

добной форме с возможным переходом в кристобалит, волластонит  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , ортосиликат кальция  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и двухкальциевый фосфат  $2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ .

Изучены структура и физико-химические свойства полученных пленок. Показатель преломления пленок изменяется в пределах от 1,41 до 1,45.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8. – С. 44–50.
2. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. – 2010. – № 79. – С. 15–31.
3. Петровский Г.Т., Шашкин В.С., Яхкин А.К. Основные направления золь-гель синтеза стеклообразных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезема // Физика и химия стекла. – 1997. – Т. 23. – № 1. – С. 43–53.
4. Цветкова И.Н., Шилова О.А., Воронков М.Г., Гомза Ю.П. Золь-гель синтез и исследование гибридного протонпроводящего материала // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – № 1. – С. 88–98.
5. Петровская Т.С., Борило Л.П., Верещагин В.И., Козик В.В. Структура и свойства нанопродуктов системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$  // Стекло и керамика. – 2008. – № 11. – С. 29–33.
6. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы / под ред. д-ра техн. наук проф. В.В. Козика. – Томск: Изд-во ТГУ, 2003. – 134 с.
7. Петровская Т.С., Борило Л.П., Козик В.В. Физико-химические процессы при формировании тонких пленок в системе  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$  // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – Вып. 8. – С. 120–124.
8. Белецкий Б.И., Свентская Н.В. Кремний в живых организмах и биоконпозиционных материалах нового поколения // Стекло и керамика. – 2009. – № 3. – С. 26–30.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических молекул. – М.: Мир, 1965. – 219 с.
10. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. – Томск: Изд-во ТГУ, 1981. – 110 с.

Поступила 08.09.2011 г.

УДК 666.973.6.572

## ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГАЗОБЕТОНА НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛЕВОШПАТОВО-КВАРЦЕВОГО ПЕСКА И ВОЛОКОН АСБЕСТА

Р.Г. Долотова, В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская

Томский политехнический университет  
E-mail: dolot63@mail.ru

*Изучены процессы фазообразования, структура порового пространства и межпоровых перегородок неавтоклавнога газобетона плотностью 500 кг/м<sup>3</sup> на основе портландцемента с использованием кремнеземистого заполнителя полевошпатово-кварцевого песка в сочетании с волокнами асбеста. Рассмотрены условия формирования равномерной пористой структуры газобетона и образования низкоосновных гидросиликатов кальция в мелкодисперсном состоянии с формой кристаллов в виде игл и волокон.*

#### Ключевые слова:

*Ячеистый бетон, структура, фазовый состав, волокна, макроструктура, микроструктура, пора, пористая перегородка.*

#### Key words:

*Cellular concrete, structure, phase structure, fibres, macrostructure, microstructure, porous, porous partition.*

#### Введение

Решение вопроса организации производства энергосберегающего неавтоклавнога ячеистого бетона связано, прежде всего, с наличием сырьевых материалов – кремнеземистых заполнителей. В современной строительной практике, использующей более 1000 видов различных по природе, свойствам и назначению сырьевых материалов, исключительно важное место принадлежит как природным, так и техногенным материалам, позволяющим организовать производство эффективных строительных изделий с заданным набором эксплуатационных свойств и востребованных на рынке местных строительных материалов. Традиционно в составах ячеистых бетонов в качестве крем-

неземистого компонента применяется хорошо изученный кварцевый песок, содержащий не менее 90 %  $\text{SiO}_2$  [1, 2]. Использование природных заполнителей другой минерализации в технологии ячеистого бетона рассмотрено в работах авторов [3–5].

Доступными источниками местного кремнеземистого сырья, как потенциального резерва минерально-сырьевой базы промышленности строительных материалов, являются полевошпатово-кварцевые пески, использование которых в производстве ячеистых бетонов предусматривается минимумом требований соответствующих стандартов. Ранее проведенные комплексные исследования [6] позволили оценивать качество и пригод-

ность полевошпатово-кварцевых песков в качестве заполнителей неавтоклавного ячеистого бетона.

Ячеистый бетон можно рассматривать как строительный композит: материал с требуемыми свойствами можно получить путем изменения структуры матрицы (для ячеистых бетонов это межпоровые перегородки) композита путем введения волокнистых добавок различной природы в формовочные смеси, что приводит к эффективному улучшению свойств готовых изделий за счет их армирования [7–9].

Целью данной работы является исследование структуры и минерального состава газобетона неавтоклавного твердения на основе портландцемента с использованием полевошпатово-кварцевого песка и асбестовых волокон. В соответствии с поставленной целью решались задачи о влиянии данных компонентов на формирование прочностных структур ячеистого бетона.

#### Экспериментальная часть

Масса для изготовления ячеистого бетона готовилась по общепринятой методике [2] путем смешения сырьевых компонентов и технологических добавок в последовательности: полевошпатово-кварцевый песок → известковое молоко → технологические добавки (жидкое натриевое стекло и микрокремнезем) → вода (50 мас. % от общего количества воды затворения) → асбестовое волокно → портландцемент → полуводный гипс → вода (оставшееся количество) → суспензия порошка алюминия (газообразователь).

Для получения ячеистого бетона на первом этапе готовили шлам, состоящий из гашеной извести, полевошпатово-кварцевого песка и 50 мас. % воды (от общего количества воды затворения) с температурой 70...80 °С, активное перемешивание осуществляли в бетономешалке НО-1510 (БП-33) в течение 5...7 мин. На втором этапе без остановки мешалки в полученный шлам добавляли асбестовые волокна длиной 0,05...2 мм, технологические добавки, портландцемент марки М400 и оставшееся количество воды. На заключительном этапе в приготовленную смесь вводили предварительно подготовленную суспензию порошка алюминия, при непрерывном перемешивании массы в течение 3...5 мин. Температура бетонной смеси составляла 30...35 °С. Полученную смесь разливали в разъемные, предварительно смазанные и подогретые металлические формы. После достижения необходимой прочности изделия извлекали из форм и направляли в пропарочную камеру на тепловлажностную обработку при атмосферном давлении и температуре 90 °С по режиму 1,5 – (6...8) – (1,5...2) ч для завершения процессов твердения. По результатам проведенных исследований, были получены ячеисто-бетонные образцы, прочностные характеристики которых при средней плотности 500...550 кг/м<sup>3</sup> составляли: 2,65...2,75 МПа, что на 15...20 % выше показателей установленных стандартом [1].

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термического анализа были изучены процессы фазообразования, структура порового пространства и межпоровых перегородок неавтоклавного газобетона плотностью 500 кг/м<sup>3</sup> на основе портландцемента с использованием кремнеземистого заполнителя полевошпатово-кварцевого песка в сочетании с волокнами асбеста после тепловлажностной обработки пропариванием.

Определение макро- и микроструктурных характеристик исследуемого объекта производилось с помощью стереоскопического микроскопа с увеличением ×80 ScienOP SP-30A, установки микроскопа Intel(r)Play™ Q×3™ Computer Microscope (с увеличением до ×200) и сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония), снабженного рентгеновским микроанализатором фирмы «LINK».

Для определения минералогического состава готовых изделий проводили качественный рентгенофазовый анализ с использованием дифрактометра ДРОН-3М в диапазоне  $2\theta=10...90^\circ$ , скорость вращения гониометра составляла 4 град/мин, напряжение на аноде 30...40 кВ, анодный ток 15...25 мА.

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы выполняли на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey марки Q-1500 D. Нагрев материалов проводили до 1000 °С со скоростью нагрева исследуемых образцов 10 °С/мин.

#### Результаты и их обсуждение

Макроструктура газобетона с плотностью 500 кг/м<sup>3</sup> представлена равномерной пористой структурой с выдержанными размерами пор от 0,3 до 1 мм, которые формируют ячеистую структуру, представленную порами овальной или округлой формы (рис. 1) и ровную без раковин и трещин поверхность межпоровых перегородок. Полидисперсный характер распределения пор обеспечивается равномерным распределением пор меньших размеров между порами больших размеров.

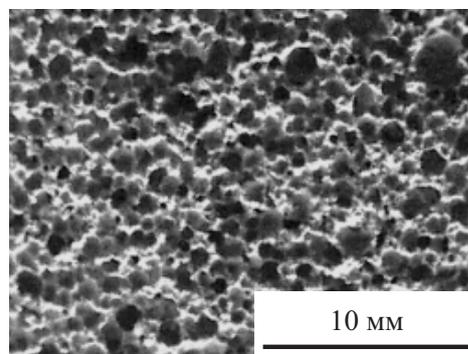
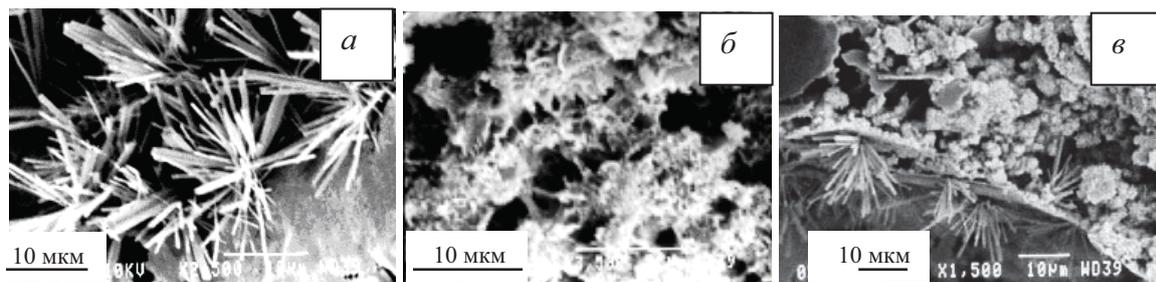


Рис. 1. Макроструктура неавтоклавного газобетона на основе портландцемента с использованием полевошпатово-кварцевого песка и волокон асбеста



**Рис. 2.** Микрофотографии порового пространства и межпоровой перегородки неавтоклавного газобетона на основе портландцемента с использованием полевошпатово-кварцевого песка и волокон асбеста: а) внутренняя поверхность поры; б, в) межпоровые перегородки при разном увеличении

Неавтоклавный ячеистый бетон изготавливают в основном при использовании портландцемента, и именно процессы схватывания и твердения цемента в присутствии компонентов ячеистой массы определяют минеральный состав новообразований и свойства изделий [10]. Использование электронной микроскопии при сверхвысокой разрешающей способности позволило описать морфологические особенности гидратных фаз и исследовать поровый раствор гидратированного цемента.

На микрофотографиях (рис. 2) ячеистого бетона отчетливо видны кристаллические образования из сферолитов, мельчайших игольчатых и нитевидных кристаллов новообразований, скрепленных гелеобразной фазой. Дендритоподобные сростки кристаллов размерами 15...25 мкм из хорошо закристаллизованных длинноволокнистых (игольчатых) гидросиликатов кальция, которые образовались на границе раздела фаз межпоровой перегородки и пространства поры (рис. 2, а). Часть игольчатых кристаллов «прошивают» поровое пространство газобетона (рис. 2, б), что способствует упрочнению и повышению прочностных характеристик (предела прочности при сжатии на 9...10 %, а при изгибе на 15...18 %) ячеистого бетона. Волокна асбеста более четко формируют границу раздела межпоровых перегородок и порового пространства, приближенную по форме к сферической (рис. 2, в).

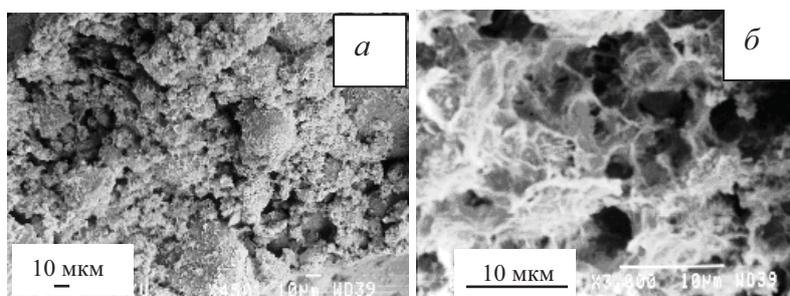
Микроструктура межпоровых перегородок (рис. 3, а) неавтоклавного ячеистого бетона представлена продуктами гидратации вяжущего, частицами кремнеземистого компонента и порами капиллярного типа. Гидратные новообразования рас-

полагаются мозаично и переплетены между собой волокнами асбеста, просматриваются вытянутые призматические пластинки и лепестки, волокна гидросиликата кальция, которые рентгеновским анализом идентифицируются фазами низкоосновного гидросиликата кальция (CSH) и тоберморита ( $C_3S_6H_2$ ).

Формирование (рис. 3, б) однородных микросетчатых структур (с пространственным каркасом межпоровых перегородок) на поверхности асбестовых волокон обусловлено процессами адгезии гидратационных новообразований, образующих слой на поверхности волокон асбеста. В результате этого формируется каркас из волокон асбеста, покрытых плотной гелеобразной массой и кристаллическими формами низкоосновных гидросиликатов, что способствует повышению плотности и прочности межпоровых перегородок.

Фазовый состав дисперсно-армированного неавтоклавного газобетона на основе портландцемента с использованием полевошпатово-кварцевого песка и волокон асбеста исследовали с помощью комплексного дифференциально-термического (рис. 4) и рентгенофазового (рис. 5) методов.

На термограмме (рис. 4) образца неавтоклавного газобетона после тепловлажностной обработки пропариванием эндотермический эффект при температурах 50...180 °C отвечает удалению адсорбционной воды и начальной стадией дегидратации хризотил-асбеста [11]. Наличие эндотермических эффектов в интервале температур 440...470 °C обусловлено дегидратацией  $\alpha$ -гидрата двухкальциевого силиката ( $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ), определяющего



**Рис. 3.** Микрофотографии межпоровых перегородок неавтоклавного газобетона на основе портландцемента с использованием полевошпатово-кварцевого песка и волокон асбеста

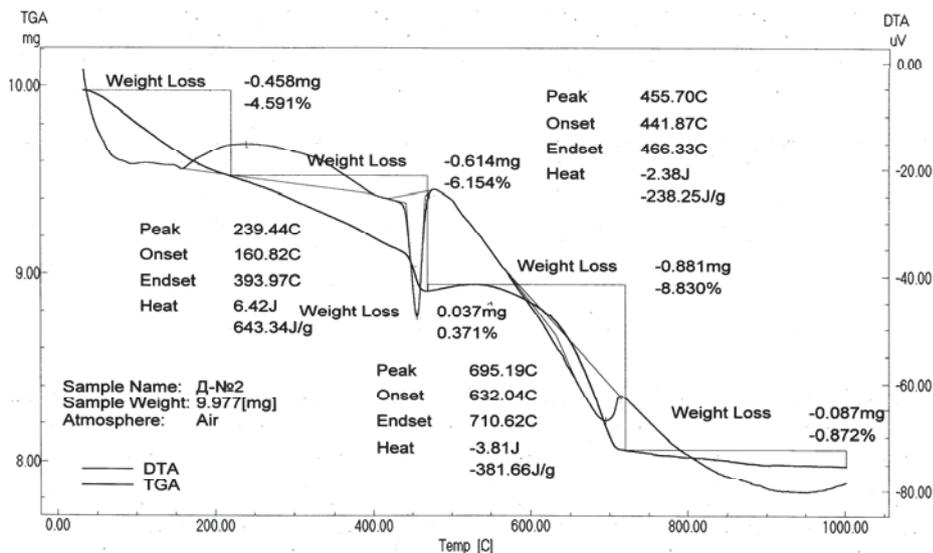


Рис. 4. Термограмма неавтоклавного газобетона на основе портландцемента с использованием полевошпатово-кварцевого песка и волокон асбеста

повышенные значения морозостойкости газобетонных изделий, образование которого протекает при гидратации трехкальциевого силиката портландцементного клинкера по схеме [10]:



При температурах 632...710 °С наблюдается суммарный эффект (рис. 4) дегидратации гидросиликатов кальция тоберморитовой группы, которые обеспечивают прочность межпоровых перегородок и готового материала.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 5) установлено, что фазовый состав образцов газобетона представлен в основном  $\alpha$ -гидратом двухкальциевого силиката ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), тоберморитом ( $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), низкоосновными гидросиликатами кальция типа CSH(I), CSH(II), образование которых протекает по схемам [10]:

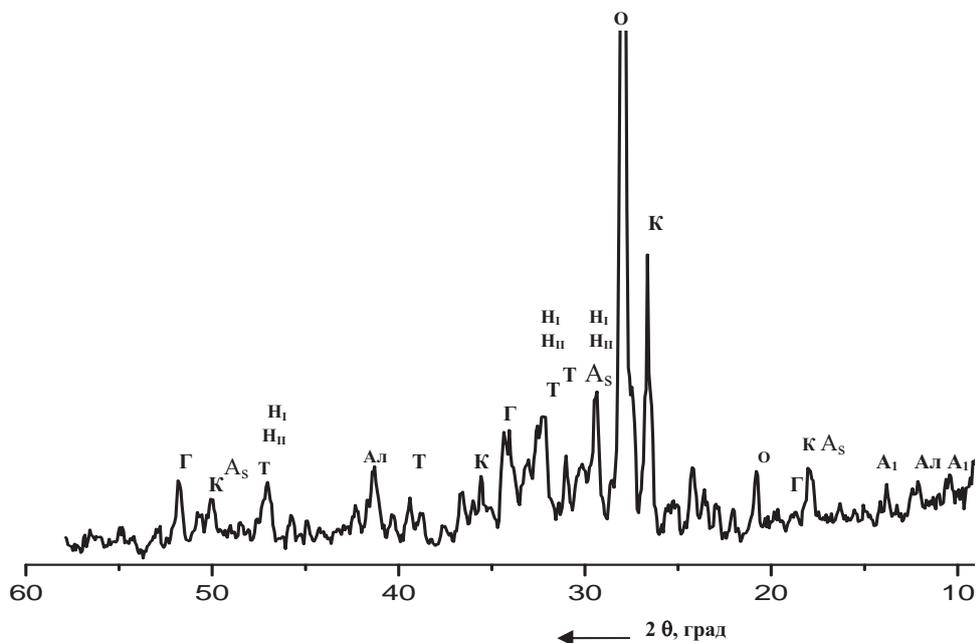
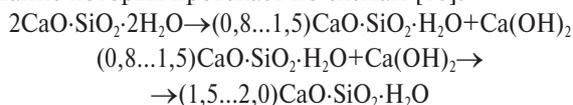
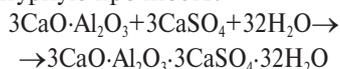


Рис. 5. Рентгенограмма неавтоклавного газобетона на основе портландцемента с использованием полевошпатово-кварцевого песка и волокон асбеста. Условные обозначения: А<sub>1</sub> – анортит ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ); А<sub>л</sub> – альбит ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ); О – ортоклаз ( $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ); К –  $\beta$ -кварц  $\text{SiO}_2$ ; Т – тоберморит  $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ ;  $\Gamma$  –  $\alpha$ -гидрат  $\text{C}_2\text{S}$ ; H<sub>1</sub> – CSH (I); H<sub>2</sub> – CSH (II); А<sub>с</sub> – гидросульфалоюминат кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$

**Таблица.** Эндотермические эффекты в неавтоклавном газобетоне на основе портландцемента с использованием полевшпатово-кварцевого песка и волокон асбеста

Диапазон температур, °С	Процессы удаления воды	Дифракционные максимумы кристаллических фаз, нм, рис. 5
50...180	50...100 °С – свободной; 100...180 °С – адсорбционной; 100...120 °С из хризотил-асбеста $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	–
400...470	Из $\alpha$ -гидрата двухкальциевого силиката $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ , $\alpha$ -гидрата $C_2S$	0,422; 0,270; 0,260; 0,192; 0,178
632...710	600...700 °С – из низкоосновного гидросиликата кальция типа CSH(I), $(0,8...1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ; 600...700 °С – из низкоосновного гидросиликата кальция типа CSH(II), $(1,5...2,0)CaO \cdot SiO_2 \cdot (1...4)H_2O$ ; 632...710 °С – из тоберморита $C_5S_6H_5$ , $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$	0,307; 0,280; 0,240; 0,183 0,307; 0,285; 0,240; 0,220; 0,210; 0,183 0,307; 0,280; 0,270; 0,252; 0,215; 0,183

Присутствие гипса в ячеистобетонной системе приводит к образованию гидросульфата алюмината кальция  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ , который повышает структурную прочность:



На рентгенограмме (рис. 5) неавтоклавного газобетона на основе портландцемента с использованием полевшпатово-кварцевого песка и волокон асбеста после тепловлажностной обработки изделий пропариванием установлено наличие основных дифракционных отражений 0,307; 0,280;

0,270; 0,252; 0,215; 0,183 нм, принадлежащих соединениям тоберморитовой группы – тобермориту, низкоосновным гидросиликатам кальция типа CSH(I), CSH(II); значения 0,422; 0,270; 0,260; 0,192; 0,178 нм принадлежат  $\alpha$ -гидрату  $C_2S$  и незначительные дифракционные отражения, отвечающие гидросульфату алюмината кальция (0,388; 0,256; 0,209 нм). Фазовый состав неавтоклавного газобетона, определенный дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами, представлен в таблице.

#### Выводы

При использовании полевшпатово-кварцевого песка в составе газобетона формируются плотные и прочные межпоровые перегородки и равномерная мелкопористая структура материала. Полученные неавтоклавные ячеистые бетоны имеют повышенную прочность, при средней плотности 500...550 кг/м<sup>3</sup> составляющую 2,65...2,75 МПа, что на 15...20 % выше показателей, установленных стандартом.

Минералы полевых шпатов песка в составах исходной шихты проявляют алюминатную активность к растворам гипса и извести. Присутствие их в смеси приводит к образованию гидросульфата алюминатных соединений, обеспечивающих повышенную растворимость исходных компонентов и продуктов гидратации портландцемента.

Волокна асбеста, введенные в составы бетонных масс, участвуют в армировании газобетона, способствуют формированию границ раздела межпоровых перегородок и порового пространства, приближенных по форме к сфере. Асбест, обладая высокой адсорбционной способностью к продуктам гидратации портландцемента, активизирует химические процессы взаимодействия между компонентами бетонных масс.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 25485-89. Бетоны ячеистые. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 26 с.
- Инструкция по изготовлению изделий из ячеистого бетона (СН 277-80). – М.: Стройиздат, 1981. – 44 с.
- Эскуссон К.К. Использование зол и шлаков в производстве ячеистых бетонов за рубежом // Строительные материалы. – 1993. – № 8. – С. 18.
- Кузнецов В.Д., Кузнецова И.А. Мелкозернистые и ячеистые бетоны на отходах дробления скальных пород // Строительные материалы. – 1994. – № 4. – С. 15–16.
- Завадский В.Ф., Фомичева Г.Н., Камбалина И.В. Новый вид наполнителя для ячеистого бетона // Строительные материалы. – 2004. – № 7. – С. 60–61.
- Долотова Р.Г., Смирнская В.Н., Верещагин В.И. Оценка активности низкокремнеземистого сырья и его пригодности в качестве заполнителя ячеистого бетона // Строительные материалы. – 2008. – № 1. – С. 40–42.
- Моргун Л.В. Влияние дисперсного армирования на агрегативную устойчивость пенобетонных смесей // Строительные материалы. – 2003. – № 1. – С. 33–35.
- Сищина М.С., Лаукайтис А.А. Исследование влияния армирования на свойства пенобетона // Строительные материалы. – 2003. – № 2. – С. 8–9.
- Моргун Л.В. Теоретическое обоснование и экспериментальная разработка технологии высокопрочных фибробетонов // Строительные материалы. – 2005. – № 6. – С. 59–63.
- Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
- Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 334 с.

Поступила 16.03.2011 г.