České vysoké učení technické v Praze

Fakulta stavební

Czech Technical University in Prague

Faculty of Civil Engineering

Ing. Martin Keppert, Ph.D.

Distribuce velikosti pórů ve stavebních materiálech – charakterizace a význam

Pore size distribution of building materials – characterisation and importance

Summary

Character of pore system is, beyond chemical nature of the material, crucial parameter influencing functional properties of materials. In last 90 years several techniques for pore size distribution measurement were developed. They can be divided to two groups – conventional ones and tomography. The conventional – gas adsorption, mercury intrusion porosimetry (MIP) and image analysis – are widespread and relatively cheap and easy to use. Nevertheless the data provided are limited either in range of detectable pore size or by certain distortion. In contrary tomography techniques – CT tomography and Magnetic Resonance Imaging (MRI) are able to visualize the pore system in realistic way. In future one may expect wider application of tomography techniques in material engineering as their instrumentation will become more accessible.

The utilization of conventional pore size distribution techniques is illustrated on three kinds of materials and related problems. Autoclaved aerated concrete (AAC) is featured by very broad pore system from nm to mm size of pores. Thus several techniques have to be employed for its description. The cementitious composites are sensitive to elevated temperature which is inducing several types of changes in their microstructure. Porosimetry can be effectively used for comparison of relative importance of these irreversible microstructural processes in various composites intended for elevated temperature applications. Finally influence of pore size distribution on transport properties of sedimentary rocks is presented by help of set of sandstones and their variable ability to transport water and water vapor.

Souhrn

Povaha pórového systému je, vedle chemické podstaty materiálu, jeho klíčovou charakteristikou, která ovlivňuje jeho funkční vlastnosti. V uplynulých 90 letech bylo vyvinuto několik metod pro stanovení distribuce velikosti pórů v materiálech. Můžeme je rozdělit na klasické (adsorpční měření, rtuťová porozimetrie, analýza obrazu) a tomografické – výpočetní tomografie a MRI – magentic resonance imaging. Klasické metody se vyznačují poměrně dostupnou a jednoduchou instrumentací, ale poskytují nějakým způsobem omezené informace – buď pouze na určitý velikostní rozsah pórů, nebo jsou získaná data určitým způsobem zkreslena. Naproti tomu tomografické techniky poskytují realistický průhled porézním materiálem, ovšem za cenu náročnější a dražší instrumentace. Přesto lze v budoucnu očekávat širší uplatnění tomografických technik i v materiálovém inženýrství.

Využití klasických porozimetrických technik je ilustrováno na třech druzích materiálu, na třech problémech, při jejichž řešení se porozimetrie může uplatnit. Pórobeton se vyznačuje přítomností širokého velikostního spektra pórů – od nm gelových pórů po vylehčovací bubliny viditelné pouhým okem. Proto pro kompletní popis jeho pórového systému musí být použita kombinace několika metod. Cementové kompozity jsou citlivé na působení zvýšené teploty, dochází v nich k několika nezávislým procesům, které vedou ke ztrátě jejich vlastností. Tyto procesy je možné sledovat pomocí porozimetrie a hodnotit tak jejich relativní vliv na finální vlastnosti kompozitu. Poslední příklad se zabývá souvislostmi mezi distribucí velikosti pórů a transportními vlastnostmi sedimentárních hornin, které se často vyznačují komplikovaným pórovým systémem.

Klíčová slova

distribuce velikosti pórů, porozita, rtuťová porozimetrie, analýza obrazu, výpočetní tomografie, MRI, anorganické porézní materiály, cementové kompozity, usazené horniny

Keywords

pore size distribution, porosity, mercury intrusion porosimetry, image analysis, computed tomography, MRI, inorganic porous materials, cement composites, sedimentary rocks

Obsah

1. Charakteristika pórového systému 6
2. Klasifikace pórů v různých typech materiálů 7
3. Metody studia pórového systému 10
3.1 Adsorpční metoda 11
3.2 Rtuťová porozimetrie 14
3.3 Analýza obrazu 17
3.4 Magnetická resonance 19
3.5 Výpočetní tomografie 22
3.6 Zhodnocení 24
4. Využití porozimetrie při studiu stavebních materiálů 25
4.1 Charakterizace pórového systému pórobetonu pomocí kombinace MIP, adsorpčního měření a analýzy obrazu 25
4.2 Sledování chování cementového kompozitu zatíženého vysokou teplotou 28
4.3 Vlhkostní parametry usazených hornin z pohledu porozimetrie 31
5. Závěry a trendy budoucího výzkumu 33
6. Použitá literatura 34

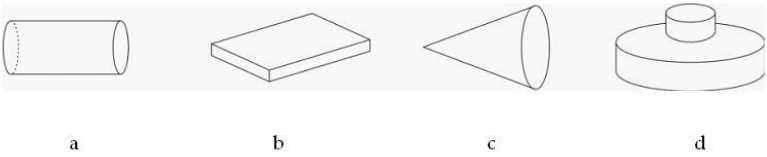
1. Charakteristika pórového systému

Je zřejmé, že porozita a distribuce velikosti pórů jsou, vedle chemické podstaty daného materiálu, klíčovými parametry ovlivňujícími jeho fyzikální a užitné vlastnosti. Každý z oborů, v nichž se s porézními materiály pracuje, využívá vlastní, pro své potřeby vhodnou, klasifikaci a způsob popisu pórového systému. Nicméně základní pojmy – porozita a distribuce velikosti pórů, jsou univerzální.

Pod pojmem porozita (P) je míněn objemový zlomek pórů (v širším slova smyslu – včetně bublin, prasklin) v materiálu; pro praktické účely je pak obvykle využíván vztah porozity, hustoty (ρ) a objemové hmotnosti (ρ_b) (1). Pro popis distribuce velikosti pórů v materiálu se využívá distribuční křivka, tedy závislost přírůstku objemu pórů na jejich velikosti. Její integrací je získána kumulativní křivka, tedy závislost celkového objemu pórů na jejich velikosti. Zde je vhodné poznamenat, že pod pojmem velikost pórů se rozumí jejich průměr, ovšem vzhledem k faktu, že v drtivé většině porézních materiálů mají póry nepravidelný tvar (výjimku představují např. zeolity s velmi dobře definovaným pórovým systémem), není vždy vhodné používat slovo průměr, které má jasný geometrický význam.

$$P = \frac{V_p}{V} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho} \qquad (1)$$

Další veličinou, která je vhodná pro popis pórového systému, je měrný povrch (S_g). V kontextu studia porézních látek se jedná o vnitřní povrch pórů; nelze ho zaměňovat s měrným povrchem dle Blainea, zjištěným např. permeabilitní metodou, který popisuje vnější povrch částic a tedy jejich jemnost. V případě porézní práškové látky, např. křemičitého úletu, mohou tyto dvě metody poskytnout o několik řádů rozdílné výsledky a při prezentaci experimentálních dat je vždy třeba uvést, zda se jedná o „vnější“ měrný povrch zjištěný metodou permeabilitní, nebo pomocí adsorpce plynu (obvykle BET metoda), která poskytuje informaci o vnitřním povrchu.

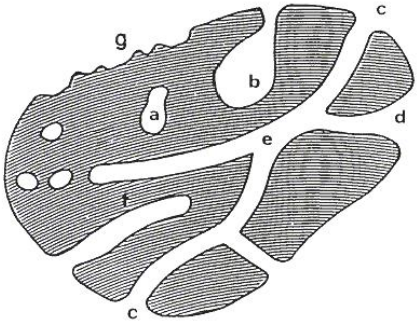


Obr. 1 Druhy pórů [1]. a válcovitý; b destičkový; c kuželovitý; d lahvovitý.

V řadě případů by, vedle distribuce velikosti pórů, bylo užitečné mít informaci i o geometrickém uspořádání pórů [1]. Existují póry, jež jsou snadno geometricky popsatelné – např. bubliny v pórobetonu, které se svým tvarem blíží kouli. To je však spíše výjimka a většina pórů v rozličných materiálech se jednoduchému geometrickému popisu vzpírá. Tyto jednoduché modelové představy však mají svůj význam při zpracování experimentálních dat na výsledky, např. při konstrukci distribuční křivky při rtuťové porozimetrii. Reálnější představu o geometrickém uspořádání pórů v materiálu poskytují 3D zobrazovací techniky (tomografie, NMR zobrazování), které zatím bohužel nejsou příliš rozšířené.

2. Klasifikace pórů v různých typech materiálů

Dle IUPAC [2] je možné póry v materiálu rozlišit na základě jejich dostupnosti do kategorií zřejmých z Obr. 2. Toto dělení je jistě bezezbytku aplikovatelné v porézních materiálech s hutnou matricí (např. pěnové sklo, polyurethanová pěna, kovové pěny), ovšem v materiálech, jako jsou keramika nebo kompozity na bázi cementu, je nutno informaci o dostupnosti (uzavřenosti) pórů doplnit o údaj, pro jaké medium a za jakých podmínek jsou diskutované póry „uzavřené“.



Obr. 2 Rozdělení pórů podle dostupnosti [2]. a uzavřený pór; b, f póry uzavřené pouze na jednom konci (b lahvovitý (ink-bottle) pór; c, d, g otevřené póry, e póry otevřené na obou koncích, průběžné.

Je zřejmé, že např. atomy helia jsou schopny pronikat i velmi malými póry a proto, v případě např. cementové pasty, jsou schopny vyplnit všechny póry v materiálu, neboli pro helium neexistuje v tomto matriálu „uzavřený

pór“ a hodnoty hustoty zjištěné pomocí heliové pyknometrie jsou běžně považovány za „skutečnou“ hustotu, nikoliv za „zdánlivou“. Tímto pojmem je označována např. hustota materiálu zjištěná pomocí vtlačování (materiál nesmáčející) rtuti, kdy je množství penetrovaných pórů přímo úměrné aplikovanému tlaku. Pokud tento tedy není dostatečný, zjištěná hodnota „hustoty“ neodpovídá realitě, ale je nižší, protože nebyly penetrovány všechny póry v materiálu.

V chemickém inženýrství, zejména v oblasti heterogenní katalýzy, je využívána klasifikace velikosti pórů do tří kategorií podle IUPAC [3] (Tab. 1). Velikost póru 50 nm také zhruba odpovídá horní hranici detekovatelnosti metody měření distribuce velikosti pórů pomocí adsorpce plynu (obvykle dusíku), která je v katalýze zavedena jako nejběžnější. Mikropóry (dle [3]) se typicky vyskytují v molekulových sítech a nanomateriálech, mesopóry v „běžných“ katalyzátorech a sorbentech a kategorie makropórů pak zahrnuje všechny větší póry, jež v katalýze nehrají velkou roli a není je tudíž třeba nijak zvlášť klasifikovat. Je přitom zřejmé, pro např. porézní stavební materiály je tato klasifikace naprosto nedostatečná, protože rozhodující část jejich pórového systému je představována póry většími než 50 nm.

Tab. 1 Klasifikace pórů dle IUPAC [3].

	velikost pórů (nm)
mikropóry	< 2
mesopóry	2-50
makropóry	> 50

V oblasti porézních stavebních materiálů je, nikoliv překvapivě, největší vědecko-výzkumná pozornost věnována betonu, resp. kompozitům na bázi křemičitanových a hlinitanových cementů. Jejich pórový systém je výrazně komplikovanější, než je tomu v případě heterogenních katalyzátorů a proto je vhodné ho klasifikovat jiným způsobem. V Tab. 2 je uvedena modifikovaná klasifikace dle Taylora [4]. Jednotlivé velikostní frakce pórů v betonu zásadně ovlivňují jeho užitné vlastnosti. Nejmenší v cementových materiálech přítomné póry jsou póry gelové. Jejich název reflektuje fakt, že vznikají mezi částicemi hydratačních produktů – „CSH gelu“. Tyto póry tedy vznikají při hydrataci slínkových minerálů a jejich vznik je spojen se smršťováním betonu, jelikož výchozí látky (slínkové minerály, voda) mají větší objem než hydratační produkty. Svým „nespojitým“ charakterem

gelové póry nepřispívají k transportu hmoty (kapalin, plynů) betonem a tedy neovlivňují trvanlivost betonu. Jejich existenci není možné, ani účelné, v betonu potlačit.

Tab. 2 Klasifikace pórů v betonu dle [4].

póry		velikost	ovlivňované vlastnosti
kapilární	velké	10 µm-50 nm	permeabilita, pevnost
	střední	50 - 10 nm	permeabilita, pevnost, objemové změny
gelové	malé	10-2.5 nm	objemové změny
	mikropóry	2.5-0.5 µm	objemové změny
další	ITZ	20-50 µm	permeabilita, pevnost
	trhliny	50- µm	permeabilita, pevnost
	provzdušnění	10-300 µm	CHRL
	zhutňovací	mm	pevnost, permeabilita

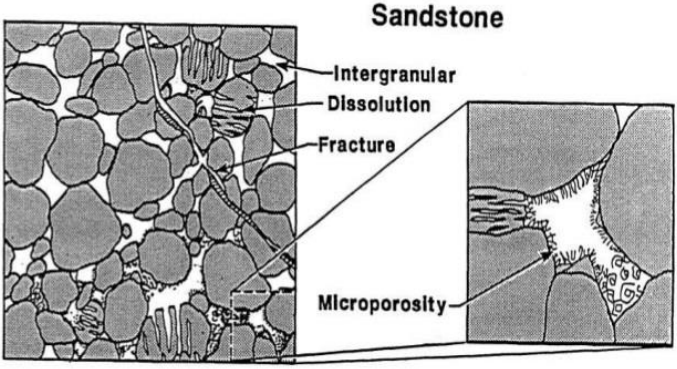
Naopak kapilární póry, vznikající jako „následek“ přítomnosti záměsové vody, mají na vlastnosti betonu zásadní vliv. Jejich velikost se pohybuje v širokém rozmezí desítek nm až po desítky µm (v jiných materiálech, než je beton, jsou přítomny kapiláry až do velikosti stovek µm). Jsou vzájemně propojené a díky jejich velikosti v nich probíhá intenzivní transport kapalné vody (vodných roztoků) jak působením vnějšího tlakového gradientu (průnik tlakové vody betonem), tak následkem kapilárních sil (vzlínavosti). Samozřejmě v nich probíhá i difuze vodní páry a CO_2 a výrazně ovlivňují i pevnost betonu. Množství kapilárních pórů, a tedy související mechanické a trvanlivostní vlastnosti betonu, je možné výrazně ovlivnit vodním součinitelem.

V tranzitní zóně betonu se vyskytují póry velikostně i působením podobné kapilárním pórům. Podobně účinkují i trhliny v betonu, které se mohou stát, stejně jako zhutňovací póry (až dutiny) velmi nebezpečnou přístupovou cestou pro kapalné a plynné složky prostředí způsobující degradaci betonu.

Zvláštní postavení mají v betonu póry cíleně vnášené pomocí provzdušňovacích přísad. Ideálně mají mít velikost 100-300 µm a sloužit jako prostor pro expanzi ledu a tím zvyšovat odolnost betonu zatíženého mrazovými cykly a působením CHRL. Stejný princip se uplatňuje i při formulaci tzv. sanačních omítek, kde podobné dutiny slouží jako prostor pro krystalizaci solí.

Klastické sedimentární horniny představují další skupinu materiálů, jejichž pórový systém je předmětem mnoha studií, zejména s ohledem na časté uplatnění těchto sedimentů jako reservoárů vody, ropy nebo zemního plynu.

Jejich pórový systém je často tvořen několika subsystémy, jež mají rozdílný původ. Na Obr. 3 [5] jsou ukázány jednotlivé druhy pórů, jež se vyskytují v klastických zpevněných sedimentech, např. pískovcích. Ty jsou tvořeny jednak zrny (úlomky, klasty) křemene, případně živců, kalcitu atd. Mezi jednotlivými zrny se nacházejí kapilární póry, jež mohou být více či méně vyplněny mezerní hmotou, obvykle na bázi jílových minerálů. Je zřejmé, že transportní vlastnosti budou silně závislé na míře zaplnění mezizrnného prostoru mezení hmotou. Ta je, pokud se jedná o jílové minerály, rovněž porézní (v obrázku „microporosity“). K celkové porozitě mohou přispívat i póry v klastech, vzniklé jejich částečným rozpouštěním, nebo praskliny v hornině. Další složkou těchto hornin může být tmel, např. sekundárně vysrážený SiO_2 nebo $CaCO_3$, pojící jednotlivá zrna. Z výše uvedeného je zřejmé, že mechanické, transportní a trvanlivostní vlastnosti zpevněných klastických sedimentů jsou ovlivňovány řadou faktorů, mezi nimiž je distribuce velikosti pórů jen jedním z rozhodujících.



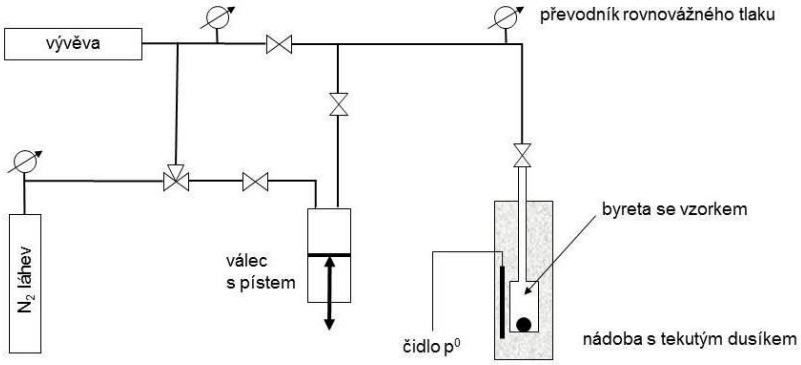
Obr. 3 Typy pórů ve zpevněných klastických sedimentech [5].

3. Metody studia pórového systému

Během uplynulých sta let bylo vyvinuto několik metod pro studium distribuce velikosti pórů. Žádná z nich není univerzální, schopná popsat pórový systém jakéhokoliv materiálu. Podle požadované informace je možné vybrat jednu uspokojivou experimentální metodu, nebo je kombinovat. Příklady výsledků adsorpční metody, rtuťové porozimetrie a optické porozimetrie nejsou v kapitole 3 uváděny, jsou předmětem samostatné kapitoly 4, kde je ukázáno využití těchto metod při studiu stavebních materiálů.

3.1 Adsorpční metoda

Adsorpce je proces, při kterém se na povrchu pevné látky – adsorbentu – (eventuálně na hladině kapaliny, ale zde se budeme držet pevných látek) naadsorbuje – naváže – jiná látka (adsorbát) – molekuly plynu, kapaliny, nebo ionty. Při adsorpci se uplatňují buď chemické síly (chemisorpce), nebo jen fyzikální, van der Waalsovy interakce (fyzisorpce). Adsorpční procesy mají značný význam zejména v heterogenní katalýze. V případě stavebních materiálů obecně probíhají s různými složkami prostředí (vody, CO_2, ionty) oba druhy adsorpčních procesů, ovšem v případě studia pórového systému stavebních látek se využívá zejména fyzikální sorpce dusíku. Poskytuje dva druhy informace – měrný povrch materiálu (reálný, nikoliv dle Blainea) a dále distribuci velikosti pórů, ovšem v poměrně omezené oblasti. Horní hranice je průměr pórů cca 50 nm, dolní hranice závisí na druhu adsorbátu (kromě dusíku se používá např. argon nebo krypton) a pohybuje se maximálně v desetinách nm.



Obr. 4 Schéma přístroje pro měření adsorpčních izoterem plynů na pevných látkách.

Fyzikální adsorpce je nespecifická, rychlá a probíhá na celém povrchu adsorbentu. V závislosti na podmínkách, jako je relativní tlak adsorbátu, velikost póru, teplota, může dojít ke změně charakteru adsorbátu od několikavrstevné adsorpce až ke vzniku kapaliny. Specifické teplo adsorpce je poměrně malé. Adsorpční data se prezentují jako závislost adsorbovaného látkového množství adsorbátu n_a [mol/g] (nebo objemu adsorbátu V_a [cm^3/g]) na relativním tlaku adsorbátu p/p^0 (p^0 je tenze páry adsorbátu) při

konstantní teplotě jako tzv. adsorpční izoterma. Její pořízení je principiálně poměrně snadné a používají se k němu přístroje, jejichž obecné schéma je ukázáno na obr. 4.

Vzorek studované látky (optimálně vysušený pod vakuem, aby byl prost adsorbované vlhkosti a dalších látek) je umístěn ve skleněné evakuované byretě. Pro spolehlivé měření pomocí adsorpce dusíku je žádoucí, aby vzorek studované látky měl povrch alespoň 5 m^2. Obecně je dusíková adsorpce využitelná pro materiály o měrném povrchu minimálně 3-5 m^2/g, ale při použití kryptonu jako adsorbátu je možno měřit i látky s poměrně malým specifickým povrchem v desetinách m^2/g. Byreta se vzorkem je během celého měření umístěna v nádobě s tekutým dusíkem, který se průběžně odpařuje a udržuje teplotu konstantně na -196 °C. Byreta je připojena k plynovému systému přístroje, jež sestává z vývěvy, tlakové láhve s adsorbátem, válce s pístem pro dávkování adsorbátu a příslušných ventilů. Na počátku experimentu je evakuovaná byreta připojena k rovněž evakuovanému válci. V prvním kroku měření je pomocí válce s pístem nadávkováno do byrety malé množství adsorbátu z tlakové láhve a nechá se ustavit adsorpční rovnováha. Monitoruje se pomocí tlakového převodníku a ustavení rovnováhy se definuje jako dosažení stabilního tlaku v systému po určitou dobu (3 min). Jelikož je znám objem válce s pístem a tlak se měří průběžně, je možné určit, jaké množství adsorbátu se v prvním kroku adsorbovalo na vzorku. Hodnota relativního tlaku p/p^0 je podíl rovnovážného tlaku v systému p a tenze páry adsorbátu (dusíku), která se průběžně monitoruje pomocí čidla – termočlánku – ponořeného v nádobě s kapalným dusíkem. Takto se získá první bod adsorpční izotermy. Druhý bod se získá tak, že do byrety je vpuštěno další definované množství adsorbátu a opět se vyčká ustavení rovnováhy. Takto se pokračuje až do dosažení relativního tlaku vyššího než 0,99. Poté přístroj přejde do desorpčního měření, kdy se naopak relativní tlak vy systému postupně snižuje prostřednictvím „dávkování vakua“ pomocí válce s pístem a vývěvy, dokud není dosaženo relativního tlaku asi 0,1.

Pro získání kýžené informace je třeba primární adsorpční data zpracovat pomocí vhodné rovnice (modelu). V průběhu let (zhruba od 20. let 20. století po dnešek) bylo navrženo mnoho rovnic – adsorpčních izoterem – s cílem co nejlépe teoreticky popsat experimentální data [6, 7]. Dělí se na izotermy vhodné pro mikroporézní materiály (průměr pórů menší než 2 nm) a mesoporézní. Pro praktická měření v systémech s fyzikální adsorpcí je dnes používána izoterma BET (dle autorů Brunauera, Emmeta a Tellera) [8], která ve své základní podobě (2) předpokládá neomezený počet

adsorpčních vrstev a vzájemné silové neovlivňování se jednotlivých molekul adsorbátu navzájem.

$$n_a = n_m \frac{C \cdot \left(p/p^0\right)}{\left[1-\left(p/p^0\right)\right] \cdot \left[1+\left(C-1\right) \cdot \left(p/p^0\right)\right]} \qquad (2)$$

Zjišťovaná hodnota n_m představuje adsorbované množství pro vytvoření monomolekulární vrstvy adsorbátu a tedy v sobě ukrývá důležitou informaci o měrném povrchu S_g (3). N_a je Avogadrovo číslo, m hmotnost vzorku látky a A_m povrch, jež zaujímá jedna molekula adsorbátu v monomolekulární vrstvě. Konstanta C má termodynamický význam; Q_a je specifické adsorpční teplo, Q_c kondenzační. Hodnota C větší než 1 značí vytvoření téměř souvislé monomolekulární vrstvy, na níž pokračuje adsorpce v dalších vrstvách, pokud je C menší než 1, probíhá adsorpce na ojedinělých ostrůvcích, ovšem do více vrstev. Izoterma (2) není dokonalá, ale při praktických měřeních specifického povrchu se využívá v oblasti relativních tlaků 0,05 až 0,35, kde poskytuje dobré výsledky.

$$S_g = \frac{n_m \cdot N_A \cdot A_m}{m} \qquad (3)$$

Předpoklad, že adsorpce dusíku na povrchu porézního materiálu probíhá do nekonečného počtu vrstev molekul adsorbátu, je zjevně nerealistický, proto byla klasická dvouparametrová izoterma BET (2) rozšířena o další parametr N, jež představuje počet vrstev adsorbátu (4) [7]. Pro typický mesoporézní materiál – metakaolin – bylo zjištěno, že adsorpce probíhá v pěti vrstvách a hodnota specifického povrchu zjištěná pomocí izoterem (2) a (4) se prakticky neliší.

$$n_a = n_m \frac{C \cdot \left(p/p^0\right)}{\left[1-\left(p/p^0\right)\right]} \cdot \frac{1-\left(N+1\right) \cdot \left(p/p^0\right)^N + N \cdot \left(p/p^0\right)^{N+1}}{1+\left(C-1\right) \cdot \left(p/p^0\right) - C \cdot \left(p/p^0\right)^{N+1}} \qquad (4)$$

Informace o distribuci velikosti mesopórů v materiálu se skrývá v té části izotermy, kde již probíhá kondenzace adsorbátu v pórech, tedy zhruba při relativních tlacích větších než 0,5. Kondenzace kapaliny ve válcovém póru je popsána Kelvinovou rovnicí (5), kde r_m je střední poloměr zakřivení menisku kondenzátu, V_{liq} molární objem a γ povrchové napětí kondenzátu. Klíčovým pro získání distribuce velikosti pórů je nalezení vztahu mezi r_m a poloměrem póru r. Při adsorpčním experimentu se kondenzát tvoří v póru,

jehož stěny jsou už pokryty vrstvou adsorbátu o tloušťce *t*. Část póru, v níž může probíhat kondenzace, je charakterizována Kelvinovým poloměrem r_c. Poloměr póru *r* je tedy součet r_c a *t*. Vztah mezi r_c a r_m z Kelvinovy rovnice závisí na kontaktním úhlu mezi stěnou póru a kondenzátem θ. Ten je obtížně měřitelný pro konkrétní systém, a proto se předpokládá dokonalé smáčení a hledaný vztah mezi r_m a *r* odpovídá (6). Jednotlivé metody výpočtu distribuce velikosti pórů z adsorpčních dat se pak liší ve výpočtu tloušťky vrstvy adsorbátu *t*.

$$\ln\left(p/p^0\right) = -\frac{2\cdot\gamma\cdot V_{liq}}{RT}\cdot\frac{1}{r_m} \tag{5}$$

$$r = r_c + t = r_m\cdot\cos\theta + t \cong r_m + t \tag{6}$$

Dnes zřejmě nejoblíbenější metoda BJH, nazvaná podle autorů Barretta, Joynera a Hellendy [8], využívá odhad *t* pomocí tzv. standardní izotermy. Standardní izoterma je izoterma pořízená na povrchu stejného (nebo podobného) charakteru, jako má studovaný materiál, ovšem změřená na povrchu bez pórů (tedy bez kondenzace adsorbátu). Tyto izotermy jsou tabelovány. Výpočet distribuce velikosti mesopórů metodou BJH začíná při maximálním relativním tlaku, kdy jsou zaplněny všechny mesopóry. Při poklesu relativního tlaku se odpaří kondenzát z největší frakce mesopórů a zároveň zde probíhá desorpce. Při výpočtu objemu této frakce pórů je třeba vzít v úvahu oba procesy. Takto se postupně snižováním tlaku uvolňuje měřitelné množství adsorbátu, z něhož se vypočte objem odpovídající velikostní frakci pórů.

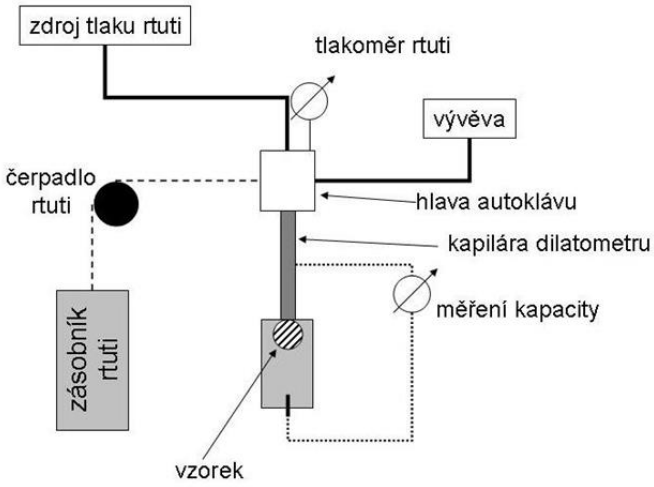
3.2 Rtuťová porozimetrie

V oblasti stavebních materiálů je stále nejobvyklejší metodou studia pórového systému rtuťová porozimetrie (Mercury Intrusion Porosimetry – MIP). Ačkoliv má své slabiny, její poměrně snadná instrumentace, rychlost a rozsah detekované velikosti pórů (průměr od několika nm po stovky μm) z ní činí metodu stále využívanou. Fyzikální princip MIP, Washburnova rovnice (7), je znám téměř 100 let [9], první přístroje využívající tento princip vznikaly ve 40. letech. Citovaná rovnice (7) udává vztah mezi poloměrem póru (kapiláry) d_p, do nějž proniká nesmáčivá kapalina (kontaktní úhel θ) o povrchovém napětí γ pod tlakem *p*. Je zřejmé, že pokud

má nesmáčivá kapalina penetrovat menší kapiláry, je třeba na ni působit vyšším tlakem.

$$d_p = -\frac{4 \cdot \gamma \cdot cos\theta}{p} \qquad (7)$$

Vlastní experiment je založen přímo na rovnici (7), udávající vztah mezi aplikovaným tlakem a velikostí póru. Primárně se měří objem vtlačené kapaliny v závislosti na tlaku (tedy na velikosti póru). Derivací této závislosti je možné získat distribuční křivku velikosti pórů, tedy přírůstky objemu pórů v závislosti na velikosti. Tato metoda může být využita pro jakoukoliv nesmáčivou kapalinu, ale v praxi se používá jako kapalina téměř výhradně rtuť, protože má vysoké povrchové napětí (při laboratorní teplotě 480 mN/m), vysoký kontaktní úhel (pro silikátové materiály 130° [10]) a je stálá i při vysokých tlacích.



Obr. 5 Schéma rtuťového porozimetru.

Obecné schéma MIP přístroje je na obr. 5. Toto konkrétně odpovídá přístrojům z řady Pascal firmy Thermo, ale i přístroje jiných výrobců jsou uspořádány obdobně, liší se jen v konstrukčním řešení jednotlivých součástek. Vzorek studovaného materiálu je umístěn ve skleněné nádobě, na počátku měření je nádoba evakuována. Skleněná nádoba je ukončena kapilárou o konstantním průměru, přes kterou se převléká ocelová trubička. Poté je nádoba, včetně kapiláry, naplněna rtutí, jež obklopí vzorek a zaplní i

velké dutiny na jeho povrchu. Následuje vlastní měření, během něhož se postupně zvyšuje tlak a rtuť penetruje póry. Z konstrukčních důvodů soudobé MIP přístroje obsahují dvě pracovní stanice - pro tlaky nižší než atmosférický tlak a vyšší. Aktuální tlak rtuti se měří pomocí tlakového převodníku. Aktuální objem rtuti se měří nepřímo, pomocí měření kapacity kondenzátoru, který vzniká mezi rtutí a převlečnou ocelovou trubičkou, dielektrikem je sklo kapiláry. Elektrický kontakt se rtutí je zajištěn molybdenovým drátkem ve dně skleněné měřící nádoby. Pro zjištění vztahu kapacita – objem rtuti v kapiláře je třeba provést kalibraci systému pomocí skleněného tělíska o známém objemu, užitého na místě vzorku. Během měření postupně roste tlak a rtuť proniká do menších pórů; hodnoty tlak+objem jsou průběžně zaznamenávány. V nízkotlaké stanici se tlak rtuti mezi „vakuem“, resp. hydrostatickým tlakem rtuti v kapiláře, a atmosférickým tlakem zvyšuje pomocí pomalého připouštění vzduchu do systému, až do vyrovnání s tlakem atmosférickým. Ve vysokotlaké stanici se pak nárůst tlaku vyvozuje pomocí násobiče tlaku a přenáší na rtuť hydraulickým olejem. Během měření, zejména v oblasti tlaků v řádu stovek MPa, přispívá ke zmenšování objemu rtuti v kapiláře nejen její vtlačování do pórů, ale i její vlastní stlačování. Tento příspěvek je třeba odečíst pomocí slepého pokusu (bez vzorku). Velikostní rozsah MIP indikovaných pórů závisí na intervalu tlaku, kterého je konkrétní přístroj schopen dosáhnout, dnešní instrumentace dovoluje pracovat s tlaky do 400 MPa, čemuž odpovídá průměr intrudovaného póru 3 nm.

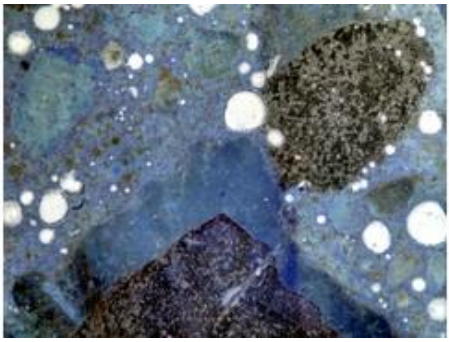
Základním výstupem MIP je kumulativní a distribuční křivka velikosti pórů. Experiment dále poskytuje střední velikost pórů a dále hodnotu objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty (blíží se hustotě), resp. porozity. Tyto hodnoty je však třeba brát s rezervou, protože jsou zkresleny použitou experimentální metodou: hodnota zdánlivé hustoty je nižší než hustota, protože rtuť zpravidla nepronikne úplně do všech pórů. Naopak hodnota MIP objemové hmotnosti je vyšší, než skutečná objemová hmotnost materiálu, protože do největších pórů, umístěných při povrchu vzorku, nateče rtuť vlastním hydrostatickým tlakem a během měření tedy nejsou zaznamenány. Výsledná hodnota MIP porozity je pak tedy nižší, než skutečná hodnota. Nejlepší shodu s realitou vykazují materiály bez makropórů (průměr nad 100 μm). Zkreslení hodnoty hustoty přítomností pórů o subnanometrovém průměru není významné, zejména při studiu stavebních materiálů.

Nevýhodou MIP je zkreslení výsledků kvůli přítomnosti lahvovitých pórů (větší dutina za užším hrdlem) ve většině materiálů. Tak dochází k tomu, že

objem většího póru je přisouzen póru menšímu, protože k jeho zaplňování dochází při tlaku, který odpovídá póru menšímu. Celá porozimetrická křivka je tak posunuta k menším hodnotám, resp. je nadhodnocen objem menších pórů [11]. Jistým řešením, jak realističtěji určit objem malých pórů (průměr menší než 50 nm), je kombinace MIP s adsorpčním měřením [12].

3.3 Analýza obrazu

Analýza (digitálního) obrazu je, v nejobecnějším slova smyslu, snahou o převod subjektivního vizuálního pozorování na objektivně vyjádřitelné veličiny. Studium porézních látek (a látek jim podobných, např. tkanin) je jednou z oblastí, se analýza obrazu využívá. Ve stavební praxi je zřejmě nejznámější využití analýzy obrazu pro stanovení „pórovitosti betonu“ a spacing factoru dle normy EN 480-11:1998, kde jde o posouzení účinnosti provzdušňovacích přísad do betonu.

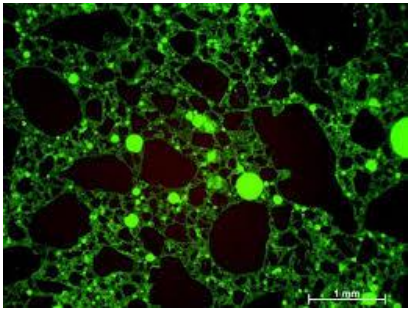


Obr. 6 Vzorek pro stanovení „pórovitosti betonu“ dle EN 480-11:1998 [13].

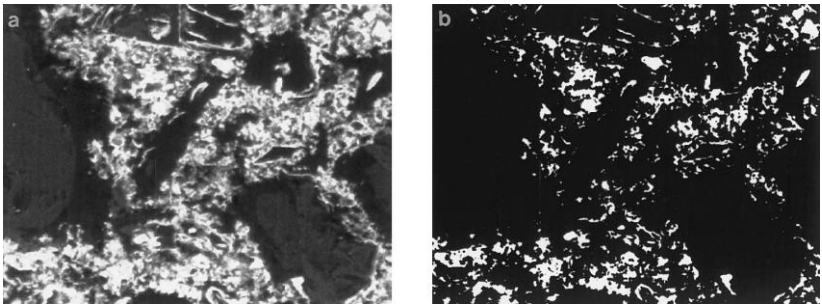
Analyzovat lze digitální obraz získaný jak optickým, tak elektronovým mikroskopem, případně i TEM, nebo AFM, ale samozřejmě každá z těchto mikroskopií poskytuje jiné rozlišení; optická řádově 1 μm, SEM 10 nm, TEM 1 nm [14]. Těmto hodnotám odpovídá i oblast velikosti pórů analyzovatelných touto metodou.

Před vlastní analýzou obrazu je třeba připravit vhodný vzorek, což je v případě stavebních materiálů nábrus nebo výbrus. Aby bylo dosaženo co největšího kontrastu mezi „hmotou“ a pórem, je vhodné používat při přípravě vzorku fluorescentní epoxidovou pryskyřici (Obr. 7), nebo alespoň kontrastní pigment (např. ZnO, Obr. 6). Jiný přístup k přípravě vzorku

představuje impregnace pórů kovovou slitinou, která má poměrně nízký bod tání, ovšem při laboratorní teplotě je pevná (nejznámější je Woodův kov – eutektikum v systému cín – olovo – bismut – kadmium s teplotou tání 70 °C). Taková slitina se vtlačuje do vzorku podobně, jako rtuť při MIP, ovšem informace se získává pomocí analýzy obrazu z nábrusu vzorku (Obr. 8).

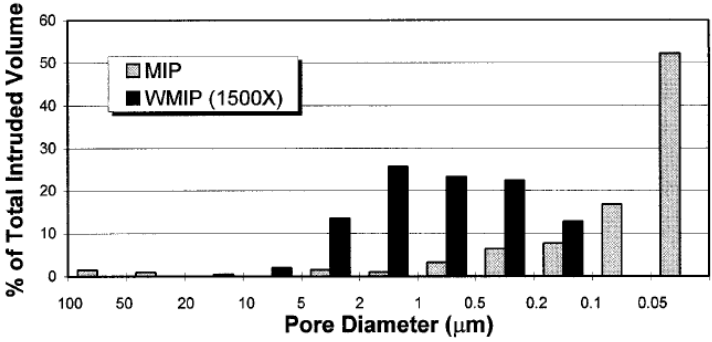


Obr. 7 Vzorek pro optickou analýzu připravený pomocí fluorescentní epoxidové pryskyřice [15].



Obr. 8 Cementová malta s vtlačeným Woodovým kovem; BSE snímek a tentýž převedený do binárního obrazu [16].

Primární snímek je před analýzou obrazu nutné převést z odstínů šedi do binárního módu, kde 0 je pevná látka a 1 pór (Obr.8). To je citlivá operace a závisí na zkušenosti provádějící osoby, protože může dojít k významnému zkreslení obdržené informace. Existují i automatické metody převodu na binární obraz, ale ty vyžadují velmi kontrastní snímek. Binární obraz je zpracován metodami matematické morfologie [17] a výsledkem je distribuční křivka velikosti pórů.



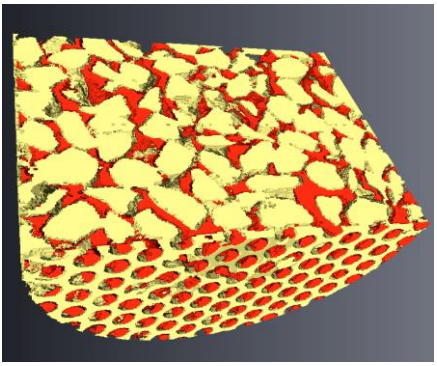
Obr. 9 Porovnání výsledků MIP a WMIP (Wood metal intrusion porosimetry s optickou analýzou) distribuce velikosti pórů v cementové maltě [16].

3.4 Magnetická resonance

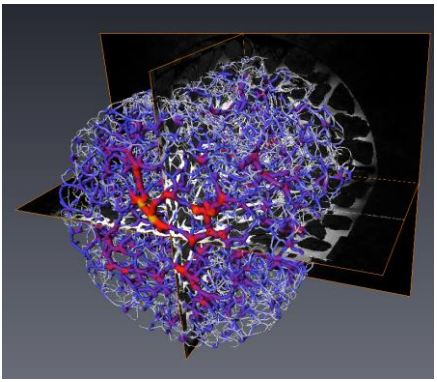
Magnetic Resonance Imaging (MRI) je zobrazovací technika, známá především z medicíny, založená na NMR (nukleární magnetická rezonance) spektroskopii. Spolu s výpočetní tomografií (CT – computed tomography, kap. 3.5) spadá do širší skupiny tomografických technik, tedy metod schopných zobrazení v řezu, bez nutnosti porušení zkoumaného vzorku. Praktická aplikace obou těchto hlavních tomografických technik je záležitostí několika málo posledních desetiletí, protože pro jejich realizaci je nezbytná výkonná výpočetní technika. NMR spektroskopie je založena na faktu, že jádra s nenulovým magnetickým spinem (např. ^{1}H, ^{13}C, ^{27}Al, ^{29}Si, ^{23}Na, ^{31}P, ^{19}F) umístěná v intenzivním magnetickém poli, absorbují elektromagnetické záření o určité, pro každé jádro specifické, frekvenci (v oblasti radiofrekvencí). Z charakteru interakce jader se zářením je možné určit strukturu látky, sledovat průběh jejích chemických přeměn atd. Zobrazovací MRI aplikace pak umožňuje NMR signál převést, pomocí složitého matematického aparátu a výkonného hardwaru, na viditelný obraz (2D nebo 3D) studovaného systému (např. živé tkáně), kde lze jednotlivé oblasti rozlišit pomocí viditelných rozhraní, které je následkem rozdílného složení jednotlivých orgánů (např. rozdílného obsahu vody).

Při studiu porézních látek se využívá faktu, že pórový systém vyplněný vodou nebo nějakou organickou látkou (obě s vysokým obsahem

absorbujícího ^{1}H) elektromagnetické záření absorbuje, zatímco matrice (obvykle anorganická) nikoliv (nebo výrazně méně) [18]. MRI může dosáhnout rozlišení až na nm úroveň, horní hranice není jasně vymezená, je možno zobrazovat „póry“ až do velikosti v cm. Jistou brzdou rozvoje MRI při studiu porézních látek je jistá exkluzivita této metody, daná investiční náročností NMR zařízení a přednostní využívání v oborech jako lékařství, organická strukturní chemie, makromolekulární chemie atd.

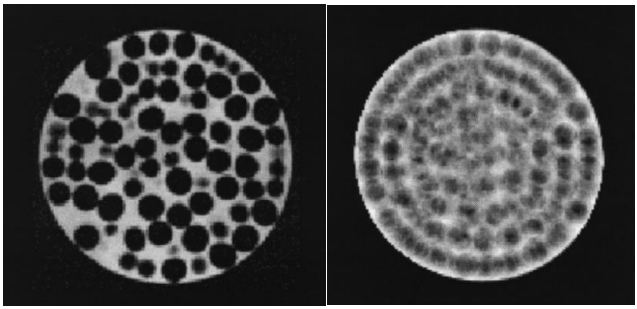


Obr. 10 MRI 3D vizualizace štěrkového lože (žlutá) se zachyceným kaolinem (červená) a zbývajícím pórovým systémem [18].

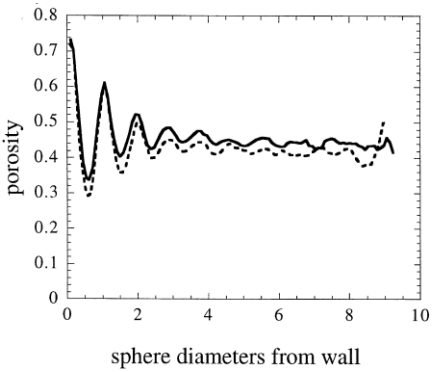


Obr. 11 Simulace intenzity proudění kapaliny pórovým systémem na základě MRI dat. V červeně zobrazených pórech probíhá dominantní část transportu kapaliny [18].

Na Obr. 10 [18] je ukázána MRI 3D vizualizace štěrkového lože (zrna 10 mm), jímž protékala kaolinová suspenze a částice kaolinu se postupně usazovaly v pórovém systému. Je zřejmé, že MRI umí studovaný systém zobrazit velmi realisticky. Na Obr. 11 je ukázána numerická simulace proudění pórovým systémem porézní horniny, zpracovaná na základě MRI zobrazení materiálu. Červeně zvýrazněné póry jsou rozhodující pro celkovou permeabilitu materiálu. Na základě MRI dat je možné sestrojit i distribuční křivku velikosti pórů. V práci [19] bylo studováno lože výplně v PBR reaktoru (Obr. 12), kdy z jednotlivých řezů reaktorem byl rekonstruován celkový průhled a následně vypočteno rozložení volného prostoru podél radiální osy reaktoru (Obr. 13).



Obr. 12 Řez výplní PBR reaktoru a rekonstruovaný snímek „průhledu“ reaktorem (D/d = 10) [19].

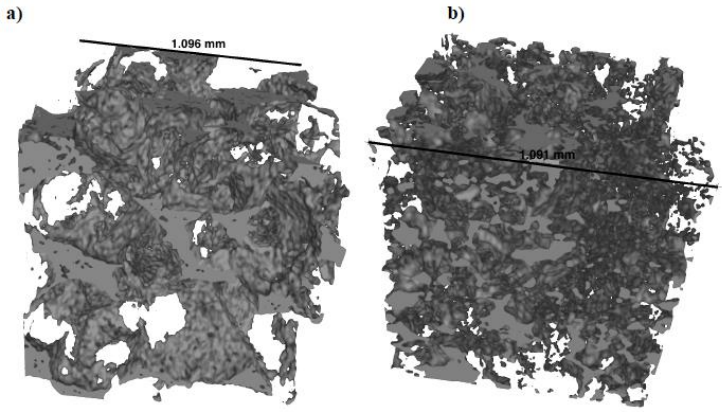


Obr. 13 Distribuce mezer podél radiální osy PBR reaktoru (D/d = 19); plná čára – konsolidované lože, přerušovaná čára nekonsolidované lože [19].

3.5 Výpočetní tomografie

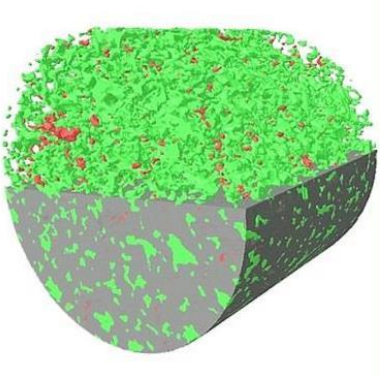
Výpočetní tomografie CT (computed tomography), někdy je rovněž používáno označení microCT nebo nanoCT (dle dosaženého rozlišení), je zobrazovací metoda, jež využívá interakci rentgenového záření a materiálu. Principem je skutečnost, že každý materiál zeslabuje intenzitu pronikajícího rentgenového záření jinou mírou – koeficientem úměrnosti je lineární součinitel zeslabení μ, což je materiálová vlastnost závisející na hustotě materiálu a protonových číslech přítomných prvků. Zdrojem záření je rentgenka; intenzita prošlého záření se pak měří pomocí sady detektorů, které buď rotují spolu s rentgenkou kolem vyšetřovaného objektu (vějířové CT), nebo tvoří kolem objektu uzavřený kruh (kruhové CT) a jejich rotace je tedy zbytečná a rotuje pouze rentgenka. Během skenování je pořízeno pod různými úhly velké množství projekcí, z nichž se pak rekonstruuje průhled vyšetřovaným objektem. Z takto získaných dat je možné vypočítat distribuci velikosti pórů.

Na Obr. 14 [20] jsou zobrazeny průhledy pórovým systémem božanovského a hořického pískovce. Ze snímků je zřejmý výrazný rozdíl v charakteru pórového systému, ale i kamene jako takového. Božanovský pískovec je hrubozrnný a jeho pórový systém je tvořen zejména kapilárními póry, zatímco hořický je jemnozrnný, jeho pórový systém je mnohem členitější a obsahuje i „mikropóry“ v jílovité základní hmotě.

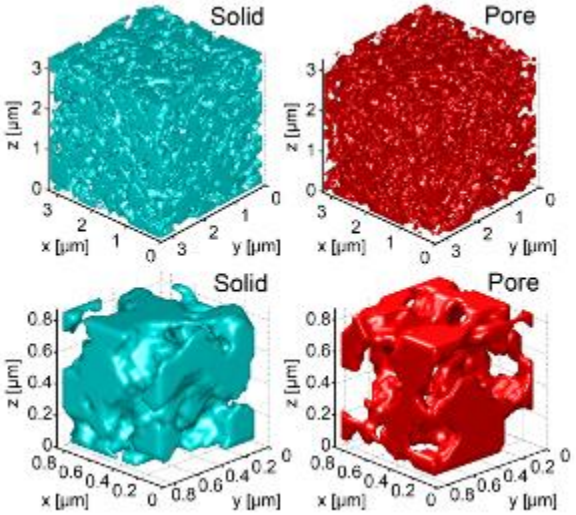


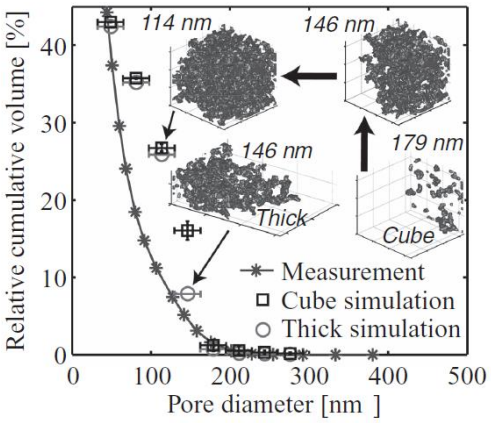
Obr. 14 CT snímky božanovského a hořického pískovce [20].

Tomografické techniky, na rozdíl od rtuťové nebo adsorpční porozimetrie, umožňují studovat i látky, v nichž se vyskytují (skutečné) uzavřené póry, jako je např., pěnové sklo nebo některé vulkanické horniny. Na Obr. 15 [21] je CT snímek právě takové vulkanické horniny; uzavřené póry jsou vyznačeny červeně, otevřené zeleně, šedá je pak vlastní hmota horniny.



Obr. 15 CT snímek vulkanické horniny s uzavřenými póry (červené) [21].





Obr. 16 NanoCT zobrazení uhlíkové elektrody pro palivový článek (PEFC) a získaná kumulativní porozimetrická data (čtverce a kolečka – různé metody výpočtu), porovnaná s MIP měřením (hvězdičky) [22].

Výpočet distribuce velikosti pórů z tomografických dat je poměrně obtížný a uplatňují se při něm různé metody. Ukázka je uvedena na Obr. 16 [22]. Jedná se o uhlíkovou elektrodu pro PEFC palivový článek. Horní část obrázku ukazuje výsledky nanoCT tomografie; z obrázku je zřejmé rozlišení, které se pohybuje v desítkách nm (voxel 50 nm). Na grafu jsou pak ukázány výsledky MIP (hvězdičky) a dvou různých simulací pro zjištění porozimetrických dat na základě CT. I zde se ukazuje, že metoda MIP má tendenci nadhodnocovat objem malých pórů, nebo-li zjemňovat dosaženou distribuci velikosti pórů.

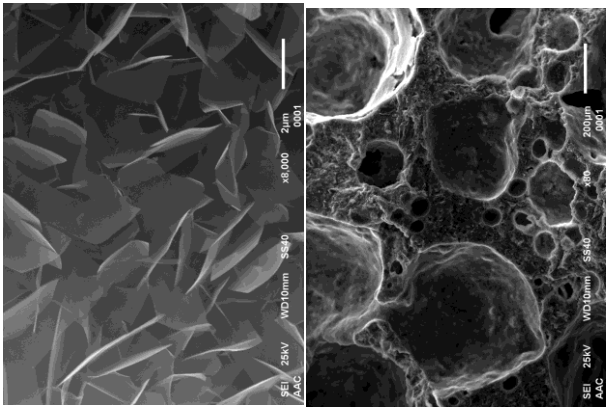
3.6 Zhodnocení

Jednotlivé výše uvedené metody studia pórového systému mají své opodstatnění, ale i slabiny. Dominantní postavení rtuťové porozimetrie a využití analýzy obrazu zůstane zachováno i v budoucnu. Tyto metody se vyznačují širokou oblastí využití (od nm do mm) a poměrně dostupnou a na obsluhující personál nenáročnou instrumentací. Tomografické techniky sice poskytují více a realističtějších informací, ale stále se jedná o výrazně nákladnější zařízení s, zejména v případě MRI, vysokými nároky na odbornost obsluhujícího personálu. Rozlišení je u těchto technik silně závislé na konkrétní instrumentaci.

4. Využití porozimetrie při studiu stavebních materiálů

4.1 Charakterizace pórového systému pórobetonu pomocí kombinace MIP, adsorpčního měření a analýzy obrazu

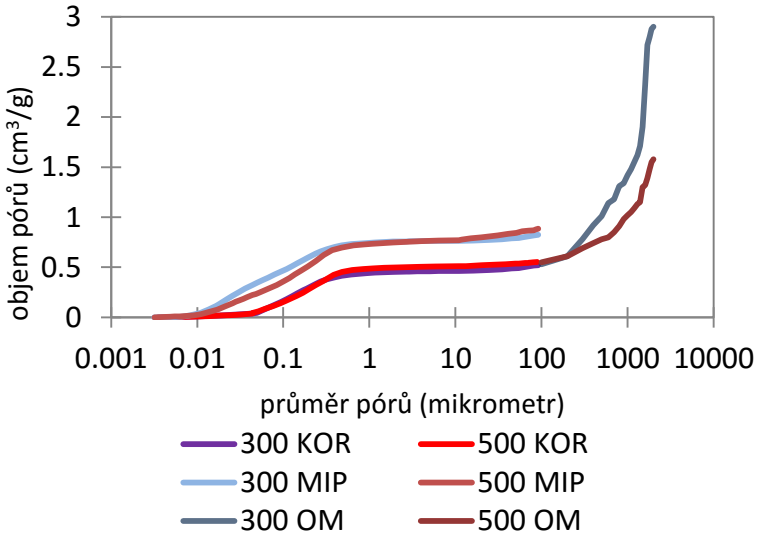
Pórobeton, kromě toho, že se jedná o významný stavební materiál, je zajímavý i svým pórovým systémem. Na Obr. 17 je pórový systém pórobetonu zachycený pomocí SEM. I při pohledu pouhým okem je zřejmé, že pórobeton obsahuje velké póry – bubliny, vznikající při napěňování čerstvé směsi. Jejich velikost se pohybuje v řádu desítek a stovek mikrometrů. Hmota „mezi bublinami" ovšem samozřejmě není kompaktní, ale je rovněž porézní. Pórobeton je tvořen, na rozdíl od běžných betonů, jejichž složení je dosti komplikované, zejména jedním hydratačním produktem – tobermoritem ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$). Ten tvoří velmi úhledné romboedrické destičkovité krystaly, mezi nimiž se nachází druhý pórový systém, kde vzdálenosti mezi krystaly se pohybují v řádu desetin mikrometru. Kvůli tomuto rozsahu velikostí pórů (5 řádů) nelze využít jednu porozimetrickou metodu, ale je třeba je kombinovat.



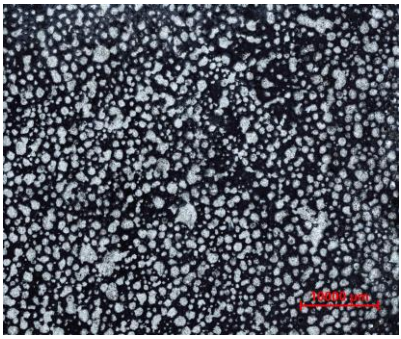
Obr. 17 SEM snímky pórobetonu (P4-500) při různých zvětšeních.

Rozsahem nejširší záběr z běžných porozimetrických metod má rtuťová porozimetrie (MIP). Kumulativní křivky dvou pórobetonů (o objemové hmotnosti 300 a 500 kg/m^3), zjištěné touto metodou, jsou ukázány v Obr. 18. Dle této metody (detekovala póry od 3 nm do 100 µm) obsahuje pórobeton zejména póry od 0.01 do 1 µm. Toto zjištění evidentně není ve

shodě s pozorováním pórobetonu byť i pouhým okem. O MIP je známu, že v oblasti malých pórů má tendenci „zjemňovat“ pórový systém. Proto byly vzorky podrobeny i měření adsorpčnímu, které poskytlo výsledky distribuce velikosti pórů v oblasti průměru pórů 3.5-44 nm. Tyto výsledky mohou být považovány za výrazně spolehlivější, než – v této oblasti velikosti pórů – výsledky MIP. Pokud jsou tato dvě měření zkombinována, obdržíme křivky, jež jsou v obrázku 18 označeny jako „KOR“ (korigované) a ukazují nižší objem malých pórů. Bylo by užitečné míti adsorpční data na širším intervalu velikosti pórů, bohužel se ale pohybujeme na horní hranici její použitelnosti a nezbývá, než se spokojit s daty MIP. Při pohledu na Obr. 17 je však zřejmé, že už se pohybujeme v oblasti, kde výsledky MIP se kvalitativně shodují s realitou. V druhé části pórového systému, ve vylehčovacích „bublinách“, je třeba použít analýzu obrazu, v tomto případě za využití optického mikroskopu (Obr. 19). Pouze tato metoda je schopna detekovat bubliny a doplnit tak distribuční křivku do realističtější podoby (křivky OM). Z takto kombinované křivky je zřejmé, že oba pórobetony jsou, co se týká betonové směsi, totožné, liší se jen mírou vylehčení – obsahem bublin – které tvoří rozhodující část pórového systému.



Obr. 18 Porozimetrie pórobetonů P 1.8-300 a P 4-500.



Obr. 19 Vzorek pórobetonu (P 1.8-300) pro měření optickým mikroskopem.

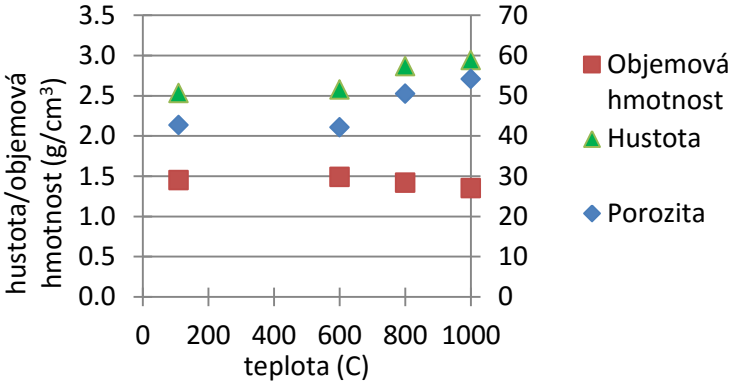
Jistě není překvapivé, že porozita a distribuce velikosti pórů významně souvisí s pevností, schopností akumulovat kapalnou vodu, součinitelem tepelné vodivosti a schopností transportovat vodní páru [12, 23, 24]. Vliv na absorpční koeficient vlhkosti A [kg m^{-2} $s^{-1/2}$] se však na první pohled zdá být paradoxní (Tab. 3) – vyšší porozita znamená pomalejší transport kapalné vlhkosti vzlínáním [25]. Zdůvodnění je třeba hledat v distribuci velikosti pórů – výše bylo ukázáno, že rozdíl v porozitě jednotlivých druhů pórobetonu je způsoben rozdílným objem velkých pórů – bublin. Tyto se však – kvůli své velikosti – na kapilárním transportu už nepodílejí. Rozhodující jsou v tomto směru kapilární póry ve hmotě pórobetonu. Těch je, vztaženo na jednotkovou hmotnost, ve všech pórobetonech stejně. Pokud bychom jejich objem vztáhli na celkový objem materiálu (součet objemu pórů a matrice), bude jich v lehčích pórobetonech méně, což vede k pomalejšímu kapilárnímu vzlínání.

Tab. 3 Závislost absorpční koeficient vlhkosti na porozitě pórobetonu [25].

objemová hmotnost	porozita	absorpční koeficient vlhkosti
kg/m^3	%	kg m^{-2} $s^{-1/2}$
300	87.5	0.029
350	84.5	0.032
500	78.9	0.044

4.2 Chování cementového kompozitu zatíženého vysokou teplotou

Cementové kompozity jsou často, ať už cíleně, nebo z havarijních důvodů, vystaveny zvýšené teplotě. To v nich vyvolává celou řadu procesů, jejichž výsledkem je vždy vzrůst porozity a pokles pevnosti (pokud zůstaneme při teplotách před vznikem „keramické“ vazby v hlinitanových cementech). V cementovém kompositu vystaveném vysoké teplotě vždy dochází k dehydrataci hydratačních produktů, všechny přítomné složky reagují na změnu teploty změnou objemu, případné teplotně nestále složky svým rozkladem. Míru poklesu pevnosti cementového kompozitu s teplotou je možno ovlivňovat směřováním hydratačního procesu (hydrotermální podmínky), volbou kameniva, nebo vyztužením vlákny. Srovnávání vlivu jednotlivých parametrů na chování kompozitu při zatížení vysokou teplotou je pak účelné sledovat a zdůvodňovat i pomocí porozimetrie, neboť všechny probíhající procesy se zobrazí i na distribuci velikosti pórů [26]. Jako ilustrační příklad si popišme chování autoklávovaného cementového kompozitu CQW s uhlíkovými vlákny (1 %) a plnivem – směsí křemene (17 %) a wollastonitu (40 %).

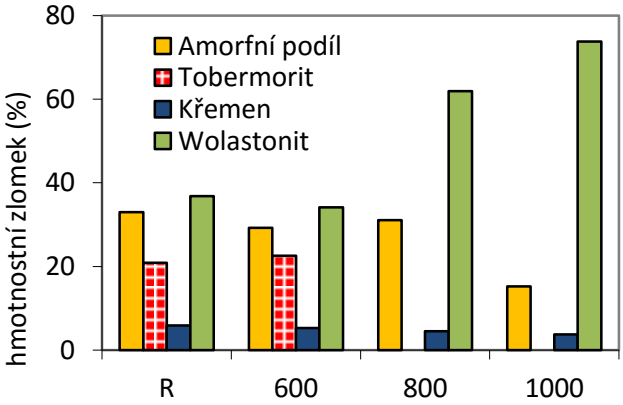


Obr. 20 Vliv teploty na reziduální porozitu, objemovou hmotnost a hustotu kompozitu CQW.

Vzorky byly zatěžovány na 600, 800 a 1000 °C, vlastnosti byly měřeny jako reziduální, za laboratorní teploty. Na Obr. 20 je ukázán vývoj reziduální porozity, hustoty a objemové hmotnosti v závislosti na teplotě zatížení. Zdá se, že při teplotě 600 °C jsou tyto parametry stejné, jako v referenčním

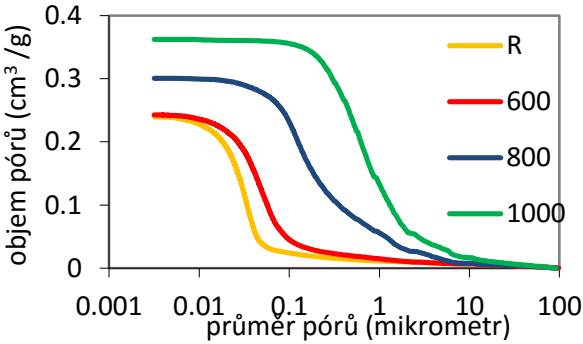
stavu. Teprve při vyšších teplotách růstu porozity, resp. poklesu objemové hmotnosti a zároveň k růstu hustoty. Aby bylo možné toto chování vysvětlit, je třeba posoudit vývoj složení kompozitu s teplotou a posoudit jeho pórový systém.

Fázové složení kompozitu (z XRD) se při zatěžování teplotou výrazně měnilo (Obr. 21). Ve výchozím stavu byly samozřejmě detekovány složky plniva (křemen a wolastonit $CaSiO_3$). Obsah křemene byl o něco nižší, než by odpovídalo složení výchozí směsi, což je možno přičíst na vrub provedenému hydrotermálnímu ošetření kompozitu po zamíchání. Díky tomu byl v kompozitu přítomné i poměrně vysoké množství tobermoritu. Amorfní podíl pak představuje ostatní křemičité a hlinité hydráty. Fázové složení při 600 °C je v podstatě stejné, teprve při vyšší teplotě se rozložil tobermorit a výrazně vzrost obsah wolastonitu. To lze částečně přičíst relativnímu zvýšení jeho obsahu při rozkladu hydrátů, ale hlavní příčinou je krystalizace dalšího podílu $CaSiO_3$ (z rozkladu hydrátů) na stávajícím wolastonitu, který posloužil jako krystalizační zárodky. Pokles detekovaného množství amorfního podílu lze rovněž přičíst probíhajícímu rozkladu hydratačních produktů. Vzrůst hustoty s teplotou je způsoben právě rozkladem hydrátů, resp. krystalizaci wolastonitu, který má poměrně vysokou hustotu – 2.84, zatímco tobermorit (a podobně další CSH hydráty) pouze 2.43 g/cm^3.

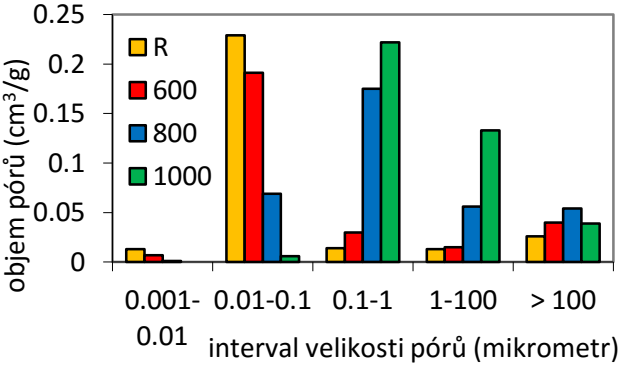


Obr. 21 Vliv zatížení teplotou na fázové složení kompozitu GQW.

Vliv teploty zatěžování na distribuci velikosti pórů v kompozitu (Obr. 22 a 23) odhaluje, že k jistým změnám dochází už při zatížení na 600 °C. Obecně při zahřívání cementových kompozitů zanikají gelové póry, čemuž odpovídá pokles objemu pórů o velikosti 0.001-0.1 μm; důvodem je pochopitelně rozklad hydratačních produktů, tedy „gelu“ cementového kompozitu. Naopak dochází k vzrůstu objemu větších frakcí pórů, resp. trhlin, jako následek objemových změn, např. notoricky známé rekrystalizace křemene probíhající při 573 °C Pokud jsou v kompozitu použita teplotně nestálá vlákna, např. PP nebo PVA, je možno jejich rozklad sledovat prostřednictvím vzrůstu objemu patřičné velikostní frakce pórů, tedy pórů nad 100 μm [26].



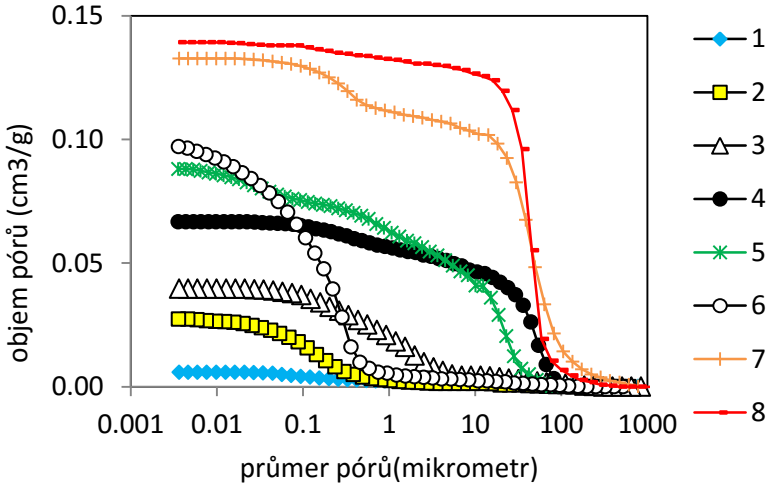
Obr. 22 Distribuce velikosti pórů kompozitu CQW (kumulativní křivky).



Obr. 23 Distribuce velikosti pórů kompozitu CQW.

4.3 Vlhkostní parametry usazených hornin z pohledu porozimetrie

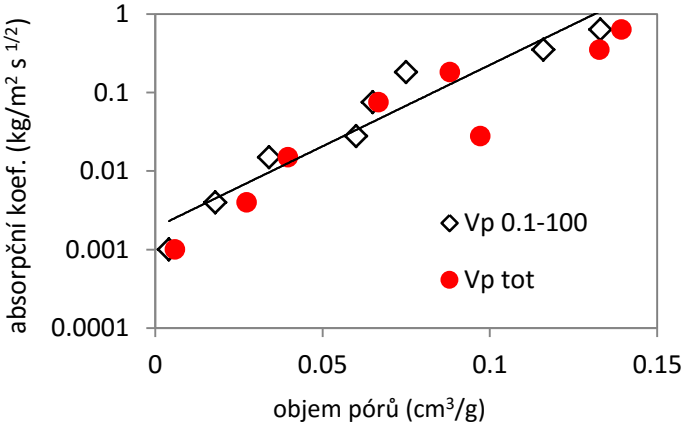
Úlomkovité sedimentární horniny, zejména pískovce, patří z hlediska pórového systému a s ním souvisejících vlastností, k velmi zajímavým materiálům. Obecně se skládají z klastů (úlomků hornin), mezerní hmoty, někdy tmelu, sekundárně vysráženého křemene. Následkem tohoto komplikovaného složení obsahují jeden nebo více pórových systémů, což se zobrazí v distribuční křivce velikosti pórů (Obr. 24). Z obrázku je zřejmé, že v těchto systémech potkáváme dvě hlavní skupiny pórů – velké kapiláry o velikosti v desítkách až stovkách μm a dále póry subtilnější, mikronové až submikronové, které ovšem rovněž mohou vykazovat kapilární vlastnosti a přispívat k transportu kapalin.



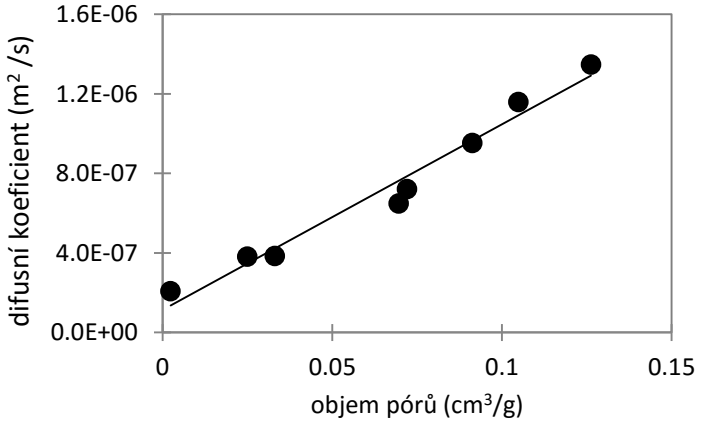
Obr. 23 Distribuce velikosti pórů několika klastických sedimentů (různých pískovců a opuky (6)).

Rychlost transportu vody vzlínáním byla studována pomocí klasického experimentu, kdy je sledován přírůstek hmotnosti prismatického vzorku izolovaného ze čtyř stran epoxidovou pryskyřicí. Z lineární části závislosti hmotnosti na odmocnině času se pak určí absorpční koeficient vlhkosti A [kg m^{-2} $s^{-1/2}$]. Je zřejmé, že ne celý pórový systém, ne všechny přítomné póry, přispívají k transportu kapaliny. Proto byla hledána ta část pórového systému, která ke vzlínavosti přispívá. Pokud jsou hodnoty A vyneseny vůči

celkovému objemu pórů (nebo porozitě) (Obr. 24), je zřejmé, že zejména hodnota pro vzorek 6 se od trendu výrazně odchyluje; bylo zjištěno, že koeficient *A* je úměrný objemu pórového prostoru v pórech o velikosti 0.1-100 µm (Obr. 24), které ke kapilární vzlínavosti přispívají [27].



Obr. 24 Závislost absorpčního koeficientu vlhkosti na objemu pórů.



Obr. 25 Závislost difusního koeficientu vodní páry na objemu pórů.

Rychlost transportu vodní páry je možné popisovat pomocí různých veličin, jež jsou však obvykle zjišťovány jedním druhem experimentu – tzv. miskovou metodou, kde je měřena rychlost difuze vodní páry přes studovaný materiál oddělující dvě prostředí s rozdílnou relativní vlhkostí. Varianta dry cup (0-50 % RH) je vhodnější, pokud chceme popsat pouze transport páry, protože v případě wet cup jsou výsledky zkresleny i transportem zkondenzované vlhkosti v pórech materiálu. V Obr. 25 je znázorněna závislost difusního koeficientu vodní páry na celkovém objemu pórů. Je zřejmé, že k transportu vodní páry přispívají všechny přítomné póry v materiálu.

5. Závěry a trendy budoucího výzkumu

Porézní látky je možné studovat mnoha metodami, z nichž každá má své výhody a limity. Vedle klasických a široce rozšířených metod (MIP, adsorpční měření, analýza obrazu) se v poledních několika málo desetiletích uplatňují i tomografické techniky (CT, MRI), které umožňují podstatně realističtější vhled do nitra porézního materiálu, než je tomu u klasických technik, ovšem za cenu výrazně nákladnější instrumentace, vyšších nároků na odbornost personálu a nutnosti využít komplikovaný matematický aparát ke zpracování primárních dat do podoby použitelné, vnímatelné člověkem (což ovšem v době vyspělé výpočetní techniky není na překážku). Přes zmíněnou nákladnou instrumentaci se dá očekávat, že význam tomografických metod v materiálovém inženýrství poroste a budou se rozvíjet i výpočetní metody pro uplatnění tomografických dat při popisu transportních procesů v materiálech.

V příkladové části přednášky bylo ukázáno několik aplikací, kdy porozimetrická data posloužila k nalezení obecněji platných trendů na základě výsledků měření konkrétních materiálů. I toto je oblast, v níž lze očekávat další vývoj při nalézání obecně platných, principiálních, závislostí mezi materiálovými vlastnostmi a charakteristikami popisujícími jejich pórový systém.

6. Použitá literatura

[1] Kaneko, K. Journal of Membrane Science, Vol. 96, p. 59-89, 1994.

[2] IUPAC. Pure & Appl. Chem., Vol. 66, p. 1739, 1994.

[3] IUPAC. Pure & Appl. Chem., Vol. 57, p. 603 – 619, 1985.

[4] Taylor, H.F.W, 1997, Cement Chemistry, Thomas Telford, London.

[5] http://www.slideshare.net/sedimentology/properties-of-reservoir-rocks (vid 5.3.2016)

[6] Condon, J. B., 2006, Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption, Elsevier B. V., Amsterdam.

[7] Gregg, S. J., Wing K. S. W., 1982, Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London.

[8] Barrett, E.P., Joyner, L.G., Hallenda, P.P. Journal of American Chemical Society, Vol. 73, p. 373-380, 1951.

[9] Washburn, E.W. Physical Review, Vol. 17, p. 273 – 283, 1921.

[10] Shi, D.X., Winslow D.N. Cement and Concrete Research, Vol. 15, p. 645 – 654, 1985.

[11] Diamond, S. Cement and Concrete Research, Vol. 30, p. 1517-1525, 2000.

[12] Keppert, M., Pernicová, R., Černý, R. Stavební obzor, Vol. 21, p. 252-254, 2012.

[13] http://www.limaging.cz/cs/front-page/concrete/ (vid 9.3.16)

[14] Pabst, W., Gregorová, E. Charakterizace částic a částicových soustav. VŠCHT Praha, 2007.

[15] Valcke, S.L.A., Polder, R.B., Beijersbergen van Henegouwen, H.J.F. International Congress on Durability of Concrete, 2012.

[16] Abell, A.B., Willis, K.L., Lange, D.A. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 211, p. 39–44, 1999.

[17] Sojka, E. Digitální zpracování a analýza obrazu. VŠB TUO Ostrava, 2000.

[18] http://www.geomorphology.org.uk/sites/default/files/geom_tech_chapters/1.5.4_ImagingSediments.pdf (vid 9.3.16)

[19] Sederman, A.J., Alexander, P., Gladden, L.F. Powder Technology, Vol. 117, p. 255–269, 2001.

[20] Kovářová, K., Ševčík, R., Weisshauptová, Z. Acta Geodynamica Geomaterialia, Vol. 9, p. 541-549, 2012.

[21] https://www.bruker.com/products/microtomography/academy/pore-size-distribution.html (vid 18.3.16)

[22] Epting, W.K., Gelb, J., Litster, S. Advanced Functional Materials, Vol. 22, p. 555-560, 2012.

[23] Jerman, M. Keppert, M., Výborný, J., Černý, R. Cement Wapno Beton, Vol. 16, p. 18-29, 2011.

[24] Korecký, T., Keppert, M., Maděra, Černý, R. Journal of Building Physics, Vol. 39, p. 170-188, 2015.

[25] Jerman, M. Keppert, M., Výborný, J., Černý, R. Construction Building materials, Vol. 41, p. 352-359, 2014.

[26] Keppert, M., Vejmelková, E., Švarcová, S., Bezdička, P., Černý, R. Cement Wapno Beton, Vol. 17, p. 77-84, 2012.

[27] Keppert, M., Čáchová, M., Koňáková, D. Materials Science Forum, Vol. 824, 2015.

Životopis

Ing. Martin Keppert, Ph.D.

25.12.1978

Vzdělání

1997-2002	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ing. v oboru Technologie anorganických látek, diplomová práce “Degradace organických látek na nových typech TiO2 fotokatalyzátorů".
2003-2006	NTNU Trondheim, Department of Materials Science and Engineering, Ph.D. v oboru Materials Engineering, disertační práce "Behavior of Phosphorus Species in Fluoride Melts"

Zaměstnání

2006-2007	Ústav jaderného výzkumu Řež, vědecký pracovník v Oddělení fluorové chemie
od 2007	Odborný asistent na Katedře materiálového inženýrství a chemie, Fakulta stavební, ČVUT v Praze

Pedagogická činnost

Přednášky a cvičení předmětů Chemie, Chemistry, Základy fyzikální chemie, Degradace stavebních materiálů, vedení diplomových a disertačních prací.

Odborné aktivity

Výzkum v oblasti mikrostruktury materiálů, transportních a trvanlivostních vlastností anorganických porézních materiálů, využití odpadů ve výrobě stavbních materiálů, zejména popelovin ze spalování komunálních odpadů.

Publikační činnost

37 článků v časopisech indexovaných ve Web of Science, 18 článků v českých recenzovaných časopisech, přes 50 příspěvků v konferenčních sbornících. 293 citací v systému Web of Science, h-index 10

Vybrané publikace:

Keppert, M., Vejmelková, E., Švarcová, S., Bezdička, P., Černý, R. Microstructural changes and residual properties of fiber reinforced cement composites exposed to elevated temperatures. Cement Wapno Beton. 2012, vol. 17/79, pp. 77-82.

Keppert, M., Pavlík, Z., Tydlitát, V., Volfová, P., Šyc, M., Švarcová, S., Černý, R. Properties of municipal solid waste incineration ashes with respect to their separation temperature. Waste Management & Research, 2012, Vol. 30, pp. 1041-1048.

Keppert, M., Reiterman, P., Pavlík, Z., Pavlíková, M., Jerman, M., Černý, R. Municipal solid waste incineration ashes and their potential for partial replacement of Portland cement and fine aggregates in concrete. Cement Wapno Beton. 2010, vol. 15/77, pp. 187-193.

Keppert, M., Rakhmatullin, A., Šimko, F., Deschampes, M., Haarberg, G.M.., Bessada, C. Multi-nuclear magnetic resonance study of Na(3)AIF(6)-AIPO(4) molten and solidified mixtures. Magnetic Resonance in Chemistry, 2008, Vol. 46, pp. 803-810.

Jerman, M., Keppert, M., Výborný, J., Černý, R. Hygric, thermal and durability properties of autoclaved aerated concrete. Construction and Building Materials 2013, Vol. 41, pp. 352–359.

Pavlík, Z., Keppert, M., Pavlíková, M., Žumár, J., Fořt, J., Černý, R. Mechanical, hygric, and durability properties of cement mortar with MSWI bottom ash as partial silica sand replacement. Cement Wapno Beton 2014, vol. 19, pp. 67-73.

Pavlíková, M., Pavlík, Z., Keppert, M., Černý, R. Salt transport and storage parameters of renovation plasters and their possible effects on restored buildings' walls. Construction and Building Materials 2011, vol. 25, pp. 1205-1212.

Vejmelková, E., Keppert, M., Rovnaníková, P., Keršner, Z., Černý, R. Properties of lime composites containing a new type of pozzolana for the improvement of strength and durability. Composites Part B: Engineering 2012, vol. 43, pp. 3534-3540.