

THERMOGRAVIMETRISK ANALYSE (TGA) KALIBRERING OG KØRSELSVEJLEDNING

Jens Villadsen



THE TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK
DEPARTMENT OF CIVIL ENGINEERING
BUILDING MATERIALS LABORATORY

FORORD

Denne vejledning i brug af TGA-udstyr indgår som en del af rapporteringen i forbindelse med mit eksamensprojekt "Hærdetemperaturens indflydelse på hærdnet cementpastas porestruktur", der er udført på Laboratoriet for Bygningsmaterialer i foråret 1989.

Lyngby, Juni 1989

Jens Villadsen

INDHOLDSFORTEGNELSE

1 Indledning	1
2 Prøvepræparation	1
3 Teori	1
4 Apparatur	4
4.1 Kalibrering	4
5 Kørselsvejledning	6
6 Resultatbearbejdning	8
7 Fejlkilder	8
8 Referencer	9
9 Tabel og Figurer	10

1 Indledning

Formålet med denne rapport er at beskrive brugen af termogravimetrisk analyse (TGA) i forbindelse med bestemmelse af Ca(OH)_2 - og CaCO_3 - indholdet i cementholdige materialer.

Ved TGA-kørslen opvarmes en pulverprøve fra stuetemperatur til ca. 1000°C og udfra vægttabene ved ca. 400°C og ca. 700°C kan man bestemme indholdet af henholdsvis Ca(OH)_2 og CaCO_3 .

Det anbefales - for at undgå mekanisk støj - at foretage kalibreringen og selve kørslen om eftermiddagen og aftenen.

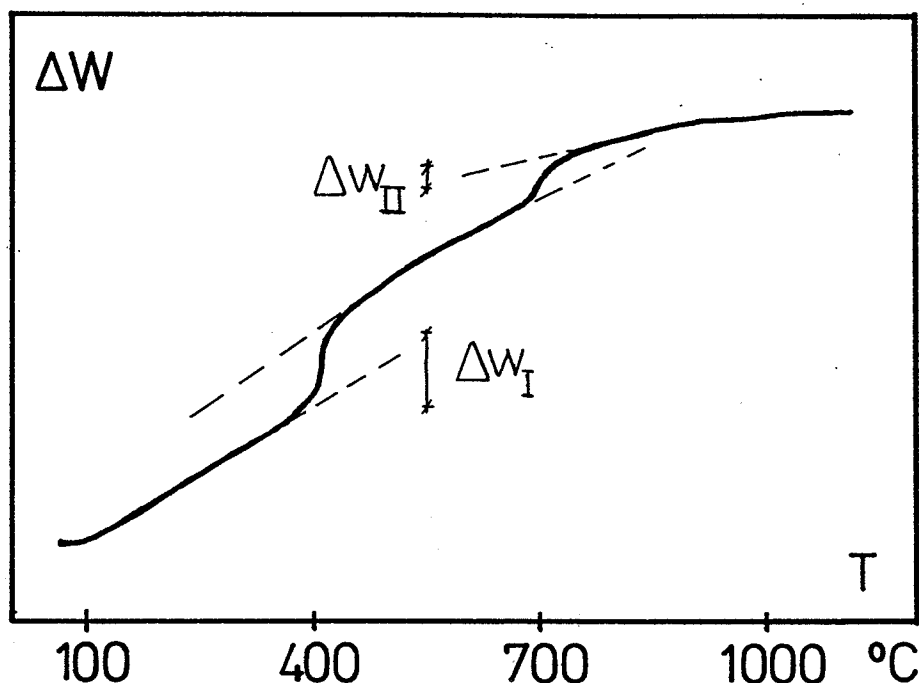
Kalibrering og kørsel tager ca. 4 timer.

2 Prøvepræparation

Inden kørslen skal det cementholdige materiale nedknuses til et fint pulver. Forinden er materialet tørret ved først at nedknuse det, og dernæst anbringe størrelsesfraktionen fra 1 mm til 3,15 mm i ren alkohol (99,9 %) i ca. 1 døgn, herefter filtreres det igennem et papirfilter efterfulgt af tørring i CO_2 -fri tørreovn indtil vægtkonstans. Nedknusningen til fint pulver ($< 0,090$ mm) foregår i handsketelt, hvor der er anbragt ascarite (for at nedbringe CO_2 -procenten i luften) og silica-gel. Den færdige pulverprøve opbevares i teltet over silicagel indtil kørslen kan foretages.

3 Teori

Ved TGA måles vægtændringen af en pulverprøve som funktion af temperaturen ved opvarmning fra stuetemperatur til omkring 1000°C . På figur 1 ses et principielt forløb af en TGA-kørsel for et cementbaseret materiale.



Figur 1: TGA-kørsel; principiel sammenhæng mellem temperatur og vægttab.

Vægttabene, der skyldes frigørelse af bundet vand, viser at vandet i cementbaserede materialer har et vidt spænd af bindingsenergier. Det ses, at vægttabet især er koncentreret omkring to temperaturniveauer.

Vægttabet omkring ca. 400 $^{\circ}\text{C}$, ΔW_I , (se figur 1) skyldes dekomponeringen af $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ved cements hydratisering udgør $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sammen med calciumsilikathydraterne et af de væsentligste hydratiseringsprodukter):



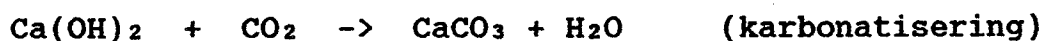
Indholdet af $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i prøven kan beregnes som (da 1 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ giver 1 mol H_2O)

$$\Delta W_I \cdot [\text{Molvægt}(\text{Ca}(\text{OH})_2) / \text{Molvægt}(\text{H}_2\text{O})]$$

Da Molvægt($\text{Ca}(\text{OH})_2$) = 74,09 g/mol og Molvægt(H_2O) = 18,02 g/mol er indholdet af $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i prøven

$$4,11 \cdot \Delta W_I$$

Vægttabet omkring ca. 700°C, ΔW_{II} , (se figur 1) skyldes dekomponeringen af CaCO_3 , der stammer fra karbonatisering af prøven:



Størrelsen af sidstnævnte vægttab er naturligvis afhængig af hvor godt prøven har været beskyttet mod reaktion med luftens CO_2 under prøvepræparationen.

Da CaCO_3 -indholdet i prøverne oprindeligt har været $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kan det være relevant at korrigere for en eventuel karbonatisering af prøven. Vægtændringen, ΔW_{II} , giver mængden af CO_2 , der er bundet i CaCO_3 . Tillægget på $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -indholdet er således

$$\Delta W_{II} \cdot [\text{Molvægt}(\text{Ca}(\text{OH})_2) / \text{Molvægt}(\text{CO}_2)] .$$

Da Molvægten(CO_2) = 44,01 g/mol bliver tillægget

$$1,68 \cdot \Delta W_{II}$$

Således bliver det totale indhold af $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i prøven

$$4,11 \cdot \Delta W_I + 1,68 \cdot \Delta W_{II}$$

Indholdet af $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i prøven skal normeres med hensyn til enten den tørre vægt (tørring ved 105°C eller lignende) af prøven (W_{dry}), eller vægten af prøven efter TGA-kørslen (W_{ign}).

4 Apparatur

Foruden TGA standardudstyret (se figur 5) skal følgende anvendes:

En skriver med min. to kanaler (y-tid) (GRAPHTECH XY RECORDER WX 2300 eller tilsvarende).

Kølebad med cirkulationspumpe og -slinger (HETOFRIG eller tilsvarende).

Voltmeter (mV) (BBCs Multimeter M2007 eller tilsvarende).

Nøjagtig vægt (Mettler H54, $d = 10^{-5}$ g eller tilsvarende).

N₂ - gasflaske (luftformigt).

50 mg lod.

4.1 Kalibrering

Numrene i parentes henviser til figur 2 (2.-) og figur 3 (3.-).

1° Tilslut HETOFRIG kølebad til studsene (3.8), og tænd for badet med settemperaturen 5°C.

2° Tilslut skriverens kanal Y₁ og voltmetret til udgangen (2.9). Dette medfører at kanal Y₁ måler vægten af prøven (HUSK: jord til jord).

3° Tilslut PtRh-Pt termoelementet, (3.13) og (3.30), til kanal Y₂ (rød til +). Dette medfører at kanal Y₂ måler temperaturen af prøven. Sammenhængen mellem EMK fra PtRh-Pt termoelementet og temperaturen er givet i tabel 1.

- 4° Tag prøveholderens afskærmning af (forsigtigt) ved hjælp af vingeskruerne (3.28).
- 5° Placer sengen (platindigel, hvori pulveret anbringes) - der er rengjort med trykluft - i vægtarmens skål (3.31).
- 6° Vægtmåleren (2.3) stilles på 0, og der tændes for Termo-waage-Verstarker L72 ved "Netz" (2.7).
- 7° Stil (2.6) på 0 (dette betyder: ingen udgangsspænding over skriverens Y₁-kanal).
- 8° Indstil skriverfølsomheden;
Kanal Y₁ (vægt): 50 mV/cm, nulpunkt ved 50% af fuldt udslag.
Kanal Y₂ (temperatur): 1 mV/cm, nulpunkt ved 0% af fuldt udslag.
- 9° Stil (2.6) på cal₁. Aftarer vægtarmen ved at stille på fodskruen på apparatet indtil nulpunktet (kanal Y₁) igen er opnået. Det er i denne forbindelse vigtigt, at apparatet står vandret. Voltmetret over kanal Y₁ skal vise ca. 0 mV (følsomt overfor støj). Finindstil nulpunktet med skriverfølsomheden 2 mV/cm.
- 10° Skriverfølsomhed for Y₁: 50 mV/cm.
- 11° Placer 50 mg lod i sengen.
- 12° Juster (2.5) indtil voltmetret viser 250 mV (følsomt overfor støj). Dette betyder, at når (2.6) er på cal₁ er 50 mg = 250 mV.
- 13° Stil (2.6) på 0. Kontroller nulpunkt med Y₁-følsomheden 1 mV/cm.

14° Stil (2.6) på 50. Kontroller v.h.a. voltmetret, at der opnås en udgangsspænding på 5 mV. Juster med (2.4) indtil dette er opnået.

15° Loddet og sengen tages af.

5 Kørselsvejledning

1° Y_1 : 0,5 mV/cm

Y_2 : 1,0 mV/cm

Papirhastighed: 12 cm/time

2° Materialet afvejes i sengen (< 100 mg).

3° Sengen sættes ind på vægtarmens skål, prøveholderens glasafskærmning sættes forsigtigt på. På voltmeter: check at visning < 10 mV.

4° Check at termoelementet ikke rører prøveholderen.

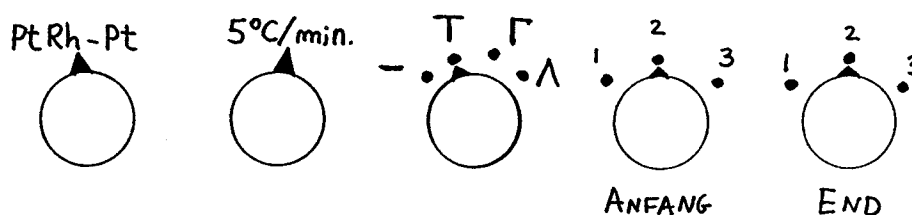
5° N_2 -gas tilsluttes med et drivtryk på $0,3$ kp/cm² (indstillingen må ikke ændres under kørslen, da det influerer på målingen). Noter flasketrykket (når dette er under 20 kp/cm² udskiftes N_2 -gasflasken).

6° Aftarer med vægtmåleren (2.3) indtil nulpunkt igen er opnået. Stil (2.6) på det forventede udslag (10 mg).

7° Ovnen køres ind over glasafskærmningen, og 7° gentages.

8° Voltmetret kobles over temperaturindgangen, og temperaturen følges herpå ved brug af tabel 1.

9° På kontrolenheden (figur 5, E) indstilles følgende:



10° På "temperaturhjulet" på kontrolenheden indstilles den ønskede sluttemperatur.

11° Kørslen påbegyndes ved at trykke på "ein"-knappen på kontrolenheden.

12° Kørslen afsluttes enten automatisk (jvf. 11°) eller manuelt ved tryk på "aus"-knappen på kontrolenheden.

13° Ovnen bør stå over glasafskærmningen i ca. 15 min. inden den køres tilside.

14° Afbryd N₂-gasflow.

15° Efter endt kørsel: Sengen + materiale vejes så hurtigt som muligt.

6 Resultatbearbejdning

På figur 4 ses et typisk eksempel på resultatet af en TGA-kørsel

Vægttabene ΔW_I og ΔW_{II} beregnes, som det er vist på figur 4a (se denne), som det gennemsnitlige vægttab i temperaturintervallet. Fra tangentendepunkterne P_1 og P_2 trækkes der rette linier, som det er vist og vægttabet findes ganske let som den afstand der er mellem tangenterne midt mellem de to punkter.

Fra afsnit 3 fandtes det totale Ca(OH)_2 -indhold at være

$$4,11 \cdot \Delta W_I + 1,68 \cdot \Delta W_{II}$$

Ca(OH)_2 -indholdet, W_{CH} , i procent af den tørre vægt af pulveret, W_{dry} , er således givet som

$$W_{CH} = [411 \cdot \Delta W_I + 168 \cdot \Delta W_{II}] / W_{dry}$$

Hvis det antages, at Ca(OH)_2 -indholdet i en vilkårlig prøve, $(W_{CH})_i$, normeres med hensyn til Ca(OH)_2 -indholdet i en referenceprøve, $(W_{CH})_{ref}$, kan man, under forudsætning af at der anvendes samme kalibreringsprocedure og samme følsomhed på kanal Y_1 (vægttab), simpelthen indsætte ΔW_I og ΔW_{II} i ovennævnte formel i enheden mm.

7 Fejlkilder

Den primære fejlkilde er støj udefra; dette er kritisk både under kalibreringen og selve kørslen.

For større forsøgsserier er endvidere vigtigt at benytte en reproducerbar prøvepræpareringsprocedure, hvor der især tages hensyn til risikoen for karbonatisering.

Endelig bidrager selve den grafiske metode til bestemmelse af vægttabet en kilde til usikkerhed.

8 Referencer

- [1] Hedegaard, Søren: Notater, 1982.
- [2] Hedegaard, Søren: Personlig underretning, 1989.
- [3] "Thermowaage Gebrauchsanweisung". Brugervejledning fra LINSEIS.

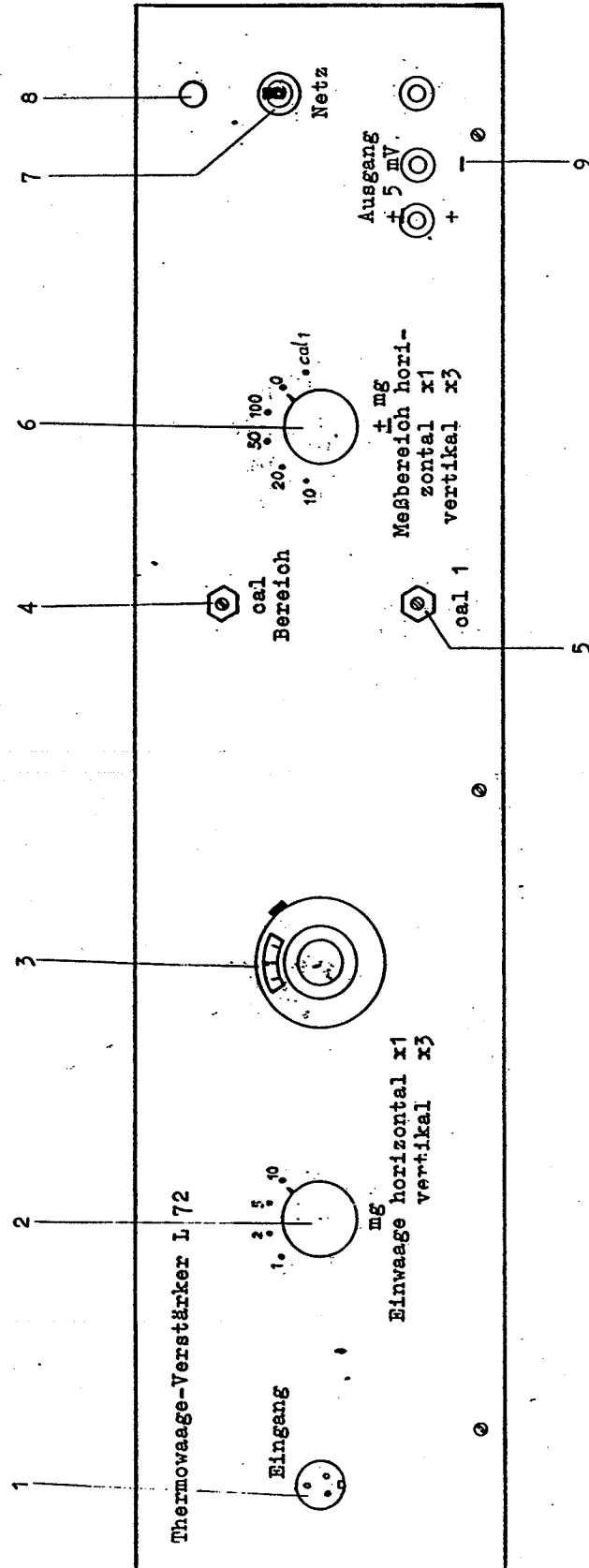
9 Tabel og Figurer

PLATIN - PLATIN,10%RHODIUM Termoelement kold lodning ved 25°C

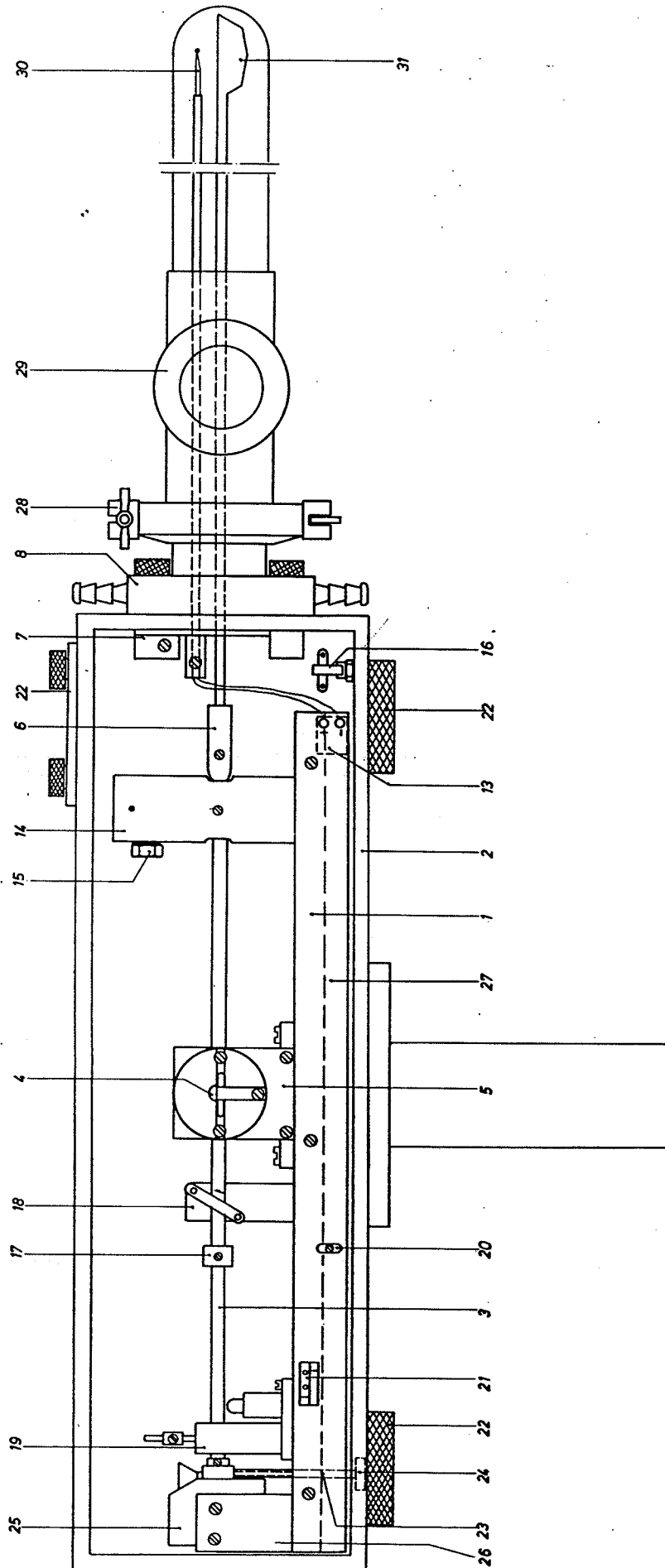
EMK i absolut mV

°C	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
0	-0,14	0,50	1,29	2,17	3,11	4,08	5,08	6,12	7,19	8,29	9,43	10,60
5	-0,12	0,54	1,34	2,22	3,16	4,13	5,13	6,17	7,24	8,35	9,49	10,66
10	-0,09	0,57	1,38	2,27	3,20	4,18	5,18	6,22	7,30	8,40	9,54	10,72
15	-0,06	0,61	1,42	2,31	3,25	4,23	5,23	6,28	7,35	8,46	9,60	10,78
20	-0,03	0,65	1,46	2,36	3,30	4,28	5,29	6,33	7,40	8,51	9,66	10,84
25	0,00	0,69	1,51	2,40	3,35	4,33	5,34	6,38	7,46	8,57	9,72	10,90
30	0,03	0,73	1,55	2,45	3,40	4,38	5,39	6,43	7,51	8,63	9,78	10,96
35	0,06	0,76	1,59	2,50	3,44	4,43	5,44	6,48	7,57	8,68	9,83	11,01
40	0,09	0,80	1,64	2,54	3,49	4,48	5,49	6,54	7,62	8,74	9,89	11,07
45	0,12	0,84	1,68	2,58	3,54	4,53	5,54	6,59	7,68	8,80	9,95	11,13
50	0,16	0,88	1,73	2,64	3,59	4,58	5,60	6,65	7,73	8,85	10,01	11,19
55	0,19	0,92	1,77	2,68	3,64	4,63	5,65	6,70	7,79	8,91	10,07	11,25
60	0,22	0,96	1,81	2,73	3,69	4,68	5,70	6,75	7,84	8,97	10,13	11,31
65	0,25	1,00	1,86	2,78	3,74	4,73	5,75	6,81	7,90	9,03	10,19	11,37
70	0,29	1,04	1,90	2,82	3,78	4,78	5,80	6,86	7,96	9,08	10,24	11,43
75	0,32	1,09	1,95	2,87	3,83	4,83	5,86	6,92	8,01	9,14	10,30	11,49
80	0,36	1,13	1,99	2,92	3,88	4,88	5,91	6,97	8,07	9,20	10,36	11,55
85	0,39	1,17	2,04	2,97	3,93	4,93	5,96	7,02	8,12	9,25	10,42	11,61
90	0,43	1,21	2,08	3,01	3,98	4,98	6,01	7,08	8,18	9,31	10,48	11,67
95	0,46	1,25	2,13	3,06	4,03	5,03	6,06	7,13	8,23	9,37	10,54	11,73
°C	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100

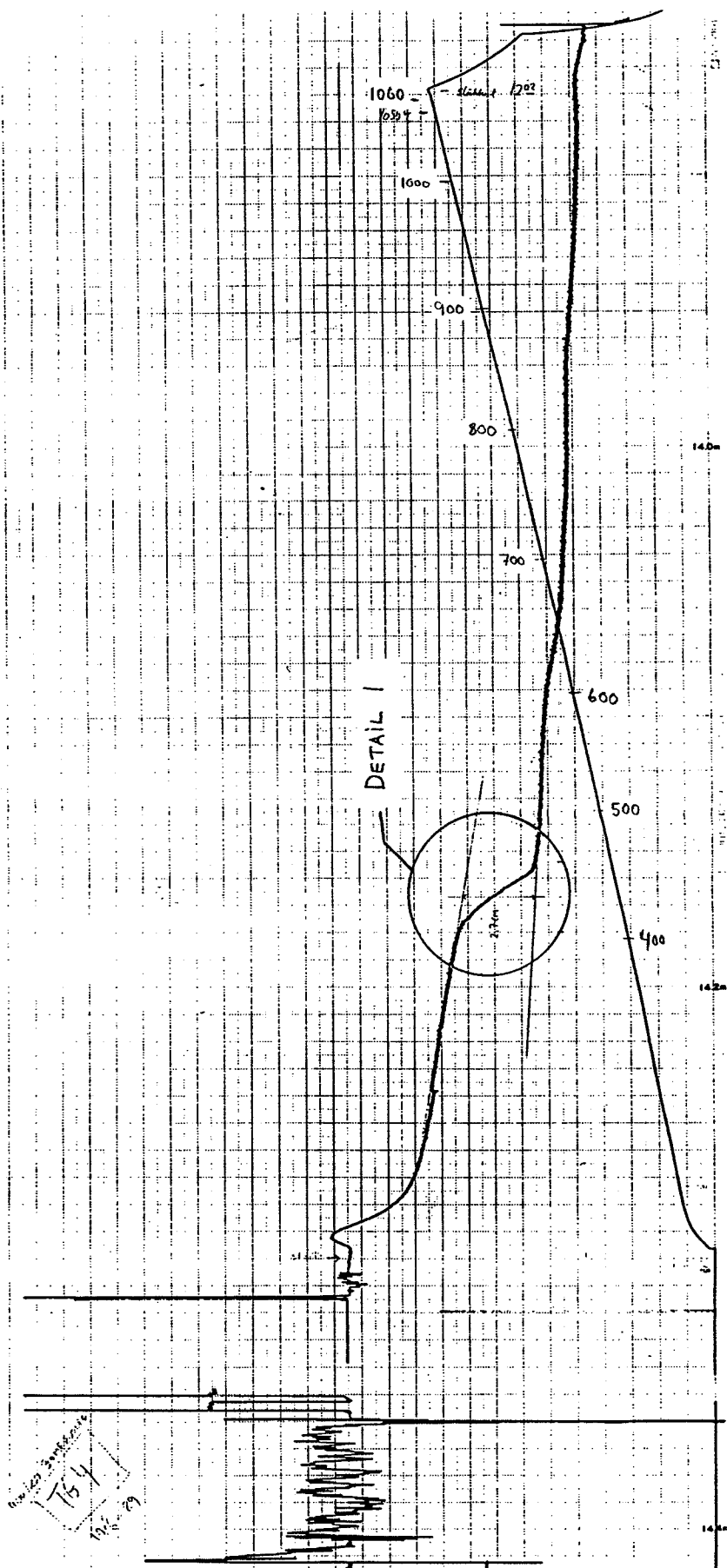
Tabel 1: Sammenhæng mellem EMK fra PtRh-Pt termoelement og temperaturen.



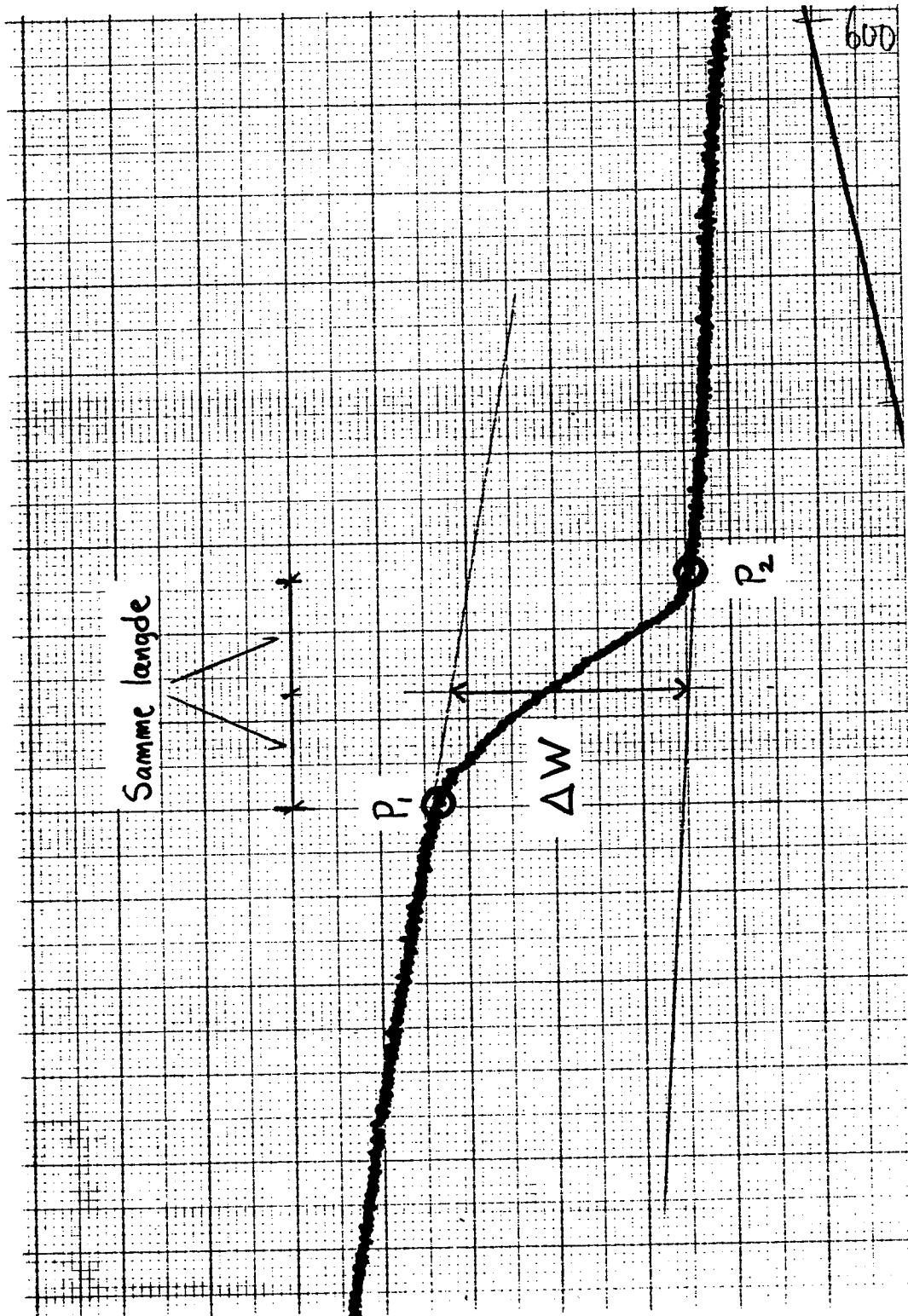
Figur 2: Betjeningspanel på Termovægtforstærkeren. De angivne numre henviser til afsnit 4.



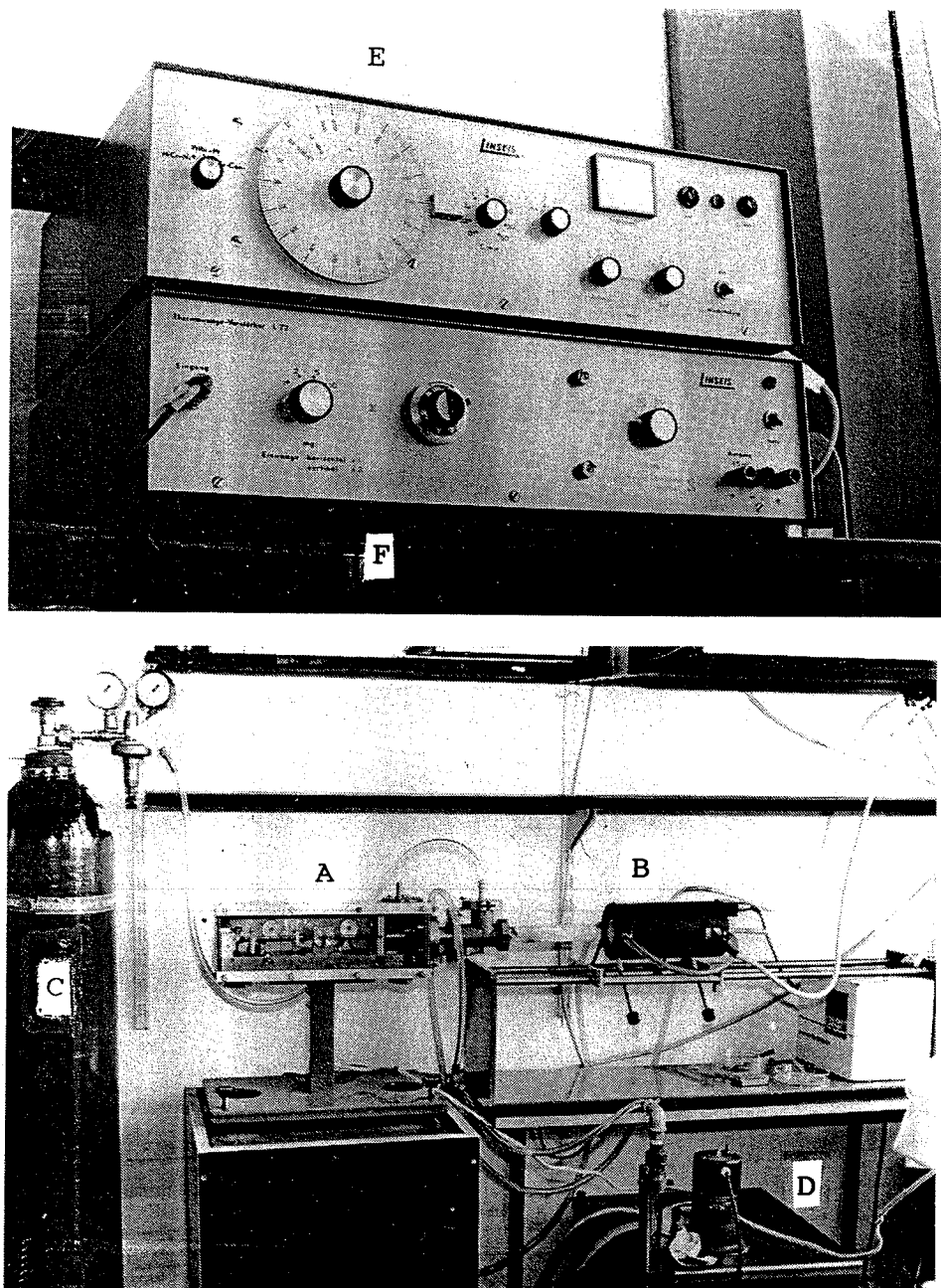
Figur 3: Den mekaniske opbygning af termovægten. Lodret snit. De angivne numre henviser til afsnit 4.



Figur 4: Typisk eksempel på en TGA-kørsel. Detail 1 er vist på figur 4a.



Figur 4a: Detail 1 fra figur 4. Princip i bestemmelsen af det gennemsnitlige vægttab, jvf. afsnit 6.



Figur 5: De vigtigste komponenter i forsøgopstillingen

(A) Termovægt

(D) Kølebad

(B) Ovn

(E) Kontrolenhed

(C) N₂-gasflaske

(F) Termovægtforstærker