

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 ( $\alpha$ - и  $\beta$ -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

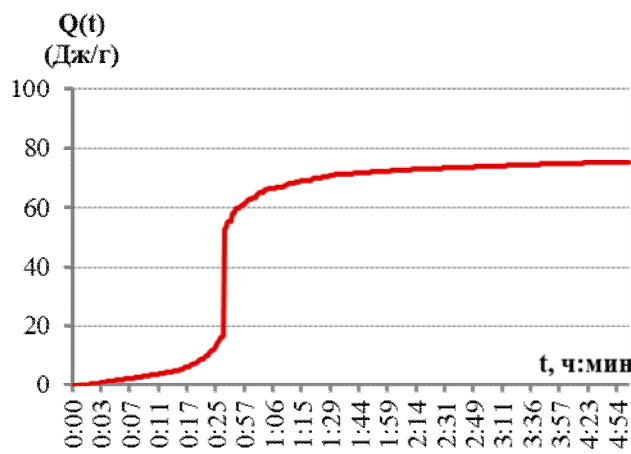
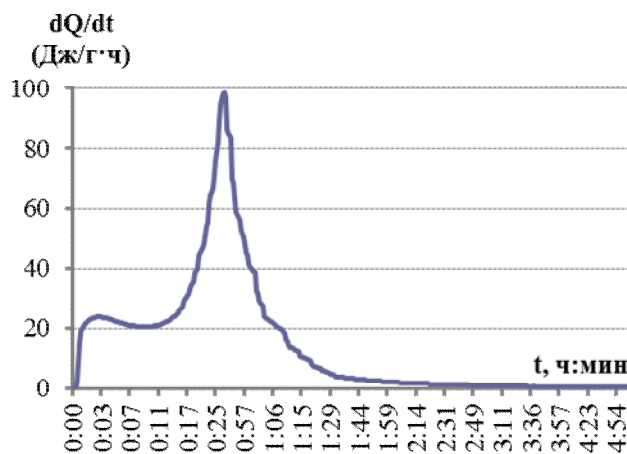
№ п/п	Составы Соотношение компонентов	Начало реакции, с	Экзоэффект			Тепловы- деление макс.за 72ч дж/г
			момент достижения ч, мин,с	Величина максимума, дж/г·ч	Тепловы- деление дж/г	
1	Г-5	22	3 мин 13 с	23,87	0,98	84,92
			50 мин 16 с	98,47	53,1	
2	Г-16	22	51 мин 28 с	98,37	61,84	91,91
3	Г-5+Г-16	22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

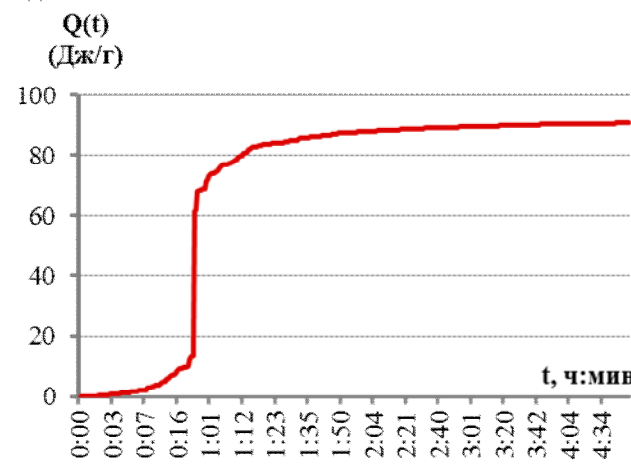
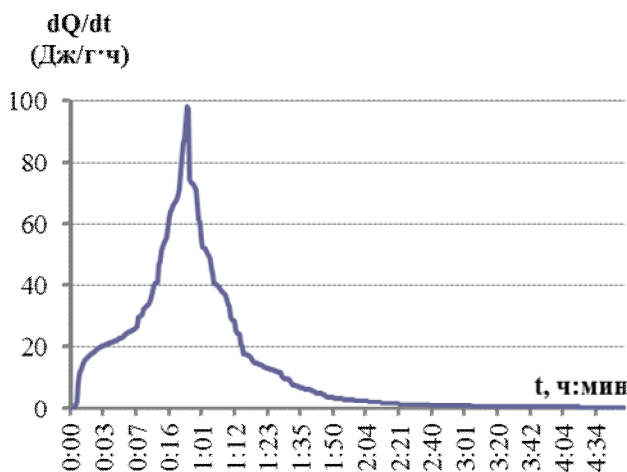
У Г-5 проявляются два экзоэффекта, разделяемые промежутком постоянной скорости теп-

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.

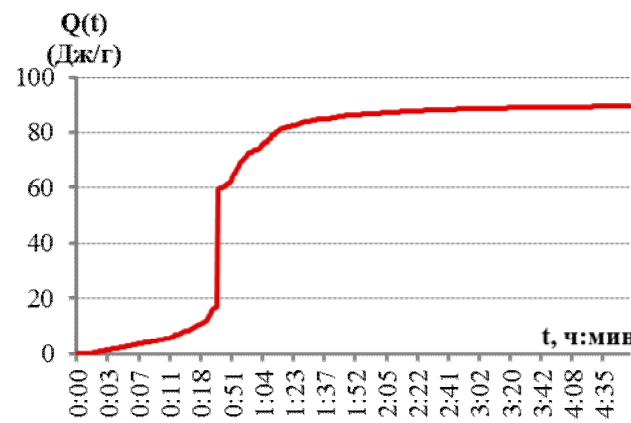
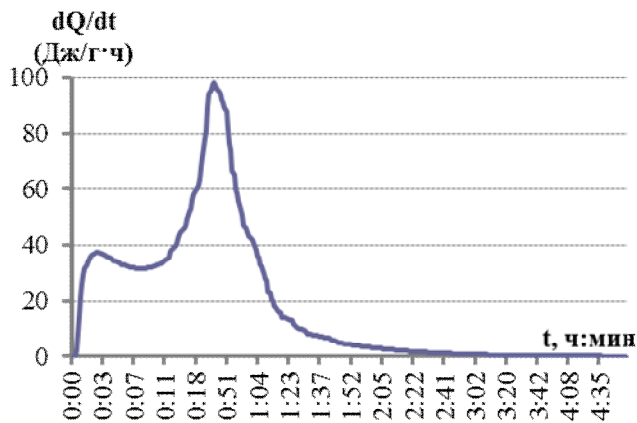
Г5 + вода



Г16 + вода



Г5 + Г16 + вода



а

б

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