

DOI: 10.12737/24998

Дребезгова М.Ю., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

К ВОПРОСУ КИНЕТИКИ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ГИДРАТАЦИИ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ (ЧАСТЬ 1)*

mdrebezgova@mail.ru

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 строительстве, ускорить оборачиваемость опалубочных форм при производстве сборного железобетона, а также исключить необходимость тепловой обработки строительных изделий. В связи с этим является необходимым не только знать прочность композита в проектном возрасте, но и иметь возможность анализа кинетики его твердения. Особый теоретический и практический интерес представляют наиболее сложные для познания и регулирования ранние стадии твердения вяжущих. Влияние любого воздействия может выражаться изменением во времени показателей тепловыделения, являющегося интегральным результатом элементарных процессов гидратации и структурообразования под действием различных факторов.

Ключевые слова: гипсовые вяжущие, термокинетические зависимости, реакционная способность.

Введение. Предметом термокинетики является изучение скорости реакций в единицах тепловой мощности в единицу времени. Основные термокинетические зависимости $dQ/dt=f(\tau)$ и $Q=f(\tau)$ можно рассматривать как параметрические уравнения с общим параметром – временем. Их анализ позволяет для любых вяжущих и воздействий выделять характерные периоды, оценивать их интенсивность и длительность с определением кинетических констант. Исключение общего временного параметра приводит к третьей зависимости $dQ/dt = f(Q)$. Эта зависимость ярко выражена при гидратации индивидуальных вяжущих веществ (строительного гипса и др.), когда по термокинетическим характеристикам на феноменологическом уровне возможен прогноз прочности и других свойств [1].

Основная часть. Ранее проведенные исследования показали, что различные модификации сульфата кальция не вносят существенного изменения в характер новообразований, но влияют на скорость гидратации вяжущего и условия кристаллизации новообразований, что, в конечном счете, отражается на его прочности. Это принципиальное положение лежит в основе по-

лучения композиционных гипсовых вяжущих (КГВ) и композитов на их основе повышенной водостойкости и прочности с использованием любых модификаций гипсовых вяжущих (α - и β -полугидратов сульфата кальция) или их сочетания, позволяющих получать качественно новый уровень свойств материалов, ранее не достигаемый [2–12].

В данной работе с целью изучения термокинетических закономерностей интенсивности и полноты ранних стадий гидратации образцов гипсовых вяжущих (Г-5, Г-16 и их сочетания – 70 % Г-5+30 % Г-16)), с момента их смешения с водой, проведены исследования с помощью изотермического дифференциального микрокалориметра [13], включающего ряд устройств для автоматического построения зависимостей $dQ/dt=f(\tau)$ и $Q=f(\tau)$. Вес образцов – 10 г, В/Г=0,5. Длительность фиксируемых изменений показателей тепловыделения составляет от нескольких часов до 1–3 сут.

В табл. 1 приводятся термокинетические показатели кинетики тепловыделения гидратации исследуемых вяжущих.

Таблица 1

Термокинетические показатели

№ п/п	Составы Соотношение компонентов	Начало реакции, с	Экзоэффект			Тепловы- деление макс.за 72ч дж/г
			момент достижения ч, мин,с	Величина максимума, дж/г·ч	Тепловы- деление дж/г	
1	Г-5	22	3 мин 13 с	23,87	0,98	84,92
			50 мин 16 с	98,47	53,1	
2	Г-16	22	51 мин 28 с	98,37	61,84	91,91
3	Г-5+Г-16	22	02 мин 47 с	37,35	1,23	89,27
			48 мин 48 с	98,37	59,5	

На рис. 1 представлены результаты измерений интенсивности и скорости тепловыделений $dQ/dt=f(\tau)$ и $Q=f(\tau)$ при гидратации полуводного гипса α - и β - модификации и их смеси. Сравнительно термокинетические кривые процессов гидратации Г-5, Г-16 и Г-5+Г-16 при температуре 27°C, видны различия в длительности и интенсивности основных периодов их твердения.

У Г-5 проявляются два экзоэффекта, разделяемые промежутком постоянной скорости теп-

ловыделения, т.е. четко разделяются *три периода гидратации*, включая индукционный. Сразу же после взаимодействия с водой (через 22 с) у вяжущего проявляется реакционная способность, а через 3 мин 13 с фиксируется первый пик скорости тепловыделения, составляющий 23,87 дж/г·ч с количеством выделившегося тепла – 0,98 дж/г, обусловленный адсорбционными процессами и химическими реакциями.

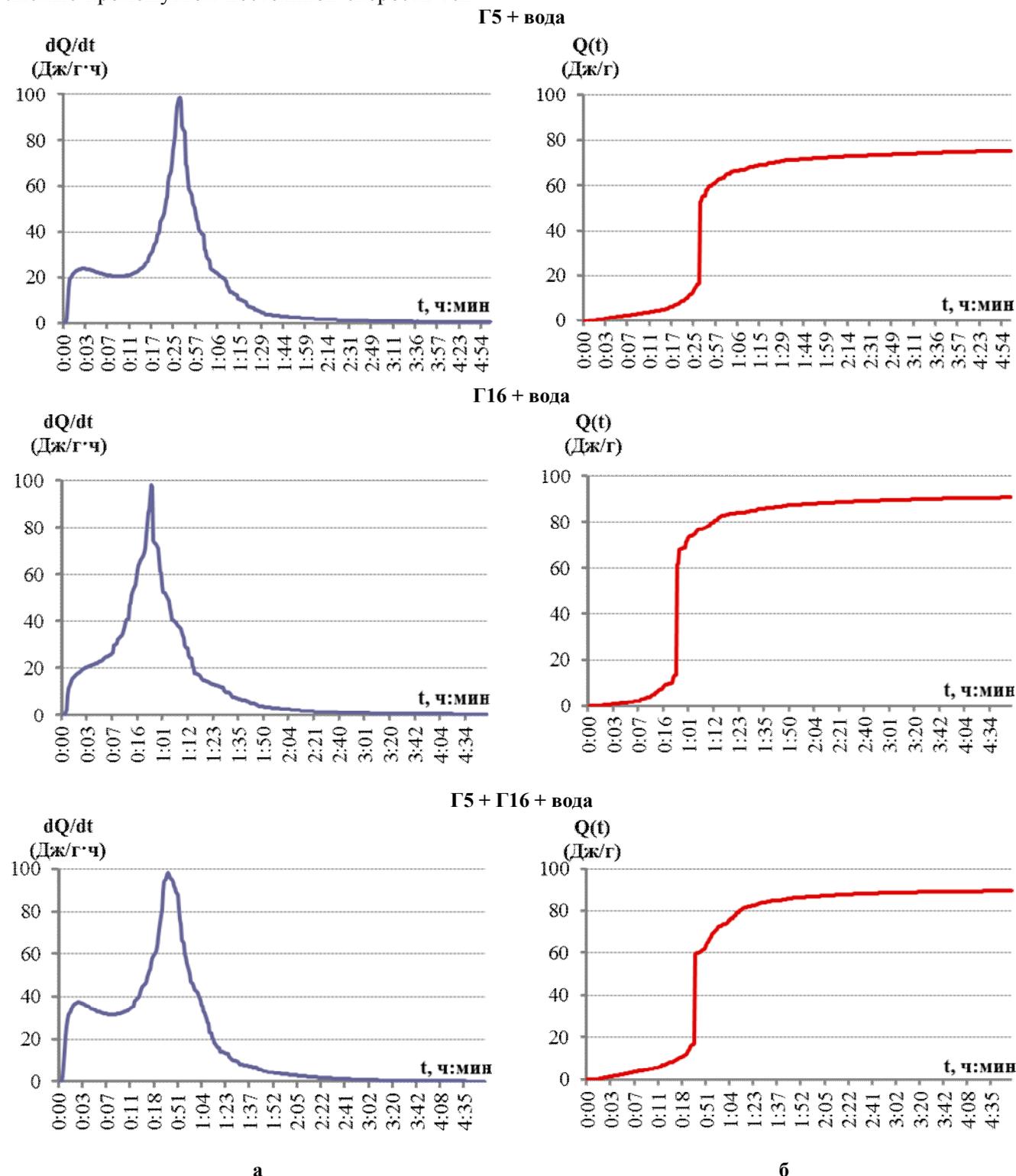


Рис. 1. Зависимость интенсивности (а) и скорости (б) тепловыделения в процессе гидратации гипсовых вяжущих от времени

Затем скорость тепловыделения снижается до 20,52 дж/г·ч, что может означать окончание первой стадии процесса гидратации и наступление индукционного периода.

Участок кривой, соответствующий этому периоду, почти параллелен оси времени. Дальнейший подъем кривой (через 10 мин 05 с) характеризует наступление ускоренного (главного) периода гидратации и интенсивной кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Через 50 мин 16 с фиксируется второй пик скорости тепловыделения – 98,47 дж/г·ч с количеством выделившегося тепла – 53,1 дж/г.

Последующее монотонное падение скорости тепловыделения до 0,44 дж/г·ч и менее, характеризуется израсходованием реагента.

При гидратации **Г-16** после контакта с водой через 22 с проявляется реакционная способность и через 51 мин 28 с фиксируется один пик скорости тепловыделения – 98,37 дж/г·ч без индукционного периода с количеством выделившегося тепла – 61,84 дж/г.

У смеси гипсовых вяжущих **Г-5(70 %)+Г-16(30 %)**, через 22 с после взаимодействия с водой проявляется реакционная способность, а через 2 мин 47 с, также как и у Г-5, фиксируется первый пик скорости тепловыделения равный 37,35 дж/г·ч. Количество выделенного тепла составляет 1,23 дж/г.

Затем, через 7 мин 48 с скорость тепловыделения снижается до 31,64 дж/г·ч и наступает индукционный период.

В дальнейшем наступает ускоренный (главный) период гидратации и через 48 мин 48 с скорость тепловыделения достигает максимального значения – 98,37 дж/г·ч с количеством выделенного тепла – 59,5 дж/г. Сопоставление полученных кривых тепловыделения с кривой скорости гидратации гипсовых вяжущих показало их практически полное соответствие.

Таким образом, кривые рис.1 свидетельствуют о возможности использования изотермического микрокалориметрического метода для термокинетической оценки интенсивности и полноты ранних стадий гидратации гипсовых вяжущих. Установлено: максимальная скорость тепловыделения смеси гипсовых вяжущих **Г-5(70 %)+Г-16(30 %)** наступает на 1 мин 28 с раньше, чем у Г-5 и на 2 мин 40 с раньше, чем у Г-16 и отражает факт ее более высокой реакционной способности.

**Работа выполнена в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им В.Г. Шухова на 2012-2016 годы при выполнении НИР № А-2/16 «Разработка и синтез эффективных композитов на быстротвердеющих*

гипсоцементных вяжущих для аддитивных технологий»

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона : избранные труды. Харьков: Факт, 2002. 183 с.
2. Муртазаев С.А.Ю., Чернышева Н.В., Аласханов А.Х., Сайдумов М.С. Использование композиционных гипсовых вяжущих на техногенном сырье в производстве стеновых материалов // Труды Грозненского государственного нефтяного технического университета им. академика М.Д. Миллионщикова, Грозный, 2011. № 11. С. 169–176.
3. Бурьянов А.Ф. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция: монография. Москва: Изд-во Де Нова, 2012. 196 с.
4. Чернышева Н.В., Муртазаев С.А.Ю., Аласханов А.Х. Сухие строительные смеси на основе КГВ // Сухие строительные смеси. 2012. № 1. С. 12–13.
5. Муртазаев С.А.Ю., Чернышева Н.В., Сайдумов М.С., Хаджиев М.Р. Микроструктура и морфология тонкомолотых минеральных добавок золы-уноса и шлака Грозненской ТЭЦ // Инновационные технологии в производстве, науке и образовании: сб. материалов III Международ. науч.-практ. конф. (Грозный, 24-25 декабря 2013 г.), Грозный, 2013. С. 142–152.
6. Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья: монография. Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. 321 с.
7. Чернышева Н.В., Дребезгов Д.А. Свойства и применение быстротвердеющих композитов на основе гипсовых вяжущих // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2015. №5. С. 125–133.
8. Murtazaiev S.A.Y., Saidumov M.S., Lesovik V.S., Chernysheva N.V., Bataiev D.K.S. Fine-grained cellular concrete creep analysis technique with consideration for carbonation // Modern Applied Science. 2015. Т. 9. № 4. С. 233–245.
9. Фишер Х.Б., Рихерт Х., Бурьянов А.Ф., Лесовик В.С., Строкова В.В., Чернышева Н.В. Перекристаллизация частиц гипса // Эффективные строительные композиты: сб. материалов науч.-практ. конф. к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, д-ра техн. наук Баженова Ю. М. (Белгород, 02-03 апреля 2015 г.), Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. С. 718–723.

10. Tschernyschowa N.W., Lessowik W.S., Fischer H.B., Drebesgowa M.J. Gipshaltige kompositbindemittel–zukunft des ökologischen bauens* В сборнике: 19-te INTERNATIONALE BAUSTOFFTAGUNG IBAUSIL (Weimar, 16-18 сентября 2015 г.), Weimar: Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität, 2015. С. 699–706.

11. Гончаров Ю.А., Дубровина Г.Г., Губская А.Г., Бурьянов А.Ф. Гипсовые материалы и изделия нового поколения. Оценка энергоэффективности. Минск: Колорград, 2016. 336 с.

12. Дребезгова М.Ю., Евсюкова А.С., Чернышева Н.В., Потапов В.В. К вопросу управле-

ния процессами структурообразования композиционных гипсовых вяжущих // Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства: Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию заслуженного деятеля науки РФ, члена-корреспондента РААСН, д-ра техн. наук, проф. В. С. Лесовика (Белгород, 15-16 марта 2016 г.), Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. Ч. 1. С. 263–268.

13. Руководство пользователя. Дифференциальный калориметр TonicAL Trio модель 7339. Берлин, 2013. 15 с.

Drebezgova M.Yu.

TO THE QUESTION OF THE KINETICS OF HEAT RELEASE DURING HYDRATION GYPSUM BINDER (PART I)

In this article, using isothermal differential microcalorimeter that includes a number of devices for the automatic construction of dependency of $dQ/d\tau=f(\tau)$ and $Q=f(\tau)$ was studied by thermo-kinetic regularities of the intensity and completeness of the early stages of hydration of gypsum binders G-5, G-16 and their combinations (G-5-70 % + G-16-30 %), since their mixing with water.

Key words: gypsum binders, thermokinetic dependence, reactivity.

Дребезгова Мария Юрьевна, аспирант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.
E-mail: mdrebezgova@mail.ru