

О ВЛИЯНИИ ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО ЭТТРИНГИТА НА КАЧЕСТВО АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА

М.В. Кафтаева, И.Ш. Рахимбаев

Белгородский государственный технологический университет им В.Г. Шухова

В процессе производства газобетонных изделий автоклавного твердения, в которых одним из компонентов представлен гипсом, а в качестве порообразователя используется алюминиевая пудра или паста в изделиях образуется комплексное химическое соединение – этtringит.

Этот минерал, который именуется так же трехсульфатной формой гидросульфоалюмината кальция, имеет сложный состав: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$.

Влияние этtringита на свойства строительных материалов и изделий неоднозначно и зависит как от состава последних, так и внешних условий. Так, если этtringит кристаллизуется в среде, насыщенной гидроксидом кальция, то он вызывает расширение материала, вплоть до его растрескивания. Если же концентрация гидроксида кальция в поровой жидкости строительного изделия ниже 0,5 г/л, то этtringит кристаллизуется без существенного расширения, армируя и упрочняя структуру его вяжущей части.

Этtringит неустойчив при повышенных температурах и при температуре 80°C превращается в моносульфатную форму $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$.

Имеется обширная литература о роли этtringита при твердении расширяющихся цементов и при сульфатной коррозии бетонов [1]. Влияние же этого соединения на процессы производства силикатных изделий, в том числе газобетонных изделий автоклавного твердения, исследовано недостаточно.

Данная работа посвящена этому вопросу.

Рассмотрим механизм сульфатной коррозии. Известно [2], что величина кристаллизационного давления ΔP , создаваемого растущими кристаллами, в том числе частицами этtringита в порах строительного изделия, равна:

$$\Delta P = \frac{R \cdot T \cdot \ln \beta}{V}, \quad (1)$$

где R – газовая постоянная, равная 8,

T – абсолютная температура среды, °К

V – объем, занимаемый кристаллизующейся фазой, м³.

При высокой концентрации гидроксида кальция в поровой жидкости растворимость гидроалюминатов кальция, особенно ионов алюминия $Al(OH)_4^-$, очень мало [1]. Эти ионы локализуются в ограниченном объеме у поверхности гидроалюмината. При низкой концентрации гидроксида кальция, из-за большой конгруэнтной растворимости гидроалюмината, длина пробега ионов $Al(OH)_4^-$, в поровой жидкости резко возрастает и объем V , в котором выпадают частицы этtringита, увеличивается. Это ведет к снижению давления кристаллизации.

С точки зрения изученных теоретических представлений рассмотрим некоторые переделы в технологии производства газобетонных изделий.

После поризации газобетонной смеси добавлением алюминиевого порошка или пасты в системе возможно образование этtringита, если в смеси добавлен гипс и температура изделий не превышает 80 – 90 °С. При этом этtringит кристаллизуется в среде, пересыщенной свежеобразованным гидроксидом кальция, когда объем V в уравнении (1) минимален, что создает условия для максимального давления кристаллизации.

Такое явление один из авторов данной работы наблюдал на одном из предприятий по производству газобетонных изделий литьевым способом. При этом изготовленные и порезанные массивы длительное время выдерживались перед автоклавом при температуре в цехе не выше 25 °С. За это время произошло падение температуры в массивах с 85 – 90°С до 45 – 50°С. Массивы резались и хранились в вертикальном положении на металлических днищах. Сразу после резки размеры массива по торцевой его части были 1500 мм × 625 мм. После снижения температуры массив увеличился в размерах, причем ближе к днищу и в середине массива меньше, так как теплопотери вблизи металлического днища и в средней части массива были значительно меньше, чем в верней части.

Как минимизировать возможность возникновения внутренней коррозии автоклавного газобетона на начальной стадии его изготовления, т.е. до автоклавирования?

Для образования этtringита необходим источник активного глинозема либо гидроксида алюминия. Это, во-первых алюминиевые порошок или паста, из одного грамма которых образуется 46,5 г. этtringита.

Вторым источником алюминатов является портландцемент, который в новейших технология добавляется в бетон, и расход его порой превосходит расход известкового вяжущего. Если в портландцементе содержится до 10%

трехкальциевого алюмината, а дозировка первого 10%, то образуется еще 4,7 г этtringита, что на порядок меньше, чем в предыдущем случае.

Согласно требованиям, фирмы Masa-Henke поставщиком технологического оборудования для производства газобетонных изделий. В песке содержание Al_2O_3 допускается в количестве 5 – 7%, а иногда и до 18% этого оксида. Из 1 г глинозема образуется 12 г этtringита. Однако глинозем в песке в большинстве случаев входит в состав либо полевых шпатов, либо глинистых минералов, которые реагируют с гидроксидом кальция лишь в автоклаве.

В связи с этим обычно лишь небольшая часть оксида алюминия, входящая в состав кварцевого песка как сырьевого компонента газобетонных материалов, может стать источником образования первичного этtringита. Тем не менее, предельное содержание Al_2O_3 рекомендуем ограничить 7%, т.к. нередко в природе встречаются аморфные, активные по отношению к гидроксиду кальция водные алюмосиликаты, которые могут принимать участие в образовании этtringита.

В процессе автоклавной обработки весь этtringит и моносульфоалюминат, образовавшиеся на стадии приготовления сырца, разлагаются.

После выгрузки изделий из автоклава и остывания массивов до 50°C, в них возможно образование так называемого вторичного этtringита, из продуктов разложения первичного.

Важнейшим фактором, влияющим на давление, создаваемое при кристаллизации этtringита, является концентрация гидроксида кальция в окружающей среде. Именно от нее зависит численное значение V в уравнении (1).

Основные гидросиликаты кальция – связующие газобетонных изделий – это тоберморит 11,3 Å⁰ и ксонотлит[1]. Их равновесная растворимость по гидроксиду кальция находится в пределах 0,1 – 0,3 г/л [1]. При такой концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ этtringит кристаллизуется рассредоточено, так как объем его образования V в уравнении (1) недостаточно велик. При этом в структуре камня не возникают деструктивные внутренние напряжения.

Необходимо отметить так же, что этtringит, содержащий 32 молекулы воды, неустойчив при температуре выше 80 – 90 °C, так что при остывании изделий он не сразу может кристаллизоваться.

Изложенные соображения приводят к выводу, что кристаллизация вторичного этtringита вряд ли может привести к снижению качества газобетонных изделий, если он образуется в умеренных количествах.

Это относится, прежде всего, к литьевой технологии производства газобетонных изделий, когда для улучшения структурно-механических свойств бетонной смеси в нее на стадии приготовления вводится гипс в количестве до 10%.

Необходимо отметить, что этот гипс, вошел он в состав гидросульфоалюмината, или нет, в автоклаве превращается в ангидрит CaSO_4 . При температуре 180°С он гидратирует и переходит в полуводный сульфат кальция, а при 120 – 130 °С – в гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти процессы сопровождаются локальным увеличением объема твердой фазы.

Не исключено, что именно эти процессы вызывают иногда те деструктивные процессы, которые приписывают вторичному этtringиту.

Изложенное выше приводит к следующим выводам:

1. Когда для улучшения структурно-механических свойств сырцовой смеси в нее вводится гипс, то образование первичного этtringита в среде, пересыщенной гидроксидом кальция, может вызвать снижение качества изделий. Для предотвращения этого необходимо:

1.1 Максимально ограничить дозировку гипса, а так же содержания Al_2O_3 в сырьевых материалах (песке, цементе и извести);

1.2 Сократить время созревания (в зоне ферментации) и предавтоклавной выдержки сырца, не допуская его охлаждения ниже 70 °С перед загрузкой в автоклав.

2. Вторичный этtringит кристаллизуется в условиях низкой концентрации гидроксида кальция в порах изделий, поэтому не может создавать больших внутренних напряжений в них.

3. Более вероятной причиной отрицательного влияния на качество газобетонных изделий является кристаллизация гипса.

4. Указанные явления в меньшей степени проявляются в ударной технологии производства газобетонных изделий, т.к. в ней отпадает необходимость добавления гипса в сырьевую смесь.

5. Использование гипса, особенно полуводного сульфата кальция, при ударном способе производства, может вызвать большие отрицательные последствия, чем при литьевом. Это связано с высокой прочностью и плотностью структуры материала.

Библиографический список

1. Ли, Ф. Химия цемента и бетонов. М.: Госстройиздат, 1961, – 546 с.
2. Керн, Р. Основы термодинамики для минералогов и геологов / Р. Керн, А. Вайцброд // М.: Мир, 1966. – 273 с.