

На правах рукописи

МИТИНА Наталия Александровна

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЧНОГО НЕАВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА ПУТЕМ
РЕГУЛИРОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ СМЕСЕЙ**

**05.17.11 – Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск 2003 г.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета

Научный руководитель:
доктор технических наук,

Лотов В.А.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Себелев И.М.

кандидат технических наук, доцент

Эрдман С.В.

Ведущая организация: ГУ НИИ Строительных материалов при Томском государственном архитектурно-строительном университете, г. Томск

Защита состоится _____ 2003 г. в 14⁰⁰ ч. на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп.2, ауд.117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан _____ 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Проблемы энергосбережения и экологической безопасности поставили перед многими отраслями народного хозяйства ряд неотложных задач, среди которых решающую роль играет создание новых теплоизоляционных материалов и производств, обеспечивающих их выпуск. Особенно остро в таких материалах нуждаются регионы Сибири с их суровыми климатическими условиями. Кроме того, изменение требований по теплоизоляции зданий к 2000 г. еще более обострило вопрос разработки, производства и применения в конструкциях современных теплоизоляционных материалов.

Наиболее эффективными теплоизоляционными материалами являются ячеистые бетоны, в частности газобетоны, которые обладают низким коэффициентом теплопроводности и изготавливаются из дешевого исходного сырья. В настоящее время производство ячеистых бетонов основано на автоклавном способе тепловой обработки, где прочность изделий обусловлена высокой закристаллизованностью продуктов гидратации цемента в межпоровой перегородке. Однако данное производство характеризуется высокими затратами тепло - и электроэнергии. Поэтому повышается интерес к неавтоклавным ячеистым бетонам, вследствие более низких экономических затрат на производство. Основным недостатком неавтоклавного газобетона является низкая степень закристаллизованности первичных продуктов гидратации цемента, а также значительных количеств гидроалюминатов кальция, образующихся при взаимодействии алюминиевой пудры и гидроксида кальция. Это в значительной мере снижает прочностные свойства газобетона, а также его усадочные деформации в процессе эксплуатации.

Важной особенностью технологии неавтоклавного теплоизоляционного газобетона, которая определяет как прочностные свойства, так и теплоизоляционные, является необходимость достижения высокой степени поризации смеси и сохранения ее устойчивости в течение этого процесса.

Диссертационная работа выполнена в рамках госбюджетной темы НИР № 5.26.2003 «Разработка составов и технологии армированных ячеистых бетонов неавтоклавного твердения» и НИР № 01200105918 «Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе».

Цель работы. Разработка составов и научно-обоснованных приемов получения газобетона неавтоклавного твердения.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработка метода расчета состава газобетонной смеси с учетом объемного содержания твердой и жидкой фаз в исходном состоянии;
- исследование реологических характеристик газобетонной смеси в период поризации;
- исследование влияния различных добавок на реологические свойства газобетонной смеси и ее устойчивость в процессе поризации и установление оптимальных количеств этих добавок;

- исследование процессов поризации, гидратации и твердения газобетонной смеси с помощью объемных фазовых характеристик;
- исследование влияния добавок двуводного гипса, микрокремнезема и ускорителей твердения на интенсивность процессов гидратации и твердения газобетонной смеси.

Научная новизна.

1. Установлена возможность использования объемных фазовых характеристик – объемной концентрации твердой, жидкой и газообразной фаз и закона постоянства объемного фазового состава дисперсной системы при исследовании процессов поризации и твердения газобетонной смеси.
2. Установлено, что оценку реологических свойств газобетонной смеси в период поризации, длительность которого составляет 30-45 мин, целесообразно проводить с помощью показателя пластичности по Воларовичу. При значениях пластичности в пределах $0,32 - 0,70 \text{ с}^{-1}$ достигаются оптимальные реологические свойства газобетонных смесей, т.е. высокая вязкость и низкое предельное напряжение сдвига, обеспечивающие устойчивость смеси в процессе поризации. Введение модифицирующих добавок способствует достижению оптимальных реологических свойств газобетонной смеси.
3. Установлено, что особенностью получения газобетона является образование значительного количества гидроалюминатов кальция, присутствие которых отрицательно сказывается на прочности изделий. Связывание примерно 50% образующихся гидроалюминатов кальция с помощью добавки коллоидной суспензии двуводного гипса, приготовленной на основе полуводного, в результате чего образуется этtringит с игольчатой формой кристаллов, что позволяет сформировать прочную межпоровую перегородку за счет ее микроармирования. Кроме того, образовавшиеся кристаллы этtringита повышают устойчивость газобетонной смеси в процессе ее поризации.
4. Установлено, что повышение прочности газобетона и уменьшение его усадки связано с увеличением объемной концентрации твердой фазы в процессе гидратации цемента до значений близких к исходной величине свободного порового пространства, что достигается введением тонкодисперсных добавок и ускорителей процесса гидратации цемента.
5. Установлено, что добавка хлористого кальция в количестве до 2% от массы цемента положительно влияет на образование этtringита, а также длина его игольчатых кристаллов в присутствии CaCl_2 увеличивается в размере более чем в 2 раза.

Практическая ценность.

1. Предложены составы газобетонных смесей, позволяющие получать неавтоклавный газобетон с объемным весом $300-900 \text{ кг/м}^3$ с более высокими прочностными показателями, сопоставимыми с прочностью автоклавного газобетона.
2. Установлены оптимальные количества добавок: полуводного гипса, необходимого для приготовления гипсовой суспензии – на 1 г алюминиевой

пудры необходимо 4,66 г гипса; микрокремнезема– 3% от массы цемента; хлористого кальция– 2% от массы цемента, обеспечивающие устойчивость смеси в процессе поризации и необходимую прочность изделий.

3. Предложена новая методика расчета состава газобетонных смесей с плотностью в пределах 300-900 кг/м³ с использованием объемных фазовых характеристик дисперсных систем.
4. Предложено графическое изображение изменений фазового состава газобетонной смеси в процессе поризации и твердения, позволяющее проследить траекторию развития указанных процессов во времени и эффективность действия вводимых добавок.

Апробация работы.

Диссертационная работа и отдельные ее части обсуждались на III, IV, V, VI, VII Международных научно-технических симпозиумов «Геология и освоение недр», г.Томск, 1999-2003 гг., на Международном научно-техническом семинаре «Нетрадиционные технологии в строительстве», Томск, 1999г., на Международном симпозиуме «KORUS - 2002», г.Новосибирск.

Публикации. По материалам работы опубликовано 16 работ, получен патент.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов по работе, списка используемой литературы. Работа изложена на 210 страницах машинописного текста, содержит 23 таблиц и 44 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе рассматриваются основные характеристики и технологические особенности проектирования и производства неавтоклавного газобетона, как эффективного теплоизоляционного материала; приводится аналитический обзор литературных данных по вопросам определения и регулирования реологических характеристик ячеистобетонных смесей, современных представлений о твердении цемента и оценке этого процесса, влияния различных добавок на гидратацию и твердение газобетонных смесей.

Во второй главе приведены характеристики используемых сырьевых материалов и добавок, основные методы расчета состава газобетонной смеси, методики определения реологических свойств и исследования процессов гидратации цемента и твердения газобетонной смеси.

В качестве основного компонента газобетонной смеси использовали портландцемент марки М400, известь и газообразователь – алюминиевую пудру ПАП-2. В качестве минеральных тонкодисперсных добавок применяли полуводный гипс, микрокремнезем, а также ускорители твердения – хлористый кальций и сульфат алюминия.

Третья глава посвящена исследованию реологических свойств газобетонной смеси и их регулированию.

Процесс формирования ячеистой высокопористой структуры газобетона включает три стадии: зарождение газового пузырька, рост его объема, стабилизацию размеров и местоположения газового пузырька. Во всех трех стадиях процесс газовыделения должен строго сочетаться с изменением реологических характеристик поризуемой системы. Активное управление этими двумя факторами предопределяет формирование пористой структуры с заданными характеристиками.

Исследование реологических характеристик и их регулирование проводилось в период поризации газобетонной смеси, то есть в течение 30-45 мин после затворения смеси водой. Особенностью данного исследования является то, что газообразователь – алюминиевая пудра в смесь не вводится для более точного определения реологических характеристик.

В ходе исследований установлено, что основным критерием оценки реологических свойств газобетонной смеси является комплексный параметр пластичность по Воларовичу, соединяющая в себе оптимальное сочетание реологических характеристик: повышенное значение пластической вязкости и низкое значение предельного напряжения сдвига. Пластичность по Воларовичу характеризует время восстановления структуры смеси во время деформации и определяется по формуле

$$\varphi = \frac{P_k}{\eta}, \text{ с}^{-1}, \quad (1)$$

где P_k – предельное напряжение сдвига, Па;

η – пластическая вязкость, Па·с.

Чем меньше значение пластичности, тем выше устойчивость смеси в процессе поризации.

Исследование влияния вида и количества добавок на реологические свойства газобетонной смеси с водотвердым отношением В/Т=0,65 и расчетной плотностью готового газобетона 300 кг/м³ проводилось по истечении 30 мин после затворении смеси водой, так как данное время соответствует наиболее интенсивному протеканию процесса поризации. Состав газобетонных смесей представлен в табл. 1.

В данной работе был проведен сравнительный анализ изменения реологических свойств газобетонной смеси в холодной - 20°C и горячей - 45°C средах. Результаты показывают, что значения пластической вязкости и предельного напряжения сдвига в горячей среде выше, чем в холодной. Следовательно, в газобетонной среде, температура которой повышена до 45°C процессы гидратации цемента и накопления первичных тонкодисперсных продуктов гидратации, являющиеся причиной увеличения значений реологических свойств газобетонной смеси, протекают более интенсивно. В тоже время реакция газообразования с повышением температуры до 45°C протекает также с большой интенсивностью, что приводит к несоответствию скоростей газовыделения и изменения реологических свойств газобетонной смеси.

Для исследования влияния добавок на реологические свойства газобетонной смеси были использованы коллоидная суспензия двуводного гипса на основе полуводного, микрокремнезем и ускорители твердения – CaCl₂ и Al₂(SO₄)₃.

Составы газобетонных смесей (на 1 м³ замеса)

№ сост.	Расход компонентов газобетонной смеси									
	цемент кг	песок кг	известь кг	вода л	двуводныйг ипс		микро- кремнезем		CaCl ₂	
					%	кг	%	кг	%	кг
1	210	63	2,51	178	-	-	-	-	-	-
2	210	63	2,51	178	0,2	0,42	-	-	-	-
	210	63	2,51	178	0,4	0,84	-	-	-	-
	210	63	2,51	178	0,6	1,26	-	-	-	-
	210	63	2,51	178	0,8	1,68	-	-	-	-
	210	63	2,51	178	1	2,1	-	-	-	-
3	288	-	2,51	188	-	-	1,0	2,88	-	-
	288	-	2,51	188	-	-	3,0	8,64	-	-
	288	-	2,51	188	-	-	5,0	14,4	-	-
4	288	-	2,51	188	0,7	1,47	1,0	2,88	-	-
	288	-	2,51	188	0,7	1,47	3,3	8,64	-	-
	288	-	2,51	188	0,7	1,47	5,0	14,4	-	-
5	210	63	2,51	178	0,7	1,47	-	-	0,5	1,5
	210	63	2,51	178	0,7	1,47	-	-	1,0	2,1
	210	63	2,51	178	0,7	1,47	-	-	1,5	3,6
	210	63	2,51	178	0,7	1,47	-	-	2,0	4,2
	210	63	2,51	178	0,7	1,47	-	-	2,5	5,7
	210	63	2,51	178	0,7	1,47	-	-	3,0	6,1
6	288	-	2,51	188	0,7	1,47	3	8,64	0,5	1,4
	288	-	2,51	188	0,7	1,47	3	8,64	1,0	2,9
	288	-	2,51	188	0,7	1,47	3	8,64	1,5	4,3
	288	-	2,51	188	0,7	1,47	3	8,64	2,0	5,7
	288	-	2,51	188	0,7	1,47	3	8,64	2,5	7,2
	288	-	2,51	188	0,7	1,47	3	8,64	3,0	8,6

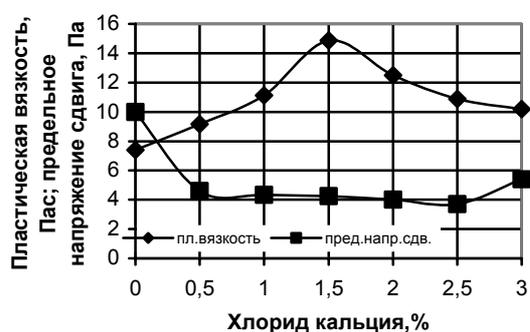
Коллоидная суспензия двуводного гипса готовилась путем постепенного затворения навески формовочного гипса холодной водой при водогипсовом отношении В/Г=0,65-0,7. Полученное гипсовое тесто интенсивно перемешивали,

и при появлении признаков схватывания постепенно добавляли воду небольшими порциями до образования устойчивой гипсовой суспензии.

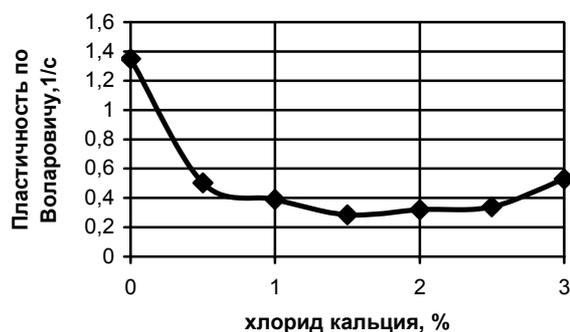
Установлено, что оптимальное количество полуводного гипса для приготовления гипсовой суспензии составляет 4,66 г гипса на 1 г алюминиевой пудры, что соответствует процентному соотношению от массы цемента 0,08-1%. Улучшая реологические свойства газобетонной смеси, добавка гипсовой суспензии повышает устойчивость смеси в процессе поризации за счет связывания до 32 молей свободной воды и образования игольчатых кристаллов этtringита.

Наиболее низкое значение пластичности по Воляровичу ($0,3 \text{ с}^{-1}$) имеет газобетонная смесь с добавкой хлористого кальция и коллоидной суспензии двуводного гипса (рис.1). Оптимальное количество CaCl_2 находится в пределах 1,0-2,5% от массы цемента. Кроме того, в присутствии CaCl_2 и коллоидной суспензии двуводного гипса макроструктура газобетона получается с равномерной пористостью (рис.2), такая же структура образуется при введении в газобетонную смесь комплексной добавки, состоящей из 0,7% полуводного гипса, 3% микрокремнезема и 2% CaCl_2 . Комплексная добавка улучшает реологические характеристики газобетонной смеси и увеличивает время пребывания ее в пластично-вязком состоянии.

Независимо от присутствия гипса добавка CaCl_2 ускоряет образование высокодисперсных продуктов гидратации цемента. При этом происходит как бы локальное увеличение водоцементного отношения, что приводит к заметному возрастанию образования низкоосновных гидросиликатов CSH(I) . Разжижающее действие добавок хлорида кальция является причиной уменьшения значений предельного напряжения сдвига. Увеличение значений пластической вязкости является следствием резкого ускорения процесса гидратации C_3A и C_4AF и образования структур твердения с прочностью более высокой, чем у смесей без добавок, а также за счет ускорения гидратации $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и C_3S в присутствии CaCl_2 и образования большего количества гидратных новообразований – тоберморитоподобных гидросиликатов.



а)



б)

Рис. 1. Зависимость вязкости и предельного напряжения сдвига (а) и пластичности по Воляровичу (б) от содержания CaCl_2 при совместном введении с 0,7% гипса.

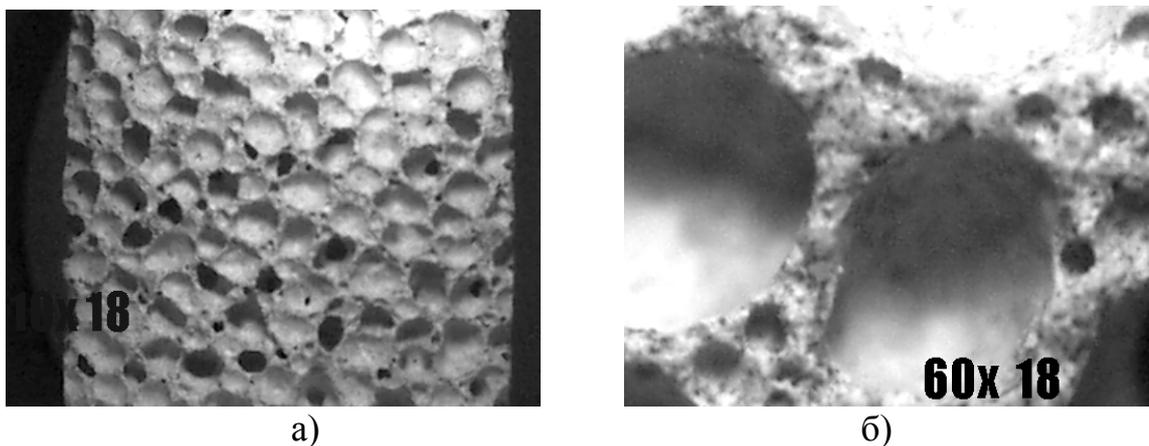


Рис.2 Макроструктура газобетона с добавкой гипса (0,7%) и хлорида кальция (2%): а) ув. $\times 10$; ув. $\times 60$

Таким образом, в результате исследования реологических характеристик газобетонной смеси установлены необходимые количества добавок, оптимизирующие данные характеристики и повышающие устойчивость газобетонной смеси в процессе ее поризации.

В четвертой главе рассматриваются процессы, происходящие при твердении газобетонной смеси.

Исследование процессов гидратации и твердения газобетонной смеси в присутствии различных добавок и без них сводится к исследованию процессов, происходящих в смеси цемента с водой, являющихся основными компонентами газобетонной смеси.

Структура газобетона состоит из пор ячейкового вида и плотных межпоровых перегородок, прочность которых, в основном, и определяет значение прочности газобетонных изделий. Механизм формирования межпоровой перегородки следующий. С введением в приготовленную практически двухфазную смесь (Т+Ж) смесь с $V/T=0,65$ газообразователя (алюминиевой пудры) формирующиеся пузырьки газа увеличивают объем и разделяют смесь межпоровыми перегородками (рис.3, а).

В начальный момент времени межпоровая перегородка состоит из грубодисперсных частиц цемента и поровой жидкости, количество которой определяется водотвердым отношением. При большом $V/T=0,6-0,65$, и следовательно большой толщине прослойки жидкости между частицами цемента $2\delta_{cp}=10$ мкм в межпоровой перегородке процессы гидратации будут протекать достаточно интенсивно, однако, образующихся гелеобразных продуктов будет недостаточно для заполнения свободного порового пространства и достижения стесненного состояния, при котором начинают развиваться процессы перекристаллизации первичных, неустойчивых продуктов гидратации в более стабильные. Только при перекристаллизации первичных продуктов гидратации формируется кристаллический каркас межпоровой перегородки, ее прочность и фиксированный размер. Если в межпоровой перегородке не достигается стесненного состояния, то образовавшиеся первичные продукты гидратации

будут находиться преимущественно в гелеобразном состоянии, при высыхании которых развиваются усадочные явления, как в межпоровых перегородках, так и во всем массиве газобетонного изделия.

Основным способом формирования качественной перегородки является повышение плотности упаковки частиц и сокращение свободного порового пространства в перегородке исходного состояния путем введения тонкодисперсных добавок.

Процесс твердения системы цемент-вода, проявляющийся в полной мере в газобетонной смеси, является эволюционным процессом перестройки простой коагуляционной структуры в высокоорганизованную кристаллизационную структуру в результате последовательно протекающих и различных по длительности процессов самопроизвольного диспергирования и перекристаллизации первичных продуктов гидратации.

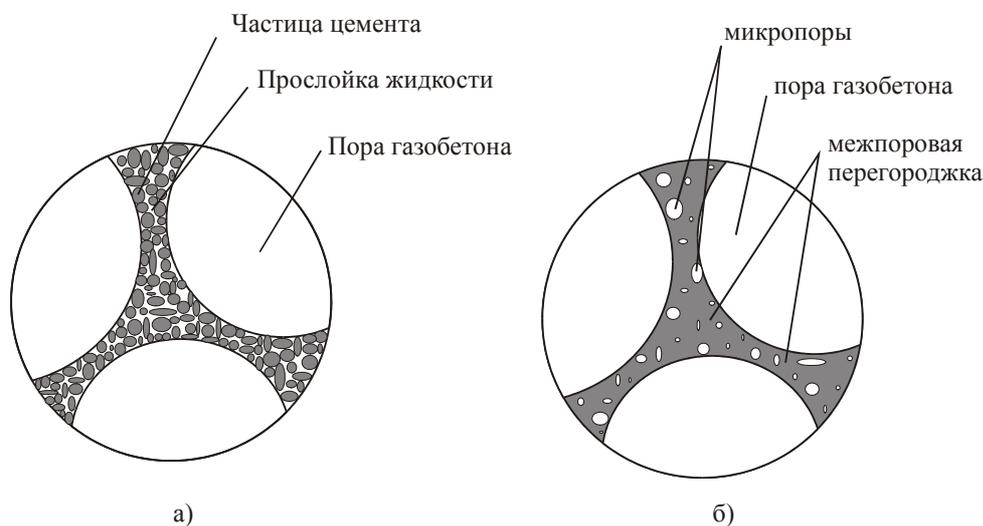


Рис.3 Схематическое изображение межпоровой перегородки после поризации смеси в начальной (а) и конечной стадии (б)

Количественный состав газобетонной смеси, изменяющийся в процессе твердения целесообразно оценивать с помощью объемных концентраций твердой, жидкой и газообразной фаз.

Основанием для использования объемных концентраций фаз является закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем, по которому, независимо от вида дисперсной системы или типа образующейся структуры, вида энергетического воздействия на систему, в любой момент времени, сумма долей объемных концентраций твердой, жидкой и газовой фаз есть величина постоянная и равна единице:

$$K_{T_1} + K_{Ж_1} + K_{Г_1} = K_{T_2} + K_{Ж_2} + K_{Г_2} = 1, \quad (2)$$

где K_{T_1} , $K_{Ж_1}$, $K_{Г_1}$ – соответственно объемные концентрации твердой, жидкой и газовой фаз в исходном состоянии системы цемент-вода;
 K_{T_2} , $K_{Ж_2}$, $K_{Г_2}$ – объемные концентрации твердой, жидкой и газовой фаз в промежуточном или конечном состоянии системы.

Методы расчета и проектирования состава газобетонных смесей в процессе работы постоянно уточнялись. Было установлено, что использование объемных фазовых характеристик дисперсной системы для расчета состава газобетонной смеси значительно его упрощает. Для расчета необходимо знать три параметра: исходное водо-твердое отношение, пересчитанное на объемные доли, истинную плотность твердой фазы и заданную плотность проектируемого газобетона.

Учитывая связывание 10% воды в твердую фазу при гидратации и твердении цемента, расчетное количество твердой фазы в конечном состоянии газобетонной смеси при различных значениях В/Т определялось по формуле:

$$Km_2 = \frac{\rho_{г/б} - 0,1m_{г/б} \cdot \frac{B}{T}}{\rho_u}, \quad (3)$$

где $\rho_{г/б}$ – заданная плотность газобетона, кг/м³;

$m_{г/б}$ – масса 1 м³ газобетона, кг;

ρ_u – истинная плотность твердой фазы газобетонной смеси, кг/м³.

Объемное содержание жидкой и газовой фаз в смеси определялось по формулам:

$$K_{ж_2} = \frac{B}{T} \cdot \frac{\rho_{г/б}}{\rho_{ж}}, \quad K_{г_2} = 1 - (Km_2 + K_{ж_2}). \quad (4)$$

Количество цемента или другой твердой фазы, необходимое для приготовления газобетонной смеси рассчитывается по формуле

$$m_T = K_{T_2} \cdot \rho_u \quad (5)$$

где m_T – масса твердой фазы в газобетонной смеси.

В качестве основных критериев оценки процессов гидратации твердения цемента использовали степень гидратации α_T (6) цемента и степень заполнения начального свободного порового пространства межпоровой перегородки (7), отражающие особенности формирования структуры твердеющей системы.

$$\alpha_T = \frac{Km_2 - Km_1}{Km_1}, \text{ отн.ед}; \quad (6)$$

$$N = \frac{Km_2 - Km_1}{1 - Km_1}, \text{ отн.ед. или см}^3/\text{см}^3; \quad (7)$$

Исследование процессов твердения газобетонной смеси проводилось на модельных образцах газобетона, как в присутствии добавок, так и без них. В качестве модифицирующих добавок использовали поливинилацетатную дисперсию в количестве 1 и 2 % от массы цемента, полуводный гипс – 0,6% от массы цемента, микрокремнезем – 3% от массы цемента и ускорители твердения - CaCl₂ и Al₂(SO₄)₃ – 2% от массы цемента.

При получении экспериментальных плотных образцов использовались смеси с постоянным водотвердым отношением В/Т = 0,65, состав которых рассчитывался предложенным методом для газобетона плотностью $\rho_{г/б}=300\text{кг/м}^3$. Расход компонентов для всех составов составлял на 1 м³: цемента 280 кг, извести

2,5 кг, алюминиевой пудры 0,6 кг, стеарата Na 0,03 кг, воды 182 л. Приготовленную смесь подвергали дегазации и выдержке в течение 30 мин в вакуум-эксикаторе, после чего формовали опытные образцы и выдерживали их в камере нормального твердения в течение 1, 3, 6, 12, 16, 24 часов и 3, 7, 14, 28 суток. После определенного срока хранения у каждого образца определялась средняя плотность во влажном состоянии $\rho_{ВЛ_2}$ и по формуле

$$\rho_{C_2} = \frac{\rho_{ВЛ_2}}{1 + (B/T)_2}, \quad (8)$$

определялась кажущаяся плотность образцов в сухом состоянии. Истинная плотность гидратированного материала определялась пикнометрическим методом у проб, предварительно обработанных абсолютным этиловым спиртом и высушенных при 85-90 °С. По отношению кажущейся и истинной плотности определялась конечная объемная концентрация твердой фазы K_{T_2} . По известным значениям K_{T_1} и K_{T_2} вычисляли степень заполнения свободного порового пространства (N) и степень гидратации цемента в газобетонной смеси по формулам (6) и (7).

В результате исследования установлено, что добавка полимера неионогенного типа – ПВА замедляет процессы гидратации цемента и твердения газобетонной смеси, что выражено в низком значении степени заполнения свободного порового пространства межпоровой перегородки, не достигающим порогового значения $N=0,4$, при котором создаются стесненные условия и появляется возможность для перекристаллизации первичных продуктов гидратации.

Основной причиной использования коллоидной суспензии двуводного гипса на основе полуводного является необходимость связывания части дополнительного количества гидроалюминатов кальция, образующихся при взаимодействии алюминиевой пудры с $Ca(OH)_2$. Рентгенофазовый анализ газобетонной смеси показывает наличие гидроалюминатов различной структуры: от нестабильных CAH_{10} , переход которых в более стабильные может сопровождаться усадочными явлениями, до высоководных C_4AH_{13} и C_4AH_{19} . В результате связывания гидроалюминатов двуводным гипсом образуются игольчатые кристаллы этtringита, которые значительно повышают степень гидратации и в значительной мере заполняют начальное свободное поровое пространство межпоровой перегородки. В 28-ми сут возрасте $\alpha_T=0,96$, а N достигает порогового значения в течение 24 часов.

Добавка тонкодисперсного микрокремнезема повышает значение концентрации твердой фазы, как в начальный период, так и в конечный. При этом степень гидратации в присутствии микрокремнезема невысокая вследствие образования гелеобразных соединений в результате его взаимодействия с $Ca(OH)_2$, однако степень заполнения свободного порового пространства межпоровой перегородки газобетона намного выше чем смеси без добавки и достигает $N=0,4$ уже через 12 часов.

При исследовании влияния ускорителей твердения на процессы гидратации и твердения газобетонной смеси установлено, что наибольшее влияние в данном случае оказывает хлористый кальций (рис. 4), который в значительной степени повышает как степень гидратации цемента до 0,88, так и степень заполнения свободного порового пространства до 0,49, при чем пороговое значение достигается в 3-х сут возрасте.

Влияние комплексной добавки, состоящей из полуводного гипса, микрокремнезема и хлористого кальция на процессы твердения модельных образцов газобетона складывается из влияния ее отдельных компонентов. Степень гидратации модельных образцов газобетона в возрасте 28-ми суток высокая и приближается к единице, а степень заполнения свободного порового пространства достигает порогового значения в 12-ти часовом возрасте и с увеличением срока твердения повышается до 0,52.

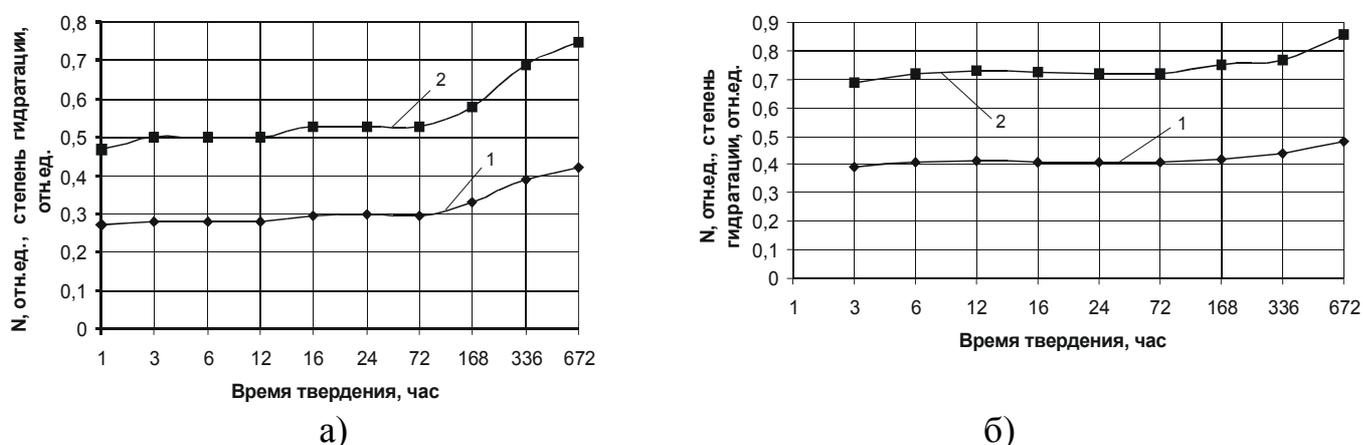


Рис. 4. Зависимость степени заполнения свободного порового пространства N (1) и степени гидратации α_T (2) от времени твердения модельных образцов без добавок (а) и с добавкой хлорида кальция (б)

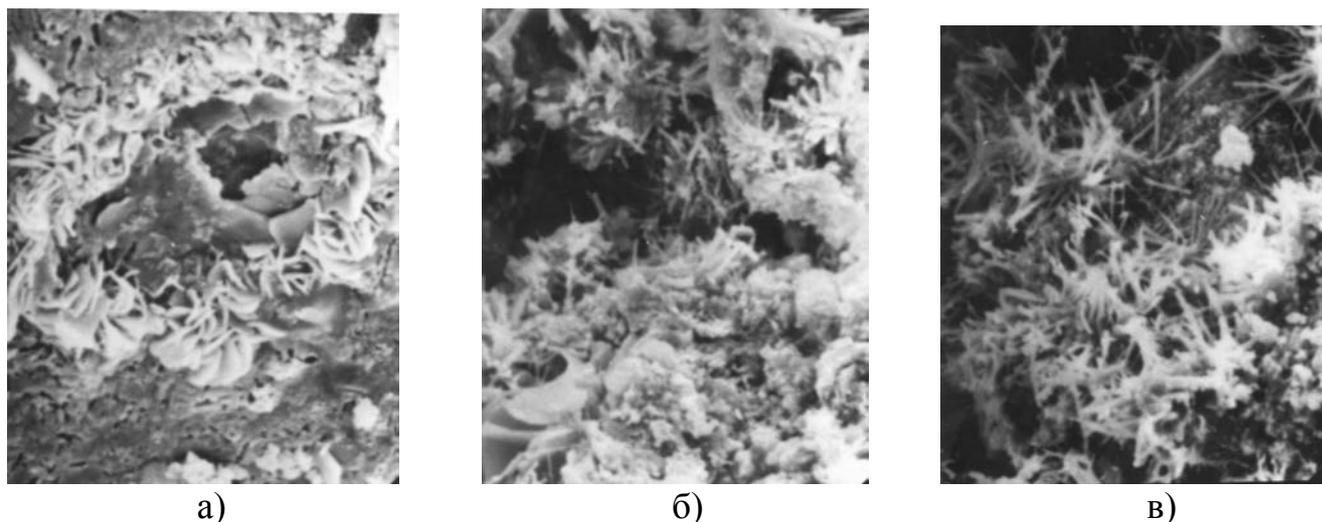


Рис.5. Микроструктура межпоровой перегородки газобетона без добавки (а), с добавкой двуводного гипса (б), с добавкой двуводного гипса и хлористого кальция (в). Увеличение $\times 2000$.

Электронно-микроскопические исследования подтвердили упрочняющую роль игольчатых кристаллов этtringита в формировании качественной

межпоровой перегородки. На микрофотографиях (рис.5) представлена микроструктура межпоровой перегородки газобетона в возрасте 28 сут., на которых показано, что в присутствии коллоидной суспензии двуводного гипса образуются кристаллы игольчатого габитуса размером до 2,5 мкм. Добавление хлористого кальция способствует не только увеличению количества кристаллов этtringита, но и их росту, размер образовавшихся игл составляет до 5 мкм.

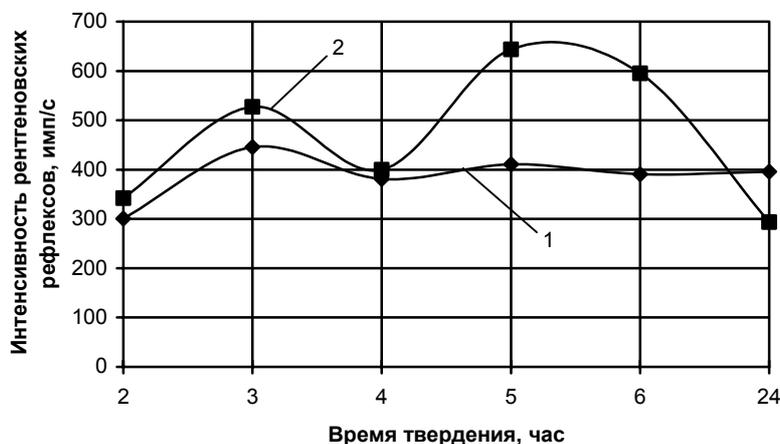


Рис. 6. Изменение интенсивности рентгеновских максимумов ($d=0,2773$ нм, $hkl (304)$) этtringита в зависимости от срока твердения газобетонной смеси (1) без добавки и (2) с комплексной добавкой.

Рентгенофазовый анализ газобетонных смесей без добавок и с комплексной добавкой показал, что в том и в другом случае образуется высокосульфатная форма гидросульфатоалюмината кальция, причем изменения интенсивности дифракционных отражений в зависимости от срока твердения носят также одинаковый характер (рис.6). Однако в присутствии комплексной добавки интенсивность рентгеновского максимума этtringита, соответствующего значению индекса плоскости $hkl (304)$ с межплоскостным расстоянием $d=0,2773$ нм намного выше, чем без добавок. Это говорит об образовании этtringита в большем количестве и более закристаллизованного.

Таблица 2

Количество полуводного гипса

Плотность газобетона, кг/м ³	Количество Al-пудры, кг	Количество двуводного гипса	
		кг	%
300	0,602	2,8	0,98
400	0,526	2,46	0,65
500	0,448	2,06	0,43
600	0,371	1,73	0,30
700	0,293	1,37	0,21
800	0,216	1,00	0,13
900	0,138	0,65	0,08

В ходе исследований было установлено, что для получения более плотной и прочной межпоровой перегородки газобетона необходимо связать в этtringит около 50 % гидрoалюминатов кальция, образовавшихся в процессе поризации

газобетонной смеси. Исходя из этого, рассчитывается необходимое количество гипса по реакции образования этtringита и составляет, которое составляет 4,66 г на 1 г алюминиевой пудры. Расчетное количество гипса от массы цемента приведено в табл. 2.

Так как процессы поризации и твердения газобетонной смеси происходят при участии всех трех фаз (твердой, жидкой и газообразной) дисперсной системы, то наибольшей информативностью обладает графическое изображение этого процесса в тройной системе координат К_т-К_ж-К_г.

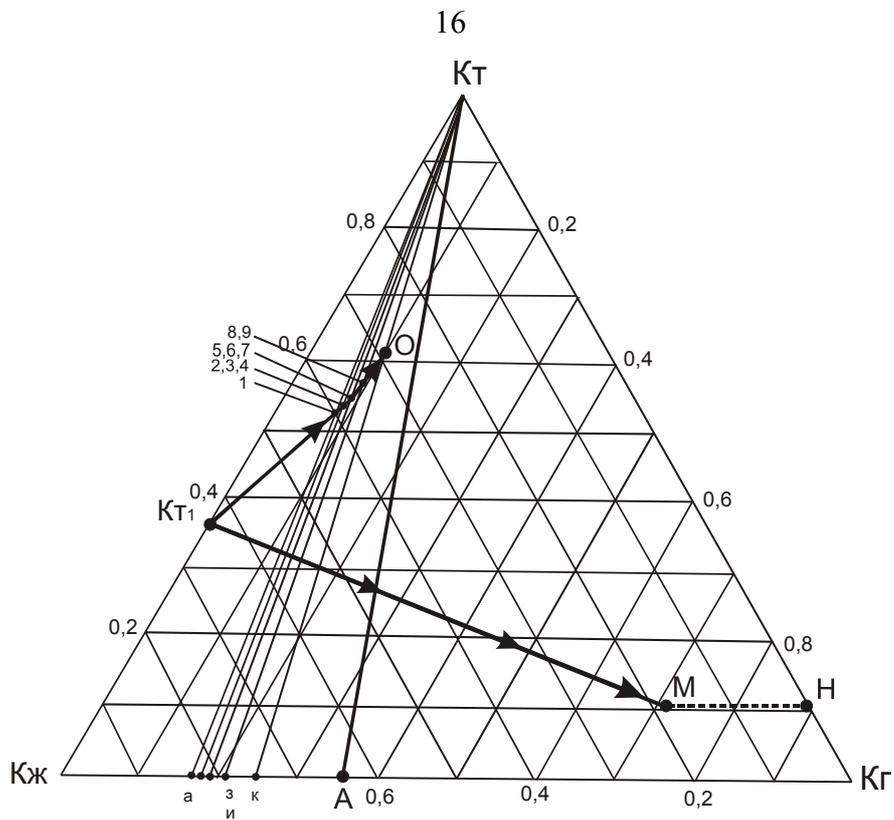
Графическое изображение гидратирующейся и твердеющей газобетонной смеси в тройной системе координат К_т-К_ж-К_г является фазовой диаграммой развития процессов гидратации и твердения газобетонной смеси, на которой можно проследить траекторию развития процессов во времени. Построение фазовых диаграмм для образцов с различными добавками ведется следующим образом. По известным значениям К_{т2} и ΔК_т, проводим вспомогательные линии, при пересечении которых находим точки 1-10. ΔК_т=(К_{т2}-К_{т1}) характеризует прирост твердой фазы в процессе гидратации цемента в составе газобетонной смеси и откладывается на стороне К_жА треугольника К_жК_тА. Отрезок К_жА характеризует величину свободного порового пространства (К_ж+К_т)=1-К_т. При протекании процессов гидратации и твердения величина начального порового пространства в образце уменьшается на величину ΔК_т=(К_{т2}-К_{т1}).

На рис.7, а, б представлены фазовые диаграммы гидратации и твердения модельных образцов газобетона неавтоклавного твердения, изготовленных из газобетонной смеси, состав которой рассчитан на объемный вес газобетона $\rho_{2/6} = 300 \text{ кг/м}^3$ с водотвердым отношением В/Т=0,65 без добавок (рис.7, а) и с комплексной добавкой (рис.7, б), состоящей из двуводного гипса, микрокремнезема и хлористого кальция.

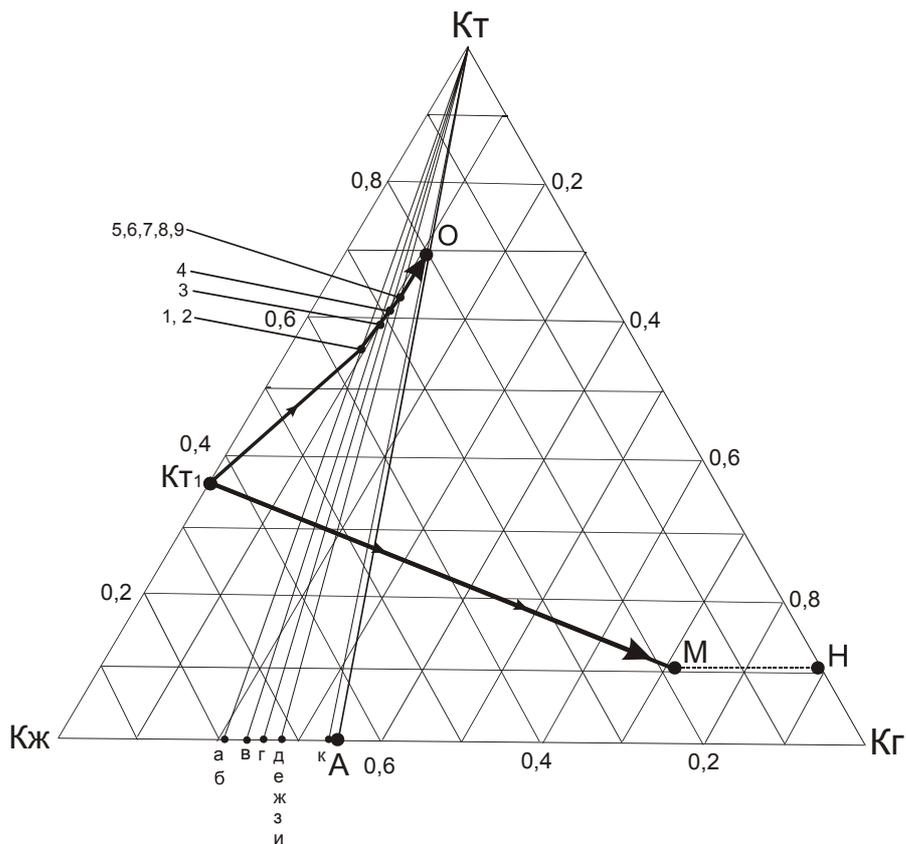
На диаграммах представлено два важнейших процесса, происходящих при получении газобетона: процесс поризации смеси – прямая К_{т1}М и процесс гидратации и твердения - К_{т1}10. Прямая К_{т1}М является геометрическим местом точек, отражающих состав газобетонной смеси в процессе ее поризации.

Вспомогательные линии (К_т а-к) на диаграммах отражают прирост твердой фазы ΔК_т= К_{т2} – К_{т1} в результате гидратации и твердения газобетонной смеси. Крайняя точка 10 характеризует фазовый состав газобетона в 28-ми суточном возрасте. Чем ближе находится т. 10 к прямой К_тА, которая характеризует исходное поровое пространство межпоровой перегородки газобетона, и чем круче и выше поднимается линия изменения фазового состава, тем полнее идут процессы гидратации и твердения.

В результате построения изображения процесса твердения газобетонной смеси без добавок и с комплексной добавкой в тройной системе координат установлено, что в присутствии комплексной добавки процессы гидратации цемента и твердения газобетонной смеси проходят наиболее полно, так как линия твердения на диаграмме изменения фазового состава смеси с комплексной добавкой практически достигает пограничной прямой К_тА.



а)



б)

Рис. 7 Фазовая диаграмма процессов поризации и твердения газобетонных смесей без добавок (а) и с комплексной добавкой (б).

Таким образом, диаграммы изменения фазового состава газобетонной смеси в процессе поризации и твердения, показывают не только траекторию развития данных процессов во времени, но и эффективность действия вводимых добавок.

Использование добавок коллоидной суспензии двуводного гипса, микрокремнезема и хлористого кальция, а также их комплексное использование позволяет получать газобетон с прочностью выше на в 2-3 раза средних прочностных значений неавтоклавного газобетона приведенных в ГОСТе 2548-89. Кроме того, прочность получаемых изделий из неавтоклавного газобетона сопоставима с прочностью автоклавного газобетона.

Таблица 3

Прочность газобетона неавтоклавного твердения

Добавка	Объемный вес, кг/м ³	Прочность на сжатие по ГОСТу, МПа	Прочность на сжатие экспер. образцов, МПа
Без добавок	300	-	0,32
	600	1,0-2,0	1,80
	900	2,5-5,0	4,98
Двуводный гипс	300	-	0,45
	600	1,0-2,0	2,41
	900	2,5-5,0	5,95
Микрокремнезем	300	-	0,404
	600	1,0-2,0	2,23
	900	2,5-5,0	5,76
Хлористый кальций	300	-	0,56
	600	1,0-2,0	2,90
	900	2,5-5,0	14,1
Комплексная добавка: гипс, микрокремнезем, CaCl ₂	300	-	0,60
	600	1,0-2,0	3,0
	900	2,5-5,0	15,0

В пятой главе рассматриваются практические рекомендации для получения газобетонных изделий неавтоклавного твердения в промышленных условиях.

Приводятся составы газобетонных смесей для изготовления газобетонных изделий с плотностью 300-900 кг/м³.

Технологическая схема производства изделий из неавтоклавного газобетона по сравнению с традиционной включает узел приготовления коллоидной суспензии двуводного гипса на основе полуводного, бак дозатор с 50%-ным раствором хлористого кальция

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Причиной нестабильности свойств газобетонных изделий неавтоклавного твердения являются несоответствие скоростей поризации и изменения реологических характеристик смеси, образование дополнительных количеств гидроалюминатов кальция, отрицательно влияющих на прочность межпоровой перегородки, низкая степень закристаллизованности продуктов гидратации цемента, формирующих межпоровую перегородку газобетона.

2. Регулирование изменения реологических свойств газобетонной смеси, которое осуществляется в период поризации смеси – 30-45 мин с момента затворения водой, позволяет получать газобетонные изделия с равномерной пористой структурой.
3. В качестве основного критерия оценки реологических характеристик газобетонной смеси наиболее целесообразно использовать пластичность по Воларовичу, которая характеризует время восстановления структуры после снятия нагрузки и соединяет в себе оптимальное сочетание реологических свойств: повышенное значение пластической вязкости и низкое значение предельного напряжения сдвига.
4. Для достижения оптимальных значений реологических характеристик и повышения устойчивости газобетонной смеси в процессе поризации необходимо вводить тонкодисперсные минеральные добавки.
Установлено, что оптимальное количество полуводного гипса для приготовления высокоактивной коллоидной гипсовой составляет 0,6-1% от массы цемента, регулирование реологических характеристик и повышение устойчивости в процессе поризации происходит за счет связывания 32 молей свободной воды и образования этtringита.
Введение 3% высокодисперсного микрокремнезема приводит к оптимизации реологических характеристик газобетонной смеси.
Наиболее сильно на изменение реологических свойств влияет добавка хлористого кальция в количестве 1-2,5% от массы цемента.
5. Установлено, что для исследования и оценки процессов, происходящих при получении газобетона целесообразно использовать объемные фазовые характеристики, основными из которых являются концентрация твердой фазы в начальном, промежуточном и конечном периоде протекания процессов, степень гидратации цемента в составе газобетонной смеси и степень заполнения свободного порового пространства.
6. Введение модифицирующих тонкодисперсных добавок значительно увеличивают значения концентрации твердой фазы, степени гидратации и степени заполнения свободного порового пространства.
7. Наибольшее влияние на процессы гидратации цемента и твердение газобетонной смеси оказывают добавки коллоидной суспензии двуводного гипса, хлористого кальция, а также их совместное введение; добавка микрокремнезема увеличивает концентрацию твердой фазы в начальный период и степень заполнения свободного порового пространства, при незначительном увеличении степени гидратации. Комплексная добавка следующего состава: 0,7% полуводного гипса, 3% микрокремнезема и 2% хлорида кальция, повышает степень гидратации цемента и степень заполнения начального свободного порового пространства межпоровой перегородки газобетона вследствие совокупного влияния ее отдельных компонентов.
8. Присутствие значительного количества гидроалюминатов кальция, образующихся при поризации смеси, что отрицательно сказывается на прочности изделий. Показано, что при связывании до 50% образовавшихся

гидроалюминатов кальция с помощью добавки коллоидной суспензии двуводного гипса на основе полуводного образуются игольчатые кристаллы этtringита, которые повышают устойчивость смеси в процессе поризации и повышают прочность межпоровой перегородки за счет увеличения концентрации твердой фазы и микроармирования ее кристаллами этtringита игольчатого габитуса.

9. Добавка хлористого кальция способствует увеличению количества и размеров кристаллов этtringита до 5 мкм.
10. Использование тонкодисперсных минеральных добавок позволяет получать неавтоклавный газобетон с плотностью 300-900 кг/м³ с нормативными прочностными свойствами, а также с прочностью повышенной на 100% по сравнению с требованиями ГОСТа.
11. С помощью фазовых диаграмм изменения фазового состава газобетонной смеси в процессе поризации и твердения можно проследить не только траекторию развития данных процессов во времени, но и эффективность действия вводимых добавок.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Лотов В.А., Митина Н.А. Влияние компонентов смеси на свойства газобетона неавтоклавного твердения. //Сб. докл. Междунар.научно-техн. семинара «Нетрадиционные технологии в строительстве», 25-28 мая 1999г. – Томск: ТГАСУ, 1999. – С.94-98.
2. Лотов В.А., Митина Н.А. Проектирование составов газобетона неавтоклавного твердения. //Сб. научн.тр. «Перспективные материалы, технологии, конструкции». Вып.5. – Красноярск, 1999. – С.94.
3. Митина Н.А. Исследование влияния добавок на реологические свойства ячеистого бетона. // Матер.докл. III Международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им.ак. М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 1999. – С. 367.
4. Лотов В.А., Митина Н.А. Формирование оптимальной пористой структуры газобетона неавтоклавного твердения. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т.43. – Вып.3. – С. 118-119.
5. Митина Н.А. Влияние реологических свойств ячеистобетонной смеси на стадию формирования пористой структуры материала. // Матер.докл. IV Международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им.ак. М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – С. 546-547.
6. Митина Н.А., Пшеничная А.А. Процесс твердения газобетонной смеси при нормальных условиях. // Матер.докл. IV Международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им.ак. М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – С. 547-548.
7. Лотов В.А., Митина Н.А. Влияние добавок на фазовый состав газобетонной смеси в процессе ее твердения. //Материалы научно-практ. конференции

- «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2000. – Т.1. – С.98-100.
8. Митина Н.А., Ковкина Т.А. Газобетон неавтоклавного твердения с модифицирующими добавками. // Матер.докл. V Международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им.ак. М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – С. 666.
 9. Lotov V.A., Mitina N.A. Optimum porous structure forming for non-autoclave gas-concrete. // KORUS-2002. The 6-th Russian-Korean international Symposium on Science and technology. June 24-30, 2002. – Novosibirsk, 2002. – vol 2. – P. 320-321.
 10. Лотов В.А., Митина Н.А. Влияние некоторых добавок на реологические свойства газобетонной смеси. //Сб. науч.тр. «Строительство и образование». - Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. – Вып.5. – С.154-156.
 11. Лотов В.А., Митина Н.А. Особенности технологических процессов производства газобетона. //Строительные материалы. – 2000. - № 4. – С. 21-22.
 12. Лотов В.А., Митина Н.А. Регулирование реологических свойств газобетонной смеси различными добавками. //Строительные материалы. – 2002. - № 10. – С. 12-15.
 13. Лотов В.А., Митина Н.А. Влияние добавки микрокремнезема на твердение газобетонной смеси. //Материалы II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – Т.1. – С.96-98.
 14. Лотов В.А., Митина Н.А., Пшеничная Н.А. Исследование изменения фазового состава газобетонной смеси в процессе твердения. //Материалы областной студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2000. – С.14-15.
 15. Митина Н.А., Шорикова Т.М. Влияние добавок на поризацию и твердение газобетонной смеси. // Матер.докл. VI Международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им.ак. М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – С.535-536.
 16. Лотов В.А., Митина Н.А. Влияние добавок на формирование межпоровой перегородки в газобетоне неавтоклавного твердения. //Строительные материалы - Наука. – 2003. - № 1. – С.2-6.
 17. Патент РФ № 2001135977. Смесь для изготовления неавтоклавного газобетона. Лотов В.А., Митина Н.А. МПК⁷ С 04В 38/02. Приоритет от 27.12.01.