

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00099

(22) Data de depozit: 16/02/2018

(41) Data publicării cererii:
29/06/2018 BOPI nr. 6/2018

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU PROTECȚIA
MEDIULUI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR. 294, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• POTERAȘ GEORGE, STR.PAȘCANI
NR. 1, BL. D5, SC. 5, ET. 4, AP. 30,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• DEAK GYORGY, STR. FLORILOR, BL. 43,
SC. 2, AP. 5, BĂLAN, HR, RO;
• NICOLAE ALINA FLORINA,
STR.GEORGE VÂLSAN NR.12, BL.109,
SC.2, ET.8, AP.103, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DĂESCU ANDREEA IOANA,
STR.FABRICII NR.6, BL.25/3, SC.B, AP.76,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• BURLACU IASMINA FLORINA,
STR.PANDURI NR.3, BL.H13, SC.D, ET.1,
AP.5, CĂLĂRAȘI, CL, RO

(54) METODĂ ELECTROCHIMICĂ PENTRU DIAGNOSTICAREA
REAȚIILOR ALCALII-AGREGATE ÎN LABORATOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de laborator care combină principiile ale metodei chimice cu principiile electrochimice, în vederea diagnosticării reacțiilor alcalii - agregate. Metoda conform invenției constă în aplicarea unui tratament electrochimic unor bare (1) de mortar, prin montarea la extremitățile acestora a unor repere (2) din inox, pe mijlocul secțiunii longitudinale ale barelor (1) fiind prevăzută câte un fir (3) metalic legat doar la unul dintre reperele (2) de inox, fiind lăsat liber la celălalt capăt, pentru a nu împiedica expansiunea barelor; seriile de astfel de bare au fost imersate în poziție verticală, pe aproximativ jumătate din lungimea lor, într-un bazin (5) conținând o soluție (4) 1N de NaCl, barele fiind conectate în paralel la polul negativ al unei surse (6) de curent continuu, prin intermediul reperelor (2) de inox; ca anodi au fost utilizate bare (7) din grafit, tratamentul electrochimic a fost aplicat seriilor de bare (1) de mortar la 24 h de la confecționare, și a avut o durată totală de 6 h, în 3 cicluri a câte 2 h, la un interval de 22 h între cicluri, pe toată durata tratamentului electrochimic temperatura electrolitului fiind menținută în jurul valorii de $38 \pm 2^\circ\text{C}$.

Revendicări: 3
Figuri: 6

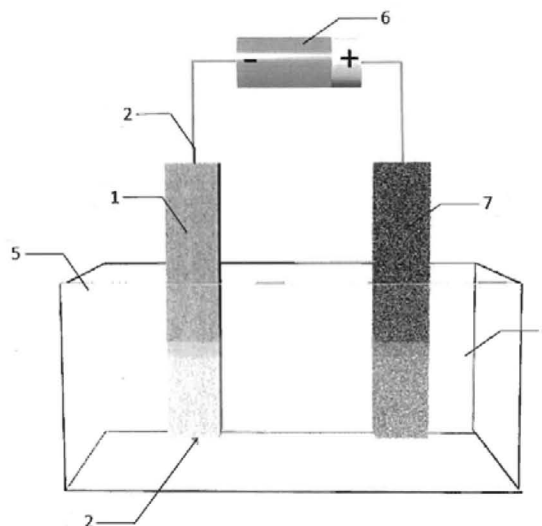


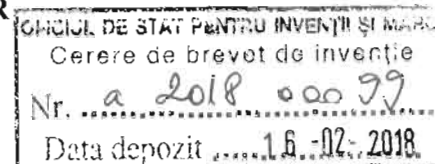
Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



METODA ELECTROCHIMICĂ PENTRU DIAGNOSTICAREA REACȚIILOR ALCALII-AGREGATE ÎN LABORATOR

DESCRIEREA INVENȚIEI



Invenția de față se referă la o metodă utilizată în vederea diagnosticării reacțiilor alcalii-agregate în laborator. Această metodă combină principiile ale metodei chimice, cu principiile electrochimice, rezultatele fiind exprimate similar metodelor de expansiune. Prin utilizarea metodei electrochimice se urmărește accelerarea reacțiilor alcalii-agregat și obținerea unor informații din care să rezulte o mai bună exprimare a capacității reactive a agregatelor testate.

Reacția alcalii-agregat reprezintă un proces chimic ireversibil, care are loc între silicea reactivă prezentă în unele agregate și soluția alcalină din jur, având ca produs de reacție un gel fără proprietăți liante. Umflarea gelului induce tensiuni interne în beton, provocând dezlipirea interfețelor agregat-matrice liantă, care determină inițierea și propagarea unor rețele de fisuri. Betonul este deosebit de vulnerabil la acest tip de deteriorare deoarece are rezistențe reduse la tracțiune, rețelele de fisuri înrăutățind și mai mult această caracteristică a betonului.

Reacțiile alcalii-agregate sunt responsabile pentru deteriorarea a numeroase structuri din beton din întreaga lume. În România, preocupările privind aceste reacții au început în anii 1950, când a fost preluat normativul american ASTM C289 - Metoda standard de testare a potențialului de reactivitate alcalii-agregat a agregatelor (Metoda chimică) și editat primul standard românesc care face referire la verificarea în laborator a reactivității agregatelor față de alcaliile din ciment.

Riscul utilizării în betoane a unor agregate reactive este foarte mare, durabilitatea betoanelor putând fi serios afectată, cu consecințe grave asupra stabilității structurii. Deoarece inițierea și propagarea reacțiilor alcalii-agregat în betoane sunt procese ce se manifestă într-un timp relativ lung (de la câțiva ani la câteva zeci de ani), diagnosticarea în laborator a reactivității agregatelor față de alcaliile din ciment este necesară în vederea prevenirii dezvoltării lor în structurile din beton. În acest scop, au fost dezvoltate o serie de metode care să verifice potențialul reactiv al unor agregate care urmau a fi utilizate în betoane sau să testeze compatibilitatea acestora cu cimenturi care diferă prin conținutul lor în alcalii.

Metodele de testare în laborator a reacțiilor alcalii-agregate pot fi clasificate în metode petrografice, metode chimice, metoda barelor din mortar, metoda prismelor din beton, metode accelerate și ultra-accelerate.

Plecând de la ipotezele privind mecanismele posibile de producere a reacțiilor alcalii-agregate, prin aplicarea metodei electrochimice propuse, reacția este accelerată în laborator. Acest lucru este realizat prin crearea unei diferențe de potențial care conduce la intensificarea schimbului de ioni, în direcția favorabilă dezvoltării reacțiilor.

În vederea verificării eficienței acestei metode, au fost efectuate investigații de laborator. În acest sens, a fost aplicat un tratament electrochimic unor bare de mortar (1) confecționate conform ASTM C227 - Metoda standard de testare a potențialului de reactivitate alcalii-agregat (Metoda barelor de mortar). La extremitățile barelor au fost montate repere din inox (2). Pe mijlocul secțiunii longitudinale, barele au fost prevăzute cu un fir metalic (3), legat doar la unul din reperele din inox, fiind lăsat liber la celălalt capăt, pentru a nu împiedica expansiunea barei. Serii de astfel de bare au fost imersate, în poziție verticală, pe aproximativ jumătate din lungimea lor, într-o soluție 1N de NaCl (4), într-un bazin (5). Barele au fost

conectate, în paralel, la polul negativ al unei surse de curent continuu (6). Conectarea s-a realizat prin intermediul reperelor din inox. Ca anodi, au fost utilizate bare de grafit (7). Tratamentul electrochimic a fost aplicat seriilor de bare de mortar, la 24 de ore de la confecționare. Durata totală a tratamentului a fost de 6 ore, în trei cicluri, a câte 2 ore fiecare, aplicate la un interval de 22 ore. Pe parcursul tratamentului electrochimic, temperatura electrolitului a fost menținută constantă, în intervalul $38\pm 2^{\circ}\text{C}$. Între două cicluri de tratament electrochimic și după încheierea acestuia, barele de mortar au fost păstrate în condiții de temperatură și umiditate, conform ASTM C227 - Metodei standard de testare a potențialului de reactivitate alcalii-agregat (Metoda barelor de mortar).

Expansiunea liniară a barelor de mortar a fost măsurată la diferite intervale de timp. Comparativ cu metoda barelor de mortar aplicată unor probe martor de compoziție similară, aplicarea metodei electrochimice a condus la o amorsare mai rapidă a reacției (expansiunile înregistrate la vârste mici evidențiază acest lucru) și la o mai bună exprimare a capacității reactive a agregatelor testate (afirmație confirmată de expansiunile obținute la vârste mari).

Analizând rezultatele obținute (figurile 3 și 4), pentru vârsta de 6 luni, se constată că, fără excepție, toate compozițiile studiate prin metoda electrochimică au prezentat expansiuni mai mari față de cele obținute prin metoda barelor de mortar. Rezultatele obținute demonstrează că aplicarea metodei electrochimice a condus la o amorsare mai rapidă a reacției (expansiunile înregistrate la vârste mici evidențiază acest lucru) și, totodată, la o mai bună exprimare a capacității reactive a agregatelor testate (afirmație confirmată de expansiunile obținute la vârste mari).

Pe parcursul cercetărilor a fost verificată și ipoteza potrivit căreia expansiunile mari obținute prin noua metodă s-ar datora exclusiv menținerii barelor de mortar în soluție 1N de NaCl.

Pentru aceasta, au fost confecționate trei serii de bare de mortar, folosind un agregat andezitic reactiv, de carieră. Cele trei serii de bare au fost confecționate conform ASTM C227 - Metodei standard de testare a potențialului de reactivitate alcalii-agregat (Metoda barelor de mortar), cu mențiunea că seria ce urma să fie supusă tratamentului electrochimic a fost prevăzută cu dispozitivele specifice. Modul de păstrare și/sau de tratare a barelor de mortar a fost următorul: seria martor a fost păstrată conform condițiilor impuse de metoda barelor de mortar, a doua serie - în aceleași condiții, dar pe durata tratamentului au fost transferate într-o soluție 1N de NaCl, iar a treia serie a fost supusă tratamentului electrochimic. În figura 5 sunt prezentate, grafic, expansiunile obținute până la vârsta de 150 zile. Simpla imersare în soluția 1N de NaCl a barelor de mortar din a doua serie nu a influențat expansiunea lor, aceasta menținându-se în limitele expansiunii obținute pe seria de bare martor, păstrate în condițiile impuse de metoda barelor de mortar.

Același experiment a fost realizat pe 3 serii de bare de mortar având în compoziție agregate nereactive, testate în conformitate cu procedurile descrise anterior. Și în acest caz, simpla imersare în soluția de clorură de sodiu nu influențează semnificativ expansiunea barelor. Dat fiind caracterul nereactiv al agregatelor, prin aplicarea metodei tratamentului electrochimic, nu s-au înregistrat expansiuni mari. Rezultatele obținute sunt reprezentate grafic în figura 6.

În consecință, se poate considera că expansiunile mari obținute prin metoda electrochimică nu se datorează menținerii barelor de mortar în soluție 1N de NaCl. Rezultatele obținute permit să se ia în considerare faptul că metoda electrochimică evidențiază mai bine potențialul reactiv al agregatelor în raport cu alcaliile, printr-o amorsare mai rapidă a reacției.

Sunt cunoscute multe invenții care au la bază utilizarea de tratamente electrochimice, printre care se menționează:

- US 20020175087 A1 - se referă la utilizarea metodei electrochimice pentru aplicațiile în care se urmărește evoluția unei reacții chimice, în special în aplicațiile senzorilor în care progresul reacției unui analit poate fi util în determinarea concentrației de analit;
- US 3400054 A – se referă, în general, la dispozitive electrochimice și, în particular, la celule de combustie, utilizate pentru conversia între formele de energie chimică și electrică;
- US 20070158212 A1 – se referă la un sistem de detecție electrochimică a compușilor nitro-aromatici din aer, care utilizează un electrod cu carbon sau carbon/aur cu o suprafață modificată pentru a crește cinetica electronilor de transfer al compușilor nitro-aromatici. Această invenție este potrivită pentru testarea portabilă a compușilor explozivi în aer;
- US 5246551 A – se referă la metodele electrochimice de producere a hidroxizilor de metale alcaline fără co-producția de clor;
- US 20030106805 A1 - se referă la o metodă pentru producerea electrochimică a alcoolatilor alcalini în care sunt utilizate soluții saline apoase pe partea anodică și o celulă electrolitică;
- WO 1997029220 A1 - se referă la o metodă electrochimică și la un electrod al acesteia, ce poate fi aplicată la o mare varietate de utilizări, în special pentru tratarea betonului armat.
- US 6332971 B1 – se referă la aplicarea unui curent electric de aproximativ 1 A/m² la armarea în beton.
- CA 2342620 C - se referă la o metodă de tratare electrochimică ce se aplică structurilor din beton precomprimat, armate cu bare de oțel. Această metodă se aplică în special pentru regenerarea structurilor din beton carbonat cu alcalinități scăzute, structuri de beton conținând structuri de ioni de clor și beton care conține agregate care pot fi supuse reacției de alcalii-agregate.

Problema pe care o rezolvă aplicarea metodei electrochimice se referă la diagnosticarea reacțiilor alcalii-agregate în laborator, lucru deosebit de important în ceea ce privește stabilirea reactivității agregatelor care vor fi utilizate în construcții. Spre deosebire de metodele aplicate în prezent, aplicarea metodei electrochimice conduce la o amorsare mai rapidă a reacției și la o mai bună exprimare a capacității reactive a agregatelor testate, fără a denatura fenomenul.

De menționat faptul că, până în prezent, nu a fost identificată nicio metodă care să aibă la bază tratamente electrochimice pentru verificarea în laborator a reacțiilor alcalii-agregate. Totodată, metoda electrochimică poate fi aplicată pe toate tipurile și dimensiunile de bare din mortar și beton.

Se dă în continuare un exemplu de metodă electrochimică pentru diagnosticarea reacțiilor alcalii-agregate în laborator, în legătură cu imaginile din Fig. 1 – 7 care reprezintă:

Fig. 1 – Reprezentare schematică a metodei electrochimice;

Fig. 2 – Secțiune longitudinală prin bara de mortar;

Fig. 3 – Expansiuni, obținute prin metoda electrochimică și metoda barelor de mortar, pe bare din mortar conținând agregate de carieră;

Fig. 4 – Expansiuni, obținute prin metoda electrochimică și metoda barelor de mortar, pe bare din mortar conținând agregate de balastieră;

Fig. 5 – Expansiunea în timp a seriilor de bare de mortar preparat cu agregat andezitic (reactiv);

Fig. 6 – Expansiunea în timp a seriilor de bare de mortar confecționate cu agregate nereactive.

Elementele caracteristice figurilor reprezintă:

- 1 – Bară mortar;
- 2 – Reper din inox;
- 3 – Fir metalic;
- 4 – Soluție 1N de NaCl;
- 5 – Bazin;
- 6 – Sursă de curent continuu;
- 7 – Bară grafit;

Unor **bare de mortar** (1) confecționate conform ASTM C227 - Metoda standard de testare a potențialului de reactivitate alcalii-agregat (Metoda barelor de mortar) li s-a aplicat un tratament electrochimic. La extremitățile barelor (1) au fost montate **reper din inox** (2). Pe mijlocul secțiunii longitudinale, barele de mortar (1) au fost prevăzute cu un **fir metalic** (3), legat doar la unul din reperele din inox (2), fiind lăsat liber la celălalt capăt, pentru a nu împiedica expansiunea barei. Serii de astfel de bare (1) au fost imersate, în poziție verticală, pe aproximativ jumătate din lungimea lor, într-o **soluție 1N de NaCl** (4), într-un **bazin** (5). Barele de mortar (1) au fost conectate, în paralel, la polul negativ al unei **surse de curent continuu** (6). Conectarea s-a realizat prin intermediul reperelor din inox (2). Ca anodi, au fost utilizate **bare de grafit** (7).

Tratamentul electrochimic a fost aplicat seriilor de bare de mortar (1), la 24 de ore de la confecționare. Durata totală a tratamentului a fost de 6 ore, în trei cicluri, a câte 2 ore fiecare, aplicate la un interval de 22 ore. Pe parcursul tratamentului electrochimic, temperatura electrolitului a fost menținută constantă jurul valorii de $38\pm 2^{\circ}\text{C}$. În intervalul dintre două cicluri și după încheierea tratamentului electrochimic, barele de mortar au fost păstrate în condiții de temperatură și umiditate, conform metodei barelor de mortar.

METODA ELECTROCHIMICĂ PENTRU DIAGNOSTICAREA REACȚIILOR ALCALII-AGREGATE ÎN LABORATOR

REVENDICĂRI

1. Metoda electrochimică pentru diagnosticarea reacțiilor alcalii-agregate în laborator este **caracterizată prin aceea că** se poate aplica seriilor de bare de mortar (1) [prevăzute la extremități cu repere din inox (2), iar pe mijlocul secțiunii longitudinale, cu un fir metalic (3)], prin imersarea, în poziție verticală, într-o soluție 1N de NaCl (4), într-un bazin (5) și prin conectarea, în paralel, la polul negativ al unei surse de curent continuu (6), prin intermediul reperelor din inox (2), ca anodi fiind utilizate bare de grafit (7).
2. Metoda electrochimică pentru diagnosticarea reacțiilor alcalii-agregate în laborator, conform revendicării 1, este **caracterizată prin aceea că** barele de mortar (1) sunt prevăzute, pe mijlocul secțiunii longitudinale cu un fir metalic (3), legat doar la unul din reperele din inox (2), fiind lăsat liber la celălalt capăt, pentru a nu împiedica expansiunea barei, ce permite transmiterea curentului electric în corpul barei de mortar, care în prealabil, a fost imersată în poziție verticală, într-o soluție 1N de NaCl (4), într-un bazin (5).
3. Metoda electrochimică pentru diagnosticarea reacțiilor alcalii-agregate în laborator, conform revendicării 1, este **caracterizată prin aceea că** poate fi aplicată pe toate tipurile și dimensiunile de bare din mortar și beton.

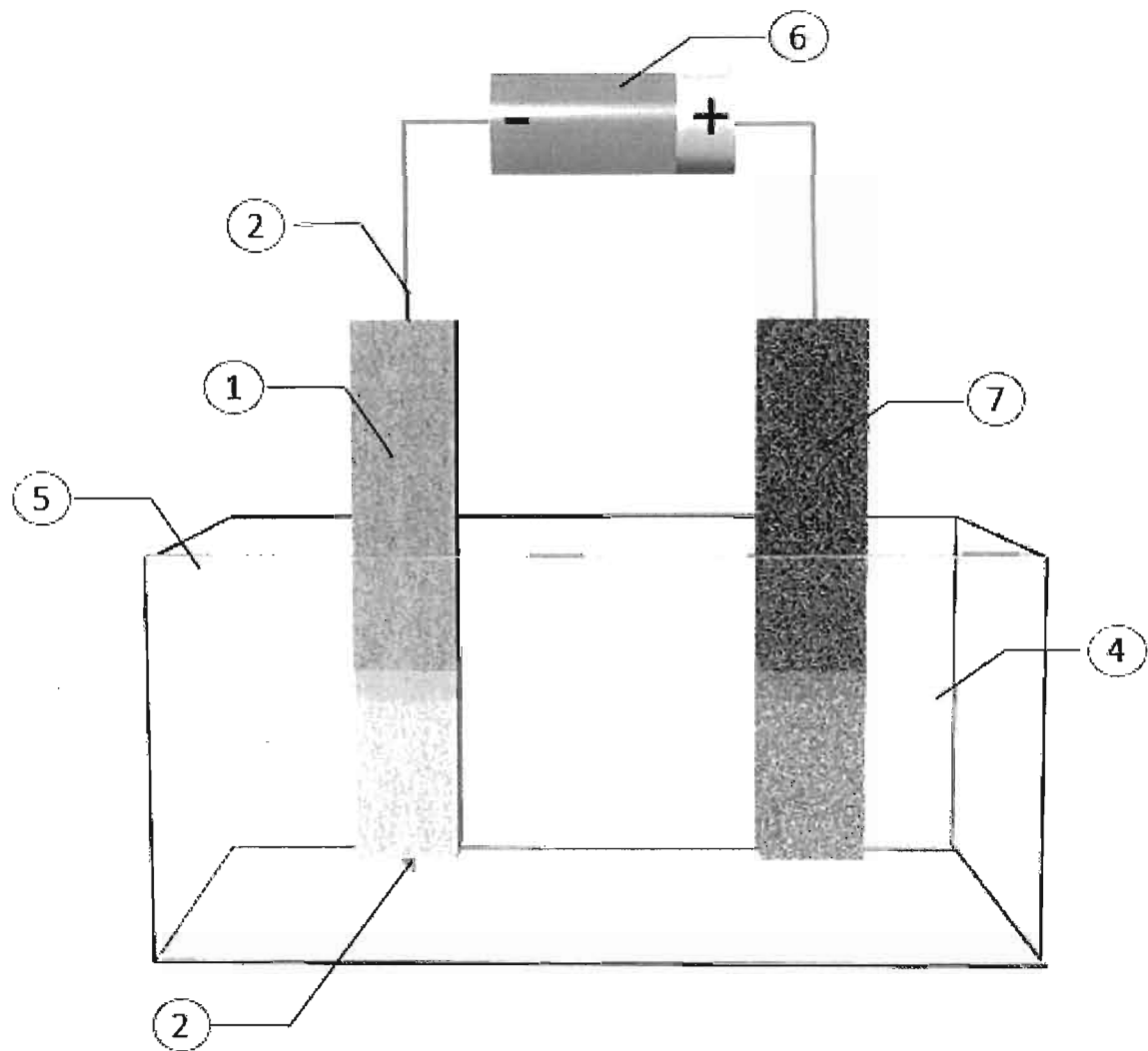


Fig. 1. Reprezentare schematică a metodei electrochimice

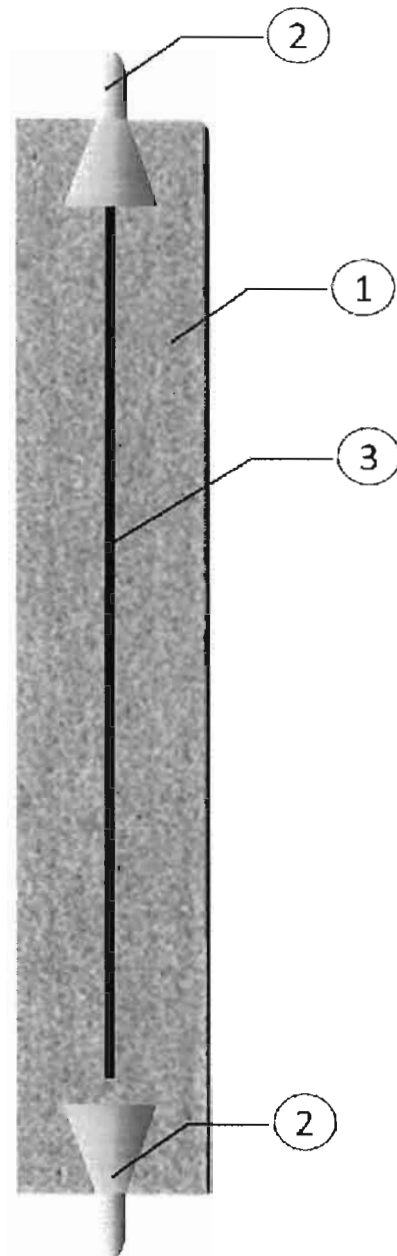


Fig. 2. Secțiune longitudinală prin bara de mortar

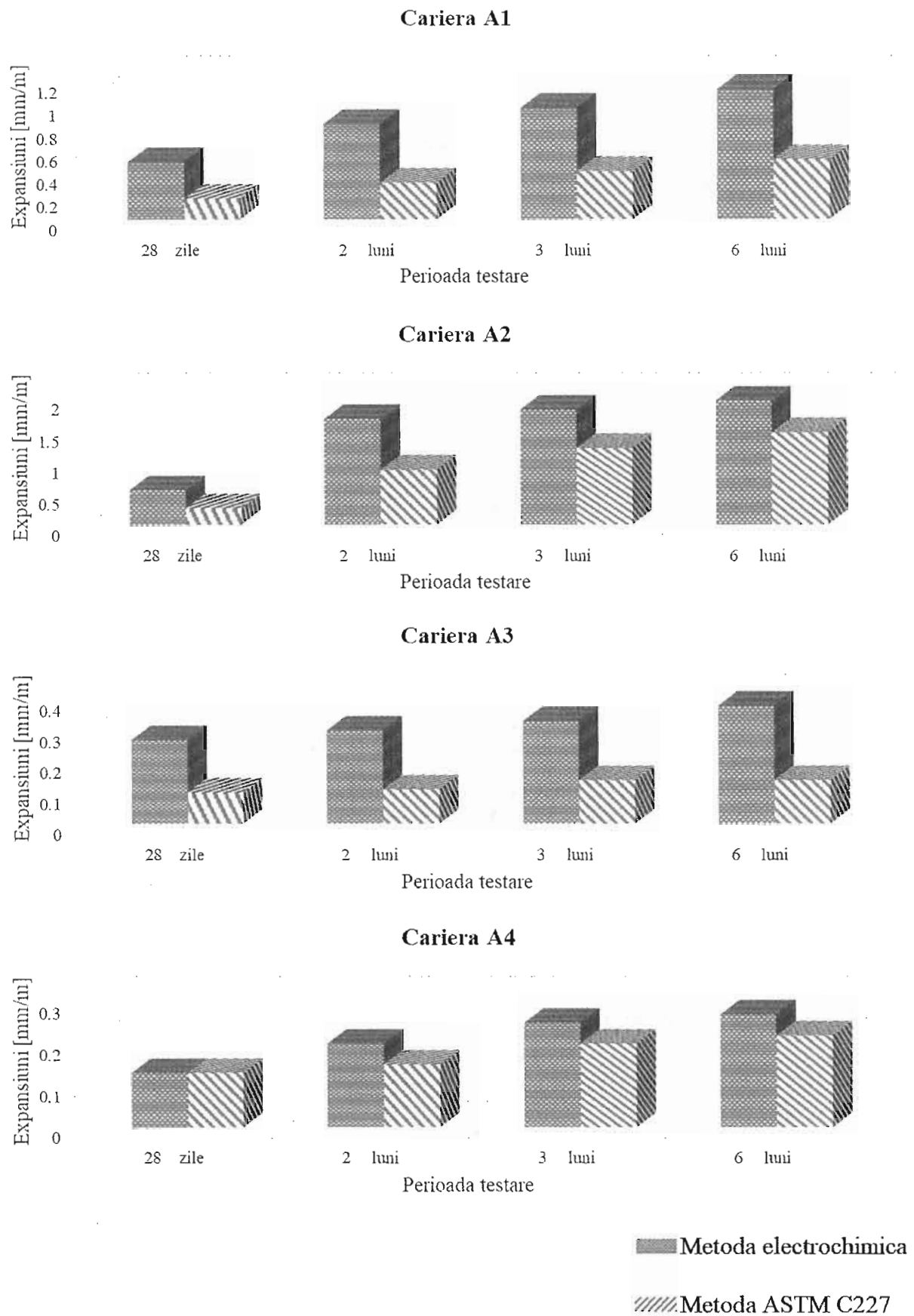


Fig. 3. Expansiuni, obținute prin metoda electrochimică și metoda barelor de mortar, pe bare din mortar conținând agregate de carieră

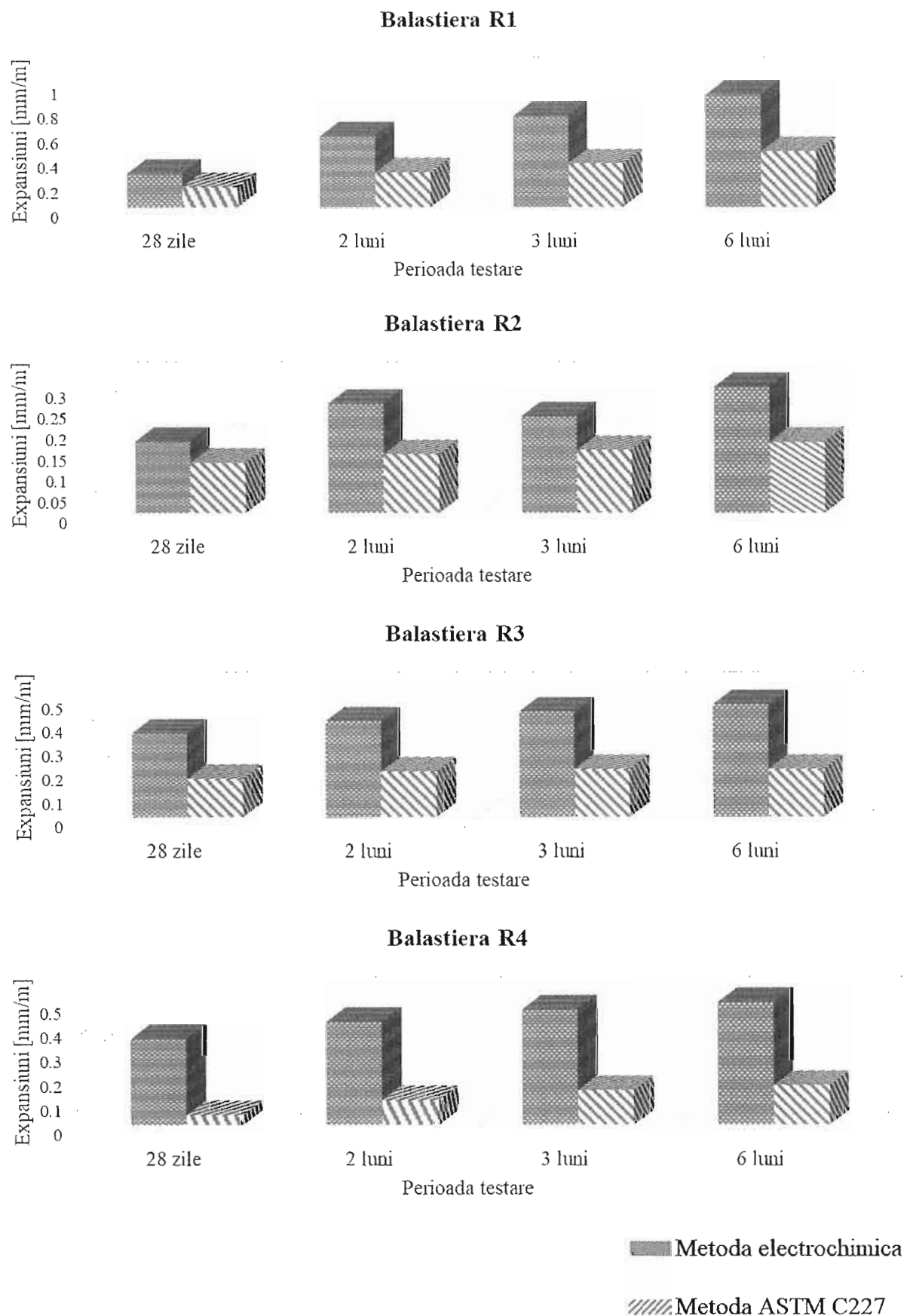


Fig. 4. Expansiuni, obținute prin metoda electrochimică și metoda barelor de mortar, pe bare din mortar conținând agregate de balastieră

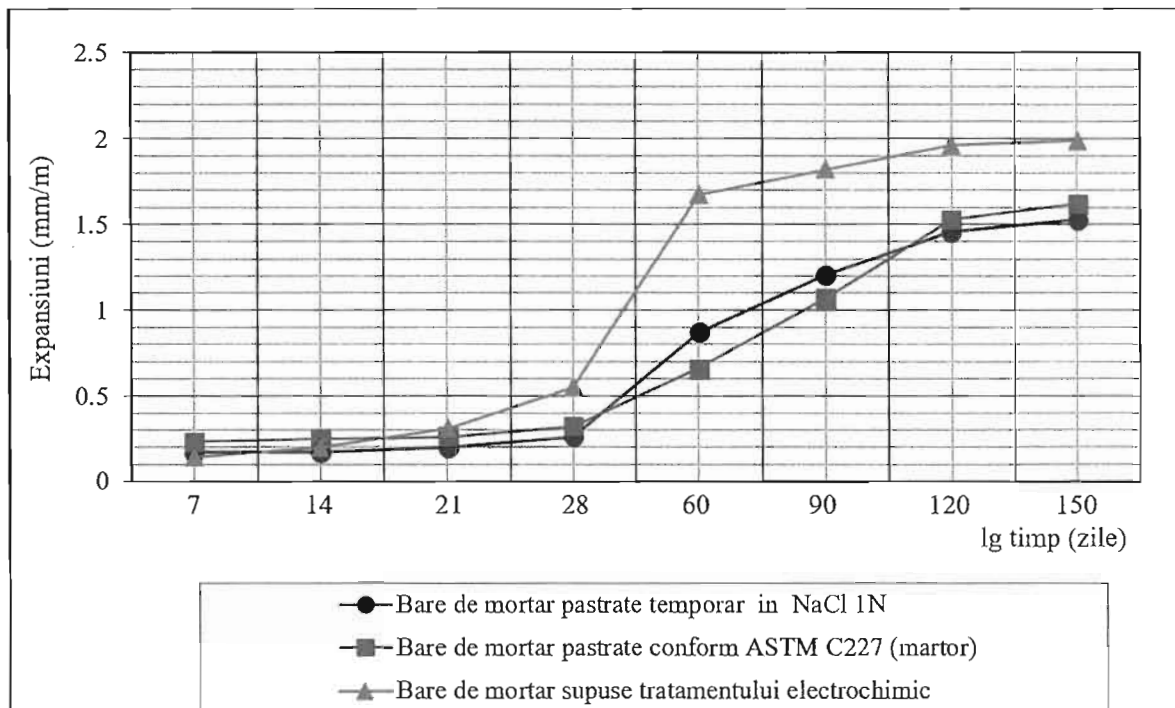


Fig. 5. Expansiunea în timp a seriilor de bare de mortar preparat cu agregat andezitic (reactiv)

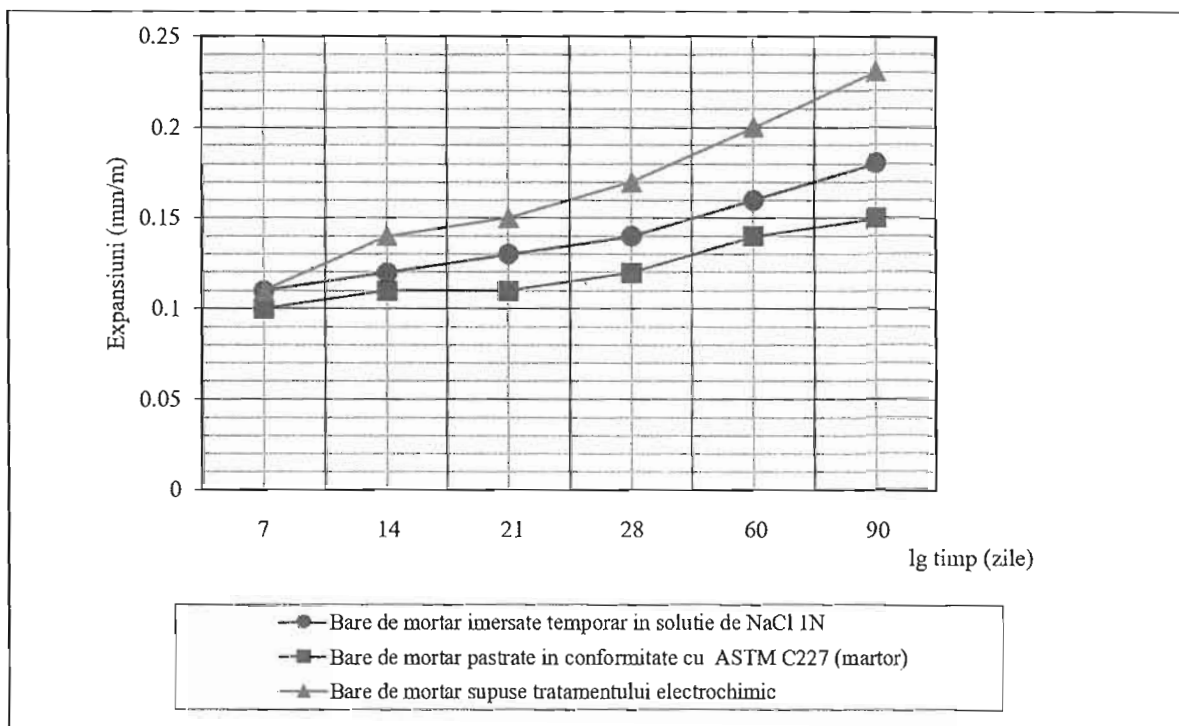


Fig. 6. Expansiunea în timp a seriilor de bare de mortar confecționate cu agregate nereactive