

Laboratorní simulace procesu tvorby výkvětů na povrchu silikátových kompozitů

Jaromír Vojáček, Pavel Leber, Jaroslava Ledererová, Miroslav Svoboda, Martin Vyvázil

Příspěvek se zabývá problematikou simulace tvorby výkvětů v laboratorních podmínkách na povrchu silikátových kompozitů. Pro ověření procesu tvorby výkvětů byly vybrány dva způsoby simulace. První způsob představuje vkládání zkušebních těles silikátových kompozitů do roztoků příslušných výkvětotvorných látek, u druhého se výkvětotvorné látky aplikují přímo do směsi kompozitu při jeho výrobě.

Charakteristika výkvětů

Výkvěty nazýváme nahromadění rozpustných látek, především solí, na povrchu stavebních hmot či výrobků za vhodných klimatických podmínek, nejčastěji ve formě jehličkovitých, vločkových krystalků, které postupně přechází až v prášek.

Výkvěty lze dle původu rozdělit na primární a sekundární.

1. *Primární výkvěty* jsou to výkvěty, jež vznikly z výkvětotvorných látek, obsažených původně již v samotných stavebních hmotách či výrobcích. Jsou různého původu. Mohou být na staveních hmotách či výrobcích již v okamžiku dodání na trh nebo se mohou teprve za vhodných podmínek dodatečně vytvořit.
2. *Sekundární výkvěty* jsou výkvěty, jež vznikly na stavebních hmotách či výrobcích až po jejich upotřebení. Jsou tvořeny výkvětotvornými látkami jež se dostaly do hmot z okolního prostředí, např. vnikáním vody bohaté na rozpustné látky, stykem s půdou, ovzduším nebo nevhodným skladováním.

Rizikové faktory, které mohou být příčinou vzniku výkvětů na různých stavebních hmotách

Hlavní podmínkou tvorby výkvětů je přítomnost vodprozpustných solí, vody jako rozpoštědla a vhodná porozita hmot či výrobků.

Proces tvorby výkvětů na stavebních hmotách či výrobcích je dále závislý na celé řadě faktorů.

Mezi nejvýznamnější faktory patří :

- Rozsah relativní vlhkosti vzduchu
- Rozsah teploty okolního prostředí
- Rozsah koncentrace vodorozpustných solí
- Tvar, velikost vzorku
- Porozita vyrobených vzorků

Mimo uvedené faktory je nutno zmínit i rizikové faktory uplatňující se při vlastní výrobě stavebních hmot či výrobků.

Vybrané rizikové faktory tvorby výkvětů z hlediska výroby stavebních hmot (pórobetony, „klasické“ betony, pálené cihly a vápenopískové cihly připravené hydrotermálním procesem) uvádí následující přehled.

Pórovité betony: nejčastější typ výkvětu bezvodý síran sodný (Na_2SO_4 – thenardit)

Rizikové faktory:

- Styk kondenzátové vody „znečištěné“ alkáliemi, sírany s tělesy v procesu autoklávování
- Uvolnění alkálií z křemičité suroviny (křemičitý písek) v průběhu hydrotermálního procesu. Při hydrotermálním procesu reagují živce z písku s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a uvolňují KOH nebo NaOH.
- Uvolnění alkálií z cementů použitých při výrobě pórobetonů v procesu autoklávování
- Zvýšená koncentrace síranových iontů
- Vliv různých autoklávovacích režimů

„Klasické“ betony: rozmanité typy výkvětů, a to dle druhu přítomné výkvětovné složky či složek (výkvěty na bázi síranů, chloridů, dusičnanů, uhličitánů apod.)

Rizikové faktory:

- Uvolnění výkvětovných složek v dostatečném množství z hlediska výkvětovnosti ze vstupních surovin (kamenivo, voda, příměsi či přísady, cement)
- Nedostatečné zhutnění betonové směsi – nárůst kapilární pórovitosti, snadnější migrace výkvětovných složek na povrch betonů a následná krystalizace solí
- Vysoký vodní součinitel – opět nárůst kapilární pórovitosti, neboť přebytečná voda, která není využita pro hydrataci, se ze směsi odpaří a zanechá kapilární póry, kterými poté dochází k migraci výkvětovných složek na povrch betonů

Keramika-pálené cihly : nejčastější typ výkvětu sádra ($\text{Ca SO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), sádrovec ($\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

Rizikové faktory:

- Uvolnění výkvětovných složek v dostatečném množství z hlediska výkvětovnosti ze vstupních surovin v procesu pálení cihlového střepu (jílovité hlíny obsahují často FeS_2 a CaCO_3). FeS_2 se oxiduje při výpalu na SO_2 , který pak reaguje s CaCO_3 až na CaSO_4 , jehož hydratační produkty (sádra a sádrovec) jsou nejběžnější výkvětovné soli přítomné na povrchu keramických výrobků
- Vliv různých vypalovacích režimů

Vápenopískové cihly připravené hydrotermálním procesem: rozmanité typy výkvětů, a to dle druhu přítomné výkvětovné složky či složek (výkvěty na bázi síranů, chloridů, dusičnanů, uhličitánů apod.) Nejčastější typ výkvětů uhličitan vápenatý (CaCO_3)

Rizikové faktory:

- Uvolnění výkvětovných složek v dostatečném množství z hlediska výkvětovnosti ze vstupních surovin (kamenivo – křemičitý písek viz. rizikové faktory pro pórovité betony; voda, příměsi či přísady – pigmenty, vápno)
- Styk kondenzátové vody „znečištěné“ výkvětovnými složkami s tělesy v procesu autoklávování
- Vliv různých autoklávovacích režimů
- Vliv různých kompaktovacích tlaků při přípravě cihel

Pro všechny uvedené stavební hmoty je neméně důležitý i vhodně zvolený způsob jejich uložení (skladování). Z hlediska potlačení výkvětovitosti je žádoucí volit uložení s minimální vzdušnou vlhkostí, s omezeným prouděním vzduchu a vhodnou teplotou. Nejvíce se výkvěty tvoří u výrobků, které jsou dlouhodobě uloženy v paletách zabalených např. v polyethylenových fóliích. Zde se v průběhu skladování vytváří vhodné podmínky pro tvorbu výkvětů (nárůst vzdušné vlhkosti způsobí vyplavení výkvětovitých složek na povrch výrobku a následně vznik povlaků vykrystalizovaných solí). Dalším negativním jevem z hlediska výkvětovitosti je také pronikání srážkových vod do skladovaných výrobků, opět dochází k nežádoucím změnám vlhkostních poměrů.

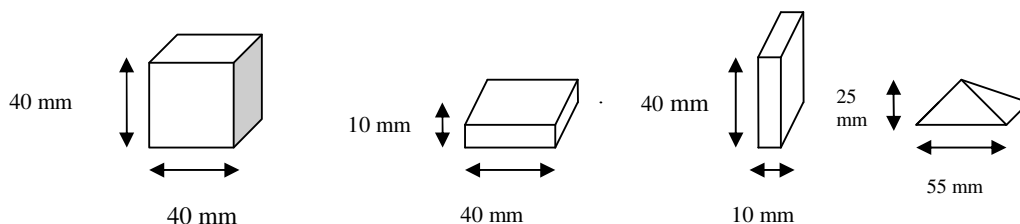
Simulace tvorby výkvětů

Obecně lze konstatovat, že všechny známé metody jsou založeny na principu vynesení výkvětovité látky na povrch vzorku, a její následné vyhodnocení (kvantitativně i kvalitativně).

Simulace tvorby sekundárních výkvětů

Výkvěty CaCO_3

Z výše uvedených hmot byly pro simulaci tvorby sekundárních výkvětů vybrány pigmentované vápenopískové cihly připravené hydrotermálním procesem. Byly provedeny prvotní zkoušky ověřování náchylnosti kompozitů ke tvorbě výkvětů. Vzorky cihel byly připraveny postupným rozřezáním na jednotlivé tvary zkušebních tělísek. Parametry tělísek uvádí následující obrázek č. 1.



Obrázek č. 1: Tvary zkušebních tělísek:

Hlavním předpokladem úspěšného simulování nárůstu výkvětů je přítomnost a pohyb kapalné fáze uvnitř vápenopískového kompozitu. Na připravených zkušebních tělesech byla před zkouškou simulace výkvětovitosti stanovena nasákavost po 24 hodinách vodního uložení, viz. tabulka č.1

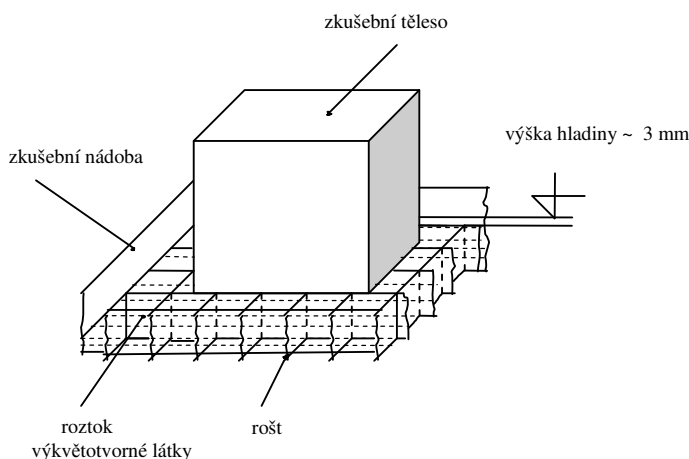
Tabulka č.1: nasákavost zkušebních těles:

| | m suchá (g) | $m_{24h\text{ voda}}$ (g) | nasákavost v % |
|-------------|-------------|---------------------------|----------------|
| 40x40 mm | 125,02 | 141,64 | 13,3 |
| 40x40x10 mm | 31,62 | 35,62 | 12,7 |

Nasákavost je totiž jeden z klíčových faktorů z hlediska potenciálního výskytu a tvorby výkvětů na vápenopískových kompozitech. Se zvyšující se nasákavostí absorbuje kompozit

více výkvětovorné látky za učitou časovou jednotku než kompozit s nižší nasákavostí a dojde k intenzivnějšímu nárůstu výkvětů na jeho povrchu.

Jednotlivá připravená zkušební tělesa byla poté umístěna do příslušných roztoků výkvětovorné látky. Bližší popis umístění vzorků a zkoušecího prostoru uvádí obrázek č. 2



Obrázek č. 2: Simulace výkvětovornosti

Ve vztahu k povaze kompozitu byl jako výkvětovorná látka použit hydroxid vápenatý (ve formě roztoků v odstupňované koncentrační škále). Rozpuštěním příslušného množství hydroxidu vápenatého ve vodě byly připraveny tři vodné roztoky (0,4g/l ; 0,8 g/l; 1,7 g/l - nasycený roztok). Jako porovnávací standardní prostředí byla vzata destilovaná voda.

Hydroxid vápenatý poté postupně pomocí kapilárních sil prostupuje hmotou vzorku až na jeho povrch, kde následně za přítomnosti vzdušného oxidu uhličitého (dále jen CO_2) přechází na uhličitán vápenatý (dále jen CaCO_3), jež je hlavní složkou vápenných výkvětů na vápenopískových kompozitech. Prívod vzdušného CO_2 k povrchu vzorků byl podpořen jeho nucenou cirkulací pomocí stolního větráku. Hladina roztoku hydroxidu vápenatého se v průběhu vztlínání udržovala postupným doléváním na konstantní hodnotě.

Na zkušebních tělesech byla sledována postupná tvorba výskyt výkvětu CaCO_3 v časovém horizontu 7 , 14 dní.

Zatěžující prostředí pro simulaci výkvětovornosti byly tyto:

- prostředí laboratorního uložení - relativní vlhkost cca 40 %, teplota cca 15 °C, nucená cirkulace CO_2
- prostředí laboratorního uložení - relativní vlhkost cca 40 %, teplota cca 15 °C, bez nucené cirkulace CO_2
- prostředí se zvýšenou vlhkostí - relativní vlhkost >70 %, teplota 20 °C, nucená cirkulace CO_2
- prostředí se zvýšenou vlhkostí - relativní vlhkost >70 %, teplota 20 °C, bez nucené cirkulace CO_2

Dílejší poznatky

V procesu simulace výkvětovornosti se ověřoval optimální tvar zkušebního tělesa a vhodné zatěžující prostředí pro neintenzivnější výskyt a tvorbu výkvětu.

Po určitém časovém období byly vzorky vyjmuty z roztoků hydroxidu vápenatého a volně vysušeny při laboratorních podmínkách. Poté došlo k vizuálnímu vyhodnocení tvorby

výkvětů. Jako standard sloužila pro porovnání sada zkušebních těles ponořená v destilované vodě.

Tvorba a nárůst výkvětů za určitou časovou jednotku přímo koresponduje se zvyšující se koncentrací $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v roztoku. Nejintenzivnější tvorba CaCO_3 byla pozorována v nejkonzentrovanejším, tedy nasyceném roztoku.

V prostředí se zvýšenou vlhkostí - relativní vlhkost $> 70\%$, teplota $20\text{ }^\circ\text{C}$ s nucenou cirkulací CO_2 se projevila náchylnost vápenopískového kompozitu ke zniku výkvětů v maximální možné míře. Na povrchu těles byly souvislejší viditelné mapky až souvislé mapy výkvětů. Kdežto v ostatních typech prostředí se žádné výkvěty CaCO_3 vůbec netvořily nebo byly zaznamenány pouze slabě viditelné nesouvislé mapky výkvětů. Potvrdila se tak i skutečnost že pro výskyt a tvorbu výkvětu CaCO_3 v maximální míře je nutnou podmínkou nucená cirkulace vzdušného CO_2 a zvýšená relativní vlhkost vzduchu v okolním prostředí.

Výkvěty Na_2SO_4

Jako zástupce síranového výkvětu často se vyskytujícím na stavebních hmotách a výrobcích byl vybrán síran sodný.

Vzorky cihel byly připraveny opět postupným rozřezáním na jednotlivé tvary zkušebních tělísek, viz. výkvěty CaCO_3

Tabulka č.2: nasákavost zkušebních těles:

| | m suchá (g) | $m_{24\text{h voda}}$ (g) | nasákavost v % |
|-------------|-------------|---------------------------|----------------|
| 40x40x40 mm | 121,2 | 135,0 | 11,4 |
| 40x40x10 mm | 29,7 | 33,1 | 11,4 |
| hranol | 58,2 | 65,0 | 11,7 |

Jednotlivé připravené sady zkušebních těles byly poté umístěny do příslušných roztoků výkvětotvorné látky Na_2SO_4 (5% ; 2,5% ; 0,5%). Jako zatěžující prostředí bylo použito laboratorního uložení - relativní vlhkost cca 40 %, teplota cca $15\text{ }^\circ\text{C}$. Po prosáknutí celého vzorku z jedné zkušební sady se tento vytáhl z roztoku a nechal volně vyschnout v laboratorních podmínkách, pak se vyhodnotil vizuálně nárůst výkvětu. Ostatní zkušební tělesa se nechala v roztocích 2 a 4 dny, poté se opět po vysušení v laboratorních podmínkách hodnotil nárůst výkvětu. Viz obrázek číslo 3.

Jako standard sloužila pro porovnání sada zkušebních těles ponořená v destilované vodě.



Obrázek č. 3 : nárůst výkvětu po 4 denním umístění vzorků v 5 % roztoku Na_2SO_4

Tabulka č.3: Množství nasáklého roztoku Na_2SO_4 po prostupu celým objemem vzorku

| | m 5% roztoku (g) / m Na_2SO_4 (g) | | m 2% roztoku (g)/ m Na_2SO_4 (g) | | m 0,5% roztoku (g)/ m Na_2SO_4 (g) | |
|-------------|--|------|---|------|---|-------|
| | 40x40x40 mm | 13 | 0,65 | 13,4 | 0,27 | 12,9 |
| 10x40x40 mm | 3,4 | 0,17 | 3,3 | 0,07 | 3,2 | 0,017 |
| 40x40x10 mm | 3,4 | 0,17 | 3,3 | 0,07 | 3,4 | 0,016 |
| hranol | 6,3 | 0,32 | 6,9 | 0,14 | 6,6 | 0,033 |

Dílejší poznatky

Po prostupu roztoků celým objemem zkušebních těles a následným vysušením při laboratorních podmínkách se vizuálně hodnotil výkvět Na_2SO_4 .

Po nasáknutí trojbokých hranolů došlo k mírnému nárůstu výkvětu jen u 5 % roztoku, u zkušebních těles 40x10x40 mm a 10x40x40 mm byl zaznamenán výkvět pouze u 5 % a 2% roztoku. Povrch zkušebních těles 40x40x10 mm byl bez viditelných výkvětů pro všechny tři roztoky.

Simulace tvorby primárních výkvětů

Při tomto způsobu simulace se výkvětová látka přidává přímo do procesu výroby kompozitu. V současnosti probíhá příprava vápenopískového kompozitu hydrotermálním způsobem. Na připravených zkušebních tělesech se po vyautoklávování a eventuálním rozřezání na požadované rozměry provedou zkoušky náchylnosti k výkvětovitosti. Postup je stejný jako v případě simulace tvorby sekundárních výkvětů, jen se roztok výkvětové látky nahradí destilovanou vodou.

U tohoto způsobu simulace lze také provést i další zkoušky náchylnosti k výkvětovitosti:

- po vytažení z autoklávu vysušit při laboratorní teplotě a vyhodnotit nárůst výkvětu.
- po vytažení z autoklávu zabalit do PE fólie a skladovat v laboratorních podmínkách.

Závěr

Nejvýraznější tvorba CaCO_3 byla pozorována v nasyceném roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$. V prostředí se zvýšenou vlhkostí s nucenou cirkulací CO_2 se projevila náchylnost vápenopískového kompozitu ke zniku výkvětů v maximální možné míře.

0,5% roztok Na_2SO_4 po nasáknutí celých těles a jejich následným vysušením v laboratorních podmínkách nezpůsobil růst výkvětu na jejich povrchu, tvorba výkvětu byla detekována až po dvou dnech expozice. Je tedy patrné, že maximální koncentrace Na_2SO_4 , jež za daných podmínek nezpůsobí výkvět, leží pod hranicí 0,5 %.

Získané poznatky budou průběžně prezentovány pro odbornou veřejnost na konferencích, seminářích či v článkách v relevantních časopisech.

Tento příspěvek by vytvořen s podporou výzkumného centra MŠMT ČR číslo 1M06005.

Literatura

1. Brocken, H. and Nijland, T. : White efflorescence on brick masonry and concrete masonry blocks, wit emphasis on sulfate efflorescence on concrete blocks, *Construction and Building Materials*, 18, 2004. 315-323
2. Matějka J.: Výkvěty v keramice a na stavbách, *Knihovny Staviva* , svazek 6, Praha 1948
3. L. Pel, H. Huinink, K. Kopinga : Salt transport and crystallization in porous building materials, *Magnetic Resonance Imaging*, Volume 21, Issues 3-4, April-May 2003, 317-320