

УДК 541.123 + 691.542

DOI 10.18101/2306-2363-2018-2-3-39-44

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНОГО НАНОМОДИФИКАТОРА

© Смирнягина Наталья Назаровна

доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник,
Институт физического материаловедения СО РАН
Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: smirnyagina09@mail.ru

© Цыренов Булат Олегович

аспирант,
Институт физического материаловедения СО РАН
Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: bulatzsk@gmail.com

© Урханова Лариса Алексеевна

доктор технических наук, профессор
Восточно-Сибирский государственный университет управления и технологий
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Колочевская, 40В,
Институт физического материаловедения СО РАН
Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Рассмотрены результаты термодинамического исследования гидратации цементного камня в присутствии углеродного наномодификатора. Показано что при введении наномодификатора изменяются как свойства системы «цемент–вода–углеродный наномодификатор», так и содержание отдельно взятых фаз. Термодинамические расчеты показали, что при введении углеродного наномодификатора происходит изменение фазового состава гидратных новообразований. Изменение качественного состава гидратных новообразований приводит к улучшению свойств конечного композита.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, фуллерены, цементный камень, наномодификаторы, фазовый состав, композиты, гидратация

Введение

Цементный композит, являясь сложной гидратационной системой, до сих пор остается до конца не изученным объектом. Современные методы модифицирования его структуры многократно усложняют и оказывают существенное влияние на процессы гидратации и твердения [1]. Одним из механизмов действия углеродных наночастиц является смещение химического равновесия в процессе гидратации за счет изменения растворимости составляющих фаз гидратирующегося цемента.[2]

Поскольку цементный композит при гидратации, является сложной, многокомпонентной системой, то для исследования можно использовать модель термодинамического равновесия. Достоинством термодинамического метода является его универсальный характер, позволяющий исследовать произвольные по химическому составу системы на основании одной только справочной информации о термодинамических и термодинамических свойствах индивидуальных ве-

ществ — компонентов равновесия. Учитывая, что введение углеродных наноматериалов приводит к значительному эффекту улучшения основных свойств цемента и бетона, то представляет интерес термодинамическое моделирование возможности использования углеродного наноматериала для их модификации. Плазмохимический способ получения углеродных наноматериалов является эффективным, поскольку позволяет получить до 10-12% фуллеренов в синтезируемой наноуглеродной смеси.

В настоящей работе выполнены термодинамические расчеты процессов гидратации портландцемента с участием фуллеренов C_{60} , C_{70} и графита

Экспериментальная часть

Термодинамические расчеты были выполнены с участием программного комплекса TERRA [3]. Программа TERRA позволяет находить фазовый состав многоэлементных систем, автоматически выполняя правило фаз Гиббса, как для модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, так и для модели конденсированных растворов (идеальных или регулярных).

Экспериментальные исследования влияния углеродного наномодификатора (УНМ), содержащего фуллерены C_{60} и C_{70} , на прочностные характеристики были выполнены ранее и приведены в работе [4,5]. В результате комплексного исследования, включающего рентгенофазовый и электро-микроскопический анализы, показано, что при введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазового состава, структуры и механических свойств цементного камня [4,5]. Введение УНМ в минимальных количествах 10^{-2} - 10^{-3} масс.% позволяет увеличивать прочность на 10-35% в зависимости от вида добавки.

Результаты и обсуждение

Многообразие исследуемых систем по химическому составу и степени сложности зачастую ставит задачу расширения базы данных свойств индивидуальных веществ и уточнения ранее внесенных термохимических и термодинамических характеристик. Проблема оперативного расширения базы данных и уточнения, ранее внесенных свойств, а также исключения ошибочных данных решена путем создания специального интерфейса INFO в комплексе TERRA. Этот интерфейс позволяет отображать свойства любого индивидуального вещества в графической и табличной форме. Кроме того, предусмотрены функции удаления, добавления, изменения и восстановления. Любая модификация базы данных с помощью программы INFO контролируется встроенными средствами разграничения прав доступа.

Для термодинамического исследования на первом этапе требовалось добавить в базу данных программы TERRA термодинамические данные фуллеренов C_{60} и C_{70} , а также группы силикатов, алюминатов, гидросиликатов, гидроалюмосиликатов, участвующих в процессе затвердения цементного камня. В результате обзора и поиска литературных данных были добавлены группы:

- Фуллерены (C_{60} , C_{70})
- Алюминаты ($CaAlO_4$, $CaAl_4O_6$)
- Алюмосиликаты ($CaAl_2Si_2O_4$)
- Феррат ($Ca_2Fe_2O_5$)
- Силикаты ($CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 , $Ca_3Si_2O_7$, Ca_3SiO_5 и др.)
- Алюминат кальция ($Ca_3Al_2O_6$)

- Моносульфоалюминат кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

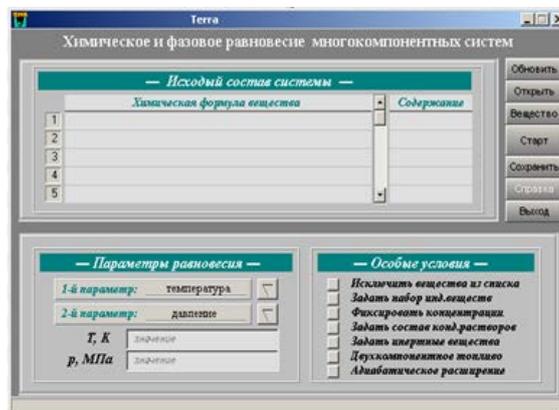


Рис.1. Общий вид программы ТЕРРА

Степень гидратации цемента может быть определена различными способами посредством измерения: количества (портландида) гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в тесте; тепловыделения при гидратации; количества не гидратированного цемента (с помощью рентгеноструктурного анализа), а также косвенного по прочности цементного камня.

Термодинамические расчеты позволили при каждой температуре определить молярные составы фаз, давление газообразных компонентов, термодинамические свойства, в том числе полную энтальпию ΔH , энтропию ΔS , равновесную теплоемкость C_p . Расчеты проведены в температурном интервале 298-898 К в при давлении 0,1 МПа (Рис.2).

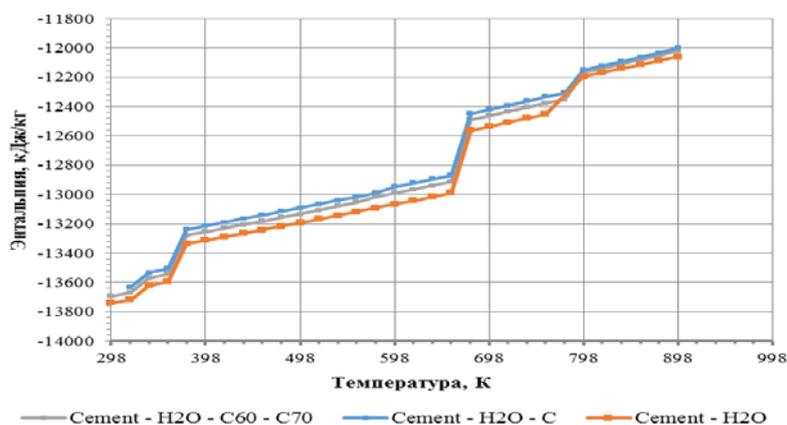


Рис. 2. Изменение энтальпии в реакционной смеси цемент — 25 мас % воды — 0,01 мас % С

По результатам расчетов в системе «цемент — вода — наномодификатор» изменяется полная энтальпия системы при введении УНМ, в состав которого входят фуллерены C_{60} и C_{70} . Анализ зависимости $\Delta H(T)$ в определенных температурных интервалах выявил резкие изменения энтальпии, которые можно отне-

сти к фазовым или химическим равновесным превращениям, связанных с образованием новых или промежуточных соединений в присутствии углерода/фуллеренов.

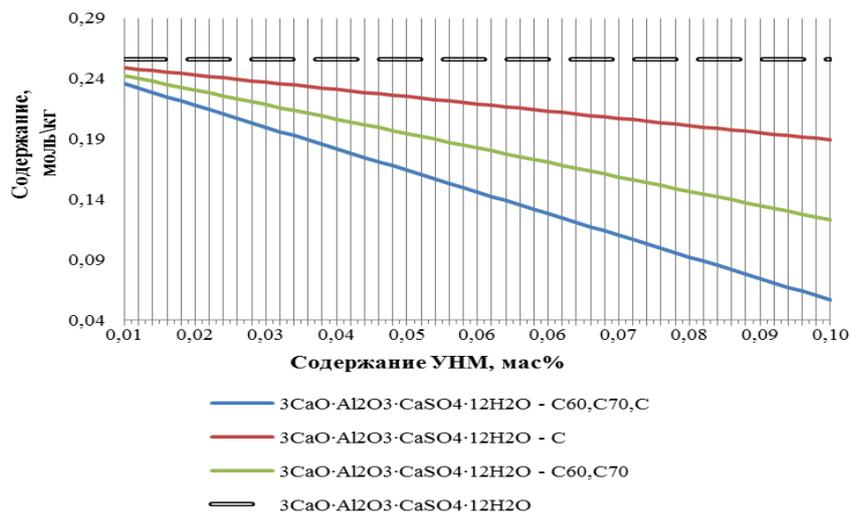


Рис. 3 Изменение выхода фазы $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Изменение энтальпии при введении УНМ свидетельствует о более полном протекании реакций. Учитывая экспериментальные результаты по исследованию прочности цементного камня, были проведены расчеты выхода фаз портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и моносульфоалюмината кальция вида $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [6,7] в зависимости от количества УНМ (рис.2, 3). При увеличении количества УНМ возрастает выход портландита, но уменьшается выход моносульфоалюмината кальция. При этом оптимальное количество соответствует минимальному количеству добавки УНМ, что согласуется с экспериментальными данными по исследованию влияния УНМ на прочность цементного камня [4,5]. Эффект действия УНМ имеет экстремальный характер и в наибольшей мере проявляется в количестве $10^{-2}\text{-}10^{-3}\text{масс.}\%$.

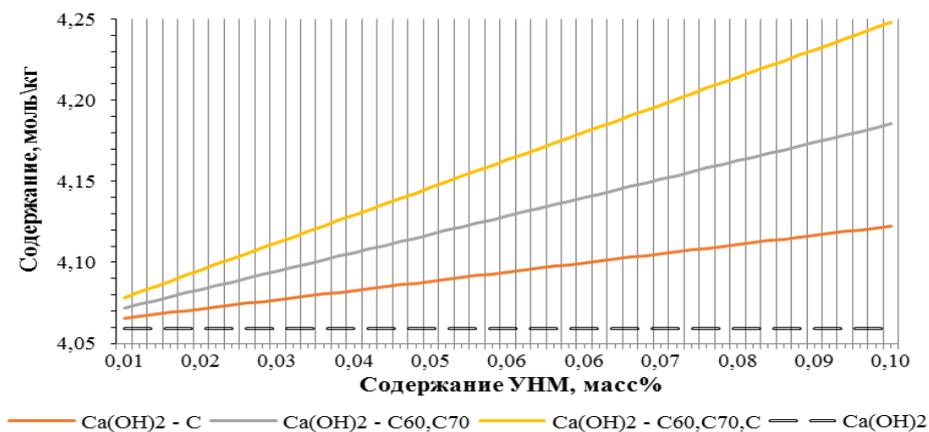


Рис. 4. Изменение выхода фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Заключение

При введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазового состава, структуры и физико-механических свойств цементного камня.

Углеродный наномодификатор изменяет структуру воды затворения, создавая вокруг своих частиц направленно ориентированные гидратные оболочки, которые приводят к изменению реологических характеристик цементной пасты. Кроме того, частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.[4,5]

Термодинамические расчеты с использованием программного комплекса Терра показали, что при введении УНМ происходит изменение фазового состава гидратных новообразований. Изменение качественного состава гидратных новообразований приводит к изменению свойств конечного композита.

Литература

1. Пухаренко Ю.В., Рыжов Д.И., Староверов В.Д. Особенности структурообразования цементных композитов в присутствии углеродных наночастиц фуллероидного типа // Вестник МГСУ. 2017. Т. 12, № 7 (106). С. 718–723.
2. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Никитин В. А., Летенко Д. Г., Староверов В. Д. Модифицирование цементных композитов смешанным наноуглеродным материалом фуллероидного типа // Технологии бетонов. 2013. № 12. С. 13–15.
3. Трусов Б. Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Горение и плазмохимия: III Междунар. симпозиум. 2005. С. 24–26.
4. Semenov A. P., Smirnyagina N. N., Urkhanova L. A. and al. Reception carbon nanomodifiers in arc discharge plasma and their application for modifying of building materials // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 168. P. 012059.
5. Смирнягина Н. Н., Цыренов Б. О., Дашеев Д. Э. и др. Плазменная эмиссионная электроника. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. С. 226–234.
6. Winnefeld F., Lothenbach B. Phase equilibrium in the system $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4\text{--Ca}_2\text{SiO}_4\text{--CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ referring to the hydration of calcium sulfoaluminate cements // RILEM Technical Letters. 2016. V. 1. P. 10–16.

THERMODYNAMIC MODELING HYDRATATION OF PORTLAND CEMENT WITH CARBON NANOMODIFIER

Natalya N. Smirnyagina

Doctor of Technical Sciences, associate Professor, chief researcher
Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia
E-mail: ionbeam@ipms.bscnet.ru

Bulat O. Tsyrenov

postgraduate,
Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia
E-mail: bulatzsk@gmail.com

Larisa A. Urkhanova

Doctor of Technical Sciences, Professor

East-Siberian State University of Technology and Management

40B Klyuchevskaya str., Ulan-Ude, 670013, Russia

Institute of Physical Materials Science SB RAS

6 Sahyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia

The article describes the results of thermodynamic study of cement cement stone hydration with carbon nanomodifier. It is shown that when adding nanomodifier the properties of the “cement-water- carbon nanomodifier” system, as well as the content of individual phases change. Thermodynamic calculations showed that when adding carbon nanomodifier, the phase composition of hydrates changes. The qualitative composition of the hydrates change leads to the improvement of cement composite properties.

Keywords: thermodynamic modeling; fullerenes; cements stone; nanomodifier; phase composition; composites; hydration.