

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАЛОРИМЕТРИИ В ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТА И БЕТОНА

А.В. Ушеров-Маршак, А.В. Кабусь, Н.Н. Исаенко

Харьковский национальный университет строительства и архитектуры,
61002, Харьков, ул. Сумская, 40,
тел. (057) 706-18-25, e-mail: calorimetry_centra@ukr.net

М.В. Омельченко

ООО «Будиндустрия ЛТД»,
69057, Запорожье, пр. Ленина, 158,
тел. (061) 224-66-21, m_bi@a-teleport.com

В.П. Слипушенко

ННЦ «Институт метрологии»,
61002, Харьков, ул. Мироносицкая, 42,
тел. (057) 704-98-06, e-mail: vsl@metrology.kharkov.ua

New trends of calorimetry considered. Types of field semi-adiabatic calorimeters for cement systems are reviewed. Requirements for them are described. Methods of calibration of the calorimeters proposed.

Высокие свойства современных бетонных смесей и бетонов во многом обеспечиваются применением индивидуальных и комплексных химических и минеральных добавок [1]. Механизмы действия добавок определяются самопроизвольными элементарными процессами – смачиванием, адсорбцией, растворением, зародышеобразованием, кристаллизацией и пр. Естественна сложность оценки эффективности добавок на концептуальном физико-химическом уровне, а чисто технологическая оценка лишь констатирует плюсы и минусы влияния добавки. В результате – снижение эффективности добавок в технологии бетона.

Эти сложности в производственных условиях усугубляются колебанием составов, характеристик цемента и добавок, а иногда и их отсутствием по ряду различных объективных и субъективных причин. При этом одновременно усложняются задачи обеспечения однородности свойств бетона, минимизации расхода цемента, вырастают риски получения некондиционной продукции. Все эти факторы ведут за собой потребность в увеличении объемов трудоемких и затратных испытаний.

Для решения вопросов несовместимости, изменчивости свойств материалов, в настоящее время разрабатываются различные методики и средства, позволяющие в короткие сроки и при минимальных затратах определить источник возможных проблем. Одним из эффективно развивающихся и приобретающих широкое применение является метод калориметрии [5,8].

Калориметрия системно используется в химии и технологии цемента и бетона [2], особенно масштабно обращение к изотермической калориметрии для сравнительной оценки влияния рецептурного и температурного факторов на раннюю гидратацию цемента. Любые добавки меняют кинетику гидратации цемента, причем, в лучшую или худшую сторону. Ускорение или замедление темпа гидратации отражается на термокинетических и температурно-временных зависимостях. Простое качественное сравнение зависимостей влияние добавки позволяет приблизительно оценить возможность достижения технологического эффекта и её совместимости с цементом. Однако, до недавнего времени применение калориметрии в этих целях, носило в основном научно-исследовательский характер.

Замена дорогостоящей габаритной измерительной аппаратуры доступными многоканальными измерителями-регистраторами позволила применять калориметрию в любой строительной лаборатории или на строительной площадке. Во многих странах

начали стандартизировать применение калориметрии с целью оценки рецептурных решений и др. технологических задач [3,4].

В настоящее время, наряду с изотермическими калориметрами типа Кальве, все чаще применяются полуадиабатические калориметры с нестационарной оболочкой [5-9], названные нами термосными калориметрами сравнения. В самых простых моделях калориметров отсутствуют термостаты, используются недорогостоящие температурные датчики и самые обычные теплоизолирующие материалы типа пенопласта. Часто данные калориметрические установки изготавливают непосредственно в условиях исследовательских или испытательных лабораторий (Рис.1).



Рис. 1. Калориметрические установки «Coffee cup»

Принцип действия калориметров заключается в измерении и сравнении температуры твердеющих образцов цементов, растворов или бетонов. Для компенсации колебания температуры окружающей среды используется дифференциальная схема, для этого в одну из калориметрических ячеек устанавливается опорный образец с теплоемкостью близкой к испытуемому образцу. Температура опорного образца программно вычитается из температуры твердеющего образца, в результате получается разница температур ΔT , которая и показывает тепловой эффект.

Данные калориметры в основном используют для сравнения различных производителей добавок, определения потенциальных проблем несовместимости материалов, проведения прогнозных оценок сроков схватывания смесей, темпа набора ранней прочности и др.

Например, при определении влияния ускоряющих добавок (рис.2) явно видно значительное изменение температуры составов с добавками (2,3 и 4) по сравнению с контрольным (1). Однако состав 2 показал наоборот замедляющий эффект, что говорит о несовместимости добавки с контрольным составом. Эффективность в данном случае показал состав 4.

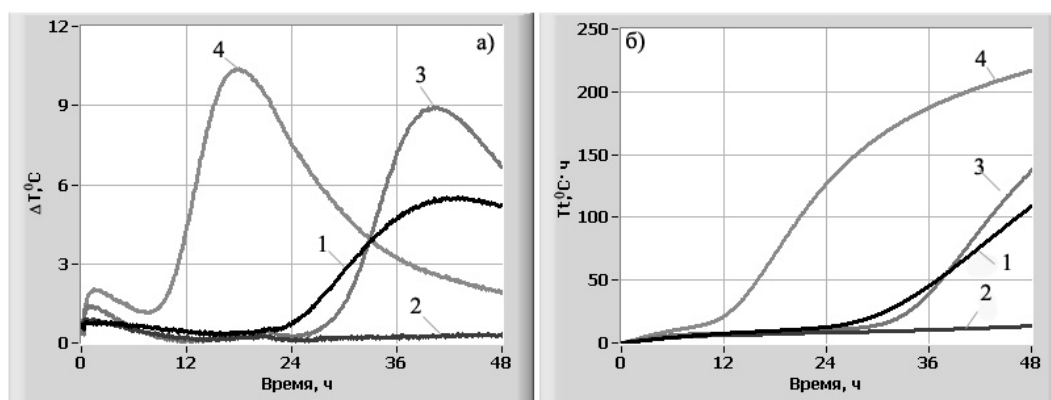


Рис. 2. Температурные зависимости твердения цемента
1 – контрольный; 2, 3, 4 – составы с добавками

Важным является учитывать, что температурные данные сопоставимы только в условиях одной термосной установки, при одинаковом влиянии окружающей среды и при близких теплоемкостях составов. Кроме того обязательным условием является наличие базового состава, изготавливаемого в каждой серии испытаний с целью сравнительного анализа. Вместе с тем, отсутствуют общепринятые единые требования к характеристикам калориметров или рекомендации к их устройству.

Так, например, американская фирма «Calmetrix», являющаяся одной из ведущих производителей приборов данного типа, в инструкции по эксплуатации в разделе «калибровка» отмечает отсутствие в необходимости калибровать термисторы для измерения температуры. А для того, чтобы убедиться, в целостности прибора после транспортировки, необходимо осуществить загрузку в калориметрические ячейки цилиндров с горячей водой одинаковой температуры, и подождать 30 мин стабилизации, после этого разница в показаниях датчиков температур не должна превышать 2°F [10]. Однозначно видно недостаточность приведенной методики для обеспечения уверенности в правильности показаний прибора, особенно со временем.

Более сложным является вопрос при изготовлении приборов в лабораторных условиях. Не ясно, как проводится их калибровка и проводится ли она вообще. Кроме того, действующая законодательная база требует, чтобы, используемые в строительных лабораториях приборы, были метрологически аттестованы.

Нами, в результате проведения длительной исследовательской работы, в развитие положений изложенных в [7], была предложена методика предусматривающая проверку следующих основных, на наш взгляд, характеристик прибора:

- абсолютная погрешность показаний датчиков температур;
- дрейф базовой линии (сигнал от калориметрической ячейки при установке в нее инертного образца);
- равенство констант теплоотдачи термоса.

Дрейф базовой линии определяется для проверки способности опорного образца компенсировать колебания температуры окружающей среды. Для этого в калориметрические ячейки устанавливаются инертные образцы с одинаковой теплоемкостью, массой и температурой равной окружающей среде, и прописывается базовая линия минимум в течение (рис.3). Температура в помещении в течение испытаний должна изменяться на $3\text{-}5^{\circ}\text{C}/\text{сут}$ со скоростью не более $1^{\circ}\text{C}/\text{ч}$.

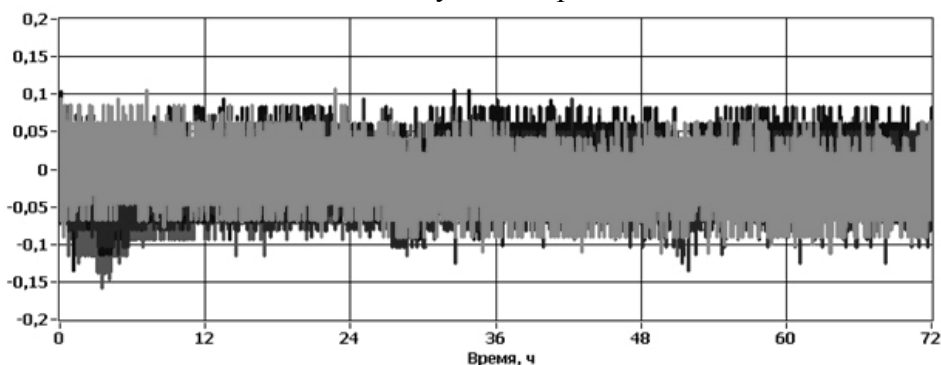


Рис. 3. Дрейф базовой линии измерительных ячеек относительно опорной

Дрейф находят по среднему отклонению каждой базовой линии от базовой линии опорной ячейки.

Определение *абсолютной погрешности* показаний температуры выполняется методом погружения датчиков температуры в термостат, либо в случае стационарно смонтированных датчиков – по тройной точке воды.

Для определения константы теплоотдачи термоса необходимо использовать методику с использованием эффекта Джоуля, описанную в EN 196-9 [11] или более упрощенную, по наблюдению за снижением температуры воды, приведенной в [12].

Данные методики были опробованы при калибровке calorimetra УСК-2 (Рис. 5).



Рис. 5. Термосный calorimetr сравнения «Будиндустрия ЛТД» УСК-2

Следует отметить, что в результате калибровки приходилось производить изменения в конструкции прибора и корректировать температурные датчики. Это свидетельствует об обязательной необходимости проведения калибровки термосных calorimetров, для обеспечения адекватности сравнения получаемых температурных зависимостей и правильности принятия технологических решений.

Список литературы

1. Colleparidi M. The new concrete. Italy, 2006. – 421 p.
2. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. – Х.:Факт,2002.–184 с.
3. Standard practice for measuring hydration kinetics of hydraulic cementitious mixtures using isothermal calorimetry: ASTM C1679-08 - USA: ASTM International, 2008. – 14 p. – (Международный стандарт).
4. Measurement of heat of hydration of cement with heat conduction calorimetry: NT BUILD 505 – ESPOO: Nordtest Tekniikantie 12, 2003. – 7 p. – (Скандинавский стандарт).
5. Developing a Simple and Rapid Test for Monitoring the Heat Evolution of Concrete Mixtures for Both Laboratory and Field Applications: Phase I Report / National Concrete Pavement Technology Center. – 2006. – 71 p. 2.
6. Sandberg P. Monitoring and Evaluation of Cement Hydration by Semi-Adiabatic Field Calorimetry / P. Sandberg, S. Liberman // ACI Special Publ. SP-241 – 2007. – P. 13-24.
7. Ушеров-Маршак А.В. Универсальный калориметрический комплекс для анализа тепловыделения вяжущих и бетонов / А.В. Ушеров-Маршак, В.П. Сопов, В.А. Токарев, А.В. Кабусь, Д.А. Краснонос, В.П. Слипушенко // Метрологія та вимірювальна техніка: VII міжн. наук.- техн. конф., 2010 р. – Харків, 2010. – С. 286-289.
8. Кабусь А.В. Температурный мониторинг твердения цементных систем / А.В. Кабусь, Н.Н. Исаенко, Е.А. Мороз, Е.В. Иващенко, Е.Б. Воропаева // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХНУБА ХОТВ АБУ, 2011. – №65. – С.256–263.
9. Библик М. С. Определение основных периодов трапецеидального Режима тепловлажностной обработки бетона / М.С. Библик, В.В. Бабицкий, С.Д. Семенюк // Ресурсоекономні матер., констр., буд. та спор.: Зб. наук. пр. – Рівне, 2011. – с. 15-22.
10. F-CAL 4000 AND F-CAL 8000 field calorimeter for concrete and cement: User manual. – Boston: Calmetix Inc., 2012. – 26 p.
11. Method of testing cement. Heat of Hydration– Semi-adiabatic method: EN 196-9-2010 – Brussels: CEN, 2010. – 24 p. – (Европейский стандарт).
12. Запорожец И.Д. Тепловыделение бетона / И.Д. Запорожец, С.Д. Огороков, А.А. Парийский. – Л-М.: Стройиздат, 1966. – 314 с.