

*Коломацкая С. А., соискатель
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ВЯЖУЩИХ В ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

s-kolomatskaya@yandex.ru

Рассмотрены реакции гидратации на ранних этапах твердения при формировании структуры автоклавного ячеистого бетона. Состав гидратных фаз описывает система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ и более сложные системы с цементом и гипсом. Дана характеристика продуктов гидратации извести и образующихся твердых растворов гидратных фаз. Выявленные закономерности процессов гидратации и твердения вяжущих позволят совершенствовать технологию производства изделий из автоклавного ячеистого бетона.

Ключевые слова: гидратация, автоклавные ячеистые бетоны, продукты гидратации

Изделия из ячеистого бетона являются одним из лучших конструктивно-теплоизоляционных материалов для строительства жилых зданий. Анализ современных технологий производства ячеистого бетона свидетельствует о том, что в основе технологии до сих пор остаются принципы, первоначально созданные еще в начале и середине прошлого века [1...3].

Основными направлениями развития технологии производства автоклавного ячеистого бетона являются:

- введение в рецептуру сырьевых смесей эффективных химических добавок, специально изготавливаемых для ячеистых бетонов;

- совершенствование существующих технологических процессов, оборудования и применение новых принципов производства изделий;

- улучшение строительно-эксплуатационных показателей изделий, упрощающих и облегчающих работы по монтажу строительных конструкций, а также повышающих характеристики конструкций из ячеистого бетона в процессе эксплуатации зданий.

Инновационные технические решения по оптимизации рецептуры и технологических приемов производства ячеистого бетона должны основываться на углубленных представлениях о физико-химических закономерностях протекающих процессов и способах управления ими, в особенности, процессах формирования пористой структуры ячеистого бетона и начальных этапах гидратации и твердения известкового и цементного вяжущих в составе сырьевой смеси [1...3].

Состав сырьевой смеси автоклавного ячеистого бетона представлен известью, портландцементом, кварцевым песком, гипсом, алюминиевым газообразователем, водой и

обратным шламом. Оксид кремния, основная роль которого состоит в синтезе гидросиликатов кальция во время автоклавной обработки, практически не участвует в начальных процессах твердения при формировании структуры ячеистого бетона.

В работе использована сокращенная запись, принятая в химии цемента: $\text{CaO} - \text{C}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{F}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{A}$; $\text{H}_2\text{O} - \text{H}$; $\text{CaSO}_4 - \text{Cs}$; $\text{CaCO}_3 - \text{Cc}$. Согласно обозначению, введенному Смольчиком [4], соли, прототип которых эттрингит, записывают как AFt -фазы, где: A – алюминат; F – феррит; t – три (сульфата, карбоната кальция и др.). Соединения, прототип которых C_4AH_{13} , названы AFm -фазами, где m – моно (один гидроксид, сульфат кальция и др.).

Система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ характеризует фазовые равновесия при гидратации оксида кальция из извести совместно с добавкой алюминиевой пудры (пасты), а также гидратацию трехкальциевого алюмината портландцементного клинкера. Области устойчивости гидратных фаз системы приведены на рисунке 1 [5].

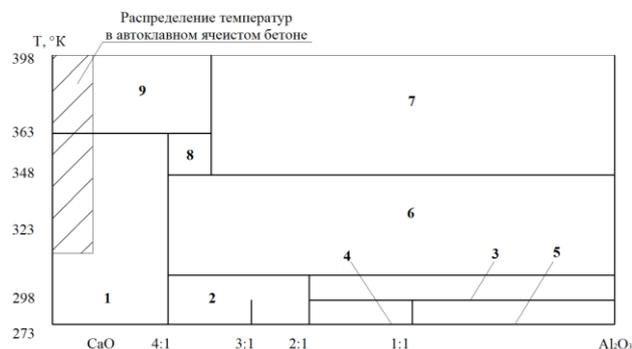


Рис. 1. Диаграмма системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$:

1 – $\text{C}_4\text{AH}_{13} + \text{CH}$; 2 – $\text{C}_2\text{AH}_8 + \text{C}_4\text{AH}_{13}$; 3 – $\text{C}_2\text{AH}_8 + \text{AH}_3$;
4 – $\text{C}_2\text{AH}_8 + \text{CAH}_{10}$; 5 – $\text{CAH}_{10} + \text{AH}_3$; 6 – $\text{C}_4\text{AH}_{13} + \text{AH}_3$;
7 – $\text{C}_3\text{AH}_6 + \text{AH}_3$; 8 – $\text{C}_3\text{AH}_6 + \text{C}_4\text{AH}_{13}$; 9 – $\text{C}_3\text{AH}_6 + \text{CH}$

Положение нанесенной на диаграмму области фазовых равновесий для смесей

автоклавного ячеистого бетона свидетельствуют о том, что при избытке гидроксида кальция возможно образование его метастабильной ассоциации с C_4AH_{13} или стабильного равновесия C_3AH_6 с C_4AH_{13} . Предпочтительность образования вида гидроалюмината кальция определяется температурой в системе.

Модельные смеси для исследований системы $CaO-Al_2O_3-H_2O$ изготавливали из

чистого свежесожженного оксида кальция, пасты алюминия и дистиллированной воды. Взаимодействие между компонентами системы сопровождалось выделением водорода и повышением температуры смеси. Результаты рентгенофазовых исследований приведены на рисунке 2.

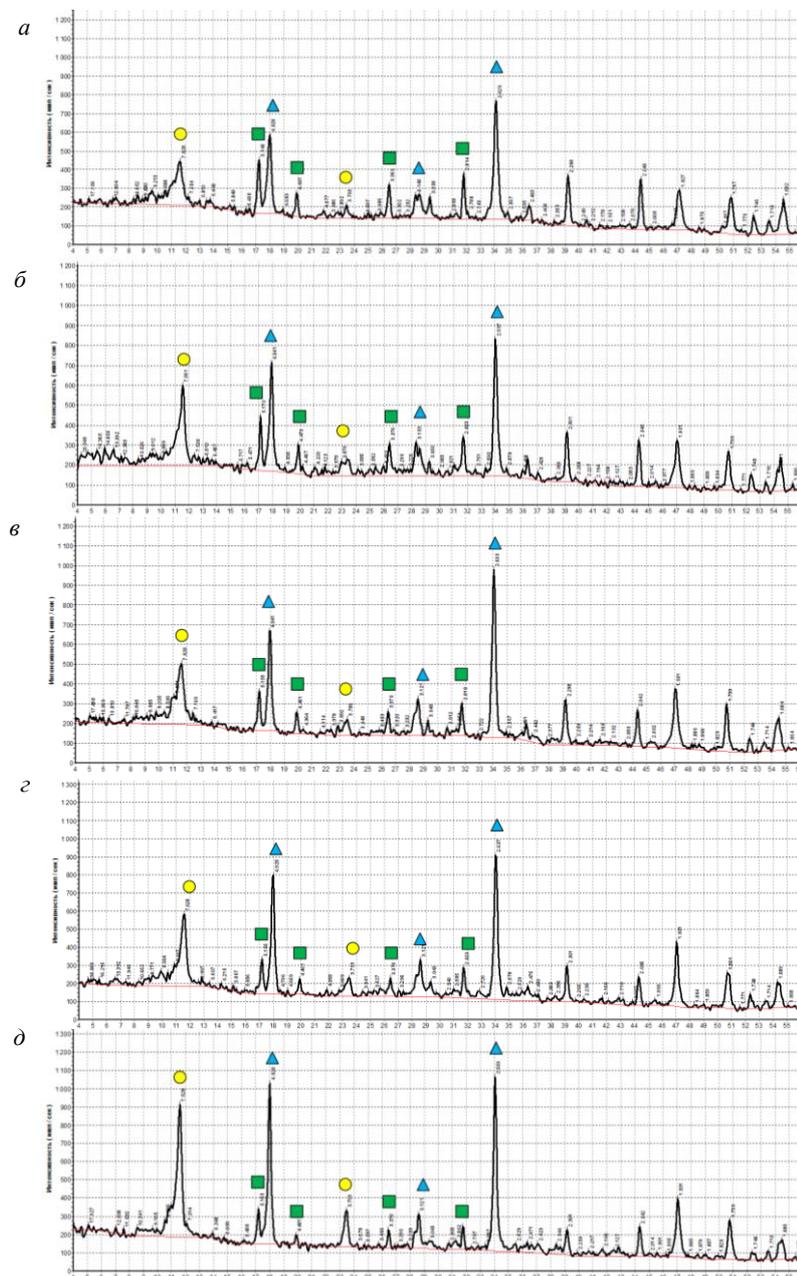


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов гидратации извести с алюминием при мольном соотношении 5:1: а – 10 мин; б – 1 час; в – 2 часа; г – 6 часов; д – 24 часа; ● – AFm-фаза; ▲ – $Ca(OH)_2$; ■ – C_3AH_6

Согласно полученным данным в пробе, отобранной через 10 мин после смешения компонентов, отсутствуют пики исходного CaO с межплоскостным расстоянием $d = 2,413$ и $2,785 \text{ \AA}$, а также Al с $d = 2,347$ и $2,032 \text{ \AA}$, что свидетельствует о быстрой гидратации извести и ее взаимодействии с алюминием. Продуктами

реакции гидратации в системе являются $Ca(OH)_2$ с основными пиками $d = 2,629$; $4,928$ и $1,927 \text{ \AA}$, кубический гидроалюмит C_3AH_6 с $d = 5,140$; $4,461$; $3,363$; $3,148$; $2,814 \text{ \AA}$ и другими, относящимися к нему отражениями, а также гексагональная Am-фаза с основным отражением $d = 7,628 \text{ \AA}$.

С течением времени за счет охлаждения смеси до температуры окружающей среды система движется к состоянию равновесия. Это сопровождается преобразованием кубического C_3AH_6 в гексагональную AFm -фазу.

Уменьшение и увеличение соотношения между исходными CaO и Al при сохранении избытка извести не оказывают влияния на последовательность гидратообразования, но изменяет соотношение между количеством образующихся гидратных фаз.

Система **известь-алюминий-цемент-вода** является моделью, характеризующей начальные этапы твердения вяжущих в технологии ударного формирования массива.

Смеси для исследований изготавливали из прокаленного оксида кальция, дисперсного алюминия, портландцемента и воды. В качестве цементного вяжущего использовали ЦЕМ I 42,5 Белгородского цементного завода. Мольное отношение CaO к Al составляло 5:1, а массовое количество извести и цемента были приняты одинаковыми.

По полученным данным, основными кристаллическими продуктами гидратации в системе являются портландит с пиками $d = 2,633$ и $4,941$ Å, Am -фаза с $d = 8,268$ Å и кубический гидроалюминат со всеми свойственными ему отражениями. Исходные CaO и Al не фиксируются, что свидетельствует об их практически полном преобразовании с синтезом кальциевых гидратов. Четкие пики C_3S и C_2S в области углов 2θ $32...33^\circ$ указывают на незначительную степень гидратации клинкерных минералов.

С течением времени до 1 сут изменение в составе компонентов системы связаны со следующим. Значительно уменьшаются пики клинкерных минералов за счет их гидратации. Снижается интенсивность пиков C_3AH_6 , что указывает на его преобразование в другие виды алюминатных гидратов. Такими гидратами являются AFm -фазы с основными отражениями в области углов 2θ $10...12^\circ$.

Характеризуя гексагональные гидратные фазы необходимо отметить следующее. Кристаллическая структура гексагональных кальциевых гидратов или AFm -фаз представлена главными эмпирическими слоями $[Ca_2(M(OH)_6)^+ \cdot 2H_2O$ и межслоевым пространством, в которое включены анионы и молекулы воды [6, 7]. Изоморфизм в главном слое связан преимущественно с замещением ионов Al^{3+} на Fe^{3+} , которые вносит в систему C_4AF клинкера. В межслоевом пространстве имеет место гетеровалентный изоморфизм между анионами OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} с образованием твердого раствора состава $C_3(A,F)(CH_x, Cs_y, CC_{1-x-y})H_{12}$, где $0 < x < 1$ и $0 < x + y < 1$.

Первоначально образовавшаяся за счет присутствующего в портландцементе гипса сульфатосодержащая Am -фаза с $d = 8,268$ Å является аналогом моноссульфоалюмината кальция. Она взаимодействует с C_3AH_6 , а также продуктами гидратации C_3A и C_4AF и преобразуется в AFm -фазу, аналогом которой является C_3AH_{13} .

Быстрая гидратация извести приводит к образованию портландита с соотношением интенсивности отражений от плоскости (101) с $d = 2,663$ Å к интенсивности пика (001) с $d = 4,941$ Å, равным 10:7. Такая величина пиков характерна и для чистого гидроксида кальция. Гидратация портландцемента и образование $Ca(OH)_2$ из C_3S клинкера не изменяет величины интенсивности основных отражений портландита.

Гидратация портландцемента в воде при температуре окружающей среды приводит к образованию гидроксида кальция с другими кристаллографическими характеристиками (рисунок 3) [8].

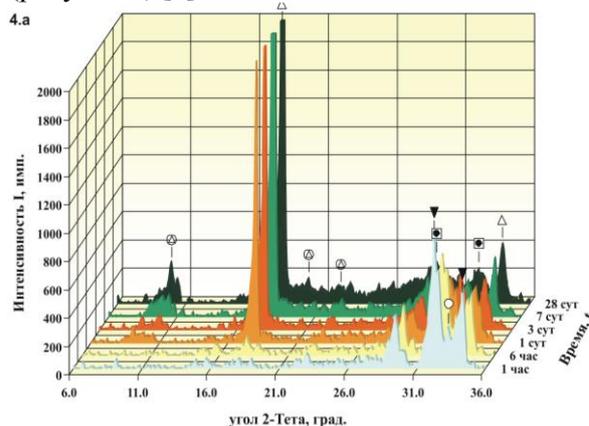


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов гидратации известково - цементного вяжущего с добавкой Al :
 ▼ – C_3S ; △ – $Ca(OH)_2$; ■ – $CSH(B)$; □ – AFm -фаза

Значительное превышение интенсивности пика с $d = 4,9$ Å над пиком $d = 2,63$ Å вызвано образованием твердого раствора. Такие изменения в характере кристаллизации $Ca(OH)_2$ следует учитывать в технологии автоклавного ячеистого бетона, особенно на ранних стадиях процесса гидратации при формировании структуры ячеистого бетона.

Система **известь – алюминий – цемент – гипс – вода** является моделью, которая характеризует начальные процессы гидратации в литевой технологии автоклавного ячеистого бетона с введением в сырьевую смесь двуводного гипса или других разновидностей сульфата кальция. Чистый $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ вводили в количестве, соответствующему мольному отношению $CaO:CsH_2$, равному 5:1,5. Рентгенограммы продуктов гидратации в гипсосодержащей смеси приведены на рисунке 4.

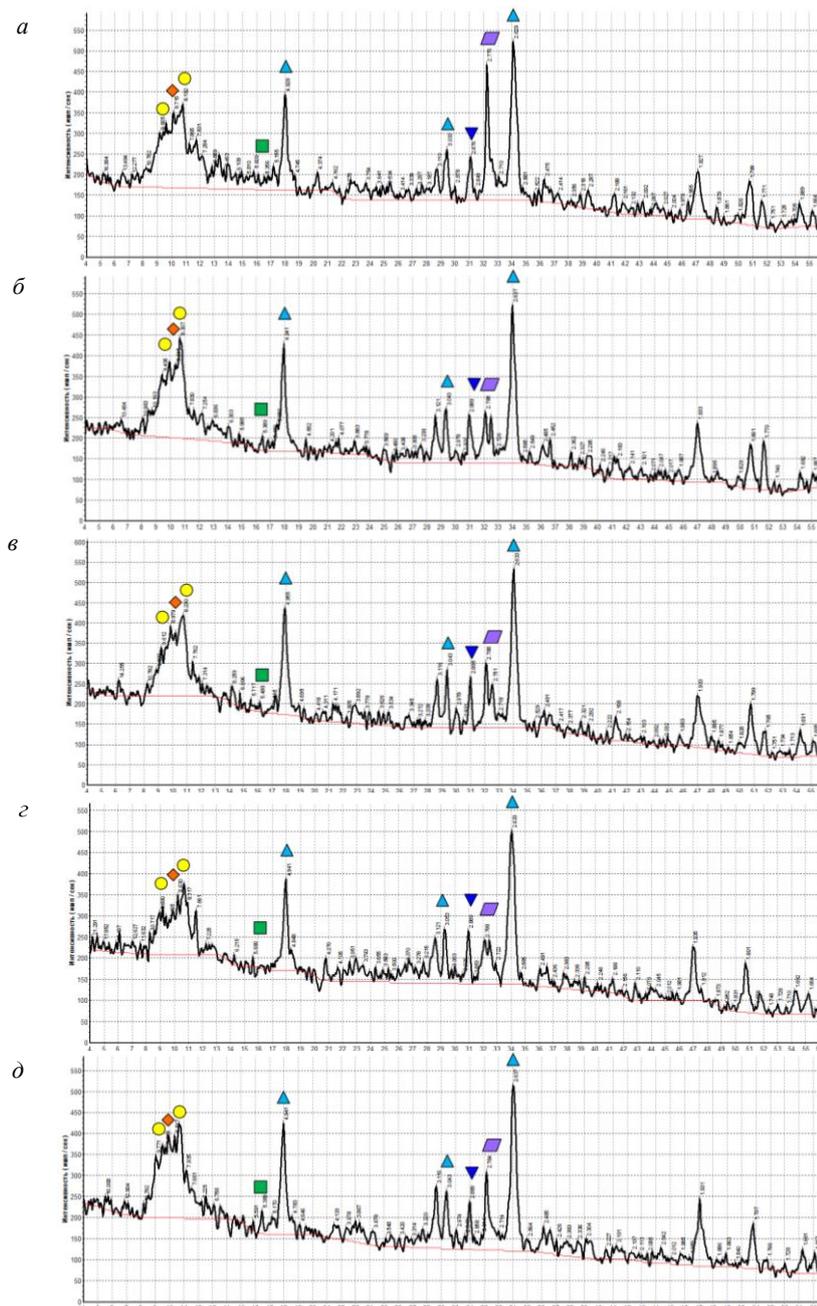


Рис. 4. Рентгенограммы известково-цементного вяжущего с добавками AL и гипса:

a – 10 мин; *б* – 1 час; *в* – 2 часа; *г* – 6 часов; *д* – 24 часа;

● – AFm-фаза; ▲ – Ca(OH)₂; ■ – C₃AH₆; ▼ – C₃S; ◆ – AFt-фаза; ▭ – C₂H₂

Введение добавки гипса приводит к значительному снижению, особенно при первом отборе пробы через 10 мин., количества образующегося C₃AH₆. Гипс с отражением $d = 2,776 \text{ \AA}$ является одной из основных кристаллических фаз системы только на начальном этапе гидратации. Через один час его количество существенно уменьшается, а наиболее интенсивные пики относятся к гидроксиду кальция. Соотношение интенсивностей отражений гидроксида кальция с $d = 2,63$ и $4,9 \text{ \AA}$ равны, соответственно 10 и 7. Наиболее значительные изменения на рентгенограммах наблюдаются в области углов $2\theta 8 \dots 12^\circ$, в которых находятся основные пики

AFm- и AFt-фаз. В этой области имеется наложение пиков не менее четырех гидратных фаз, каждая из которых представлена твердыми растворами. Добавка гипса способствует появлению AFt-фазы с $d = 9,77 \text{ \AA}$, аналогом которой является этрингит.

Согласно данным по диаграмме системы CaO – Al₂O₃ – SO₃ – H₂O [9, 10] в интервале от 10 до 100°C имеется 18 областей равновесных ассоциаций гидратных фаз, причем в большинстве из областей предпочтительно образование твердых растворов. Изменяя состав и температуру, можно управлять не только видом равновесных фаз, но и составом твердых растворов кальциевых гидратов.

В рассматриваемых трех смесях в ходе проведения эксперимента измеряли температуры на начальном этапе гидратации (рисунок 5).

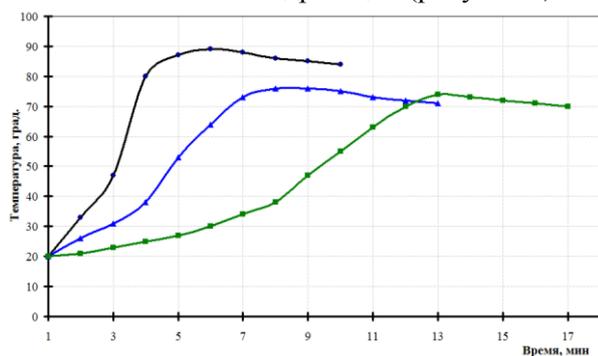


Рис. 5. Температура смесей в процессе ранней гидратации: \circ – система CaO - Al - H₂O; \triangle – система CaO - Al - цемент - H₂O; \square – система CaO - Al - цемент - гипс - H₂O

Наблюдаемое повышение температур вызвано в основном двумя экзотермическими реакциями: гидратацией извести и окислительно-восстановительным процессом взаимодействия дисперсного алюминия. Гипс в составе смешанного известково-цементного вяжущего или водимый как добавка замедляет рост температуры в смеси. Следовательно, роль гипса в технологии автоклавного ячеистого бетона заключается в замедлении начальных реакций гидратообразования и синтезе преимущественно Fm-фаз в виде твердых растворов, которые участвуют в формировании структуры массива.

Следует отметить, что часть массива после обрезки в виде шлама направляется в бассейны, из которых в виде обратного шлама поступает на приготовление смеси. С учетом приведенных данных, шламбассейны обратного шлама могут рассматриваться как реакторы с мешалкой для синтеза кальциевых гидратов. Рациональную обработку обратного шлама и управление процессом синтеза AF-фаз следует рассматривать как один из неиспользуемых резервов для совершенствования технологии автоклавного ячеистого бетона и повышения качества изделий.

Таким образом, рассмотрены физико-химические процессы, протекающие на ранних этапах гидратации вяжущих при формировании структуры автоклавного ячеистого бетона. Процессы гидратации во всех системах направлены на образование твердых растворов кальциевых гидратов, что подтверждается результатами теоретических и экспериментальных исследований. Гидратация извести может протекать с образованием гидроксида кальция с интенсивностью пика $d = 4,9 \text{ \AA}$, который превышает величину пика $d = 2,63 \text{ \AA}$. Заводы автоклавного ячеистого бетона, имеющие конкретное сырье и технологию, могут оценить роль этого фактора

и целесообразность его учета. Рекомендуется рассматривать шламбассейны обратного шлама как установки, в которых протекают процессы образования кальциевых гидратов. Имеется возможность управлять этими процессами и получать обратный шлам заданного состава, что является не используемым резервом технологии автоклавного ячеистого бетона.

Выявление закономерностей процессов гидратации вяжущих в технологии автоклавного ячеистого бетона позволит вводить в рецептуру эффективные химические добавки, совершенствовать за счет имеющихся резервов технологический процесс и разрабатывать новые принципы производства изделий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сулейманова Л.А. Энергия связи – основа конструктивных и эксплуатационных характеристик бетонов / Известия высших учебных заведений. Строительство. 2007. № 9. С. 91-99.
2. Сулейманова Л.А. Алгоритм получения энергоэффективного газобетона с улучшенными показателями качества / Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 4. С. 59-61.
3. Сулейманова Л.А., Коломацкая С.А., Кара К.А. Энергоэффективный газобетон / В сборнике: Научные и инженерные проблемы строительно-технологической утилизации техногенных отходов. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Белгород, 2014. С. 218-220.
4. Smolczyk G. Die Ettringit-Phasen im Hochofenzenment. Zement-Kalk-Gips. 1961. №.7, 277-283.
5. Коломацкий А.С., Бабушкин В.И., Ряполов В.Д. Расчет и анализ диаграммы состояния системы CaO - Al₂O₃ - H₂O / Журнал прикладной химии. 1989. №2. С. 385-387.
6. Schwiete H. E., Ludwig U., Jager P. Untersuchungen der Hydratation von Tricalciumaluminat, Dicalciumferrit und Calciumaluminatferriten mit Calciumhydroxide und Calciumsulfaten. Aachen. 1967. 124 s.
7. Taylor H. Cement chemistry. – London: Academic Press. 1990.
8. Kolomatskaya S., Lesovik V., Kolomatskiy A. Hydration processes during AAC structure formation // Польша, 2011. С. 79-86.
9. Коломацкий А.С., Бабушкин В.И., Ряполов В.Д. Диаграмма состояния системы CaO - Al₂O₃ - SO₃ - H₂O / Журнал прикладной химии. 1990. № 6. С. 1225-1230.
10. Коломацкий А.С., Бабушкин В.И., Ряполов В.Д. Образование твердых растворов в системе CaO - Al₂O₃ - SO₃ - H₂O / Журнал прикладной химии. 1991. №6. С. 1327-1330.