****

|  |
| --- |
| НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ |

**ДСТУ** **EN 196-11:202\_**

(EN **196-11:2018, IDT)**

МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ ЦЕМЕНТУ.

ЧАСТИНА 11. ТЕПЛОТА ГІДРАТАЦІЇ.

МЕТОД ТЕПЛОПРОВІДНОЇ ІЗОТЕРМІЧНОЇ КАЛОРИМЕТРІЇ

*(проєкт, остаточна редакція)*

Київ

ДП «УкрНДНЦ»

202\_\_

**ПЕРЕДМОВА**

1. РОЗРОБЛЕНО: Асоціація виробників цементу України «Укрцемент», Технічний комітет «Будівельні вироби і матеріали» (ТК 305)

2 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ Державного підприємства «Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості» (ДП «УкрНДНЦ») від «\_\_» \_\_\_\_\_\_202\_ р. № \_\_\_ з \_\_\_.\_\_\_.202\_\_\_.

3 Національний стандарт відповідає EN 196-11:2018 «Methods of testing cement — Part 11: Heat of hydration - Isothermal Conduction Calorimetry method» (Методи випробувань цементу. Частина 11. Теплота гідратації. Метод теплопровідної ізотермічної калориметрії) і внесений з дозволу CEN-CENELEC, Avenue Marnix 17, B-1000 Brussels. Усі права щодо використання європейських стандартів у будь-якій формі й будь- яким способом залишаються за CEN-CENELEC

Ступінь відповідності – ідентичний (IDT)

Переклад з англійської (en)

4 Цей стандарт розроблено згідно з правилами, установленими в національній стандартизації України.

5 НА ЗАМІНУ ДСТУ EN 196-11:2019 (EN 196-11:2018, IDT)

**Право власності на цей національний стандарт належить державі.**

**Забороняється повністю чи частково видавати, відтворювати з метою розповсюдження і розповсюджувати як офіційне видання цей національний стандарт або його частину на будь-яких носіях інформації без дозволу ДП «УкрНДНЦ» чи уповноваженої ним особи.**

 **ДП «УкрНДНЦ», 202\_**

**ЗМІСТ**

|  |  |
| --- | --- |
|  | С. |
| **Передмова……………………………………………………………………………………………..** | **4** |
| **1** | **Сфера застосування……………………………………………………………………….** | **4** |
| **2** | **Нормативні посилання……………………………………………………………………** | **4** |
| **3** | **Терміни та визначення понять ………………………………………………………….** | **4** |
| **4** | **Обладнання……………………………………………………………………………………..** | **6** |
| **4.1** | **Загальна інформація………………………………………………………………………** | **6** |
| **4.2** | **Принцип побудови………………………………………………………………………….** | **6** |
| **4.3** | **Термостат……………………………………………………………………………………..** | **7** |
| **4.4** | **Технічні параметри калориметра……………………………………………………….** | **7** |
| **5** | **Калібрування…………………………………………………………………………………** | **8** |
| **5.1** | **Загальна інформація………………………………………………………………………** | **8** |
| **5.2** | **Стаціонарне калібрування ………………………………………………………………** | **9** |
| **5.2.1** | **Загальна інформація………………………………………………………………………** | **9** |
| **5.2.2** | **Калібрувальний коефіцієнт *ɛ* ………………………………………………………….** | **10** |
| **5.2.3** | **Константа часу** τ……………………………………………………………………………. | **10** |
| **5.3** | **Імпульсне калібрування…………………………………………………………………..** | **11** |
| **5.3.1** | **Загальна інформація………………………………………………………………………** | **11** |
| **5.3.2** | **Константа часу** τ……………………………………………………………………………. | **12** |
| **5.4** | **Визначення параметрів калориметра…………………………………………………** | **12** |
| **5.5** | **Удосконалення загальної процедури калібрування……………………………….** | **12** |
| **6** | **Зразок………………………………………………………………………………………….** | **13** |
| **6.1** | **Загальна інформація………………………………………………………………………** | **13** |
| **6.2** | **Випробувальний зразок…………………………………………………………………..** | **13** |
| **6.3** | **Еталонний зразок…………………………………………………………………………...** | **13** |
| **7** | **Випробувальна процедура………………………………………………………………** | **14** |
| **7.1** | **Загальна інформація………………………………………………………………………** | **14** |
| **7.2** | **Метод A – «Зовнішнє змішування»……………………………………………………..** | **14** |
| **7.3** | **Метод B – «Внутрішнє змішування»……………………………………………………** | **14** |
| **7.4** | **Вимірювання…………………………………………………………………………………** | **15** |
| **7.5** | **Представлення результатів……………………………………………………………...** | **15** |
| **7.6** | **Результати випробувань…………………………………………………………………** | **16** |
| **7.7** | **Звіт про випробування……………………………………………………………………** | **16** |
| **8** | **Точність……………………………………………………………………………………….** | **17** |
| **8.1** | **Повторюваність…………………………………………………………………………….** | **17** |
| **8.2** | **Відтворюваність……………………………………………………………………………** | **17** |

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ВСТУП**

Цей стандарт ДСТУ EN 196-11:202\_ (EN 196-11:2018, IDT) «Методи випробувань цементу. Частина 11. Теплота гідратації. Метод теплопровідної ізотермічної калориметрії», прийнятий методом перекладу, - ідентичний щодо EN 196-11:2018 «Methods of testing cement — Part 11: Heat of hydration - Isothermal Conduction Calorimetry method» (Методи випробувань цементу. Частина 11. Теплота гідратації. Метод теплопровідної ізотермічної калориметрії) (версія en).

Технічний комітет стандартизації, відповідальний за цей стандарт в Україні, - ТК 305 «Будівельні вироби і матеріали».

У цьому національному стандарті зазначено вимоги, які відповідають законодавству України.

Стандарт EN 196 складається з наступних частин під загальною назвою *Методи випробування цементу*:

- *Частина 1. Визначення міцності;*

*- Частина 2. Хімічне аналізування цементу;*

*- Частина 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об’єму;*

*- Частина 4. Кількісне визначення складників (CEN/TR 196-4).*

*- Частина 5. Визначення пуцоланічних властивостей пуцоланових цементів;*

*- Частина 6. Визначення тонини помелу;*

*- Частина 7. Методи відбору та підготовки проб;*

*- Частина 8. Теплота гідратації; метод розчинення;*

*- Частина 9. Теплота гідратації; частково адіабатичний метод;*

*- Частина 10. Визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) в цементі.*

До стандарту внесено такі редакційні зміни:

* слова «цей європейський стандарт» замінено на «цей стандарт»;
* структурні елементи стандарту: «Титульний аркуш», «Передмову», «Національний вступ», першу сторінку та «Бібліографічні дані» - оформлено згідно з правилами національної стандартизації України;
* з передмови до EN 196-11:2018 взято положення, що безпосередньо стосуються цього стандарту;
* у розділі «Нормативні посилання» наведено «Національне пояснення», виділене рамкою.

Копії нормативних документів, посилання на які є в цьому стандарті, можна отримати в Національному фонді нормативних документів.

|  |
| --- |
|  **НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ** |
| **Методи випробувань цементу. Частина 11. Теплота гідратації. Метод теплопровідної ізотермічної калориметрії****Methods of testing cement. Part 11. Heat of hydration.****Isothermal Conduction Calorimetry method** |

Чинний від 202\_\_-\_\_-\_\_

**1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ**

Цей документ визначає обладнання й процедуру визначення теплоти гідратації цементів та інших гідравлічних в’яжучих впродовж різних термінів випробувань за допомогою ізотермічної теплопровідної калориметрії.

Ця процедура випробувань передбачена для вимірювання теплоти гідратації цементу до 7 діб для того, щоб отримати відповідність між калориметрією ізотермічної провідності (ICC - *Isothermal Conduction Calorimetry*) та EN 196-8 i EN 196-9. В той же час тривалість цього випробування може бути критичною для певних приладів, навіть якщо вони можуть працювати належним чином за меншого терміну випробувань.

На відміну від стандарту EN 196-8, цей метод визначає теплоту гідратації безперервно протягом всього часу випробувань. Крім того, наведено залежність теплоти гідратації від часу.

**2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ**

У цьому документі немає нормативних посилань.

**3 ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ**

Для цілей цього документа застосовуються наступні терміни та визначення позначених ними понять.

ISO та IEC підтримують термінологічні бази даних для використання в стандартизації за такими адресами:

• Електропедія IEC: доступна на <http://www.electropedia.org/>

• Онлайн-платформа ISO для перегляду файлів: доступна за адресою <http://www.iso.org/ob>

**3.1 Калориметр з ізотермічною оболонкою** *(isothermal conduction calorimeter)*

Прилад, здатний вимірювати тепловий потік зразка в умовах підтримування постійної температури.

**Примітка 1 до пункту:** Умови постійної температури досягаються шляхом теплового контакту зразка з калориметром.

**3.2 Вихідний сигнал калориметра** *(output of calorimeter)*

Електричний сигнал калориметра, виражений у вольтах (В).

**3.3 Теплова потужність** *(thermal power)*

Теплова потужність, що генерується зразком під час випробування.

**Примітка 1 до пункту:** Звичайно вона виражається по відношенню до одиниці маси цементу у Вт/г або Дж/(с×г).

**3.4 Теплота** *(heat)*

Часовий інтеграл теплової потужності, виражений у Дж/г.

**3.5 Калібрувальний коефіцієнт** *(calibration coefficient)*

**ɛ**

Відношення теплової потужності, що виробляється у калориметрі, до вихідного сигналу калориметра

**Примітка 1 до пункту:** Виражається у Вт/В.

**3.6 Базовий рівень** *(baseline output)*

***BO***

Вихідний сигнал калориметра, коли у випробувальній та еталонній комірці знаходяться інертні зразки з однаковою теплоємністю.

**Примітка 1 до пункту:** Виражається у вольтах (В).

**3.7 Дрейф базового рівня** *(baseline drift)*

***BD***

Відображення нахилу лінійної регресії базового рівня в залежності від часу, виміряного за певний період.

**Примітка 1 до пункту:** Виражається у Вт/г за даний період часу по відношенню до одиниці маси цементу1. Дрейф базового рівня, виміряний у вольтах (В) за даний період часу по відношенню до одиниці маси цементу, перетворюється за допомогою калібрувального коефіцієнту ɛ у Вт за даний період часу по відношенню до одиниці маси цементу.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

1 Маса цементу, яка буде використана, є масою зразка, який використовуватиметься для вимірювання.

**3.8 Шум базового рівня** *(baseline noise)*

***BN***

Відображення середньоквадратичного відхилення лінійної регресії базового рівня у залежності від часу, виміряного протягом визначеного терміну.

**Примітка 1 до пункту:** Виражається по відношенню до одиниці маси цементу у Вт/г.

**3.9 Вимірювальна комірка** *(testing cell)*

**Випробувальна ампула** *(testing ampoule) -*

Вимірювальна комірка, спеціально призначена для інертного зразка

**Примітка 1 до пункту:** Це зразок, що виділяє тепло.

**3.10 Еталонна комірка** *(reference cell)*

**Еталонна ампула** *(reference ampoule)*

Еталонна комірка – частина калориметричного блоку, яка спеціально призначена для інертного зразка.

**Примітка 1 до пункту:** Це зразок, що не утворює теплоту і використовується для зменшення базового дрейфу BD та базового шуму BN.

**3.11 Ампула** *(ampoule)*

Контейнер, в який поміщають зразок для вимірювання

**3.12 Утримувач для ампул** *(ampoule holder)*

Утримувач, в який вставляють ампулу для вимірювання

**Примітка 1 до пункту:** Утримувач ампул проводить тепло від зразка в ампулі до датчика теплового потоку.

**3.13 Константа часу** *(time constant)*

 τ

Величина часу, необхідного для досягнення нової теплової рівноваги.

**Примітка 1 до пункту:** Це міра теплової інерції випробувальної комірки і вона виражається у секундах.

**3.14 Межа виявлення** *(detection limit)*

***DL***

Мінімальне значення теплової потужності, яке може виявити апарат.

**Примітка 1 до пункту:** Це значення є оцінкою якості вимірювання, яка залежить від всього вимірювального ланцюга, а не тільки від конструкції приладу.

**4 ОБЛАДНАННЯ**

**4.1 Загальна інформація**

У цій частині наводяться загальні вимоги, що стосуються відповідних властивостей і конструкції калориметра. Хоча конструкція окремих калориметрів від різних виробників може відрізнятися, вона повинна відповідати специфікаціям, описаним нижче.

**4.2 Принцип побудови**

Ізотермічний теплопровідний калориметр називається «ізотермічним» тоді, коли температура у ньому змінюється (якщо прилад і метод добре сконструйовані) настільки повільно, що результати вимірювання, можна вважати тими ж самими, що й під час вимірювання в ідеальних ізотермічних умовах. Цей термін зручно використовувати тут, оскільки більшість інших цементних калориметрів є напівадіабатичними, але це не означає, що вимірювання проводяться в абсолютно ізотермічних умовах.

Ізотермічний калориметр повинен складатися з тепловідвідного блоку з постійною температурою, до якого прикріплені принаймні два датчики теплового потоку і утримувачі зразків (калориметричні комірки) таким чином, щоб забезпечити добру теплопровідність. Одна комірка містить випробувальний зразок, а інша, еталонна, містить інертний зразок, який не виділяє тепла. Якщо калориметр містить більше двох комірок, принаймні одна з них повинна використовуватися як еталонна. Часто ізометричні калориметри з більш ніж двома комірками мають власні еталонні комірки для зразків. Комірки, включаючи утримувач, повинні мати однакову теплоємність з еталонної сторони і зі сторони зразка. Це може бути реалізовано шляхом використання однакових конструкцій і матеріалів для їх виготовлення. Якщо інертний зразок зарядити з такою ж теплоємністю, як і зразок, що завантажений в еталонну комірку, шум і дрейф будуть істотно зменшені (урівноважені).

Тепло, що виділяється зразком цементу при гідратації, проходить через датчик в тепловідвідний блок. Вихідна напруга при вимірюванні – це різниця між напругами випробувальної і еталонної комірки. Датчик теплового потоку визначає невеликий температурний градієнт, який створюється у всьому пристрої. Однак тепло відводиться від гідратуючого зразка досить швидко, щоб з практичних цілей зразок залишався за постійної (ізотермічної) температури.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Умовні позначення****1** Термостат**2** Датчики теплового потоку**3** Тепловідвідний блок**4** Зразок**5** Еталон |
| **Рисунок 1 –** Схематичне креслення ізотермічного теплопровідного калориметра |

**4.3 Термостат**

Хоча рушійною силою теплового потоку є градієнт температури, загальна температура у калориметрі (тепловідвідному блоці) під час випробування повинна бути постійною (ізотермічною). Для цього калориметр має бути оснащений термостатом. Температурна нестабільність термостата не повинна перевищувати 0,2°С. Робоча температура приладу повинна бути на рівні (20 ± 0,2)°С.

**4.4 Технічні параметри калориметра**

Технічні параметри калориметрів, які необхідно вказати для визначення теплоти гідратації і для забезпечення прийнятної надійності результатів, є наступними:

* Межа виявлення (*DL*);
* Шум базового рівня (*BN*);
* Дрейф базового рівня (*BD*).

Калориметр повинен мати наступні характеристики:

* *DL*: < 2,8 мкВт/г;
* *BN*: < 10,5 мкВт/г;
* *BD*: < 5,5 мкВт/г на тиждень

**Примітка.** Наведені вище характеристики були визначені на основі технічних специфікацій пристрою, який зараз використовується для калориметричних вимірювань гідравлічних в’яжучих. Поки що немає експериментальних даних, що співвідносять ці характеристики з істинністю та точністю (повторюваністю і відтворюваністю) результатів теплоти гідратації.

**5 КАЛІБРУВАННЯ**

**5.1 Загальна інформація**

В цьому розділі описано дві процедури калібрування. Описані процедури є теоретично і також практично простими для застосування, хоча деякі аспекти стосовно лінійності вихідного сигналу калориметра в діапазоні виробленої температурної потужності під час гідратації цементу все ще потребують порозуміння і прояснення.

Загалом калібрування виконується шляхом вироблення відомої електричної теплової потужності поблизу місця розміщення зразка в калориметрі та вимірювання реакції від обладнання для збору даних. Електричні нагрівачі можуть бути вставлені в ампули для зразків з інертним вмістом або закріплені безпосередньо в комірках. Рекомендується виконувати калібрування з інертним матеріалом (як на стороні еталонного, так і на стороні випробувального зразка), вміст якого призводить до однакової теплоємності з обох сторін, і, якщо можливо, вмісту, який відповідатиме теплоємності зразка, що перевіряється (див. 5.2) - але завжди дотримуйтеся рекомендацій виробника.



**Умовні позначення**

|  |  |
| --- | --- |
| 1 | Калориметрична комірка 1 |
| 2 | Калориметрична комірка 2 |
| RH | Опір калібрувальних нагрівачів |
| RS | Опір, що використовується для отримання як відповідного струму, так і для визначення струму за виміряною напругою для нього |
| US | Напруга, що подається на опір *R*S |

**Рисунок 2 –** Схематичне креслення установки для одночасного калібрування двох калориметричних комірок

Калібрувальні нагрівачі мають опори *R*H. Опір *R*S використовується як для отримання відповідного струму, так і для визначення сили струму за напругою виміряною на ньому.

Є два альтернативні способи калібрування: стаціонарне калібрування, яке зручне для ручного калібрування, та імпульсне калібрування, яке виконується в автоматизованих системах. Ці два способи калібрування дають той самий калібрувальний коефіцієнт *ε*. Для обох цих способів калібрування електричний струм пропускається через опори з’єднаних послідовно нагрівачів. На рисунку 2 показано приклад того, як це можна здійснити. Важливо розрахувати теплову потужність в нагрівачах за струмом і опорами нагрівачів, оскільки струм у всьому колі однаковий.

Обидва способи калібрування можуть бути використані для обчислення констант часу калориметрів необхідних, щоб вносити поправки до вимірювань, коли тепловий потік визначається згідно з випробувальною процедурою, яка заснована на зовнішньому змішуванні (див. 6.1).

**5.2 Стаціонарне калібрування**

**5.2.1 Загальна інформація**

Стаціонарне калібрування проводиться шляхом першого вимірювання базового рівня вихідного сигналу *U*1 перед калібруванням. Струм, що поступає до нагрівача, не вимикати до тих пір, поки не буде отримане нове стабільне вихідне значення. Коли вихідний сигнал постійний, його значення позначається як *U*C. Потім струм вимикається, а сигнал повертається назад до базового рівня. Базовий рівень *U*2 після калібрування є заміряним. На рисунку 3 схематично проілюстроване таке калібрування.



**Умовні позначення**

|  |  |
| --- | --- |
| X | Час |
| Y | Напруга на виході |
| *U*C | Значення вихідного сигналу базового рівня, коли він є константою |
| *U*1 | Значення вихідного сигналу базового рівня до калібрування |
| *U*2 | Значення вихідного сигналу базового рівня після калібрування |

**Рисунок 3 –** Схема стаціонарного калібрування

**5.2.2 Коефіцієнт калібрування *ε***

Коефіцієнт калібрування *ε* розраховується як вироблена теплова потужність *P*, поділена на отриманий вихід:

 (1)

де *ε* – калібрувальний коефіцієнт, виражений у Вт/В;

*P* – вироблена теплова потужність, виражена у Вт;

*U*C – значення вихідного сигналу базового рівня, якщо він є константою, вираженою у вольтах (В);

*U*1 – значення вихідного сигналу базового рівня до калібрування, виражене у Вт;

*U*2 – значення вихідного сигналу базового рівня після калібрування, виражене у Вт;

*U*i (i = c, 1, 2) виражається у вольтах (В), а P – у Вт, таким чином, отриманий коефіцієнт калібрування *ε* буде виражатися у Вт/В.

**5.2.3 Константа часу** τ

Як описано у п. 4.2, в кінці періоду постійний рівень струму вимикається і сигнал повертається до базового рівня. Дані, отримані протягом цього періоду (починаючи з моменту часу, коли струм вимикається, і закінчуючи досягненням базового рівня), і виражаються у вольтах (В). Ці дані мають бути перетворені в дані теплової потужності, використовуючи коефіцієнт калібрування *ε*, а потім константа часу (τ) розраховується шляхом пошуку найбільшого приближення до наступної кривої:

 (2)

де *P* – вироблена теплова потужність, виражена у Вт;

*A* – коефіцієнт, який не має значення для калібрування калориметра;

t – час, виражений у секундах;

τ – константа часу, виражена у секундах.

**5.3 Імпульсне калібрування**

**5.3.1 Загальна інформація**

Імпульсні калібрування проводяться шляхом вироблення імпульсу тепла в калориметрі без досягнення сталого стану, і діленням введеного тепла на інтеграл піку вихідного сигналу. На рисунку 4 схематично показано таке калібрування в нестаціонарному режимі. Оскільки калібрувальний струм є постійним, тепло є добутком вхідної теплової потужності та тривалості калібрування (*Δt*):

 (3)

де *Q* – теплота, що виділяється;

*I* – калібрувальний струм;

*R*H – опір калібрувальних нагрівачів;

*Δt* – тривалість калібрування.

Тут *I* виражається у A, *R*H виражається у Ом і *Δt* виражається у секундах. Отримана теплота *Q* буде виражена у Дж. Для нестаціонарного калібрування калібрувальний коефіцієнт *ε* розраховується як вироблена теплота *Q* поділена на інтеграл кінцевої вихідної напруги над базовим рівнем:

 (4)

де *t* – час, виражений у секундах (с);

*Q* – теплота, що виділяється, виражена у Джоулях (Дж);

*U* – вихідна напруга над базовим рівнем, виражена у вольтах (В);

*ε* – коефіцієнт калібрування, виражений у ватах на вольт (Вт/В).



**Умовні позначення**

|  |  |
| --- | --- |
| 1 | Інтегрування напруги за часом |
| X | Час |
| Y | Напруга на виході |

**Рисунок 4 –** Схема імпульсного калібрування

Піки калібрування можуть мати різну вхідну теплову потужність і різну тривалість. Слід взяти до уваги, що інтегрування виконується для напруг, які були скориговані для вихідного сигналу базового рівня.

**5.3.2 Константа часу** τ

Дотримуючись процедури, описаної у п. 4.3, після піку імпульсу сигнал повертається назад до базового рівня. Дані, отримані протягом цього періоду (починаючи з моменту часу, в який вихідна напруга починає зменшуватися, закінчуючи, коли вона досягає базового рівня) виражаються у вольтах (В). Ці дані, які мають бути перетворені в дані теплової потужності за допомогою коефіцієнта калібрування *ε*, а потім константи часу (τ), розраховують шляхом пошуку найбільшого приближення до кривої, отриманої за формулою (2).

**5.4 Визначення параметрів калориметра**

Шум базового рівня (*BN*) і дрейф базового рівня (*BD*) визначаються за допомогою інертних матеріалів як для зразку що випробовують, так і для еталонного2 зразку, а фіксація вихідного сигналу має тривати щонайменше 7 днів.

**5.5 Удосконалення загальної процедури калібрування**

Основне припущення процедур калібрування полягає у тому, що поведінка теплового датчика є лінійною, тобто співвідношення між тепловою потужністю та вихідною напругою є постійним.

Є докази того, що відгук датчиків не може бути лінійним нижче граничного порогу теплової потужності3.

Рекомендується для підвищення точності калібрування приладу подбати про цей аспект, враховуючи діапазон подачі струму на нагрівач, що охоплює теплову потужність від 1×10−3 до 10×10−3 Вт/г. Коефіцієнти калібрування корелюють із прикладеною тепловою потужністю лінійним або нелінійним розрахунком найкращої регресії, щоб отримати кореляційну функцію ε = f(W), яка використовується для розрахунку теплоти гідратації (див. 7.5).

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

2 Значення *BN* і *BD* можна також визначити, зберігаючи випробувальну ампулу порожньою. У цьому випадку очікується вище розсіювання виходу.

3 12-й Міжнародний семінар з ТЕПЛОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ІНТЕГРАЛЬНИХ СХЕМ і СИСТЕМ 27-29 вересня 2006 р., Ніцца, Лазурний берег, Франція – Проблеми проектування змінного теплового опору (Секелі В., Мезосі Г.)

**6 ЗРАЗОК**

**6.1 Загальна інформація**

Метод випробування вимагає відбору двох різних зразків: випробувального зразка та еталонного зразка. Розмір випробувального зразка в основному залежить від обладнання, яке використовується, але у будь-якому випадку можуть бути прийняті певні правила.

**6.2 Випробувальний зразок**

Щоб зменшити можливі помилки, такі як неідеально ізотермічні умови або втрати тепла, рекомендується використовувати невеликі зразки з низькою тепловою потужністю. Рекомендується відбирати зразок цементу від 3 г до 10 г, завжди враховуючи вказівки виробника обладнання.

**6.3 Еталонний зразок**

Еталонний зразок потрібно підібрати так, щоб отримати теплоємність, яка відповідає теплоємності випробувального зразка. У даному випадку під «еталонним зразком» і «випробувальним зразком» ми розуміємо все, що знаходиться на стороні еталонного або випробувального зразка калориметра: утримувач для ампул, ампула і вміст ампули. Якщо утримувачі для ампул однакові з обох сторін калориметра, їх теплоємність співпадає. Те ж саме стосується ампул, якщо з обох сторін використовуються ампули з однакового матеріалу і з однаковою масою.

Таким чином, тільки вміст ампул потребує перевірки відповідності.

Формула (5) визначає масу еталонного зразка *m*r, виготовленого з еталонного матеріалу з теплоємністю *c*r, якщо випробувальний зразок є цементним тістом.

 (5)

де *m*r – маса еталонного зразка;

*m*c – маса цементу;

*c*c – питома теплоємність цементу;

*m*w – маса води;

*c*w – питома теплоємність води;

*c*r – теплоємність еталонного зразка.

Чисельник — це теплоємність цементного тіста, що складається з цементу та води.

Символи *m* та *c* позначають відповідно маси та питомі теплоємності цементу (*c*) і води (*w*) під час випробування.

**7 ПРОЦЕДУРА ВИПРОБУВАНЬ**

**7.1 Загальна інформація**

Перед початком випробування обладнання калориметра має перебувати у температурній рівновазі. Це означає, що температурна стабільність калориметра і шум базового рівня мають відповідати пороговим обмеженням, зазначеним в п. 4.4. Температурну стабільність необхідно перевірити за допомогою еталонного зовнішнього термометра.

Рекомендується розміщувати калориметр у приміщенні без великих і швидких перепадів температури (наприклад, без прямого сонячного випромінювання) при температурі (20,0 ± 0,5) °C. Надається перевага кімнаті з кондиціонуванням повітря.

Для випробуванння можна застосувати дві процедури:

* Метод А: «Зовнішнє змішування»;
* Метод B: «Внутрішнє змішування».

**7.2 Метод A – «Зовнішнє змішування»**

Цей метод використовується, коли цементне тісто замішують поза калориметром, а потім завантажують усередину калориметра. У цій процедурі буде втрачено невелику кількість даних про ранню гідратацію цементу.

Перед змішуванням усі матеріали мають бути з температурою (20,0 ± 0,5) °C.

Цементне тісто слід перемішувати таким чином, щоб між додаванням води і введенням зразка в ампулу калориметра пройшов час менше 4 хвилин.

Оскільки для кожного зразка потрібні лише невелика кількість цементного тіста (зазвичай від 3 г до 15 г), перемішування можна робити вручну або механічно за допомогою ручного міксера, наприклад, за допомогою пристрою з нержавіючої сталі в чаші з нержавіючої сталі або в скляному стакані за допомогою змішувача (шейкера) для пробірок. Інтенсивно перемішувати близько 2 хвилин. Зазвичай кожна суміш виготовляється орієнтовно з 50 г цементу і 20 г води. Кількість цементу повинна бути не менше 20 г. Водо-цементне співвідношення має бути 0,404.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

4 Залежно від об’єму ампули кількість цементу може бути менше 3 г. У таких випадках масу цементу слід визначити з точністю до 0,001 г, а воду можна визначити через її об’єм.

Використовувати деіонізовану або дистильовану воду.

Визначити масу зразка тіста з точністю до 0,01 г, помістити її в утримувач зразка калориметра, і накрити зразок, щоб запобігти випаровуванню води для замішування. Важливо, щоб зразок і ампула не нагрівалися під час роботи, наприклад, від тепла рук.

**Примітка.** Рекомендується одягти ізоляційні бавовняні рукавички.

Зазвичай з двох окремих сумішей слід відібрати два зразки. Третє вимірювання буде необхідним, якщо відтворюваність недостатньо висока.

**7.3 Метод B – «Внутрішнє змішування»**

Цей метод використовується, коли прилад сконструйований таким чином, що цемент і вода можуть досягти температурної рівноваги і перемішуються на місці безпосередньо в калориметрі.

Зважити достатню кількість цементу з точністю до 0,01 г і помістити його в комірку калориметра. Для приготування цементного тіста окремо додайте необхідну кількість води із водо-цементного співвідношення 0,40 за масою або за об’ємом відповідно. Використовувати деіонізовану або дистильовану воду.

**Примітка.** Кількість необхідного зразка залежить від конструкції калориметра. Так як екзотермічна реакція має тенденцію уповільнюватися після перших 24 годин, занадто малий зразок наприкінці періоду випробування генеруватиме сигнал, який є занадто слабким для надійного виявлення. Зазвичай, зразки вагою від 3 г до 10 г ефективні для підтримки адекватного сигналу в кінці випробування для цементів (портландцементу). Зазвичай сигнал в кінці випробування, щонайменше вдвічі потужніший відносно сигналу шуму базового рівня (*bn*) приладу, є достатнім для отримання хороших результатів.

Розпочати вимірювання, а потім миттєво змішати воду з цементом до утворення однорідного тіста (зазвичай протягом 60 с).

Як правило, необхідно здійснити два вимірювання. Третє вимірювання буде необхідним, якщо відтворюваність недостатньо висока.

**7.4 Вимірювання**

Якщо вимірювання проводять для визначення теплоти гідратації цементу, то час гідратації має бути 7 днів з допустимим відхиленням часу до 2 годин 5.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

5 Описана процедура випробування може бути прийнятою також для вимірювання теплоти гідратації при різному віці випробувань.

Деякі промислові калориметри можна програмувати для збору даних через встановлені інтервали часу або через інтервали, які змінюються зі швидкістю зміни рівнів теплової потужності. Дані збираються швидше, коли вихідна потужність висока, ніж коли вона низька. Якщо це не властиво для вашого калориметра, тоді знімайте показники кожні 30 с протягом усієї тривалості випробування.

**7.5 Представлення результатів**

Вихідний сигнал калориметра перетворюється на питому теплову потужність *P*s шляхом застосування поправки для сигналу базового рівня, помноживши отримане значення на коефіцієнт *ε* (Вт/В) і поділивши на масу цементу *m*c.

 (6)

де *P*s(*t*) – питома теплова потужність;

*ε* – коефіцієнт калібрування;

*U*(*t*) – вихідний сигнал базового рівня у момент часу *t*;

*BO* – вихідний сигнал базового рівня;

*m*c – маса цементу.

Проінтегрувати криву від *t*i s до *t*e s:

 (7)

де *Q* – вироблена теплота, виражена у Дж/г;

*t*i – час початку вимірювання;

*t*e – час закінчення вимірювання;

*P*s(*t*) – питома теплова потужність у момент часу *t*.

Тут *t*i – час початку вимірювання, а *t*e – час закінчення вимірювання, розрахований від моменту змішування цементу і води. *Q* – вироблена теплота, виражена в Дж/г.

У випадку методу А розрахунок загальної теплоти гідратації вимагає корекції результату випробування *Q* алгебраїчною сумою двох додаткових величин.6

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

6 Міжлабораторне випробування з використанням ізотермічної теплопровідної калориметрії для вимірювання триденної теплоти гідратації цементу – Л. Вадсьо, М. Арндт – Дослідження CEN щодо цементу та бетону 79 (2016) 316–322, де детально описуються розрахунки.

*Q*mix: теплота, що виділяється відразу після змішування і до того, як зразок подається в калориметр. Для розрахунку цієї кількості необхідно знати підвищення температури зразка під час перемішування.

*Q*τ: тепловий потік через різницю температур між зразком і калориметром, коли зразок поміщають в калориметр. Цей внесок теплоти можна визначити на основі константи часу за допомогою наступного рівняння, де символи вже були визначені.

 (8)

де *Q*τ – тепловий потік внаслідок різниці температур між зразком і калориметром, коли зразок поміщають в калориметр;

τ – константа часу;

*P*s(*t*e) – питома теплова потужність в момент часу *t*e (час закінчення вимірювання);

*P*s(*t*i) – питома теплова потужність у момент часу *t*i (час початку вимірювання).

**7.6 Результат випробування**

Виразити теплоту гідратації як середнє значення двох вимірювань, використовуючи один десятковий знак після коми.

**7.7 Звіт про випробування**

Звіт про випробування обов’язково має містити таку інформацію:

1. посилання на цей документ;
2. дати початку та завершення випробування;
3. посилання на тип використовуваного приладу із зазначенням:
* кількості випробувань та еталонних комірок;
* внутрішнього або зовнішнього змішування;
1. склад зразка;
2. масу зразка, завантаженого в кожну комірку;
3. побудовану результуючу криву теплової потужності;
4. результат визначення теплоти гідратації;
5. будь-які фактори, які могли вплинути на результати, наприклад, будь-які інциденти або будь-які технічні деталі, не зазначені в цьому документі.

Значення коефіцієнта калібрування, тип процедури калібрування, значення константи часу та файл даних повинні бути доступні за запитом.

**8 ТОЧНІСТЬ**

**8.1 Повторюваність**

Середньоквадратичне відхилення повторюваності *σ*r теплоти гідратації становить 4 Дж × г−1.

Отже, якщо порівнюються два результати належним чином проведених випробувань в одній лабораторії на однакових зразках цементу, вони не повинні відрізнятися один від одного більш ніж на 10 Дж × г−1.

**8.2 Відтворюваність**

Середньоквадратичне відхилення відтворюваності *σ*R становить 13 Дж×г−1.

Отже, якщо порівнюють результати двох належним чином проведених випробувань в двох різних лабораторіях на зразках того ж самого цементу, вони не повинні відрізнятися один від одного більш ніж на 37 Дж × г−1.

Код згідно з НК 004: 91.100.10

Ключові слова: ампула, водо-цементне відношення, гідратація, змішування, зразок, калориметр, температура, тепловиділення, теплова потужність, тепловий потік, тісто, цемент.

Виконавчий директор

Асоціації «Укрцемент» Людмила Кріпка

Голова ТК 305,

заступник директора з наукової роботи

ДП «НДІБМВ», науковий керівник,

доктор техн. наук., професор Світлана ЛАПОВСЬКА

Відповідальний секретар

ТК 305, старший науковий

співробітник ДП «НДІБМВ» Тетяна Багаєва

Молодший науковий

співробітник ДП «НДІБМВ» Микола ЧЕРНЕНКО