



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 332

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 11 80
(21) PV 8090-80

(51) Int. Cl.³ G 01 N 23/00

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 06 84

(75)

Autor vynálezu DOHNÁLEK JIŘÍ ing. CSc., BALEK VLADIMÍR RNDr. CSc., PRAHA

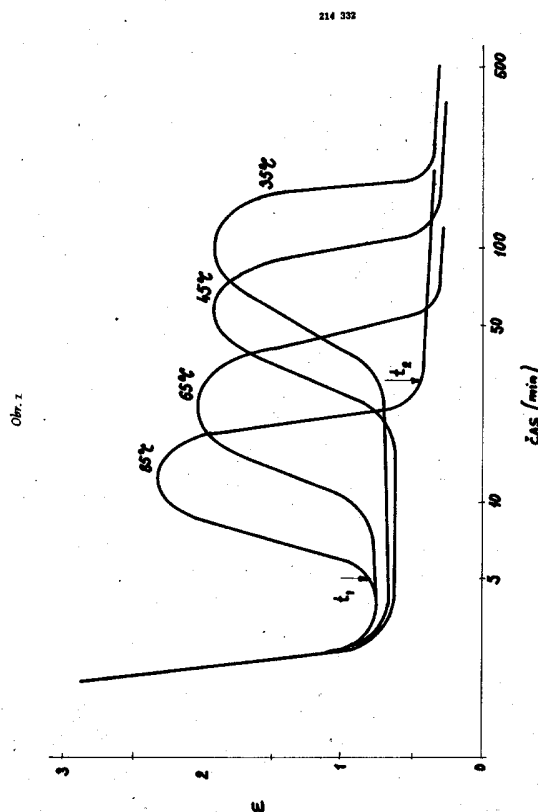
(54)

Způsob hodnocení cementů k přípravě tepelně zpracovávaného betonu

Účelem vynálezu je hodnocení cementů určených zejména k přípravě tepelně zpracovávaného betonu.

Jeho podstata spočívá v tom, že se do hodnoceného vzorku cementu včlení radioaktivní izotop, např. ^{338}Th resp. ^{224}Ra , s takto připraveného vzorku se připraví suspenze, např. přidáním záměsové vody a plniva. Směs se zhomogenizuje a za stanovených podmínek, tj. zpravidla teploty, tlaku a vlhkosti prostředí se uvede do styku s proudícím médiem, např. vzduchem a změní se jeho radioaktivita. Po skončení měření se z průběhu hodnoty radioaktivity v závislosti na čase hodnotí průběh hydratace cementu.

Způsob hodnocení cementů podle vynálezu je zejména vhodný při výrobě betonových prefabrikátů především pro bytovou a občanskou výstavbu.



Vynález se týká způsobu charakterizace cementů používaných k výrobě betonových prvků technologií, při níž se užívá urychlování tvrdnutí betonu.

Dosud známá technologie výroby betonových prvků spočívá v tom, že se výrobky vystaví v počátečním období tvrdnutí vyšší teplotě, při zachování vlhkosti okolního prostředí. Tento technologický postup se běžně používá při výrobě betonových prefabrikátů především pro bytovou a občanskou výstavbu. Zvýšením teploty, obvykle v rozmezí 35 až 95 °C, za normálního atmosférického tlaku, se dosáhne rychlejšího nárůstu pevnosti, což umožňuje betonový prefabrikát dříve odformovat a přemístit na meziskládku k dalšímu dozrání. Tím se podstatně zvyšuje obratovost forem i celková produktivita výroby.

Tato technologie však vyžaduje značné množství energie. Proto se cementy používané k přípravě tepelně zpracovávaného betonu hodnotí s cílem určit jejich vhodnost pro tuto technologii. Hodnocení cementů má zároveň vytvořit podklady pro vypracování optimálního, technologického režimu tepelného zpracování betonu z hlediska energetického.

Dosud se k hodnocení cementů využívají metody, podle kterých se z testovaného cementu a plniva vyrobí normalizovaná tělesa, která se pak definovaným způsobem tepelně ošetřují. Na těchto tělesech se pak známými postupy zjišťují fyzikálně-mechanické charakteristiky, nejčastěji pevnost v tlaku, podle kterých lze cementy klasifikovat. Nedostatkem těchto známých metod je jejich značná pracnost daná nutností vyrábět, definovaně ošetřovat a zkoušet větší betonová tělesa. Výsledky mohou být mimo to zatíženy nesystematickými chybami vznikajícími při určování pevností. Výsledky nepříznivě ovlivňuje i různý teplotní gradient ve zkušebních tělesech, který se obvykle podstatně odlišuje od teplotního gradientu ve vyráběných betonových prefabrikátech.

Další možností k hodnocení vhodnosti cementu pro výrobu tepelně zpracovávaného betonu je kontrola fázového složení slínku stanoveného na základě postupů analytické chemie, uvedených v ČSN 722111. Tento způsob hodnocení se používá zejména při výrobě cementu. Jeho nevýhodou je velká časová náročnost. Reprodukovatelné výsledky předpokládají velkou přesnost při analytických stanoveních, což klade značné nároky na personál chemických laboratoří.

Dosud známé postupy hodnocení cementů určených zejména k přípravě tepelně zpracovávaného betonu zdokonaluje vynález. Jeho podstata spočívá v tom, že se do hodnoceného vzorku cementu včlení radioaktivní izotop, například izotop thoria 228 Th resp. radia 224 Ra nebo kryptonu 85 Kr. Z takto připraveného vzorku se připraví suspenze, například přidáním záměsové vody a plniva. Směs se zhomogenizuje a za stanovených podmínek, tj. zpravidla teploty, tlaku a vlhkosti prostředí se uvede do styku s proudícím médiem, například vzduchem a změří se jeho radioaktivita. Po skončení měření se z průběhu hodnoty radioaktivity v závislosti na čase hodnotí průběh hydratace cementu. Obzvláště dobrých výsledků se dosáhne, jestliže se hodnocený vzorek cementu impregnuje, například ponořením do nevodného roztoku obsahujícího radionuklidy. Roztok se odpaří a takto připravený vzorek se rozdělí na několik dílů. Z každého dílu se postupně připraví suspenze, například přidáním záměsové vody a plniva, a po jejím zhomogenizování se měří radioaktivita proudícího média u každého dílu, samostatně za různých předem stanovených podmínek pro jednotlivé díly, například při různých teplotách.

Po skončení měření se změří celková radioaktivita jednotlivých dílů a z podílů naměřené radioaktivity proudícího plynného média u jednotlivých dílů a jejich celkové aktivity se z časového průběhu stanoví charakteristiky hydratační reakce cementu.

V praxi se tedy postupuje tak, že se vzorek cementu impregnuje nevodným roztokem obsahujícím radionuklidy thoria 228 Th, radia 224 Ra a krypton 85 Kr, načež se nevodné rozpouštědlo odpaří a impregnovaný vzorek cementu se rozdělí na několik dílů. Každý díl se postupně smísí se záměsovou vodou, popřípadě s plnivem nebo / a příměsemi, homogenizuje se a zhomogenizovaná směs se při předem zadané teplotě a vlhkosti ponechá v temperované měřicí cele ve styku s proudícím plynným médiem, s výhodou vzduchem, přičemž se měří množství uvolňovaného radioaktivního inertního plynu, tj. radonu z dílčího vzorku cementové kaše za jednotku času. Proudící plynné médium unáší atomy radioaktivního inertního plynu do měřicí komůrky s detektorem radioaktivního inertního plynu spojeným s přístrojem pro měření radioaktivity a spojeným se zapisovačem a tiskárnou. Tento postup měření se opakovaně provádí s jednotlivými částmi vzorku, tj. dílčími vzorky, při nejméně třech různých teplotách, s výhodou v intervalu od 25 °C do 90 °C, až do doby, kdy rychlost uvolňování radioaktivního inertního plynu poklesne na ustálenou hodnotu. Po skončení měření se dílčí vzorky postupně vloží do měřícího zařízení pro měření beta radioaktivity a změří se jejich celková radioaktivita. Zjištěná rychlost uvolňování radioaktivního plynu tj. alfa radioaktivita dílčích vzorků, zjištěná pro každou teplotu se dělí beta radioaktivitou příslušného vzorku. Časové závislosti takto získaných hodnot pro jednotlivé teploty se integrují v intervalu $t_1; t_2$ / viz obr. 1/. Z integrovaných závislostí se vypočte kvocient ω charakterizující hydratační reakci na základě vztahu

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln Z - \frac{\omega}{RT} + n \cdot \ln(1-x) \quad /1/$$

kde ω - kvocient hydratační reakce,

Z - předexponenciální faktor,

n - řád reakce,

t - čas,

x - stupeň strukturní přeměny, který nabývá hodnot od 0 do 1,

R - plynová konstanta,

T - absolutní teplota.

Kvocient charakterizuje testovaný cement na základě strukturního procesu, který probíhá v hydratující cementové kaši po skončení inkubační periody. Čím menší je kvocient ω hydratační reakce, tím je větší rychlost strukturních procesů probíhajících v důsledku hydratace cementové kaše za zvýšených teplot a tím větší je i rychlost nárůstu pevnosti cementového kamene - betonu v počátečních fázích jeho tvrdnutí.

Výhodou tohoto způsobu je jeho rychlost, reprodukovatelnost práce s malými vzorky, nulový teplotní gradient v testovaných vzorcích a fyzikální charakter kvocientu ω použitého k charakterizaci cementu.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení.

Příklad 1

U daného příkladu provedení se jedná o stanovení charakteristik teplotní závislosti strukturních přeměn.

Ke čtyřem gemům cementu se ve skleněné nádobce, která je umístěna v rukavicové skříni se přidají 2 ml acetonu obsahujícího směs radioizotopů ^{228}Th a ^{224}Ra o aktivitě cca $5 \times 10^5 \text{ Bq}$, vzorek se zamíchá skleněnou tyčinkou, načež se aceton odpaří pod infralampou při teplotě 50°C .

Vysušený vzorek takto impregnovaného cementu se rozdělí na čtyři části po 1 g /dílčí vzorky/ a každá z částí se uloží do vysušené nádoby a hermeticky se uzavře. Jednotlivé části, tj. dílčí vzorky se postupně zpracují takto:

K dílčímu vzorku se přidá voda v množství 0,3 ml, načež se vzorek homogenizuje mícháním skleněnou tyčinkou po dobu jedné minuty. Nádobka s takto připraveným dílčím vzorkem se vyjme z rukavicové skříně a umístí se do měřicí aparatury, v níž se zajistí konstantní průtok vzduchu nad vzorkem 40 ml min^{-1} o relativní vlhkosti $95 \% + 3 \%$ o teplotě 35°C . Od tohoto okamžiku se měří množství uvolňovaného radonu ze vzorku za jednotku času pomocí měřiče četnosti impulsů a zaznamenává se tiskárnou a automatickým zapisovačem. Proces hydratace se takto kontinuálně sleduje po dobu 240 minut.

Analogickým způsobem se provede měření i ostatních tří dílčích vzorků připravených jak výše uvedeno, přičemž teplota v měřicí cele se upraví pro měření jednotlivých vzorků na teploty 45°C , 65°C , 85°C a doba sledování hydratace je u teploty 45°C 180 minut, u teploty 65°C 120 minut a u teploty 85°C 60 minut.

Po skončení měření rychlosti uvolňování radonu, tj. alfa radioaktivity se všechny dílčí vzorky postupně vloží do měřicího zařízení pro měření beta radioaktivity a změří se tak jejich celková radioaktivita. Grafický záznam množství uvolněného plynu za jednotku času při konstantní teplotě podává informaci o hydratačním procesu při jednotlivých teplotách z hlediska změn struktury nově vytvořených fází. Na obr. 1 jsou uvedeny výsledky získané měřením jednoho vzorku cementu PC 400 při teplotách 35°C , 45°C , 65°C a 85°C . Na obr. 1 jsou uvedeny časová závislosti rychlosti ϵ uvolňování radonu ze vzorku, přičemž jednotlivé hodnoty ϵ byly převzaty ze vztahu

$$\frac{A_\alpha}{A_\beta},$$

kde A_α - množství uvolněného radonu ze vzorku za jednotku času měřené pomocí detektoru alfa záření,

A_β - beta aktivita vzorku úměrná množství mateřských radioizotopů radonu použitých při impregnaci vzorku cementu.

Na křivkách na obr. 1 se vymezí časové úseky t_1 a t_2 , přičemž se křivka v intervalu t_1, t_2 integruje. Tím se získá časová závislost stupně strukturní přeměny x , která nabývá hodnot od 0 do 1. Z hodnoty x a t se dosadí do vztahu

$$-\ln \ln (1-x) = \ln n + n \ln t \quad /2/$$

z kterého se pomocí metody matematické statistiky vypočtou : rychlostní konstanta reakce k ,

řád reakce n a koeficient korelace r . Tento výpočet se provede pro každou z uvedených křivek

na obr. 1. Tím se získají čtyři rychlostní konstanty $k^{35}, k^{45}, k^{65}, k^{85}$, které se dosadí do rovnice

$$\ln k = \ln Z - \frac{\omega}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad /3/$$

kde Z - předexponenciální faktor,

ω - kvocient hydratační reakce,

R - plynová konstanta,

T - absolutní teplota.

z které se vypočte pomocí metody matematické statistiky kvocient hydratační reakce ω .

Tento výpočet vychází z předpokladu, že křivky na obr. 1 v intervalu t_1 až t_2 / po integraci / popisuje vztah $x = 1 - e^{-kt^n}$,

kde x je stupeň strukturní přeměny,

k - konstanta reakční rychlosti,

n - řád reakce,

t - čas.

Vypočtený kvocient hydratační reakce je charakteristikou teplotní závislosti strukturních přeměn testovaného cementu.

Příklad 2

U tohoto příkladu provedení byl předmět vynálezu použit pro hodnocení cementů při hydrataci za zvýšených teplot.

Podobně jako v příkladu 1 se připraví radioaktivně značkové vzorky cementů, jejichž hodnocení má být provedeno. Shodně jako v příkladu 1 se připraví a měří vzorky cementových suspenzí. Podobně jako v příkladu 1 se vypočtou kvocienty hydratační reakce, které charakterizují jednotlivé cementy. Získané hodnoty kvocientů ω se porovnají navzájem i vůči hodnotě kvocientu cementu, který byl testován nezávislou metodou a jehož fyzikálně mechanické charakteristiky odpovídají požadavkům technologie výroby. Nižší hodnota kvocientu ω hydratační reakce znamená, že jeho hydratace bude při zvýšených teplotách probíhat rychleji. Popsaný postup umožňuje rychle a operativně hodnotit například rovnoměrnost výroby cementu a to bez nutnosti provádět časově náročné chemické rozborů.

Příklad 3

Vynález se týká hodnocení vlivu plastifikátoru S na hydrataci cementu za zvýšených teplot.

Podobně jako v příkladu 1 se připraví 8 g značkového cementu. Připraví se 8 dílčích vzorků po 1 g. Ze čtyř dílčích vzorků se připraví cementové suspenze postupem popsáním v příkladu 1. Z dalších čtyř dílčích vzorků se připraví cementové suspenze tak, že do záměsové vody /0,3 ml/ se přidá 7,0 mg plastifikátoru S. Všechny vzorky se měří podobně jako v příkla-

du 1. Kvocient hydratační reakce omega se postupem popsaným v příkladu 1 vyhodnotí pro cementové suspenze bez a s plastifikátorem S.

Porovnání hodnot kvocientů hydratační reakce omega se stanoví vliv plastifikátoru na rychlost hydratačních procesů za zvýšených teplot. Výhodou uvedeného postupu je možnost testovat vliv nejrůznějších přísad na kinetiku strukturních přeměn, které probíhají v cementu při hydrataci za zvýšených teplot.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob hodnocení cementů k přípravě tepelně zpracovávaného betonu, vyznačující se tím, že se do hodnoceného vzorku cementu včlení radioaktivní izotop, například thoria ^{228}Th , radia ^{224}Ra , nebo kryptonu ^{85}Kr , takto připravený vzorek se rozdělí na několik dílů a z každého dílu se připraví suspenze, například přidáním záměsové vody a plniva, které se zhomogenizují a zhomogenizované směsi se samostatně, za různých, předem stanovených podmínek, například při různých teplotách pro jednotlivé díly, uvedou do styku s proudícím plynným médiem, s výhodou vzduchem, načež se měří radioaktivita proudícího plynného média u jednotlivých dílů, popřípadě i radioaktivita jednotlivých dílů zhomogenizované směsi a z hodnot naměřené radioaktivity se stanoví charakteristika hydratační reakce cementu.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se radioaktivní izotop do hodnoceného vzorku včlení impregnací, například ponořením do nevodného roztoku obsahujícího radionuklidy a uvedený roztok se odpaří.

1 výkres

