
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 20
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VIII

Warszawa–Opole 2015

PIOTR GĘBAROWSKI*
KATARZYNA ŁASKAWIEC**
MARTA SKORNIEWSKA***

Wpływ warunków autoklawizacji na właściwości tworzyw krzemianowych

Słowa kluczowe: beton komórkowy, autoklawizacja, skład fazowy, tobermoryt, C-S-H, właściwości użytkowe.

W artykule omówiono produkty hydratacji powstające w betonie komórkowym przy różnym prowadzeniu procesu autoklawizacji. Przedstawiono również badania, realizowane przez autorów, zależności wytrzymałości na ściskanie od ciśnienia maksymalnego nasyconej pary wodnej podczas autoklawizacji, wytrzymałości na ściskanie od czasu trwania fazy III dla tych samych ciśnień, składu fazowego od ciśnienia maksymalnego nasyconej pary wodnej podczas autoklawizacji oraz wytrzymałości na ściskanie od składu fazowego.

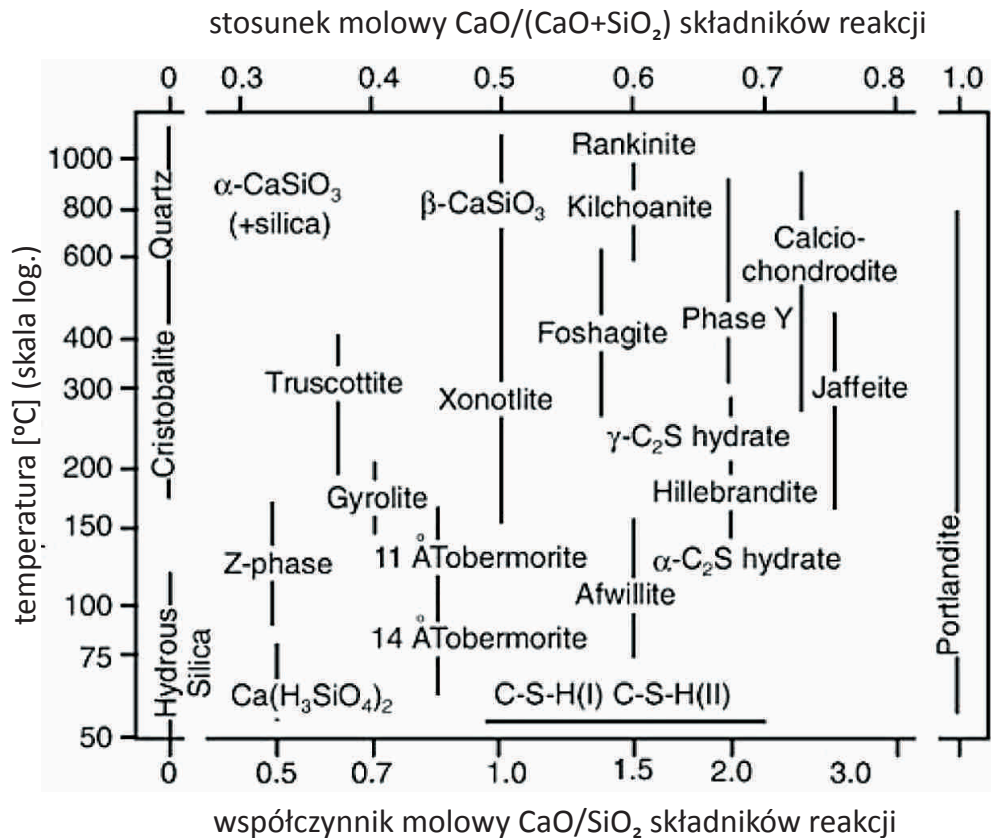
1. Skład fazowy betonów komórkowych w różnych warunkach autoklawizacji

W zależności od stosunku molowego CaO/SiO_2 , czasu trwania reakcji i temperatury powstają różne uwodnione krzemiany wapniowe [1–3]. Według Taylora jest to spowodowane właściwościami atomu wapnia, który z tlenem może tworzyć wielościan koordynacyjny (CaO_6), umożliwiając przyłączanie skondensowanych tetraedrów krzemotlenowych [4]. Fazy istniejące w tym układzie powstają w wyniku reakcji krzemianów wapniowych bądź też innych nośników CaO i SiO_2 z wodą. Warunki tworzenia i obszary trwałości faz uwodnionych krzemianów wapniowych w funkcji temperatury i ciśnienia przedstawiono na rycinie 1 [5].

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, p.gebarowski@icimb.pl

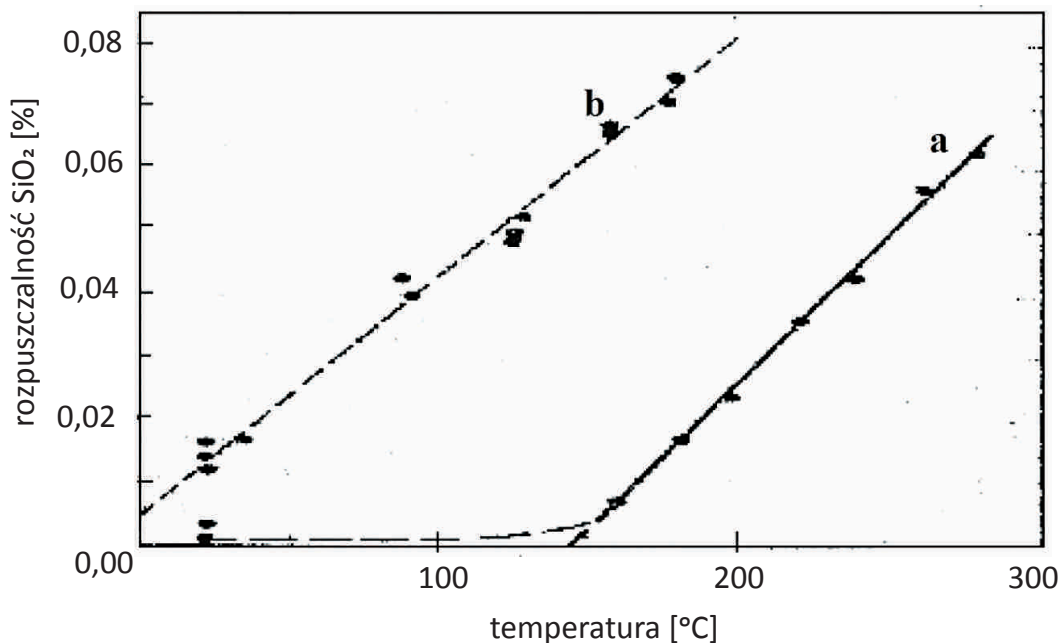
** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, k.laskawiec@icimb.pl

*** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, m.skorniewska@icimb.pl

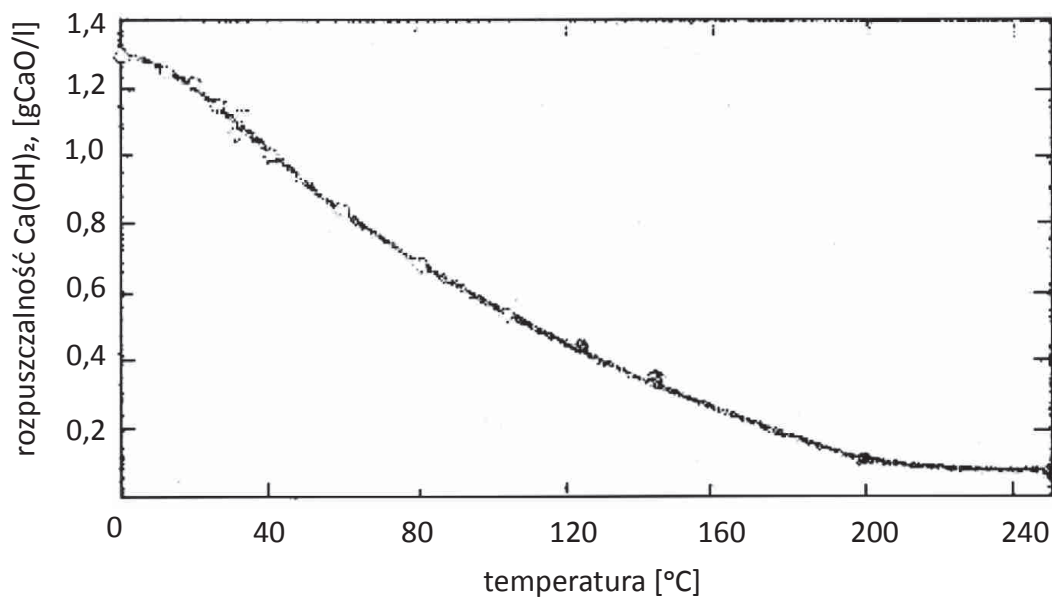


Ryc. 1. Przybliżone zakresy występowania uwodnionych krzemianów wapniowych w warunkach hydrotermalnych [5]

Ryciny 1 nie można rozpatrywać jako układu równowag fazowych. Pokazuje on warunki otrzymywania danej fazy bez uwzględnienia jej stabilności. W temperaturze powyżej linii ab tworzą się połączenia bezwodne. W temperaturze pomiędzy liniami ab i cd zwykle powstają uwodnione fazy, w strukturze których woda jest zazwyczaj obecna w postaci grup hydroksylowych, chociaż w truscottycie i prawdopodobnie w xonotlicie istnieje czasami pewna ilość wody molekularnej. Poniżej linii cd otrzymuje się połączenia, które zawierają grupy Si-OH, wodę molekularną lub grupy hydroksylowe, albo też obie formy jednocześnie. Powstawanie uwodnionych krzemianów wapniowych zależy przede wszystkim od rozpuszczalności materiałów wyjściowych CaO i SiO_2 . W warunkach hydrotermalnych wzrasta znacznie rozpuszczalność SiO_2 (ryc. 2), natomiast maleje wodorotlenku wapniowego (ryc. 3), następuje szybka reakcja SiO_2 z wodorotlenkiem wapniowym. W rezultacie tego powstają uwodnione krzemiany wapniowe.



Ryc. 2. Rozpuszczalność krzemionki w funkcji temperatury:
1 – kwarc, 2 – krzemionka bezpostaciowa [5]

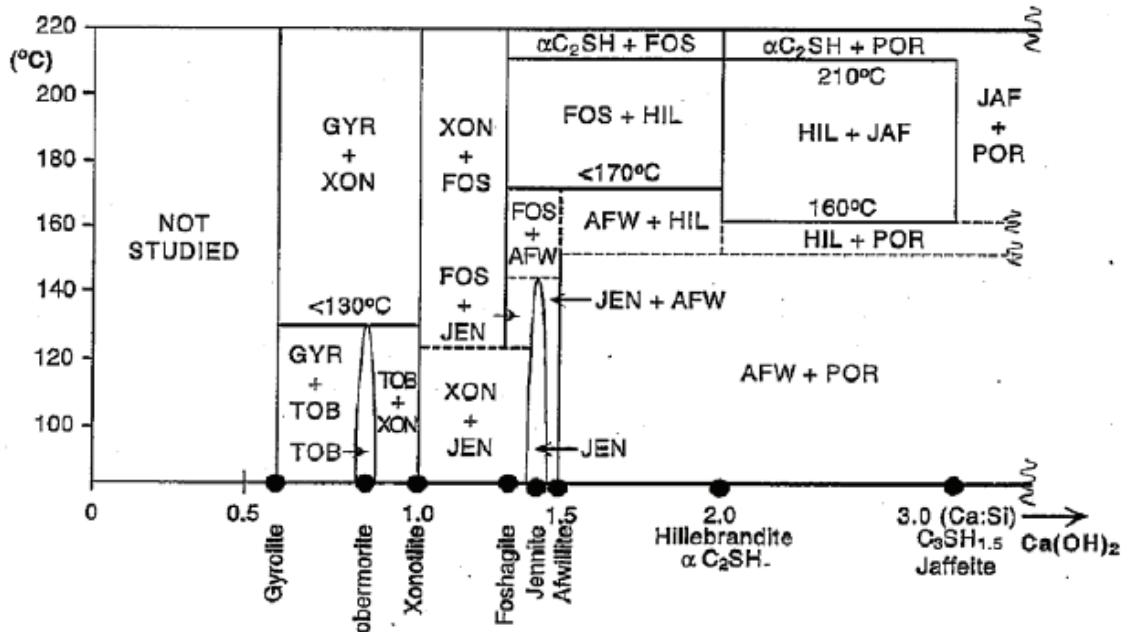


Ryc. 3. Rozpuszczalność wodorotlenku wapniowego w funkcji temperatury [4]

Uwodnione krzemiany wapniowe w pierwszym okresie są bezpostaciowe lub słabo krystaliczne, a dopiero w miarę upływu czasu i wzrostu temperatury w autoklawie tworzą formy krystaliczne.

Badania syntezy uwodnionych krzemianów wapniowych w szerokim zakresie stosunku molowego CaO/SiO₂ i temperatury prowadzone były przez wielu badaczy. Na uwagę zasługują wyniki uzyskane przez Honga i Glassera [6]. Autorzy

uzupełnili układ $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ zaproponowany przez Taylora o wiele istotnych informacji. Wzajemne usytuowanie uwodnionych krzemianów wapniowych w układzie współrzędnych temperatura – stosunek molowy CaO/SiO_2 , zaproponowany przez Honga i Glassera, przedstawiono na rycinie 4.



Ryc. 4. Zakresy występowania uwodnionych krzemianów wapniowych [6]

Znaczny wpływ na zwiększenie intensywności procesu tworzenia się uwodnionych krzemianów wapniowych mają różnego rodzaju dodatki. W niektórych przypadkach stabilność uwodnionych krzemianów wapniowych zależy od osadzenia obcych jonów w sieci przestrzennej kryształu.

Wprowadzenie do układu $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ jonów Na^+ powoduje zwiększenie rozpuszczalności kwarcu. Wyniki badań przedstawione w tabeli 1 wskazują, że w zależności od czasu autoklawizacji i użytych dodatków powstają różne fazy, np. długi czas autoklawizacji – 168 h oraz dodatek NaOH powoduje powstawanie girolitu, a fazami towarzyszącymi są tobermoryt, pektolit i Z-faza. Podwyższenie temperatury autoklawizacji do 200°C (tab. 2) powoduje pojawienie się girolitu już po 16 h. Dodatkowo obecna jest także faza-Z, która zanika po 32 h autoklawizacji.

Tabela 1

Wyniki badań składu fazowego produktów autoklawizacji w warunkach:
temperatura – 175°C, CaO/SiO₂ = 0,66, źródło SiO₂ – kwarc [7]

Receptury	Czas [h]	P	Q	α	C(II)	C(I)	C	T	X	P	G	Z
CaO-kwarc- -H ₂ O	16, 24, 32	•	•	•		•		•				
	48, 72		•			•		•	•			
CaO-kwarc- -Al ₂ O ₃ -H ₂ O	16	•	•	•	•		•					
	24	•	•	•	•	•	•	•				
	32		•	•	•	•	•	•				
	48		•			•		•				
	72		•						•			
CaO-kwarc- -Na ₂ O-H ₂ O	4, 8, 16, 24, 32		•			•						
	72		•			•						
	168		•			•				•	•	•
CaO-kwarc- -Al ₂ O ₃ - -Na ₂ O-H ₂ O	4	•	•			•	•	•				
	8, 16, 24, 32		•			•						
	72					•						
	168					•					•	

P – portlandyt, Q – kwarc, α – C₂S hydrat, C(I) – C-S-H(I), C(II) – C-S-H(II), T – tobermoryt, X – xonotlit, P – pektolit, G – girolit, Z – Z-faza.

Dodatek γ-Al₂O₃ do zawiesiny CaO-kwarc-NaOH-H₂O opóźnia syntezę girolitu, ponieważ jony Al³⁺ zapobiegają tworzeniu się takich związków, jak Z-faza i pektolit, które są etapami przejściowymi dla girolitu. Tym samym dodatek γ-Al₂O₃ przyspiesza syntezę tobermorytu.

Tabela 2

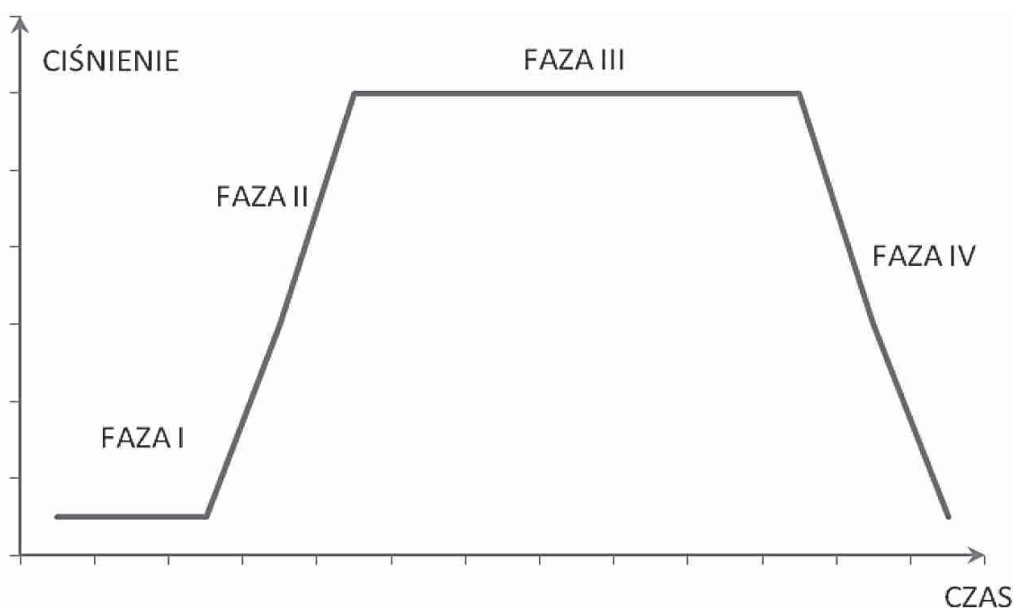
Wyniki badań składu fazowego produktów autoklawizacji w warunkach:
temperatura – 200°C, CaO/SiO₂ = 0,66, źródło SiO₂ – kwarc [7]

Receptury	Czas [h]	P	Q	α	C(I)	C	T	X	P	G	Z
CaO-kwarc- -H ₂ O	4, 16, 24, 32		•		•		•	•			
	48, 72, 168		•				•	•			
CaO-kwarc- -Al ₂ O ₃ -H ₂ O	4, 16	•	•	•	•	•	•				
	24		•	•	•	•	•	•			
	32		•		•		•	•			
	48, 72		•		•		•	•			
	168		•		•		•				
CaO-kwarc- -Na ₂ O-H ₂ O	4, 8		•		•						
	16		•		•					•	•
	24		•			•			•	•	•
	32, 48, 72, 168								•	•	
CaO-kwarc- -Al ₂ O ₃ - -Na ₂ O-H ₂ O	4, 8		•		•		•				
	16, 24		•		•		•			•	
	32				•		•			•	
	48, 72, 168						•			•	

P – portlandyt, Q – kwarc, α – C₂S hydrat, C(I) – C-S-H(I), T – tobermoryt, X – xonotlit, P – pektolit, G – girolit, Z – Z-faza.

2. Badania właściwości betonu komórkowego w zależności od czasu i ciśnienia autoklawizacji

Proces autoklawizacji betonu komórkowego prowadzono według metody klasycznej w autoklawie badawczym w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Ustalono czas pierwszej fazy – przedmuchu na 5–7 minut. Okres podwyższania ciśnienia do ciśnienia maksymalnego (faza II) i zmniejszania ciśnienia (faza IV) do atmosferycznego zależał od maksymalnego ciśnienia w danym cyklu i wynosił od 110 minut dla ciśnienia 1,0 MPa do 160 minut dla ciśnienia 1,4 MPa. Czas trzeciej fazy – utrzymania stałego ciśnienia – wynosił 240, 360 lub 480 minut (ryc. 5).



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 5. Schemat cyklu obróbki hydrotermalnej – metoda klasyczna

W trakcie analizy wyników skoncentrowano się na badaniu czterech zależności:

- wytrzymałości na ściskanie od ciśnienia maksymalnego nasyconej pary wodnej podczas autoklawizacji;
- wytrzymałości na ściskanie od czasu trwania fazy III dla tych samych ciśnień podczas III fazy autoklawizacji;
- składu fazowego od ciśnienia maksymalnego nasyconej pary wodnej podczas autoklawizacji;
- wytrzymałości na ściskanie od składu fazowego.

Badania prowadzono w zakresie technologii piaskowej SW dla trzech różnych receptur: A – z lekką przewagą cementu w spoiwie; D – z dwukrotną przewagą

wapna nad cementem w spoiwie; S – z dwuipółkrotną przewagą cementu nad wapnem w spoiwie. Dla wszystkich badanych receptur wraz ze wzrostem stałego maksymalnego ciśnienia pary wodnej podczas autoklawizacji wzrasta wytrzymałość na ściskanie betonu komórkowego. Największy procentowy przyrost wytrzymałości na ściskanie ABK (35%) obserwujemy przy wzroście ciśnienia autoklawizacji z 1,0 do 1,4 MPa, dla receptury D i S, przy czasie III fazy trwającym 4 godziny (tab. 3).

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie ABK otrzymanego w procesach, gdy czas fazy stałego ciśnienia pary wodnej wynosił 8 godzin, potwierdzają wyniki otrzymane w poprzednich latach [8]. Wraz ze wzrostem maksymalnego ciśnienia autoklawizacji następuje wzrost wytrzymałości na ściskanie badanego ABK.

Tabela 3

Zmiana wytrzymałości na ściskanie ABK w zależności od maksymalnego ciśnienia pary wodnej podczas autoklawizacji dla poszczególnych czasów III fazy autoklawizacji

Wyszczególnienie	Zmiana wytrzymałości ABK przy III fazie autoklawizacji trwającej 4 godziny [%]			Zmiana wytrzymałości ABK przy III fazie autoklawizacji trwającej 6 godzin [%]			Zmiana wytrzymałości ABK przy III fazie autoklawizacji trwającej 8 godzin [%]			
	1,0–1,2 MPa	1,2–1,4 MPa	1,0–1,4 MPa	1,0–1,2 MPa	1,2–1,4 MPa	1,0–1,4 MPa	1,0–1,2 MPa	1,2–1,4 MPa	1,0–1,4 MPa	
Receptura	A	8	7	16	3	14	20	0	7	7
	D	35	0	35	17	0	17	14	7	25
	S	17	14	35	-3	7	3	15	3	18

Źródło: Opracowanie własne.

Przy tym samym maksymalnym ciśnieniu pary wodnej podczas autoklawizacji, wraz z wydłużeniem czasu fazy III, dla wszystkich badanych receptur wzrasta wytrzymałość na ściskanie betonu komórkowego. Jedynie dla receptury S nastąpił niewielki spadek wytrzymałości, jest on jednak w granicach błędu 0,1 MPa.

Tabela 4

Zmiana wytrzymałości ABK w zależności od czasów III fazy autoklawizacji dla poszczególnych maksymalnych ciśnień prowadzenia procesu

Wyszczególnienie	Zmiana wytrzymałości ABK przy maksymalnym ciśnieniu pary wodnej 1,0 MPa [%]			Zmiana wytrzymałości ABK przy maksymalnym ciśnieniu pary wodnej 1,2 MPa [%]			Zmiana wytrzymałości ABK przy maksymalnym ciśnieniu pary wodnej 1,4 MPa [%]			
	4–6 h	6–8 h	4–8 h	4–6 h	6–8 h	4–8 h	4–6 h	6–8 h	4–8 h	
Receptura	A	40	23	72	37	16	59	45	10	59
	D	45	24	80	26	11	52	26	32	67
	S	30	10	43	7	31	41	0	26	26

Źródło: Opracowanie własne.

W tabeli 4 wyliczono procentową zmianę wytrzymałości na ściskanie ABK w zależności od czasów III fazy autoklawizacji. Dla wszystkich receptur i różnych maksymalnych ciśnień pary wodnej podczas autoklawizacji wzrost wytrzymałości przy wydłużaniu III fazy jest znaczący. Największy procentowy przyrost wytrzymałości na ściskanie ABK od 43 do 80%, dla wszystkich receptur, następuje w autoklawizacji przy ciśnieniu maksymalnym pary wodnej 1,0 MPa (tab. 4). Najmniejsze przyrosty wytrzymałości na ściskanie, niezależnie od długości trwania III fazy i maksymalnego ciśnienia autoklawizacji, były obserwowane dla receptury S.

Dla wybranych próbek ABK przeprowadzono analizę jakościową i ilościową wykonaną metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich za pomocą dyfraktometru D8 DISCOVER w Laboratorium Badawczym Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Rejestrację danych przeprowadzono w zakresie kątowym $5-90^\circ 2\theta \text{ CuK}\alpha$, z krokiem $0,019^\circ$, czasem zliczeń 1,75 sekundy i szczeliną $0,3^\circ$. Dyfraktogramy analizowano jakościowo poprzez porównanie zmierzonych refleksów z bazą danych dostarczoną przez ICCD. Analiza ilościowa została przeprowadzona metodą Rietvelde w programie TOPAS 4.2.

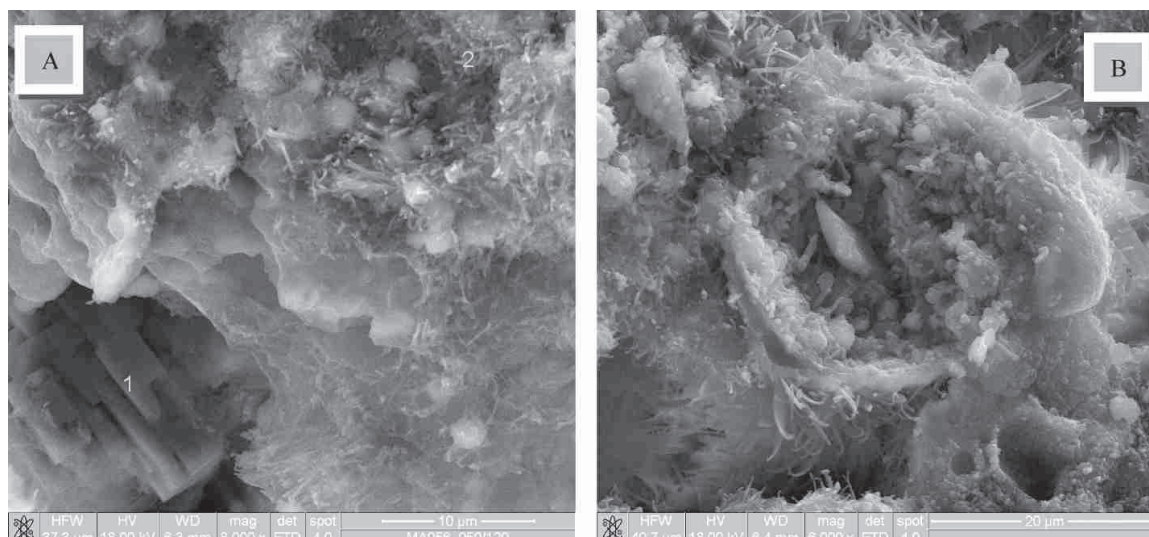
W tabeli 5 zestawiono wytrzymałość na ściskanie piaskowego betonu z głównymi fazami wykrytymi w materiale. Analizę przeprowadzono dla ABK otrzymanego według trzech receptur A, D, S; w ramach trzech maksymalnych ciśnień pary wodnej podczas autoklawizacji: 1,0; 1,2; 1,4 MPa; przy czasie III fazy autoklawizacji 6 godzin.

Tabela 5

Skład fazowy piaskowego ABK – czas III fazy autoklawizacji 6 godzin

Receptura	Maksymalne stałe ciśnienie autoklawizacji	Wytrzymałość przeliczona na gęstość 600 kg/m^3	CSH + kwarc	Tobermoryt 11 \AA	Kalcyt	Anhydryt
	[MPa]	[MPa]	[%]			
A	1,0	3,5	61,0	18,0	2,0	0,2
D	1,0	2,9	58,0	22,0	3,0	0,2
S	1,0	3,0	62,0	15,0	3,0	0,4
A	1,2	3,7	64,0	16,0	2,0	0,2
D	1,2	3,4	60,0	21,0	4,0	0,2
S	1,2	2,9	71,0	10,0	2,0	0,3
A	1,4	4,2	66,0	16,0	2,0	0,2
D	1,4	3,5	58,0	22,0	3,0	0,1
S	1,4	3,2	67,0	15,0	4,0	0,3

Źródło: Opracowanie własne.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 6. Obraz SEM (pow. 8000 x) wraz z wynikami analizy EDS we wskazanych punktach dla próbki betonu komórkowego. Widoczne kryształy nieprzereagowanego gipsu i kuliste skupienia cienkich płytek tobermorytu (A). Widoczny włóknisty tobermoryt wyrastający z gąbczastej fazy C-S-H (B)

Na wytrzymałość betonu komórkowego największy wpływ mają głównie fazy C-S-H i tobermoryt 11 Å (ryc. 6). Dla ABK otrzymanego według receptury A i S udział procentowy fazy C-S-H i tobermorytu 11 Å wzrasta w miarę jak autoklawizacja była prowadzona przy większym maksymalnym ciśnieniu pary wodnej (z 1,0 MPa do 1,4 MPa – wzrost ilości wyżej wymienionych faz z 76 do 82% dla receptury S i z 79 do 83% dla receptury A). Dla ABK otrzymanego według receptury D ilość fazy C-S-H i tobermorytu wynosi ok. 81%, niezależnie od ciśnienia prowadzenia procesu. Istnieje pewna tendencja, że wraz ze wzrostem ilości faz C-S-H i tobermorytu 11 Å wzrasta wytrzymałość na ściskanie ABK (tab. 5).

3. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że:

- wytrzymałości na ściskanie ABK przy tym samym czasie autoklawizacji wzrasta wraz ze wzrostem maksymalnego ciśnienia nasyconej pary wodnej podczas procesu;
- wytrzymałości na ściskanie ABK przy tym samym maksymalnym ciśnieniu nasyconej pary wodnej podczas procesu bardzo wyraźnie wzrasta wraz z wydłużeniem fazy stałego ciśnienia;
- badania składu fazowego dla serii betonu komórkowego autoklawizowanego w różnych maksymalnych ciśnieniach pary wodnej, ale przy takich samym czasie III fazy autoklawizacji nie pokazały dla badanych receptur ABK zależności wytrzymałości na ściskanie od składu fazowego;

- zmiana maksymalnego ciśnienia nasyconej pary wodnej przy czasie trwania III fazy autoklawizacji 6 godzin nie powodowała znaczącej zmiany w ilości powstającej fazy C-S-H i tobermorytu;
- podniesienie ciśnienia autoklawizacji jest korzystne ze względu na lepsze właściwości fizyko-techniczne – wytrzymałości na ściskanie – otrzymywanego betonu komórkowego;
- skrócenie czasu III fazy wpływa niekorzystnie na wytrzymałość na ściskanie*.

Literatura

- [1] Grudziński F., *Procesy cieplne w technologii betonów*, PWN, Warszawa 1976.
- [2] Zapotoczna - Sytek G., Balkovic S., *Autoklawizowany beton komórkowy. Technologia. Właściwości. Zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Stowarzyszenie Producentów Betonów, Warszawa 2013.
- [3] Haas M., *Optimal autoclaving*, [w:] *4th International Conference on Autoclaved Aerated Concrete*, ed. M.C. Limbachiya, J.J. Roberts, Taylor & Francis Group plc, London 2005.
- [4] Taylor H.F.W., *The chemistry of cements*, Academic Press, London 1964.
- [5] Kurdowski W., *Chemia materiałów budowlanych*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2000.
- [6] Hong S.-Y., Glasser F.P., *Phase relations in the „CaO-SiO₂-H₂O system to 200°C at saturated steam pressure*, „Cement and Concrete Research” 2004, Vol. 34, s. 1529–1534.
- [7] Liu F., Zeng L., Cao J., Li J., *Preparation of ultra-light xonotlite thermal insulation using carbide slag*, „Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition” 2010, Vol. 25, s. 295–297.
- [8] Wpływ wielkości ciśnienia w procesie autoklawizacji na właściwości tworzyw krzemianowych. Sprawozdanie ICiMB 2013.

PIOTR GĘBAROWSKI
KATARZYNA ŁASKAWIEC
MARTA SKORNIEWSKA

INFLUENCE AUTOCLAVING ON THE PROPERTIES OF SILICATE MATERIALS

Keywords: autoclaved aerated concrete, autoclaving, phase composition, tobermorite, C-S-H, performance.

* Praca finansowana w ramach działalności statutowej Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

The article discusses the hydration products formed in autoclaved aerated concrete under different autoclaving process conduct. It also presents the research conducted by authors, on dependency of the compressive strength on the maximum pressure saturated steam during autoclaving, the compressive strength of the duration of the third autoclaving phase for the same pressure values, the phase composition of the maximum pressure of saturated steam during the autoclaving and the strength compression of the phase composition.