

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ В АВТОКЛАВНОМ СИЛИКАТОБЕТОНЕ

В.А. Плахотник, В.М. Никольский, Т.В. Крюков

ФГБОУ «Тверской государственный университет», г. Тверь

В лабораторных условиях методами рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, а также классическими мокрыми методами (весовым и сульфатным), установлено, что содержание кальция в образцах автоклавного силикатобетона составляет около 18%. В процессе автоклавирования сырья для ячеистого силикатобетона при температуре до 200 °С происходит формирование кристаллических фаз тоберморита и ксонотлита, а присутствие в рецептуре алюминиевой пудры инициирует газообразование и упрочение структуры за счет частичного замещения кремния на алюминий в фазе тоберморита с образованием Al-тоберморита.

Ключевые слова: рентгеновский энергодисперсионный микроанализ, весовой и сульфатный анализ, содержание кальция в силикатобетоне.

Автоклавные ячеистые бетоны и изделия из них всё шире применяются в строительстве в России и за рубежом [1-3]. Это обусловлено повышенными тепло- и звукоизоляционными характеристиками при приемлемых прочностных характеристиках, а также огнестойкостью и устойчивостью к воздействию агрессивных сред.

В работе [1] констатируется, что изотермическая выдержка газосиликатных изделий при их автоклавной обработке производится при температуре 174–190 °С. Однако фазовый состав гидросиликатной связи газосиликатных изделий в этих условиях не обсуждается. В связи с этим, в нашем исследовании представлены результаты как рентгенографического исследования образцов автоклавного ячеистого бетона, так и анализ содержания кальция в этих образцах классическими мокрыми методами.

Анализ рентгенограмм показал, что во всех образцах основными гидратными фазами, которые образуются в интервале температур 160–200 °С, являются тоберморит и ксонотлит [3,4]. Первая фаза имеет состав $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а вторая – $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В результате анализа рентгенограмм показано, что образцы ячеистого бетона содержат плохо закристаллизованный тоберморит и ксонотлит. Причем ксонотлит является преобладающей в 1,5 - 2 раза фазой в системе.

Аналогичные результаты были получены и другими исследователями [5]. Количественная оценка, данная в этой работе, по

содержанию кристаллической фазы тоберморита показывает вариативность 12 % для автоклавного силикатобетона.

Присутствие алюминиевой пудры в рецептуре ячеистого бетона играет двоякую роль. Во-первых, это активный компонент газообразования в процессе автоклавирования бетонной смеси, а во-вторых, алюминий взаимодействует с тоберморитом с образованием Al-тоберморита, который существенно повышает прочностные характеристики готового изделия – газосиликатного бетона. Подобные процессы наблюдали и ученые Нагойского университета в Японии. Они констатировали, что присутствие тоберморита повысило прочность стен АЭС Хамаока более чем в три раза по сравнению с расчетной [6]. Это явление они уподобили процессу упрочения древнеримского бетона на основе вулканического продукта, содержащего тоберморит, в присутствии алюминиевых включений [7]. В цитируемой ими работе американских и китайских исследователей свидетельствуется, что пуццолановая кристаллизация Al-тоберморита, редкого гидротермального минерала силикат-гидрата кальция с катионообменными способностями, была обнаружена в реликтовых известковых обломках бетона древнеримских волнорезов.

Нами осуществлен анализ образцов твердого ячеистого бетона с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Oxford INCA Energy 350 в комплекте с растровым электронным микроскопом JEOL JSM-6610LV Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием Тверского государственного университета. Результаты проведенного исследования представлены на рис. 1 и в таблицах.

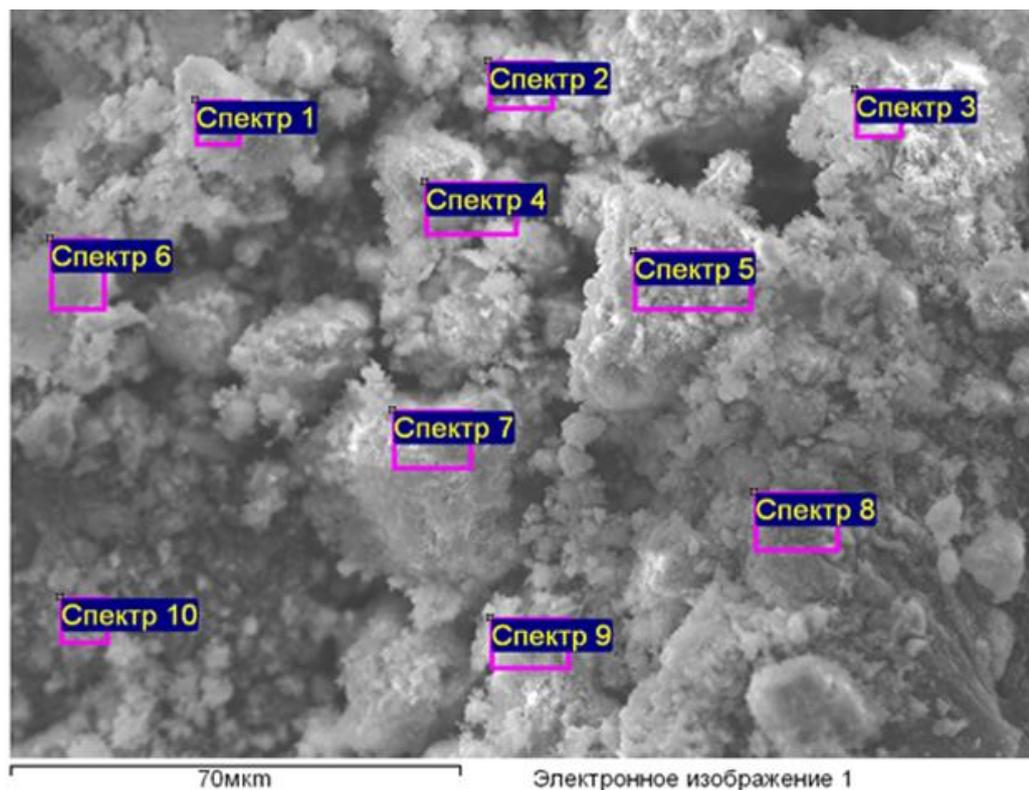


Рис. 1. Электронный спектр тверского силикатобетона

Al-тоберморит кристаллизовался в узких зонах с более высоким содержанием кальция, чем в исходном тоберморите и более низким содержанием в нем кремния. Это связано с замещением кремния на алюминий в тоберморите в процессе автоклавирования ячеистого бетона.

Таблица 1

Результаты элементного анализа тверского силикатобетона, атомные %

Спектр	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Si/Ca
Спектр 1	74.1	1.2	0.9	18.3	0.2	5.3		3,4
Спектр 2	78.3	0.9	0.6	9.9		10.3		1,0
Спектр 3	82.0	0.7	0.4	5.1		11.8		0,4
Спектр 4	77.6	0.6	0.6	12.2		9.0		1,4
Спектр 5	77.4	0.9	0.8	9.7		11.2		0,9
Спектр 6	74.7	0.7	1.4	18.1	0.2	4.6	0.3	4,0
Спектр 7	78.8	0.6	0.5	8.2	0.1	11.7		0,7
Спектр 8	82.7	0.7	0.6	10.2		5.8		1,8
Спектр 9	78.9	0.9	0.5	8.7		11.0		0,8
Спектр 10	74.7	0.9	2.0	13.6	0.1	8.2	0.5	1,2

Полученные данные (Рис.1, Табл.1) свидетельствуют, что кристаллическая фаза Al-тоберморита присутствует в исследованных образцах 2,3,5,7 и 9, что составляет половину из десяти анализируемых спектров. В образце 10, по-видимому, исходный тоберморит не подвергся воздействию алюминия, поэтому атомное соотношение Si/Ca осталось на уровне 1,2, т.е. 6 : 5 ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Щелочно-активированное формирование Al-тоберморита, упрочняющего изделия, также засвидетельствовано и другими исследователями в процессе получения автоклавного газобетона при 110-200 °С [8].

Описанное течение процесса автоклавирования силикатобетона, при котором происходит не только газообразование, вызывающее вспенивание сырьевой массы, но и трансформация тоберморита в Al-тоберморит за счет частичного замещения в этой кристаллической фазе кремния на алюминий, обеспечивает изделиям из ячеистого бетона высокие теплоизоляционные и прочностные характеристики

Количественное определение кальция в ячеистом бетоне методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа на приборе Oxford INCA Energy 350 показало его содержание 18% (Табл. 2).

Таблица 2

Результаты элементного анализа твердого силикатобетона, весовые %

Спектр	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
Спектр 1	60.1	1.5	1.2	26.0	0.4	10.8	
Спектр 2	63.2	1.1	0.9	14.1		20.8	
Спектр 3	67.1	0.8	0.6	7.3		24.2	
Спектр 4	62.9	0.8	0.9	17.3		18.2	
Спектр 5	61.9	1.1	1.1	13.6		22.4	
Спектр 6	60.7	0.9	1.9	25.8	0.5	9.3	0.8
Спектр 7	63.1	0.8	0.7	11.5	0.3	23.5	
Спектр 8	70.6	1.0	0.9	15.2		12.4	
Спектр 9	63.7	1.2	0.7	12.3		22.2	
Спектр 10	59.4	1.1	2.6	19.0	0.3	16.2	1.4

Для объективности исследования нами был проведен анализ содержания кальция классическими мокрыми методами. Весовым анализом с оксалатом аммония [9] установлено содержание кальция $17,42 \pm 2$ весовых %, а сульфатным методом с сульфатом натрия [10] определено содержание кальция $17,84 \pm 2$ весовых %.

Более высокий общий результат определения кальция в образцах твердого силикатобетона методом рентгеновского

энергодисперсионного микроанализа, но абсолютно точный для каждой точки спектра, объясняется неравномерностью структуры ячеистого бетона, тогда как мокрые методы анализа предусматривают предварительный перевод всего кальция испытуемых образцов в раствор с последующим определением его суммарного количества в этом растворе.

Список литературы

1. Бутт Ю.М., Рашкович Л.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах, М.: Стройиздат, 1965, 244 с.
2. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ, М.: Высшая школа, 1981, 335 с.
3. Кафтаева М.В. Проблемы производства и применения автоклавных ячеистых бетонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета, 2011, № 4, С. 33–35, DOI: 10.17673/Vestnik.2023.02.10
4. Huang X., Jiang D., Tan S. Novel hydrothermal synthesis of tobermorite fibers using Ca(II)-EDTA complex precursor // Journal of the European Ceramic Society, 2003, V. 23, No. 1, P. 123–126, DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00066-3
5. Галицков К.С., Баранова М.Н., Болховецкий А.С. Исследование влияния структурно-фазового состава ячеистого бетона на внутреннее тепловыделение в процессе его автоклавной обработки // Градостроительство и архитектура. 2023. Т. 13, № 2, С. 73–78. DOI: 10.17673/Vestnik.2023.02.10
6. <https://planet-today.ru/novosti/nauka/item/130139-drevnerimskij-beton-pomozhet-v-sozdanii-sverkhprochnykh-kamer-yadernykh-reaktorov>.
7. Jackson M. D., Mulcahy S. R., Chen H. et al. Phillipsite and Al-tobermorite mineral cements produced through low-temperature water-rock reactions in Roman marine concrete // American Mineralogist, 2017, V. 102, P. 1435–1450, doi.org/10.2138/am-2017-5993CCBY
8. Grutzeck M., Kwan S. and Di Cola, M. Zeolite formation in alkali-activated cementitious systems // Cement and Concrete Research, 2004, V. 34, P. 949–955, doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.11.003
9. Анализ минерального сырья / Под общ. ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского, 3-е изд., перераб. и доп., Ленинград: Госхимиздат, 1959, С. 92-94.
10. Анализ минерального сырья / Под общ. ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского, 3-е изд., перераб. и доп., Ленинград: Госхимиздат, 1959, С. 955.

Об авторах:

ПЛАХОТНИК Валерия Александровна – студентка 5-го курса химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Lera.plahotnik@yandex.kz

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – д.х.н., профессор, профессор кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: p000797@mail.ru

КРЮКОВ Тимофей Владимирович – ведущий инженер кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: p528491@yandex.ru

ANALYSIS OF CALCIUM CONTENT IN AUTOCLAVE SILICATE CONCRETE

V.A. Plahotnik, V.M. Nikolskiy, T.V. Krukov

Tver State University, Tver

In laboratory conditions, using X-ray energy dispersive microanalysis methods, as well as classical wet methods (by weight and sulfate), it was found that the calcium content in autoclave silicate concrete samples is about 18%. During autoclaving of raw material for cellular silicate concrete at temperature up to 200 °C, crystalline phases of tobermorite and xonotlite are formed, and presence of aluminium powder in the formulation initiates gas formation and structure strengthening due to partial replacement of silicon with aluminium in tobermorite phase with formation of Al-tobermorite.

Keywords: *X-ray energy dispersive microanalysis, weight and sulfate analysis, calcium content in silicate concrete*

Дата поступления в редакцию: 12.06.2024.

Дата принятия в печать: 19.06.2024.