

УДК 666.9.015.45

Мендрул А.А.,¹ Бурова З.А.,¹ Декуша Л.В.,¹ Воробьев Л.И.,¹ Кириченко И.О.²

¹*Институт технической теплофизики НАН Украины*

²*ЗАО “Евроресурс Корп”*

ПРОВЕДЕНИЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ПРОЦЕССЕ ГИДРАТАЦИИ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ НА УСТАНОВКЕ ИТ-7С

Показана можливість застосування установки ИТ-7С для проведення калориметричного аналізу протягом усього процесу гідратації бетонів. Показано, що похибка вимірювання середнього теплового потоку на описаній установці не перевищує 1 %, а коефіцієнту теплопровідності – 5 %.

Показана возможность использования установки ИТ-7С для проведения калориметрического анализа на протяжении всего процесса гидратации бетонов. Показано, что погрешность измерения среднего теплового потока на описанной установке не превышает 1 %, а коэффициент теплопроводности – 5 %.

Possibility of the use of the plant ИТ-7С is presented for the carrying out of calorimetric analysis during all process of hydration of concretes. It is represented that the error of measuring of heat-segregation on the described plant does not exceed 1 %, and coefficient of heat conductivity – 5 %.

F – площадь, м²;

I – электрический ток, А;

h – толщина образца, м;

k – коэффициент втягивания воздуха;

q – поверхностная плотность теплового потока, Вт/(м²·К);

R – тепловое сопротивление, м²·К/Вт;

T – температура, К;

Q – интегральное тепловыделение, кДж/м³,

V – объем, м³;

x – координата текущей точки;

U – напряжение постоянного тока, В;

ρ – плотность материала, кг/м³;

λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

τ – время, час;

δ – погрешность, %.

Индексы нижние:

0 – начальный;

1 – верхний;

2 – нижний;

m – удельный;

q – тепловой поток;

τ – время;

v – объемный;

Σ – суммарный;

a – активная часть;

b – бетон.

Сокращения:

ПТП – преобразователь теплового потока;

ПТ – преобразователь температуры.

С ростом населения больших городов активизируется высотное строительство, которое является единственным выходом для обеспечения горожан жильем и офисами. Для качественного возведения высотных зданий необходимо корректное проведение технологических процессов при укладке бетонных фундаментов, так как других материалов для фундаментов

в настоящий момент в мировой практике не существует. К тому же, массовое использование автомобильного транспорта для перевозок разнообразных грузов требует строительства широкой сети новых автомобильных трасс и реконструкции старых с большим числом развязок, включая мосты, эстакады и тоннели, с использованием монолитного железобетона.

Основным компонентом бетона, определяющим его характеристики, является цемент. Именно гидратация цемента, то есть взаимодействие его с водой, и является сутью процесса твердения бетона. Скорость этого процесса существенно зависит от температуры окружающего воздуха. При низких положительных температурах процесс схватывания цемента растягивается во времени (в несколько раз), при отрицательных температурах – он останавливается из-за замерзания воды. Как и множество химических реакций, реакция гидратации клинкерных минералов, из которых состоит цемент, имеет экзотермический характер, при этом цемент выделяет теплоту в количестве до 500 кДж/кг [1]. Так как бетоны обладают недостаточной теплопроводностью для отведения теплоты, то в процессе гидратации вяжущего внутри массивных бетонных конструкций наблюдается значительное повышение температуры. В то же время наружная часть бетонного массива теряет некоторое количество теплоты, вследствие чего возникает большой градиент температуры, который при последующем охлаждении внутренней части может привести к образованию трещин. С другой стороны, тепловыделение при гидратации цемента может препятствовать замерзанию воды в капиллярах свежееуложенного бетона в холодную погоду, поэтому высокое тепловыделение в данном случае является положительным фактором. Для выбора наиболее подходящего вида цемента в каждом конкретном случае желательно знать величину тепловыделения различных цементов. Получение достоверной информации по тепловыделению цемента при его гидратации в растворной части бетона позволяет выполнить точный расчет изменения тепловых характеристик в процессе твердения бетона и тем самым предотвратить возникновение температурных трещин.

Термокинетические зависимости скорости $dq/dt = f(t)$ и полноты тепловыделения $q = f(t)$ позволяют количественно оценивать реакционную способность цементов, выделять характерные периоды (индукционный, ускоренный,

замедленный) и моделировать кинетику ранней гидратации в изотермических и, что наиболее важно, в неизотермических условиях. Термокинетическая информация позволяет не только обосновывать составы и режимы твердения бетонов с учетом влияния технологических факторов, но и прогнозировать прочность и долговечность строительных конструкций, производимых из исследованных составов [2].

Для определения теплоты гидратации вяжущих материалов в основном используют калориметры разных типов с различными приспособлениями, которые достаточно полно описаны в [1]. Все эти калориметры имеют недостатки.

Для определения тепловыделения цементов по ГОСТ 310.5 используется калориметр изотермический теплопроводящий "ЦЕМЕНТ ТГЦ 1М" [3], принцип действия которого основан на измерении теплового потока с помощью преобразователя теплового потока, расположенного в нижней части реакционной ячейки с гидратирующимся цементом. Малое соотношение поверхности контакта тепломера и общей поверхности измерительной ячейки в данном калориметре не обеспечивает должной точности определения тепловыделения.

Определение тепловыделения при твердении бетонов по ГОСТ 24316 производится с помощью адиабатического калориметра [4]. Однако трудности обеспечения адиабатического процесса в течение длительного времени приводят к значительному увеличению погрешности на вторые и третьи сутки испытания.

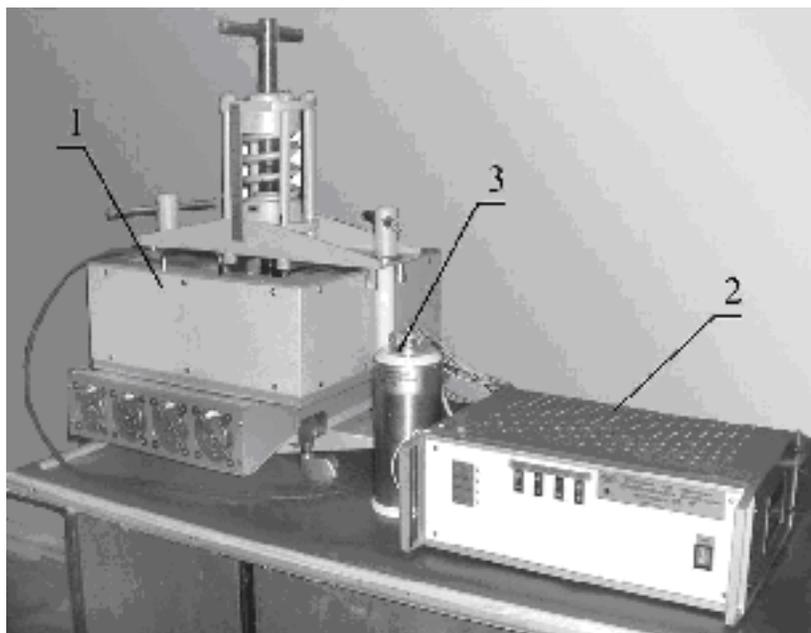
В ЦНИИС (Россия) разработана дифференциальная автоматизированная калориметрическая установка [5] для исследования тепловыделения модифицированных бетонов. Недостатками этой установки являются: зависимость применяемого метода от идентичности датчиков температуры; увеличение погрешности получаемого значения тепловыделения из-за отличия тепловых характеристик цемента и инертного тонкомолотого минерального компонента, используемого в качестве референта; определение тепловыделений с применением в качестве первичных измерителей

датчиков температуры, а не теплового потока, имеет большую погрешность.

Цель данной работы – доказать возможность использования приборов для измерения теплопроводности по ГОСТ 7076 [6] и, в частности, установки ИТ-7С для определения тепловыделения при гидратации бетонов. Для этого нами применена установка ИТ-7С, которая предназначена для измерения коэффициентов эффективной теплопроводности и теплового сопротивления широкого ряда строительных и теплоизоляционных материалов согласно стандартам ДСТУ Б В.2.7-105-2000 (ГОСТ 7076-99), гармонизированных с ISO 8301:1991 [6, 7].

Установка ИТ-7С, внешний вид которой приведен на рис. 1, представляет собой сово-

купность функционально объединенных узлов: теплового блока 1, в который помещают образец исследуемого бетона и обеспечивают необходимый температурный и тепловой режим; электронного блока 2, который содержит средства регулирования тепловых режимов, приема и обработки первичной измерительной информации и передачи ее в персональный компьютер для дальнейшей обработки согласно соответствующей программе, и устройства термостатирования опорных спаев термопар 3. При проведении калориметрических исследований в режимах значений температуры, ниже комнатной, тепловой блок необходимо размещать в климатической камере.



**Рис. 1. Внешний вид измерительной установки ИТ-7С
1 – тепловой блок, 2 – электронный блок, 3 – устройство термостатирования опорных спаев термопар.**

В установке реализована симметричная схема метода определения коэффициента теплопроводности образцов строительных и теплоизоляционных материалов с применением первичных преобразователей теплового потока (ПТП), нормированная стандартами [6, 7]. На рис. 2 представлена схема измерительной ячейки теплового блока установки ИТ-7С. Образец

помещают в специальную рамку из теплоизолирующего материала в измерительной ячейке, которая образована верхним и нижним теплотрическими блоками, состоящими из плиты нагревателя (или холодильника), оснащенного преобразователем теплового потока (ПТП1, ПТП2) с вмонтированным преобразователем темпера-

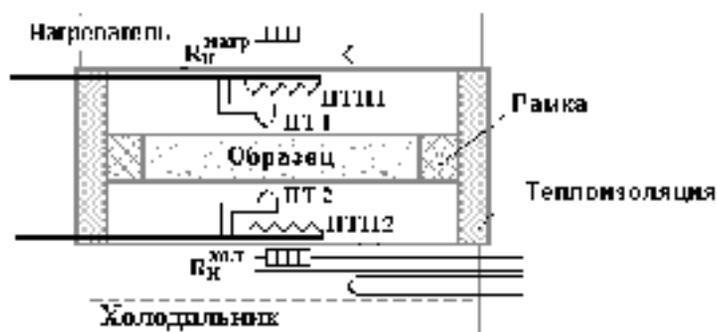


Рис. 2. Схема теплового блока установки ИТ-7С.

туры (ПТ1, ПТ2). Боковая поверхность ячейки защищена активной теплоизоляцией, температуру которой поддерживают равной среднему арифметическому значению температур нагревателя и холодильника.

Расчет коэффициента теплопроводности образца λ , в Вт/(м·К), производится по формуле

$$\lambda = \frac{h}{\frac{2 \cdot (T_1 - T_2)}{(q_1 + q_2)} - R_K}, \quad (1)$$

где $T_1 - T_2$ – разница температуры, соответственно, верхней и нижней рабочих поверхностей образца, которую обычно устанавливают равной 2...10 К;

q_1 и q_2 – поверхностная плотность теплового потока, проходящего, соответственно, через верхнюю и нижнюю рабочие поверхности образца;

R_K – суммарное контактное тепловое сопротивление между поверхностями образца и преобразователями температуры (спаями термодпар) теплотрического блока, которое определяется экспериментально.

Для проверки корректности использования установки ИТ-7С для исследования тепловыделений при гидратации вяжущих материалов проведено определение погрешности измерения среднего теплового потока преобразователями теплового потока установки. Исследование выполнялось экспериментально путем

задания нормированных значений теплового потока из диапазона возможных при измерениях с помощью использования калибровочного электрического нагревателя, который аналогичен рекомендованному ISO 8302 [8] при реализации метода горячей пластины. Калибровочный электрический нагреватель специально изготовлен в виде прямоугольной плоской пластины толщиной 2 мм с равномерно уложенной нагревательной проволокой и помещен между преобразователями теплового потока в измерительной ячейке установки.

Погрешность измерения среднего теплового потока преобразователями теплового потока установки определяется по формуле:

$$\delta_q = \frac{(q_2 - q_1) - q_{эл}}{q_{эл}} \times 100\%, \quad (2)$$

где $q_{эл}$ – суммарная плотность теплового потока, которая создается калибровочным электрическим нагревателем и равняется:

$$q_{эл} = \frac{U \times I}{F}, \quad (3)$$

где F – площадь поверхности зоны пластины, в которой уложена нагревательная проволока.

По результатам измерений и расчетов погрешность измерения среднего теплового потока преобразователями теплового потока установки ИТ-7С в диапазоне температур от минус 25 °С до 135 °С не превышает 1 %.

При проведении одного опыта на установ-

ке ИТ-7С можно определить тепловыделения при гидратации вяжущих материалов или бетонов и коэффициент теплопроводности на протяжении всего процесса. Кроме того, установка ИТ-7С позволяет проводить эти исследования в широком температурном диапазоне: от минус 25 °С до плюс 135 °С. Для исследования тепловых характеристик в процессе гидратации вяжущих материалов или бетонов в большей степени интерес представляет рабочий диапазон – от 0 °С до 70 °С.

Для примера приведем данные исследования бетона на основе портландцемента и золы. Его состав на 1 м³: цемент – 370 кг, зола – 50 кг, добавка-пластификатор $S_{\text{им}}$ – 4,44 кг, щебень и песок – 1800 кг, вода 180 кг.

Экспериментальное определение тепловыделения бетона можно проводить двумя методами. При использовании первого метода исследуемый образец готовится из компонентов бетона согласно его заданному составу, а при использовании второго – только из компонентов активной части (участвующей в гидратации), в состав которой входят все составляющие бетона за исключением твердых наполнителей (щебня и песка) и воды, необходимой для их смачивания. Для исследований по первому методу необходимо использовать специальную рамку (кювету) высотой 120...150 мм. При меньшей высоте кюветы с учетом размера щебня экспериментальный состав не будет репрезентативным. При такой высоте кюветы время, необходимое для предварительного прогрева образца, может достигать 10...15 часов, что, соответственно, будет значительно затягивать проведение эксперимента. При определении теплоты гидратации бетона по второму методу высота кюветы может быть 10...50 мм. Кроме выигрыша во времени проведения эксперимента, при использовании второго метода увеличивается также точность измерений. Так как объем активной части бетона составляет не более одной трети, то, соответственно, тепловыделение образца при этом будет приблизительно в три раза больше тепловыделения образца такого же объема полного состава бетона.

Полученные графики поверхностной плотности теплового потока q_1 и q_2 активной части экспериментального бетона при проведении опыта по определению теплотметрических показателей процесса гидратации бетона на установке ИТ-7С при средней температуре 20 °С представлены на рис. 3, а график изменения коэффициента теплопроводности активной части бетона в процессе гидратации при той же температуре представлен на рис. 4.

Для определения объемного тепловыделения q_v при гидратации вяжущих материалов используется формула:

$$q_v = \frac{(q_2 - q_1)}{h} \quad (4)$$

Графики объемного тепловыделения активной части бетона при проведении опыта на установке ИТ-7С при разных значениях температуры рабочего диапазона приведены на рис. 5.

Графики, приведенные на рис. 5, показывают четкую зависимость тепловыделения активной части бетона от температуры гидратации: с увеличением температуры резко возрастают значения тепловыделений. При сравнении максимальных значений тепловыделений активной части бетона при температуре 10 °С и 48 °С видно, что они отличаются на порядок. Из полученного графика следует вывод, что при укладке фундамента на данном бетоне нельзя допускать превышения температуры гидратации бетона выше 28...30 °С.

Соотношение между плотностью теплового потока, температурой поверхностей и свойствами исследуемого материала по толщине образца при граничных условиях I рода для неограниченной плоской стенки при наличии объемного тепловыделения [9] имеет вид:

$$q = \frac{\lambda(T_1 - T_2)}{h} \left[1 - \frac{q_v h^2}{\lambda(T_1 - T_2)} \times \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{h} \right) \right], \quad (5)$$

где T_1 , T_2 – температура образца, соответственно, на нижней и верхней поверхностях,

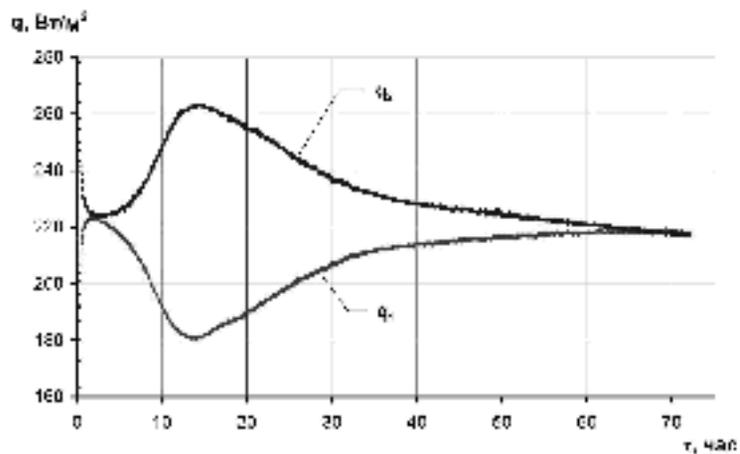


Рис. 3. График поверхностной плотности теплового потока активной части бетона при температуре 20 °С.

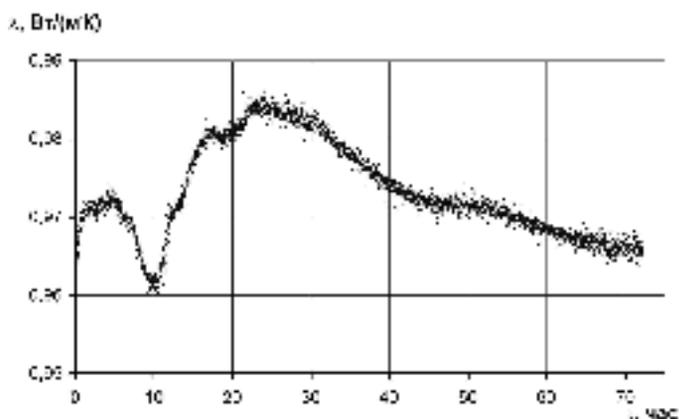


Рис. 4. Коэффициент теплопроводности активной части бетона в процессе гидратации при температуре 20 °С.

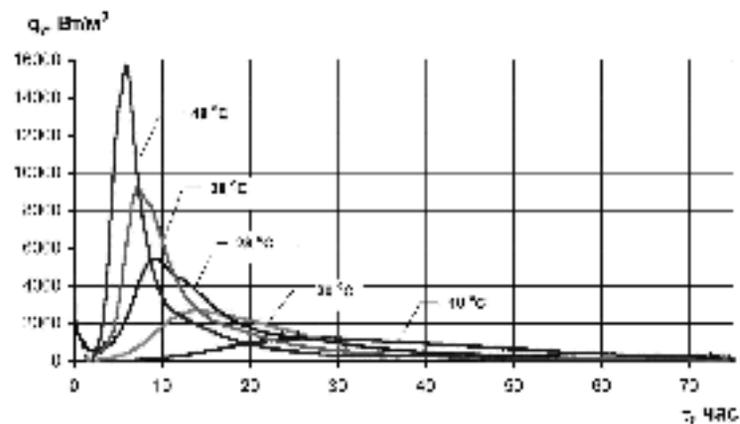


Рис. 5. Объемное тепловыделение активной части бетона в процессе гидратации при разных значениях температуры.

x – координата текущей точки: $x = 0$ (нижняя поверхность образца), $x = h$ (верхняя поверхность образца).

Перерасчет от объемного тепловыделения к удельному (на единицу массы) проводится по соотношению:

$$q_m = q_v / \rho, \quad (6)$$

где q_m – удельное тепловыделение, Вт/кг;

ρ – плотность материала, которая вычисляется после завершения эксперимента стандартными операциями взвешивания и обмеривания опытного прогидратировавшего образца.

Тепловыделения бетона полного состава при проведении исследований по второму методу можно пересчитать по тепловыделению его активной части по зависимости:

$$q_6 = q_a \cdot \frac{V_a}{V_6} \cdot k, \quad (7)$$

где q_6 – объемное тепловыделение бетона полного состава;

q_a – объемное тепловыделение активной части

бетона. В наших опытах $q_a = q_v$;

V_6 – объем бетона полного состава;

V_a – объем активной части бетона.

Установка ИТ-7С обеспечивает измерения текущих значений мощности тепловыделения на протяжении 72 часов, как это требуется соответствующими стандартами. При необходимости, когда тепловыделение после 72 часов измерений имеет значение, превышающее 20 % от максимального значения, временной диапазон может быть расширен.

Значения интегральных тепловыделений в кДж/м³ получим, используя формулу:

$$Q_\tau = \int_{\tau_0}^{\tau} q_v d\tau, \quad (8)$$

где Q_τ – интегральное тепловыделение за время τ ;

τ – текущее значение времени, τ_0 – значение времени начала тепловыделения.

График интегрального тепловыделения активной части экспериментального бетона при различных температурах представлен на рис. 6.

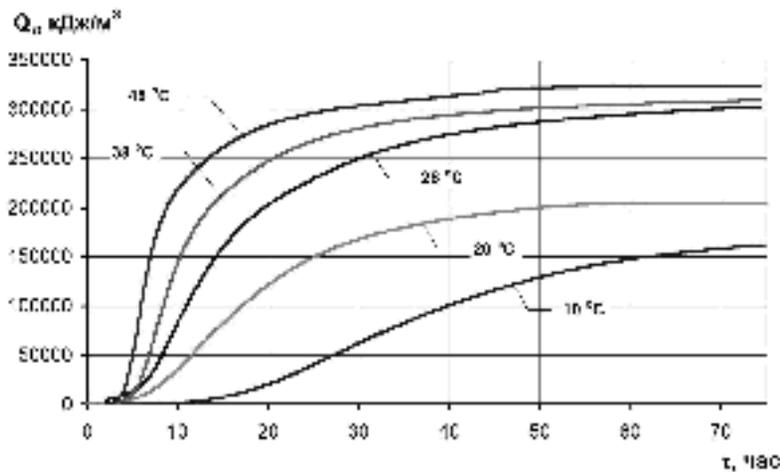


Рис. 6. Интегральное тепловыделение активной части бетона в процессе гидратации при разных значениях температуры.

Общее значение тепловыделения Q за какой-либо промежуток времени получаем экстраполяцией экспериментальных данных, полученных за 72 часа измерений, по методике, изложенной в ГОСТ 310.5-88 [3].

Предложенный метод определения теплоты гидратации расширяет возможности установки ИТ-7С. При этом он не только не уступает по точности методам определения теплоты гидратации, которые регламентированы соот-

ветствующими стандартами [2, 3], а и в большинстве случаев превышает их по точности. Результатом проведения калориметрического анализа на установке ИТ-7С является получение термокинетической информации, которая позволяет давать рекомендации относительно состава бетона, делать заключения о необходимости корректировки состава в определенную сторону, о благоприятных режимах твердения бетонов с учетом влияния технологических факторов. Совокупность полученной информации позволяет прогнозировать прочность и долговечность строительных конструкций, которые изготавливаются из исследованных на установке ИТ-7С бетонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ушеров-Маршак О.В. Калориметрия цемента и бетона: Избранные труды / Отв. Ред. В.П. Сопов. – Х.: Факт, 2002. – 183с.
2. Hemminger W., Hohne G. Calorimetry – fundamentals and practice. – Verlag Chemic, 1984.–310 с.
3. ГОСТ 310.5-88 «Цементы. Методы определения теплоты гидратации».
4. ГОСТ 24316-80 «Бетоны. Метод определения тепловыделения при твердении».
5. Шифрин С.А. Современная дифференциальная калориметрическая установка ЦНИИС для исследования тепловыделения модифицированных бетонов. Ж.//Приборы. – 2007. – №5 (83).
6. ДСТУ Б В.2.7-105-2000 (ГОСТ 7076-99) Матеріали та вироби будівельні. Метод визначення теплопровідності і термічного опору при стаціонарному тепловому режимі.
7. ISO 8301:1991 Thermal insulation – Determination of steady-state thermal resistance and related properties – Heat flow meter apparatus (Теплоизоляция. Определение теплового сопротивления и связанных с ним характеристик. Прибор с преобразователями теплового потока).
8. ISO 8302:1991 Thermal insulation – Determination of steady-state thermal resistance and related properties – Guarded hot plate apparatus (Теплоизоляция. Определение теплового сопротивления и связанных с ним характеристик в стационарном режиме. Прибор с защищенной горячей пластиной).
9. Теория тепломассообмена: Учебник для вузов/ С.И. Исаев, И.А. Кожин и др.; Под ред. А.И. Леонтьева. – М.: Высш. Школа. – 1979. –495с.

Получено 14.12.2009 г.