

УДК 691.5

*Ковальчук О.Ю., кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
Грабовчак В.В., молодший науковий співробітник,
Науково-дослідний інститут в'язучих матеріалів
Київський Національний університет будівництва і архітектури, м. Київ*

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОВИДІЛЕННЯ ЛУЖНИХ ЦЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ПАЛИВНИХ ЗОЛ

Проблема тепловиділення привернула увагу багатьох науковців в зв'язку з тим, що при монолітному бетонуванні масивних споруд помітно підвищується температура бетону при його укладанні. Зростання температури викликає напруження, які є наслідком нерівномірного нагрівання і охолодження бетону, оскільки внутрішні шари бетону охолоджуються повільніше поверхневих. При виникненні великих термічних напружень в бетоні можуть виникати тріщини, що приводить до зниження міцності та довговічності бетону. Тому при розрахунку теплового балансу тверднення бетонів особлива роль відводиться тепловиділенню [1-2].

Тепловиділення різних портландцементів коливається в залежності від виду, мінерального складу, тонини помелу. Найбільш інтенсивне тепловиділення цементів демонструють в початковий період гідратації – початковий екзоефект (екзоефект змочування), однак при постановці задачі аналізу ефективності застосування цементів для бетонів виділення тепла в перші 10 хв. (закінчення початкового періоду) не є принциповим, оскільки в цей період бетонна суміш транспортується до місця укладки, а не працює в конструкції. Однак інші періоди тепловиділення є досить важливими для бетонів і їх регулювання може дати суттєвий ефект.

Зменшити тепловиділення можна шляхом введення в портландцемент активних мінеральних добавок, в тому числі мелених доменних гранульованих шлаків, паливних зол. Шлаколузні та зололузні цементы, які розроблені в НДІВМ КНУБА, мають низькі показники тепловиділення, що обумовлено особливостями процесів гідратації лужних вяжучих [2]. При цьому, якщо процеси тепловиділення для портландцементів добре досліджено, то для низькотермічних лужних вяжучих практично не вивчено. Це пов'язано із нестабільністю хімічного складу зол і шлаків, видом і концентрацією лужного компоненту.

Предметом даних досліджень є зміна інтенсивності питомого тепловиділення зололузних цементів при зміні виду золи, виду і кількості луку. Встановлення зв'язку між тепловиділенням при твердненні зололузних вяжучих і їх хіміко-мінералогічним складом було досліджено за рахунок вивчення впливу типу золи, виду активатора, виду лужного компоненту на величину тепловиділення при гідратації цементу. Як компоненти для приготування зололузних вяжучих використовували золу-винесення та кальциновану соду, як активатор тверднення вяжучого використовували мелений доменний гранульований шлак та портландцементний клінкер. Для порівняння отриманих результатів паралельно досліджували тепловиділення шлакопортландцементу типу Ш/А-400 та шлаколузного цементу типу ЛЦЕМ І-400.

Термокінетичні характеристики розглянутих цементних композицій визначали за кривими тепловиділення згідно методики ГОСТ 310.5–88, які дозволяють кількісно оцінити процес тепловиділення на кожному етапі. Дослідження було проведено для різних складів зололузного цементу, що відрізняються за видом золи, вмістом і видом активатора, кількістю і видом лужного компоненту.

На першому етапі досліджень було проаналізовано термодинамічні параметри гідратації золотужних цементів, шлаколужного цементу та шлакопортландцементу (рис. 1). Аналіз залежності $Q=f(t)$ свідчить про відмінності в інтенсивності і повноті процесів гідратації даних цементів на початкових стадіях у зв'язку з різними показниками мінералогічного і хімічного складу цементів. Так, процес гідратації портландцементу у порівнянні з золотужними цементами характеризується більшим індукційним періодом і в 1,5 рази більшою тепловою гідратації. Розходження у складі золотужних цементів визначають і різну кількість тепловиділення, лужний композиційний цемент ЛЦЕМ V-400 характеризується майже в 1,5 рази нижчим питомим тепловиділенням ($Q = 210$ Дж/г) у порівнянні з лужним пуцолановим цементом ($Q = 320$ Дж/г), оскільки інтенсивність і швидкість термодинамічних процесів, що відбуваються в період гідратації цементів багато в чому залежить від виду та кількості активатора.

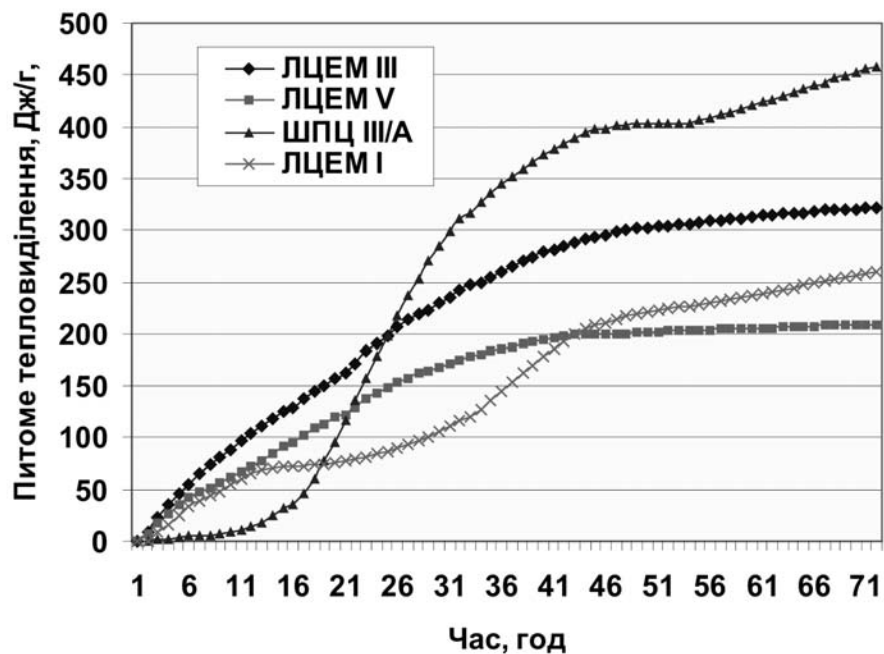


Рисунок 1 - Питоме тепловиділення цементів:
 1 – ЛЦЕМ III-400; 2 – ЛЦЕМ V-400; 3– ШПЦ III/A-400; 4 – ЛЦЕМ I-500

За результатами досліджень (рис. 1) відмічено, що у всіх золотужних цементів спостерігається інтенсивне тепловиділення в початковий період гідратації, що пов'язано з хімічною взаємодією компонентів цементу з лугом, в результаті чого порушується енергетичний стан системи і відбувається деструкція поверхневих шарів, що зумовлює формування новоутворень.

Таким чином, показники загальної кількості тепла свідчать, що золотужні цементи відносяться до низькотермічних у порівнянні із шлакопортландцементом, що обумовлено особливостями процесів гідратації золотужних цементів.

Для оцінки впливу виду лужного компоненту на інтенсивність тепловиділення було проведено дослідження заміни кальцинованої соди на метасилікат натрію та сумішу соди з метасилікатом натрію. За результатами досліджень було побудовано термодинамічні залежності і встановлено, що вид луку дійсно впливає на інтенсивність тепловиділення. Так, найнижчими показниками питомого тепловиділення характеризується лужний композиційний цемент, до складу якого вводили кальциновану соду в кількості 5%, питоме тепловиділення через 72 години становить 210 Дж/г, тоді як для двох інших складів різниці і інтенсивності і кількості виділення тепла майже не спостерігається, незначне підвищення виділення тепла можна відмітити на 72 години твердіння у складі активованого сумішшю лужних компонентів Na_2CO_3 з $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$.

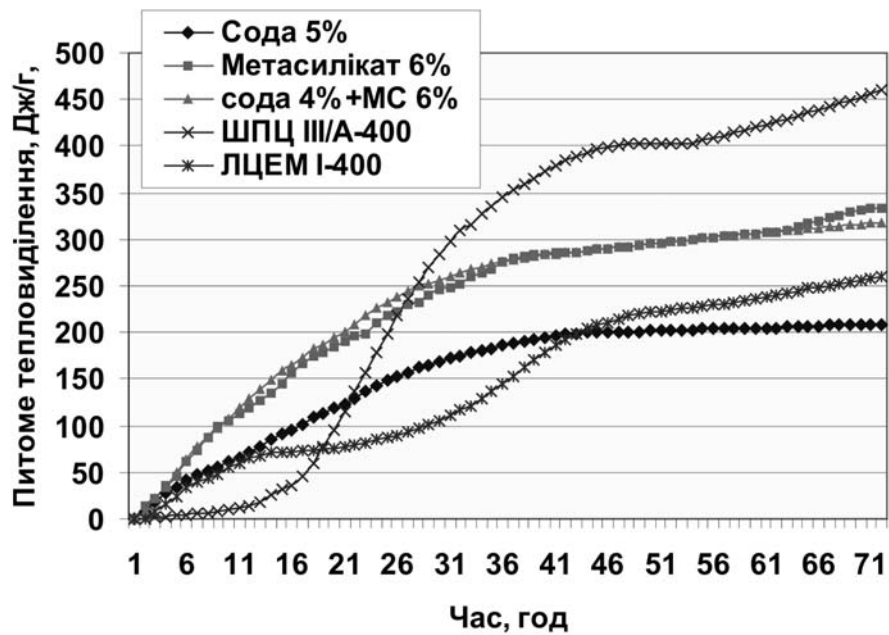


Рисунок 2 - Питоме тепловиділення лужного композиційного цементу ЛЦЕМ V-400 з різним видом лугу, ШПЦ III/A-400 та ЛЦЕМ I-400

Таким чином, низькими показниками тепловиділення характеризується зололужний цемент, до складу якого входить кальцинована сода, тоді як системи, у складі яких був присутній метасилікат натрію, характеризуються низьким тепловиділенням у перші 3 години. Подальші дослідження було проведено на визначення інтенсивності зміни питомого тепловиділення при різному вмісті кальцинованої соди.

Дослідження проводили при зміні вмісту кальцинованої соди в межах 3...7%. Для приготування зололужного цементу використовували золу-винесення, портландцемент М500, мелений доменний гранульований шлак, кальциновану соду та пластифікатор. Показники впливу кількості лужного компонента на інтенсивність тепловиділення наведено на рис. 3.

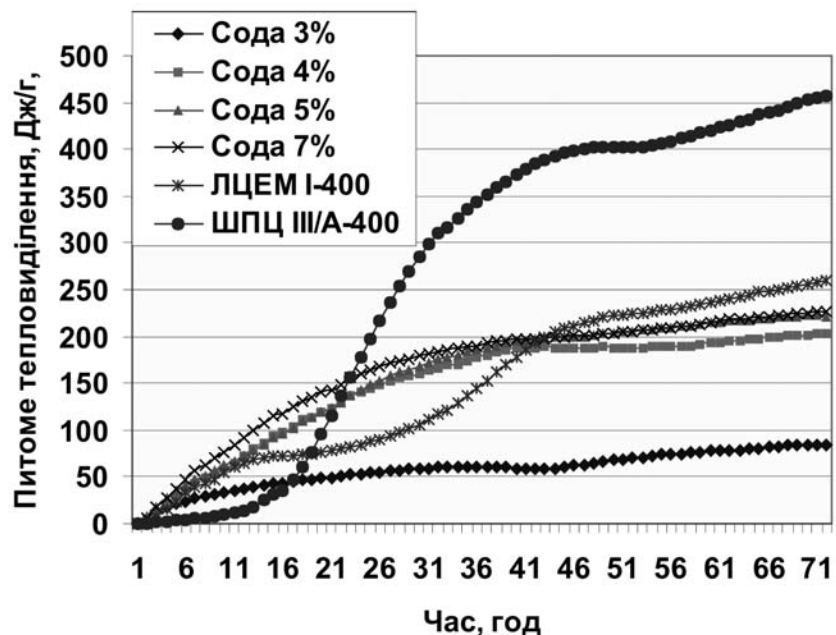


Рисунок 3 - Питоме тепловиділення лужного композиційного цементу ЛЦЕМ V-400 з різним вмістом лугу та ШПЦ III/A-400

За результатами досліджень (рис. 4) відмічено, що при зміні вмісту кальцинованої соди інтенсивність тепловиділення змінюється. Так, найнижчі показники питомого тепловиділення, близько 85 Дж/г, має зололужний цемент, у складі якого лише 3% кальцинованої соди, тоді як збільшення вмісту Na_2CO_3 від 4% до 7% збільшує питоме тепловиділення майже вдвічі. Однак фізико-механічні дослідження (рис. 4) показали, що при вмісті кальцинованої соди менше 3 мас.% зололужний цемент характеризується низькими показниками міцності, що можна пояснити низькою концентрацією лугу і низькою швидкістю реакції, а збільшення кількості соди до 7 мас.% дозволяє дещо активізувати набір міцності на ранніх стадіях тверднення і отримати міцність при стиску у марочному віці 41,7 МПа.

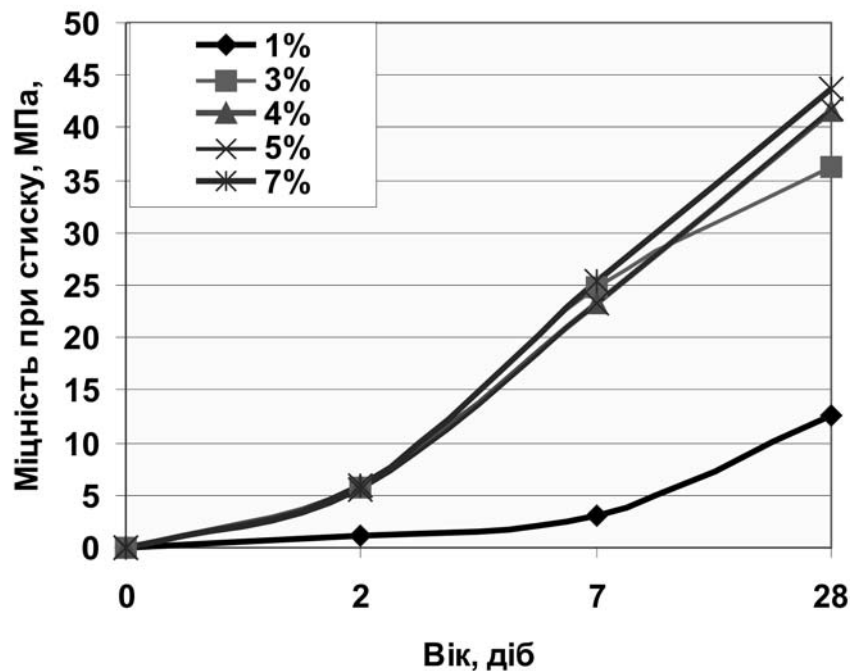


Рисунок 4 - Вплив вмісту кальцинованої соди на фізико-механічні характеристики зололужного цементу

Отже, з огляду на отримані результати, можна зазначити, що найнижчі показники тепловиділення має зололужний цемент ЛЦЕМ V при вмісті кальцинованої соди 3%. Однак за фізико-механічними показниками переважає зололужний цемент ЛЦЕМ V з вмістом Na_2CO_3 – 7%, при цьому питоме тепловиділення вище майже вдвічі. Тому оптимальна область вмісту лужного компонента повинна знаходитися у межах 3-5 мас.%, що дозволяє отримувати цементи активністю до 42 МПа та питомим тепловиділенням до 200 Дж/г.

Різниця у вихідному вугіллі, технології спалення вугілля та видалення золи обумовлює деякі структурні відмінності, які згодом можуть вплинути на особливості процесів гідратації. Тому було проведено дослідження характеру зміни тепловиділення від виду і типу золи ТЕС у складі зололужних цементів. Склад і основні фізико-механічні характеристики наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 - Склад та властивості зололужних цементів

Склад цементу, % за мас.					РК, мм ВЦ	Міцність при стиску, МПа	
Вид золи	Шлак	ПЦ	Na ₂ CO ₃	7 діб		28 діб	
бурштинська	60	30	10	5	$\frac{113}{0,32}$	23,2	38,4
ладжинська	60	30	10	5	$\frac{110}{0,34}$	25,2	42,3
трипільська	60	30	10	5	$\frac{108}{0,37}$	20,4	27,9
змійвська	60	30	10	5	$\frac{110}{0,37}$	21,7	31,3

Дослідження питомого тепловиділення лужного композиційного цементу ЛЦЕМ V на основі різних паливних зол показали, що вид і тип золи впливає на характер тепловиділення (рис 5).

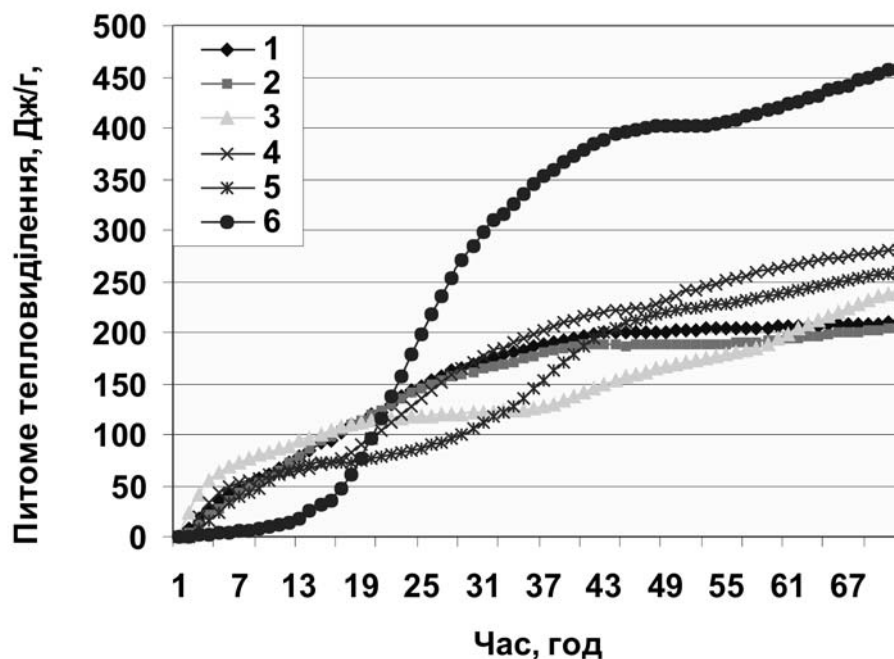


Рисунок 5 - Питоме тепловиділення лужного композиційного цементу ЛЦЕМ V-400 на основі різних паливних зол:

1- бурштинська зола; 2 – ладжинська зола; 3 – трипільська зола; 4 – змійвська зола,
5 – ЛЦЕМ I-500; 6 – ШПЦ III/A-400

Аналізуючи залежність $Q=f(\tau)$ (рис.5) можна відмітити, що найнижчі показники питомого тепловиділення зафіксовано для цементів, до складу яких входили золи з найбільшим вмістом глинозему і кремнезему (рис. 5 криві 1, 2). Також слід зазначити, що вид золи впливає на інтенсивність процесів гідратації: так золи з більшим вмістом невивпаленого вугілля (рис. 5. криві 3, 4) характеризуються уповільненими темпами виділення тепла, але на 3 добу питоме тепловиділення в 2 рази вище від цементів з низьким вмістом невивпаленого вугілля (на основі Ладжинської та Бурштинської зол).

Отже, в залежності від виду золи у складі зололужного цементу змінюється повнота і інтенсивність процесів гідратації.

Таким чином, показано доцільність використання зололужних цементів при проектуванні складів бетонів з пониженою екзотермією. Проведені термодинамічні дослідження дозволили встановити, що незалежно від виду золи, виду і кількістю лужного компоненту, для зололужних цементів характерні низькі показники питомого тепловиділення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мчедлов-Петросян О.П. Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетонов / О.П. Мчедлов-Петросян, А.В. Ушеров-Маршак, А.М. Урженко. – М.: Стройиздат, 1984. – 224 с.
2. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. Избранные труды / Ушеров-Маршак А.В. – Харків: Факт, 2002 – 183 с.
3. Першина Л.А. Совершенствование режимов твердения щелочных бетонов с учетом тепловыделения вяжущих: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Л.А. Першина – Харьков, 1996.
4. Ушеров -Маршак А.В., Взаимосвязь кинетики тепловыделения и прочности при твердении вяжущих веществ и бетонов. Органические материалы / Ушеров -Маршак А.В., Кривенко П.В., Першина Л.А. – Москва, 1999, том 35, № 2, с 244-247.
5. Ушеров-Маршак А.В., Кривенко П.В., Доманская Н.Г. Ранние стадии гидратации шлакощелочных вяжущих./Неорганические материалы. 1994. Т.30. N10. с.133.134.
6. Ціак М. Я. Термодинамічна оцінка і прогноз впливу добавок на твердіння та властивості цементу і бетону: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.23.05 “Будівельні матеріали та вироби” / М.Я. Ціак – Київ, 2010. – 37с.
7. А.В. Ушеров-Маршак Тепловыделение при твердении цемента и бетона: феномен и технологический фактор: Центр Бетонных Технологий Санкт-Петербург, 21-22 апреля 2011 г.) / А.В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы. - 2011. - N 6. - С. 49 .