

# СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.12737/article\_58e61338092948.10146673

Дребезгова М.Ю., аспирант,  
Чернышева Н.В., д-р техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## КИНЕТИКА ТЕПЛОТЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ГИДРАТАЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ (ЧАСТЬ 2)

mdrebezgova@mail.ru

Для повышения эффективности технологий строительства необходимо создание специальных быстротвердеющих композитов нового поколения с использованием не дорогих, повсеместно доступных строительных материалов, которые могли бы отвечать высоким требованиям по долговечности, энергоэффективности, экологичности и при этом создающих комфортность среды обитания. Для этих целей предлагаются быстротвердеющие композиционные гипсовые вяжущие (КГВ) с минеральными добавками разных генетических типов, для применения которых необходимы знания сложных процессов их гидратации на ранних стадиях твердения. Интегральным результатом элементарных процессов гидратации и структурообразования КГВ под действием различных факторов является изменение во времени показателей их теплотыделения.

**Ключевые слова:** композиционные гипсовые вяжущие, кинетика теплотыделения, термокинетические зависимости, реакционная способность, минеральные добавки.

**Основная часть.** Ранее [1, 2], с помощью изотермического дифференциального микрокалориметра, включающего ряд устройств для автоматического построения зависимостей  $dQ/dt=f(\tau)$  и  $Q=f(\tau)$ , были изучены термокинетические закономерности интенсивности и полноты ранних стадий гидратации гипсовых вяжущих Г-5, Г-16 и их сочетания (Г-5+Г-16), с момента смешения с водой.

В данной работе представлены результаты исследования термокинетических закономерностей интенсивности и полноты ранних стадий гидратации композиционного гипсового вяжущего (КГВ) и компонентов, входящих в его состав – смеси гипсовых вяжущих (Г-5-70%+Г-16-

30 %), портландцемента (ПЦ), а также кинетики теплотыделения минеральных добавок разного генезиса – тонкомолотых отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (отходов ММС), нанодисперсного порошка кремнезема (НДП) из гидротермальных источников вулканогенных областей и тонкодисперсного мела, с момента их смешения с водой.

Концентрация добавок (в %) от массы КГВ выбрана из расчета достижения максимального технологического эффекта. Вес образцов – 10 г, В/Вяз=0,5. Длительность фиксируемых изменений показателей теплотыделения составляет от нескольких часов до 1–3 сут.

Таблица 1

Термокинетические показатели КГВ и его компонентов

№ п/п	Составы Соотношение компонентов	Начало реакции с	Экзоэффект			Теплотыделение макс. за 72ч Дж/г
			момент достижения ч, мин, с	Величина максимума, Дж/гч	Теплотыделение Дж/г	
1	Отходы ММС	22	01 мин 12 с	6,27	0,08	16,36
2	НДП кремнезема	32	02 мин 04 с	67,31	1,38	11,82
3	Мел	22	00 мин 32 с	2,96	0,01	0,03
4	Г-5(70 %) + Г-16(30 %)	22	02 мин 47 с	37,35	1,23	89,27
			48 мин 48 с	98,37	59,5	
5	ПЦ	12	5 мин 29 с	64,81	3,31	286,22
			16 ч 41 мин 13 с	11,12	133,61	
6	КГВ*	22	26 мин 46 с	102,06	38,05	96,16
7	КГВ* + НДП кр. + мел	22	25 мин 56 с	102,11	38,94	94,92

Примечание: КГВ\* – с отходами ММС; состав КГВ (% по массе): гипсовое вяжущее (Г-5+Г-16) – 70, портландцемент (ПЦ) – 15, тонкомолотые отходы ММС – 15; НДПкр – 0,45 (от массы ПЦ); мел – 5(от массы КГВ).

В результате проведенных исследований было установлено, что **отходы ММС** – через 22 с после контакта с водой проявляют реакционную способность, а через 1 мин 12 с скорость их тепловыделения достигает максимального значения – 6,27 Дж/гч. Затем интенсивность остаточного уровня тепловыделения плавно снижается

и к 72 ч сохраняется на низком уровне, равном 0,05 Дж/гч, с количеством выделившегося тепла – 16,36 Дж/г, что может свидетельствовать о микротрещиноватости (дефектах кристаллической структуры) минеральной добавки, увеличивающей ее гидравлическую активность (рис. 1, табл. 1).

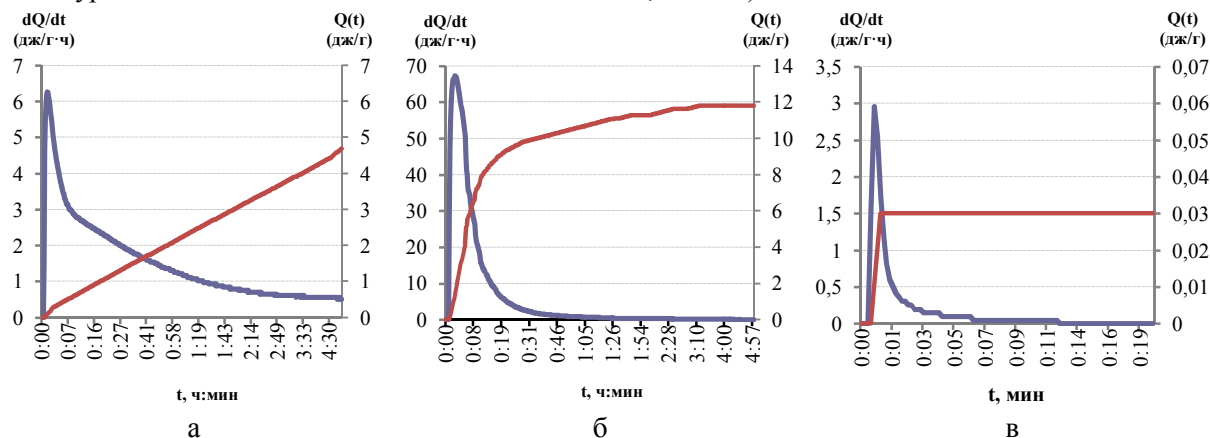


Рис. 1. Зависимость интенсивности скорости и тепловыделения минеральных добавок от времени: а – отходы ММС; б – НДП кр.; в – мел

Аналогичное явление наблюдается у **НДП кремнезема**, проявляющего через 32 с при взаимодействии с водой реакционную способность, скорость тепловыделения которого быстро (через 2 мин 04 с) достигает максимального значения 67,31 Дж/гч (в 10 раз больше, чем у отходов ММС) и сравнимо со скоростью тепловыделения портландцемента. Через 5 ч 54 мин 29 с уровень тепловыделения снижается до нуля (рис. 1, табл. 1).

У **мела** реакционная способность проявляется через 22 с после контакта с водой и уже через 32 с скорость тепловыделения достигает максимального значения – 2,96 Дж/гч. При этом интенсивность основного пика тепловыделения приблизительно в 2 раза меньше, чем у отходов ММС и в 23 раза меньше, чем у НДП кремнезе-

ма, а нулевой уровень тепловыделения устанавливается практически через 7 с, т.е. намного быстрее, чем с другими добавками.

Ранее [1] было выявлено, что смесь гипсовых вяжущих **Г-5(70%)+Г-16(30%)** через 22 с после взаимодействия с водой проявляет реакционную способность, а через 2 мин 47 с фиксируется первый пик скорости тепловыделения, равный 37,35 Дж/гч. Количество выделенного тепла составляет 1,23 Дж/г. Затем, через 7 мин 48 с, скорость тепловыделения снижается до 31,64 Дж/гч и наступает первый индукционный период, сменяющийся ускоренным (главным) периодом гидратации и через 48 мин 48 с скорость тепловыделения достигает максимального значения – 98,37 Дж/гч с количеством выделенного тепла – 59,5 Дж/г (рис. 2).

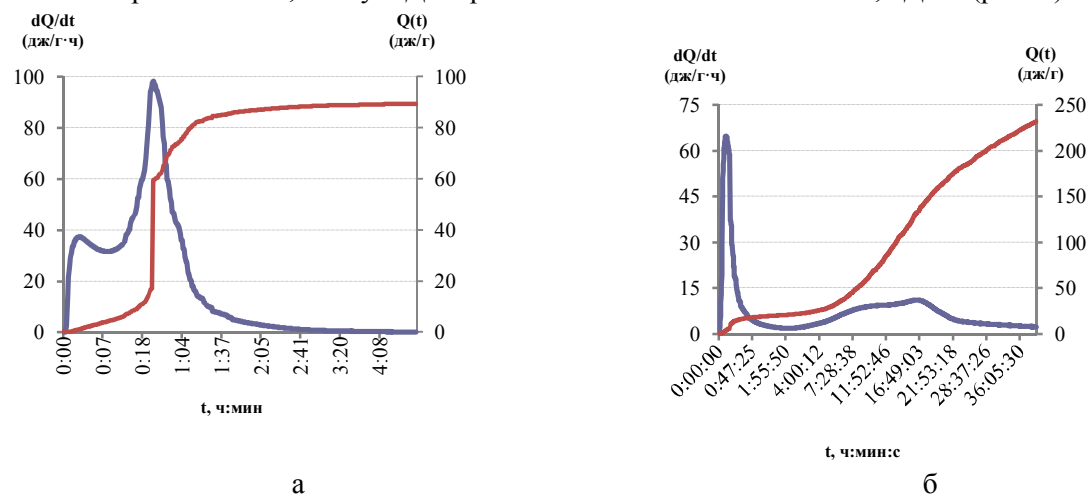


Рис. 2. Зависимость интенсивности скорости и теплоты гидратации гипсовых вяжущих от времени: а – Г-5+Г-16+ вода; б – ПЦ. + вода

При гидратации **портландцемента** (рис. 2, табл.1) через 42 с после контакта с водой проявляется реакционная способность, а через 5 мин 29 с наблюдается интенсивный пик скорости тепловыделения – 64,81 Дж/гч, обусловленный, видимо, взаимодействием с водой поверхностных слоев частиц твердой фазы – процессами растворения и гидролиза наиболее активных компонентов клинкера, в основном  $C_3A$  и  $C_3S$ .

Затем наблюдается первый индукционный период, во время которого скорость гидратации и гидратного фазообразования резко снижается и через 2 ч 13 мин составляет 1,79 Дж/гч.

После продолжительного индукционного периода, отмечено повторное увеличение скорости тепловыделения цементного теста и через 16 ч 41 мин 13 с появление второго, более длительного, основного пика с максимальной величиной 11,12 Дж/гч, обусловленного формированием новообразований, во время которого наступает схватывание цементного теста.

В дальнейшем интенсивность остаточного уровня тепловыделения плавно снижается и к 72 ч сохраняется на уровне 1,17 Дж/гч, с общим количеством выделившегося тепла – 286,22 Дж/г. Существует мнение, что в индукционном периоде на поверхности гидратирующихся частиц образуется состоящий из ионов кальция слой, который препятствует выходу продуктов гидратации клинкерных минералов в раствор.

Интересны особенности скорости начального тепловыделения композиционного гипсового вяжущего (**КГВ**) с минеральными добавками разного генезиса (рис. 3, табл. 1). При взаимодействия КГВ (с отходами ММС) с водой через

14 с на термокинетических кривых проявляется реакционная способность, а через 24 мин 46 с фиксируется максимальная величина скорости первого экзоэффекта – 102,06 Дж/гч, характеризующего адсорбционные процессы, химические реакции и кристаллизацию гипса. Затем, через 2 ч 22 мин 12 с до 2 ч 51 мин 10 с скорость тепловыделения плавно снижается и остается на уровне 1,17 Дж/гч, что может означать окончание первой стадии процесса гидратации КГВ и наступление индукционного периода.

В следующем промежутке времени (до 7 ч 32 мин 57 с) вновь наблюдается увеличение скорости тепловыделения (до величины 1,68 Дж/гч), характеризующее процессы растворения и гидролиза наиболее активных компонентов портландцементного клинкера, в основном  $C_3A$  и  $C_3S$ , с образованием в составе продуктов твердения  $Ca(OH)_2$ , первичных низкоосновных гидросиликатов, гидроалюминатов и др., а через 46 ч 26 мин 07 с, вплоть до 72 ч, скорость тепловыделения остается на постоянном уровне, равном 0,15 Дж/гч. На зависимостях  $dQ/dt=f(\tau)$  и  $Q=f(\tau)$  отмечается снижение термокинетических показателей (по сравнению с портландцементом), закономерно понижается теплота гидратации за 72 ч до 96,16 Дж/г (табл.1).

При дополнительном введении в состав КГВ минеральных добавок (НДПкр.+ мел) величина скорости первого экзоэффекта увеличивается до 102,11 Дж/гч и несколько превосходит значение исходного КГВ (с отходами ММС). Сопоставление полученных кривых тепловыделения с кривыми скорости гидратации КГВ показало их практически полное соответствие.

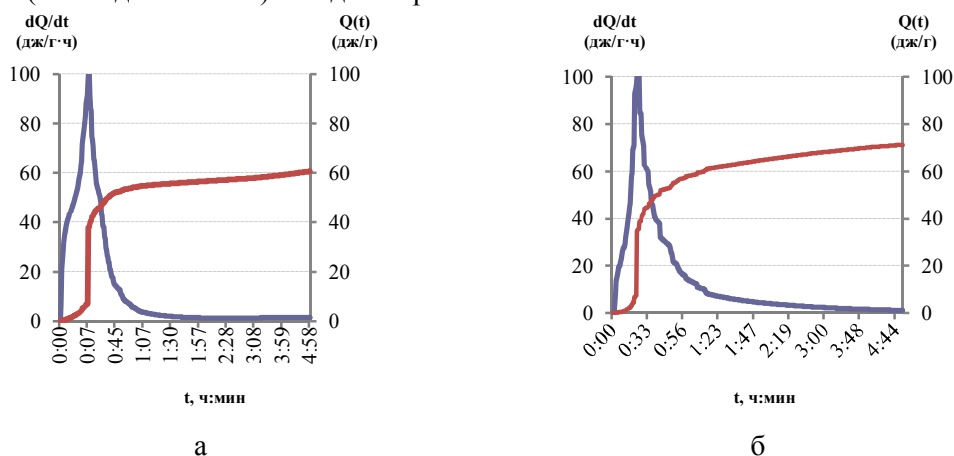


Рис. 4. Зависимость интенсивности скорости и теплоты гидратации композиционного гипсового вяжущего (КГВ): а – КГВ; б – КГВ+ НДПкр.+ мел

Таким образом, ценным свойством минеральных добавок – отходов ММС и НДП кремнезема, является их пуццолановая активность, связанная с особенностями генезиса, де-

фектностью кристаллической решетки, наличием нанодисперсных включений и пр., а мела – ускорение гидратации алюминатов и образование с ними в начальные сроки твердения раз-

личных соединений, способствующих повышению ранней прочности КГВ.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дребезгова, М.Ю. Кинетика тепловыделения при гидратации композиционных гипсовых вяжущих // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2017. №4. С.37 – 44.
2. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона : избранные труды. Харьков: Факт, 2002. 183 с.
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. Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья. Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. 321 с.
6. 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.
7. Tschernyschowa N.W., Lessowik W.S., Fischer H.B., Drebesgowa M.J. Gipshaltigekompositbindemittel – 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.
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. Руководство пользователя. Дифференциальный калориметр ToniCAL Trio модель 7339. Берлин, 2013. 15 с.

---

**Drebezova M.Yu., Chernysheva N.V.**

### KINETICS OF HEAT RELEASE DURING HYDRATION OF COMPOSITE GYPSUM BINDERS (PART 2)

*To improve the efficiency of construction technologies requires the creation of a special rapid-hardening next-generation composites using inexpensive, widely available construction materials that could meet high requirements for durability, efficiency, environmental performance and creating a comfortable environment. For these purposes we offer fast-curing composite gypsum binder (HC) with mineral additives of different genetic types for which the necessary knowledge of complex processes of their hydration in the early stages of hardening. Integral result of elementary processes of hydration and structure formation of GFP is under the influence of different factors is changing in time parameters of their heat dissipation.*

**Key words:** composite gypsum binder, kinetics of dissipation, thermokinetic dependence, reactivity and mineral supplements.

---

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

**Чернышева Наталья Васильевна**, доктор технических наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.  
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.