

**КАЛОРИМЕТРИЯ КАК ОСНОВА ИНФОРМАЦИОННОЙ
ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНА НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ**

В арсенале современных методологических средств технологии цемента и бетона калориметрия занимает особое место [1]. Высокая чувствительность и достоверность регистрации и интерпретации тепловых эффектов как результата физико-химических реакций в процессах производства и эксплуатации материалов и изделий – отличительная особенность калориметрии. Значимость калориметрической информации о свойствах, составе, структуре, скорости и полноте превращений при твердении цементов и бетонов возрастает с развитием информационных технологий. Основные методы получения информации – изотермическая и сканирующая калориметрия [5-7] позволяют решать стратегические и тактические задачи бетоноведения, актуальные для бетонов нового поколения [2-4].

Это обеспечивается высокочувствительной калориметрией, значительной информационной емкостью результатов эксперимента для компьютерного материаловедения, экспертных систем и информационных технологий.

Проведение калориметрического анализа вызвало необходимость разработки и использования прикладных компьютерных программ для проведения математического и физико-химического моделирования кинетики гидратации и формирования микроструктуры цементного камня, прогноза температурных полей и напряжений в бетоне. Результаты калориметрического анализа наполняют соответствующие банки данных для применения в информационных технологиях цемента, железобетонных изделий и монолитного бетона при прогнозировании свойств и выборе режимов твердения бетона.

За последние два десятилетия развита методология двух разделов калориметрического анализа – термокинетики и термoporометрии (табл. 1 и 2), которые существенно дополняя друг друга, создают достаточно полную картину процессов твердения цементов.

Традиционно [1] данные о тепловыделении используют для оценки минералогического состава и дисперсности цемента, влияния химических и минеральных добавок, водотвердого отношения, температуры твердения, массивности бетона и др. Термокинетические зависимости позволяют формально и концептуально выделять лимитирующие стадии ранней гидратации для последующего описания и моделирования.

В зависимости от характера тепловыделения вяжущие вещества по признакам скорости и полноты протекающих процессов можно классифицировать на четыре группы (рис. 1). С переходом от I до IV типа закономерностей характерно появление и увеличение времени продолжительности индукционного периода, разделяющего первый и второй максимум тепловыделения. Одновременно растет максимальное значение степени гидратации с 0,1 до 0,9 при которой осуществляется твердение.

Знание термокинетических закономерностей твердения и показателей облегчает прогноз вяжущих свойств и режимов твердения цементов различного химического и минерального составов.

Однако, изученность тепловыделения не соответствует современному уровню технологии цемента и бетона, особенно для высокофункционального (HPC) и самоуплотняющегося (SCC) и реакционно-порошкового (RPC) бетонов.

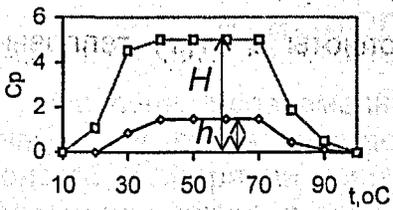
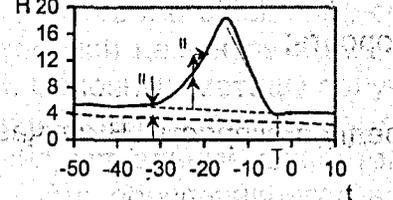
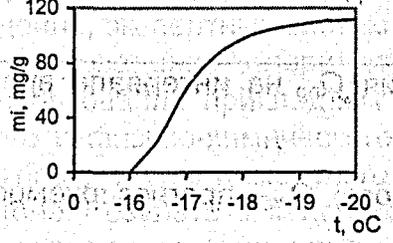
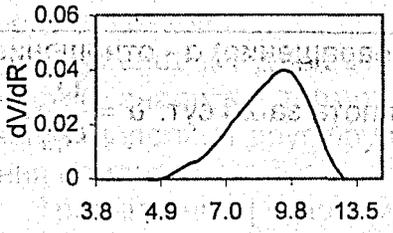
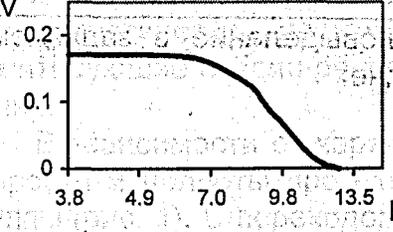
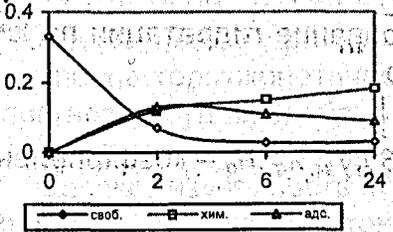
Таблица 1.

Задачи термокинетики

| Зависимости | Результаты |
|--|--|
| | <p>Термокинетические зависимости скорости $\frac{dQ}{d\tau} = f(\tau)$ и полноты $Q = f(\tau)$ тепловыделения</p> |
| <p>по характеру кривой $\frac{dQ}{d\tau}$ выделяют три стадии гидратации:</p> | <p>Выделение характерных стадий гидратации:</p> <p>$V = \frac{dQ}{d\tau}$ - мгновенная скорость;</p> <p>$w = \frac{1}{\tau} \left(\int_0^{\tau} \dot{Q}(\tau) d\tau - Q_0 \right)$ - средняя скорость. В случае $\frac{w}{V} > 1$ реакция быстропротекающая. $\frac{w}{V} < 1$ - медленнопротекающая.</p> |
| | <p>Прогноз тепловыделения $Q_{пр}$ на интервале времени:</p> <p>$Q^- < Q_{пр} < Q^+$</p> <p>Q^-, Q^+ - интервал прогноза; $Q_{пр}$ - прогнозируемое тепловыделение</p> |
| | <p>Степень гидратации (превращения) α - отношение теплоты за время t, к теплоте за 28 сут: $\alpha = \frac{Q_t}{Q_{28}}$</p> |
| | <p>Неизотермическое тепловыделение в заданном температурном диапазоне:</p> $\frac{dQ}{d\tau} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \tau} \right)_T \left[1 + \beta \tau \frac{E}{RT^2} \right]$ |
| | <p>Имитационное моделирование гидратации по кинетическому уравнению:</p> $Q(\tau) = Q_{28} \left[1 - \exp(-k_q \tau^{n_q}) \right]$ <p>где Q_{28} - теплота за 28 сут, k_q, n_q - коэффициенты</p> |

Таблица 2.

Задачи термoporометрии

| Зависимости | Результаты |
|---|---|
|  | <p>Теплоемкость C_p в данном интервале температур</p> $C_p = \frac{H \cdot C_p^{эм}}{h}$ <p>где $C_p^{эм}$ – значение теплоемкости эталона.</p> |
|  | <p>Температура T и теплота H фазовых переходов определяется из экспериментальной кривой</p> $\frac{dH}{d\tau} = -\frac{dq}{d\tau} + (C_{sam} - C_{st}) \frac{dT}{d\tau} - RC_{sam} \frac{d^2q}{d\tau^2}$ |
|  | <p>Льдообразование при замораживании цементного камня</p> $m_i = m_i(0) + \sum_{n=1}^k (\Delta m_i)$ |
|  | <p>Размеры и распределение пор, заполненных водой, по размерам</p> $\frac{1}{R} = \frac{1}{2\gamma} \int_{T_0}^T \frac{\Delta S dT}{V}$ <p>где γ – свободная поверхностная энергия; ΔS – изменение энтропии при кристаллизации; V – объем жидкой фазы</p> |
|  | <p>Объем пор, заполненных водой</p> $dV = \frac{\Delta H}{W} d(\Delta T)$ <p>где ΔH – тепловой эффект; W – энергия кристаллизации</p> |
|  | <p>Анализ форм связи воды в цементном камне - количество адсорбированной воды α при условии неизменности толщины адсорбционного слоя</p> $\alpha = \left(\frac{A/\Delta T}{A/\Delta T + B} \right)$ <p>где A, B – коэффициенты.</p> |

| Тип законо- номерности | Вяжущие | Вид зависимости | | |
|---------------------------|--|----------------------|-------------|-------------------|
| | | $dQ/d\tau = f(\tau)$ | $Q=f(\tau)$ | $dQ/d\tau = f(Q)$ |
| I | $3CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, CaO | | | |
| II | $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$; $3CaO \cdot SiO_2$; CaO- Al_2O_3 ; CaO- $2Al_2O_3$, cements | | | |
| III | CaO/SiO ₂ ; 2CaO-SiO ₂ ; ashes; shlags | | | |
| IV | alkaline binders | | | |

Рис.1.

Термокинетическая классификация процессов твердения вяжущих веществ

Тепловыделение при твердении цементов и бетонов необходимо рассматривать в качестве важного технологического фактора. Действительно [7], изменения в характере протекания гидратации связаны с проявлением термокинетического эффекта, который базируется на взаимодействии двух физических параметров – температуры и времени. Тепловыделение или экзотермия вносит существенный вклад в энергетический баланс твердения, определяет во многом прочность, трещиностойкость и другие свойства цементов и бетонов. Вклад экзотермии в энергетический баланс твердения определяется соотношением $\eta = Q_e / Q_p$, в котором Q_e – теплота гидратации цемента в неизотермических условиях, а Q_p – тепловые затраты на твердение для достижения заданной прочности.

Справедливость этих положений рассмотрим на двух примерах. Первый связан с вариацией значений модуля основности вяжущих (рис. 2,а), второй – с изменением скорости нагрева бетона при повышенных температурах (рис. 2,б).

С ростом модуля основности от 1,34 для портландцемента до 3,16 для шлакощелочных вяжущих вклад экзотермии снижается с 77,90 % до 10,16 %. Изменяя даже незначительно скорость нагрева бетона можно обеспечить условия для полного использования потенциальных вяжущих свойств и достижения высоких прочностных показателей. Более наглядно это видно из данных рис. 1.б, отражающих вклад экзотермии высоко- и низкотермичных разновидностей цемента в энергетический баланс твердения бетона при приложении тепловых воздействий.

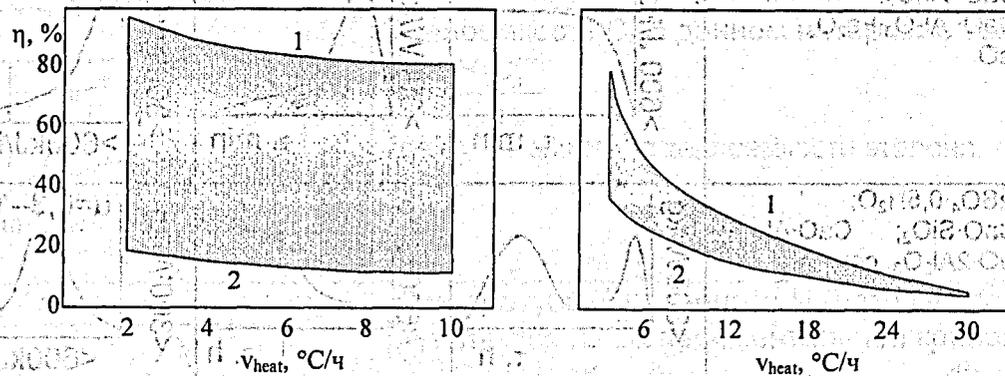


Рис. 2.
Вклад экзотермии в энергетический баланс твердения бетона.
а) портландцемент (1) и шлакощелочное вяжущее (2);
б) высоко- (1) и низкотермичный (2) цементы.

Методы термокинетики использовались нами и многими другими исследователями для углубления знаний о механизме и кинетике гидратации [5, 6], установлении общих закономерностей процессов твердения [7]. С помощью термокинетического анализа (ТКА) нам впервые удалось установить роль термокинетического фактора в твердении цементов и бетонов [8], количественно оценить вклад теплоты гидратации вяжущих различной основности в энергетический баланс твердения бетона [9].

Особый интерес представляет ТКА для изучения вопросов влияния химических добавок новых поколений на твердение цементов. Обосновано понятие кинетической селективности влияния добавок на процессы гидратации [10]. Справедливость его многократно доказана для различных цементов и добавок, особенно в связи с необходимостью решения проблемы совместимости добавок в бетоне новых генераций.

Данные ТКА позволили решить сложные уравнения Фурье-Лыкова для расчета и прогноза температурных полей и напряжений в бетоне, в том числе в массивных бетонных конструкциях [11]. Для определения распределения температурных полей в цилиндрическом элементе решается уравнение теплопроводности с внутренним источником теплоты:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \zeta \frac{Q_{28}}{\alpha_{28}} \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (1)$$

где: ρ и c — плотность и теплоемкость бетона; λ — коэффициент теплопроводности бетона; ζ — расход цемента на 1 м^3 бетона; Q_{28} и α_{28} — тепловыделение и степень превращения цемента в 28 сут.

где: $Q(\tau)$ — тепловыделение цемента в произвольный момент времени τ .

При проведении этих исследований был разработан физико-математический аппарат моделирования и прогноза температурных полей и напряжений. Применение данных изотермической и адиабатической калориметрии позволило определить технологические возможности снижения негативного влияния экзотермии на термонапряженное состояние бетона.

Значимость перечисленных результатов особенно велика при освоении информационных технологий высококачественного бетона.

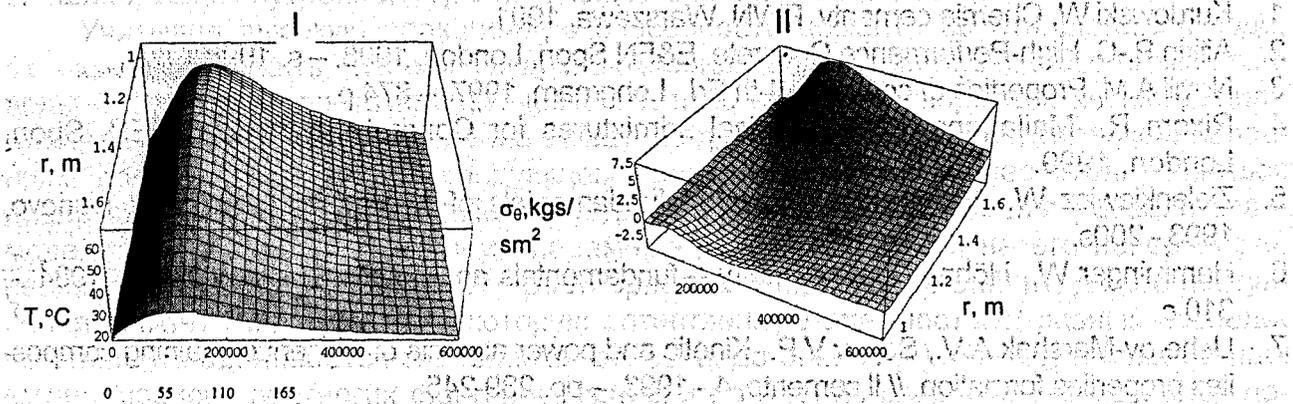


Рис. 3. Температурные поля I и горизонтальные напряжения II в бетонном элементе

Термопорометрия, как показал опыт ее приложения к задачам бетоноведения [12,5], позволяет с очень высокой точностью получить информацию о микропористости цементного камня в диапазоне $1,5 - 100$ нм, формах связи воды, льдообразования и др. Для реализации метода термопорометрии предложена новая классификация структуры цементного камня с учетом физико-химических особенностей структурообразующих фаз — твердое, жидкость, газ в наименее изученной области размеров от $1,5$ до 100 нм. [13].

В бетонах новых поколений используется микрокремнезем. Его влияние на характер структурообразования цементного камня проверено на портландцементе $3,25R$ с $B/T=0,25$. Микропористость представлена одной областью распределения по размерам в интервале $5-10,6$ нм (рис. 4,а). Введение 20% микрокремнезема существенно сужает область распределения пор ($7-10$ нм) с одновременным уменьшением их суммарного объема с $0,043$ до $0,0088$ $см^3/г$. Это свидетельствует об уплотнении структуры цементного камня и увеличении скорости связывания воды.

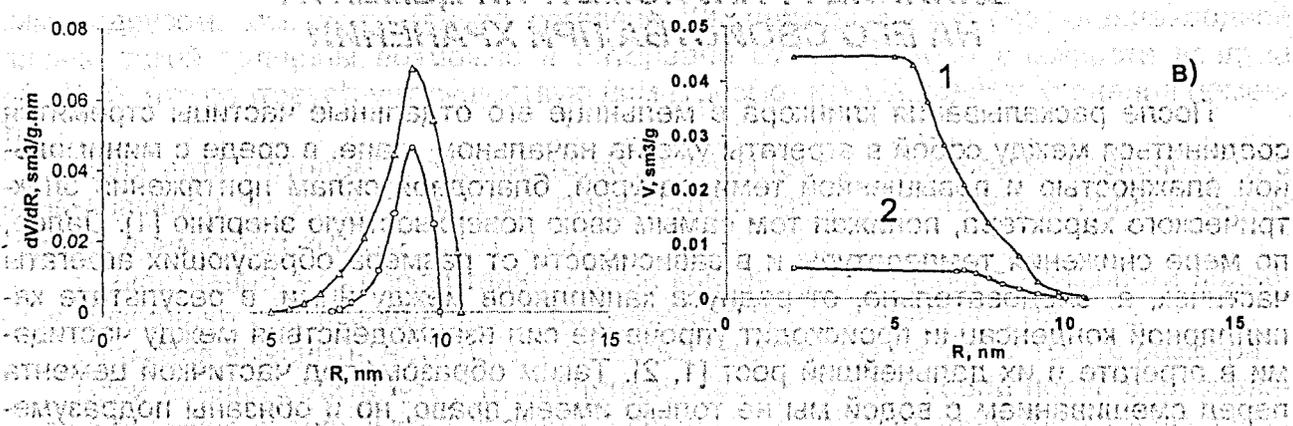


Рис. 4. Микропористость цементного камня а) распределение пор по размерам; в) объем пор; 1 — контрольный; 2 - цемент с микрокремнеземом

В общем можно констатировать высокую информационную емкость калориметрического анализа и его перспективность в связи с развитием бетонов новых поколений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kurdowski W. Chemia cementy. PWN, Warszawa, 1991.
2. Aitkin P.-C. High-Performance Concrete. E&FN Spon, London, 1998. – s. 1998.
3. Neville A.M. Properties of concrete. 4-th Ed., Longman, 1997. – 874 p.
4. Rixom R., Mailaganam, N. Chemical admixtures for Concrete. 3-th Ed. E&FN. Spon, London, 1999.
5. Zielenkiewicz W., Margas E. Theoretical fundamentals of a dynamic calorimetry. Ivanovo, 1993.- 200s.
6. Hemminger W., Höhne G. Calorimetry – fundamentals and practice. Verlag Chem., 1984. – 310 с.
7. Usherov-Marshak A.V., Sopov V.P. Kinetic and power aspects of cement containing composites properties formation. // Il cemento, 4.- 1993. – pp. 239-245
8. Usherov-Marshak A.V., Sinyakin A.G. The thermokinetic factor in cement hardening. Cement, 1997. – s. 19-21.
9. Ушеров-Маршак А.В., Коробов А.И., Синякин А.Г. Тепловыделение при твердении цементов в программируемых неизотермических условиях. // Цемент, 1992, №1. – с. 36-40.
10. Ушеров-Маршак А.В. Селективность действия химических добавок на процессы твердения цемента. // Неорганические материалы, 1999, т. 35, №12. – с. 1531-1534.
11. Ушеров-Маршак А.В., Гиль Ю.Б., Синякин А.Г. "Термобет-М" – информационная технология монолитного бетона. // Бетон и железобетон, №4, 2000. – с.2-5.
12. Usherov-Marshak A.V., Sopov V.P., Kurdowski W. Studies of capillary porosity of clinker phases during hydration.// J. of Therm. Anal. and Calor., Vol. 55, 1999. – pp. 1031-1037.
13. Ушеров-Маршак А.В., Сопов В.П. Микроструктура цементного камня. // Коллоидный журнал, 1997, т.59, №6. – с. 846-850.

УДК 691.51

Якимович В.Д.

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИИ ЦЕМЕНТА НА ЕГО СВОЙСТВА ПРИ ХРАНЕНИИ

После раскалывания клинкера в мельнице его отдельные частицы стремятся соединиться между собой в агрегаты уже на начальном этапе, в среде с минимальной влажностью и повышенной температурой, благодаря силам притяжения электрического характера, понижая тем самым свою поверхностную энергию [1]. Далее, по мере снижения температуры и в зависимости от размера образующих агрегаты частичек, а, следовательно, от радиуса капилляров между ними, в результате капиллярной конденсации происходит упрочение сил взаимодействия между частицами в агрегате и их дальнейший рост [1, 2]. Таким образом, под частичкой цемента перед смешиванием с водой мы не только имеем право, но и обязаны подразумевать агрегат – образование, состоящее из отдельных частичек или даже из отдельных меньших агрегатов.

В процессе хранения, перегрузок, транспортировки цемент оказывается в различных по своим физическим характеристикам условиях: влажности, давлению, температуре, составе паро-газовой атмосферы и др. Все эти параметры существеннейшим образом влияют на свойства цемента. Отвлекаясь от прочих, остановимся на показателе влажности атмосферы, в которой хранится и транспортируется цемент.