

*Oddelenie hmôt a reológie
Ústav stavebníctva a architektúry SAV*

Hodnotenie pórovej štruktúry vzoriek anorganických spojív

Eva Kuzielová, Martin T. Palou, Matúš Žemlička

Obsah:

1. Základný opis metódy
2. Obmedzenia metódy
3. Prístroje, zariadenia a pomôcky
4. Postup pri úprave vzorky na ortuťovú porozimetriu
5. Postup porozimetrického merania
6. Postup merania slepého pokusu
7. Odporúčaná literatúra a literárne odkazy
8. Konzultanti (interní, externí)

1. Základný opis metódy

Pórovitosť je jednou z najvýznamnejších charakteristík anorganických spojív určujúcich ich vlastnosti. Pórovitosť ovplyvňuje ako teplotnú odolnosť, tak aj mechanické vlastnosti, či priepustnosť pre plynné i kvapalné látky. Určuje teda aj izolačnú schopnosť, odolnosť a životnosť materiálov. Okrem stanovenia celkového objemu pórov sú dôležitými údajmi pri charakterizácii pórovitosti aj distribúcia veľkostí pórov a určenie priepustnosti materiálu pre plyny. Pórovitosť anorganických spojív sa môže hodnotiť mikroskopickým stanovením veľkosti a rozdelenia veľkostí pórov. Zatiaľ čo skutočná pórovitosť je definovaná ako pomer objemu otvorených a uzavretých pórov vzorky a jej celkového objemu vrátane všetkých pórov, zdanlivá pórovitosť je daná pomerom objemu otvorených pórov vzorky k jej celkovému objemu vrátane všetkých pórov. Zdanlivá i skutočná pórovitosť sa uvádzajú v % vztiahnutých na objem danej vzorky. Pre určenie rozdelenia otvorených pórov podľa veľkosti je dôležitou metódou ortuťová porozimetria [1].

Podstatou merania s použitím ortuťovej porozimetrie je vtláčanie ortuti, príp. inej kvapaliny, ktorá nezmača povrch, do pórov vzorky pri plynule rastúcom tlaku v meracej komore. Vnikaniu ortuti do kapilár vzorky bráni povrchové napätie ortuti. Na prekonanie tohto odporu je potrebné vyvinúť tlak, ktorého hodnota je úmerná veľkosti intruzívnych pórov podľa vzťahu

$$d = \frac{-4\gamma \cos\theta}{p}, \quad (1.1)$$

kde d je priemer póru v m, p použitý tlak v Pa, γ povrchové napätie v N m^{-1} a θ je uhol zmáčania v stupňoch [2]. Pri laboratórnej teplote je povrchové napätie γ ortuti je $0,48 \text{ N m}^{-1}$ a jej uhol zmáčania približne $141,3^\circ$. Upravený Bellov-Cameronov-Lucasov-Washburnov vzťah (1.1) vychádza z matematického modelu vzlínivosti zväzku paralelných oválnych kapilár opisujúceho správanie porézneho materiálu v kvapaline [3-5].

V praxi sa bežne pri ortuťovej porozimetrii dosahujú meracie tlaky v rozmedzí $0,0014 - 420 \text{ MPa}$, čo umožňuje merať póry s veľkosťou rádovo od stoviek μm až po jednotky nm. Póry možno podľa veľkosti rozdeliť do niekoľkých kategórií. Hraničné veľkosti jednotlivých kategórií, či ich terminológia sa môžu medzi jednotlivými klasifikáciami čiastočne líšiť. V prípade anorganických spojivových materiálov sa používa klasifikácia podľa autorov Mehta a Monteiroa [6], ktorá póry rozdeľuje podľa ich priemeru nasledovne:

- gélové póry ($< 4.5 \text{ nm}$),
- mezopóry ($4.5 - 50 \text{ nm}$),

- stredné kapilárne póry (50 – 102 nm),
- veľké kapiláry (102 – 104 nm),
- makropóry (> 104 nm).

Mechanizmy transportných procesov v póroch rozdielnej veľkosti sa líšia [7]. V prípade mezopórov môžu elektrostatické interakcie medzi stenami pórov a intrudovaným médiom v póroch brzdiť transportné procesy, zatiaľ čo v póroch väčšej veľkosti sa elektrostatické efekty neuplatňujú, resp. sú zanedbateľné. Transportné procesy, a teda aj odolnosť materiálov, sú najviac ovplyvnené kapilárnymi pórmí s veľkosťou v rozmedzí 50 – 10000 nm. Naopak, rýchlosť reakcií, ktorých výsledkom sú produkty poskytujúce pevnostné vlastnosti anorganických spojív majú póry tejto veľkosti len minoritný vplyv [8].

Jednou z ďalších dôležitých charakteristík spojívových materiálov, ktoré možno získať ortuťovou porozimetriou, je špecifický povrch pórov S vyjadrený v $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Vypočíta sa pomocou Rootareovej-Prenzlowej rovnice

$$S = \frac{1}{\gamma \cos\theta} \int_{V_{Hg,0}}^{V_{Hg,max}} p \, dV, \quad (1.2)$$

kde dV je diferenciál špecifického objemu ortuti spotrebovanej na preniknutie do pórov vzorky o hmotnosti jedného gramu vyjadrený v $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$ [9].

Parametrom dôležitým pre hodnotenie odolnosti anorganických spojív voči prieniku korozívnych kvapalín je koeficient priepustnosti K . Určí sa podľa vzťahu

$$K = \frac{\varphi d_p^2}{32} \quad (1.3)$$

kde φ je porozita práškoveho lôžka a d_p je priemerná hodnota priemeru pórov.

2. Obmedzenia metódy

Je potrebné si uvedomiť, že veľkosti pórov stanovené ortuťovou porozimetriou možno interpretovať iba v zmysle kontextu tejto analytickej metódy. Termín „veľkosť pórov“ sa teda vzťahuje na perkolačnú veľkosť pórov, ktorá korešponduje s použitým tlakom ortuti na konkrétnu vzorku.

Použitie ortuťovej porozimetrie na charakterizáciu pórovitosti cementových spojivových materiálov vykazuje aj iné nedostatky [10-12]. Vysoké tlaky používané počas ortuťovej porozimetrie môžu indukovať vznik trhlín. Neprístupnosť niektorých pórov môže naopak viesť k podhodnoteniu ich veľkostí. Jemnejšie póry (gélové póry) potrebujú na vtlačenie ortuti tlaky vyššie ako možno dosiahnuť mnohými komerčne dostupnými prístrojmi. Získané údaje môžu byť ovplyvnené taktiež spôsobom sušenia ako nutného spôsobu úpravy vzoriek pred meraním. Napriek týmto obmedzeniam možno vzhľadom na rýchlosť a zároveň jednoduchosť merania považovať ortuťovú porozimetriu za užitočnú metódu pre určenie intruzívnych veľkostí pórov. Jej výsledky môžu byť použité ako porovnávacie ukazovatele spojitosti a priepustnosti pórového systému anorganických spojivových materiálov.

3. Prístroje, zariadenia a pomôcky

Ortuťový porozimeter PoreMaster-60, meracia kyveta, O-krúžok, súprava kontaktu kyvety, tlaková nádoba so stlačeným dusíkom, kvapalný dusík, lubrikant do prostredia s vysokým vákuom, sušiareň a presné váhy s presnosťou $\pm 0,001$ g.

4. Postup pri úprave vzorky na ortuťovú porozimetriu

Vzorka určená na porozimetrické meranie sa získa zo zlomov skúšobných telies pri meraní pevnosti v tlaku tak, že sa odoberie časť skúšobných telies, ktoré nepochádzajú z ich povrchu. Odobraté množstvo vzorky, minimálne však 50 g, sa odváži a vloží do sušiarne vyhriatej na 105 °C na dobu 24 h. Po uplynutí tejto doby sa vzorka nechá schlaďiť na okolitú teplotu v exsikátore naplnenom hygroskopickou náplňou. Následne sa vzorka odváži a získa sa hmotnosť vysušenej vzorky. Z nameraných hodnôt sa určí percentuálna strata sušením L_d ako

$$L_d = \left(1 - \frac{m_s}{m_h}\right) \cdot 100 \% \quad (4.1)$$

kde m_s je hmotnosť vysušenej vzorky v g a m_h je hmotnosť čerstvo odobratej vzorky v g.

5. Postup porozimetrického merania

Na zábrus hornej plochy čistej suchej kyvety sa naniesie vrstva lubrikantu takého množstva, ktoré zaistí vzduchotesnosť pri meraní. Kyveta sa uzatvorí kovovým kontaktom a plastovým závitovým držiakom s O-krúžkom a následne sa odváži.

Kyveta sa opatrne otvorí a vloží sa do nej potrebné množstvo vzorky. Úplne zostavená kyveta so vzorkou sa odváži a vloží do nízkotlakovej komory. Na teplomere sa odčíta aktuálna laboratórna teplota. Pomocou softvéru PoreMaster sa nastaví režim evakuácie na požadovaný typ vákua. Do Dewarovej kapsy sa naleje dostatok kvapalného dusíka a spustí sa nízkotlaková časť porozimetrickkej analýzy.

Po skončení nízkotlakovej analýzy sa kyveta neodkladne vyberie z komory, aby sa zabránilo výtoku ortuti v dôsledku poklesu tlaku. Nízkotlaková komora sa uzavrie pomocou antikorovej vymedzovacej tyčky a bajonetový obal komory sa zamkne. Kyveta naplnená ortuťou sa odváži a zmeria sa výška ortuťového stĺpca od okraja horného plastového krytu kyvety po meniskus. Ak je pokles hladiny ortuti väčší ako 25 mm, je potrebné jej množstvo doplniť na požadovanú výšku.

Následne sa kyveta doplní hydraulickým olejom po horný okraj a kyveta sa umiestni do kovového plášťa, ktorý sa zaskrutkovaním uzavrie. Po nasunutí distančnej vložky z antikorovej ocele na tyč kovového plášťa až po tlačnú pružinu sa zostavená kyveta vloží do otvorenej a zavzdušnenej vysokotlakovej komory. Skontroluje sa tesnenie na hornom kryte a vysokotlaková komora sa uzatvorí.

V softvéri PoreMaster sa preniesú údaje z nízkotlakovej analýzy do okna pre vysokotlakovú analýzu, zadá sa zmeraná výška stĺpca ortuti. Následne sa spustí vysokotlaková časť analýzy. Po jeho skončení sa vysokotlaková komora zavzdušní, kyveta sa vyberie z prístroja a vysokotlaková komora sa uzavrie. Následne sa zlúčia namerané súbory z nízkotlakovej a vysokotlakovej časti analýzy a vyhodnotia sa požadované parametre. V prípade predmetného laboratórneho cvičenia ide o celkovú pórovitosť, distribúciu veľkostí pórov a koeficient priepustnosti.

Po ukončení merania sa kyvety opatrne vyberú z kovového plášťa a otvoria pomocou špeciálneho kľúča. Obsah kyvety sa umiestni do vopred pripravenej zbernej nádoby. Prázdne kyvety sa vložia do vhodného odmerného valca s nízko-vrúciim alkoholom a viackrát sa opláchnu. Podobne sa postupuje pri čistení kovového kontaktu kyvety, O-krúžku a plastový závitový kryt kyvety. Zvyšky alkoholu sa z kyviet vysajú pomocou odsávača, ktorým sa tiež odsajú prípadne rozliate kvapky ortuti. Kyveta i ostatné súčasti sa vysušia v sušiarňi pri maximálnej teplote 50 °C. Takto vyčistené kyvety sú pripravené na ďalšie merania.

6. Postup merania slepého pokusu

Do nízkotlakovej komory sa vloží prázdna, odvážená a úplne zostavená kyveta. Zaznamená sa aktuálna teplota v laboratóriu. Po zadaní rovnakých údajov ako pri samotnej analýze sa zmeria

Laboratórium odboru A.D. 2018

slepý pokus. Po skončení nízkoťlakovej analýzy sa kvveta naplnená ortuťou zväži. Obdobne sa postupuje aj pri stanovení slepého pokusu pre vysokotlakovú analýzu, kde sa použije kvveta naplnená ortuťou z nízkoťlakovej analýzy.

7. Odporúčaná literatúra a literárne odkazy

- [1] Tomková, V., Smrčková, E., Kovár, V.: Laboratórium odboru I. Chemická technológia silikátov, 2. vydanie, Bratislava: Edičné stredisko STU v Bratislave, 1992. 347 p.
- [2] Cook, R. A., Hover, K. C.: Construction and Building Materials, 1993, 7, 231-240.
- [3] Bell, J. M., Cameron, F. K.: Journal of Physical chemistry, 1906, 10, 658-674.
- [4] Lucas, R.: Kolloid-Zeitschrift (Colloid and Polymer Science), 1918, 23, 15-22.
- [5] Washburn, E. W: Physical Review, 1921, 17, 273-283.
- [6] Mehta, P.K., Monterio, P.J.M.: Concrete: microstructure, properties and materials. 3rd ed. New York: McGraw-Hill; 2006.
- [7] Aligizaki, K.K.: Pore Structure of Cement-based Materials. 2006, Taylor & Francis, Abington, ISBN 0-419-22800-4.
- [8] Brown, P.W., Shi, D.: Porosity/permeability relationships. Materials Science of Concrete II, J. Scalny, S. Mindess, The American Ceramic Society, Westerville, 1991, pp. 83-109.
- [9] Rootare, H.M., Prenzlow, C.F.: Journal of Physical chemistry, 1967, 71, 2733-2736.
- [10] Laskar, M.A.I., Kumar, R., Bhattacharjee, B.: Cement Concrete Res. 1997;27 (1), 93-105.
- [11] Diamond, S.: Cement Concrete Res. 2000, 30, 1517-1525.
- [12] Gallé, C.: Cement Concrete Res. 2001, 31, 1467-1477.

8. Konzultanti

Ing. Michaela Užáková, PhD., tel.: +421 905 528 559, uzakova@tdi-kompleting.sk