УДК 666.973.6/666.972.16

А. А. Мечай, Е. И. Барановская, Ю. А. Климош, М. П. Ковалёнок Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СУЛЬФОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

Данная работа посвящена разработке составов модифицированного ячеистого бетона с улучшенными физико-механическими и теплофизическими характеристиками за счет целенаправленного изменения состава продуктов его твердения, в том числе при использовании техногенного сырья. Установлено, что при использовании добавки РСАМ (расширяющий сульфоалюминатный модификатор) в составах ячеистобетонных смесей изменяются состав и структура продуктов гидросиликатного твердения. При этом прочность бетона с марками по плотности D300-D400 при дозировке добавки 2,0-4,0% от массы сухих компонентов повышается в 1,3-1,7 раза по сравнению с контрольными составами. Использование в составе сырьевой смеси специально синтезированных модельных добавок (3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄, 3CaO·3(0,5Al₂O₃ × × 0,5Fe₂O₃)·CaSO₄, 3(CaO·Fe₂O₃)·CaSO₄) приводит к повышению прочности бетона. При этом максимальным показателем коэффициента конструктивного качества (ККК) обладают образцы, содержащие в своем составе 2,0-2,5 мас. % сульфоалюмоферрита кальция (прочность по сравнению с контрольным образцом увеличивается в 2,1-2,3 раза). Разработан состав сульфоалюмоферритной добавки на основе железистого кека (отход ООО «Николаевский глиноземистый завод»). При использовании добавки на основе железистого кека прочность ячеистого бетона по сравнению с контрольными образцами увеличивается в 2,5-2,6 раза – для марки D300, в 1,8-1,9 - для марки D400. Проведенный рентгенофазовый анализ, а также изучение структуры ячеистого бетона с помощью электронной микроскопии позволили установить положительное влияние сульфоминеральных добавок на процесс формирования продуктов гидросиликатного твердения.

Ключевые слова: автоклавный ячеистый бетон, низкоосновные гидросиликаты кальция, эттрингит, прочность, структура

A. A. Mechay, E. I. Baranovskaya, Yu. A. Klimash, M. P. Kovalionok Belarusian State Technological University

IMPACT OF SULFO-MINERAL ADDITIVES ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF AUTOCLAVE AERATED CONCRETE

The present article is dedicated to the issues related to development of modified aerated concrete with improved physical, mechanical and thermophysical properties obtained due to target-directed change in composition of its hardening products, including application of technogenic raw materials. It was found out that using of expanding sulfoaluminate modifier (ESAM) in compositions of aerated concrete mixtures causes changes in composition and structure of hydro-silicate hardening products. Upon that concrete with D300 – D400 density grades which was modified by the additive (dosage of the additive is 2.0-4.0 % of dry components mass) has strength which by 1.3-1.7 times surpasses the strength of reference mixtures. Incorporating of specially synthetized model additives (3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄, 3CaO·3(0,5Al₂O₃·0,5Fe₂O₃)·CaSO₄, 3(CaO·Fe₂O₃)·CaSO₄) into raw materials mixture's composition results in growth of concrete's strength. Moreover maximum strength-density ratio (SDR) index have samples which contain 2.0-2.5 mass percent of calcium sulfoaluminaferrite (compared with reference sample, these samples have strength increased by 2.1–2.3 times). Composition of sulfoaluminaferrite additive was developed on the base of ferrous cake (this waste was taken at LLC "Nikolaevskiy Glinozemniy Zavod" plant). Compared with reference samples, additive based on ferrous cake increases strength of aerated concrete by 2.5–2.6 times (for density grade D300) and by 1.8–1.9 times (for density grade D400). Application of X-ray phase analysis and studying of aerated concrete structure with electronic microscopy enabled to find out positive impact of sulfo-mineral additives on process of forming of hydro-silicate hardening products.

Key words: autoclave aerated concrete, low-basic calcium hydro-silicates, ettringites, strength, structure.

Введение. Совершенствование технологии автоклавного газобетона, в первую очередь с низкой плотностью, – одно из основных на-

правлений как в производстве, так и в науке. На сегодняшний день в Республике Беларусь и странах ближнего зарубежья автоклавный газобетон является одним из самых массовых стеновых строительных материалов. Однако невысокая прочность изделий с пониженной плотностью заставляет искать новые подходы к проектированию составов сырьевых смесей, а также оптимальные технологические параметры производства газобетона. Поэтому особого внимания заслуживает использование добавок, улучшающих физико-механические характеристики готовых изделий.

Актуальность исследований в данном направлении связана также с введением в Беларуси Европейских норм в строительстве и обеспечением новых требований к нормативному сопротивлению теплопередаче ограждающих конструкций, заложенных в изменении № 1 к ТКП 45-2.04-43-2006 «Строительная теплотехника. Строительные нормы проектирования», не менее 3,2 м^{2.} °C/Вт. На сегодняшний день предприятиями страны выпускается в основном ячеистый бетон с маркой по плотности D500, которая не обеспечивает требуемое значение коэффициента термического сопротивления, а бетон марок D200-D350 не обладает достаточной прочностью и не может использоваться в качестве стенового материала.

Некоторые технологические подходы к химизации составов ячеистобетонных смесей ввиду родственности вяжущих систем можно позаимствовать из технологии тяжелого цементного бетона. В связи с этим практический интерес представляет анализ результатов использования специально синтезированных добавок в тяжелых цементных бетонах и растворах относительно возможности их применения в ячеистобетонных смесях.

Для получения расширяющихся составов на основе портландцементов в бетонные смеси вводят различные расширяющие добавки: комплексные, увеличивающие свой объем от взаимодействия друг с другом и практически не вступающие в химическое взаимодействие с минералами цементного клинкера; добавки, увеличивающие свой объем и способные вступать в химическое взаимодействие с минералами цементного клинкера; добавки, вступающие в прямое взаимодействие с минералами цементного клинкера с образованием эттрингита.

В большинстве случаев эффект расширения цементных вяжущих систем связан с образованием и ростом кристаллов эттрингита, что в определенных условиях приводит также к повышению прочности бетона [1–3]. В настоящее время для получения бетонов с компенсированной усадкой и самонапряжением широко используются добавки на сульфатно-алюминатной основе. Существует целая область научных исследований, посвященная изучению процессов гидратации и твердения в таких вяжущих системах [1–5].

В Республике Беларусь в промышленном масштабе получила освоение технология расширяющего сульфоалюминатного модификатора для растворов и бетонов с компенсированной усадкой и самонапряжением, который выпускается в настоящее время в соответствии с СТБ 2092-2010 «Добавка РСАМ для бетонов и строительных растворов». РСАМ получают помолом до требуемой удельной поверхности гранул, полученных путем обжига до неполного спекания при температуре 1050-1150°С сырьевой смеси, приготовленной из фосфогипса, глины и мела. Фазовый состав данной добавки позволяет предположить возможность ее использования для управления составом и микроструктурой продуктов гидросиликатного твердения при гидротермальной обработке ячеистого бетона для увеличения его прочности. При этом РСАМ применительно к исследуемой системе может нуждаться в корректировке состава.

Несмотря на многочисленные исследования в области использования сульфоминеральных добавок в составе цементных бетонов и растворов, в ячеистом бетоне как в более сложной и многофакторной системе механизм действия указанных добавок будет иметь свои особенности, что представляет безусловный научный интерес. Исходя из вышеизложенного, целью данной работы явилась разработка составов модифицированного ячеистого бетона с улучшенными физикомеханическими и теплофизическими характеристиками за счет целенаправленного изменения состава продуктов его твердения, в том числе при использовании техногенного сырья.

Основная часть. В качестве добавок, регулирующих синтез гидросиликатов кальция в автоклавном ячеистом бетоне, были синтезированы и исследованы расширяющий сульфоалюминатный модификатор (РСАМ), модельные добавки с высоким содержанием действующих веществ и сульфоалюмоферритная добавка (САФД) на основе железистого кека.

Для изучения влияния РСАМ на структуру и основные физико-механические свойства ячеистого бетона был воспроизведен состав этой добавки согласно СТБ 2092-2010. В качестве сырья были использованы фосфогипс ОАО «Гомельский химический завод», глина месторождения «Лукомль» и мел месторождения «Колядичи». Выбор сырьевых материалов и их массовое соотношение были обусловлены максимально возможным образованием при твердофазовом спекании в исследуемой системе сульфоминеральных фаз (сульфоалюмината кальция 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄, сульфосиликата кальция 2(2CaO·SiO₂)·CaSO₄, сульфоалюмоферрита кальция $3CaO \cdot 3(xAl_2O_3 \cdot (1x) Fe_2O_3) \cdot CaSO_4$ и сульфоферрита кальция $3(CaO \cdot Fe_2O_3) \cdot CaSO_4)$.

Для исследований использовалась добавка РСАМ, ранее разработанная для модифицирования растворов и бетонов с компенсированной усадкой [2-4]. Методом пластического формования из сырьевой смеси, включающей 55 мас. % фосфогипса, 30 мас. % глины и 15 мас. % мела (в пересчете на сухое вещество), были приготовлены гранулы диаметром 1,0-1,5 см с влажностью 14-16%. Сушка материала осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 100°С, обжиг – в лабораторной электрической муфельной печи при температуре 1000°С и времени выдержки 20 мин. После естественного охлаждения на воздухе производился помол обожженных гранул в лабораторной мельнице марки Retsch РМ 100 при частоте вращения цилиндра 450 об/мин до остатка на сите № 008 4-6%.

Химический состав РСАМ, синтезированного в лабораторных условиях, представлен в табл. 1.

Исходя из результатов рентгенофазового анализа установлено, что РСАМ имеет сложный минералогический состав. На рентгенограммах (рис. 1) четко идентифицируются рефлексы ангидрита CaSO₄ (d = 0,350; 0,285; 0,280; 0,247; 0,232; 0,221; 0,218; 0,199; 0,193; 0,187; 0,164 нм), β-SiO₂ (d = 0,285; 0,247; 0,140 нм), сульфосиликата кальция 2(2CaO·SiO₂)·CaSO₄ (d = 0,335; 0,285; 0,221; 0,175; 0,135 нм) и сульфоалюмината кальция 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄ (d = 0,325; 0,298; 0,270; 0,152 нм).



Рис. 1. Рентгенограмма РСАМ: ■ – ангидрит CaSO₄; ● – сульфосиликат кальция 2(2CaO·SiO₂)·CaSO₄; ▲ – сульфоалюминат кальция 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄; Δ – β-SiO₂

Однако, помимо рефлексов, отнесенных к указанным соединениям, присутствуют другие

дифракционные отражения, однозначная идентификация которых затруднена.

На электронно-микроскопических снимках структуры спека РСАМ (рис. 2, *a*) отчетливо видны кристаллы в виде коротких табличек, характерные для ангидрита (CaSO₄), что подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа.





Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки РСАМ: *a* – увеличение ×500; *б*, *в* – увеличение ×2000

При помощи микрорентгеноспектрального анализа было подтверждено наличие сульфоминеральных фаз (сульфосиликата кальция 2(2CaO·SiO₂)·CaSO₄ и сульфоалюмината кальция 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄). В составе сульфоалюмината кальция обнаружено присутствие железа, образующего твердые растворы замещения, что подтверждает предположение о возможном образовании в данной системе сульфоалюмоферритов и сульфоферритов кальция.

Результаты исследования химического и минералогического составов РСАМ явились предпосылкой для использования указанной добавки в составе ячеистобетонных смесей. Предположительно такие соединения, как сульфоалюминаты, сульфосиликаты и сульфоалюмоферриты кальция, будут способствовать интенсификации процесса гидросиликатного твердения и химическому армированию цементирующего вещества межпоровых перегородок бетона кристаллами эттрингитоподобных фаз.

Таблица 1

Химический состав РСАМ

Содержание оксидов, мас. %							
SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO_3	K ₂ O	Na ₂ O
16,02	42,69	5,30	2,30	0,37	32,09	0,72	0,51

В качестве основных сырьевых материалов для получения ячеистого бетона автоклавного твердения использовались портландцемент М400-М500 (ГОСТ 1078) без активных минеральных добавок с содержанием трехкальциевого силиката – не менее 50%, трехкальциевого алюмината – не более 6% (удельная поверхность не менее $3000 \text{ см}^2/\Gamma$, начало схватывания – не позднее 2 ч, конец – не позднее 4 ч после затворения); известь негашеная кальциевая с содержанием активных CaO и MgO - не менее 70%, в том числе MgO – не более 5% (количество пережога – не более 2%, скорость гашения – от 5 до 15 мин); песок кварцевый с содержанием кварца не менее 70%, щелочей (в пересчете на Na₂O) – не более 2,7%, сернистых и сернокислых соединений (в пересчете на SO_3) – не более 0,5%, пылевидных, илистых и глинистых частиц - не более 5%; алюминиевая пудра (ПАП-1) в соответствии с СТБ 1570-2005.

Добавка в виде порошка вводилась в состав ячеистобетонной смеси, рассчитанной на получение бетона с диапазоном плотностей 300-400 кг/м³. Дозировка составляла 0-5% от массы сухих компонентов. Образцы ячеистого бетона подвергались гидротермальной обработке в лабораторном автоклаве по режиму: подъем температуры и давления – 1 ч 30 мин, изотермическая выдержка – 6 ч, снижение давления и температуры, выпуск пара – 40 мин при избыточном давлении насыщенного водяного пара Основные физико-механические 1.0 MПа. свойства бездобавочных (контрольных) образцов ячеистого бетона и образцов бетона, в сырьевую смесь которого вводился РСАМ, приведены в табл. 2. Для оценки прочностной эффективности материала использовался такой объективный показатель, как коэффициент конструктивного качества (ККК), представляющий собой отношение предела прочности при сжатии к квадрату средней плотности материала [6].

Из табл. 2 видно, что введение в состав ячеистого бетона исследуемой добавки приводит к увеличению его прочности в среднем в 1,3–1,5 раза для марки по плотности D300, в 1,6–1,7 – для марки D400, что связано, очевидно, с изменением состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в процессе гидротермальной обработки.

Было изучено влияние PCAM на изменение состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения автоклавного ячеистого бетона. В качестве исследуемого образца был использован модифицированный бетон, сырьевая смесь которого содержала 3 мас. % PCAM оптимального состава. Как видно из результатов рентгенофазового анализа (рис. 3), повышение прочностных характеристик ячеистого бетона, модифицированного добавкой РСАМ, по сравнению с контрольным можно объяснить увеличением склонности к кристаллизации гидросиликатной матрицы за счет образования дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита 5CaO·6SiO₂·5H₂O.

Таблица 2 Физико-механические свойства ячеистого бетона с различным содержанием РСАМ

Содержание добавки, мас. %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	ккк		
Марка по плотности D300					
0	312,2	0,52	53,4		
1	317,1	0,60	59,7		
2	314,4	0,65	65,8		
3	310,9	0,79	81,7		
4	312,6	0,77	78,8		
5	321,1	0,76	73,7		
Марка по плотности D400					
0	398,3	0,78	49,2		
1	387,6	0,90	59,9		
2	397,2	1,24	78,6		
3	394,3	1,32	84,9		
4	395,6	1,33	84,9		
5	411,8	1,00	59,0		

Рентгенограмма модифицированного образца по сравнению с контрольным характеризуется уменьшением рефлексов β-SiO₂ (d = 0,343; 0,228 нм) и значительным увеличением рефлексов тоберморита (d = 1,138; 0,548;0,308; 0,298; 0,228; 0,200; 0,167; 0,145; 0,137 нм), что свидетельствует о большей степени взаимодействия компонентов в системе $Ca(OH)_2 - SiO_2 - H_2O$. Кроме того, зафиксированы дополнительные дифракционные отражения эттрингита (d = 0.443; 0.281; 0.278; 0.223; 0,200; 0,160 нм), что согласуется с данными [7] о возможности образования эттрингита в составе ячеистого бетона при избыточном давлении насыщенного водяного пара в автоклаве 0,8 МПа. Общий фон дифракционных отражений на рентгенограмме модифицированного образца является более интенсивным. Таким образом, можно предположить, что фазовый состав РСАМ оказывает значительное влияние на процессы гидросиликатного твердения бетона за счет образования игольчатых кристаллов гидросиликатов кальция и эттрингитоподобных соединений, которые могут являться центрами кристаллизации и производить химическое армирование твердеющей системы.



Анализ электронно-микроскопических снимков наиболее характерных участков структуры бетона (рис. 4) показал, что введение в состав ячеистобетонной смеси добавки РСАМ приводит к образованию алюминий- и железозамещенных гидросиликатов кальция и обеспечивает повышение их кристаллизационной способности. Эта закономерность подтверждается как для низкоосновных (тоберморитовая фаза, увеличение ×3000, ×5000), так и для высокоосновных гидросиликатов кальция (увеличение ×20 000).

Образец модифицированного ячеистого бетона отличается наличием кристаллов тоберморита бо́льших размеров (длина 4–7 мкм), в то время как в контрольных образцах фиксируются кристаллы длиной 3–4 мкм, а также скопления аморфной тоберморитовой фазы.

Степень закристаллизованности в локальных областях материала межпоровых перегородок (увеличение $\times 20~000$) контрольного образца незначительна, а продукты гидросиликатного твердения представлены в основном гелеобразными скоплениями высокоосновного гидросиликата кальция 2CaO·SiO₂·H₂O (C₂SH(A)), образование которого происходит как за счет гидратации силикатных фаз портландцемента, так и при взаимодействии Ca(OH)₂ с SiO₂. Образцы модифицированного бетона характеризуются субмикрокристаллической структурой гидросиликатов кальция с размером кристаллов 2–4 мкм (точки 1, 2, 3), что является предпосыл

кой для снижения величины диффузионного торможения при взаимодействии в системе Ca(OH)₂ – SiO₂ – H₂O и, соответственно, ускорения химических реакций гидросиликатного твердения.







Контрольный образец увеличение ×20 000

Образец с добавкой РСАМ увеличение ×20 000

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона

Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, на процесс формирования гидросиликатов кальция различной основности значительное влияние оказывают алюминий- и железосодержащие минералы добавки РСАМ, которые предположительно способствуют ускорению процессов кристаллизации. Учитывая наличие в составе РСАМ нескольких минералов, способных оказывать активирующее действие на процесс гидросиликатного твердения, можно прогнозировать их различную степень влияния на формирование структуры цементирующего вещества межпоровых перегородок. В связи с этим возникла необходимость в исследовании влияния специально синтезированных сульфоминеральных фаз на основные физико-механические свойства ячеистого бетона.

Были синтезированы модельные добавки с высоким содержанием действующих веществ: сульфоалюмината кальция 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄, сульфоалюмоферрита кальция 3CaO·3(0,5Al₂O₃× × 0,5Fe₂O₃)·CaSO₄, сульфоферрита кальция 3(CaO·Fe₂O₃)·CaSO₄, сульфосиликата кальция 2(2CaO·SiO₂)·CaSO₄. Добавки получали путем

Таблица 3

двухкратного обжига в электрической муфельной печи смесей сырьевых материалов. Температура обжига составляла 1000°С, время выдержки – 60 мин. Продукт обжига подвергали помолу до остатка на сите № 008 4–6%.

Минералогический состав синтезированных модельных добавок был проконтролирован при помощи рентгенофазового анализа. Установлено, что выбранные технологические параметры обеспечивают необходимую полноту протекания химических реакций при твердофазовом спекании и образование требуемых соединений. При этом несвязавшийся ангидрит должен выполнять те же функции, что и в составе РСАМ (предположительно для формирования вторичного эттрингита либо эттрингитоподобных фаз при взаимодействии с гидроалюминатом кальция 3CaO·Al₂O₃·6H₂O, образующимся в ячеистобетонном массиве на стадии его созревания).

Модельные добавки вводили в состав ячеистобетонных смесей, рассчитанных на получение бетона с маркой по плотности D400, в молотом виде с дозировкой 0,5–2,5% от массы сухих компонентов. Выбранный диапазон дозировки добавок был обусловлен высоким содержанием в них действующего вещества.

Физико-механические свойства ячеистого бетона с модельными добавками приведены в табл. 3.

На основании данных табл. 3 установлено, что введение каждой из модельных добавок в состав ячеистобетонной смеси, за исключением сульфосиликата кальция, приводит к повышению прочности бетона. При этом максимальным показателем ККК обладают образцы, содержащие в своем составе 2,0–2,5 мас. % сульфоалюмоферрита кальция (прочность по сравнению с контрольным образцом увеличилась в 2,1–2,3 раза) и 1,5–2,5 мас. % сульфоалюмината кальция (увеличение прочности в 1,7–2,0 раза).

Вероятно, процесс гидратации сульфоалюмината и сульфоалюмоферрита кальция будет неизбежно оказывать влияние на процессы связывания гидроксида кальция и образования алюминий- и железозамещенных гидросиликатов кальция за счет гидролиза и выделения в сферу реакции избыточного количества $Al(OH)_3$ и Fe(OH)_3. Кроме того, возможное образование трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция 3СаО·Al₂O₃·3CaSO₄× × 32H₂O (эттрингита), а также его аналога (гидросульфоферрита кальция 3CaO·Fe₂O₃·3CaSO₄× × 32H₂O) предположительно позволит сформировать прочный кристаллический каркас из указанных соединений, что обеспечит микроармирование гидросиликатной матрицы и существенное повышение прочности бетона.

Физико-механические свойства ячеистого
бетона, модифицированного модельными
сульфоминеральными добавками

Содержание добавки,	Средняя плотность,	Предел прочности	ккк		
мас. %	кг/м ³	при сжатии, мпта			
Сульфоалюминат кальция 3(CaO·Al ₂ O ₃)·CaSO ₄					
0,5	410,3	1,17	69,5		
1,0	386,2	1,19	79,8		
1,5	392,8	1,32	85,6		
2,0	403,0	1,56	96,1		
2,5	410,0	1,35	80,3		
Сульфоалюмоферрит кальция					
3Ca	$O\cdot 3(0,5Al_2O_3)$	0,5Fe ₂ O ₃)·CaSO ₄			
0,5	390,0	1,20	78,9		
1,0	401,0	1,30	80,8		
1,5	400,0	1,43	89,4		
2,0	388,2	1,79	118,8		
2,5	390,5	1,70	111,8		
Сульфосиликат кальция 2(2CaO·SiO ₂)·CaSO ₄					
0,5	378,9	0,67	46,7		
1,0	390,1	0,68	44,7		
1,5	402,3	0,67	41,4		
2,0	403,0	0,77	47,4		
2,5	395,7	0,75	47,9		
Сульфоферрит кальция 3(CaO·Fe ₂ O ₃) CaSO ₄					
0,5	395,0	1,09	69,9		
1,0	392,0	1,12	72,9		
1,5	401,3	1,14	70,9		
2,0	400,2	1,23	76,8		
2,5	397,9	1,20	75,8		
Контрольный образец					
0	390,2	0,78	51,2		

Предварительные исследования состава и структуры ячеистого бетона, модифицированного добавкой РСАМ, а также изучение влияния модельных сульфоминеральных добавок на свойства бетона позволили сделать предположение, что наибольшим активирующим действием на процессы формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения при автоклавной обработке обладает сульфоалюмоферрит кальция. Данное соединение, представляющее собой твердый раствор замещения, за счет гидролиза с выделением Al(OH)₃ и Fe(OH)₃ способствует образованию алюминий- и железозамещенных гидросиликатов кальция различной основности, что может привести к значительному повышению кристаллизационной способности. Модифицированные таким образом гидросиликаты обладают более высокой прочностью и, предположительно, повышенной устойчивостью к действию химической коррозии, морозостойкостью и долговечностью. Это явилось основанием для синтеза на следующем этапе работы

сульфоалюмоферритного аналога РСАМ (далее по тексту – сульфоалюмоферритная добавка (САФД)) на основе железистого кека.

Железистый кек представляет собой отход гидрометаллургического производства цветных металлов ООО «Николаевский глиноземный завод» (Украина), характеризующийся достаточно стабильным химическим составом. Кроме того, щелочные соединения, содержащиеся в кеке, могут взаимодействовать с кремнеземом при спекании сырьевой смеси с образованием силикатов натрия и калия, оказывающих активирующее воздействие на процесс гидросиликатного твердения [8].

Добавку синтезировали путем обжига при температуре 1000°С в течение 20 мин сырьевой смеси, включающей, мас. %: железистый кек – 57, мел – 27, фосфогипс – 16. Состав смеси был рассчитан с учетом стехиометрии сульфоалюмоферрита кальция состава $3CaO\cdot3(0,25Al_2O_3 \times 0,75\cdotFe_2O_3)\cdotCaSO_4$. Указанное мольное соотношение Al_2O_3 и Fe_2O_3 обусловлено их содержанием в данном сырье.

Рентгенограмма добавки (рис. 5) характеризуется наличием дифракционных отражений ангидрита CaSO₄ (*d* = 0,350; 0,285; 0,232; 0,221; 0,218; 0,208; 0,187; 149 нм), сульфоалюмоферрита кальция $3CaO\cdot3(xAl_2O_3\cdot(1-x)Fe_2O_3)\cdot CaSO_4$ (d = 0,388; 0,325; 0,291; 264; 0,187; 0,149 hm),сульфоалюмината кальция 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄ (*d* = 0,492; 0,264; 0,174; 0,149 нм), сульфосиликата кальция $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaSO_4$ (d = 0,304; 0,266; 0,221; 0,28; 0,189; 0,139 нм), а также β -SiO₂ (d = 0,312; 0,174; 0,164; 0,127 нм) и $CaO \cdot Fe_2O_3$ (d = 0,266; 0,232; 0,199; 0,132 нм). Большинство из указанных соединений по предварительным экспериментальным данным должно способствовать повышению прочности структуры бетона в процессе гидротермальной обработки.



▲ – ангидрит CaSO₄; ● – сульфоалюмоферрит кальция 3CaO·3(*x*Al₂O₃·(1–*x*)Fe₂O₃)·CaSO₄;
□ – сульфоалюминат кальция 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄;
■ – сульфосиликат кальция 2(2CaO·SiO₂)·CaSO₄;
□ – β-SiO₂; Δ – CaO·Fe₂O₃

Основные физико-механические свойства образцов ячеистого бетона с марками по плотности D300–D400, содержащих полученную добавку, приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что при дозировке добавки 1,5–2,0% от массы сухих компонентов прочность ячеистого бетона по сравнению с контрольными образцами увеличивается в 2,5– 2,6 раза – для марки D300, в 1,8–1,9 – для марки D400.

Также были изучены продукты твердения и структура ячеистого бетона, модифицированного сульфоминеральными добавками.

В качестве исследуемых образцов выбраны оптимальные составы модифицированного ячеистого бетона с маркой по плотности D400, характеризующиеся улучшенными физикомеханическими свойствами: образцы на основе контрольного состава, содержащие в сырьевой смеси 1,5% от массы сухих компонентов САФД (№ 1), 3 мас. % РСАМ (№ 2, выбран для сравнения и оценки активирующего воздействия САФД), специально синтезированные модельные добавки - 2,0 мас. % сульфоалюмоферрита кальция (№ 3) и 2 мас. % сульфоалюмината кальция (№ 4) (для объяснения влияния РСАМ и САФД на процесс твердения и формирования структуры ячеистого бетона), а также контрольный образец (№ 5).

Таблица 4

Физико-механические свойства ячеистого бетона, модифицированного САФД на основе железистого кека

Содержание добавки, мас. %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	ККК		
Марка по плотности D300					
0	312,2	0,52	53,4		
1,0	310,8	0,89	92,1		
1,5	300,2	1,37	152,0		
2,0	297,6	1,30	146,8		
2,5	289,6	1,21	144,3		
3,0	306,3	1,00	106,6		
Марка по плотности D400					
0	403,2	0,78	48,0		
1,0	404,0	0,99	60,7		
1,5	400,3	1,46	91,1		
2,0	403,5	1,38	84,8		
2,5	405,7	1,29	78,4		
3,0	411,9	1,11	65,4		

Для исследования состава продуктов твердения ячеистого бетона, модифицированного сульфоминеральными добавками, был использован ренгенофазовый анализ образцов, результаты которого представлены на рис. 3 (составы № 2 и 5) и рис. 6 (состав № 1, 3 и 4). Общий характер изменения состава продуктов твердения в присутствии добавок по сравнению с контрольным образцом выражается снижением интенсивности стопроцентных рефлексов β -SiO₂ (d = 0,334 нм) и кальцита CaCO₃ (d = 0,304 нм), вносимого в систему с известью, а также повышением уровня закристаллизованности за счет появления новых гидратных соединений и увеличением содержания кристаллических низкоосновных гидросиликатов кальция.

Это свидетельствует о более полном и интенсивном усвоении кварца при гидросиликатном твердении и связывании кальцита предположительно в гидрооксикарбосиликаты кальция переменного состава типа CaO·SiO₂·CaCO₃ × × Ca(OH)₂· $3H_2O$ и скоутит 6CaO·6SiO₂· CaCO₃ × × 2H₂O, находящиеся, вероятно, в субмикрокристаллическом состоянии.



Рис. 6. Рентгенограммы ячеистого бетона, модифицированного сульфоминеральными добавками:
▲ – β-кварц; ● – кальцит CaCO₃;

 $\begin{aligned} \circ &- \operatorname{CaO} \cdot \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3 \cdot 2\operatorname{SiO}_2 \cdot 4\operatorname{H}_2\operatorname{O}, \ B - \operatorname{CSH}(\operatorname{I}); \\ \bullet &- \operatorname{3CaO} \cdot \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3 \cdot \operatorname{3CaSO}_4 \cdot \operatorname{32H}_2\operatorname{O}; \\ \Delta &- \operatorname{5CaO} \cdot \operatorname{6SiO}_2 \cdot \operatorname{5H}_2\operatorname{O}; \ \blacksquare &- \operatorname{6CaO} \cdot \operatorname{6SiO}_2 \cdot \operatorname{H}_2\operatorname{O} \end{aligned}$

Рентгенограмма образца, содержащего в сырьевой смеси САФД, характеризуется нали-

чием рефлексов следующих соединений, которые отсутствуют в контрольном образце: $CaSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ (d = 0,297; 0,223; 0,198; 0,186; 0,138; 0,137 нм), CaSO₄·Fe₂(SO₄)₃× $\times 2(Fe(OH)SO_4) \cdot 19H_2O (d = 0,427; 0,281; 0,273;$ 0,198; 0,186; 0,152 нм), СаО·Аl₂O₃·2SiO₂·4H₂O (d = 0,427; 0,319; 245; 0,223; 0,212; 0,191; 0,154;)0,138; 0,125 нм), твердых растворов переменного состава, являющихся структурными аналогами эттрингита и имеющих с ним близкие значения дифракционных отражений, вследствие чего на рентгенограммах эти соединения идентифицируются как кристаллическая фаза $3\text{CaO}(x\text{Al}_2\text{O}_3(1-x) \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (d == 0,281; 0,223; 0,212; 0,200; 0,154; 0,152 нм), а также α -C₂SH(A) (d = 0,377; 0,334; 0,304; 0,245 нм). Указанные соединения вследствие своей природы могут способствовать образованию дополнительного кристаллического каркаса в межпоровых перегородках и за счет этого повышать их прочность. Следует отметить также увеличение интенсивности дифракционных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция, а также эттрингитоподобных соединений в образце № 1 по сравнению с образцом № 2, что связано с повышенным содержанием в составе САФД сульфоалюмоферрита кальция.

Различное влияние добавок РСАМ и САФД на формирование состава и структуры продуктов твердения можно объяснить с помощью рентгенограмм бетона, содержащего в сырьевой смеси модельные добавки – сульфоалюмоферрит и сульфоалюминат кальция, которые согласно результатам предыдущих исследований являются активными действующими веществами. На рентгенограммах ячеистого бетона, содержащего 2,0 мас. % указанных добавок и обладающего максимальной прочностью по сравнению с контрольным образцом (№ 5) и образцом, модифицированным РСАМ (№ 2), фиксируются более интенсивные дифракционные отражения обнаруженных ранее соедине-CaSO₄·Al₂(SO₄)₃·4Al(OH)₃, ний: α -C₂SH(A), $CaSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2(Fe(OH)SO_4) \cdot 19H_2O$, CaO × \times Al₂O₃·2SiO₂·4H₂O, а также 3CaO·(xAl₂O₃·(1-x)) Fe₂O₃)·3CaSO₄·32H₂O (при введении в состав сырьевой смеси сульфоалюмоферрита кальция) 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O (при введении И сульфоалюмината кальция). Очевидное активирующее влияние сульфоминеральных добавок на процессы формирования кристаллической структуры подтверждается изменением интенсивности дифракционных отражений основных кристаллических фаз бетона в зависимости от вида модифицирующей добавки.

Таким образом, с помощью обработки результатов рентгенофазового анализа установлено, что наибольшее активирующее влияние на процесс формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения оказывают твердые растворы промежуточного между сульфоалюминатом и сульфоферритом кальция состава. Указанные соединения способствуют модифицированию структуры бетона за счет образования новых кристаллических фаз и большей степени закристаллизованности гидросиликатов кальция. Это позволяет произвести химическое армирование цементирующего вещества межпоровых перегородок ячеистого бетона, что обеспечивает его повышенную прочность.

Исследование наиболее типичных участков микроструктуры ячеистого бетона с использованием добавки САФД (рис. 7) показало, что характерной особенностью модифицированного ячеистого бетона является наличие в составе межпоровых перегородок большого количества волокнистых и игольчатых кристаллов низкоосновных гидросиликатов кальция, а также, предположительно, эттрингитоподобных соединений длиной 1,0–3,0 мкм и диаметром 0,2–0,4 мкм, пронизывающих массу чешуйчато-слоистых и гелевидных образований и создающих прочный пространственный кристаллический каркас.



Контрольный образец увеличение ×5000





а б увеличение ×10 000

Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона, модифицированного САФД: *а* – кристаллы низкоосновных гидросиликатов кальция; *б* – кристаллы эттрингитоподобных соединений

Микроструктура контрольного образца отличается наличием светлых скоплений, представленных, вероятно, гелевой фазой гидросиликатов кальция и гидроалюминатов кальция CaO·Al₂O₃·6H₂O, и характеризуется невысоким уровнем закристаллизованности. Структура модифицированного образца ячеистого бетона характеризуется повышенным содержанием волокнистых и игольчатых кристаллогидратов.

Микроструктура образца, представленная на рис. 7, а, содержит игольчатые, волокнистые и пластинчатые кристаллы длиной 2,0-8,0 мкм и 0,5-3,0 мкм в поперечнике, а также их сростки. Элементный состав кристаллов соответствует алюминий- и железозамещенным низкоосновным гидросиликатам кальция переменного состава группы CSH(I). Внедрение Al(OH)⁻₄ и Fe(OH)⁻₄ в структуру гидросиликатов кальция способствует интенсификации процесса кристаллизации и образованию игольчатых сростков, которые производят микроармирование цементирующего вещества. В связи с этим при использовании в качестве модифицирующей добавки САФД вместо РСАМ можно добиться большей степени замещения в структуре тоберморита и таким образом увеличить его кристаллизационную способность. Это является предпосылкой к повышенной долговечности материала за счет устойчивости к воздействию различных видов физической и химической коррозии. Структура бетона характеризуется также невысоким по сравнению с контрольным образцом содержанием скоплений гелевой фазы, имеющей схожий элементный состав.

Таким образом, результаты микрорентгеноспектрального анализа подтверждают данные РФА о наличии алюминий- и железозамещенных низкоосновных гидросиликатов кальция и железозамещенных эттрингитоподобных соединений в структуре межпоровых перегородок модифицированных образцов ячеистого бетона автоклавного твердения. Установлено, что добавка САФД вследствие своего минералогического состава оказывает активирующее воздействие на процессы формирования гидросиликатной матрицы при гидротермальной обработке, обеспечивает высокую степень закристаллизованности межпоровых перегородок и тем самым способствует упрочнению их структуры за счет микроармирования. Интенсификация кристаллизационных процессов, обусловленная формированием алюминий- и железозамещенных низкоосновных гидросиликатов кальция и железозамещенных эттрингитоподобных соединений, способствует снижению величины диффузионного торможения реагирующих компонентов, которое является лимитирующим фактором химических реакций в данной системе, что обусловливает ускорение процесса связывания кварца в гидросиликаты кальция.

Заключение. В результате введения в состав ячеистобетонной смеси сульфоминеральных добавок получены образцы высокопрочного ячеистого бетона.

На основании исследования минералогического состава РСАМ, включающего ангидрит, сульфоалюминат кальция и сульфосиликат кальция установлено, что при использовании указанной добавки в составах ячеистобетонных смесей изменяется состав и структура продуктов гидросиликатного твердения. При этом прочность бетона с марками по плотности D300–D400 при дозировке добавки 2,0– 4,0% от массы сухих компонентов повышается в 1,3–1,7 раза по сравнению с контрольными составами.

Использование в ячеистобетонной смеси синтезированных модельных добавок, содержащих в качестве действующего вещества $3(CaO\cdotAl_2O_3)\cdotCaSO_4,3CaO\cdot3(0,5Al_2O_3\cdot0,5Fe_2O_3) \times$ $\times CaSO_4,3(CaO\cdotFe_2O_3)\cdotCaSO_4, 2(2CaO\cdotSiO_2)\cdotCaSO_4$ показало, что наиболее эффективным является модифицирование продуктов гидросиликатного

твердения бетона сульфоалюмоферритами кальция. В связи с этим разработаны составы добавок на основе доступного природного и техногенного сырья с высоким содержанием сульфоалюмоферритов кальция $3CaO \cdot 3(xAl_2O_3 \times$ \times (1-*x*)Fe₂O₃)·CaSO₄, обеспечивающих при их гидратации микроармирование структуры продуктов гидротермального твердения ячеистого бетона кристаллами эттрингитоподобных соединений. При использовании сульфоалюмоферритной добавки на основе железистого кека ООО «Николаевский глиноземистый завод». (дозировка – 1,5–2,0% от массы сухих компонентов) прочность ячеистого бетона по сравнению с контрольными образцами увеличивается в 2,5–2,6 раза – для марки D300, в 1,8–1,9 – для марки D400.

Проведенные исследования позволили установить положительное влияние сульфоминеральных добавок на процесс формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения, что позволяет получить автоклавный ячеистый бетон нового качества.

Литература

1. Kuz'menkov M. I., Kunitskaya T. S., Metschei A. A. Herstellung von hochaktivem Belitzement // Ibausil: 13. Internationale Baustofftagung, Weimar, 24–26 Sept., 1997 / Bauhaus-Univ. Weimar, 1997. Bd. 2. S. 415–420.

2. Кузьменков М. И., Мечай А. А., Куницкая Т. С. Исследование процессов гидратации и твердения низкоосновного цемента, модифицированного сульфоалюмосиликатной добавкой // Цемент и его применение. 1999. № 5–6. С. 20–22.

3. Звездов А. И., Будагянц Л. И. Еще раз о природе расширения бетонов на основе напрягающего цемента // Бетон и железобетон. 2001. № 4. С. 3–5.

4. Матвиец А. А., Мечай А. А., Кузьменков М. И. Получение безусадочных и напрягающих цементов и бетонов на их основе // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2007. Вып. XV. С. 54–58.

5. Михайлов В. В., Литвер С. Л. Расширяющие и напрягающие цементы и самонапряженные конструкции. М.: Стройиздат, 1974. 389 с.

6. Шарков В. В. Физические, тепло- и массообменные свойства строительных материалов: справочник. Днепропетровск: ПГАСА, 2009. 192 с.

7. Козлова В. К., Карпова Ю. В., Маноха А. М. Состав алюминатно-алюмоферритных фаз и их продукты гидратации в различных цементах и смешанных вяжущих: монография. Барнаул: Алт. гос. техн. ун-т им. И. И. Ползунова, 2008. 302 с.

8. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.

References

1. Kuz'menkov M. I., Kunitskaya T. S., Metschei A. A. *Herstellung von hochaktivem*. [Ibausil: 13. Internationale Baustofftagung]. Weimar, 24–26 Sept., 1997, bd. 2, pp. 415–420.

2. Kuz'menkov M. I., Mechay A. A., Kunitskaya T. S. Research of hydration and hardening processes of low-base cement modified by sulfoalumosilicate additive. *Tsement i ego primeneniye* [Cement and its applying], 1999, no. 5–6, pp. 20–22 (In Russian).

3. Zvezdov A. I., Budagyants L. I. Once again about the nature of the expansion of concrete on the basis of straining cement. *Beton i zhelezobeton* [Concrete and reinforced concrete], 2001, no. 4, pp. 3–5 (In Russian).

4. Matviets A. A., Mechay A. A., Kuz'menkov M. I. Getting non-shrinking and straining cements and concretes based on them. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2007, issue XV, pp. 54–58 (In Russian).

5. Mikhaylov V. V., Litver S. L. Rasshiryayushchiye i napryagayushchiye tsementy i samonapryazhennyye konstruktsii [Expanding and stressing cements and self-stressed structures]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1974. 389 p.

6. Sharkov V. V. *Fizicheskiye, teplo- i massoobmennyye svoystva stroitel'nykh materialov: spravochnik* [Physical, heat and mass transfer properties of building materials: a reference book]. Dnepropetrovsk, PGASA Publ., 2009. 192 p.

7. Kozlova V. K., Karpova Yu. V., Manokha A. M. Sostav alyuminatno-alyumoferritnykh faz i ikh produkty gidratatsii v razlichnykh tsementakh i smeshannykh vyazhushchikh: monografiya [The composition of aluminate-alumoferritic phases and their hydration products in various cements and mixed binders: monograph]. Barnaul, Altayskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet im. I. I. Polzunova Publ., 2008. 302 p.

8. Teylor Kh. Khimiya tsementa [Chemistry of cement]. Moscow, Mir Publ., 1996. 560 p.

Информация об авторах

Мечай Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aa_m@tut.by

Барановская Екатерина Ивановна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elf01@tut.by

Климош Юрий Александрович — кандидат технических наук, доцент, декан факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Ковалёнок Мария Петровна – младший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). Е-mail: m.misnik08@yandex.by

Information about the authors

Mechay Aleksandr Anatol'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aa m@tut.by

Baranovskaya Yekaterina Ivanovna – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elf01@tut.by

Klimosh Yuriy Aleksandrovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Dean of the Faculty of Chemical Technology and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Kovalionok Mariya Petrovna – Junior Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.misnik08@yandex.by

Поступила 27.05.2019