

STUDIUM CEMENTOVÝCH POJIV POMOCÍ RADIOMETRICKÉ EMANAČNÍ METODY II. INTERAKCE CEMENTOVÉHO TMELE S AGRESÍVNÍM MÉDIEM

JIŘÍ DOHNÁLEK, VLADIMÍR BALEK

Stavební ústav ČVUT, Šolínova 7, 166 08 Praha
Ústav jaderného výzkumu, 250 68 Řež

Došlo 10. 6. 1981

Je navržena metodika umožňující sledovat interakci cementového kamene (betonu) s agresivním kapalným médiem založená na využití radiometrické emanační metody. Navržený způsob hodnocení odolnosti cementového kamene byl ověřen na dvou typech vzorků cementového kamene, připravených hydratací portlandského cementu při různých poměrech voda/cement ($v/c = 0,31$ a $0,58$). Jako agresivního média bylo použito roztoku kyseliny dusičné o koncentraci 0,2 až 1,0 %.

Výhodou navrženého způsobu oproti dosud používaným je možnost získat údaje o odolnosti cementového kamene resp. účinnosti agresivního média mimořádně rychle (za několik minut).

ÚVOD

Jednou ze závažných a často studovaných vlastností maltovin je jejich odolnost vůči působení agresivních médií. Studují se mechanismy korozních procesů v cementovém tmele, jejich časový průběh, intenzita a vliv korozních procesů na mechanické vlastnosti betonu. Hledají se stále dokonalejší metody, které by umožnily co nejpřesněji a nejobjektivněji charakterizovat odolnost maltovin a betonu vůči působení agresivních médií. Při studiu interakce cementového tmele s agresivními médii se ukázalo výhodné použití radiometrické emanační metody [1]. V této práci jsou uvedeny výsledky ověřovacích experimentů.

PRINCIP POUŽITÍ RADIOMETRICKÉ EMANAČNÍ METODY

Vzorky určené k měření je nutno předem radioaktivně značkovat [1], [2]. Radionuklidy ^{228}Th a ^{224}Ra lze včlenit do vzorků během přípravy cementové suspenze nebo impregnací vzorků cementového kamene (betonu) roztokem obsahujícím tyto radionuklidy. Následkem interakce cementového tmele s kapalným agresivním médiem dochází k přechodu pevné fáze do roztoku; do roztoku přecházejí i včleněné radionuklidy. Radioaktivita radonu, jako dceřinného produktu radionuklidů ^{228}Th a ^{224}Ra , umožňuje jeho detekci i ve stopovém množství, a tím je dána vysoká citlivost metody.

Při interakci agresivního média s radioaktivně značkováným cementovým tmelem je koncentrace rádia přešlého do roztoku závislá na intenzitě reakcí na rozhraní pevné a kapalně fáze a tedy i na stupni narušení povrchových vrstev vzorku. Měření radonu uvolňovaného probubláváním z agresivního roztoku lze použít k mimořádně citlivému sledování změny koncentrace rádia v roztoku, která odpovídá intenzitě interakce agresivního média s cementovým tmelem.

Metodika studia interakce cementového tmele s agresivním médiem je znázorněna následujícím schématem:

měření alfa aktivity radonu uvolněného
ze systému (vzorek + agresivní roztok)

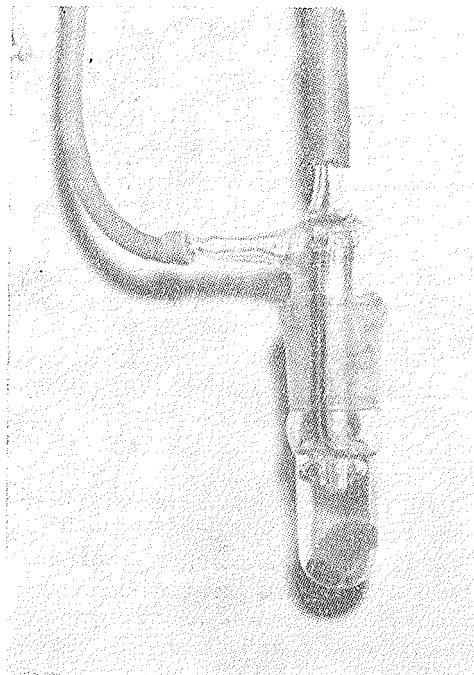
koncentrace rádia v agresivním roztoku

intenzita reakcí na rozhraní pevné a kapalné
fáze, vedoucích k přechodu rádia do roztoku

stupeň narušení povrchových vrstev vzorku

relativní odolnost vzorku vůči agresivnímu
médiu

Měření se provádí tak, že radioaktivně značkový vzorek cementového tmele se ponoří v měřicí cele (viz obr. 1) do roztoku agresivního média. Roztokem probublává vzduch, resp. jiný nosný plyn, který unáší atomy radonu vzniklé rozpadem rádia v roztoku do měřicí komůrky. Rychlost uvolňování radonu se měří zpravidla několik desítek minut. Experimentálně zjištěné hodnoty se vztáhnou k hodnotě cel-



Obr. 1. Měřicí cele se vzorkem.

kové aktivity (β , γ) měřeného systému, čímž se vyloučí vliv velikosti vzorků a intenzity jejich radioaktivního označkování.

Vzájemným porovnáním nárůstu rychlosti uvolňování radonu pro různé vzorky cementového tmele se získá informace o rychlosti interakce těchto vzorků s agresivním roztokem. Této informace je možno využít pro hodnocení odolnosti cementového tmele vůči danému agresivnímu médiu, resp. hodnocení útočnosti různých agresivních médií vůči jednomu vzorku cementového tmele.

Ukázalo se výhodným stanovené hodnoty rychlosti uvolňování radonu v průběhu interakce dělit rychlosti uvolňování radonu na počátku interakce, tj. v čase $t = 0$. Z takto získaného bezrozměrného parametru ε se vypočtou hodnoty $\operatorname{tg} \varphi$, které charakterizují rychlosti nárůstu uvolňování radonu ve zvoleném časovém úseku.

S využitím údajů o koncentraci radionuklidů ^{228}Th a ^{224}Ra včleněných do studovaných vzorků je možno získat navíc informace o hloubce interakce vzorku s prostředím.

Hodnota $\operatorname{tg} \varphi$ je definována jako

$$\operatorname{tg} \varphi = (\varepsilon_{t_2} - \varepsilon_{t_1}) / (t_2 - t_1). \quad (1)$$

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava vzorků

Z portlandského cementu (PC—400, Čížkovice) byly připraveny dva základní typy cementového tmele: typ A (poměr voda/cement = 0,3) typ B (poměr voda/cement = 0,58). Do vzorků typu B bylo přidáno křemenné mikroplnivo s cílem zamezit odměsení vody.

Radioaktivní značkování vzorků bylo provedeno při jejich přípravě, přidáním stopového množství radionuklidů ^{228}Th a ^{224}Ra (10^5Bq na 1 ml) do vody použité k přípravě cementové suspenze. Z cementové suspenze takto radioaktivně značkovány byly připraveny válcové vzorky o objemu 2 cm³, jejichž specifická aktivita činila 3 microcurie na 1 g. Válcové vzorky byly před vlastním měřením ponechány po dobu 28 dnů na vzduchu o relativní vlhkosti 65 %.

Interakce takto připravených válcových vzorků byla studována s roztokem kyseliny dusičné o různých koncentracích v rozmezí 0,2—1,0 %.

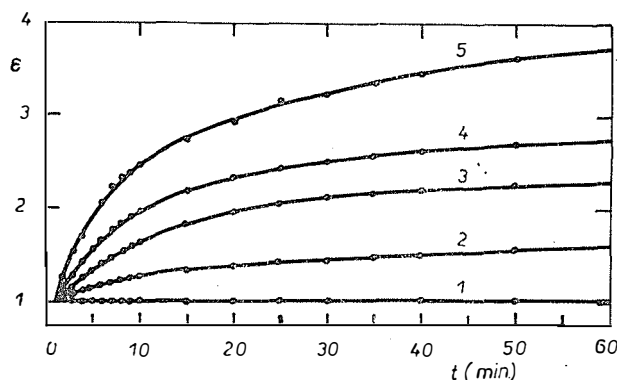
Pro vzorky typu A a B byl stanoven celkový objem pórů metodou rtuťové porozimetrie s využitím přístroje firmy Carlo Erba (Itálie).

Měřicí aparatura

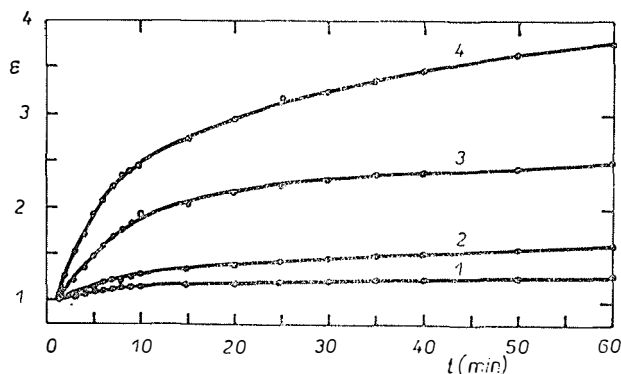
Zařízení pro radiometrickou emanační metodu se skládá z měřicí cely, do níž se vkládá vzorek, ze systému vedení nosného plynu, který probublává roztokem kapalného média a ze systému detekce radioaktivního plynu. K detekci radioaktivity radonu bylo použito scintilačního detektoru alfa záření s fotonásobičem připojeného k měřiči — čítači impulsů (Tesla, Liberec). Údaje čítače impulsů byly registrovány tiskárnou. Schéma zařízení je uvedeno v práci [2].

VÝSLEDKY

Pomocí radiometrické emanační metody byla sledována interakce mezi cementovým tmelem typu B a roztoky kyseliny dusičné o koncentraci 0,2—1,0 %. Výsledky studia jsou znázorněny na obr. 2. Jak vyplývá z obr. 2, použitá metoda umožňuje citlivě rozlišit účinek různé koncentrace roztoku kyseliny dusičné na vzorek téhož cementového tmele. Největší rozdíl v účinku různé koncentrace je patrný na křivkách na obr. 2 v intervalu prvních 5—10 minut od počátku interakce. V tomto intervalu se změna koncentrace roztoku HNO_3 z 0,2 na 1,0 % projeví vzrůstem hodnot $\lg \varphi$ z 0,04 na 0,23 (tj. hodnoty $\lg \varphi$ vzrostou více než 5,8krát). Na obr. 2 je rovněž uveden výsledek měření uvolňování rychlosti radonu ze soustavy vzorek + kapalina, kdy jako kapalina byla použita voda (křivka 1). Pouze



Obr. 2. Časová závislost relativní rychlosti uvolňování radonu při testování vzorků cementového tmele typu B v interakci s roztoky HNO_3 o koncentraci: 0 % (křivka 1), 0,2 % (křivka 2), 0,4 % (křivka 3), 0,6 % (křivka 4) a 1,0 % (křivka 5).



Obr. 3. Časová závislost relativní rychlosti uvolňování radonu při testování interakce vzorků cementového tmele typu A a B s roztoky HNO_3 o koncentraci 0,2 % a 1,0 %:

křivka 1: cementový tmel typ A — roztok 0,2 % HNO_3 ,
 křivka 2: cementový tmel typ B — roztok 0,2 % HNO_3 ,
 křivka 3: cementový tmel typ A — roztok 1,0 % HNO_3 ,
 křivka 4: cementový tmel typ B — roztok 1,0 % HNO_3 .

nepatrná změna rychlosti uvolňování radonu v průběhu jedné hodiny dokazuje, že změny v rychlosti uvolňování radonu indikované křivkami 2—5 odrážejí skutečně interakci roztoku HNO_3 se vzorkem cementového tmele.

Na obr. 3 je ukázána možnost použití navržené metodiky k rozlišení odolnosti dvou typů cementového tmele lišících se vodním součinitelem a téměř dvojnásobným rozdílem v objemu kapilárních pórů (vzorek cementového tmele typu B byl charakterizován porozitou $135 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$, vzorek tmele typu A byl charakterizován celkovým objemem pórů $72 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Jako agresivního média bylo použito roztoků HNO_3 o koncentraci 0,2 % a 1,0 %. Zatímco cementový tmel typu A je charakterizován při interakci s roztokem 0,2 % HNO_3 hodnotou $\text{tg } \varphi = 0,021$, cementový tmel typu B lze charakterizovat při této interakci hodnotou $\text{tg } \varphi = 0,040$. Je uvážována interakce v časovém intervalu 5 minut po vložení vzorku do roztoku. Z naměřených hodnot vyplývá, že cementový tmel typu A je odolnější vůči 0,2 % roztoku HNO_3 ve srovnání s cementovým tmelem typu B. Analogický rozdíl hodnot $\text{tg } \varphi$ byl pozorován i při studiu interakce těchto cementových tmelů s roztokem kyseliny dusičné o koncentraci 1,0 %.

ZÁVĚR

Byla prokázána vysoká citlivost radiometrické emanační metody k interakci vzorků cementového tmele s roztoky kyseliny dusičné. Navrhuje se použití této metody k rychlému získání informací o odolnosti cementového tmele vůči kapalným agresivním médiím, popř. o účinnosti různých agresivních médií vůči danému vzorku cementového tmele.

Díky vysoké citlivosti metody je možno tyto informace získat během několika minut za použití relativně malých vzorků cementového kamene, což představuje výhodu oproti běžně používaným způsobům. Mimořádně cenné využití metody se nabízí při studiu interakce povrchu maltovin s agresivními plyny, kdy citlivost metody umožní získat praktické výsledky rovněž během relativně krátké doby.

Literatura

- [1] Balek V.: *Emanation Thermal Analysis* (monografie časopisu Thermochim. Acta, 22, Elsevier, Amsterdam, 156 str., 1978).
- [2] Balek V., Dohnálek J.: Silikáty 26, 231 (1982).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ЭМАНАЦИИ II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С АГРЕССИВНОЙ СРЕДОЙ

Иржи Догналек, Владимир Балеk*

Строительный институт Пражского политехнического института, Прага

*Институт ядерных исследований, Ржевск

Предлагается метод, с помощью которого можно исследовать взаимодействие цементного камня (бетона) с агрессивной жидкой средой, основанный на использовании радиометрического эманационного метода. Предлагаемый способ оценки стойкости цементного камня проверяли на двух типах проб цементного камня, полученных гидратацией порландского цемента при разном водоцементном отношении ($\text{В/Ц} = 0,31$ и $0,58$). В качестве агрессивной среды применяли раствор азотной кислоты концентрацией 0,2—1,0 %.

Преимущество предлагаемого способа по сравнению с способами применяемыми до сих пор заключается в возможности получать данные относительно стойкости цементного камня или действия агрессивной среды чрезвычайно быстро (в течение нескольких минут).

Рис. 1. Измерительный узел с пробой.

Рис. 2. Временная зависимость относительной скорости выделения радона при оценке проб цементного камня типа „B“ во взаимодействии с растворами HNO_3 концентрацией: 0 % (кривая 1), 0,2 % (кривая 2) 0,4 % (кривая 3), 0,6 % (кривая 4) и 1,0 % (кривая 5).

Рис. 3. Временная зависимость относительной скорости выделения радона при оценке взаимодействия проб цементного камня типа „A“ и „B“ с растворами HNO_3 концентрацией 0,2 % и 1,0 %: кривая 1 — цементный камень типа „A“ — раствор 0,2 % HNO_3 , кривая 2 — цементный камень типа „B“ — раствор 0,2 % HNO_3 , кривая 3 — цементный камень типа „A“ — раствор 1,0 % HNO_3 , кривая 4 — цементный камень типа „B“ — раствор 1,0 % HNO_3 .

A STUDY OF CEMENT BINDERS BY MEANS OF THE RADIOMETRIC EMANATION METHOD

II. INTERACTION OF THE CEMENT STONE WITH AN AGGRESSIVE MEDIUM

Jiří Dohnálek, Vladimír Balek*)

Building Research Institute of the Technical University, Prague,

*)Nuclear Research Institute, Řež

A method has been suggested for investigation of the interaction between cement stone (concrete) and an aggressive liquid medium, based on the use of the radiometric emanation method. The method has been evaluated on two types of cement stone specimens, prepared by hydration of Portland cement at various water/cement ratios ($w/c \approx 0.31$ and 0.58). Nitric acid solutions of 0.2 % to 1.0 % concentrations were employed as the aggressive medium.

Compared to the methods employed so far, the suggested method has the advantage of allowing to obtain the data on the resistance of the cement stone or on the aggressivity of a liquid medium extraordinarily rapidly (within several minutes).

Fig. 1. Measuring cell with specimen.

Fig. 2. Time dependence of the relative rate of radon release during the testing of hydrated cement specimens of type B in interaction with HNO_3 solutions of the following concentrations: 0 % (curve 1), 0.2 % (curve 2), 0.4 % (curve 3), 0.6 % (curve 4) and 1.0 % (curve 5).

Fig. 3. The time dependence of the relative rate of radon release in the testing of interaction of hydrated cement specimens of types A and B with HNO_3 solutions in concentrations of 0.2 % and 1.0 %.

Curve 1: hydrated cement, type A — 0.2 % HNO_3 solution,

Curve 2: hydrated cement, type B — 0.2 % HNO_3 solution,

Curve 3: hydrated cement, type A — 1.0 % HNO_3 solution,

Curve 4: hydrated cement, type B — 1.0 % HNO_3 solution,