

## Использование калориметрии для прогнозирования роста прочности цементных систем ускоренного твердения

*М.н.с. А.О. Адамцевич\*;  
к.т.н., заведующий НИИЛ Климатических испытаний С.А. Пашкевич;  
к.т.н., доцент, директор НИИ СМиТ А.П. Пустовгар,  
ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет»*

**Ключевые слова:** калориметрия; гидратация; цемент; ускоряющая добавка; бетон; прочность; кинетика твердения

Для приготовления современных строительных смесей широко используются неорганические вяжущие вещества, которые при смешивании с водой способны твердеть, переходя из тестообразного или жидкого состояния в камневидное. Наиболее широкое применение при производстве как бетонов, так и других смесей различного назначения получил портландцемент – гидравлическое вяжущее вещество, твердеющее в воде или на воздухе.

Ключевой характеристикой строительных материалов и изделий на основе цемента является проектная прочность в возрасте 28 суток твердения при нормальных условиях. Однако в настоящее время все больше внимания уделяется разработке составов ускоренного твердения, которые в течение первых трех суток набирают 70% и более от проектной прочности, что позволяет обеспечить интенсификацию работ в монолитном строительстве, ускорить оборачиваемость опалубочных форм при производстве сборного железобетона, а также исключить необходимость тепловой обработки строительных изделий. Это привело к тому, что сегодня необходимо не только знать прочность в проектном возрасте для проектируемого состава, но и иметь возможность анализа кинетики его твердения на ранних сроках [1–5].

### *Постановка задачи и актуальность исследования*

Одним из способов разработки составов ускоренного твердения является введение в их структуру модифицирующих химических добавок, которые интенсифицируют гидратацию клинкерных минералов и ускоряют кристаллизацию новообразований [1–4]. Важным параметром при использовании таких добавок является эффективность их воздействия на цемент или смесь в целом, которая оценивается по величине максимального технического эффекта, достигаемого при введении добавки. Согласно ГОСТ 30459-2008 эффективность действия добавок, регулирующих кинетику твердения бетонов и растворов, оценивают по изменению прочности  $\Delta R_t$  модифицированных составов по сравнению с контрольным составом в различные моменты времени. Однако расчет эффективности добавки и ее оптимальной дозировки при проектировании состава смеси путем определения прочностных характеристик каждой рецептуры на разных сроках твердения является весьма трудоемкой задачей. В связи с этим актуальными научно-практическими задачами являются разработка и внедрение новых способов оперативного прогнозирования роста прочности цементных систем, а также обоснование новых методов определения эффективности добавок, изменяющих кинетику твердения материалов на основе цементных вяжущих без использования стандартных способов контроля прочности.

Известно, что процесс развития физических свойств цементной системы, включая прочностные характеристики, определяется кинетикой гидратации цемента, которая устанавливает связь между степенью гидратации  $\alpha$  и возрастом  $t$  [1]. Так как цемент является смесью клинкерных фаз, реагирующих с различными скоростями, существует определенная сложность точного определения значения  $\alpha$ . Обычно под этим параметром подразумевают массовую долю прореагировавшего цемента без учета отдельных фаз. В настоящее время предложены разные способы определения данного параметра, например, суммированием количества отдельных прореагировавших фаз с использованием рентгено-фазового анализа [1]; определением химической усадки [6]; определением количества неиспаряемой влаги [2] и т.д. Отдельно в данном перечне можно выделить способ определения степени гидратации портландцемента с использованием метода калориметрии [7–12], основанного на учете и анализе количества тепла, выделяющегося в процессе экзотермической реакции гидратации цемента.

В связи с тем, что тепловыделение при гидратации цемента дает общую информацию о степени завершенности процесса твердения [13–16], логично предположить, что этот параметр можно использовать для косвенного сравнения прочностных характеристик цементных систем при условии, что их минералогический состав и В/Ц будут идентичными. В экспериментальной части текущей работы была поставлена задача обоснования взаимосвязи тепловыделения при гидратации цемента и прочности материала на его основе путем сопоставления характеристик, полученных для контрольного состава и состава, модифицированного ускоряющей добавкой.

### Экспериментальная часть

Экспериментальное исследование основано на полученных ранее данных о пропорциональности графика суммарного тепловыделения цемента и графика роста прочности на сжатие системы, в которой данный цемент используется в качестве вяжущего [1, 2, 7]. В настоящей работе анализируется возможность использования полученных зависимостей для прогнозирования роста прочности цементно-песчаной смеси при введении в ее состав ускоряющей добавки.

В качестве исследуемого цемента был взят портландцемент ПЦ 500 ДО (ОАО «Вольскцемент»). В качестве ускорителя твердения использовалась добавка «Релаксол» на основе тиосульфата и роданида натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaSCH}$ ). Данная система ускорителей широко применяется при производстве железобетона в связи с тем, что роданиды и тиосульфаты не вызывают коррозии арматуры и по своему воздействию часто превосходят сульфаты и нитраты, также применяемые в технологии бетона [17–18]. В данном исследовании добавка применялась в дозировке 1% сухого вещества по массе от цемента.

В первой части работы определялась разница между тепловыделением контрольного состава (чистый цемент) и состава, модифицированного ускоряющей добавкой. Тепловыделение образцов определялось по ГОСТ 310.5-88 с использованием 8-канального изотермического калориметра TAM AIR при В/Ц 0,5 и постоянной температуре внутри измерительного канала, равной 20°C. Графики изменения теплового потока для исследуемых образцов представлены на рисунке 1. Показатели текущей мощности теплового потока в ходе измерения фиксировались каждые 30 секунд.

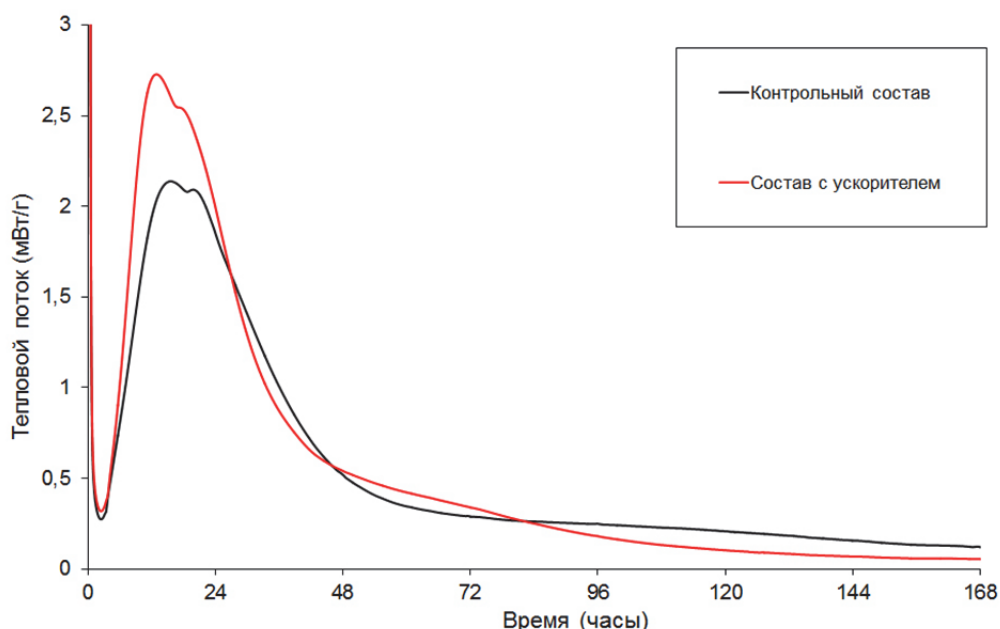
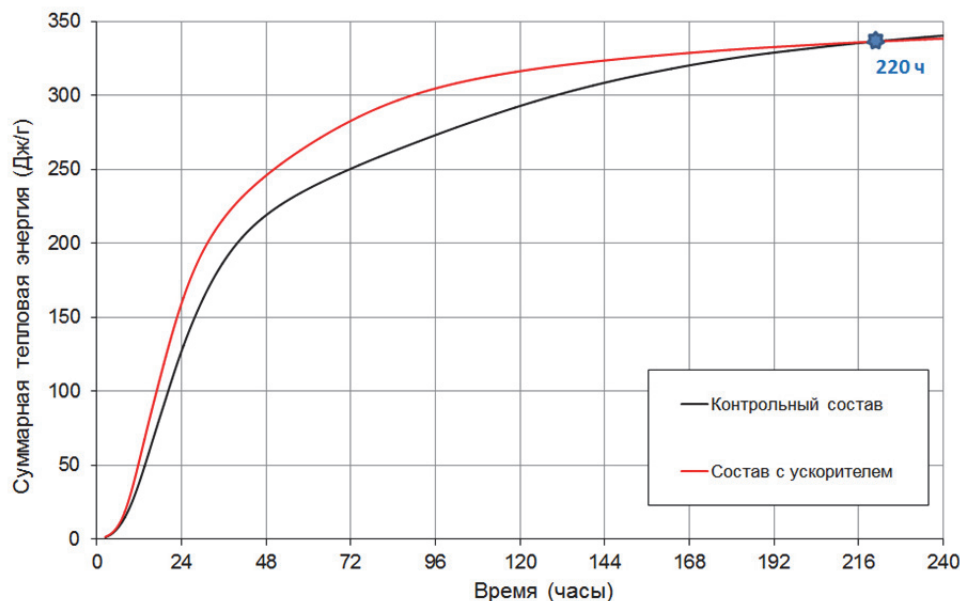


Рисунок 1. Графики теплового потока при гидратации исследуемых образцов

Анализ графиков теплового потока показывает повышенную интенсивность тепловыделения на ранней стадии гидратации состава с ускорителем по отношению к контрольному составу, что свидетельствует о реальном ускорении процесса гидратации цемента при введении модифицирующей добавки. На рисунке 2 представлены графики зависимости суммарной тепловой энергии от времени для обоих образцов, полученные интегрированием графиков теплового потока (рисунк 1).

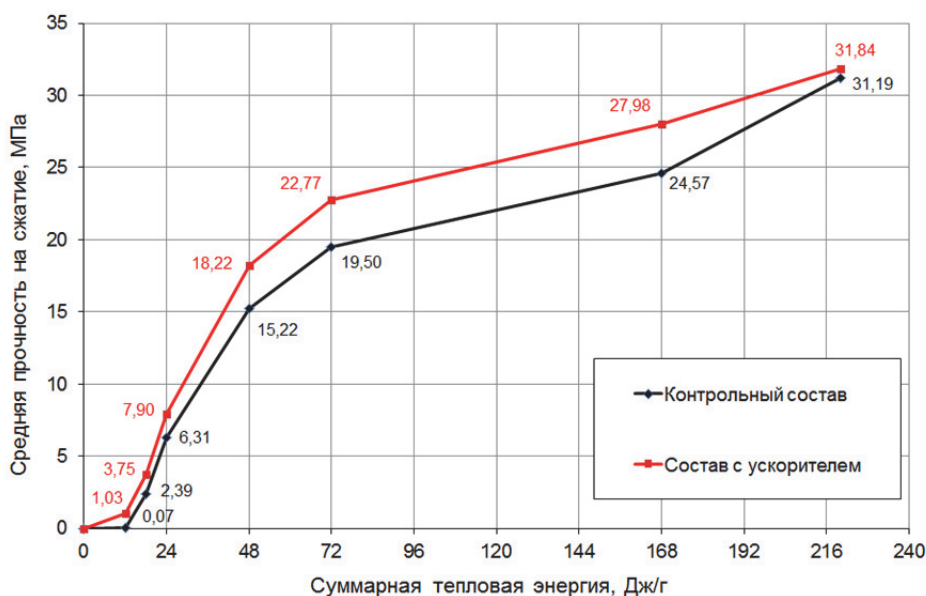
Адамцевич А.О., Пашкевич С.А., Пустовгар А.П. Использование калориметрии для прогнозирования роста прочности цементных систем ускоренного твердения



**Рисунок 2. Интегральные графики тепловыделения при гидратации исследуемых образцов**

Установлено, что в любой момент времени в интервале 0–220 часов суммарное тепловыделение при гидратации состава с ускорителем превышает аналогичный параметр для контрольного образца. К моменту времени 220 часов от начала замешивания графики суммарной тепловой энергии обоих образцов пересекаются. Из полученных ранее данных о пропорциональности суммарного тепловыделения набранной прочности [7] можно сделать вывод, что прочность на сжатие образца, модифицированного ускорителем, должна превышать аналогичный показатель для контрольного образца, а к моменту времени 220 часов прочность обоих составов должна быть примерно равной. Для проверки данного утверждения во второй части исследования была проведена серия испытаний на прочность образцов, изготовленных из цементно-песчаной смеси разрушающим методом по ГОСТ 30744-2001.

Твердение образцов происходило в климатической камере WEIS S WT3-180/70, поддерживающей постоянный тепловлажностный режим, аналогичный режиму, созданному в измерительных каналах калориметра. Испытания прочности образцов производились в прессе многофункциональной сервогидравлической системы Advantest 9 через 12, 18, 24, 48, 72, 168 и 220 часов твердения. Полученные графики, представленные на рисунке 3, показывают динамику набора прочности на сжатие исследуемых образцов.

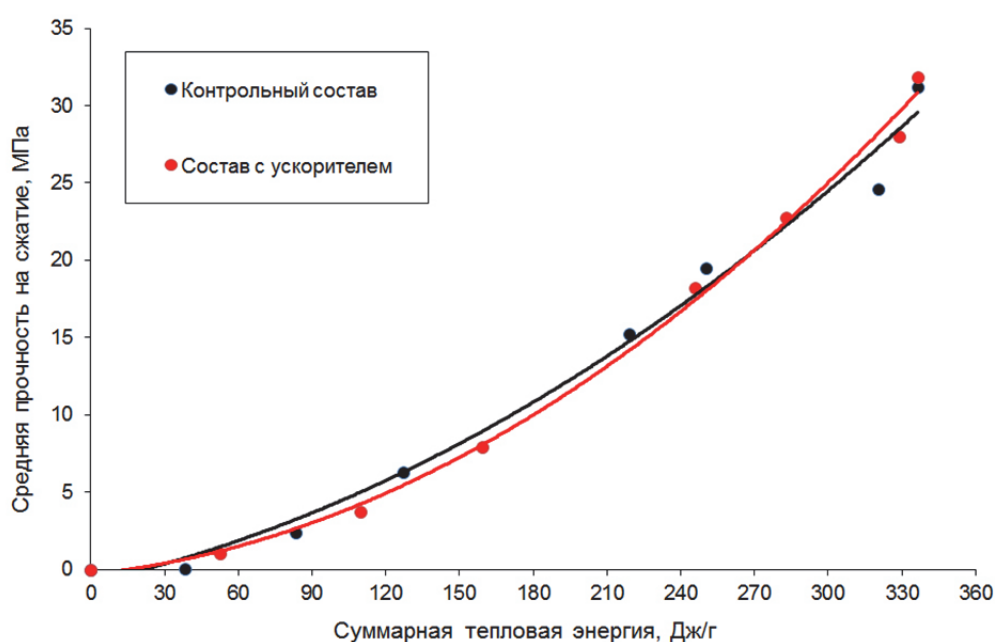


**Рисунок 3. Графики роста прочности на сжатие исследуемых образцов**

Установлено, что полученные в ходе испытаний результаты соответствуют ожидаемым. В таблице 1 приведены сводные результаты определения суммарной тепловой энергии и прочности на сжатие обоих составов в ключевые моменты времени.

**Таблица 1. Сводные результаты экспериментальных исследований**

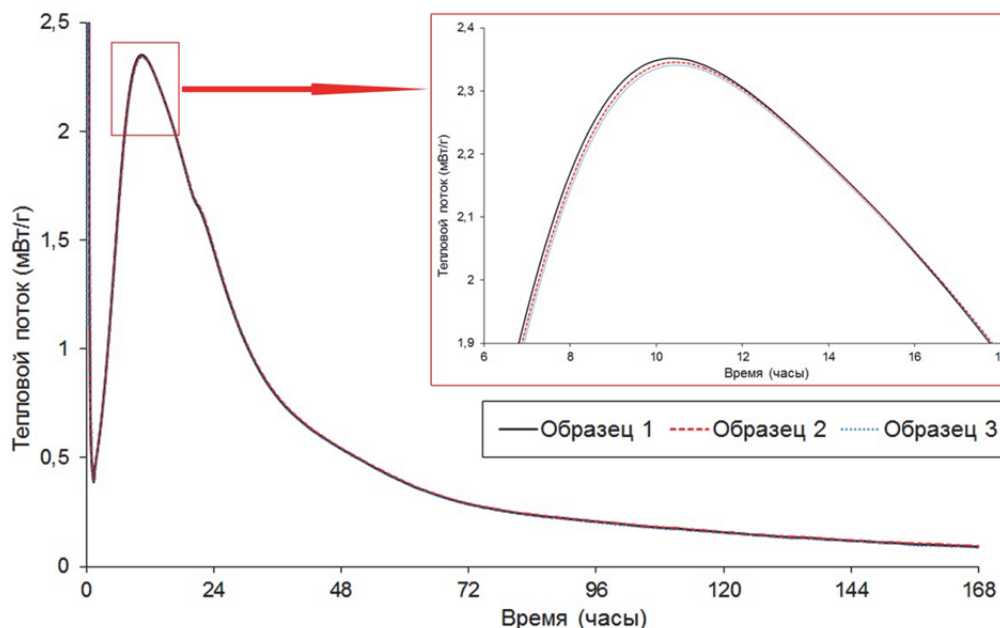
Время, ч	Средняя прочность на сжатие, МПа		Суммарное тепловыделение, Дж/г	
	Контрольный состав	Состав с ускорителем	Контрольный состав	Состав с ускорителем
12	0,07	1,03	38,12	52,64
18	2,39	3,75	83,37	109,55
24	6,31	7,90	127,10	159,25
48	15,22	18,22	219,06	245,86
72	19,50	22,77	250,45	282,84
168	24,57	27,98	320,35	328,81
220	31,19	31,84	336,36	336,35



**Рисунок 4. Усредненные графики зависимости средней прочности на сжатие от суммарной тепловой энергии**

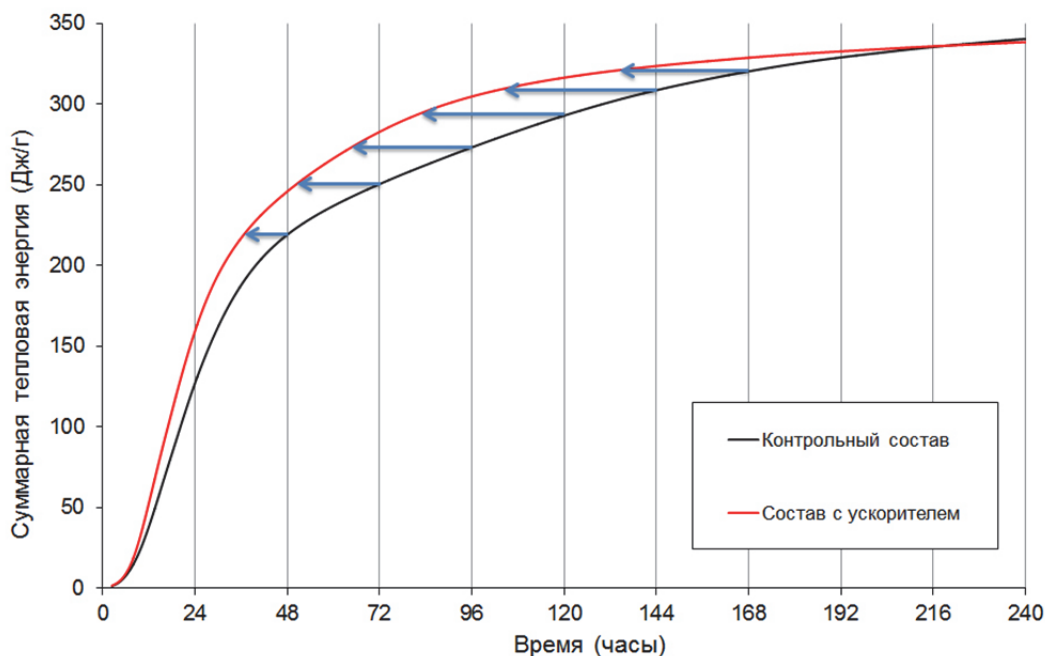
Путем сопоставления значений прочности на сжатие с показателями суммарной тепловой энергии исследуемых образцов были построены графики зависимости этих параметров друг от друга (рисунок 4). Данные графики построены по точкам из таблицы 1 с использованием полиномиальных линий тренда второй степени для сглаживания полученных кривых – это связано с тем, что испытания разрушающим методом сопровождаются ощутимым разбросом значений разрушающих нагрузок. При этом стоит отметить, что воспроизводимость измерений тепловыделения при использовании метода изотермической калориметрии значительно выше (рисунок 5).

Полученные графики зависимости средней прочности на сжатие от суммарной тепловой энергии подтверждают, что рост прочности рассматриваемой системы прямо пропорционален увеличению общего тепловыделения при гидратации цемента вне зависимости от наличия в составе ускоряющей добавки. Полученные кривые практически совпадают, что свидетельствует о возможности сравнительного определения эффективности введения ускоряющих добавок подобного типа в рассматриваемом интервале твердения без необходимости проведения испытаний на прочность разрушающими методами.



**Рисунок 5. Воспроизводимость измерений при использовании метода изотермической калориметрии (3 разных замеса)**

Согласно графикам суммарной тепловой энергии на рисунке 1, наибольшая эффективность ускорения от введения рассматриваемой добавки достигается в промежутке времени 48–168 часов, что соответствует данным, полученным в результате физико-механических испытаний образцов (рисунок 3). Возможная форма графического определения эффективности используемой добавки по кривым суммарной тепловой энергии к различным моментам времени представлена на рисунке 6.



**Рисунок 6. Графическая форма определения эффективности ускоряющей добавки к различным моментам времени**

Ускоряющий эффект действия добавки может быть рассчитан путем определения экономии времени, требуемого на выделение определенного количества тепловой энергии  $Q$  при гидратации, по следующей формуле:

$$E(Q) = \frac{T_k(Q) - T_y(Q)}{T_k(Q)} \times 100\%,$$

где  $E(Q)$  – ускоряющий эффект,  $T_k(Q)$  – момент времени, когда достигается заданное тепловыделение  $Q$  для контрольного образца,  $T_y(Q)$  – момент времени, когда достигается заданное тепловыделение  $Q$  для образца, модифицированного ускоряющей добавкой. Количественный ускоряющий эффект для точек, выбранных графически на рисунке 6, рассчитан в таблице 2.

**Таблица 2. Результаты количественного определения ускоряющего эффекта от введения добавки**

Суммарная тепловая энергия, Дж/г	Время, ч		Ускорение, %
	Контрольный состав	Состав с ускорителем	
219,0	48,0	36,7	23,5
250,4	72,0	50,4	30,0
273,2	96,0	64,6	32,7
292,9	120,0	81,2	32,3
308,6	144,0	102,5	28,8
320,4	168,0	131,9	21,5

### Выводы и заключение

В ходе проведенной работы эмпирически доказано, что для двух составов, отличающихся лишь наличием монофункционального ускорителя, сравнение динамики роста прочности может быть осуществлено косвенно через интегральную кривую тепловыделения при гидратации вяжущего с использованием метода изотермической калориметрии. Данный метод обладает рядом преимуществ перед стандартными способами определения эффективности ускоряющих добавок путем определения прочности, таких как:

- снижение трудозатрат на подготовку образцов;
- лучшая повторяемость и воспроизводимость измерений по сравнению с разрушающими методами контроля (рисунок 5);
- возможность определения кинетики твердения в любой момент времени с использованием одного образца.

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности значительного сокращения времени, затрачиваемого на выбор оптимальной ускоряющей добавки при разработке состава бетона или другой смеси на основе цементного вяжущего, а также в возможности снижения себестоимости конечной рецептуры путем оптимизации дозировок ускоряющих добавок. Актуальность данного вывода подтверждается тем, что добавки одного класса могут заметно различаться по эффективности [1], а также тем, что при использовании с различными цементами одних и тех же добавок эффективность их использования в некоторых случаях может сильно отличаться [1, 3].

*Работа выполнена в соответствии с Государственным контрактом № 16.552.11.7064 от 13.07.2012 г.*



## Литература

1. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ. М.: Мир, 1996, 560 с.
2. Баженов Ю.М. Технология бетона. 4-е издание. М.: Изд-во АСВ, 2007. 528 с.
3. Черкасов Г.И. Введение в технологию бетона. Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 1974. 311 с.
4. Адамцевич А.О., Пустовгар А.П. Применение методов калориметрии для производства полифункциональных модифицирующих добавок повышенной эффективности // Устойчивость, безопасность и энергоресурсосбережение: Сборник тезисов. М.: МГСУ, 2012. С. 9–13.
5. Shtakelberg D.I. Prediction of cement and concrete strength // Бетон и железобетон – пути развития: сб. науч. тр. II-ой Всероссийской (Международной) конференции по бетону и железобетону. НИИЖБ. М.: Дипак, 2005. Том 3. С. 215–220.
6. Knudsen T., Geiker M. Cement Research progress. USA, 1984. 213 p.
7. Адамцевич А.О. [и др.] Актуальные аспекты практического применения методов калориметрии при изучении кинетики гидратации вяжущих в строительном материаловедении // Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании. М.: МГСУ, 2012. С. 354–360.
8. Мчедлов-Петросян О.П. [и др.] Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетонов. М.: Стройиздат, 1984. 224 с.
9. Young J.K. Hydration of Portland cement // Instructional modulus in cement science. ed. D.M. Roy, Materials education Council. Material Research Laboratory, University Park, PA. USA, 1985. Pp. 1087–1088.
10. Wadso L. The Study of Cement Hydration by Isothermal Calorimetry [Электронный ресурс] // Building Materials, Lund University, Sweden, 1995. URL: [www.tainstruments.com/pdf/literature/M100.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/literature/M100.pdf).
11. Bensed J. Some applications of conduction calorimetry 10 cement hydration // Advances in Cement Research. 1987. Vol. I. Pp. 35–44.
12. Copeland L.E., Kantro D.L., Verbeck G. Chemistry of hydration of Portland cement // Bull. 153, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from Proc. 4th ISCC. 1960. Vol. 1. Pp. 429–465.
13. Руководство по зимнему бетонированию с применением метода термоса / НИИЖБ Госстроя СССР. М., 1975. 192 с.
14. Крылов Б.А., Амбарцумян С.А., Звездов А.И. Руководство по прогреву бетона в монолитных конструкциях. М.: РААСН, НИИЖБ, 2005. 275 с.
15. Миронов С.А. Температурный фактор в твердении бетона. М.: Стройиздат, 1948. 46 с.
16. Миронов С.А. Теория и методы зимнего бетонирования. Изд. 3-е. М.: Стройиздат, 1975. 700 с.
17. Nmai C.K. Cold Weather Concreting Admixtures // Cement and Concrete Composites. 1998. Vol. 20. No.2-3. Pp. 121–128.
18. Башлыков Н. Ф., Вайнер А. Я., Серых Р. Л., Фаликман В. Р. Комплексные пластифицирующие ускоряющие добавки на основе суперпластификатора С-3 и промышленных смесей тиосульфата и роданида натрия // Бетон и железобетон. 2004. №6. С. 13–16.
19. Зиневич Л.В. Некоторые организационно-технологические вопросы выдерживания монолитных конструкций различной массивности с применением ранней распалубки // Технологии бетонов. 2009. №3. С. 67–68.
20. ГОСТ 310.5-88 «Цементы. Метод определения тепловыделения».
21. ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка».

\* *Алексей Олегович Адамцевич, Москва, Россия*

*Тел. моб.: +7(926)463-72-55; эл. почта: MnSpecter@gmail.com*

© Адамцевич А.О., Пашкевич С.А., Пустовгар А.П., 2013

doi: 10.5862/MCE.38.5

# Application of calorimetry for prognosticating strength increase of fast-curing cement systems

A.O. Adamtsevich;  
S.A. Pashkevich;  
A.P. Pustovgar,

Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia  
+7(495)656-14-66; e-mail: MnSpecter@gmail.com

## Key words

calorimetry; hydration; cement; accelerating admixtures; concrete; strength; curing kinetics

## Abstract

The most important characteristic of building materials and products based on cement is the strength after 28 days of hardening under normal conditions. Currently, however more and more attention is paid to development of fast-curing systems, resulting in need for analyzing the kinetics of hardening cement systems in early stages.

Article presents the results of experimental researches of determination the relationship between growth strength of cement-sand mixture and amount of heat power released during hydration pure cement. And also the effectiveness of accelerating admixture for cement systems is established by comparing the heat release curve obtained for modified composition and similar curve obtained for control composition.

In the course of present work it was revealed that for two cement systems differing only in presence of monofunctional accelerator it is possible to compare indirectly the growth dynamics of strength through integral heat flow curve during hydration binder and using the isothermal calorimetry. This demonstrates the possibility to simplify selection the optimal accelerating admixture in development of concrete mix and other building mixes by using methods presented in the article.

## References

1. Taylor H. *Khimiya tsementa* [Cement Chemistry]. Translation from English. Moscow: Mir, 1996. 560 p. (rus)
2. Bazhenov Yu.M. *Tekhnologiya betona. 4-e izdaniye* [Concrete technology. 4<sup>th</sup> edition]. Moscow: ASV, 2007. 528 p. (rus)
3. Cherkasov G.I. *Vvedeniye v tekhnologiyu betona* [Introduction to the concrete technology]. Irkutsk: Vostochno-Sibirskoye knizhnoye izdatelstvo, 1974. 311 p. (rus)
4. Adamtsevich A.O., Pustovgar A.P. *Ustoychivost, bezopasnost i energoresursosberezheniye: sbornik tezisov* [Stability, safety and energy-resource-saving: collection of abstracts]. Moscow: MGSU, 2012. Pp. 9–13. (rus)
5. Shtakelberg D.I. Prediction of cement and concrete strength. *Beton i zhelezobeton – puti razvitiya: sb. nauch. tr. II-oy Vserossiyskoy (Mezhdunarodnoy) konferentsii po betonu i zhelezobetonu* [Concrete and reinforced concrete – development trends: collected papers of II All-Russian (International) conference on concrete and reinforced concrete]. NIIZhB. Moscow: Dipak, 2005. Vol. 3. Pp. 215–220.
6. Knudsen T., Geiker M. *Cement Concrete Research*. USA, 1984. 213 p.
7. Adamtsevich A.O. [et al.] *Integratsiya, partnerstvo i innovatsii v stroitelnoy nauke i obrazovanii* [Integration, partnership and innovation in building science and education]. 2012. Moscow: MGSU. Pp. 354–360. (rus)
8. Mchedlov-Petrosyan O.P. [et al.] *Teplovydeleniye pri tverdenii vyazhushchikh veshchestv i betonov* [Generation of heat in hardening of binding material and concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1984. 224 p. (rus)
9. Young J.K. Hydration of Portland cement. *Instructional modulus in cement science*. ed. D.M. Roy, Materials education Council. Material Research Laboratory, University Park, PA. USA, 1985. Pp. 1087–1088.

Adamtsevich A.O., Pashkevich S.A., Pustovgar A.P. Application of calorimetry for prognosticating strength increase of fast-curing cement systems



10. Wadso L. The Study of Cement Hydration by Isothermal Calorimetry. [Online] *Building Materials*, Lund University, Sweden, 1995. URL: [www.tainstruments.com/pdf/literature/M100.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/literature/M100.pdf).
11. Bensed J., Some applications of conduction calorimetry to cement hydration. *Advances in Cement Research*. 1987. Vol. I. Pp. 35–44.
12. Copeland L.E., Kantro D.L., Verbeck G. Chemistry of hydration of Portland cement // Bull. 153, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from Proc. 4th ISCC. 1960. Vol. 1. Pp. 429–465.
13. *Rukovodstvo po zimnemu betonirovaniyu s primeneniym metoda termosov*. NIIZhB Gosstroya SSSR [Guide to concrete casting in winter with thermos method]. Moscow: Stroyizdat, 1975. 192 p. (rus)
14. Krylov B.A., Ambartsumyan S.A., Zvezdov A.I. *Rukovodstvo po progrevu betona v monolitnykh konstruktsiyakh* [Guide to concrete heating in cast-in-situ structures]. Moscow: RAASN, NIIZhB, 2005. 275 p. (rus)
15. Mironov S.A. *Temperaturnyy faktor v tverdenii betona* [Temperature factor in hardening of concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1948. 46 p. (rus)
16. Mironov S.A. *Teoriya i metody zimnego betonirovaniya, Izd. 3-e* [Theory and methods of winter concrete casting. 3<sup>rd</sup> edition]. Moscow: Stroyizdat, 1975. 700 p. (rus)
17. Nmai C.K. Cold Weather Concreting Admixtures. *Cement and Concrete Composites*. 1998. Vol. 20. No.2–3. Pp. 121–128.
18. Bashlykov N.F., Vayner A.Ya., Serykh R.L., Falikman V.R. *Beton i zhelezobeton*. 2004. No.6. Pp. 13–16. (rus)
19. Zinevich L.V. *Concrete technologies*. 2009. No.3. Pp. 67–68. (rus)
20. GOST 310.5-88 «*Tsementy. Metod opredeleniya teplovydeleniya*» [Cements. Method for determination generation of heat].
21. GOST 30744-2001 «*Tsementy. Metody ispytaniy s ispolzovaniyem polifraktsionnogo peska*» [Cements. Method of testing using polyfractional sand].

**Full text of this article in English: pp. 36–42**