

## STUDIUM CEMENTOVÝCH POJIV POMOCÍ RADIOMETRICKÉ EMANAČNÍ METODY

### I. Sledování mikrostrukturních změn při hydrataci cementu

VLADIMÍR BALEK, JIŘÍ DOHNÁLEK\*

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

Došlo 10. 6. 1981

*Způsob studia hydratace cementu je založen na použití radiometrické emanační metody (REM). Způsob spočívá v měření rychlosti uvolňování radonu z předem značkových vzorků cementové suspenze.*

*Radiometrická emanační metoda umožňuje sledovat změny povrchu a mikrostruktury probíhající při hydrataci cementu — na rozdíl od dosud běžně používaných metod — kontinuálně a přímo v dynamických podmínkách hydratace při zadané vlhkosti a teplotě okolí vzorku. Na základě srovnání výsledků REM s výsledky měření plastické pevnosti, pevnosti v tlaku, rychlosti ultrazvukového vlnění a uvolňování hydratačního tepla je ukázáno, že radiometrická emanační metoda poskytuje nový pohled na hydrataci cementu. Je ukázána také možnost použití metody ke studiu vlivu teploty na hydrataci portlandského cementu a vlivu přísady sádrovce na hydrataci mletého portlandského slínku.*

#### ÚVOD

Metody používané ke studiu hydratace cementu, jako např. kalorimetrie, reologická měření či měření elektrické vodivosti, měrného povrchu a pórovitosti, poskytují různé pohledy na průběh hydratace cementu. V této práci je ukázáno použití radiometrické emanační metody při sledování mikrostrukturních změn probíhajících v tuhnoucí cementové suspenzi.

#### PRINCIP METODY

Radiometrická emanační metoda\*) (REM) je založena na měření radioaktivních inertních plynů — historicky nazývaných emanace — uvolňovaných ze studovaných látek při programově řízené teplotě nebo jiné vlastnosti okolí vzorku. Inertní plyny slouží jako univerzální indikátory fyzikálně chemického stavu pevných látek a jeho změn. Nereagují s látkou a uvolňují se následkem fyzikálně chemických procesů v ní probíhajících [1].

Vzhledem k tomu, že většina studovaných látek neobsahuje inertní radioaktivní plyn, je nutno jej do vzorků před vlastním měřením včlenit. Bylo navrženo několik způsobů [1], z nichž v praxi nejužívanější je způsob založený na včlenění stop mateřských radionuklidů inertního plynu do zkoumané látky během její přípravy nebo impregnace vzorků roztokem obsahujícím mateřské radionuklidy plynu. Inertní plyn (radon) vzniká následkem spontánního radioaktivního rozpadu, např. podle schématu



\*) Autory navržený název radiometrická emanační metoda není dosud běžně používan. V souvislosti s metodami termické analýzy je používán název emanační termická analýza [1], [2].

Při použití  $^{228}\text{Th}$  a  $^{224}\text{Ra}$  jako mateřských radionuklidů je do studovaných vzorků včleňován prakticky stálý zdroj inertního plynu radonu, umožňující realizovat opakovaně i časově náročné experimenty. Při provádění radiometrické emanační metody se prakticky měří rychlost uvolňování radioaktivního plynu ze vzorku, která se udává jako emanační rychlost nebo emanační schopnost [1]. Pro emanační rychlost  $E$  izolované částice pevné látky platí vztah

$$E = S\rho[K + (D/\lambda)^{1/2}], \quad (2)$$

kde  $S$  je měrný povrch látky,  $\rho$  její hustota (objemová hmotnost),  $K$  je teplotně nezávislá konstanta,  $D$  je difúzní koeficient inertního plynu ve studované látce a  $\lambda$  je rozpadová konstanta inertního plynu.

Radiometrická emanační metoda se vyznačuje vysokou citlivostí ke změnám vnitřního povrchu a difúzních vlastností studovaných látek. K měření inertního plynu uvolňovaného ze vzorku se užívá detektoru radioaktivního záření, čímž je dána vysoká citlivost metody.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

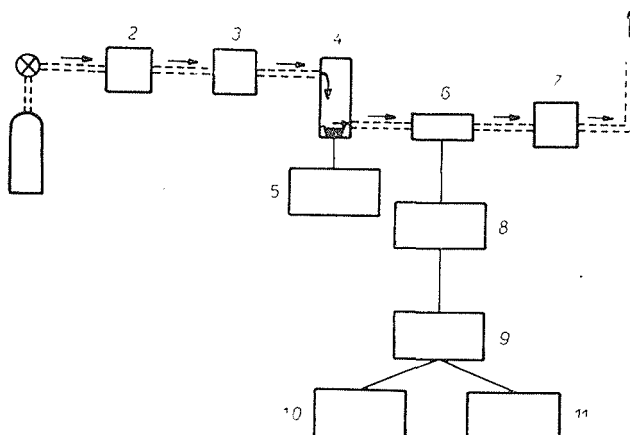
### Příprava vzorků

K přípravě radioaktivně značkových vzorků cementové kaše byl použit způsob impregnace vzorků cementu (PC-400,  $S = 0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Čížkovice) acetonovým roztokem obsahujícím radioizotopy  $^{228}\text{Th}$  a  $^{224}\text{Ra}$  ve stopové koncentraci  $10^5 \text{ Bq}$  na 1 ml. S ohledem na pravidla bezpečnosti práce byly radioaktivně značkové vzorky připravovány v rukavicové skříni s odtahem. Z takto připravených vzorků byla vždy třesř před měřením připravena cementová suspenze přidáním vody v poměru voda/cement = 0,3. Po homogenizaci mícháním (v rukavicové skříni) byl vzorek vložen do měřicí cely aparatury. Hmotnost vzorků činila 1 g.

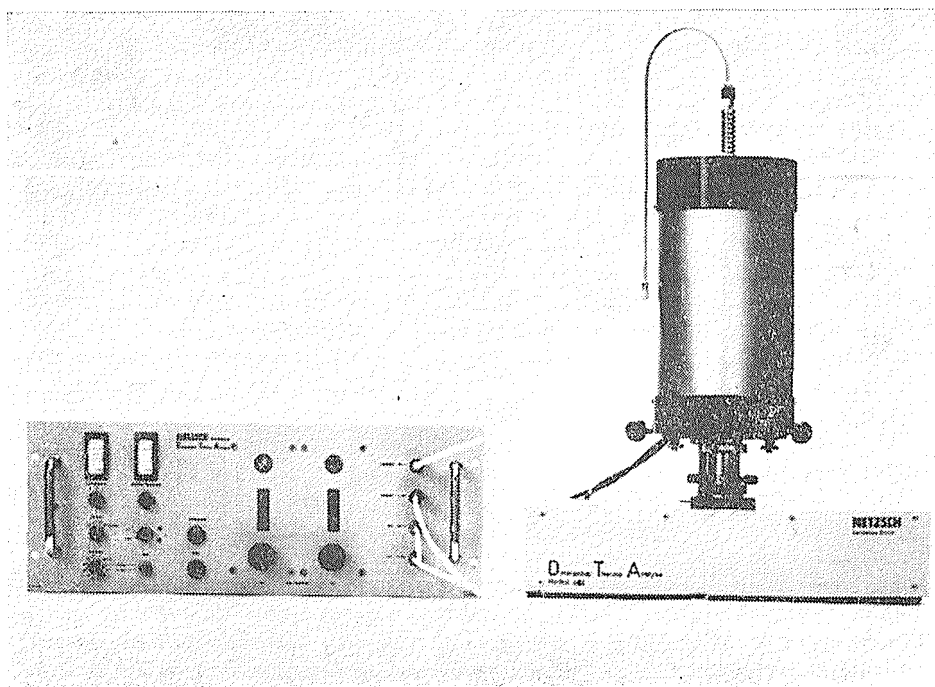
### Postup měření

Na obr. 1 je zřetelně schéma aparatury pro radiometrickou emanační metodu. Aparatura zajišťuje, aby vzorek vložný do měřicí cely byl emýván proudem nosného plynu (vzduchu) o konstantním průtoku a při zadané teplotě. Nosný plyn, který je možno podle potřeby volit, tvoří jednak prostředí, v němž probíhá sledovaný proces hydratace cementu, jednak uráší uvolňové atomy radonu ze vzorku do měřicí komůrky s detektorem. Z měřicí komůrky je plyn veden do odtahu digestoře.

Před vložením vzorku do měřicí cely byly nastaveny experimentální podmínky pro sledování hydratace cementu: teplota v rozmezí  $20\text{--}85^\circ\text{C}$ , vzduch jako nosný plyn o konstantním průtoku  $0,67 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  byl syčen vodní parou, takže jeho relativní vlhkost činila  $95 \pm 3\%$ . Vysoká relativní vlhkost chránila vzorek před vysoušením během měření. Teplota vzorku byla udržována konstantní pomocí termostatu. K detekci alfa záření radonu bylo použito scintilačního detektoru s fotonásobičem s vývodem k čítači impulsů a výstupem na tiskárnu. Na obr. 2 je celkový pohled na komerčně vyráběnou aparaturu pro radiometrickou emanační metodu (firma NETZSCH, NSR). Toto zařízení je součástí přístrojové řady pro simultánní termickou analýzu DTA, TG, EGA, dilatometrie.



Obr. 1. Schéma aparatury pro radiometrickou emanační metodu; 1 — zásobník nosného plynu, 2 — stabilizátor a měřič průtoku nosného plynu, 3 — zařízení zajišťující požadovanou vlhkost a chemické složení nosného plynu, 4 — měřicí cela se vzorkem, 5 — regulátor teploty měřicí cely, 6 — komůrka pro detekci radioaktivity plynu, 7 — měřič průtoku nosného plynu, 8 — čítač impulsů, 9 — digitální voltmetr, 10 — tiskárna, 11 — zapisovač.



Obr. 2. Celkový pohled na komerčně vyráběnou aparaturu pro radiometrickou emanační metodu v kombinaci s DTA fy NETZSCH (NSR).

## Postup měření srovnávacími metodami

Plastická pevnost ( $R_F$ ) byla stanovena jako podíl síly nutné pro zatlačení válcového indentoru o ploše  $1 \text{ mm}^2$  do tuhloucí cementové kaše do hloubky  $5 \text{ mm}$  a průřezové plochy tohoto indentoru [3].

Pevnost v tlaku ( $R_{ck}$ ) na krychlích s hranou  $10 \text{ cm}$  byla zjišťována na zkušební stroji firmy Instron (USA). Bylo použito pracovního rozsahu  $0-0,1 \text{ kN}$ , což umožnilo přesně registrovat i velmi malé síly.

Rychlost šíření ultrazvukového vlnění ( $v_L$ ) byla určována pomocí přístroje RECO, typ USG4 + UEM4 (NDR) s budičem o vlastní frekvenci  $46 \text{ kHz}$ . Délka měřící základny byla  $8 \text{ cm}$ . Dobrý přestup ultrazvukového signálu mezi budičem a vzorkem byl zajištěn účinným vazebným prostředkem.

Časový průběh hydratační reakce byl sledován pomocí vodivostní kalorimetrie [4].

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Vzhledem k tomu, že radiometrická emanační metoda je v oblasti výzkumu hydratace cementu používána poprvé, jsou výsledky této metody v práci srovnány s výsledky některých dosud běžných metod.

## Srovnání výsledků radiometrické emanační metody a jiných metod

Jak známo, při popisu formování struktury cementového kamene se rozlišuje několik etap:

— etapa počáteční hydratace, která probíhá okamžitě po zamísení cementu s vodou a kdy reaguje pouze několik procent z celkového množství slínekových minerálů: vzniklé produkty hydratace vytvoří na povrchu zrn cementu vrstvu, která je příčinou zastavení hydratační reakce,

— inkubační perioda, která je důsledkem vzniku zmíněné vrstvy hydratačních produktů na povrchu zrn cementu; struktura cementové suspenze má koagulační charakter a rychlost hydratačních reakcí je nízká,

— etapa rozrušení ochranné vrstvy tvořené hydratačními produkty, v níž se rychlost hydratační reakce podstatně zrychluje,

— etapa postupného zpomalení rychlosti hydratačních reakcí: hydratace v této etapě je limitována difúzí vody vrstvou produktů hydratace.

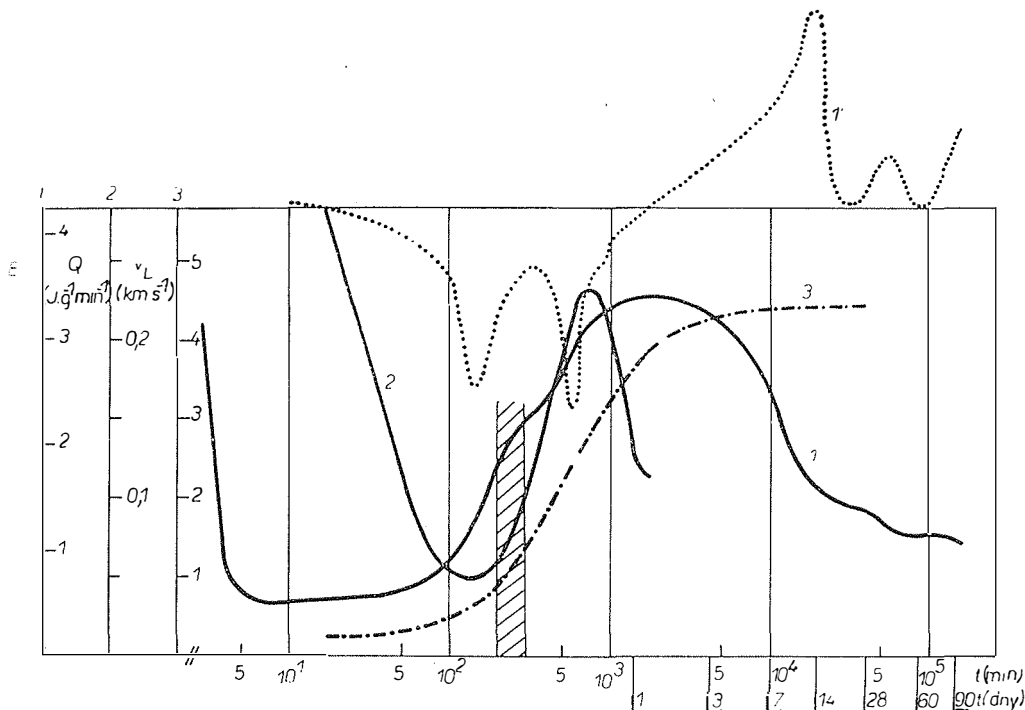
Postupné vytváření výsledné struktury cementového kamene je řízeno celou řadou fyzikálně chemických procesů, při nichž počáteční koagulační struktura cementové suspenze se mění v termodynamicky stabilnější strukturu cementového kamene. S ohledem na uvedené etapy hydratačního procesu jsou analyzovány křivky radiometrické emanační metody v této práci.

Na obr. 3 je znázorněna křivka REM (křivka 1) ve srovnání s měřením kalorimetrickým (křivka 2) a měřením rychlosti ultrazvukového vlnění (křivka 3). Na křivce REM jsou zřetelně vymezeny výše uvedené etapy hydratačního procesu. Po několika minutách od smísení cementu s vodou emanační rychlost klesá. Tento pokles vyjadřuje proces tvorby hydratovaných produktů na povrchu zrn cementu a zpomalení počáteční rychlosti hydratace. V následujícím intervalu je emanační rychlost prakticky konstantní, následuje intenzivní vzrůst emanační rychlosti v důsledku rozrušení povrchové vrstvy hydratačních produktů. Změny emanační rychlosti (křivka 1) jsou názornější na křivce 1. derivace emanační rychlosti (křivka 1'), z jejichž extrémů lze přesně vymezit časové intervaly etap

hydratačního procesu. Průběh emanační rychlosti v prvních 24 hodinách procesu hydratace citlivě odráží strukturální změny v hydratující cementové suspenzi. V této etapě hydratace vzrůstá podíl gelových hydratačních produktů, jejichž měrný povrch je o několik řádů vyšší než měrný povrch výchozích zrn cementu. Uvolňování atomů radonu z tuhneící cementové suspenze není přitom limitováno její celkovou (kapilární) porozitou. Tyto experimentální výsledky jsou v souladu s fyzikálními představami: Průměr atomu radonu ( $d = 0,4 \text{ nm}$ ) je řádově srovnatelný s velikostí gelových pórů cementového těnele. Změny  $E$  zřejmě indukují změny v oblasti gelových pórů.

Procesy probíhající při hydrataci cementu vedou nejen k zvyšování měrného povrchu vzorku, ale i ke změně difúzního koeficientu radonu v hydratovaném materiálu. Tato změna je tak významná, že vyvolá celkový pokles emanační rychlosti vzorku, i když velikost měrného povrchu se stále zvyšuje. Pokles emanační rychlosti tuhneící cementové suspenze po 24 hodinách od počátku hydratace (křivka 1, obr. 3) je možno připsat procesům rekrystalizace, které ovlivňují difúzní koeficient radonu, snižují emanační rychlost a současně vedou ke zhutňování struktury cementové suspenze (nárůstu pevnosti materiálu).

Kalorimetrická křivka měřená během hydratace cementu (křivka 2) charakterizuje hydratační reakci vcelku. Tepelné zabarvení reakce však neodráží důsledně



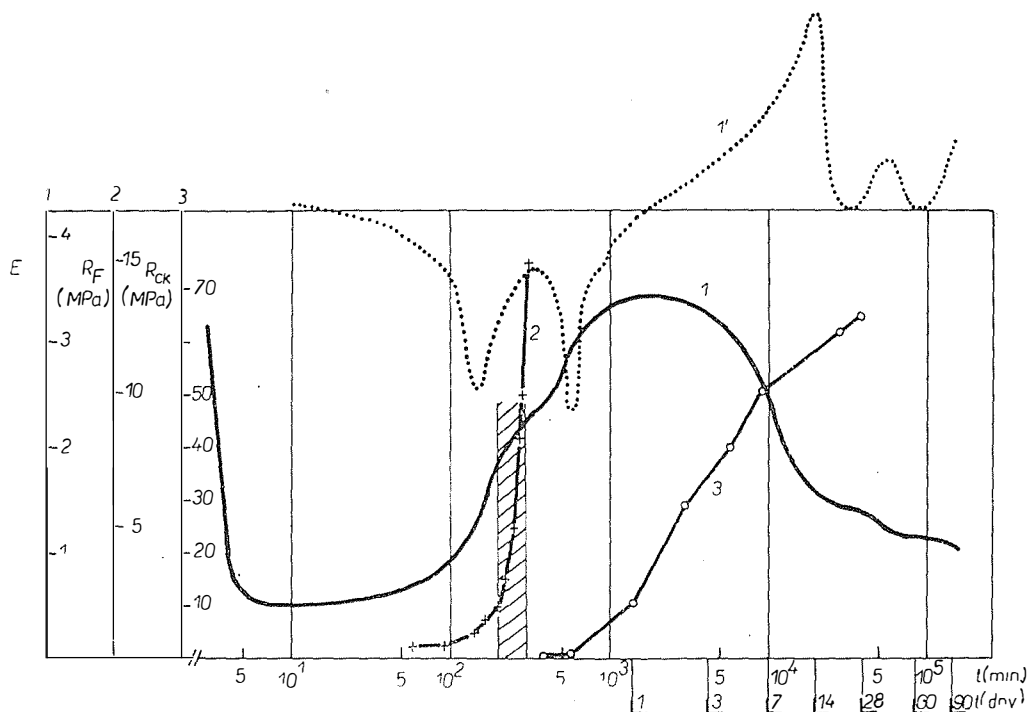
Obr. 3. Srovnání časových závislostí měřených veličin charakterizujících hydrataci cementové suspenze (PC 400, Čížkovice,  $v_{jc} = 0,3$ ) při teplotě  $20^\circ \text{C}$ ;

křivka 1 — emanační rychlost, křivka 1' — první derivace emanační rychlosti, křivka 2 — rychlost uvolňování hydratačního tepla  $Q$ , křivka 3 — impulsová rychlost ultrazvukového vlnění. Interval mezi počátkem a koncem tuhnutí cementové suspenze určený normovou Vicatovou zkouškou je vyznačen šrafovane.

jednotlivé procesy probíhající při hydrataci cementu, jejichž tepelné efekty se mohou vzájemně překrývat. Radiometrická emanační metoda naproti tomu poskytuje informace o jednotlivých procesech, které podmiňují změny mikrostruktury, resp. měrného povrchu bez ohledu na jejich tepelné zabarvení.

Křivka 3 (obr. 3) znázorňuje časový průběh impulsové rychlosti ( $v_L$ ) ultrazvukového vlnění v cementové suspenzi během hydratace. Prudký nárůst této rychlosti v prvních 24 hodinách od počátku hydratace indikuje změny struktury cementové suspenze. Ze srovnání křivek 1 a 3 na obr. 3 vyplývá, že metoda ultrazvukového vlnění i radiometrická emanační metoda vystihují kinetiku mikrostrukturních změn cementové suspenze během hydratace podobným způsobem, i když na odlišném fyzikálním principu.

Na obr. 4 jsou porovnány časové průběhy křivky REM (křivka 1) s časovou závislostí plastické pevnosti  $R_F$  (křivka 2) a pevnosti zkušebních těles v tlaku  $R_{ck}$  (křivka 3) v průběhu hydratace cementové suspenze. Z obr. 4 je patrné, že nárůst plastické pevnosti úzce souvisí s počátečním nárůstem emanační rychlosti. Počátek tohoto nárůstu plastické pevnosti je vymezen extrémem křivky 1. derivace emanační rychlosti (křivka 1'). Další extrém na křivce 1. derivace indikuje počátek vzrůstu mechanické pevnosti do té míry, že hodnoty pevnosti v tlaku  $R_{ck}$  jsou měřitelné (křivka 3, obr. 4).



Obr. 4. Srovnání časových závislostí veličin charakterizujících hydrataci cementu (PC 400, Čížkovice,  $v/c = 0.3$ ) při teplotě  $20^\circ\text{C}$ ;

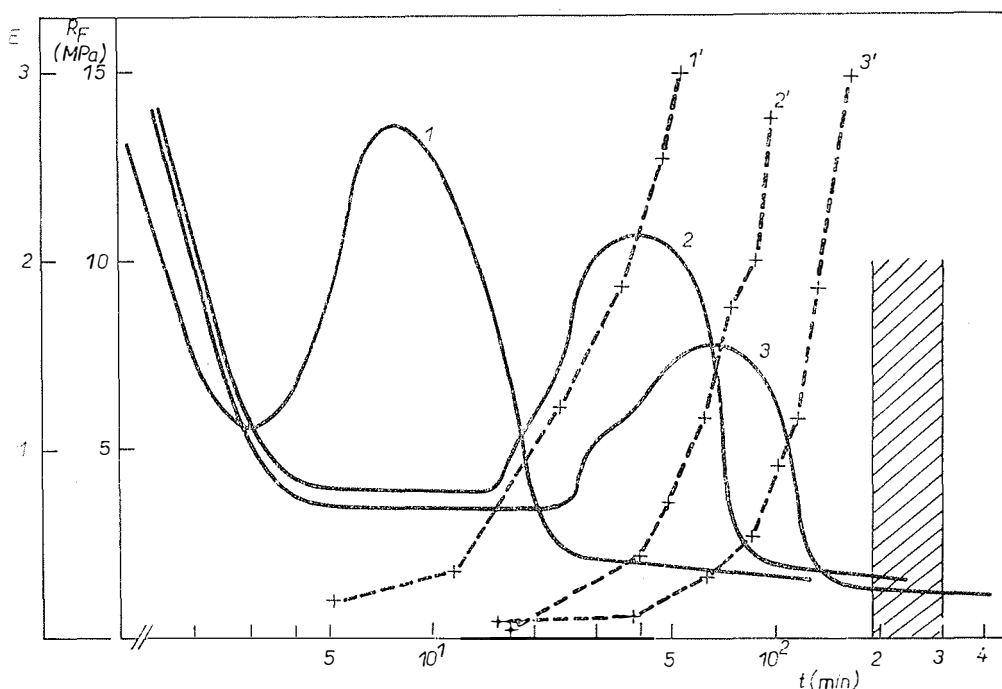
křivka 1 — emanační rychlost, křivka 1' — první derivace emanační rychlosti, křivka 2 — plastická pevnost, křivka 3 — pevnost v tlaku.

(Poznámka jako u obr. 3).

I když detailní fyzikální interpretace mechanismu uvolňování atomů radonu z tuhnoucí cementové suspenze bude předmětem další práce, dosud přijatý obecný emanační model reprezentovaný rovnicí (2) je v soulase se získanými experimentálními výsledky. Naměřené křivky REM korelují s časovými průběhy běžně zjišťovaných fyzikálních mechanických parametrů během tuhnutí cementové suspenze.

### Hydratace cementu za zvýšených teplot

V předchozím bylo ukázáno, že radiometrická emanační metoda může být s výhodou použita ke sledování hydratace cementu za různých podmínek. Zařízení umožňuje modelovat technologické podmínky zvýšené teploty. Na obr. 5 jsou uvedeny křivky REM získané během hydratace portlandského cementu při teplotách 35, 45 a 85 °C. Současně jsou uvedeny i křivky časových závislostí plastické pevnosti sledované během hydratace cementové suspenze při těchto teplotách. Průběh křivek REM na obr. 5 odráží známou skutečnost, že zvýšená teplota urychluje strukturní přeměny při hydrataci cementu. Vzhledem k tomu, že charakter křivek REM se



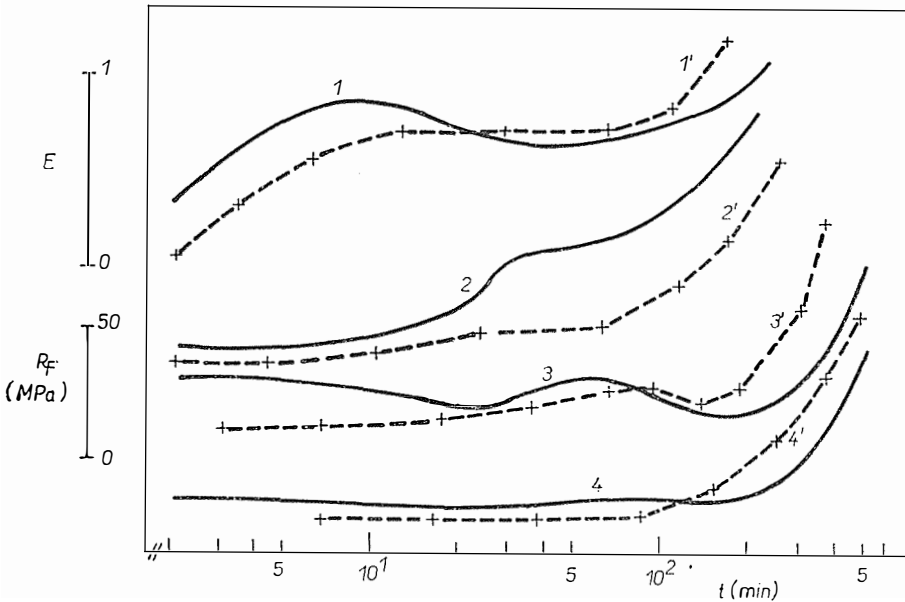
Obr. 5. Časové závislosti emanační rychlosti a plastické pevnosti charakterizující hydrataci cementu (PC 400, Čížkovice,  $v_{fc} = 0,3$ ) při teplotách 35 °C; (křivka 1 a 1'), 45 °C (křivka 2 a 2') a 85 °C (křivka 3 a 3') křivky 1, 2 a 3 představují emanační rychlost, křivky 1', 2' a 3' plastickou pevnost.

v podstatě nemění, lze předpokládat, že mechanismus hydratace cementu při zvýšených teplotách je analogický. Ze srovnání křivek REM s časovými závislostmi plastické pevnosti vyplývá, že radiometrická emanační metoda umožňuje nepřímou charakterizovat fyzikálně mechanické vlastnosti tuhnoucí cementové suspenze i za zvýšených

teplot. Navíc, výhodou této metody je možnost sledovat průběh hydratace kontinuálně a v automatickém režimu. Na obr. 5 je patrný vzájemný posun odpovídajících časových závislostí REM a plastické pevnosti při hydrataci za zvýšených teplot. Tento posun je způsoben systematickou chybou v důsledku chlazení vzorků vyjmutých po tepelném ošetření za účelem diskontinuálního měření plastické pevnosti při pokojové teplotě.

### Vliv přísad na průběh hydratace cementu

Na obr. 6 jsou znázorněny průběhy emanační rychlosti a plastické pevnosti pojivových suspenzí připravených z portlandského slínku bez (křivky 1, 1') a s přísadou (křivky 2, 2'; 3, 3' a 4, 4') sádrovice v množství 2, 4 a 6 %. Měrný povrch slínku byl  $1,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , tj. podstatně vyšší než u standardně vyráběných cementů.



Obr. 6. Časové závislosti emanační rychlosti (křivky 1, 2, 3 a 4) a plastické pevnosti (křivky 1', 2', 3' a 4') pojivových suspenzí z mletého portlandského slínku ( $v_c = 0,3$ ,  $S = 1,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) bez přísady sádrovice (křivky 1, 1') a s přísadou sádrovice (2 % — křivky 2, 2'; 4 % — křivky 3, 3'; 6 % — křivky 4, 4').

Počáteční hydratační reakce, která nastává po smočení částice slínku vodou, byla z tohoto důvodu mimořádně intenzivní a nebyla experimentálně sledována. Sledované změny emanační rychlosti a plastické pevnosti po této počáteční hydrataci názorně dokumentují souvislost mezi parametrem radiometrické emanační metody, tj. emanační rychlostí a mechanickými vlastnostmi této tuhneoucí suspenze.

Vzrůst emanační rychlosti na křivce 1, obr. 6 odpovídá nárůstu plastické pevnosti na křivce 1'. V případě hydratace mletého slínku s příměsí sádrovice (viz křivky 2, 3 a 4 na obr. 6) se vzrůst emanační rychlosti projevuje později, přičemž rostoucí koncentrace sádrovice od 2 do 6 % má za následek posunutí počátku vzrůstu emanační



rychlosti. Lze předpokládat, že v této fázi hydratace dochází k tvorbě ettringitu. Zpomalení nárůstu, resp. pokles emanační rychlosti, které následují po jejím počátečním vzrůstu, indikují rekrystalizaci vytvořeného ettringitu, v jejímž důsledku se přechodně zastavuje i růst plastické pevnosti [5].

Při vzrůstajícím obsahu sádrovce od 2 do 6% se efekt odpovídající na křivkách emanační rychlosti tvorby a rekrystalizaci ettringitu postupně zmenšuje. Tomu odpovídají i změny na křivkách plastické pevnosti.

Z provedených experimentálních prací vyplývá, že radiometrická emanační metoda může poskytnout bližší informace o působení přísady o různých koncentracích na průběh tuhnutí pojivových suspenzí.

## Z Á V Ě R

Z předkládané práce vyplývá, že radiometrická emanační metoda citlivě indikuje strukturní změny, zejména v počáteční fázi hydratace cementové suspenze, i vliv teploty, příměsí, popř. jiných faktorů na tento proces. Experimentální výsledky získané pomocí této metody jsou v dobré shodě s výsledky dosud běžně používaných metod. Radiometrická emanační metoda může poskytnout nový pohled na průběh hydratace cementové suspenze z hlediska strukturních přeměn, které jsou určující pro fyzikálně mechanické vlastnosti tohoto materiálu.

Radiometrická emanační metoda má některé metodické přednosti před běžně používanými metodami. Jestliže pomocí kalorimetrie získáme informace o dosaženém stupni přeměny, který nemusí vždy dávat obraz o změnách struktury probíhajících během hydratace, radiometrická emanační metoda citlivě indikuje právě tyto změny struktury. K charakterizaci produktů hydratace cementu pomocí měrného povrchu nebo pórovitosti se používá vzorků, v nichž byla hydratace zastavena, např. sušením, vakuováním nebo vymrazováním, přičemž může dojít k podstatným změnám struktury, měrného povrchu či pórovitosti vzorků. Pomocí radiometrické emanační metody je možno sledovat průběh hydratace cementu kontinuálně a přímo v podmínkách zadané teploty a vlhkosti. Výsledky této metody vhodně doplňují údaje ostatních metod. Metoda může najít použití při studiu hydratace cementových pojiv i v praxi, např. při operativní kontrole vhodnosti cementů používaných v technologii tepelně ošetřovaného betonu.

## Literatura

- [1] Balek V.: *Emanation Thermal Analysis* (monografie časopisu *Thermochemica Acta*, 22, 1978) 156 str.
- [2] Balek V.: *High Temp.-High Pressures*, 5, (1973) 77.
- [3] Šatava V.: *Silikattechnik* 6 (1955) 338.
- [4] Stein H. N.: *J. appl. chem.* 11 (1961) 474.
- [5] Balek V., Šatava V., Dohnálek J.: *Proc. of Int. Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. 3, Th. 6, s. 72. Paris 1980. s. 72.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ С ПОМОЩЬЮ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО ЭМАНАЦИОННОГО МЕТОДА I. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА

Владимир Балек, Иржи Доуналек\*

*Институт ядерных исследований, Ржевск;*

\*) *Строительный институт Пражского политехнического института, Прага*

Способ исследования гидратации цемента заключается в применении радиометрического эманационного метода (РЭМ). Способ состоит в измерении скорости выделения радона из меченых проб цементной суспензии.

С помощью радиометрического эманационного метода можно исследовать изменения поверхности и микроструктуры, протекающие при гидратации цемента, непрерывно и прямо в динамических условиях гидратации при заданной влажности и температуре окружающей среды пробы. Этот метод отличается от до сих пор применяемых методов. Сопоставление результатов РЭМ с результатами измерения пластической прочности, прочности при сжатии, скорости ультразвуковых волн и выделения теплоты гидратации, показывает, что радиометрический эманационный метод представляет возможность нового рассмотрения процесса гидратации цемента. Приводится также возможность использования метода для исследования влияния температуры и добавок гипса на гидратацию молотого порландского клинкера.

*Рис. 1. Схема аппаратуры для радиометрического эманационного метода; 1 — резервуар газа-носителя, 2 — стабилизатор и измеритель потока газа-носителя, 3 — установка, обеспечивающая требуемую влажность и химический состав газа-носителя, 4 — измерительный узел с пробой, 5 — терморегулятор измерительного узла, 6 — камера для детекции радиоактивности газа, 7 — измеритель потока газа-носителя, 8 — счетчик импульсов, 9 — цифровой вольтметр, 10 — печатающее устройство, 11 — самописец.*

*Рис. 2. Общий вид аппаратуры для радиометрического эманационного метода, производимой фирмой NETZSCH (ФРГ).*

*Рис. 3. Сопоставление временных зависимостей измеряемых величин, характеризующих гидратацию цементного раствора (РС — 400 Чижковице, В/Ц = 0,3) при температуре 20 °С; кривая 1 — скорость эманации, кривая 1' — первая производная скорости эманации, кривая 2 — скорость выделения гидратационного тепла Q, кривая 3 — импульсная скорость ультразвуковых волн. Интервал между началом и концом схватывания цементного раствора, устанавливаемый с помощью прибора Вика, обозначен штрихами.*

*Рис. 4. Сопоставление временных зависимостей величин, характеризующих гидратацию цемента (РС 400, Чижковице, В/Ц = 0,3) при температуре 20 °С; кривая 1 — скорость эманации, кривая 1' — первая производная скорости эманации, кривая 2 — пластическая прочность, кривая 3 — прочность на сжатие. Интервал между началом и концом схватывания цементного раствора, устанавливаемый с помощью прибора Вика, обозначен штрихами.*

*Рис. 5. Временные зависимости эманационной скорости и пластической прочности характеризующие процесс гидратации цемента (ПЦ 400 Чижковице, В/Ц = 0,3) при температурах 35 °С (кривые 1 и 1'), 45 °С (кривые 2 и 2') и 85 °С (кривые 3 и 3'). Кривые 1, 2 и 3 соответствуют эманационной скорости, кривые 1', 2' и 3' соответствуют пластической прочности.*

*Рис. 6. Временные зависимости эманационной скорости (кривые 1, 2, 3 и 4) и пластической прочности (кривые 1', 2', 3' и 4') суспензий вяжущих приготовленных из порландского клинкера (С = 1,9 м<sup>2</sup>, г<sup>-1</sup>, с/ц = 0,3) без добавки гипса (кривые 1 и 1') и с добавкой гипса (в количестве 2% — кривые 2 и 2'; 4% — кривые 3 и 3'; 6% — кривые 4 и 4').*

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

I. INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURAL CHANGES  
TAKING PLACE IN THE COURSE OF CEMENT HYDRATION

Vladimír Balek, Jiří Dohnálek\*)

*Nuclear Research Institute, Řež*

*\*) Building Research Institute of the Technical University Prague, Prague*

A new method for studying the process of the hydration of cement, based on the use of the radiometric emanation method (REM) is described. The principle of the method consists of the measuring the rate of release of radon from labelled specimens of cement suspension.

The radiometric emanation method allows to follow changes in surface and microstructure of the sample taking place in the course of cement hydration continuously and under the dynamic conditions of hydration at a given humidity degree of the surrounding gas and a given temperature. This is the advantage of the REM to the methods employed so far. By comparing between the REM results and the results of the measurement of the penetration resistance, the compressive strength, the ultrasonic pulse velocity and the liberation of hydration heat it is shown that the radiometric emanation method provides quite new aspects of the hydration of cement. The method can likewise be employed for studying the effect of temperature on the hydration of Portland cement, and the effect of gypsum additions on the hydration of ground Portland clinker.

*Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for the radiometric emanation method; 1 — carrier gas reservoir, 2 — carrier gas stabilizer and flow-meter, 3 — equipment providing the required moisture content and chemical composition of the carrier gas, 4 — measuring cell with the sample, 5 — measuring cell temperature controller, 6 — chamber of gas activity detection, 7 — carrier gas flow-meter, 8 — impulse counter, 9 — digital voltmeter, 10 — printer, 11 — recorder.*

*Fig. 2. Overall view of the commercial apparatus for the radiometric emanation method by NETZSCH (FRG).*

*Fig. 3. A comparison of the time dependence of experimental values characterizing the hydration of the cement suspension (Portland cement 400, Čížkovice,  $w/c = 0.3$ ) at 20 °C; curve 1 — emanating rate, curve 1' — first-order derivative of emanating rate, curve 2 — the rate the liberation of hydration heat  $Q$ , curve 3 — pulse velocity.*

*The interval between the beginning and the end of cement suspension setting determined by the standard Vicat test is indicated by hatching.*

*Fig. 4. A comparison of the time dependences of values characterizing hydration of cement (PC 400, Čížkovice,  $w/c = 0.3$ ) at 20 °C, curve 1 — emanating rate, curve 1' — first-order derivative of the emanating rate, curve 2 — penetration resistance, curve 3 — compressive strength (The same notice as for Fig. 3).*

*Fig. 5. Time dependence of the emanating rate and the penetration resistance characterizing the hydration of cement (PC 400, Čížkovice,  $w/c = 0.3$ ) at 35 °C (curve 1 and 1'), 45 °C (curve 2 and 2') and 85 °C (curve 3 and 3')*

*Curves 1, 2 and 3 represent the emanating rate, curves 1', 2' and 3' represent the penetration resistance.*

*Fig. 6. Time dependences of the emanation rate (curves 1, 2, 3 and 4) and penetration resistance (curves 1', 2', 3' and 4') of binder suspensions of ground Portland clinker ( $w/c = 0.3$ ,  $S = 1.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) without gypsum additions (curves 1, 1') and with gypsum additions (2 % — curves 2, 2'; 4 % — curves 3, 3'; 6 % — curves 4, 4').*