

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ И СВОЙСТВА СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

В. К. Козлова, А. В. Вольф, Е. В. Божок, Р. В. Мигачев

Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

Изучено влияние процесса карбонизации на прочность, водостойкость и усадочные деформации силикатного кирпича. Показано, что с повышением степени карбонизации силикатного камня происходит увеличение водостойкости и усадки. Введение карбонатсодержащих добавок повышает стойкость силикатного кирпича к углекислотной коррозии. Фазовый состав продуктов гидротермального синтеза известково-песчаной смеси с добавкой карбонатов близок к составу гидросиликатных фаз, образующихся в процессе карбонизации.

Ключевые слова: силикатный кирпич, продукты гидратации, углекислотная коррозия.

Коррозионная стойкость цементного камня и бетонов против действия углекислого газа исследована и описана во многих работах [1-3]. При этом масштабы углекислотной коррозии силикатного кирпича в ограждающих конструкциях современных строительных объектов до настоящего времени практически не изучались.

Известно, что продукты гидратации цементного камня в значительной степени подвержены взаимодействию с углекислотой в процессе естественной или принудительной карбонизации. При этом основными продуктами карбонизации являются карбонат кальция, гидрокарбоалюминаты и гидрокарбосиликаты кальция. Образование данных соединений протекает на фоне структурных преобразований в цементном камне и сопровождается снижением прочности и увеличением усадочных деформаций [2]. Нетрудно предположить, что продукты гидротермальной обработки известково-песчаных смесей, также способны изменять свой состав в процессе карбонизации силикатного камня.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Изучение влияния процесса карбонизации силикатного кирпича на его свойства проводилось на образцах-цилиндрах диаметром и высотой 50 мм, изготовленных из известково-песчаной смеси активностью 8%. Для определения предела прочности при изгибе и величины карбонизационной усадки, изготавливались образцы-балочки размером 40×40×160 мм. В качестве кремнеземистого компонента использовался кварцевый песок Власихинского месторождения Алтайского края с модулем крупности 1,305 и содержа-

нием глинистых частиц 2,5%. В качестве вяжущего компонента использовалась быстрогасящаяся кальциевая известь 1-го сорта производства ООО «Алтай-Известь». Формование образцов осуществляли в пресс-формах при давлении 20 МПа с равномерной подачей нагрузки. Изготовленные образцы подвергали автоклавной обработке по режиму: 2 часа – подъем давления и температуры, 8 часов – выдержка при давлении 0,9 МПа, 1,5-2 снижение давления и температуры. Карбонизация силикатных камней после автоклавной обработки осуществлялась в лабораторном карбонизаторе при давлении 0,4 МПа по методике, предложенной в работе [4].

Для образцов до и после карбонизации определялись средняя плотность, водопоглощение и водостойкость, пределы прочности при сжатии и изгибе. Водостойкость силикатного кирпича оценивалась по величине коэффициента размягчения. Коэффициент размягчения определяли вычислением отношения среднего арифметического значения предела прочности при сжатии трех образцов, испытанных в насыщенном водой состоянии, к среднему арифметическому значению предела прочности при сжатии трех образцов, испытанных в высушенном состоянии. Насыщение водой осуществляли по ГОСТ 7025-91 [5].

Степень карбонизации образцов рассчитывалась на основании количества углекислого газа, связанного в процессе принудительной карбонизации. Минимальное количество углекислого газа, поглощенного за 48 часов карбонизации, составило 57 мг/г силикатной массы в пересчете на сухое вещество,

Таблица 1 – Зависимость свойств силикатного кирпича от степени карбонизации

Степень карбонизации, %	Средняя плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Коэффициент размягчения
0	1,785	18,10	22,6	4,54	0,57
20,8	1,803	17,52	23,8	5,12	0,61
39,4	1,815	16,64	25,4	6,10	0,65
66,0	1,823	15,85	24,1	5,65	0,69
90,0	1,830	15,20	21,5	5,05	0,73

что соответствует степени карбонизации 90%. Зависимость свойств силикатного кирпича от степени карбонизации приведена в таблице 1.

Как следует из приведенных результатов, с повышением степени карбонизации силикатного кирпича наблюдается некоторое увеличение средней плотности и снижение водопоглощения, а так же рост коэффициента размягчения. Таким образом, под действием углекислого газа силикатный камень становится более водостойким. В первый период карбонизации отмечается некоторое повышение прочности при сжатии и изгибе. При повышении степени карбонизации более 60% отмечается снижение всех показателей, характеризующих прочность.

В процессе карбонизации силикатного кирпича также были измерены его усадочные деформации. Характер изменения величины карбонизационной усадки показан на рисунке 1. Как видно из графика (рисунок 1) в течение 40 часов принудительной карбонизации усадочные деформации силикатных образцов достигают величины 3,76 мм/м (0,376% от длины образца). Если соотнести полученное значение с размером силикатного кирпича, то

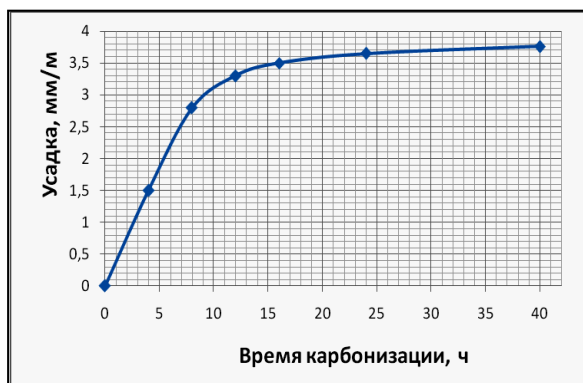


Рисунок 1 – Карбонизационная усадка силикатного кирпича в процессе принудительной карбонизации в течение 40 часов

можно считать, что при степени карбонизации 90%, усадка каждого кирпича по длинной стороне, равной 250 мм, составит 0,94 мм. Особенно активно усадочные деформации развиваются в начальный период карбонизации. После 8 часов принудительной карбонизации усадка силикатных образцов достигала 2,75 мм/м, после 16 часов – 3,5 мм/м. Стоит отметить, что в целом карбонизационная усадка силикатного кирпича превышает показатели карбонизационной усадки цементного камня. Кроме того, при карбонизации цементного камня усадочные деформации развиваются более равномерно.

По мнению ряда исследователей [6, 7] снижение прочности автоклавных бетонов, изготовленных с использованием известково-пуццолановых вяжущих, при их длительном нахождении в воздушной среде обусловлено разложением углекислотой воздуха цементирующих новообразований, возникших в процессе твердения. Но при подобном характере протекающих химических процессов был бы не возможен рост прочности, наблюдаемый в процессе проведения эксперимента при карбонизации вплоть до 60%.

По всей вероятности под действием углекислого газа на гидросиликаты кальция в составе силикатного кирпича происходит их превращение в гидрокарбосиликаты кальция, что может сопровождаться повышением средней плотности, снижением водопоглощения и некоторым повышением прочности в начальный период карбонизации.

Изучение состава цементирующей связки в силикатном кирпиче и продуктов ее взаимодействия с углекислым газом выполнено при помощи дифференциально-термического и термогравиметрического методов анализа. Для сравнения были изучены продукты гидратации силикатной массы, в которую вместо части песка введена добавка известняка Искитимского месторождения. В составе продуктов гидратации всех изучаемых смесей отсутствовал свободный гидроксид кальция,

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ И СВОЙСТВА СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

Таблица 2 – Результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализов силикатных смесей после автоклавной обработки

№ п/п	Полученные данные	Температура эндотермического эффекта, °С – относительная глубина эффекта – потеря массы, мг					
	Состояние	До карбонизации			После карбонизации		
	Диапазон температур, °С	До 300	300-600	600-900	До 300	300-600	600-900
1	Состав смеси: 10% известь, 90% песок	100-0,4-8	502-0,5-3	-	112-4-36	-	830-0,6-7
2	Состав смеси: 10% известь, 80% песок, 10% известняк	125-5,0-46	-	880-2-20	122-7-42	-	860-2-30

определяемый методом химического анализа. За 24 часа воздействия углекислого газа степень карбонизации продуктов гидратации смеси извести и песка в соотношении 1:9 составила 54%. Степень карбонизации продуктов гидратации силикатной смеси, имеющей состав 1:8:1 и содержащей добавку известняка, составила 38%. Результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализов продуктов гидратации запаренных смесей приведены в таблице 2.

Характеристика каждого эффекта на дериватограмме выражена при помощи трех цифр: первая – температура эндотермического эффекта в °С, вторая – относительная глубина эффекта, третья – потеря массы в мг, соответствующая этому эффекту. Все дериватограммы получены на одном приборе при одинаковых исходных условиях. Навеска исследованных проб составляла 250 мг. На дериватограмме силикатной смеси без добавок имеется низкотемпературный эффект при 100°С, который соответствует потере гидросиликатами кальция химически связанной воды и характеризуется небольшой потерей массы в количестве 8 мг. У карбонизированных продуктов гидратации данный эффект сохраняется, проявляясь при 112°С. Отличительными особенностями низкотемпературного эндотермического эффекта для карбонизированной смеси являются: увеличившаяся глубина эффекта и значительно возросшие потери массы, составившие 36 мг. У карбонизированной смеси отсутствует эндотермический эффект в температурном диапазоне от 300 до 600°С, но при этом, появляется высокотемпературный эндотермический эффект при 830°С, который соответствует разложению карбоната кальция и характеризуется потерей массы в количестве 7 мг.

Сравнение эндотермических эффектов силикатной массы до и после карбонизации

показывает, что основное количество углекислого газа связывается в процессе карбонизации гидросиликатами кальция, для них характерны низкотемпературные эндотермические эффекты при 100 и 112°С.

Для обработанной в автоклаве известково-песчаной смеси с добавкой известняка на дериватограмме характерен низкотемпературный эффект при температуре 125°С с большой потерей массы, составившей 46 мг. По всей видимости, в присутствии добавки карбоната кальция образование гидрокарбосиликата кальция в качестве основной фазы происходит уже в процессе гидратации смеси. Входящие в состав гидросиликатной фазы карбонатные ионы при нагревании выделяются при низких температурах вместе с химически связанной водой, происходит дегидратация совместно с декарбонизацией. Наиболее вероятно, что в этом случае карбонатсодержащий ион представлен группой CaHCO_3^+ . У продуктов гидратации рассматриваемой смеси так же наблюдается эндотермический эффект при температуре 880°С с потерей массы около 20 мг, соответствующий разложению непрореагировавшего карбоната кальция.

Для гидратированной известково-песчаной смеси с добавлением карбоната кальция испытанной после карбонизации низкотемпературный эндотермический эффект остается практически неизменным, проявляясь при 122°С с потерей массы в количестве 42 мг. Таким образом, можно утверждать, что процесс карбонизации не привел к изменению состава и количества образовавшейся гидрокарбосиликатной фазы. Увеличение потери массы после карбонизации наблюдается только в высокотемпературном эндотермическом эффекте, протекающем при температуре 860°С с потерей массы 30 мг. Следует отметить, что в процессе карбонизации продук-

тов гидратации рассматриваемой смеси связывалось около 115 мг CO_2 в расчете на 1г CaO , в то время как в процессе карбонизации продуктов гидратации смеси без добавки CaCO_3 количество связываемого углекислого газа составляло 210 мг на 1г CaO .

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. В процессе гидротермальной обработки известково-песчаных смесей образуются гидросиликатные фазы, которые под действием углекислого газа способны изменять состав с соответствующей перестройкой структуры.

2. Введение карбонатсодержащих добавок повышает стойкость силикатного кирпича к углекислотной коррозии.

3. Фазовый состав продуктов гидротермального синтеза известково-песчаной смеси с добавкой карбонатов близок к составу гидросиликатных фаз, образующихся в процессе карбонизации.

4. Карбонат кальция не является единственным продуктом процесса карбонизации, значительную долю составляют гидросиликаты кальция, характеризующиеся низкотемпературными эндотермическими эффектами.

5. Протекающая углекислотная коррозия всегда сопровождается карбонизационной усадкой и силикатного кирпича и цементного камня в составе кладочного раствора, что в значительной степени ослабляет контакт между ними и приводит к образованию трещин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабушкин, В. И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В. И. Бабушкин. – М. : Стройиздат, 1968. – 186 с.

2. Самченко, С. В. Физико-химические исследования карбонатной коррозии цементного камня / С. В. Самченко // I Междунар. совещ. по химии и технологии цементов: тезисы докладов. – Москва. – 1996. – С. 178-181.

3. Козлова, В. К. Состав алюминатно-алюмоферритных фаз и их продукты гидратации в различных цементах и смешанных вяжущих: монография. Ч. II: Продукты гидратации алюминатных фаз различных цементов и их участие в процессах коррозии бетонов / В. К. Козлова, Ю. В. Карпова, А. В. Вольф. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2009. – 186 с.

4. Козлова, В. К. возможности получения высокопрочного золосиликатного кирпича / В. К. Козлова, А. В. Ришес // Труды Алтайского политехнического института. – 1973. – Вып. 27. – С. 8-10.

5. ГОСТ 7025-91. Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости.

6. Бутт, Ю. М. К вопросу о воздухостойкости известково-зольных вяжущих / Ю. М. Бутт, В. Г. Варшал, А. А. Майер // Сб. трудов РОСНИИМС. 1961. – № 20. – С. 3-14.

7. Бутт, Ю. М. Долговечность автоклавных силикатных бетонов / Ю. М. Бутт, К. К. Куатбаев. – М. : Стройиздат, 1966. – 216 с.

Козлова В.К. – д.т.н., профессор кафедры «Строительные материалы» ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: kozlova36@mail.ru.

Вольф А.В. – к.т.н., доцент кафедры «Технология и механизация строительства» ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И. И. Ползунова, E-mail: volf.anna@mail.ru.

Божок Е.В. – аспирант ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: dmbzhok@gmail.com.

Мигачев Р.В. – магистрант ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова.