

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЧНОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА АВТОКЛАВНОГО ИЗВЕСТКОВО-ЗОЛЬНОГО КАМНЯ

Г.И. Овчаренко, Д.И. Гильмияров

Прочность камня из известково-зольной композиции после автоклавирования в течение 8, 50 и 100 часов изотермы при 0,8 МПа всегда прямо пропорциональна содержанию гелевидной фазы С-А-С-Н. Её содержание пропорционально количеству Al-тоберморита в бездобавочных композициях или совершенно не соответствует содержанию тоберморита в композициях с добавкой 2% Na₂SO₄

Ключевые слова: прочность камня, известково-зольные композиции, автоклавная обработка, связь с фазовым составом.

ВВЕДЕНИЕ

Главные закономерности формирования прочности силикатных автоклавных материалов обсуждались с начала 50-х годов 20-го столетия, когда Г.Л. Калоузек отметил прямую её зависимость от количества образующегося 1,1 нм тоберморита. Затем Х.Ф.У. Тейлор возразил Калоузеку, отметив, что прочность любого материала есть функция его плотности, а для автоклавных материалов она также зависит и от наличия в них гелевидной фазы. О влиянии гелевидной фазы на прочность отмечалось в работах П.И. Боженова, на которые и сослался Тейлор. Однако количественных закономерностей ни П.И. Боженов, ни Тейлор не привели. Краткий обзор по этим вопросам Тейлор изложил в последнем прижизненном издании «Химии цемента» [1], отметив также расхождение мнений по данному вопросу, особенно в том, - до какой степени выгодно закристаллизовывать гелевидную фазу.

Несколько позже Г.Л.Калоузек - в 60-е годы отечественные ученые Ю.М. Бутт и Л.Н. Рашкович [2] в сравнительном аспекте показали зависимость прочности, морозостойкости и карбонизационной стойкости автоклавированного камня от его фазового состава. Максимальную прочность по их данным показывал камень на основе гелевидных гидросиликатов типа С-С-Н. А.В.Волженский [3] объяснил это максимальной удельной поверхностью частиц С-С-Н фазы по сравнению с явно кристаллическими гидросиликатами C₂SH(A) и C₂SH(C) (альфа и гамма гидраты C₂S по классификации Тейлора) или микрокристаллическими тоберморитом и ксонотлитом.

Фазообразование в системе известь-кварц даже с дозировками извести в 10-20% осложняется кинетикой её связывания и на первых этапах образуется не желательный с позиции прочности гидросиликат C₂SH(A) или

α-гидрат C₂S и фаза С-С-Н с уменьшающейся в последствии основностью и частично кристаллизующаяся в тоберморит.

При применении в качестве кремнеземистого компонента различного алюмосиликатного сырья, например в виде кислых зол ТЭЦ, фазообразование характеризуется формированием алюминий замещенного или Al-тоберморита, который формируется через кристаллизацию С-А-С-Н и гидрогранатовую фазу [4]. Присутствующие в сырье Al₂O₃, SO₃ и другие примеси могут размещаться как в гелевидной фазе С-А-С-Н, так и в Al-тоберморите [5]. При этом кристаллизация гелевидной фазы может ускоряться.

Не смотря на отмеченные особенности формирования фазового состава и прочности автоклавных материалов из разных сырьевых источников, ряд вопросов остаются открытыми, некоторые вызывают дискуссию, а другие интерпретируются в противовес известным фактам.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Зола смешивалась с предварительно молотой известью в количестве 20% в пересчете на активные СаО и MgO. В отдельные составы с водой затворения вводился активизатор твердения Na₂SO₄ в количестве 1 или 2%. Сырьевая смесь увлажнялась, герметизировалась в полиэтиленовых пакетах и силосовалась при 60⁰С в течение 2-4 часов. После этого из массы формовались образцы-цилиндры диаметром и высотой 50 мм при удельном давлении прессования 20 МПа. Которые запаривались в автоклаве при 0,8 МПа с изотермической выдержкой 8, 50 и 100 часов. После испытания образцов – цилиндров на прочность, отбирались пробы на анализ методами РФА и ДТА.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-3 с CuK@ излучением при

напряжении на трубке в 40 кВ и токе 25 А. Термический анализ со скоростью 10 град/мин. производили на дериватографе фирмы «Paulik – Paulik - Erdey» в закрытом тигле и токе гелия для создания не окислительной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из рисунка 1 видно, что с увеличением изотермической выдержки от 8 до 100 часов прочность бездобавочных известково-зольных составов неуклонно растет от 20 до 45,5 МПа. При введении в известково-зольную смесь 1 и 2% Na_2SO_4 наблюдается перегиб в прочности при 50 часах автоклавирования, которая снижается пропорционально добавке при 100 часах изотермы. При этом основную прочность образцы с добавкой 2% сульфата натрия набирают уже за первые 8 часов термообработки в автоклаве и далее не наблюдается её существенный рост. По сравнению с бездобавочным составом добавка 1 и 2% сульфата натрия повышает прочность в 1,3 и 1,6 раза соответственно при 8 часах изотермы автоклавирования.

Фазовый состав камня описан нами в [6]. При этом для относительных количественных характеристик содержания фаз использовали высоту пика в мм основного отражения на рентгенограммах тоберморита $11,5-11,6 \times 10^{-10}$ м, а также потерю массы в % на эффектах 165 – 190°C (Al-тоберморит) и 725 – 740°C – фаза С-А-С-Н.

Взаимосвязь прочности и фазового состава камня исследованных композиций при-

ведена на рисунке 2, из которого видно, что прочность бездобавочных по Na_2SO_4 составов прямо пропорциональна содержанию как Al-тоберморита, так и гелевидной фазы С-А-С-Н. Эта взаимосвязь прочности и фазового состава менее явно, но сохраняется и при 1% сульфата натрия. Однако при 2% добавки Na_2SO_4 эта взаимосвязь отсутствует. При этом значительное увеличение количества Al-тоберморита в этой композиции как по данным РФА, так и по данным DTG совершенно не соответствуют незначительному приросту прочности камня. Между тем, малое количество С-А-С-Н фазы здесь полностью соответствует такому же незначительному приросту прочности камня.

Таким образом, прочность автоклавированного камня из известково-зольных композиций всегда пропорциональна содержанию гелевидной С-А-С-Н фазы. При этом её содержание может быть пропорционально количеству Al-тоберморита, а может абсолютно ему не соответствовать. Характерно, что при иницировании синтеза Al-тоберморита добавкой Na_2SO_4 , его кристаллизация осуществляется за счет фазы С-А-С-Н.

С-А-С-Н, дегидратация которой сопровождается выраженным эндотермическим эффектом при 741°C. Тоберморитовая фаза, имеющая значительные отклонения отражения РФА от 11,3, представляет собой Al-тоберморит с другими примесями и поэтому имеет потерю массы при температуре 180°C, значительно меньшей 240°C [3].

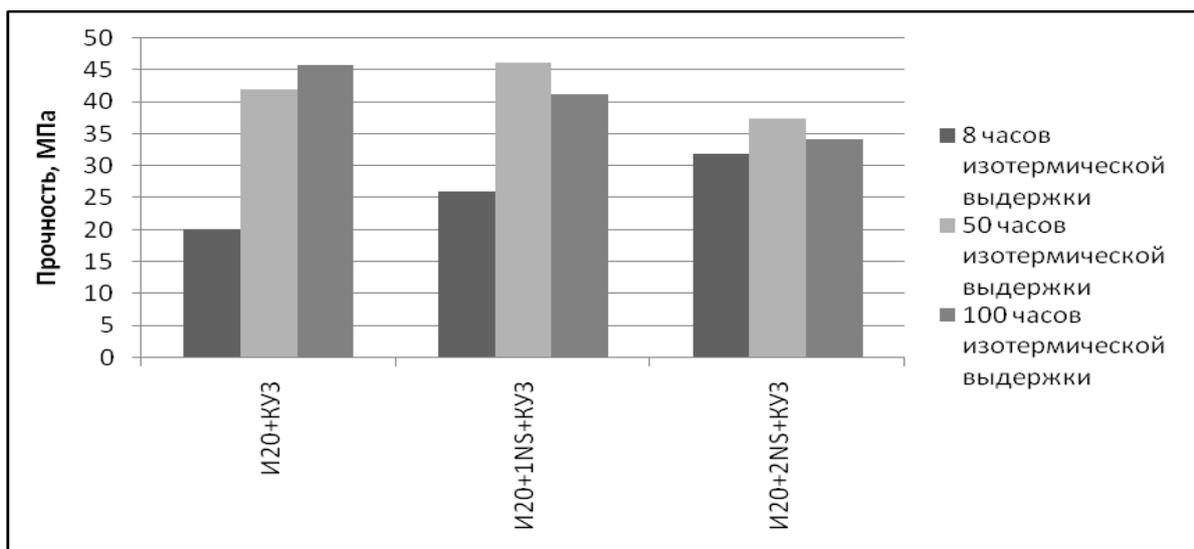


Рисунок 1 - Показатели прочности автоклавированных при давлении 0,8 МПа составов на золе НТЭЦ-5 в зависимости от времени изотермической выдержки и добавки Na_2SO_4

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЧНОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА АВТОКЛАВНОГО ИЗВЕСТКОВО-ЗОЛЬНОГО КАМНЯ

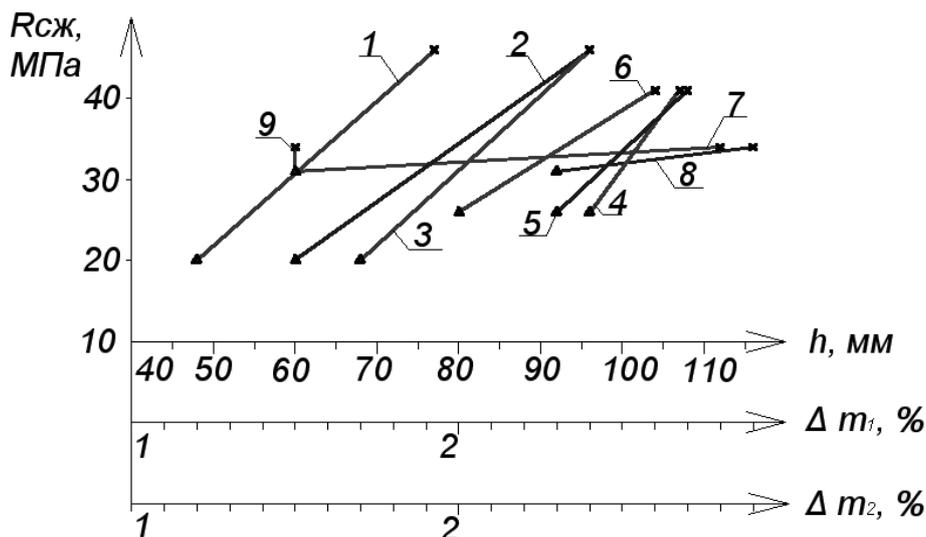


Рисунок 2 - Взаимосвязь прочности и содержания фаз в автоклавном камне, где 1, 4, 7 – изменение высоты пика тоберморита по данным РФА составов: 20% извести + 80% КУЗ; 20% извести + 80% КУЗ + 1% Na₂SO₄; 20% извести + 80% КУЗ + 2% Na₂SO₄ соответственно; 2, 5, 8 – изменение потери массы при 165-190°С составов: 20% извести + 80% КУЗ, 20% извести + 80% КУЗ + 1% Na₂SO₄, 20% извести + 80% КУЗ + 2% Na₂SO₄ соответственно; 3, 6, 9 – изменение потери массы при 725-740°С составов: 20% извести + 80% КУЗ, 20% извести + 80% КУЗ + 1% Na₂SO₄, 20% извести + 80% КУЗ + 2% Na₂SO₄ соответственно; Δ - 8 часов изотермической выдержки; х – 100 часов изотермической выдержки; h – высота пика тоберморита по данным РФА; Δ m₁ – потеря массы в образце при 165-190°С; Δ m₂ – потеря массы при 725-740°С

При увеличении изотермической выдержки до 100 часов на термограмме (рисунок 2) наблюдается значительное увеличение эндозффекта при 86°С и исчезновение остаточного портландита Ca(OH)₂, связанное с образованием большего количества гидратных фаз в результате гидротермального синтеза. Также об этом свидетельствует большая потеря массы, связанная с удалением адсорбционной влаги и потерей воды гелевидной части. Отмечается эндозффект гидрорганатов при 381°С. Потеря массы на эфффектах 185 и 727°С увеличивается до 2,4%.

ВЫВОДЫ

Прочность автоклавированного камня из известково-зольных композиций всегда пропорциональна содержанию гелевидной С-А-S-H фазы. При этом её содержание может быть пропорционально количеству Al-тоберморита, а может абсолютно ему не соответствовать. Характерно, что при инициировании синтеза Al-тоберморита добавкой Na₂SO₄, его кристаллизация осуществляется за счет фазы С-А-S-Н.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
2. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. – М.: Стройиздат, 1961. – 232 с.
3. Волженский А.В., Буров Ю.С., Виноградов Б.Н. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов. - М.: Стройиздат, 1969. – 392 с.
4. Matsui K., Ogawa A., Kikuma J. Influence of addition of al compound and gypsum on tobermorite formation in autoclaved aerated concrete studied by *in situ* x-ray diffraction // Copyright ©JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2011 ISSN 1097-0002.
5. Ray A. Hydrothermally treated cement-based building materials. Past, present, and future // Pure Appl. Chem.- 2002.- Vol. 74, No. 11, pp. 2131–2135
6. Овчаренко Г.И., Гильмияров Д.И. Фазовый состав и прочность силикатного камня их известково-зольных масс на основе кислой золы ТЭЦ // Ползуновский вестник №1/1. - 2012. - С. 83-88.

Овчаренко Г.И. – д.т.н., профессор,
Гильмияров Д.И. – аспирант, Алтайский государственный технический университет, E-mail: egogo1980@mail.ru.