

О ВЛИЯНИИ ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО ЭТТРИНГИТА НА КАЧЕСТВО АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА

М.В. Кафтаева, И.Ш. Рахимбаев

В процессе производства газобетонных изделий автоклавного твердения, в которых один из компонентов представлен гипсом, а в качестве порообразователя используется алюминиевая пудра или паста, в изделиях образуется комплексное химическое соединение – этtringит [1].

Этtringит, который именуется также трехсульфатной формой гидросульфоалюмината кальция, имеет сложный состав: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

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 более 80 – 90 °С превращается в моносульфатную форму $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

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 мала [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 изложенных 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 свежесформованным 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 предприятии по производству газобетонных изделий литьевым способом в Тюменской области. При изготовлении газобетона использовалась низкотемпературная малоактивная известь (при ее испытании по методикам немецких стандартов DIN, температура гашения 60 °С достигалась за время более 20 мин.) производства Красноярского завода. Кроме того, 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 °С до 45 – 50 °С. Размеры по торцевой части массива при резке были 1500 мм × 625 мм. После снижения температуры массив увеличился в объеме, при этом ближе к днищу и в середине массива геометрические параметры почти не изменились, так как теплопотери вблизи горячего металлического днища и в средней части массива обычно значительно меньше, чем в его верхней части (рис. 1).

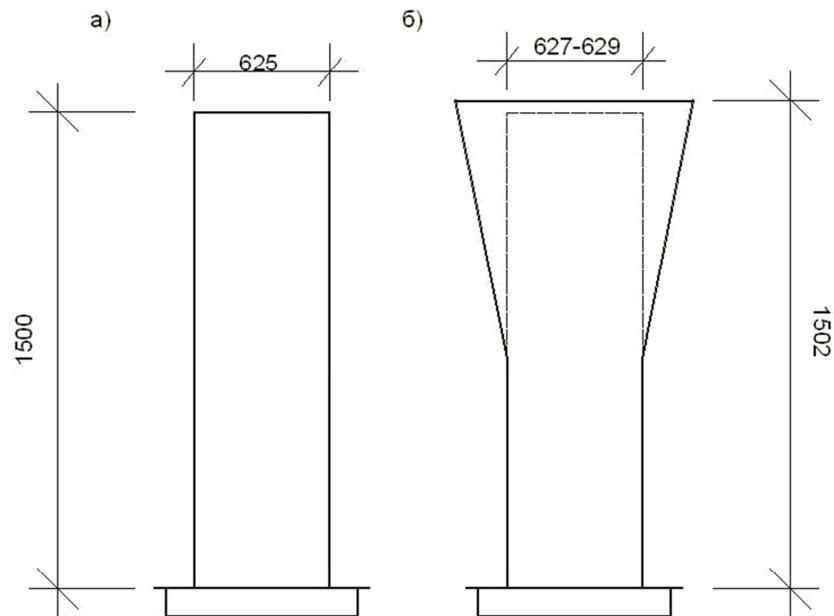


Рис. 1 – Изменение геометрических параметров массивов при образовании этtringита: а) массив нормальных размеров; б) массив, с изменением геометрических параметров в результате образования этtringита

Избежать этих изменений помогли мероприятия по стабилизации температурных режимов и уменьшение количества вводимого в состав заливочной смеси гипса [3].

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 технологиях 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 4,7г. этtringита, что на порядок меньше, чем в предыдущем случае.

Согласно требованиям, фирмы Masa-Henke поставщика 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 моносulфоалюминат, образовавшиеся на стадии приготовления сырца, разлагаются. После выгрузки изделий из автоклава и остывания массивов до $50\text{ }^\circ\text{C}$, 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 $11\text{ }A^0$ и ксонотлит [1]. Их равновесная растворимость по гидроксиду кальция находится в пределах $0,1 - 0,3\text{ г/л}$ [1]. При такой концентрации $Ca(OH)_2$ 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 $80 - 90\text{ }^\circ\text{C}$, 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 гидросulфоалюмината, или нет, в автоклаве превращается в ангидрит $CaSO_4$. При температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$ он гидратирует и переходит в полуводный сульфат кальция, а при $120 - 130\text{ }^\circ\text{C}$ – в гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. 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 $70\text{ }^{\circ}C$ 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.М.* Химия цемента и бетона / Ф.М. Ли // М.: Госстройиздат, 1961. – 645 с.
2. *Керн, Р.* Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов / Р. Керн, А. Вайсброд // М.: Мир, 1966. – 276 с.
3. *Кафтаева, М.В.* Теория и практика ячеистых бетонов автоклавного твердения [монография] / М.В. Кафтаева, Г. Маличенко, О.А. Скороходова // Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2012. – 192 с.