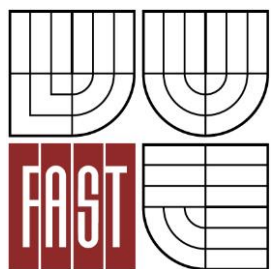




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

METODIKA VYUŽITÍ FYZIKÁLNĚ CHEMICKÝCH ANALÝZ PŘI HODNOCENÍ KVALITY STAVEBNÍCH HMOT

THE METHODOLOGY FOR THE USE OF PHYSICAL - CHEMICAL ANALYZES IN EVALUATING THE
QUALITY OF CONSTRUCTION MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JOSEF HARAMIJA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR
BRNO 2014

Ing. ÁMOS DUFKA, Ph.D.





VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Josef Haramija
Název	Metodika využití fyzikálně chemických analýz při hodnocení kvality stavebních hmot
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Ámos Dufka, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2013
Datum odevzdání bakalářské práce	30. 5. 2014
V Brně dne 30. 11. 2013	

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

Zhou, Z.Y., Mihashi, H.: Micromechanics model to describe behavior of concrete in extreme conditions, *Journal of Materials in Civil Engineering* 2011,
Tikalisky P, Schaefer V, Wang K, Scheetz B, Rupnow T, St. Clair A, et al.: Development of performance properties of ternary mixtures, National Center for Concrete Pavement Technology and Iowa State University; 2007, ISSN 245-09-045-147,
Matoušek M., Drochytka R.: Atmosférická koroze betonů, IKAS Praha 1998, ISSN 80-902558-0-9,
Drochytka R., Dohnálek J., Bydžovský J., Pumpr V., Dufka A., Dohnálek P. : Technické podmínky pro sanace betonových konstrukcí TP SSBK III, ISBN 978-80-260-2210-7
Dobrá , O., Palek, L: Koroze betonu ve stavební praxi, SNTL, Praha 1988, ISBN 741-20-260-2210-7

Zásady pro vypracování

Tématem bakalářské práce je analýza metodiky a optimalizace způsobu využití fyzikálně – chemických metod (tj. chemický rozbor, XRD a DTA analýza, mikroskopie atd.) při hodnocení stavebních materiálů. Principiální postupy těchto metod při diagnostice stavebních hmot jsou obecně známy, nicméně rozvoj v oblasti přístrojového vybavení umožňuje stávající přístupy prohlubovat a rozšiřovat. Práce bude realizována v těchto krocích:

1. Rešerše analytických metod v návaznosti na hodnocené typy materiálů – kompozity s cementovou maticí, keramika, azbest, dřevo atd. Pozornost bude věnována především materiálům na bázi portlandského a hlinitanového cementu,
2. Na základě zjištěných údajů bude navržena optimální metodika fyzikálně chemických analýz s ohledem na konkrétní typ materiálu a podmínky jeho exploatace.
3. Navrhovaná metodika bude experimentálně ověřena na vzorcích odebraných z konkrétních železobetonových konstrukcí. Na základě zjištěných údajů bude sestaven model predikující další životnost těchto konstrukcí.

Předepsané přílohy

.....

Ing. Ámos Dufka, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá zejména fyzikálně chemickými analýzami a možnostmi jejich využití při posuzování různých typů degradace stavebních hmot. V bakalářské práci jsou uvedeny některé z využívaných metod fyzikálně chemických analýz a na konkrétních případech jsou ukázány jejich výstupy a uplatnění. V praktické části této práce je pak popsána analýza železobetonové konstrukce, která byla vystavena působení extrémně vysokých teplot.

SUMMARY

This work deals mainly with physico-chemical analyses and their use in assessing the different types of degradation of building materials. In the thesis there are mentioned some of the physico-chemical analyses and on specific cases are shown their outputs and application. The practical part of the thesis describes the analysis of reinforced concrete structures, which were exposed to extremely high temperatures.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fyzikálně chemická analýza, chemický rozbor, mineralogický rozbor, beton, kamenivo, cement, karbonatace, sulfatace, alkalicko-křemičitá reakce, degradace, trvanlivost.

KEY WORDS

Physico-chemical analysis, chemical analysis, mineralogy, concrete, aggregates, cement, carbonation, sulfation, alkali-silica reaction, degradation, durability.

Bibliografická citace

Josef Haramija *Metodika využití fyzikálně chemických analýz při hodnocení kvality stavebních hmot*. Brno, 2014. 72 s., 0 s. příl. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Ámos Dufka, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že předložená bakalářská práce je původní a zpracoval jsem ji samostatně.
Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná a že jsem v práci neporušil autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským ve znění pozdějších předpisů).

V Brně dne 26. 5. 2014

Podpis autora
Josef Haramija

Poděkování

Tímto bych chtěl velmi poděkovat Ing. Ámosovi Dufkovi, Ph.D., za trpělivé vedení, vstřícný přístup a cenné připomínky při psaní této bakalářské práce. Také bych rád poděkoval Ing. Janu Skočkovi, Ph.D., za pomoc s výběrem materiálů pro zpracování této práce. Velké díky patří i mé rodině a přítelkyni za podporu, kterou mě při psaní práce zahrnovali.

Obsah:

1. Úvod	12
2. Cíl práce.....	13
3. Metodika analýzy konstrukce a odběru vzorků	13
4. Stanovení fyzikálně mechanických parametrů:	14
4.1. Nedestruktivní:	15
4.1.1. Stanovení tvrdosti odrazovým tvrdoměrem.	15
4.1.2. Akustická trasovací metoda	15
4.1.3. Měření poločlankových potenciálů dle ASTM C 876-91	15
4.1.4. Ultrazvukové metody	16
4.1.4.1. Konvenční ultrazvuková metoda.....	16
4.1.4.2. Nelineární ultrazvuková spektroskopie	16
4.2. Destruktivní:	18
4.2.1. Pevnost v tlaku	18
4.2.2. Pevnost v tahu za ohybu	18
4.2.3. Vodotěsnost	19
4.2.4. Mrazuvzdornost.....	19
4.2.5. Odolnost betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek	19
4.2.6. Modul pružnosti	19
4.2.7. Struktura vzduchových pórů	19
4.2.8. Pevnost povrchové vrstvy v tahu	20
5. Fyzikálně chemické analýzy materiálů:	20
5.1. Stanovení pH betonu	20
5.2. Rtuťová porozimetrie	21
5.3. Elektronová mikroskopie.....	21

5.3.1.	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	21
5.3.2.	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	22
5.4.	Optická atomová spektrometrie	23
5.4.1.	Atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	23
5.4.2.	Atomová emisní spektrometrie (AES)	23
5.5.	Optické analytické metody	24
5.5.1.	Infračervená spektroskopie (IR)	24
5.5.2.	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)	24
5.6.	Rentgenometrie.....	25
5.6.1.	Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	25
5.6.1.1.	Kvalitativní fázová analýza	27
5.6.1.2.	Kvantitativní fázová analýza.....	27
5.6.2.	Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)	27
5.6.3.	Elektronová mikroanalýza	28
5.6.3.1.	Energiově disperzní mikroanalýza (EDX).....	28
5.6.3.2.	Vlnově disperzní mikroanalýza (WDX)	29
5.7.	Termické analýzy (TG,DTG, DTA).....	29
6.	Degradační vlivy	30
6.1.	Působení plynného agresivního prostředí.....	31
6.1.1.	Karbonatace betonu	31
6.1.2.	Průběh karbonatace betonu podle Matouška	33
6.1.3.	Stanovení míry karbonatace betonu – Zhangova metodika	35
6.1.3.1.	Srovnání analytických přístupů k hodnocení míry karbonatace.....	39
6.1.4.	Sulfatace betonu	40
6.1.5.	Etapy sulfatace betonu dle Matouška.....	41
6.1.6.	Analýza degradace vlivem SO ₃ – Sulfatace.....	42

6.2.	Koroze působením kapalného agresivního prostředí.	46
6.2.1.	Degradace působením kyselin.....	47
6.2.2.	Degradace působením chloridů	48
6.2.2.1.	Zjištění stavu korozního napadení pomocí modelování	50
6.3.	Alkalicko-křemičitá reakce (AKR nebo ASR)	50
6.3.1.	Analýza degradace působením alkalicko-křemičitého rozpínání.....	53
6.4.	Znečištění organickými látkami	55
6.5.	Stanovení původu cizorodých částic v betonu	55
6.6.	Konverze hlinitanových betonů.....	55
6.6.1.	Posouzení, zda je beton na bázi hlinitanového nebo portlandského cementu ...	56
6.7.	Posouzení dávky a míry hydratace cementu.....	57
7.	Praktická část	58
7.1.	Princip degradace železobetonových konstrukcí působením extrémních teplot.....	58
7.2.	Metodika provedených analýz	59
7.3.	Výsledky fyzikálně chemických analýz.....	61
7.4.	Shrnutí výsledků	61
8.	Závěr.....	63
9.	Použitá literatura a elektronické zdroje.....	64
9.1.	Seznam použitých zkratk	68
9.2.	Seznam tabulek	71
9.3.	Seznam použitých obrázků	72

1. Úvod

V dnešní době jsou zejména stavebními firmami kladeny stále vyšší požadavky na posuzování a hodnocení stavu železobetonových konstrukcí. Pro účely statického posouzení konstrukce je obvykle požadováno pouze stanovení pevnostních charakteristik betonu a určení polohy a míry koroze výztuže. Praxe však ukázala, že pro komplexní určení stavu konstrukce jsou tyto údaje zcela nedostačující. Aby bylo možno objektivně konstrukci posoudit a případně předpovědět její další životnost, je nutné se zaměřit i na míru degradace použitého betonu, která může být ovlivněna různými vlivy vnějšího prostředí, kterým je konstrukce vystavena během užívání, ale i nevhodným materiálem použitým pro beton.

Popsání co nejpresnějšího stavu, ve kterém se konstrukce nachází, je zcela klíčové například při plánování její rekonstrukce a výběru technologie, která má být použita pro tuto rekonstrukci. Míra degradace betonu v železobetonových konstrukcích je velmi důležitá i pro následné provádění sanačních prací, kde může volba technologie vzhledem k vlastnostem původního povrchu zásadně ovlivnit kvalitu a trvanlivost výsledné práce.

Jednou z významných vlastností betonu, od které se odvíjí životnost konstrukce, je jeho schopnost pasivovat ocelovou výztuž. Tato vlastnost je dána zejména vysokou alkalitou cementové matrice. Alkalita však může v průběhu času významně klesat vlivem působení chemicky agresivních látek, které pronikají do struktury materiálu z okolí, nebo interakcí látek obsažených přímo v cementové matrici. Dostatečně přesné určení míry degradace betonu je možné pouze pomocí souboru fyzikálně chemických analýz provedených na vybraných vzorcích. Klíčem pro správný výběr vzorků pro fyzikálně chemické analýzy však mohou být například výsledky fyzikálních zkoušek provedených na samotné konstrukci nebo jejich částech. Typickými příklady, kdy je nezbytné přikročit k použití fyzikálně chemických analýz jsou například:

- posouzení míry degradace betonu působením agresivních látek (např. oxidem uhličitým – karbonatace, oxidem siřičitým – sulfatace)
- posouzení, zda je beton kontaminován cizorodými látkami (např. chloridy – riziko enormní koroze výztuže, oleji – riziko nízké adheze správkových hmot k podkladu)
- stanovení, zda se jedná o beton na bázi portlandského či hlinitanového cementu
- stanovení dávky cementu a míry jeho hydratace. [4]

Při rozhodování, které fyzikálně chemické analýzy použít pro posuzovanou konstrukci, je nutno brát ohled na charakter prostředí, ve kterém se konstrukce nachází (koncentrace, druh korozních vlivů apod.), stejně jako na specifika samotné konstrukce (konstrukční uspořádání, materiálovou skladbu atd.).

2. Cíl práce

Cílem této práce je provést rešerši možných analytických metod, které se využívají pro analýzy vzorků stavebních materiálů. Díky stále se rozvíjejícím možnostem čím dál podrobněji studovat mikrostruktury látek a jejich změny v čase, jsme schopni sledovat a porozumět dějům a přeměnám, které se ve stavebních materiálech během jejich života odehrávají. Zaměřím se zejména na materiály na bázi portlandského a hlinitanového cementu. V práci bude uvedeno několik příkladů využití fyzikálně chemických analýz, kde tyto analýzy často sehrávají klíčovou roli při posuzování charakteristik materiálu. Poskytují nám velmi důležité informace, které by při použití pouze fyzikálních analýz nebyly zjištěny. Bez těchto fyzikálně chemických analýz není prakticky možné provádět jakoukoliv předpověď další životnosti konstrukce. V této práci provedu několik srovnání využití těchto metod.

V praktické části pak bude pomocí fyzikálně chemických analýz posouzena konstrukce, která byla v minulosti vystavena účinkům vysokých teplot vlivem požáru.

3. Metodika analýzy konstrukce a odběru vzorků

Vzhledem ke složitosti problematiky posuzování železobetonových konstrukcí z hlediska jejich degradace téměř nelze definovat obecně platný rozsah fyzikálních a fyzikálně chemických zkoušek, které by nám vždy poskytly adekvátní informace o konstrukci. Z tohoto důvodu je vždy nutné pokusit se při prvotní prohlídce konstrukce odhadnout vlivy a prostředí, které na konstrukci působí a na jejich základě zvolit postup a vhodné zkušební metody. Rozsah zkoušek se ale také odvíjí například od praktických zkušeností, požadavků statika, znalosti historie konstrukce (jejího předchozího užívání), požadavků na rozsah výstupů měření.

Každé posouzení konstrukce začíná vizuální prohlídkou a prostudováním dokumentace, které nám poskytují první informace o stavu konstrukce. Během vizuální prohlídky lze občas bez větších nákladů odhalit poruchy i v dřívějších stádiích. Při vizuální prohlídce se zaměřujeme zejména na množství, distribuci a velikost trhlin, příp. jinak porušených nebo odpadlých částí konstrukce. Dále sledujeme vlhká místa na konstrukci, barevné stopy naznačující korozi výztuže nebo míru napadení konstrukce biologickými vlivy.

Dalším krokem je nejčastěji provedení nedestruktivních fyzikálních zkoušek. Výhodné je použití Schmidtova kladívka (pro stanovení orientační pevnosti betonu), akustické trasovací metody (odhalení podpovrchových dutin a odlupujících se povrchových vrstev), ultrazvukové metody (vyhledání dutin a trhlin) nebo využití měření poločlankových potenciálů (určení míst, kde koroduje v konstrukci výztuž). Tato měření by nám měla poskytnout informace o lokacích na konstrukci, které se zdají být v nejhorším stavu.

Zejména na takto vytipovaných místech se pak provede odběr vzorků pro další posouzení konstrukce pomocí destruktivních fyzikálních zkoušek nebo pomocí fyzikálně chemických zkoušek. Při odběru vzorků je vždy potřeba dbát na to, aby byly dostatečně vypovídající. Hodnotíme-li železobetonové konstrukce, můžeme aplikovat postupy dle odborné literatury např. TP SSBK III. [2] I tyto postupy je však potřeba mírně přizpůsobovat konkrétním zadáním. Při hodnocení míry degradace železobetonových konstrukcí lze výhodně využít vzorky získané jádrovým vrtáním. Analýzy provedené na vzorcích získaných z různých částí vývrtu nám poskytnou údaje o hloubce zasažení konstrukce danou degradací.

4. Stanovení fyzikálně mechanických parametrů:

Cílem níže popsaných zkoušek je určování mechanických vlastností látek. Tyto zkoušky nám poskytují základní, ale důležité informace o vlastnostech materiálů. Stanovení pevnosti v tlaku či jiné fyzikální charakteristiky materiálu jsou častou součástí diagnostiky konstrukce. Hlavní význam mají tyto analýzy zejména v počátečních fázích průzkumu konstrukce. Většina popsaných zkoušek se provádí především na betonech, ale jejich modifikacemi lze zkoušet mnohé jiné materiály. Fyzikální zkoušky můžeme rozdělit na nedestruktivní a destruktivní.

4.1. Nedestruktivní:

Nedestruktivní zkoušky betonu neporušují zkoumané vzorky. Například pevnost betonu určená těmito metodami je však pouze informativní a závislá na stanovení vztahů mezi výsledky destruktivních a nedestruktivních zkoušek.

4.1.1. Stanovení tvrdosti odrazovým tvrdoměrem.

Jedná se o jednu z nejběžnějších nedestruktivních zkoušek. Jejím cílem je například stanovení orientační pevnosti betonu. Zkouška se provádí odrazovým tvrdoměrem podle normy ČSN EN 12504-2. Podstata zkoušky spočívá ve vymrštění beranu pružinou s definovanou energií na ocelový razník, který je ve styku s povrchem konstrukce. Velikost odrazu beranu je výsledek zkoušky. Tvrdost zkoušeného materiálu koresponduje s naměřenou hodnotou odrazu, která je mírou pevnosti v tlaku.

4.1.2. Akustická trasovací metoda

Principem metody je vnesení akustické energie do povrchové vrstvy poklepem nebo sunutím tvrdého předmětu na vzdušném líci konstrukce. Zkoumá se odposlech akustické odezvy zkoušeného souvrství. Metodu lze použít při diagnostice klenutých konstrukcí pro posouzení soudržnosti materiálů, odlupování degradovaných vrstev nekompaktního zdiva a odlupování podhledových omítek, sanačních materiálů a tokretů při jejich nedostatečné přídržnosti k materiálu nosné konstrukce. Dále lze odhalit nedostatečnou vazbu zdiva a existenci dutin v malé hloubce za rubem zdiva. V případě hodnocení soudržnosti resp. přídržnosti posuzovaného souvrství se metoda používá jako informativní. Pro aplikaci metody se v praxi osvědčil jednoduchý nástroj v podobě kovové koule nebo kladiva umístěné na tuhé, přiměřeně dlouhé násadě. Metoda bývá často součástí vizuální prohlídky konstrukce. [10]

4.1.3. Měření poločládkových potenciálů dle ASTM C 876-91

Tato metoda je pouze kvalitativní, poločládkový potenciál určuje relativní pravděpodobnost korozní aktivity. Tento zkušební postup je použitelný pro ocelovou tyčovou výztuž bez ohledu na její velikost a profil a lze jej použít i při větších tloušťkách krycí vrstvy (po určité hranici). [11] Norma ukládá použití porovnávací elektrody Cu/CuSO₄. Standardní

potenciál Cu/CuSO_4 elektrody je 340 mV. Potenciál je měřen mezi porovnávací elektrodou a vývodem od výztuže. Příkladem přístroje užívaného v praxi a využívajícího poločlánkovou metodu je přístroj CANIN firmy PROCEQ®. Jedná se o měřicí systém využívající detekce potenciálního pole na povrchu plochy betonového konstrukčního prvku, které vzniká v důsledku elektrochemických procesů probíhajících při korozi ocelové výztuže. Analyzuje hodnotu elektrického potenciálu a na základě výsledků měření lze rozlišit místa se zkorodovanou výztuží od lokalit, ve kterých není výztuž korozí zasažena. [11]

4.1.4. Ultrazvukové metody

4.1.4.1. Konvenční ultrazvuková metoda

Nejstarší využívanou technikou, která je dodnes hojně využívána je klasická konvenční ultrazvuková metoda. Je založena na principu šíření zvukové vlny o frekvencích nad hranici slyšitelnosti (řádově v MHz) a následné detekci odražených vln, nebo měřením útlumu. Takto lze zjistit, zda zkoumaný materiál neobsahuje skryté vady. Nejčastěji se tato metoda využívá pro zjišťování vad ležících pod povrchem nebo k měření tloušťky materiálů. Podle interakcí ultrazvukové vlny s defekty v materiálu lze určit, o jaký typ vady se přibližně jedná. Pomocí znalosti rychlosti šíření ultrazvuku v daném materiálu lze také zjistit jeho další vlastnosti (např. modul pružnosti). Konvenční ultrazvuková metoda má tedy v nedestruktivní kontrole stále co nabídnout, neboť ji lze poměrně jednoduše realizovat, nicméně má svá jistá úskalí a omezení (např. nutná dobrá akustická vazba mezi sondou a zkoušeným povrchem, orientace vady, aj.), což ve svém důsledku vedlo k rozvoji modernějších ultrazvukových metod. [17]

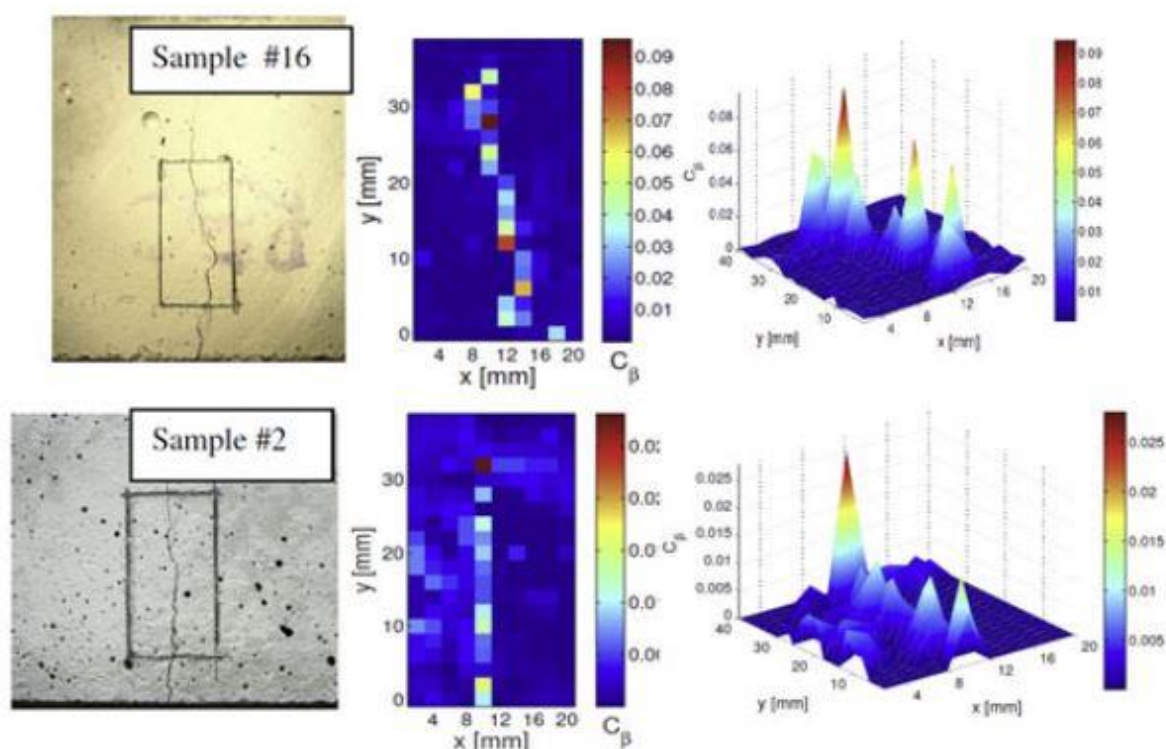
4.1.4.2. Nelineární ultrazvuková spektroskopie

Metody nelineární ultrazvukové spektroskopie patří do kategorie velmi slibných metod pro identifikaci defektů struktur na velké škále materiálů. Tato metoda je založena na principu interakce elastických vln se strukturními defekty. Existující lineární akustické metody jsou zaměřeny na energii vln odražených defekty struktur, tedy změny jejich energie, rychlosti či změny amplitud. Nicméně je potřeba zdůraznit, že žádná z charakteristik lineárních vln není tak citlivá k výskytu strukturních defektů jako nelineární odezva materiálu. Tyto metody nelineární ultrazvukové spektroskopie lze rozdělit do dvou skupin:

- Měření využívající jediný harmonický ultrazvukový signál (jedna frekvence f_1)
- Měření využívající více harmonických ultrazvukových signálů (obvykle dvě frekvence f_1, f_2) [19]

Přítomnost defektů způsobí, že se ve spektru odezvy objeví frekvenční složky a odezvy, které lineární teorie šíření vln v homogenních tělesech neočekává (např. liché harmonické složky budící frekvence v případě některých trhlin). Tyto „nestandardní“ odezvy materiálů na buzení nazýváme nelinearitami a sledujeme v čase jejich dynamiku, z čehož se diagnostikuje stav konstrukce a predikuje její vývoj. Situace se komplikuje tím, že na rozdíl od většiny konstrukčních kovů jsou betony do jisté míry od přírody nelineární i v perfektním stavu. Pro podchycení trendů vývoje nelinearit a tedy i defektů se na měření nelineární ultrazvukovou spektroskopií nasazují metody umělých neuronových sítí, statistické regulační diagramy a další pomocné rozhodovací metody, aby bylo docíleno jednoznačnosti interpretace výsledků a podchycení degradačních trendů konstrukce. [18]

Jednou z nejběžnějších variant těchto metod jsou směšovací metody (např. Non-linear Wave Modulation Spectroscopy - NWNS).



Obrázek 1 – Odhalené trhliny v nepřístupných místech konstrukce pomocí modifikované směšovací metody nelineární ultrazvukové spektroskopie. [18]

Tyto metody lze dobře použít i pro hodnocení stavu armování v betonu. Vysoké frekvence v řádu MHz nám dokáží spolehlivě provést separátní diagnostiku armování v betonu.

Možnosti využití nelineární ultrazvukové spektroskopie na betonech:

- Detekce trhlin již od počátečního stádia vzniku
- Detekce nasakování betonu různými látkami
- Mechanické vnitřní změny betonu
- Chemické změny v betonu (např. alkalické rozpínání kameniva)

Možnosti využití nelineární ultrazvukové spektroskopie v armování:

- Detekce koroze (začínající i rozvinuté)
- Detekce mikrotrhlin a trhlin
- Přerušení armování [18]

4.2. Destruktivní:

Tyto zkoušky jsou nejčastěji prováděny na normovaných zkušebních tělesech, která mohou být vyrobena současně při použití materiálu v konstrukci, nebo lze taková tělesa odebrat i ze stávající konstrukce např. vývrty.

4.2.1. Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku betonu na tělesech je zkoušena podle ČSN EN 12390-3. Pevnost v tlaku se stanovuje na válcích o průměru 150 mm a výšce 300 mm, nebo na krychlích o hraně 150 mm. Jedná se o základní charakteristiku materiálu, která se na různých tělesech zkouší i na maltovinách, keramice nebo dřevě.

4.2.2. Pevnost v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu betonu je zkoušena podle normy ČSN EN 12390-5. Zkouška se provádí na betonovém trámci o rozměrech 400/150/150 mm. Vždy se zkouší nejméně

tři vzorky. Podle způsobu zatížení se jedná o tří nebo čtyřbodové uspořádání. Běžně se na pevnost v tahu za ohybu zkouší i maltoviny a další materiály.

4.2.3. Vodotěsnost

Tělesa zkoušená na vodotěsnost jsou obvykle krychle o hraně 150 mm, pokud se nejedná o HV betony. Zkouška se provádí podle normy ČSN 73 1321. Tělesa jsou při zkoušce nasazena na vodotlačnou stolicí a vystavena působení vody pod tlakem 0,5Mpa. Po třech dnech jsou tělesa sundána a rozlomena napůl. Změří se hloubka průsaku vody.

4.2.4. Mrazuvzdornost

Mrazuvzdornost je schopnost betonu nasyceného vodou odolávat účinkům střídavého zmrazování a rozmrazování. Určuje se rozdíl pevností mezi vzorky, které byly podrobeny zmrazovacím cyklům a referenčními vzorky. Zkoušena podle normy ČSN 73 1322.

4.2.5. Odolnost betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek

Zkoušky se provádí podle normy ČSN 73 1326, metoda A, C – tyto metody se liší směrem, kterým na zkušební těleso působí roztok soli během zmrazovacích cyklů. Principem zkoušky je určování hmotnosti materiálu, který odpadne ze zkoušeného tělesa vlivem působení solného roztoku po každých 25 ti zmrazovacích cyklech.

4.2.6. Modul pružnosti

Modul pružnosti betonu E vyjadřuje závislost mezi přetvořením ε a namáháním (napětím σ) ztvrdlého betonu. Na betonu s vyšším modulem pružnosti se při stejném zatížení projeví menší deformace. Modul pružnosti je u betonů úzce závislý na kvalitě použitého kameniva a je vyšší u zralého betonu, než u betonu mladého. Nesouvisí s pevností betonu. Moduly pružnosti dělíme podle zkoušení na statický a dynamický. Statický modul se stanovuje dle normy ČSN ISO 6784 – Stanovení statického modulu pružnosti v tlaku.

4.2.7. Struktura vzduchových pórů

Struktura vzduchových pórů je popisována následujícími parametry: celkový obsah vzduchu, měrný povrch systému vzduchových pórů, součinitel prostorového rozložení

vzduchových pórů, rozdělení velikostí vzduchových pórů a obsah mikroskopického vzduchu. Zkoušení se provádí podle normy ČSN EN 480-11. Princip spočívá v přípravě vzorku, kdy barevně odlišíme póry od zbytku matrice, pomocí kamery vzorek snímáme a podrobujeme obrazové analýze.

4.2.8. Pevnost povrchové vrstvy v tahu

Tato pevnostní charakteristika se stanovuje pomocí odtahových zkoušek. Test se provádí tak, že se nalepí zkušební terče na očištěný a odmaštěný zkoušený povrch. Po zatvrdnutí lepidla se terč upne do odtrhovacího zařízení a s jeho pomocí je vyvoláváno tahové napětí, dokud se terč od podkladu neodtrhne. Stanovuje se přímo pevnost v tahu v MPa. Zkouška se provádí podle normy ČSN 73 6242 – navrhování a provádění vozovek na mostech pozemních komunikací; Příloha B – Přilnavost vrstev a pevnost v tahu povrchových vrstev.

5. Fyzikálně chemické analýzy materiálů:

V mnoha případech je zhodnocení stavu konstrukce natolik komplexní a náročné, že je nutné provést kromě fyzikálních i fyzikálně chemické analýzy materiálu. Ty nám poskytnou informace například o mineralogickém složení materiálu, kvantitativním zastoupení jednotlivých fází ve vzorku, ale i o prostorové distribuci těchto látek. Bez výstupů těchto analýz nelze objektivně provádět přesné posudky materiálů nebo predikovat jejich životnost.

V následujících odstavcích je uveden výčet některých z těchto metod fyzikálně chemických analýz.

5.1. Stanovení pH betonu

Stanovit pH lze na povrchu betonu, ale i na prachu z vývrtu získaného z různých hloubek, kdy je možno postupným měřením určit změny v pH. Měření pH na prachu získaném z vývrtů se nejčastěji měří elektrochemicky na výluhu. Při určování pH na povrchu betonu se na očištěný beton nakape destilovaná voda a poté se k povrchu přiloží pH tester.

Běžně se na materiálech na bázi cementu zkouší pH také pomocí fenolftaleinu. Určování degradace betonu stanovením jeho pH je však pouze orientační.

5.2. Rtuťová porozimetrie

Rtuťová porozimetrie (Mercury porosimetry) je metoda, kterou lze studovat strukturu pórovitých látek. Metoda je založena na jevu kapilární deprese, kdy se zkoumaný pórovitý materiál ponoří do špatně smáčející kapaliny (rtuti). Kapalina vnikne do pórů materiálu jen působením vnějšího tlaku. Z velikosti tlaku, kterého je zapotřebí ke vtlačení určitého objemu rtuti do pórů, je určován poloměr pórů. Mezi velikostí tlaku a nejmenším poloměrem pórů R , které jsou při tomto tlaku ještě zaplněny, platí Laplaceova-Youngova rovnice ve tvaru:

$$h \cdot \rho \cdot g = p = - \frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{R} \quad (12)$$

kde γ je povrchové napětí rtuti, ρ - hustota rtuti, R – poloměr póru kruhového průřezu, g – tíhové zrychlení, h – výška sloupce rtuti v póru a p – celkový tlak, pod nímž rtuť vniká do póru. Každý přírůstek tlaku způsobí, že rtuť vnikne do další frakce pórů příslušně menšího poloměru, takže postupným zvyšováním tlaku a současným měřením objemu rtuti vtlačené do pórů lze zjistit rozdělení objemu pórů podle velikosti. [20]

5.3. Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie využívá rotačně symetrického elektrického pole, které společně s magnetickým polem mohou vytvořit geometricky věrný obraz zobrazovaného předmětu. V elektronové optice jsou takováto pole označována jako čočky. I u těchto čoček stejně jako u skleněných, můžeme určit jejich ohniskovou vzdálenost a polohu hlavních rovin. U elektronových mikroskopů se v současnosti nejběžněji používá magnetických čoček, tvořených magnetickým polem.

5.3.1. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Princip této metody je následující. Zdrojem proudu (svazku) primárních elektronů je elektronové dělo (tryska), jehož základním stavebním prvkem jsou dvě elektrody. Žhavená katoda (obvykle tvořena wolframovým drátem) má vysoký záporný potenciál (napětí 40 – 100 kV). Anoda je uzemněna. Z anody se uvolňují elektrony, s vysokým napětím a mezi katodou a anodou jsou urychleny až na rychlost srovnatelnou s rychlostí světla. Celý pracovní prostor elektronového mikroskopu je vakuován. Pomocí elektromagnetických čoček se svazek elektronů zaostří na rovinu preparátu (vzorku). Nezbytnou podmínkou získání obrazu u TEM

je, aby elektrony prošly vzorkem. Prošlé elektrony jsou zpracovány elektromagnetickou optikou, která zvětší obraz. Ten vzniká na základě rozdílné „propustnosti“ elektronů materiály s různým chemickým složením. Minerální zrna s větším středním atomovým číslem pohlcují elektrony více než zrna s nižším středním atomovým číslem. Minerály tvořené „těžšími“ prvky proto budou na stínítku transmisního mikroskopu tmavší než fáze tvořené „lehkými“ prvky. [5]

Rozlišovací schopnost transmisních mikroskopů je až 0,1 nm. Tyto hodnoty jsou prakticky hodnoty vzdálenosti atomů v krystalových mřížkách. Čím vyšší urychlovací napětí je použito, tím vyšší rozlišení lze získat.

Thloušťka vzorků pro TEM analýzu by se měla pohybovat mezi 5-300 nm. Běžně se používají práškové vzorky nanesené na speciální folie, nebo se materiál řeže na ultramikrotronu na ultratenké řezy. Další možností je zhotovení otisku (repliky) vzorku. Vzorky pro TEM musí být vodivé. Vodivosti se dosahuje pokovováním vzorku tenkým povlakem ve vakuu.

5.3.2. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pro zobrazení vzorku metodou skenovací elektronové mikroskopie lze využít sekundární elektrony, elektrony odražené, příp. katodoluminescenční záření. Nejčastěji jsou využívány pouze první dvě jmenované.

- SEI – Secondary Electron Imaging – využívá sekundární elektrony
- BEI (BSE) – Back Scattered Electron Imaging – využívá elektrony odražené

Zdrojem elektronů je opět žhavená katoda (W drát nebo tyčinka z hexaboritu lanthanu LaB₆). Svazek elektronů je usměrněn elektronovou optikou. Těsně nad vzorkem je deflekční cívka, která vychyluje svazek tak, že přejíždí po řádcích celou plochu vzorku. Odražené nebo sekundární elektrony jsou v detektoru převáděny na optický signál na obrazovce. Stejně jako u metody TEM je pracovní prostor přístroje vakuován a vzorky vodivé pokoveny. [5]

Výhodou metody SEI je vysoké zvětšení, které je řádově 10x – 10 000x a velká hloubka ostrosti. I trojrozměrný objekt je v celé ploše dokonale ostrý. Součástí přístroje bývá fotoaparát pro záznam kvalitních snímků.

Metoda BEI má ve srovnání s předchozí metodou nižší rozlišení. Má však jinou výhodu. Vzhledem k různým emisím sekundárních odražených elektronů v závislosti na chemickém

složení jednotlivých fází ve vzorku se liší i vzniklý obraz. Čím má materiál vyšší střední atomové číslo, tím více odráží elektronů a na stínítku se tak jeví tyto fáze jako světlejší než fáze s nižšími středními atomovými čísly. S pomocí speciálních programů lze tento jev využít pro přesné určení poměru různých složek (např. minerálů) v ploše vzorku. [21]

5.4. Optická atomová spektrometrie

5.4.1. Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

AAS je optická spektrální metoda, založená na absorpci záření volnými atomy v plynném stavu, které vznikají v atomizátorech. Volné atomy v plynném stavu absorbují fotony určité energie, záření o určité vlnové délce. Energetická hodnota fotonů je charakteristická pro určitý druh atomů a počet absorbovaných fotonů je mírou množství stanovených atomů. Metoda umožňuje stanovení více než 60 prvků, kovových prvků a metaloidů.

Monochromatické záření vhodného zdroje je absorbováno volnými atomy stanoveného prvku v základním stavu. Neabsorbované záření prochází monochromátorem, dopadá na fotonásobič a vzniklý proudový signál je po zesílení indikován elektrickým indikátorem, digitálním záznamem nebo registrován jako absorpce nebo absorbance. Vhodným reservoárem atomů jsou plameny nebo elektrotermické atomizátory. Primární záření je modulováno, aby nerušilo spojitou emisi atomizátoru nebo souběžně probíhající emisi atomů. [22]

AAS je využívána pro roztokovou analýzu vzorků se silikátovou maticí – vápenců, dolomitů, cementů a strusek. Vzorky se rozloží pomocí kyselin a získaný roztok se zmlžuje do acetylen-vzduchového plamene, kde se měří absorpce záření atomů sodíku na čáře $\lambda=589\text{nm}$. Ionizace sodíku se omezuje přidávkem chloridu draselného jako ionizačního pufru. Výsledky se udávají v % Na_2O . Obdobným způsobem se stanovuje i K_2O .

Běžně lze takto stanovovat ještě další prvky jako je mangan, železo, vápník, hořčík, stroncium, baryum, zinek, měď, olovo, vanad, nikl, chrom. [21]

5.4.2. Atomová emisní spektrometrie (AES)

Jedná se o nejstarší metodu pro stanovení lehce atomizovatelných prvků alkalických kovů. Atomová emisní spektrometrie využívá plamene k excitaci atomů a molekul do něj zaváděných nebo v něm vznikajících. Používají se acetylenové plameny, ve kterých lze stanovit

65 prvků, přičemž 24 prvků má lepší meze detekce než AAS a dalších 17 prvků má meze detekce podobné. Touto metodou lze například stanovit obsahy rozpustných kationových oxidů (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO a MnO).

5.5. Optické analytické metody

5.5.1. Infračervená spektroskopie (IR)

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorpance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. [9]

5.5.2. Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

Při infračervené spektrometrii s Fourierovou transformací se interferometricky získaný signál převádí pomocí Fourierovy transformace na infračervené spektrum. Základem FTIR spektrometru může být např. Michelsonův interferometr. Záření ze zdroje se po dopadu na polopropustný dělič paprsků rozdělí na dvě poloviny. První polovina záření je propuštěna k pohyblivému zrcadlu. Druhá polovina záření se odráží směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou zrcadel, které jsou vzájemně kolmé, zpětně odráží a na děliči paprsků se v závislosti na poloze pohyblivého zrcadla buď sčítají, nebo odečítají. Dochází k interferenci. Jak se mění optický dráhový rozdíl δ obou paprsků, signál dopadající na detektor generuje interferogram.

FTIR spektrometry mají celou řadu výhod, jako je vysoká světelnost, velká rozlišovací schopnost, vlnočtová správnost získaného spektra, velká rychlost záznamu a možnost měřit v širokém vlnočtovém rozsahu. Pro zlepšení poměru signálu k šumu se ve FTIR spektrometrech spektra akumulují vícenásobným záznamem. Takto získané kvalitní záznamy (v digitální formě) lze dále zpracovávat, vyhodnocovat a interpretovat s použitím výpočetní techniky.

Tato technika infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací se osvědčila při určování hloubky karbonatace vzorků cementů. [1]

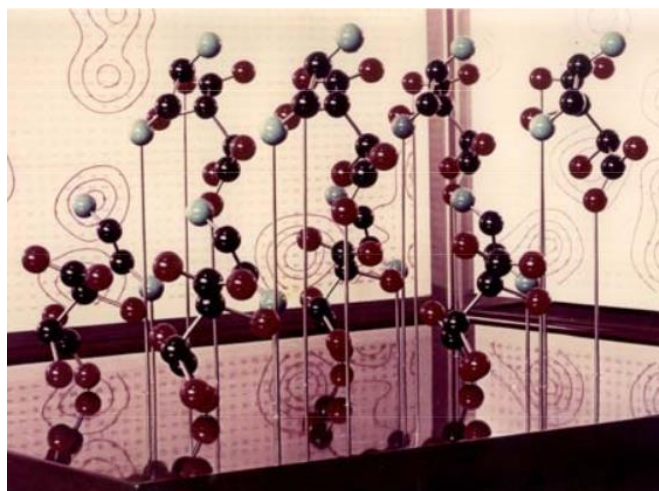
5.6. Rentgenometrie

Veškeré rentgenometrické metody využívají jevy, které jsou spojené s působením nebo s interakcí rentgenového záření a zkoumaných látek.

5.6.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Pomocí rentgenové difrakční analýzy lze stanovit kvalitativní a kvantitativní fázové složení vzorku, identifikovat textury, určit velikost krystalků polykrystalických látek, stanovit strukturu krystalické fáze, určit orientaci monokrystalů a zkoumat jejich kvalitu, nebo měřit vložena a zbytková napětí.

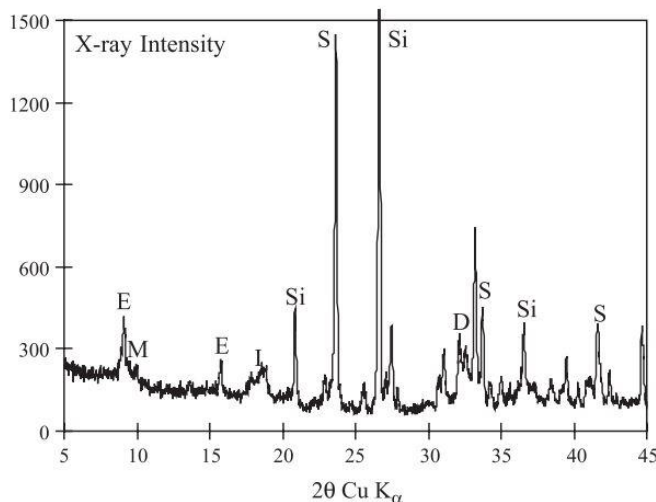
V Čechách určil první strukturu fyzik Allan Líněk v roce 1957. Model této vyřešené struktury pak byl o rok později vystaven na EXPO 1958 v Bruselu.



Obrázek 2 - Model první vyřešené krystalové struktury v Československu (ethylenidiamonium-tartrát) [15]

Abychom byli schopni určit krystalovou strukturu, musí být krystal ozářen monochromatickým RTG svazkem, díky čemuž získáme jeho pozorovatelný difrakční obraz. Dopadající (primární) RTG svazek se pružně rozptyluje na elektronech měřeného krystalu a vzniká tak sekundární, neboli difraktované záření.

Analyticky využitelnými veličinami v difrakčním obrazu krystalu jsou intenzity a polohy (úhly) jednotlivých difrakcí. Kromě toho mohou některé difrakce systematicky vyhasínat (mít nulovou intenzitu).



Obrázek 3 - XRD diagram vzorku cementové matrice vysokopevnostního betonu na bázi CSA cementu. Stáří betonu je 5 let. E – ettringit; M – monosulfát; I – AH_3 ; S – sulfoaluminát; D – C_2S – belit; Si – SiO_2 pocházející z písku.

Nejčastěji je cílem rentgen-difrakční analýzy stanovit kvalitativní, nebo kvantitativní fázové složení vzorku. Přestože rutinní RTG strukturní analýza podává velmi užitečnou informaci, jedná se o informaci statistickou. Krystalová struktura ozařovaného objemu krystalu je prostorově průměrována. Tímto zprůměrováním se připravujeme o informace o defektech reálné krystalové struktury. Další neopomenutelnou nevýhodou této metody je fakt, že s její pomocí lze měřit pouze krystalické fáze a výsledky této analýzy neposkytují informaci například o amorfních C-S-H fázích obsažených v betonu. V takovém případě je pak potřeba doplnit XRD analýzu chemickým rozbořem. Chemický rozbor nám pomůže vyhodnotit výsledky XRD. Pomocí XRD lze například stanovit přítomnost $Ca(OH)_2$, případně její pomocí lze odlišit různé modifikace $CaCO_3$ (kalcit, vaterit, aragonit).

Analýzujeme-li pomocí XRD keramické materiály, často obsahují převažující množství látek o stejném chemickém složení, které se liší pouze strukturně. XRD nám umožní tyto jednotlivé fáze odlišit.

Při použití XRD na analýzy kovových materiálů, můžeme například zjistit různé deformace ve strukturách a jejich směrovou orientaci. Z těchto lze pak odvodit například způsob výroby takového tělesa a jeho původ.

5.6.1.1. Kvalitativní fázová analýza

Kvalitativní fázová analýza slouží k určování fázového (minerálního) složení zkoumaných vzorků. Principem této metody je předpoklad, že neexistují dvě různé látky (minerály), které by měly identické difrakční záznamy. Každá krystalická fáze se vyznačuje osobitým počtem difrakčních linií charakterizovaných v difrakčním záznamu konkrétní polohou a intenzitou. Je-li vzorek složen z více fází, bude difrakční záznam směsi superpozicí difrakčních záznamů všech zúčastněných komponentů. [5]

Identifikace fází se provádí pomocí difrakčních záznamů. Z polohy jednotlivých linií se zjistí příslušné d-hodnoty a jejich relativní intenzity. S použitím tabelovaných hodnot d-hodnot a jejich intenzit pro různé minerály je pak možno provést identifikaci zjišťovaného nerostu. K tomu se obvykle používá několik nejintenzivnějších linií práškového diagramu, které se označují jako charakteristické linie. [5]

Toto určování minerálů je v dnešní době většinou prováděno pomocí počítačových programů, které obsahují databázi několika tisíců krystalických látek. S touto databází jsou získané difrakční záznamy porovnávány.

5.6.1.2. Kvantitativní fázová analýza

Cílem této metody je určit konkrétní kvantitativní zastoupení jednotlivých fází. Veličinou, poskytující nám informaci o množství fáze ve vzorku, je intenzita charakteristické linie, která je specifická pro stanovovanou fázi.

Základními metodami kvantitativní fázové analýzy jsou tři a to [5]:

- Metoda vnitřního standardu
- Metoda konstantního přídavku
- Metoda vnějšího standardu

5.6.2. Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)

Tato metoda je jednou z nejpoužívanějších rentgenometrických metod a je nejčastěji využívána pro analýzu hlavních a stopových prvků pevných materiálů. Vzorky pro analýzu se připravují do podoby lisovaných tablet (pelet) nebo jsou staveny do tzv. perel. Jako budící záření se používá buzení kvanty rentgenového záření nebo rychlými elektrony. Na vzduchu

Lze analyzovat prvky od atomového čísla 22 až po uran. V evakuovaném přístroji pak lze analyzovat i prvky od atomového čísla 5 (bor). Výhodou metody je relativní rychlost a široká škála stanovovaných prvků. Nevýhodou je naopak vysoká pořizovací cena přístrojů a vyšší meze stanovitelnosti u stopových prvků.

5.6.3. Elektronová mikroanalýza

Po dopadu elektronu primárního svazku dojde k vyražení elektronu z některé z vnitřních hladin atomu vzorku. Vzniklá elektronová vakance se zaplní přeskokem elektronu z vyšší energetické hladiny. Rozdíl energií se vyzáří v podobě vybuzeného RTG záření, které má spojitou a charakteristickou složku tvořenou sérií spektrálních čar vzniklých při zaplňování ionizovaných energetických hladin. Vlnová délka těchto čar je charakteristická a je dána druhem atomu, a proto ji lze použít k identifikaci prvku, z něhož byla uvolněna.

Uvedený jev využívá konstrukce elektronové mikrosondy pro stanovení chemického složení vzorku. Elektronová mikrosonda představuje v podstatě výkonnou kombinaci elektronového mikroskopu a spektrometrů rentgenového záření. Součástí přístroje je i řídicí počítač pro vyhodnocování naměřených dat, mechanika pro horizontální posun vzorku a často i optický polarizační mikroskop pro vyhledání vybraného místa pro analýzu. [5]

Ve spektru charakteristického rentgenového záření lze jednotlivé spektrální čáry indikovat dvěma způsoby – podle vlnových délek, nebo podle energie. Na základě toho rozlišujeme energiově disperzní analýzu a vlnově disperzní analýzu. Obě varianty jsou často umožněny v jednom přístroji. [21]

5.6.3.1. Energiově disperzní mikroanalýza (EDX)

Tato metoda analyzuje rentgenové spektrum na základě energie jednotlivých čar. Záření dopadající na polovodičový detektor s p-n přechodem, kde se mění na napěťový impuls. Takový signál je pak veden do zesilovače a do počítače, kde je vyhodnocován. Mez stanovení se pro různé prvky liší. U prvků ${}_5\text{B}$ až ${}_{10}\text{Ne}$ se pohybuje mezi 1 – 2 hmotnostní %. Pro prvky od ${}_{11}\text{Na}$ a výše je mez stanovení asi 0,1 – 0,2 hmot. %. Využití EDX je tedy především ve stanovení kvalitativního složení vzorku a k rychlé (méně přesné) kvantitativní analýze. Většina přístrojů neumožňuje měření prvků lehčích než ${}_5\text{B}$. [21]

5.6.3.2. Vlnově disperzní mikroanalýza (WDX)

Rentgenové spektrum je analyzováno na základě vlnové délky jednotlivých čar. Součástí zařízení je pohyblivý krystal (monochromátor) a detektor. Rtg. záření dopadá na krystal pod daným úhlem, kde jsou spektrální čáry pouze určité vlnové délky difraktovány (dle Braggovy rovnice). Všechny ostatní čáry jiných vlnových délek difraktovány nejsou. Aby mohly být analyzovány další prvky, musí se krystal potočit. Difraktované rentgenové záření se přemění na elektrický signál, který se zpracuje počítačem. Mez stanovitelnosti této metody je pro ${}^5\text{B}$ až ${}^{10}\text{Ne}$ 0,3-0,5 hmot. % a pro ${}^{11}\text{Na}$ a těžší prvky 0,03-0,05 hmot. %. Proto je touto metodou možno analyzovat i prvky s velmi malým obsahem. Nevýhodou metody je vyšší časová náročnost. [21]

Obě uvedené analýzy EDX a WDX se provádějí na vzorcích ve velmi malé oblasti 1 – 10 μm . Variantou těchto analýz je takzvaná analýza liniová, kdy se svazek elektronů kontinuálně pohybuje po vzorku v jednotlivých měřících bodech. Výstupem takové analýzy je graf zobrazující změnu obsahu prvků ve zvolené linii.

Metoda WDX vyniká vysokým rozlišením, což v praxi znamená menší překrývání spekter a nižší intenzity pozadí.

5.7. Termické analýzy (TG,DTG, DTA)

Termické analýzy jsou experimentální metody, které sledují změny vlastností materiálu v závislosti na teplotě a času. Pomocí těchto analýz lze sledovat např. průběh chemických procesů, reakční kinetiky, rozkladné a dehydratační reakce nebo určovat čistotu zkoumaných látek. Příklady těchto analýz mohou být:

- Termogravimetrie (TG) – Sledovanou veličinou je změna hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě nebo času.
- Derivační termogravimetrie (DTG) – Zjišťuje první derivaci změny teploty.
- Diferenční termická analýza (DTA) – Sledovanou veličinou je teplotní rozdíl mezi analyzovaným vzorkem a referenční látkou. Polohy extrému na křivkách DTA umožňují látku nebo aktivní součást vzorku identifikovat a na základě množství uvolněného nebo spotřebovaného tepla lze určit i kvantitativní parametr sledované látky.

Podle povahy zkoumaného jevu se termické analýzy často kombinují, nebo doplňují dalšími měřeními např. mikrostrukturní nebo chemickou analýzou.

6. Degradální vlivy

Na stavební konstrukce v průběhu jejich servisního života působí celá řada nepříznivých vlivů, které mohou mít za následek zhoršení vlastností použitého materiálu. Pomocí výše uvedených fyzikálních a fyzikálně chemických analýz jsme schopni stanovit vlastnosti těchto materiálů a na základě jejich výsledků pak případně predikovat další trvanlivost takových materiálů.

Trvanlivost stavebních hmot lze charakterizovat dobou jejich použitelnosti ve stavebním díle, tj. dobou, po kterou odolávají působení různých vlivů (změny teploty, působení slunečního záření, zmrazování, zvlhčování, či působení agresivních atmosférických vlivů), aniž by došlo ke změnám jejich vlastností přesahujících hraniční (přípustné) požadavky. Konstrukce pak vyhovuje z hlediska trvanlivosti tehdy, pokud v průběhu požadované doby užívání plní svou funkci, a to jak z hlediska bezpečnosti, tak i funkčnosti, bez nároku na enormní požadavky na neplánovanou údržbu a opravy. [12]

Základní opatření, která vychází z evropské normy EN 206-1 mají za účel ochránit konstrukci proti daným degradačním vlivům, které se vyskytují v příslušném prostředí. Tato norma platí pro Evropu a některé další země jako například Turecko, či některé země severní Afriky a Středomoří. Norma ČSN EN 206-1 klasifikuje prostředí, ve kterých má betonová konstrukce sloužit, do šesti základních kategorií, které se nazývají stupně vlivu prostředí. Tyto stupně vlivu prostředí jsou označeny písmenem X, za kterým následuje ještě další písmeno. Následující tabulka popisuje stupně vlivu prostředí spolu s jejich charakteristikou. Kromě stupně XO jsou všechny kategorie ještě dále děleny.

Tabulka 1 - Tabulka stupňů vlivů prostředí s jejich charakteristikou

Stupeň	Charakteristika prostředí	Počet podstupňů
XO	bez nebezpečí koroze nebo narušení (interiéry budov s velmi nízkou vlhkostí)	-
XC	koroze vlivem karbonatace	4
XD	koroze způsobená chloridy jinými než z mořské vody	3
XS	koroze způsobená chloridy z mořské vody	3
XF	střídavé působení mrazu a rozmrazování (mrazové cykly) s rozmrazovacími prostředky nebo bez nich	4
XA	chemicky agresivní prostředí	3

Pravděpodobně nejpalčivějším problémem, hlavně ze statického hlediska konstrukce, je koroze výztuže. Vlivem silně zásaditého prostředí, které tvoří okolní beton, se na povrchu výztuže vytváří tenká vrstva oxidů železa a ta chrání výztuž před korozí. Pokud ale dojde k poškození této ochranné vrstvy, začne výztuž korodovat. K tomuto poškození dochází například penetrací chloridů (pokud jejich koncentrace v okolí výztuže překročí kritickou hodnotu), nebo snížením (neutralizováním) pH cementové matrice, resp. pórového roztoku. Toto snížení bývá způsobeno např. karbonatací složek cementového tmele, které reagují s atmosférickým CO_2

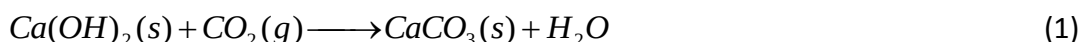
6.1. Působení plynného agresivního prostředí

6.1.1. Karbonatace betonu

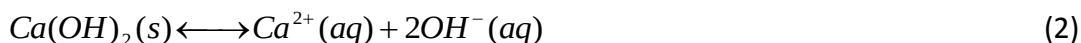
Karbonatace betonu je chemický proces, který způsobuje reakce oxidu uhličitého se složkami cementového tmelu v betonu. Touto reakcí dochází postupně ke snižování pH pórového roztoku až na hodnotu 8,3. Ke korozi výztuže dochází, postoupí-li linie zkarbonatované povrchové vrstvy betonu celou krycí vrstvou výztuže a dojde k narušení pasivační vrstvy výztuže. Podmínkou pro korozi výztuže je přítomnost vlhkosti a kyslíku. Pasivační vrstva se na povrchu výztuže tvoří díky skutečnosti, že pórový roztok v nezkarbonatovaném betonu má vysokou koncentraci hydroxidových iontů odpovídající hodnotě $\text{pH} > 12$.

Je-li tedy beton kompaktní (tj. bez trhlin), pronikají molekuly CO_2 rovnoměrně od povrchu betonu do jeho vnitřních vrstev difúzí a čelo zkarbonatované vrstvy tak kopíruje povrch betonu. Je-li však beton porušen trhlinkami, stávají se trhlinky místem, kudy mohou do struktury betonu intenzivně pronikat plyny z vnějšího prostředí. V takto zasažených místech jsou vytvářeny podmínky pro rozvoj karbonatace. Pomocí srovnání míry karbonatace povrchu betonu, který byl atmosférickým vlivům vystaven po celou dobu užívání konstrukce s mírou karbonatace betonu, který se nachází v bezprostřední blízkosti trhliny, můžeme pak posoudit dobu vzniku trhliny [13].

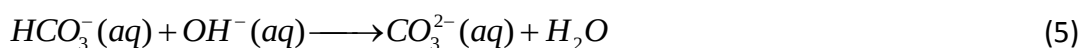
Karbonataci způsobuje oxid uhličitý, který reaguje se zásaditými křemičitany a hlinitany vápenatými, ale především s hydroxidem vápenatým, sodným a draselným. Hydroxidy sodný NaOH a draselný KOH jsou přítomny v cementovém tmelu v nízké koncentraci, dominantní roli hraje především hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 . Reakce mezi Ca(OH)_2 (s) a CO_2 (g) lze popsat reakcí [12]:



Tato reakce se skládá z několika elementárních kroků, které probíhají v pórovém roztoku vytvářejícím tenký film na stěnách pórů. Jedním ze základních kroků je rozpuštění portlanditu:



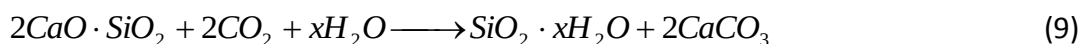
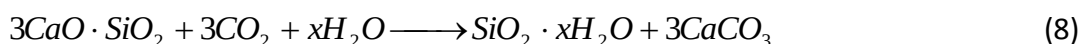
Dalším krokem je pak rozpuštění CO_2 v pórovém roztoku a vzájemná reakce těchto sloučenin:



Rozpustnost CaCO_3 je mnohem nižší než rozpustnost Ca(OH)_2 . Snížení koncentrace hydroxidových iontů neutralizací oxidem uhličitým v pórovém roztoku tedy vede k rozpuštění dalších podílů krystalického hydroxidu vápenatého až do jeho úplného vyčerpání. Při absenci hydroxidu vápenatého se sníží pH pórového roztoku na hodnotu 8,3, která odpovídá koncentraci hydroxidových iontů v nasyceném roztoku uhličitanu vápenatého (1,4 mg CaCO_3 ve 100 g vody při 20 °C). Postoupí-li hloubka takto zkarbonatované povrchové

vrstvy betonu až k výztuži, dojde k narušení ochranné (pasivační) vrstvy na povrchu výztuže, která pak za jistých podmínek může začít korodovat. [12]

Ke snižování pH pórového roztoku betonu dochází pouze v případě uvedené reakce. Momentem, kdy je vyčerpána zásoba hydroxidu vápenatého, který vzniká hydratací slínekových minerálů, však karbonatace nekončí. S oxidem uhličitým reagují i ostatní produkty hydratace slínekových minerálů. Tyto reakční mechanismy jsou však poměrně složité. Stálost hydratačních produktů slínekových minerálů vůči oxidu uhličitému a jiným kyselým plynům je různá a řídí se termodynamickými zákony. Uplatňuje se i hodnota pH pórového roztoku a koncentrace karbonatačních produktů jako uhličitánu sodného a draselného, které ovlivňují rozpustnost hydratačních produktů cementu. Karbonataci v další fázi podléhají především CSH sloučeniny a dosud nezhydratovaný C_3S a C_2S dle následujících reakcí [12]:



Hydratované hlinitany vápenaté se vlivem karbonatace mění na $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ a $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{11-13}$, který může karbonatovat dále za vzniku $CaCO_3$ a opět $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Karbonatace u hydratovaných hlinitanů vápenatých a ostatních dosud nezhydratovaných složek cementového tmelu probíhá pouze v povrchové vrstvě a podstatná část zůstává nedotčena.

Souhrnně lze konstatovat, že proces karbonatace tedy zahrnuje difúzi oxidu uhličitého v plynné fázi pórovou strukturou betonu, jeho rozpuštění v pórovém roztoku přítomném na povrchu jednotlivých pórů, rozpuštění pevného hydroxidu vápenatého v pórovém roztoku, jeho následnou difúzi roztokem a konečně reakci s rozpuštěným CO_2 , popř. reakci CO_2 s CSH sloučeninami a dosud nezhydratovanými C_3S a C_2S [12].

6.1.2. Průběh karbonatace betonu podle Matouška

Proces karbonatace lze podle Matouška rozdělit do čtyř stádií:

- I. V prvním období karbonatace reaguje oxid uhličitý s hydroxidem vápenatým rozpuštěným v pórovém roztoku. Vzniklý uhličitán vápenatý krystaluje v pórech ve formě kalcitu. Snížení koncentrace hydroxidu vápenatého umožňuje jeho další rozpouštění, což vede k další karbonataci. Vlivem různých velikostí molárního

objemu uhličitanu vápenatého a hydroxidu vápenatého se zaplňují kapilární póry cementového tmelu, čímž se zhoršuje jeho průchodnost. Tímto snížením pórovitosti cementového tmelu dochází ke zvyšování jeho odolnosti proti působení agresivních látek. Mechanické vlastnosti betonu jsou v tomto stadiu výhodné.

- II. V druhé etapě karbonatují další hydratační produkty cementu, tj. hydratované křemičitany, ale především hlinitany vápenaté. Vznikající modifikace uhličitanu vápenatého spolu s amorfním oxidem křemičitým, zůstávají v pseudomorfózách po hydratačních produktech cementu. Uhličitan vápenatý se vyskytuje ve formě jemnozrnných krystalů. Vlastnosti betonu se příliš nemění a pohybují se kolem původních hodnot.
- III. Třetí období karbonatace se vyznačuje rekrystalizací jemnozrnných útvarů uhličitanu vápenatého. Vznikají rozměrné krystaly kalcitu a aragonitu. Vlivem zvýšené vlhkosti může dojít k přeměně metastabilních modifikací uhličitanu vápenatého, aragonitu a vateritu na stabilní kalcit. V této fázi karbonatace se již zhoršují mechanické vlastnosti betonu vlivem krystalizačního tlaku na stěny pórů.
- IV. Ve čtvrtém období nastává úplná karbonatace, velké krystaly kalcitu a aragonitu prostupují celou strukturou cementového tmelu, dochází ke ztrátě pevnosti a rozpadu cementového tmelu. [7]

Etapa karbonatace se určuje na základě mezních výpočtových hodnot *stupně karbonatace*, *stupně modifikačních přeměn* a hodnoty pH. Hodnoty potřebné k výpočtu se získávají chemickým rozbořem a termickou analýzou.

Stupeň karbonatace °K (%) se stanovuje výpočtem z obsahu CaO, SO₃ a CO₂, vázaného na jemnozrnný a hrubozrnný CaCO₃. Nejprve se však stanoví obsah zkarbonatovaného CaO.

$$CaO_{\text{karb}} = 1,273 (CO_{2j} + CO_{2h}) \quad [\%] \quad (10)$$

kde CO_{2j} je obsah CO₂ vázaného na jemnozrnný CaCO₃ v %

CO₂ je obsah CO₂ vázaného na hrubozrnný CaCO₃ v %

Stupeň karbonatace °K (%) se pak určí ze vztahu:

$$^{\circ}K = \frac{CaO_{\text{karb}}}{CaO - 0,700 \cdot SO_3} \cdot 100 \quad [\%] \quad (11)$$

kde CaO a SO₃ jsou procentuální obsahy daných oxidů ve vzorku.

Stupeň modifikačních přeměn $^{\circ}MP$ se určí výpočtem z obsahu CO_2 vázaného na jemnozrnny a hrubozrnny $CaCO_3$.

$$^{\circ}MP = \frac{CO_{2h}}{CO_{2j}} [-] \quad (12)$$

Na základě těchto stanovených parametrů a hodnoty pH se pak provede zařazení do etapy karbonatace dle následující tabulky. [7]

Tabulka 2 – Mezní hodnoty stupně karbonatace, stupně modifikačních přeměn a hodnoty pH výluhu ve vztahu k etapám karbonatace

Etapa	Stupeň karbonatace	Stupeň modifik. přeměn	Hodnota pH
I	méně než 55	více než 0,5	více než 10,8
II	55-73	0,5-0,4	10,8-9,6
III	73-85	0,4-0,8	9,6-8,0
IV	více než 85	více než 0,8	méně než 8,0

Ve většině případů konstrukce vykazuje karbonataci maximálně 2. stupně. Stupně karbonatace 3. a 4. se vyskytují spíše výjimečně, zpravidla vlivem intenzivních zdrojů CO_2 . Nachází-li se vzorky, tedy i konstrukce na konci druhé etapy karbonatace, je nutné provést opatření, aby nedošlo k posunu této konstrukce do třetí etapy.

6.1.3. Stanovení míry karbonatace betonu – Zhangova metodika

Nejjednodušší a nejlevnější metodou posouzení míry degradace betonu karbonatací je stanovení jeho pH. Vzhledem ke skutečnosti, že během degradace betonu vlivem karbonatace dochází ke snižování jeho alkality, lze využít 1% roztok fenolftaleinu k probarvení analyzovaného vzorku (ať už vývrtu, nebo prachu získaného odvrtáváním) a posoudit tak hloubku degradace. Je nutné si ale uvědomit, že hodnotu pH resp. její snižování, může mít na svědomí i SO_3 a výsledky tak mohou být zavádějící a je nutné je považovat pouze za orientační.



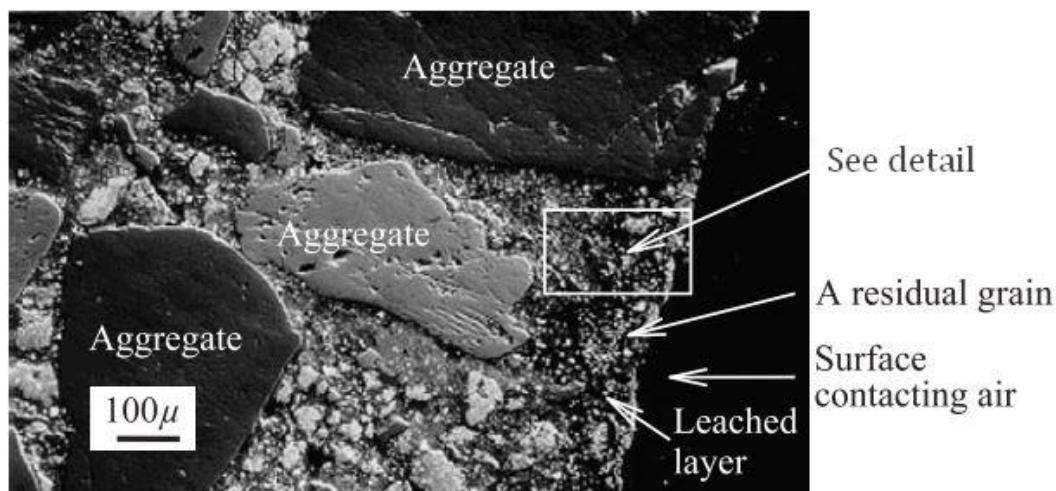
Obrázek 4 - Acidobazická reakce zdravého betonu při fenolftaleinové zkoušce

Výzkumy ukázaly, že karbonatace v betonu nemá ostré hranice, jak by se mohlo zdát z výsledku fenolftaleinové zkoušky, kdy se červenofialově probarví zachovalé části betonu, zatímco zkarbonatovaná místa s pH nižším než 10 zůstanou neprobarvena. Skutečnost je však taková, jak se dá prokázat podrobnějšími fyzikálně-chemickými zkouškami, že u betonů napadených CO_2 existuje v určitých mezích plynulá změna pH stupně karbonatace. Bylo také prokázáno, že podle vlhkostních podmínek v betonu může jeho i mnohacentimetrovou povrchovou vrstvou pronikat CO_2 do hlouběji položených částí, i když povrchová vrstva byla zkarbonatována poměrně slabě, např. jen z 50 %. Toto je typické pro autoklávované betony. [7]

Dále bylo zjištěno, že viditelná indikace karbonatace pomocí roztoku fenolftaleinu není zřetelná a s časem se zřetelnost ještě zhoršuje pro více zkarbonatované betony s vysokým obsahem Al_2O_3 (HAC – High alumina concrete). Stejný jev byl zaznamenán u betonů s tzv. CSA cementy (Calcium Sulfoaluminate Cement).

Tyto poznatky vedly k nutnosti vyvinout jiné metody určování míry karbonatace betonu. [8]

Výzkum Lianga Zhanga z univerzity Aberdeen ve Skotsku je ukázkou další možnosti zkoumání karbonatace využitím kombinace analýz XRD, IR a BSE. Jako první krok analýzy se provede snímkování připraveného vzorku pomocí elektronové mikroanalýzy tzv. BSE (backscattered electron imaging).



Obrázek 5 - Celkový pohled na část mikrostruktury CSA - vysokopevnostního betonu, která byla ve styku se vzduchem. Stáří betonu 5 let. Obrázek pořízen metodou BSE. [8]



Obrázek 6 - Detail části mikrostruktury předchozího obrázku CSA - vysokopevnostního betonu, která byla ve styku se vzduchem. Stáří betonu - 5 let. Obrázek pořízen metodou BSE [8]

Díky získaným snímkům pak lze zvolit trasu pro analýzu pomocí infračervené spektroskopie - IR (Infrared spectroscopy), která povede pouze cementovou maticí. Aby bylo snazší vyhodnotit výstup infračervené spektroskopie, provede se na stejném vzorku rentgenová difrakční analýza, pomocí níž určíme základní minerály, které vzorek obsahuje.

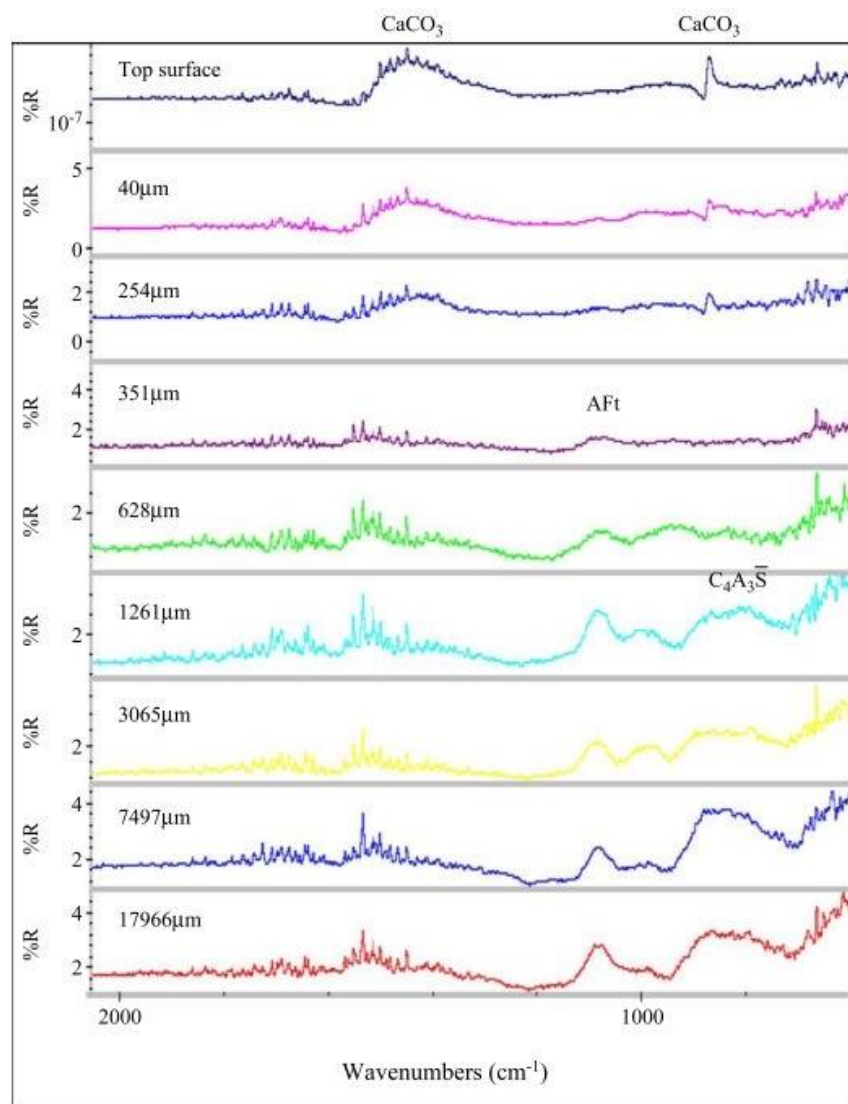
Při využití infračervené spektroskopie je nutné zvolit průměr paprsku, který bude vzorek analyzovat. Pokud bychom zvolili průměr paprsku příliš velký, mohlo by docházet k jeho překrývání se nejen s cementovou maticí, ale i se zrny kameniva použitého v betonu.

V případě, že by se jednalo o kamenivo s obsahem CaCO_3 , docházelo by ke zkreslování výsledků. Na druhou stranu, pokud by byl použit příliš malý průměr paprsku, odražený signál by byl příliš slabý pro přesné měření.

Je-li vzorek ozářen infračerveným paprskem, jehož frekvence se postupně mění, molekuly nebo jejich skupiny, v tomto případě uhličitany, absorbují určité frekvence infračerveného záření, které odpovídají energiím spotřebovaným při natahování a ohýbání vazeb těchto molekul. Průchozí, nebo odražené paprsky, odpovídající oblasti absorpce záření, budou oslabeny a takto zaznamenané intenzity průchozích nebo odražených paprsků v porovnání s vlnočty (převrácená hodnota vlnové délky – je rovna počtu vln připadajících na jednotku délky ve směru šíření vlnění), nebo vlnovými délkami nám poskytnou křivku ukazující absorpci vazeb. [8]

Následující obrázek je příkladem výstupu infračervené spektroskopie. Na obrázku jsou zaznamenány výsledky měření v různých hloubkách CSA-cementové matrice směrem od povrchu. Z intenzity pohlcování infračerveného záření uhličitany je zřejmé, že vnější povrch betonu je zkarbonatovaný. Kombinací výsledků získaných z XRD a IR analýz je vidět, že ettringit (AFt) se nevyskytuje ve zkarbonatovaných oblastech. V těchto oblastech je naopak vysoký výskyt CaCO_3 , který mizí až ve středních hloubkách $>350 \mu\text{m}$. Celkově lze vidět, že beton je zkarbonatovaný do hloubky cca $300 \mu\text{m}$, což pro 5 let starý beton znamená průměrnou rychlost degradace $60 \mu\text{m}/\text{rok}$. V hloubkách větších než $350 \mu\text{m}$ je detekován již jen ettringit a nezhydratovaný $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$.

V případě této infračervené spektroskopie byl využit přístroj Nicolet™ Continuum™ Infrared Microscope.



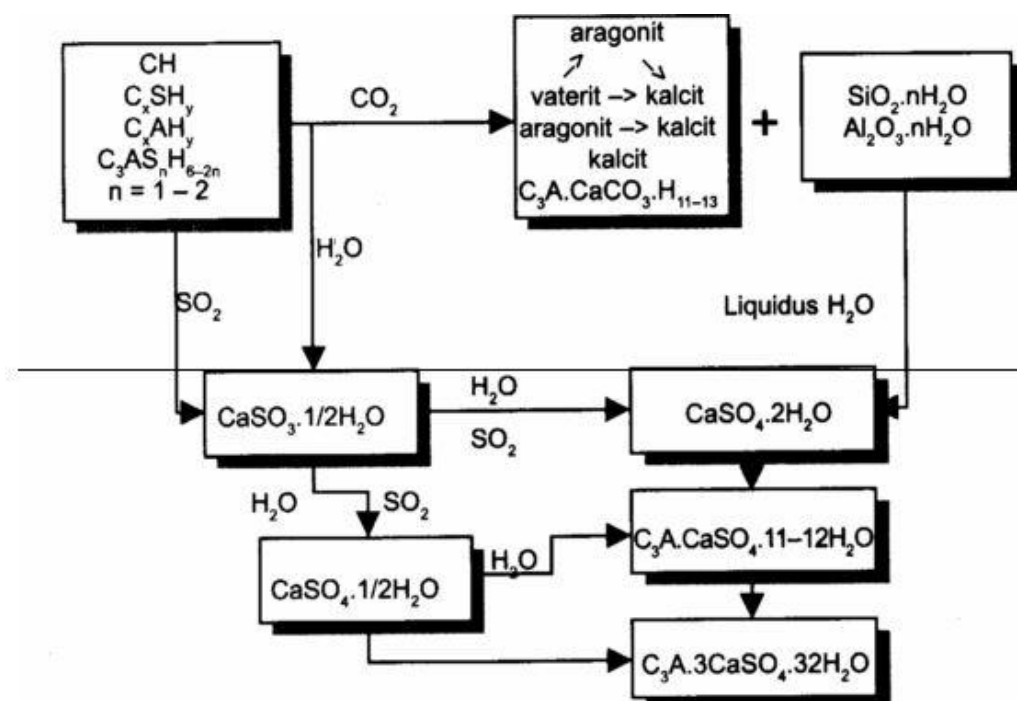
Obrázek 7 - IR spektrum cementové matrice vysokopevnostního betonu na bázi CSA cementu. Stáří betonu je 5 let. Vyznačené vzdálenosti označují hloubku od povrchu vzorku, ve které bylo měření provedeno.

6.1.3.1. Srovnání analytických přístupů k hodnocení míry karbonatace

Srovnáme-li metodiku stanovení míry degradace karbonatací dle Matouška a Drochytky s výše uvedenou analýzou, lze konstatovat, že výhodou využití infračervené spektrometrie v kombinaci s BSE, je možnost získávat poměrně přesnou představu o složení zkoumaného vzorku v jeho různých hloubkách, mezi kterými mohou být ale jen velmi malé vzdálenosti. BSE a IR jsou nedestruktivní metody a jednou připravený vzorek tak lze opakovaně analyzovat v různých časových intervalech. Zejména IR resp. FTIR analýza si získala své místo při posuzování karbonatace betonu.

6.1.4. Sulfatace betonu

Sulfatace betonu je korozní přeměna daného materiálu vlivem SO_2 ve vzduchu za spolupůsobení vodní páry a kyslíku z atmosféry, přičemž výslednými produkty jsou sulfáty vápenaté. Vlivem tohoto souboru reakcí dochází k postupné přeměně struktury betonu. Primárně vznikajícím produktem koroze je hemihydrát síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), který při dalším postupu sulfatace oxiduje na sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Meziproduktem koroze je hemihydrát siřičitanu vápenatého ($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). Dalšími produkty jsou hemihydrát a dihydrát síranu vápenatého. Kvantitativní a kvalitativní zastoupení meziproduktů sulfatace a rychlost sulfatace závisí na relativní vlhkosti okolního prostředí, vlhkosti betonu, resp. koncentraci SO_2 . Při vyšší vlhkosti převládá sádrovec, při nižší hemihydrát siřičitanu vápenatého. Vyšší koncentrace SO_2 naopak podmiňuje vznik síranů vápenatých, kde hodnota vlhkosti prostředí je rozhodující pro tvorbu dihydrátu či hemihydrátu. Dlouhodobým působením oxidu siřičitého může dojít vlivem objemových změn reakčních produktů až k úplnému rozkladu struktury betonu. [7]



Obrázek 8 – Schéma průběhu sulfatace betonu. [14]

6.1.5. *Etapy sulfatace betonu dle Matouška*

Podobně jako u karbonatace lze i u sulfatace definovat čtyři resp. pět etap, charakterizujících sulfataci betonu.

- I. V prvním období se přeměňuje Ca(OH)_2 resp. jeho roztok v mezizrnném prostoru na hemihydrát siřičitanu vápenatého ($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), který přitom částečně zaplňuje póry. Pevnosti betonu se zvyšují, ale výrazně se snižuje hodnota pH.
- II. V druhé etapě probíhají přeměny ostatních hydratačních produktů cementu společně s primárně vzniklými novotvary karbonatačními podle předchozího schématu. Produkty sulfatace zůstávají převážně v pseudomorfózách, ve tvarech po hydratačních a karbonatačních produktech, ale částečně i nadále zaplňují póry betonu. Mechanické vlastnosti vykazují mírné zvýšení svých hodnot.
- III. Třetí etapa se vyznačuje překrystalováním primárně vzniklého hemihydrátu siřičitanu ($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) resp. síranu vápenatého (CaSO_4) na velice objemově rozměrné krystaly sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), který zcela zaplňuje póry. Zpočátku této etapy dosahují pevnosti maxima svých hodnot, ale v průběhu třetího stadia a při přechodu do čtvrtého prudce klesají.
- IV. Čtvrtá etapa se vyznačuje naprostou ztrátou pevností a soudržností betonu a vznikem trhlinek. Hrubé krystaly sádrovce prostupují již celou strukturou cementového tmele.
- V. Při střídavém provlhčování lze ještě někdy zaznamenat stadium páte, které je charakteristické zřetelnějším rozpadem betonu v důsledku vzniku trisulfátu (AFt), neboli ettringitu ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) resp. monosulfátu vápenatého (AFm), což je ovlivněno hodnotou pH. Při hodnotách nižších než 6,5 uvedené sloučeniny již nalezeny nebyly. Tato etapa může nastat i přímo po třetí etapě. [7]

Zařazení do etapy sulfatace probíhá podobně jakou u karbonatace, a to pomocí vypočteného *stupně sulfatace*. Hodnoty potřebné k výpočtu se získávají chemickým rozborem a termickou analýzou.

6.1.6. Analýza degradace vlivem SO_3 – Sulfatace

Stupeň sulfatace lze stanovit dle metodiky Matouška. Jsou však i jiné možnosti analýzy. Příkladem může být analýza provedená na vzorcích betonu pocházejících ze železobetonového komína uhelné elektrárny. Konstrukce byla vystavena působení kyselých plynů a vlhkosti po dobu zhruba 34 let. Vzorky betonu byly získány z vývrtů provedených v různých výškách konstrukce (17 – 123 m) a zkoušených na pevnost v tahu a tlaku. Vzorky pro analýzy byly získány drcením materiálu z vývrtů při snaze vyseparovat co nejvíce kameniva. Na těchto vzorcích byly provedeny tzv. mokré chemické analýzy, RTG difrakční analýza (XRD), termální analýzy (TG-DTG-DTA), pozorování pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a energiově disperzní rentgenové spektroskopie (EDX).

Výsledky chemické analýzy degradovaného betonu z vnitřní strany pláště komína poukázaly na extrémně vysoký obsah síranů SO_3 . Molární poměr SO_3/CaO ve vzorcích se pohyboval v rozmezí 1,01 – 1,21. Z výsledků tedy lze předpokládat, že veškeré vápník obsahující sloučeniny pocházející cementu, byly rozloženy a přeměněny na síran vápenatý. U některých vzorků se poměr pohyboval velice blízko 1,00, což odpovídá tvorbě $CaSO_4$. V těchto případech musíme také předpokládat, že část SO_3 je navázána na hliník, magnezium či železo nebo se může vyskytovat i volný SO_3 absorbovaný vzorkem.

Tabulka 3 - Obsah vybraných látek ve vzorku cementové matrice po částečném odstranění zrněk kameniva.

Component	Chemical composition of analyzed samples (%)							
	K-01-1	K-01-2	K-01-3	K-01-4	K-01-5	K-01-6	K-01-7	K-01-8
	Height above the ground (m)							
	123	123	107	80	71	54	34	17
SiO ₂ + I.R.*	55.51	61.19	53.29	48.34	36.83	40.50	35.06	31.14
Aggregate left	46.38	53.03	41.50	36.35	27.62	30.82	25.80	21.57
CaO	15.62	11.32	15.25	17.95	21.81	20.23	22.65	22.68
SO ₃	22.95	18.19	22.07	26.55	37.17	33.01	36.03	39.24
R ₂ O ₃	1.22	n***	0.60	0.70	1.36	n***	1.54	1.52
LOI**	4.85	6.15	9.16	6.92	8.70	7.03	6.63	9.14
SO ₃ /CaO molar ratio	1.03	1.12	1.01	1.04	1.019	1.14	1.11	1.21

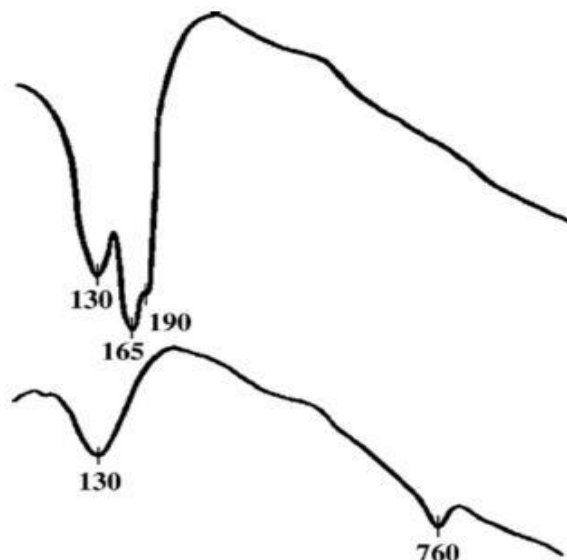
I.R.* — Acid insoluble residue; LOI** — Loss on ignition; n*** — Not determined.

Analýza kameniva z povrchových vrstev pomocí XRD ukázala pouze silné linie křemene a jen slabé čáry živce. XRD analýza vzorků cementové matrice z povrchu konstrukce ukázala, že vzorky z horní části konstrukce z výšky 107 a 123 m byly složeny především z křemene a sádrovce. Vzorky odebrané z výšky 80 m a méně pak obsahovaly hlavně anhydrit CaSO₄ a méně křemene. Sádrovec byl v nevýznamném zastoupení.

I výsledky termální analýzy cementové matrice odpovídaly výsledkům XRD. Křivky DTA získané z povrchových vzorků z výšek nad 80 m poskytují informaci o endotermických reakcích odpovídajících hlavně přítomnosti sádrovce a gelu z kyseliny křemičité (SiO₂.nH₂O). Dva píky v rozmezí teplot 160 – 170 °C a 190 – 200 °C indikují sádrovec, zatímco pík odpovídající teplotě 130 – 140 °C poukazuje na ztrátu hygroskopické vody z SiO₂.nH₂O, který vznikl rozkladem C-S-H vlivem oxidů síry a z kondenzované kyseliny sírové. [23]

Na rozdíl od předchozích, vzorky z nižších výšek (17 – 71 m) vykazovaly silný pík při teplotě 130 – 140 °C (SiO₂.nH₂O) a menší v teplotním rozmezí 750 – 770 °C, který pravděpodobně indikuje uvolnění SO₃ ze síranu hlinitého nebo dalších produktů degradace cementu.

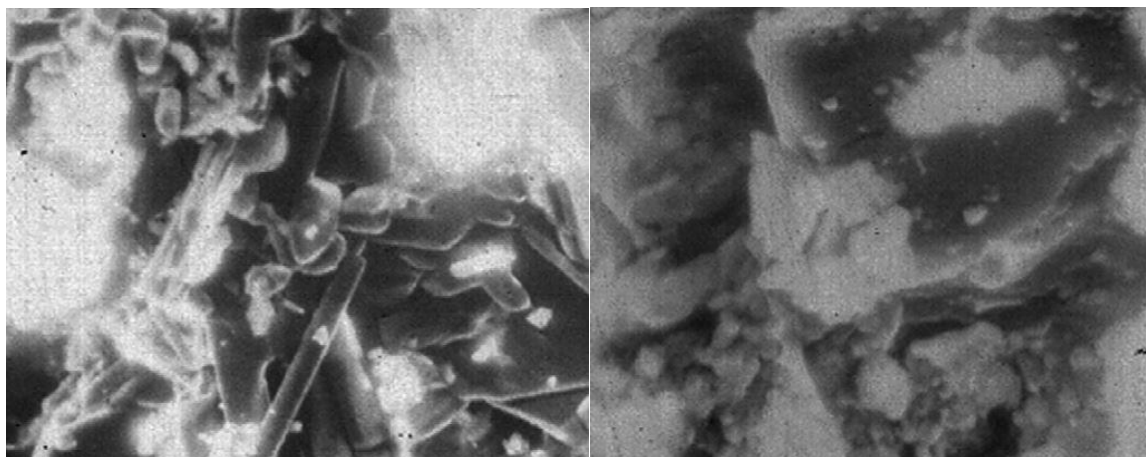
Lze předpokládat, že absence píku při teplotách 750 – 770 °C ve vzorcích z horní části konstrukce je způsobena kondenzací spalin, tzn. rozpouštěním a vymýváním síranu hlinitého z degradovaného betonu. [23]



Obrázek 9 – Typické DTA křivky vzorků cementové matrice z degradovaného betonu. Horní křivka z výšky 123 m a spodní křivka z výšky 54 m.

Na základě XRF a DTA lze konstatovat, že v horní části konstrukce je beton degradován díky reakcím vlhkosti, složek spalin SO_2 , SO_3 nebo H_2SO_4 s cementovou matricí, kterými vzniká sádrovec. Ve spodní části, kde byly betony vystaveny vyšším teplotám, nižším vlhkostem a vyšším koncentracím kondenzované kyseliny sírové, se vyskytoval převážně anhydrit CaSO_4 .

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu bylo možné pozorovat výrazně pórovitou strukturu povrchové vrstvy degradovaného betonu, která obsahovala krystaly produktů chemické degradace. I pozorování pomocí SEM odpovídala výsledkům chemické analýzy, XRD a termální analýzy.



Obrázek 10 – VLEVO: SEM Snímek vzorku z výšky 123 m s krystaly sádrovce (x 3000), VPRAVO: SEM snímek vzorku z výšky 17 m s nezřetelnými krystalky anhydritu CaSO_4 (x 6000).

Energiově disperzní mikroanalýza byla využita ke stanovení molárního poměru SO_3/CaO na vzorcích z povrchových vrstev vývrtu. Výsledky ukázaly, že dominantními prvky ve všech zkoumaných vzorcích jsou síra, vápník a křemík. Součet SO_3 , CaO a SiO_2 se pohyboval mezi 82 % a 88 %. V mnohem menších množstvích se vyskytovalo železo, hliník, draslík nebo titan. Vzorky potvrdily mimořádně vysoký obsah SO_3 . Molární poměr SO_3/CaO se ve vzorcích z menších hloubek rovnal nebo blížil 1. Také tyto výsledky ukázaly prakticky úplný rozklad vápenatých sloučenin ze zatvrdlého betonu a jejich přeměnu na různé formy CaSO_4 . U vzorků z hlubších vrstev byly poměry SO_3/CaO v průměru dvacetkrát nižší. Výsledky si odpovídají s těmi z klasické chemické analýzy. CaSO_4 se vyskytuje pouze ve svrchní oblasti. Poměrně vysoké hodnoty SiO_2 byly pravděpodobně zapříčiněny obsahem malých částic kameniva. [23]

Tabulka 4 - Chemické složení pojiva v různých hloubkách zdegradovaného povrchu betonu vyjádřené v procentuálním zastoupení přítomných oxidů. Naměřeno pomocí EDX.

Chemical composition (%)	Depth below the surface of the concrete core (facing inside the stack)					
	100 μm	200 μm	400 μm	800 μm^a	4000 μm^a	5000 μm
	Upper yellow zone				Grey zone underneath	
SO_3	51.66	34.90	56.89	21.01	2.95	3.00
CaO	36.18	27.92	39.94	36.73	35.64	56.39
MgO	Traces	Traces	Traces	0.27	0.46	1.78
SiO_2	11.36	27.39	2.54	34.23	48.21	30.57
Al_2O_3	0.08	3.93	0.06	3.81	10.06	4.50
Fe_2O_3	–	2.96	–	2.22	1.37	1.91
K_2O	0.73	2.39	0.57	1.36	1.09	1.34
TiO_2	–	0.52	–	0.39	0.24	0.51
SO_3/CaO (molar ratio)	1.000	0.876	0.997	0.401	0.058	0.037

Provedený průzkum ukázal, že působení palivových zplodin na konstrukci způsobilo rozklad cementové matrice na povrchových vrstvách konstrukce a také částečně ovlivnilo složení některých minerálů v kamenivu. Analyzované vzorky z povrchových vrstev obsahovaly výjimečně vysoké množství síranů odpovídající poměru SO_3/CaO od 1,01 do 1,21. XRF a termální analýzy ukázaly zejména na převažující sádrovec nebo anhydrit společně s křemenem. Chemické a mineralogické složení vzorků se měnilo v závislosti na výšce, ze které byl vzorek z komína odebrán. Tyto rozdíly ve vzorcích jsou způsobeny rozdílnými provozními teplotami a vlhkostmi v různých částech komína. Výrazně zkarbonatovaná oblast betonu se nacházela pod sulfatovanou vrstvou. Výsledky také potvrdily dřívější výzkumy týkající se

kombinace pochodů mezi CO_2 a SO_3 . Lze konstatovat, že oxidy síry, případně kyselina sírová difundují skrz vlhké vrstvy zkarbonatovaného betonu, kde reagují s produkty hydratace cementu, nebo s CaCO_3 a vznikají různé formy CaSO_4 . Nahrazený CO_2 je tak tlačěn hlouběji do struktury materiálu a proces karbonatace se tím urychlí. Dá se říci, že karbonace a sulfatace se společně pohybují ve dvou liniích. Hlouběji ležící vrstvy komínu nevykazovaly žádné známky karbonatace nebo sulfatace. [23]

Tabulka 5 – Tabulka shrnující výsledky výše uvedených analýz. Znázornění výsledků v závislosti na poloze odběru vzorku z vývrtu.

Orientation	← Internal surface				External surface →		
	Degraded zone	Drilled concrete core					
Character Thickness	Sulfated 10 mm	Sulfated → 2 mm	Carbonated → 18 mm	Unaffected → 274 mm			Carbonated 16 mm ←
Sample	K-01-8	2/4A	2/4B	2/4C	2/3	2/2	2/1A
pH	2.2	6.8	9.7	12.4	12.3	12.5	12.4
SO_3/CaO	1.21	1.072	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05
Relevant Ca-phases	A (G)	G (C)	P C	P C	P C	P C	P C

Phases: A — anhydrite, G — gypsum, C — calcite, P — portlandite.

Pomocí této kombinace analýz je možno si vytvořit ucelený a prostorový obrázek o stavu degradace komínu jak v různých výškách konstrukce, tak v jejich hloubkách.

6.2. Koroze působením kapalného agresivního prostředí.

Nejlépe probíhá koroze betonu v kapalném prostředí. Nejčastěji je kapalným prostředím nějaký druh vody, může jím však být např. i minerální olej nebo organická kapalina. Agresivní vody pak mohou způsobit tři typy koroze, které se od sebe navzájem liší a vyznačují se jinou mírou poškození betonu. [14]

a) Kapaliny způsobující korozi I. typu

Vody vyluhující, měkké, neobsahují minerály. Průběh koroze I. typu závisí na tom, zda je voda proudící, nebo stojatá, na teplotě vody a také na tlaku, pod kterým na povrch působí. Je-li voda např. stojatá, vzniká na povrchu tělesa ochranný povlak. Je-li ale voda tekoucí, náznaky takovýchto povlaků jsou průběžně odplavovány.

b) Kapaliny způsobující korozi II. typu

S cementovým tmelem tvoří snadno rozpustné sloučeniny, které buď jádro betonu obalují, nebo se uvolňují vodou. Jedná se hlavně o roztoky kyselin, louhů a jejich rozpustných solí, tzn. roztoky obsahující ionty SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , $(\text{HCO}_3)^-$, $(\text{NH}_4)^+$.

c) Kapaliny způsobující korozi III. typu

S cementovým tmelem vytváří látky se zvětšeným objemem, což zpočátku způsobuje růst pevnosti a nepropustnosti betonu. Postupem ale dochází ke korozi. Často se jedná o různé roztoky síranů a chloridů. [14]

6.2.1. Degradace působením kyselin

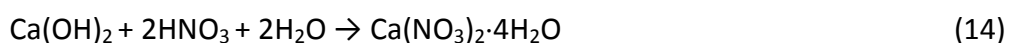
Příkladem koroze III. typu může být působení jedné z nejběžnějších kyselin – kyseliny sírové.

Bezbarvý plyn charakteristického zápachu, sirovodík (H_2S), je nejjednodušší sloučeninou síry s vodíkem. Tento plyn může vznikat působením redukčních nebo oxidačních bakterií, například v kanalizačních systémech či jímkách bioplynových stanic. Oxiduje-li sirovodík dále, vzniká kyselina sírová (H_2SO_4). Reakcí síranových iontů z kyseliny sírové s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obsaženým v cementovém tmelu vzniká sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



Vznik sádrovce je spojen s nárůstem objemu až o 17%, čímž dochází k zaplnění pórů cementového tmelu, případně vzniku vnitřních napětí. Za vhodných podmínek může dojít k rekrystalizaci a vzniku ettringitu.

Jiným příkladem degradace může být působení kyseliny dusičné. Zejména u různých zemědělských objektů či v kanalizačních systémech jsou konstrukce vystaveny působení kyseliny dusičné, která vzniká oxidací čpavku NH_3 . Kyselina dusičná pak reaguje s hydroxidem vápenatým z cementového tmele za vzniku tetrahydrátu dusičnanu vápenatého ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).



Tetrahydrát dusičnanu vápenatého je velice dobře rozpustný ve vodě - rozpustnost při teplotě 0°C je 1470 g/l. Vzhledem k vlastnostem tohoto korozního produktu dochází k jeho vymývání vodou z cementového tmelu. Tímto dochází ke snižování obsahu hydroxidu vápenatého v cementovém tmelu a snižování jeho pH, což postupně vede až ke korozi výztuže.

6.2.2. Degradace působením chloridů

Chloridy jsou soli kyseliny chlorovodíkové. Chloridy se mohou vyskytovat jak v přírodních vodách, tak ve vodách průmyslových. Největším přírodním zdrojem chloridů jsou mořské vody. U nás jsou vystaveny intenzivnímu působení chloridů zejména dopravní stavby v zimním období, kdy jsou používány chloridy jako chemické rozmrazovací látky.

Agresivita chloridů vůči betonovým konstrukcím je ovlivněna především druhem aniontu, na který je chlor navázán. Například chlorid manganatý při působení na železobetonové konstrukce nevykazuje prakticky žádné negativní účinky. Jiné druhy chloridů (např. chlorid draselný nebo chlorid sodný) mohou při kontaktu s železobetonovou konstrukcí vyvolávat určitou míru intenzivní degradace. Většina chloridů je dobře rozpustná ve vodě a roztoky chloridů dobře smáčí beton. Z toho důvodu roztoky chloridů dobře pronikají do struktury cementového kompozitu, což má za následek zvyšující se negativní účinek chloridů na strukturu betonu. Působením chloridů na cementový tmel vzniká Friedlova sůl. [14]

Rychlost pronikání chloridů do betonů závisí zejména na jejich množství, které se dostává do styku s betonem, propustnosti betonu a přítomné vlhkosti. Je-li přítomna vlhkost a kyslík, vyvolá koncentrace chloridů na styku s ocelovou výztuží korozi. Když se na výztuži vytváří vrstva rzi, tahové síly vyvolané rozpínáním oxidu způsobují trhliny a odlupování krycích vrstev betonu. [14]

Koncentrace chloridů potřebná pro vyvolání koroze je kromě jiných faktorů silně ovlivněna hodnotou pH betonu. Bylo prokázáno, že při pH 13,2 by bylo zapotřebí prahové úrovně 0,8% chloridových iontů pro iniciování koroze výztuže. Když se pH snížilo na 11,6, koroze byla iniciována s pouze 0,0071% chloridových iontů. [14]

Z výše uvedených skutečností vyplývá, že počátek koroze ocelové výztuže v betonu není podmíněn poklesem pH cementového tmele, protože chloridové ionty jsou schopny zničit pasivační ochranný film svým průchodem póry, kapilárami a difúzí k ocelové výztuži.

Během korozního procesu nejsou chloridy spotřebovávány, ale působí jako katalyzátory procesu a zůstávají v betonu.

Chloridy se vyskytují v betonech i před uvedením konstrukcí do provozu. Mohou být přidávány záměrně pro jejich urychlovací vlastnosti nebo jako přirozená složka některých kameniv.

Následující tabulka obsahuje doporučené limity pro chloridové ionty v betonu před uvedením do provozu dle druhu konstrukce, pro které je beton použit.

Tabulka 6 - Doporučené limity pro chloridové ionty v betonu před uvedením do provozu. [14]

Provozní podmínky	% Cl z hmotnosti cementu
Předpjatý beton	0,06
Železobeton s měkkou výztuží ve vlhkém prostředí a vystavený působení chloridů	0,10
Železobeton s měkkou výztuží ve vlhkém prostředí nevystavený působení chloridů	0,15
Nadzemní stavba, kde beton zůstane suchý	bez omezení

Obsah chloridů se běžně stanovuje dle evropské normy ČSN EN 14629. Pro přesné stanovení obsahu chloridů je třeba odebrat z konstrukce vzorky betonu a provést jejich chemickou analýzu. Referenčními metodami chemické analýzy betonu pro stanovení obsahu chloridů jsou Volhardova metoda nebo potenciometrická titrace.

Obsah chloridů může být vyjádřen jako procento hmotnosti cementu nebo procento hmotnosti betonu.

6.2.2.1. Zjištění stavu korozního napadení pomocí modelování

Chemickými, nebo fyzikálně chemickými analýzami jsme na vzorku schopni stanovit aktuální obsah chloridů. Pro predikci životnosti konstrukce je však výhodné zjištěné výsledky zahrnout do modelů. Příkladem takového modelování je následující metoda.

Tato metoda je založena na difúzním modelu pro stanovení zbytkové životnosti betonových konstrukcí, které jsou vystaveny působení chloridových iontů. Tento model předpokládá určité stadium iniciace koroze a pak následnou difúzi chloridových iontů, která určuje míru korozních procesů probíhajících na výztužích.

Analýzujeme-li míru napadení konstrukce chloridy a jejich koncentraci, zpravidla odebíráme vzorky z různých hloubek ve směru od povrchu. Na těchto různých vzorcích se chemickým rozbořem stanoví obsah chloridů a vypočtou se koeficienty C_0 a D_{cl} dle následujícího vztahu.:

$$C(x,t) = C_0[1 - \operatorname{erf}(x/2(D_{cl}t)^{1/2})], \quad (15)$$

kde $C(x,t)$ je koncentrace chloridů v hloubce x a čase t ; C_0 je konstanta určující koncentraci chloridů na povrchu betonu; D_{cl} je koeficient difúze chloridových iontů a $\operatorname{erf}(x)$ je chybová funkce, která je definována jako dvojnásobek integrálu Gaussova rozložení, které má nulovou střední hodnotu a odchylku $\frac{1}{2}$, tedy je dána následující rovnicí

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (16)$$

Ve chvíli, kdy máme stanoveny koeficienty C_0 a D_{cl} , můžeme snadno určit koncentraci chloridových iontů v libovolné hloubce od povrchu v libovolném čase. Pro výpočet zbytkové životnosti se používá prahová koncentrace chloridových iontů, která byla stanovena na 0,4 % obsahu těchto iontů v celkovém objemu cementu. Množství cementu se stanoví kombinací XRD a DTA. Zbytková životnost ocelových výztuží je pak dána jako čas, který je zapotřebí k dosažení této koncentrace v dané hloubce. [6]

6.3. Alkalicko-křemičitá reakce (AKR nebo ASR)

Alkalickou reakcí v betonu je celý komplex poměrně složitých fyzikálně chemických reakcí mezi částicemi reaktivního SiO_2 obsaženého v kamenivu a alkalickými roztoky v betonu.

Kamenivo je náchylné k této reakci zejména ve spojení s cementy s vysokým obsahem oxidů alkalických kovů. Parametr charakterizující tento obsah se nazývá alkalický ekvivalent – Na_2O ekv., který lze vypočítat dle vzorce $0,658 \cdot \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$. Dle obsahu Na_2O ekv. se cementy dělí na:

- Nízkoalkalické $< 0,60 \text{ \% Na}_2\text{O ekv.}$
- Středněalkalické $0,60 - 0,90 \text{ \% Na}_2\text{O ekv.}$
- Vysokoalkalické $> 0,90 \text{ \% Na}_2\text{O ekv.}$

Kromě přísunu alkálií z cementu existuje možnost přenosu alkálií z vnějšího prostředí, to zejména z některých typů hornin, které se mohou zapojit do alkalické reakce stejným způsobem jako alkálie z cementu. [16]

Aby došlo k reakci kameniva s alkáliemi, musí být splněny tyto základní podmínky:

- Přítomnost reaktivní formy SiO_2 (např. cristobalit, opál, chalcedon, tridymit, křemence, bulžníky, rohovce atd.), dále záleží na velikosti a množství těchto reaktivních součástí kameniva.
- Vyšší množství obsahu alkálií v betonu (cementu) – vyšší než $0,6 \text{ \% Na}_2\text{O ekv.}$, resp. více než $3,0 \text{ kg Na}_2\text{O ekv. Na } 1 \text{ m}^3 \text{ betonu}$.
- Optimální, tzn. vysoká vlhkost betonu.

Jsou-li tyto podmínky splněny, je pravděpodobné, že dojde k alkalicko-křemičité reakci betonu. Výsledkem této reakce je tvorba alkalicko-křemičitého gelu a vznik osmotického tlaku. [16]

Mechanismy způsobující alkalickou reakci kameniva, ještě nebyly zcela objasněny. Jsou známy případy, kdy i přes splnění všech výše uvedených podmínek, alkalicko-křemičitá reakce vůbec nenastala. Naopak byla například prokázána reakce kameniva s obsahem reaktivního SiO_2 a nízkoalkalickým cementem. Na základě těchto zkušeností byl učiněn závěr, že ke stanovení velikosti rozpínání betonu je rozhodující poměr množství alkálií k reaktivním kamenným součástem a nikoliv celkový obsah alkálií. [16]

Je-li reaktivní SiO_2 přítomen v hrubém kamenivu, vzniká gel a první trhliny uvnitř zrn, které se šíří k povrchu zrn reaktivního kameniva. Trhlinky běží dále po povrchu zrna v kontaktu s maltou a konečně maltou k povrchu betonu. V této fázi dochází ke znatelnému

zvětšování objemu betonu, obvykle zpočátku bez okem viditelných trhlin, u vyztužených konstrukcí se zvyšuje tahové napětí v betonářské výztuži. Pevnost betonu v tlaku během rozpínání klesá, velmi výrazně však klesá modul pružnosti betonu a pevnost v tahu.

Trhlínky na zrnech kameniva se šíří maltou a spojují se do souvislých ploch. Trhlínky na zrnech hrubého kameniva i v maltě, impregnace okrajů trhlin průhledným či bílým gelem, povlaky světlého vápenato-křemičitého gelu, povlaky a výplně pórů v betonu gelem, místy i průhledné výpotky gelu na povrchu konstrukce, jsou některými průvodními jevy procesu.

V konečné fázi, kdy už může být jádro průřezu obvykle zcela roztrháno, se objeví na povrchu betonu tenké vlasové trhlínky, ze kterých může vyvěrat průhledný, až mléčný postupně zasychající gel. Doba prvního projevu alkalicko-křemičité reakce na povrchu betonu je dle daných chemických a fyzikálních podmínek velmi různá, od 5 do 40 let, v dlouhé době vývoje alkalicko-křemičité reakce se skrývá také její nebezpečí. [16]



Obrázek 11 – Příklad poškození betonu vlivem alkalicko-křemičité reakce.

6.3.1. Analýza degradace působením alkalicko-křemičitého rozpínání

Při certifikaci a provádění průkazných zkoušek kameniv je v České republice nutné provádět zkoušky uvedené v následující tabulce.

Tabulka 7 – Zkoušky a požadavky při stanovování reaktivity kameniva s alkáliemi.

Zkouška	Norma	Technické požadavky
Petrografický rozbor	ČSN 72 1153 ČSN EN 932-3	viz reaktivní horniny (minerály)
Reaktivnost s alkáliemi – chemická zkouška	ČSN 72 1179	$D > 70$ a $S > D$ nebo $D < 70$ a $S > 35 + D/2$
Reaktivnost s alkáliemi – dilatometrická zkouška	ČSN 72 1179	a) rozpínání do 0,05 % po 3 měsících b) rozpínání do 0,10 % po 6 měsících
Reaktivnost s alkáliemi – zkrácená dilatometrická zkouška	ASTM C-1260-94	Rozpínání trámeček po 16 dnech nesmí být větší než 0,20 %

Poznámka: S - obsah oxidu křemičitého, v milimolech na 1 litr původního filtrátu
D - úbytek zásaditosti, v milimolech na 1 litr původního filtrátu

Petrografický rozbor zjišťuje druh, množství a velikost zrn minerálních složek, které jsou pro svou reaktivnost s alkáliemi známé.

Reaktivnost s alkáliemi lze stanovit pomocí chemické zkoušky dle ČSN 72 1179. Zkouška spočívá ve stanovení množství oxidu křemičitého přešlého z jemně rozemletého vzorku kameniva do roztoku alkalického hydroxidu sodného a v měření poklesu pH roztoku při této reakci.

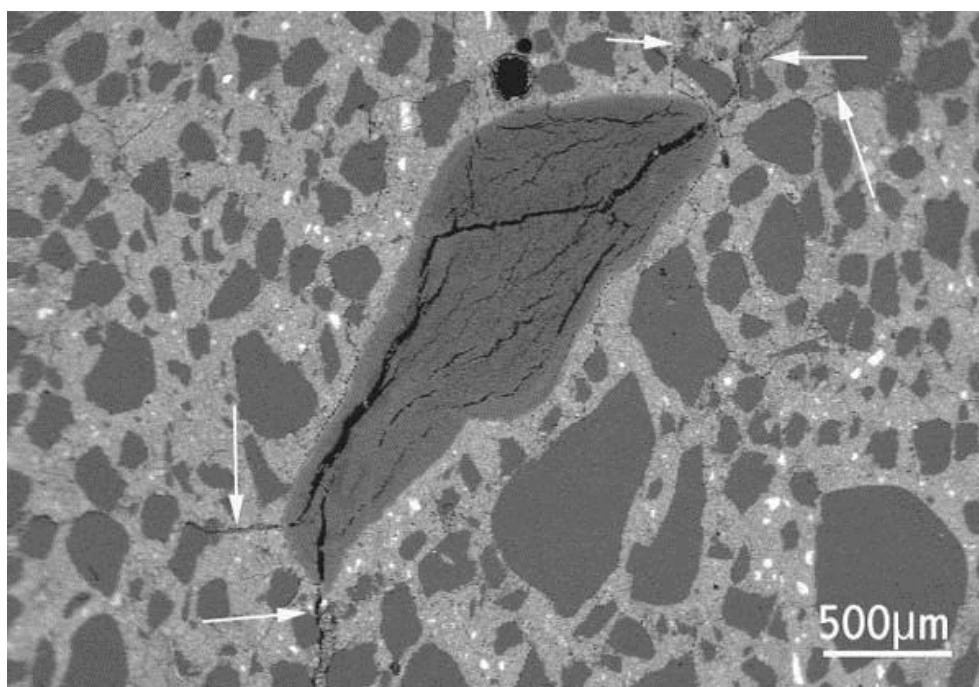
Dilatometrická zkouška rozpínání malty dle ASTM C-1260-94 je jednou z nejvyužívanějších metod, která umožňuje získat informace od AKR během 16 ti dní. Maltovinové trámečky se na 14 dní uloží do 1N roztoku NaOH při teplotě uložení 80°C. Zvýšená teplota urychluje reakční pochody. Zkouška je vhodná zejména pro kameniva, která reagují pozvolna, nebo vytvářejí při reakci opožděné rozpínání. Vzhledem k roztoku NaOH, ve kterém je vzorek uložen, je obsah alkálií v cementu zcela zanedbatelný.

Dilatometrická zkouška rozpínání cementové malty dle ČSN 72 1179 využívá k měření sadu alespoň 3 trámeček vyrobených ve stejný okamžik. Tyto trámečky jsou uloženy ve vlhkém prostředí při teplotě 40°C. Délkové změny trámeček se měří po 1, 2, 3, 6, 9 a 12 měsících od výroby vzorku.

V zahraničí je běžná i dilatometrická zkouška na betonových hranolech dle ASTM C 1293.

Jedná-li se o posouzení stavu AKR v zatvrdlém betonu, používají se často k posouzení přítomnosti produktů AKR kvalitativní barevné zkoušky. Velkou nevýhodou těchto metod je zdravotní závadnost používaných chemických látek. Po prokázání přítomnosti gelu se provádí stanovení zbytkové životnosti betonu. Posuzuje se, zda je v betonu ještě dostatek reaktivního SiO_2 a alkálií pro pokračování AKR. Pro tyto účely se odeberou 3 vývrtů z konstrukce. Jeden vývrt se trvale uloží do vody o teplotě 38°C , druhý je uložen v 1N roztoku NaOH o teplotě 38°C a poslední je umístěn nad vodní hladinou ve schránce při teplotě 38°C . Vývrt uložený ve vodě je referenční. Srovnáním objemových změn vzorku uloženého v NaOH a vzorku referenčního lze odvodit potenciální reaktivitu betonu. Tu lze očekávat, je-li hodnota expanse vzorku uloženého v NaOH vyšší, než u vzorku uloženého ve vodě. Na vývrtu uloženém nad vodou pak lze stanovit obsah alkálií a reaktivního SiO_2 . [16]

Důležité informace o stavu zatvrdlého betonu (kameniva v něm) může poskytnout i mapování pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.



Obrázek 12 – Na obrázku je vidět zrno Rohovce s rozsáhlými vnitřními trhlinami v důsledku alkalicko-křemičité reakce. Trhliny se šíří ze zrna dále cementovou matricí – viz šipky. Obrázek pořízen pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

6.4. Znečištění organickými látkami

Některé železobetonové konstrukce jsou během užívání vystaveny působení ropných látek. Jedním z příkladů takových konstrukcí jsou podlahy v průmyslových halách. Konstrukce zde může být vystavena dlouholetému působení olejů uniklých z nainstalovaných technologií či různých vozidel. Tyto látky postupně pronikají do struktury betonu a v extrémních případech je těmito oleji zcela satureován. Oleje, které takto pronikají do betonu (resp. jejich složky) mohou způsobovat postupnou degradaci cementové matrice spojenou s destrukcí povrchových vrstev betonu.

Detekce těchto látek je zcela klíčová před prováděním sanačních prací, kdy je potřeba vhodně připravit sanovaný povrch a zvolit správnou technologii.

Nejčastěji se posuzuje hloubka kontaminace chemickými rozbory. Do budoucna slibnou metodou pro určování obsahu organických látek v betonu se jeví analýza TOC (Total organic carbon analyze), která je již běžně využívána pro posuzování kontaminace vody organickými látkami (ropnými produkty). Tyto metody předpokládají odběr a vzájemné porovnání vzorků z několika hloubek konstrukce.

6.5. Stanovení původu cizorodých částic v betonu

Někdy je potřeba určit původ cizorodé částice, která může způsobovat např. lokální odlupování betonu. Vzhledem k tomu, že se může jednat o malé zrníčko v cementové matrici, je prakticky nemožné jej z takové matrice vyselektovat a nezbývá než takový vzorek odebrat i s její částí. V těchto případech lze pro určení cizorodého objektu výhodně využít Skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) se sondou pro elektronovou mikroanalýzu, pomocí které můžeme současně získávat údaje o prvkovém složení zkoumaného vzorku.

6.6. Konverze hlinitanových betonů

Již v meziválečném období se v Československé republice využívaly hlinitanové cementy (CAC), které vynikaly svými vlastnostmi oproti portlandským cementům (PC). Hlinitanové cementy mají vyšší jednodenní pevnosti, než jsou dvacetiosmidenní pevnosti portlandských cementů. Betony vyrobené z CAC jsou odolné proti působení síranů a během tuhnutí uvolňují velká množství hydratačního tepla. Jsou také odolné proti působení vysokých teplot.

Postupem času se však ukázalo, že CAC mají zásadní nevýhodu v konverzi termodynamicky nestálých hydratačních produktů na stálější formy s menším molárním objemem, což je vylučuje z možnosti použití do konstrukčních betonů. Následkem této konverze je zvyšující se porozita betonu a s ní spojený úbytek pevnosti.

Z hlediska chemického složení jsou hlavními složkami CAC oxidy hlinitý a vápenatý, v malých množstvích pak oxidy železitý, křemičitý, hořečnatý, titaničitý, sodný, draselný, chromitý a fosforečný.

Z minerálního pohledu jsou v CAC obsaženy hlavně hlinitan vápenatý CA, dihlinitan vápenatý CA₂, a v menší míře pak mayenit C₁₂A₇. Objevovat se může i korund α-Al₂O₃, aluminoforit C₄AF, gehlenit C₂AS, belit β-C₂S, pleochrit C₆FA₄S a další.

V závislosti na teplotě, při které probíhá hydratace cementu, vznikají různé hydratační produkty. Společně s AH₃ vzniká při teplotách do 20°C termodynamicky nestálý CAH₁₀. Hydratací CAC při teplotách od 20°C do 30°C pak vznikají termodynamicky nestálé C₂AH₈ a při teplotách nad 30°C termodynamicky stálé C₃AH₆. [3]

Během konverzních pochodů při teplotách 20°C a vyšších dochází k uvolnění vody z nestálých fází a k jejich přeměně na C₃AH₆, který má nižší molární objem. Tyto pochody mohou probíhat v závislosti na okolním prostředí desítky let.

6.6.1. Posouzení, zda je beton na bázi hlinitanového nebo portlandského cementu

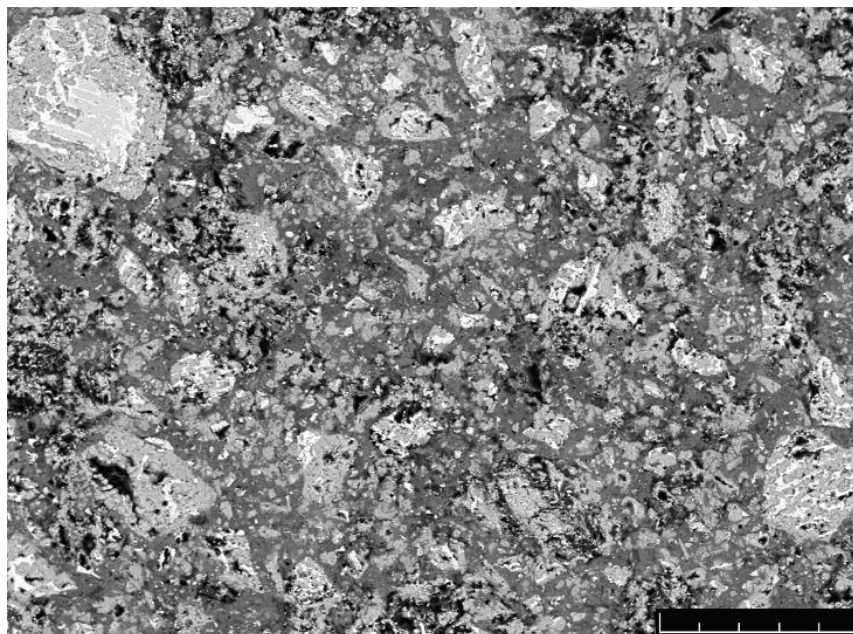
Chemicky i mineralogicky se CAC a PC velmi liší. Z hlediska hodnocení vzorků betonu je důležitý poměr oxidů vápenatého a hlinitého (CaO/Al₂O₃). Převažuje-li CaO, pravděpodobně byl použit portlandský cement. Pokud však dominuje Al₂O₃, mělo by se jednat o hlinitanový cement. Výsledky takového posouzení však mohou být zavádějící. V betonu použité kamenivo může mít výrazný vliv. Například při použití kameniva s vysokým obsahem jílovitých podílů se může zjištěný poměr CaO/Al₂O₃ blížit 1/1, i když byl použit cement na bázi portlandského slínku. Na druhou stranu pokud by se jednalo o beton s kamenivem o vysokém obsahu uhličitánu vápenatého (dolomitické kamenivo), mohl by se poměr CaO/Al₂O₃ klonit na stranu oxidu vápenatého i přes použití CAC.

Z uvedeného vyplývá, že pro korektní posouzení je nutné použít fyzikálně chemické analýzy a provést například mineralogický rozbor.

Mineralogický rozbor vzorku se provádí pomocí rentgenové difrakční analýzy, aby mohla být zjištěna přítomnost jednotlivých minerálů – křemene, CAH_{10} , C_2AH_8 , termodynamicky stálé C_3AH_6 , nebo AH_3 .

Pokud chceme zjistit míru konverze, tedy zastoupení těchto fází, provedeme termickou analýzu vzorku. Rozklad hydratovaných hlinitanů vápenatých se projeví poklesy křivky při daných teplotách. Převažuje-li C_3AH_6 a ostatní minerály CAH_{10} , C_2AH_8 chybí, nebo se vyskytují jen ve stopovém množství, znamená to, že míra konverze hlinitanového cementu je velmi vysoká.

Nabízí se i použití elektronové mikroanalýzy. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie lze pozorovat jak míru pórovitosti materiálu, tak vzniklé minerály.



Obrázek 13 – Pórovitá struktura CAC po 24 hodinách hydratace při teplotě 70°C, snímek pořízen pomocí SEM.

6.7. Posouzení dávky a míry hydratace cementu

Nedostatečné množství použitého cementu, nebo nepříznivé vlivy, jako rychlé vysychání či promrzání, mohou mít za následek nedostatečnou pevnost betonu. Pokud se ukáže, že konstrukce nedosahuje požadovaných pevností, obvykle se u betonu ověřuje množství použitého cementu. Chceme-li stanovit použitou dávku cementu, využijeme obvykle chemický rozbor, kde se zaměříme na obsah oxidu vápenatého. CaO lze například stanovit i pomocí atomové emisní spektrometrie. Paralelně s předchozím odstavcem však tento výsledek může být zavádějící, bylo-li pro analyzovaný beton použito kamenivo s obsahem uhličitanu vápenatého.

Ke zjištění míry hydratace cementu se stanoví mineralogický rozbor (obsah slínekových minerálů) pomocí XRD doplněný o termickou analýzu, která poskytne kvantitativní informaci.

7. Praktická část

Cílem praktické části této bakalářské práce bylo určit míru degradace železobetonové konstrukce působením vysokých teplot souvisejících se vznikem požáru. V rámci šetření „in situ“ byly odebrány vzorky, které byly podrobeny souboru fyzikálně chemických stanovení umožňujících analyzovat jeho mikrostrukturu, resp. posoudit eventuální změny, které nastaly působením extrémních teplot.

7.1. Princip degradace železobetonových konstrukcí působením extrémních teplot

Negativní účinky, v důsledku kterých může při vypuknutí požáru docházet k poruchám, příp. úplné ztrátě únosnosti železobetonových konstrukcí, lze principiálně shrnout následovně:

Při vypuknutí požáru mnohdy dochází k rapidnímu nárůstu teplot, tzn. povrch konstrukce je vystaven značným změnám teploty. Rychlost nárůstu teploty konstrukce závisí především na intenzitě požáru a charakteru konstrukce. V extrémních případech se předpokládá nárůst teploty za 5 minut z běžné teploty (cca 20°C) až na teplotu přibližně 1200°C. Důsledkem takového šokového teplotního namáhání je destrukce betonu, při níž dochází k odlamování povrchových vrstev betonu v tloušťce až několika centimetrů. Tento typ poruchy bývá nazýván tzv. "odstřelování betonu" (spalling). Důsledkem tohoto typu poruchy je mimo jiné skutečnost, že může být oslabována krycí vrstva betonu nad výztuží, eventuálně je výztuž vystavena přímému působení požáru.

Z hlediska změn fyzikálně mechanických parametrů betonu na bázi portlandského cementu probíhajících v důsledku působení zvýšené teploty jsou podstatné především následující reakce:

Při relativně nízkých teplotách (tj. do cca 150°C) dochází především k odpařování fyzikálně vázané vody ze struktury betonu. Při teplotách do přibližně 400°C dochází k částečné

dehydrataci kalciumhydrosilikátů, resp. kalciumhydroaluminátů. V tomto teplotním intervalu dochází též k rozkladu ettringitu (AFt) příp. monosulfátu (AFm). Uvedené fáze zpravidla tvoří majoritní pojivovou složku cementového kamene.

Při teplotě betonu přibližně 460 až 540°C dochází k disociaci portlanditu. Portlandit je jedním z minerálů, které výrazně ovlivňují pojivové schopnosti cementové matrice.

Při teplotě betonu 573°C dochází k modifikační přeměně křemene (modifikace β se mění na α). Křemen je významnou složkou většiny kameniv používaných jako plnivo v betonu. Tato modifikační přeměna křemene je doprovázena výraznými objemovými změnami, tudíž je příčinou vzniku značných expanzních tlaků ve struktuře betonu.

V přibližném rozmezí teplot 600 až 820°C dochází k rozkladu jemnozrnného uhličitanu vápenatého (tzn. vaterit a aragonit). V teplotním intervalu cca 820 až 940°C dochází k disociaci hrubozrnného uhličitanu vápenatého (především kalcitu). Uhličitan vápenatý náleží mezi fáze, které podstatným způsobem ovlivňují vaznost cementové matrice.

V důsledku rozkladu cementové matrice se v mikrostruktuře betonu zvyšuje obsah volného oxidu vápenatého. Tento oxid vápenatý následně reaguje s vlhkostí. Produktem těchto reakcí je opět portlandit (Ca(OH)_2). Takto vznikající portlandit již prakticky nemá pojivové schopnosti.

Z výše uvedených skutečností je zřejmé, že pokles mechanických vlastností betonu vystaveného extrémním teplotám vznikajících požárem je způsobován synergickým působením jak fyzikálních principů (destrukce v důsledku „teplotního šoku“), tak fyzikálně chemickými procesy probíhajícími v mikrostruktuře betonu (rozklad matrice betonu, modifikační přeměny v kamenivu atd.). Z hlediska únosnosti jsou velmi podstatné změny vlastností výztuže, resp. pokles její soudržnosti s betonem.

Dalším aspektem, který pak může dále prohlubovat rozvoj degradace hodnocených konstrukcí, je prudké ochlazení při hašení požáru.

7.2. Metodika provedených analýz

Z konstrukce byly odebrány jádrové vývrty, na kterých se provedly nejprve pevnostní zkoušky a poté z těchto vývrtů byly odebrány dílčí vzorky pro fyzikálně chemické analýzy.

Vzorky byly odebrány jak z konstrukcí zasažených požárem, tak z konstrukcí, které požár nepostihl. Takový odběr vzorků umožnil porovnat změny ve struktuře u vzorků vystavených působení vysokých teplot se vzorky referenčními. V přípravě vzorků byla zohledněna i skutečnost, že některé konstrukce byly realizovány ve 30. až 40. letech 20. století, jiné pak byly provedeny v roce 1992. Následující tabulka specifikuje označení a charakteristiku odebraných vzorků.

Tabulka 8 – Specifikace vzorků pro fyzikálně chemické analýzy.

Označení vzorku	Konstrukční prvek	Charakteristika
Vzorek 01	Stropní deska	Konstrukce postavena v roce 1992, byla zasažena požárem.
Vzorek 02 - referenční	Stropní deska	Konstrukce postavena v roce 1992 a nebyla požárem zasažena. Tento vzorek je brán jako referenční.
Vzorek 03	Stropní deska	Konstrukce byla realizována v letech 1930 - 1940, byla poškozena požárem.
Vzorek 04 - referenční	Sloup	Konstrukce byla realizována v letech 1930-1940 a nebyla požárem zasažena. Tento vzorek je považován za referenční.
Vzorek 05	Sloup	Konstrukce byla realizována v letech 1930-1940, byla poškozena požárem.
Vzorek 06	Sloup	Konstrukce byla realizována v letech 1930-1940, byla poškozena požárem.

Uvedené vzorky byly podrobeny rentgenové difrakční analýze (XRD) a diferenční termické analýze (DTA).

Podrobný postup stanovení míry degradace betonu působením extrémních teplot byl proveden podle metodického postupu VUT FAST, č.30-33/1 a dle metodiky Matoušek, Drochytka: „Stanovení atmosférické koroze betonu“, která podává přehled o mikrostruktuře daného materiálu. [7]

Při posuzování vzorků pomocí XRD byla pozornost zaměřena především na identifikaci minerálů vznikajících hydratací cementu (např. portlandit, primární ettringit, monosulfát apod.), fází vznikajících jejich následnou karbonatací (kalcit, aragonit atd.) a minerálů pocházející z kameniva (zejména β křemen, živce atd.). Působení vysokých teplot může vést

k jejich rozkladu, případně způsobovat další negativní mineralogické změny ve fázovém složení kameniva (v extrémních případech rozklad živců apod.).

Pomocí DTA byly stanoveny obsahy jednotlivých složek vzorků betonu.

7.3. Výsledky fyzikálně chemických analýz

Mineralogické výsledky XRD jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 9 – Výsledky rentgenové difrakční analýzy.

Označení vzorku	Identifikované minerály
Vzorek 01	Kalcit, portlandit, kalciumhydrosilikát II, β křemen, živce
Vzorek 02 - referenční	Kalcit, kalciumhydrosilikát II, monosulfát, β křemen, živce
Vzorek 03	Kalcit, stopově portlandit, β křemen, živce
Vzorek 04 - referenční	Kalcit, aragonit, karbonátový komplex, β křemen, živce
Vzorek 05	Kalcit, stopově portlandit, β křemen, živce
Vzorek 06	Kalcit, portlandit, stopově kalciumhydrosilikát II, β křemen, živce

Výsledky diferenční termické analýzy jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10 – Výsledky diferenční termické analýzy.

Označení vzorku	Ztráta žíháním [%]	Portlandit [%]	Uhličitán vápenatý [%]
Vzorek 01	3,9	2,9	2,6
Vzorek 02 - referenční	5,6	0,0	8,4
Vzorek 03	5,3	1,2	6,6
Vzorek 04 - referenční	10,5	0,0	14,3
Vzorek 05	5,6	1,2	8,2
Vzorek 06	5,3	2,5	5,2

7.4. Shrnutí výsledků

V mikrostruktuře referenčních vzorků, které nebyly požárem zasaženy (vzorky 02 a 04) se nevyskytuje portlandit. Tento minerál patří mezi dominantní hydratační produkty cementu. Jednou z jeho základních charakteristik je ovšem afinita ke karbonataci. Karbonatace je přirozený proces, při kterém dochází k reakcím mezi cementovou matricí a oxidem uhličitým obsaženým v atmosféře. Produktem pak je uhličitán vápenatý. Znamená to tedy, že u referenčních betonů je již portlandit zkarbonatován. Míra karbonatace je u konstrukce realizované v letech 1930-1940 (vzorek 04) pochopitelně vyšší, než u betonu z roku 1992.

Na základě empirických zkušeností lze konstatovat, že portlandit může v mikrostruktuře betonu vznikat nejen hydratací cementu, ale může se vytvářet i tehdy, pokud je matrice betonu zasažena působením vysokých teplot. Působením vysokých teplot dochází k částečnému rozkladu cementové matrice, což má za následek zvýšení obsahu volného oxidu vápenatého. Ten následně reaguje s vlhkostí za vzniku portlanditu, který ovšem nemá pojivové schopnosti.

Ve vzorcích, které reprezentují beton zasažený požárem, byla prokázána přítomnost portlanditu, zatímco v referenčních vzorcích se tento minerál nevyskytuje. Tato skutečnost tedy dokumentuje intenzivní působení vysokých teplot na konstrukce postižené požárem.

Dále bylo prokázáno, že obsah uhličitánů vápenatých je ve vzorcích zasažených požárem podstatně nižší, než ve vzorcích referenčních. Tento fakt rovněž svědčí o intenzivním působení vysokých teplot na beton. K rozkladu uhličitánů vápenatých dochází až při teplotách vyšších než přibližně 600°C. K jejich úplnému rozkladu pak dochází při teplotách cca 1000°C.

Očividně tedy byly při požáru betonové konstrukce vystaveny působení teploty vyšší než přibližně 600°C. Při teplotě 573°C dochází k modifikační přeměně křemene z modifikace β na α . Tato modifikační přeměna je doprovázena objemovými změnami, které mají negativní vliv na soudržnost cementové matrice s kamenivem.

Uvedené skutečnosti lze shrnout v konstatování, že hodnocené konstrukce byly při požáru vystaveny působení teplot, které vyvolaly pokles mechanických vlastností betonu. Na základě zkušeností získaných při hodnocení obdobně zasažených konstrukcí lze konstatovat, že pokles se výrazněji projeví u tahových pevností (přítomnost mikrotrhlin atd.), než u pevnosti betonu v tlaku.

8. Závěr

Z uvedených příkladů vyplývá, že fyzikálně chemické analýzy mají nezastupitelné postavení při přesném stanovování charakteristik materiálů. Zejména ve vztahu k posuzování míry degradace stavebních materiálů se fyzikálně chemické analýzy (ve spojení s fyzikálně mechanickými zkouškami) jeví jako významná a spolehlivá varianta, jak korektně posoudit skutečný stav konstrukce. Bez využití fyzikálně chemických analýz nelze konstrukce spolehlivě diagnostikovat.

Nesmírně důležitý je i samotný výběr a odběr vzorků pro analýzy. Srovnáním vzorků z různých částí konstrukce můžeme získat důležité informace o rozložení průběhu dějů, které negativně ovlivňují životnost takové konstrukce.

Nejčastěji využívanými analýzami jsou XRD doplněná o termické analýzy. Výborné uplatnění při studování vzorků mají i skenovací elektronové mikroskopy. Pro analyzování míry degradace materiálů na bázi cementu se pak osvědčila infračervená spektroskopie.

Trendy ve vývoji zařízení pro tyto analýzy ukazují, že zařízení se stávají stále přesnějšími a komplexnějšími. I citlivost zařízení se neustále zvyšuje, což je s ohledem na pronikání nanotechnologií do stavebnictví nezbytné.

Současné elektronové mikroskopy pracují za nízkého vakua a umožňují tak analyzovat například i vlhké vzorky.

Do budoucna se jeví velmi slibně například využití CT (computed tomography) pro nedestruktivní analyzování vzorků ze stavebnictví. Pomocí této metody lze trojrozměrně sledovat mikro i makro strukturu stavebních hmot.

Pro predikci další životnosti konstrukce na základě výsledků fyzikálně chemických analýz je výhodné takové výsledky zahrnout do nějakého modelu. Příklad takového modelování byl uveden v kapitole 6.2.2.1.

9. Použitá literatura a elektronické zdroje

- [1] NĚMEC, I. *Instrumentace infračervené spektroskopie* [online], Praha: Přírodovědecká fakulta univerzity Karlovy v Praze. 2008, 13 s., [cit. 2014-02-21], Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/~agnemec/Instrumentace%20IR.pdf>
- [2] DROCHYTKA, R. et. al. *Technické podmínky pro sanace betonových konstrukcí TP SSBK III.* 1. vyd. Brno: Sdružení pro sanace betonových konstrukcí, 2003, ISBN 978-80-260-2210-7.
- [3] ROVNANÍKOVÁ, P. et. al. *Hlinitanový cement jako pojivo konstrukčního betonu – stav betonu z konstrukce po padesáti letech* [online], Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Stavební, Ústav chemie, Beton TKS, 2007, vol. 3, s. 48-51, [cit. 2014-03-15], Dostupné z: http://www.betontks.cz/casopis/BETON_TKS_2007-03.pdf
- [4] DUFKA, A. *Využití fyzikálně chemických metod při hodnocení stavu železobetonových konstrukcí a návrhu jejich sanace* [online], Brno: Beton TKS, 2009, vol. 3, s. 47-49, [cit. 2014-02-14], Dostupné z: http://www.betontks.cz/casopis/BETON_TKS_2009-03.pdf
- [5] DOLNÍČEK, Z. - SULOVSKÝ, P. *Laboratorní metody výzkumu.* 1. vyd. [online], Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, s. 40-46., [cit. 2014-03-12], Dostupné z: http://www.geology.upol.cz/Soubory/2005_Dolnicek_Zdenek_Metody_laboratorniho_vyzkumu.pdf
- [6] TP 175, *Stanovení životnosti betonových konstrukcí objektů pozemních komunikací – Technické podmínky*, Ministerstvo dopravy, Odbor pozemních komunikací, 2006, 45 s.
- [7] MATOUŠEK, M. - DROCHYTKA, R. *Atmosférická koroze betonů.* 1. vyd. Praha: IKAS, 1998, 171 s. ISBN 80-902558-0-9.

[8] ZHANG, L. – GLASSER, F. *Investigation of the microstructure and carbonation of CSA-based concretes removed from service* [online], Department of Chemistry, University of Aberdeen, 2005, [cit. 2014-02-10], Dostupné z:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604003771>

[9] NOVOTNÁ, M. *Infračervená spektroskopie* [online], Vysoká škola chemicko-technologická, Laboratoř molekulové spektroskopie, 2003, [cit. 2014-03-13], Dostupné z:

<http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>

[10] KŮRKA, J. *Nedestruktivní metody diagnostiky konstrukcí zděných železničních mostů* [online]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav soudního inženýrství, 2008, [cit. 2014-01-28], Dostupné z:

http://www.fce.vutbr.cz/veda/juniorstav2008_sekce/pdf/7/Kurka_Jan_CL.pdf

[11] VANĚREK, J. *Aplikace moderních metod pro stanovení koroze výztuže v železobetonu* [online]. VUT v Brně, Fakulta Stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2003, [cit. 2014-04-05], Dostupné z: www.fce.vutbr.cz/THD/vanerek.j/zaverecna_zprava.doc

[12] CHROMÁ, M. *Studium a modelování karbonatce betonu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012, 143 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

[13] ŠNIRCH, Z. - DUFGA, A. - LUKAVEC, M. *Metodika stanovení vlivu vertikálních trhlin na plášť chladicí věže*. Beton TKS, 2010, Vol. 3, s. 64-67.

[14] DROCHYTKA, R. *Trvanlivost stavebních materiálů CJ07*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2007, 156 s.

[15] KRATOCHVÍL, B. et. al. *Co nabízí současná rtg strukturní analýza?* [online], Praha: Ústav chemie pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2008, [cit. 2014-01-06], Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf

[16] FOJTÍK, T. *Současný stav problematiky alkalicko-křemičité reakce v betonu a metody její detekce* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2004, 6 s., [cit. 2013-12-27], Dostupné z:

http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2004texty/pdf/04_Fyzikalni%20a%20stavebne%20materialove%20inzenyrstvi/4_01_Fyzikalni%20a%20chemicke%20vlastnosti%20stavebnich%20hmot/Fojtik_Tomas.pdf

[17] JULIŠ, M. *Současné ultrazvukové technologie NDT* [online], Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Soudního Inženýrství, Ústav materiálového inženýrství, TECHmagazín srpen 2011, s. 14-15, [cit. 2014-04-02], Dostupné z:

http://www.techmagazin.cz/ke_stazeni/T082011M.pdf

[18] MALANÍK, R. *Moderní diagnostiky betonových konstrukcí - nelineární ultrazvuková spektroskopie* [online], SECURITY magazín, 2013, [cit. 2014-04-02], Dostupné z:

<http://www.securitymagazin.cz/novinky/kategorie-zpravy-1404041989/moderni-diagnostiky-betonovych-konstrukci-nelinearni-ultrazvukova-spektroskopie-1404042589.html>

[19] MATYSÍK, M. - PLŠKOVÁ, I. - KOŘENSKÁ, M. *Nonlinear ultrasonic spectroscopy methods proper for defectoscopy of concrete parts* [online], Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Department of Physics, 2010, 7 s. [cit. 2014-04-07], Dostupné z:

<http://www.ndt.net/article/defektoskopie2010/proceedings/175%20Maty.pdf>

[20] BARTOVSKÁ, L. – ŠIŠKOVÁ, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online], Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav fyzikální chemie, 2005, [cit. 2013-11-25], Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/rtutova_porozimetrie.html

[21] PIŠTĚKOVÁ, M. *Chemie stavebních látek – Modul M04, Fyzikálně chemické zkušební metody*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Stavební, 2007, 43 s.

[22] KOMÁREK, *Atomová absorpční spektrometrie* [online], Masarykova univerzita, 2009, [cit. 2014-02-25] Dostupné z:

http://cheminfo.chemi.muni.cz/chem_sekce/predmety/C7300/AAS/aas.doc.

[23] PAVLÍK, V. et. al. *Degradation of concrete by flue gases from coal combustion* [online], Cement and Concrete Research 37, 2007, [cit. 2014-02-25], Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460700097X>

9.1. Seznam použitých zkratk

°K	stupeň karbonatace
°MP	stupeň modifikačních přeměn
°S	stupeň sulfatace
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	korund
δ	optický dráhový rozdíl paprsků (FTIR)
λ	vlnová délka
A	absorbance (infračervená spektroskopie)
AAS	atomová absorpční spektrometrie
AES	atomová emisní mikroskopie
AFm	monosulfát vápenatý
AFt	ettringit
AKR	alkalicko-křemičitá reakce (jinak také ASR)
ASTM	americká technická norma
BEI	back scattered electron imaging
BSE	back scattered electron imaging
$C(x,t)$	koncentrace chloridů v hloubce x a čase t
C_0	konstanta určující koncentraci chloridů na povrchu betonu
$C_2\text{AS}$	gehlenit
$C_2\text{S}$	belit
$C_3\text{A}$	trikalciumaluminát

C_3S	alit
C_4AF	tetrakalciumaluminátferit
C_6FA_4S	pleochrit
$C_{12}A_7$	mayenit
CA	hlinitan vápenatý
CA_2	dihlinitan vápenatý
CAC	hlinitanový cement
$CaCO_3$	uhličitan vápenatý
$Ca(OH)_2$	portlandit
CaO_{karb}	obsah zkarbonatovaného CaO (%)
CO_{2j}	obsah CO_2 vázaného na jemnozrnný $CaCO_3$ (%)
CO_{2h}	obsah CO_2 vázaného na hrubozrnný $CaCO_3$ (%)
CSA	calcium sulfoaluminate cement
CSH	kalciumhydrosilikáty
$CuSO_4$	síran měďnatý
ČSN	česká technická norma
D_{cl}	koeficient difúze chloridových iontů
DTA	diferenční termická analýza
DTG	derivační termogravimetrie
E	modul pružnosti
EDX	energievě disperzní mikroanalýza

erf(x)	chybová funkce
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HAC	high alumina concrete (beton s vysokým obsahem hlinitanů)
I	intenzita záření, které prošlo vzorkem (infračervená spektroskopie)
I_0	intenzita záření vycházejícího ze zdroje (infračervená spektroskopie)
IR	infračervená spektroskopie
Na ₂ O ekv.	alkalický ekvivalent
NWNS	non-linear wave modulation spektroskopy
OPC	portlandský cement
PC	portlandský cement
RTG	rentgenové záření
SEI	secondary electron imaging
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SO ₃ /CaO	molární poměr oxidu sírového a oxidu vápenatého
T	transmittance (%), (infračervená spektroskopie)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TOC	total organic carbon analyze
TP	technický předpis
TG	termogravimetrická analýza
WDX	vlnově disperzní mikroanalýza
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	rentgenová fluorescenční analýza

9.2. Seznam tabulek

Tabulka 1	Tabulka stupňů vlivů prostředí s jejich charakteristikou.	... 30
Tabulka 2	Mezní hodnoty stupně karbonatace, stupně modifikačních přeměn a hodnoty pH výluhu ve vztahu k etapám karbonatace.	... 34
Tabulka 3	Obsah vybraných látek ve vzorku cementové matrice po částečném odstranění zrnok kameniva.	... 42
Tabulka 4	Chemické složení pojiva v různých hloubkách zdegradovaného povrchu betonu vyjádřené v procentuálním zastoupení přítomných oxidů. Naměřeno pomocí EDX.	... 44
Tabulka 5	Tabulka shrnující výsledky výše uvedených analýz. Znázornění výsledků v závislosti na poloze odběru vzorku z vývrtu.	... 45
Tabulka 6	Doporučené limity pro chloridové ionty v betonu před uvedením do provozu. [14]	... 48
Tabulka 7	Zkoušky a požadavky při stanovování reaktivity kameniva s alkáliemi.	... 52
Tabulka 8	Specifikace vzorků pro fyzikálně chemické analýzy.	... 59
Tabulka 9	Výsledky rentgenové difrakční analýzy.	... 60
Tabulka 10	Výsledky diferenční termické analýzy.	... 60

9.3. Seznam použitých obrázků

Obrázek 1	Odhalené trhliny v nepřístupných místech konstrukce pomocí modifikované směšovací metody nelineární ultrazvukové spektroskopie. [18]	... 16
Obrázek 2	Model první vyřešené krystalové struktury v Československu (ethylendiamonium-tartarát) [15]	... 24
Obrázek 3	XRD diagram vzorku cementové matrice vysokopevnostního betonu na bázi CSA cementu.	... 25
Obrázek 4	Acidobazická reakce zdravého betonu při fenolftaleinové zkoušce	... 35
Obrázek 5	Celkový pohled na část mikrostruktury CSA - vysokopevnostního betonu, která byla ve styku se vzduchem. Stáří betonu 5 let. Obrázek pořízen metodou BSE. [8]	... 36
Obrázek 6	Detail části mikrostruktury předchozího obrázku CSA - vysokopevnostního betonu, která byla ve styku se vzduchem. Stáří betonu - 5 let. Obrázek pořízen metodou BSE [8]	... 36
Obrázek 7	Obrázek 14 - IR spektrum cementové matrice vysokopevnostního betonu na bázi CSA cementu. Stáří betonu je 5 let. Vyznačené vzdálenosti označují hloubku od povrchu vzorku, ve které bylo měření provedeno.	... 38
Obrázek 8	Schéma průběhu sulfatace betonu [14]	... 39
Obrázek 9	Typické DTA křivky vzorků cementové matrice z degradovaného betonu. Horní křivka z výšky 123 m a spodní křivka z výšky 54 m.	... 43
Obrázek 10	VLEVO: SEM Snímek vzorku z výšky 123 m s krystaly sádrovce (x 3000), VPRAVO: SEM snímek vzorku z výšky 17 m s nezřetelnými krystalky anhydritu CaSO_4 (x 6000).	... 43
Obrázek 11	Příklad poškození betonu vlivem alkalicko-křemičité reakce	... 51

- Obrázek 12 Na obrázku je vidět zrno Rohovce s rozsáhlými vnitřními trhlinami v důsledku alkalicko-křemičité reakce. Trhliny se šíří ze zrna dále cementovou matricí – viz šipky. Obrázek pořízen pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. ... 53
- Obrázek 13 Pórovitá struktura CAC po 24 hodinách hydratace při teplotě 70°C, snímek pořízen pomocí SEM. ... 56