

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЧНОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА АВТОКЛАВНОГО ИЗВЕСТКОВО-ЗОЛЬНОГО КАМНЯ ПОВЫШЕННОЙ ОСНОВНОСТИ

Г.И. Овчаренко, А.А. Михайленко, А.С. Денисов

Фазовый состав камня из высокоосновной ($K_{осн.} = 1,5$) известково-зольной или известково-зольно-кварцевой композиций после автоклавирования в течение 10-150 часов изотермы при 1,0 МПа представлен гелевидной фазой С-А-S-H, альфа-гидратом C_2S или фазой $C_2SH(A)$ и тоберморитом. Прочность камня всегда прямо пропорциональна содержанию гелевидной фазы С-А-S-H и обратно пропорциональна содержанию $C_2SH(A)$ и тоберморита. С увеличением времени автоклавирования содержание фаз $C_2SH(A)$ и тоберморита растет, а гелевидной фазы – уменьшается, прочность камня снижается.

Ключевые слова: известково-зольные композиции, прочность камня, 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. Боженова, ни Тейлора не приводили.

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. Калоузека – в 60-е годы отечественные ученые Ю.М. Бутт и Л.Н. Рашкович 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-S-H. А.В. Волженский объяснил это максимальной удельной поверхностью частиц С-S-H фазы по сравнению с явно кристаллическими гидросиликатами $C_2SH(A)$ и $C_2SH(C)$ (альфа и гамма гидраты C_2S по классификации Тейлора) или микро-

кристаллическими тоберморитом и ксонотлитом [2].

Фазаобразование в системе известково-кварц даже с дозировками извести в 10-20% осложняется кинетикой её связывания и на первых этапах образуется не желательный с позиции прочности гидросиликат $C_2SH(A)$ или α -гидрат C_2S и фаза С-S-H 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, фазаобразование характеризуется формированием алюминий замещенного или Al-тоберморита, который формируется через кристаллизацию С-А-S-H и гидрогранатовую фазу [2]. Присутствующие в сырье Al_2O_3 , SO_3 и другие примеси могут размещаться как в гелевидной фазе С-А-S-H, так и в Al-тоберморите [3]. При этом кристаллизация гелевидной фазы может ускоряться. В связи с изложенным, зола-известковая композиция представляет интерес как в плане выявления закономерностей фазаобразования при автоклавном синтезе, так и в плане закономерностей обеспечения прочности материалов на её основе.

Нами [4, 5] было показано, что прочность автоклавированного известково-зольного камня при обычном (низком) расходе извести всегда пропорциональна количеству в нем гелевидной С-А-S-H фазы, а количество тоберморита может быть как пропорционально С-А-S-H фазе (а значит и прочности камня), так и совершенно не соответствовать им. Установленная нами закономерность требует

уточнения для сырья и камня повышенной основности.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между фазовым составом и прочностью известково-золевого прессованного автоклавированного камня с основностью больше 1 по коэффициенту основности П.И. Боженова.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В эксперименте использовали прокаленную при 800°C до полного удаления коксовых остатков золошлаковую смесь Барнаульской ТЭЦ-2 от сжигания кузнецкого каменного угля марки СС. Кальциевая известь содержала 95,63% активных CaO и MgO и по основным показателям соответствовала извести первого сорта по ГОСТ 9179-77. Отмытый кварцевый песок содержал 98% SiO₂ и имел модуль крупности $M_k = 0,45$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Смесь извести и ЗШО размалывали в шаровой мельнице с затратами энергии на помол в 50% от затрат на помол клинкера на цемент.

Для составления контрольной смеси из извести и молотого кварцевого песка, а так же для составления смесей на основе извести, ЗШО и песка, применялся отмытый кварцевый песок. Песок предварительно молотся

с затратами энергии в 100%, а затем в смеси с известью или в смесях извести, ЗШО и молотый песок – еще раз при 50% затрат энергии.

Методика эксперимента и дополнительная характеристика сырьевых материалов даны нами в [5].

В настоящем эксперименте было выбрано соотношение между известью и золошлаками как 1:1. Однако основность системы по коэффициенту основности П.И. Боженова составила $K_{осн.} = 1,50$, т.е. была значительно выше, чем 1. Химический состав смеси приведен в таблице 1.

Помимо крайних составов только на ЗШО или только на молотом кварцевом песке, составлялись смеси, в которых кислые компоненты заменялись один другим через 25%. Образцы автоклавировались при 10; 50; 100 и 150 часах выдержки при 1,0 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведена результирующая взаимосвязь прочности камня, состава сырьевой смеси и продолжительности автоклавной обработки. Как видно, прочности смесей пропорциональны прочностям крайних составов, а прочности каждого состава закономерно убывают с увеличением продолжительности автоклавирования.

Таблица 1 – Химический состав смеси извести и золошлаков

Наименование материала	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Сумма
Смесь 50% извести и 50% ЗШО	31,60	12,75	3,06	51,84	0,51	0,26	100,02

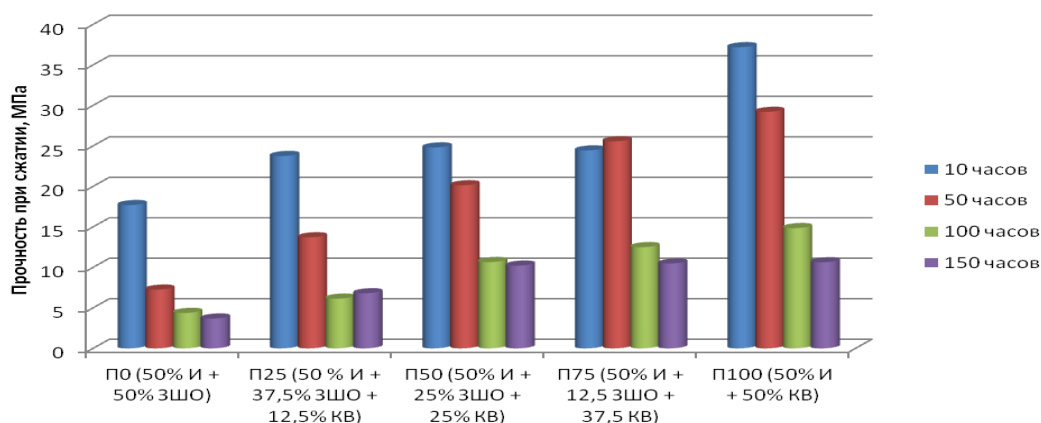


Рисунок 1 – Зависимость прочности камня от его состава и продолжительности автоклавной обработки при 1,0 МПа

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЧНОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА АВТОКЛАВНОГО ИЗВЕСТКОВО-ЗОЛЬНОГО КАМНЯ ПОВЫШЕННОЙ ОСНОВНОСТИ

То есть в данном случае мы наблюдаем совершенно противоположную зависимость в сравнении с составами с 20% извести в смесях [5]. Этот факт обычно объясняется синтезом альфа гидрата C_2S или $C_2SH(A)$ (вместо тоберморита), который образует рыхлую (пористую) структуру камня. Однако, не понятно, имеются ли в таких системах тоберморит и гель С-А-S-Н фазы и какие имеются взаимосвязи в фазовом составе, в том числе и с прочностью камня.

Для выяснения этих вопросов, как и в случае с низким содержанием извести [5], использовали комплексный термический анализ. Примеры термограмм даны на рисунках 2 и 3.

На термограммах с 10 часами запаривания имеется потеря массы свободной извести при 480-490°C, которая вычиталась из потери массы $C_2SH(A)$ в диапазоне температур 300-600°C. Потеря массы тоберморита бралась на ДТГ в районе 200°C, а С-А-S-Н геля – на эффекте около 720-740°C. Результаты обработки термограмм приведены в таблице 2. По данным ДТГ построены графики изменения содержания основных фаз при запаривании извлексково-зольно-кварцевых композиций.

Из рисунка 4 видно, что при коротких режимах запаривания в 10 часов преобладающей фазой является гель С-А-S-Н. Тоберморит здесь играет подчиненную роль, а количество альфа-гидрата C_2S составляет 50-

80% от геля С-А-S-Н. Но если к альфа-гидрату C_2S добавить свободную известь, то их суммарное содержание превысит каждую из других фаз (суммарная потеря массы $Ca(OH)_2$ и $C_2SH(A)$ – около 6%).

При увеличении времени запаривания до 150 часов содержание альфа-гидрата C_2S значительно увеличивается и в золосодержащих системах превышает содержание других фаз. Только в беззольной кварцевой смеси тоберморит превышает содержание $C_2SH(A)$.

Во всех смесях содержание гелевидной С-А-S-Н фазы уменьшается пропорционально времени автоклавирования. То есть – кристаллические фазы растут, а гель исчезает с увеличением длительности автоклавирования.

Содержание основных фаз были соотнесены с прочностью камня.

Как видно из рисунка 5, содержание С-А-S-Н фазы всегда способствует увеличению прочности камня, в то время как содержание тоберморита в высокоосновных системах способствует её снижению. А в соответствии с данными рисунка 6, обе кристаллические фазы – и альфа-гидрата C_2S и тоберморит снижают прочность камня. При этом фаза $C_2SH(A)$ более интенсивно снижает прочность в чистой известково-кварцевой системе.

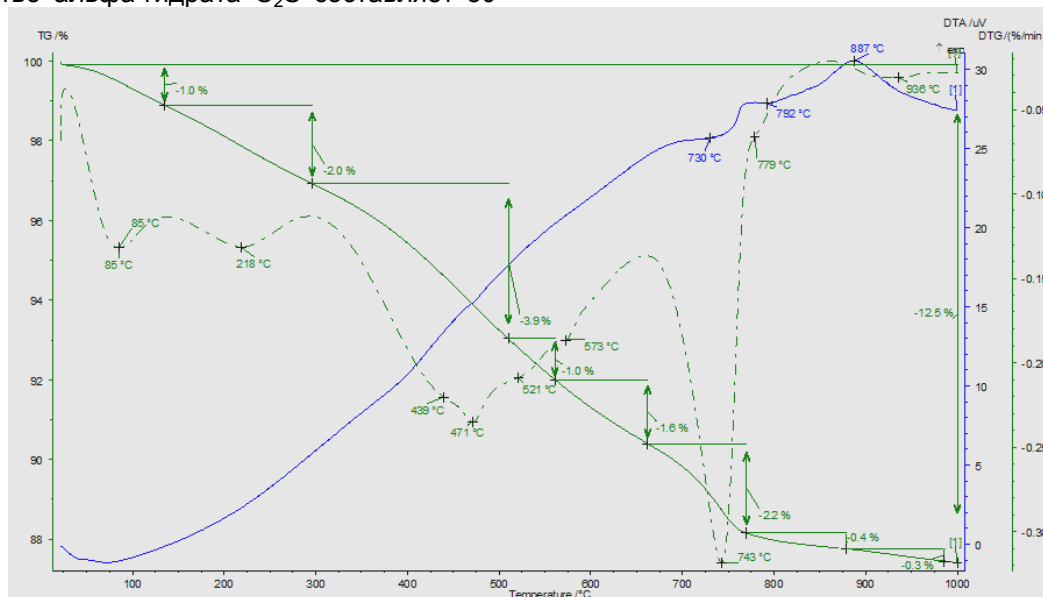


Рисунок 2 – Термограмма молотого состава: 50% извести + 50% ЗШО, автоклавированного 150 часов при 1,0 МПа

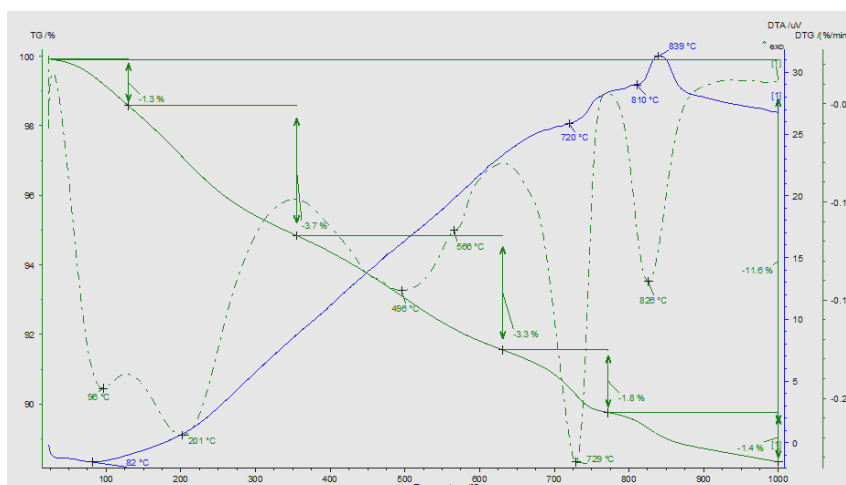


Рисунок 3 – Термограмма состава 50% извести и 50% тонкомолотого кварца, автоклавированного 150 часов

Таблица 2 – Прочность камня и потери массы основных его фаз

Прочность, МПа	Состав	Изотерма запаривания, час.	Потеря массы на 200°C, %	Потеря массы на 730°C, %	Потеря массы на 300-600°C, %
17,7	П0	10	0,5	3,9	2,1
3,7	П0	150	2,0	2,2	5,5
37,2	П100	10	0,5	3,1	2,2
10,6	П100	150	3,7	1,8	3,5
24,5	П75	10	0,5	2,7	2,2
10,5	П75	150	3,4	1,6	3,9

Примечание: П100 – 100% молотого кварцевого песка в смеси, П0 – 0% этого песка в смеси, П75 – 75% этого песка.

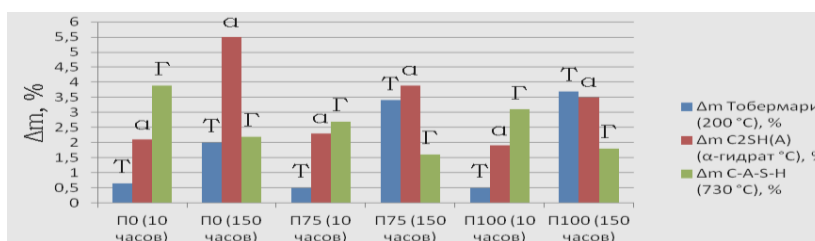


Рисунок 4 – Зависимость фазового состава камня от продолжительности запаривания и состава смеси. Обозначения: Т – тоберморит; α – α-гидрат C₂S; Г – гель C-A-S-H

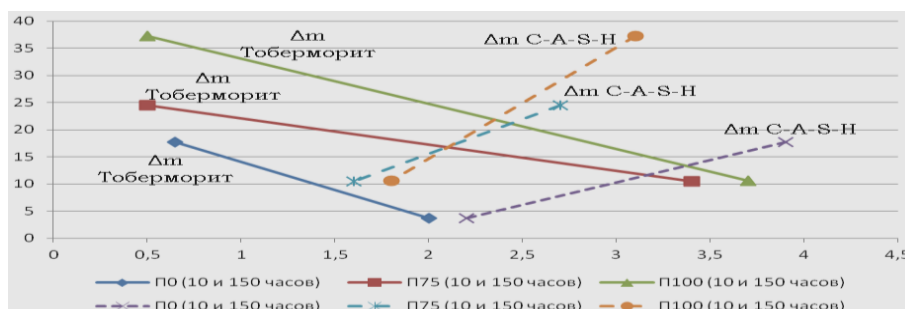


Рисунок 5 – Взаимосвязь прочности камня с содержанием в нем тоберморита и C-A-S-H фазы. Сплошные линии – тоберморит. Пунктирные – гель C-A-S-H

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЧНОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА
АВТОКЛАВНОГО ИЗВЕСТКОВО-ЗОЛЬНОГО КАМНЯ ПОВЫШЕННОЙ ОСНОВНОСТИ**

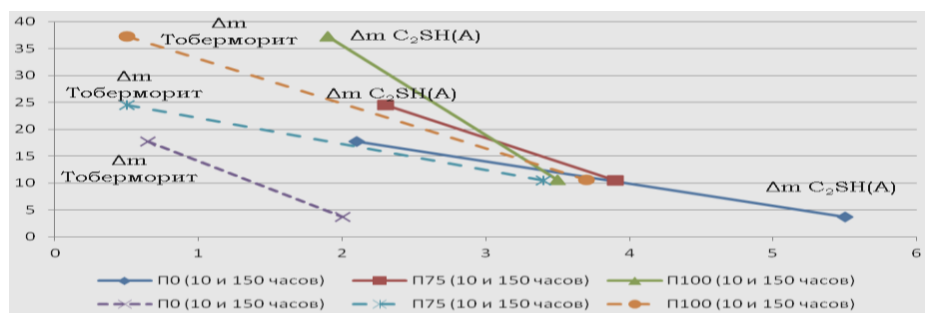


Рисунок 6 – Взаимосвязь прочности камня с содержанием в нем альфа-гидрата C₂S и тоберморита. Сплошные линии фаза C₂SH(A). Пунктирные – тоберморит

Выводы

Прочность известково-зольного и известково-зольно-кварцевого камня с основностью по Косн. П.И. Боженова около 1,5 пропорционально уменьшается с увеличением времени автоклавирования от 10 до 150 часов. Основными гидратными фазами в таких высокоосновных запаренных системах являются гелевидная фаза C-A-S-H, альфа-гидрат C₂S или фаза C₂SH(A) и тоберморит. Их содержание и соотношение между ними зависит от длительности автоклавной обработки.

При коротких режимах запаривания в системе преобладает гелевидная фаза C-A-S-H. Близка по содержанию к ней фаза C₂SH(A). Тоберморит имеет подчиненное содержание. Кроме этого, здесь всегда присутствует несвязанная известь. При длительном автоклавировании главной фазой становится C₂SH(A).

Количество гелевидной фазы значительно уменьшается, а тоберморита – увеличивается.

Прочность камня из указанных смесей прямо пропорциональна содержанию гелевидной фаз C-A-S-H и обратно пропорциональна содержанию фазы C₂SH(A) и тоберморита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
2. 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.
3. Ray A. Hydrothermally treated cement-based building materials. Past, present, and future // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74, No. 11, pp. 2131-2135.
4. Овчаренко Г.И., Гильмияров Д.И. Взаимосвязь прочности и фазового состава автоклавного известково-зольного камня // Известия вузов. Строительство, Изд-во НГСУ. – в печати.
5. Овчаренко Г.И., Гильмияров Д.И. Фазовый состав автоклавных известково-зольных материалов // Известия вузов. Строительство, Изд-во НГСУ. – в печати.

Овчаренко Г.И. – д.т.н., профессор, E-mail: egogo1980@mail.ru, **Михайленко А.А.** – аспирант, E-mail: andrexy@mail.ru, Алтайский государственный технический университет; **Денисов А.С.** – д.т.н., профессор, Новосибирский государственный аграрный университет.