTOS, Q.O., NOVAES C.G., BEZERRA M.A., LEMOS V.A., MORAENO I., SILVA D.G., et al. *Application of Simplex Optimization in the Development of an Automated* [online] Preconcentration System for Manganese Determination. *J. Braz. Chem. Soc.* 2010;21(12):2340-2346
- [3] SVOBODA, L. Simplexová optimalizace kompozitních materiálů. *CHEMagazín: časopis pro chemicko-technologickou a laboratorní praxi* [online]. Pardubice: Ing. Miloslav Rotrekl, 2011, XXI, č. 4 [cit. 2013-03-24]. ISSN 1210-7409. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_cl6.pdf
- [4] SVOBODA, Luboš. *SOVA 1.0: Manuál* [flash disk]. 2011 [cit. 11.4.2013].