

УДК 666.972.16

Хузин А.Ф. – кандидат технических наук, ассистент

E-mail: airat-khuzin2010@yandex.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Кинетика тепловыделения при гидратации цемента, модифицированного комплексной наномодифицированной добавкой

Аннотация

Целью работы являлось исследование влияния многослойных углеродных нанотрубок в составе комплексной добавки на кинетику тепловыделения при гидратации цементного камня в ранние сроки набора прочности. Экспериментально показано влияние введения комплексной добавки, содержащей многослойные углеродные нанотрубки различных производителей на изменение кинетики тепловыделения при гидратации цемента. Установлено, что введение комплексной наномодифицированной добавки к ускорению протекания гидратационных процессов и повышению температуры тепловыделения на 11,5-14 °С.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, комплексные добавки, цементный камень, гидратация, тепловыделение.

Введение

Рост темпов строительного производства неуклонно требует совершенствования составов и технологии приготовления строительных материалов. Одним из самых востребованных строительных материалов является бетон, потребление которого растет из года в год. В то же время ускорение темпов строительного производства с одновременным сокращением стоимости используемых материалов является актуальной задачей.

За последнее десятилетие проведено большое количество исследований направленные на исследование влияния наноразмерных частиц (в том числе и углеродных нанотрубок) на физико-механические характеристики и структурообразование цементных композитов [1-4].

При гидратации цемента происходит тепловыделение, что устанавливается изменением температуры цементного теста, которое немедленно после его затворения помещено в термос. В тонкостенных бетонных конструкциях, таких как плиты покрытия, стеновые панели и т.д., это тепло относительно быстро рассеивается и заметно не влияет на структурообразование цементного камня.

Проблема тепловыделения привлекает внимание исследователей в связи с тем, что в массивных бетонных гидротехнических и других видах сооружений заметно повышается температура до значения примерно на 50 °С превышающего температуру бетона при его укладке. Рост температуры вызывает соответствующие напряжения, которые являются следствием неравномерного нагрева и охлаждения бетона; при малой его теплопроводности внутренние слои массива охлаждаются медленнее участков, находящихся на поверхности. Большие термические напряжения могут стать следствием появления трещин [5].

В работе [6] представлено и обосновано соответствие между величиной тепловыделения цементного теста в процессе твердения и кинетикой набора прочности. Связь основана на зависимости прочности цементного камня от его пористости и пористости от степени гидратации. Интегральным показателем степень гидратации является тепловыделение.

Различными отечественными и зарубежными учеными установлено [7-9], что введение наноразмерных частиц, в частности, углеродных нанотрубок способствует ускорению набора прочности цементных композитов. Чаще ускорение твердения прослеживается в ранние сроки твердения (во временном диапазоне от 10 часов до 3 суток). Связано это с тем, что введение наноразмерных частиц инертных к компонентам

материала, способствует росту концентрации ионов кальция в начальный период гидратации цементного камня и снижению концентрации гидроксил ионов. При этом введение многослойных углеродных нанотрубок в меньшей мере влияет на содержание гидросиликата кальция, образующегося в процессе гидратации, а доля кристаллических гидросиликатов кальция снижается. В этой связи можно сделать вывод, что углеродные наночастицы в гидратирующем цементном композите выступают в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации, приводя к изменению структуры цементной матрицы, включая так же поровую структуру.

Материалы и методы исследования

При проведении экспериментальных исследований применялись следующие материалы: Вяжущее – бездобавочный портландцемент Вольского завода марки М500.

Комплексная добавка состояла из следующих компонентов:

Пластифицирующая добавка – суперпластификатор СП-1. Данная добавка является смесью натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот, которые имеют молекулярную массу различной массы. Так же данная добавка являлась одним из средств равномерного распределения многослойных углеродных нанотрубок, дозировка которых составляет порядка 0,001 масс. % от расхода цемента.

Наноразмерные частицы – многослойные углеродные нанотрубки «Graphistrength», которые производятся на установке предприятия «Arkema»; продукт отечественного производства «Таунит» (ООО «Нанотехцентр, г. Тамбов).

Диспергация компонентов добавки осуществлялась с помощью ультразвукового воздействия в среде изопропилового спирта. Характеристики растворителя соответствуют ГОСТ 9805-84 «Изопропиловый спирт. Технические условия».

Введение многослойных углеродных нанотрубок в цементную смесь осуществлялась по технологии предварительного приготовления комплексной добавки путем ультразвуковой диспергации в нейтральной по отношению к составляющим добавки среде носителя.

Исследование кинетики тепловыделения осуществлялось регистратором температуры Термохрон DS1921-F5. Термохрон DS1921-F5 позволяет регистрировать значения измеренной температуры через заданные равные промежутки времени. Имеется возможность сохранять информацию в собственной энергонезависимой памяти для последующей обработки информации на персональном компьютере. Прибор позволяет выводить зарегистрированные в процессе проведения эксперимента данные на персональный компьютер как в табличном, так и графическом (в виде гистограммы) виде.

С целью минимизации влияния окружающей среды на регистрируемые данные изменения температуры образцы с датчиком укладываются в защитный капсул. Все это вместе устанавливается в термос.

Результаты исследования

Проведены экспериментальные исследования кинетики тепловыделения при гидратации бездобавочного в присутствии комплексных наномодифицированных добавок. Кинетика гидратации цементного теста с многослойными углеродными нанотрубками «Graphistrength» и «Таунит» определялась вышеуказанным способом. Подготовленные для испытания составы цементных смесей представлены в табл. Графики результатов исследования кинетики тепловыделения представлены на рис.

Анализ графиков, представленных на рисунке, показывает, что максимальная температура гидратации контрольного состава цементного камня достигает 60 °С примерно к десяти часам твердения. Введение 1 % добавки суперпластификатора СП-1 приводит к повышению максимальной температуры гидратации до 66-67 °С. Данный максимум состав достигает через 12-13 часов после момента затворения смеси водой. При этом зафиксировано, что кинетика тепловыделения начинает снижаться в возрасте 5-8 часов, что, скорее всего, связано с замедлением процессов схватывания цементного камня в присутствии суперпластификатора.

Таблица

Исследованные составы цементного камня

№	Водоцементное отношение	Суперпластификатор СП-1, масс. % от расхода цемента	Углеродные нанотрубки Таунит, масс. % от расхода цемента	Углеродные нанотрубки Graphistrength, масс. % от расхода цемента
1	0,27	-	-	-
2	0,223	1	-	-
3	0,21	1	-	0,0005
4	0,215	1	0,0005	-

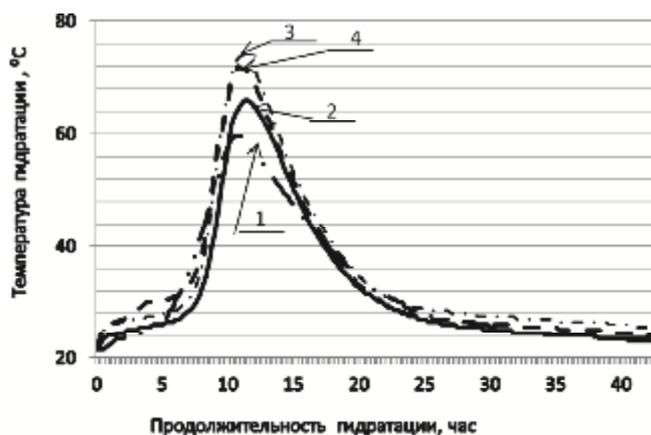


Рис. График изменения температуры цементного камня при гидратации портландцемента:
1 – для состава № 1; 2 – для состава № 2; 3 – для состава № 3; 4 – для состава № 4

Введение добавки приводит к повышению значения температуры тепловыделения при гидратации цементного камня до 71-73 и 74-76 °С соответственно. При этом наиболее интенсивное выделение тепла происходит в период времени 8-11 часов. В данном промежутке времени температура гидратации повышается примерно с 30 до 75 °С. Для сравнения температура гидратации немодифицированного (контрольного) состава цементного камня в период времени 5-11 часов повышается с 25 до 62 °С.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований кинетики тепловыделения цементных систем позволяет утверждать, что введение комплексной добавки приводит к ускорению протекания гидратационных процессов и повышению температурного максимума тепловыделения на 10-14 °С.

Полученные результаты являются косвенным свидетельством того, что модификация цементных композитов комплексными наномодифицированными добавками приводит к ускорению набора прочности преимущественно в ранние сроки твердения за счет ускорения процессов структурообразования. Данное заключение подтверждаются ранее выполненными исследованиями [10]. В частности установлено, что введение микродоз многослойных углеродных нанотрубок приводит к сокращению количества макро- и мезопор за счет их перехода в более мелкие поровые пространства, что в целом свидетельствует об уплотнении структуры цементного камня. Проведением рентгенофазового анализа изготовленных образцов цементного камня установлено, что сокращение доли крупных пор связано с тем, что модификация углеродными нанотрубками приводит к росту количества и размером кристаллических новообразований, таких как гидросиликаты кальция, тоберморит и этtringит.

Заключение

Ускорение кинетики тепловыделения цементного камня в присутствии комплексной добавки содержащей многослойные углеродные нанотрубки свидетельствует об интенсификации гидратационных процессов и как следствие к ускоренному набору прочности цементных систем. Данное обстоятельство является как

положительным, так и отрицательным, так как увеличение количества высвобождаемого тепла приводит к увеличению внутренних напряжений в цементном камне, что в свою очередь может привести к образованию больших (по сравнению с немодифицированным цементным камнем) усадочных трещина в структуре цементного камня.

Список библиографических ссылок

1. Хузин А.Ф., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З., Ткачев А.Г., Михалева З.А., Толчков Ю.Н. Ультразвуковая обработка – эффективный метод диспергирования углеродных нанотрубок в объеме строительного композита // *Строительные материалы*, 2013, № 3. – С. 57-59.
2. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А., Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированных цементных систем // *Международный конгресс «Наука и инновации в строительстве «SIB-2008». Современные проблемы строительного материаловедения и технологии.* – Воронеж, 2008, Т.1, кн. 2. – С. 424-429.
3. Королев Е.В. Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении // *Научный Интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве»*, № 1, 2009. – С. 66-79.
4. Ибрагимов Р.А., Пименов С.И., Изотов В.С. Влияние механохимической активации вяжущего на свойства мелкозернистого бетона // *Инженерно-строительный журнал*, 2015, № 2 (54). – С. 63-69.
5. Баженов Ю.М. *Технология бетона* // уч. пособие для вузов. – М.: высш. шк., 1987. – 415 с.
6. Несветаев Г.В., Та Ван ФАН. Тепловыделение при гидратации и предел прочности цементного камня // *Интернет-журнал «Науковедение»*, 2003, № 3.
7. Luo J.L. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites // *Physica Status Solidi. Applications and Material Science*, 2009, № 206. – P. 2783-2790.
8. Габидуллин М.Г., Хузин А.Ф., Рахимов Р.З., Габидуллина А.Н., Стоянов О.В. Микро и наноструктура цементного камня // *Вестник КТУ*, 2014, Т. 17, № 1. – С. 70-74.
9. Рахимов Р.З., Габидуллин М.Г., Стоянов О.В., Хузин А.Ф., Габидуллина А.Н. Влияние многослойных углеродных нанотрубок в составе комплексной добавки на макро- и мезоструктуру цементного камня // *Вестник КТУ*, 2014, Т. 17, № 2. – С. 65-68.
10. Хузин А.Ф. Цементные композиты с добавками многослойных углеродных нанотрубок // *диссертация на соискание ученой степени к.т.н.* – Казань: КГАСУ, 2014. – 182 с.

Khusin A.F. – candidate of technical sciences, assistant

E-mail: airat-khuzin2010@yandex.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Kinetics of heat release during hydration of cement, a modified integrated nanomodified additives

Resume

When the cement hydration heat occurs, which is set by changing the temperature of the cement paste, which is immediately after mixing is placed in a thermos. In thin-walled concrete structures such as floor slabs, wall panels, etc., this heat dissipates relatively quickly and does not appreciably affect the structure formation of cement stone.

The problem of heat dissipation has attracted the attention of researchers due to the fact that in massive concrete hydraulic and other types of structures significantly increases the temperature up to values exceeding approximately 323K temperature of concrete when it is laid. The increase in temperature causes corresponding voltages, which are the result of uneven heating and

cooling of concrete; when a small thermal conductivity of the inner layers of the array sections is cooled more slowly on the surface. Large thermal stresses can be the result of cracking.

Experimental research of kinetics of heat release during the hydration of Portland cement without additives cement of Volsk plant in presence of nanomodified additives comprehensive by method of thermos calorimetry.

The introduction of additives, modified multiwall carbon nanotubes «Taunit» and «Graphistrength» leads to higher temperatures of heat release during hydration of cement to 71,5 and 74 °C respectively. The most intensive heat release occurs in the time period of 8-11 hours. In this period the hydration temperature increased from about 30 to 75 °C. For comparison, the unmodified temperature of hydration of cement during the period of 5-11 hours increased from 25 to 62 °C.

Keywords: carbon nanotubes, cement stone, hydration, heat, complex additive.

Reference list

1. Khuzin A.F., Gabidoullin M.G., Rakhimov R.Z., Tkachev A.G., Mikhaleva Z.A., Tremors Yu. Ultrasonic processing is an effective method of dispersing carbon nanotubes in the construction of the composite // *Building materials*, 2013, № 3. – P. 57-59.
2. Pukhareno Yu.V., Aubakirova I.U., Nikitin V.A., Staroverov V.D. Structure and properties of nanomodified cement systems // international Congress «Science and innovations in construction «SIB-2008». Modern problems of building material science and technology. – Voronezh, 2008, Vol. 1, kN. 2. – P. 424-429.
3. Korolev E.V. Basic principles of practicemanager in building materials science // *Scientific Internet-journal «Nanotechnologies in construction»*, № 1, 2009. – P. 66-79.
4. Ibragimov R.A., Pimenov S.I., Izotov V.S. Influence of mechanical activation of binder on the fine-grained concrete properties // *magazine of civil Engineering*, 2015, № 2 (54). – P. 63-69.
5. Bazhenov Y.M. Technology of concrete // *textbook for high schools*. – M.: the high. Sch., 1987. – 415 p.
6. Nesvetaev G.V., TA van FAN. Heat dissipation with the hydration and strength of cement stone // *Internet-journal «science of Science»*, 2003, № 3.
7. Luo J.L. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites // *Physica Status Solidi. Applications and Material Science*, 2009, № 206. – P. 2783-2790.
8. Gabidoullin M.G., Husen F.A., Rakhimov R.Z., Gabidullina A.N., Stoyanov O.V. Micro and nanostructure of cement stone // *Visnyk of KTU*, 2014, T. 17, № 1. – P. 70-74.
9. Rakhimov R.Z., Gabidoullin M.G., Stoyanov O.V., Husin A.F., Gabidullina A.N. The influence of multi-walled carbon nanotubes in the composition complex additives on micro and macro mesostructure cement stone // *Vestnik KTU*, 2014, T. 17, № 2. – P. 65-68.
10. Khuzin A.F. Cement composites with additions of multilayer carbon nanotubes // the dissertation on competition of a scientific degree of Ph. D. – Kazan: KGASU, 2014. – 182 p.