

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА АВТОКЛАВНЫХ ЯЧЕИСТЫХ БЕТОНОВ

Кафтаева М.В.¹, Рахимбаев Ш.М.¹, Поспелова Е.А.¹

¹ ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: kaftaeva61@yandex.ru

Проведено исследование фазового состава образцов автоклавных ячеистых бетонов заводского изготовления средней плотностью 400, 500, 600 кг/м³ с помощью рентгенографического и термографического методов анализа. Анализ рентгенограмм показал, что все исследованные образцы содержат тоберморит (11,3 Å) неоднородного состава и ксонотлит (3,07 Å), являющиеся преобладающими гидратными фазами в исследованных нами материалах. Процессы гидратного фазообразования на 20–40% более полно произошли в образцах средней плотностью 400 кг/м³ в сравнении с 600 кг/м³. Установлено, что плотность изделий накладывает заметное влияние на содержание и состав гидратных фаз, но это не носит принципиального характера. Показано, что основными связующими газобетонных материалов исследованных плотностей являются тоберморит, ксонотлит и, возможно, моноссульфоалюминат кальция. Полученные данные подтверждаются результатами термографического анализа.

Ключевые слова: автоклавные ячеистые бетоны, фазовый состав, ксонотлит, тоберморит.

AUTOCLAVED AERATED CONCRETE PHASE COMPOSITION RESEARCH

Kaftaeva M.V.¹, Rakhimbaev Sh.M.¹, Pospelova E.A.¹

Belgorod State Technological University named after V. Shukhov, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, street Kostjukova, 46), e-mail: kaftaeva61@yandex.ru

The research of the factorial autoclaved aerated concrete samples phase composition with medium density 400, 500, 600 kg/m³ was performed on the basis of x-ray and thermal analysis methods. X-ray analysis has shown that all the samples studied contains nonhomogenous tobermorite (11,3 Å) and xonotlite (3,07 Å) being the predominant hydrate phases in the materials under study. The processes of hydrated phase formation are more fully noticed by 20-40% in the samples with medium density 400 kg/m³ in comparison with 600 kg/m³. It was specified that the density of products greatly impacts on the content and composition of hydrate phases but this influence is not of a fundamental nature. It was studied that the main binding substances of the autoclaved aerated concrete products densities are tobermorite, xonotlite and eventually calcium monosulfoaluminate. The resulting data are confirmed by the results of thermal analysis.

Keywords: autoclaved aerated concrete, phase composition, xonotlite, tobermorite.

Автоклавные ячеистые бетоны и изделия из них всё шире применяются в строительстве в России и за рубежом [3; 5; 7; 8]. Это обусловлено повышенными тепло- и звукоизоляционными характеристиками, небольшой средней плотностью этого материала, а также огнестойкостью и устойчивостью к воздействию агрессивных сред, что облегчает и снижает себестоимость ведения кладочных работ. Кроме того, благодаря обработке под давлением при высокой температуре газобетонные (газосиликатные) изделия отличаются равномерностью ячеистой структуры [6; 9] и отсутствием в ней критических дефектов, что обуславливает низкий процент брака при транспортировке, складировании и работе с ними.

Известно, что изотермическая выдержка газосиликатных изделий при их автоклавной обработке производится при температуре 174–190 °С. Однако фазовый состав гидросиликатной связки газосиликатных изделий в этих условиях не ясен. Литературные данные по этому вопросу неоднозначны и противоречивы.

По сведениям из наиболее авторитетных источников, основными гидратными фазами, которые образуются в интервале температур 160–200 °С, являются тоберморит (11,3Å) и ксонотлит [1-3; 10]. Первый имеет состав $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaO}\cdot 1,2\text{SiO}_2\cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$, а второй – $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 0,17\text{H}_2\text{O}$.

Сведения, приводимые в научных источниках, не дают прямого ответа на вопрос о том, какой из этих гидросиликатов образуется в зависимости от температуры и продолжительности запарки.

Данная статья посвящена этому вопросу.

Для проведения фазового анализа были отобраны пробы от газобетонных блоков автоклавного твердения серийного заводского изготовления марок по средней плотности D 400, D 500 и D 600.

Газобетонные блоки были изготовлены из следующих сырьевых материалов: известь молотая производства Россошанского завода Воронежской обл.; цементы ОАО «Себряковцемент», г. Михайловка Волгоградской обл., и ОАО «Щуровский цемент», г. Коломна Московской обл. типа ЦЕМ I 42,5; песок карьера месторождения «Октябрьское», г. Коломна Московской обл.; алюминиевая пудра ПАП-2, производитель: ООО «СУАЛ-ПМ», г. Шелехов Иркутской обл.

Был произведен рентгенографический и термографический анализ образцов автоклавных ячеистых бетонов. Идентификация пиков РФА, эндо- и экзотермических эффектов на кривых ДТА производилась с использованием справочных данных, приведенных в [1; 2; 4].

Анализ рентгенограмм показал, что все исследованные образцы содержат тоберморит 11,3 Å (пик 11,4 Å). Этот довольно интенсивный пик имеет ступенчатый характер, отличается повышенным отношением ширины к высоте, что свидетельствует о плохой закристаллизованности и неоднородном составе тоберморита (рис. 1а). По мере увеличения средней плотности образцов (от 400 до 600 кг/м³), изготовленных с применением Себряковского цемента, интенсивность пика 11,4 Å снижалась от 469 до 323 единиц.

У образцов марки по средней плотности D 500, изготовленных с добавлением цемента Щуровского завода, интенсивность этого пика равнялась 293 против 341 у газобетона с той же маркой по средней плотности, изготовленного с добавлением Себряковского цемента.

Пики 3,08 Å на рентгенограммах всех образцов являются основными диагностическими признаками ксонотлита (3,07 Å). По высоте этот пик в 1,5–2 раза выше пика 11,4 Å, что говорит в пользу того, что ксонотлит является преобладающей гидратной фазой в системе.

Содержание ксонотлита в образцах, так же как и тоберморита, снижалось с ростом их средней плотности в пределах D 400 – D 600 от 824 до 613 единиц (рис. 1б). Такая закономерность изменения содержания гидросиликатной связки в газобетонах объясняется тем, что с

уменьшением плотности в образцах возрастает содержание извести и улучшаются условия протекания гетерогенных реакций взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которые находятся под диффузионным контролем благодаря увеличенной пористости.

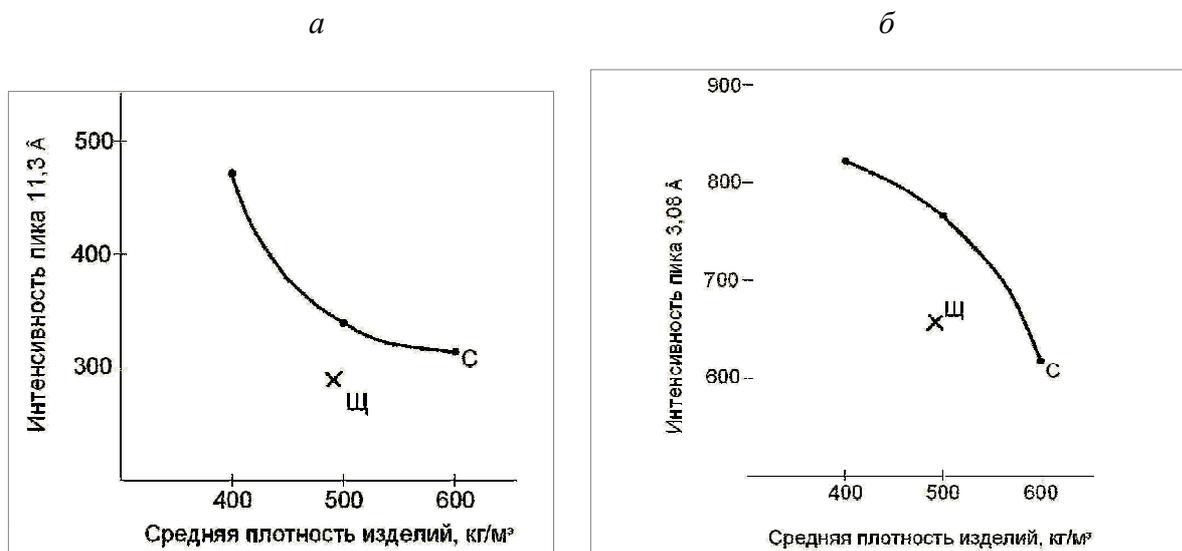


Рис. 1 – Графики зависимости содержания гидросиликатов кальция от средней плотности газобетона: *а* – тоберморит; *б* – ксонотлит
(Щ - цемент Щуровского завода, С - Себряковского завода)

Таким образом, преобладающими гидросиликатами кальция в исследованных нами материалах являются ксонотлит и тоберморит.

Сдвоенный пик при 1,82–1,86 Å с интенсивностью 240–250 единиц принадлежит тобермориту 11,3 (1,83 Å).

Слабый широкий пик 5,47–5,5 Å принадлежит гидрогранатам, гидроалюминатным соединениям, к числу которых относится гидроалюминат кальция C_4AH_{13} и моносulfатная форма гидросульфoалюмината кальция $\text{C}_3\text{ASH}_{12}$. Судя по небольшой интенсивности пика 5,5 Å, этих соединений в образцах мало. Содержание указанных фаз в образцах, изготовленных с применением Себряковского цемента, что видно из рис. 2а, уменьшается по мере роста средней плотности газобетона.

Интересно, что в бетоне D 500, содержащем цемент Щуровского завода, пик 5,5 Å отсутствует. Причина этого не ясна.

На рентгенограммах всех образцов имеется пик 4,27 Å°, который может принадлежать как кварцу, так и ксонотлиту (рис. 2б).

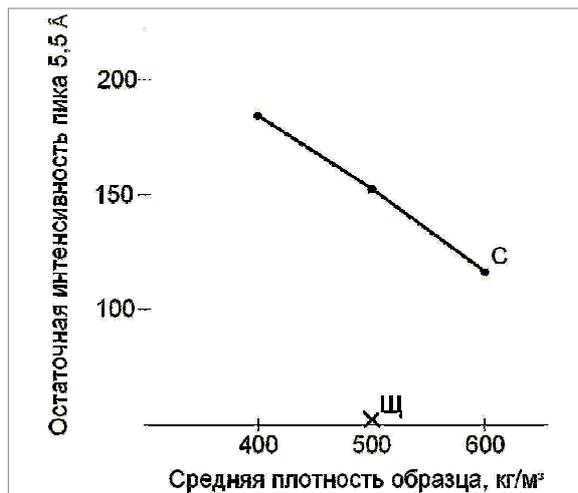
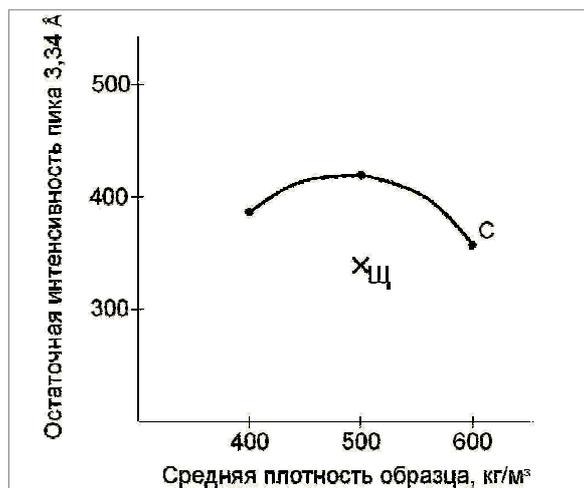
a*б*

Рис. 2 – Зависимость содержания моносульфоната кальция (*a*) и остаточного кварца (*б*) от средней плотности газобетона

У кривой РФА газобетона D 500 с добавкой Себряковского цемента этот пик максимален по высоте и имеет ступенчатую форму. Возможно, у этого образца есть как тот, так и другой минералы, а в большинстве других этот пик принадлежит кварцу.

На всех рентгенограммах самым интенсивным и острым является пик кварца 3,37 Å. Четкой зависимости между его высотой и маркой газобетона по плотности нет. И, наконец, слабые пики 2,20–2,30 Å принадлежат гидрогранатам типа $C_3ASH_4 - C_3AS_2H_2$. К сожалению, они совпадают с аналогичными пиками кварца, поэтому РФА не дает однозначной информации о наличии в системе этих соединений. Слабость этих пиков не позволяет установить зависимость их высоты от средней плотности газобетона.

Для уточнения приведенных данных был выполнен термографический анализ тех же образцов. Анализ термограмм привёл к следующим выводам.

Интенсивный и широкий эндотермический эффект с максимумом при 140–168 °С вызван удалением адсорбированной воды из образцов. Зависимость температуры максимума этих эффектов от плотности, приведенная на рис. 3, 4, показывает, что в ряду D 400 → D 500 → D 600 эта температура уменьшается от 168,3 до 156,6 и 149,3 °С. Таким образом, чем ниже плотность газобетона, тем прочнее он удерживает молекулы воды.

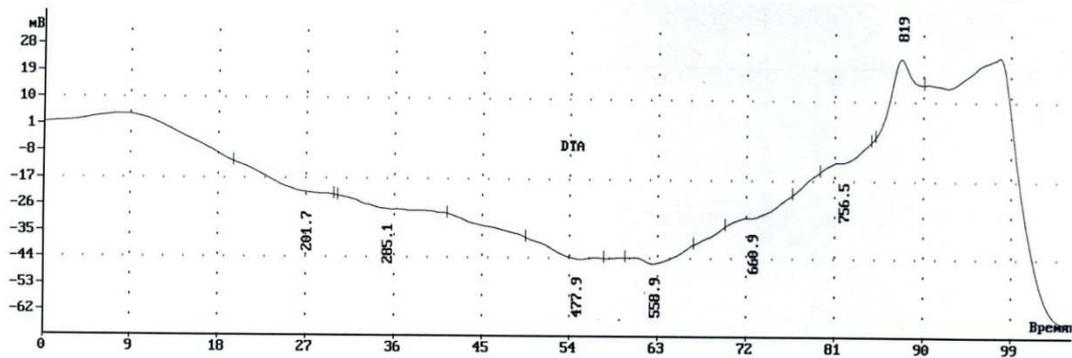
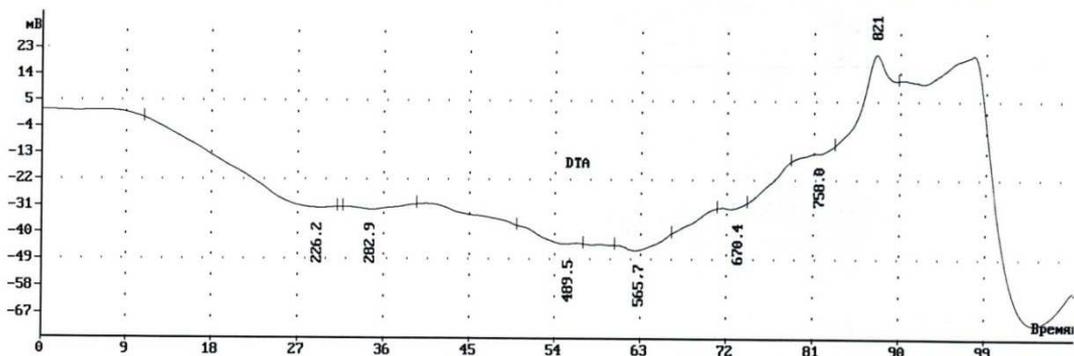
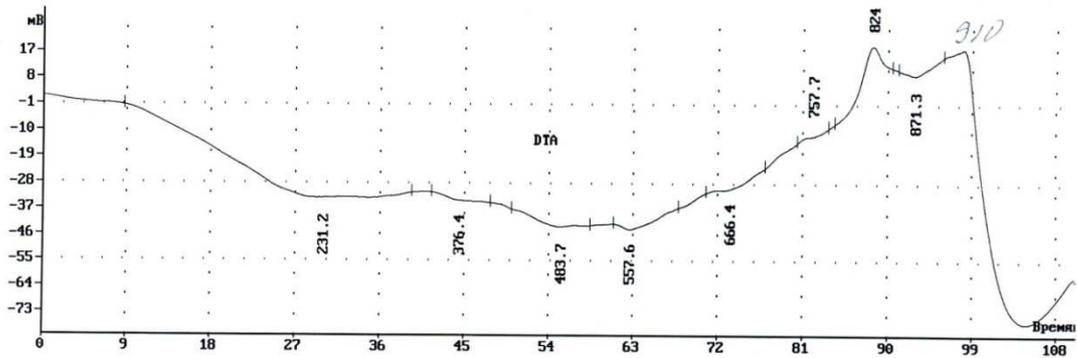


Рис. 3 – График DTA, как функции времени образца газобетона со средней плотностью 500 кг/м^3 , изготовленного с применением Щуровского цемента

a



б



в

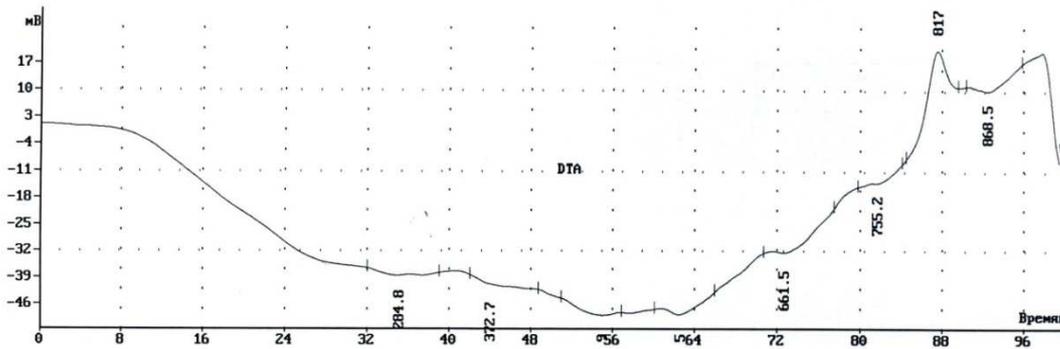


Рис. 4 – График DTA, как функции времени образцов газобетонов со средней плотностью 400 (*a*), 500 (*б*), 600 кг/м^3 (*в*), изготовленных с применением Себряковского цемента

Эндотермические эффекты при температурах 226–230 °С и 489,5–481,9 °С обусловлены дегидратацией (точнее дегидроксилизацией) гексагональных гидроалюминатных фаз ряда $C_4AH_{13} - C_3ASH_{12}$. Температура первого эффекта возрастает с увеличением средней плотности образцов, а второго – снижается.

Эндоэффект при 282,9 – 283 – 284,8 °С и 483,7 – 482 – 489,5 и 665 – 618 °С обусловлен дегидратацией гидрогранатов кальция $C_3AS_2H_2$, а при 557–567 °С – очевидно вызван полиморфным превращением β -кварца в α -кварц.

Слабые эндоэффекты при 755–757 °С обусловлены декарбонизацией $CaCO_3$. Эндоэффект при этой же температуре может быть вызван дегидратацией волластонита.

Интенсивный экзотермический эффект при температуре 818–824 °С вызван присутствием тоберморита 11,3 Å, который при этой температуре окончательно теряет остатки воды, после чего на его основе кристаллизуется волластонит. Считается, что температура этого экзоэффекта возрастает с увеличением основности тоберморита. Из этого следует, что максимальная основность у тоберморита из образца D 500, хотя это должно бы быть у D 400. Есть данные, что температура экзоэффекта повышается также при внедрении ионов Al^{3+} в структуру тоберморита.

Исходя из изложенного, можно предположить, что основность тоберморита находится на уровне $1 \pm 0,1$. Наконец, интенсивный экзоэффект при температуре 920–930 °С, по-видимому, обусловлен ускорением твердофазового взаимодействия алюминатных фаз с кварцем либо с CaO в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения Al_2O_3 (эффект Хедвалла).

Таким образом, данные РФА и ДТА с ДТГ согласуются между собой и свидетельствуют о том, что основными связующими газобетонных материалов с маркой по средней плотности D 400 – D 600 являются тоберморит 11,3 Å, ксонотлит и, возможно, моноссульфоалюминат кальция. О наличии гидрогранатов с уверенностью говорить нельзя, так как их пики накладываются на отражения кварца и их эндоэффекты ДТА очень слабы.

Плотность изделий накладывает заметное влияние на содержание и состав гидратных фаз, но это не носит принципиального характера. Процессы гидратного фазообразования на 20–40% более полно произошли в образцах марки по плотности D 400 в сравнении с D 600.

Заслуживает внимания тот факт, что содержание тоберморита, ксонотлита и гидроалюминатных фаз закономерно убывает с уменьшением средней плотности образцов в исследованном интервале, тогда как содержание остаточного кварца максимально при плотности 500 кг/м³. Очевидно, этот образец производственного изготовления изначально имел отклонения в содержании кварца в сторону завышения, либо песок, используемый в его составе, был недоизмельчен.

Список литературы

1. Бутт Ю.М., Рашкович Л.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах. – М. : Стройиздат, 1965. – 244 с.
2. Горшков В.С., Тимашев В.В., Свельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М. : Высшая школа, 1981. – 335 с.
3. Кафтаева М.В. Проблемы производства и применения автоклавных ячеистых бетонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 4. – С. 33–35.
4. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.
5. Резанов А.А. Внешнее давление газовой среды как дополнительный технологический фактор оптимизации процесса порообразования при производстве ячеистых силикатных бетонов // Научный вестник ВГАСУ. Воронеж. - 2011. – № 3. – С. 68–78.
6. Gibson J., Ashby M.F. Cellular Solids – Structure and Properties, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2nd edition, 2001.
7. Goual M.S., Bali A., de Barquin F., Dheilly R.M., Quéneudec M. Isothermal moisture properties of Clayey Cellular Concretes elaborated from clayey waste, cement and aluminium powder // Cement and Concrete Research, 2006, vol. 36, no. 9, pp. 1768–1776.
8. Grutzek M.W. Cellular concrete // Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications / M. Scheffler and P. Colombo, Eds., John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2005, pp. 193–223.
9. Narayanan N., Ramamurthy K. Microstructural investigations on aerated concrete // Cement and Concrete Research, 2000, vol. 30, no. 3, pp. 457 – 464.
10. Huang X., Jiang D., Tan S. Novel hydrothermal synthesis of tobermorite fibers using Ca(II)-EDTA complex precursor // Journal of the European Ceramic Society, 2003, vol. 23, no. 1, pp. 123–126.

Рецензенты:

Шаповалов Н.А., д.т.н., профессор кафедры «Неорганическая химия» ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.

Ильина Т.Н., д.т.н., профессор кафедры «Теплогасоснабжение и вентиляция» ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.