Možnosti využití termické analýzy v oblasti stavebních materiálů

Ing. Pavel MEC
Ing. Tereza MURÍNOVÁ
doc. Ing. Karel KUBEČKA, Ph.D.
VŠB–TU Ostrava, Fakulta stavební

Článek se zabývá použitím termické analýzy jako účinného nástroje pro hodnocení stavebních materiálů.

The potential of thermal analysis in the evaluation of building materials

The article deals with the use of thermal analysis as an effective tool for the evaluation of building materials. The applied method of combined DSC/TG analysis is briefly described. Its utilization is illustrated by analyzing a sample of carbonated concrete.

Úvod

Pro analýzu stavebních materiálů je možné využít mnoho instrumentálních metod. Klasická chemická analýza se již v současné době příliš nepoužívá, přednost získávají metody spektroskopické. Infračervená nebo rentgenová spektroskopie či rentgenová difrakce umožňuje v krátkém čase získat představu o chemické i fázové skladbě materiálu. Při analýze hmot, jako je beton či jiné maltoviny, je užitečnější znalost fázového (mineralogického) složení vzorku. Složité minerální fáze a jejich interakce s okolím ovlivňují vlastnosti materiálu. Rentgenovou difrakcí můžeme získat velmi přesné informace o fázovém složení vzorku, analýza množství jednotlivých fází je však obtížnější. V tomto případě se jeví jako výhodné použití termické analýzy.

Metoda je založena na jednoduchém sledování hmotnostních a tepelných změn při zahřívání vzorku. Jeho složení je tak možno analyzovat hodnocením fázových přeměn. Nevýhodou je menší přesnost ovlivněná mnoha faktory. Především každá tepelně reagující chemická směs má jinou teplotu přeměny, jednotlivé fáze se mohou teplotně překrývat. Pokud jsou však na daném zařízení předem změřeny různé standardy chemických látek, jsou pak použitelné jako porovnávací. Existují také různé knihovny termálních křivek [8] a další lze nalézt v dostupné vědecké literatuře [1]. Stavební materiály jsou již z hlediska tepelného chování poměrně dobře prozkoumány a řada jevů je popsána. Pro analýzu látek, jako je beton, tak lze termickou analýzu velmi dobře použít a získat kvalitní informaci o jeho složení nebo degradaci, např. vlivem karbonatace.

Termická analýza

Pod tímto pojmem jsou zahrnuty veškeré metody, které studují vlastnosti látek v závislosti na tepelném působení. Za první aplikaci termické analýzy je považováno zkoušení jílovitých minerálů, tzv. heating curve, metodou (diferenční termickou analýzou bez referenčního vzorku), kterou Le Chatelier publikoval v roce 1887 [2].Vzorek umístěný v peci je teplotně zatěžován definovanou teplotní rampou a měřicí zařízení zaznamenává simultánně změnu sledované veličiny a teploty.

Metody

Dělí se v závislosti na sledovaném parametru materiálu. Nejčastěji se používají ke stanovení fázového složení materiálu [3], [4]:

- termogravimetrická analýza (TG) sleduje změny hmotnosti zkoumaného vzorku;
- diferenční termická analýza (DTA) hodnotí rozdíl teploty mezi zkoušeným a referenčním vzorkem;
- diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) sleduje tepelný tok, který je třeba dodat do systému pro udržení stejné teploty zkoušeného a referenčního vzorku.

Kromě fázového složení materiálu je možné zkoumat změny mechanických, elektrických, magnetických či jiných vlastností v závislosti na působící teplotě [3], [4].

Moderní přístroje umožňují simultánní měření několika veličin, čímž získáme přehled o různých charakteristických znacích materiálu. Typickým příkladem je kombinace termogravimetrické a diferenční termické analýzy, případně termogravimetrické analýzy a diferenční skenovací kalorimetrie [4].

Hodnocení výsledků

Za vyhodnocení můžeme považovat několik výstupů. Základem je pozorování exotermických a endotermických jevů na křivce tepelného toku. Určíme tak počet změn a jejich velikost. Společně s termogravimetrickou křivkou můžeme říci, zda jde o změny rozkladné, při nichž dochází např. k uvolňování plynů ze sloučeniny, nebo pouze o změny strukturní, jako je změna krystalové struktury [3].

Při podrobnější analýze za využití derivačních křivek můžeme stanovovat počáteční a konečnou teplotu přeměny a také její rychlost. Derivační křivky také v některých případech umožní rozlišit částečně se překrývající jevy. Při určení teplotních mezí není problém změřit hmotnostní změny, ze kterých lze následně vypočítat rozkladné množství materiálu pro kvantitativní analýzu. Tuto analýzu lze provézt také z hlediska tepelného toku. Je možné integrovat plochu píku zaznamenávající tepelný tok přeměny a určit množství dodaného nebo spotřebovaného tepla. Při takovéto analýze je již však nutné pracovat s termodynamickými pochody při přeměně fází [3].

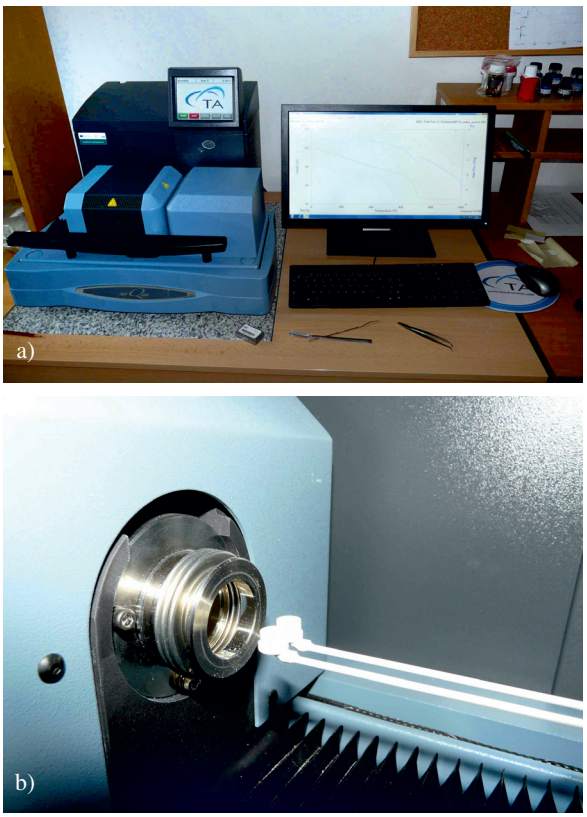
Přístrojové vybavení

Analýzu fázového složení zkoumaných vzorků termickou analýzou provádí Laboratoř tepelných vlastností, reologie a koroze stavebních materiálů Fakulty stavební VŠB-TU Ostrava. Pro tyto účely využívá přístroj SDT Q600 od firmy TA Instruments, který umožňuje simultánní kombinaci termogravimetrické analýzy a diferenční skenovací kalorimetrie [9].

Měření úbytku hmotnosti a změny tepelného toku lze provádět až do teploty 1 500 ˚C [6], které je dosaženo v okolí vzorku pomocí předem definovaného teplotního průběhu. V závislosti na použitém plynu lze zvolit atmosféru výpalu [9]:

– oxidační, tedy vzduch;
– redukční, tedy dusík (N_2).

Přístroj je vybaven systémem horizontálních vah s dvěma vahadly, na něž je do korundových (do 1 500 ˚C s objemem 90 μL) nebo platinových kelímků (do 1 000 ˚C s objemem 110 μL) umístěn zkoušený a referenční vzorek [9]. Směr proudění plynu přes pec termického analyzátoru je taktéž horizontální, čímž účinně odstraňuje produkty rozkladu z oblasti vzorků [9].



Obr. 1. Termický analyzátor
a – přístroj SDT Q600, *b* – systém horizontálních vah

Hodnocení materiálů

Vyhodnocení získaných DSC/TGA křivek je poměrně složité. Data jsou zpracována na základě porovnávání grafického záznamu s databází křivek známých látek – standardů. Sledovány jsou v našem případě především změny hmotnosti a tepelného toku v závislosti na teplotě prostředí vzorku. Zkušenosti získané z předešlých měření mohou výrazně usnadnit vyhodnocení výsledku.

Databáze křivek

Z výše uvedeného vyplývá, že databáze křivek termické analýzy je důležitým nástrojem pro identifikaci neznámého materiálu. Výsledná podoba grafického záznamu je ovlivněna rychlostí ohřevu. Proto by měl být výpal zkoušeného vzorku i standardu stejný. Největší význam mají pro zpracování výsledků křivky změřené na vzorcích čistých minerálů, jelikož slouží jak pro identifikaci monominerálních látek, tak pro rozlišení jednotlivých složek látek směsných.

V našem případě se archivují záznamy z přístroje SDT Q600 v oxidační i redukční atmosféře, u nichž je sledována změna hmotnosti vzorku (TGA) a skutečný diferenciální tepelný tok (DSC) v závislosti na působící teplotě [9]. Pro stanovení začátku a konce sledovaného děje je vhodné také doplnění měření o derivaci změny hmotnosti vzorku (DTG) v závislosti na teplotě. Rychlost výpalu je zvolena pro všechny standardy 10 ˚C/min.

Na příkladu rozkladu vápence je možné vysvětlit průběh termografických křivek (*obr. 2*). Vápenec ($CaCO_3$) se začíná rozkládat již při teplotě 600 ˚C za vzniku oxidu vápenatého (CaO) a oxidu uhličitého (CO_2) [2],

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - 176{,}68 \text{ kJ}.$$

Tento jev, nazývaný dekarbonatace, se využívá při výrobě páleného vápna [2]. Na záznamu tepelného toku (*obr. 2*) je patrné, že tato reakce má endotermický charakter. Ačkoli teoreticky je tato přeměna skoková, ve skutečnosti probíhá delší časový úsek. Tato skutečnost je způsobena nutností prohřát celý vzorek na požadovanou teplotu. Vliv má také jeho měrný povrch a chemické příměsi v krystalové struktuře, které přispívají ke změně rozkladné teploty.

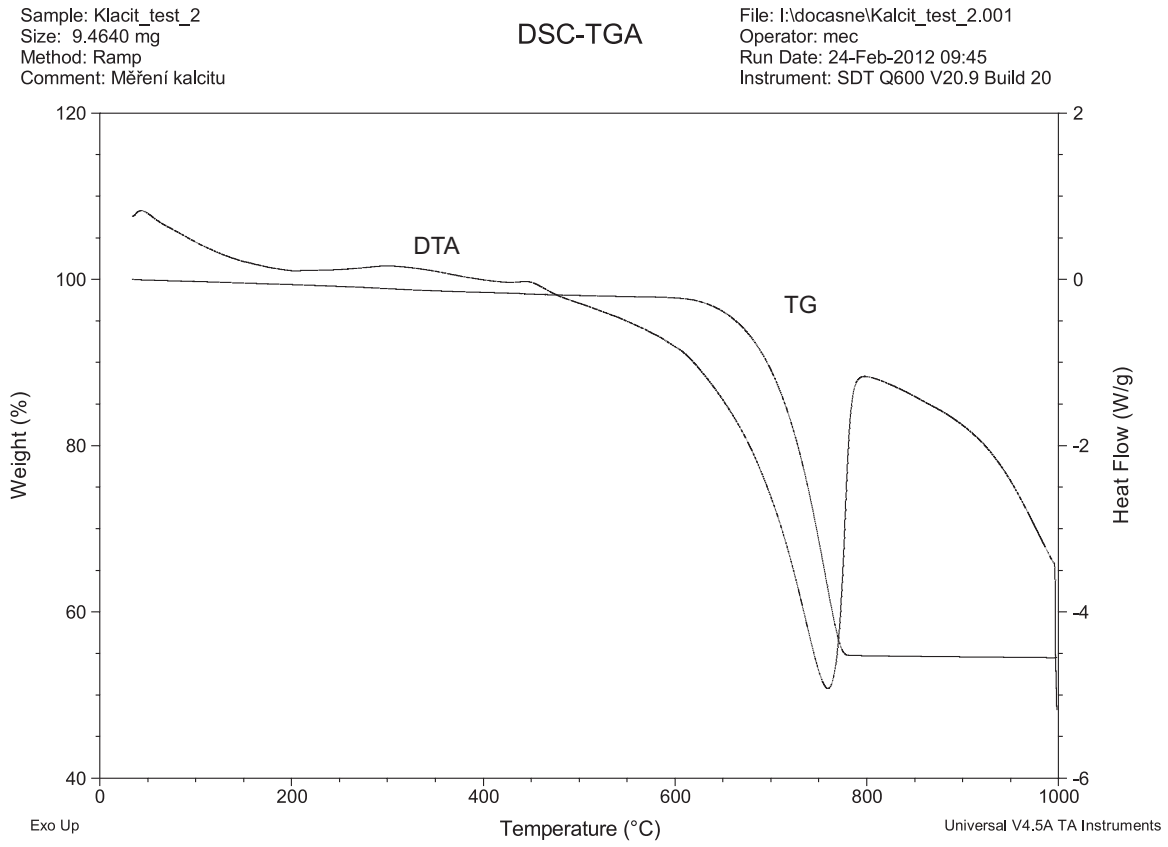
Na *obrázku 2* je záznam analýzy čistého $CaCO_3$ mineralogicky známého jako kalcit. V oblasti mezi 700-800 ˚C je výrazný endotermní rozklad, který odpovídá odštěpení oxidu uhličitého za vzniku CaO.

Možnost použití

Princip využití databáze grafických křivek pro stavební účely lze dobře popsat na příkladu karbonatace betonu. Pro výrobu betonu jsou nejčastěji používána pojiva na bázi portlandského cementu, u nichž během tuhnutí a tvrdnutí vznikají krystaly portlanditu ($Ca(OH)_2$) a C-S-H gelu zásaditého charakteru [7]. Vytvořený materiál má přibližně hodnotou pH 12, čímž je vyztužení ocelovými pruty pasivováno a chráněno proti korozi [2], [5]-[7]. Během karbonatace betonu dochází především k reakci zrnek portlanditu ($Ca(OH)_2$) s oxidem uhličitým (CO_2) za vzniku uhličitanu vápenatého ($CaCO_3$) [2], [5], [6], [7],

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3.$$

Vzhledem k malému množství oxidu uhličitého obsaženého ve vzduchu (0,03-0,1 %) probíhá tato reakce od povrchu do hloubky velmi pomalu v závislosti na okolní vlhkosti [5]. Změna pH betonu nastává se snižováním množství portlanditu doprovázeného současným zvyšováním koncentrace uhličitanu vápenatého. Při pH menším nebo rovném 9 dochází ke korozi ocelové výztuže [5]-[7]. Korozní produkty mají větší objem než původní materiál, díky čemuž dochází ke vzniku napětí a odprýskání krycích vrstev betonu (*obr. 3*). Odstraněním krycí vrstvy se koroze urychluje, následně může dojít k totální degradaci výztuže a výraznému snížení únosnosti železobetonového prvku [5].



Obr. 2. Grafický záznam termické analýzy $CaCO_3$ v oxidační atmosféře



Obr. 3. Odprýskání krycích vrstev betonu a koroze výztuže



Obr. 4. Aplikace fenolftaleinu na povrch betonu

Mezi tradiční způsob zjišťování karbonace betonu je řazena aplikace fenolftaleinu (*obr. 4*) jako indikátoru pH [5]-[7]:

– nezkabornatované části betonu s pH větším než 9 se po nástřiku zbarví fialově;
– zkarbonatovaný beton s pH menším než 9 je po aplikaci bezbarvý.

Hloubka karbonatace je stanovena jako průměrná šířka části betonu, která se po aplikaci fenolftaleinu nezbarví. Produkty karbonatace, se ovšem nacházejí i hlouběji, kde je pH větší než 9. V případě, že potřebujeme zjistit skutečnou hloubku, v níž již dochází ke vzniku $CaCO_3$, je nutné použít analytické metody [6].

V tomto případě jsme využili termické analýzy, která umožňuje detekovat fázové složení zkoumaného materiálu. Práškový vzorek cementového kamene je teplotně zatěžován v oxidační atmosféře rychlostí 10 °C/min. do teploty 1 000 °C, a zároveň je přístrojem zaznamenávána změna tepelného toku a hmotnosti vzorku. Na grafickém záznamu můžeme rozlišit několik oblastí píků, v nichž dochází ke změnám sledovaných veličin (*tab. 1*).

Z grafického záznamu je nutné odečíst úbytek hmotnosti v posledních dvou bodech [5], [6]:

– dehydrataci portlanditu: $(Ca(OH)_2) \rightarrow CaO+H_2O$;
– dekarbonataci uhličitanu vápenatého: $CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2$.

Tab. 1. Teplotní rozmezí úbytku hmotnosti zkarbonatovaného betonu [6]

Teplota výpalu [˚C]	Příčina úbytku hmotnosti
cca 100	ztráta volné vody
cca 130	ztráta fyzikálně vázané vody
425-550	dehydratace $Ca(OH)_2$
550-950	rozklad $CaCO_3$

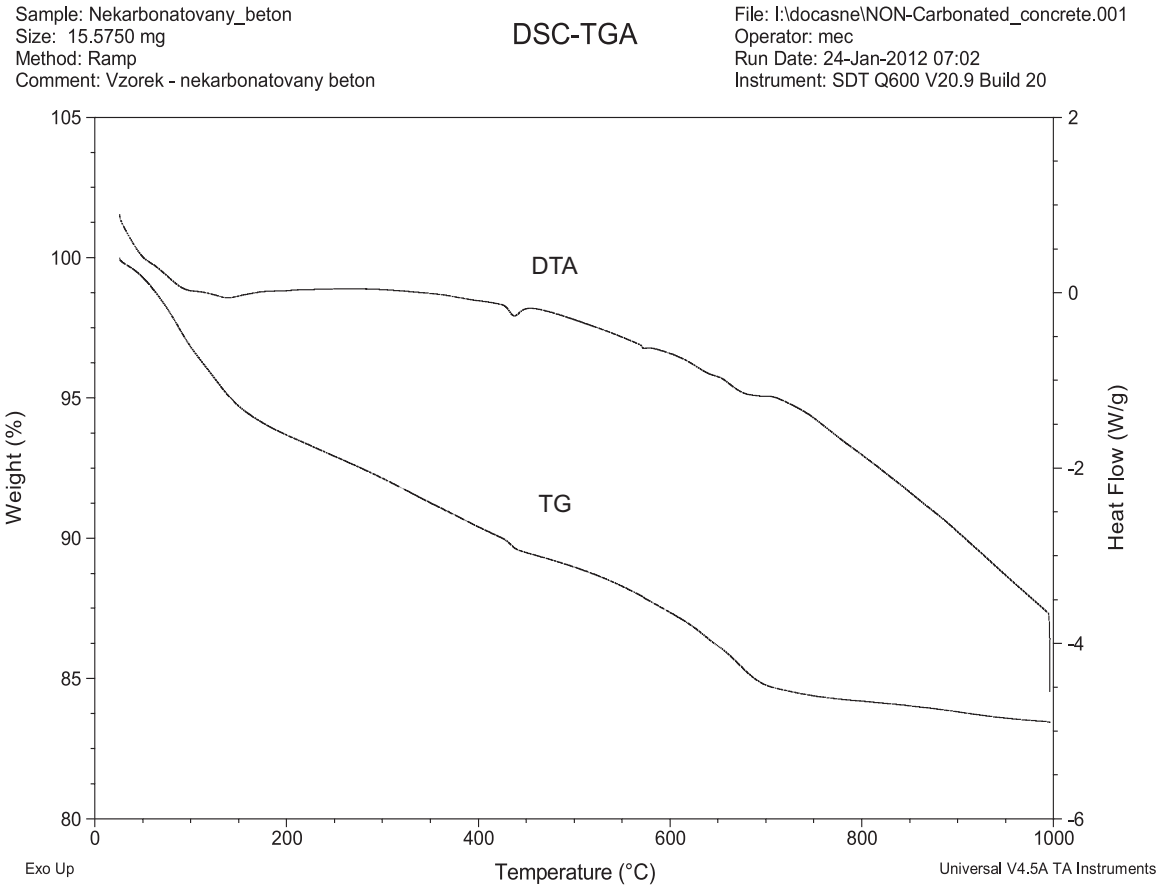
Na základě hodnot poklesu hmotnosti a molárních hmotností jednotlivých látek jsme schopni určit množství zbylého hydroxidu vápenatého a vzniklého uhličitanu vápenatého ve zkoumaném vzorku. Tímto způsobem můžeme vyjádřit závislost množství karbonátu na vzdálenosti od povrchu, a tudíž i určit skutečnou hloubku karbonatace [6], [7].

ný z grafů. U zdravého betonu (*obr. 5*) má úbytek hmotnosti při rozkladu uhličitanu vápenatého minimální hodnotu a je zde patrná dehydratace portlanditu. Zkarbonatovaný beton (*obr. 6*) je charakteristický výrazným úbytkem hmotnosti při dekarbonataci $CaCO_3$ [6], [7].

Obrázek 6 zachycuje analýzu karbonatovaného betonu. Na první pohled je zřejmá absence reakce rozkladu hydroxidu vápenatého. Výrazně pak narůstá reakce rozkladu $CaCO_3$. Tato reakce je výraznější, jelikož při karbonataci je přijímán oxid uhličitý, a karbonát má tak mnohem větší hmotnost.

Závěr

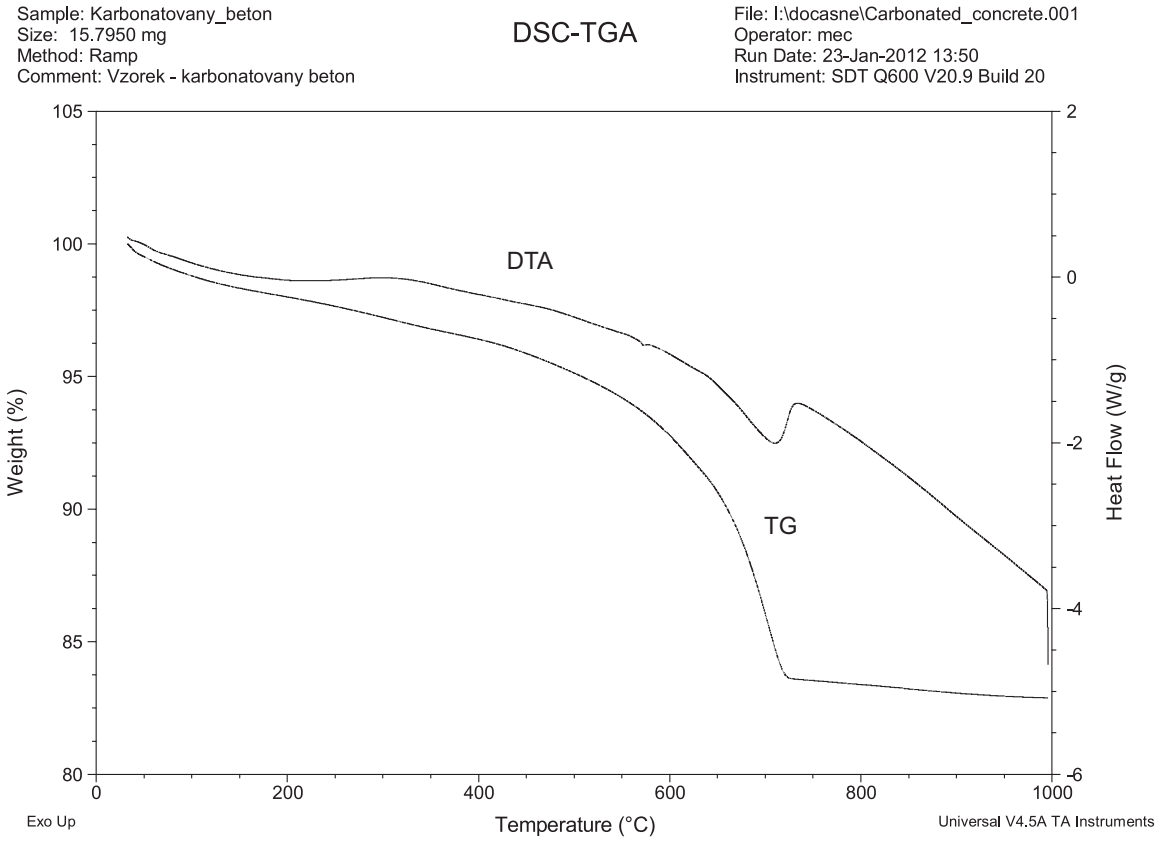
Termická analýza je pro stavební účely výhodná díky rychlosti a přesnosti. Touto metodou je možné na základě vytvářené databáze TGA a křivek DSC stanovovat fázové



Obr. 5. Grafický záznam termické analýzy zdravého betonu v oxidační atmosféře

Obrázek 5 ukazuje záznam analýzy betonu, u kterého ještě karbonatace neproběhla. Veškeré reakce jsou méně výrazné než u čistých vzorků, jelikož se na složení betonu podílí množství křemene a jiných látek. V oblasti 400-450 ˚C je zřejmý rozklad hydroxidu vápenatého. Malá reakce je také v oblasti 573 ˚C, za kterou je odpovědná teplotní modifikace krystalové struktury křemene. Jelikož i ve zdravém betonu se nachází jisté množství $CaCO_3$, můžeme pozorovat také malou reakci při jeho rozkladu.

Rozdíl mezi záznamem křivek termické analýzy zdravého a zkarbonatovaného betonu (cementového kamene) je patrsložení různých materiálů minerálního i organického původu. Ve stavebnictví je tedy možné analyzovat kámen, pojivové systémy, keramické materiály, ale i dřevo, plasty atd. Přesnost měření nedosahuje hodnot instrumentálních metod založených na interakci elektromagnetického záření se vzorkem, avšak sdružení kvalitativního a kvantitativního měření je u hodnocení stavebních materiálů jistou výhodou. Nevýhodou je nutnost alespoň základní znalosti složení vzorku pro určení jednotlivých tepelných reakcí. Při analýze neznámého vzorku materiálu je potřeba provést analýzu také jinou metodou pro určení chemického či fázového složení.



Obr. 6. Grafický záznam termické analýzy zkarbonatovaného betonu v oxidační atmosféře

Využití termické analýzy bylo vysvětleno na příkladu hodnocení karbonatace betonu. V současné době se pro tyto účely využívají především orientační indikátorové metody (např. aplikace fenolftaleinu), které nejsou schopny přesně určit množství $CaCO_3$ v betonu a skutečnou hloubku karbonatace. Využití analýzy TG/DSC umožňuje poměrně přesné popsání probíhající degradace, čehož může být efektivně využito při posouzení konstrukce a návrhu sanace.

Článek vznikl za podpory projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0082 „ICT – Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin“.

Literatura

[1] Ramachandran, V. S. – Paroli, M. R. – Beaudoin, J. J. – Delgado, H. A.: Handbook of thermal analysis of construction materials. William Andrew, 2002.

[2] Svoboda, L. a kol.: Stavební hmoty. Bratislava, Jaga 2008.

[3] Šesták, J.: Měření termofyzikálních vlastností pevných látek: teoretická termická analýza. Praha, Academia 1982.

[4] Štarha, P. – Trávníček, Z.: Termická analýza. UP Olomouc, 2011.

[5] Witzany, J. a kol.: PDR – Poruchy, degradace a rekonstrukce. ČVUT v Praze, 2010.

[6] Chang – Feng, Ch. – Jing-Wen, Ch.: The experimental investigation of concrete carbonation depth. Cement and Concrete Research, 36, 2006, pp. 1760-1767.

[7] Thiery, M. – Villain, G.. – Dangla, P. – Platret, G.: Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. Cement and Concrete Research, **37**, 2007, pp. 1047-1058.

[8] Atlas of Thermoanalytical Curves: (TG-, DTG-, DTA-curves Measured Simultaneously). Hayden and Son 1977.

[9] TA Instruments, www.tainstruments.com