

MĚŘENÍ PRŮBĚHU TEPLoty PŘI HYDRATACI ANORGANICKÝCH POJIV

TOMÁŠ VŠETEČKA*, PAVEL HAZDRA**, MIRKA VŠETEČKOVÁ***

*Armabeton, technický rozvoj, Antala Staška 32, 140 00 Praha 4

**České vysoké učení technické, Fakulta elektrotechnická, Suchbátarova 2, 160 00 Praha 6

***České vysoké učení technické, Stavební ústav, Šolínova 7, 166 08 Praha 6

Došlo 13. 6. 1987

Je popsáno zařízení a metodika pro sledování časového průběhu hydratační teploty pojiv. Principem je kontinuální měření teploty, která charakterizuje vývoj hydratačního tepla v procesu zpevňování anorganického pojiva.

Intenzitu, rychlost a průběh tohoto procesu popisuje časová závislost teploty v integrální nebo diferenciální formě. Zařízení a metoda jsou vhodné pro určování vlivu počáteční teploty směsi, teploty okolí, druhu použitého pojiva, jeho chemického a fázového složení, použitých příměsí atd. na charakter vývoje hydratačního tepla a tím celkový průběh tuhnutí.

Metodu lze použít jako základní metodu při sledování průběhu reakční teploty pojiva nebo jako doplňkovou při určování reologických parametrů, charakteru nárůstu pevnosti a dalších faktorů. Na rozdíl od dosud používaných metod umožňuje tento způsob zkoumání teplotních charakteristik v laboratorních podmínkách, ale i v praxi přímo v budovaných stavebních dílech. Předností metody je možnost přechodu z kontinuálního snímání teploty na měření diskrétních hodnot.

ÚVOD

Jedním z limitujících faktorů používání anorganických pojiv je doba, po kterou si pojivo zachovává charakter viskózní nebo plastické hmoty až do okamžiku přechodu ve hmotu pružnou a křehkou.

K sledování tohoto časového úseku byla vypracována řada metod. Metody založené na zkoumání reologických vlastností pojiv [1], určování charakteristik šíření ultrazvukových vln v materiálech [2], kalorimetrické metody [3] a řada dalších.

Proces tuhnutí anorganických pojiv je od okamžiku záměsi pojiva s vodou provázen nejen změnou reologických parametrů, ale i charakteristickou změnou termického stavu systému. Během hydratace dochází k vývinu tepla, kterému odpovídá změna teploty systému. Proces tuhnutí pojiva lze vyjádřit např. časovým nárůstem meze toku [4], podobně lze k jeho popisu použít charakteristického průběhu vývoje hydratačního tepla a tedy i časového průběhu teploty.

Pro zkoumání termických změn během hydratace lze použít základní typy měření:

- a) měření resp. metody přímé, tj. kalorimetrická měření,
- b) měření nepřímé, tj. metoda rozpouštěcích tepel.

Kalorimetrická měření určují průběh vývinu tepla za adiabatických nebo izotermických podmínek. Jejich výsledkem je časová závislost vývinu hydratačního tepla. Metoda rozpouštěcích tepel je založena na stanovení rozdílu rozpouštěcího tepla stejného druhu cementu nezhydratovaného a hydratovaného. Výsledkem měření je jediná hodnota odpovídající hydratačnímu teplu uvolněnému do zvoleného okamžiku měření. Z hlediska stanovení kinetiky vývinu tepla je výhodnější

použití přímých metod. Ty je ovšem možné provádět pouze v uzavřených kalori-
metrech a na vzorku nelze současně stanovit další vlastnosti např. počátek a dobu
tuhnutí, reologické vlastnosti atd.

Stále více se ukazuje, že kromě chemického a fázového složení pojiva, zrnitostní
skladby systému, použitých přísad a příměsí, mají na průběh tuhnutí resp. na dobu
reálné zpracovatelnosti vliv teplotní podmínky, tj. teplota, při které dochází
k tuhnutí [5].

Při studiu problematiky tuhnutí je třeba počítat s vlivem objemu tuhnoucího
pojiva na celkový charakter tuhnutí. Měření v laboratorních podmínkách jsou
limitována velikostí vzorku a hodnoty hydratačního tepla takto získané, nepopisují
skutečný průběh hydratace v praxi, tj. například tuhnutí v tenkých vrstvách.
Tento problém se snaží eliminovat uváděná metoda, která umožňuje sledování
časového průběhu teploty uvnitř systému. Vychází ze skutečnosti, že průběh změn
tepelného toku je charakterizován časovým průběhem teploty.

Metodu lze použít ke sledování procesu hydratace nejen v laboratoři, ale i v místě
realizace stavebního díla, např. kontrola hydratace při betonáži, torkretování,
injektáži apod. Měření se provádí kontinuálně nebo je možné zjišťovat diskrétní
hodnoty po časových intervalech od zlomků sekund do několika let. Po změření
příslušných hodnot je možné měřicí zařízení odpojit a do příštího měření ponechat
ve vzorku, či konstrukci pouze čidlo s vývody.

PRINCIP MĚŘENÍ

Metoda umožňuje sledovat průběh hydratace v závislosti na změnách vývinu
tepla a tomu odpovídajících časových změnách teploty. Při výběru teplotního
čidla byla respektována tři základní kritéria uvedená v lit. [6]. Na základě těchto
kritérií vycházela volba vhodného elektrického snímače teploty pro měření
teploty uvnitř hmoty hydratujícího pojiva z následujících požadavků:

1. rozsah měřených teplot 200 — 400 K
2. odolnost proti agresivnímu prostředí
3. odolnost proti mechanickému napětí při zatížení pojiva resp. kompozitu
4. dlouhodobá stálost a životnost
5. snadná zaměnitelnost jednotlivých snímačů ve vyhodnocovacím zařízení
6. možnost jednoduchého vyhodnocení měřené veličiny — lineární závislost
elektrické veličiny na teplotě
7. rychlá časová odezva při změně teploty
8. malé rozměry, nízká tepelná kapacita vlastního čidla
9. nízká cena

Z užívaných elektrických snímačů teploty, jejichž přehled je uveden např.
v [7], se při uvážení všech výše uvedených nároků jeví jako nejvýhodnější polo-
vodičová dioda. Měření teploty je při jejím užití založeno na sledování úbytku
napětí na propustně polarizovaném přechodu PN diody v závislosti na teplotě.

Za předpokladu, že proud diodou je dán pouze difúzní složkou proudu (zanedbání
jevů generace-rekombinace a velké injekce), lze závislost proudu procházejícího
diodou na napětí na diodě $I = f(U)$ popsat vztahem (2)

$$I = I_0 \cdot (\exp(eU/kT) - 1), \quad (1)$$

kde I_0 představuje zbytkový proud diodou, e náboj elektronu, k Boltzmannovu
konstantu a T absolutní teplotu. Při uvážení $I = \text{konst.}$, $I \gg I_0$ a $I_0 = I'_0$.

$\exp(-W_g/kT)$, kde W_g reprezentuje šířku zakázaného pásu polovodičového materiálu a I_0 teplotně slabě závislou složku zbytkového proudu, je možné rovnici (1) převést na závislost $U = g(T)$ vztaženou ke vztažné teplotě T_0

$$U = U(T_0) - \left(\frac{k}{e} \cdot \ln \frac{I_0'}{I} \right) \Big|_{I=\text{konst.}} \cdot (T - T_0), \quad (2)$$

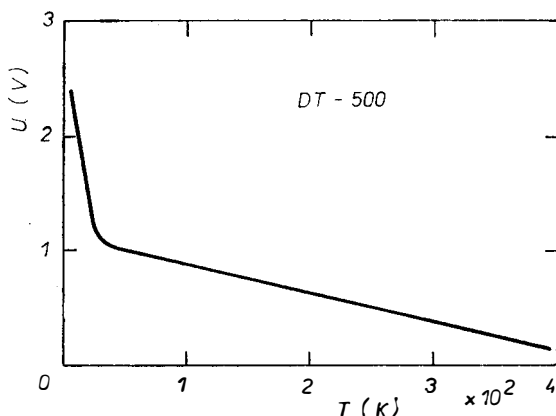
kde $U(T_0)$ představuje napětí na diodě při teplotě T_0 , kterou lze dále vyjádřit ve tvaru

$$U = A(T_0) - B(T - T_0), \quad (3)$$

přičemž $A = U(T_0)$ a $B = \left(\frac{k}{e} \cdot \ln \frac{I_0'}{I} \right) \Big|_{I=\text{konst.}}$

jsou konstanty závislé na konstrukci dané polovodičové diody.

Rovnice (3) vyjadřující lineární závislost napětí na propustně polarizované diodě v závislosti na teplotě při konstantním proudu procházejícím diodou platí pro polovodičové diody pouze v určitém rozsahu teplot, který závisí na užitém druhu polovodičového materiálu a technologických parametrech diody. Příkladem je na obr. 1 uvedený průběh $U = g(T)$ v zahraničí vyráběného diodového snímače teploty DT-500 pro rozsah teplot 1–400 K [8].



Obr. 1. Závislost úbytku napětí U na teplotě T křemíkové diody DT-500 (proud tekoucí diodou: $10 \mu A$).

Diodové snímače teploty nejsou v současné době v tuzemsku vyráběny. Vhodnou náhradou mohou být křemíkové planární diody pro všeobecné použití řady KA 261–KA 264 vyráběné v n. p. TESLA Piešťany. Přehled jejich elektrických, mechanických a klimatických parametrů je uveden v [9]. Podrobným studiem termometrických vlastností diody KA 261, zvláště pak její dlouhodobou stálostí, se zabývá práce [5], jejíž závěry lze shrnout do několika bodů:

1. Dioda KA 261 má předpoklad pracovat jako spolehlivý snímač teploty v rozsahu 70–420 K.

2. Vyznačuje se velmi dobrou stálostí základních termometrických parametrů.

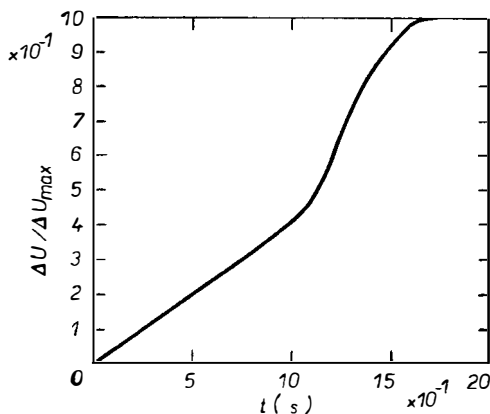
3. V rozsahu teplot 195–423 K je charakteristika $U = g(T)$ diody KA 261 při $I = 100 \mu\text{A}$ přímková s chybou měřené teploty menší než $\pm 1 \text{ K}$.

4. Rozptyly termometrických parametrů jednotlivých diod jsou velmi malé a lze je charakterizovat středními hodnotami.

K těmto příznivým výsledkům dále můžeme připočítat malé rozměry diody KA 261 obr. 2 a její rychlou odezvu na změnu teploty. Změnu napětí na diodě KA 261 v závislosti na čase jsme měřili při skokové změně z pokojové teploty na teplotu kapalného dusíku. Grafická závislost $\Delta U / \Delta U_{\text{max}} = f(t)$ je uvedena na obr. 3. Z naměřených výsledků vyplývá, že k ustálení napětí na diodě po skokové změně teploty dochází maximálně po dvou sekundách. Dále jsme zjistili, že rozptyly termometrických parametrů jednotlivých diod v rámci výrobní série jsou v souladu s [5] minimální a umožňují rozřídění diod do skupin se zcela shodnými vlastnostmi. Tato skutečnost usnadňuje výměnu čidel při měření v provozních podmínkách a zjednodušuje vyhodnocení při užití většího počtu měřicích bodů.



Obr. 2. Rozměry a tvar pouzdra diod řady KA 261–264.



Obr. 3. Časová změna napětí na diodě KA 261 při změně teploty $\Delta U / \Delta U_{\text{max}} = f(t)$, ($T_0 = 300 \text{ K}$, $T = 233 \text{ K}$).

Dioda KA 261 se jeví jako velmi vhodné čidlo pro měření teploty při hydrataci anorganických pojiv. Lineární průběh napětí na diodě v závislosti na teplotě v požadovaném rozsahu teplot umožňuje jednoduchou kalibraci čidel (změření úbytku napětí pro dvě známé teploty) a vyhodnocení výsledků. Možnost výběru snímačů se shodnými parametry zefektivňuje měření při užití většího počtu měřicích bodů a dovoluje snadnou zaměnitelnost, která je spolu s nízkou cenou předurčuje pro jednorázová měření. Malé rozměry diody KA 261 umožňují provádění bodo-

vých měření teplot in situ. Rychlost odezvy diody na změnu teploty je ekvivalentní běžně užívaným teplotním čidlům.

Pro ověření požadavků 2., 3. a 4. byla dioda KA 261 vystavena modelovému působení agresivního prostředí přicházejícího v úvahu v cementových kompozitech.

Dále byla ověřována odolnost diody vůči mechanickému namáhání při zabudování v různých typech cementových kompozitů.

Dlouhodobá stálost a životnost diod byla ověřována na třech typech pojiv při dlouhodobém zabudování diod. S ohledem na konstrukci diody obr. 2 je nutné opatřit koncové vývody ochranným hydroizolačním povlakem (polyesterový nástřík, silikonový lak atd.), aby se vzhledem k poměrně vysoké elektrické vodivosti vodní suspenze pojiva zabránilo vzniku rušivých svodových proudů, které by zkreslovaly průběh měření.

Pro zkoušky v agresivních roztocích $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a NaOH byly diody opatřeny ochranným polyesterovým nástříkem ve dvou variantách (alternativní možností může být použití silikonového laku apod.):

a) pouze koncové vývody a místo připájení k vodiči (transformátorový drát o síle 0,30 mm),

b) celá dioda včetně pláště, místa spájení a vývodů.

Při stálém působení roztoku NaOH ($\text{pH} = 12,2$ teplota roztoku 55°C) byla správná funkce čidla u varianty a) 10 dnů, b) 90 dnů. V nasyceném roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (teploty 55°C) varianta a) 28 dnů, b) 90 dnů.

Dlouhodobá stálost a životnost diod v různých typech pojiv byla ověřována ve vzorcích z cementových kaší při uložení ve vodě a v prostředí o relativní vlhkosti 75–80 %, při teplotě 20°C po dobu 420 dní, při variantě ochrany b).

V žádném z použitých pojiv PC 400, RVCT Štramberk, struskoalkalický cement (struska VŽKG) nedošlo k poruchám funkce zabudovaných čidel ani po 420 dnech měření. Snížení citlivosti diody na změny teploty zvýšením tepelného odporu pláště způsobeného použitím ochranného nástříku je možné vzhledem k tloušťce nástříku a jeho tepelné vodivosti zanedbat.

Odolnost diod proti mechanickým vlivům působícím na čidlo v laboratorních vzorcích nebo stavebních dílech byla posuzována při destruktivních zkouškách na vzorcích cementových kaší, malt a betonů různé velikosti. Vzorky byly namáhány v tlaku při rovnovážné teplotě vzorku i okolí 20°C tab. I, obr. 4.

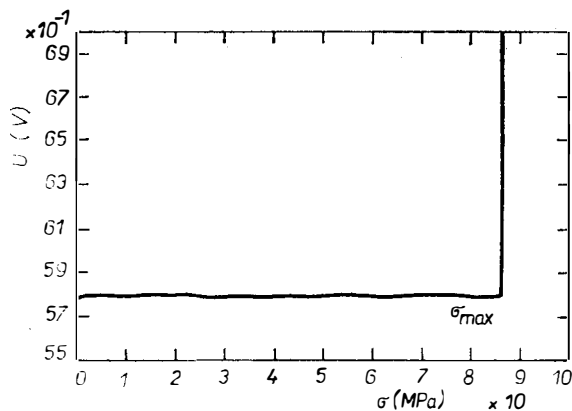
Tabulka I
Výsledky měření

Typ směsi použité pojivo RVCT Štramberk	Velikost vzorku (mm)	Modul pružnosti E _{dyn} (MPa)	Mez pevnosti v tlaku R _c (MPa)	Funkce diody
cementová kaše	40×40×40	34 670	85,0	do R _c **
normová malta*) 1 : 3	70×70×70	42 130	60,5	do R _c **
betonová směs	150×150×150	55 516	51,5	do R _c **

*) Malta normální konzistence

***) K porušení funkce diody došlo v okamžiku překročení meze pevnosti viz obr. 4

Z hlediska umístění čidel v laboratorních vzorcích při sledování průběhu hydratační teploty se jako nejvýhodnější ukázala poloha v jeho geometrickém středu, kde je měření zatíženo nejmenší chybou, jež je funkcí tepelných kapacit, součinitelů přestupu tepla a změn střední teploty soustavy měřící čidlo—vzorek—forma [6].



Obr. 4. Závislost napětí na diodě KA 261 na zatížení vzorku v tlaku při $T_{\text{konst}} = 293.15 \text{ K}$. Velikost vzorku: $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}$. Složení vzorku: cementová kaše RVCT Štramberk.

Zapojení a funkce přístroje

Správnou funkci diodového snímače teploty je nutné zabezpečit vhodně navrženým vyhodnocovacím obvodem. Přehled užívaných zapojení je uveden v literatuře [8]. Zastávají v principu dvě funkce: umožňují vhodné připojení vyhodnocovacího zařízení (elektronický voltmetr s normovaným vstupem, souřadnicový zapisovač) a zabezpečují vhodné napájení diodového čidla tak, aby byly splněny podmínky pro platnost vztahu (2). Pro přesná měření nejlépe vyhovuje obvodová realizace napájení diody zdrojem konstantního proudu s připojením vyhodnocovacího zařízení s vysokou vstupní impedancí přímo na svorky diodového čidla.

Pro měření teplotních změn při hydrataci anorganických pojiv bylo zvoleno, vzhledem k odlišným požadavkům na vyhodnocovací obvod (snadná kalibrace, zaměnitelnost čidel, vhodné napojení na souřadnicový zapisovač), jiné zapojení. S výhodou byla využita obvodová realizace rozváženého odporového můstku s diodovým snímačem teploty obr. 5. Pro změnu napětí ΔU_{32} snímanou vyhodnocovacím zařízením platí

$$\Delta U_{32} = U_0 \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2} - U, \quad (4)$$

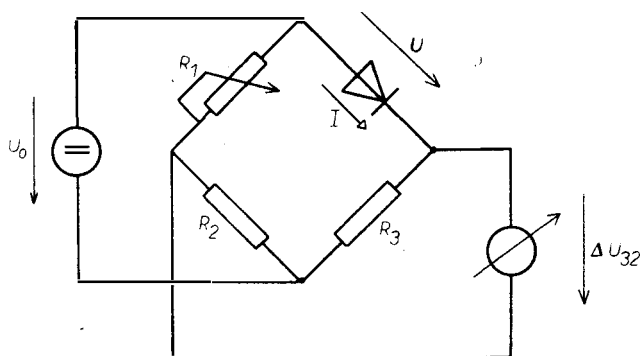
po dosazení (2), (3) získáme

$$\Delta U_{32} = U_0 \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2} - U(T_0) + B \cdot (T - T_0). \quad (5)$$

Za předpokladu, že můstek je pomocí reostatu R_1 vyvážen pro vztažnou teplotu T_0 , tj. $U_{32}(T_0) = 0$, dostává rovnice (5) tvar

$$\Delta U_{32} = B \cdot (T - T_0). \quad (6)$$

Změna snímaného napětí U_{32} je tedy přímo úměrná rozdílu měřené a vztažné teploty, kterou lze libovolně volit v závislosti na podmínkách měření. Tímto způsobem lze dosáhnout vysoké citlivosti a plného využití rozsahů souřadnicového zapisovače, případně přímé cejchování vyhodnocovacího zařízení ve stupních Celsia. Při využití diody KA 261 jako snímače teploty, je citlivost takto konstruovaného můstku přibližně 2 mV/K , což dovoluje přímé zpracování signálu bez dalšího zesílení. Doporučený proud diodou $100 \mu\text{A}$ [5] je nastaven pomocí dostatečně velikého odporu R_3 . Volíme-li $U_0 = 10 \text{ V}$ a $R_2 = R_3 = 100 \text{ k}\Omega$, je změna proudu I procházející diodou s teplotou přibližně 20 nAK^{-1} , tj. $0,2 \text{ ‰ K}^{-1}$. Tato přesnost je dostačující, uvážíme-li, že úbytek napětí na diodě je logaritmickou funkcí proudu (1). Vložením přepínače měřicích míst mezi můstek a vlastní diodové snímače teploty lze při použití čidel se shodnými termoelektrickými vlastnostmi a využitím vhodného řízení měřit teplotu v několika bodech současně pomocí jednoho vyhodnocovacího zařízení.



Obr. 5. Schéma principiálního zapojení vyhodnocovacího obvodu.

VÝSLEDKY

Následující výsledky ukazují několik možností aplikace uvedené metody v laboratoři.

Měření byla prováděna za izotermických podmínek na kaších připravených ze třech typů anorganických pojiv s odlišným charakterem tuhnutí. Přehled měřených kaší uvádí tab. II. Kaše připravené s vodním součinitelem 0,28 ze složek temperovaných na $20 \text{ }^\circ\text{C}$, byly umístěny v tenkostěnných skleněných válcových formách (tepelný odpor formy $R = 7,89 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ KW}^{-1}$) o objemu 250 ml s čidlem zavedeným v geometrickém středu měřeného vzorku. Forma s měřenou kaší byla 2 minuty po záměsi pojiva s vodou umístěna v klimatizačním boxu Feutron. V boxu probíhala měření při konstantní teplotě $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, vzorek RVCT byl měřen ještě při $-18,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

U připravených vzorků byly kontinuálně měřeny časové změny teploty během hydratace v průběhu 24 hodin od smíšení pojiva s vodou.

Výsledky měření, tj. křivky časových změn teploty během hydratace $T = f(t)$ pro jednotlivé vzorky, jsou uvedeny na obr. 6, 7, 8. Pro měření byl použit systémový multimetr fy Keithley pro vyrovnání a vykreslení křivek byl použit počítač

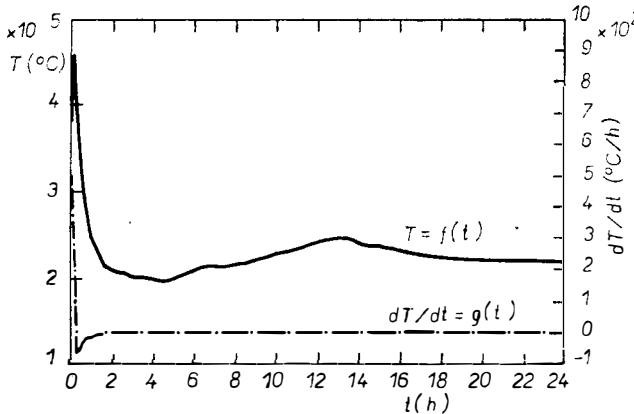
Hewlett Packard. Interpretace naměřených výsledků umožňuje porovnání rozdílného průběhu tuhnutí zvolených pojiv charakterizovaného průběhem teploty hydratace.

Tabulka II
Přehled měřených kaší

č. vzorku	Kaše	v/c	Měrný povrch dle Blaina ($m^2 kg^{-1}$)
1	čistý p-slínek*)	0,28	450
2	PC 400*)	0,28	370
3	RVCT*)	0,28	650

*) Portlandský cement PC 400 i RVCT byly vyrobeny ze slínku z lokality Štrambersk s fázo-vým složením:

$C_3S = 53,5\%$ $C_2S = 19,4\%$
 $C_3A = 14\%$ $C_4AF = 19,1\%$



Obr. 6. Průběh teploty hydratující slínkové kaše při 20 °C Použitý slínek: p-slínek 450 m²/kg. Vodní součinitel: $v/c = 0,28$. Doba měření: 0–24 h.

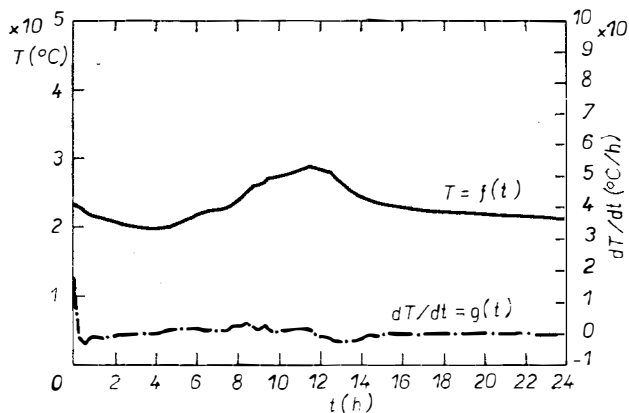
Graf obr. 6 ukazuje průběh teploty při hydrataci p-slínku. K intenzivnímu nárůstu teploty, indikujícímu uvolnění velkého množství hydratačního tepla, dochází během prvních 5 minut po smíšení slínku s vodou. Další proces hydratace není charakterizován výraznými teplotními efekty až zhruba do 8. hodiny, kdy dochází k mírnému zvýšení teploty.

Tyto skutečnosti odpovídají průběhu tuhnutí suspenze p-slínku popsanému v [4]. Suspenze p-slínku zatuhne prakticky okamžitě po smíšení maltoviny s vodou v důsledku rychlé hydratace části C_3A na C_4AH_{19} . K dalšímu tuhnutí charakteri-

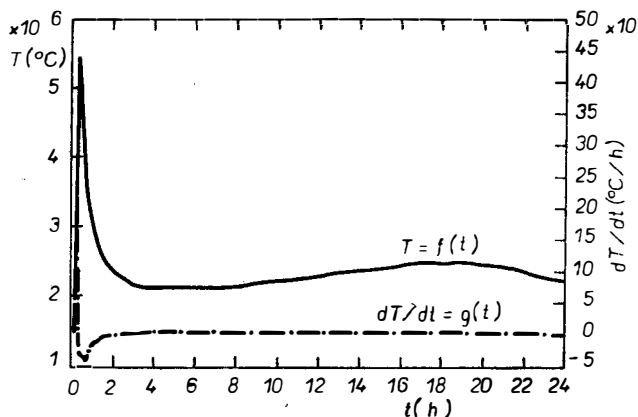
zvanému změnou konzistence a v našem případě odpovídající změnou teploty dochází až asi po 8 hodinách v důsledku hydratace C_3S a C_2S .

Křivka časových změn teploty při hydrataci PC 400 obr. 7 nevykazuje výrazná maxima, nárůst teploty je možné sledovat od 4.–5. hodiny, rychlost změn teploty je prakticky rovnoměrná. To odpovídá charakteru tuhnutí portlandského cementu, kdy v důsledku přimísení sádrovce k p-slínku dochází k zpomalení hydratace C_3A a tím k oddálení počátku tuhnutí pojiva.

Časový průběh teploty při hydrataci RVCT Štramberk uvedený na obr. 8 je srovnatelný s průběhem hydratace portlandského slínku, což odpovídá skutečnému mechanismu tuhnutí RVCT.

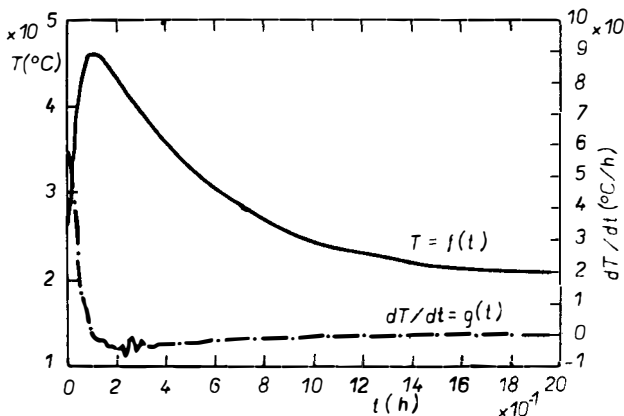


Obr. 7. Průběh teploty hydratující cementové kaše při 20 °C Použitý cement: PC 400 Štramberk. Vodní součinitel: $v/c = 0,28$. Doba měření: 0–24 h.

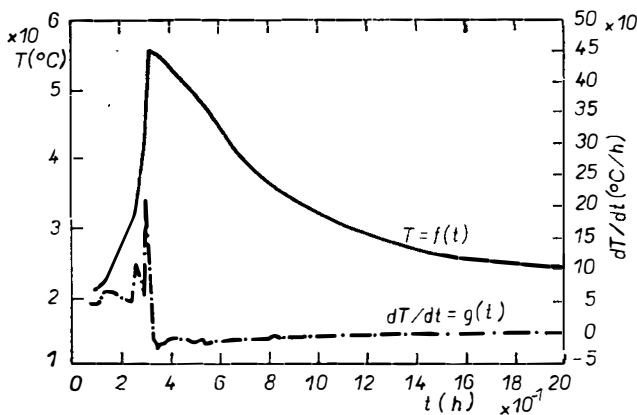


Obr. 8. Průběh teploty hydratující cementové kaše při 20 °C Použitý cement: RVCT Štramberk 650 m^2/kg . Vodní součinitel: $v/c = 0,28$. Doba měření: 0,1–24 h.

Z uvedených grafů je patrné, že k nejvýraznějším změnám teploty během hydratace p-slínku a RVCT dochází v prvních minutách po smíšení s vodou. Proto je na obr. 9 a 10 zaznamenán průběh hydratační teploty vzorků v prvních dvou hodinách hydratace.*)



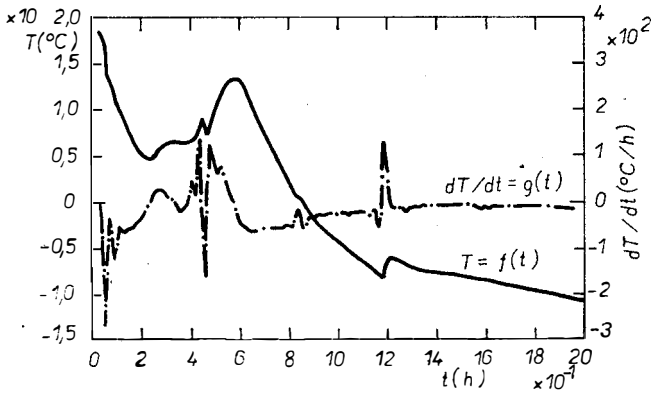
Obr. 9. Průběh teploty hydratující slínkové kaše při 20 °C Použitý slínek: p-slínek 450 m²/kg. Vodní součinitel: $v/c = 0,28$. Doba měření: 0,1–2 h.



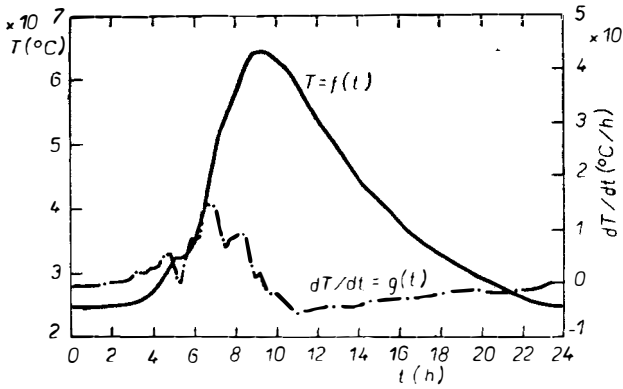
●br. 10. Průběh teploty hydratující cementové kaše při 20 °C Použitý cement: RVCT Štramberk 650 m²/kg. Vodní součinitel: $v/c = 0,28$. Doba měření: 0,1–2 h.

Obr. 11, 12 a 13 reprezentují možnosti sledování v průběhu tuhnutí charakterizovaného časovou změnou teploty při různých podmínkách hydratace. Graf na obr. 11 zaznamenává průběh hydratační teploty RVCT při teplotě okolí $-18,5 \pm 0,5$ °C za izotermických podmínek (vstupní teplota složek 20 °C).

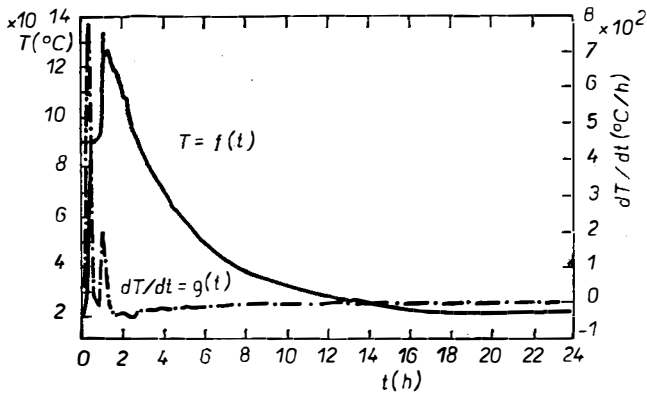
*) Všechny křivky uvedené v této práci byly vykresleny pomocí počítače Hewlett Packard 4895 B a vyrovnány použitím SPLINE funkce. Derivace $dT/dt = g(t)$ byla pro 24hodinová měření počítána z 400 bodů a pro 2hodinové měření z 200 bodů. Rozdíly mezi grafy 24 a 2hodinových měření jsou dány rozličným typem vyrovnání v závislosti na počtu bodů.



Obr. 11. Průběh teploty hydratující cementové kaše při $-18,5^{\circ}\text{C}$. Použitý cement: RVCT Štramberk $650\text{ m}^2/\text{kg}$. Vodní součinitel: $v/c = 0,28$. Doba měření: $0,03-2\text{ h}$.



Obr. 12. Průběh teploty při semiadiabatické hydrataci cementové kaše. Použitý cement: PC 400 Štramberk. Vodní součinitel: $v/c = 0,28$. Doba měření: $0,1-24\text{ h}$.



Obr. 13. Průběh teploty při semiadiabatické hydrataci cementové kaše. Použitý cement: RVCT $650\text{ m}^2/\text{kg}$. Vodní součinitel: $v/c = 0,28$. Doba měření: $0,1-24\text{ hodin}$.

Na obr. 12 a 13 jsou uvedeny časové průběhy teploty při hydrataci PC a RVCT za semiadiabatických podmínek.

Během měření byly určovány teplotní charakteristiky tří různých typů maltovin za různých podmínek hydratace. Zjištěné teplotní charakteristiky jsou v souladu s dalšími údaji popisujícími průběh hydratace stejných typů pojiv, např. měřením změn konzistence směsí uvedených v lit. [4], zjišťováním množství uvolněného hydratačního tepla v semiadiabatickém kalorimetru apod.

Znalost časového průběhu teploty umožňuje detailnější popis průběhu hydratace anorganického pojiva a vhodně doplňuje údaje o změně reologických parametrů, nárůstu pevností a dalších faktorech používaných k charakterizování průběhu tuhnutí.

ZÁVĚRY

Popsaná metoda má tyto výhody:

1. Možnost použití v praktických podmínkách, tzn. její aplikace není vázána na provádění měření v laboratoři.

2. Nenáročnost na přístrojové vybavení. V laboratoři možnost přímého připojení měřicího zařízení buď na digitální multimetr se sběrnici a vyhodnocování dat pomocí počítače, nebo na zapisovač.

3. V praktických podmínkách, tj. přímo na stavbě, stačí pro zaznamenávání průběhu teploty digitální popř. analogový voltmetr, jako zdroj napětí lze použít přenosný akumulátor, baterii.

4. Použitá měřicí čidla i zapojení lze snadno využít i pro běžně prováděná kalorimetrická měření (metoda rozp. tepel atd.).

5. Diody KA 261–264 používané pro měření jsou běžně dostupné v maloobchodní i velkoobchodní síti.

Metodu lze použít pro:

1. provádění měření na nepřístupných místech stavebních konstrukcí;

2. sledování změn tepelného toku po vrstvách, tj. osazením několika měřicích čidel v různých místech sledované konstrukce, např. při postupné betonáži;

3. určování teplotního gradientu v konstrukci vystavené teplotním šokům;

4. určování konkrétního průběhu teplot a teplotních polí při výpočtu napjatosti konstrukce;

5. získání informací o vlivu použitých přísad a příměsí na průběh hydratace ze záznamu změn teploty hydratujícího cementu v čase;

6. posouzení kvality cementu, např. z hlediska stárnutí vlivem skladování;

7. řízení propařování betonových prefabrikátů s ohledem na konkrétní podmínky výroby a tím umožnit značné snížení energetické náročnosti výroby.

Literatura

- [1] Komloš K.: *Reologie čerstvého betónu*. 1. vyd., str. 57–79. VEDA, Bratislava 1984.
- [2] Dzenis V. V., Lapsa, V. CH.: *Ultrazvukový kontrol tvrdujúšého betónu*, 1. vyd., str. 42–51, Leningrad 1971.
- [3] Rovnaníková P., Brandštetr, J.: *Stavivo* 59, 484 (1981).
- [4] Šatava V., Vepřek O., Pumpr, V.: *Silikáty* 27, 271 (1983).
- [5] Young J. F., Midness S.: *Concrete*, 3. vyd., str. 305–306, Englewood Cliffs, Prentice Hall 1981.
- [6] Šesták J.: *Měření termofyzikálních vlastností pevných látek*, ACADEMIA, Praha 1982.
- [7] Zehnula K.: *Snímače neelektrických veličin*, SNTL, Praha 1977.
- [8] Vepřek J.: *Elektrická měření nízkých teplot*, SNTL, Praha 1977.

- [9] Křemíkové planární diody pro všeobecné použití KA-261—264, Technické zprávy Rožnov.
 [10] Vepřek J.: Slaboproudý obzor 38, 228 (1977).
 [11] Paul R.: Halbleiterdioden, Verlag Technik, Berlin 1976.

ИЗМЕРЕНИЕ ХОДА ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ГИДРАТАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

Томаш Вшетечка*, Павел Хаздра**, Мирка Вшетечкова***

*Армабетон, техническое развитие, Антала Сташка 32
 140 00 Прага 4

**Пражский политехнический институт, электротехнический факультет
 Сухбатарова 2, 160 00 Прага 6

***Пражский политехнический институт, Научно-исследовательский
 тропильный институт, Шолинова 7, 166 08 Прага 6

В работе описываются установка и метод, предназначенные для исследования временного хода температуры при гидратации неорганических вяжущих. Метод основывается на съемке температуры внутри гидратирующего вяжущего, которая характерна для развития теплоты гидратации во время процесса схватывания вяжущего. Интенсивность, скорость и ход данного процесса описывает временная зависимость температуры в интегральном или дифференциальном виде.

Температура внутри гидратирующего вяжущего снимается с помощью кремневого планарного диода. В работе доказана пригодность подобранного включения (рис. 5) и подбор диода в качестве датчика не только с точки зрения несложной обработки, измерительной техники, длительной стойкости и долговечности, но и электрических характеристик, изображаемых на рис. 1 и 2, механической и коррозионной стойкости датчиков, изображаемых на рис. 3 и 4 и приводимых в табл. 1.

В экспериментальной части проводили практические измерения хода температуры гидратации на вяжущих пастах с разным ходом схватывания, приготовленных из клинкера местонахождения Штрамберг. Обзор применяемый паст приводится в табл. II. Измерения проводили при изотермических и семиадиабатических условиях. Результаты измерения в виде кривых временных изменений температуры в течение гидратации $T = f(t)$ и кривые кинетики гидратационного процесса $dT/dt = g(t)$ для отдельных образцов приводятся на рис. 6—13.

Из заключения работы рассматриваются преимущества метода. Его можно с успехом использовать не только в лабораторий, но и на практике, он основывается на несложной установке и все датчики вполне доступны. Кроме того метод можно использовать для измерения на недоступных местах строительных конструкций, для определения градиента температуры в конструкции, находящейся под температурными ударами, для получения данных относительно влияния применяемых добавок и примесей на ход гидратации из записей изменений температуры гидратирующего цемента во времени, для оценки качества цемента напр. с точки зрения падения качества в результате срокохранения, для управления пропариванием бетонных префабрикатов с учетом конкретных условий производства, а следовательно понижения энергетической требовательности производства и т. п.

Рис. 1. Зависимость падения напряжения U от температуры T кремневого диода DT-500 (ток, протекающий диодом 10 μ A).

Рис. 2. Размер и форма тулочки диодов ряда KA 261—264.

Рис. 3. Временное изменение напряжения на диоде KA 261 при изменении температуры $\Delta U/\Delta U_{\max} = f(t)$, ($T_0 = 300$ K, $T = 233$ K).

Рис. 4. Зависимость напряжения на диоде KA 261 от наг. рузки образца на давление при $T_{\text{конст.}} = 293,15$ K. Размер образца: $40 \times 40 \times 40$ мм. Состав образца; цементная паста RVCT Штрамберг.

Рис. 5. Схема принципиального включения рассматриваемой цепи.

Рис. 6. Ход температуры гидратирующей цементной пасты при температуре 20 °C. Применяемый клинкер: р-клинкер 450 м²/кг, водяной коэффициент; $v/c = 0,28$, время измерения: 0—24 часа.

- Рис. 7. Ход температуры гидратирующей цементной пасты при температуре 20 °С. Применяемый цемент: РС 400 Штрамберк, водяной коэффициент; $v/c = 0,28$, время измерения: 0—24 часа.
- Рис. 8. Ход температуры гидратирующей цементной пасты при температуре 20 °С. Применяемый цемент: RVCT Штрамберк 650 м²/кг, водяной коэффициент; $v/c = 0,28$, время измерения: 0,1—24 часа.
- Рис. 9. Ход температуры гидратирующей клинкерной пасты при температуре 20 °С. Применяемый клинкер: р-клинкер 450 м²/кг, водяной коэффициент; $v/c = 0,28$, время измерения: 0,1—2 часа.
- Рис. 10. Ход температуры гидратирующей цементной пасты при температуре 20 °С. Применяемый цемент: RVCT Штрамберк 650 м²/кг, водяной коэффициент, $v/c = 0,28$, время измерения: 0,1—2 часа.
- Рис. 11. Ход температуры гидратирующей цементной пасты при температуре —18,5 °С. Применяемый цемент: RVCT Штрамберк 620 м²/кг, водяной коэффициент; $v/c = 0,28$, время измерения: 0,03—2 часа.
- Рис. 12. Ход температуры при семиадиабатической гидратации цементной пасты. Применяемый цемент; РС 400 Штрамберк, водяной коэффициент; $v/c = 0,28$, время измерения: 0,1—24 часа.
- Рис. 13. Ход температуры при семиадиабатической гидратации цементной пасты. Применяемый цемент; RVCT 650 м²/кг, водяной коэффициент; $v/c = 0,23$, время измерения: 0,1—24 часа.

MEASURING THE COURSE OF TEMPERATURE DURING HYDRATION OF INORGANIC BINDERS

Tomáš Všeťka*, Pavel Hazdra**, Mirka Všeťková***

*Armabeton, Department of Technical Development, 140 00 Prague 4

**Czech Technical University, Electrotechnical Faculty, 160 00 Prague 6

***Czech Technical University, Institute of Building Construction, 166 08 Prague 6

The authors describe an apparatus and method for measuring the time course of temperature during hydration of inorganic binders. The method is based on scanning the temperature inside a hydrating binding agent, thus characterizing the generation of hydration heat in the course of setting and hardening of the binder. The intensity, rate and course of the process is described by the time dependence of temperature plotted in integral or differential form. The temperature inside the hydrating binder is scanned by a silicon planar diode. The study was concerned with proving the suitability of the connection employed (Fig. 5), that of the diode chosen as the measuring probe from the standpoint of simple evaluation, measuring technique, long-term durability as well as electrical characteristics shown in Figs. 1 and 2, mechanical and corrosion properties of the probes plotted in Figs. 3 and 4, and listed in Table I.

The experimental part of the study dealt with practical measurements of the course of hydration temperature made on pastes of ground Štramberk clinker. A survey of the pastes is given in Table II. The measurements were carried out under isothermal and semiadiabatic conditions. The measuring results, i.e. the curves of the time course of temperature during hydration $T = f(t)$ and those of the hydration kinetics $dT/dt = g(t)$ for the individual specimens are plotted in Figs. 6 through 13.

The advantages of the method are assessed in the conclusion. It is said to be applicable in laboratory as well as in the field. The apparatus is easy to construct, consisting of readily available parts and components. Measurements can also be carried out on inaccessible parts of building structures. The method can be employed in determining the temperature gradients in structures exposed to thermal shocks, provides information on the effect of admixtures and agents on the course of hydration, allows the quality of cement to be checked with respect to storage ageing, and the course of steam curing in the manufacture of prefabricated concrete elements to be optimized with respect to energy consumption.

Fig. 1. Voltage decrease U vs. temperature T of the DT-500 silicon diode (diode current 10 μ A).

Fig. 2. Dimensions and shape of series KA 261—264 diode packages.

Fig. 3. Time change in voltage on KA 261 diode due to change in temperature $\Delta U/\Delta U_{\max} = f(t)$, ($T_0 = 300$ K, $T = 233$ K).

- Fig. 4. Voltage on KA 261 diode vs. compression loading of specimen at $T_{\text{const}} = 293.15 \text{ K}$. Specimen size: $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}$. Specimen composition: cement paste RVCT Štramberk.
- Fig. 5. Schematic diagram of the evaluating circuit.
- Fig. 6. Temperature course of hydrating clinker paste at 20°C . Clinker employed: P clinker $450 \text{ m}^2/\text{kg}$. Water-to-cement ratio: $w/c = 0.28$. Time of measurement: 0–24 hours.
- Fig. 7. Temperature course of hydrating cement paste at 20°C . Cement employed: PC 400 Štramberk. Water-to-cement ratio: $w/c = 0.28$. Time of measurement: 0–24 hours.
- Fig. 8. Temperature course of hydrating cement paste at 20°C Cement employed: RVCT Štramberk $650 \text{ m}^2/\text{kg}$. Water-to-cement ratio: $w/c = 0.28$. Time of measurement: 0.1–24 hours.
- Fig. 9. Temperature course of hydrating clinker paste at 20°C Clinker employed: P clinker $450 \text{ m}^2/\text{kg}$. Water-to-cement ratio: $w/c = 0.28$. Time of measurement: 0.1–24 hours.
- Fig. 10. Temperature course of hydrating cement paste at 20°C Cement employed: RVCT Štramberk $650 \text{ m}^2/\text{kg}$. Water-to-cement ratio $w/c = 0.28$. Time of measurement: 0.1–2 hours.
- Fig. 11. Temperature course of hydrating cement paste at -18.5°C . Cement employed: RVCT Štramberk $650 \text{ m}^2/\text{kg}$. Water-to-cement ratio $w/c = 0.28$. Time of measurement: 0.03–2 hours.
- Fig. 12. Temperature course during semiadiabatic hydration of cement paste. Cement employed: PC 400 Štramberk. Water-to-cement ratio $w/c = 0.28$. Time of measurement: 0.1–24 hours.
- Fig. 13. Temperature course during semiadiabatic hydration of cement paste. Cement employed: RVCT $650 \text{ m}^2/\text{kg}$. Water-to-cement ratio: $w/c = 0.28$. Time of measurement: 0.1–24 hours.

C. STRUMILLO, T. KUDRA: DRYING – PRINCIPLES, APPLICATIONS AND DESIGN (Sušení – principy, aplikace a zařízení). Gordon and Breach Science Publishers, Montreux 1986 (Post Office Box 161, 1 820 Montreux 2, Switzerland; cena 160 \$).

Vydaná kniha je součástí série témat chemického inženýrství redigovaných R. Hughesem z University Salford a vydávaných Gordon and Breach Science Publishers. Představuje souborné dílo shrnující dosavadní poznatky z teorie sušení a jejich aplikace na řešení různých způsobů sušení a typů sušáren. Ve srovnání s nejnovějšími knihami se stejnou tematikou (R. B. Keey: Drying Principles and Practice 1972; R. B. Keey: Introduction to Industrial Drying Operations 1978; O. Krischer, W. Kast: Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik 1978; K. Kröll: Trockner und Trocknungsverfahren 1978) je pojetí úvodních kapitol nově vydané knihy blízké Lykovově Teorii sušení z roku 1968, což souvisí s čerpáním poznatků především z publikací sovětských autorů.

Úvodní kapitoly jsou věnovány vlastnostem vlhkého vzduchu a sušeného materiálu, přenosu tepla a vody při sušení, kinetice sušení a odpovídajícím experimentálním metodám. V souladu s Lykovovými pracemi je zde provedena klasifikace materiálů a příslušných typů vlhkosti. Jsou diskutovány možné typy vazeb vlhkosti s materiálem a strukturálně mechanické vlastnosti vlhkého materiálu. Přenos tepla a hmoty je rozebírán jak z pohledu vnějších podmínek sušení, tj. mezi sušícím prostředím a materiálem, tak i vnitřních podmínek, tj. uvnitř vlhkého materiálu. Rozbor možných mechanismů transportu vlhkosti v sušeném materiálu je základem kvantitativního popisu sušení. V oblasti týkající se kinetiky sušení jsou objasněny základní křivky, tj. sušení, rychlosti sušení a teploty materiálu včetně výpočtu doby sušení. Experimentální metody jsou zaměřeny na stanovení obsahu vlhkosti v materiálu a v sušícím prostředí, sorpčních izoterem, křivek kinetiky sušení a chemického potenciálu.

Kapitola věnovaná základním principům návrhu a výpočtu sušáren uvádí výchozí parametry a rovnice pro výpočet sušáren včetně vysvětlení sušárenských I – X diagramů. Dále jsou uvedeny výpočty sušáren na základě integrálních, resp. diferenciálních bilancí tepla a hmoty včetně výpočtu rozměrů sušárny a výpočtu kontinuálních resp. diskontinuálních sušáren.

Matematické modelování sušícího procesu je rozčleněno do dvou přístupů, a to experimentálního a analytického. Dále je věnována pozornost metodám založených na bilančních rovnicích, rovnici rychlosti sušení a empirických rovnicích včetně příkladů výpočtu. Součástí této kapitoly tvoří diskuse současných trendů matematického modelování.

Další část knihy je věnována metodám sušení a sušárnám. Obsahuje popis mechanismu konvektivního, kontaktního, radiačního, dielektrického, osmotického a dalších typů sušení a klasifikaci používaných typů sušáren. Hlavní pozornost je zaměřena na disperzní sušárny s podobným pojednáním o fluidních, vibrofluidních, tryskových, proudových a rozprašovacích sušárnách. U každého typu jsou vedle základních principů operace a možnosti aplikace uvedeny výpočty sušárny a její konstrukce.