

Laboratorní a výpočetní technika

METODA VYTLAČOVÁNÍ PÓROVÉ VODY ZE ZATUHÝCH CEMENTOVÝCH PRODUKTŮ

MARCELA DAŇKOVÁ

Vysoké učení technické, Gorkého 7, 662 38 Brno

Došlo 2. 12. 1987

Metody ke stanovení složení pórové vody, založené na extrakci látky vodou, etanolem atd., jsou v závislosti na povaze extračního média zatíženy chybou. Vyvinutá metoda spočívá v přímém vytlačení pórové vody ze vzorku. Bylo prokázáno, že takto lze obdržet přesné údaje o složení pórové vody. Metoda je aplikovatelná při sledování koncentrací chloridových a hydroxilových iontů v pórové vodě cementových produktů s ohledem na možnosti posouzení koroze železobetonů. Obsah chloridových i hydroxilových iontů v pórové vodě závisí vedle celkového obsahu chloridů též na typu chloridové soli. Koncentrace hydroxilových iontů v pórové vodě vzorku s chloridem vápenatým je v důsledku hydrolyzy soli nižší než vzorku s chloridem sodným. Obsah chloridů v pórové vodě souvisí s koncentrací hydroxilových iontů. Tomu odpovídá vyšší obsah Friedelovy soli vzorků s chloridem vápenatým. Chloridové soli způsobují změny morfologie vzorků, které jsou převážně gelového charakteru, s vysokým měrným poruchem a nižším obsahem mikropórů.

ÚVOD

Jedním ze stále aktuálních problémů stavebnictví je koroze ocelové výztuže betonu. Jak známo, koroduje výztuž v důsledku nevhodného pH pórové vody anebo v důsledku přítomnosti chloridů. Chloridy, obsažené v cementovém tmelu, se sice vážou do minerálů hydratačních produktů, ale jistá jejich část zůstává ve formě volných chloridů v pórové vodě tmelu. Volné chloridy v pórové vodě působí nepříznivě na pasivaci ocelové výztuže, mohou způsobovat důlkovou korozi v nekarbonatované oblasti či odprýskávání v karbonatované části. Koroze ocelové výztuže je tedy otázkou složení pórové vody cementového tmelu, z čehož plyne, že složení musí být stanoveno přesnou a spolehlivou metodou. Jednou z možností je nová metoda vytlačování pórové vody.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Metoda vytlačování pórové vody, zařízení, postup

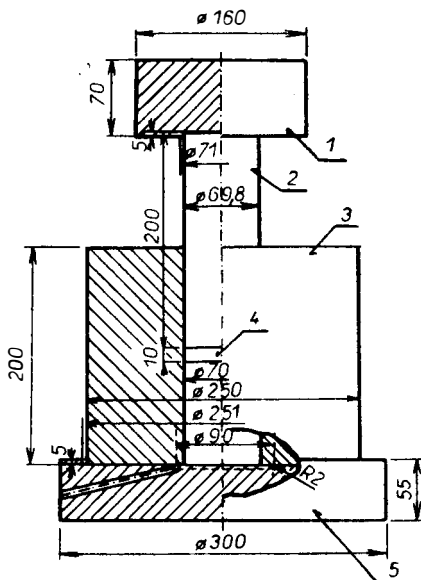
Metody ke stanovení složení pórové vody v cementovém tmelu jsou různé. Jednou z užívaných metod je např. stanovení volných chloridů jejich vyloučením s vodou nebo alkalickými roztoky. Výsledky stanovení touto metodou jsou však závislé na množství roztoku užitého k extrakci a na kontaktním čase, a proto tato metoda je vhodná pouze pro relativní, nikoli však absolutní měření. Podobnou metodou je stanovení volných chloridů vyloučením s etanolem, navržené Tenoutassem [1], rozpracované Schwieterem [2] a Tritthartem [3]. Avšak i tato metoda, přestože vázané chloridy nejsou v etylalkoholu prakticky rozpustné, se jeví problematickou vzhledem ke změnám adsorbční a desorbční rovnováhy v důsledku přidávku etanolu.

Tabulka I
Výsledky ověřovacího testu dle Trittharta

Skutečný obsah Cl^- v pórov. vodě [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	$w = v/c$	Obsah Cl^- ve vytlač. pórov. vodě [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	Obsah OH^- ve vytlač. pórov. vodě		Obsah Cl^- v pórov. v. po extrakci etanolem [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]
			[$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	pH	
1 000	0,5	1 190	880	12,72	50
1 000	0,7	1 100	850	12,70	90
3 000	0,5	3 280	940	12,74	160
3 000	0,7	3 230	950	12,75	350

Výhodou metody vytlačení pórové vody je především to, že vlastnosti takto získané pórové vody nejsou ovlivněny žádnými vedlejšími faktory. Mezi první autory, kteří novou metodu realizovali, patří Barneyback a Diamond [4]. Metodu dále rozpracovali Gunkel [5], Page a Vennensland [6], Hansson [7] a Tritthart [8]. Pro ověření správnosti metody uskutečnil Tritthart [8] test na stanovení koncentrace volných chloridů a pH vzorků se známým složením pórové vody. Výsledky testu, porovnané též s hodnotami, získanými metodou extrakce s etanolem, uvádí tab. I. Z tabulky vyplývá, že hodnoty získané metodou extrakce jsou nesprávné na rozdíl od výsledků zjištěných pomocí metody vytlačování pórové vody. Poněkud vyšší hodnoty koncentrace chloridových iontů naměřené novou metodou než hodnoty skutečné byly způsobeny nižší iontovou aktivitou ve velmi jemných pórech cementové pasty.

Zařízení k vytlačování pórové vody je uvedeno na obr. 1. Sestává ze základny, v jejímž horním povrchu je vysoustružen kanálek s vývodem tělesem základny do jejího boku. Na těleso základny dosedá kovový válec s otvorem pro vložení vzorku.



Obr. 1. Zařízení k vytlačování pórové vody; 1 – vodící deska, 2 – píst, 3 – kovový válec s otvorem, 4 – teflonový disk, 5 – těleso základny s kanálkem.

Vzorek se překrývá teflonovým diskem, potřebný tlak na vzorek se vyvozuje pístem přes vodící desku.

Při vytlačování pórové vody je velmi důležitým faktorem rychlost a velikost lisovacího tlaku. Například u cementových past s vodním součinitelem 0,6 se první kapky pórové vody objevují při tlaku kol 130 MPa. Nárůst na tuto hodnotu musí být pozvolný a po objevení se prvních kapek vody není žádoucí tlak dále podstatně zvyšovat (max. o 20 %). Obecně velikost lisovacího tlaku závisí na hodnotě vodního součinitele, granulometrii vstupních frakcí, době hydratace i prostředí uložení.

Applikace metody vytlačování pórové vody

Metoda byla použita při sledování vlivu přísad chloridových solí na vlastnosti pórové vody a mikrostrukturu vzorků s ohledem na možnosti posouzení koroze železobetonových prvků. Zkoušena byla čistá cementová pasta s 1,0 % Cl⁻ jako NaCl a pasta s 1,0 % Cl⁻ jako CaCl₂ po době hydratace 14 a 28 dnů. Pasty, připravené z cementu PZ 375 s vodním součinitelem 0,60, byly po zamíchání odlity do polyetylenových sáčků ve válcových formách, uzavřeny a homogenizovány po dobu 24 hodiny. Poté byly vzorky v sáčcích vyjmuty z forem, zapečetěny a uloženy v laboratorním prostředí. Složení pórové vody bylo stanoveno na pracovišti TU Graz, mineralogické složení a mikropórovitost na pracovišti VUT Brno.

Složení pórové vody

U všech vzorků ještě před lisováním bylo stanoveno celkové množství pórové vody vysušením do konstantní hmotnosti.

Vytlačená pórová voda byla zkoušena na koncentraci chloridových iontů potenciometrickou titrací 0,01 N roztokem AgNO₃ a na koncentraci hydroxilových iontů titrací 0,1 N roztokem HCl za přítomnosti Mischindikatoru 5. Z koncentrace hydroxilových iontů bylo vypočteno pH pórové vody. Výsledky měření jsou uvedeny v tab. II.

Tabulka II

Složení pórové vody cementových past

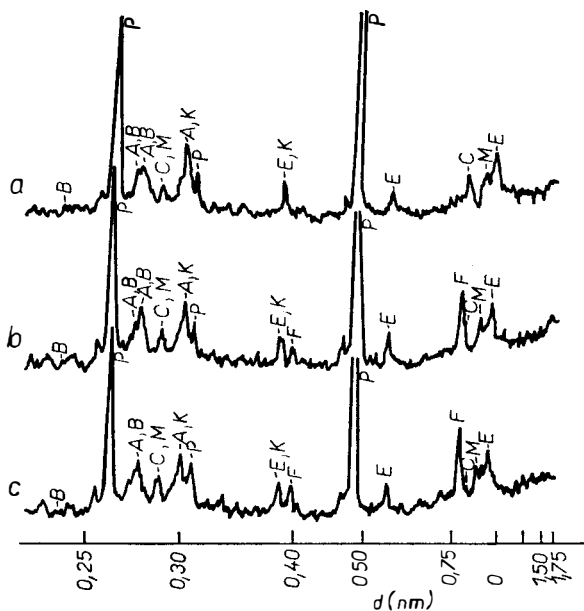
Vzorek	Doba hydratace	Lisovací tlak [MPa]	Celková pór. voda [%]	Cl ⁻	OH ⁻	
				[mg · l ⁻¹]	[mg · l ⁻¹]	pH
0 % Cl ⁻	14 dnů	80	37,42	0	7 300	13,63
1 % Cl ⁻ NaCl		80	35,24	11 050	9 700	13,76
1 % Cl ⁻ CaCl ₂		80 – 100	34,72	6 450	5 300	13,49
0 % Cl ⁻	28 dnů	130 – 140	34,50	0	8 800	13,71
1 % Cl ⁻ NaCl		110 – 140	32,54	10 100	11 450	13,83
1 % Cl ⁻ CaCl ₂		120 – 155	32,38	5 800	6 650	13,59

Z tabulky je patrné, že pórová voda vzorku s přísadou CaCl_2 vykazuje nižší a naopak s přísadou NaCl vyšší koncentraci hydroxilových iontů než vzorku bez přísady.

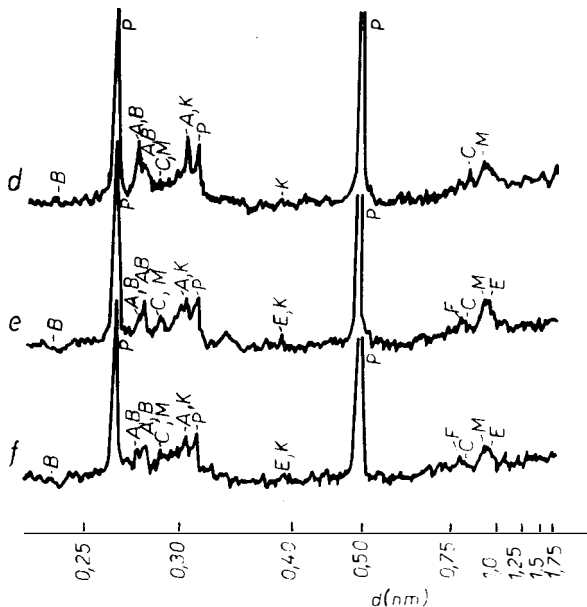
Složení pórové vody vzorků s CaCl_2 a NaCl se liší i koncentrací chloridových iontů. Tato koncentrace je zhruba o 40 % nižší u vzorku s CaCl_2 než u vzorku s NaCl .

Mikrostruktura cementových past

RTG-difrakční analýza byla uskutečněna na vzorcích odebraných před vytlačněním pórové vody. Rentgenogramy vzorků po 14 dnech hydratace uvádí obr. 2, po 28 dnech hydratace obr. 3. Po 14 dnech hydratace byla ve všech vzorcích vedle zbytků slínekových minerálů C_3S a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ identifikována přítomnost portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ettringitu $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ a monosulfátu $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Kromě těchto minerálů byla ve vzorcích past s chloridy zaznamenána přítomnost Friedelovy soli $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, přičemž intenzita difrakčních linií byla podstatně vyšší u vzorku s chloridem vápenatým. Cementová pasta bez chloridů vykazala difrakční linie C_4AH_{13} , které u vzorku s chloridy nebyly prokázány. Po 28 dnech hydratace došlo k nejvýznamnějším změnám v difracích Friedelovy soli, ettringitu a monosulfátu. Při přechodu ettringitu na monosulfát se uvolněním síranů z větší části rozložila Friedelova sůl. Rentgenogramy vzorků s chloridy pak vykazaly vedle velkého množství portlanditu a zbytku slínekových minerálů přítomnost monosulfátu, malého množství C_4AH_{13} a zbytku Friedelovy soli. Složení čisté cementové pasty po této hydratační době bylo mimo nepřítomnosti Friedelovy soli stejné.



Obr. 2. Rentgenogramy vzorků cementových past po 14 dnech hydratace; a – čistá cementová pasta, b – pasta s 1,0 % Cl^- jako NaCl , c – pasta s 1,0 % Cl^- jako CaCl_2 ; A – C_3S , B – $\beta\text{-C}_2\text{S}$; K – kalcit, P – portlandit, E – ettringit, M – monosulfát, F – Friedelova sůl, C_4 – CAH_{13} .



Obr. 3. Rentgenogramy vzorků cementových past po 28 dnech hydratace; a – čistá cementová pasta, b – pasta s 1,0% Cl⁻ jako NaCl, c – pasta s 1,0% Cl⁻ jako CaCl₂; A – C₃S, B – β-C₂S, K – kalcit, P – portlandit, E – etringit, M – monosulfát, F – Friedelova sůl, C – C₄AH₁₃.

Elektronovou rastrovací mikroskopií byly zaznamenány značné rozdíly v morfologii čisté cementové pasty a past s chloridy. Na snímcích čisté cementové pasty, obr. 4, byla patrna přítomnost dobře vyvinuté jehličkovité sířoviny tobermoritické fáze C–S–H II, v některých detailních snímcích tvčinkovitých krystalů etringitu a hexagonálních zrn portlanditu. Na snímcích past s přísadou chloridů je zřejmé, že u těchto vzorků je značně potlačena tvorba krystalů typu „outer“ a pasty sestávají převážně z C–S–H gelu. Na některých snímcích se vyskytují hexagonální útvary Friedelovy soli, zcela ojediněle portlanditu a etringitu, a však prakticky nepřítomna je typická sířovina raných tobermoritických fází.

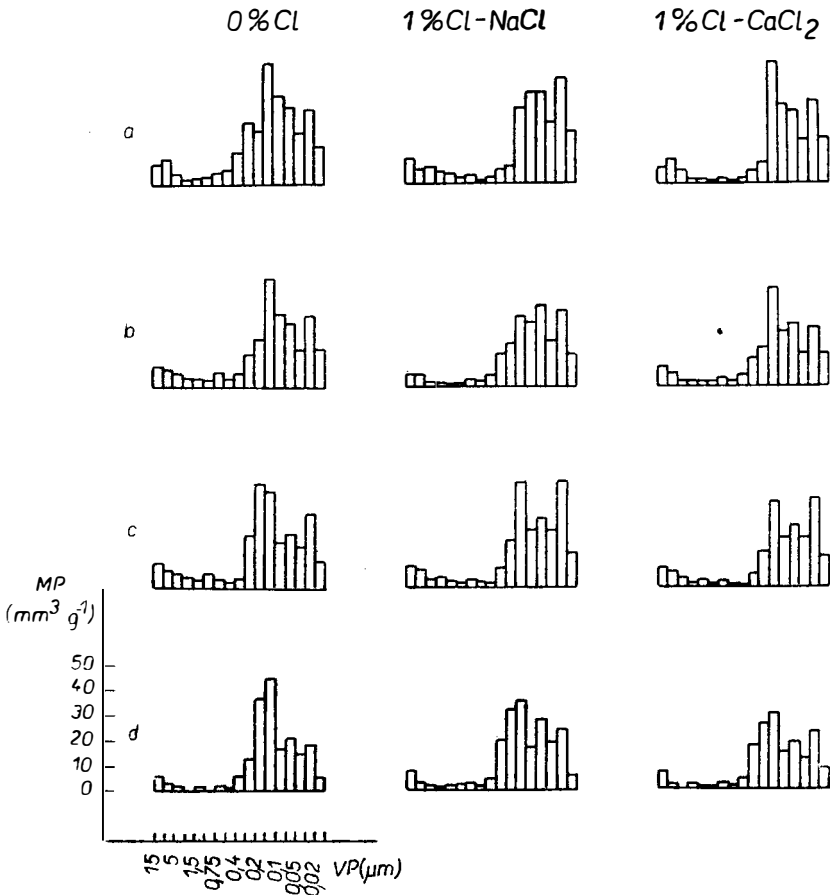
Tabulka III

Měrný objem MOP a medián velikosti MED mikropórů cementových past před a po vytlačení pórové vody

Doba hydratace	0 % Cl ⁻		1 % Cl ⁻ NaCl		1 % Cl CaCl ₂	
	před	po	před	po	před	po
14 dnů MOP [mm ³ · g ⁻¹] MED [μm]	278 0,11	235 0,11	250 0,08	209 0,08	221 0,08	184 0,09
28 dnů MOP [mm ³ · g ⁻¹] MED [μm]	248 0,10	191 0,10	241 0,07	209 0,07	199 0,06	175 0,07

Mikropórovitost cementových past byla sledována před i po vytlačení pórové vody ze vzorků, a to v rozmezí pórů 15,0 až 0,015 μm . Výsledky měření uvádí tab. III a obr. 5. Zjištěné nižší mikropórovitosti past s přísadou chloridových solí, zejména s chloridem vápenatým, odpovídají výrazně gelové struktuře těchto vzorků. Z tohoto důvodu se i medián objemu mikropórů, ve srovnání se vzorkem bez chloridu, posunul do oblasti mikropórů menších průměrů.

Vytlačení pórové vody se mikropórovitost snížila průměrně o 15 %, z čehož plyne, že vytlačování pórové vody zasahuje i do oblasti kapilárních a nejen gelových pórů.



obr. 5. Histogramy četnosti mikropórů; a -- 14 dnů hydratace před lisováním, b -- 14 dnů hydratace po lisování, c -- 28 dnů hydratace před lisováním, d -- 28 dnů hydratace po lisování.

DISKUSE

Koncentrace chloridových i hydroxilových iontů v pórové vodě je výrazně ovlivněna, vedle dalších faktorů, jakými jsou výchozí koncentrace chloridů, vodní součinitel, použitý cement atd., typem použité chloridové soli.

Povaha soli způsobuje posuny v hodnotě pH pórového roztoku, což se projevilo u zkoušených vzorků snížením koncentrace hydroxilových iontů v pórové vodě pasty s chloridem vápenatým a naopak jejím zvýšením u pasty s chloridem sodným ve srovnání se vzorkem bez přísady.

Nižší koncentrace hydroxilových iontů vzorku s chloridem vápenatým než vzorku bez přísady je vysvětlitelná hydrolyzou této soli. Jelikož hydroxid vápenatý je středně silnou zásadou, která disociuje neúplně, kdežto velmi silná kyselina chlorovodíková se zcela štěpí na vodíkové a chloridové ionty, dochází k přebytku vodíkových iontů. Pro zvýšení koncentrace hydroxilových iontů za použití chloridu sodného nepřichází takového vysvětlení v úvahu, protože NaCl je solí neutrální, která rozpuštěním ve vodě nepůsobí žádný posun hodnoty pH. Příčinu zvýšení koncentrace hydroxilových iontů je proto třeba hledat ve změně celého systému v porovnání se systémem vzorku bez chloridu.

Změna koncentrace hydroxilových iontů má sama o sobě značný vliv na obsah volných chloridů v pórové vodě. Proto také nižší koncentraci hydroxilových iontů vzorku s chloridem vápenatým odpovídala nižší koncentrace chloridových iontů. Vedle hodnoty pH je však obsah volných chloridů ovlivněn i dalšími faktory. Chlorid vápenatý CaCl_2 je součástí molekuly Friedelovy soli $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, což opravňuje k domněnce, že se tato sůl ochotněji váže do nových hydratačních produktů než chlorid sodný.

Podle složení a celkového množství pórové vody lze usuzovat i na některé vlastnosti mikrostruktury, protože obojí spolu velmi úzce souvisí. Nejvýrazněji se toto spojení projevilo v případě nízké koncentrace volných chloridů v pórové vodě a současně vyššího množství Friedelovy soli u vzorku pasty s chloridem vápenatým.

Gelový charakter vzorků s chloridy, kterému odpovídalo nižší celkové množství pórové vody, je jedním z nejpodstatnějších rozdílů mezi mikrostrukturou čisté cementové pasty a past s přísadou chloridových solí. Jeho důsledkem je nižší mikropórovitost a větší podíl pórů malých průměrů těchto vzorků než vzorků bez přísady.

Z Á V Ě R

Většina dosud používaných metod ke stanovení složení pórové vody je zatížena chybou. Nejlepší z metod, jak prokázala předložená měření, je metoda spočívající v přímém vytlačení pórové vody ze vzorku. Bylo prokázáno, že na složení pórové vody má vliv nejen vstupní koncentrace chloridových iontů, ale též druh kationtu použité soli, a tudíž pravděpodobnost vzniku koroze ocelové výstuže je dána nejenom celkovým množstvím chloridů, ale i typem chloridové soli.

U složitějších heterogenních systémů, jakými jsou malty a betony, bude složení pórové vody ovlivňováno vedle druhu cementu, vodního součinitele a typu chloridové přísady i vlastnostmi použitého kameniva. Značné množství faktorů, ovlivňujících složení pórové vody, tudíž nedovoluje určit jednoznačně mezní koncentraci chloridů, jež charakterizuje korozi ocelové výstuže v betonu.

Literatura

- [1] Tenoutasse N.: *Zement-Kalk-Gips* 10, 459 (1967).
- [2] Schwiete H. E., Ludwig U., Albeck J.: *Zement-Kalk-Gips*, 5, 225 (1967).
- [3] Tritthart J.: *Bewehrungskorrosion — Zement-Kalk-Gips*, 4, 200 (1984).
- [4] Barneyback R. S., Diamond S.: *Cement and Concrete Research* 11, 279 (1981).

- [5] Gunkel P.: TIZ₄— Fachberichte V. 106, 394 (1983).
[6] Page C. L., Vennessland F.: Materiaux at Constructions V. 16, 91, 19 (1983).
[7] Hannson C. M., Frolund T., Markussen J. B.: Cement and Concrete Research V. 15, 1 (1985).
[8] Tritthart J.: V tisku.

МЕТОД ВЫТЕСНЕНИЯ ПОРИСТОЙ ВОДЫ ИЗ ЗАСТЫВШИХ ЦЕМЕНТНЫХ ПРОДУКТОВ

Марцела Данькова

Политехнический институт Брно, 662 38 Брно

Новый метод вытеснения пористой воды для определения ее состава в застывших цементных продуктах отличается от до сих пор применяемых методов, основывающихся на экстракции пористой воды из образцов водой, этанолом и т. д., тем, что на свойства и качество вытесняемой пористой воды не оказывает влияние никакой побочный фактор. Метод проверялся Триттхартом [8] на основании определения концентрации хлоридных и гидроксильных ионов в образцах с известным составом пористой воды. Результаты теста приводятся в табл. 1. Установка, предназначенная для вытеснения пористой воды, изображается на рис. 1.

Метод применяли при исследовании влияния добавок хлоридных солей на свойства пористой воды и микроструктуру образцов, учитывая возможность ее использования для обработки коррозии железобетонов. Исследовали чистую цементную пасту, пасту с 1,0 % Cl⁻ в виде NaCl и пасту с 1,0 % Cl⁻ в виде CaCl₂, $w = 0,60$, время гидратации 14—28 дней.

По сравнению с чистой цементной пастой образец с NaCl имел более высокую и образец с CaCl₂ более низкую концентрацию OH ионов в пористой воде. Более низкая концентрация у образцов с CaCl₂ связана с гидролизом данной соли, причина повышения концентрации OH ионов с NaCl не была до сих пор надежно объяснена. Концентрация хлоридных ионов в пористой воде паст тесно связана с содержанием OH ионов, а следовательно образцы с CaCl₂ имеют также более низкую концентрацию хлоридных ионов (табл. II).

Более низкому содержанию хлоридных ионов образца с CaCl₂ отвечает в области микроструктуры повышенная доля соли Фриделя (рис. 2,3). Хлоридные соли вызывают также изменения в морфологии образцов, которые имеют характер с высокой удельной поверхностью и более низким содержанием микропор (табл. III, рис. 5).

Рис. 1. Установка для вытеснения пористой воды; 1 — направляющая доска, 2 — поршень, 3 — металлический цилиндр с отверстием, 4 — тефлоновый диск, 5 — корпус основы с каналом.

Рис. 2. Рентгенограммы образцов цементных паст после 14 суток гидратации; а — чистая цементная паста, б — паста с 1,0 % Cl⁻ в виде NaCl, с — паста с 1,0 % Cl⁻ в виде CaCl₂; А — C₃S, В — βC₂S; К — кальцит, Р — портландит, Е — этрингит, М — моносульфат, F — соль Фриделя, С — C₄AH₁₃.

Рис. 3. Рентгенограммы образцов цементных паст после 28 суток гидратации; а — чистая цементная паста, б — паста с 1,0 % Cl⁻ в виде NaCl, с — паста с 1,0 % Cl⁻ в виде CaCl₂; А — C₃S, В — βC₂S, К — кальцит, Р — портландит, Е — этрингит, М — моносульфат, Е — соль Фриделя, С — C₄AH₁₃.

Рис. 4. ERM цементных паст: а — чистая цементная паста 10 300×, б — паста с 1,0 % Cl⁻ в виде NaCl 5 400×, с — паста с 1,0 % Cl⁻ в виде CaCl₂.

Рис. 5. Гистограммы распределения микропор; а — 14 суток гидратации до прессовки, б — 14 суток после прессовки, с — 28 суток гидратации до прессовки, d — 28 суток гидратации после прессовки.

THE METHOD OF PORE WATER EXPRESSING OF HARDENED CEMENTITIOUS MATERIALS

Marcela Daňková

Technical University, 662 38 Brno

The new method of pore water expressing of hardened cementitious materials, aimed at determining its composition, differs from the methods used so far and based on extraction of the pore water with the use of water, ethanol, etc. in that in the former case the quality of the pore water is not affected by any additional factor. The method was verified by Tritthart [8] who determined the concentration of chloride and hydroxyl ions in samples with known pore water composition. The results are listed in Table I. The equipment for the pore water expressing of specimens is shown in Fig. 1.

The method was employed in a study of the effects of chloride salts as additions on the properties of pore water and the microstructure of specimens in connection with assessing the corrosion of reinforced concrete. Tests were carried out with pure cement paste, paste containing 1.0 % Cl' as NaCl and paste with 1.0 % Cl' as CaCl₂, w = 0.60, time of hydration 14 and 28 days.

Compared to pure cement paste, that with NaCl showed a higher, and that with CaCl₂ a lower concentration of OH ions in pore water. The lower concentration of OH ions in the specimen with CaCl₂ is associated with hydrolysis of this salt; the cause of the higher OH concentration in the paste with NaCl has not so far been reliably explained. The concentration of chloride ions in pore water is closely related with the content of OH ions, so that the specimens with the CaCl₂ addition also exhibited a lower concentration of chloride ions (Table II).

An elevated content of Friedel's salt in the microstructure corresponds to the lower content of chloride ions in the specimen with CaCl₂ (Figs. 2 and 3). Chloride salts are also responsible for changes in the morphology of specimens which are gel-like in character (Fig. 4) with a large specific surface area and a low content of micropores (Table III, Fig. 5).

Fig. 1. Equipment of pore water expressing; 1 — guide plate, 2 — piston, 3 — metal cylinder with opening, 4 — teflon disc, 5 — base body with channel.

Fig. 2. X-ray refraction patterns of cement paste specimens after 14 days of hydration; a — pure cement paste, b — paste with 1.0 % Cl' as NaCl, c — paste with 1.0 % Cl' as CaCl₂; A — C₃S, B — β-C₂S; K — calcite, P — portlandite, E — ettringite, M — monosulphate, F — Friedel's salt, C — C₄AH₁₃.

107 580 silikáty 3 88 str 106 iveta č. 3

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of cement paste specimens after 28 days of hydration; a — pure cement paste, b — paste with 1.0 % Cl' as NaCl, c — paste with 1.0 % Cl' as CaCl₂; A — C₃S, B — β-C₂S, K — calcite, P — portlandite, E — ettringite, M — monosulphate, F — Friedel's salt, C — C₄AH₁₃.

Fig. 4. SEM of cement pastes; a — pure cement paste 10,300×, b — cement paste with 1.0 % Cl' as NaCl 5,400×, c — paste with 1.0 % Cl' as CaCl₂.

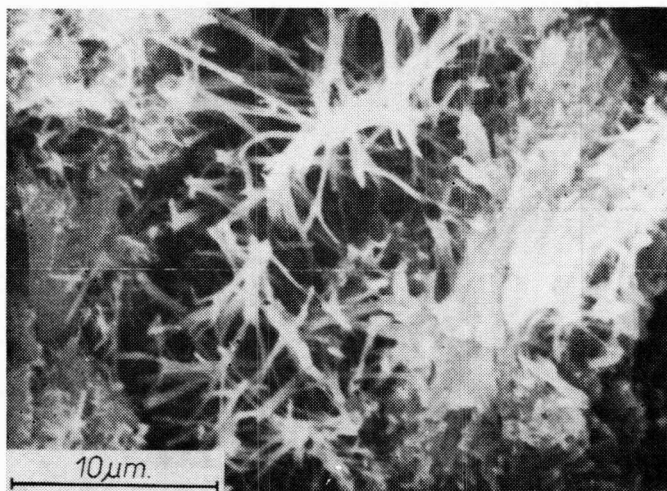
Fig. 5. Micropore frequency histograms; a — 14 days of hydration before expressing, b — 14 days of hydration after expressing, c — 28 days of hydration before expressing, d — 28 days of hydration after expressing.

VÝZKUM SUPRAVODIVOSTI VYVOLAL POPTÁVKU PO VZÁCNÝCH ZEMINÁCH. Vzácné zeminy — především yttrium a lanthan — přitahují dnes tolik pozornosti jako keramické supravodivé materiály, jejichž složkou jsou. Největší světové zásoby vzácných zemin má Čína, 37 mil t. Je druhá za USA v produkci vzácných zemin. Japonsko, které dováželo většinu yttria z Malajsie a Thajska, nyní dováží většinu yttria z Číny. Ještě než vypukla dnešní soutěž ve výzkumu supravodivosti, zjistili američtí geologové bohatá ložiska lanthanu a yttria ve středě státu Idaho. Asi 40 společností však zatím dává přednost nákupu oxidu yttritěho v kvalitě potřebné pro experimenty od japonské firmy Mitsubishi Chemical. Ta v r. 1975 vstoupila do joint-venture s Beh Minerals v Malajsií a vyrábí oxid yttritý, koncentrát čistí v Norsku. Koncentrát Y₂O₃ v čistotě 99,9 % se v Japonsku prodává za 118–138 \$/kg, Mitsubishi Chemical vyrábí oxid yttritý také v čistší formě. Podle Mitsubishi Chemical se japonská spotřeba v r. 1986 zvýšila o 230 t.

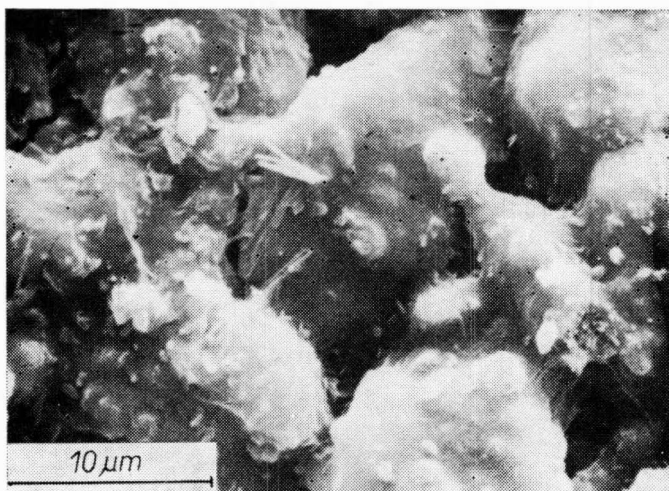
Mezitím se objevila zpráva, že divize Alpha Products firmy Morton Thiokol uvažuje o možnosti vyrábět přísady do supravodičů, prodávané nyní jako prášky, v kapalné formě.

(Electronic Chem. News 2, 1987, č. 13, 9)

Doušková



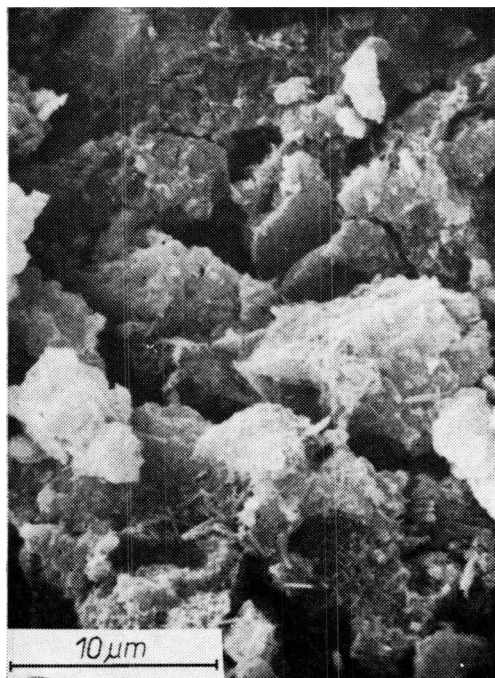
Obr. 4a



Obr. 4b

Obr. 4. ERM cementových past; a – čistá cementová pasta 10 300 \times , b – pasta s 1,0 % Cl⁻ jako NaCl 5 400 \times , c – pasta s 1,0 % Cl⁻ jako CaCl₂ 5 500 \times .

M. Daňková:



Obr. 4c